Pallidibacillus pasinlerensis P1 KÜLTÜR ORTAMINDA EKSTRASELÜLER OLARAK ÜRETİLEN LAKKAZ ENZİMİ YARDIMIYLA SENTEZLENEN Fe_2O_3 NANOPARTİKÜLLERİN BAZI GIDA BOYALARININ FOTOKATALİTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI

Fatma Melike YEŞİLYURT

Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL

Yüksek Lisans Tezi

Moleküler Biyoloji ve Genetik Ana Bilim Dalı

2025

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MOLEKÜLER BİYOLOJİ VE GENETİK ANA BİLİM DALI

Pallidibacillus pasinlerensis P1 KÜLTÜR ORTAMINDA EKSTRASELÜLER OLARAK ÜRETİLEN LAKKAZ ENZİMİ YARDIMIYLA SENTEZLENEN Fe_2O_3 NANOPARTİKÜLLERİN BAZI GIDA BOYALARININ FOTOKATALİTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI

(Use of Fe_2O_3 Nanoparticles Synthesized with the Help of Laccase Enzyme Produced Extracellularly in Culture Medium of *Pallidibacillus pasinlerensis* for Photocatalytic Removal of Some Food Dyes)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Melike YEŞİLYURT

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL

Erzurum

Temmuz, 2025

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Pallidibacillus pasinlerensis P1 KÜLTÜR ORTAMINDA EKSTRASELÜLER OLARAK ÜRETİLEN LAKKAZ ENZİMİ YARDIMIYLA SENTEZLENEN Fe2O3 NANOPARTİKÜLLERİN BAZI GIDA BOYALARININ FOTOKATALİTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI
Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL danışmanlığında, Fatma Melike YEŞİLYURT tarafından hazırlanan bu çalışma, 14/07/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı Moleküler Biyoloji ve Genetik Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği / oy ~~çokluğu~~ (5/5)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU *Atatürk Üniversitesi*	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL *Atatürk Üniversitesi*	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Berna GENÇ *Gümüşhane Üniversitesi*	Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun …./…/…. tarih ve …… sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Aslı ıslak imzalıdır
Prof.Dr. Alper NUHOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL* danışmanlığında sunulan "Pallidibacillus Pasinlerensis P1 KÜLTÜR ORTAMINDA EKSTRASELÜLER OLARAK ÜRETİLEN LAKKAZ ENZİMİ YARDIMIYLA SENTEZLENEN Fe2O3 NANOPARTİKÜLLERİN BAZI GIDA BOYALARININ FOTOKATALİTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI" başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	**Tezin Benzerlik Oranı (%)**	**Maksimum Oran (%)**
Giriş	*1*	**30**
Kuramsal Temeller	*2*	**30**
Materyal ve Metot	*11*	**35**
Araştırma Bulguları ve Tartışma	*1*	**20**
Sonuçlar ve Öneriler	*0*	**20**
Tezin Geneli	*4*	**25**

Not: *Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının* ***%5'den*** *büyük olmaması gerekir.*

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	**Tez Danışmanı**
Fatma Melike YEŞİLYURT	Prof. Ahmet ADIGÜZEL
14.7.2025	**14.7.2025**
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

Not: Bu form, Tezin son şekline uygun olarak bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tezin sonuna eklenmelidir.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında ilgisi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL'e,

Sentez ve karakterizasyon aşamalarında desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU'na, ayrıca vakit ayırarak çalışmalarımla ilgili soru ve sorunlarımla ilgilenen, deneysel çalışmalarımda hep yanımda olan ve desteğini esirgemeyen hocalarıma,

Laboratuvar çalışmalarımda yanımda olan yardım ve desteklerini eksik etmeyen sevinç ve üzüntümü beraber yaşadığımız sevgili arkadaşlarım Melisa VİRDİL, Şeydanur ELMAS ve Elvan EROĞLU'na,

Bu süreçte maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, hayatımın her alanında destekçim olan sevgili annem Hidayet YEŞİLYURT'a ve babam Şükrü YEŞİLYURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Fatma Melike YEŞİLYURT

Temmuz 2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pallidibacillus pasinlerensis P1 KÜLTÜR ORTAMINDA EKSTRASELÜLER OLARAK ÜRETİLEN LAKKAZ ENZİMİ YARDIMIYLA SENTEZLENEN Fe_2O_3 NANOPARTİKÜLLERİN BAZI GIDA BOYALARININ FOTOKATALİTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI

Fatma Melike YEŞİLYURT

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL

Amaç: Bu çalışmanın temel amacı, tarımsal atık niteliğindeki muşmula (*Mespilus germanica*) ve alıç (*Crataegus orientalis*) çekirdeklerinin, termofilik bir bakteri olan *Pallidibacillus pasinlerensis* P1 kültür ortamı kullanılarak lakkaz enzimi üretmek ve bu enzim homojenatıyla yeşil sentez ile üretilen demir oksit nanopartikülleri (Fe_2O_3 NP) ile çevreye zararlı etkileri bilinen sentetik gıda boyalarının fotokatalitik aktivitesini araştırmaktır.

Yöntem: Erzurum Pasinler Kaplıcasından izole edilen *P. pasinlerensis* P1 suşunun muşmula (*M. germanica*) ve alıç (*C. orientalis*) çekirdekleri kültür ortamında optimum lakkaz enzim üretimi belirlenmiştir. Ardından, üretilen lakkaz enzim homojenatı kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile Fe_2O_3 NP sentezlenmiştir. Sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerin karakterizasyonu, UV-Vis spektroskopisi, X-ışını kırınım (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve fotokatalitik boya giderimi yeteneği belirlenmiştir.

Bulgular: Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerin, Congo red, Tartrazin ve Ponceau 4R boyalarının fotokatalitik giderimi üzerindeki etkinlikleri; pH, sıcaklık, NP miktarı, boya konsantrasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) miktarı ve temas süresi parametreleri ile araştırılmıştır. Yapılan pH analizlerinde, her iki NP türü için optimum fotokatalitik aktivite nötre yakın veya hafif asidik ortamlarda (pH 4–6), sıcaklık için 40–50°C aralığı maksimum fotokatalitik aktivite için ideal bulunmuştur. NP miktarı arttıkça giderim verimliliğinde artış gözlemlenmiş, ancak 0,075 g/L üzerindeki konsantrasyonlarda bazı boyalar için verimde düşüş yaşanmıştır. Temas süresi analizinde, en yüksek giderim değerleri 120. dakikada elde edilmiştir. Tüm değişkenler dikkate alındığında, Fe_2O_3 NP'leri başarılı bir fotokatalitik etkinlik göstermiştir.

Sonuç: Elde edilen sonuçlar, biyolojik kaynaklı NP'lerin sürdürülebilir ve çevre dostu fotokatalizörler olarak atıksu arıtımında etkili bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, kullanılan biyokaynağın türü, NP'lerin yüzey özelliklerini etkileyerek fotokatalitik performansı doğrudan belirlemektedir.

Anahtar Kelimeler: *Pallidibacillus pasinlerensis* P1, lakkaz enzimi, muşmula ve alıç çekirdeği, Fe_2O_3 nanopartikülü, fotokatalitik etki

Temmuz 2025, 99 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

USE OF FE_2O_3 NANOPARTICLES SYNTHESIZED WITH THE HELP OF LACCASE ENZYME PRODUCED EXTRACELLULARLY IN CULTURE MEDIUM OF *PALLIDIBACILLUS PASINLERENSIS* FOR PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF SOME FOOD DYES

Fatma Melike YEŞİLYURT

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL

Objective: The primary objective of this study was to produce laccase enzyme using agricultural waste materials like medlar (*Mespilus germanica*) and hawthorn (*Crataegus orientalis*) seeds, using the thermophilic bacteria *Pallidibacillus pasinlerensis* P1 as culture medium. The aim was to investigate the photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles (Fe_2O_3 NP) produced by green synthesis with this enzyme homogenate and synthetic food dyes known to be harmful to the environment.

Method: Optimum laccase enzyme production was determined by P. pasinlerensis P1 strain isolated from the Pasinler Thermal Springs in medlar (*M. germanica*) and hawthorn (*C. orientalis*) seeds culture medium. Subsequently, Fe_2O_3 NP were synthesized using the produced laccase enzyme homogenate via green synthesis. The synthesized Fe_2O_3NPs were characterized using UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques, and their photocatalytic dye removal ability was determined.

Findings: The photocatalytic removal efficiency of Fe_2O_3 NPs synthesized via the green synthesis method on Congo Red, Tartrazine, and Ponceau 4R dyes was investigated using the following parameters: pH, temperature, NP amount, dye concentration, hydrogen peroxide (H_2O_2) amount, and contact time. In pH analyses, optimum photocatalytic activity for both NP types was found in near-neutral or slightly acidic environments (pH 4–6), with a temperature range of 40–50°C being the ideal temperature for maximum photocatalytic activity. An increase in removal efficiency was observed as the NP amount increased, but a decrease in efficiency was observed for some dyes at concentrations above 0.075 g/L. In the contact time analysis, the highest removal values were obtained at 120 minutes. Considering all variables, Fe_2O_3 NPs demonstrated successful photocatalytic activity.

Conclusion: The results demonstrate that biologically sourced NPs can be effectively used as sustainable and environmentally friendly photocatalysts in wastewater treatment. Furthermore, the type of biosource used directly determines photocatalytic performance by affecting the surface properties of the NPs.

Keywords: *Pallidibacillus pasinlerensis* P1, laccase enzyme, medlar and hawthorn seeds, Fe_2O_3 nanoparticles, photocatalytic effect

July 2025, 99 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZET iv
İÇİNDEKİLER vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ x
TABLOLAR DİZİNİ xiii
GİRİŞ 1
KURAMSAL TEMELLER 3
Nanoteknoloji 3
Nanoteknolojinin kullanım alanları 3
Nanopartikül 5
Nanopartiküllerin sınıflandırılması 6
Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri 8
Yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımı 8
Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımı 9
Metalik Nanopartiküller 9
Metal Nanopartiküllerin Sentez Metotları 11
Metal Nanopartiküllerin Yeşil Sentez ile Üretimi 12
Lakkaz Enzimi 13
Tarımsal Atıkların Yeşil Sentez Yönteminde Kullanımı 14
Muşmula 15
Alıç 16
Pallidibacillus pasinlerensis'in Termofilik Özellikleri ve İzolasyon Kaynakları 16
Demir Nanopartikülleri 17
Fe_2O_3 Nanopartiküllerin Kullanım Alanları 18
Fe_2O_3 Nanopartikülleri ile Fotokatalitik Boya Giderimi 19
MATERYAL VE YÖNTEM 25
Malzemeler ve Kimyasalların Özellikleri 25
Mikroorganizmanın İzolasyonu ve Kültürü 25
Bakteri Kültürünün Hazırlanması 26

Alıç ve Muşmula Çekirdeklerinin Elde Edilme Protokolü 26
Lakkaz Üretimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi 27
Lakkaz enziminin optimum inkübasyon süresinin belirlenmesi 27
Lakkaz enziminin optimum atık miktarının belirlenmesi 27
Lakkaz enziminin optimum pH değerinin belirlenmesi 27
Lakkaz enziminin optimum çalkalama hızının belirlenmesi 28
Lakkaz enziminin optimum sıcaklığın belirlenmesi 28
Lakkaz Aktivite Tayini 28
Fe_2O_3 Nanopartiküllerin Lakkaz Homojenatından Sentez Prosedürü 29
Fe_2O_3 Nanopartiküllerin SEM, XRD, FT-IR Karakterizasyonu 29
XRD analizi 29
SEM analizi 30
FT-IR analizi 30
Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Spektroskopisi 30
Boya Çözeltisinin Hazırlanması 30
Boya Çözeltisinin pH Ayarlanması 30
H_2O_2 Çözeltisinin Hazırlanması 31
Fotokatalitik Deney Koşullarının Belirlenmesi 31
Fotokatalitik boya gideriminde nanopartikül temas süresinin belirlenmesi 31
Fotokatalitik boya gideriminde pH etkisinin belirlenmesi 32
Fotokatalitik boya gideriminde sıcaklık etkisinin belirlenmesi 32
Boyar madde konsantrasyonunun belirlenmesi 32
Fotokatalitik boya gideriminde nanopartikül miktarının belirlenmesi 32
Fotokatalitik boya gideriminde H_2O_2 etkisinin belirlenmesi 33
Boyar maddeleri için optimum koşullarda boya giderim miktarının hesaplaması 33
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 34
Araştırma Bulguları 34
Muşmula ve Alıç Çekirdeklerinin Lakkaz Enzim Aktivitesi Üzerindeki Etkisi 34
Lakkaz Enziminin Optimum Üretiminin Belirlenmesi 34
Lakkaz enziminin optimum inkübasyon süresinin belirlenmesi 34
Lakkaz enziminin optimum atık miktarının belirlenmesi 35
Lakkaz enziminin optimum pH değerinin belirlenmesi 37
Lakkaz enziminin optimum çalkalama hızının belirlenmesi 38
Lakkaz enziminin optimum sıcaklığının belirlenmesi 39
Lakkaz Homojenatından Fe_2O_3 Nanopartiküllerin Sentezi 40

Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) 40
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 43
X-ışını Kırınımı (XRD) 50
Fotokatalitik Boya Giderimi Öncesi ve Sonrası Fe_2O_3 NP Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Görüntüleri 53
Sentezlenen Fe_2O_3 Nanopartiküller ile Optimum Fotokatalitik Boya Giderim Koşullarının Belirlenmesi 56
Temas süresinin fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi 57
pH'nın fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi 58
Sıcaklığın fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi 59
Boya konsantrasyonunun fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi 60
Nanopartikül miktarının fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi 61
Fenton prosesinin fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi için H_2O_2 miktarının belirlenmesi 62
Optimum Koşullarda Elde Edilen Fotokatalitik Boya Giderim Sonuçları 63
Tartışma 66
SONUÇ VE VE ÖNERİ 70
Öneriler 71
KAYNAKLAR 74
ÖZGEÇMİŞ 84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Fe	:	Demir
nm	:	Nanometre
NP	:	Nanopartikül
EC	:	Enzim Komisyonu numarası
Fe_2O_3 NP-A	:	Alıç çekirdekleri içeren kültür ortamında üretilen lakkaz enzimi ile yeşil sentez yolu ile üretilen Fe_2O_3 nanopatikülleri
Fe_2O_3 NP-M	:	Muşmula çekirdekleri içeren kültür ortamında üretilen lakkaz enzimi ile yeşil sentez yolu ile üretilen Fe_2O_3 nanopatikülleri
°C	:	Santigrat derece

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Nanoteknolojinin kullanıldığı bazı uygulama alanları 4
Şekil 2. Nano ölçekle çeşitli biyolojik ve fiziki sistemlerin boyutları (Sahoo et al., 2020). 5
Şekil 3. Nanopartiküllerin Sınıflandırılması 6
Şekil 4. Yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) üretim süreci ve yöntemleri (Baig et al., 2021) 8
Şekil 5. Yaygın kullanılan metalik nanopartiküller 10
Şekil 6. Metal NP'lerin sentezi yöntemleri 11
Şekil 7. Metal NP'lerin yeşil sentez yoluyla üretimi 12
Şekil 8. Muşmula meyvesi ve çekirdekleri (Stanković et al., 2022) 15
Şekil 9. Alıç meyvesi ve çekirdekleri 16
Şekil 10. Fotokataliz deney düzeneği 20
Şekil 11. Ana kültür ortamlarının hazırlanması 26
Şekil 12. Deneyde kullanılan boyaların yapıları (1) Congo red (2),Tartrazin (3), Ponceau 4R (Askarniya et al., 2022; M. I. Khan et al., 2015) 31
Şekil 13. Çekirdeklerin öğütülme işlemi 34
Şekil 14. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi inkübasyon süresi grafiği 35
Şekil 15. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi atık miktarı grafiği 36
Şekil 16. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi pH grafiği 37
Şekil 17. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi çalkalama hızı etkisi sonuçları 38
Şekil 18. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi sıcaklık grafiği . 39
Şekil 19. Alıç ve Muşmula çekirdekleri ile oluşturulan kültür ortamlarından ayrı ayrı elde edilen lakkaz enzimi aracılığı ile üretilen Fe_2O_3 NP'lerinin UV-Vis analizi 41
Şekil 20. Ponceau 4R boyası, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M reaksiyonu sonrası ponceau boyasına ait Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) analizi 42
Şekil 21. Tartrazin boyası, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M reaksiyonu sonrası Tartrazin boyasına ait UV-Vis analizi 42
Şekil 22. Congo red boyası, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M reaksiyonu sonrası Congo red boyasına ait UV-Vis analizi 43
Şekil 23. Ponceau 4R boyasının, Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu 43

Şekil 24. Tartrazin boyasının, Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu 44
Şekil 25. Congo red boyasının, Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu 45
Şekil 26. Ponceau 4R boyasının, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu 47
Şekil 27. Tartrazin boyasının, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu 48
Şekil 28. Congo red boyasının, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu 49
Şekil 29. Saf Fe_2O_3 NP-A ve Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red boyar maddeleriyle muamele edilmiş Fe_2O_3 NP-A örneklerinin XRD analizi 51
Şekil 30. Saf Fe_2O_3 NP-M ve Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red boyar maddeleriyle muamele edilmiş Fe_2O_3 NP-M örneklerinin XRD analizi..... 52
Şekil 31. Fe_2O_3 NP-M (a), (b) ve Fe_2O_3 NP-A (c), (d) boya giderimi reaksiyon öncesi SEM analizi..... 53
Şekil 32. Fe_2O_3 NP-A Ponceau 4R (a), (b)- Fe_2O_3 NP-M Ponceau 4R (c), (d) boya giderimi sonrası SEM görüntüleri 54
Şekil 33. Fe_2O_3 NP-A Tartrazin (a), (b)- Fe_2O_3 NP-M Tartrazin (c), (d) boya giderimi sonrası SEM görüntüleri 55
Şekil 34. Fe_2O_3 NP-A Congo red (a), (b)- Fe_2O_3 NP-M Congo red (c), (d) boya giderimi sonrası SEM görüntüleri 56
Şekil 35. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi temas süresi grafiği..... 57
Şekil 36. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi pH grafiği 58
Şekil 37. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi sıcaklık grafiği..... 59
Şekil 38. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi boya konsantrasyonu grafiği..... 60
Şekil 39. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi NP miktarı grafiği..... 61
Şekil 40. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi H_2O_2 miktar grafiği..... 62
Şekil 41. Optimum koşullarda Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M katalizörlüğünde Ponceau 4R boyasının fotokatalitik giderim deney sonuçları..... 64

Şekil 42. Optimum koşullarda Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M katalizörlüğünde Tartrazin boyasının fotokatalitik giderim deney sonuçları..... 64
Şekil 43. Optimum koşullarda Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M katalizörlüğünde Congo red boyasının fotokatalitik giderim deney sonuçları..... 65
Şekil 44. Optimum koşullarda elde edilen fotokatalitik boya gideriminin absorbansa göre sonuç grafiği 65

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Üretici Firmaları 25
Tablo 2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Üretici Firmaları 25
Tablo 3. Optimum İnkübasyon Süresinin Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 35
Tablo 4. Optimum Atık Miktarının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 37
Tablo 5. Optimum pH'nın Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 38
Tablo 6. Optimum Çalkalama Hızının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 39
Tablo 7. Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 40
Tablo 8. Optimum Temas Süresinin Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 58
Tablo 9. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 59
Tablo 10. Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 60
Tablo 11. Optimum Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları..... 61
Tablo 12. Optimum NP Miktarının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları 62
Tablo 13. Optimum H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları..... 63
Tablo 14. Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M İle Fotokatalitik Boya Giderimi Sonucu Optimum Ortam Şartları ve Giderim Oranları..... 63
Tablo 15. Optimum Koşullarda Elde Edilen Fotokatalitik Boya Gideriminin Yüzde Giderim Verileri..... 66

GİRİŞ

Sanayileşme ile birlikte tekstil, deri, plastik ve kâğıt gibi endüstrilerde kullanılan kompleks yapılara sahip boyar maddeler büyük miktarlarda su kaynaklarına boşaltılmaya başlamış ve ciddi çevresel tehditler oluşturmuştur. Biyolojik parçalanması zor olan bu atıkların sucul ortamlarda oluşturduğu toksik etkilerin giderilmesi sürdürülebilirlik açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla çeşitli ileri arıtma yöntemlerinden faydanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan fotokataliz, ışık enerjisiyle aktive edilen bir katalizör yardımıyla organik kirleticilerin zararsız bileşenlere dönüştürülmesini sağlayan bir süreçtir. Son yıllarda nanoteknoloji alanında yaşanan gelişmelere paralel olarak, daha etkin fotokatalitik boya giderim yöntemleri geliştirmeye yönelik çalışmalar da çeşitlenmiştir.

Maddenin atomik ve moleküler düzeyde manipülasyonu ile ilgilenen, fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi ve mühendislik gibi birçok alanı kapsayan disiplinerarası bir bilim dalı olan nanoteknoloji, en yaygın olarak nanopartikül (NP) olarak bilinen nanoyapıları kullanmaktadır. NP'ler, 1 ila 100 nanometre arasında değişen boyutlara sahip, yüksek yüzey/hacim oranı ve yüzey reaktivitesi gibi üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip metalik, seramik, polimerik veya karbon bazlı nano malzemelerdir.

NP'lerin kullanıldığı nanoteknoloji uygulamaları ile son yıllarda sağlık, enerji, elektronik ve çevre gibi birçok alanda yaygınlaşmıştır. Atık suların arıtılması, toksik bileşiklerin giderimi ve endüstriyel kirleticilerin parçalanması veya daha az zararlı yapılara dönüştürülmesi açısından umut vadeden gelişmeler kaydedilmiştir. En çok tercih edilen NP'ler ise kimyasal stabiliteleri, yüksek yüzey alanları ve çok yönlü fonksiyonel özellikleri nedeniyle Gümüş (Ag), altın (Au), çinko (Zn), bakır (Cu) ve demir (Fe) gibi metal NP'lerdir (Ahmed & Haider, 2018; Armaković et al., 2023; Malik et al., 2022).

Yüksek antimikrobiyal etkileri nedeniyle sağlık sektöründe ve su dezenfeksiyon sistemlerinde genellikle Ag NP'ler tercih edilirken (David & Moldovan, 2020; Nur Akkaya et al., 2024) biyouyumlulukları sayesinde kanser tedavisinde hedeflenmiş ilaç taşıma sistemlerinde ise Au NP'ler kullanılmaktadır (Ovais et al., 2018; Nur Akkaya et al., 2024). Öte yandan, çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO_2) NP'ler, geniş bant aralığı ve yüksek fotokatalitik aktiviteleri nedeniyle organik kirleticilerin bozunmasında etkili bir ajan olarak kullanılmaktadır (Al-Askar et al., 2023; Anku et al., 2018; Rakanović et al., 2022; Surendra et

al., 2016). Bakır ve demir esaslı NP'ler de atık su arıtımı ve kirleticilerin giderilmesinde önemli bir yere sahiptir (Anjum et al., 2023; Khodamorady & Bahrami, 2023a; Kumari et al., 2023).

NP'lerin elde edilmesinde de farklı yöntemler kullanılmaktadır. Yeşil sentez olarak adlandırılan biyolojik yöntemler, çevre dostu ve sürdürülebilir özellikleriyle öne çıkmaktadır. Bu yöntemlerde bitki ekstraktları, mikroorganizmalar (bakteriler, mantarlar, algler) ve enzimler aracılığıyla metal iyonlarının indirgenmesi ve NP'lerin stabilizasyonu sağlanmaktadır. Yeşil sentez süreçleri düşük enerji tüketimi, maliyet etkinlik ve toksik madde kullanılmaması gibi avantajlar sunmakta, bu nedenle geleneksel kimyasal yöntemlere alternatif olarak değerlendirilmektedir (Sharmila et al., 2022; Y. Wang et al., 2019). Bakteriler tarafından salgılanan bazı enzimler (örneğin lakkaz), fenolik bileşikleri oksitleyerek NP oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Akçay & Avcı, 2018; Khatami et al., 2022; Neifar et al., 2016).

Bu tez çalışmasının temel amacı, tarımsal atık olan alıç ve muşmula çekirdeklerinin, Pallidibacillus pasinlerensis P1 kültür ortamında karbon ve azot kaynağı olarak değerlendirilmesiyle yerli bir bakteriyel suş olan P. pasinlerensis P1 tarafından ekstraselüler lakkaz enzimi üretmek, bu enzimi çevre dostu yeşil sentez yönteminde indirgeyici ajan olarak kullanarak Fe_2O_3 NP'leri sentezlemek ve sentezlenen NP'lerin fotokatalitik boya giderimindeki etkinliğini araştırmaktır. Çalışma; atıkların biyoteknolojik yöntemlerle değerlendirilmesi ve dönüştürülmesi, enzim destekli yeşil sentez süreçlerinin nanoteknolojiye entegrasyonu ve çevresel kirliliklerin sürdürülebilir bir şekilde giderilmesine yönelik katkısı açısından önem taşımaktadır. Literatürde ilk kez alıç ve muşmula çekirdekleri kullanılarak ekstraselüler üretilen lakkaz enzimi yardımıyla Fe_2O_3 NP sentezi gerçekleştirilmiş olması, çalışmanın bilimsel özgünlüğünü oluşturmaktadır.

KURAMSAL TEMELLER

Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, maddenin nano boyuttaki davranışlarını anlama ve kontrol etme temeline dayanan disiplinler arası bir bilim dalıdır. Nano boyuttaki malzemeler, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, yüzey enerjisi ve kuantum etkileri özellikleri sayesinde büyük boyuttaki materyallerden farklı biyolojik, fiziksel ve kimyasal davranışlar sergileyebilmektedir. Maddenin atomik ve moleküler düzeyde kontrol edilebilmesi sağlık, çevre ve enerji gibi önemli alanlarda yenilikçi uygulamaların ortaya çıkmasını sağlamış (Al-Askar et al., 2023; Demirtas & Türk, 2021).

Tarihsel gelişimi, 1950 ve 1980 yılları arasındaki süreçte şekillenen nanoteknoloji, Richard Feynman'ın 1959 tarihli "*There's Plenty of Room at the Bottom*" başlıklı konuşmasında "*Bahsetmek istediğim şey, şeyleri küçük ölçekte manipüle etme ve kontrol etme meselesidir. Aşağıda şaşırtıcı derecede küçük bir dünya var.*" (Eberhard & Wcislo, 2012) şeklindeki sözleri ile alanın temel kavramlarını ortaya koymuştur. Feynman'ın ortaya attığı, atom ve moleküllerin doğrudan kontrol edilebileceği fikri, nanoteknolojinin temel taşlarından biri hâline gelmiştir. 1980'li yıllardan itibaren yapıların atomik düzeyde düzenlenmesine yönelik araştırmalar hız kazanmış ve yeni malzemelerin ve teknolojilerin geliştirilmesini beraberinde getirmiştir (Al-Askar et al., 2023).

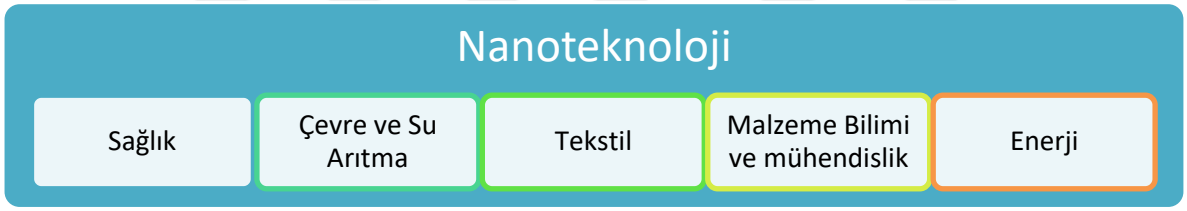
Günümüzde nanoteknoloji; tıp, elektronik ve malzeme bilimi gibi birçok alanda önemli ilerlemeler kaydetmektedir. Tıbbi uygulamalarda, örneğin altın NP'ler (Au NP), kanser tedavisi ve hastalıkların tanısı gibi alanlarda kullanılmakta ve bu teknolojilerle önemli başarılar elde edilmektedir (Demirtas & Türk, 2021; Nazim et al., 2021). Çevre alanında titanyum dioksit NP'leri (TiO_2 NP) su arıtımı ve kirleticilerin giderimi gibi uygulamalarda yüksek verimlilik göstermektedir (Yaşar & Doğan, 2020). Elektronik ve malzeme alanlarında ise silisyum NP'leri (Si NP) yüksek kapasiteli enerji depolama yetenekleri ile bataryalarda ve güneş panellerinde verimliliği artırmak amacı ile kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, nanoteknolojinin farklı endüstriyel uygulamalarda yenilikçi çözümler sunma potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır.

Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknoloji, günümüzde maddenin atomik ve moleküler düzeyde manipüle edilmesini temel alan önemli birçok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Şekil 1'de nanoteknolojinin en yaygın olarak kullanıldığı bazı alanlar verilmiştir.

Nanoteknolojinin en yaygın ve etkin olarak kullanıldığı alanların başında sağlık gelmektedir. Örneğin, nanoteknoloji ile geliştirilen yeni nesil nanomalzemeler, ilaç taşıma sistemlerinin hedeflenebilir ve verimli hale gelmesini sağlayarak kişiselleştirilmiş tıpta avantajlar sunmakta (Palani et al., 2023) ve böylece gerek tedavi yöntemleri gerek etkinlik ve hasta uyumu bakımından iyileşmeler sağlanabilmektedir. Ag ve Au NP'ler antimikrobiyal özellikleri sayesinde ilaç geliştirme süreçlerinde ve özellikle enfeksiyonların kontrolü ile kanser tedavisinde kullanılmaktadır (Al-Askar et al., 2023; Rónavári et al., 2021; Surendra et al., 2016).

Diğer bir alan olan çevre ve su arıtma sistemlerinde de nanoteknolojinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. NP'ler, sularda bulunan kirliliği azaltma ve toksik maddeleri giderme yetenekleri sayesinde su arıtmada kullanılmaktadır (Ahmed & Haider, 2018; Malik et al., 2022; Rakanović et al., 2022). Bu alandaki araştırmalar, özellikle ZnO ve TiO_2 gibi fotokatalitik özelliklere sahip metal NP'lerin oldukça etkili olduğunu göstermektedir. (Ahmed & Haider, 2018; Anku et al., 2018; Rakanović et al., 2022). Metal NP'lerin biyolojik yollarla üretilebiliyor olması, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli avantaj sunmakta ve ekosistem üzerindeki olumsuz etkileri azaltma potansiyeli taşımaktadır (Al-Askar et al., 2023).



Şekil 1. Nanoteknolojinin kullanıldığı bazı uygulama alanları

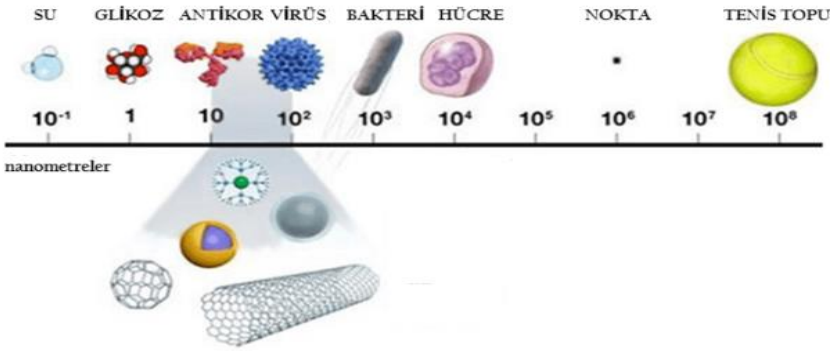
Tekstil endüstrisinde de metal NP'lerden faydalanılarak tekstil ürünlerine su geçirmezlik, leke tutmama ve antibakteriyel olma gibi özellikler kazandırılmaktadır (Bognár et al., 2022; M. Fernandes et al., 2022).

Nanoteknolojinin önemli katlılar sağladığı mühendislik, malzeme ve enerji gibi alanlarda ise çeşitli nano yapıların mühendislik malzemelerine ve akışkanlara katılması ile iyileştirmeler sağlanabilmektedir. Daha dayanıklı ve biyouyumlu mühendislik malzemelerinin üretilmesi mümkün hale gelmiş, güneş panelleri, bataryalar ve yakıt hücreleri gibi enerji sistemlerinde enerji dönüşüm verimliliği artırılabilmiştir. (Mughal et al., 2021; H. Wang et al., 2013).

Nanoteknoloji, uygulandığı tüm bu alanlarda ürünlerin ve sistemlerin işlevlerini ve kalitesini artırmanın yanı sıra çevresel etkileri de azaltmak suretiyle daha sürdürülebilir yaklaşımların benimsenmesine imkan tanımaktadır (Glew et al., 2003; Khosla et al., 2022).

Nanopartikül

NP'ler, boyutları 1 ila 100 nanometre arasında değişen parçacıklardır. Bu boyutta, malzemeler makro boyutunda olduğundan farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilmektedir. NP'ler yüksek yüzey alanı/hacim oranı, mekanik kararlılık, düşük maliyet, düşük toksisite ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklere sahiptir. Yüzey alanı/hacim oranının artması malzemenin yüzey enerjisinin ve reaktivitesinin artmasını (Dağlıoğlu, 2018) ve kimyasal tepkimelerde yüksek aktivite göstermesini sağlamaktadır. NP'ler teknik potansiyelleri sayesinde gelecekte daha gelişmiş ve karmaşık sistemlerde kullanım imkanına sahiptir (Mahilary & Dey, 2023; Tian et al., 2017).



Şekil 2. Nano ölçekle çeşitli biyolojik ve fiziki sistemlerin boyutları (Sahoo et al., 2020).

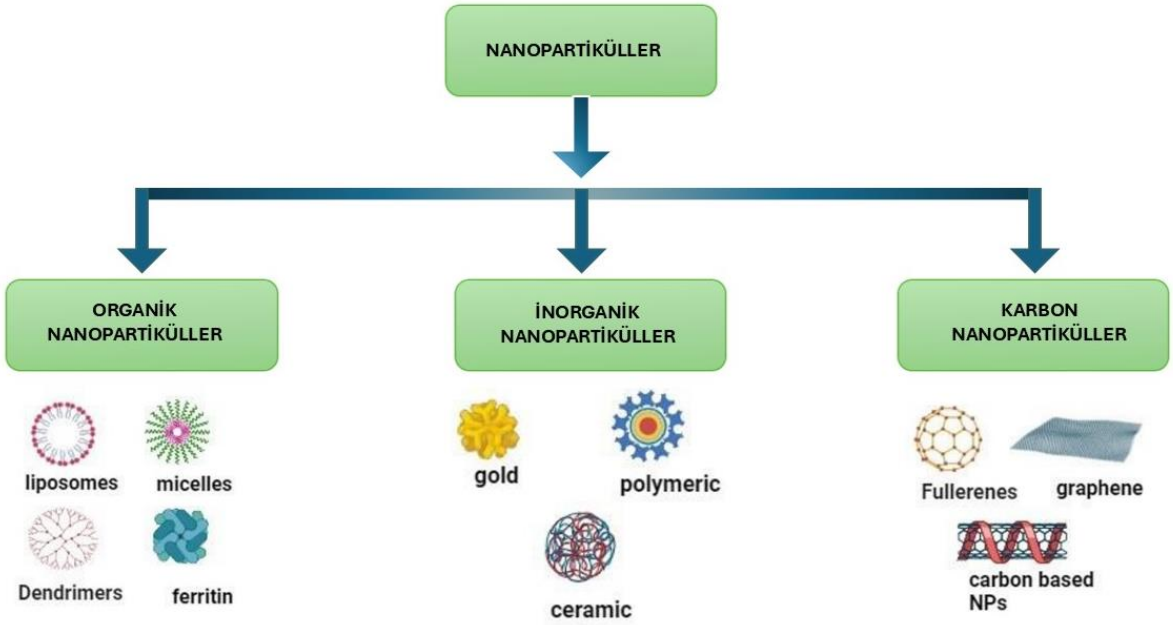
NP'ler, parçacık boyutu, yüzey morfolojisi, yüzey yükü ve konsantrasyon gibi fizikokimyasal parametrelerin analiziyle karakterize edilmektedir. Bu faktörlerin hassas şekilde belirlenmesi bilimsel araştırmalarda büyük önem taşımaktadır (Dağlıoğlu, 2018).NP'ler; metal, metal oksit, polimer ya da karbon bazlı yapılarda üretilebilmekte ve farklı fiziksel formlarda bulunabilmektedir. Bu partiküller inorganik (örneğin metal ve metal oksit bazlı) veya organik yapıda olabilir. Spesifik yüzey alanlarının genişliği, morfolojilerinin kontrol edilebilirliği ve kristal yapılarındaki çeşitlilik, NP'lerin birçok temel bilimsel araştırmada tercih edilmesini sağlamaktadır. Ancak bu avantajların yanında, üretim süreçlerinin çevresel sürdürülebilirliği ve çevre için toksikolojik etkileri de incelenmesi gerekmektedir (Güner & Eda, 2023).

Fotokatalitik etkinliğe sahip olan NP'ler, ışık altında uyarılır ve elektron-boşluk çiftleri oluşturarak hidroksil radikallerini üretir bu özellikleriyle bilimsel araştırmalar için önem arz eder. Fotokataliz, çevresel kirliliğin giderimi ve su arıtımı gibi alanlarda umut veren uygulamalara sahiptir (Rakanović et al., 2022; Saadi et al., 2024). NP yüzeyinde, kendine özgü dalga boyundaki ışık absorpsiyonuyla fotokatalitik süreçlerde organik kirleticilerin parçalanmasını sağlayan reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretilmesine neden olur (Das et al., 2023; Modi et al., 2022).

Metal oksit fotokatalizatörlerin etkinliği, iletkenlik ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir; bu da fotokatalitik performansı artırmak için elektriksel davranışını değiştirme stratejilerinin uygulanmasını gerektirmektedir (Rakanović et al., 2022; Sen et al., 2023). Örneğin, ZnO NP'sinin morfolojisinin, fotokatalitik aktivite üzerindeki etkileri analiz edilmiş ve bu durumlar, katı yüzeylerdeki yük transferini etkileyerek fotokatalitik reaksiyonun verimliliğini artırmaktadır (Gangwar & Sebastian, 2021; Hendrix et al., 2023). Biyolojik sentez yoluyla üretilen metal NP'ler ise, çevre dostu yaklaşımla antibakteriyel özellikler ve fotokatalitik etki sergilemektedir (Al-Askar et al., 2023; Fouda et al., 2023; Hammad et al., 2022). Bu yöntem ile sentezlenen NP'lerin, fotokatalitik potansiyeli artırmak için geliştirici ve yenilikçi yöntemlerin araştırılması, bu alandaki araştırmalar arasında önemli yer tutmaktadır.

