



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANTİBAKTERİYEL YENİ BİR NANO-BİYOKOMPOZİTİN
HAZIRLANMASI VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU**

Ezgi TAN

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Danışman

Prof.Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU

Aralık, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 11/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Jürisi:



İmza

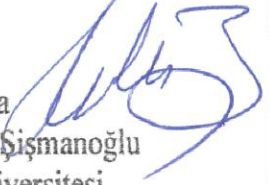
Prof. Dr. Ayben Kilislioglu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza



Prof. Dr. Bahire Filiz Şenkal
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

İmza



Doç. Dr. Tuba Şişmanoğlu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Gülin Selda Pozan Soylu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Yrd. Doç. Dr. Selcan Karakuş
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 49678 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince destek ve yardımları, iyi niyetli yaklaşımları için, çok değerli danışmanım Prof. Dr. Ayben Kilislioğlu'na ve ayrıca kıymetli hocalarım Doç. Dr. Tuba Şişmanoğlu ve Yrd. Doç. Dr. Selcan Karakuş'a kıymetli yönlendirmelerinden dolayı teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması sürecindeki manevi desteğinden dolayı arkadaşım Yük.Kim.Sibel AYDOĞAN'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, annem Güzide TAN ve kardeşim Eda TAN'a ve beni bir yerlerden izleyip gururlandığını bildiğim babam Hasan TAN'a teşekkürüm sonsuzdur.

Bu çalışma TÜBİTAK'ın 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Bursu tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Aralık, 2015

Ezgi TAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1.NANOTEKNOLOJİ	5
2.2.NANOKOMPOZİTLER.....	6
2.2.1. Seramik Matrisli Nanokompozitler.....	7
2.2.2. Metal Matrisli Nanokompozitler.....	8
2.2.3. Polimer Matrisli Nanokompozitler	8
2.2.3.1. <i>Biyopolimer Matrisli Nanokompozitler</i>	10
2.3. NANOKOMPOZİT HAZIRLAMADA KULLANILAN İNORGANİK YAPILAR	12
2.3.1.Nanotaneciklerin Sentezi	12
2.3.1.1. <i>Nanotaneciklerin Fiziksel Yöntemler ile Sentezi</i>	14
2.3.1.2. <i>Nanotaneciklerin Kimyasal Yöntemler ile Sentezi</i>	15
2.3.1.3. <i>Nanotaneciklerin Biyolojik Yöntemler ile Sentezi</i>	17
2.3.2. İnorganik Nanotaneciklerin Özellikleri ve Uygulama Alanları	17
2.3.2.1. <i>Çinko Oksit Nanotanecikleri ile İlgili Genel Bilgi</i>	20
2.3.2.2. <i>Silisyum Dioksit Nanotanecikleri ile İlgili Genel Bilgi</i>	21
2.3.2.3. <i>Sepiyolit Kili ile İlgili Genel Bilgi</i>	22
2.4. NANOTANECİKLERİN ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİ.....	23
2.4.1. Bakteriler ve Özellikleri.....	24
2.4.2. Antibakteriyel Nanotanecikler ve Etki Mekanizmaları	27
2.4.3. Antibakteriyel Nanotaneciklerin Uygulama Alanları	28

2.4.4. Antibakteriyel Testler	29
2.5. NANOKOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU	31
2.5.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi	31
2.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
2.5.2.1. Enerji Dağılımlı Elektron Spektroskopisi (EDS)	34
2.5.3. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	34
2.5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	35
3. MALZEME VE YÖNTEM	37
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER.....	37
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR	38
3.2.1. Hassas Terazı	38
3.2.2. pH metre.....	38
3.2.3. Ultrasonik Banyo	38
3.2.4. Sonikatör	38
3.2.5. Etüv	38
3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu	38
3.2.7. X-ışını Difraksiyonu Cihazı.....	39
3.2.8. X-ışını Fotoelektron Spektrometresi.....	39
3.2.9. Termogravimetrik Analiz Cihazı	39
3.3. DENEYİN YAPILIŞI.....	40
3.3.1. Kitosan Çözeltisinin Hazırlanması.....	40
3.3.2. Silikanın Modifikasyonu.....	41
3.3.3. Sepiyolit Kilinin Modifikasyonu	41
3.3.4. Kitosan/Silika Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.3.5. Kitosan/Sepiyolit Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.3.6. ZnO İçeren Çözeltilerin Hazırlanması	42
3.3.7. Silika/ZnO İçeren Çözeltilerin Hazırlanması.....	42
3.3.8. Sepiyolit/ZnO İçeren Çözeltinin Hazırlanması.....	42
3.3.9. Kitosan/Silika/ZnO İçeren Çözeltilerin Hazırlanması	42
3.3.10. Kitosan/ Sepiyolit/ZnO İçeren Çözeltinin Hazırlanması	43
3.3.11. Nano-biyokompozitlerin Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	43
3.3.12. Nano-biyokompozitlerin Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi.....	43
4. BULGULAR	44
4.1. NANO-BİYOKOMPOZİTLERİN YÜZEY KARAKTERİZASYONU	44

4.1.1. SEM Analizi Sonuçları	44
4.1.1.1. Kitosan/Silika Kompozitlerinin SEM Analizleri.....	44
4.1.1.2. Silika Katkılı Nano-biyokompozitin SEM Analizleri.....	49
4.1.1.3. Sepiyolit Katkılı Nano-biyokompozitin SEM Analizleri.....	54
4.1.2. XRD Analizi Sonuçları	58
4.1.2.1. Silika Katkılı Nano-biyokompozitlerin XRD Sonuçları.....	58
4.1.2.2. Sepiyolit Katkılı Nano-biyokompozitin XRD Analizi Sonuçları.....	63
4.1.3. XPS Analizi Sonuçları	66
4.2. NANO-BİYOKOMPOZİTLERİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ.....	68
4.3. NANO-BİYOKOMPOZİTLERİN ANTİBAKTERİYEL ANALİZ SONUÇLARI.....	70
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Nanoteknojiyi kapsayan bilim dalları.....	5
Şekil 2.2: Kullanılan matrise göre nanokompozitlerin sınıflandırılması.	7
Şekil 2.3: Polimer zincirleri ve silikat tabakaları arasındaki etkileşimler.	9
Şekil 2.4: Selüloz, kitin ve kitosan biyopolimerlerinin yapıları [29].	11
Şekil 2.5: Nanomalzeme sentezinde yaklaşımlar.	13
Şekil 2.6: Yüksek enerjili bilyalı öğütme yönteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.7: Fiziksel buhar depolama yönteminin şematik gösterimi.	15
Şekil 2.8: Sol jel yöntemi ve bu yöntemle elde edilen ürünlerin şematik gösterimi.	16
Şekil 2.9: Silikanın tetrahedral yapısı.....	21
Şekil 2.10: Sepiyolit kil mineralinin yapısı [68].....	23
Şekil 2.11: Gram pozitif ve gram negatif bakterilerin hücre yapıları [73].	25
Şekil 2.12: Bazı nanotaneciklerin antibakteriyel etki mekanizmaları [71].....	28
Şekil 2.13: Nanotaneciklerin uygulama alanları.....	29
Şekil 2.14: X ışınlarının düzlemden yansımaları.	32
Şekil 2.15: SEM'in çalışma prensibinin şematik gösterimi ¹	33
Şekil 2.16: Termogravimetrik analizde bir termogram örneği.	36
Şekil 3.1: Deneyin yapılışının şematik gösterimi.	40
Şekil 3.2: Kitosan çözeltisi.	41
Şekil 3.3: Kitosan/Si1/Z1 çözeltisi.	43
Şekil 4.1: Kitosan/Si05 kompozitine ait SEM haritalaması.	45
Şekil 4.2: Kitosan/Si1 kompozitine ait SEM haritalaması.	46
Şekil 4.3: Kitosan/Si3 kompozitine ait SEM haritalaması.	47
Şekil 4.4: Kitosan/Si5 kompozitine ait SEM haritalaması.	48

Şekil 4.5: Kitosan/Z1 kompoziti içerisinde Zn nanotaneçiklerinin dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.....	49
Şekil 4.6: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompoziti içerisinde Zn nanotaneçiklerinin dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.....	50
Şekil 4.7: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitine ait SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.8: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompoziti içerisindeki ZnO nanotaneçiklerinin taneçik boyutu ölçümleri.....	52
Şekil 4.9: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitine ait EDS raporu.....	53
Şekil 4.10: Kitosan/Sepiyolit kompoziti içerisinde silisyumun dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.....	55
Şekil 4.11: Kitosan/Z1 kompoziti içerisinde Zn dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.....	55
Şekil 4.12: Kitosan/Sepiyolit/Z1 nano-biyokompoziti içerisinde; (a) silisyum, (b) Zn dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.....	56
Şekil 4.13: Kitosan/Sepiyolit/Z1 nano-biyokompozitine ait SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.14: Saf silika tozu ve saf kitosan tozuna ait X ışını difraksiyonu sonuçları.....	59
Şekil 4.15: Kitosan filmi, Kitosan/Si1 ve Kitosan/Z1'e ait X ışını difraksiyonu sonuçları.....	60
Şekil 4.16: Kitosan/Si1/Z1, Kitosan/Si1/Z3, Kitosan/Si1/Z5 nano-biyokompozitlerine ait X ışını difraksiyonu sonuçları.....	61
Şekil 4.17: Kitosan/Si1/Z1, Kitosan/Si3/Z1, Kitosan/Si5/Z1 nano-biyokompozitlerine ait X ışını difraksiyonu sonuçları.....	62
Şekil 4.18: Kitosan filmi, Sepiyolit ve Kitosan/Sepiyolit kompozitine ait X ışını difraksiyonu sonuçları.....	64
Şekil 4.19: Kitosan filmi, Kitosan/Z1 ve Kitosan/Sepiyolit/Z1 kompozitlerine ait X ışını difraksiyonu sonuçları.....	65
Şekil 4.20: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin yüzeyinden yapılan X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi analizi sonuçları.....	66
Şekil 4.21: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin argonla aşındırılmış yüzeyinde yapılan X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi analizi sonuçları.....	67
Şekil 4.22: Kitosan/Z1 nano-biyokompozitinin Termogravimetrik Analiz sonuçları.....	68
Şekil 4.23: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin Termogravimetrik Analiz sonuçları.....	68
Şekil 4.24: Kitosan/Sepiyolit/Z1 nano-biyokompozitinin Termogravimetrik Analiz sonuçları.....	69
Şekil 4.25: Antibakteriyel çalışmalarda kullanılan besiyerleri.....	70
Şekil 4.26: Antibakteriyel çalışmalarda kullanılan E.coli bakterisi.....	70

Şekil 4.27: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin antibakteriyel etkisi.71

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1: Bazı nanotaneceklerin özellikleri ve uygulama alanları.....	19
Tablo 2: Bakterilerin malzeme yüzeylerine tutunmasına etki eden parametreler.	26
Tablo 3: Hazırlanan nano-biyokompozitlerin TGA sonuç özeti.	69
Tablo 4: Kitosan/Si1/Z1 numunesine ait mikrobiyolojik analiz sonuçları.....	72

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
λ	: Dalga Boyu
V	: Frekans
h	: Planck Sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s)
θ	: Atom düzlemine çarpma açısı
d	: Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
D	: Tanecik boyutu
E_g	: Bant aralığı enerjisi
E_b	: Bağlanma enerjisi
n	: Yansıma derecesi

Kısaltmalar	Açıklama
CNT	: Karbon Nano Tüpler
DD	: Deasetilasyon Derecesi
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
Ev	: Elektronvolt
MIC	: Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
MBC	: Minimum Bakteri Konsantrasyonu
PEG	: Polietilen glikol
PVP	: Polivinil prolidon
PVA	: Polivinil alkol
PGA	: Poliglutamik asit
RNA	: Ribo Nükleik Asit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDA	: Sabouraud %2 Dextrose Agar
Si05	: 0,05 gram silika
Si1	: 0,1 gram silika
Si3	: 0,3 gram silika
Si5	: 0,5 gram silika
TAMC	: Toplam Aerobik Mikroorganizma Sayımı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
tRNA	: Taşıyıcı Ribo Nükleik Asit
TSA	: Tryptic Soy Agar
TYMC	: Toplam Maya-Küf Sayımı
XRD	: X-ışını Difraksiyonu
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
YGC	: Yeast Extract Glucose Chloramphenicol Agar
Z1	: 5×10^{-4} M ZnO-Zn(OH) ₂ çözeltisi
Z3	: 15×10^{-4} M ZnO-Zn(OH) ₂ çözeltisi
Z5	: 25×10^{-4} M ZnO-Zn(OH) ₂ çözeltisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANTİBAKTERİYEL YENİ BİR NANO-BİYOKOMPOZİT HAZIRLANMASI VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Ezgi TAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU

Nano-biyokompozitler; biyobozunabilir olmaları, çevreye ve insana toksik olmamaları ve biyo uyumlu olmaları sayesinde, biyo-nanoteknolojide ve insan sağlığını ilgilendiren her türlü kullanım alanında yer bulmaktadır. Kitin, kitosan, jelatin, selüloz ve nişasta gibi toksik olmayan, doğal polimerler nano-biyokompozit hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu tür biyopolimerler içerisinde homojen bir şekilde dağıtılan inorganik nanotaneçikler ile malzemenin amaçlanan özellikleri kazanması sağlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, kitosan biyopolimerinin yapısına katılan $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ içeren inorganik fazın, homojen dağılımının sağlanması sonucunda toksik olmayan ve biyobozunabilir yeni bir antibakteriyel nano-biyokompozit sentezlenmiştir. Nano-biyokompozitin yüzey özellikleri, Taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDS), X ışını difraksiyonu (XRD) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni malzemenin termal kararlılığı Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır.

Aralık 2015, 97 Sayfa

Anahtar kelimeler: Nano-biyomalzeme, nanotaneçik, antibakteriyel aktivite, nano yapı, nanoteknoloji

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND SURFACE CHARACTERIZATION OF A NEW ANTIBACTERIAL NANO-BIOCOMPOSITE

Ezgi TAN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU

Nano-biocomposites have great interest in bio-nanotechnology and all the fields related to human health due to biodegradable, non-toxic for environment and human health, and biocompatible properties. Non toxic natural polymers such as chitin, chitosan, gelatin, cellulose and starch are frequently used in the preparation of nano-biocomposites. By dispersion of inorganic nanoparticles without agglomeration, these kind of polymers are gained unique properties.

In this thesis, nontoxic and biodegradable a novel antibacterial nano-biocomposite are synthesized by providing nano-sized inorganic phase, which includes homogeneously distributed SiO₂-ZnO into the chitosan biopolymer matrix. Surface properties of the new material were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), X ray diffraction (XRD) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In addition, the thermal properties of the synthesized new materials were studied by using Thermogravimetric Analysis (TGA) method.

December 2015, 97 Pages

Keywords: Nano-biomaterial, nanoparticle, antibacterialactivity, nanostructure, nanotechnology

1. GİRİŞ

Biyoteknolojide, sağlığa hizmet amacıyla gerek canlı organizma içerisinde gerekse organizma dışarısında kullanılmak üzere, özellikleri geliştirilmiş yeni malzemeler ile ilgili yapılan araştırmalar gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Organik yapıya katılan az miktardaki inorganik maddenin, nano dispersiyonunun sağlanması ile malzemelerin özelliklerini fazlasıyla geliştirmek mümkün olabilmektedir. Yeni malzemedeki inorganik fazın homojen dağılımının sağlanması ve ileri teknoloji kullanarak nano yapının aydınlatılması, başarıda kilit rol oynamaktadır [1].

Maddenin yapısında nano boyutta değişiklik yaparak hazırlanan yeni malzemeler; optik, elektronik, mekanik, termal, antibakteriyel gibi pek çok üstün özellik gösterebilmektedir [2]. Son 20 yılda hız kazanmış olan bu konudaki çalışmalar, farklı disiplinleri bir araya getirmektedir. Geliştirilen yeni malzemeler; sağlık, enerji, elektrik elektronik, çevre, ulaşım gibi alanlarda hizmet verebilecek özelliklere sahip olmaktadır. Burada önemli olan, çevreye dost, biyobozunabilir ve toksitesi düşük malzemelerin geliştirilebilmesidir.

Özellikle son dönemlerde, antibakteriyel özellik gösteren yeni malzemeler konusunda çalışmalar büyük ilgi görmektedir. Antibakteriyel özelliğe sahip yeni malzemelerin kullanım alanları da gün geçtikçe artmaktadır. Bunun başlıca sebebi artan insan nüfusu ile beraber ortak kullanılan ve mikropların üremesine müsait alanların da artmasıdır. Bu amaçla antibakteriyel çalışmalarda, nanotaneciklerin etkili olduğu görülmüştür [3]. Bu tür malzemelerin hazırlanmasında çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerin başında, bir metalin tuzu kullanılarak kimyasal indirgenmeyi takiben sıfır değerlikli kolloidal nanotaneciklere geçilir. Bu tür yapılarda, metal nanotaneciğin matris olarak kullanılan biyopolimer içerisinde nano boyutta homojen dağılımı amaçlanır [4]. Ayrıca biyopolimerlerin yapılarına kil mineralleri gibi inorganik katkı maddeleri de katılarak; membran, bariyer, elektrik/elektronik gibi özelliklerindeki iyileşmeler araştırılmıştır. Biyopolimerin yapısına nano dolgu olarak çok az miktarda kil katılması suretiyle, hem iyileştirilmiş özellikler elde edilmekte hem

de biyobozunabilir yapının korunduğu görülmektedir. Antibakteriyel özellikteki artışı araştırmak için inorganik dolgu malzemesi olarak sepiyolit gibi lifli yapıdaki ve motmorillonit gibi tabakalı yapıdaki kil mineralleri detaylı çalışılmıştır [5,6].

Rajendran ve diğ. [7], hidrotermal yöntemle kitosan-ZnO nanokompoziti sentezlemişlerdir. Hazırlanan kompozitin yüzey özellikleri SEM ve XRD sonuçlarına göre değerlendirilmiş, 20-23 nm boyutlarında ZnO taneciklerinin kitosan içerisinde dağıldığı görülmüştür. Ayrıca kitosan-ZnO nanokompozitinin termal kararlılığının, kitosan filminin termal kararlılığına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Sentezlenen kompozit, pamuklu kumaşlara uygulanmış ve *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bakterisine karşı zon inhibisyon yöntemiyle antibakteriyel teste tabi tutulmuştur. Sadece kitosan ile muamele edilmiş örnek, ilk yıkamanın ardından bakterilerin %82'sini, on yıkamanın ardından ise bakterilerin %78'ini yok etmiştir. Kitosan-ZnO muamele edilmiş pamuklu kumaş örneği ise; bir yıkamanın ardından bakterilerin %97'sini yok ederken, on yıkamadan sonra *S. aureus* bakterisinin %93'ünü yok etmiştir.

Stankovic ve diğ. [8], hidrotermal yöntemle, farklı derişim ve karıştırma sürelerinde, farklı şekil ve boyutlarda sentezledikleri ZnO tozlarının, *Escherichia coli* (*E. Coli*) ve *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bakterileri üzerindeki antibakteriyel etkisini incelemişlerdir. Sentez sırasında stabilizatör olarak; polivinil alkol (PVA), poliglutamik asit (PGA) ve polivinil prolidon (PVP) kullanılmıştır. Antibakteriyel etkinin, her örnek için, derişimin artmasıyla (1 mM'dan 5 mM'a) arttığı görülmüştür. Ayrıca, hidrotermal yöntemle sentezlenen ve 30 nm boyutunda, küresel yapıdaki ZnO taneciklerinin en etkin antibakteriyel özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Özellikle 5 mM'lık ZnO/PVA tozlarının *E. Coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı sırasıyla, %88 ve %98 oranında etki ettiği kaydedilmiş ve sentezlenen bu nano-ZnO tozlarının, yiyecek paketleme ve su arıtma sistemlerinde kullanılabileceği öngörülmüştür.

Madasamy ve diğ. [9], silika tanecikleriyle elde ettikleri, gözenekli kitosan membran matrise, biyolojik yöntemle sentezledikleri ZnO nanotaneciklerini eklemişlerdir. Tung ting oolong çay özütüyle çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) çözeltisini karıştırarak ZnO nanotanecikleri sentezlemişlerdir. Gözenekli kitosan membran içerisine ZnO nanotaneciklerini ekleyerek elde ettikleri nano-biyokompozitin, membran özelliklerini ve gram negatif bakteri *Klebsiella planticola* ve gram pozitif bakteri *Bacillus substilis*

üzerinde antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. Disk difüzyon yöntemiyle yapılan antibakteriyel test sonucunda, sentezlenen kompozit, her iki bakteriye karşı etkin antibakteriyel aktivite göstermiştir.

Roghayeh ve diğ. [10], ZnO nanotaneceklerinin yetişkin fare üzerinde toksisitesini incelemişlerdir. Kullandıkları yaklaşık 30 nm boyutlarındaki ZnO nanotaneceklerini, bidestile su içerisinde, kullanılan kobay farelere, vücut ağırlıklarına göre kilogram (kg) başına 50, 100, 150 ve 200 miligram (mg) düşecek şekilde on gün boyunca, günde bir kez enjekte etmişlerdir. Daha sonra kobay farelerin; karaciğer ve böbrek dokuları, sperm hücreleri, kan serumundaki oksidatif stres değerleri ve bazı karaciğer enzimleri üzerinde analizler yaparak, bu sistemlerde ZnO nanotaneceklerinin toksik etkisini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda ZnO nanotaneceklerinin; canlılarda, vücut ağırlığının kilogramı başına 50 mg üzerinde maruz kalındığında vücut içerisinde oksidatif stres yaratarak canlı organizmlarda toksik etki yarattığı görülmüştür. Sonuçlar, 50 mg/kg altındaki ZnO nanotaneceklerinin, herhangi bir toksik etkisi bulunmadığı göstermiştir. Bu konsantrasyonda hazırlanacak ZnO nanotaneceklerinin kozmetik ürünlerinde herhangi bir toksisite olmaksızın kullanılabileceği öngörmüşlerdir.

Girigoswami ve diğ. [11], ZnO nanotaneceklerinin, polimer matrisler içerisinde UV ışınlarını absorblama özelliğini incelemişlerdir. Polimer matris olarak; kitosan biyopolimerini ve sentetik polietilen glikol (PEG) polimerini kullanmışlardır. Tek başına toksik etki gösteren ZnO nanotaneceklerinin; polimer içerisinde bu toksik etkisinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Özellikle kitosan biyopolimeri içerisinde hazırlanan ZnO nanotaneceklerinin, insan sağlığına herhangi bir olumsuz etki göstermeksizin kozmetikte ve güneş kremlerinde kullanılabilmesi sonucuna varmışlardır.

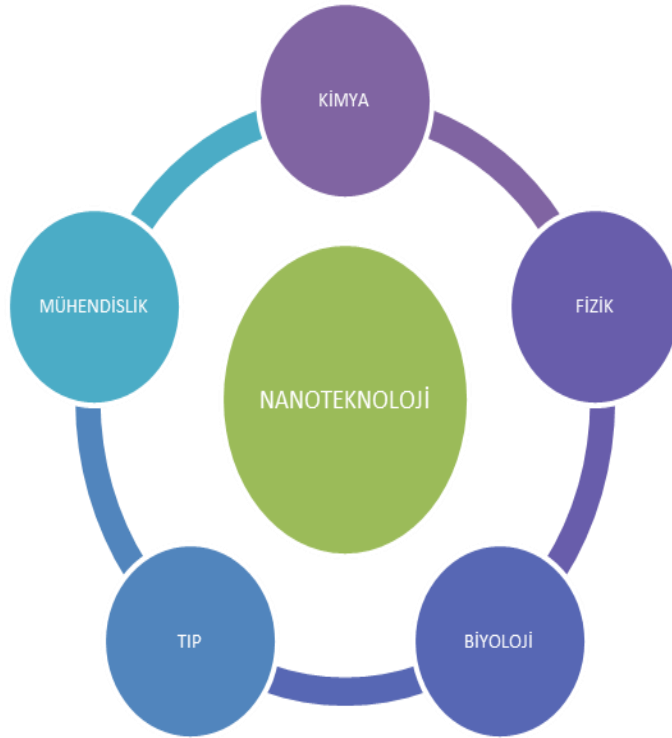
Bu tez çalışmasında, ZnO nanotanecekleri içeren silika katkılı kolloidal çözelti, kitosan biyopolimeri içerisinde homojen dağıtılarak yeni bir antibakteriyel özellikli nano-biyokompozit sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni nano-biyomalzemenin yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemleriyle aydınlatılmıştır. ZnO nanotanecekleri, literatürde çalışılmış toksisite sınırının altındaki miktarda ve sulu ortamda sentezlenmiştir. *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyel etki gösteren bu yeni

nano-biyokompozitin yüzey özelliklerinin aydınlatılması ve geliştirilebilmesi için, ZnO nanotaneçikleri içeren sepiyolit kili katkılı bir başka nano-biyokompozit hazırlanmıştır. Sepiyolit katkılı bu nano-biyokompozitin de yüzey özellikleri incelenerek karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji; metrenin milyarda biri olan nanometre boyutlarında maddelerin anlaşılması, kontrol edilmesi ve işlevsel hale getirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji, mühendislik ve tıp gibi bilim dallarında disiplinler arası çalışımlara olanak sağlamaktadır (Şekil 2.1). Nano ölçekte moleküllerin farklılaşması ile tarım, elektronik, optik ve medikal uygulamalar gibi pek çok alanda yeni özellikler kazanmış malzemeler geliştirilmektedir. Ayrıca biyoteknoloji gibi canlı organizmaları kapsayan araştırmaların geliştirilmesinde de nanoteknoloji oldukça önemli bir yere sahiptir. Nanoteknolojinin her alt dalında kullanım ve uygulama alanı bulan nanokompozitler, malzemeye kazandırdıkları üstün özelliklerden dolayı bilimsel araştırmaların odak noktalarından olmuştur [12].



Şekil 2.1: Nanoteknojiyi kapsayan bilim dalları.

Nanomalzeme üretiminde kullanılan nanotanecikler, boyutları 1-100 nm arasında olan tanecikler olarak tanımlanırlar. Nanomalzeme hazırlamada kullanılan iki yaklaşım vardır. Aşağıdan yukarıya (bottom up) olarak ifade edilen ilk yöntemde atom veya moleküller kullanılarak nano boyutta malzemeler elde edilirken, yukarıdan aşağıya (top down) olan yaklaşımda çeşitli kimyasal, mekanik veya ısıl işlemler kullanılarak nanoboyutlu malzemeler elde etmek amaçlanmaktadır [13].

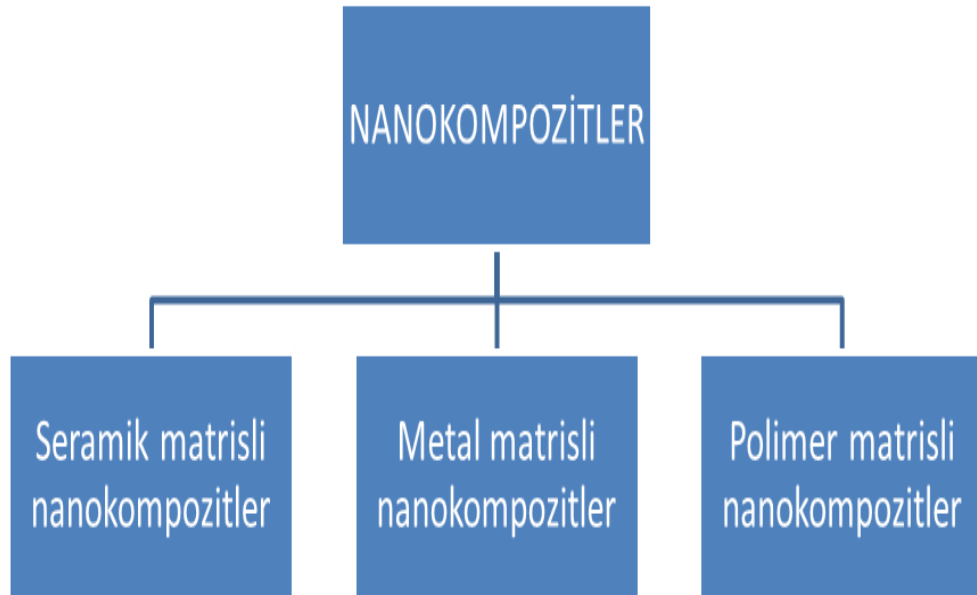
2.2.NANOKOMPOZİTLER

Tek başına farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip iki veya daha fazla malzemenin farklı bir işleve sahip olacak şekilde bir araya gelmesi ile oluşan yeni malzeme kompozit olarak adlandırılmaktadır.

Nanokompozitler, bir matris içerisinde nano ölçekli parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan dolgu malzemelerinin yüzey alanı/hacim oranı, yapının özelliklerinin aydınlatılmasında kilit rol oynamaktadır. Kompozitlerin özellikleri, oluştuğu malzemelerin özelliklerinin yanı sıra kompozitin morfolojisine ve ara yüzey özelliklerine bağlıdır [14]. Yapısında birden fazla faz bulunan kompozit malzemelerde, yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içerisinde çözünmezler ve kimyasal olarak kararlıdır. Ancak özellikle metal matrisli kompozitlerde, az miktarlarda da olsa çözünme veya bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyen ara yüzey reaksiyonları görülebilmektedir. Kompozit malzemeler; kimyasal ve mekanik dayanımları, sahip oldukları karakteristik özellikleri sayesinde diğer malzemelere göre daha avantajlıdır [15].

Nanokompozitler hazırlanırken malzemelerin; iletkenlik, aşınma dayanımı, mukavemet, termal, optik özellikler ve ekonomik olması gibi bazı özellikler kazanması hedeflenmektedir. Nanokompozitler; havacılık, otomotiv, elektronik ve biyoteknoloji gibi alanlarda oldukça yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Kullanılan matrise göre nanokompozitler Şekil 2.2' de görüldüğü gibi; seramik matrisli, metal matrisli ve polimer matrisli nanokompozitler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadırlar [16].

Nanokompozitlerin ara yüzey özellikleri; iki bileşenin yüzey özelliklerine, fizikokimyasal ve termodinamiksel uyumuna bağlıdır. Ara yüzey özellikleri nanokompozitlerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Kompozit malzemede özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ara yüzeyde meydana gelebilecek etkileşimlerin kontrolü, tutunma mekanizmasının anlaşılmasını ve ara yüzeyin fizikokimyasal karakterizasyonunu gerektirmektedir. Yüzeyler arası tutunma; mekanik etkileşim, adsorpsiyon ve ıslanma, elektrostatik çekim ve kimyasal bağlanma mekanizmalarına bağlıdır. Bunların yanısıra; hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri ve diğer düşük enerjili kuvvetler de gözönüne alınabilmektedir [17].



Şekil 2.2: Kullanılan matrise göre nanokompozitlerin sınıflandırılması.

2.2.1. Seramik Matrisli Nanokompozitler

Sert ve kırılğan olan seramik malzemeler amaca göre bir ya da birkaçı beraber kullanılarak seramik matris kompozitler elde edilir. Seramik matrise ilave edilen karbon, seramik ve cam fiberler özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmektedir. Al_2O_3/SiO_2 , SiO_2/Ni , Al_2O_3/TiO_2 , Al_2O_3/SiC ve Al_2O_3/CNT (karbon nanotüpler) sıklıkla kullanılan seramik matrisli nanokompozitlerdir [18].