Nanopartiküllerin sınıflandırılması

NP, organik, inorganik ve karbon tabanlı olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma, farklı kökenleri, yapısal özellikleri ve başta biyomedikal uygulamalar ile çevresel koruma olmak üzere çeşitli alanlardaki işlevselliklerinin anlaşılması açısından önem taşımaktadır. Bu sınıflandırmayı anlamak, NP'lerin yenilikçi ve çok yönlü uygulamalardaki potansiyelinin etkin biçimde değerlendirilmesine katkı sağlamaktadır (Ealias & Saravanakumar, 2017).



Şekil 3. Nanopartiküllerin Sınıflandırılması

Organik nanopartiküller

Organik NP'ler, lipid polimer gibi organik bileşiklerin oluşturduğu dendrimer, lipozom, misel ve ferritin gibi karbon temelli NP'lerden oluşmaktadır. Bu NP'ler biyouyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir, uygun maliyetli ve toksik olmama özelliklerine sahip olmalarından dolayı biyomedikal alanında kullanım için uygundurlar. Genellikle bitki ekstraktlarından ve mikroorganizmalar gibi doğal kaynaklardan sentezlenen NP'lerdir. Bu NP'ler özellikle çevre dostu sentez yöntemleri ile üretildiği için büyük ilgi görmektedir. Nano kapsül olarak kullanılan lipozomlar ve miseller, elektromanyetik ve termal ışımaya karşı duyarlıdırlar, sahip oldukları içi boş çekirdekler vücutta hedef bölgelere ilaç taşımada son derece etkili olmalarından dolayı, bir ilaç taşıma sistemleri için iyi bir seçeneği haline getirmiştir (Vikram R. Patil, 2024)

İnorganik nanopartiküller

Tipik olarak metal, metal oksitler, sülfürler ve diğer inorganik bileşikler kullanılarak sentezlenen ve içerdiği bileşimlere göre çok yönlülük özellikleri gösteren inorganik NP'ler tıp, elektronik, çevresel arıtma, hava-su temizliği ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda uygulamalara sahiptir. İnorganik NP'ler; metal NP'ler, metal oksit bazlı NP'ler seramik NP'ler, yarı iletken NP'ler ve polimerik NP'ler olmak üzere beş tipe ayrılmaktadır. Metal oksit NP sınıfında yer alan TiO_2 ve ZnO NP'leri, yüksek fotokatalitik aktiviteleri sahip olmaları sayesinde çevresel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Freire et al., 2020) TiO_2 NP'leri, UV ışığı altında organik kirleticilerin parçalanmasını sağlarlar ve su arıtım süreçlerinde etkili bir şekilde kullanılırlar. Bitki özleri kullanılarak elde edilen ve metal NP'ler sınıfına giren gümüş NP'leri (Ag NP'ler), doğal bileşiklerin stabilizatör olarak işlev görmesi sayesinde, tarımsal uygulamalarda verimliliği artırmada önemli bir potansiyele sahiptir (Rónavári et al., 2021)

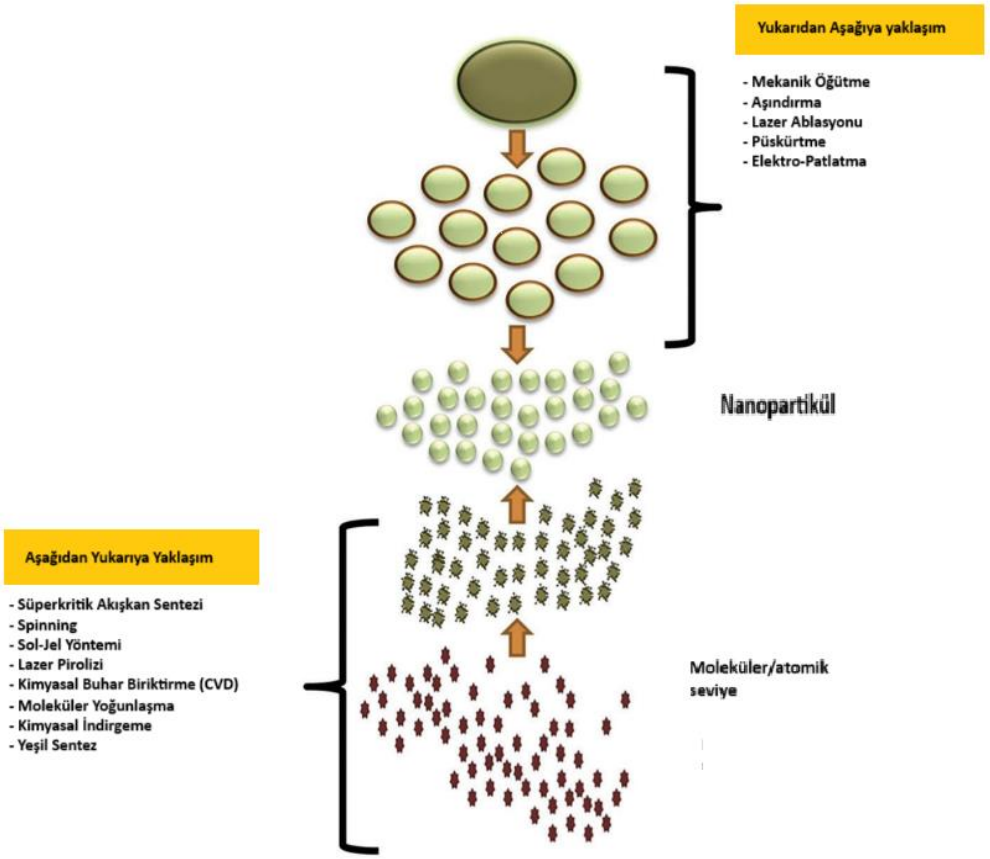
Karbon tabanlı nanopartiküller

Karbon tabanlı NP'lerin iki temel alt kategorisi fullerenler ve karbon nanotüpleridir. Fullerenler, küresel, içi boş çekirdeklere sahip olan karbon allotropik formlu NP'leri bulundurur. Son derece mekanik dayanıklılık özelliklerinin yanı sıra geniş yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve elektron bağlama ve uyarılma özellikleriyle tercih edilmektedir. Karbon NP'lerin yapısal şekilleri genellikle uzunlamasına ve 1-2 nm çapındadır. Yapısal ve şekilsel özellikleriyle, elektronik bileşenler, sensör teknolojileri, ilaç taşıma sistemleri ve su arıtımı başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Anjum et al., 2023; Murillo-Rábago et al., 2022) Biyomedikal ve çevresel kirleticilerin adsorpsiyonuna dayalı iyileştirme süreçlerinde

yapısal dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik özellikleri bu NP'lerin kullanımını değerli kılmaktadır (Altammar, 2023; Amari et al., 2021; Nur Akkaya et al., 2024).

Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri

NP'ler, üretim yöntemlerine göre yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımları olmak üzere iki temel kategoride sınıflandırılmaktadır. Her iki yaklaşımda da farklı sentez yöntemleriyle NP sentezi gerçekleştirilmektedir (Ealias & Saravanakumar, 2017).



Şekil 4. Yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) üretim süreci ve yöntemleri (Baig et al., 2021)

Yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımı

Yukarıdan aşağıya yaklaşım yöntemi, büyük boyuttaki maddelerin çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerle nano boyutlara indirgenmesini temel alır. Bu yaklaşımda kullanılan fiziksel yöntemler başlıca, mekanik parçalama, lazer ablasyonu ve mekanik öğütmedir. Bu yaklaşım büyük ölçekteki üretimler için avantaj sağlasa da NP boyutunun kontrol edilmesi açısından dezavantajlara sahiptir (Aydın Acar & Pehlivanoğlu, 2019; Güner & Eda, 2023).

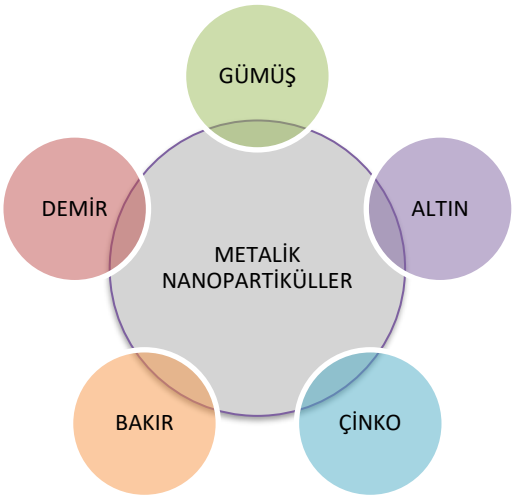
Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımı

Aşağıdan yukarıya yaklaşım yöntemi, atom veya moleküllerin kümeleşerek NP oluşturmasını temel alır. Homojenlik, boyut ve morfoloji potansiyeline sahip çoğu nanoyapı, bu yaklaşım kullanılarak üretilmektedir. kimyasal sentez, kimyasal buhar biriktirme (CVD), solvotermal yöntem, yeşil sentez, polimer yoğunlaşması, sol-jel yöntemi, aerosol teknikleri ve elektrokimyasal yöntemler gibi birçok yöntem bu yaklaşım içerisinde yer almaktadır (Rónavári et al., 2021).

Yeşil sentez yöntemi; bitki ekstraktları, bakteriler, mantarlar, algler yada bu organizmaların enzimlerinin metal iyonlarını indirgeyerek NP'lere dönüştürmesi temeline dayanır. Bitki ekstraktları metal iyonlarını indirgerken içerdiği fitokimyasallarla aynı zamanda oluşan NP'leri stabilize eder. Bu yöntemle metal iyonlarının indirgenmesi ile özellikle Ag, Au, çinko oksit (ZnO) ve demir oksit (Fe_2O_3) gibi metal NP'ler çevreye zarar vermeden sentezlenmektedir. Sürdürülebilirlik temelli yaklaşımların son yıllarda nanoteknolojide kullanımının artması ile popülerlik kazanan bir yöntemdir. Yeşil sentez yöntemi, çevre dostu, toksik olmayan ve düşük enerji tüketimli bir sentez yöntemi sunmaktadır (Haliloğlu et al., 2022; Ning et al., 2014; Plaza et al., 2016).

Metalik Nanopartiküller

Metal NP'ler, yarı iletkenler ve alkali metaller gibi çeşitli metallerin organik/inorganik maddelerle birleşmesiyle elde edilir. Bu NP'ler gösterdikleri bir dizi özellikle nanoteknoloji alanında popülerlik kazanmıştır. Boyutları 10 ile 100 nanometre arasında olup ligandlar, antikorlar, ilaçlarla bağlanmalarını sağlayacak şekilde sentezlenip modifiye edilebilme özellikleriyle birçok uygulama alanlarına sahiplerdir. Geniş yüzey alanları sayesinde reaktanları yüzeylerine bağlayarak katalitik reaksiyonların etkinliğini arttırlar. Gelişmiş katalitik aktiviteleri ve düşük maliyetli sentezleriyle temel araştırmalar ve endüstriyel uygulamalarda ilgi görmektedirler. Kolay ölçeklenebilirlikleri, ayarlanabilir gözeneklilikleri ve yüksek yüzey alanları, onları etkili katalizör destekleri haline getirmektedir Elektronik yüklerin sinerjik etkileşimleri de bu aktiviteyi daha da artırır. Bu özellikler, optik, biyomedikal ve teknolojik alanlarda kullanım alanlarını genişletmiştir. Metalik NP'ler, yüksek termal/mekanik stabilite, elektrik iletkenliği, optik ve manyetik özellikler ile avantajlar sağlasa da. Yüzey kontaminasyonu ve partikül agregasyonu gibi dezavantajları mevcuttur. Yaygın kullanılan gümüş, altın, çinko, bakır ve demir NP'leri, metalik NP'lerin örnekleridir. (Şekil 5) (Al-Askar et al., 2023; Narayan et al., 2019; Ovais et al., 2018).



Şekil 5. Yaygın kullanılan metalik nanopartiküller

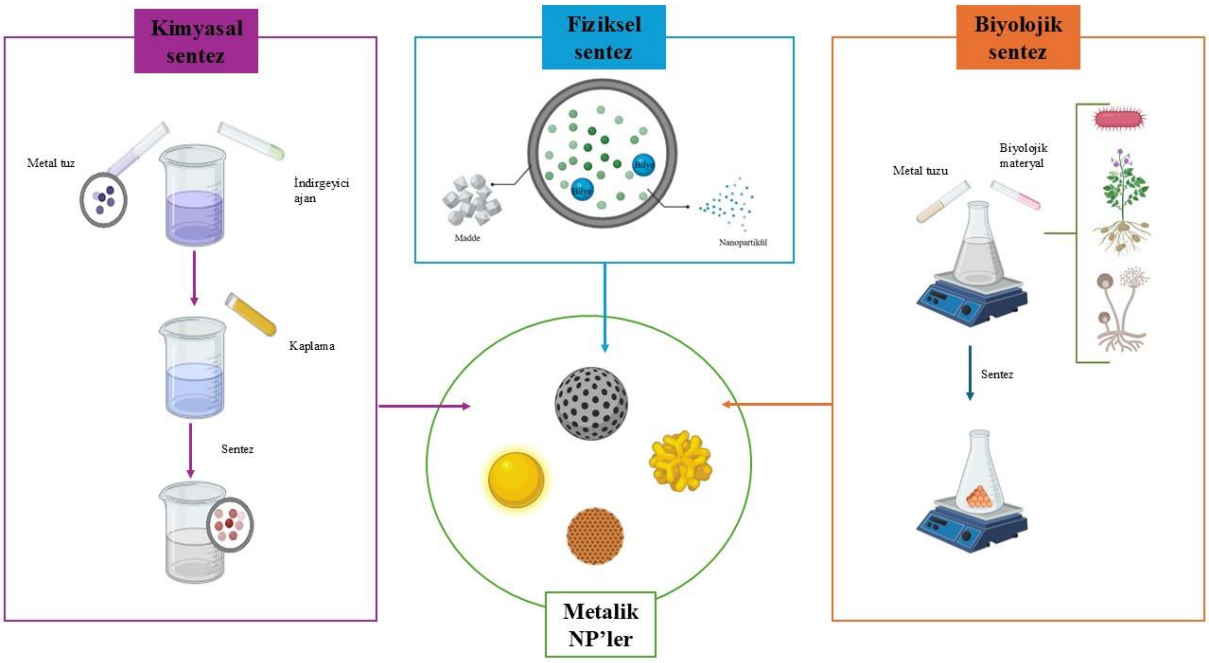
Antibakteriyel özelliklere sahip olan Ag NP'ler, biyolojik sistemlere entegre edilebilme avantajıyla sağlık sektöründe enfeksiyonların önlenmesindeki kullanımı başta olmak üzere su arıtımı ve gıda koruma alanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (David & Moldovan, 2020; Nur Akkaya et al., 2024) (Khodamorady & Bahrami, 2023b). Au NP'leri yüksek biyouyumlulukları nedeniyle kanser tedavisinde hedefe yönelik olarak gerçekleştirilen ilaç taşınma sistemlerinde ve optik özellikleri sayesinde çeşitli görüntüleme tekniklerinde, biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca Ag NP ve Au NP, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerin büyümesini engellemede etkilidir (Nur Akkaya et al., 2024; Ovais et al., 2018).

ZnO NP'ler ışık altında reaktivite kazanarak fotokataliz uygulamalarıda sürdürülebilir çevre dostu çözümler sunmaktadır (Surendra et al., 2016). Su arıtımı ve çevresel kirleticilerin gideriminde etkili bir şekilde kullanılan bu NP'ler, boyar maddeler, pestisit, herbisit gibi organik kirleticilerin parçalanmasında da kritik öneme sahiptir (Al-Askar et al., 2023; Surendra et al., 2016). Termal iletkenlik özelliklere sahip bakır NP'ler (Cu NP'ler), elektronik ve enerji iletim sistemlerinde ve çeşitli alaşımların performansını iyileştirmede sıklıkla kullanılmaktadır (Anjum et al., 2023; Kumari et al., 2023).

Manyetik özellikleri ile ön plana çıkan Fe_2O_3 NP'leri diğer metalik NP'ler gibi su arıtımı ile çevresel iyileştirme süreçlerinde çok amaçlı uygulamalara sahiptir. Ancak diğer metalik NP'lere kıyasla ağır metallerin ve organik kirleticilerin giderilmesinde daha yüksek aktivite göstermektedirler (Al-Askar et al., 2023; Khodamorady & Bahrami, 2023).

Metal Nanopartiküllerin Sentez Metotları

Metal NP'ler fiziksel, kimyasal ve biyolojik sentezi içeren üç temel yöntem ile sentezlenmektedir. Sentez yöntemlerinin sentezlenen NP'lerin boyutu, şekli, yüzey özellikleri ve fonksiyonel performansları üzerinde doğrudan etkili olmasından dolayı sentezlenen her biri NP'nin belirli avantaj ve sınırlamaları vardır.



Şekil 6. Metal NP'lerin sentezi yöntemleri

Fiziksel Yöntemler: NP'lerin oluşturulmasında dış enerji kaynaklarının (ısı, ışık, mekanik kuvvetler) kullanılması temeline dayanmaktadır. Fiziksel sentez yöntemlerinde mekanik öğütme, buhar fazı sentezi ve lazer ablasyonu kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemler NP'nin yüksek saflıkta ve kontrollü boyut dağılımına sahip olasını sağlamaktadır. Fakat yüksek enerji tüketimi ve maliyet gibi dezavantajları mevcuttur (Anjum et al., 2023; Murillo-Rábago et al., 2022). Yüksek enerji gerektiren lazer ablasyonu ve buhar fazı sentez yöntemlerinin kullanımı, çevresel sürdürülebilirliğe uygun olmamasından dolayı tercih edilmemektedir.(Hendrix et al., 2023). Ayrıca, bu yöntemlerin etkinliğiyle ilgili sınırlı sayıda güncel ve doğrudan destekleyici kaynakların bulunması, bu yöntemlerin değerlendirilmesinde dikkatli olunması gerektiğini göstermektedir (Haliloğlu et al., 2022; Hendrix et al., 2023).

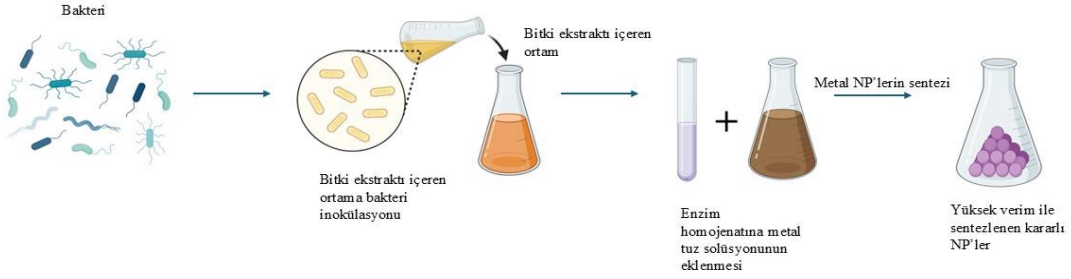
Kimyasal Yöntemler: Kimyasal sentez tekniklerinde, sentezlenmek istenen NP için kullanılan metal tuzlarının indirgenmek için kimyasal indirgeyicilerin kullanıldığı reaksiyonlar yoluyla NP üretimini sağlar. Sol-jel yöntemi, CVD ve koaservasyon yöntemleri bu grupta yer almaktadır. Sol-jel yöntemi, metal iyonlarının hidroliz ve polikondensasyon süreçleriyle geniş yüzey alanına sahip NP'lerin sentezlenmesini sağlamaktadır (El-Belely et al., 2021; Saadi et

al., 2024). Kimyasal yöntemler, büyük ölçekli üretime uygun olmaları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Ancak, kullanılan kimyasalların toksik etkileri ve çevresel riskler taşımasından dolayı sürdürülebilirlik açısından sınırlamalara sahiptir.

Biyolojik Yöntemler (Yeşil Sentez): Çevre dostu, ekonomik ve sürdürülebilir alternatifler ile biyolojik yöntemler son zamanlarda tercih edilmektedir. Bu yöntemlerde bitki ekstraktları, bakteriler, mantarlar ve diğer mikroorganizmalar ve onlardan elde edilen biyolojik kaynaklar kullanılarak NP'leri sentezlenmektedir. Örneğin, Ag NP'ler, bakteriyel hücre duvarı bileşenlerinde veya bitki özlerinde bulunan fenolik bileşikler yardımı ile gümüş metallerini indirgeyerek sentezlenebilirler Bitki özlerinin NP sentezinde indirgeme ajanı ve stabilizatör olarak görev yapması, yöntemin etkinliğini artıran faktörler arasındadır (Malik et al., 2022; Ovais et al., 2018). Biyosentezle sentezlenen NP'ler, düşük toksisite ve yüksek biyouyumluluk özellikleriyle tıp-sağlık ve çevresel uygulamalarda kullanılmaktadır (Z. Li et al., 2019; Sharmila et al., 2022). Sağladığı diğer avantajları düşük enerji tüketimi, düşük üretim maliyeti ve çevresel açıdan daha sürdürülebilir olmalarıdır. (Nur Akkaya et al., 2024; Rónavári et al., 2021).

Metal Nanopartiküllerin Yeşil Sentez ile Üretimi

Çevresel etkileri ve sürdürülebilir bir sentez yöntemi olan yeşil sentez yöntemi metal NP'lerin sentezi içinde sıklıkla tercih edilmektedir. Sentez sürecinde, biyolojik kaynaklar—özellikle bitki özleri, mikroorganizmalar (bakteriler ve mantarlar) ve onların metabolitleri—metal iyonlarının indirgenmesi ve stabilize edilmesini sağlar (Akçay & Avcı, 2018; Rónavári et al., 2021). Düşük enerji gereksinimi, çevre dostu süreçler ve ekonomik üretim yeşil sentezin en önemli avantajlarıdır. Bununla birlikte bu yöntemde kullanılmayan toksik kimyasallar, zehirli kimyasalların kullanıldığı teknikler içinde alternatif sunarak kullanımlarının ortadan kaldırılmasını sağlayabilir. Yeşil sentez yöntemi toksik reaktiflerin kullanımına gerek kalmadan, biyolojik olarak işlevsel ve stabil metal NP'ler üretilebilmektedir (Hendrix et al., 2023; Salem & Fouda, 2021).



Şekil 7. Metal NP'lerin yeşil sentez yoluyla üretimi

Bitki ekstraktlar, içeriklerindeki fenoller, flavonoidler, alkaloidler, proteinler ve diğer sekonder metabolitleriyle reaksiyonda indirgeme ajanı olmasının yanında stabilizatör olarak da işlev görür. Örneğin, *Pluchea indica* bitki ekstraktı ile sentezlenen ZnO NP'leri antimikrobiyal ve fotokatalitik özellikleri göstermektedir (Al-Askar et al., 2023). Benzer şekilde, biberiye (*Rosmarinus officinalis*) özütü kullanılarak sentezlenen Ag NP'ler, meme kanseri hücre hatlarında (MCF-7) yüksek sitotoksik etki göstermiştir (Aydın Acar & Pehlivanoğlu, 2019)

Mikroorganizmalar da yeşil sentezde önemli bir rol oynamaktadır. Üretimde mikroorganizmaların tercih edilmesinin en temel nedenlerinden biri olan hızlı üremesi ile fazla miktarda elde edilen bakteri ve mantarların hücre içi veya dışı metabolitleri, metal iyonlarının biyoreduksiyonunu sağlayarak NP sentezini destekler. Çevresel kirleticilerin arıtımı gibi uygulamalarda tercih edilen ve bazı bakteriler tarafından ekstraselüler olarak üretilen lakkaz enziminin de içerisinde bulunduğu oksidoredüktaz enzimler, fenolik bileşiklerin oksidasyonu yoluyla metal iyonlarının indirgenmesini ve NP sentezini sağlamaktadır (Akçay & Avcı, 2018; Khatami et al., 2022; Neifar et al., 2016). Bu enzimlerin kullanımı, daha işlevsel NP'lerin geliştirilmesine olanak sunmaktadır.

Lakkaz Enzimi

Enzimler, biyolojik reaksiyonlarda spesifik substratlarına bağlanarak aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonu hızlandıran protein yapıdaki biyokatalizörlerdir ve canlı organizmalarda metabolik süreçlerin düzenlenmesinde görev almaktadırlar. (Robinson, 2015). Uluslararası Enzim Komisyonu (EC), enzimleri, katalizlediği reaksiyon türlerine göre altı ana sınıfa ayırmıştır: 1) Oksidoredüktazlar, 2) Transferazlar, 3) Hidrolazlar, 4) Liyazlar, 5) İzomerazlar ve 6) Ligazlar (Cornish-Bowden, 2014).

Oksidoredüktazlar (EC 1), bir molekülden elektronu başka bir moleküle transfer ederek redoks reaksiyonlarını katalizleyen enzim sınıfıdır. Bu enzimler, oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarında görev alır ve özellikle solunum, fotosentez ve biyosentez gibi temel metabolik yollar için kritiktir (Liao, 2023). Dehidrogenazlar ve oksidazlar aileleri bu sınıfta yer almaktadırlar (MC-IUBMB, 2010).

Lakkaz (EC 1.10.3.2), bakır içeren oksidaz ailesinin geniş substrat yelpazesine sahip bir üyesidir ve son elektron alıcısı olarak moleküler oksijen kullanırlar. Enzimlerinin katalitik aktivitelerini gösterilebilmeleri için aktif olan her bir lakkaz proteini için en az dört bakır atomu gerekmektedir. Lakkaz enziminde bulunan bakır iyonları spektroskopik özelliklerine bağlı olarak Tip1,Tip2 ve Tip3 olmak üzere üç bakır iyonu bulunmaktadır .Lakkaz enzimlerini

reaksiyonları çevre dostu, zararsız, ucuz ve verimli şekilde gerçekleşmesini sağlayarak biyoteknolojik uygulamalar için önem taşımaktadır (Demiralp, 2015).

Bitkiler, mantarlar, bazı bakteriler ve farklı mikroorganizmalar lakkaz üretme yeteneğine sahiptir (Janusz et al., 2020). Lakkaz enzimleri redoks tepkimeleri ile karmaşık ve çeşitli yapıları parçalayabilmektedir ve düşük ve yüksek redoks potansiyelli olarak iki gruba ayrılır. Yüksek redoks potansiyelli lakkazlar mantarlarda bulunur ve lignin gibi karmaşık aromatik bileşenlerin parçalanmasında etkindir (Demiralp, 2015). Bu enzim fenolik bileşenli organik kontaminantların, azo ve diğer boya pigmentlerinin parçalanmasında biyokatalizör olarak kullanılmaktadır (Ardila-Leal et al., 2021; Khatami et al., 2022). Geniş substrat yelpazesine sahip olması ve reaksiyon sonrası çevresel toksisiteye sebep olmamasıyla, çevresel kirleticilerin biyodegradasyonunda, su arıtımında ve endüstriyel proseslerde kullanılmaktadır (Janusz et al., 2020; Palani et al., 2023).

Lakkaz enzimi, kirleticilerin giderilmesinde çevre dostu ve sürdürülebilir bir çözüm sunması bakımından mevcut kimyasal yöntemlere alternatif oluşturmaktadır (Khatami et al., 2022). Enzimlerinin immobilizasyonu tekniği kullanılması lakkaz enziminin performansını artırabilir ve yeniden kullanılabilirliğiyle ekonomik fayda sunmaktadır (Alsaiari et al., 2021; Aslam et al., 2021). Oksidoredüktaz enzim grubu, yeşil sentez yönteminde metal iyonlarını indirgeme ve organik molekülleri oksitleme yetenekleriyle biyolojik olarak parçalanabilir ürünlerin sentezine olanak sağlar. (Janusz et al., 2020; Kudanga et al., 2017).

Mikroorganizmalar tarafından üretilen enzimler düşük maliyetli üretim, sürdürülebilirlik, hızlı çoğalma ve genetik olarak manipüle edilebilme avantajları sağlamaktadır. Ayrıca bakteriyel lakkazlar yüksek sıcaklıklarda stabilitelerini korumaları ve geniş pH aralığında aktif kalabilme avantajlarıyla endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirler. Mikrobiyal lakkazların yeşil sentez yönteminde kullanılması toksik kimyasalların kullanımını azaltarak avantajı sağlamaktadır (Guan et al., 2018).

Tarımsal Atıkların Yeşil Sentez Yönteminde Kullanımı

Tarımsal atıkların yeşil sentez yönteminde kullanılması atık yönetimi açısından avantajlı olmanın yanı sıra NP sentezi için de ekonomik bir alternatif sunmaktadır. Tarımsal atıklar, biyomoleküller ve fitokimyasal bileşenler açısından zengin kaynaklardır ve bu bileşenler sentez için indirgeyici olmakla birlikte stabilize edici ajanlar olarak da kullanılabilirler (Aydın Acar & Pehlivanoğlu, 2019; Genç et al., 2021).

Muşmula

Muşmula (*Mespilus germanica*), Rosaceae familyasına ait taze olarak veya çeşitli işlenmiş formlarda tüketilen bir meyvedir. Farklı iklim koşullarında yetişebilen muşmula, ülkemizde Karadeniz bölgesinde bolca bulunmaktadır (Cevahir & Bostan, 2021; Voaides et al., 2021).



Şekil 8. Muşmula meyvesi ve çekirdekleri (Stanković et al., 2022)

Düşük kalori içeriğine, yüksek lif, C vitamini ve çok sayıda antioksidan bileşene sahip olan muşmulanın bağışıklık sistemini güçlendirdiği ve sindirim sağlığını desteklediği yönünde bilimsel kanıtlar mevcuttur (Katanić Stanković et al., 2022; Sadeghinejad et al., 2022). Yağ asitleri, protein, antioksidanlar ve klorojenik asit, afeik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, rutin, kuersetin, kaempferol, sinnamik asit gibi fenolik bileşiklerce zengin olan muşmula çekirdekleri bir besin ve ilaç kaynağı niteliğindedir (Glew et al., 2003; Sadeghinejad et al., 2022). Vücut işlevleri için kritik öneme sahip olduğu kabul edilen Omega-3 ve Omega-6 yağ asitleri, muşmula çekirdeklerinde bulunan önemli bileşenlerdendir. Ayrıca, yapılan araştırmalar muşmula meyvesinin ve çekirdeklerinin flavonoidler, tanenler ve antosiyaninler içerikleri nedeniyle yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Sadeghinejad et al., 2022). Ek olarak, muşmula çekirdeklerinin anti-inflamatuar ve antimikrobiyal özellikleri olduğuna dair çalışmalar da bulunmaktadır (Katanić Stanković et al., 2022). Ancak, muşmula çekirdeklerinin yüksek dozlarda tüketildiğinde toksik olabileceği nedeniyle dikkatli bir şekilde tüketilmesi önerilmektedir (Popović-Djordjević et al., 2023). Muşmula çekirdekleri, biyoremediasyon amacıyla çevre temizleme ve koruma uygulamalarında, gıda endüstrisi, doğal

gıda koruyucuları, sağlık takviyeleri ve kozmetik alanında etkili bir doğal kaynak olarak değerlendirilmektedir (Keller et al., 2015; Voaides et al., 2021).

Alıç

Alıç (*Crataegus orientalis*), Rosaceae familyasına ait ve yaygın olarak Akdeniz bölgesinde yetişen bir meyve türüdür. Yüksek besin değeri, düşük kalori içeriği, yüksek lif oranı ve özellikle C vitamini açısından zengin olan Alıç, birçok sağlık faydası sunmaktadır (Zhang et al., 2022). Sahip olduğu antioksidan özelliklerle, bağışıklık sistemini desteklemenin yanı sıra çeşitli hastalıklara karşı koruma sağladığı da düşünülmektedir (Yang & Liu, 2012).



Şekil 9. Alıç meyvesi ve çekirdekleri

Alıç türleri, zengin besin profilleri sayesinde değerli bir bileşen olarak gıda endüstrisinde ve çeşitli sağlık takviyelerinde kullanılmaktadır. Alıç üzerine yapılan araştırmalar, bu meyvenin içerdiği çeşitli fenolik bileşiklerin, çevre uygulamaları ve biyoremediasyon süreçleri açısından büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir (Yang & Liu, 2012). Alıç çekirdekleri de fenolik bileşikler açısından zengin olup, önemli düzeyde antioksidan ve antibakteriyel özellikler göstermektedir. Yapılan araştırmalar, çekirdekte bulunan fenolik asitler ve flavonoidlerin biyolojik etkileri sayesinde çekirdek ekstraktının serbest radikalleri etkili bir şekilde uzaklaştırabildiğini ve bazı gıda kaynaklı bakterilere karşı mikrobiyal aktivite sergilediğini ortaya koymuştur (Salmanian et al., 2014).

Pallidibacillus pasinlerensis'in Termofilik Özellikleri ve İzolasyon Kaynakları

P. pasinlerensis, 2020 yılında Baltacı ve çalışma arkadaşları tarafından, Türkiye'nin Erzurum ili Pasinler ilçesinde yer alan kaplıcadan izole edilmiştir (Baltaci et al., 2020). Termofilik özellik gösteren bu bakteri, 55–60°C aralığında optimum sıcaklıkta ve 7.0-7.5

aralığında optimum pH değerinde gelişim göstermektedir. Yüksek sıcaklıklara adaptasyon yeteneği ve stabil kalması ile dikkat çekmektedir (Baltaci et al., 2020).

P. pasinlerensis'in enzimojenik özellikleri, ilaç taşıyıcı sistemler ve biyomedikal uygulamalarda kullanıma uygun bir bakteridir. Çeşitli metal NP'lerinin biosentezi için kullanılmaktadır (Baltaci et al., 2020). Bu bakterinin ürettiği enzimlerle yeşil sentez yöntemiyle NP sentezleri çevre dostu bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra, bu bakteri türünün sentezlenen NP'lerin biyolojik özelliklerini etkileme kabiliyeti, yeni ürünlerin geliştirilmesinde büyük önem taşımaktadır (Baltaci et al., 2020).

Demir Nanopartikülleri

Demir NP'leri, amorf veya kristal yapılarıyla 1 ile 100 nanometre arasında değişen boyutlara ve kırmızı-kahverengi renge sahiptir. α-Fe ve γ-Fe demirin doğal allotropları NP'nin kristal yapılarını oluşturmaktadır. (Bhatti et al., 2020) Fe_2O_3 (demir (III) oksit), doğa yagın olarak (Fe_3O_4), maghemit (γ-Fe_2O_3) ve hematittir (α-Fe_2O_3) yapılarında bulunan bir bileşiktir. Düşük toksisiteleri, geniş yüzey alanı/hacim oranı gibi süperparamagnetik, ve kolay ayırma özellikleri yanı sıra optik, mayetik ve kimyasal özellikleri nedeniyle demir oksit NP'leri yoğun ilgi görmektedir (Zhu, 2024; Zia et al., 2016). Yüksek özgül yüzey alanları ve yüzeydeki aktif bölgeler, demir NP'lerinin kimyasal reaksiyonlardaki aktivitesini artırarak NP'leri reaktif nano-araçlar hâline getirmektedir. Ayrıca, Fe_2O_3'in düzenli yapısı, yüzeyinde bulunan hidroksil grupları fonksiyonel modifikasyonların gerçekleştirilmesini sağlayarak biyomoleküllerin taşınması ve spesifik hedeflenmesi uygulamaları için kullanılabilir (Bhatti et al., 2020). (Pourmadadi et al., 2022) Morfolojik incelemelerde demir NP'leri nanometre ölçeğinde değişen boyut ve şekilleriyle taneli bir yapı göstermektedir (Huber, 2005; Yan et al., 2013). Gözlemlenen düzensiz ve birbirine bağlı NP'ler, demirin reaktivitelerini artırarak çevresel kirleticilerle etkileşimde bulunma potansiyelini göstermektedir (Saif et al., 2016; Yan et al., 2013).

Fe_2O_3 NP'leri UV ışığında güçlü ışık absorpsiyonu göstermesinden dolayı çeşitli optik uygulamalarda kullanılabilmektedir (Mohammed et al., 2022). Fotokatalitik uygulamalarda, geniş bir elektromanyetik spektrumla UV ve görünür ışık aralığında yüksek fotokatalitik etkinlik göstererek, çevresel kirleticilerin giderilmesi için yapılan uygulamalarda katalizör olarak kullanılmaktadır (Pourmadadi et al., 2022).Ayrıca, farklı yüzey modifikasyonlarıyla optik özelliklerinin değişiklik göstermesi, hassas analizler ve sensör uygulamaları için önemlidir. Fe_2O_3 NP'leri farklı kimyasal bileşiklere karşı reaktif bir yapı sergilemekle beraber

asidik/bazik ortamlar ve yüksek sıcaklıklar da iyi bir stabilite göstermesi endüstriyel uygulamalarda tercih edilmesini sağlamaktadır. (Abolhasani Zadeh et al., 2022).

Demir NP'lerin üretiminde farklı biyolojik kaynaklar kullanılabilmektedir. Ancak demir NP'lerin mikrobiyal sentezi diğerler sentez yöntemleriyle kıyaslandığında daha verimli bir sentez yöntemi olduğu kanıtlanmıştır. Mikroorganizmalar (bakteri, mantar, alg), çeşitli ikincil metabolitler ve enzimler kullanarak demir iyonlarını demir NP'lere dönüştürebilir. Yeşil sentez kullanılarak sentezlenen NP'ler biyolojik sistemlere uyumlu, çevre dostu ve etkili çalışma mekanizmasına sunmaktadır. (Huber, 2005; Saif et al., 2016; Yan et al., 2013) Bu sistem ile sentezlenen NP'ler sağlık alanında kanser, mikrobiyal enfeksiyonlar, antioksidan terapiler gibi hastalık tedavilerinin yanı sıra Manyetik rezonans görüntüleme (MRI) için kontrast ajan olarak kullanılmıştır.(Nadeem et al., 2022).

Son dönemlerde, demir NP'lerin, kolay sentezlenmesi, uygulama kolaylığı ve manyetik özelliğiyle kolay geri alınabilmesi kullanımlarında birçok fayda sağlasa da agregasyon ve kolay oksidasyon gibi bazı dezavantajlara sahiptir. (Góral et al., 2023).