2.2.2. Metal Matrisli Nanokompozitler

Bu malzemeler ana yapıyı matris metalin oluşturduğu ve elemanı olarak da genellikle seramik bir katkı fazının kullanıldığı kompozitlerdir. Bu kompozitler yaygın olarak otomotiv, havacılık ve savunma sanayinde kullanılmaktadır. Metal matrisli nanokompozitlere Fe-Cr/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT ve Mg/CNT örnek verilebilmektedir [19].

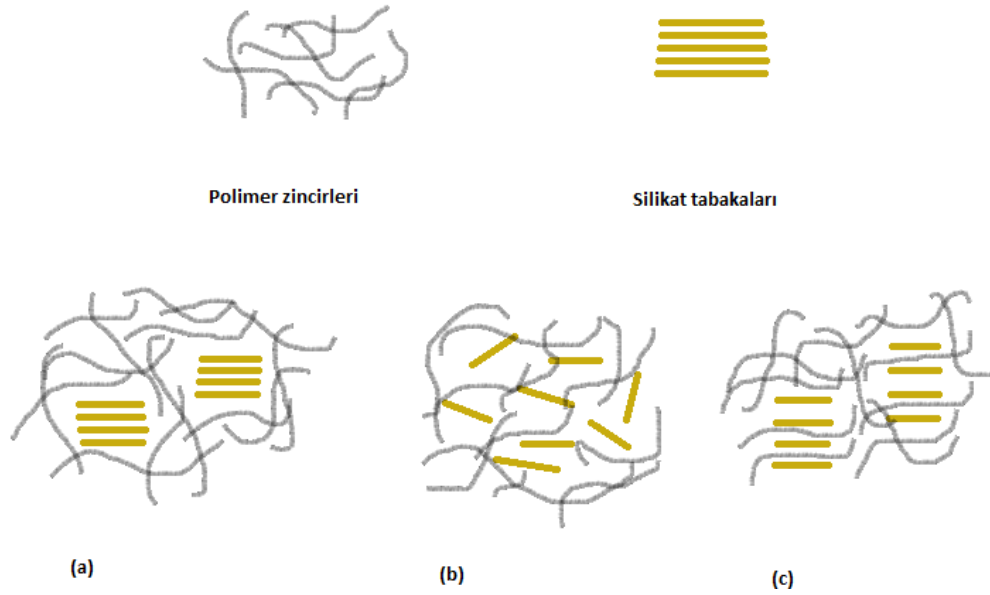
2.2.3. Polimer Matrisli Nanokompozitler

Polimer matrisin oluşturduğu ana yapıya, inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen nanokompozitlerdir. Termoplastik-termoset polimer/tabakalı silikatlar, poliester/TiO₂, polimer/CNT, polimer/tabakalı hidroksitler en çok bilinen polimerik nanokompozitlerdir. Polimer matris içerisine eklenen inorganik nanotanecikler polimerin termal, mekanik, reolojik, elektriksel, katalitik, yanma dayanımı ve optik özelliklerinin gelişmesini sağlamaktadır. Bu özelliklerin gelişmesi, eklenen nanotaneciklerin boyut ve şekline, konsantrasyonuna ve polimer matrisle etkileşimine bağlıdır [20]. Modifikasyonlar inorganik tanecikler ve polimer matris arayüzeyleri arasındaki etkileşimle gerçekleştirilir. Bunun iki yolu vardır. İlki yüzey adsorpsiyonu veya moleküller arasındaki zayıf fiziksel etkileşimler, ikincisi ise polimer fonksiyonel gruplarına taneciklerin kovalent bağlarla bağlanmasıdır. İkinci yöntem birincisine göre daha avantajlıdır. Çünkü bu yöntemle istenilen özellikte ve kararlılıkta malzeme hazırlamak mümkündür. Nanokompozitleri hazırlamadaki en büyük problem taneciklerin topaklanmasıdır. Nanotaneciklerin topaklanması onların özel yüzey özellikleri ve hacim etkisinden dolayıdır. Topaklanmayla başa çıkmak için nanotaneciklere yüzey modifikasyon yöntemleri uygulanmalıdır [21].

Polimerik nanokompozitler organik polimer matris içerisinde inorganik katkının etkileşmesiyle elde edilirler. Dolayısıyla bu etkileşimin sağlanmasında tercih edilen polimer matrisin düşük molekül ağırlığı ve kolay şekil alabilirlik gibi fonksiyonel özellikleri önem kazanmaktadır. Malzemeler, inorganik nanotaneciklerin üstün özelliklerinin uygun koşullarda birleştirilmesiyle güçlendirilmektedir. Ancak nanotaneciklerin polimer içerisinde topaklanma göstermesi özellikle mekanik ve optik özelliklerin iyileşmesine engel olmaktadır. Hazırlanan matris veya sulu ortamda

nanotaneciklerin iyi dağılımı ve kararlı hale getirilmesi polimer yüzey aktif moleküllerle veya nanotaneciklerle güçlü etkileşime girebilen modifiye edicilerle sağlanabilir [22].

Nanoteknoloji ve biyolojinin birleştirilmesiyle geliştirilen nanoboyutlu yeni malzemeler klinik tıpta pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Biyomalzemeler ve yarı iletken metalik nanotanecikler, biyoloji ve tıp bilimlerinde canlı organizmaların dokularını, hücrelerini görüntüleyebilmek için kullanılan biyofotonik biliminin gelişmesine önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Nanotanecikler kan dolaşımına girdiklerinde makrofajlar tarafından yok edilmeleri olasıdır. Vücuda girecek bu yabancı yapıyı; biyobozunur, antijenik olmayan ve bağışıklık sistemine uyumlu olabilecek polimerlerle modifiye etmek bu dezavantajı ortadan kaldıracaktır [23].



Şekil 2.3: Polimer zincirleri ve silikat tabakaları arasındaki etkileşimler.

Polimer matrisli nanokompozit hazırlamada tabakalı yapılar sıklıkla kullanılmaktadır. Polimer ve tabakalı silikatlardan oluşan nanokompozitler, sol jel teknolojisi kullanılarak eş zamanlı (in situ) polimerizasyon, polimerin çözeltiden interkalasyonu (silikat tabakalarının arasına girmesi), silikat tabakalarında polimerleşmenin gerçekleşmesi ve silikat tabakalarıyla eriyik durumdaki polimer matrisin karıştırıldığı dört ayrı şekilde hazırlanmaktadır [24].

Polimer silikat tabakaları arasına giremezse faz ayrılması gerçekleşir ve mikrokompozitler oluşur (Şekil 2.3.a). Tabakaların polimer zinciri içerisinde çok iyi dağılması sonucu tabakalar birbirinden ayrılmasıyla da (exfoliated) (Şekil 2.3.b) nanokompozitler oluşabilmektedir. Ayrıca polimer zincirlerinin silikat tabakaları arasına girmesi ve çok katmanlı, düzenli polimerik-inorganik katmanlar oluşmasıyla (Şekil 2.3.c) polimerik nanokompozitler sentezlenebilmektedir [25].

2.2.3.1. Biyopolimer Matrisli Nanokompozitler

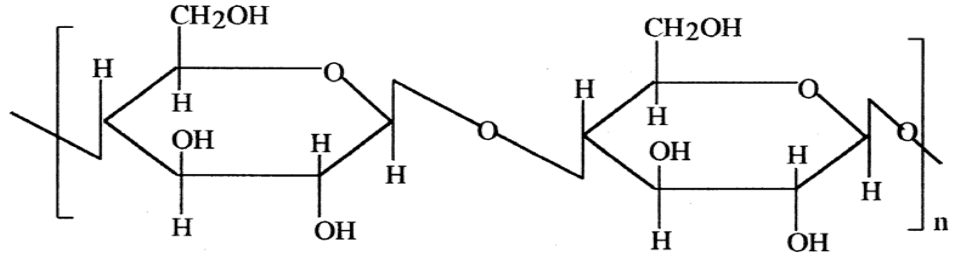
Doğal, biyobozunabilir ve toksik olmayan biyopolimerlerin özellikle biyolojik ortamdaki makromoleküllere çok benzemeleri ve bu sayede canlı ortamlarda herhangi bir patojenik etki yaratmamaları sebebiyle kullanım alanı oldukça geniştir. Ancak biyopolimerlerin bu avantajlarının yanında kolay bozunmaları uygulamalar için dayanıksız olmasına neden olmaktadır. Yapıyı güçlendirmek dayanıklı hale getirmek amacıyla biyopolimerlere nano boyutta inorganik maddeler katılarak özelliği geliştirilmiş nano-biyokompozitler hazırlanmaktadır. Selüloz, nişasta, kitin, kitosan ve jelatin gibi toksik olmayan, doğal polimerler nano-biyokompozit hazırlamada sıklıkla kullanılırlar [26].

Biyopolimerler kullanılarak hazırlanan kompozitler, sentetik malzemelerin neden oldukları çevresel zararlara karşı toksik olmayan özellikleri nedeniyle kompozit hazırlamakta sıklıkla tercih edilirler. Biyopolimer bazlı nanokompozitler; çevre ve sağlık ile ilgili uygulamalar, ilaç salım sistemleri, antibakteriyel malzeme sentezi ve tarımsal uygulamalar gibi önemli pek çok alanda kullanım bulmaktadır [27].

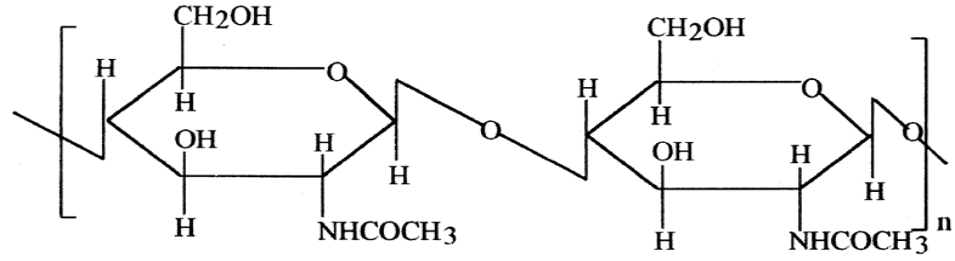
-Kitosan Biyopolimeri ile İlgili Genel Bilgi

Canlı organizmaların kabuklarının ana maddesi olan kitinin türevi olan kitosan, polisakkaritler içerisinde oldukça önemli bir yeri olan ve doğada yaygın olarak bulunan bir biyopolimerdir. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi, kitin ve kitosan, yapısal olarak selüloza benzeyen ve dünyada selülozdan sonra en çok bulunan biyopolimerlerdir. Kitini çözmek için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikte olabilen çözücüler kullanılmasına karşın, kitosan seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmektedir. Azot içeriği selüloza göre yüksek olan kitosan, özellikle metal bağlayıcı (kelatlama maddesi) olarak büyük avantaj sağlamaktadır. Kitinin yüksek sıcaklıkta, sodyum

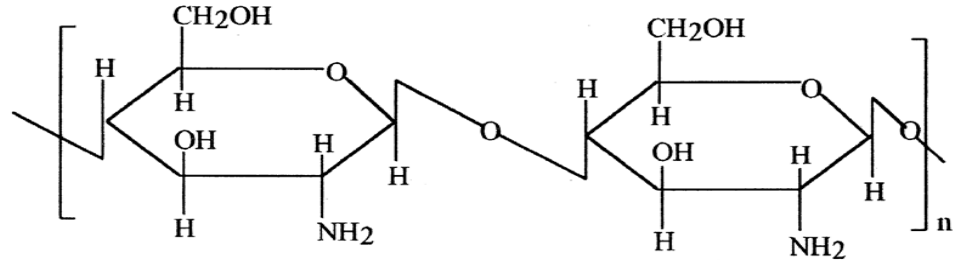
hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda veya kitin deasetilaz enzimi yardımıyla deasetilasyonu sonucu yapı kitosana [β -(1-4) 2 amino-2-deoksi D-glukoz] dönüşür. Deasetilasyon derecesi (DD) %40-98 aralığında kitosan elde etmek mümkündür [28].



Selüloz



Kitin



Kitosan

Şekil 2.4: Selüloz, kitin ve kitosan biyopolimerlerinin yapıları [29].

Kitosandaki azot içeriği deasetilasyon derecesine bağlı olarak % 5-8 arasında değişmektedir. Kitosanda bulunan amino grupları sayesinde kitosan kimyasal modifikasyon için uygun hale gelmektedir. Kitosan, asit ortamda amino gruplarının protonasyona uğraması sonucunda protonlanmakta ve pozitif yüklenmektedir [30]. Diğer polimerlerin aksine kitosan, zayıf bazik gruplardan dolayı pozitif yüklü, hidrofilik bir polimerdir. Sahip olduğu bu özellik sayesinde negatif yüklü polimerlerle,

makromoleküllerle ve polianyonlarla etkileşme yeteneğine sahiptir. Bu özelliklerinin yanında su ve yağ bağlama kapasitesi oldukça fazla olup, çok iyi film oluşturma özelliğine sahiptir. Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renk özellikleridir [31].

Kitosan; kozmetik, tekstil, gıda endüstrileri, ziraat, fotoğrafçılık ve medikal alanda; kaplama malzemesi, filtreleme ve dezenfeksiyon malzemesi, katkı maddesi ve tedavi edici madde olarak kullanım alanı bulmaktadır [32].

2.3. NANOKOMPOZİT HAZIRLAMADA KULLANILAN İNORGANİK YAPILAR

Son yıllarda özellikle nano boyuttaki taneciklerle ilgili pek çok üstün özellik keşfedilmiştir. Nanoteknoloji malzemelerin yapısal özelliklerini, malzemedeki atomlar ve yığın kısımları arasında nano boyutta incelemektedir. Karbon nanotüpler, nanokristaller, nanoçubuklar, dendrimerler ve nanotanecikler yaygın olarak kullanılan nano boyutlu yapılardır [33].

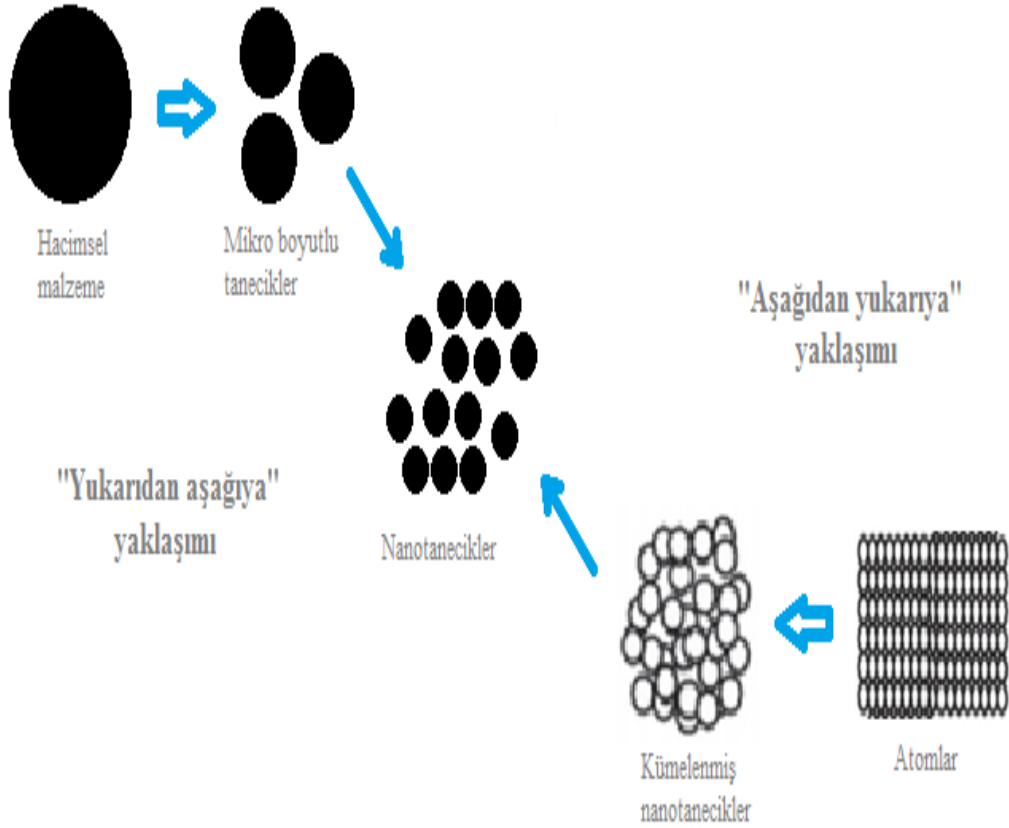
Özellikle gümüş(Ag^0), altın(Au^0), bakır(Cu^0), demir(Fe^0), demir oksitler (Fe_2O_3), bakır(II)oksit (CuO), çinkoksit (ZnO), titanyumdioksit (TiO_2) gibi metal ve metal oksit nanotanecikler, sepiyolit, bentonit gibi kil mineralleri ve silisyumdioksit (SiO_2) keşfedilen üstün özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılan inorganik yapılardır. Bu inorganik nano yapılar özellikle tıp, tekstil, kozmetik, tarım, yiyecek paketlenme, optik ve elektrik uygulamaları, biyosensörler ve ilaç taşıma sistemleri gibi insan hayatıyla ilgili pek çok alanda uygulama alanı bulmuştur [34].

2.3.1. Nanotaneciklerin Sentezi

Nanomalzemelerin sentezinde "yukarıdan aşağıya" ve "aşağıdan yukarıya" olmak üzere iki yaklaşım vardır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımdaki yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyutta küçük parçalara ayrılması hedeflenir. Mekanik öğütme ve aşındırma gibi yöntemler yukarıdan aşağıya yaklaşıma örnek verilebilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımdaki yöntemlerde ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek nano ölçekte tanecik oluşturulması esas

alır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma ve sol jel yöntemi bu yaklaşıma örnek verilebilir [35].

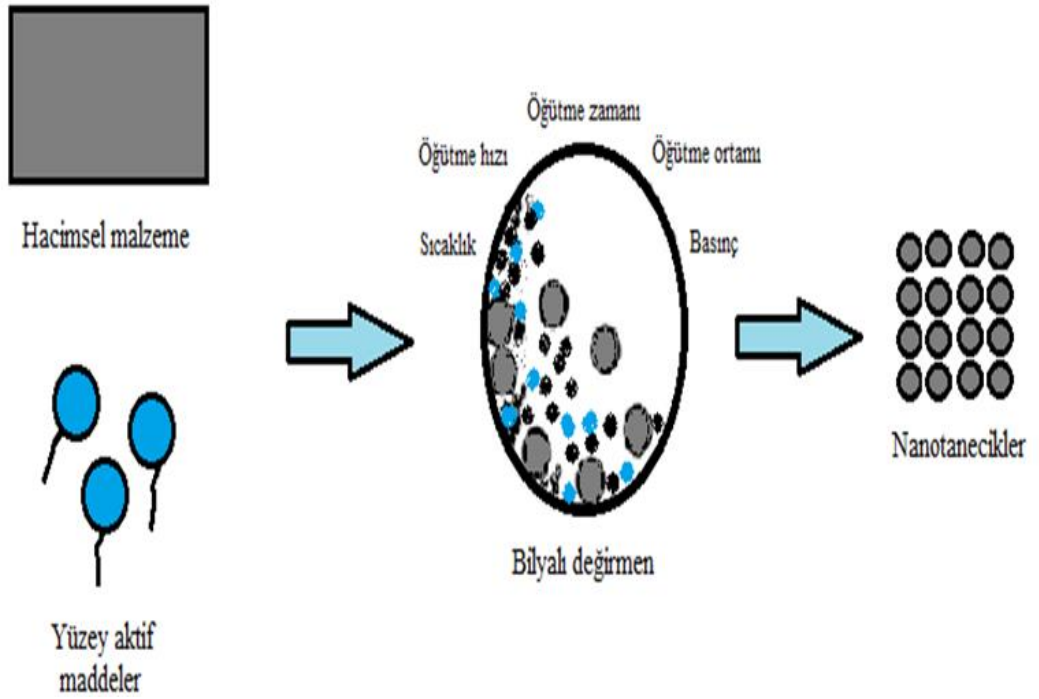
Nanotanicik sentezi, taneciklerin oluştuğu ortama göre katı, sıvı, gaz veya bunlardan bir veya birkaçının bir arada olduğu durumlara göre de sınıflandırılmaktadır. Gaz ortamındaki sentezlerde çeşitli basınçlarda inert ve reaktif atmosferler kullanılmaktadır. Lazer veya diğer ısı kaynaklarının kullanıldığı buharlaştırma ve kondenzasyon işlemleri, alev piroliz, elektrosprey ve plazma sentezi, nanotaniciklerin gaz ortamında oluşturulduğu yöntemlerdendir. Katı ortamda nanotanicikler, mekanik ogutme, mekanokimyasal sentezler, termal bozunma, kıvılcım deşarjı ve katı hal reaksiyonları ile oluşturulurken, sıvı ortamda nanotanicikler sol jel ve diğer ozelti temelli yöntemlerle sentezlenirler [36].



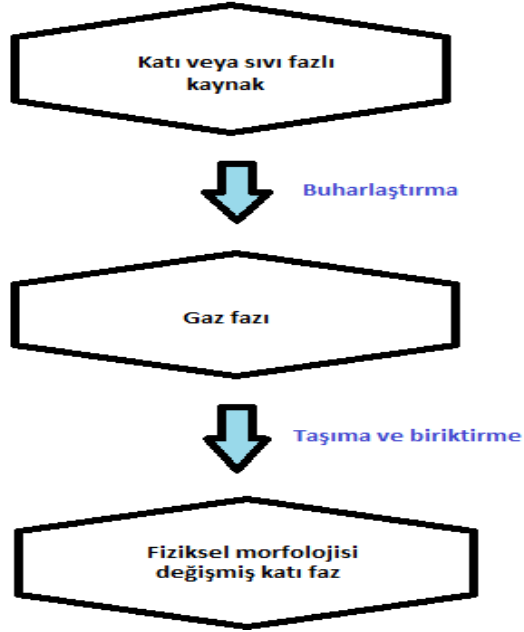
şekil 2.5: Nanomalzeme sentezinde yaklaşımlar.

2.3.1.1. Nanotaniciklerin Fiziksel Yöntemler ile Sentezi

Nanomalzemelerin fiziksel yöntemle sentezinde; mekanik ve buhar yöntemleri olmak üzere iki ayrı uygulama mevcuttur. Yüksek enerjili bilyalı öğütme (Şekil 2.6) ve eriterek karıştırma mekanik yöntemlerle nanotanicik hazırlamada sıklıkla kullanılırken, fiziksel buhar biriktirme (Şekil 2.7), elektrikli ark depolama ve lazerle buharlaştırma buhar yöntemleri de nanotanicik üretimde tercih edilen yöntemlerdir [37].



Şekil 2.6: Yüksek enerjili bilyalı öğütme yönteminin şematik gösterimi.



Şekil 2.7: Fiziksel buhar depolama yönteminin şematik gösterimi.

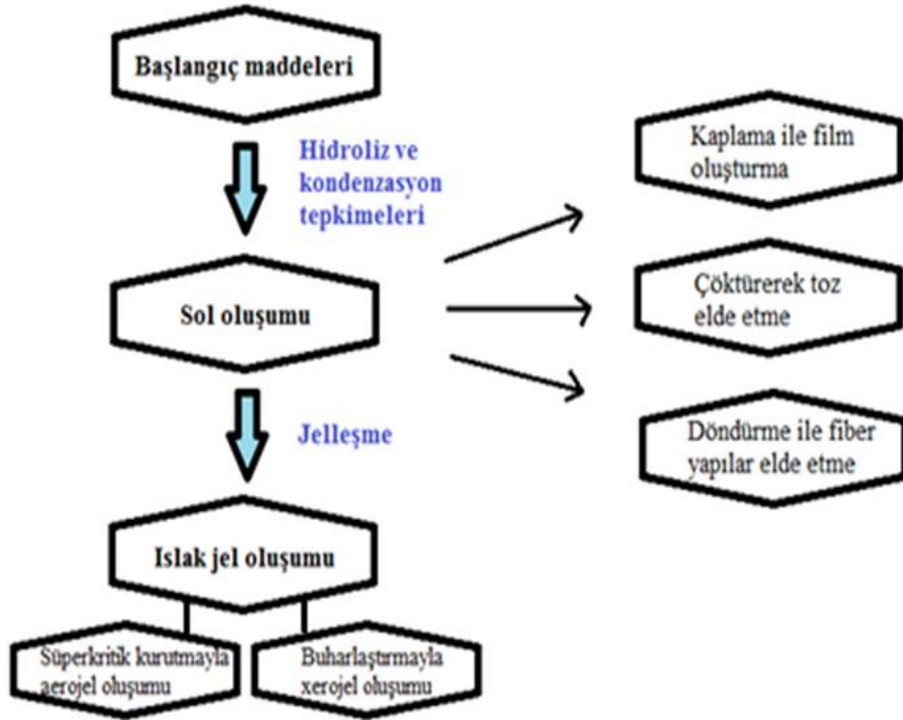
2.3.1.2. Nanotaneciklerin Kimyasal Yöntemler ile Sentezi

Kimyasal yöntemlerle nanotanecik sentezlemek, kullanılan tekniğin basit ve düşük maliyetli olması, düşük sıcaklıklarda sentez yapılabilmesi, çeşitli şekil ve boyutta tanecik sentezlenmesine olanak sağlaması, fazla miktarda maddenin elde edilebilmesi, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip taneciği oluşturma eğiliminde olması ve tanecik oluşumu sırasında ortamda bulunan diğer atomların senteze katkıları dikkate alındığında diğer sentez yöntemlerine göre avantajlıdır. Gümüş, altın, bakır, demir gibi sıfır değerlikli metaller sıklıkla kullanılan nanotaneciklerdir ve bu taneciklerin kimyasal yöntemle sentezlenmesinde, bir metalin tuzu kullanılarak -stabilize edici maddeler varlığında- kimyasal indirgenme sonrasında sıfır değerlikli kolloidal nanotaneciklere geçilmektedir [38,39]. İki veya daha fazla faz içeren (kıta, sıvı veya gaz) kolloidal sistemlerde, en az olan fazdaki maddenin boyutları mikrometreden daha küçüktür. Uygun koşul ve ortam sağlanarak hazırlanmış kolloidal bir sistemden nanotanecik elde etmek oldukça ucuz ve kolay bir yöntemdir [40].

Diğer bir yöntem olarak sol jel yöntemi, düşük sıcaklık ve enerjiyle çalışabilmesi ve çevreye az zarar vermesi açısından oldukça önemlidir. Nanotanecikler dışında nanoçubuklar ve nanotüplerin sentezinde de tercih edilen bir yöntemdir. Sol jel yöntemi

bir çözücü içerisinde, katalizör kullanılarak veya kullanılmadan, metal tuzları ve alkoksitler gibi ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonunu içermektedir. Sol jel yöntemiyle katı malzemelerin sentezi, genellikle ıslak kimyasal reaksiyonlarla olmaktadır. [41].

Sonokimyasal yöntemde ise; çözelti içerisindeki tanecikler ses dalgalarına maruz bırakılmaktadır. Çözelti içerisinde boylamsal olarak ilerleyen ses dalgaları, ortamdaki tanecikler üzerinde sıkışma ve gevşemeler gerçekleşmesine neden olmaktadır. Böylece bir sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe değişmekte ve sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan kritik mesafe aşılmaktadır. Sıvıda gözlenen parçalanma boşlukları, kavitasyon baloncukları olarak adlandırılmaktadır. Kavitasyon; sıvı içerisinde oluşan bu mikrobaloncukların, yüksek basınç ve sıcaklık etkisi yaratacak şekilde patlaması olayıdır. Açığa çıkan yüksek enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgeyi ısıtmakta ve kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Kativasyon olayı; frekans, çözücü viskozitesi, çözeltinin yüzey gerilimi, çözeltinin buhar basıncı, sıcaklık ve basınç gibi parametrelere bağlıdır [42].



Şekil 2.8: Sol jel yöntemi ve bu yöntemle elde edilen ürünlerin şematik gösterimi.

2.3.1.3. Nanotaneciklerin Biyolojik Yöntemler ile Sentezi

Yeşil sentez de denilen bu yöntemde mikroorganizmalar, bitki özleri veya enzimler ve proteinler gibi canlı ortamlar kullanılmaktadır. Biyolojik sistemler yapılarında bulunan karbonatlar, fosfatlar ve silikatlar gibi çeşitli inorganik yapılar sayesinde bazı inorganik yapılara kolaylıkla uyum sağlamaktadır. Mantar, yosun veya bakteriler gibi mikroorganizmaların hücreleriyle metaller gibi bazı inorganik yapılar etkileşirler [43]. Anaerobik bakterilerden oluşan bir ortam kullanılarak düşük konsantrasyonlardaki gümüş ve altın gibi metal iyonlarının (Ag^+ , Au^+) metal nanotaneciklerine (Ag^0 , Au^0) indirgenebildiği görülmüştür [44].

Bitkilerin yaprak, kök veya meyve özleri kullanılarak çeşitli büyüklük ve şekilde nanotanecikler sentezlenmiştir. Sathishkumar ve diğ. [45], zerdeçal bitksinin yumrusu kullanılarak hazırlanan öz içerisinde gümüş iyonlarının metalik gümüşe indirgemiş, çeşitli şekil ve büyüklükte nanotanecikler elde etmişlerdir.

2.3.2. İnorganik Nanotaneciklerin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Metal ve metal oksit nanotanecikleri nano ölçekte mekanik, optik, elektrik, termal ve reolojik olarak üstün özellikler göstermektedirler. Bu inorganik yapılarla hazırlanıp geliştirilen malzemeler, antibakteriyel uygulamalar, kanser teşhis ve tedavisi, ilaç taşıma sistemleri, doku mühendisliği ve radyoterapi gibi medikal pek çok uygulamada geniş kullanım alanı bulmaktadır [46].

Yüzey modifikasyonu sayesinde, nanotaneciklerin kullanılacakları matrisle uyumlu olmaları sağlanır. Uyumlu yüzeyler sayesinde elde edilecek malzemenin özelliklerini geliştirmek amaçlanır. Metal oksit nanotaneciklerini modifiye etmek ve özel uygulamalarda kullanmak üzere çeşitli bağlama ajanları kullanılmaktadır. Bağlama ajanları olarak; karboksilik asitler, polimerler, silanlar ve organofosfor molekülleri kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan inorganik nanopartiküller genellikle antibadiler, peptitler, hücrelere özgü DNA (Deoksiribo Nükleik Asit) ve RNA (Ribo Nükleik Asit) veya biyoyumlu polimerlerle modifiye edilerek canlı ortama uyumlu hale getirilirler [47].

Gümüş (Ag^0) ve altın (Au^0) nanopartiküller iyi optik, elektrik ve termal özelliklere sahiptirler. Yüksek elektrik iletkenlikleri, taneciklerin oluşması için düşük sıcaklığa

sahip oluşları ve kararlı yapıları sayesinde özellikle biyosensörler ve antibakteriyel malzemeler olarak pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Gümüş ve altın nanopartikülleri kullanılarak sentezlenen malzemeler; tekstil, yiyecek paketleme, yara pansuman malzemeleri ve biyomedikal cihazlar gibi sürekli bakterilere maruz kalınan çoğu alanda antibakteriyel malzeme olarak uygulama alanı bulmuştur. Ancak üretimin yüksek maliyetli olmasından dolayı bilim insanları altın ve gümüş nanotanecikleri dışında; bakır(Cu^0), demir(Fe^0), demir oksitleri (Fe_2O_3), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2), magnezyum oksit (MgO) ve bakır(II)oksit (CuO) gibi nanotanecikleri incelemişler ve bu nanotaneciklerinde sensör uygulamaları ve antibakteriyel pek çok uygulamada kullanıldığı görülmüştür. Özellikle demir (Fe^0) ve demir oksit (Fe_2O_3) nanotanecikleri ile geliştirilen malzemelerle, antibakteriyel uygulamalar dışında, kanser teşhis ve tedavisi, ilaç salım sistemleri, elektromanyetik cihazlardan hastalıkların teşhisine kadar tıbbi pek çok alanda başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bazı nanotaneciklerin özellikleri ve uygulama alanları Tablo 1'de gösterilmiştir [48, 49].

Nanokompozit hazırlamada kullanılan diğer inorganik yapılar kil mineralleridir. Bentonit ve sepiyolit gibi kil mineralleri nanokompozit oluşturmada en çok tercih edilen yapılardır. Killer, kolay işlenebilirlikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde modifikasyona uygundur. Nanokompozitlerin yapısına katılmış olan killer kompozite termal ve mekanik dayanım sağlamaktadır [50]. İnorganik yapılı olan kil yüzeyleri, organik yapıda olan polimerlerle uyumlu olması için organik yapılarla modifiye edilir ve böylece silikat yapılı organo killer elde edilir. Organokiller; su arıtma işlemleri, kozmetik sanayii ve ilaç taşıma sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca killer bir polimer matrisine katılması ve düzenli şekilde nano boyutta dağılmasıyla nanokompozit oluşturmak mümkündür. Nanokiller, ilaç taşınımı ve kontrollü salınımı polimer ve karbon nanotüplerle beraber tıbbi uygulamalarda büyük potansiyele sahiptirler [51,52].

Tablo 1: Bazı nanotaniciklerin özellikleri ve uygulama alanları.

Nanotanicikler	Özellikleri	Uygulama Alanları
TiO ₂	Optik, elektronik, antikorozyon, mekanik ve spektral özellikler	Fotokataliz, gaz sensörü, içme sularından zararlı yapıların uzaklaştırılması, antibakteriyel uygulamalar
ZnO	Termal iletkenlik özellikleri, optik, elektrik, elektronik ve magnetik özellikler	Gaz sensörü, kozmetik, antibakteriyel ve antikanser uygulamaları
Ag ⁰	Optik, termal, elektrik ve katalitik özellikler	Antibakteriyel uygulamalar, biyosensörler
Au ⁰	Optik, elektrik, katalitik, magnetik, fototermal ve termooptik özellikler	Antibakteriyel uygulamalar, kanser teşhis ve tedavisi, biyosensörler
SiO ₂	Fizikokimyasal, optik, elektronik, termal ve mekanik özellikler	İlaç taşıma sistemleri, doku mühendisliği, biyosensörler, antibakteriyel uygulamalar
Fe ₂ O ₃ ,Fe ⁰	Manyetik, fiziksel ve hidrodinamik özellikler	Toksik metallerin uzaklaştırılması, kanser teşhis ve tedavisi, antibakteriyel uygulamalar

2.3.2.1. Çinko Oksit Nanotanecikleri ile İlgili Genel Bilgi

Çinko oksit (ZnO) nanotanecikleri hekzagonal kristal yapısı sayesinde çok iyi optoelektrik özellikler göstermektedir. ZnO; geniş bağlanma enerjisi ($E_b = 60$ eV) ve geniş bant aralığına ($E_g = 3.37$ eV, 0°C 'de) sahip bir yarıiletkenidir. Yapısına uygulanan mekanik basınçla elektrik alan değiştirme özelliğine yani piezoelektrik özelliğe sahiptir. Piezoelektrik özelliği sayesinde; elektronik sensör uygulamaları, güneş enerji sistemleri ve sistemler arası enerji aktarımı olan uygulamalarda tercih edilir [53].

Ayrıca etkin fotokatalizör özelliğe sahip olan ZnO, bant aralığı enerjisi olan 3.37 eV enerjide veya bu enerjisinin üzerindeki bir enerjide uyarılarak (368 nm dalga boyunda) reaktif oksijen türleri (süperoksit radikali (O_2^-), hidroksil radikali (OH^\cdot) gibi serbest radikaller) oluştururlar. ZnO nanotanecikleri oluşturdukları bu radikaller sayesinde, zararlı mikroorganizmalar ve bakterileri yok edebilmektedirler. Zararlı organizmayla karşılaşan ZnO nanotanecikleri önce elektrostatik etkilerle hücre duvarına tutunmakta, sonrasında oluşturdukları aktif radikaller sayesinde tanecik yüzünden salınan Zn^{2+} , hücre duvarından geçerek hücreyi inhibe ederek ölümüne neden olmaktadır. Aynı mekanizmayla ZnO hücre duvarından geçerek reaktif oksijen türlerini hücre içerisinde de oluşturabilmekte ve bu şekilde de zararlı organizmaları inhibe edebilmektedir. Bu özelliği sayesinde ZnO nanotanecikleri, yiyecek paketlenme, kozmetik ve medikal pek çok alanda antibakteriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [54, 55].

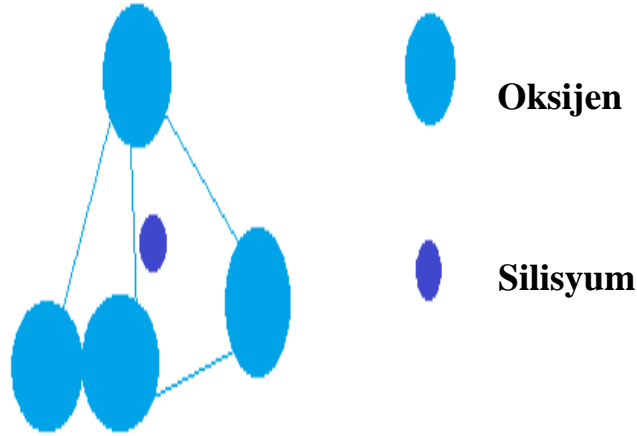
Nano boyutlu ZnO, zararlı UV-A ve UV-B ışınlarını absorblamayıp tamamını yansıtma özelliğine sahiptir. Kanser yapıcı etkisi olmadığı bilinen ZnO nanotanecikleri, kozmetikte ve güneş kremlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyosensörler, gaz sensörleri, kanser tedavisi, foto algılayıcılar, atık su arıtma uygulamaları, boya, tekstil, ilaç sistemleri, piller, plastik ve seramik uygulamaları ZnO nano yapılarının kullanıldığı diğer alanlara örnek verilebilir [56].

ZnO nanotanecikleri; sol jel, sprej piroliz, termal buharlaşma, kimyasal buhar biriktirme, mekanik öğütme, mikrodalga yöntemi, hidrotermal sentez ve sonokimyasal yöntem gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle sentezlenebilirler. Ancak bu yöntemlerin çoğunda, yüksek yüzey enerjisine sahip olan tanecikler, topaklanma eğilimi göstermektedirler. Çözelti temelli yöntem ile nanotanecik sentezi; hem basit oluşu hem de nanotaneciğin morfolojisinin; pH, derişim, sıcaklık ve tepkime zamanı gibi

parametrelerle uygun hale getirilmesine olanak sağlamasıyla diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Sonokimyasal yöntem de; düşük tepkime sıcaklıklarında ZnO oluşumunu sağlayabilmesi açısından oldukça önemli bir yöntemdir [57, 58].

2.3.2.2. Silisyum Dioksit Nanotanecikleri ile İlgili Genel Bilgi

Silisyum dioksit (silika); yüksek yüzey enerjisi, adsorpsiyon özellikleri kararlı yapısı ve biyouyumluluğu nedeniyle; kozmetik, ilaç taşıma sistemleri, kanser tedavisi, biyosensörler gibi biyoteknolojinin bazı dallarında uygulama alanı bulmuştur [59]. Silika (SiO_2) taneciklerinin yüzeyinde bulunan hidroksil (OH) grupları, metal yüzeylerle etkileşerek aşınmaya karşı malzemeyi korumaktadır. Bu sayede SiO_2 nanopartikülleri elektronik, cam ve metal sanayinde aşındırıcı ve parlaticı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca silika; geniş yüzey alanı, gözenekliliği ve yüzey aktif merkezleri sayesinde yüksek katalitik aktivite göstermektedir [60].



Şekil 2.9: Silikanın tetrahedral yapısı.

Nanokompozit malzeme hazırlamada silika tanecikleri sıklıkla kullanılmaktadır. İyi dağılmış silika nanotanecikleri; kompozitlere, termal, mekanik, optik, aşınma dayanımı ve yüzey sertlik özellikleri kazandırır. Yapıya kuvvet ve dayanıklılık sağlarlar [61].

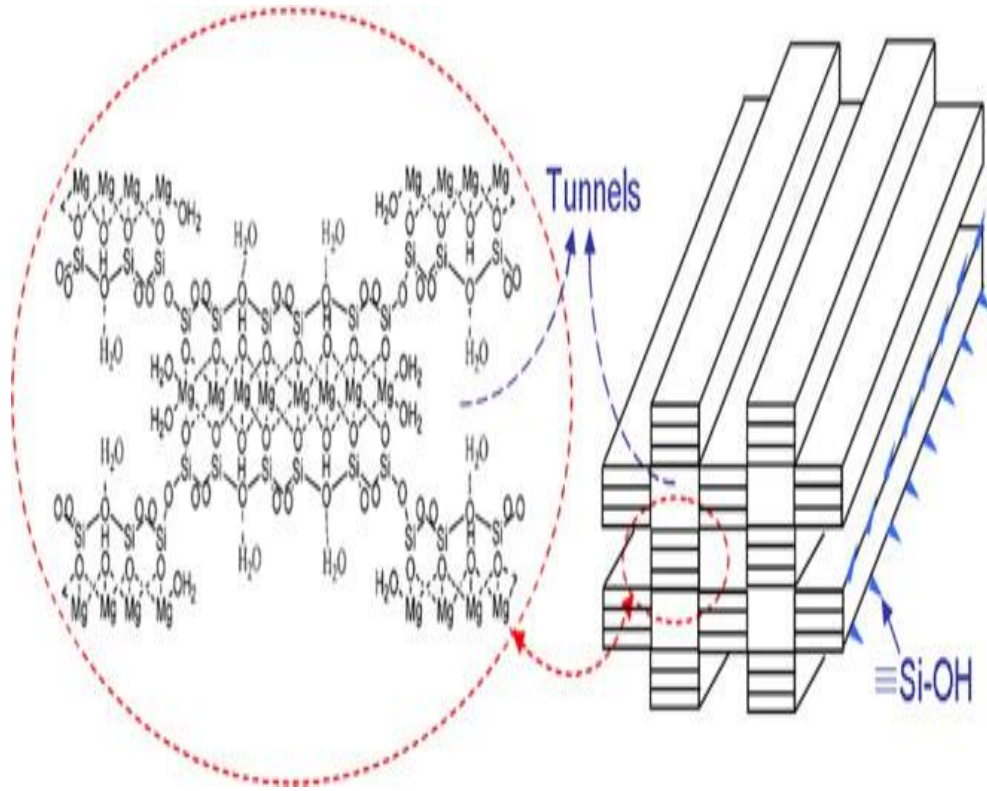
Özellikle biyopolimer bazlı nanokompozit sentezlerken, malzemenin termal dayanımını arttırmak için silika gibi katkı maddeleri kullanmak, biyopolimerlerin kolay bozulabilmesi gibi dezavantajları ortadan kaldırmaktadır [62].

2.3.2.3. Sepiyolit Kili ile İlgili Genel Bilgi

Sepiyolit, $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ kimyasal formülüne sahip, oktahedral ve tetrahedral oksit tabakalarının dizilimi sonucu oluşan (Şekil 2.10), lifsi yapıda doğal bir kil mineralidir. Lifleri arasında bulunan boşluklar sayesinde çok iyi adsorpsiyon özelliği göstermektedir. Lifsi yapısına ek olarak; yüksek yüzey alanı, yüzey aktivitesi, gözenekliliği, kristal yapısı ve bileşimi, düşük derişimlerde viskozitesi yüksek süspansiyonlar oluşturması gibi katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [63]. Dinçer [64], yapmış olduğu çalışmada sepiyolit; %53,47 SiO_2 , %23,55 MgO ve eser miktarlarda NiO (% 0,43), Al_2O_3 (% 0,19), CaO (% 0,71) ve Fe_2O_3 (% 0,16) içerdiğini göstermiştir.

Sepiyolitteki katyon değişim kapasitesi, elektriksel yükün dengelenmesi ihtiyacı ve özellikle de liflerdeki kırılmış bağlarla ilişkilidir. Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır. Ancak tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşan Si-OH grupları, sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girerek belirli organik yapılarla kovalent bağ oluşturabilir. Aynı zamanda, sepiyolit yapısındaki her Mg^{+2} iyonu için koordine olmuş iki H_2O molekülü, adsorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir. Yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olan sepiyolit, sert suların yumuőatılması işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır [65].

Sepiyolit; geniş yüzey alanı, siloksan ve silanol grupları içermesi sayesinde malzemelere termal ve mekanik kuvvet kazandırmaktadır [66]. Nanolifli yapılar özellikle nano-biyokompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla tercih edilirler. Bunun nedeni; nano lifli kil minarellerinin kolay bulunabilmesi, yüksek verimliliği ve çevreye ve insan sağlığına zararlı etkilerinin diğer inorganik yapılara göre daha az oluşudur. Biyokompozit içerisinde iyi dağılan ve kuvvetli etkileşimlerle kompozit içerisinde tutunmuş olan nano lifli kil mineralleri; biyosensör uygulamalarında, doku mühendisliğinde ve antibakteriyel uygulamalar gibi biyoteknoloji ile ilgili alanlarda tercih edilmektedirler [67].



Şekil 2.10: Sepiyolit kil mineralinin yapısı [68].

2.4. NANOTANECİKLERİN ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİ

Antibakteriyel ajanlar; tekstil endüstrisi, su dezenfeksiyonu, tıp ve yiyecek paketleme gibi insan hayatında oldukça önemli yere sahip olan alanlarda kullanılmaktadırlar. Antibakteriyel ajanlar genellikle; β -Laktamlar, karbepenemler ve sefalosforinler gibi penisilin antibiyotiği benzeri doğal bileşiklerle modifiye edilmektedirler. Ayrıca sülfonamidler gibi aminoglikozit sınıfından olan sentetik antibiyotiklerde modifikasyonda tercih edilmektedir.

Antibakteriyel aktivite; bakterilerin öldürülmesi veya büyümelerinin durdurulması olarak tanımlanmaktadır. Ancak burada önemli olan; antibakteriyel ajanların, yararlı organizmalara ve dokulara zarar vermeden zararlı organizmalara etki etmesidir. Patojenik mikroorganizmalara karşı gösterilen aktivitede en sık karşılaşılan sorun, mikroorganizmaların antibakteriyel ajanlara karşı gösterdikleri dirençtir. Herhangi bir

antibiyotiğe sıklıkla maruz kalan patojenik bakteriler, genlerinde meydana gelen mutasyonla kalıtsal olarak o antibiyotiğe karşı dirençli duruma gelmektedir [69].

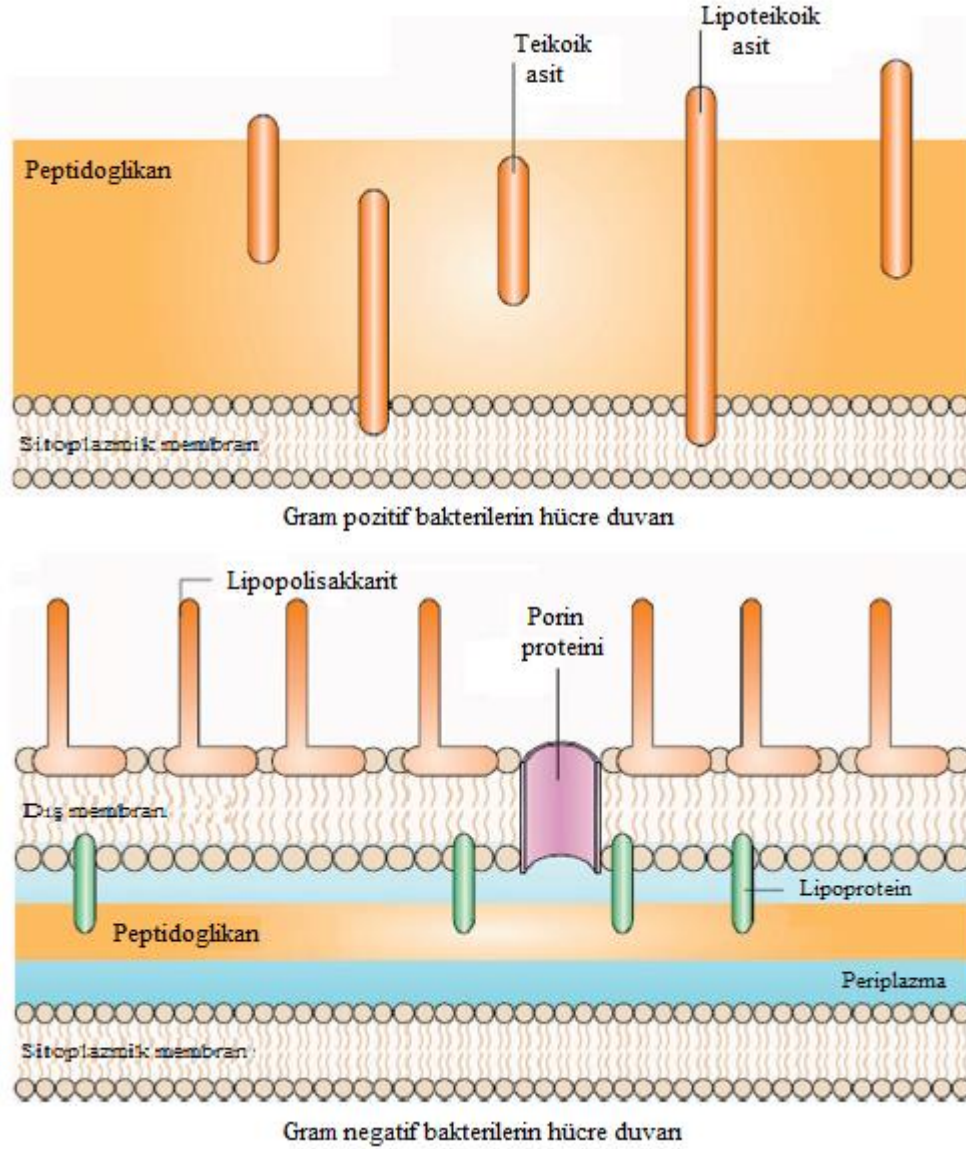
Bilim insanları antibiyotiklere karşı direnç kazanmış bakterilerle başa çıkmak adına yeni araştırmalara yönelmişlerdir. Nanotanecik içeren malzemeler; yüksek yüzey alanı/hacim oranları, mekanik, optoelektronik ve manyetik özelliklerinden dolayı antibakteriyel malzeme sentezinde dikkat çeken malzemeler haline gelmiştir [70].

2.4.1. Bakteriler ve Özellikleri

Bakteriler; güçlü ve esnek olmayan hücre duvarları sayesinde, mekanik ve ozmotik etkilere karşı hücreyi korumaktadırlar. Bakteri hücre duvarının yapısını oluşturan peptidoglikan tabaka, N-asetil muramik asit ve N-asetil glikozamin parçalarının bir araya gelmesiyle oluşmuş bir polisakkarittir. Hücre şeklinin oluşmasından sorumlu bu yapı, küçük moleküllerin hücre içine alınmasını sağlayan çok sayıda gözeneğe sahiptir. Hücre duvarının; yapısı, bileşenleri ve bileşenlerin fonksiyonel özelliklerine göre bakteriler, gram pozitif (+) ve gram negatif (-) bakteriler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılırlar. Gram pozitif (+) bakterilerin hücre duvarları, 20-50 nm aralığında ince bir peptidoglikan tabakasından oluşmaktadır. Bu peptidoglikan tabakalarına teikoik asitler tutunmuştur ve teikoik asitler gram pozitif bakterilere özgüdür. *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Bacillus* ve *Clostridium* zararlı gram pozitif bakterilerdir. Gram negatif bakterilerde ise hücre duvarı daha karmaşık bir yapıdadır. İç kısımda bulunan peptidoglikan tabakasının üzerinde hücreye özgü, hidrofobik özellikte lipopolisakkaritler yer almaktadır. Hücreye negatif yük kazandıran ve hücre çeşitliliğini sağlayan da bu lipopolisakkaritlerdir *Escherichia coli* (*E. Coli*), *Salmonella* ve *Enterobacteriaceae* en çok bilinen zararlı gram negatif bakterilerdir. [71]. Bakteri hücre duvarlarının yapısı Şekil: 2.11'de gösterilmiştir.

Genellikle memeli hayvanların kalın bağırsaklarında yaşayan, hastalık yapan bakteri türlerinden *Escherichia coli* (*E.coli*) ile bakteri çalışmalarında sıklıkla çalışılmaktadır. *E.coli* bakterisi, 1-2 µm uzunluğa ve 0,1-0,5 µm çapına sahiptirler. *E.coli* bakterisi memeli hayvanların bağırsağında ürediği için, bu bakteri için vücut sıcaklığı en uygun

büyüme sıcaklığıdır. İçerisinde üredikleri hayvana karşı zararlı olmasalarda insana geçtiklerinde idrar yolu enfeksiyonları, ishal ve menenjit gibi hastalıklara neden olmaktadır. Bazı *E.coli* bakterilerinin çeşitlerinin, tavuk ve inek gibi insanların besin olarak sıklıkla tükettiği hayvanlarda da hastalık yapabildiği görülmüştür [72].



Şekil 2.11: Gram pozitif ve gram negatif bakterilerin hücre yapıları [73].

Bakteri hücre duvarı nanotaneciklerin hücre içerisine girebilmesi ve hücreye etki edebilmesi açısından son derece önemlidir. Bununla birlikte nanotaneciğin yüzey

özellikleri de antibakteriyel etkide kilit rol oynar. Nanotanecik ve bakteri arasındaki etkileşimde, elektrostatik kuvvetler de oldukça önemlidir.

Antibiyotiklere karşı oldukça büyük direnç gösteren biyofilmler; bakteri topluluklarından oluşan karmaşık yapılardır. Biyofilm oluşumu özellikle kronik enfeksiyonlarda çok ciddi problem teşkil etmektedir. Biyofilmlerde bakteriler, salgıladıkları polisakkaritler, proteinler ve DNA sayesinde kuvvetli bir şekilde yüzeylere tutunmaktadırlar. Bakterilerin malzemeler üzerindeki adezyonu; yüzeyin morfolojisi, fizikokimyasal özellikleri, çevresel koşullar ve patojenlere bağlıdır. Tablo 2’de bakterilerin malzeme yüzeylerine tutunmalarında etken olan özellikler ayrıntılı olarak gösterilmiştir [36].

Tablo 2: Bakterilerin malzeme yüzeylerine tutunmasına etki eden parametreler.

Yüzey morfolojisi	Gözeneklilik ve pürüzlülük
Fizikokimyasal özellikler	Hidrofobiklik (suyu sevmeme), hidrofiliklik (suyu sevme), fonksiyonel gruplar ve hidrasyon (su tutma) derecesi
Çevresel koşullar	Elektrolitler, pH, sıcaklık, viskozite ve akışkanlık özellikleri
Patojenler	Gram pozitif (+) / gram negatif (-) bakteri türü, bakterinin şekli ve yüzey özellikleri

Biyofilm matrisi, biyofilm içerisinde bulunan bakterileri; radyasyona, su kaybına, osmotik basınç etkisine, antibiyotiklere ve değişen pH koşullarına karşı korumaktadır. Özellikle enfeksiyonlara bağlı hastalıkların ve tıbbi ürünlerde oluşan hasarların oluşumunda biyofilmler önemli bir etkindir. Yoğun yüzeyler oldukları bilinen biyofilmlerin yapısında, besinin ve suyun dağıtıldığı gözenekler olduğu görülmüştür. Bu sayede ortamda yeni ve kullanılabilir besiyerleri oldukça biyofilmler gelişimini sürdürebilmektedir [73].

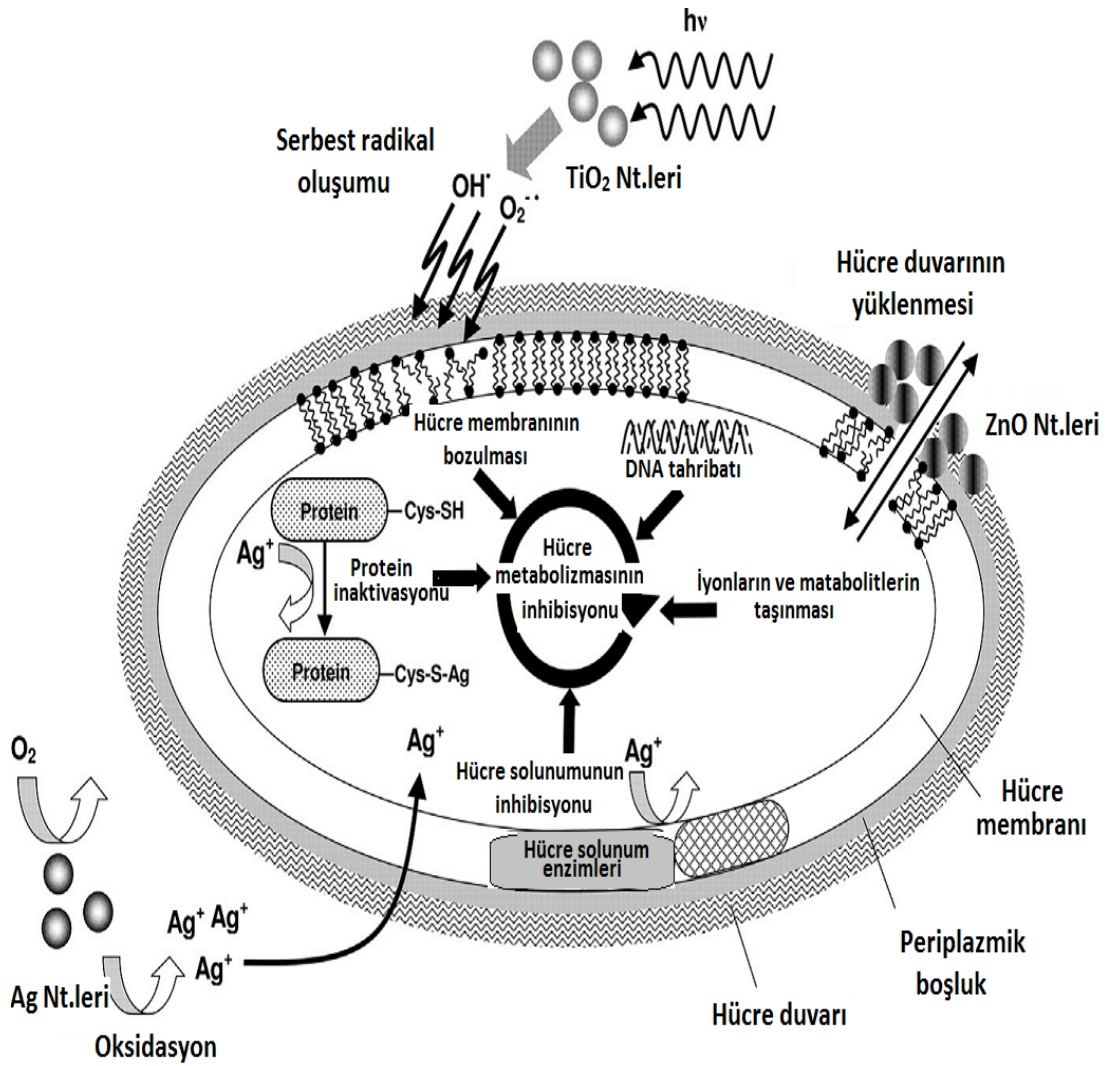
2.4.2. Antibakteriyel Nanotanecikler ve Etki Mekanizmaları

Özellikle; gümüş (Ag^0), altın (Au^0), bakır(Cu^0), demir(Fe^0), demir oksitler (Fe_2O_3), çinkooksit (ZnO), titanyumdioksit (TiO_2), magnezyum oksit (MgO) ve bakır(II)oksit (CuO) gibi metal ve metal oksitler gibi nanotanecikler, antibakteriyel çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Nanotaneciklerin bakterilere karşı iki şekilde etki ettikleri varsayılmaktadır. Bunlardan ilkinde; nanotaneciğin yüzeyinden salınan metaller veya metal iyonları, bakteri hücresiyle etkileşmektedir. Diğer yaklaşımda ise nanotaneciklerin oluşturdukları reaktif oksijen türleri sayesinde bakteri hücresi zarar görmektedir [74].

Gümüş (Ag^0) nanotanecikleri, bakteri hücre duvarındaki veya hücre duvarından geçerek hücre içerisindeki azot, oksijen ve sülfat içeren (disülfid ve sülfhidril) gruplarla kimyasal bağ oluşturmaktadır. Bu sayede hücrenin yaşamsal fonksiyonlarını inhibe etmekte ve bakterilerin ölmesini sağlamaktadır. Ancak, nano boyutlu gümüş iyonlarının (Ag^+), metalik gümüş (Ag^0) nanotaneciklerine göre hücreden geçtiği ve dolayısıyla bakteri üzerindeki antibakteriyel aktivitesinin daha etkili olduğu görülmüştür. Burada nanotaneciğin elektostatik etkilerle hücreye kolay tutunabilmesi ve hücre zarından geçebilecek boyutlarda olması önem kazanmaktadır. Gümüş nanotaneciklerine benzer olarak altın (Au^0) nanotanecikleri de, hücre membranıyla veya hücre içerisinde taşıyıcı RNA (tRNA) 'ya bağlanarak bakteri hücrelerini inhibe etmektedirler [75].

Çinkooksit (ZnO), titanyumdioksit (TiO_2), demir(III)oksit (Fe_2O_3), demir (Fe^0), bakır(II)oksit (CuO) ve bakır (Cu^0) gibi metal ve metal oksit nanotanecikleri ise oluşturdukları reaktif oksijen türleri sayesinde hücre zarında veya hücre içerisinde organellerle etkileşerek bakteriye zarar vermektedirler. Reaktif oksijen türleri; süperoksit anyonu ($\cdot O_2^-$), hidroksi radikali ($\cdot OH$) gibi serbest radikalleri kapsamaktadır [76]. Bazı nanotaneciklerin antibakteriyel etki mekanizması Şekil 2.12' de gösterilmiştir.

Huang ve diğ. [77], polivinil alkol içerisinde ZnO nanotanecikleri dağıtılmasıyla sentezlenen nanokompozitin, antibiyotik dayanımı olan gram pozitif *Streptococcus agalactiae* ve *S. aureus* bakterilerine karşı, ZnO 'in hücre içerisinde oluşturduğu oksidatif etkiyle, etkin antibakteriyel özellik gösterdiğini görmüşlerdir.



Şekil 2.12: Bazı nanotaniciklerin antibakteriyel etki mekanizmaları [71].