Fe_2O_3 Nanopartiküllerin Kullanım Alanları

Fe_2O_3 NP'leri, boya giderimi, ilaç taşıma, sensör uygulamaları fotokatalitik uygulamalar, tarımsal uygulamalar, endüstri ve çevresel uygulamalarda manyetik, optik ve kimyasal özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Fe_2O_3 NP'leri, atık sulardan boyar maddelerin giderilmesinde adsorbent olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Maiti ve diğerlerinin (Maiti et al., 2017) yapmış olduğu çalışmada, α- Fe_2O_3 NP'lerin azo boya olan Kongo Kırmızısının parçalanmasında yüksek adsorpsiyona sahip olduğu gösterilmiştir (Maiti et al., 2017). NP'nin yüzey morfolojisi, pH seviyesi ve başlangıç konsantrasyonu değişkenleri boyar maddelerin gideriminde etkili parametrelerdir manyetik özellikleriyle Fe_2O_3 bazlı nanokompozitlerin kullanımı, geri dönüşüm ve yeniden kullanım potansiyelini arttırarak daha sürdürülebilir değerlendirilmektedir (J. Li et al., 2019).

Benzersiz yüzey özellikleri sayesinde, NP'ler, ilaç taşıma sistemlerine terapötik ajanlar yüklemek için umut vericidir. Np'lerin biyolojik sistemlerle etkileşimi, aynı anda hedefe yönelik ilaç geliştirme, izleme ve tedavi imkânı sunmaktadır. Hematit yapıdaki Fe_2O_3 NP'ler manyetik özellikleri kullanılarak hedeflenen bölgeye yönlendirilebilirler (Tian et al., 2017), NP yüzeyinin PEG, folik asit, aptamerler veya antikor gibi ajanlarla kaplanması, hedeflenen tümör hücrelerine spesifik bağlanmasını sağlamakta ve bağışıklık sistemi tarafından tehdit olarak görünmesini engellemektedir bu sayede immun sistem tarafından parçalanmayan NP'ler

dolaşım sürelerini uzatarak etkisini artırmaktadır. In vitro ve in vivo çalışmalarda, Fe_2O_3 NP'lerine yüklenen ilaçların meme kanseri hücreleri üzerinde sitotoksik etki gösterdiği bildirilmiştir aynı zamanda yapısında (Al-Askar et al., 2023) ki demir düşük toksisite ve biyouyumluluk sahip olduğundan dolayı organizmada Fe^{+3} iyonlarına dönüşerek doğal demir metabolizmasına entegre olmaktadır.(Pourmadadi et al., 2022).

Çevresel kirleticilerin ve toksinlerin hızlı tespit edilmesi için kullanılan kimyasal sensörlerin geliştirilmesinde Fe_2O_3 NP'leri, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, yakıt hücrelerinde veya gaz sensörlerinde Fe_2O_3 tabanlı sensörlerin kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Farklı gazların ve kirleticilerin belirlenmesinde tersiyer Ferit NP'leri (γ- Fe_2O_3), yüksek duyarlılık göstermektedir (Maiti et al., 2017). Yapısındaki manyetik özellik, sensörlerin işlemleri sırasında hızlı tespit sağlamakla beraber stabilite de sağlamaktadır.

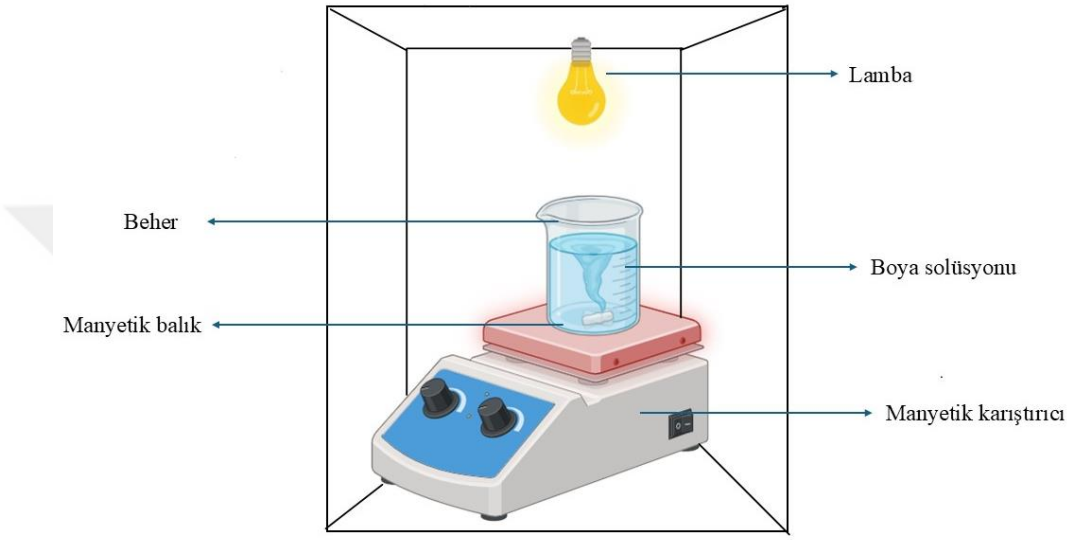
Fe_2O_3 NP'lerinin hematit (α- Fe_2O_3) formunda oluşturulan sentezi, ultraviyole (UV) veya görünür ışık altında fotokatalitik aktivite gösterebilmektedir. Reaksiyon ortamında Fe_2O_3 NP'leri tarafından üretilen reaktif oksijen türleri (ROS) boyar maddeler ve diğer organik kirleticilerin yapılsak bozulmalarını başlatmaktadır. Ayrıca fotokatalitik etkinliğe sahip diğer metal NP'ler ile oluşturulan kompozitler örneğin, Fe_2O_3/Cu_2O nanokompozitleri, organik boyaların fotokatalitik parçalanmasında daha yüksek performans sergilemiştir (Abhilash et al., 2019). Fotokatalitik etkinliğe sahip NP'lerin kullanıldığı bu sistemler hava ve su kirliliği ile mücadelede sürdürülebilir ve enerji etkin çözümler sunmaktadır (Zhu, 2024).

Demir NP'ler, toprağın kimyasal yapısını geliştirerek besin maddelerinin bitkiler tarafından kolay alınmasını sağlamak, topraktaki besin elementlerinin biyoyararlılığını artırmak, bitki büyümesini teşvik etmek ve toprak mikrobiyotasını düzenlemek amacıyla tarım sektöründe kullanılmaktadır. Demir eksikliğine bağlı kloroz gibi sorunların giderilmesinde demir NP'lerin kullanılması ürün verimliliğini artırmakla birlikte kimyasal gübre kullanımlarını azaltarak çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamaktadır (Farouq, 2022; Saif et al., 2016).

Fe_2O_3 Nanopartikülleri ile Fotokatalitik Boya Giderimi

Fotokatalizöler, ışık altında aktivite göstererek kimyasal reaksiyonları gerçekleştirirler ve hızlandırırlar çevresel kirleticilerin giderilmesinde, su ile hava kalitesini artırılmasında kullanılan malzemelerdir. Fotokataliz reaksiyonlarında TiO_2 benzeri yarı iletken NP'ler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Fotokatalizör gelen ışık enerjisini kullanarak kararsızlıklarının sağladığı yüksek reaktiviteye sahip serbest radikalleri (örneğin, hidroksil radikalleri) oluşturur. Eşleşmemiş elektronlara sahip olan serbest radikaller ise, boyar maddelerin aromatik halkalarındaki çift bağlardan ve diğer organik kirleticilerdeki bağlardan

elektron transferi yaparak parçalanmasına neden olur (Armaković et al., 2023; Islam et al., 2023). Nanomalzemelerin sahip olduğu geniş yüzey alanı ve reaktivite fotokataliz sistemlerinde, geleneksel fotokataliz sistemlerine kıyasla daha etkili sonuçlar elde edildiğini göstermiştir. Örneğin, fotokataliz de algılama özellikleri, daha düşük enerji ihtiyaçları ve ışık altında daha etkili sonuçlar verdiğinden dolayı çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO_2) boyar maddelerin parçalanmasında kullanılmaktadır (Al-Askar et al., 2023; Kumari et al., 2023).



Şekil 10. Fotokataliz deney düzeneği

İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesi, fotokatalitik mekanizmalarda belirli miktar ve oranda suya eklenen H_2O_2'nin Fe^{2+} iyonlarının katalitik etkisiyle parçalanması sonucu oluşturduğu serbest radikaller ile reaksiyonun etkinliğini artırma esasına daynmaktadır ve boyar maddelerin gideriminde etkili bir yöntemdir. Fenton reaksiyonu, Fe^{2+} iyonunun suda çözünmüşmesinden dolayı homojen bir reaksiyon ortamı oluşturur. Homojen Fenton reaksiyonu evsel ve endüstriyel atık sulardaki çeşitli organik kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir. Bu proses azo boyalar, antibiyotikler, pestisitler, nonsteroid antienflamatuvar ilaçlar ve daha fazlasını parçalamada kullanılabilir (Kastanek et al., 2023).

Demir oksit (Fe_2O_3) NP'leri, Fenton prosesinde katalizör olarak çalışır ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile reaksiyona girerek güçlü bir oksidan olan hidroksil radikallerinin (·OH) oluşumunu sağlar. Hidroksil radikalleri, boyar madde moleküllerinin yapısal bozunmasını hızlandırarak etkili bir giderimin gerçekleşmesine yardımcı olur. Ayrıca, Fe_2O_3 NP'lerinin yüzeyinde Fe^{2+}/Fe^{3+} redoks döngüsünün (Denklem 1) devam etmesi, radikal üretiminin sürekli ve sürdürülebilir olmasını sürecin verimliliğinin artmasını sağlar (Alayli et al., 2021).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\cdot}OH + {}^{\cdot}OOH \quad (1)$$

Destek malzemesi üzerinde oluşan Fe(III)/Fe(II) kompleksi H_2O_2 ile reaksiyona girebilir ve böylece demir iyonlarının Fenton katalitik döngüsüne (Denklem 2-5) katılmasına olanak tanır (Alayli Gungor et al., 2016).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe - OOH^{2+} + H^+ \quad (2)$$

$$Fe - OOH^{2+} \rightarrow HO_2^* + Fe^{+2} \quad (3)$$

$$HO_2^* + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O^- \quad (4)$$

$$HO_2^* + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + OH \quad (5)$$

Boyar maddelerin fotokatalitik olarak parçalanması süreci birkaç aşamadan oluşur. İlk olarak, fotokatalizör ışık enerjisi ile uyarıldığında yük taşıyıcıları (elektronlar ve boşluklar) üretilir. Bu yük taşıyıcıları, su moleküllerini ve çözeltide bulunan organik maddeleri parçalamak için kullanılabilir; bu da reaktif türlerin (serbest radikaller) oluşmasına yol açar. İkinci aşamada, bu radikaller, boyar maddelerin kimyasal bağlarını kırarak onları daha az toksik ve daha kolay parçalanabilir maddelere dönüştürür (Baycan, 2021; Farouq, 2022). Kirletici bileşiklerin bu şekilde ayrışması, özellikle pestisitler, farmasötik kalıntılar ve azo boyaları gibi zor bozunur bileşiklerin su ortamlarından etkin biçimde uzaklaştırılmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, fotokatalitik süreçlerin etkinliği, pH, ışık yoğunluğu ve fotokatalizör konsantrasyonu gibi çevresel faktörlerden de etkilenmektedir (Islam et al., 2023).

Ancak fotokataliz sırasında yalnızca hedef kirleticiler değil, aynı zamanda bu maddelerin bozunması sonucu ortaya çıkan yan ürünler de dikkatle değerlendirilmelidir. Genellikle fotokatalitik parçalanma ürünleri daha az tehlikeli olmakla birlikte, bazı koşullarda kısmi bozunma sonucu oluşan ara bileşikler de çevresel açıdan risk taşıyabilir. Bu bağlamda, fotokataliz süreçlerinde oluşan karbondioksit (CO_2) veya diğer uçucu organik bileşiklerin miktarı ve etkileri, sera gazı salınımı ve atmosferik denge açısından dikkate alınmalıdır (Mahilary & Dey, 2023). Süreçlerin bu yönüyle izlenmesi ve optimizasyonu, fotokatalitik arıtımın hem verimli hem de sürdürülebilir olmasını sağlamaktadır.

Nanoteknolojik malzemeler arasında fotokatalitik özellik gösteren metal oksit NP'leri, çevresel kirleticilerin özellikle de sentetik boyar maddelerin gideriminde önemli bir yer tutmaktadır. Titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve demir oksit (Fe_2O_3) gibi

fotokatalitik nanomalzemelerin boyar madde bozunumundaki etkinliğini ortaya koyan çalışmalar, metal oksitlerin, yüksek yüzey alanları, kimyasal kararlılıkları ve ışık altında serbest radikal üretme kapasiteleri sayesinde, organik kirleticilerin mineralizasyonunda etkili çözümler sunduğunu göstermektedir.

Yaygın kullanılan Methylene Blue ve Rhodamine B boyaları TiO_2 ve ZnO'nun ultraviyole (UV) ışığı altında aktivitesi yetenekleriyle nanofilm çalışmalarında kullanılmış ve boyaların giderimi fotokatalitik yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Farouq, 2022; Khezrianjoo et al., 2019). TiO_2'nin UV ışık altında gösterdiği yüksek fotokatalitik aktivite, hidroksil ve süperoksit radikallerinin üretimini artırarak boyar maddelerin moleküler yapılarını bozmakta ve bu kirleticileri daha az zararlı ya da inert bileşiklere dönüştürülmesini gerçekleştirmiştir. Fotokatalizör olarak reaksiyonda bulunan TiO_2 yüzey alanının genişliği ve reaktivitesi sayesinde bu süreçte yüksek performans göstermesi, onun su arıtma sistemlerinde kullanılabileceği ve organik kirliliği kalıcı ortadan kaldırabildiğini ortaya koymuştur (Mahilary & Dey, 2023). Ancak, boyar madde konsantrasyonundaki artışın TiO_2'nin ayrıştırma verimliliğini olumsuz etkilemektedir. Farouq (2022) tarfından yapılan çalışmada; başlangıç konsantrasyonun 5 mg/L'den 15 mg/L'ye çıktığında parçalanma oranında belirgin bir düşüş meydana gelmiştir ve bu durum, fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen radikal reaksiyonlarının doygunluğa ulaşmasıyla ilişkilendirilmektedir.

ZnO NP'leri yüzey alan genişliği, bant aralığı ve kimyasal reaktivitesi sayesinde fotokatalitik potansiyeline sahiptir. ZnO NP'leri, Methylene Blue vb. aromatik boyar maddelerin sadece adsorpsiyon değil ayrıca fotokatalitik yolla parçalanmasında etkili olmasıyla öne çıkan bir malzemedir (Ayub et al., 2025; M. Khan et al., 2021). ZnO, ışık enerjisini emerek elektron-delik çiftleri oluşturur ve bu çiftler hidroksil radikallerinin oluşumunu tetikleyerek, organik kirleticilerin bozunmasına neden olur. TiO_2 gibi gösterdiği etkili performans, ZnO'nun da çevresel su arıtımı uygulamalarında kullanım potansiyelini güçlendirmektedir (Al-Askar et al., 2023).

Hematit yapıdaki demir oksit tabanlı Fe_2O_3 NP'leri sürdürülebilir ve düşük maliyetli sentez yöntemleri nedeniyle çevresel uygulamalarda kimyasal yöntemlere alternatif görülmektedir Maiti ve arkadaşları (2017) α-Fe_2O_3 nanorodları ile Congo Red boyasının yüksek oranda giderimini gerçekleştirmiştir. Çalışma Fe_2O_3'ün geniş yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesinin, boyar maddenin yüzeye tutunmasını kolaylaştırması, gerçekleşen oksidatif süreçlerle parçalanmayı artırmıştır. Fe_2O_3'ün güneş ışığı altında da aktive göstermesi, enerji tasarruflu çevresel arıtım sistemleri için avantaj sağlamaktadır.

Tartrazin (E102) geniş uygulama alanlarına sahip suda çözünürlüğü yüksek, yapısında polar bir sülfonik grup içeren sarı renkli bir asit azo boyasıdır. Gıdalarda sakız, şeker, meyve suları, reçeller ve gazozlarda kullanılmasının yanı sıra ilaç ve kozmetik endüstrilerinde renklendirme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boya kullanıldığı malzemelerde estetik cazibediliciği artırsa da gastrointestinal mikroflo tarafından metabolize edildikten sonra aromatik amin sülfanilik asidine dönüşümü nedeniyle mutajen ve kanserojen özellik göstermektedir (Moutinho et al., 2007). Olumsuz sağlık etkileriyle sıklıkla alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinen bu boyanın atık sudan etkili bir şekilde giderilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir (Ardila-Leal et al., 2021).

Ponceau 4R (E124), diğer isimleri koçineal kırmızı A, veya asidik kırmızı 18 olan kırmızı renkli bir azo boyadır. Gıda, tekstil, ilaç ve kozmetik ürünlerinde kırmızı rengin elde edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya içeriğinin çocuklarda hiperaktivite bozukluklarını tetikleyebileceği, bebeklerde beyin gelişimini etkileyebileceği, astıma, alerjik reaksiyonlara, ürtiker hastalığına ve hayvanlarda tümör oluşumuna neden olabileceği düşünülmektedir (Quiñones-Murillo et al., 2019). Toksik etkilerinden dolayı gelişmiş bazı ülkelerde (Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Norveç ve Finlandiya) kullanımının yasaklanmış olmasına rağmen, birçok ülkede hala kullanımı devam etmektedir. Endüstriyel kullanım alanının geniş olması nedeniyle atık su kirleticilerin arasında yer almakta ve yüksek su çözünürlüğüyle sucul yaşam ortamlarında tehdit oluşturmaktadır oluşturduğu tehditlerin ortadan kaldırılması için etkili giderim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Congo Red (CR), suda çözünürlüğü yüksek olan anyonik bir azo boyadır. Gıda, tekstil, ilaç, deri ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya içeriğinin mutajen ve kanserojen özellikleriyle göz, cilt, solunum, üreme sistemi hastalıkları ve mesane kanseri gibi insan sağlığına olumsuz etkileri birçok ülkede yasaklanmasına neden olmuştur. Ayrıca Bitkilerde klorofil seviyesini düşürerek kök gelişimini yavaşlatmaktadır. Yapılan hayvan çalışmaların da ise düşük doz seviyelerinde bile ciddi toksik etki gösterdiğini ortaya konmuştur. Yaygın kullanılan ve sucul yaşam ortamlarında çözülürlüğünün yüksek olması atık sularda CR'nin birikine neden olmakta, ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi engellemekte ve ekosistem dengelerini bozmaktadır. CR'nin bu ortamlardan giderim ihtiyacı doğrultusunda fotokataliz, adsorpsiyon, biyolojik arıtım ve kimyasal indirgeme gibi yöntemler geliştirilmiştir (Siddiqui et al., 2023).

Fotokataliz prosesi, organik kirleticilerin su içinde parçalanmasını ışık enerjisini kullanan bir katalizör aracılığı ile gerçekleştir. Ponceau 4R Tartrazin ve Congo red boyalarının

fotokatalitik parçalanmasında ışık enerjisini kullanan demir oksit (Fe_2O_3) NP'leri reaksiyon da katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası manyetik özelliği sayesinde ayrımının kolay olması, geri toplanma ve yeniden kullanım imkânıyla Fe_2O_3 NP'leri bu uygulama alanlarında vaat kar olduğunu göstermektedir (Pourmadadi et al., 2022).Ayrıca elektrokimyasal Sentez yöntem ile sentezlenen Fe_2O_3 nanokompozitleri, Tartrazin ve Ponceau 4R boyalarını görünür ışık maruziyetinde yüksek giderim gerçekleştirmiştir (Fouda et al., 2023). Yeşil yönteminde bitki özleri ya da enzimlerin kullanımı ile sentezlen NP'ler çevre dostudur ve düşük maliyetli üretimleriyle potansiyeli yüksek fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Fe_2O_3 ile oluşturulan kompozitler saf NP'lerden, yük dağılım ve aktarım mekanizmalarını iyileştirme yetenekleri ile fotokatalitik aktiviteyi artırdığı gösterilmiştir (Pourmadadi et al., 2022).

Fotokataliz reaksiyonlarında çevre dostu malzemelerin kullanılması, fotokatalitik yöntemlerin tercih edilmesine neden olmaktadır. Geleneksel kimyasal yöntemlerinin kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda oluşan toksik yan ürünlerin aksine, fotokataliz sürecinde ortaya çıkan yan ürünlerin bazıları su (H_2O), karbondioksit (CO_2) ve iyonize inorganik maddelerdir bu yan ürünler sonrasında ikincil kirletici oluşumu minimum seviyede tutulmaktadır ve ekosistem üzerinde zararlı birikim riski ortadan kaldırılmaktadır. Fotokataliz reaksiyonun ışık kaynağının güneş ışığı gibi doğal ve yenilenebilir enerji kaynakları ile uyumlu çalışabilmesi enerji kullanımı açısından verimli olmasının yanında karbon ayak izinin azaltılması açısından da avantaj sunmaktadır (Sümbül et al., 2024).

Gelişen teknolojiyle yeni yaklaşımların ortaya çıkması, fotokatalitik yöntemlerin gelecekteki kullanım potansiyelini artırmaktadır. Nanomalzeme mühendislik çalışmalarının bir getirisi olan yeni nesil fotokatalizörler, daha yüksek ışık absorpsiyonu, düşük enerji gerektirmesiyle maliyeti düşürerek görünür ışık altında çalışan sistemlere verimlilik sunmaktadır. Ayrıca, terpolimer bazlı fotokatalizörler gibi yeni hibrit yapılar, fotokatalitik performansı daha geniş spektrumlara yaymak için araştırılmaktadır (Nazim et al., 2021).

MATERYAL VE YÖNTEM

Malzemeler ve Kimyasalların Özellikleri

Tablo 1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Üretici Firmaları

Cihaz	Marka
Buzdolabı (+4/-20°C)	Vestel
Çalkalamalı İnkübatör	Zhicheng
Dondurucu (-86°C)	Glacier Ultralow Freezer
Etüv	Redline by-Bınder
Hassas Terazi	Ohaus Pioneer
İnkübatör	Thermo Scientific Heratherm
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph
Mikropipet Takımı	Thermo Scientific ve Eppendorf
OtoklavpH metre	Hmc Hiramaya
pH metre	Mettler Toledo FiveEasy Plus
Saf Su Cihazı	Mp Minipure
Santrifüj	Hettich Zentrifugen Mikro 220R
Spektrofotometre	Beckman Coulter DU 730
Steril Kabin	Telstar Bio-II-A
Su Banyosu	Memmert
UV veya görünür ışık kaynağı (LED/UV lamba)	Key light
Quartz kuvetler	Hellma
Mikroplaka okuyucusu	Thermo Scientific Multiskan GO

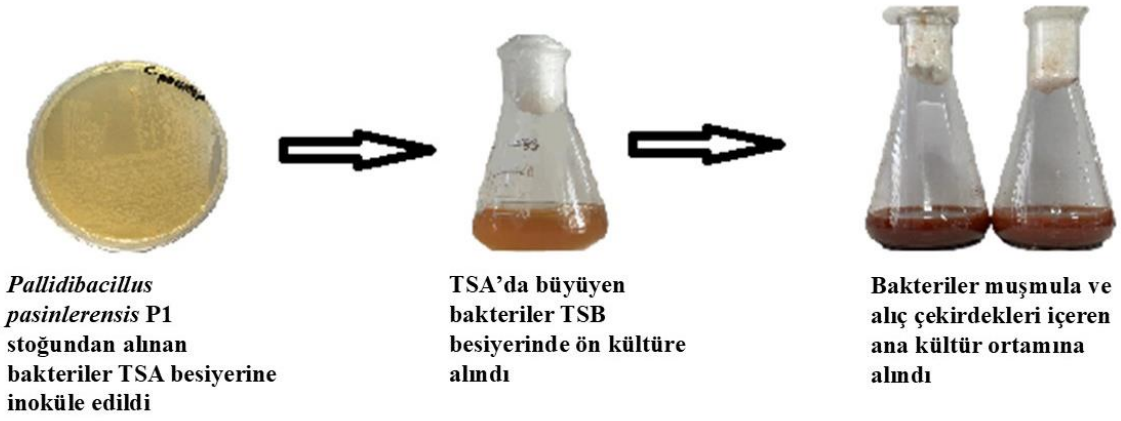
Tablo 2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Üretici Firmaları

Kimyasal	**Marka**
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Riedel-de Haën
HCl	Sigma
Sodyum asetat	Sigma
TSA Tryptone Soya Agar	Oxoid
TSBTryptone Soya Broth	Oxoid
BHB BH (Brain Hearth) Broth	Thermo Scientific Heratherm
Etanol	İso-Lab Chemicals
Congo red	Sigma
Ponceau 4R	Sigma
Tartrazin	Sigma
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Demir (III) klorür heksahidrat)	Sigma
H_2O_2	Sigma
ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit))	Sigma

Mikroorganizmanın İzolasyonu ve Kültürü

Bu çalışmada kullanılan *P. pasinlerensis* P1 suşu, ilk olarak Türkiye'nin Erzurum Pasinler ilçe kaplıcalarından izole edilmiş ve Baltacı ve ark. (2020) tarafından literatüre yeni bir tür olarak kazandırılmıştır. Suşa ait 16S rRNA gen dizisi, MG768952 ve genom dizisi, GCA_009996845.1 erişim numarası ile NCBI GenBank veri tabanında kayıtlıdır. Bakteri ilk olarak *Bacillus pasinlerensis* olarak tanımlanmıştır fakat daha sonra yapılan filogenetik ve

taksonomik analizler sonucunda *P. pasinlerensis* olarak yeniden sınıflandırılmıştır. İzole edilen Suş, %20 (v/v) gliserol içeren stok solüsyonda –80 C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 11. Ana kültür ortamlarının hazırlanması

Bakteri Kültürünün Hazırlanması

Deneysel uygulamalar öncesinde bakteriler, Tryptic Soy Agar (TSA) besiyerine çizilerek 55°C'de aerobik koşullarda 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda elde edilen koloniler, Tryptic Soy Broth (TSB, pH 7,0) ortamına inoküle edilerek ön kültür hazırlanmıştır.

Ana kültür ortamı olarak ise sentetik besiyerleri yerine, alıç (*C. orientalis*) ve muşmula (*M. germanica*) çekirdekleri öğütülüp doğrudan ana kültür ortamına karbon ve azot kaynağı olarak, BHB (Brain Hearth Broth) besiyeri ile ana kültür ortamına konulmuştur. Bu özütler, özellikle lakkaz enzimi üretim potansiyelini değerlendirmek amacıyla tercih edilmiştir. Kültür hazırlığına ilişkin detaylı yöntemler ilgili metodoloji bölümünde sunulmuştur.

Alıç ve Muşmula Çekirdeklerinin Elde Edilme Protokolü

Bu çalışmada kullanılan alıç (*C. orientalis*) ve muşmula (*M. germanica*) meyveleri Türkiye'nin Erzurum ilindeki yerel pazarlardan temin edilmiştir. Alıç ve muşmula çekirdekleri, selüloz, lignin ve hemiselüloz içermektedir. Lignini çıkarmak için, alıç ve muşmula meyvesinin içerisinde bulunan çekirdekler çıkarılmıştır. Daha sonra çekirdekler birkaç kez damıtılmış su ile yıkanmış ve 105°C'de kurutulmuştur. Kurutulan çekirdekler laboratuvar tipi blender ile öğütülmüş, boyutları ayrı ayrı 0,25 mm olacak şekilde eleme işlemi yapılmıştır. Elenen alıç ve muşmula çekirdeklerinden hemiselüloz tabakasını çıkarmak için, 10 g alıç ve muşmula çekirdeği tozu 100 mL damıtılmış su içerisine eklenmiş. %2 NaOH muamelesinden sonra karışım 100°C'de 4 saat boyunca inkübe edilmiştir. Numune, 6000 rpm'de 10 dakika

santrifüjlenmiştir. Çökeltiler damıtılmış su ile tekrar yıkanmış ve 60°C'de kurutulmuştur. Kurutulan örnekler, kullanılıncaya kadar +4°C'de saklanmıştır (Sun et al., 2021)

Lakkaz Üretimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi

Bacillus bakteri türleri, lignin, polifenoller, azo boyalar, pestisit kalıntıları gibi pek çok aromatik ve fenolik organik bileşikleri parçalayabilen lakkaz enzimlerini üretebilme yetenekleri ile bilinen bir mikroorganizma grubudur. (Iqbal et al., 2021)

Bu çalışmada, *Bacillus* cinsi olan *P. pasinlerensis* P1 lakkaz üretimi için kullanıldı ve optimum lakkaz üretimini sağlayan kültür koşulların belirlenmesi amacıyla Abdelrahman ve ark. (2020), tarafından farklı parametreleri optimize etmek için tek seferde bir faktör yaklaşımı ile inkübasyon süresi(h), atık miktarı(g/L), pH, Çalkalama hızı(rpm) ve sıcaklık(^{o}C) parametrelerinin optimizasyonu yapılmıştır

Lakkaz enziminin optimum inkübasyon süresinin belirlenmesi

Lakkaz enziminin optimum inkübasyon süresinin belirlenmesi amacıyla, TSA besiyerinde büyüyen bakteriler TSB besiyerinde ön kültürüne alınmıştır. OD600+ büyüme gösteren bakteriler 1/OD değeri kullanılarak belirlenen mL miktarı alınarak 100 mL hacimde, 1g alıç/muşmula çekirdeği tozu ve BHB (Brain Hearth Broth) ile hazırlanan ana kültür ortamına inoküle edilerek 55°C'de inkübasyona bırakılmıştır ve 24, 48, 72, 96 ve 120 saat sürelerinde ortamdan alınan süpernatant kullanılarak enzim aktivite tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en yüksek aktivite süresi kaydedilerek bir sonraki basamakta uygulanmıştır.

Lakkaz enziminin optimum atık miktarının belirlenmesi

Lakkaz enziminin optimum üretildiği ortamdaki atık miktarını belirlemek amacıyla TSA besiyerinde büyütülen bakteriler TSB besiyerinde ön kültürüne alınmıştır. Ön kültürde OD600+ büyüme gösteren bakteriler 1/OD değeri kullanılarak belirlenen mL miktarı alınarak 1-7 g arasında100 mL hacimde BHB içeren ana kültür ortamına inoküle edilmiş ve belirlenen en yüksek aktiviteye sahip inkübasyon süresi boyunca 55°C'de inkübasyona bırakılmıştır. Farklı miktarda atık içeren ortamlardan alınan süpernatantlar kullanılarak enzim aktivite tayini gerçekleştirilmiş en iyi aktivite gösteren atık miktarı kaydedilmiştir.

Lakkaz enziminin optimum pH değerinin belirlenmesi

Lakkaz enziminin optimum üretildiği ortam pH'ının belirlenmesi amacıyla TSA besiyerinde büyütülen bakteriler TSB besiyerinde ön kültürüne alınmıştır. Ön kültürde OD600+ büyüme gösteren bakteriler 1/OD değeri kullanılarak belirlenen mL miktarında 100 mL

hacimdeki BHB ve optimum atık miktarının eklendiği 5-12 pH değerindeki arasında hazırlanmış ana kültür ortamlarına inoküle edilmiş en yüksek aktivitenin gerçekleştiği inkübasyon süresi boyunca ile 55°C'de inkübasyona bırakılmıştır. Ortamlardan alınan süpernatantlar kullanılarak enzim aktivite tayini gerçekleştirilmiş en iyi aktivite gösteren pH değeri kaydedilmiş sonraki basamakta uygulanmıştır.

Lakkaz enziminin optimum çalkalama hızının belirlenmesi

Lakkaz enziminin optimum üretildiği ortamın çalkalama hızının belirlenmesi amacıyla TSA besiyerinde büyütülen bakteriler TSB besiyerinde ön kültürüne alınmıştır. Ön kültürde OD600+ büyüme gösteren bakteriler 1/OD değeri kullanılarak belirlenen mL miktarında 100 mL hacimde en iyi aktivitenin elde edildiği atık miktarının eklendiği ve en iyi aktivitenin gerçekleştiği pH'a ayarlandığı BHB içeren ana kültür ortamlarına inoküle edilmiştir. 130, 140, 150 ve 160 rpm'ye ayarlanmış çalkalamalı inkübatörlerde en yüksek aktivitenin gerçekleştiği inkübasyon süresi boyunca ile 55°C'de inkübasyona bırakılmıştır. Ortamlardan alınan süpernatantlar kullanılarak enzim aktivite tayini gerçekleştirilmiş en iyi aktivite gösteren çalkalama hızı kaydedilmiş sonraki basamakta uygulanmıştır.

Lakkaz enziminin optimum sıcaklığın belirlenmesi

Lakkaz enziminin optimum üretildiği ortamın sıcaklığın belirlenmesi amacıyla TSA besiyerinde büyütülen bakteriler TSB besiyerinde ön kültürüne alınmıştır. Ön kültürde OD600+ büyüme gösteren bakteriler 1/OD değeri kullanılarak belirlenen mL miktarında 100 mL hacimde en iyi aktivitenin elde edildiği atık miktarı ve pH değerine sahip BHB içeren ana kültür ortamlarına inoküle edilmiştir.40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 ve 75°C'ye ayarlanmış çalkalamalı inkübatörlerde en yüksek aktivitenin gerçekleştiği çalkalama hızı ve inkübasyon süresi boyunca 55°C'de inkübasyona bırakılmıştır. Ortamlardan alınan süpernatantlar kullanılarak enzim aktivite tayini gerçekleştirilmiş en iyi aktivite gösteren sıcaklık ile optimum şartlar belirlenmiştir.

Lakkaz Aktivite Tayini

Lakkaz aktivite tayini 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) ABTS substratı kullanılarak belirlendi. Tayin için 100µL enzim, 300 µL ABTS (1mM) (substrat) ve 600µL pH 5, 1mM sodyum-asetat tamponu alınarak 55^{o}C'de 15 dk inkübe edildi sonra 420 nm dalga boyunda spektrofotometrede kuvars küvet kullanılarak ölçüm yapıldı (Heinfling et al., 1998).

Enzim ünitesi (U), 1 dakikada 1 μmol ABTS'nin oksidasyonu için gerekli olan enzim miktarı olarak tanımlandı. Bu enzim aktivitesi U/mL (μmol dk^{-1} ml^{-1}) olarak ifade edildi. Lakkaz aktivitesi Denklem 6 kullanılarak hesaplandı (Trubitsina et al., 2015).

$$(U/mL) = [\Delta Abs_{420} \cdot V_T \cdot 10^3] / [\varepsilon \cdot d \cdot V_E \cdot t] \cdot Seyreltme\ Faktörü \quad (6)$$

Burada; ΔAbs Absorbansdaki artışı, V_T Toplam hacmi (mL), ε_s ABTS substratının molar ekstinksiyon katsayısını (36000 $M^{-1}cm^{-1}$), V_E Enzim hacmini (mL), d Küvetin ışık yolu uzunluğunu (cm) ve t ise süreyi temsil etmektedir.

Fe_2O_3 Nanopartiküllerin Lakkaz Homojenatından Sentez Prosedürü

Fe_2O_3 NP'lerin sentezi için 0,1 M $FeCl_3$ stok çözeltileri 50 ml distile su içerisinde karıştırılarak hazırlandı. Daha sonra çözeltiye muşmula ve alıç çekirdeği atığı ortamında büyütülen bakteri ekstraselüler ortamı eklenerek 4 saat bakteri optimal koşullarında karıştırıldı. Daha sonra, çözeltiye, reaksiyon ortamının pH 8 olana kadar sürekli karıştırılarak 0,5 M 25 ml NaOH çözeltisi ilave edildi. Ardından ortama 0,1 M sitrik asit ve 0,1 M üre eklendi ve daha sonra teflon astarlı, sızdırmaz paslanmaz çelik otoklavlara aktarıldı ve 180-200 ^oC'de 8 saat bekletildi. Daha sonra doğal olarak oda sıcaklığına soğumaya bırakıldılar. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen katı Fe_2O_3 NP'leri etanol ile yıkandı, filtrelendi ve ardından 60°C'deki laboratuvar fırınında vakum altında kurutuldu (Demet Gultekin et al., 2017).

Fe_2O_3 Nanopartiküllerin SEM, XRD, FT-IR Karakterizasyonu

Yeşil sentez yöntemiyle elde edilen Fe_2O_3 NP'lerin, kristal yapısı X-ışını Kırınımı (XRD), parçacık boyutu ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey kimyası Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR) karakterizasyon analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden (DAYTAM) hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir.

XRD analizi

XRD analizi sentezlenen NP'lerin faz tanımını, kristal yapı ve boyutunu, yapısal özelliklerini amacıyla yapılmaktadır (Sapsford et al., 2011). Toz NP'lerin X-ışını difraksiyon cihazı ile 2θ açısında difraksiyon verileri toplanıştır. Analiz PANalytical marka Empyrean model cihazdan yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

SEM analizi

SEM analizi NP'lerin yüzey, şekil ve boyut morfolojisinin büyütülmüş görseller ile analiz edilmesini sağlar (Ural, 2021). Sentezlenen toz Fe_2O_3 NP'leri yaklaşık 3 Å/saniye ince bir tabaka altın (Au) ile kaplanmıştır. Bu ultra ince tabaka, parçacıkların moleküler seviyelerde net görüntülerinin elde edilmesine yardımcı olmaktadır. Örnekler Au kaplamasının ardından Zeiss Sigma 30 cihazı ile görüntüleri elde edilmiştir.

FT-IR analizi

FTIR spektroskopisinin temel prensibi atomların titreşimi ve dönüşüne dayanır ve fonksiyonel grupların varlığını ve etkileşimlerini göstermektedir (Pasieczna-Patkowska et al., 2025). Analiz Bruker VERTEX 80/80v model FT-IR cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Spektroskopisi

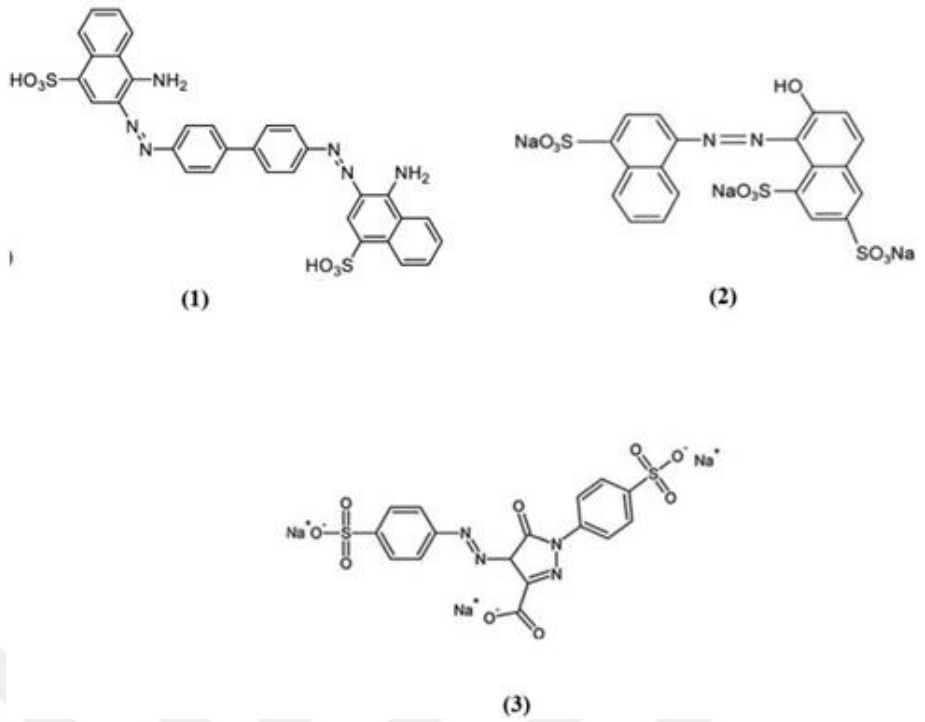
UV-Vis spektroskopisi, NP'lerin yapısal özellikleri, stabilitesi, konsantrasyonu, boyut dağılımı ve aglomerasyon durumu hakkında bilgi sağlayan önemli bir karakterizasyon tekniğidir (Sapsford et al., 2011). Bu çalışmada, Fe_2O_3 NP'lerin optik özelliklerinin belirlenmesi ve boyar madde giderim etkinliğinin değerlendirilmesi amacıyla UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır. Bu doğrultuda, 1 mg Fe_2O_3 nanoparçacığı 3 mL deiyonize su içerisinde disperse edilmiştir. NP'lerin homojen bir şekilde dağılması amacıyla hazırlanan süspansiyon 15 dakika süreyle sonikasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen solüsyon, kuvars küvete yerleştirildikten sonra 200–800 nm aralığında, 1 nm artışlarla, Beckman Coulter cihazı kullanılarak UV-Vis spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Böylece NP'lerin optik özellikleri detaylı şekilde karakterize edilmiştir ve fotokatalitik boyar madde giderimi çalışmaları kapsamında reaksiyon öncesi ve sonrası çözeltiden alınan numuneler de aynı koşullarda UV-Vis analizine tabi tutulmuştur.

Boya Çözeltisinin Hazırlanması

Congo red, Tartrazin, Ponceau 4R boyaları deiyonize suda çözdürülerek, 50 mg L^{-1} konsantrasyonda olmak üzere ayrı ayrı stok çözeltiler hazırlanmıştır.

Boya Çözeltisinin pH Ayarlanması

50 mg L^{-1} konsantrasyonda hazırlan Şekil 12'de yapıları gösterilen Congo red, Tartrazi ve Ponceau 4R boya çözeltilerinin pH değeri, seyreltilmiş HCl veya NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.



Şekil 12. Deneyde kullanılan boyaların yapıları (1) Congo red (2),Tartrazin (3), Ponceau 4R (Askarniya et al., 2022; M. I. Khan et al., 2015)

H_2O_2 Çözeltisinin Hazırlanması

Demir NP'leri içeren boya çözeltisinde Fenton reaksiyonunun gerçekleşebilmesi amacıyla hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Hidrojen peroksit, kullanılmadan önce saf su ile %30 oranında seyreltilerek uygulamaya uygun hale getirilmiştir.(Alayli et al., 2021).

Fotokatalitik Deney Koşullarının Belirlenmesi

Fe_2O_3 NP'leri ile Congo red, Tartrazin ve Ponceau 4R boyalarının fotokatalitik boya gideriminde optimum koşulların belirlenmesi amacı ile temas süresi, pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu, NP miktarı ve H_2O_2 miktarı deneyleri yapılmış ve tüm deney ölçümleri Thermo Scientific Multiskan GO mikroplaka okuyucusu ile Congo red (495nm), Tartrazin (427nm) ve Ponceau 4R (510 nm) ölçülmüştür. Elde edilen veriler ile boyar madde giderimi için optimum koşullar belirlenmiştir.

Fotokatalitik boya gideriminde nanopartikül temas süresinin belirlenmesi

Boyar maddeler için optimum temas süresinin belirlenmesi amacıyla, 0–240 dakika aralığında (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 210 ve 240 dakikada) belirli zaman aralıklarında reaksiyondan örnekler alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, 50 mg/L konsantrasyonundaki Congo Red, Tartrazin ve Ponceau 4R boyarmadde çözeltilerinden her birinden 25 mL alınarak, her birine 0,025 g Fe_2O_3 NP'leri ve H_2O_2 eklenmiştir. Belirtilen

sürelerde karışımdan 1 mL örnek alınarak santrifüjlenmiş ve süpernatant fazın absorbans değeri ölçülmüştür (Singh et al., 2023).

Fotokatalitik boya gideriminde pH etkisinin belirlenmesi

Boyar maddeler için optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla, pH aralığı 3–11 (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11) arasında olacak şekilde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Her bir deney için, 50 mg/L derişimindeki Congo Red, Tartrazin ve Ponceau 4R boyarmadde çözeltilerinden 25'er mL alınarak, her birine 0,025 g Fe_2O_3 NP'leri ve H_2O_2 eklenmiştir ilave edilmiştir. Deney süresince, belirtilen pH seviyelerinde karışımdan belirli zaman aralıklarıyla 1 mL örnek alınarak santrifüjlenmiş ve süpernatantın absorbans değeri ölçülmüştür (Singh et al., 2023).

Fotokatalitik boya gideriminde sıcaklık etkisinin belirlenmesi

Boyar maddeler için optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi amacıyla, (20°C- 60°C) aralığında belirli sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 ve 60°C) reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve reaksiyondan örnekler alınmıştır. 50 mg/L konsantrasyona sahip Congo Red, Tartrazin ve Ponceau 4R boyarmadde çözeltilerinden her biri için 25'er mL örnek alınarak, her birine 0,025 g Fe_2O_3 NP'leri ve H_2O_2 eklenmiş ve sıcaklık optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Deney süresince, belirlenen sıcaklıklarda karışımlardan 1 mL örnekler alınarak santrifüjlenmiş ve süpernatantı ölçülmüştür (Singh et al., 2023).

Boyar madde konsantrasyonunun belirlenmesi

Optimum boyar madde konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla, farklı konsantrasyonlardaki boyarmadde çözeltileri sabit miktarda Fe_2O_3 NP'leri ile test edilmiştir. Bu kapsamda, 10, 50, 100 ve 150 mg/L derişimlerinde hazırlanan 25 mL hacmindeki boyarmadde çözeltilerine her biri için 0,025 g Fe_2O_3 NP'leri ve H_2O_2 ilave edilerek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, her bir boyar madde için en uygun konsantrasyon değeri belirlenmiştir (Singh et al., 2023).

Fotokatalitik boya gideriminde nanopartikül miktarının belirlenmesi

Fe_2O_3 NP miktarının boyar madde giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, farklı konsantrasyonlarda NP içeren deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, her biri 25 mL hacminde hazırlanan ve sabit boyar madde konsantrasyonu içeren çözeltilere sırasıyla 0,025, 0,050, 0,075 ve 0,100 g/L olacak şekilde Fe_2O_3 NP'leri ve H_2O_2 eklenmiştir. Hazırlanan karışımlar, daha önce belirlenen optimum pH, temas süresi ve sıcaklık

konsantrasyonu koşullarında işleme tabi tutulmuştur. Deney sonunda, 6000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenen karışımlardan alınan süpernatant örneklerinin absorbans değerleri ölçülmüş ve elde edilen veriler doğrultusunda optimum Fe_2O_3 NP miktarı belirlenmiştir (Singh et al., 2023).

Fotokatalitik boya gideriminde H_2O_2 etkisinin belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda, boyar madde içeren çözeltilere ayrıca hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenerek reaksiyon düzeneği oluşturulmuştur. Optimum H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla, her biri 25 mL hacminde hazırlanan boyar madde çözeltilerine 0,025 g Fe_2O_3 NP'leri ilave edilmiştir. Ardından, çözeltilere sırasıyla 75, 150, 300, 600 ve 1200 µL H_2O_2 eklenerek deneyler yürütülmüştür. Belirlenen temas sürelerinin sonunda, karışımlar 6000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiş; elde edilen süpernatanttan örnek alınarak boyar madde miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, her bir boyar madde için optimum H_2O_2 konsantrasyonu belirlenmiştir (Alayli et al., 2021).

Boyar maddeleri için optimum koşullarda boya giderim miktarının hesaplaması

Boyar maddeler için optimum koşullar belirlendikten sonra, bu koşullarda deneysel sistem kurularak boyar madde giderim miktarı hesaplanmıştır. Giderim verimi, başlangıç ve reaksiyon sonrası konsantrasyon dikkate alınarak Denklem 7 ile hesaplanmıştır (Santhy & Selvapathy, 2006):

$$\%\, Verim = \frac{(C_o - C_c)}{C_o} \times 100 \tag{7}$$

Burada:

C_o = Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Reaksiyon sonunda çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Araştırma Bulguları

Muşmula ve Alıç Çekirdeklerinin Lakkaz Enzim Aktivitesi Üzerindeki Etkisi

Çalışmada kullanılan öğütülmüş muşmula (*M. germanica*) ve alıç (*C. orientalis*) çekirdekleri içerdiği doğal fenolik bileşikler sayesinde *P. pasinlerensis* P1 kültür ortamında lakkaz enzim üretimini desteklediği belirlenmiştir. Çekirdek içeriğinin enzim aktivitesi üzerindeki etkisi ilgili bölümde detaylı olarak verilmiştir.



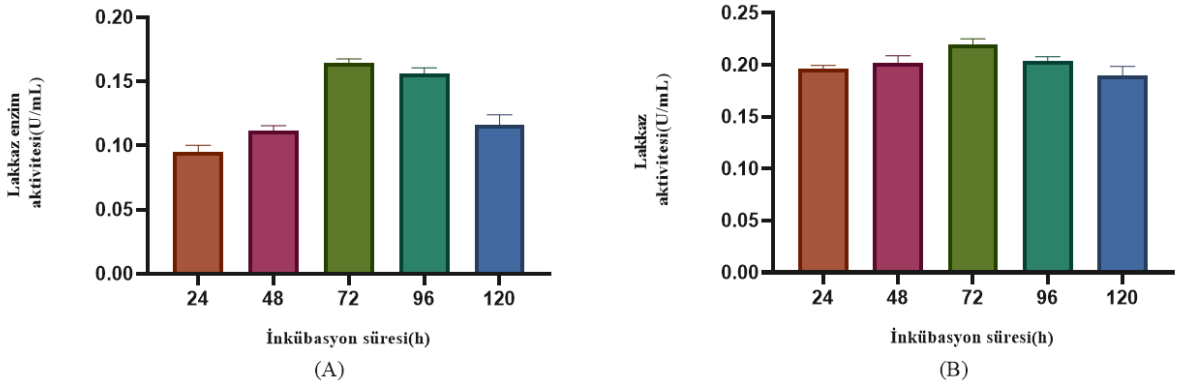
Şekil 13. Çekirdeklerin öğütülme işlemi

Lakkaz Enziminin Optimum Üretiminin Belirlenmesi

Lakkaz enzim üretimi için *P. pasinlerensis* P1 suşu farklı parametreler ile denenmiş ve optimum üretim koşulları belirlenmiştir.

Lakkaz enziminin optimum inkübasyon süresinin belirlenmesi

Alıç çekirdeği içeren kültür ortamında *P. pasinlerensis* P1 tarafından üretilen lakkaz enziminin aktivitesi, inkübasyon süresine bağlı olarak değerlendirilmiştir. (Şekil 14A) grafiğindeki verilere göre, ekstraselüler olarak sentezlenen enzimin aktivitesi zamanla anlamlı farklılık göstermiştir. 24 ve 48 saatlik inkübasyon sürelerinde aktivite düzeyleri sırasıyla 0,10 U/mL ve 0,12 U/mL düzeyinde elde edilmiş ve en yüksek enzim aktivitesi 72 saat olan inkübasyon süresinde (~0,17 U/mL) elde edilmiştir. 72. saatten sonra, 96 saatlik inkübasyon süresinde 72 saatlik inkübasyon süresine yakın bir aktivite elde edilmiştir fakat, 120. saatte aktivitenin belirgin şekilde azaldığı (~0,12 U/mL) tespit edilmiştir.



Şekil 14. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi inkübasyon süresi grafiği

Şekil 14 (A) ve (B)' de elde edilen veriler lakkaz enzim aktivitesi için 72 saatin optimum inkübasyon süresi olduğunu ve bu sürenin ötesinde enzimin stabilitesinde veya üretim verimliliğinde azalma yaşandığını göstermektedir. Enzim sentezinde metabolitlerin birikimi, pH değişimleri veya besin yetersizlikleri bu düşüşün olası nedenleri arasında yer alabilir.

Muşmula çekirdeği içeren kültür ortamında da *P. pasinlerensis* P1 tarafından üretilen lakkaz enziminin aktivitesi incelendiğinde, 24 saatlik inkübasyon süresinde yüksek bir aktivite düzeyi (~0,20 U/mL) elde edilmiştir. 48 ve 72 saatlik inkübasyon sürelerinde ise aktivite sırasıyla 0,21 U/mL ve 0,22 U/mL'ye ulaşmıştır. Muşmula çekirdeklerini içeren ortamda çekirdek içerinden kaynaklı olarak bakterinin lakkaz üretimini daha erken sürede maksimum seviyede gerçekleştirebildiğini ve üretimin 72 saate en yüksek seviyeye ulaştığını göstermektedir. 120. saatte ise lakkaz enzim aktivitesinde bir miktar düşüş (~0,18 U/mL) gözlenmiştir.

Bu durum, muşmula atığının karbon ve azot kaynakları bakımından daha zengin veya daha kolay kullanılabilir bileşenler içermesinden kaynaklanıyor olabilir. Aynı zamanda, kısa süreli fermantasyon süreçlerinde muşmula ortamının daha verimli olduğu söylenebilir.

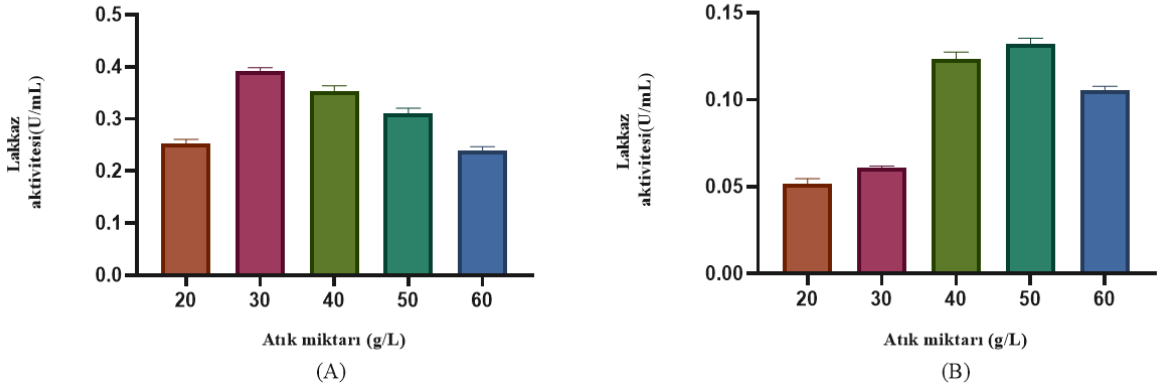
Tablo 3. Optimum İnkübasyon Süresinin Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Çekirdek	Atık miktarı (g/L)	pH	Çalkalama hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)
Alıç	10	7	150	55
Muşmula	10	7	150	55

Lakkaz enziminin optimum atık miktarının belirlenmesi

P. pasinlerensis P1 tarafından üretilen lakkaz enziminin aktivitesi üzerine, Şekil 15'de farklı tarımsal atık miktarlarının (alıç ve muşmula çekirdeği) etkisi değerlendirilmiştir. Elde

edilen veriler, atık miktarının enzim üretimi üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 15. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi atık miktarı grafiği

Alıç çekirdeği içeren kültür ortamında (Şekil 15A), 30 g/L atık miktarı ile maksimum enzim aktivitesi elde edilmiştir (~0,40 U/mL). Bu değerin, 20 g/L atık miktarına göre %60 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 40 g/L ve üzerindeki konsantrasyonlarda ise enzim aktivitesinde anlamlı bir azalma gözlemlenmiş, 60 g/L'de aktivite düzeyi başlangıç seviyelerine gerilemiştir. Bu durum, substrat konsantrasyonunun aşırı artmasının enzim üretiminde baskılayıcı etki yaratabileceğini göstermektedir. Olası nedenler arasında, ortamda meydana gelen metabolit birikimi, oksijen sınırlaması ve mikrobiyal stres faktörleri yer almaktadır.

Benzer şekilde, muşmula çekirdeği kullanılan ortamlarda (Şekil 15B) da atık miktarına bağlı olarak enzim aktivitesinde artış gözlemlenmiştir. Ancak bu artış, alıç ortamına kıyasla daha yavaş seyretmiş ve maksimum aktivite 40 g/L'de (~0,13 U/mL) elde edilmiştir. 50 ve 60 g/L düzeylerinde ise aktivite düşüş göstermiştir. Bu da muşmula atığının daha yüksek miktarda kullanılabildiğini, ancak belli bir sınırdan sonra burada da inhibisyon etkisinin ortaya çıktığını göstermektedir.

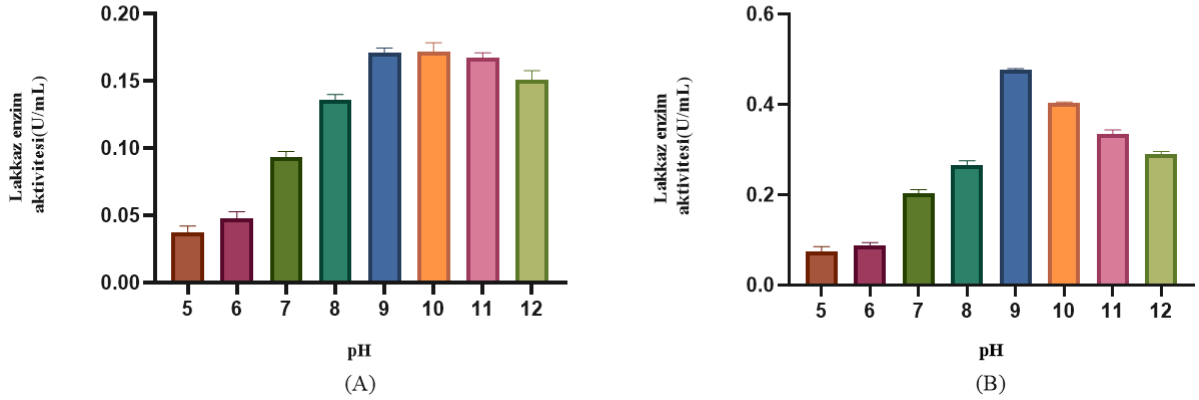
Elde edilen bu sonuçlar, substrat tipi kadar substrat miktarının da lakkaz üretimi üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir. Atıkların uygun dozlarda kullanımı ile enzim verimi artırılabilirken, fazla miktarlarda kullanım verim kaybına yol açabilmektedir. Bu bulgu, sürdürülebilir biyoteknolojik uygulamalarda atık bazlı substratların optimizasyonunun önemini bir kez daha ortaya koymaktadır.

Tablo 4. Optimum Atık Miktarının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Çekirdek	İnkübasyon süresi (h)	pH	Çalkalama hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)
Alıç	72	7	150	55
Muşmula	72	7	150	55

Lakkaz enziminin optimum pH değerinin belirlenmesi

Alıç ve muşmula çekirdeği içeren ortamlarda *P. pasinlerensis* P1 tarafından ekstraselüler olarak üretilen lakkaz enziminin, Şekil 16'da farklı pH değerlerine karşı aktivite tepkisi incelenmiştir. Sonuçlar, enzimatik aktivitenin pH'ya duyarlı olduğunu ve optimum koşulların ortam bileşimine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur.



Şekil 16. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi pH grafiği

Alıç atığı kullanılan kültür ortamında (Şekil 16A), enzim aktivitesinin pH 5–7 aralığında düşük düzeyde olduğu, pH 9'da maksimum seviyeye (~0,18 U/mL) ulaştığı belirlenmiştir. pH 10 ve 11 seviyelerinde bu yüksek aktivite korunmuş, ancak pH 12'de belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Bu bulgu, alıç ortamında üretilen lakkazın alkali koşullarda daha stabil ve aktif olduğunu göstermektedir.

Muşmula atığı içeren ortamda (Şekil 16B) ise lakkaz enzimi, asidik pH koşullarında düşük aktivite sergilemiş; maksimum aktivite pH 9'da (~0,50 U/mL) elde edilmiştir. Bu pH değerinde enzim aktivitesi, pH 5'teki değere kıyasla yaklaşık 5 kat daha yüksektir. pH 10 ve 11'de aktivite yüksekliğini kısmen sürdürmüş, pH 12'de ise azalmaya başlamıştır.

Şekil 16 (A) ve (B)'de her iki ortamda da lakkaz aktivitesinin ortamın bazikleşmesi ile doğru orantılı olarak arttığını ve optimal pH'nın 9 olduğunu göstermektedir. pH 9 dışındaki asidik pH'larda aktivite daha düşüktür bu durum enzimin bazik pH değerlerinde daha aktif olduğunu göstermektedir Sonuçlar, pH'nın enzim aktivitesi üzerindeki belirleyici rolünü

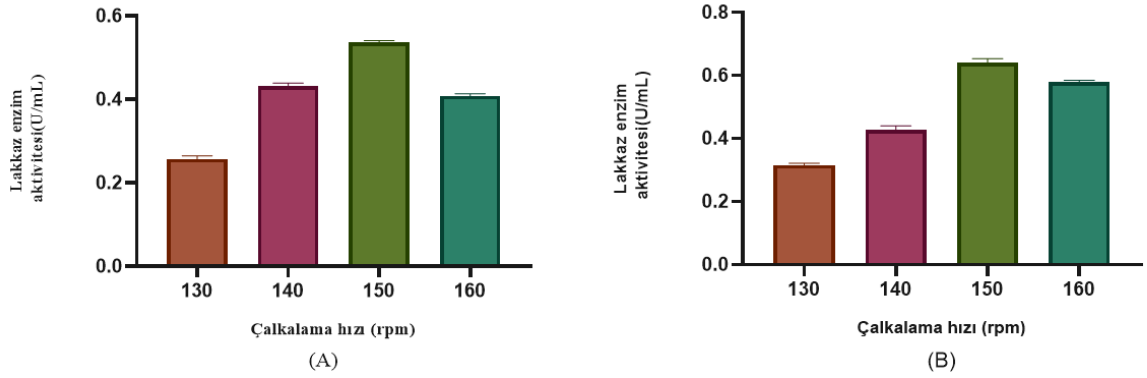
doğrulamakta ve özellikle alkali koşulların lakkaz aktivitesini desteklediğini göstermektedir. Bu ortam pH değeri literatürde bildirilen birçok bakteriyel ve fungal lakkaz enzimi çalışmasıyla da uyumlu bulunmuştur (Singh Arora & Kumar Sharma, 2009).

Tablo 5. Optimum pH'nın Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Çekirdek	İnkübasyon süresi (h)	Atık miktarı (g/L)	Çalkalama hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)
Alıç	72	30	150	55
Muşmula	72	40	150	55

Lakkaz enziminin optimum çalkalama hızının belirlenmesi

P. pasinlerensis P1 suşunun alıç ve muşmula çekirdeği içeren atık ortamlarında ürettiği lakkaz enzimine ait aktivitenin, Şekil 17'de farklı çalkalama hızlarına (130-160 rpm) karşı tepkisi incelenmiştir. Çalkalama hızı, mikroorganizmanın oksijen transferi, substrat-hücre teması ve genel metabolik aktivitesi açısından kritik bir parametre olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 17. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi çalkalama hızı etkisi sonuçları

Alıç çekirdeklerini içeren ortamda (Şekil 17A), 130 rpm'de 0,30 U/mL düzeyinde olan enzim aktivitesi 150 rpm'de maksimum seviyeye (~0,55 U/mL) ulaşılmıştır. 160 rpm'de aktivitenin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, 150 rpm'nin alıç ortamı için optimal çalkalama hızı olduğunu göstermektedir. Daha yüksek hızlarda, hücre zarında mekanik stres oluşabileceği ve bu durumun enzimin ekstraselüler sentezini olumsuz etkileyebileceği düşünülmektedir.

Benzer şekilde, muşmula atığı kullanılan ortamda da (Şekil 17B) en düşük aktivite 130 rpm'de gözlemlenmiş (~0,32 U/mL), maksimum aktivite 150 rpm'de (~0,70 U/mL) elde edilmiştir. 160 rpm'de aktivite nispeten yüksek kalmakla birlikte, en yüksek aktivitenin belirlendiği çalkalanma hızına göre belirgin şekilde azalmıştır.

Bu bulgular, her iki substrat tipi için de optimal çalkalama hızının 150 rpm olduğunu göstermektedir. Bu hızda, gerçekleştirilen reaksiyon ile hem oksijen transferi etkin şekilde sağlanmakta hem de mikroorganizma için uygun hidrodinamik koşullar korunmaktadır.

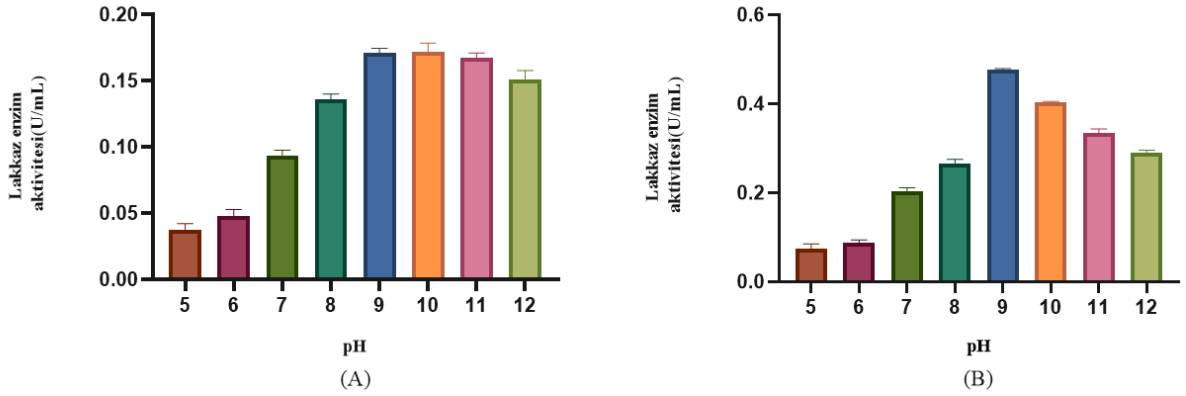
Elde edilen bulgular, literatürdeki benzer çalışmaların sonuçları ile uyumludur. Literatürde, özellikle lakkaz gibi oksidaz grubu enzimlerde oksijen aktarımının enzim ekspresyonu üzerinde doğrudan etkili olduğu vurgulanmaktadır (Kaushik & Malik, 2009).

Tablo 6. Optimum Çalkalama Hızının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Çekirdek	İnkübasyon süresi (h)	Atık miktarı (g/L)	pH	Sıcaklık (°C)
Alıç	72	30	9	55
Muşmula	72	40	9	55

Lakkaz enziminin optimum sıcaklığının belirlenmesi

P. pasinlerensis P1 tarafından üretilen lakkaz enziminin sıcaklığa karşı aktivite profili, Şekil 18 (A) ve (B) grafikleri olmak üzere alıç ve muşmula çekirdeği içeren kültür ortamlarında ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Enzimlerin sıcaklık duyarlılığı, katalitik verimlilik açısından kritik öneme sahiptir ve optimal sıcaklığın belirlenmesi, biyoteknolojik uygulamalar için en uygun koşulların sağlanmasına katkı sunmaktadır.



Şekil 18. Alıç (A) ve muşmula (B) çekirdeği içeren ortamda lakkaz enzimi sıcaklık grafiği

Alıç atığı içeren ortamda (Şekil 18A), lakkaz enzimi 40–45 °C aralığında düşük aktivite sergilemiş ve maksimum aktivite 55 °C'de (~0,48 U/mL) gözlenmiştir. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında, özellikle 65 °C ve sonrasında aktivitenin belirgin şekilde azaldığı (örneğin 75 °C'de ~0,15 U/mL) tespit edilmiştir. Bu azalışta, enzim 55 °C'de optimum konformasyona ulaşmış ve daha yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunması başlamış olabilir.

Muşmula çekirdeği içeren ortamda (Şekil 18B) ise enzim aktivitesi daha geniş bir sıcaklık aralığında yüksek kalmıştır. 50–55 °C arasında pik aktivite (~0,53 U/mL) kaydedilmiş

olup, bu değer alıç ortamıyla oldukça uyumludur. Ancak 60 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda aktivite kademeli olarak azalmaya başlamış ve 75 °C'de belirgin şekilde düşmüştür.

Her iki substrat ortamı için de optimal sıcaklık aralığı 50–55°C olarak belirlenmiştir. 50–55°C aralığı, birçok bakteriyel ve termotolerant fungal lakkaz enzimiyle benzerlik göstermektedir. Sıcaklığın artırılmasıyla enzimatik aktivitenin önce artış, sonra ise düşüş göstermesi; sıcaklığın enzim kinetiği üzerindeki çift yönlü etkisinin tipik göstergesidir. Yüksek sıcaklıklar enzim aktivitesindeki düşüş, enzimin denatürasyonu ve aktif bölgenin yapısal bütünlüğünün bozulması ile ilişkilendirilmiştir

Elde edilen sonuçlar lakkaz enzimin orta derecede termotolerant bir enzim olduğunu göstermiştir. Sıcaklık değişimlerine dirençli olması bu enzimin, boya giderimi gibi yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda stabil kalabilmesini sağlamaktadır Literatürle uyumlu olan bu sonuçlar 50–60 C aralığında optimum aktivite gösteren birçok bakteriyel lakkaz enziminin varlığını bildirilmiştir (T. A. R. Fernandes et al., 2014).

Tablo 7. Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

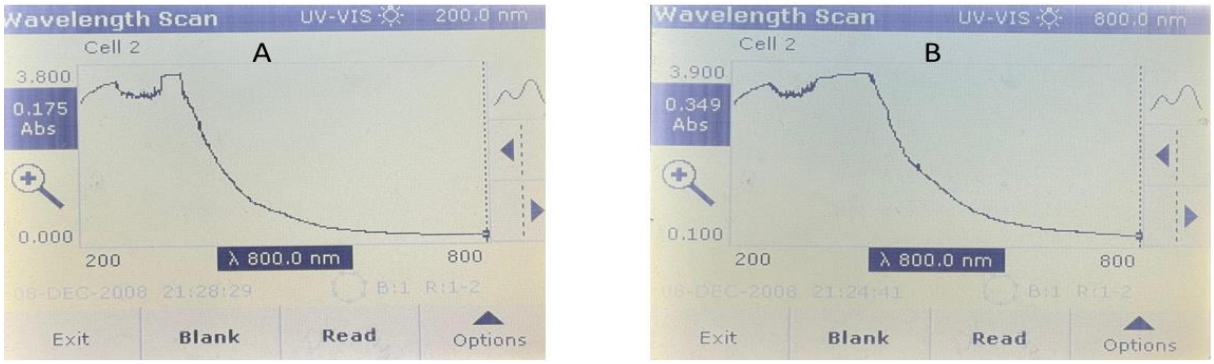
Çekirdek	İnkübasyon süresi (h)	Atık miktarı (g/L)	pH	Çalkalama hızı (rpm)
Alıç	72	30	9	150
Muşmula	72	40	9	150

Lakkaz Homojenatından Fe_2O_3 Nanopartiküllerin Sentezi

P. pasinlerensis P1 bakterisi, Fe_2O_3 NP'lerini sürdürülebilir bir şekilde sentezlemek için kullanılan lakkaz enzimini ekstraselüler olarak başarılı bir şekilde üretmiştir. Enzim içeren homojenat Fe^{+3}/Fe^{+2} iyonlarını önce 60°C'de 4 saat boyunca indirgenmiş, ardından daha küçük Fe_2O_3 NP'leri elde etmek için hidrotermal sentez (200°C ve 8 saat) gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen biyokimyasal çalışma sonucunda, Fe_2O_3 NP sentezi muşmula ve alıç çekirdeği atık ortamında büyütülen bakterin ekstraselüler olarak ürettiği lakkaz enzimi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerin karakterizasyonu UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 200-800 nm dalga boyunda yapılan ölçümlerle belirlenmiştir.

Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis)

Fe_2O_3 NP'lerinin karakterizasyonuna yönelik gerçekleştirilen UV-Vis spektroskopik analiz sonuçları lakkaz enzimi yardımıyla yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen Fe_2O_3 NP sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 19).



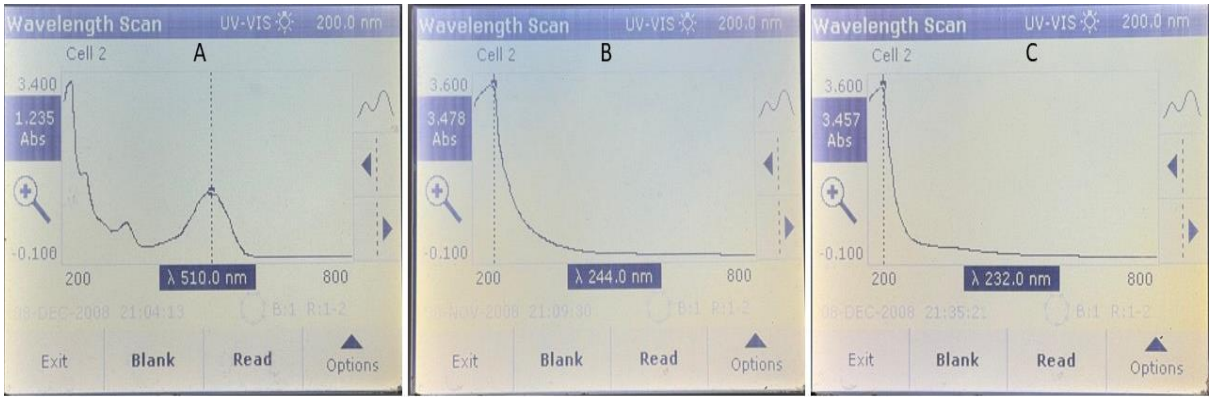
Şekil 19. Alıç ve Muşmula çekirdekleri ile oluşturulan kültür ortamlarından ayrı ayrı elde edilen lakkaz enzimi aracılığı ile üretilen Fe_2O_3 NP'lerinin UV-Vis analizi

Spektrofotometresi kullanılarak hazırlanan kültür ortamından elde edilen lakkaz enzimi aracılığıyla sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerinin (Fe_2O_3 NP-A) optik özellikleri UV–Vis spektrofotometresi ile 200–800 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir (Şekil 19A). Spektrumda, 200–300 nm aralığında belirgin bir geniş absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Bu bölgedeki absorpsiyon, Fe^{+3} iyonlarının ligandlara karşı d–d geçişleri veya metal–ligand yük transferi (MLCT) ile ilişkilidir. Bu durum, Fe–O bağlarının oluşumuna işaret etmektedir.

Spektrumun 300 nm sonrası dalga boylarında absorpsiyon şiddetinin giderek azalması, NP'lerin yüksek dispersiyon ve düşük aglomerasyon eğilimi ile uyumlu olup, partiküllerin yüzey plazmon rezonansı (SPR) göstermediğini de doğrulamaktadır. Bu da elde edilen NP'lerin demir oksit (özellikle α- Fe_2O_3) formunda olduğunu destekler, çünkü α- Fe_2O_3 genellikle UV bölgesinde güçlü absorpsiyon sergilerken görünür bölgede belirgin bir SPR sinyali vermez.

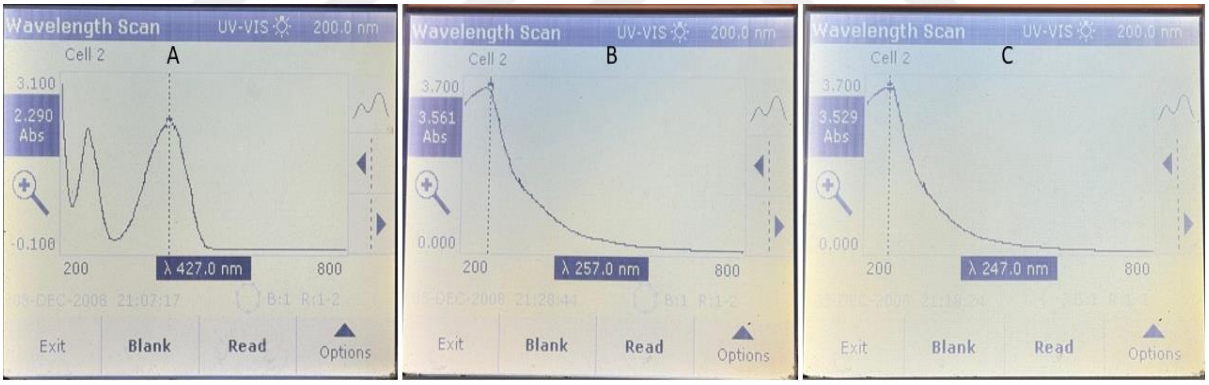
Muşmula çekirdekleri kullanılarak hazırlanan kültür ortamından elde edilen lakkaz enzimi aracılığıyla sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerinin (Fe_2O_3 NP-M) UV-Vis spektrumu görülmektedir (Şekil 19B). Spektrum 200–800 nm aralığında ölçülmüş olup, maksimum absorbans değeri 0,349 Abs seviyesinde gerçekleşmiştir. Spektrumun başlangıcında 270–320 nm aralığında belirgin bir absorbans artışı, bu bölge, Fe^{3+} iyonlarına özgü ligand-metal charge transfer (MLCT) geçişlerine işaret eder ve hematit yapısının karakteristik özelliğine uygundur. Ayrıca, spektrumun görünür bölgeye uzanan kısmındaki (400–600 nm arası) zayıf absorbans eğrisi mevcuttur; bu durum, hematit (α- Fe_2O_3) formunun varlığını ve yapının yarı iletken özelliğini destekler. Eğrinin genel formu, NP'lerin optik olarak aktif, dağılmış ve sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir.

Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M ile yapılan fotokatalitik boyar madde giderim deneylerinde, renk yoğunluğundaki değişimleri izlemek amacıyla yapılan UV-Vis spektrumları incelendiğinde, tüm boya–biyosistem kombinasyonlarında belirgin bir absorbans azalması gözlenmiştir.



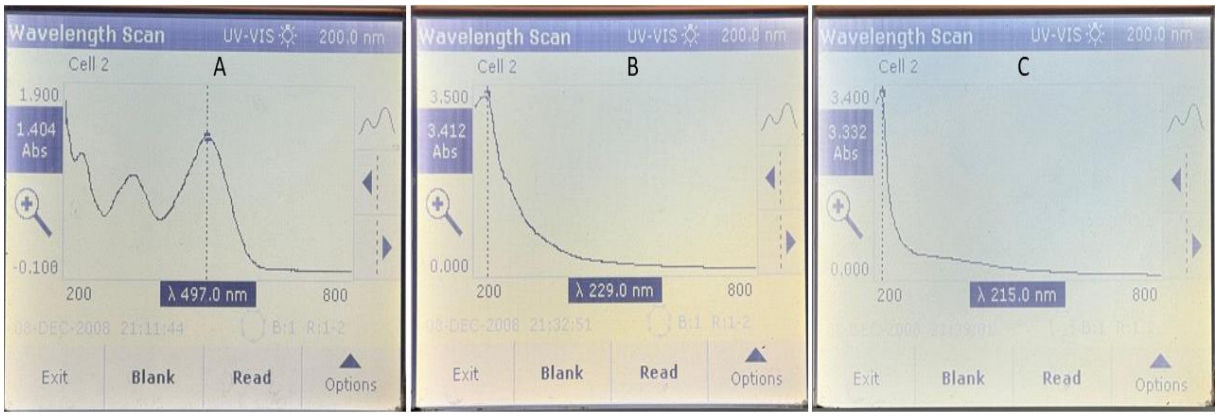
Şekil 20. Ponceau 4R boyası, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M reaksiyonu sonrası ponceau boyasına ait Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) analizi

Ponceau 4R, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M reaksiyonu sonrası Ponceau boyasının 200nm ve 800nm aralığında 1nm artış ile ölçülen UV-Vis analizinde Ponceau 4R (Şekil 20A) boyasının geniş dalga spektrofotometrisinde maksimum pik değeri 510 nm olarak belirlenmiştir. Fe_2O_3 NP-A (Şekil 20B) ve Fe_2O_3 NP-M (Şekil 20C) ile yapılan fotokatalik boya giderimi sonucunda sırasıyla 244 nm ve 232 nm dalga boyunda maksimum absorbans (λmax) değerleri elde edilmiş olup, pik kaymasında gözlenen bu durum boyanın fotokatalitik parçalanma sürecinde etkin bir degradasyon geçirdiğini göstermektedir.



Şekil 21. Tartrazin boyası, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M reaksiyonu sonrası Tartrazin boyasına ait UV-Vis analizi

Tartrazin boyasının 200-800 nm arasında maksimum pik değeri olan 427 nm (Şekil 23A), Fe_2O_3 NP-A (Şekil 23B) 257 nm ve Fe_2O_3 NP-M (Şekil 23C)247 nm dalga boyuna kaydığını gösteren absorbans pikleri, boyanın yapısal olarak parçalandığını ve renk yoğunluğunun azaldığını ortaya koymaktadır.

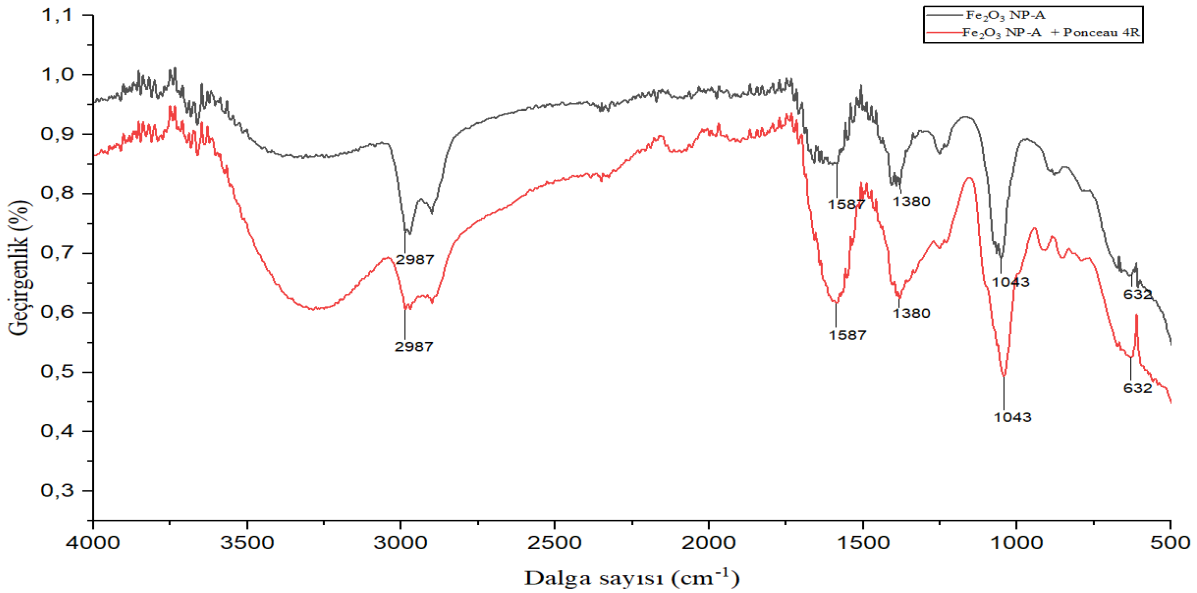


Şekil 22. Congo red boyası, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M reaksiyonu sonrası Congo red boyasına ait UV-Vis analizi

UV-Vis spektrofotometresinde Congo red boyasının (Şekil 24A) maksimum pik değeri 497 nm ancak Fe_2O_3 NP-A (Şekil 24B) ve Fe_2O_3 NP-M (Şekil 24C) sistemleriyle olan etkileşimlerinden sonra λmax değerleri sırasıyla 229 nm ve 215 nm olarak tespit edilmiştir. Tüm kombinasyonlarda spektral absorbansın yüksek dalga boylarında belirgin şekilde azalması, boya moleküllerinin parçalanarak daha küçük ve düşük absorbsiyonlu bileşenlere dönüştüğüne işaret etmektedir. Bu sonuçlar, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M fotokatalitik boya gideriminde etkili doğal ajanlar olarak kullanılabileceğini desteklemektedir.

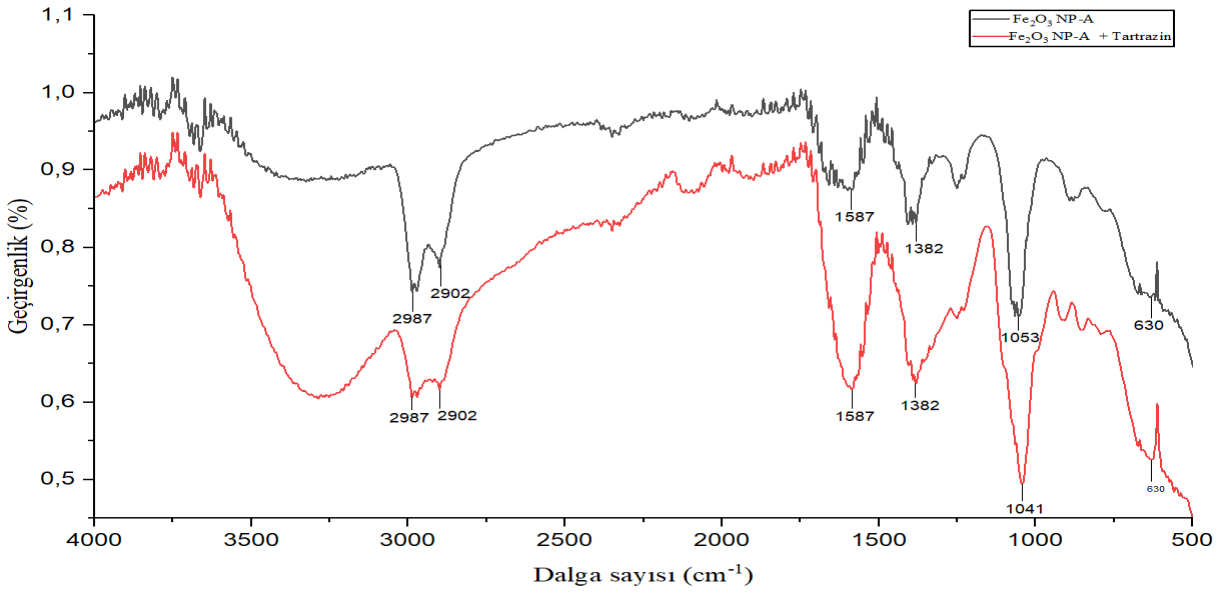
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M NP'lerinin Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red boyaları üzerindeki fotokatalitik bozunum etkinliğini ortaya koymak amacıyla FTIR spekturum analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 23. Ponceau 4R boyasının, Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu

FTIR analizinde saf Fe_2O_3 NP spektrumunda 1587 cm^{-1} civarında gözlemlenen belirgin bant, aromatik halkaların karakteristik C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pik hem saf Fe_2O_3 NP hem de Ponceau 4R ile muamele edilen örnekte görülmekle birlikte, işlem sonrası numunede bu pik şiddetindeki artış dikkat çekmektedir. Bu durum, saf NP'de olmayan boyanın aromatik yapılarının bozunmaya uğradığını ve fotokataliz sonrasında NP yüzeyinde adsorpsiyon oluşturduğunu göstermektedir. 1380 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pik, nitro gruplarını veya fenolik OH bükülmelerine işaret etmektedir. Pik şiddetindeki artış, azo boyasının yapısındaki azotlu fonksiyonel grupların parçalanarak NP yüzeyinde yeni bağların oluşumuna neden olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, 1043 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilen pik, Ponceau 4R'nin yapısındaki aromatik sülfonat (S=O) grupları göstermektedir. Bu pik, fotokatalitik işlem sonrası örnekte belirgin şekilde artmış olup boyanın iyonik yan zincirlerinin (örneğin $–SO_3H$) parçalandığını göstermektedir. 2987 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilen pik ise, alifatik C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelirken, işlem sonrası örnekteki şiddet artışı, boya molekülünün alifatik bölümlerinin Fe_2O_3 yüzeyinde adsorbe olduğunu veya reaksiyona girdiğini göstermektedir. 632 cm^{-1} dalga sayısındaki pik işlem öncesi ve sonrası spektrumlarda gözlenmiştir. Fe–O bağlarının karakteristik titreşimini temsil eden bu pikler ve Fe_2O_3 NP'lerinin yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Piklerdeki bu yapısal değişimler, Ponceau 4R boyasının Fe_2O_3 NP ile yapılan fotokatalitik işlem sonucunda etkin bir şekilde bozunduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

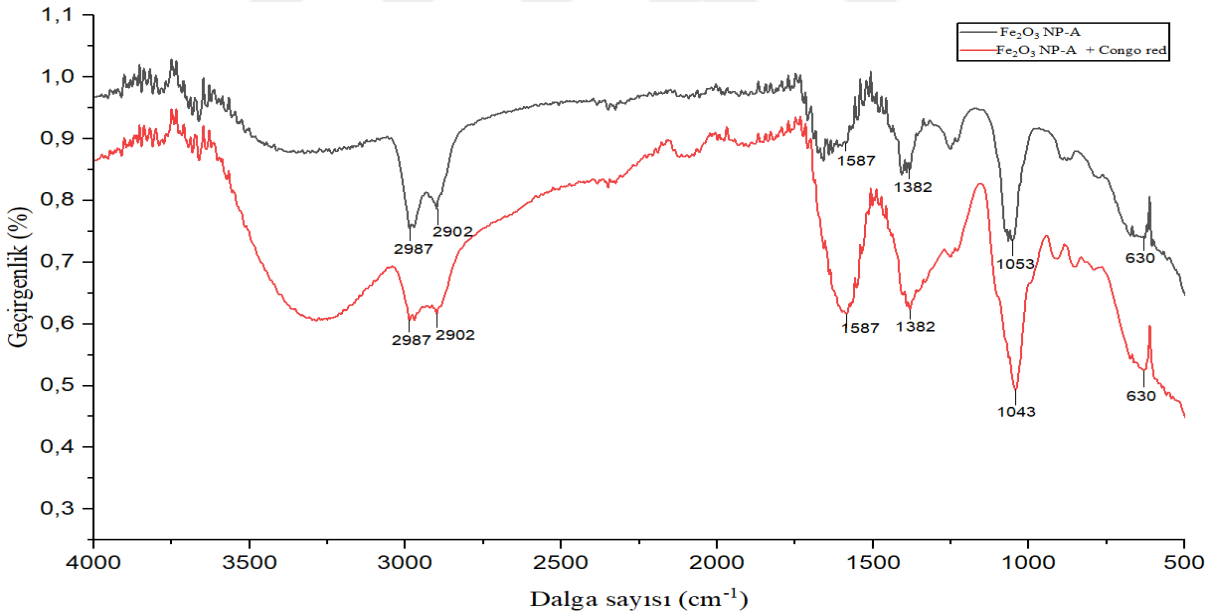


Şekil 24. Tartrazin boyasının, Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu

Fe_2O_3 NP-A NP'lerin Tartrazin boyası üzerindeki fotokatalitik etkinliği etkinliğini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizi, Şekil 24 spektrumunda gözlemlenen

karakteristik bantlarla boyanın kimyasal yapısındaki değişimleri ve Fe_2O_3'ün yapısal bütünlüğünü açığa çıkarmaktadır. Yüksek dalga sayılarında yer alan 2987 cm^{-1} ve 2902 cm^{-1} pikleri hem Fe_2O_3 hem de Tartrazin spektrumunda mevcuttur ve bu bantlar genellikle C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Bu bantların varlığı, boyanın alifatik hidrokarbon içerdiğini ve Fe_2O_3 NP yüzeyine adsorplanmış organik grupların mevcudiyetini göstermektedir. Tartrazin spektrumunda 1587 cm^{-1} bölgesinde gözlenen güçlü pik, aromatik C=C gerilme titreşimlerine işaret ederken, Fe_2O_3 spektrumunda da bu bandın görünmesi, boyanın aromatik yapıdaki halkalarının yüzey etkileşimi veya bozulması sırasında korunduğunu ya da değişime uğradığını göstermektedir.

1382 cm^{-1} bandı genellikle $–SO_3H$ titreşimlerine karşılık gelir. Bu bölgedeki değişiklikler, Tartrazin boyasının yapısında yer alan sülfonat gruplarının fotokatalitik bozunma sırasında parçalandığını işaret etmektedir. 1053 cm^{-1} bandı ise C–O veya C–S bağlarına karşılık gelebilir ve bu bölgedeki titreşimler, boya yapısındaki heteroatomlu bileşenlerin bozunduğunu yansıtır. 630–630 cm^{-1} bandı Fe–O titreşim modlarına işaret eder ve α- Fe_2O_3'ün kristal yapısının korunduğunu ve fotokataliz sırasında yapısal olarak kararlı kaldığını göstermektedir.



Şekil 25. Congo red boyasının, Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu

Tüm bu spektral veriler değerlendirildiğinde, Fe_2O_3 NP'lerinin Tartrazin azo boyası ile etkileşimi sonucu fonksiyonel gruplarda (özellikle aromatik halkalar, sülfonat ve azo grupları) önemli yapısal değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. Özellikle 1587 cm^{-1} ve 1382 cm^{-1} bölgelerindeki piklerde gözlemlenen yoğunluk değişimleri, fotokatalitik bozunumun etkinliğini göstermektedir. Tartrazin boyasının yapısal omurgasını oluşturan C–H, C=C ve $–SO_3$

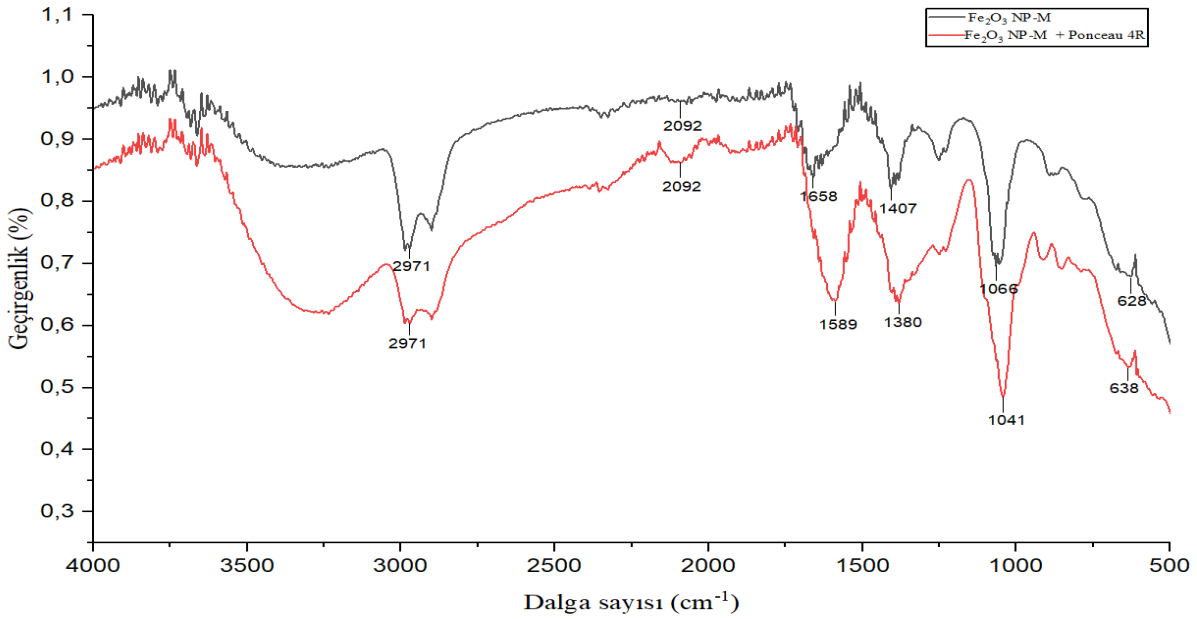
gruplarının FTIR sinyallerinin artması boyanın fotokatalitik olarak parçalandığını doğrular niteliktedir. Bu da Fe_2O_3 NP'lerinin, Tartrazin gibi suda çözünür sentetik azo boyaların giderimi için yüksek fotokatalitik potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

FTIR analizi, Fe_2O_3 NP-A ile yapılan fotokatalitik uygulama sonrası Congo red boyasının yapısal bozunumunu değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Spektral analizde, dalga sayısı bakımından en yüksekten en düşüğe doğru ilerlenmiştir. İlk olarak, 2987 cm^{-1} ve 2902 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen bantlar, alifatik $–CH_2$ ve $–CH_3$ gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu tür titreşimler genellikle boya moleküllerinde bulunan organik yapıların bir göstergesi olup, fotokatalitik işlem sonrasında halen belirgin şekilde gözlemleniyor olmaları, boya yapısının tam mineralize olmadığını ve bazı organik kalıntıların sistemde varlığını sürdürdüğünü göstermektedir.

Spektrumda 1587 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pik, Congo red'in yapısında yer alan azo (–N=N–) grubu ile aromatik –C=C– bağlarının karakteristik titreşim modlarına karşılık gelmektedir. Bu pik, azo boyaları için tipik olup renkli yapıdan sorumlu fonksiyonel grupların bozulma durumunu göstermesi açısından kritik öneme sahiptir. Fotokatalitik işlem sonrasında bu pikin şiddetinde gözlenen artış, boyanın renkli yapısını oluşturan azo grubunun önemli ölçüde parçalanarak NP yüzeyinde adsorplanmış olduğunu göstermektedir

1382 cm^{-1}' dalga sayısındaki şiddetli pik, boyanın suda çözünürlüğünü sağlayan sülfonik asit ($–SO_3H$) gruplarının –S=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pikte işlem sonrasında belirlenen artış sülfonat grubunun parçalanarak çözünürlük özelliklerinin arttığını düşündürmektedir. 1053 cm^{-1} ve 1043 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen pikler ise hem –C–O gerilmeleri hem de sülfat içeren yapıların titreşimleri ile ilişkilidir. Bu bölgelerdeki artış boya kalıntılarının bazı ara bozulma ürünlerinin yapıdan uzaklaşarak NP yüzeyine bağlandığını göstermektedir. 630 cm^{-1}'dalga sayısında görülen keskin pik, α- Fe_2O_3 yapısına özgü Fe–O bağlarının karakteristik titreşimleridir. Bu bant, kullanılan NP'lerin hematit fazında olduğunu ve başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Tüm bu veriler birlikte değerlendirildiğinde, α- Fe_2O_3 NP'lerinin fotokatalitik aktivitesinin Congo red boyasının yapısal bileşenlerini etkili biçimde parçaladığı ve boyanın görünür özelliklerini (renk ve çözünürlük) büyük ölçüde ortadan kaldırdığı anlaşılmaktadır.



Şekil 26. Ponceau 4R boyasının, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu

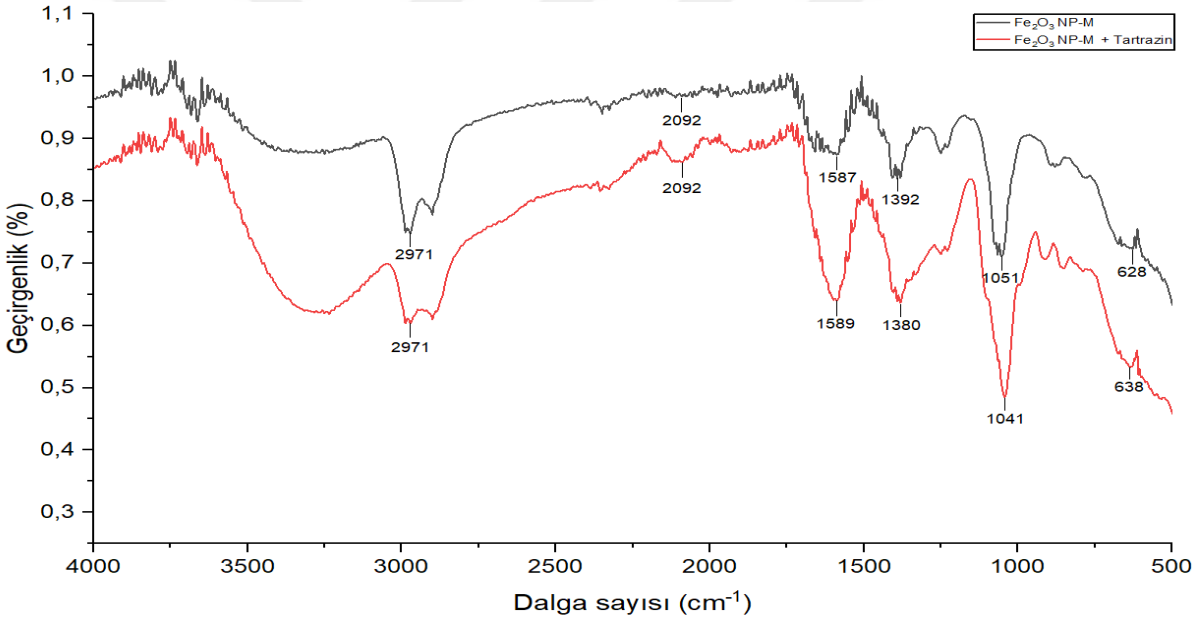
FTIR spektroskopisi ile yapılan karakterizasyon çalışmasında, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik uygulama sonrası Ponceau 4R boyasının yapısal bozunumu değerlendirilmiştir. İlk olarak, spektrumda 2971 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pik, alifatik –CH_2 ve –CH_3 gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bant, boyaya ait organik kalıntıların varlığını gösterir. Degradasyon sonrası Fe_2O_3 NP spektrumunda bu pikin zayıflaması, boyanın karbon zincirlerinin önemli ölçüde kırıldığını ortaya koymaktadır.

Spektrumda 2092 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen zayıf sinyal, konjuge yapı içeren boyalarda C≡C veya C≡N tipinde gerilme titreşimlerine karşılık gelebilir. Bu tür pikler azo boyalarda düşük şiddette de olsa gözlemlenebilmekte, fotokatalitik bozunum sonrası azalması, yapının yeniden düzenlendiğini ve yapının alifatik karaktere dönüşmeye başladığını da göstermektedir. 1658 cm^{-1} bandı ise aromatik sistemlerdeki C=C gerilme titreşimleriyle ilişkili olup, Ponceau 4R'nin yapısındaki aromatik halkaların varlığını temsil eder. Bu pikin degradasyon sonrası Fe_2O_3 NP spektrumunda ciddi ölçüde zayıflaması, aromatik yapıların yıkıma uğradığını ve renkli yapının ortadan kalktığını göstermektedir.

FTIR spektrumundaki 1589 cm^{-1} piki, azo boyalarında karakteristik boyanın renk veren kimyasal yapısındaki —N=N– grubunun gerilme titreşimine işaret eder. Bu pikte oluşan artış fotokatalitik süreçte boyanın moleküler düzeyde parçalandığını ve NP yüzeyine adsorbe olduğunun göstergesidir. 1380 ve 1407 cm^{-1} pikler, aromatik C–N gerilmesi veya sülfonat (–SO_3^-) gruplarına ait titreşimleri göstermektedir. Bu gruplar yapısal çözünürlüğü ve suya geçiş

özellikleri açısından öneme sahiptir Piklerin şiddetinde artış olması, boyanın çözünürlüğünü sağlayan grupların da fotokataliz sırasında bozulduğunu göstermektedir.

1066 ve 1041 cm^{-1} dalga sayısında oluşan pikler, C–O gerilmeleri veya S=O bağlarına ait titreşimleri yansıtmaktadır. Bu titreşimler özellikle boyanın sülfonik ve hidroksil gruplarıyla ilgili olup, pik şiddetinin artmasıyla, yapının su çözünürlüğünün ve iyonik karakterinin zayıfladığını göstermektedir. Yine 638 cm^{-1} ve 628 cm^{-1} parmak izi bölgesinde gözlemlenen pikler, α- Fe_2O_3 yapısına ait Fe–O bağlarının titreşimlerini göstermekte reaksiyon öncesi ve sonrasında bu piklerin değişmemesi fotokataliz reaksiyonunda Fe_2O_3 NP'lerinin yapısının korunduğunu ve hematit fazının hâlâ aktif olduğunu göstermektedir. FTIR analizi, Fe_2O_3 NP-M Ponceau 4R boyasının fotokatalitik gideriminde etkili olduğunu göstermektedir. Özellikle 1589 cm^{-1} ve 1658 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen piklerin zayıflaması, aromatik yapıların ayrıştığını göstermektedir.



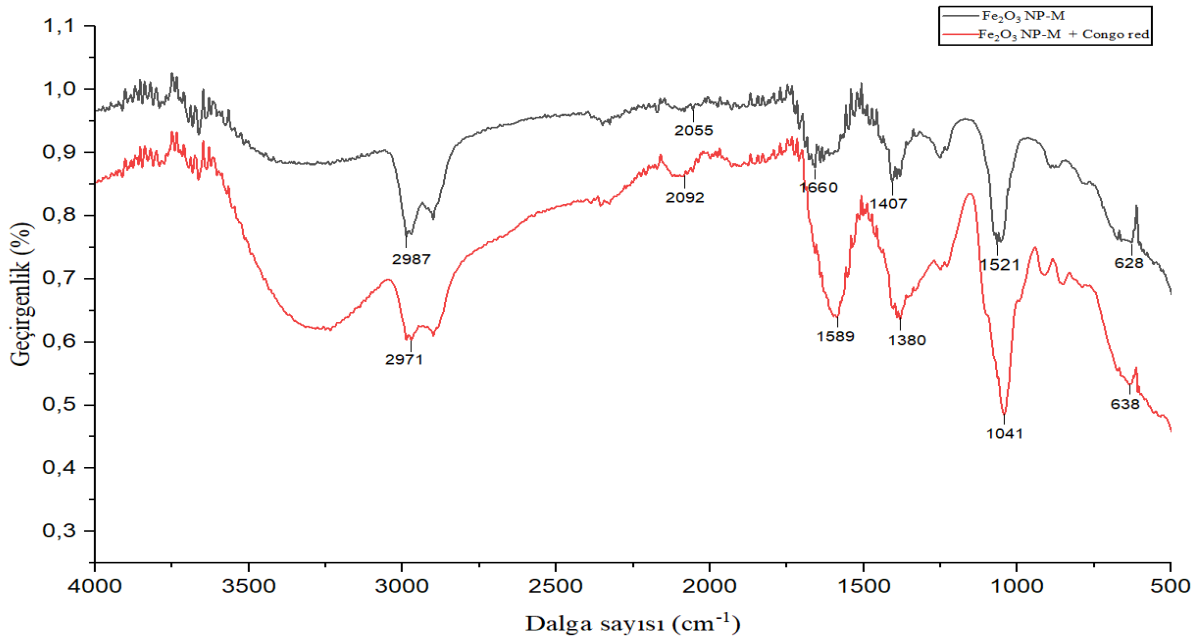
Şekil 27. Tartrazin boyasının, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu

FTIR spektrumunda en yüksek dalga sayılarından başlanarak yapılan değerlendirmede, 2971 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bant, alifatik $–CH_3$ ve $–CH_2$ gruplarına ait gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pik, organik molekül yapısının parçalanmadan önceki haline ait alifatik zincirleri temsil eder. Fotokatalitik işlem sonrası bu pikin zayıflaması, karbon temelli yapıların önemli ölçüde kırıldığını ve yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir.

2092 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik ise Tartrazin boyasının yapısındaki konjuge üçlü bağ yapılarından (örneğin C≡N veya C≡C) kaynaklı titreşimleri temsil etmektedir. Bu bölgedeki sinyalin fotokatalitik işlem sonrası spektrumda artması, boyanın konjuge

sistemlerinin bozulduğunu ve NP yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Spektrumun 1587 ve 1589 cm^{-1} bölgelerinde yer alan karakteristik bantlar ise aromatik C=C ve azo (–N=N–) gruplarının titreşimlerini yansıtmaktadır. Bu piklerin şiddetindeki artış, Tartrazin'in kromofor sisteminin Fe_2O_3 NP'lerinin parçalandığını göstermektedir. FTIR spektrumunda 1392 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, sülfonat ($–SO_3^-$) gruplarının S=O gerilme titreşimlerine göstermektedir. Bu gruplar, Tartrazin'in su içinde çözünmesini sağlayan iyonik fonksiyonel gruplardır. Bu bölgelerdeki pik şiddetinin fotokatalitik reaksiyon sonrasında artması, boyanın çözünürlüğünü sağlayan bu grupların yapısal olarak ayrıldığını göstermektedir.

1051 cm^{-1} ve 1041 cm^{-1} bölgelerindeki pikler, C–O gerilmeleri ve S=O deformasyon modlarıyla ilişkilidir. Bu titreşimler, boya molekülü içindeki fonksiyonel grupların bozulduğunu izlemek için önemlidir. Fotokatalitik süreç sonrası bu piklerdeki artış, Tartrazin boyasının iskeletinin büyük oranda bozulduğuna işaret etmektedir. 638 ve 628 cm^{-1} bölgelerinde oluşan pikler ise, α- Fe_2O_3 yapısına ait karakteristik pikleridir ve Fe–O bağlarının titreşimlerini temsil eder. Bu pikler, katalizörün fotokatalitik işlem sırasında yapısını koruduğunu ve kimyasal olarak aktif kaldığını doğrulamaktadır. FTIR analizinde, saf Fe_2O_3 NP-M ve reaksiyon sonrası Fe_2O_3 NP-M karşılaştırıldığında kullanılan Fe_2O_3 NP fotokatalitik boya gideriminde etkili ve reaktif bir yapıya sahip olduğunu ortaya kanıtlamaktadır.



Şekil 28. Congo red boyasının, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderimi sonrası elde edilen FTIR spektrumu

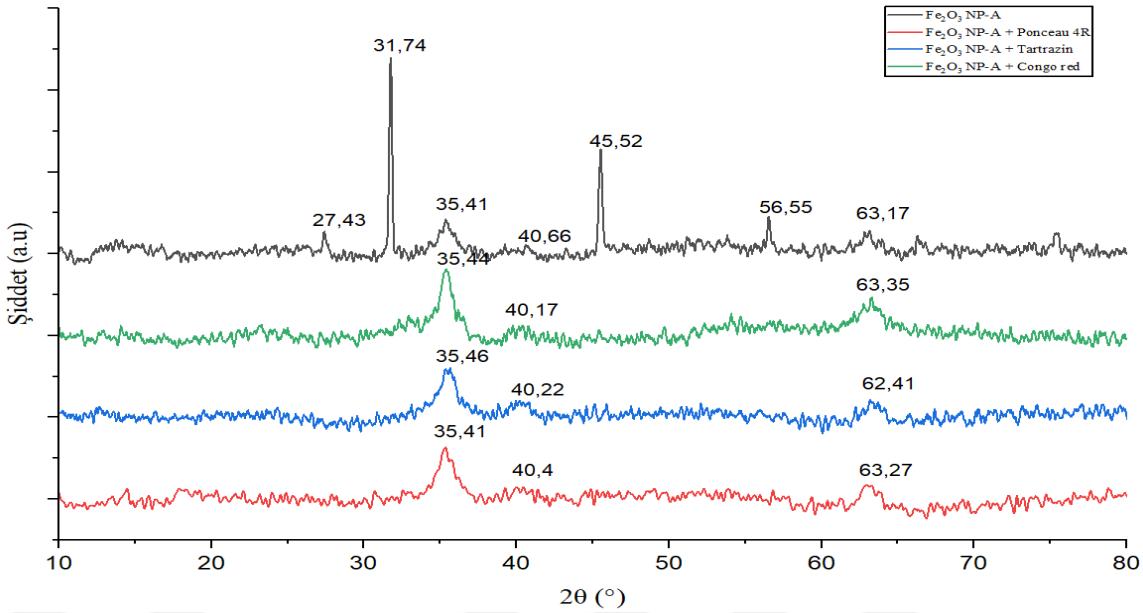
Fe_2O_3 NP-M Congo red boyası üzerindeki fotokatalitik etkisini ortaya koyan FTIR spektrumunda yüksek dalga sayısı bölgesinde, 2987 cm^{-1} (Congo red) ve 2971 cm^{-1} (Fe_2O_3 NP) civarında belirgin pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler, alifatik C–H gerilmelerine karşılık gelir

ve boyanın organik iskeletinde metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder. Orta dalga boylarında, 2092 cm^{-1} ve 2055 cm^{-1} bölgelerinde –N=N– azo grubuna veya –C≡N gerilmelerine ait sinyaller görülmektedir. Congo red'in azo boyası olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bu pikler moleküldeki azo bağlarının bozulma sürecine girdiğini göstermektedir. Aynı zamanda 1660 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} gibi aromatik –C=C ve –C=N titreşimlerine karşılık gelen bantlar da gözlemlenmiş olup, fotokataliz süreci sırasında aromatik halkaların yapısal dönüşüme uğradığı anlaşılmaktadır. 1407–1380 cm^{-1} aralığındaki pikler ise –C–N veya fenolik –OH gruplarına ait olabilir ve boyanın çevresel yapısında fonksiyonel grupların değişimini işaret eder.

Düşük pik bölgelerinde, özellikle 1041 cm^{-1} pikinde C–O–C titreşimleri veya Fe–O–Fe bağları gözlemlenmiştir. 628 cm^{-1} ve 638 cm^{-1} parmak izi bölgesinde bulunan pikler Fe–O titreşimleri göstermektedir. Bu bölgede yer alan pikler, Fe_2O_3 NP'lerinin karakteristik metal–oksijen bağlarını göstermekte ve hematit fazının varlığını doğrulamaktadır. Congo red' boyası ile muamele gören Fe_2O_3 NP'lerinin oluşturduğu piklerde ise boyaya ait karakteristik bağların NP yüzeyine adsorbe olması saf NP de olmayan veya şiddeti düşük olan piklerde şiddeti arttırmıştır bu da boyanın fotokatalitik bozulmaya uğradığını ve moleküler yapısının parçalandığını göstermektedir. Reaksiyon öncesi ve sonrasındaki bu değişimler Fe_2O_3 NP'lerinin fotokataliz sürecini yapısal olarak kararlılığını koruyarak aktif ve başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğini ortaya koymaktadır.

X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (X-ray Diffraction, XRD), materyallerin kristal yapısının faz tanımının, boyutunun ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir karakterizasyon tekniğidir. Sentezlenen NP'lerin karakterizasyonunu belirlemek amacıyla da yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Teknik analiz edilen örneğe yönlendirilen X-ışınlarının atomik düzeyde kırınıma uğraması temeline dayanarak örneğin iç kristal yapısı hakkında bilgi verir. Bu analizde reaksiyon öncesindeki saf Fe_2O_3 NP'ler ve kullanılan boyar maddeler (Ponceau 4R, Tartrazin, Congo red) ile gerçekleştirilen fotokataliz reaksiyonu sonrasındaki Fe_2O_3 NP'lerdeki kristal yapıdaki değişiklikler XRD tekniği kullanılarak incelenmiştir. Farklı 2θ değerlerinde gözlemlenen difraksiyon pikleri hem kristalin varlığını hem de boyar madde etkileşiminden kaynaklanan yapısal bozulmaları ortaya koymaktadır. Aşağıda her bir XRD grafiği için pikler tek tek değerlendirilerek kristallik, amorflaşma ve düzlemsel bozulma bağlamında detaylı yorumlanmıştır.