2.4.3. Antibakteriyel Nanotaniciklerin Uygulama Alanları

Salgın hastalıklara neden olabilen *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* ve *Salmonella enterica* gibi bakteriler yüzyıllardır canlı hayatı tehdit etmektedir. Şekil 2.13’de görüldüğü gibi, antibakteriyel özellikli nanotanicikler; tıp, kozmetik, tekstil, yiyecek paketleme, ilaç taşıma sistemleri, dış cephe kaplamalar, malzeme yüzeyleri ve su dezenfeksiyonu gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadır [78].



Şekil 2.13: Nanotaneçiklerin uygulama alanları.

Özellikle medikal uygulamalarda; sargı bezlerinde, pansuman aletlerinde, ameliyathanelerdeki cihazların dış yüzeylerini kaplamada, göz implantlarında, diş protezlerinde ve diğer protez uygulamalarında bakterilerden arınmış malzemeler üretilmesi, insan sağlığı açısından ciddi önem teşkil etmektedir. Bu nedenle; biyoyumlu, biyobozunabilir ve insan vücuduna toksik etki yapmayan nano-biyokompozitlerin sentezi büyük önem taşımaktadır [79].

2.4.4. Antibakteriyel Testler

Antibakteriyel testler, in-vitro ortamda numunelerin bakterilere karşı direncinin saptamak amacıyla uygulanan testlerdir. Antibakteriyel testlerde; difüzyon ve dilüsyon olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Sentezlenen malzemelerin antibakteriyel aktivitesinin niteliksel veya niceliksel değerlendirilmesinde; organizmaları inhibe eden minimum konsantrasyonun (MIC) ve minimum bakteri öldürücü konsantrasyonun (MBC) hesaplanması oldukça önemlidir.

Dilüsyon testlerinde; antibakteriyel numunenin, bakterinin üremesini durdurmak veya bakteriyi öldürmek için gereken en düşük konsantrasyonu belirlenmektedir. Tüp dilüsyon ve agar dilüsyon olmak üzere iki dilüsyon testi bulunmaktadır. Difüzyon testlerinde ise en yaygın kullanılan yöntem disk difüzyon yöntemidir. Bu yöntemde; bakteri, mueller hinton ve kanlı agar gibi sıklıkla kullanılan uygun besi yerlerine ekilmektedir. Bu besi ortamına konulan numunenin bakteriler üzerinde inhibe edici etkisi var ise, numune etrafında bakteriden arınmış bir bölge oluşmaktadır. Bu bölgenin çapı ölçülerek, numunenin antibakteriyel etkisi kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilebilmektedir. Numune etrafında bakteriden arınmış bölgenin yani inhibisyon zonunun çapı ölçülerek, standart zon tablolarına göre değerlendirilmekte, böylece bakterilerin kullanılan antibakteriyel ajanlara karşı etkisi belirlenebilmektedir [80].

-Mikrobiyoloji ve Koruyucu Etkinlik Testleri

Mikrobiyolojik analiz, toplam canlı sayımı şeklinde yapılmaktadır. Bu testin içeriği TAMC (Toplam aerobik mikroorganizma sayımı) ve TYMC (Toplam küf-maya sayımı) olmak üzere iki ayrı analize dayanmaktadır. İki testin metodu aynı olmakla birlikte, ekimlerin yapıldığı besiyerleri farklılık göstermektedir. Mikrobiyolojik analiz bir numunenin mikrobiyal yük taşıyıp taşımadığını analiz etmede kullanılmaktadır. Mikrobiyolojik analizlerde koliform grubu patojen bakterilerin araması da yapılabilmektedir.

Koruyucu etkinlik testleri, bir koruyucunun belli mikroorganizmalara karşı etkin olup olmadığını test edilmesini sağlamaktadır. Numunelerin üzerine *E.coli*, *S.aureus*, *P.aeruginosa*, *C.albicans* ve *A.brasiliensis* gibi mikroorganizmalar inoküle edildikten (aşıldıktan) sonra, belirlenen mikroorganizmalar ayrıca besiyerine ekilmektedir. İnoküle edilen mikroorganizma ile geri kazanılan mikroorganizma miktarları karşılaştırılarak test yorumlanmaktadır.

Bakteriler, katı veya sıvı herhangi bir ortamda; uygun besiyeri, uygun sıcaklık ve yeterli inkübasyon süresi sağlandığında kolayca ürerler. Ortamda oluşacak bulanıklıktan, bakteri üremesinin var olduğu anlaşılabilir. Gözle görülebilecek büyüklükte kolonilerin oluşması da üremenin var olduğunu gösteren durumlardan biridir [81].

2.5. NANOKOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU

2.5.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin boyutu ve şekli, atomlar veya düzlemler arası mesafeler belirlenebilir. Kristaldeki atomlar arası uzaklığın X-ışını dalga boyu mertebesinde olması sayesinde kristal yapıyı aydınlatmada XRD tekniği kullanılmaktadır. Kristal yapıyı oluşturan atomların gelen X-ışınlarını saçması sırasında bazı ışınlar birbirini yok ederken, bir kısmı da birbirini kuvvetlendirirler. Bragg denkleminine göre:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

Burada, d; atom düzlemleri arası mesafe, λ ; gelen X-ışınının dalga boyu, θ ; atom düzlemine çarpan ve atom düzleminden yansıyan ışınların düzlemle olan açısı ve n yansıma derecesidir. n=0 iken herhangi bir yansıma gözlenmez ve n'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dır. Bu değere difraksiyon açısı denmektedir. Düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınların hareketi Şekil 2.14'de gösterilmiştir. X-ışını difraksiyonu ile kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanımlanması mümkündür [82].

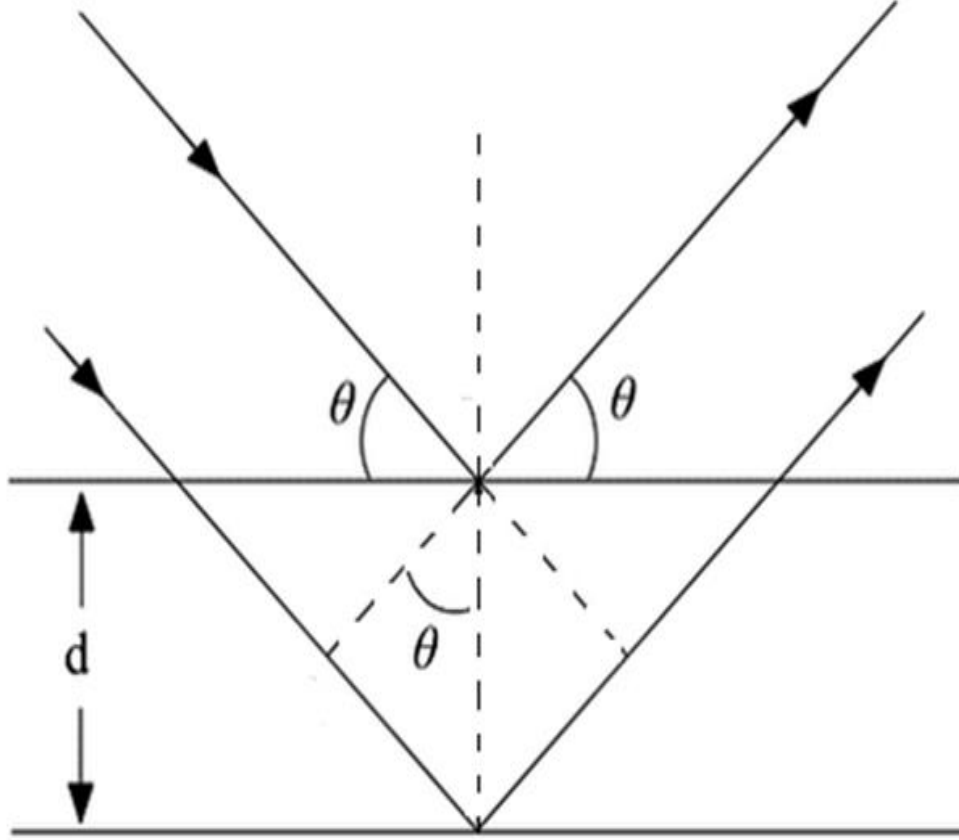
X-ışını difraksiyonu tekniğiyle, numunelerdeki taneciklerin tanecik boyutu hesaplanabilmektedir. Hesaplama kullanılan Debye-Scherer formülü (2.2) kullanılır.

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2.2)$$

Burada, D; tanecik boyutu, λ ; gelen X-ışınının dalga boyu, θ ; atom düzlemine çarpan ve atom düzleminden yansıyan ışınların düzlemle olan açısı ve β ; pikin tepe noktasının yarı değerinde, o pikin genişliğini ifade etmektedir. Yakın enerjili ışınların ayırt edilebilmesi için β değerinin küçük olması gerekmektedir.

X ışını difraksiyonu; polimerlerin analizinde, minerallerin ve kayaların analizinde, ince film bileşiminin belirlenmesinde, ilaç üretiminde ilaç içerisindeki safsızlıkların tespitinde, arkeolojide tarihi yapıların bileşiminin tayininde, metal alaşımları ve seramik

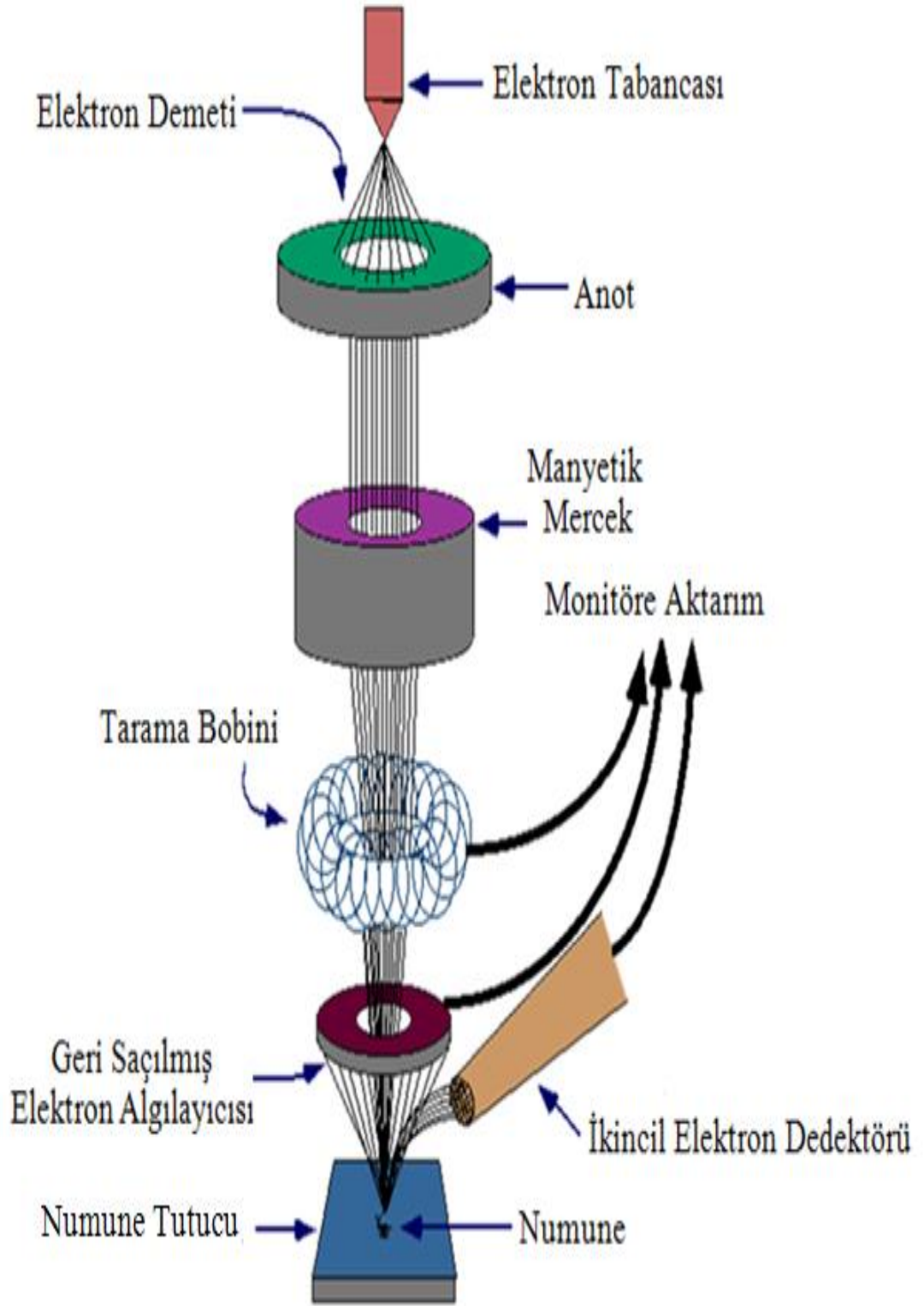
endüstrisi gibi pek çok alanda malzemenin bileşiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır [83].



Şekil 2.14: X ışınlarının düzlemden yansımaları.

2.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine gönderilmesi, bu elektronların numune yüzeyindeki atomları ile etkileşerek algılayıcılarda toplanması ile örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir (Şekil 2.15). Taramalı Elektron Mikroskobundan (SEM) alınan görüntüler sayesinde malzemeler ile ilgili; tanecik boyutu ve dağılımı gibi yüzey özellikleri nano ölçekte analiz edilebilir.



Şekil 2.15: SEM'in çalışma prensibinin şematik gösterimi¹.

¹<http://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>, [Ziyaret tarihi: Ekim 2015].

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'nda numune üzerinde, 10 kat ile 100000 kat arasında, oldukça küçük bölgelere odaklanan yüksek enerjili elektronlar ile numune yüzeyi taranabilmektedir. Numune yüzeyinden maksimum yakınlaşmada görüntüler elde edebilmek, numunenin iletkenliğinin iyi olmasına bağlıdır. İletkenliği iyi olan numunelerde, numune yüzeyinin karakterizasyonuna olumsuz girişimler yapabilecek yüklerin birikmesiyle oluşacak hatalı veriler minimum düzeye inmektedir. Ayrıca elektrik iletkenliği iyi olan numuneler genelde ısıyı da iyi iletiklerinden, termal bozunmaları da düşüktür.

Ancak özellikle biyomalzeme olarak sentezlenen numuneler iletken özelliğe sahip değildir. Böyle numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntülerini alabilmek için, numunelerin yüzeyi, genelde altın veya paladyum gibi metallerle, ince film tabakası halinde kaplanır. Kaplama işlemlerinde kalınlığın ayarlanması önemlidir. Çünkü aşırı kalınlıkta kaplama yapılması, yüzeyin görüntülenmesini kısmen engellemektedir. Bu nedenle kaplama kalınlığı numuneye gereken iletkenliği sağlayacak optimum düzeyde olmalıdır [84].

2.5.2.1. Enerji Dağılımlı Elektron Spektroskopisi (EDS)

EDS tekniği ile numune yüzeyinin bileşenleri, kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilebilmektedir. Bu teknik taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birlikte kullanılmaktadır. Tarama sonucunda numune yüzeyinden, ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar ve X-ışını emisyonu sinyalleri alınmaktadır. EDS tekniğinde elektron bombardımanına maruz bırakılan katı numunenin verdiği X-ışını emisyonu ölçülmektedir. Yüzeyin bileşenlerine göre X-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık göstermektedir. Bu sayede yüzeydeki bileşenlerin miktarı belirlenebilmektedir [85].

2.5.3. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. Elektron spektroskopisi yöntemlerinden biri olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi, elektronları enerjilerine göre sınıflarken; diğerler

yöntemlerde, X-ışını enerji ve dalga boyuna göre incelenir. Numuneye gönderilen ışınlar sonrası saçılan elektronlar, spektrometrelerden manyetik alan/alanlar ile dedektöre odaklanırlar. Bir elektronun yörüngesi, manyetik alanın kuvvetine ve kinetik enerjisine bağlıdır. Manyetik alan şiddeti değiştirilerek elektron enerji spektrumu çizilebilir. XPS yöntemiyle numunedeki taneciklerin hangi değerliklerde ve farklı değerliğe sahip atomların hangi oranda bulunduğu belirlenebilmektedir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi,



Denklemleri ile çalışmaktadır. Burada A^{+*} , A elementinin hV_1 enerjili X ışını fotonuyla uyarılmış iyonudur. Örnek bir polikromatik kaynak ile ışınlandırıldıktan sonra; absorblanan ışının miktarı, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Daha sonra, monokromatik bir ışın kaynağıyla, çıkan elektronun enerjisi ölçülür. Çıkan elektronun kinetik enerjisi E_k , elektronun bağlanma enerjisi olan E_b 'nin hesaplanmasında kullanılır:

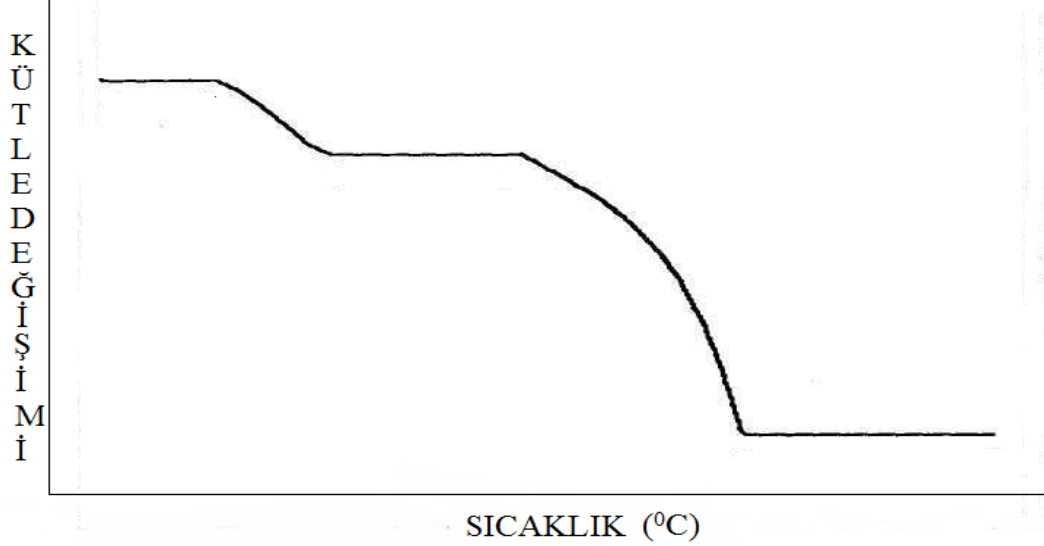
$$E_b = h V_1 - E_k \quad (2.4)$$

Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için karakteristiktir, bu nedenle elementi tanımlamada kullanılmaktadır [82].

2.5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik bir analizde kütlenin sıcaklığa karşı grafiği (termogram) çizilir. Termogram ile numunenin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilmektedir. Numune sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200°C'ye kadar ulaşabilen sıcaklıklara ısıtılır ve kütle değişimi sürekli olarak izlenir. Termogravimetrik analizde; hassas analitik terazi, fırın, fırının sıcaklığını kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici numunenin kütlesinin sıcaklıkla değişim grafiğini çizer. TGA ile numunelerin kimyasal kinetiği, saflığı ve bozunma davranışı incelenir. Numuneler için inert bir ortam gerekiyorsa yardımcı sistemlere ihtiyaç vardır. Örneğin oksijenle temas etmesi sonucu gerçekleşecek yanma reaksiyonunu engellemek için, sistemden azot veya argon gazı gibi inert bir gaz geçirilmelidir. Fırın içinden geçirilen inert gazlar ile aynı

zamanda, parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması ve parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanması gibi dezavantajlar ortadan kaldırılmış olur [86].



Şekil 2.16: Termogravimetrik analizde bir termogram örneği.

Bu yöntem, polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Isıtma hızı, ısıtma atmosferi, tane boyutu termogravimetrik analizi etkileyen parametrelerdir. Analiz edilen örneğin tane boyutunun azalması, ayrışma sıcaklığını düşürürken ayrışma reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Kullanılan atmosferin kimyasal reaksiyona neden olmayacak şekilde seçilmesi de analizin güvenilirliği açısından oldukça önemlidir. Ayrıca ısıtma hızının düşük olması, ayrışma için daha fazla zaman ayrıldığı için ağırlık kaybının artmasına neden olmaktadır.

TGA eğrilerinde oluşan kütle kaybının; uçucu bileşenlerin buharlaşması, oksijen ortamında metallerin oksitlenmesi, inert atmosferde organik bileşiklerde meydana gelen termal bozunma ve heterojen kimyasal reaksiyonlar gibi birçok farklı sebebi olabilmektedir [87].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

Kitosan (medium molecular weight) - Sigma Aldrich, molekül formülü $C_{12}H_{24}N_2O_9$ şeklindedir. CAS numarası 9012-76-4'dir.

Oksalik asit – Merck, molekül formülü $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ şeklindedir. Molar kütlesi 126,07 g/mol'dür. CAS numarası 144-62-7'dir.

Çinko nitrat – Merck, molekül formülü $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ şeklindedir. Molar kütlesi 297,47 g/mol'dür. CAS numarası 10196-18-6'dir.

Sodyum hidroksit - Merck, molekül formülü NaOH şeklindedir. CAS numarası 1310-73-2'dir.

Silika jel (Silika) – Merck, molekül formülü SiO_2 şeklindedir. Molar kütlesi 60,08 g/mol'dür. CAS numarası 9012-76-4'dir.

Sepiyolit kili - Kullanılan sepiyolit kili Hekimhan'dan temin edilmiştir. Kimyasal formülü $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ şeklindedir. CAS numarası 7631-86-9'dir.

Hidroklorik asit – Merck, molekül formülü HCl şeklindedir. Molar kütlesi 36,5 g/mol'dür. CAS numarası 7647-01-0'dir.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1. Hassas Terazî

Kullanılan kimyasal malzemelerin tartımında RADWAG (AS/220/C/2) marka analitik terazi kullanılmıştır.

3.2.2. pH metre

Hazırlanan çözeltilerin pH ölçümünü yapmak üzere ATI ORION marka pH ölçer kullanılmıştır.

3.2.3. Ultrasonik Banyo

Kitosan çözeltisinin, Silika/ZnO ve Sepiyolit/ZnO içeren çözeltilerin hazırlanmasında P SELECTA marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.2.4. Sonikatör

Hazırlanan Kitosan/Silika/ZnO ve Kitosan/Sepiyolit/ZnO içeren çözeltilerin homojenizasyonunda BANDELIN (SONOPULS) marka sonikatör kullanılmıştır.

3.2.5. Etüv

Modifiye edilmiş silika tanecikleri ve sepiyolit kilinin kurutulması ve hazırlanan nano-biyokompozitlerin kurutularak film haline getirilmesinde Elektro-Mag (M 420 P) marka etüv kullanılmıştır.

3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu

Hazırlanan kompozitlerdeki taneciklerin; dağılımı, şekil ve büyüklükleri gibi yüzey özelliklerinin incelenmesi için SEM analizi yapılmıştır. Analizde; İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan FEI Quanta 450 FEG-EDS cihazı kullanılmıştır.

3.2.7. X-ışını Difraksiyonu Cihazı

Hazırlanan kompozitlerin bileşenlerinin; birbirleriyle nano boyuttaki etkileşimlerini analiz etmek üzere XRD analizi yapılmıştır. Analizde; Koç Üniversitesi KUYTAM laboratuvarında bulunan, BRUKER D8 ADVANCE X-RAY DIFFRACTOMETER cihazı kullanılmıştır.

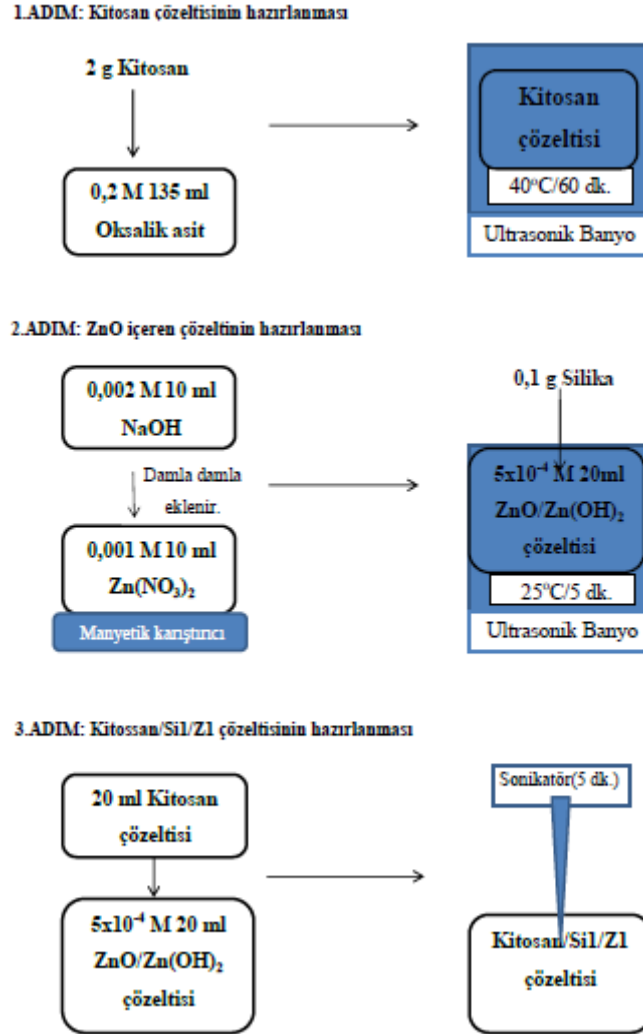
3.2.8. X-ışını Fotoelektron Spektrometresi

Hazırlanan kompozitlerin yüzey bileşimlerinin tayini için XPS analizi yapılmıştır. Analizde; Koç Üniversitesi KUYTAM laboratuvarında bulunan, THERMO K-ALPHA X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROMETER cihazı kullanılmıştır.

3.2.9. Termogravimetrik Analiz Cihazı

Hazırlanan kompozitlerin termal kararlılığının Termogravimetrik analiz yapılmıştır. Analizde; İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan, TGA-50 SHIMADZU THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER cihazı kullanılmıştır.

3.3. DENEYİN YAPILIŞI



Şekil 3.1: Deneyin yapılışının şematik gösterimi.

3.3.1. Kitosan Çözeltisinin Hazırlanması

2 gram kitosan (medium molecular weight), 0,2 M 135 ml oksalik asit çözeltisi içerisine eklendikten sonra 1 saat boyunca 40°C’ de ultrasonik banyo içerisinde ses dalgaları yardımıyla çözüldü. Daha sonra, çözünme işleminin tamamlanması ve çözelti içerisinde oluşan baloncukların giderilmesi için hazırlanan kitosan çözeltisi 24 saat, ağzı kapalı şekilde karanlıkta bekletildi.



Şekil 3.2: Kitosan çözeltisi.

3.3.2. Silikanın Modifikasyonu

10 gram silika jel, 50 ml hacimce %10'luk HCl çözeltisine eklendi. Hazırlanan silika/HCl karışımı, 10 dakika 25⁰C'lik ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra, silika tanecikleri çökene kadar bekletildi. Daha sonra dekante edilen silikanın, 10 defa destile su ile yıkandıktan sonra pH'sının 5,86 olduğu kaydedildi. Bulamaç halindeki silika, 50⁰C'lik etüvde kurumak üzere 24 saat bekletildi.

3.3.3. Sepiyolit Kilinin Modifikasyonu

30 gram sepiyolit kili, 150 ml hacimce %10'luk HCl çözeltisi ile 70⁰C'lik su banyosunda 3 saat muamele edildi. Daha sonra sepiyolit/HCl karışımına uygulanan dekantasyon ve yıkama işlemleriyle pH 5,5 'e getirilerek ıslak kil minerali, 50⁰C'lik etüvde kurumak üzere 24 saat bekletildi.

3.3.4. Kitosan/Silika Çözeltisinin Hazırlanması

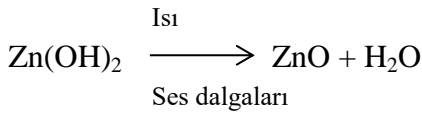
20 ml kitosan çözeltisine, 20 ml destile su içerisinde 5 dk karıştırılmış 0,1 gram silika (Si1) eklendi. Karışım 5 dakika sonikatörde karıştırıldı. Aynı işlem, silika miktarları 0,05 gram (Si05), 0,3 gram (Si3) ve 0,5 gram (Si5) olacak şekilde tekrar edildi. Örnekler, film oluşumu için, 50⁰C sıcaklığa ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (18-20 saat) kurumaya bırakıldı.

3.3.5. Kitosan/Sepiyolit Çözeltisinin Hazırlanması

20 ml kitosan çözeltisi içerisine, 20 ml destile su içerisinde 5 dk karıştırılmış 0,1 gram sepiyolit eklendi. Karışım 5 dakika sonikatörde karıştırıldı. Film oluşumu için, 50⁰C sıcaklığa ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (20 saat) kurumaya bırakıldı.

3.3.6. ZnO İçeren Çözeltilerin Hazırlanması

0,001 M 10 ml $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.002 M 10 ml NaOH çözeltileri hazırlandı. Manyetik karıştırma işlemiyle birlikte, hazırlanan NaOH damla damla $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisine eklenerek, ZnO tanecikleri içeren sulu çözelti hazırlandı. Bu miktarda hazırlanan ZnO çözeltisine (Z1) ek olarak; Z1 miktarının 3 katı (Z3) ve 5 katı (Z5) derişimde olacak şekilde ZnO içeren çözeltiler hazırlandı. ZnO oluşum tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Eşitlik 3.2 'de görüldüğü gibi, ortamda bulunan $Zn(OH)_2$ 'ların ZnO haline gelmesi için gereken ısı; uygulanan ultrasonik banyoda bekletme ve sonikasyon işlemleri ile çözelti içerisinde oluşan mikrobaloncukların yarattığı yüksek basınç ve sıcaklık etkisi ile sağlanmıştır. Ortamda $Zn(OH)_2$ varlığında ZnO nanotanecikleri bulunmaktadır.

3.3.7. Silika/ZnO İçeren Çözeltilerin Hazırlanması

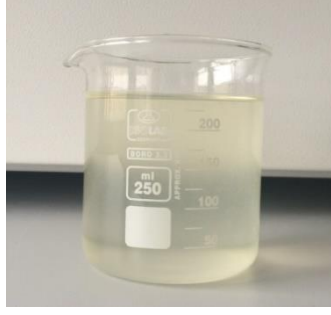
Hazırlanan 20'şer ml ZnO içeren çözeltilerin (Z1, Z3 ve Z5) içerisine; 0,1 gram silika (Si1) eklenerek, karışım $25^\circ C$ 'ye ayarlanmış ultrasonik banyoda 5 dakika bekletildi. Aynı işlem; Z1 çözeltisi kullanılarak, Si05, Si3 ve Si5 miktarları için de tekrarlandı.

3.3.8. Sepiyolit/ZnO İçeren Çözeltinin Hazırlanması

0,1 gram sepiyolit tartılarak, hazırlanan ZnO içeren çözeltinin (Z1) içerisine eklendi. Karışım $25^\circ C$ 'ye ayarlanmış ultrasonik banyoda 5 dakika bekletildi.

3.3.9. Kitosan/Silika/ZnO İçeren Çözeltilerin Hazırlanması

Hazırlanan 20 ml Silika/ZnO içeren çözeltilerden her biri, 20'şer ml kitosan çözeltisine eklenerek 5 dakika sonikatörde karıştırıldı. Yüzey analizleri yapılacak her örnek $50^\circ C$ sıcaklığa ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (20 saat) kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.3: Kitosan/Si1/Z1 çözeltisi.