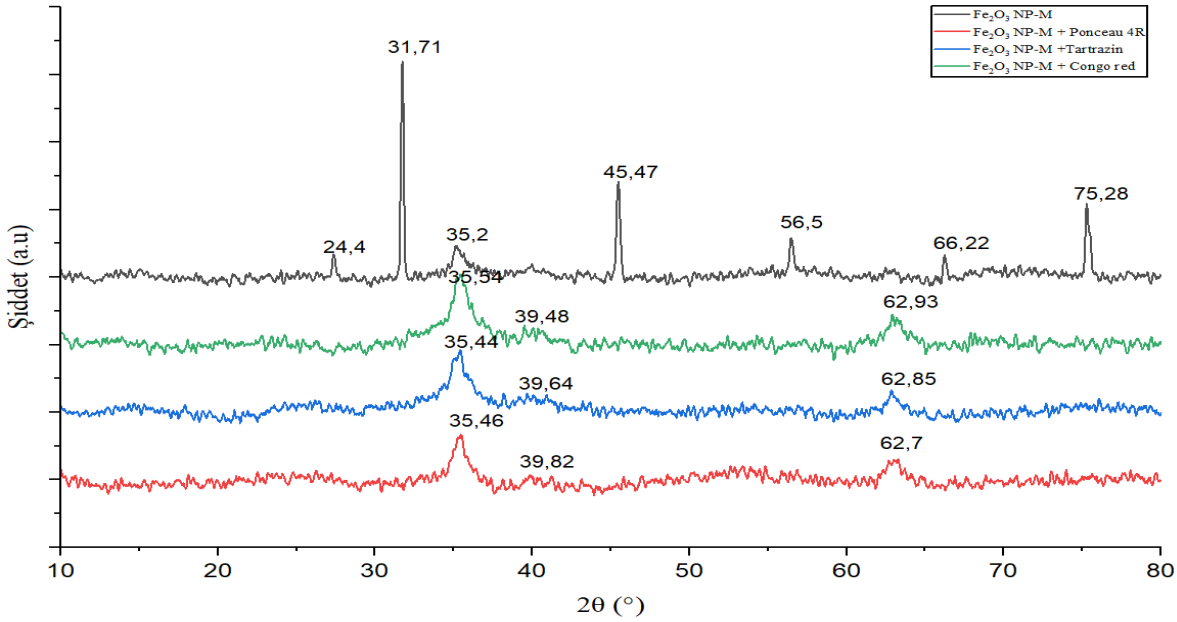


Şekil 29. Saf Fe_2O_3 NP-A ve Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red boyar maddeleriyle muamele edilmiş Fe_2O_3 NP-A örneklerinin XRD analizi

Saf Fe_2O_3 NP-A örneği (Şekil 29 siyah çizgi) belirgin ve keskin difraksiyon pikleri ile yüksek kristallik göstermektedir. 2θ = 27,43°- 31,74°- 35,41°- 40,66°- 56,55° ve 62,17°'de gözlemlenen bu pikler, α- Fe_2O_3 (hematit) fazının karakteristik düzlemleriyle eşleşmektedir ve bu yapı ICCD PDF veri tabanında yer alan α- Fe_2O_3 fazına ait 01-089-0596 numaralı kartla karşılaştırılarak yorumlanmıştır. En baskın pik 31,74° bölgesinde yer almakta olup, bu genellikle (104) düzlemine karşılık gelir. Bu pikin yüksekliğinin ve keskinliğinin fazla olması, oldukça iyi kristalize bir hematit yapıyı işaret etmektedir.

Fe_2O_3 NP'lerinin boyar maddelerle (Ponceau 4R, Tartrazin, Congo red) muamelesi sonrası XRD desenlerinde belirgin değişiklikler gözlemlenmektedir. Özellikle ~35° ve ~40°, piklerine odaklanıldığında, modifiye örneklerde bu piklerin genişlediği ve şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum, kristal yapının bozulduğunu, kristallik oranının azaldığını ve yüzeyde amorf bir faz oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 2θ = ~63° bölgesindeki zayıf pik tüm örneklerde devam etmekte olup, bu da hematitin belirli düzlemlerinin kısmen korunduğunu göstermektedir.

Ponceau 4R (kırmızı çizgi) ile muamele edilen örnek en düşük pik şiddetine ve en geniş tepe formuna sahiptir; bu da güçlü adsorpsiyon etkisi ve yüksek yapısal bozulma ile ilişkilidir. Tartrazin (Şekil 29 mavi çizgi) ve Congo red (Şekil 29 yeşil çizgi) ile muamele edilen örnekler de benzer şekilde kristalliğin azaldığını göstermekte ancak bu etki Ponceau 4R kadar belirgin değildir. Bu da boyar madde moleküllerinin Fe_2O_3 yüzeyi ile etkileşim gücünün ve bağlanma mekanizmalarının farklılık gösterdiğine işaret eder.

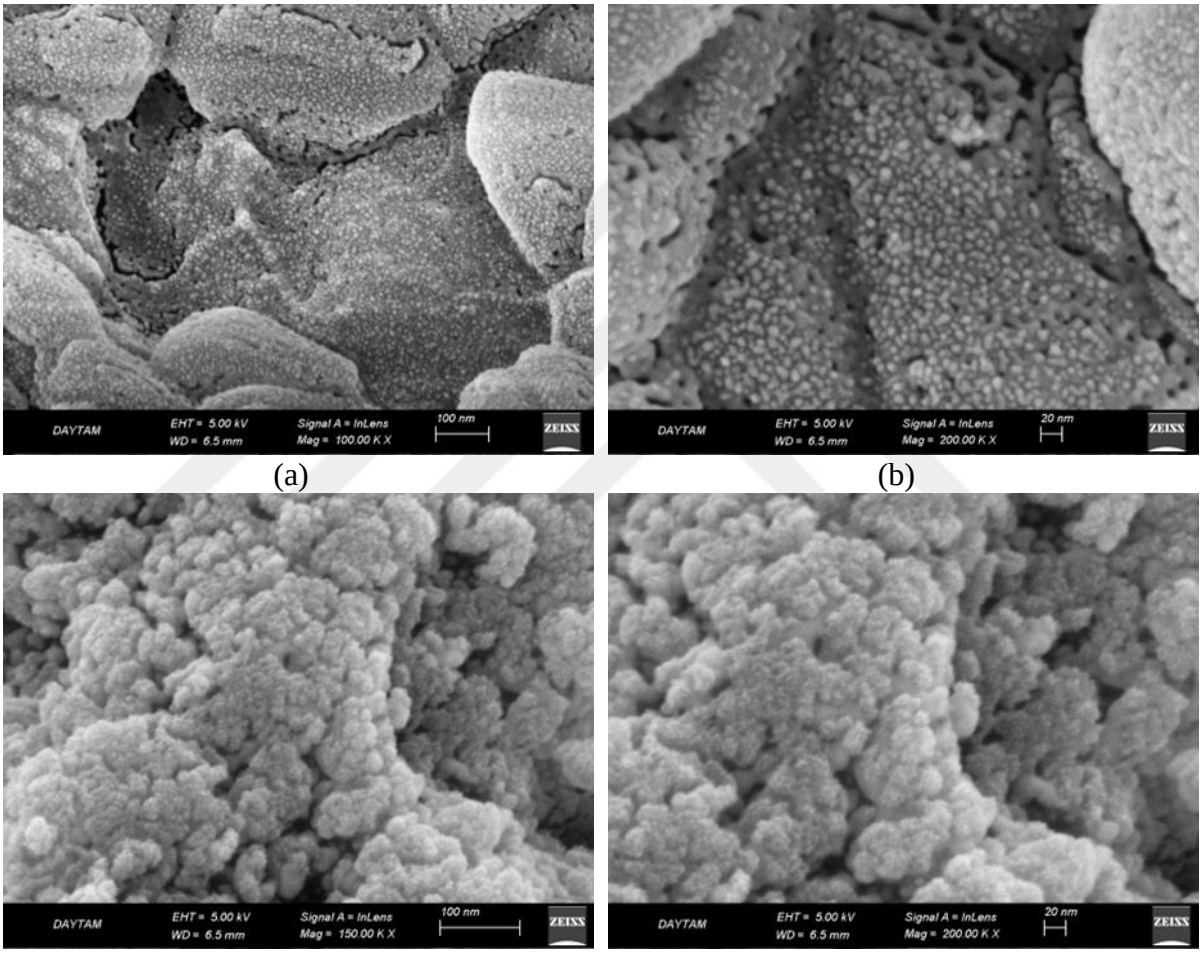


Şekil 30. Saf Fe_2O_3 NP-M ve Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red boyar maddeleriyle muamele edilmiş Fe_2O_3 NP-M örneklerinin XRD analizi

Saf Fe_2O_3 NP-M örneği (Şekil 30 siyah çizgi), α- Fe_2O_3 (hematit) fazına ait karakteristik kristal düzlemleri ile yüksek düzeyde uyumludur. Özellikle 31,74° (104), 35,2° (110), 45,47° (024), ve 66,22° (300) ICDD PDF kart no: 01-089-0596 ile karşılaştırıldığında, hematit fazının tipik özelliklerini açıkça yansıtmaktadır. Bu keskin ve yüksek şiddetli pikler, saf Fe_2O_3 NP-M örneğinde kristal yapının oldukça iyi oluştuğunu ve malzemenin yüksek kristalliliğe sahip olduğunu göstermektedir.Ancak, Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red boyar maddeleriyle muamele edilen örneklerde bu karakteristik faz piklerinin önemli ölçüde bozulduğu gözlenmiştir. Özellikle 31,74° (104) düzlemine karşılık gelen ana faz piki, boyar madde etkisiyle tamamen ortadan kalkmıştır. Bu, kristal yapıdaki düzlemlerin bozulduğunu ve materyalin önemli ölçüde amorf faza dönüştüğünü göstermektedir. 35,2° (110) düzlemine karşılık gelen pik, modifiye örneklerde daha geniş ve düşük şiddetli olarak izlenmiş, bu da kristalliğin azaldığını ancak yapının tamamen amorf hale gelmediğini ortaya koymaktadır. Diğer yandan, ~62° (214) düzlemine karşılık gelen pik hem saf hem de boyar madde ile işlenmiş örneklerde gözlemlenmeye devam etmiştir. Bu durum, söz konusu düzlemin yapının daha iç bölgelerinde yer aldığı ve yüzeydeki kimyasal etkileşimlerden daha az etkilendiği şeklinde yorumlanabilir. Özellikle Ponceau 4R boyar maddesiyle muamele edilen örnekte piklerin şiddetindeki düşüş ve genişleme daha belirgin olup, bu boyar maddenin Fe_2O_3 yüzeyi ile daha güçlü etkileşime girerek kristal yapı üzerinde daha büyük bozulmalara yol açtığını göstermektedir.

Fotokatalitik Boya Giderimi Öncesi ve Sonrası Fe_2O_3 NP Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Görüntüleri

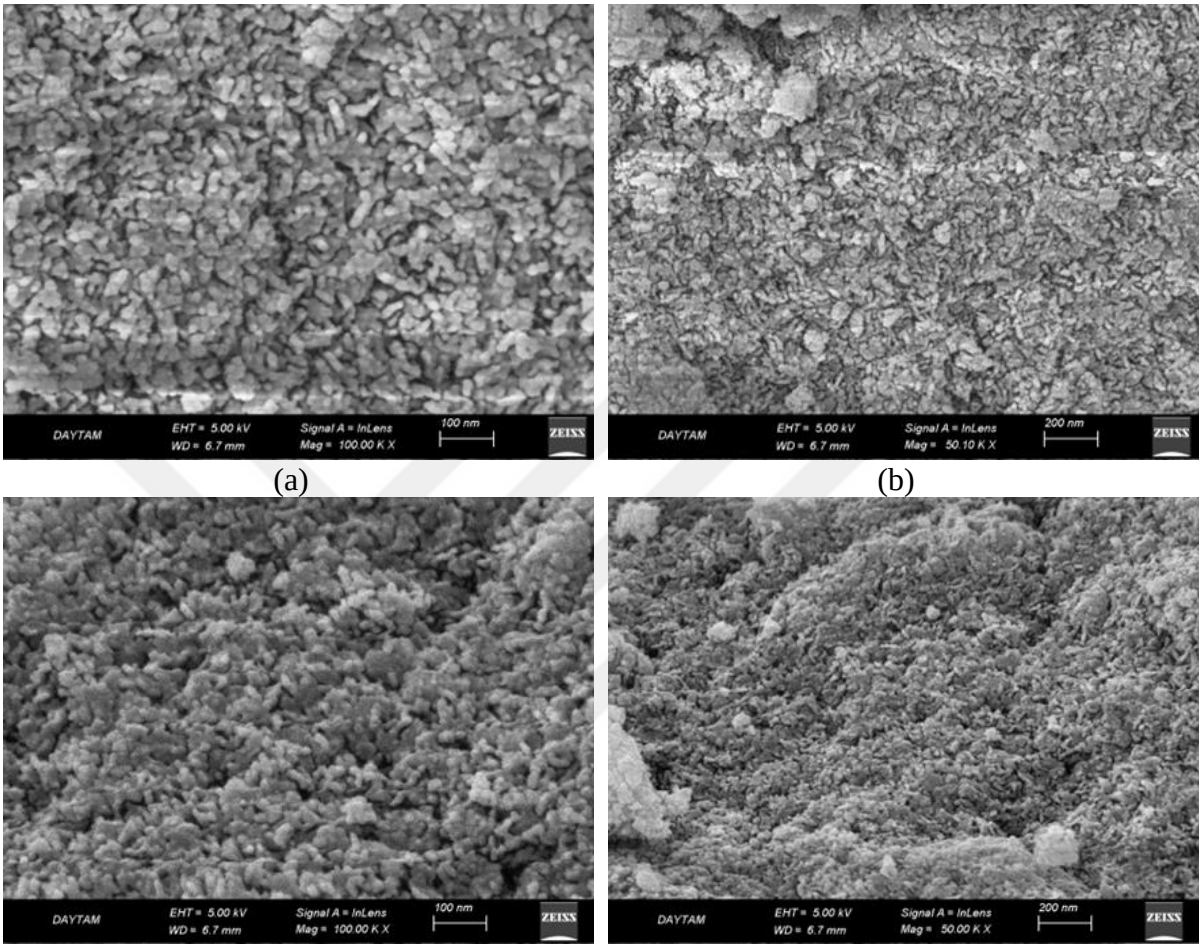
Fe_2O_3 NP-A ve Fe2O3 NP-M yüzey topografik görüntüleri için taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri alınmıştır. SEM, görüntüsü alınmak istenen materyalin elektronlar yardımıyla taranması sonucu görüntüler alınması esasına dayanmaktadır. Şekil 31'da fotokatalitik boya giderimi reaksiyonu öncesinde kaydedilen ve sırasıyla Şekil 31 (a, b) ve Şekil 31 (c, d) 100.000 kat (100.00 KX) ve 200.000 kat (200.00 KX) büyütme oranlarında elde edilen materyal yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 31. Fe_2O_3 NP-M (a), (b) ve Fe_2O_3 NP-A (c), (d) boya giderimi reaksiyon öncesi SEM analizi

Şekil 31 alınan SEM görüntülerinde boyutun 20-100 nm arasında olması NP boyut aralığına uyumludur. Ayrıca her iki NP'de de Şekil 31 (a ve c) yüzey morfolojisinin küresel ve yarı küresel olması, pürüzlü heterojen yapısı ve düşük düzeydeki aglemerasyon Fe_2O_3 NP'lerinin yüzey morfolojisine uymaktadır. Elde edilen görüntüler Fe_2O_3 NP sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır.

Şekil 32, Şekil 33 ve Şekil 34'de, fotokatalitik boya giderimi sonrası Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M sırasıyla Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red boyalarının giderilme reaksiyonu sonrasında NP'lerin yüzey topografik görüntülerinin 100 nm ve 200 nm boyutlarında elde edilen SEM görüntülleri bulunmaktadır.

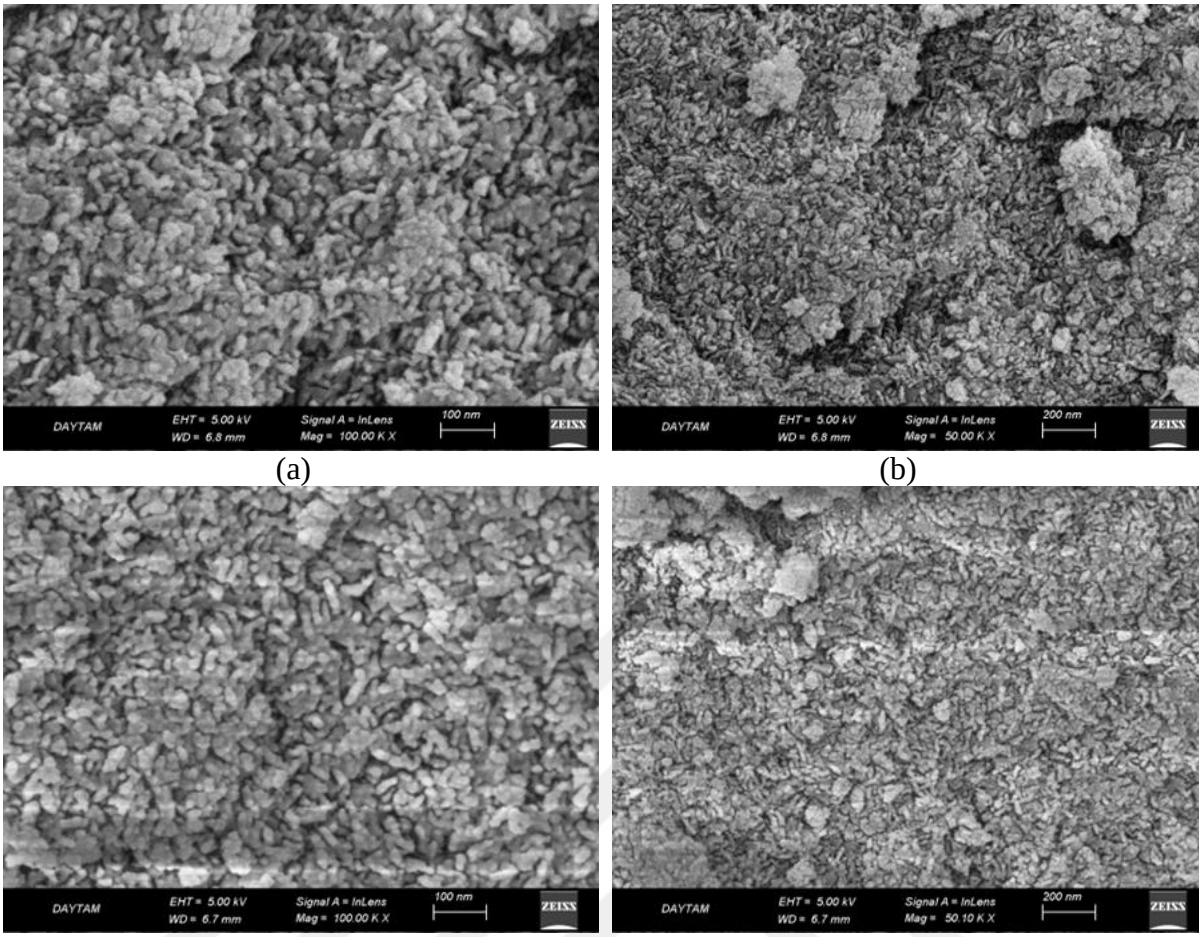


(a) (b)

(c) (d)

Şekil 32. Fe_2O_3 NP-A Ponceau 4R (a), (b)- Fe_2O_3 NP-M Ponceau 4R (c), (d) boya giderimi sonrası SEM görüntüleri

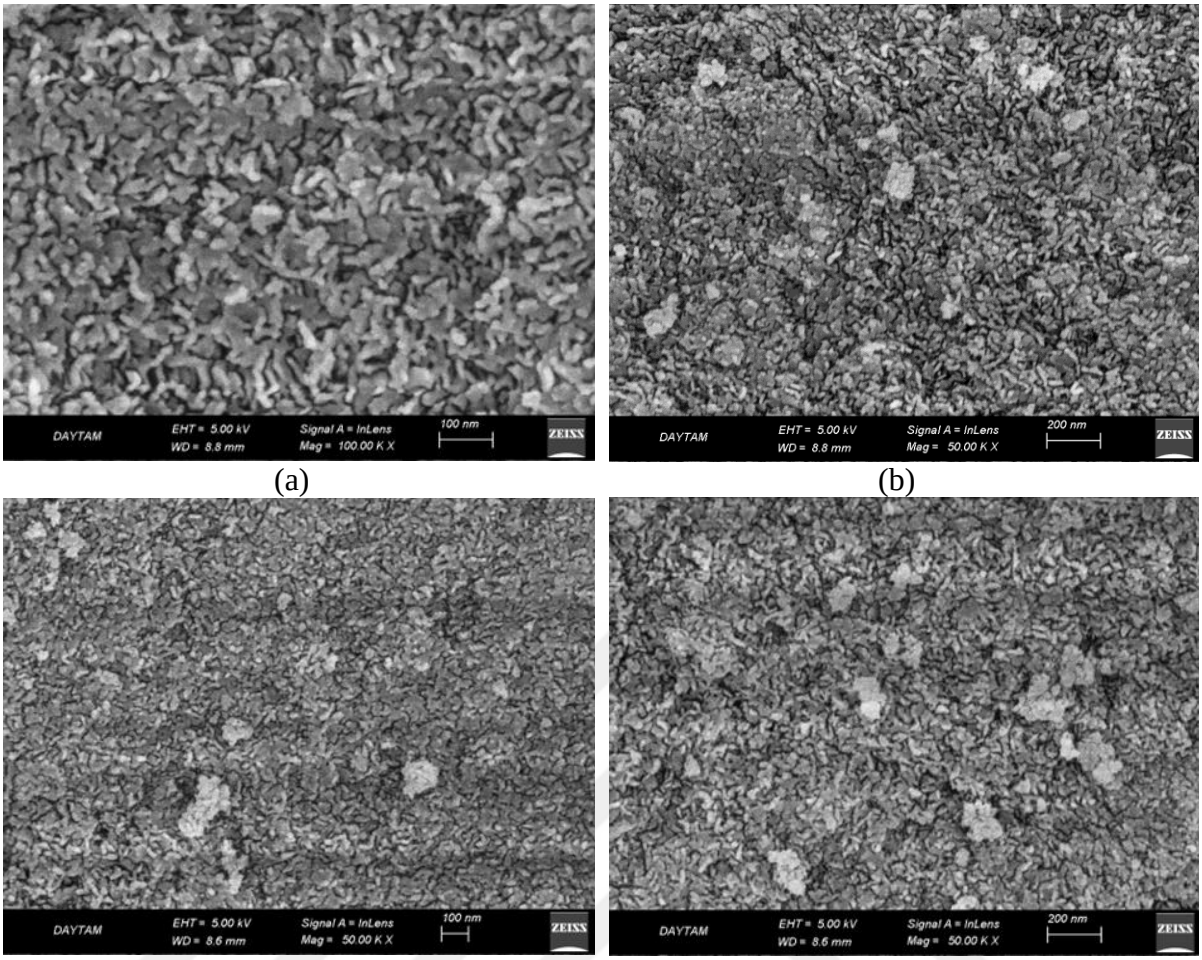
Ponceau 4R boyasının fotokatalitik giderimini gerçekleştiren Fe_2O_3 NP-A Şekil 32 (a ve b) yüzey morfolojisi boyanın NP yüzeyine tutunması sonucunda değişikliğe uğramıştır. Benzer şekilde Fe_2O_3 NP-M Şekil 32 (c ve d) yüzey morfolojisinde değişiklik göstermektedir Her iki NP'de de artan aglomerasyon, yüzeyin pürüzsüzleşmesi ve amorf yapıların oluşumu boyanın NP yüzeyine adsorbe olduğunu ve giderimin başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 33. Fe_2O_3 NP-A Tartrazin (a), (b)- Fe_2O_3 NP-M Tartrazin (c), (d) boya giderimi sonrası SEM görüntüleri

Tartrazin boyasının fotokatalitik giderimini gerçekleştiren Fe_2O_3 NP-A Şekil 33 (a ve b) yüzey morfolojisi boyanın NP yüzeyine tutunması sonucunda değişikliğe uğramıştır. Saf NP'ye göre boya giderimi sonrasındaki Fe_2O_3 NP-M Şekil 33 (c ve d) yüzey morfolojisi de değişiklik göstermiştir Her iki NP' de de 100,000 ve 50,000 KX büyütme katsayısında elde edilen görsellerde artan aglomerasyon, homojen görünüm ve amorf yapıların oluşumu boyanın NP yüzeyine adsorbe olduğunu ve giderimin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Congo red boyasının fotokatalitik giderim sonrasında alınan SEM görüntülerinin analizinde, Fe_2O_3 NP-A için Şekil 34 (a ve b) ve Fe_2O_3 NP-M Şekil 34 (c ve d) yüzeyinde aglomerasyon, homojen yapı oluşturma gibi morfolojik değişiklikler gözlemlenmiştir. Reaksiyon sonrasında alınan görüntülerde yüzeydeki belirgin daha düzgün, kompakt ve homojen bir yapının oluşması, boyar madde moleküllerinin yüzeydeki boşlukları ve girintileri doldurarak, morfolojik düzensizlikleri giderdiğini ve yüzeyde aglomerasyon oluşumunu arttırdığını göstermektedir.



Şekil 34. Fe_2O_3 NP-A Congo red (a), (b)- Fe_2O_3 NP-M Congo red (c), (d) boya giderimi sonrası SEM görüntüleri

Bu değişim, fotokatalitik giderim sürecinin yalnızca kimyasal değil, aynı zamanda fiziksel olarak da yüzeyde etkili olduğunu, yüzey etkileşimlerinin önemli rol oynadığını ortaya koymaktadır.

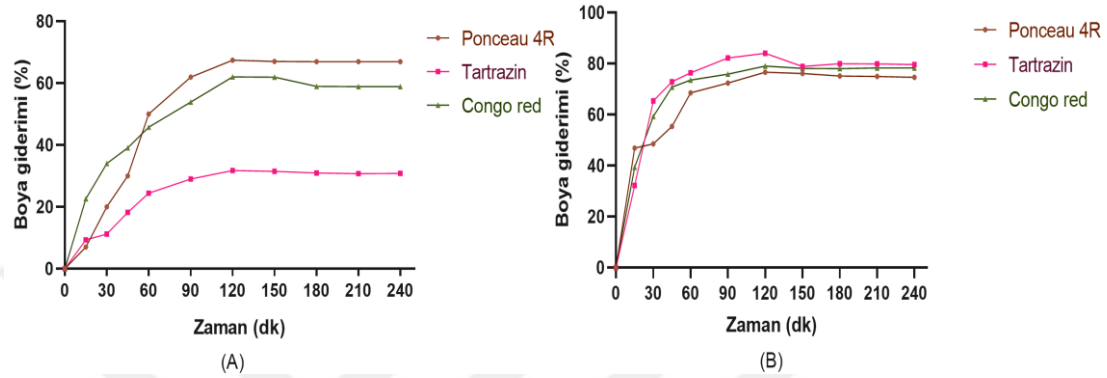
Sentezlenen Fe_2O_3 Nanopartiküller ile Optimum Fotokatalitik Boya Giderim Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmada, tarımsal atık olan alıç ve muşmula çekirdekleri içeren kültür ortamında üretilen bakteriyel lakkaz enzimi yardımıyla yeşil sentez yöntemin uygulaması ile elde edilen Fe_2O_3 NP'lerinin, yapısal özellikleri farklı toksik ve sentetik üç boyar madde (Congo Red, Tartrazin ve Ponceau 4R) üzerindeki fotokatalitik giderim potansiyeli araştırılmıştır. Uygulanan sistemde, enzimatik biyosentezle üretilmiş NP'lerin fotokatalitik etkinliği, boyaların yapısal karmaşıklığına ve ortam koşullarına bağlı olarak farklılık göstermiştir. Her üç boya için ayrı ayrı yürütülen denemeler sonucunda, NP uygulamasının fotokatalitik aktivitesini etkileyen temel parametreler belirlenmiştir. Bu kapsamda, boya giderimi üzerine etkili olan Temas süresi, pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu, NP miktarı ve hidrojen peroksit miktarı gibi

faktörlerinin etkileri değerlendirilerek, sistemin çalışma koşullarına ilişkin optimum değerlerin ortaya konulması sağlanmıştır.

Temas süresinin fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 35'de (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi temas süresine göre gösterilmektedir.



Şekil 35. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi temas süresi grafiği

Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen fotokatalitik boya giderimi çalışmasında; özellikle Ponceau 4R ve Congo red boyaları için giderim oranlarının 120. dakikaya kadar düzenli bir artış gösterdiği ve bu sürenin ardından sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Her iki boya için maksimum giderim oranı sırasıyla %67-%62 seviyesinde gerçekleşmiştir. Buna karşılık, Tartrazin boyası için elde edilen maksimum giderim oranı %31 civarında kalmış ve bu durum, söz konusu NP'lerin Tartrazin boyasına karşı daha düşük fotokatalitik etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular doğrultusunda, alıç çekirdekleri içeren besiyeri homojenatından sentezlenen Fe_2O_3 NP'leri için optimum temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Öte yandan, Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik boya giderimi deneylerinde, çok daha hızlı ve yüksek düzeyde giderim elde edilmiştir. Deneyin 30. Dakikasında sırasıyla Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red için %48, %65, %59 giderim oranlarına ulaşılmış ve 120. dakikada ise maksimum giderim düzeyine erişilmiş ve bu noktadan sonra değerler sabit kalmıştır. Tartrazin, Congo red ve Ponceau 4R boyalarının tamamında %75-80 aralığında yüksek giderim başarıları gözlemlenmiştir. Bu bulgular, muşmula çekirdekleri ile hazırlanan besiyeri homojenatından elde edilen NP'lerin, yüzey özellikleri ve fotokatalitik etkinlik bakımından alıç kaynaklı NP'lere kıyasla daha üstün performans sergilediğini ortaya koymaktadır.

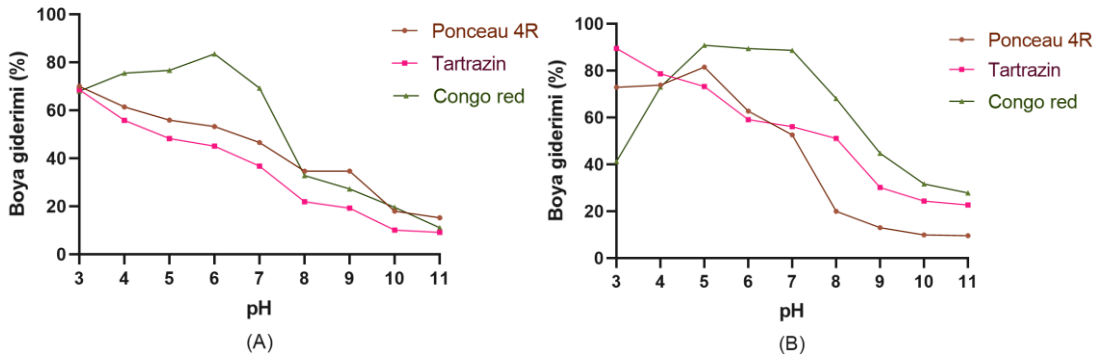
Bu sonuçlara göre optimum temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, kullanılan biyolojik kaynağın fotokatalitik performans üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

Tablo 8. Optimum Temas Süresinin Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Nanopartikül	Boya Türü	Çalkalanma hızı (rpm)	NP miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Boya Konsantrasyonu (mg/L)	pH
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	250	0,025	25	50	7
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	250	0,025	25	50	7
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau 4R	250	0,025	25	50	7
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	250	0,025	25	50	7
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	250	0,025	25	50	7
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau 4R	250	0,025	25	50	7

pH'nın fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 36'de sunulan grafiklerde, pH değişiminin (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M üç farklı boya (Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo Red) üzerindeki fotokatalitik giderim etkinliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki grafikte de fotokatalitik boya gideriminin genel olarak düşük pH seviyelerinde arttığı, yüksek pH seviyelerinde ise azaldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 36. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi pH grafiği

Fe_2O_3 NP-A için, Tartrazin ve Ponceau 4R boyalarında en yüksek giderim verimi pH 3 seviyesinde elde edilirken, Congo Red boyasında %83'e ulaşarak en yüksek giderim pH 6 seviyesinde gerçekleşmiştir.

Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik giderim çalışmalarında, en yüksek verimliliğin pH 3–6 aralığında elde edildiği gözlemlenmiştir. Tartrazin boyası için optimum giderim pH 3 değerinde %89 seviyesinde gerçekleşirken; Ponceau 4R ve Congo Red boyaları için optimum pH seviyesi pH 5 olarak belirlenmiştir ve sırasıyla %81, %90 giderim oranlarına ulaşılmıştır. Bu durum, NP'lerin yüzey yükünün pH'ya bağlı olarak değişmesiyle açıklanabilir; zira düşük pH seviyelerinde boya molekülleri ile NP'ler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri artmakta ve bu da fotokatalitik etkinliğin yükselmesine katkı sağlamaktadır. Buna

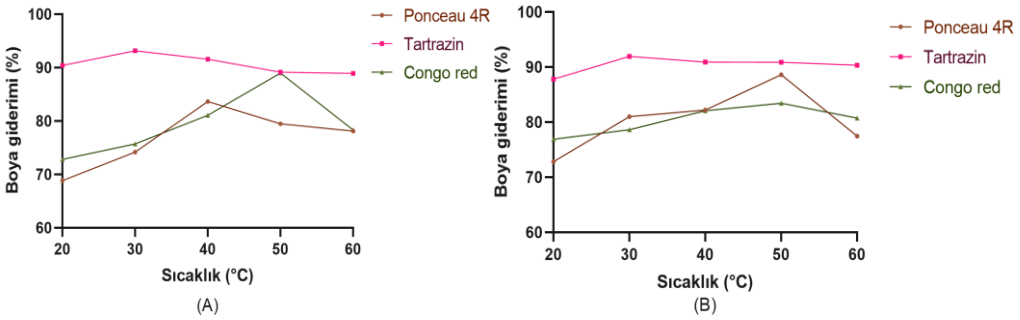
karşılık, pH 7 ve üzerindeki bazik ortamlarda NP'lerin yüzey yükü ile boya moleküllerinin yükleri birbirine yaklaşmakta, bu da elektrostatik itici kuvvetlerin artmasına ve dolayısıyla fotokatalitik performansın düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, muşmula kaynaklı NP'lerin genellikle alıç kaynaklı NP'lere kıyasla daha yüksek fotokatalitik performans sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum, muşmula çekirdeklerinden sentezlenen Fe_2O_3 NP daha aktif yüzey özelliklerine sahip olabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 9. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Nanopartikül	Boya Türü	Çalkalanma hızı (rpm)	NP miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Boya Konsantrasyonu (mg/L)
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	250	0,025	25	120	50
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	250	0,025	25	120	50
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau 4R	250	0,025	25	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	250	0,025	25	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	250	0,025	25	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau 4R	250	0,025	25	120	50

Sıcaklığın fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi

Sıcaklık değişiminin fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi, Fe_2O_3 NP-A ve (Şekil 37A) Fe_2O_3 NP-M (Şekil 37B) için karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 37. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi sıcaklık grafiği

Her iki NP türü de genel olarak 20–60 °C aralığında yüksek giderim yüzdeleri sergilemiştir; ancak giderim etkinliği, boya türüne ve sıcaklık düzeyine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Fe_2O_3 NP-A ile gerçekleştirilen uygulamalarda, Tartrazin boyasında sıcaklık arttıkça yüksek ve sabit bir giderim oranı gözlemlenmiş olup, giderim %90'ın üzerinde seyretmiştir. Buna karşın, Ponceau 4R ve Congo Red boyaları için en yüksek giderim verimi %82–85 düzeyinde olup 40 °C sıcaklıkta elde edilmiştir; bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde ise giderim oranlarında azalma eğilimi gözlenmiştir.

Fe_2O_3 NP-M ile de benzer bir eğilim göstermektedir. Tartrazin boyasında sıcaklık arttıkça yüksek ve istikrarlı bir giderim (%90 civarında) elde edilirken, özellikle Ponceau 4R ve Congo red boyalarında 50 °C'de maksimuma ulaşan giderim oranı daha sonra azalmaktadır.

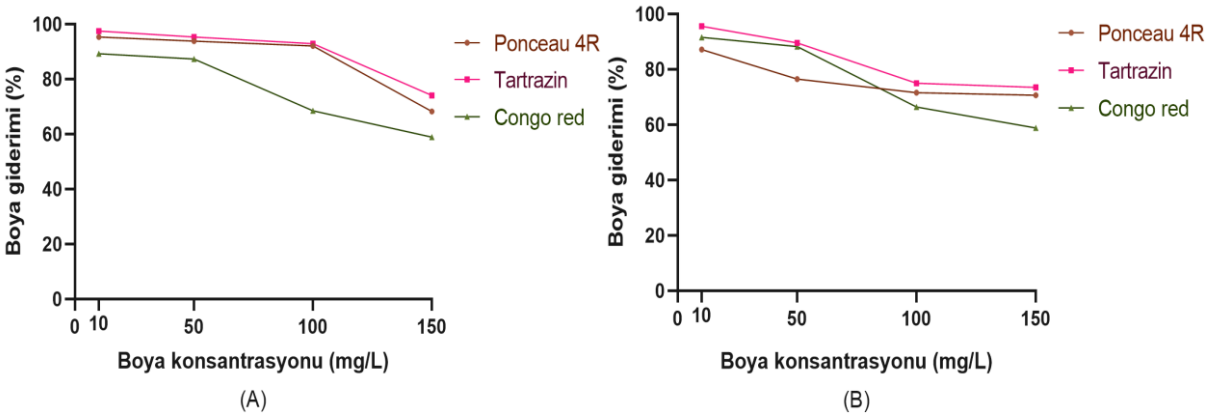
Bu durum, sıcaklığın boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeyine difüzyonunu artırarak fotokatalitik etkinliği iyileştirdiğini; ancak yüksek sıcaklıkların yüzeydeki aktif merkezleri bozarak veya radikal oluşumunu engelleyerek verimi düşürebileceğini göstermektedir. Tartrazin boyasının her iki NP türünde de yüksek sıcaklıklarda stabil bir giderim sergilemesi, bu boyanın yapısal özellikleri ile fotokatalitik sistem arasındaki güçlü etkileşimi işaret etmektedir.

Tablo 10. Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Nanopartikül	Boya Türü	Çalkalanma hızı (rpm)	NP miktarı (g)	pH	Temas Süresi (dk)	Boya Konsantrasyonu (mg/L)
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	250	0,025	6	120	50
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	250	0,025	3	120	50
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau 4R	250	0,025	3	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	250	0,025	5	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	250	0,025	3	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau 4R	250	0,025	5	120	50

Boya konsantrasyonunun fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 38'da bulunan grafiklerde, farklı boya konsantrasyonlarının Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi gösterilmektedir.



Şekil 38. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi boya konsantrasyonu grafiği

Genel olarak her iki grafikte de boya konsantrasyonu arttıkça giderim yüzdesinin azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, yüksek konsantrasyonlarda boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeyini kaplayarak aktif bölgelerin ışıkla etkileşimini engellemesi ve fotonların boya tarafından soğurularak fotokatalitik aktivitenin azalmasıyla ilişkilendirilebilir.

Fe_2O_3 NP-A ile yapılan çalışmada, Tartrazin ve Ponceau 4R boyalarının giderim oranları düşük konsantrasyonlarda %95 verim ile gerçekleşmiş, konsantrasyon arttıkça bu oran %70 seviyelerine gerilemiştir. Congo red boyası ise diğer boyalara göre daha düşük giderim yüzdesi göstermiş ve yüksek konsantrasyonlarda etkinlik %60 seviyelerine kadar düşmüştür.

Fe_2O_3 NP-M ile de benzer bir eğilim gözlenmiştir. Tartrazin boyasının giderim oranı başlangıçta en yüksek seviyede olup %95'e yaklaşırken, Ponceau 4R ve Congo red için bu oranlar biraz daha düşük kalmıştır. Boya konsantrasyonunun artmasıyla birlikte tüm boyalarda giderim oranları düşmüş, özellikle Congo red boyasında daha belirgin bir azalma meydana gelmiştir.

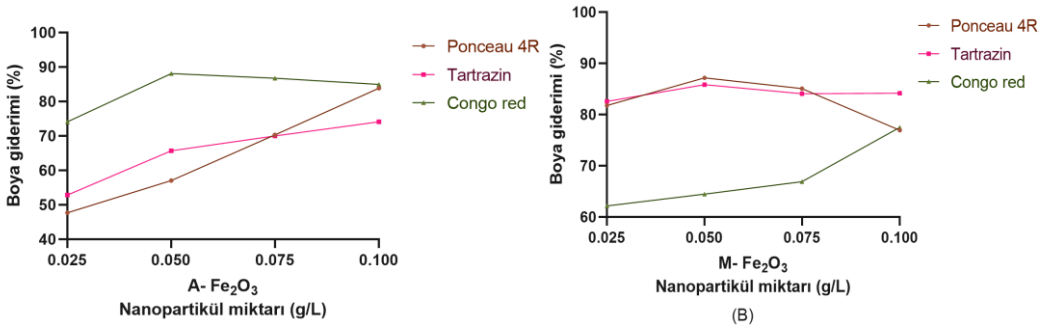
Sonuç olarak hem Fe_2O_3 NP-A hem Fe_2O_3 NP-M düşük boya konsantrasyonlarında yüksek fotokatalitik performans sergilemiş, ancak boya miktarı arttıkça etkinlik azalmıştır. Tartrazin boyası her iki sistemde de en kararlı ve yüksek giderim oranına sahip boya olarak öne çıkmıştır.

Tablo 11. Optimum Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Nanopartikül	Boya Türü	Çalkalanma hızı (rpm)	NP miktarı (g)	pH	Temas Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	250	0,025	6	120	50
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	250	0,025	3	120	30
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau 4R	250	0,025	3	120	40
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	250	0,025	5	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	250	0,025	3	120	30
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau 4R	250	0,025	5	120	50

Nanopartikül miktarının fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 39'de Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M'nin farklı konsantrasyonlarda (0,025–0,100 g/L) kullanılmasıyla fotokatalitik boya giderim verimliliği araştırılmıştır.



Şekil 39. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi NP miktarı grafiği

Fe_2O_3 NP-A, boya giderim oranları tüm boyalar için NP miktarının artmasıyla artış göstermiş; özellikle Congo red boyasında %90'a yakın yüksek verimlilik elde edilmiştir. Tartrazin ve Ponceau 4R boyalarında maksimum giderim %70–80 bandında ve 0,01 g/L NP konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Bu durum, artan katalizör miktarının yüzey alanını ve aktif merkez sayısını artırarak fotokatalitik reaksiyon hızını desteklediğini göstermektedir. Ancak

0,100 g/L konsantrasyonunda Congo red için verimlilikte hafif bir düşüş gözlenmiştir. Bu bulgular, ışığın saçılması, NP aglomerasyonu veya ışık geçirgenliğinin azalması gibi nedenlerle aktif merkezlerin etkinliğinin azalmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

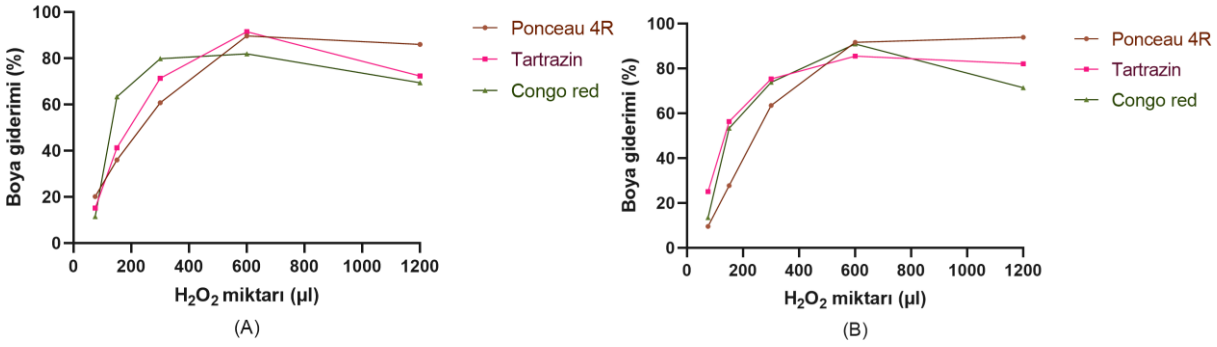
Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda tüm boyalar için en yüksek giderim verimliliği genellikle 0,050–0,075 g/L aralığında elde edilmiştir. Tartrazin ve Ponceau 4R boyalarında bu aralıkta %90'a yakın giderim sağlanırken, Congo red için maksimum giderim 0,01 g/L konsantrasyonunda %75 civarında kalmıştır. Bu bulgular, optimum NP dozajının hem verimlilik hem de ekonomik açıdan titizlikle belirlenmesi gerektiğini ve aşırı NP kullanımının fotokatalitik etkinliği olumsuz etkileyebileceğini açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 12. Optimum NP Miktarının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

Nanopartikül	Boya Türü	Çalkalanma hızı (rpm)	Boya konsantrasyonu (mg/L)	pH	Temas Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	250	50	6	120	50
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	250	50	3	120	30
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau 4R	250	50	3	120	40
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	250	50	5	120	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	250	50	3	120	30
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau 4R	250	50	5	120	50

Fenton prosesinin fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi için H_2O_2 miktarının belirlenmesi

Şekil 40'deki grafiklerde, Fenton prosesinde kullanılan H_2O_2 miktarının, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M ile gerçekleştirilen fotokatalitik boya giderimi üzerindeki etkisi gösterilmektedir.



Şekil 40. (A) Fe_2O_3 NP-A ve (B) Fe_2O_3 NP-M ile fotokatalitik boya giderimi H_2O_2 miktar grafiği

Her iki grafikte de H_2O_2 miktarının artmasıyla birlikte boya giderim yüzdesinin belirgin şekilde arttığı, ancak 600 µL'den sonra bu artışın durduğu ve hafif bir düşüş eğilimine girdiği gözlemlenmektedir. Bu durum, düşük H_2O_2 miktarlarında yeterli hidroksil radikali oluşmaması nedeniyle giderimin sınırlı kaldığını, ancak optimum seviyeye ulaşıldığında maksimum

giderimin sağlandığını göstermektedir. %0,72'i aşan miktarlarda ise aşırı H_2O_2'nin hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek radikal verimliliğini düşürdüğü düşünülmektedir.

Fe_2O_3 NP-A kullanıldığı (Şekil 40-A) grafikte, tüm boyalar için en yüksek giderim oranı %0,72 H_2O_2 miktarında elde edilmiştir. Bu noktada Tartrazin boyası %90 giderimle en yüksek verimi gösterirken, Ponceau 4R ve Congo red boyalarının giderimi de %80'in üzerine çıkmıştır. Fe_2O_3 NP-M yer aldığı (Şekil 40-B) grafiğinde ise yine benzer bir eğilim gözlenmiş, %0,72 H_2O_2 miktarında tüm boyalar için maksimum giderim sağlanmıştır. Tartrazin ve Congo red boyalarında %90'a yaklaşan giderim oranları elde edilirken, Ponceau 4R %85 seviyesinde kalmıştır.

Genel olarak, her iki sistemde de optimum H_2O_2 miktarının %0,72 olduğu belirlenmiştir. Bu miktar, fotokatalitik ortamda yeterli hidroksil radikali üretimi sağlayarak maksimum boya giderimi için ideal koşulları sunmaktadır. H_2O_2 miktarının bu seviyenin üzerine çıkması durumunda ise radikal-radikal etkileşimleri nedeniyle sistemin verimliliği azalmaktadır. Tartrazin boyasının her iki grafikte de en yüksek giderim yüzdesini göstermesi, bu boyanın Fenton destekli fotokatalitik sistemlere karşı daha duyarlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 13. Optimum H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi Amacıyla Hazırlanan Ortam Şartları

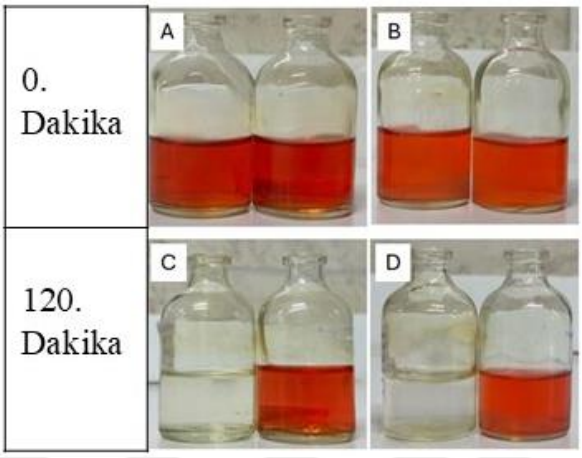
Nanopartikül	Boya Türü	Çalkalama hızı (rpm)	NP miktarı (g)	pH	Temas Süresi (dk)	Boya konsantrasyonu (mg/L)	Sıcaklık (°C)
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	250	0,1	6	120	50	50
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	250	0,1	3	120	50	30
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau 4R	250	0,050	3	120	50	40
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	250	0,1	5	120	50	50
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	250	0,050	3	120	50	30
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau 4R	250	0,050	5	120	50	50

Optimum Koşullarda Elde Edilen Fotokatalitik Boya Giderim Sonuçları

Tablo 14. Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M İle Fotokatalitik Boya Giderimi Sonucu Optimum Ortam Şartları ve Giderim Oranları

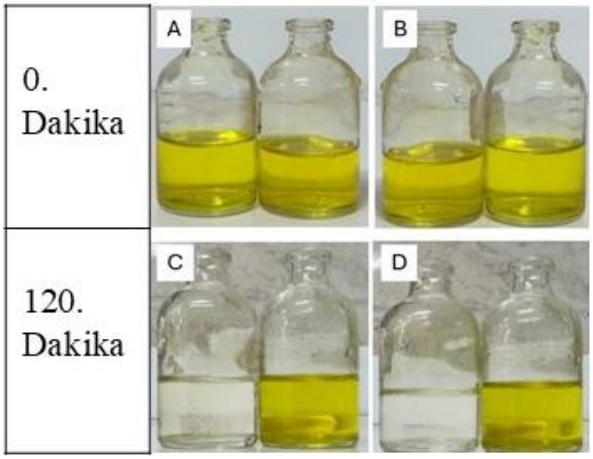
Nanopartikül	Boya Türü	Çalkalama hızı (rpm)	NP miktarı (g)	pH	Temas Süresi (dk)	Boya konsantrasyonu (mg/L)	Sıcaklık (°C)	H_2O_2 (µl)	Giderim (%)
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	250	0,1	6	120	50	50	600	81
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	250	0,1	3	120	50	30	600	89
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau 4R	250	0,050	3	120	50	40	600	85
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	250	0,1	5	120	50	50	600	90
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	250	0,050	3	120	50	30	600	90
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau 4R	250	0,050	5	120	50	50	600	83

Bu çalışmada, Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M üç farklı boya (Congo red, Tartrazin ve Ponceau 4R) üzerindeki fotokatalitik giderim performansı optimum koşullar altında değerlendirilmiştir. Tablo 14'te sunulan verilere göre, her iki NP türü için en etkili boya giderimi, 250 rpm çalkalama hızında, 120 dakikalık temas süresi, 50 mg/L boya konsantrasyonu ve %0,72 H_2O_2 ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Alıç kaynaklı NP'arla yapılan uygulamalarda pH 3–5 arasında, sıcaklık ise 30–60 C arasında optimize edilmiştir.



Şekil 41. Optimum koşullarda Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M katalizörlüğünde Ponceau 4R boyasının fotokatalitik giderim deney sonuçları

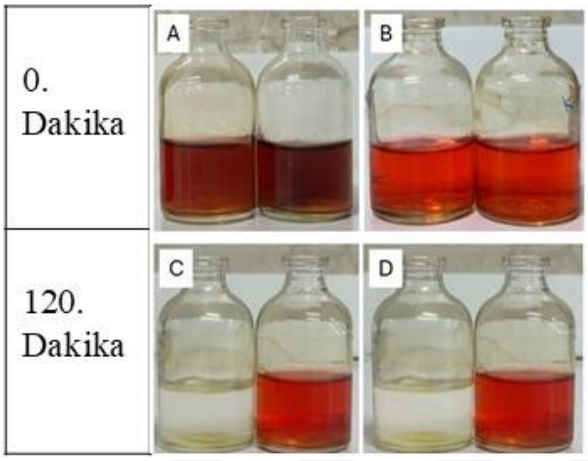
Fotokatalitik boya giderimi deney sonrasında elde edilen Ponceau 4R boyasının giderim sonuçları görselinde Şekil 41-A Fe_2O_3 NP-A muamele öncesi ve Şekil 41-C Fe_2O_3 NP-A muamele sonrası elde edilen etkili giderimi göstermektedir. Benzer olarak şekil Şekil 41-B Fe_2O_3 NP-M muamele öncesi ve Şekil 41-D Fe_2O_3 NP-M muamele sonrası elde edilen etkili giderimi göstermektedir.



Şekil 42. Optimum koşullarda Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M katalizörlüğünde Tartrazin boyasının fotokatalitik giderim deney sonuçları

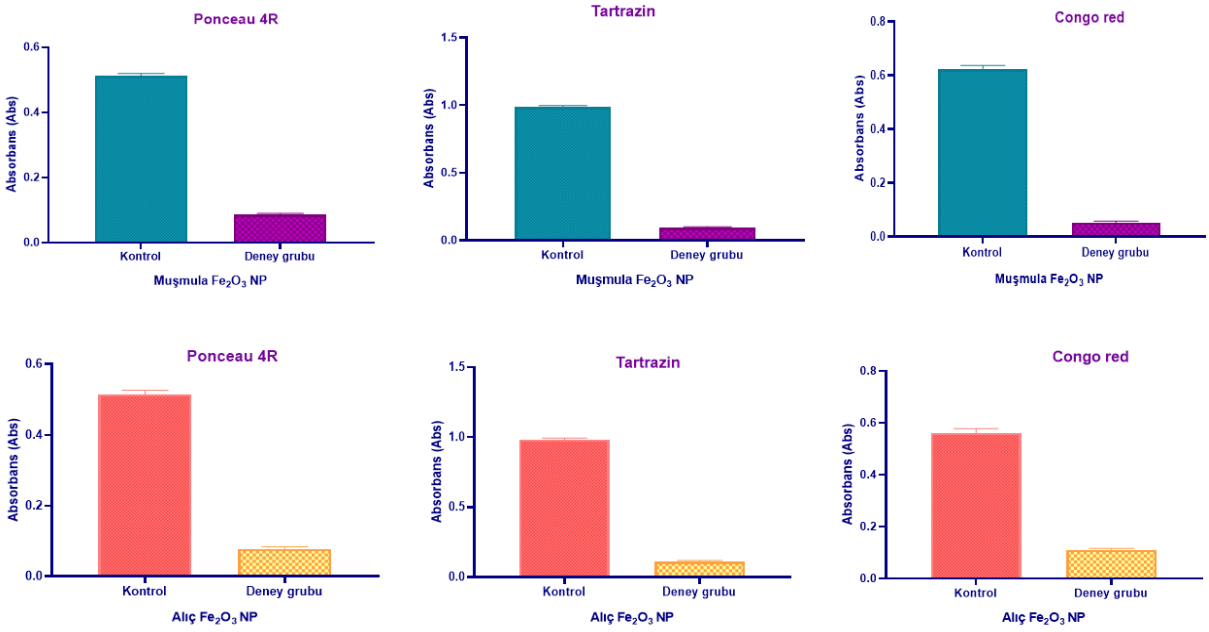
Fotokatalitik boya giderimi deney sonrasında elde edilen Tartrazin boyasının giderim sonuçları görselinde Şekil 42A Fe_2O_3 NP-A muamele öncesi ve şekil Şekil 42C Fe_2O_3 NP-A

muamele sonrası elde edilen etkili giderimi göstermektedir. Benzer olarak Şekil 42B Fe_2O_3 NP-M muamele öncesi ve Şekil 42D Fe_2O_3 NP-M muamele sonrası elde edilen etkili giderimi göstermektedir.



Şekil 43. Optimum koşullarda Fe_2O_3 NP-A ve Fe_2O_3 NP-M katalizörlüğünde Congo red boyasının fotokatalitik giderim deney sonuçları

Fotokatalitik boya giderimi deney sonrasında elde edilen Congo red boyasının giderim sonuçları görselinde Şekil 43B Fe_2O_3 NP-A muamele öncesi ve şekil Şekil 43D Fe_2O_3 NP-A muamele sonrası elde edilen etkili giderimi göstermektedir. Benzer olarak Şekil 43A Fe_2O_3 NP-M muamele öncesi ve şekil Şekil 43B Fe_2O_3 NP-M muamele sonrası elde edilen etkili giderimi göstermektedir. Deney sonrasında Şekil 41, Şekil 42 ve Şekil 43'de ki tüm boyaların reaksiyon öncesi ve sonrasında kontrol grupları ile kıyaslandığında boya renklerinde rengin büyük oranda giderildiği gösterilmiştir.



Şekil 44. Optimum koşullarda elde edilen fotokatalitik boya gideriminin absorbansa göre sonuç grafiği

Şekil 44 fotokatalitik boya gideriminin optimum koşullarda kontrol ve muamele grubunun absorbansa göre analizlerini içermektedir. Ponceau 4R boyası için absorbans 510 nm, Tartrazin için 427 nm ve Congo red için 495 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri gerçekleşmiştir. Kontol grubu ile kıyaslandığında muamele grubundaki absorbans azalması fotokataliz süresince renk yoğunluğunun azalarak giderimin başarılı bir şekilde giderildiğini göstermektedir. Tablo 15'de elde edilen giderim sonuçları yüzde olarak hesaplanmıştır.

Tablo 15. Optimum Koşullarda Elde Edilen Fotokatalitik Boya Gideriminin Yüzde Giderim Verileri

Nanopartikül	**Boya Türü**	**Giderim (%)**
Fe_2O_3-A (Alıç)	Congo Red	81
Fe_2O_3-A (Alıç)	Tartrazin	89
Fe_2O_3-A (Alıç)	Ponceau	85
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Congo Red	90
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Tartrazin	90
Fe_2O_3-B (Muşmula)	Ponceau	83

Tartışma

Çalışmada *P. pasinlerensis* P1 suşu kullanılarak, muşmula ve alıç çekirdeklerinin kültür ortamına katılmasıyla elde edilen lakkaz enzimi yardımıyla Fe_2O_3 NP'leri başarıyla sentezlenmiştir. Bu süreç, enzimatik indirgeme temelli çevre dostu "yeşil sentez" yöntemiyle lakkaz enzimi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve böylece fenolik bileşiklerin oksidasyonu ile metal iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Kimyasal indirgeme yöntemlerinin daha yüksek saflıkta ve kontrollü boyutlarda NP elde etmeye olanak sağladığı (El-Belely et al., 2021) bildirilmekle birlikte bu yöntemlerin toksik kimyasallar nedeniyle çevresel sürdürülebilirlik açısından daha az avantajlı olduğu da bilinmektedir. Zaten, yeşil sentez yaklaşımı, geleneksel kimyasal ve fiziksel yöntemlerin çevresel etkilerini azaltmak amacıyla son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir. Lakkaz enzimlerinin birçok kompleks yapıyı parçalama yeteneğinin olmasının yanında metal NP sentezinde de etkili bir biyokatalizör olduğunu ve Fe^{2+}/Fe^{3+} gibi metal iyonlarının indirgenmesini gerçekleştirmektedir (Akçay & Avcı, 2018; Khatami et al., 2022). Lakkaz enziminin indirgeyici olarak kullanıldığı NP sentezlerinde NP'lerin stabilizasyon açısından avantaj sunduğunu gösteren (Neifar et al., 2016). Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçları destekleyerek literatür ile uyumlu olduğunu göstermiş ve lakkaz enziminin verimli bir biyokatalizör olduğunu göstermiştir.

Sentezlenen Fe_2O_3 NP'leri, Congo red, Tartrazin ve Ponceau 4R gibi sentetik gıda boyalarının fotokatalitik gideriminde kullanılmıştır. En yüksek giderim oranı, muşmula çekirdeği kaynaklı NP'lerde %90'a varmıştır. Optimum koşullar ise; pH 4–6 aralığı, 40–50°C

sıcaklık, 0,05–0,075 g/L NP konsantrasyonu ve 120 dakikalık temas süresi olarak belirlenmiştir. (Al-Askar et al., 2023; Rakanović et al., 2022), bakteriyel lakkaz enzimi yardımıyla sentezlenen Fe_2O_3'ün geniş yüzey alanı ve H_2O_2 ile reaksiyon sonucu reaktif oksijen türlerini (ROS) üretmesi sayesinde kullanılan Ponceau 4R, Tartrazin ve Congo red azo boyaların parçalanmasını başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. ZnO ve TiO_2 NP'lerinin daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu (Anku et al., 2018; Sen et al., 2023) ve Fe_2O_3'ün düşük bant aralığı nedeniyle ışık absorpsiyonunun sınırlı olabileceği bildirilmiştir. Ayrıca, artan NP konsantrasyonlarında aglomerasyon etkisi nedeniyle ışık geçirgenliğinde azalma olduğu ve bunun fotokatalitik verimliliği olumsuz etkileyebileceği belirtilmiştir (Gangwar & Sebastian, 2021). Ancak (Das et al.(2023)ve Hendrix et al.(2023), biyolojik yöntemle üretilmiş Fe_2O_3 NP'lerinin ışık absorpsiyon kapasitesinin iyi olduğunu ve ortam pH'ı ile fotokatalitik aktivitenin önemli düzeyde ilişkisi olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, Fe_2O_3; ZnO ve TiO_2 gibi yaygın fotokatalizörlere kıyasla hem ekonomik hem de çevresel olarak daha sürdürülebilir bir seçenek sunması (Surendra et al., 2016) nedeniyle tercih edilmiştir.

Çalışmada sonunda elde edilen bulgular, Fe_2O_3 NP'lerinin belirlene optimum koşullar altında yüksek fotokatalitik performans gösterebildiğini ortaya koymaktadır. Muşmula çekirdeği kaynaklı NP'lerin üstün performansı, biyolojik kaynak farklılıklarının yüzey morfolojisi ve katalitik özellikler üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir. Mevcut literatürle uyumlu olarak bu çalışma, Fe_2O_3 NP'lerinin alternatif bir fotokatalizör olarak değerlendirilebileceğini desteklemektedir.

Biyolojik kaynakların NP'lerin morfolojik ve yüzey özelliklerini ve katalitik aktivitesini etkileyen faktörler hakkında birçok çalışma mevcuttur. Çalışmada bitki kaynaklarının etkisi yerine sentez sonrası ısıl işlem ve pH gibi fiziksel faktörlerin daha baskın olduğu ileri sürülmektedir. Bu görüşe göre, biyolojik kaynak farklarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi sınırlıdır (Mahilary & Dey, 2023). Aynı zamanda, yüzey aktif maddeler veya sabit karbon içerikleri gibi bitkisel kalıntılar, bazı NP'lerde fotokatalitik reaksiyonları engelleyebilir ya da pasif yüzeyler oluşturabileceğini göstermiştir (Kisimba et al., 2023). Buna rağmen Fouda et al.(2023), farklı bitki özlerinin farklı indirgeyici metabolitlere sahip olduğunu ve bu nedenle NP'lerin şekil, boyut ve yüzey özelliklerinde belirgin farklara yol açtığını rapor etmiştir. Benzer şekilde, Hammad et al.(2022) zeytin ve nar kabuğu özleriyle sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerinin farklı yüzey reaktivitelerine sahip olduğunu ve organik kirletici gideriminde büyük performans farkları oluşturduğunu raporlamıştır. Ayrıca Al-Askar et al.(2023), bitki özlerinin içerdiği fenolik ve flavonoid bileşiklerin, NP stabilizasyonunda belirleyici olduğunu, bunun da fotokatalitik aktiviteye doğrudan etki ettiğini göstermiştir. Bu çalışmada da aynı yöntemle

sentezlenmiş olan muşmula (*M. germanica*) kaynaklı Fe_2O_3 NP, alıç (*C. azarolus*) kaynaklı olanlara göre daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Muşmula kaynaklı NP'ler daha kısa temas süresinde yüksek boya giderimi sağlamış, %90'a kadar verim sağlanmıştır. Alıç kaynaklı NP'ler daha yavaş ve daha az verimle çalışmıştır. Bu durum biyolojik kaynakların yalnızca NP üretiminde bir ham madde olmadığı; aynı zamanda sentezlenen nanoparçacığın fonksiyonel özelliklerini belirleyen temel bir parametre olduğunu göstermektedir. Muşmula çekirdeklerinin yüksek fenolik içeriği ve lakkaz enzimine sunduğu stabilizasyon ortamı, Fe_2O_3 NP'nin daha etkili fotokatalizörler olarak işlev görmesini sağlamıştır. Bu bulgu, sürdürülebilir biyokatalizör tasarımı için önemli bir çıkarım oluşturmuştur.

Yapılan çalışmada pH: Optimal fotokatalitik aktivite pH 4–6 aralığında, özellikle nötre yakın asidik ortamda gözlemlenmiştir. Sıcaklık: 40–50 °C aralığı en yüksek verimi sağlamıştır. Tartrazin boyası sıcaklık değişimlerinden daha az etkilenmiştir. NP Miktarı: Verimlilik, 0,075 g/L'ye kadar artmış, bu değerin üstünde ise aglomerasyon nedeniyle verim düşmüştür. Boya Konsantrasyonu: Artan boya konsantrasyonu, sabit NP miktarında giderim veriminde azalmaya neden olmuştur. H_2O_2 Miktarı: Belirli dozlarda H_2O_2, reaktif oksijen türlerinin üretimini artırarak giderimi hızlandırmıştır. Fazlası ise radikal tüketimini artırarak verimi düşürmüştür. Temas Süresi: Muşmula kaynaklı NP'ler kısa sürede yüksek giderim gösterirken, alıç kaynaklılar daha yavaş etki göstermiştir. Maksimum verim 120. dakikada elde edilmiştir. Aşırı düşük pH seviyelerinde bazı NP'lerin stabilitesini kaybettiği ve yapısal çökmeye neden olabildiği bazı çalışmalarda bildirilmiştir (Rónavári et al., 2021). Ancak fotokatalitik sistemlerde pH'nın yüzey yükü dengesini etkileyerek boyaların adsorpsiyonunu doğrudan belirlediğini vurgulanmaktadır. Das et al. (2023) ve Fouda et al. (2023) çalışmasında özellikle hafif asidik ortamlar, NP yüzeyindeki pozitif yük ile anyonik boyalar arasında elektrostatik çekim yaratarak verimi artırmaktadır. Bu bulgular Fe_2O_3 NP ile yapılan çalışmasında asidik veya nötre yakın asidik ortamlarda %80 üzerinde verim elde edilmesi ile doğrulanmaktadır. Bazı araştırmalar (Salem & Fouda, 2021; Sen et al., 2023), sıcaklık etkisinin sınırlı olduğunu ve fotokatalitik etkinliğin daha çok ışık yoğunluğuna ve yüzey morfolojisine bağlı olduğunu savunmaktadır fakat Hendrix et al., (2023), sıcaklığın reaksiyon hız sabitleri üzerindeki etkisini doğrulamış, optimum sıcaklık aralığında foton emilimi ve radikal oluşumunun arttığını göstermektedir. Sıcaklık etkisinin yapılan çalışmada reaksiyon hızını artırdığı gözlemleniş ve bu bulguları desteklemektedir. Gangwar & Sebastian (2021), fazla NP kullanımının ışık saçılımı ve parçacıklar arası etkileşim nedeniyle fotokatalitik etkinliği düşürebileceğini belirtmektedir, bu ise çalışmadaki aglomerasyon bulgusunu desteklemektedir. Hammad et al.,

(2022), H_2O_2'nin hem oksidan hem de aşırı dozda radikal tüketici olabileceğini göstermektedir. Çalışmada bu davranış doğru şekilde gözlemlenmiştir.

Yapılan bu çalışma, fotokatalitik boya giderimi için optimum koşulların sistematik biçimde belirlendiği önemli bir örnek teşkil etmektedir. Her bir parametre ayrı ayrı değerlendirilmiş, literatürde tanımlanan fotokimyasal mekanizmalarla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum, sistemin iyi optimize edildiğini ve sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerinin çevresel uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermiştir.

Sentezi gerçekleştirilen NP'ler Gıda boyaları gibi çevresel kirleticilerin gideriminde yüksek verim göstermiştir. Bu fotokatalitik proseste, toksik kalıntı oluşmamış olması çevre dostu uygulamalar açısından son derece önemli bir avantaj sunmaktadır. Çalışma, bu yönüyle yalnızca su arıtımı alanına değil; aynı zamanda sürdürülebilir nanoteknoloji ve çevre biyoteknolojisi alanlarına da entegre edilebilecek örnek teşkil etmektedir.

Rakanović et al.(2022) ve Anku et al. (2018) tarafından yapılan çalışmalar metal oksit NP'lerinin su kirliliği gideriminde umut vaat eden bir yaklaşım olduğunu ve biyosentez ile üretilen NP'lerin çevresel ektilerinin daha düşük olduğunu vurgulamıştır. Benzer şekilde, Fouda et al. (2023) ve Hammad et al. (2022) tarafından yapılan çalışmalar, tarım ve gıda atıklarının yeşil sentezde kullanımının atıkların dönüştürmesi ve değerlendirilmesi açısından katkı sağlandığını bu katkıların ise çevresel döngüleri desteklendiğini göstermiştir. Ayrıca, Neifar et al. (2016), lakkaz enziminin endüstri alanında uygulanabilirliği ile fotokatalitik süreçlerdeki etkinliğini detaylandırarak, yapılan bu çalışmada önerilen yaklaşımı güçlü bir şekilde desteklemiş ve çalışmanın literatüre uygun olduğunu göstermiştir. Fakat, bazı araştırmacılar (Khosla et al., 2022; Salem & Fouda, 2021), biyolojik sentez yöntemlerinin büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için kontrol zorlukları ile beraber standardizasyon problemleri doğurabileceğine dikkat çekmiştir. Ayrıca, Murillo-Rábago et al. (2022), bazı NP'lerin n uzun vadeli çevresel toksisitesi hakkında hâlen sınırlı bilgi bulunduğunu belirterek, çevresel uygulamalarda temkinli olunması gerektiğini vurgulamaktadır.

Bu çalışma; bilimsel, çevresel ve teknolojik açıdan çok yönlü bir katkı sunmakla birlikte, sürdürülebilirlik, atık dönüşümü ve yeşil sentez temelli uygulamaları bir araya getirerek düşük maliyetli, ekolojik ve etkili bir su arıtım stratejisi ortaya koymuştur. Aynı zamanda, nanoteknoloji ve biyoteknoloji alanlarında disiplinler arası bir yaklaşımı teşvik ederek, gelecekteki çevre teknolojileri için güçlü bir temel oluşturmaktadır.

SONUÇ VE VE ÖNERİ

Bu tez çalışmasında, organik atık niteliğindeki muşmula (*M. germanica*) ve alıç (*C. orientalis*) çekirdeklerinin, *P. pasinlerensis* P1 suşunun besiyeri ortamında enzim üretimini destekleyici kaynaklar olarak kullanılmasıyla lakkaz enzimi üretilmiştir. Elde edilen enzimler yardımıyla hirotermal yeşil sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen Fe_2O_3 NP'nin çevresel açıdan oldukça zararlı olduğu bilinen Congo red, Tartrazin, Ponceau 4R sentetik gıda boyalarının fotokatalitik giderimindeki etkinliği sistematik bir şekilde değerlendirilmiştir.

Çalışmada, sentezlenen NP'ler çeşitli karakterizasyon teknikleri (SEM, XRD, FT-IR, UV-Vis) ile analiz edilmiş ve fotokatalitik aktivite performansları deneysel parametreler doğrultusunda değerlendirilmiştir. Çalışmada hem kullanılan biyolojik kaynaklar hem de uygulanan yöntemler açısından literatürdeki benzer çalışmalara göre özgün ve yenilikçi bir yaklaşım benimsenmiştir. Tarımsal atık niteliğindeki muşmula ve alıç çekirdeklerinin besiyeri ortamı olarak değerlendirilmesi hem ekonomik bir çözüm sunma hem de sürdürülebilir biyoteknolojik üretim arayışına doğrudan katkı sağlama hedefiyle tercih edilmiştir. Literatürde genellikle bitki özütleri veya saf enzim preparatları ile gerçekleştirilen yeşil sentez çalışmalarından farklı olarak bu çalışmada bakteriyel kaynaklı lakkaz enziminin doğrudan kültür ortamı içinde elde edilmesiyle de sürecin daha uygulanabilir ve çevre dostu olarak yürütülmesi hedeflenmiştir.

Elde edilen Fe_2O_3 NP'nin karakterizasyonu ve fotokatalitik performansları, seçilen parametreler altında detaylı biçimde incelenmiş ve özellikle muşmula kaynaklı NP'lerin yüksek giderim verimliliği göstermesi, biyolojik kaynakların yüzey kimyası ve katalitik özellikler üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymuştur. Literatürde farklı bitki özlerinden türetilmiş NP'lerle yapılan benzer çalışmalar, genellikle sentez etkinliği ve fotokatalitik başarıyı bitkinin içerdiği fenolik bileşikler veya indirgeme kapasitesiyle ilişkilendirirken, bu tez çalışması bakteriyel enzimlerin de bu süreçte etkin bir rol oynayabileceğini deneysel olarak ortaya koymuştur.

Ayrıca, pH, sıcaklık, temas süresi, NP konsantrasyonu ve H_2O_2 miktarı gibi değişkenlerin fotokatalitik performansa etkilerinin çok yönlü olarak değerlendirilmesi, çalışmanın deneysel kapsamını genişletmiş ve uygulama ölçeklerine yönelik değerli bilgiler sunmuştur. Elde edilen bulgular, yeşil sentez ile elde edilen Fe_2O_3 NP'nin, çevresel boyutuyla sürdürülebilir ve toksik olmayan bir alternatif olarak fotokatalitik arıtma süreçlerinde etkili bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Özellikle muşmula çekirdeklerinden elde edilen

NP'lerin, pH 4–6 aralığında ve 40–50 °C sıcaklıkta, %90'a varan boya giderim verimi ile yüksek fotokatalitik performans sergilediği belirlenmiştir.

Fotokatalitik etkinliğin muşmula kaynaklı NP'lerde daha kısa sürede ve daha yüksek oranda gerçekleşmesi, NP morfolojisinin ve yüzey alanının kaynak materyale bağlı olarak önemli ölçüde farklılaştığını ve bunun katalitik süreçleri doğrudan etkilediğini göstermektedir. Bu sonuçlar, fotokatalitik su arıtımında kullanılacak NP'lerin sentezinde biyolojik kaynak seçiminin sadece bir yardımcı unsur değil, aynı zamanda performansı belirleyen temel faktörlerden biri olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, Tartrazin gibi boyaların sıcaklık değişimlerinden daha az etkilenerek yüksek giderim oranları sergilemesi, kullanılan NP'lerin farklı boyar maddelere karşı seçici etkileşim geliştirebileceğini göstermektedir. Bu seçicilik, ileri düzey uygulamalarda spesifik kirletici hedeflemesi açısından önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

Çalışmanın en önemli katkılarından biri, geleneksel yöntemlerin aksine sentetik kimyasallardan uzak, tamamen biyolojik ve çevre dostu bir yaklaşımla nanomalzeme sentezi gerçekleştirilmiş olmasıdır. Ayrıca, çalışmada kullanılan mikroorganizma olan *P. pasinlerensis* P1 ilk kez bu amaçla kullanılması hem mikrobiyoloji hem de nanoteknoloji literatürüne yeni bir türün dahil edilmesini sağlamış, bu suşun endüstriyel biyoteknolojideki potansiyelini ortaya koymuştur. Araştırma sonucunda elde edilen veriler, Fe_2O_3 NP'nin sadece laboratuvar koşullarında değil, ilerleyen aşamalarda pilot ölçekte su arıtımında kullanılabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla bu çalışma, sürdürülebilir çevre teknolojileri, yeşil kimya ve biyolojik NP üretimi alanlarında literatüre anlamlı bir katkı sunmakta ve gelecekte yapılacak daha geniş ölçekli uygulamalar için sağlam bir temel oluşturmaktadır.

Öneriler

Bu çalışmada elde edilen bulgular, biyolojik yöntemlerle sentezlenen Fe_2O_3 NP'lerin, Fenton prosesi ve ışık ile beraber kullanımının çevresel kirleticilerin gideriminde daha etkili ve sürdürülebilir bir alternatif oluşturabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca tekstil ve boya endüstrilerinin atık suları, içeriklerindeki azo boyalar ve aromatik bileşikler gibi giderimi zor kirleticilerdir ve geleneksel arıtma yöntemleriyle yeterince giderilememektedirler. Bu durumda ileri oksidasyon süreçlerinden biri olarak değerlendirilen Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyon mekanizmaları, sahip oldukları oksidatif potansiyelleri sayesinde boyar maddelerin etkili bir şekilde parçalanmasını sağlamaktadır.