3.3.10. Kitosan/ Sepiyolit/ZnO İçeren Çözeltinin Hazırlanması

Hazırlanan 20 ml Sepiyolit/ZnO içeren çözelti, 20 ml kitosan çözeltisine eklenerek 5 dakika sonikatörde karıştırıldı. Film oluşumu için, 50°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (20 saat) kurumaya bırakıldı.

3.3.11. Nano-biyokompozitlerin Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlanan nano-biyokompozitlerin yüzey karakterizasyonu, tanecik boyutu ve biyopolimer içerisindeki dağılımının aydınlatılmasında; SEM, XRD ve XPS gibi yüzey analiz yöntemleri kullanıldı. Ayrıca malzemenin termal kararlılığının tespiti için termogravimetrik analiz yapılmıştır.

3.3.12. Nano-biyokompozitlerin Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi

Hazırlanan nano-biyokompozitlerin antibakteriyel özellikleri zon inhibisyon yöntemi kullanılarak; *E.coli* bakterilerine karşı tayin edilmiştir.

Ayrıca numunelere mikrobiyolojik analiz yapılmış ve numune üzerinde bakteri üremesinin olup olmadığı, toplam canlı sayımı yapılarak kontrol edilmiştir.

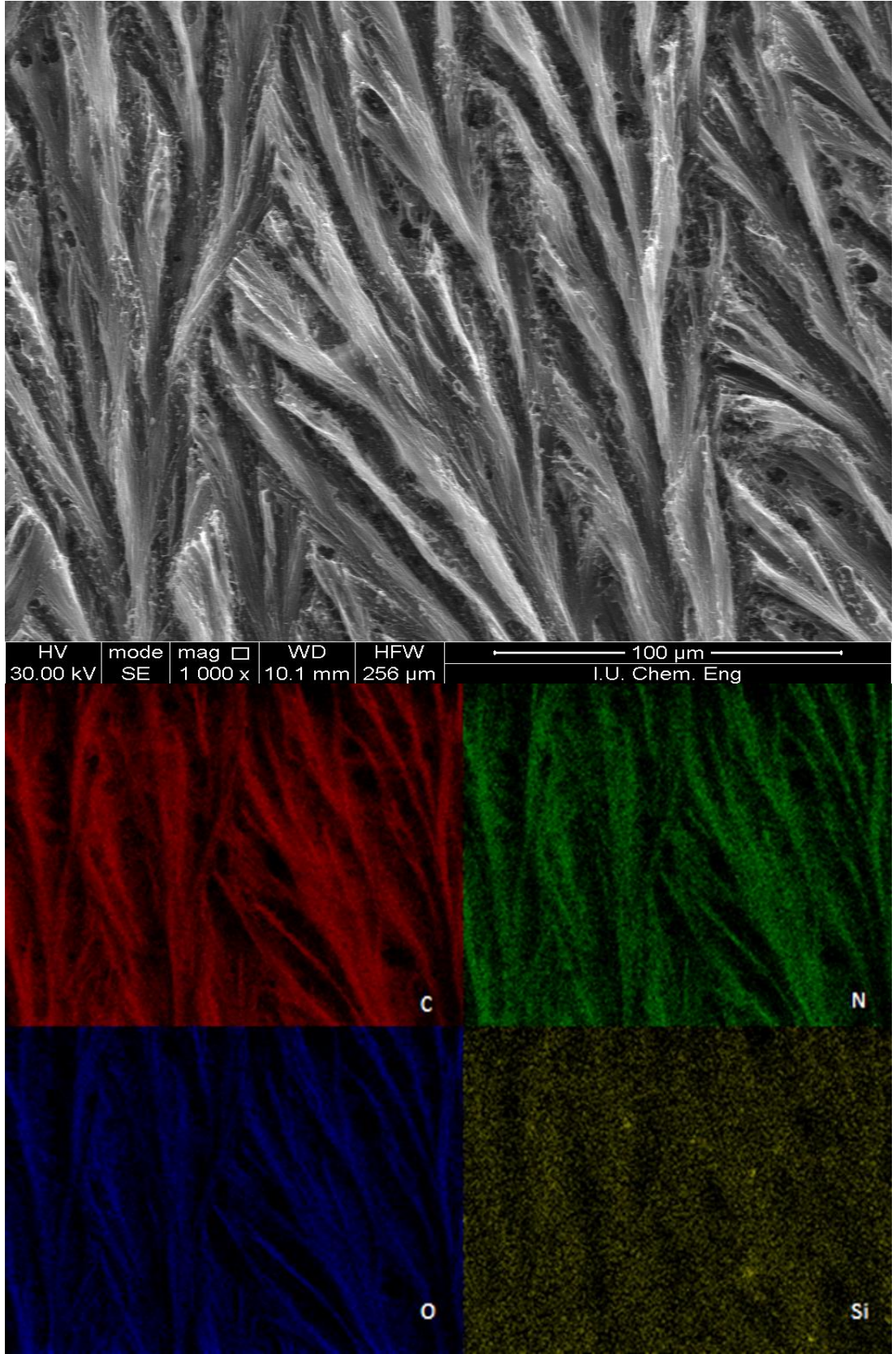
4. BULGULAR

4.1. NANO-BİYOKOMPOZİTLERİN YÜZEY KARAKTERİZASYONU

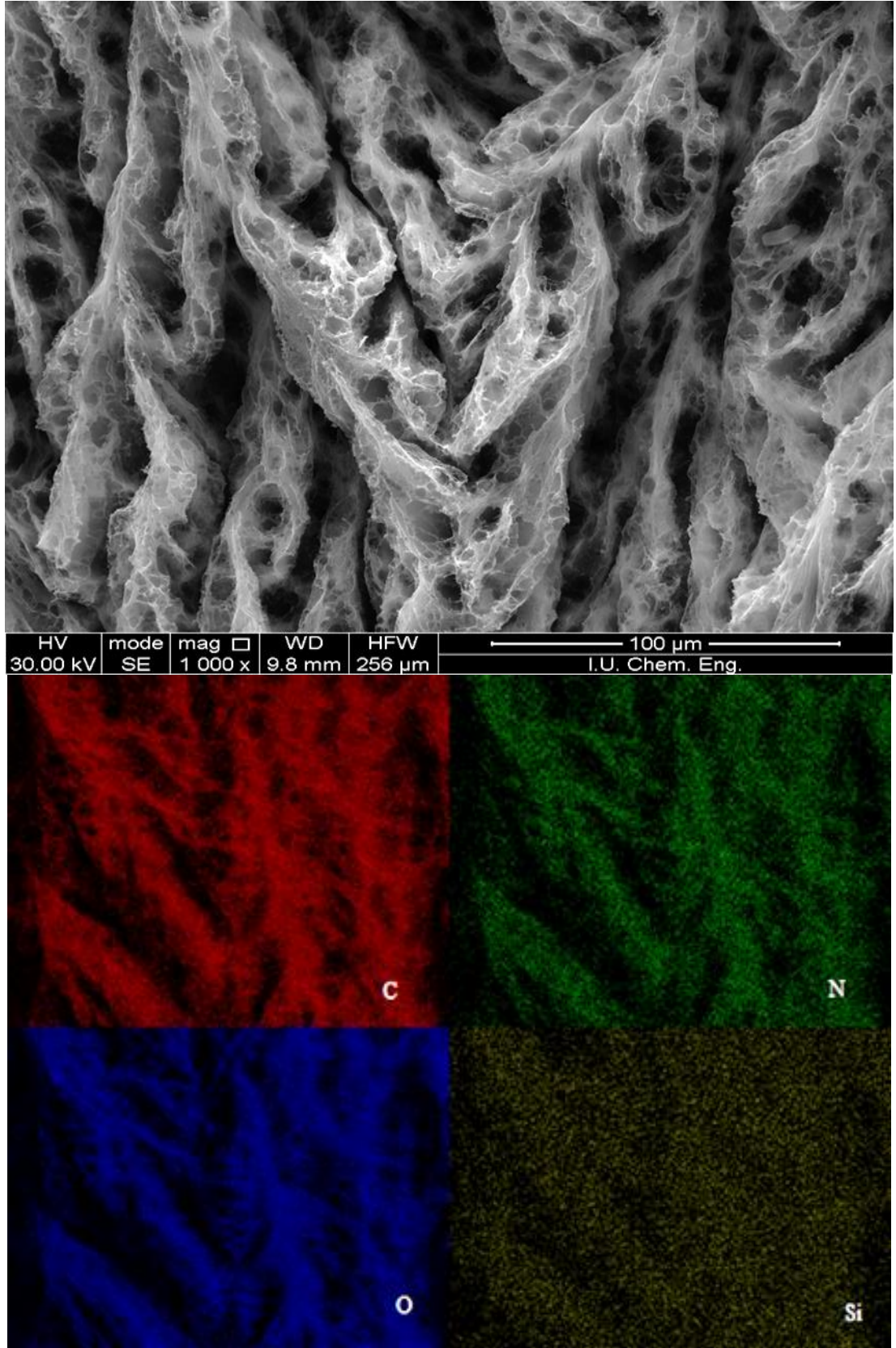
4.1.1. SEM Analizi Sonuçları

4.1.1.1. Kitosan/Silika Kompozitlerinin SEM Analizleri

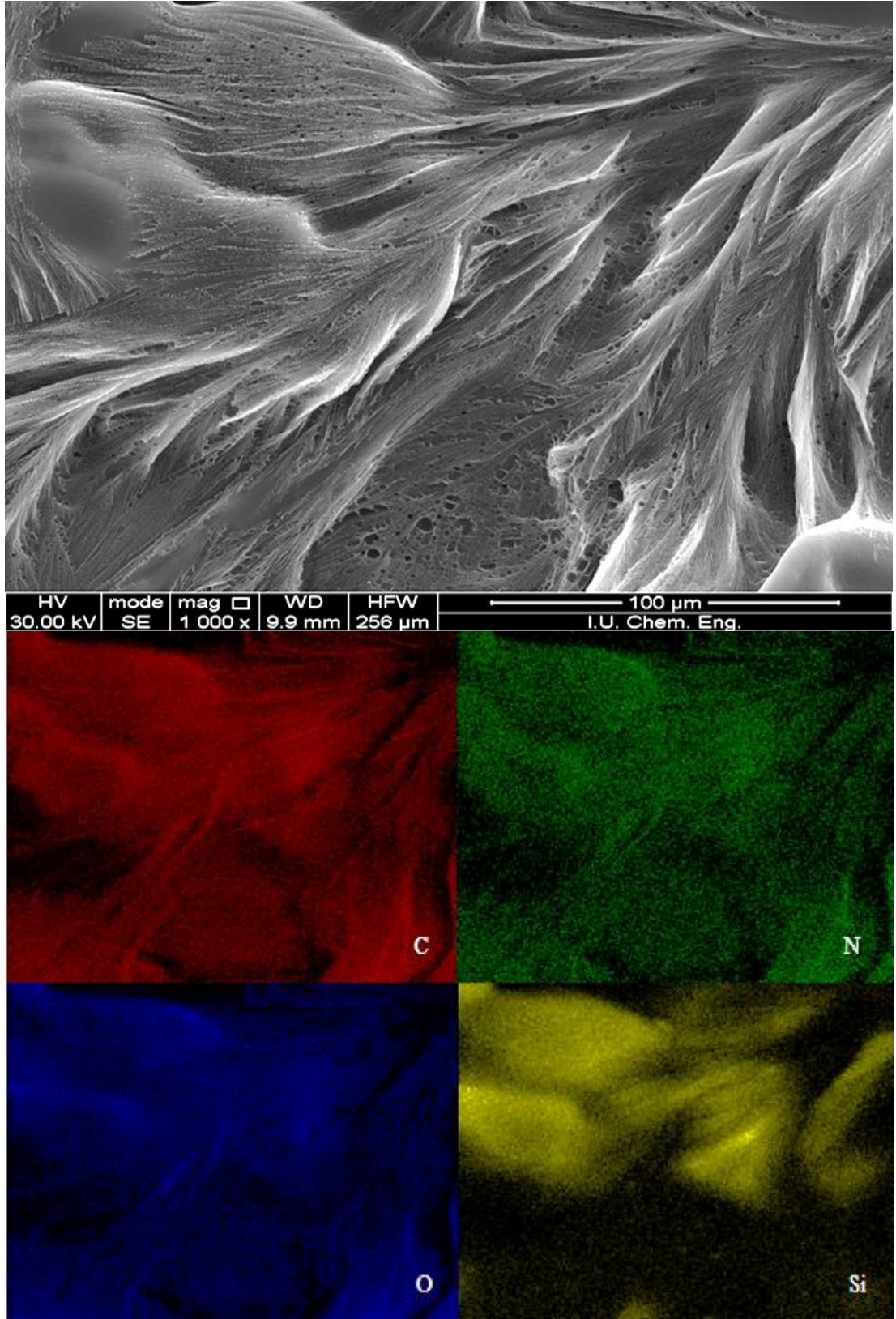
Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 incelendiğinde, kitosan biyopolimeri içerisine eklenen sırasıyla; 0,05 gram, 0,1 gram, 0,3 gram ve 0,5 gram silika taneciklerinin dağılımı SEM haritalaması ile incelenmiştir. 0,05 gram, 0,3 gram ve 0,5 gram silika içeren örneklerde silika tanecikleri topaklanma gösterirken, 0,1 gram eklenmiş örnekteki silika homojen bir şekilde film içerisinde dağılmıştır. Bu sonuçlar ışığında, SEM dağılımları incelenen örneklerden 0,1 gram silika içeren numune nano-biyokompozit hazırlamada kullanılacak miktar olarak belirlenmiştir.



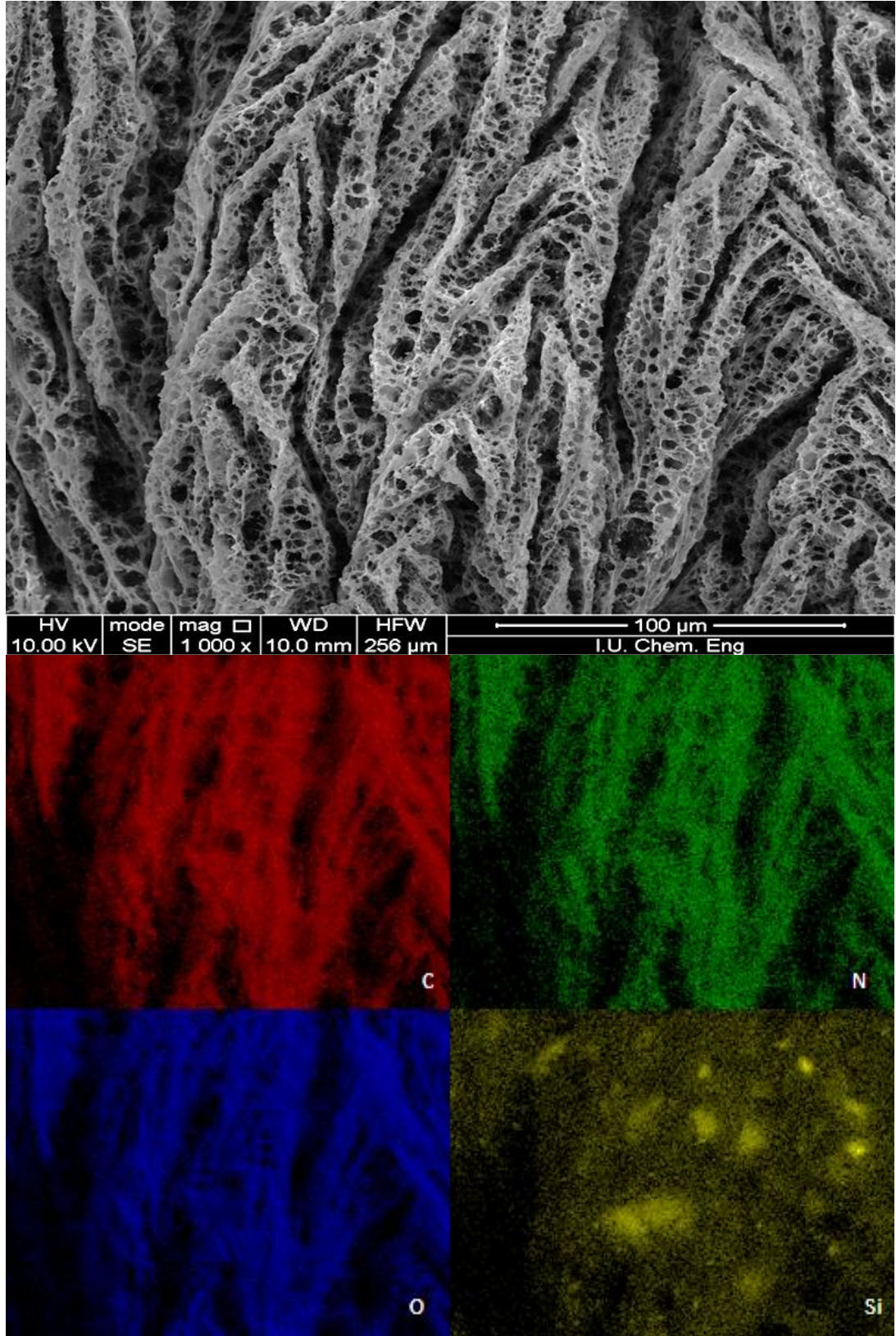
Şekil 4.1: Kitosan/SiO5 kompozitine ait SEM haritalaması.



Şekil 4.2: Kitosan/Si1 kompozitine ait SEM haritalaması.

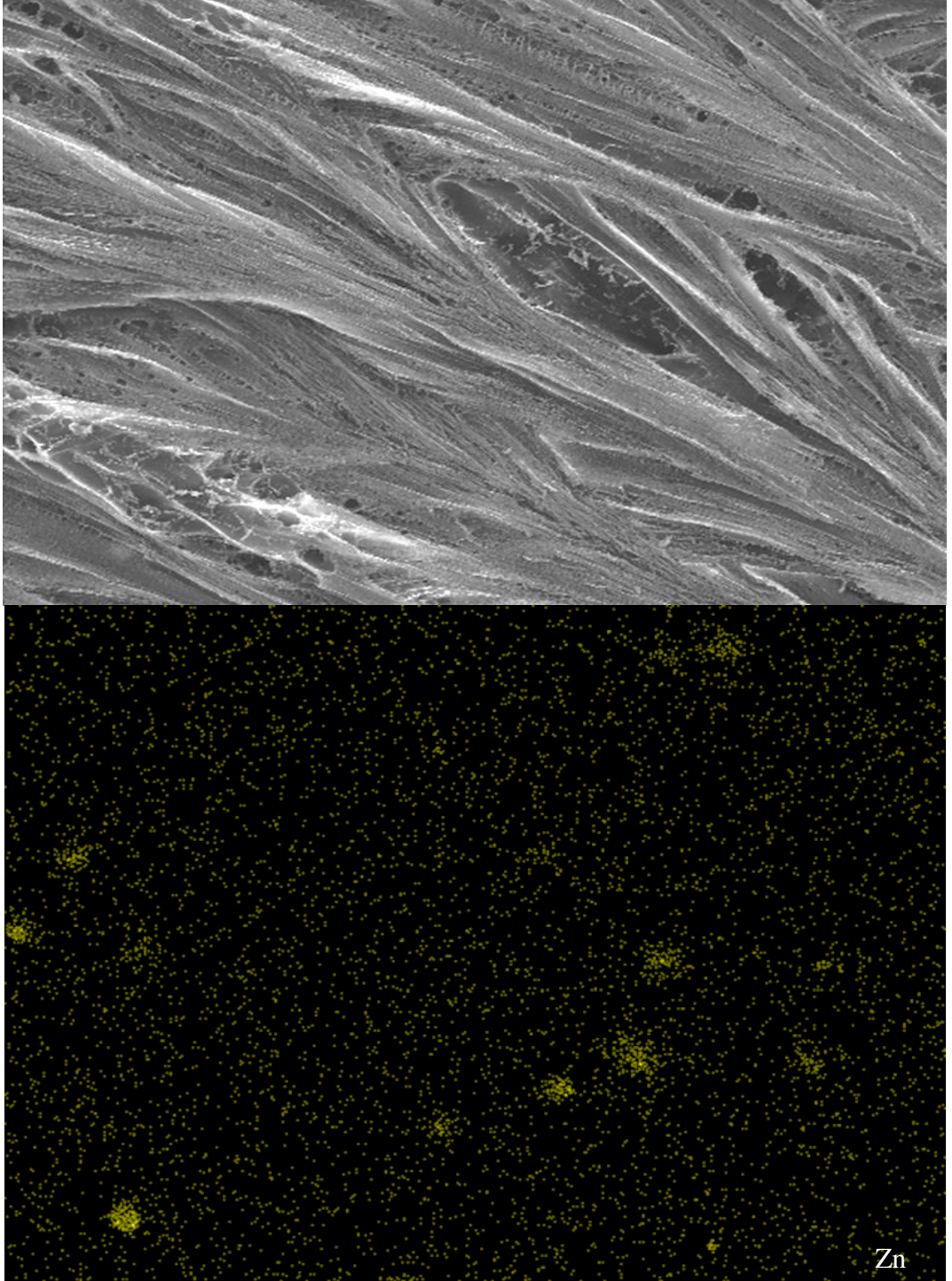


Şekil 4.3: Kitosan/Si₃ kompozitine ait SEM haritalaması.

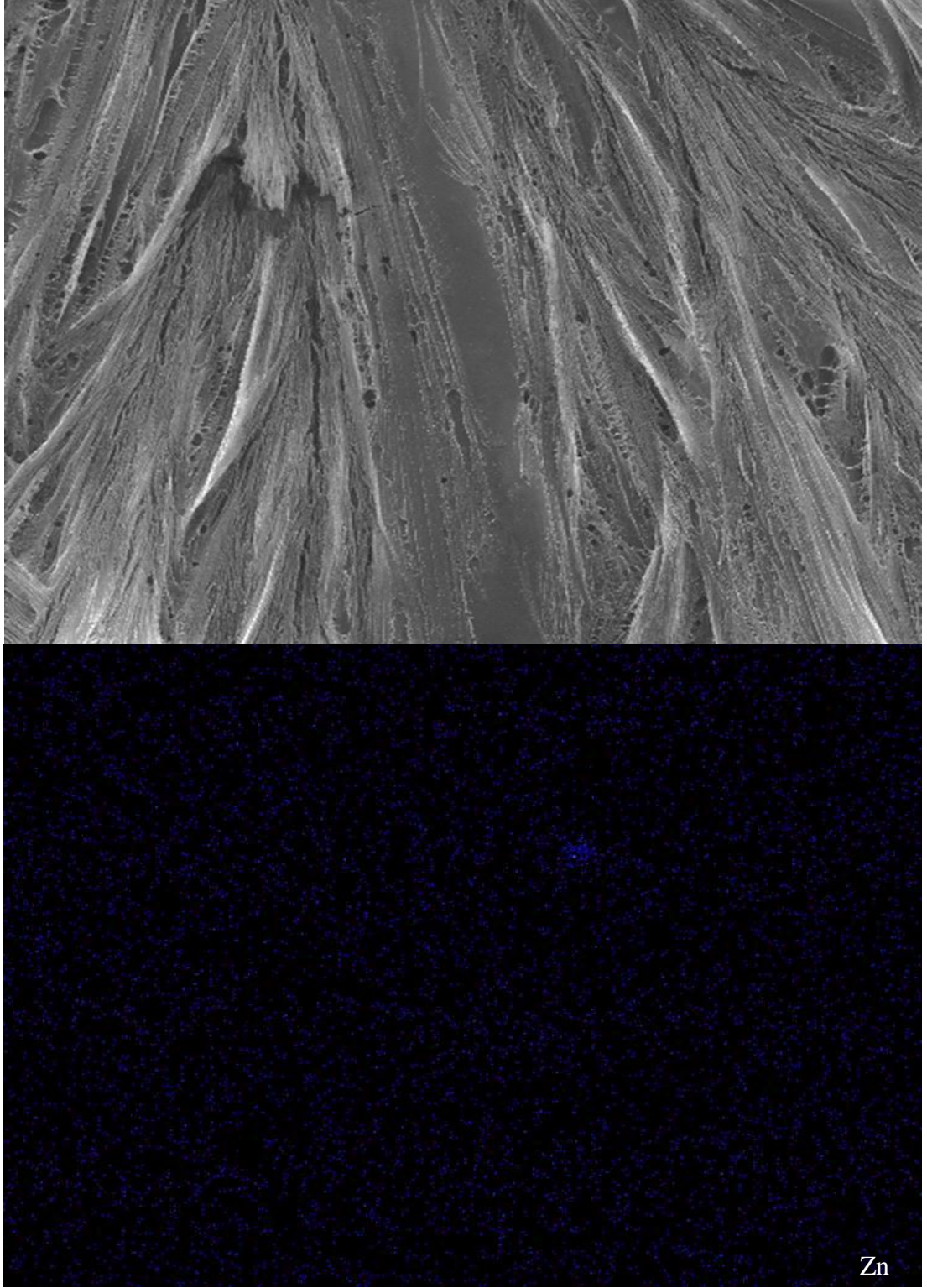


Şekil 4.4: Kitosan/Si5 kompozitine ait SEM haritalaması.

4.1.1.2. Silika Katkılı Nano-biyokompozitin SEM Analizleri

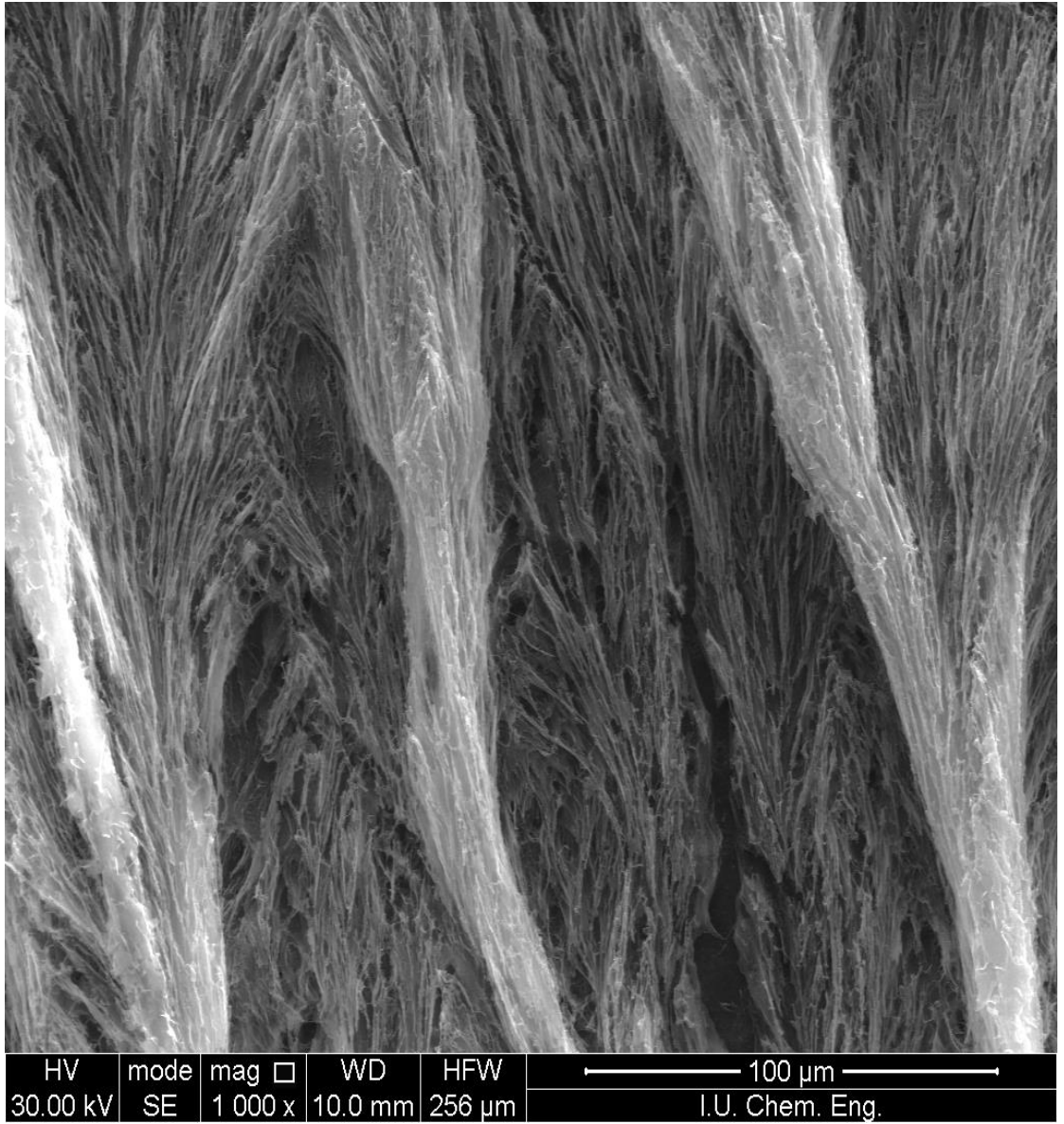


Şekil 4.5: Kitosan/Z1 kompoziti içerisinde Zn nanotanciklerinin dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.

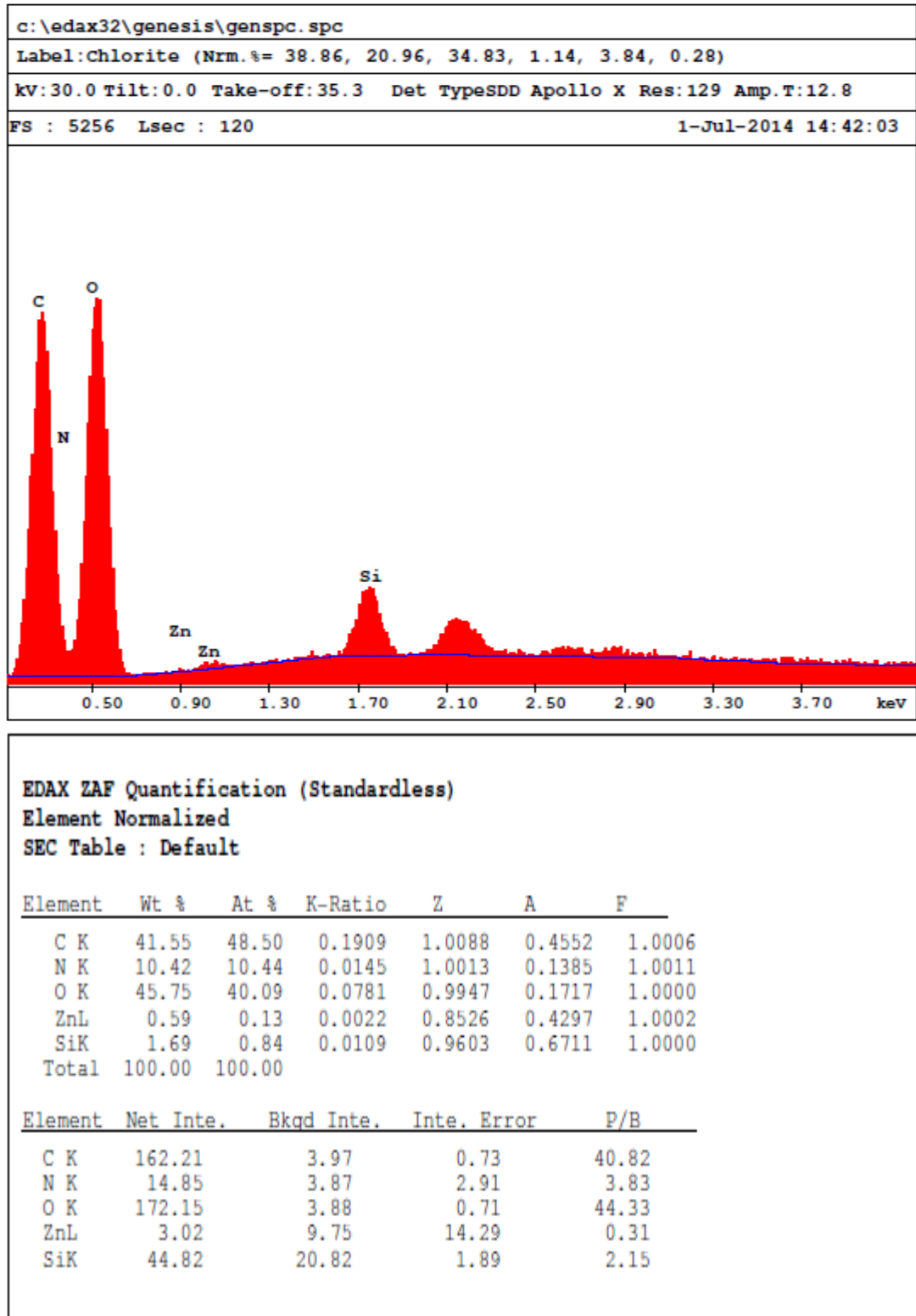


Şekil 4.6: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompoziti içerisinde Zn nanotaneçiklerinin dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.

ZnO nanotaneceklerinin yapıdaki dağılımına silikanın etkisinin olup olmadığının anlaşılması için, silika eklenmemiş numunede ZnO nanotaneceklerinin dağılımı Şekil 4.5'de incelenmiştir. Bu dağılım 0,1 gram silika katılmış olan numunedeki ZnO nanotaneceklerinin dağılımı (Şekil 4.6) ile karşılaştırıldığında, silikanın etkisi görülmektedir. Buna göre silika taneciklerinin bulunduğu ortamda ZnO nanotaneceklerinin dağılımının iyileştiği, toplanmanın olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.7: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitine ait SEM görüntüsü.

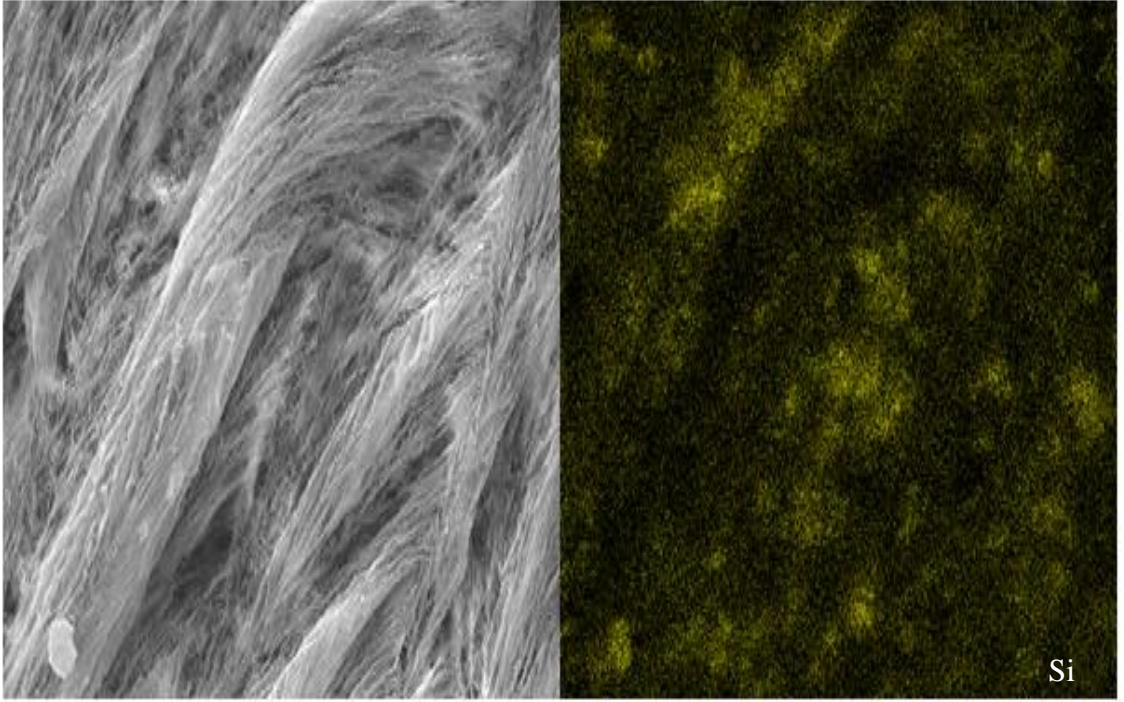


Şekil 4.9: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitine ait EDS raporu.

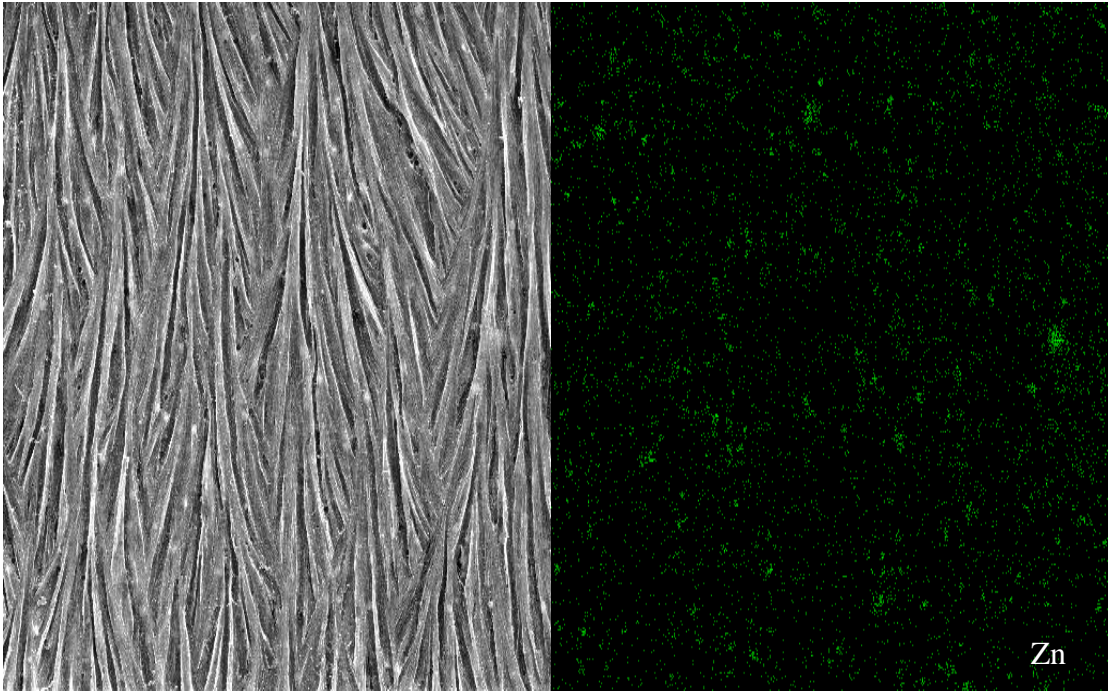
4.1.1.3. Sepiyolit Katkılı Nano-biyokompozitin SEM Analizleri

Silisyum dioksit (SiO_2) taneciklerinin, kompozit içerisinde ZnO taneciklerinin dağılımına olumlu etkisi Şekil 4.6'da görülmektedir. Bu sonucun aydınlatılması için; kompozit içerisinde ZnO dağılımına, yapısında yüksek oranda silisyum dioksit bulunan sepiyolit kil mineralinin etkisi de incelenmiştir.

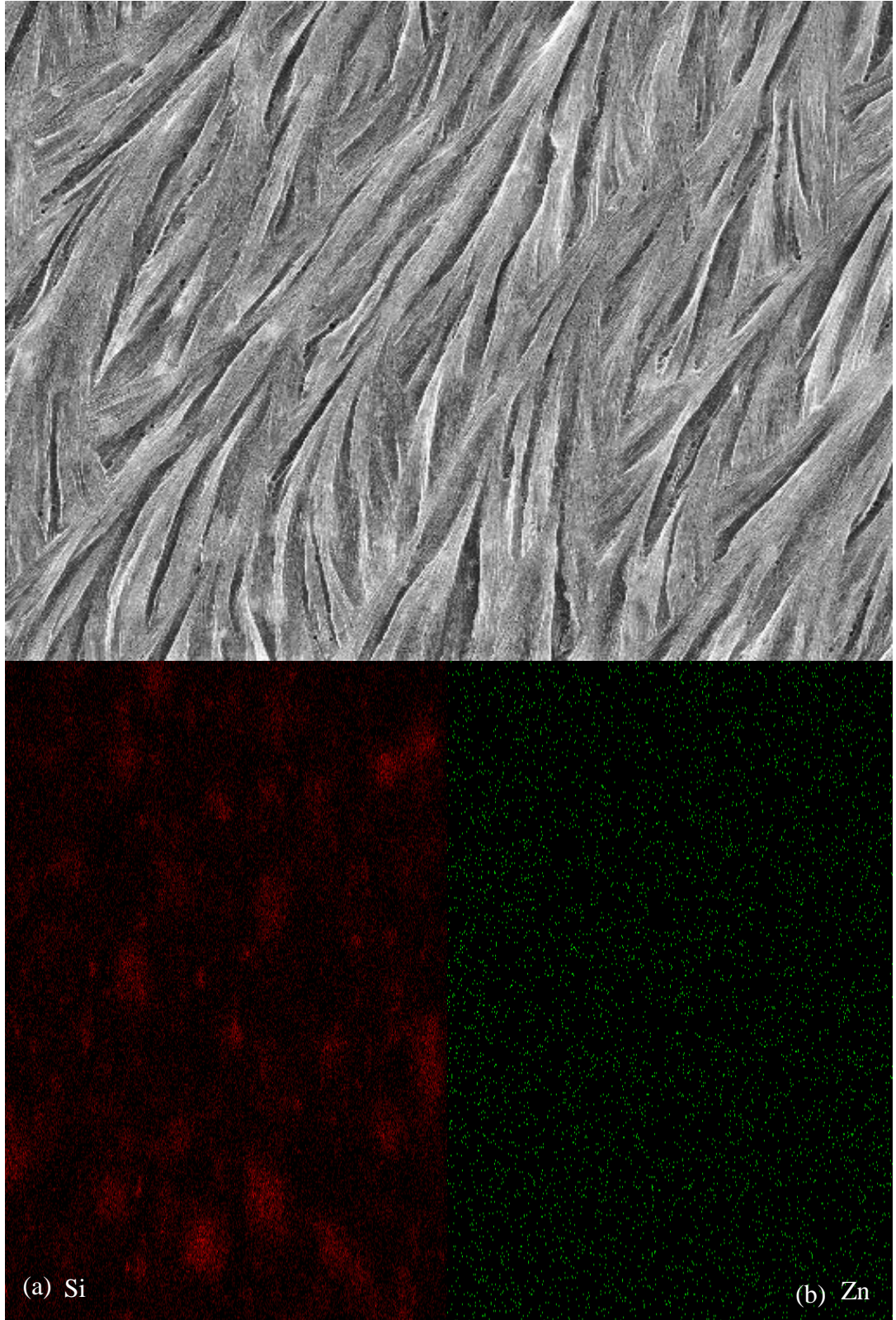
Şekil 4.11'de Kitosan/Z1 nanokompoziti içerisinde ZnO taneciklerinin dağılımı görülmektedir. Burada topaklandığı görülen ZnO nanotanecikleri, Şekil 4.12 'de görüldüğü gibi sepiyolitin bulunduğu ortamda kompozit içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır.



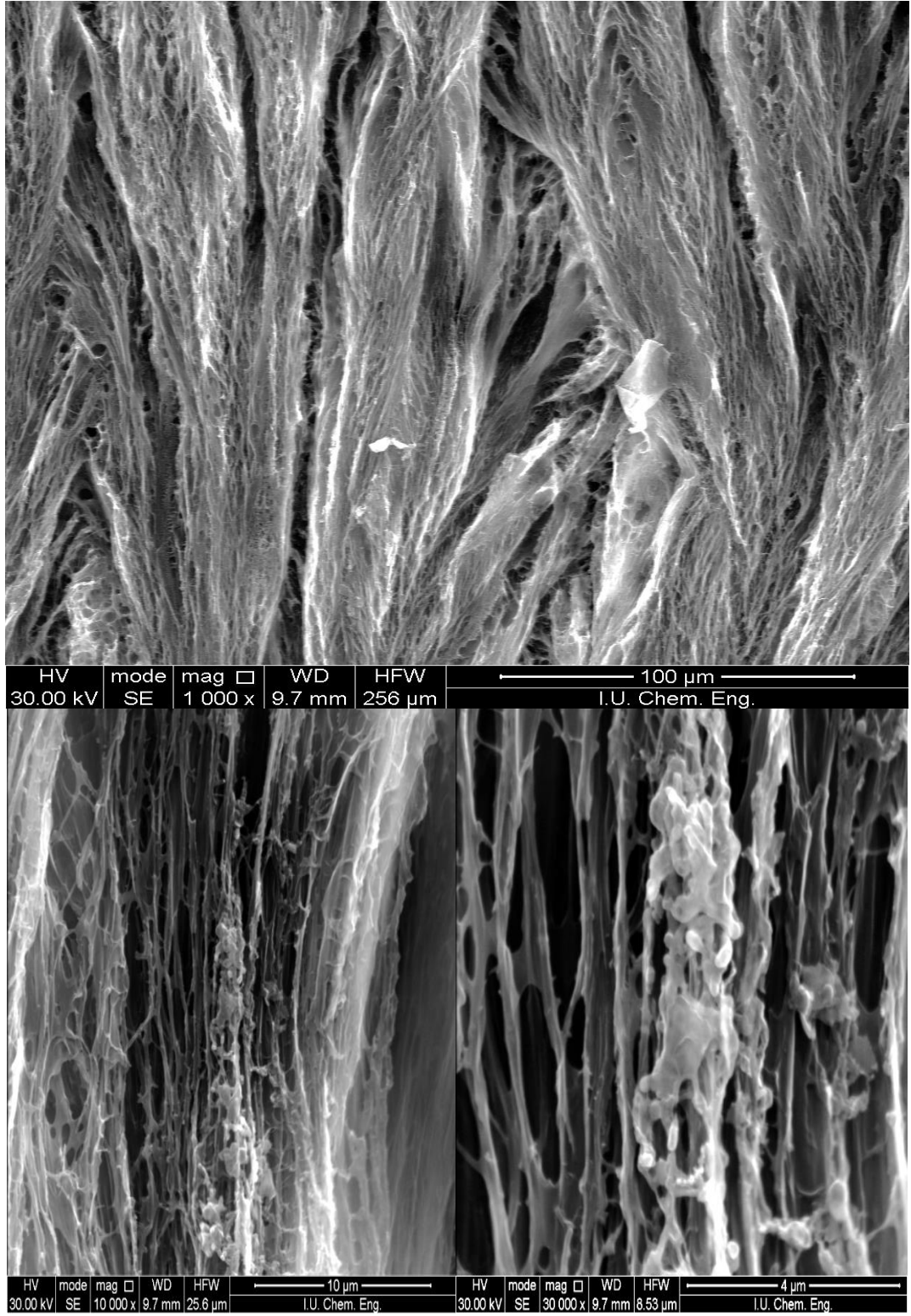
Şekil 4.10: Kitosan/Sepiyolit kompoziti içerisinde silisyumun dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.



Şekil 4.11: Kitosan/Zn kompoziti içerisinde Zn dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.



Şekil 4.12: Kitosan/Sepiyolit/Zn1 nano-biyokompoziti içerisinde; (a) silisyum, (b) Zn dağılımının 1000X büyütmedeki SEM haritalaması.



Şekil 4.13: Kitosan/Sepiyolit/ZnO nano-biyokompozitine ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.13 incelendiğinde, nano ölçekte ZnO taneciklerinin kitosan biyopolimerinin dalları üzerinde tutunduğu görülmektedir.

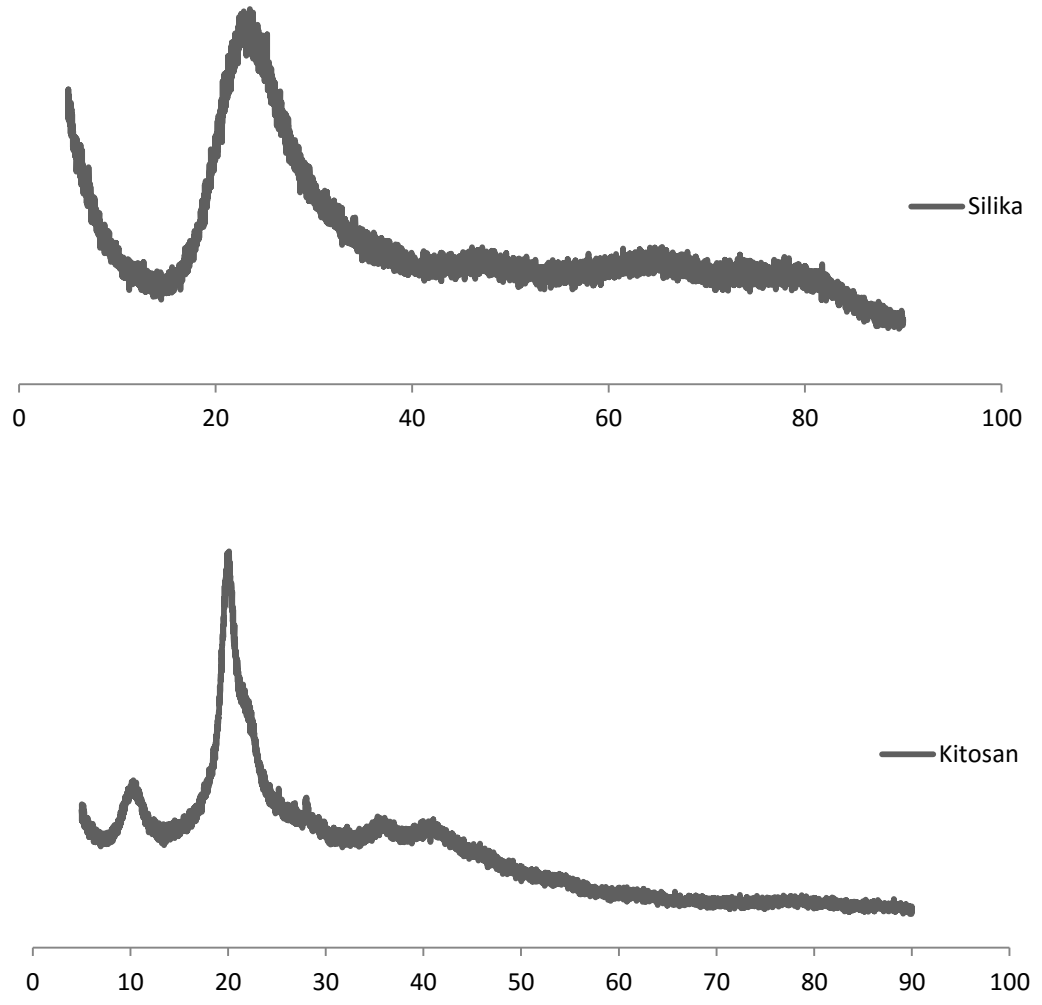
4.1.2. XRD Analizi Sonuçları

4.1.2.1. Silika Katkılı Nano-biyokompozitlerin XRD Sonuçları

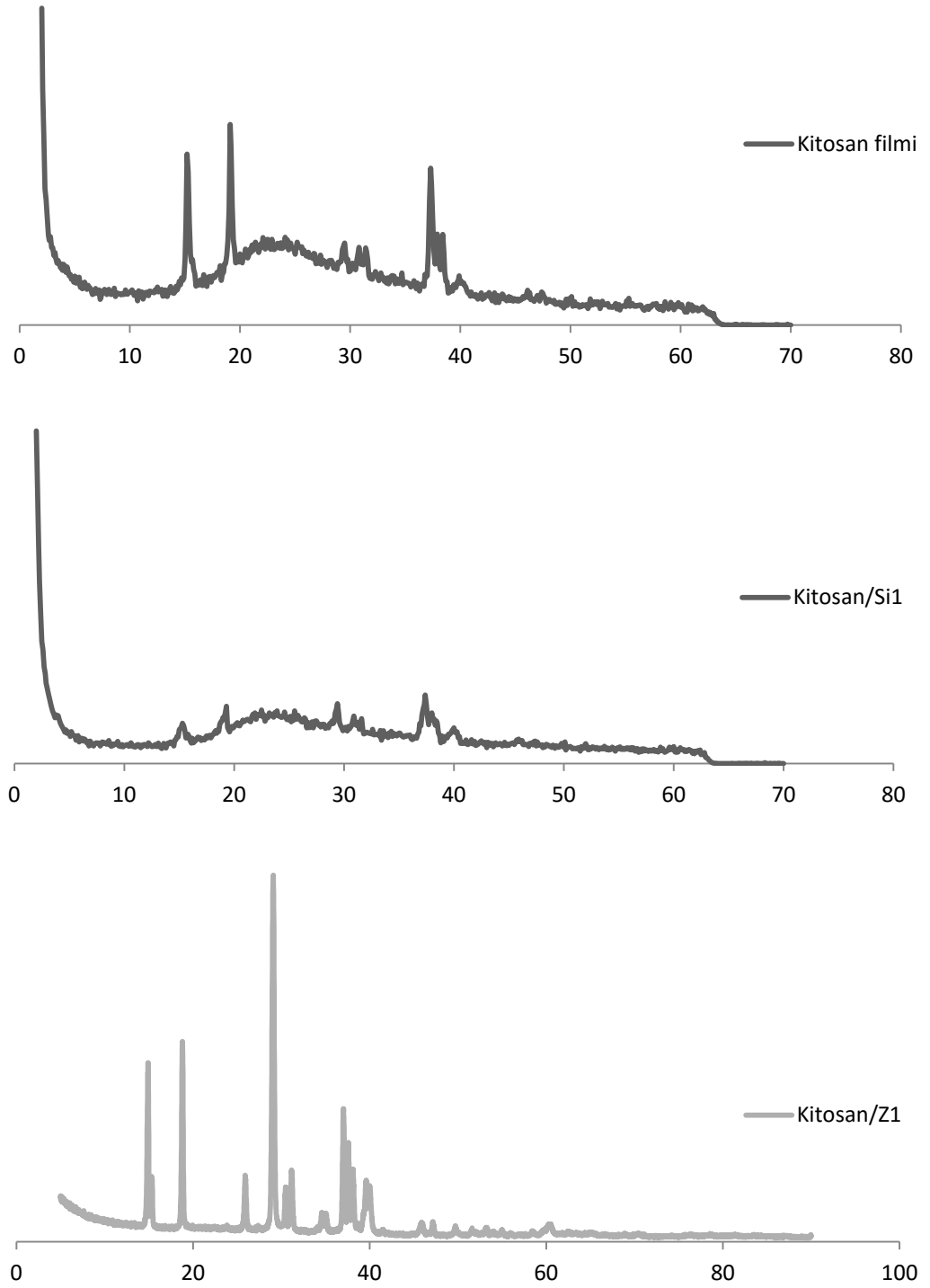
Şekil 4.15’de Kitosan filmi, Kitosan/Si1 ve Kitosan/Z1’e ait X-ışını difraksiyonu sonuçları verilmiştir. Kitosanın oksalik asit içerisinde çözülmesi ile hazırlanmış olan Kitosan filmine ait sonuçlar, saf kitosan tozu (Şekil 4.14) ile karşılaştırıldığında, kitosana ait $2\Theta=10^\circ$ ve $2\Theta=20^\circ$ ’deki karakteristik piklerin kaybolduğu, $2\Theta=15,3^\circ$, $2\Theta=19,3^\circ$ ve $2\Theta=38,4^\circ$ ’da görülen oksalik aside ait piklerin belirginleştiği görülmüştür [88]. Silika içeren Kitosan/Si1 örneğinin X-ışını difraksiyonu sonuçları incelendiğinde, mevcut tüm piklerin şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Buna göre, kitosan ile silika arasında hem kimyasal hem de fiziksel etkileşimler sonucu girişimin meydana geldiği söylenebilir. Kitosana ait piklerin azalması, kitosanın silika taneciklerinin etrafında tutunmak suretiyle sahip olduğu dallanmış yapısının bir miktar bozulması ile açıklanabilir [89].

Nano-biyokompozit içerisindeki oksalik asite ve ZnO nanotaneçiklerine ait bazı piklerin 2Θ değerlerinin birbirine oldukça yakın olması nedeniyle, ZnO’ya ait pikleri doğru bir şekilde tanımlayabilmek için, oksalik asit miktarı sabitken, ZnO derişimi arttırılarak X-ışını difraksiyonu analizi yapılmıştır (Şekil 4.16). $2\Theta=31,1^\circ$ ‘de ZnO (100) nanotaneçikleri ve $2\Theta=37^\circ$ de ZnO (101) nanotaneçiklerine ait karakteristik pikler her üç örnekte de gözlenmiştir. ZnO’nun karakteristik 2Θ değerlerine karşılık gelen piklerin şiddetleri, Kitosan filmi ve Kitosan/Si1 örnekleri için incelendiğininmiş, $2\Theta=31,1^\circ$ ve $2\Theta=37^\circ$ de belirgin bir pik olmadığı görülmüştür [90].

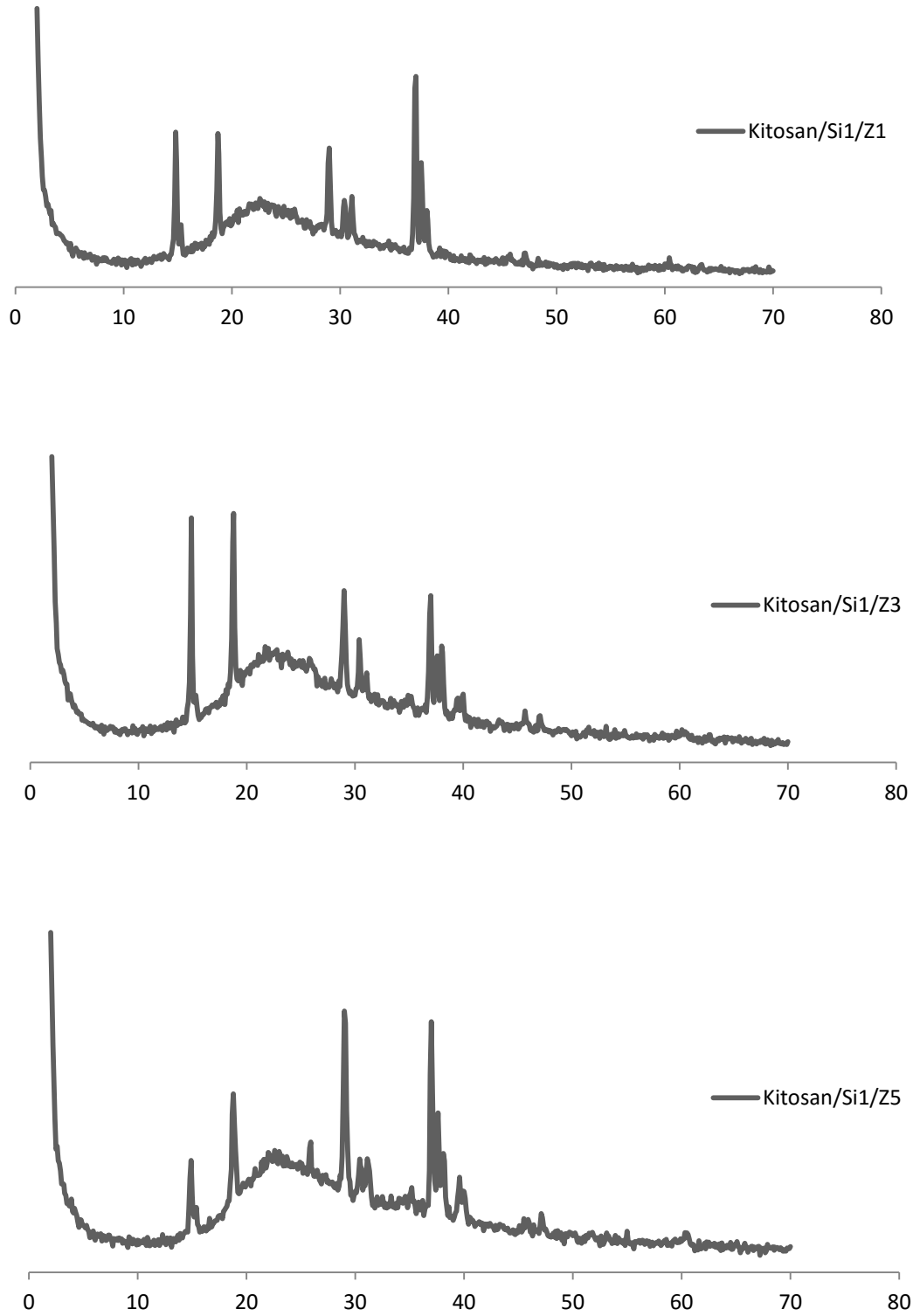
Şekil 4.17’de; ZnO miktarı (Z1) sabit tutularak, silika miktarları Si1, Si2 ve Si3 olacak şekilde arttırıldığında, kompozit içerisindeki ZnO nanotaneçiklerine ait piklerin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma, ZnO nanotaneçiklerinin etrafının silika tanecikleriyle kaplanma eğiliminde olduğu şeklinde yorumlanabilir [36].