Çalışmada kullanılmış olan klasik homojen Fenton sistemi (Fe^{2+}/H_2O_2), asidik pH koşullarında hidroksil radikali (·OH) üretimi ile boya moleküllerini okside etme temeline

dayanmaktadır. Kullanılan bu yöntem kimyasal oksidasyon yöntemlerine göre daha sürdürülebilir, biyolojik arıtma yöntemlerine göre daha hızlı ve fiziksel adsorpsiyon yöntemlerine göre daha kalıcı giderim sağlamaktadır. Fakat hibrit yaklaşımlarla NP'lerin adsorpsiyon potansiyelinin artırılmasıyla Fenton prosesinin birleştirilmesi ve görünür ışıkta aktivite kazanan fotokatalizörlerin kullanımı, reaksiyonun enerji verimliliğini yükseltebilir ve çalışmada kullanılan manyetik özelliğe sahip Fe_2O_3 NP ile geri kazanım tekniklerini içeren sistemler ile yeniden kullanılabilirliği ve maliyetin düşürülmesini sağlayabilir. Bu şekilde hazırlanan kombinasyonlar, mevcut sistemin performansını artırmakla birlikte, sürdürülebilirlik ve yeniden kullanım açısından da ek avantajlar sağlayabilir.

Buna ek olarak bu sonuçların daha çevreli uygulamalara dönüştürülebilmesi için ileri araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Öncelikle, farklı mikroorganizmalardan elde edilen enzimlerin yeşil sentez süreçlerine olan etkisinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi, en uygun biyokatalizörlerin belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Ayrıca, farklı tarımsal atıkların değerlendirilerek biyolojik kaynak çeşitliliğinin artırılması, sentezlenen NP'lerin yüzey özelliklerinin ve fotokatalitik performanslarının daha kapsamlı analizini mümkün kılacaktır. Sentezlenen NP'lerin yalnızca sentetik gıda boyaları üzerinde değil, ilaç kalıntıları, pestisitler, ağır metaller gibi farklı kirletici grupları üzerinde de test edilmesi, çevresel uygulama alanlarının çeşitlendirilmesine katkı sağlayacaktır. Fotokatalitik sistemlerin daha gerçekçi çevresel koşullarda, özellikle de doğal ve endüstriyel atıksu örneklerinde denenmesi, laboratuvar bulgularının sahadaki geçerliliğini ölçmek açısından kritik önemdedir. Bunun yanında, NP'lerin çevresel ve biyolojik güvenliği üzerine uzun vadeli toksikolojik çalışmalar yapılması, sürdürülebilirlik ve ekosistem sağlığı bakımından göz önünde bulundurulması gereken bir diğer önemli konudur.

TEM (Transmisyon Elektron Mikroskobu), Zeta Potansiyeli Ölçümü, SEM ve XRD analizi gibi tekniklerinin daha yoğun kullanılması, NP'lerin kristal yapısı, yüzey defektleri ve reaktif bölgeleri hakkında daha ayrıntılı bilgi sunarak, fotokatalitik mekanizmaların anlaşılmasına katkıda bulunabilir. Ayrıca, elde edilen NP'lerin farklı ışık kaynakları (örneğin görünür ışık, güneş ışığı) altında performanslarının incelenmesi, enerji verimliliği açısından fotokatalizörlerin uygunluk düzeyini belirleyecektir.

Literatürde hâlâ sınırlı sayıda bulunan enzim destekli yeşil sentez çalışmalarının artırılması, bu alanın bilimsel derinliğini geliştirecek ve çevre dostu nanoteknolojik uygulamalara yön verecek yeni araştırma eksenlerinin doğmasına olanak tanıyacaktır. Disiplinler arası yaklaşımlarla zenginleştirilmiş, mikrobiyoloji, malzeme bilimi ve çevre

mühendisliğini bir araya getiren yeni projeler, alanın ilerlemesi açısından büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

Abdelrahman, I., El-Kashef, H., & Hassan, N. (2020). Anti-Tumor Effect of Green Tea Extract, Simvastatin and Gamma Radiation on Solid Tumor in Mice. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, *0*(0), 1–14. https://doi.org/10.21608/ajnsa.2020.22827.1322

Abhilash, M. R., Akshatha, G., & Srikantaswamy, S. (2019). Photocatalytic dye degradation and biological activities of the Fe_2O_3/Cu2O nanocomposite. *RSC Advances*, *9*(15), 8557–8568. https://doi.org/10.1039/c8ra09929d

Abolhasani Zadeh, F., Abdalkareem Jasim, S., Atakhanova, N. E., Majdi, H. S., Abed Jawad, M., Khudair Hasan, M., Borhani, F., & Khatami, M. (2022). Drug delivery and anticancer activity of biosynthesised mesoporous Fe_2O_3 nanoparticles. *IET Nanobiotechnology*, *16*(3), 85–91. https://doi.org/10.1049/nbt2.12080

Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, *29*(34), 342001. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea

Akçay, F. A., & Avcı, A. (2018). Bakteriyel Yollarla Metal Nanopartiküllerin Sentezi. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, *6*(4), 408. https://doi.org/10.24925/turjaf.v6i4.408-414.1803

Al-Askar, A. A., Hashem, A. H., Elhussieny, N. I., & Saied, E. (2023). Green Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Pluchea indica Leaf Extract: Antimicrobial and Photocatalytic Activities. *Molecules*, *28*(12), 4679. https://doi.org/10.3390/molecules28124679

Alayli, A., Nadaroglu, H., & Turgut, E. (2021). Nanobiocatalyst beds with Fenton process for removal of methylene blue. *Applied Water Science*, *11*(2), 1–8. https://doi.org/10.1007/s13201-021-01367-8

Alayli Gungor, A., Nadaroglu, H., Kalkan, E., & Celebi, N. (2016). Fenton process-driven decolorization of Allura Red AC in wastewater using apolaccase-modified or native nanomagnetite immobilized on silica fume. *Desalination and Water Treatment*, *57*(34), 15889–15899. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1074620

Alsaiari, N. S., Amari, A., Katubi, K. M., Alzahrani, F. M., Harharah, H. N., Rebah, F. Ben, & Tahoon, M. A. (2021). The biocatalytic degradation of organic dyes using laccase immobilized magnetic nanoparticles. *Applied Sciences (Switzerland)*, *11*(17). https://doi.org/10.3390/app11178216

Altammar, K. A. (2023). A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in Microbiology*, *14*(April), 1–20. https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622

Amari, A., Alzahrani, F. M., Alsaiari, N. S., Katubi, K. M., Rebah, F. Ben, & Tahoon, M. A. (2021). Magnetic metal organic framework immobilized laccase for wastewater decolorization. *Processes*, *9*(5). https://doi.org/10.3390/pr9050774

Anjum, F., Shaban, M., Ismail, M., Gul, S., Bakhsh, E. M., Khan, M. A., Sharafat, U., Khan, S. B., & Khan, M. I. (2023). Novel Synthesis of CuO/GO Nanocomposites and Their Photocatalytic Potential in the Degradation of Hazardous Industrial Effluents. *ACS Omega*, *8*(20), 17667–17681. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00129

Anku, W. W., Oppong, S. O.-B., & Govender, P. P. (2018). *Bismuth-Based Nanoparticles as Photocatalytic Materials*. https://doi.org/10.5772/intechopen.75104

Ardila-Leal, L. D., Poutou-Piñales, R. A., Pedroza-Rodríguez, A. M., & Quevedo-Hidalgo, B. (2021). A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. *Molecules*. https://doi.org/10.3390/molecules26133813

Armaković, S. J., Savanović, M. M., & Armaković, S. (2023). Titanium Dioxide as the Most Used Photocatalyst for Water Purification: An Overview. *Catalysts*, *13*(1), 26. https://doi.org/10.3390/catal13010026

Askarniya, Z., Baradaran, S., Sonawane, S. H., & Boczkaj, G. (2022). A comparative study on the decolorization of Tartrazine, Ponceau 4R, and Coomassie Brilliant Blue using persulfate and hydrogen peroxide based Advanced Oxidation Processes combined with Hydrodynamic Cavitation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, *181*(March), 109160. https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109160

Aslam, S., Ali, A., Asgher, M., Nabila, F., Iqbal, H. M. N., & Bilal, M. (2021). Fabrication and Catalytic Characterization of Laccase-Loaded Calcium-Alginate Beads for Enhanced Degradation of Dye-Contaminated Aqueous Solutions. *Catalysis Letters*. https://doi.org/10.1007/s10562-021-03765-8

Aydın Acar, Ç., & Pehlivanoğlu, S. (2019). Gümüş Nanopartiküllerin Biberiye Özütü ile Biyosentezi ve MCF-7 Meme Kanseri Hücrelerinde Sitotoksik Etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, *10*(2), 172–176. https://doi.org/10.22312/sdusbed.543053

Ayub, A., Wani, A. K., Chopra, C., Sharma, D. K., Amin, O., Wani, A. W., Singh, A., Manzoor, S., & Singh, R. (2025). Advancing Dye Degradation: Integrating Microbial Metabolism, Photocatalysis, and Nanotechnology for Eco-Friendly Solutions. *Bacteria*, *4*(1). https://doi.org/10.3390/bacteria4010015

Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, *2*(6), 1821–1871. https://doi.org/10.1039/D0MA00807A

Baltaci, M. O., Ay, H., Akbulut, S., Adiguzel, G., Albayrak, S., Omeroglu, M. A., Ozkan, H., Taskin, M., & Adiguzel, A. (2020). Bacillus pasinlerensis sp. Nov., a thermophilic bacterium isolated from a hot spring in Turkey. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, *70*(6), 3865–3871. https://doi.org/10.1099/IJSEM.0.004246

Baycan, N. (2021). Micro-Pollutant Degradation Using Nanostructured Catalysts. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*. https://doi.org/10.5505/pajes.2020.66066

Bhatti, H. N., Iram, Z., Iqbal, M., Nisar, J., & Khan, M. I. (2020). Facile synthesis of zero valent iron and photocatalytic application for the degradation of dyes. *Materials Research Express*, *7*(1), 015802. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab66a0

Bognár, S., Putnik, P., & Merkulov, D. Š. (2022). Sustainable Green Nanotechnologies for Innovative Purifications of Water: Synthesis of the Nanoparticles from Renewable Sources. *Nanomaterials*, *12*(2), 263. https://doi.org/10.3390/nano12020263

Cevahir, G., & Bostan, S. Z. (2021). Organic Acids, Sugars and Bioactive Compounds of Promising Medlar (<i>Mespilus Germanica</I>L.) Genotypes Selected From Turkey. *International Journal of Fruit Science*. https://doi.org/10.1080/15538362.2021.1874594

Cornish-Bowden, A. (2014). Current IUBMB recommendations on enzyme nomenclature and kinetics. *Perspectives in Science*, *1*(1–6), 74–87. https://doi.org/10.1016/j.pisc.2014.02.006

Dağlıoğlu, Y. (2018). Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekotoksisite Deneylerindeki Önemi. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, *30*(1), 1–17.

https://doi.org/10.7240/marufbd.346547

Das, A., Liu, D., Wary, R. R., Vasenko, A. S., Prezhdo, O. V., & Nair, R. G. (2023). Enhancement of Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance of ZnO by Mg Doping: Experimental and Density Functional Theory Insights. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *14*(18), 4134–4141. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c00736

David, L., & Moldovan, B. (2020). Green synthesis of biogenic silver nanoparticles for efficient catalytic removal of harmful organic dyes. *Nanomaterials*, *10*(2), 202. https://doi.org/10.3390/nano10020202

Demet Gultekin, D. D. G., Nadaroglu, H., Alayli Gungor, A., & Horasan Kishali, N. (2017). Biosynthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles using Cimin Grape (Vitis vinifera cv.) Extract. *International Journal of Secondary Metabolite*, *4*(1), 77–84. https://doi.org/10.21448/ijsm.362672

Demiralp, B. (2015). *Lakkaz enziminin endüstriyel ve biyoteknoloji alanında kullanımı Industrial and biotechnological applications of laccase enzyme*. *72*(4), 351–368. http://www.journalagent.com/turkhijyen/pdfs/THDBD_72_4_351_368.pdf

Demirtas, H., & Türk, C. T. S. (2021). Gold nanoparticules and uses in cancer. *Ankara Universitesi Eczacilik Fakultesi Dergisi*, *45*(1), 70–95. https://doi.org/10.33483/jfpau.773430

Ealias, A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *263*(3). https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019

Eberhard, W. G., & Wcislo, W. T. (2012). Plenty of room at the bottom? *American Scientist*, *100*(3), 226–233. https://doi.org/10.1511/2012.96.226

El-Belely, E. F., Farag, M. M. S., Said, H. A., Amin, A. S., Azab, E., Gobouri, A. A., & Fouda, A. (2021). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (Zno-nps) using arthrospira platensis (class: Cyanophyceae) and evaluation of their biomedical activities. *Nanomaterials*, *11*(1), 1–18. https://doi.org/10.3390/nano11010095

Farouq, R. (2022). Coupling Adsorption-Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Maxilon Red. *Journal of Fluorescence*, *32*(4), 1381–1388. https://doi.org/10.1007/s10895-022-02934-1

Fernandes, M., Padrão, J., Ribeiro, A. I., Fernandes, R. D. V., Melro, L., Nicolau, T., Mehravani, B., Alves, C., Rodrigues, R., & Zille, A. (2022). Polysaccharides and Metal Nanoparticles for Functional Textiles: A Review. *Nanomaterials*, *12*(6), 1006. https://doi.org/10.3390/nano12061006

Fernandes, T. A. R., Da Silveira, W. B., Passos, F. M. L., & Zucchi, T. D. (2014). Characterization of a thermotolerant laccase produced by Streptomyces sp. SB086. *Annals of Microbiology*, *64*(3), 1363–1369. https://doi.org/10.1007/s13213-013-0781-z

Fouda, A., Saied, E., Eid, A. M., Kouadri, F., Alemam, A. M., Hamza, M. F., Alharbi, M., Elkelish, A., & Hassan, S. E. D. (2023). Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using an Aqueous Extract of Punica granatum for Antimicrobial and Catalytic Activity. *Journal of Functional Biomaterials*, *14*(4), 205. https://doi.org/10.3390/jfb14040205

Freire, T. M., Fechine, L. M. U. D., Queiroz, D. C., Freire, R. M., Denardin, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Rodrigues, T. N. B., Gondim, D. R., Junior, I. J. S., & Fechine, P. B. A. (2020). Magnetic porous controlled Fe3O4–chitosan nanostructure: An ecofriendly adsorbent for efficient removal of azo dyes. *Nanomaterials*, *10*(6), 1–25. https://doi.org/10.3390/nano10061194

Gangwar, J., & Sebastian, J. K. (2021). Unlocking the potential of biosynthesized zinc oxide nanoparticles for degradation of synthetic organic dyes as wastewater pollutants. *Water Science and Technology*, *84*(10–11), 3286–3310. https://doi.org/10.2166/wst.2021.430

Genç, S., Pehlivanoglu, S., Acar, C., & Yeşilot, Ş. (2021). Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Vitis Vinifera Seed Extract and Evaluation of Anti-Cancer Properties in Colon Cancer (Ht-29) Cells. *Sdü Tıp Fakültesi Dergisi*. https://doi.org/10.17343/sdutfd.875236

Glew, R. H., Ayaz, F. A., Sanz, C., VanderJagt, D. J., Huang, H., Chuang, L.-T., & Strnad, M. (2003). Effect of Postharvest Period on Sugars, Organic Acids and Fatty Acids Composition in Commercially Sold Medlar (Mespilus Germanica 'Dutch') Fruit. *European Food Research and Technology*. https://doi.org/10.1007/s00217-002-0654-3

Góral, D., Marczuk, A., Góral-Kowalczyk, M., Koval, I., & Andrejko, D. (2023). Application of Iron Nanoparticle-Based Materials in the Food Industry. *Materials*, *16*(2), 1–24. https://doi.org/10.3390/ma16020780

Guan, Z. B., Luo, Q., Wang, H. R., Chen, Y., & Liao, X. R. (2018). Bacterial laccases: promising biological green tools for industrial applications. *Cellular and Molecular Life Sciences*, *75*(19), 3569–3592. https://doi.org/10.1007/s00018-018-2883-z

Güner, K., & Eda. (2023). Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokataliz Uygulamaları:Farklı Çöktürücü Maddelerin ve Yöntemlerin Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *13*(1), 432–447. https://doi.org/10.21597/jist.1219411

Haliloğlu, K., Türkoğlu, A., Balpınar, Ö., Nadaroğlu, H., Alaylı, A., & Poczai, P. (2022). Effects of Zinc, Copper and Iron Oxide Nanoparticles on Induced DNA Methylation, Genomic Instability and LTR Retrotransposon Polymorphism in Wheat (Triticum aestivum L.). *Plants*, *11*(17), 2193. https://doi.org/10.3390/plants11172193

Hammad, E. N., Salem, S. S., Mohamed, A. A., & El-Dougdoug, W. (2022). Environmental Impacts of Ecofriendly Iron Oxide Nanoparticles on Dyes Removal and Antibacterial Activity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *194*(12), 6053–6067. https://doi.org/10.1007/s12010-022-04105-1

Heinfling, A., Martínez, M. J., Martínez, A. T., Bergbauer, M., & Szewzyk, U. (1998). Transformation of Industrial Dyes by Manganese Peroxidases from. *Applied and Environmental Microbiology*, *64*(8), 2788–2793.

Hendrix, Y., Rauwel, E., Nagpal, K., Haddad, R., Estephan, E., Boissière, C., & Rauwel, P. (2023). Revealing the Dependency of Dye Adsorption and Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles on Their Morphology and Defect States. *Nanomaterials*, *13*(13), 1998. https://doi.org/10.3390/nano13131998

Huber, D. L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, *1*(5), 482–501. https://doi.org/10.1002/smll.200500006

Iqbal, K., Nadeem, A., & Zafar, U. (2021). Biostoning of textile effluent with laccase enzyme. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, *56*(2), 115–124. https://doi.org/10.3329/bjsir.v56i2.54318

Islam, M., Kumar, S., Saxena, N., & Nafees, A. (2023). Photocatalytic Degradation of Dyes Present in Industrial Effluents: A Review. *ChemistrySelect*, *8*(26). https://doi.org/10.1002/slct.202301048

Janusz, G., Pawlik, A., Swiderska-Burek, U., Polak, J., Sulej, J., Jarosz-Wilkołazka, A., Paszczy´nski, A., & Paszczy´nski, P. (2020). Laccase properties, physiological functions,

and evolution. *Mdpi.Com*, *21*(3). https://doi.org/10.3390/ijms21030966

Kastanek, F., Spacilova, M., Krystynik, P., Dlaskova, M., & Solcova, O. (2023). Fenton Reaction–Unique but Still Mysterious. *Processes*, *11*(2). https://doi.org/10.3390/pr11020432

Katanić Stanković, J. S., Mićanović, N., Grozdanić, N., Kostić, A., Gašić, U., Stanojković, T., & Popović-Djordjević, J. B. (2022). Polyphenolic Profile, Antioxidant and Antidiabetic Potential of Medlar (Mespilus germanica L.), Blackthorn (Prunus spinosa L.) and Common Hawthorn (Crataegus monogyna Jacq.) Fruit Extracts from Serbia. *Horticulturae*, *8*(11), 1053. https://doi.org/10.3390/horticulturae8111053

Kaushik, P., & Malik, A. (2009). Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environment International*, *35*(1), 127–141. https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.010

Keller, M. A., Piedrafita, G., & Ralser, M. (2015). The widespread role of non-enzymatic reactions in cellular metabolism. *Current Opinion in Biotechnology*, *34*, 153–161. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.12.020

Khan, M. I., Akhtar, S., Zafar, S., Shaheen, A., Khan, M. A., Luque, R., & Ur Rehman, A. (2015). Removal of Congo Red from aqueous solution by anion exchange membrane (EBTAC): Adsorption kinetics and themodynamics. *Materials*, *8*(7), 4147–4161. https://doi.org/10.3390/ma8074147

Khan, M., Ware, P., & Shimpi, N. (2021). Synthesis of ZnO nanoparticles using peels of Passiflora foetida and study of its activity as an efficient catalyst for the degradation of hazardous organic dye. *SN Applied Sciences*, *3*(5). https://doi.org/10.1007/s42452-021-04436-4

Khatami, S. H., Vakili, O., Movahedpour, A., Ghesmati, Z., Ghasemi, H., & Taheri-Anganeh, M. (2022). Laccase: Various types and applications. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, *69*(6), 2658–2672. https://doi.org/10.1002/BAB.2313

Khezrianjoo, S., Lee, J., Kim, K. H., & Kumar, V. (2019). Eco-toxicological and kinetic evaluation of TiO_2 and ZnO nanophotocatalysts in degradation of organic dye. *Catalysts*, *9*(10), 871. https://doi.org/10.3390/catal9100871

Khodamorady, M., & Bahrami, K. (2023a). A novel ZnS-CdS nanocomposite as a visible active photocatalyst for degradation of synthetic and real wastewaters. *Scientific Reports*, *13*(1). https://doi.org/10.1038/s41598-023-28725-7

Khodamorady, M., & Bahrami, K. (2023b). Fe3O4@BNPs@ZnO–ZnS as a novel, reusable and efficient photocatalyst for dye removal from synthetic and textile wastewaters. *Heliyon*, *9*(6), e16397. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16397

Khosla, A., Sonu, Awan, H. T. A., Singh, K., Gaurav, Walvekar, R., Zhao, Z., Kaushik, A., Khalid, M., & Chaudhary, V. (2022). Emergence of MXene and MXene–Polymer Hybrid Membranes as Future- Environmental Remediation Strategies. *Advanced Science*, *9*(36). https://doi.org/10.1002/advs.202203527

Kisimba, K., Krishnan, A., Faya, M., Byanga, K., Kasumbwe, K., Vijayakumar, K., & Prasad, R. (2023). Synthesis of Metallic Nanoparticles Based on Green Chemistry and Their Medical Biochemical Applications: Synthesis of Metallic Nanoparticles. *Journal of Renewable Materials*, *11*(6), 2575–2591. https://doi.org/10.32604/jrm.2023.026159

Kudanga, T., Nemadziva, B., & Le Roes-Hill, M. (2017). Laccase catalysis for the synthesis of bioactive compounds. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *101*(1), 13–33. https://doi.org/10.1007/s00253-016-7987-5

Kumari, H., Sonia, Suman, Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., Kumar, A., & Parmar, R. (2023). A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, and Soil Pollution*, *234*(6). https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9

Li, J., Si, C., Zhao, H., Meng, Q., Chang, B., Li, M., & Liu, H. (2019). Dyes adsorption behavior of Fe3O4 nanoparticles functionalized polyoxometalate hybrid. *Molecules*, *24*(17), 3128. https://doi.org/10.3390/molecules24173128

Li, Z., Zhang, S., Xu, R., Zhang, Q., Wang, Z., & Fu, C. (2019). Photocatalytic Performance of $BiFeO_3$ Based on MOFs Precursor. *Applied Organometallic Chemistry*. https://doi.org/10.1002/aoc.5105

Liao, S. (2023). *Classification and Functions of Enzymes Based on Catalyzed Reactions*. 8–9. https://doi.org/10.35248/2329-6674.23.12.211

Mahilary, H. K., & Dey, A. K. (2023). Preparation and application of carboxylated and mechanically attrited carbon for adsorptive removal of crystal violet dye. *Environmental Science: Water Research and Technology*, *9*(3), 861–882. https://doi.org/10.1039/d2ew00723a

Maiti, D., Mukhopadhyay, S., & Devi, P. S. (2017). Evaluation of Mechanism on Selective, Rapid, and Superior Adsorption of Congo Red by Reusable Mesoporous α- Fe_2O_3 Nanorods. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *5*(12), 11255–11267. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01684

Malik, S., Dhasmana, A., Preetam, S., Mishra, Y. K., Chaudhary, V., Bera, S. P., Ranjan, A., Bora, J., Kaushik, A., Minkina, T., Jatav, H. S., Singh, R. K., & Rajput, V. D. (2022). Exploring Microbial-Based Green Nanobiotechnology for Wastewater Remediation: A Sustainable Strategy. *Nanomaterials*, *12*(23), 4187. https://doi.org/10.3390/nano12234187

MC-IUBMB. (2010). The Enzyme List Class 1 — Oxidoredcutases. *Enzyme*, 1–58.

Modi, S., Yadav, V. K., Gacem, A., Ali, I. H., Dave, D., Khan, S. H., Yadav, K. K., Rather, S. U., Ahn, Y., Son, C. T., & Jeon, B. H. (2022). Recent and Emerging Trends in Remediation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Zinc Oxide Nanoparticles. *Water (Switzerland)*, *14*(11), 1749. https://doi.org/10.3390/w14111749

Mohammed, K. A., Abdulridha, S. A., Aljbory, E. H., Alkhayatt, A. H. O., Zabibah, R. S., Alrubaie, A. J., Rady, S. K., Kizar, S. H., Hariz, S. S., & Kadhem, M. J. (2022). Capping agent effect on optical properties of Fe_2O_3 nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, *56*, 2010–2015. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.346

Moutinho, I. L. D., Bertges, L. C., & Assis, R. V. C. (2007). Prolonged use of the food dye tartrazine (FD&C yellow no5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. *Brazilian Journal of Biology*, *67*(1), 141–145. https://doi.org/10.1590/S1519-69842007000100019

Mughal, B., Zaidi, S. Z. J., Zhang, X., & Hassan, S. U. (2021). Biogenic nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications. *Applied Sciences (Switzerland)*, *11*(6). https://doi.org/10.3390/app11062598

Murillo-Rábago, E. I., Vilchis-Nestor, A. R., Juarez-Moreno, K., Garcia-Marin, L. E., Quester, K., & Castro-Longoria, E. (2022). Optimized Synthesis of Small and Stable Silver Nanoparticles Using Intracellular and Extracellular Components of Fungi: An Alternative for Bacterial Inhibition. *Antibiotics*, *11*(6). https://doi.org/10.3390/antibiotics11060800

Nadeem, M., Khan, R., Shah, N., Bangash, I. R., Abbasi, B. H., Hano, C., Liu, C., Ullah, S.,

Hashmi, S. S., Nadhman, A., & Celli, J. (2022). A review of microbial mediated iron nanoparticles (IONPs) and its biomedical applications. *Nanomaterials*, *12*(1). https://doi.org/10.3390/nano12010130

Narayan, N., Meiyazhagan, A., & Vajtai, R. (2019). Metal nanoparticles as green catalysts. *Materials*, *12*(21), 1–12. https://doi.org/10.3390/ma12213602

Nazim, M., Khan, A. A. P., Asiri, A. M., & Kim, J. H. (2021). Exploring Rapid Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants with Porous CuO Nanosheets: Synthesis, Dye Removal, and Kinetic Studies at Room Temperature. *ACS Omega*, *6*(4), 2601–2612. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04747

Neifar, M., Chouchane, H., Mahjoubi, M., Jaouani, A., & Chérif, A. (2016). Pseudomonas Extremorientalis BU118: A New Salt-Tolerant Laccase-Secreting Bacterium With Biotechnological Potential in Textile Azo Dye Decolourization. *3 Biotech*. https://doi.org/10.1007/s13205-016-0425-7

Ning, Y.-F., Guo, J., Nie, B., Tang, Y., Zeng, N., Fang, F., Shen, Y., Yang, J., & Chen, Y. (2014). A Pt Nanoparticle Electrode for Nitrite Determination in Solution. *Journal of the Electrochemical Society*. https://doi.org/10.1149/2.058404jes

Nur Akkaya, S., Akif Omeroglu, M., Nadaroglu, H., & Adiguzel, A. (2024). *Eco-Friendly Synthesis of Silver Nanoparticles Using Thermophilic Bacteria (Caldibacillus thermoamylovorans) and Walnut Shells: Promising Antibacterial Agents for*. 1–22. https://doi.org/10.21203/RS.3.RS-4161831/V1

Ovais, M., Khalil, A. T., Ayaz, M., Ahmad, I., Nethi, S. K., & Mukherjee, S. (2018). Biosynthesis of metal nanoparticles via microbial enzymes: A mechanistic approach. *International Journal of Molecular Sciences*, *19*(12), 4100. https://doi.org/10.3390/ijms19124100

Palani, G., Trilaksana, H., Sujatha, R. M., Kannan, K., Rajendran, S., Korniejenko, K., Nykiel, M., & Uthayakumar, M. (2023). Silver Nanoparticles for Waste Water Management. *Molecules*, *28*(8), 3520. https://doi.org/10.3390/molecules28083520

Pasieczna-Patkowska, S., Cichy, M., & Flieger, J. (2025). Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles. *Molecules*, *30*(3), 1–36. https://doi.org/10.3390/molecules30030684

Plaza, D. O., Gallardo, C., Straub, Y. D., Bravo, D., & Pérez-Donoso, J. M. (2016). Biological synthesis of fluorescent nanoparticles by cadmium and tellurite resistant Antarctic bacteria: Exploring novel natural nanofactories. *Microbial Cell Factories*, *15*(1), 1–11. https://doi.org/10.1186/s12934-016-0477-8

Popović-Djordjević, J., Kostić, A., Kamiloglu, S., Tomas, M., Mićanović, N., & Capanoglu, E. (2023). Chemical composition, nutritional and health related properties of the medlar (Mespilus germanica L.): from medieval glory to underutilized fruit. *Phytochemistry Reviews*, *22*(6), 1663–1690. https://doi.org/10.1007/s11101-023-09883-y

Pourmadadi, M., Rahmani, E., Shamsabadipour, A., Mahtabian, S., Ahmadi, M., Rahdar, A., & Díez-Pascual, A. M. (2022). Role of Iron Oxide (Fe_2O_3) Nanocomposites in Advanced Biomedical Applications: A State-of-the-Art Review. *Nanomaterials*, *12*(21), 3873. https://doi.org/10.3390/nano12213873

Quiñones-Murillo, D. H., Ariza-Reyes, A. A., & Ardila-Vélez, L. J. (2019). Some kinetic and synergistic considerations on the oxidation of the azo compound Ponceau 4R by solar-mediated heterogeneous photocatalytic ozonation. *Desalination and Water Treatment*, *170*, 61–74. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24711

Rakanović, M., Vukojević, A., Savanović, M. M., Armaković, S., Pelemiš, S., Živić, F., Sladojević, S., & Armaković, S. J. (2022). Zeolites as Adsorbents and Photocatalysts for Removal of Dyes from the Aqueous Environment. *Molecules*, *27*(19), 6582. https://doi.org/10.3390/molecules27196582

Robinson, P. K. (2015). Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays in Biochemistry*, *59*, 1–41. https://doi.org/10.1042/BSE0590001

Rónavári, A., Igaz, N., Adamecz, D. I., Szerencsés, B., Molnar, C., Kónya, Z., Pfeiffer, I., & Kiricsi, M. (2021). Green silver and gold nanoparticles: Biological synthesis approaches and potentials for biomedical applications. *Molecules*, *26*(4). https://doi.org/10.3390/molecules26040844

Saadi, H., Atmani, E. H., & Fazouan, N. (2024). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye by ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization, and efficiency assessment. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. https://doi.org/10.1002/ep.14529

Sadeghinejad, Z., Erfani-Moghadam, J., & Khadivi, A. (2022). Bioactive content and phenolic compounds of common medlar (Mespilus germanica L.) and Stern's medlar (M. canescens Phipps). *Food Science and Nutrition*, *10*(6), 1988–1993. https://doi.org/10.1002/fsn3.2814

Sahoo, B. M., Kumar, B. V. V. R., Patra, C. N., Panda, J. R., Mohanta, B. C., & Palei, N. N. (2020). Nanotechnology: A Novel Approach for Drug Development in Health Care System. *Current Nanomaterials*, *5*(1), 12–25. https://doi.org/10.2174/2405461505666200320152824

Saif, S., Tahir, A., & Chen, Y. (2016). Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. *Nanomaterials*, *6*(11), 1–26. https://doi.org/10.3390/nano6110209

Salem, S. S., & Fouda, A. (2021). Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Prospective Biotechnological Applications: an Overview. *Biological Trace Element Research*, *199*(1), 344–370. https://doi.org/10.1007/s12011-020-02138-3

Salmanian, S., Sadeghi Mahoonak, A. R., Alami, M., & Ghorbani, M. (2014). Phenolic Content, Antiradical, Antioxidant, and Antibacterial Properties of Hawthorn (Crataegus elbursensis) Seed and Pulp Extract. *Journal of Agricultural Science and Technology*, *16*(2), 343–354. https://jast.modares.ac.ir/article-23-2223-en.html

Santhy, K., & Selvapathy, P. (2006). Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*, *97*(11), 1329–1336. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.016

Sapsford, K. E., Tyner, K. M., Dair, B. J., Deschamps, J. R., & Medintz, I. L. (2011). Analyzing nanomaterial bioconjugates: A review of current and emerging purification and characterization techniques. *Analytical Chemistry*, *83*(12), 4453–4488. https://doi.org/10.1021/ac200853a

Sen, P., Bhattacharya, P., Mukherjee, G., Ganguly, J., Marik, B., Thapliyal, D., Verma, S., Verros, G. D., Chauhan, M. S., & Arya, R. K. (2023). Advancements in Doping Strategies for Enhanced Photocatalysts and Adsorbents in Environmental Remediation. *Technologies*, *11*(5), 144. https://doi.org/10.3390/technologies11050144

Sharmila, M., Mani, R. J., Parvathiraja, C., Kader, S. M. A., Siddiqui, M. R., Wabaidur, S. M., Islam, M. A., & Lai, W. C. (2022). Photocatalytic Dye Degradation and Bio-Insights of Honey-Produced α-Fe_2O_3 Nanoparticles. *Water (Switzerland)*, *14*(15), 2301. https://doi.org/10.3390/w14152301

Siddiqui, S. I., Allehyani, E. S., Al-Harbi, S. A., Hasan, Z., Abomuti, M. A., Rajor, H. K., & Oh, S. (2023). Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: A Review. *Processes*, *11*(3), 1–12. https://doi.org/10.3390/pr11030807

Singh Arora, D., & Kumar Sharma, R. (2009). Ligninolytic Fungal Laccases and Their Biotechnological Applications. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *160*(6), 1760–1788. https://doi.org/10.1007/S12010-009-8676-Y

Singh, G., Ubhi, M. K., Jeet, K., Singla, C., & Kaur, M. (2023). A Review on Impacting Parameters for Photocatalytic Degradation of Organic Effluents by Ferrites and Their Nanocomposites. *Processes*, *11*(6). https://doi.org/10.3390/pr11061727

Stanković, J. K., Mićanović, N., Horticulturae, N. G.-, & 2022, undefined. (n.d.). , antioxidant and antidiabetic potential of medlar (Mespilus germanica L.), blackthorn (Prunus spinosa L.) and common hawthorn (Crataegus monogyna Jacq.) …. *Mdpi.Com*. Retrieved May 11, 2025, from https://www.mdpi.com/2311-7524/8/11/1053

Sümbül, A., Yaman, M., & Topcu, Y. (2024). Effects of Different Treatments on Germination Capacity of Hawthorn (Crataegus spp.) Seeds. *Erciyes Tarım ve Hayvan Bilimleri Dergisi*, *7*(1), 1–7. https://doi.org/10.55257/ethabd.1415278

Sun, S. F., Yang, J., Wang, D. W., Yang, H. Y., Sun, S. N., & Shi, Z. J. (2021). Enzymatic response of ryegrass cellulose and hemicellulose valorization introduced by sequential alkaline extractions. *Biotechnology for Biofuels*, *14*(1), 1–12. https://doi.org/10.1186/s13068-021-01921-1

Surendra, T. V., Roopan, S. M., Al-Dhabi, N. A., Arasu, M. V., Sarkar, G., & Suthindhiran, K. (2016). Vegetable Peel Waste for the Production of ZnO Nanoparticles and its Toxicological Efficiency, Antifungal, Hemolytic, and Antibacterial Activities. *Nanoscale Research Letters*, *11*(1). https://doi.org/10.1186/s11671-016-1750-9

Tian, Q., Wu, W., Yang, S., Liu, J., Yao, W., Ren, F., & Jiang, C. (2017). Zinc Oxide Coating Effect for the Dye Removal and Photocatalytic Mechanisms of Flower-Like MoS2 Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, *12*(1). https://doi.org/10.1186/s11671-017-2005-0

Trubitsina, L. I., Tishchenko, S. V., Gabdulkhakov, A. G., Lisov, A. V., Zakharova, M. V., & Leontievsky, A. A. (2015). Structural and functional characterization of two-domain laccase from Streptomyces viridochromogenes. *Biochimie*, *112*, 151–159. https://doi.org/10.1016/j.biochi.2015.03.005

Ural, N. (2021). The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview. *Open Geosciences*, *13*(1), 197–218. https://doi.org/10.1515/geo-2020-0145

Vikram R. Patil. (2024). Green synthesis of nanoparticles: A review. *GRT Journal of Education, Science and Technology*, *2*(1), 19–30. https://doi.org/10.26452/grtjest.v2i1.26

Voaides, C., Radu, N., Birza, E., & Babeanu, N. (2021). Medlar—A Comprehensive and Integrative Review. *Plants*. https://doi.org/10.3390/plants10112344

Wang, H., Zhang, W., Zhao, J., Xu, L., Zhou, C., Chang, L., & Wang, L. (2013). Rapid Decolorization of Phenolic Azo Dyes by Immobilized Laccase With Fe₃O₄/SiO₂ Nanoparticles as Support. *Industrial \& Engineering Chemistry Research*. https://doi.org/10.1021/ie302627c

Wang, Y., O'Connor, D., Shen, Z., Lo, I. M. C., Tsang, D. C. W., Pehkonen, S., Pu, S., & Hou, D. (2019). Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. *Journal of Cleaner*

Production, *226*, 540–549. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.128

Yan, W., Lien, H. L., Koel, B. E., & Zhang, W. X. (2013). Iron nanoparticles for environmental clean-up: Recent developments and future outlook. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, *15*(1), 63–77. https://doi.org/10.1039/c2em30691c

Yang, B., & Liu, P. (2012). Composition and health effects of phenolic compounds in hawthorn (Crataegus spp.) of different origins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *92*(8), 1578–1590. https://doi.org/10.1002/jsfa.5671

Yaşar, A., & Doğan, E. C. (2020). Aritilmiş Kentsel Atiksularin Sulamada Kullaniminda Mikrokirleticilerin Oluşturabileceği Riskler. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. https://doi.org/10.28948/ngumuh.685509

Zhang, J., Chai, X., Zhao, F., Hou, G., & Meng, Q. (2022). Food Applications and Potential Health Benefits of Hawthorn. *Foods*. https://doi.org/10.3390/foods11182861

Zhu, X. (2024). Boosting Piezocatalytic Activity of Bi₅Ti₃FeO₁₅/BiOCl Heterostructured Nanocomposites for Degrading Multiple Dyes and Antibiotics. *Acs Applied Nano Materials*. https://doi.org/10.1021/acsanm.3c05180

Zia, M., Phull, A. R., & Ali, J. S. (2016). Challenges of Iron Oxide Nanoparticles. *Powder Technology*, *7*(6), 49–67.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Fatma Melike YEŞİLYURT
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	
Lisans:	
Yüksek lisans:	
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	