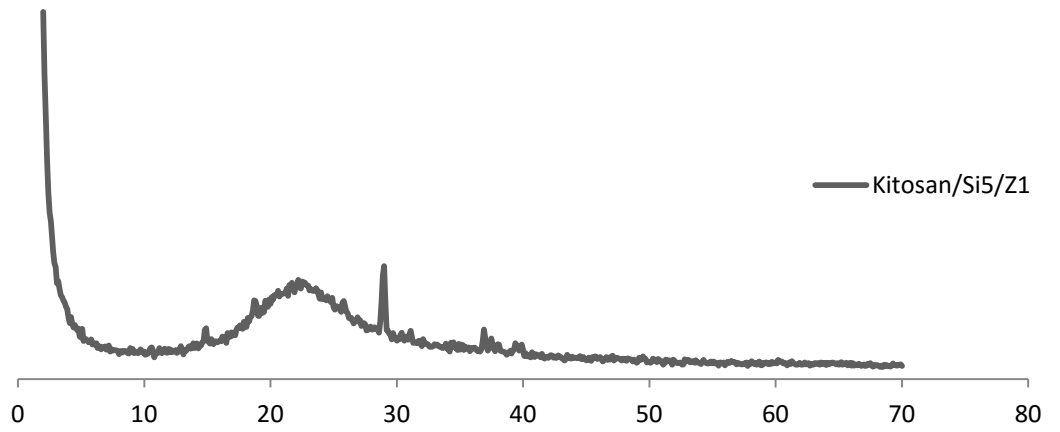
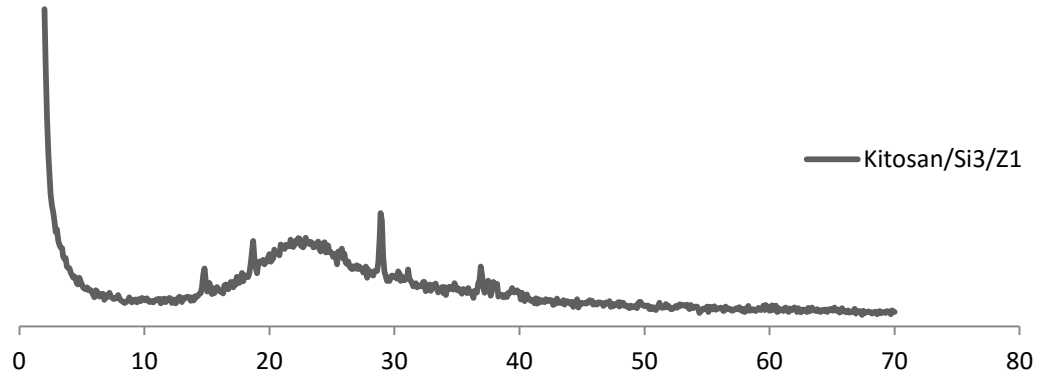
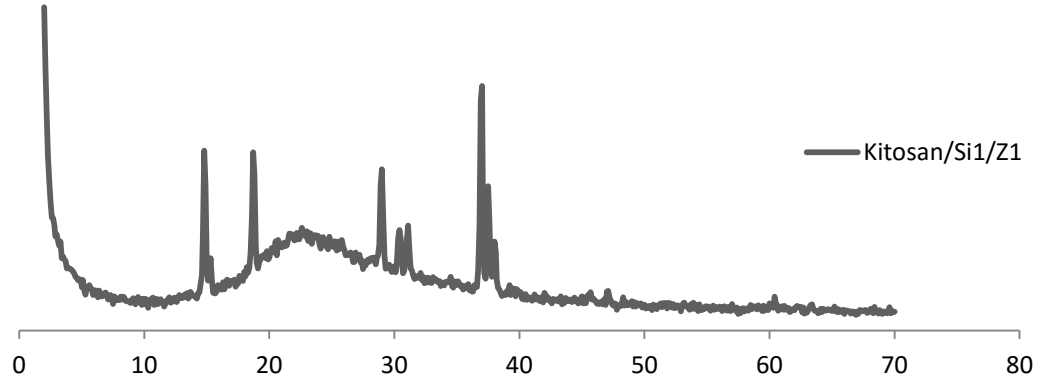
Şekil 4.14: Saf silika tozu ve saf kitosan tozuna ait X ışını difraksiyonu sonuçları.



Şekil 4.15: Kitosan filmi, Kitosan/Si1 ve Kitosan/Z1'e ait X ışını difraksiyonu sonuçları.



Şekil 4.16: Kitosan/Si1/Z1, Kitosan/Si1/Z3, Kitosan/Si1/Z5 nano-biyokompozitlerine ait X ışını difraksiyonu sonuçları.

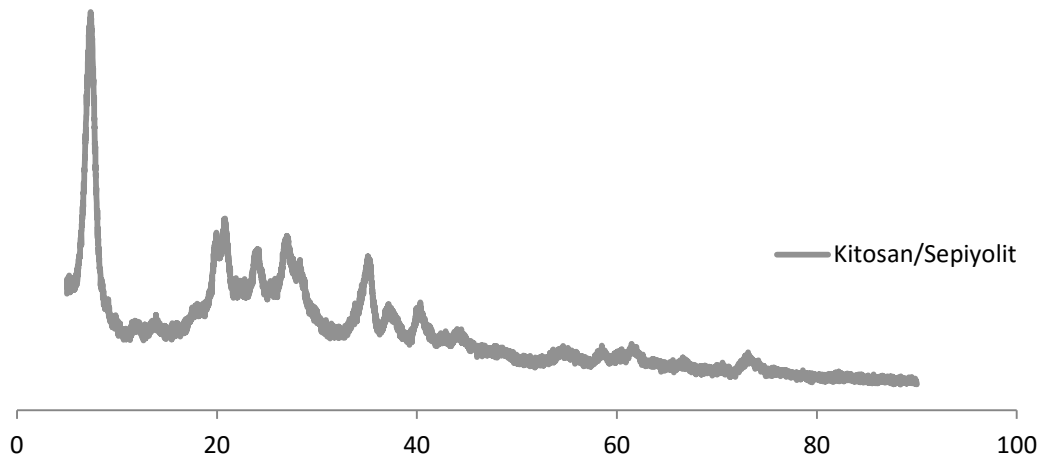
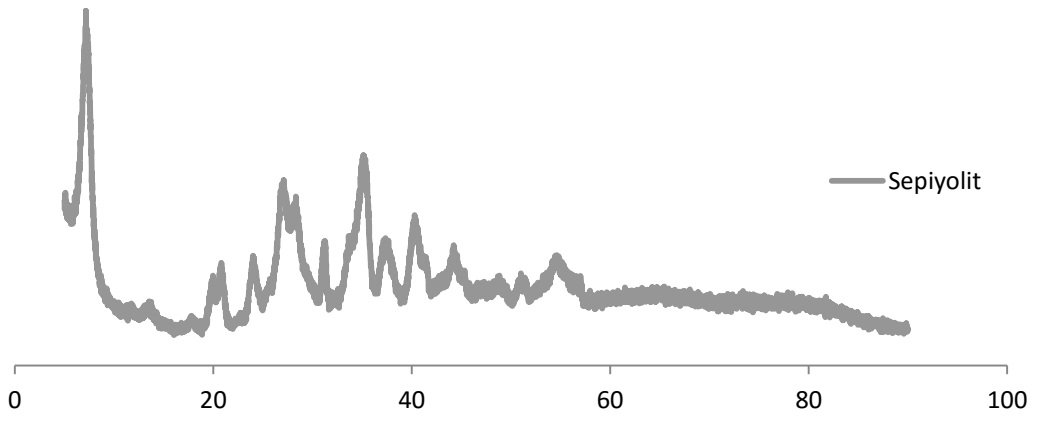
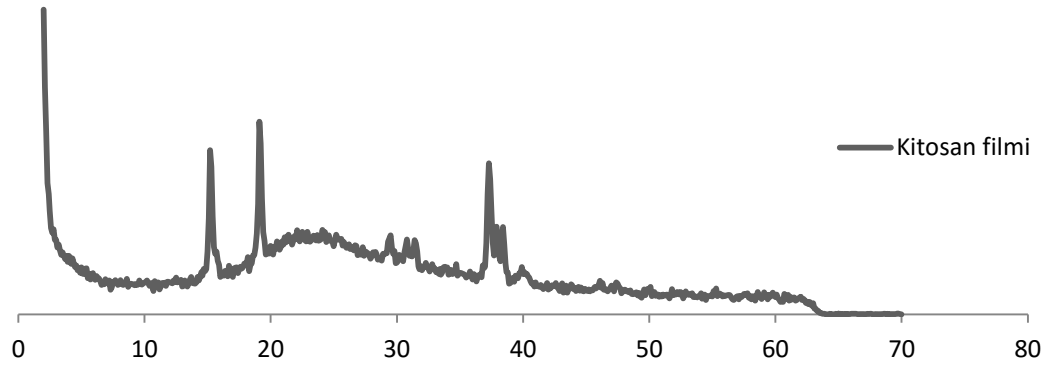


Şekil 4.17: Kitosan/Si1/Z1, Kitosan/Si3/Z1, Kitosan/Si5/Z1 nano-biyokompozitlerine ait X ışını difraksiyonu sonuçları.

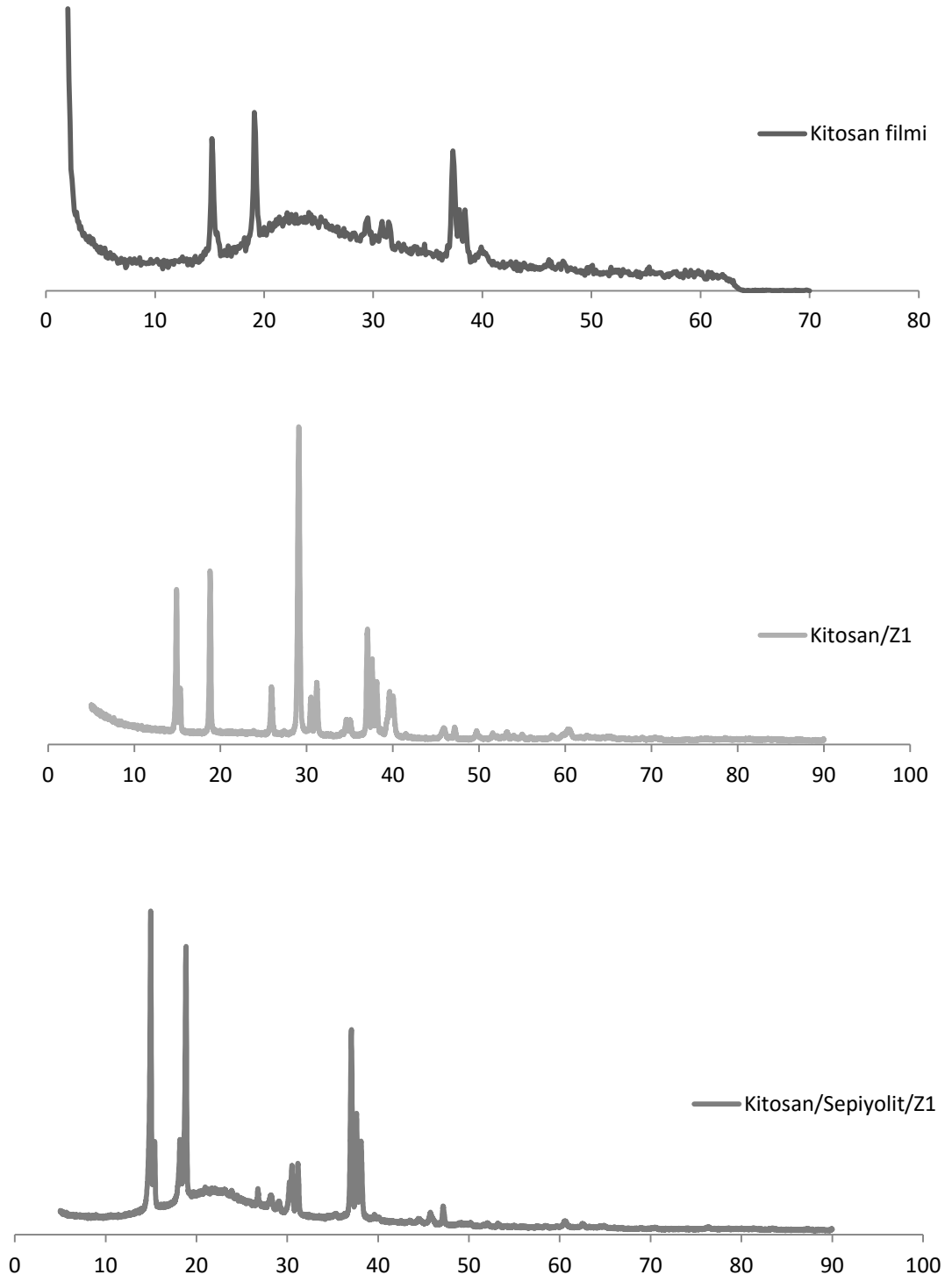
4.1.2.2. Sepiyolit Katkılı Nano-biyokompozitin XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.18’de Kitosan filmi, Sepiyolit, Kitosan/Sepiyolit örneklerinin X-ışını kırınım diyagramları verilmiştir. Kitosan filmi ve sepiyolite ait diyagramlar incelenip Kitosan/Sepiyolit kompozitinin diyagramıyla karşılaştırıldığında; kitosan filmine ait $2\theta=15,3^\circ$, $2\theta=19,3^\circ$ ve $2\theta=38,4^\circ$ ’daki piklerin şiddetinin büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Kitosan/Sepiyolit ve sepiyolite ait XRD’ler incelendiğinde; karakteristik piklerin 2θ değerlerinde kayma olmadığı gözlenmektedir. Buna bağlı olarak da kitosanın, sepiyolit kil mineralinin lifleri içerisinde yer alan nano boyuttaki kanallara nüfus etmediği söylenebilir. Piklerin şiddetlerindeki azalma sepiyolit mikroliflerinin yüzeylerinin kitosan ile kaplanmasına bağlanabilir [91].

Şekil 4.19’de Kitosan filmi, Kitosan/Z1 ve Kitosan/Sepiyolit/Z1 ait X-ışını kırınım diyagramları verilmiştir. Kitosan/Sepiyolit/Z1 nanokompozitinde, $2\theta=31,2^\circ$ ’de gözlenen pik, ZnO nanotaneçiklerinin karakteristik piklerinden (100) bir tanesidir. Buna göre hem sepiyolit içeren nanokompozitte hem de sepiyolit içermeyen Kitosan/Z1 örneğinde aynı pikin değişmeden kaldığı görülmektedir. Her iki örnekte de ZnO nanotaneçiklerine ait karakteristik pikin değişmeden hemen hemen aynı kalması, sepiyolit ile ZnO arasında herhangi bir kimyasal tutunmanın olmadığını göstermektedir. Yani burada kastedilen ZnO ‘nun düzenli tekrarlayan kristal yapısını değiştirecek ölçüde bir etkileşimin sepiyolit ile meydana gelmediğidir [92].



Şekil 4.18: Kitosan filmi, Sepiyolit ve Kitosan/Sepiyolit kompozitine ait X ışını difraksiyonu sonuçları.

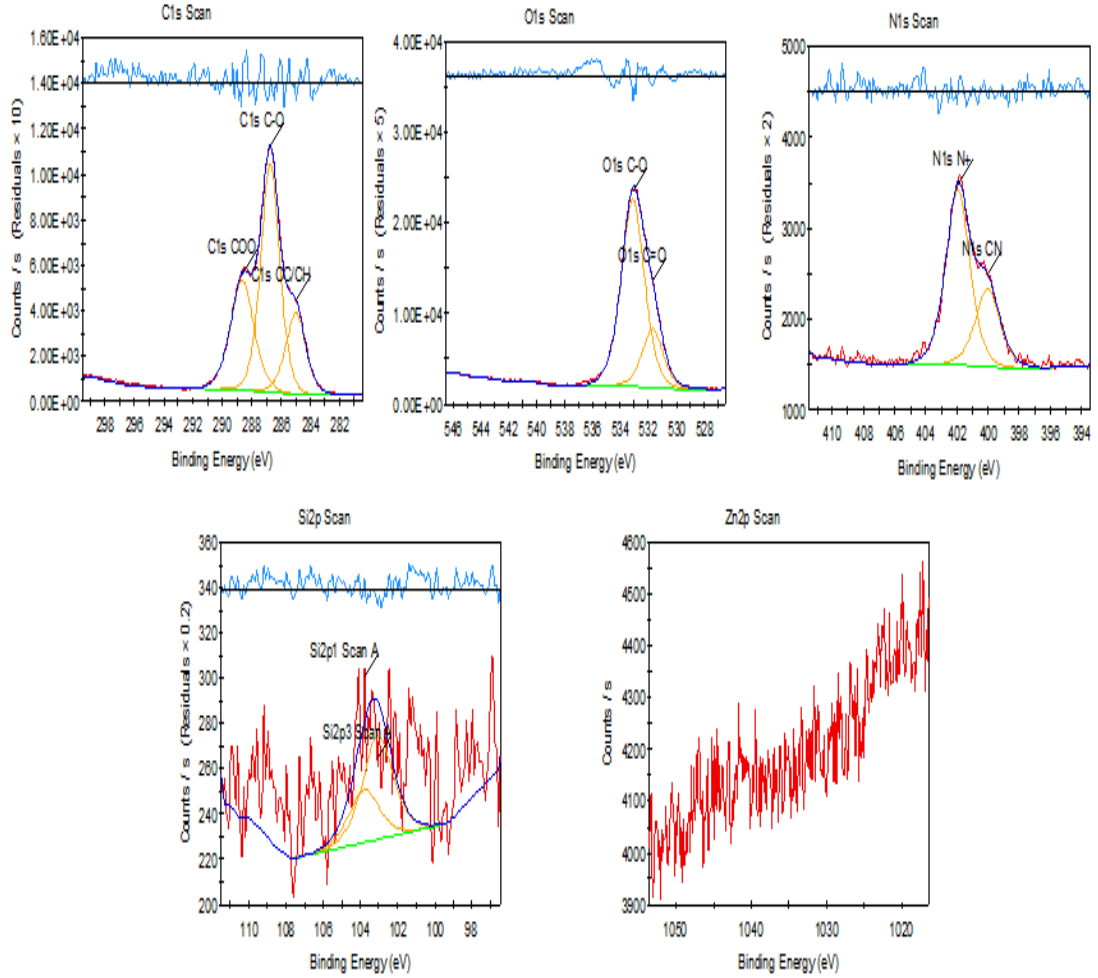


Şekil 4.19: Kitosan filmi, Kitosan/Z1 ve Kitosan/Sepiyolit/Z1 kompozitlerine ait X ışını difraksiyonu sonuçları

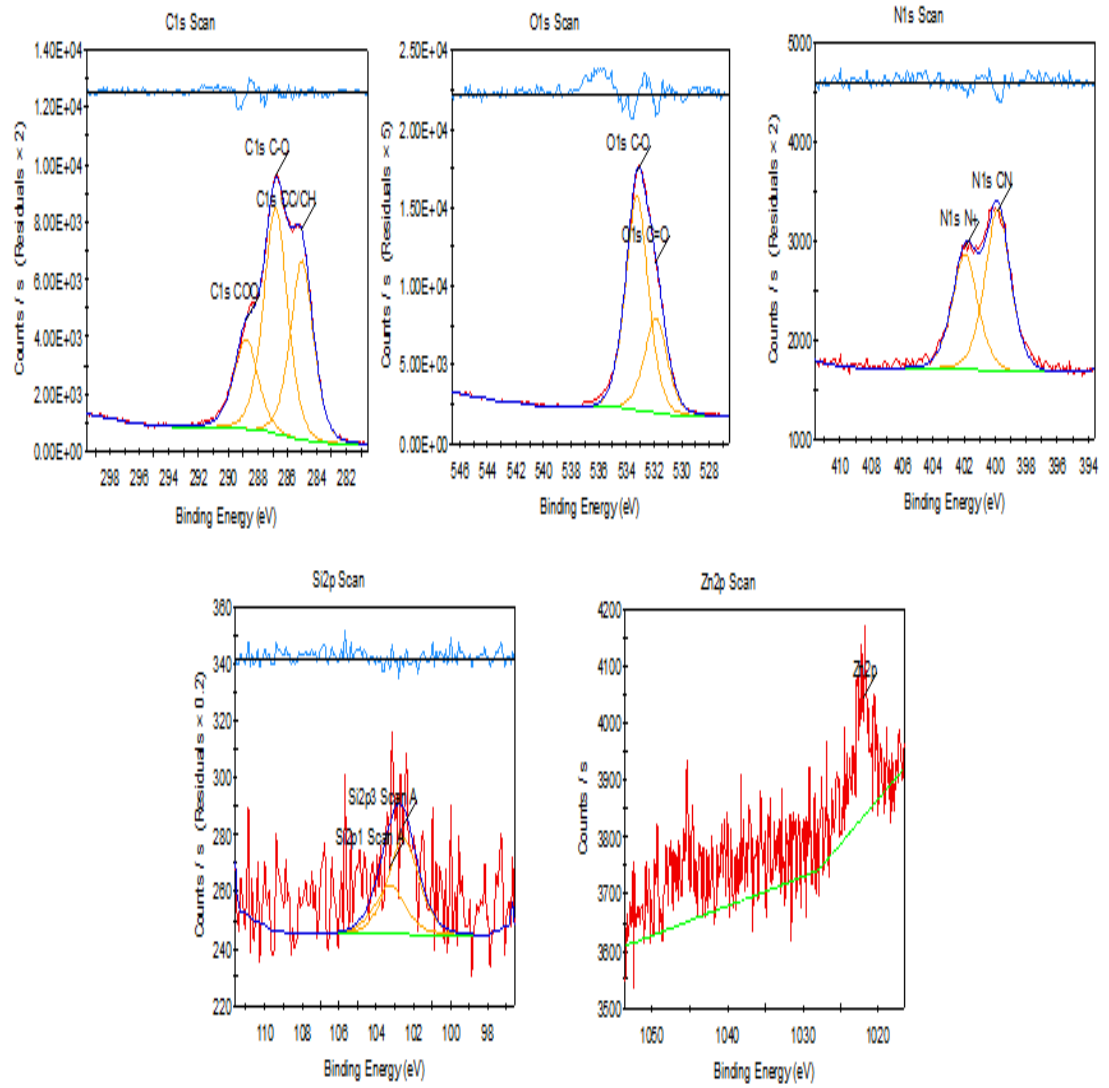
4.1.3. XPS Analizi Sonuçları

X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak, hazırlanan Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin yüzey bileşimi aydınlatılmıştır.

Hegzagonal yapılu ZnO nanotaneçiklerinin 2p orbitaline ait elektronların bağlanma enerjisi 1020 eV'tur. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 incelendiğinde, Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin yüzeyinde yaklaşık 10 nm'ye kadar ZnO nanotaneçiklerine rastlanmazken, yüzey argon ile aşındırıldığında daha alt tabakalarda ZnO nanotaneçiklerine rastlanmıştır [93].

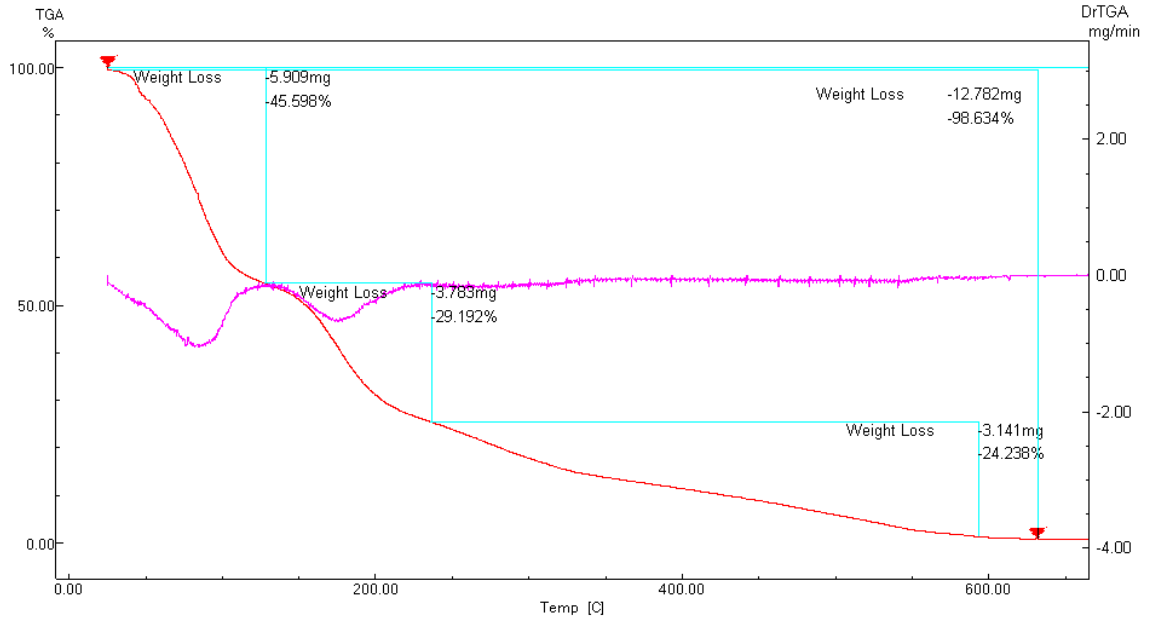


Şekil 4.20: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin yüzeyinden yapılan X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi analizi sonuçları.

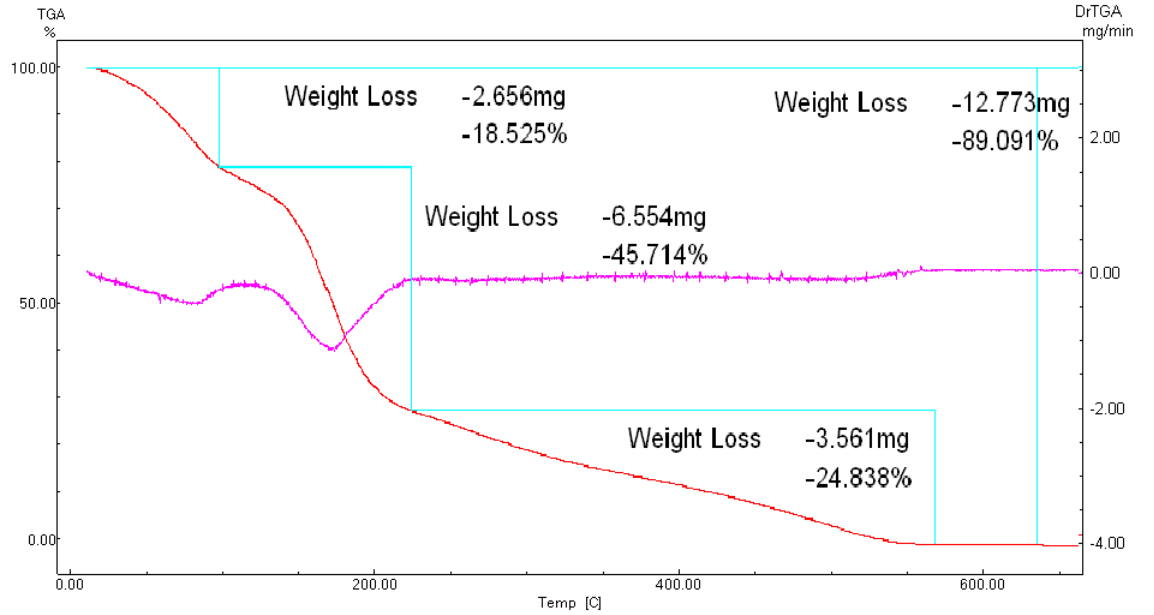


Şekil 4.21: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin argonla aşındırılmış yüzeyinde yapılan X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi analizi sonuçları.

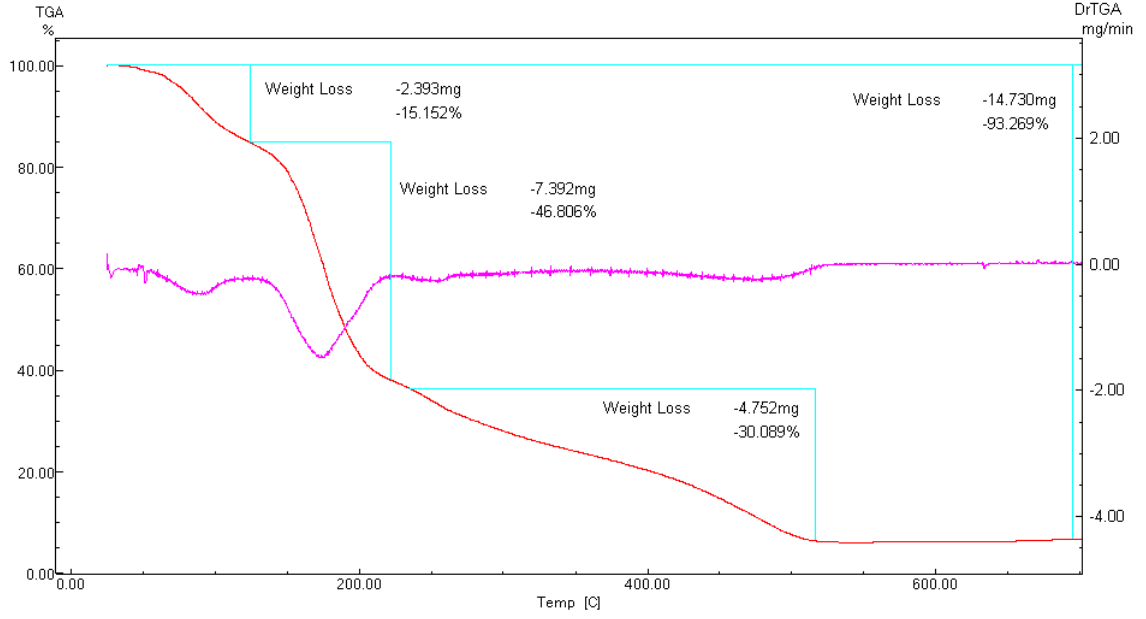
4.2. NANO-BİYOKOMPOZİTLERİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ



Şekil 4.22: Kitosan/Z1 nano-biyokompozitinin Termogravimetrik Analiz sonuçları.



Şekil 4.23: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin Termogravimetrik Analiz sonuçları.



Şekil 4.24: Kitosan/Sepiyolit/Z1 nano-biyokompozitinin Termogravimetrik Analiz sonuçları.

Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de sırasıyla; Kitosan/Z1, Kitosa/Si1/Z1 ve Kitosan/Sepiyolit/Z1 nanokompozitlerinin, sıcaklıktaki artışa bağlı olarak bozunma eğrileri verilmiştir. Sıcaklığı kontrollü bir şekilde arttırılan numunelerin her üçüde üç basamakta bozunmuştur. İlk basamak, numunelerde su kaybının yaşandığı basamaktır. İkinci basamakta ise, numunede bulunan oksalat, nitrat gibi kristal tuzların yapıdan uzaklaştığı basamaktır. Her üç numunede de, ikinci basamaktan sonra bozunma azalmış ve daha kararlı yapılar açığa çıkmıştır. 600°C’den sonraki sıcaklıklarda kütle kaybının daha az olmasından yola çıkılarak; yapıya silika ve sepiyolit eklenmesiyle nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığı söylenebilir.

Tablo 3: Hazırlanan nano-biyokompozitlerin TGA sonuç özeti.

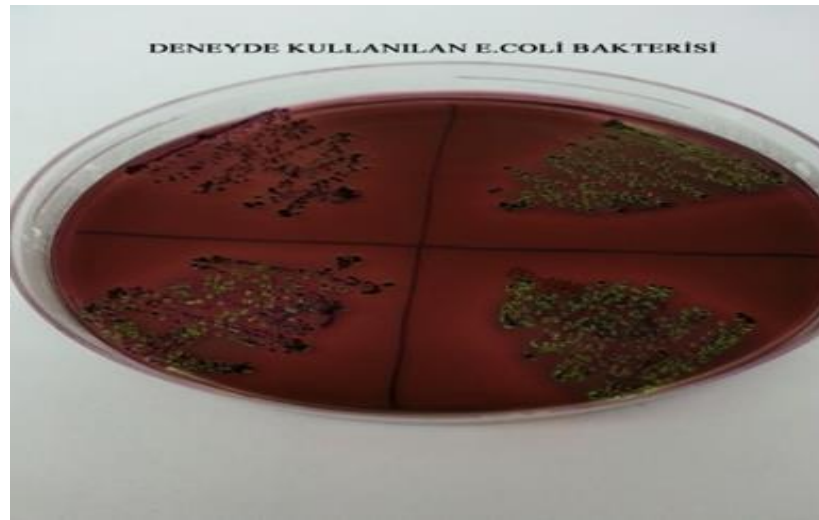
Numune	600°C’de % kütle kaybı
Kitosan/Z1	98
Kitosan/Sepiyolit/Z1	93
Kitosa/Si1/Z1	89

4.3. NANO-BİYOKOMPOZİTLERİN ANTİBAKTERİYEL ANALİZ SONUÇLARI

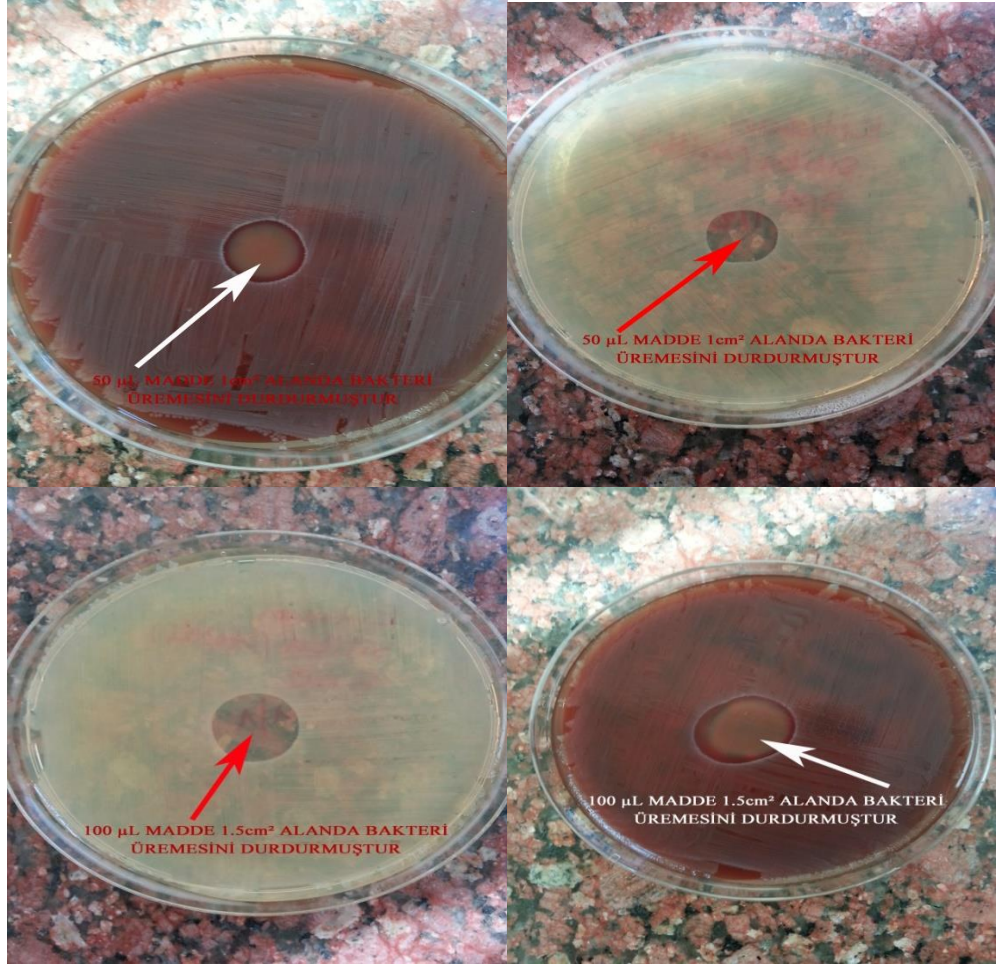
Sentezlenen nano-biyokompozitin antibakteriyel aktivitesi, bakteri kültürü üzerinde inhibisyon zonu incelenerek test edilmiştir. Steril müller hinton ve steril kanlı agar besiyerlerinde bakteriler çoğaltılmış ve nano-biyokompozit, antibakteriyel aktivitenin incelenilebilmesi için bu besiyerine konulmuştur. Antibakteriyel aktivitenin incelenmesinde kullanılan besiyerleri Şekil 4.25’de gösterilmiştir.



Şekil 4.25: Antibakteriyel çalışmalarda kullanılan besiyerleri.



Şekil 4.26: Antibakteriyel çalışmalarda kullanılan E.coli bakterisi.



Şekil 4.27: Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin antibakteriyel etkisi.

Deneyde kullanılan *E. coli* bakterisi Şekil 4.26'da görülmektedir. Kitosan/Si1/Z1 nano-biyokompozitinin, *E.coli* bakterisine karşı zon inhibisyon yöntemiyle antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Sentezlenen nano-biyokompozit petrilerin ortasına yerleştirilmiştir. Petriler 37°C'ta etüvde bekletilmiş ve 24 saat sonra ortamda bakteri üremesine rağmen petride maddenin bulunduğu yer ve çevresinde *E.coli* bakterisinin üremediği görülmüştür.

Testlerde müller hinton ve kanlı agar besi ortamlarının her ikisinde de, 100 µL alınan sıvı örneğin, 1.5 cm², 50 µL örneğin de 1 cm² alanda *E.coli* bakterisinin üremesini durdurduğu görülmüştür (Şekil: 4.27).

Kitosan/Sepiyolit/Z1 örneği için de antibakteriyel analizler yapılmıştır. Ancak Kitosan/Sepiyolit/Z1 örneği antibakteriyel çıkmamıştır.

Kitosan/Si1/Z1 örneği için aynı zamanda mikrobiyolojik analizler de yapılmıştır. Örnekten %10'luk çözeltiler alınarak, TAMC (Toplam aerobik mikroorganizma sayımı) için TSA (Tryptic Soy Agar) ve TYMC (Toplam küf-maya sayımı) için YGC (Yeast Extract Glucose Chloramphenicol Agar) besiyerine ekim yapılmıştır. TAMC; 2 gün 35°C'de, TYMC; 5 gün 25°C'de inkübe edilmiştir. Bunlara ilave olarak, koliform grup bakteriler için Mac Conkey Agar'a ekim yapılarak 35°C'de 2 gün inkübe edilmiş ve mikroorganizma araması yapılmıştır. Sonuç olarak numuneler üzerinde herhangi bir üreme gözlenmemiş, sonuçlar mikrobiyolojik testlere uygun çıkmıştır.

Tablo 4: Kitosan/Si1/Z1 numunesine ait mikrobiyolojik analiz sonuçları.

	Toplam aerobik canlı (cfu/ml-gr)	Koliform (cfu/ml-gr)	Küf-maya (cfu/ml-gr)	Sonuç
Kitosan/Si1/Z1	<10	0	<10	Üreme gözlenmemiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Nanokompozitler, organik ve inorganik fazların nanoskalada birleşmesi ile oluşan yeni tür malzemelerdir. Nanokompozitlerin biyobozunabilir olmaları ve toksik olmamaları istendiğinden dolayı, organik faz olarak biyopolimerler kullanılır. Biyopolimerlerin termal kararlılığı zayıftır. Termal kararlılığı arttırmak için biyopolimer içerisine inorganik katkı malzemeleri eklenir. İnorganik katkı malzemesi olarak çoğunlukla silika ve kil mineralleri kullanılır. Bunun başlıca sebebi, her ikisinin de bol bulunmaları ve yapıya katılıp homojen dağılımları sağlandığında, termal kararlılığı arttırmalarındandır. Biyopolimerler içerisine katılan ve homojen dağıtılan nanotaneçikler, yeni malzemeye hedeflenen gelişmiş özellikler kazandırır.

Bu tez çalışmasında, ZnO nanotaneçikleri içeren silika katkılı kitosan biyopolimeri kullanılarak koloidal bir çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra çözücü uygun koşullarda buharlaştırılmış ve nano-biyokompozit sentezlenmiştir. ZnO nanotaneçikleri ile ilgili literatürlerde oldukça fazla sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalarda ZnO nanotaneçiklerinin insan sağlığı için toksisitesi ayrıntılı incelenmiştir [10, 11, 77, 94]. Bu tez çalışmasında, toksisite sınırının altındaki miktarda, toplamda 40,5 µg/ml ZnO-Zn(OH)₂ nanotaneçikleri kullanılmak suretiyle, *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyel özellik kazandırılmış, yeni bir nano-biyokompozit hazırlanmıştır. Ayrıca, ortamda bulunan Zn(OH)₂'ların ZnO haline gelmesi için ısı gerekmektedir. Uygulanan ultrasonik banyoda bekletme ve sonikasyon işlemleri sırasında gerçekleşen kativasyon olayına bağlı mikrobaloncukların, çözelti içerisinde yüksek basınç ve sıcaklık etkisi yaratmasından yararlanılarak, kalsinasyon işlemi olmaksızın Zn(OH)₂'lerin bir kısmı ZnO haline getirilmiştir [95]. Antibakteriyel etkiyi sağlayan Zn(OH)₂ varlığında kompozit içerisinde bulunan ZnO nanotaneçikleridir. Literatürde, silika katkılı nano-biyokompozit ile sepiyolit katkılı nano-biyokompozit yüzeylerinde ZnO nanotaneçiklerinin dağılımları ve taneçik boyutları ilgili çalışılmamıştır. Bu tez çalışmasında; silika taneçiklerinin, ZnO nanotaneçiklerinin yapıdaki dağılımına etkisi incelenmiş ve silika yerine sepiyolit kullanılarak kıyaslama yapılmıştır. Sentezlenen yeni nano-biyokompozitin yüzey özellikleri ve yapısal karakterizasyonu; Taramalı

Elektron Mikroskopu (SEM), X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni malzemenin termal kararlılığı Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen biyo-nanokompozitin antibakteriyel aktivitesi zon inhibisyon yöntemi ile incelenmiştir.

0,05 gram, 0,1 gram, 0,3 gram ve 0,5 gram silika taneciklerinin dağılımı SEM haritalaması ile incelendiğinde; 0,05 gram, 0,3 gram ve 0,5 gram silika içeren örneklerde silika tanecikleri topaklanma gösterirken, 0,1 gram eklenmiş örnekteki silika homojen bir şekilde film içerisinde dağılmıştır. Bu yüzden nano-biyokompozit hazırlamada 0,1 gram silika içeren numune kullanılmıştır.

ZnO nanotaneciklerinin yapıdaki dağılımına silikanın etkisi incelemek için çekilen SEM görüntülerine göre, silika taneciklerinin bulunduğu ortamda ZnO nanotaneciklerinin dağılımının iyileştiği, topaklanmanın olmadığı görülmüştür. Kitosan hidrofilik ve pozitif yüklü bir polielektrolittir [96]. Asidik ortamda, kitosanda yer alan NH_2 grupları NH_3^+ şeklindedir. Ortama ZnO katıldığında, ZnO nanotanecikleri yüzeyine bulunan OH grupları ile oksalik asit arasında meydana gelen dehidrasyon sonucu ZnO nanotaneciklerinin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları, hidrojenini kaybeder (ZnO-O---H) ve ZnO nanotaneciklerinin yüzeyi eksi yüklü hale gelir. Sonrasında kitosanın NH_3^+ grubuna bağlanır. Bu durum, ZnO çözünmesine sebep olabilir. Bu istenmeyen bir durumdur. Ortama silika katıldığında, yüzeyinde yer alan silanol (Si-OH) gruplarından dolayı hidrofilik karaktere sahip olan silika ile kitosan arasında etkileşim meydana gelir. Si-OH 'lardaki OH kitosanın NH_3^+ grubuna bağlanmada, ZnO'dan daha önce davranır. Bu durumda, kitosanın NH_3^+ grubuna bağlanamayan ZnO, SiO_2 ile etkileşime girer. Bu etkileşim hidrojen bağları yoluyla olur. Bu durum, silisyum taneciklerinin, kompozit içerisinde ZnO taneciklerinin dağılımına olumlu etkisini açıklar. Nanokompozit içerisinde ZnO dağılımına, sepiyolit kil mineralinin etkisi incelendiğinde, aynı şekilde ZnO nanotaneciklerinin dağılımı iyileşmiştir. Bu da, sepiyolit yapısında yer alan yüksek orandaki silisyum dioksit ile ilişkilendirilebilir [89, 97].

X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları incelendiğinde toz kitosandan farklı olarak kitosan filmine ait sonuçlarda, $2\theta=15,3^\circ$, $2\theta=19,3^\circ$ ve $2\theta=38,4^\circ$ 'da görülen oksalik aside ait pikler mevcuttur [88]. Kitosan/Silika örneğinin XRD grafiğinde oksalik aside

ait piklerin şiddetinin oldukça azaldığı görülmektedir. Buna göre, ortama silika katıldığında, silikanın yüzeyinde yer alan -OH grupları ile oksalik asidin -OH grupları arasında dehidratasyon sonucu bağlanma meydana gelir. Bu da piklerin kaybolmasına neden olur. Kitosan/ZnO örneğinin XRD grafiğinde ise oksalik aside ait piklerin şiddeti çok fazla değişmez. Buna göre silika ve ZnO aynı zamanda kitosan içerisinde bulunduğunda, silika yüzeyindeki -OH'lar kitosanın NH_3^+ grubuna bağlanmada, ZnO'dan daha önce davranacak ve kitosanın NH_3^+ grubuna bağlanamayan ZnO nanotaneçikleri, ise SiO_2 ler ile hidrojen bağları yoluyla etkileşime gireceklerdir.

Nano-biyokompozit içerisindeki oksalik asite ve ZnO nanotaneçiklerine ait bazı piklerin 2θ değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. ZnO'ya ait pikleri doğru bir şekilde tanımlayabilmek için, oksalik asit miktarını değiştirmeden, ZnO miktarı artırılmıştır. X-ışını difraksiyonu analizinde, her üç örnekte $2\theta=31,1^\circ$ ve $2\theta=37^\circ$ de sırasıyla ZnO (100) ve ZnO (101) nanotaneçiklerine ait karakteristik pik gözlenmiştir.

ZnO miktarı (Z1) sabit tutularak, silika miktarları Si1, Si2 ve Si3 olacak şekilde artırıldığında, ZnO nanotaneçiklerine ait pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma, ZnO nanotaneçiklerinin etrafının silika taneçikleriyle kaplanma eğiliminde olduğu şeklinde yorumlanabilir [36].

Hazırlanan nano-biyokompozitin yüzey bileşimi X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak çalışılmıştır. Buna göre yüzeyin yaklaşık 10 nm lik kalınlığında ZnO belirgin pik vermemiştir. Argon ile yaklaşık 10 nm daha aşındırılan yüzeyde ZnO nanotaneçiklerine rastlanmıştır. Silika miktarı aşındırma öncesi ve sonrası fazla değişmemiştir.

Kitosan/Z1, Kitosan/Silika/Z1 ve Kitosan/Sepiyolit/Z1 nanokompozitlerinin, termal kararlılık sonuçlarına göre sıcaklığı kontrollü bir şekilde arttırılan numuneler, üç basamakta bozunmuştur. İlk basamakta, yapıya fiziksel olarak bağlı su kaybedilir. İkinci basamakta ise, numunedeki hidratların yani kristal tuzları gibi safsızlıkların giderildiği düşünülmektedir. Numunelerde, ikinci basamaktan sonra bozunma azalmakta ve kararlı yapı açığa çıkmaktadır. Kompozite silika ve sepiyolit eklenmesiyle biraz daha kararlı

yapılar oluşmuştur. Özellikle silika içeren nanokompozitin termal kararlılığının daha iyi olduğu görülmektedir.

Sentezlenen nano-biyokompozitin antibakteriyel aktivitesi, bakteri kültürü üzerinde inhibisyon zonu incelenerek test edilmiştir. Steril müller hinton ve steril kanlı agar besiyerlerinde bakteriler çoğaltılmış ve nano-biyokompozit bu besi yerine konulmuştur. Petride maddenin bulunduğu yer ve çevresinde bakterinin (E.coli) üremediği görülmüştür. Testlerde, müller hinton ve kanlı agar besi ortamlarının her ikisinde de, 100 µL alınan sıvı örneğin, 1,5 cm², 50 µL örneğin de 1 cm² alanda bakteri üremesini durdurduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen nano-biyokompozitin mikrobiyolojik analizi yapılarak mikrobiyal yük taşıyıp taşımadığına bakılmıştır. Buna göre Kitosan/Si1/Z1 örneğinin %10'luk çözültisi kullanılmıştır. Numuneye; toplam aerobik mikroorganizma sayımı ve toplam küf-maya sayımı yapılmıştır. Ayrıca koliform grup bakteriler için arama yapılmıştır. Sonuç olarak numunelerin üzerinde herhangi bir üreme gözlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Xua, T., Xina, M., Li, M., Huangb, H., Zhoua, S., 2010, Synthesis, characteristic and antibacterial activity of N,N,N-trimethyl chitosan and its carboxymethyl derivative, *Carbohydrate Polymers*, 81, 931–36.
- [2]. Usuki, A., Hasegawa, N., Kato, M., 2005, Polymer–clay nanocomposites, *Advances in Polymer Science*, 179, 135–95.
- [3]. Magaña, S.M., Quintana, P., Aguilar, D.H., Toledo, J.A., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M.A., León, L., Freile-Pelegri, Y., López, T., Torres Sánchez, R.M., 2008, Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, (1-2), 192-9.
- [4]. Zhang, K., Xu, J., Wang, K.Y., Cheng, L., Wang, J., Liu, B., 2009, Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification, *Polymer Degradation and Stability*, 94, (12), 2121-27.
- [5]. Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D., 2010, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Progress in Polymer Science*, 35, 902–958.
- [6]. Alexandre, M., Dubois, P. 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites:preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science & Engineering*, 28, 1–63.)
- [7]. Rajendran,K., Sivalingam, T., 2013, Industrial method of cotton fabric finishing with chitosan–ZnO composite for anti-bacterial and thermal stability, *Industrial Crops and Products*, 47, 160– 167.
- [8]. Stankovi'c, A., Dimitrijevi'c, S., Uskokovi'c, D., 2013, Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 21– 28.
- [9]. Malini, M., Thirumavalavan, M., Yang, W., Lee, J., Annadurai, G., 2015, A versatile chitosan/ZnO nanocomposite with enhanced antimicrobial properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 121–129.
- [10]. Abbasalipourkabir, R., Moradi, H., Zarei, S., Asadi, S., Salehzadeh, A., Ghafourikhosroshahi, A., Mortazavi, M., Ziamajidi, N., 2015, Toxicity of zinc oxide nanoparticles on adult male Wistar rats, *Food and Chemical Toxicology*, 84, 154-160.

- [11]. Girigoswami, K., Viswanathan, M., Murugesan, R., Girigoswami, A., 2015, Studies on polymer-coated zinc oxide nanoparticles; UV-bloking efficacy and in vivo toxicity, *Materials Science and Engineering C*, 56, 501-510.
- [12]. Gürsel, İ., 2006, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Nanobiyoteknolojide Yeni Ufuklar, 12-14.
- [13]. Dintcheva, N.T., Al-Malaika, S., Morici, E., 2015, Novel organo-modifier for thermally-stable polymer-layered silicate nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 122, 88-101.
- [14]. Raman, N., Sudharsan, S., Pothiraj, K., 2012, Synthesis and structural reactivity of inorganic-organic hybrid nanocomposites, *Journal of Suudi Chemical Society*, 16, 339-352.
- [15]. Krekel, G., Zielke, U. J., Hüttinger, K. J., Hoffman, W. P., 1994, The Relevance Of The Surface Structure And Surface Chemistry Of Carbon Fibres In Their Adhesion To High Temperature Thermoplastics. Part III. Interface Adhesion And Reinforcement Effects, *Journal of Materials Science*, 29, 3984-3992.
- [16]. Erden, S., 2009, Karbon Fiberlerden İmal Edilen Kompozit Yapılarda, Fiber Yüzey İşlemlerinin Fiber, Ara Bölge Ve Kompozit Yapı Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17]. Nogueira, C. L., de Paiva, J. M. F., Rezende, M. C., 2005, Effect Of The Interfacial Adhesion On The Tensile And Impact Properties Of Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Matrices, *Materials Research*, 8(1), 81-89.
- [18]. Aliofkhazraei, M., Yousefi, M., Ahangarani, S., Rouhaghdam, A.S., 2011, Synthesis and properties of ceramic-based nanocomposite layer of aluminum carbide embedded with oriented carbon nanotubes, *Ceramics International*, 37, 2151-2157.
- [19]. Moghadam, A.D., Omrani, E., Menezes, P.L., Rohatgi, P.K., 2015, Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene, *Composites Part B*, 77, 402-420.
- [20]. Fischer, H., 2003, Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications, *Materials Science and Engineering: C*, 23(6-8), 763-772.
- [21]. Zare, Y., 2013, Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers, *Waste Management*, 33, 598-604.
- [22]. Genovese, M., Lian, K., 2015, Polyoxometalate modified inorganic-organic nanocomposite materials for energy storage applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19, 126-137.

- [23]. Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I., Tsukruk, V.V., 2014, Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications, *Progress in Polymer Science*, 39, 1934–1972.
- [24]. Utracki, L. A., 2004, Clay-containing Polymeric Nanocomposites, *Rapra Publishing*, Crewe, UK, ISBN: 1-85957-482-3.
- [25]. Sownthari, K., Suthanthiraraj, S.A., 2015, Preparation and properties of biodegradable polymer-layered silicate nanocomposite electrolytes for zinc based batteries, *Electrochimica Acta*, 174, 885–892.
- [26]. Camargo, P.H.C., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., 2009, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Materials Research*, 12, 1-39.
- [27]. Tankhiwale, R., Bajpai, S.K., 2012, Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 16-20.
- [28]. Shahidi, F., Arachchi J.K.V., Jeon, Y.J., 1999, Food Applications of chitin and chitosans, *Trends in Food Science & Technology*, 10, 37-51
- [29]. Majeti, N.V., Kumar, R., 2000, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.
- [30]. Tajik, H., Moradi, M., Rohani, S.M.R., Erfani, A.M., Jalali, F.S.S., 2008, Preparation of Chitosan from Brine Shrimp (*Artemia urmiana*) Cyst Shells and Effects of Different Chemical Processing Sequences on the Physicochemical and Functional Properties of the Product, *Molecules*, 13, 1263-1274.
- [31]. Knaul, J.Z., Hudson, S.M., Creber, K.A.M., 1999, Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 1079–1094.
- [32]. Montazer, M., Afjeh, G., 2007, Simultaneous X-Linking and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 178-185.
- [33]. Gleiter, H., 2000, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Materialia*, 48, 1–29.
- [34]. Campoccia, D., Montanaro, L., Arciola, C.R., 2013, A review of the biomaterials Technologies for infection-resistant surfaces, *Biomaterials*, 34, 8533-8554.
- [35]. Liveri, V.T., 2006, Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems, *Springer Science+Business Media, Inc.*, New York, ISBN: 0-387-26427-2.
- [36]. Mallakpour, S., Madan, M., 2015, A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 86, 194–207.

- [37]. Gürmen, S., Ebin, B., 2008, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-1, *Metalurji*, 150, 31-38.
- [38]. Sen, S., Gogurla, N., Banerji, P., Guha, P.K., Pramanik, P., 2015, Synthesis and characterization of γ -phase iron silicide nano-particles by chemical reduction, *Materials Science and Engineering B*, 200, 28–39.
- [39]. Soliwoda, K., Rosowski, M., Tomaszewska, E., Tkacz-Szczesna, B., Celichowski, G., Psarski, M., Grobelny, J., 2015, Synthesis of monodisperse gold nanoparticles via electro-spray-assisted chemical reduction method in cyclohexane, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 148–153.
- [40]. Wang, S.F., Shen, L., Tong, Y.J., Chen, L., Phang, I.Y., Lim, P.Q., Liu, T.X., 2005, Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 123-31.
- [41]. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013, Sol-jel Yöntemi Genel Prensipleri, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4), 456-476.
- [42]. Öner, E., 2002, Sonokimya-Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı, http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_doktora/sonokimya/sonokimya_download/SonokimyaDersNotlari.pdf, [Ziyaret tarihi: 20 Kasım 2015].
- [43]. Mandal, D., Bolander, M.E., Mukhopadhyay, D., Sarkar, G., Mukherjee, P., 2006, The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69, 5, 485-492.
- [44]. Kumar, K.S., Kumar, G., Prokhorov, E., Luna-Bárcenas, G., Buitron, G., Khanna, V.G., Sanchez, I.C., 2014, Exploitation of anaerobic enriched mixed bacteria (AEMB) for the silver and gold nanoparticles synthesis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 462, 264–270.
- [45]. Sathishkumar M., Sneha K., Yun, Y.S., 2010, Immobilization of silver nanoparticles synthesis using Curcuma longa tuber powder and extract on cotton cloth for bactericidal activity, *Bioresource Technology*, 101, 7958-7965.
- [46]. Masala O., Seshadri R., 2004, Synthesis routes for large volumes of nanoparticles, *Annual Review of Materials Research*, 34, 41-81.
- [47]. Sperling, R. A., Parak, W. J., 2010, Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 368, 1333-1383.
- [48]. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna J., Habibi, Y., Kumar, R., 2013, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 38, 1232–1261.
- [49]. Pelgrift, R.Y., Friedman, A.J., 2013, Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65, 1803-1815.

- [50]. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Alcántara, A.C.S., Aranda, P., 2013, Fibrous clays based bionanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 38, 1392-1414.
- [51]. Benli, B., 2008, Nanoteknoloji ve antik çağlara uzanan killi nanoyapılar, *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 1(3), 143 – 162.
- [52]. Vila, B., Escribano, F., Esteban, A., Fontgibell, A., Esteve-Garcia, E., Brufau, J., 2010, Application of ZnO-Functionalised-Sepiolite in weaning piglet diets, *Livestock Science*, 134, 232-235.
- [53]. Srivastava, V., Gusain, D., Sharma, Y.C., 2013, Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles, *Ceramics International*, 39, 9803-9808.
- [54]. Wang, Y., Zhang, Q., Zhang, C., Li, P., 2012, Characterisation and cooperative antimicrobial properties of chitosan/nano-ZnO composite nanofibrous membranes, *Food Chemistry*, 132, 419–427.
- [55]. Emami-Karvani, Z., Chehrazi, P., 2011, Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on Gram positive and gram-negative bacteria, *African Journal of Microbiology Research*, 5, 1368–1373.
- [56]. Ma, H., Williams, P.L., Diamond, S.A., 2013, Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles, *Environmental Pollution*, 172, 76-85.
- [57]. Banerjee, P., Chakrabarti, S., Maitra, S., Dutta, B.K., 2012, Zinc oxide nanoparticles – Sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 85-93.
- [58]. Sharma, D., Rajput, J., Kaith, B.S., Kaur, M., Sharma, S., 2010, Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties, *Thin Solid Films*, 519, 1224-1229.
- [59]. Singh, L.P. , Bhattacharyya, S.K., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G., Ahalawat, S., 2014, Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 214, 17–37.
- [60]. Sulym, I., Goncharuk, O., Skwarek, E., Sternik, D., Borysenko, M.V., Derylo-Marczewska, A., Janusz, W., Gun'ko, V.M., 2015, Silica-supported ceria–zirconia and titania–zirconia nanocomposites: Structural characteristics and electro-surface properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 631–638.
- [61]. Chen, D., Chen, F., Hu X., Zhang, H., Yin, X., Zhou, Y., 2015, Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin, *Composites Science and Technology*, 117, 307-314.
- [62]. Wakily, H., Dabbagh, A., Abdullah H., Abdul Halim, N.F., Abu Kasim, N.H., 2015, Improved thermal and mechanical properties in hydroxyapatite–titanium

- composites by incorporating silica-coated titanium, *Materials Letters*, 143, 322–325.
- [63]. Demirel, M., Aksakal, B., Synthesis of novel Meerschaum(Sepiolite) derived bioceramics versus hydroxyapatite based bone grafts, 2015, *Ceramics International*, 41, 9251–9258.
- [64]. Dinçer, A., 2007, Sepiyolit ve Genleşmiş Penlit Üzerine Katyonik Poliakrilamit Adsorbsiyonu, *Yüksek lisans tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [65]. Sabah, E., Çelik, M.S., 1999, Sepiyolit : Özellikleri ve Kullanım Alanları, *3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 14-15 Ekim, İzmir, Türkiye.
- [66]. Olivato, J.B., Marini J., Pollet, E., Yamashita, F., Grossmann, M.V.E., Avérousc, L., 2015, Elaboration, morphology and properties of starch/polyesternano-biocomposites based on sepiolite clay, *Carbohydrate Polymers*, 118, 250–256.
- [67]. Söylemez, S., Kanik, F.E., Tarkuç, S., Arslan Udum, Y., Toppar, L., 2013, Sepiolite modified conducting polymer based biosensor, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111, 549– 555.
- [68]. Yu Y., Qi S., Zhan J., Wu Z., Yang X., Wu D., 2011, Polyimide/sepiolite nanocomposite films: Preparation, morphology and properties, *Materials Research Bulletin*, 46, 1593–1599
- [69]. Hajipour, M.J., Fromm, K.M., Ashkarran, A.A., Aberasturi, D. J., Larramendi, I.R., Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, W.J., Mahmoudi, M., 2012, Antibacterial properties of nanoparticles, *Trends in Biotechnology*, 30, 499-511.
- [70]. R.K. Dutta, Bhavani P. Nenavathu, Mahesh K. Gangishetty, A.V.R. Reddy, 2012, Studies on antibacterial activity of ZnO nanoparticles by ROS induced lipid peroxidation, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94, 143– 150.
- [71]. Moritz, M., Geszke-Moritz, M., 2013, The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 228, 596–613.
- [72]. Pasquet, J., Chevalier, Y., Couval, E., Bouvier, D., Noizet, G., Morlière, C., Bolzinger, M.A., 2014, Antimicrobial activity of zinc oxide particles on five microorganisms of the Challenge Tests related to their physicochemical properties, *International Journal of Pharmaceutics*, 460, 92– 100.
- [73]. Dizaj, S.M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., Adibkia K., 2014, Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles, *Materials Science and Engineering C*, 44, 278–284
- [74]. Gün İ., Ekinci F.Y., 2009, Biyofimler: Yüzeylelerdeki Mikrobiyal Yaşam, *GIDA*, 34(3), 165-173.

- [75]. Juan, L., Zhimin, Z., Anchun, M., Lei, L., Jingchao, Z., 2010, Deposition of silver nanoparticles on titanium surface for antibacterial effect, *International Journal of Nanomedicine*, 5, 261–267.
- [76]. Sawai, J., Igarash, H. i, 2002, Evaluation of Antibacterial Activity of Inorganic Materials and Application of Natural Inorganic Materials to Controlling Microorganisms, *Food Ingredients Journal of Japan.*, 203, 47–57.
- [77]. Huang, Z., Zheng, X., Yan, D., Yin, G., Liao, X., Kang, Y., Yao, Y., Huang, D., Hao, B., 2008, Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria, *Langmuir*, 24, 4140–4144.
- [78]. Prombutara, P., Kulwattanasal, Y., Supaka, N., Sramala, I., Chareonpornwattana, S., 2012, Production of nisin-loaded solid lipid nanoparticles for sustained antimicrobial activity, *Food Control*, 24, 184–190.
- [79]. Kolan A., 2015, Antibakteriyel Özelliği Geliştirilmiş Yeni Bir Nano-biyomalzemenin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [80]. Willke Topçu, A., Minimum Bakterisidal Konsantrasyon (MBC), 2010, <http://www.klimik.org.tr/wp-content/uploads/2012/02/128201112445-48.pdf>, [Ziyaret tarihi: 17 Ağustos 2015].
- [81]. Arda M., 2000, *Temel Mikrobiyoloji*, Medisan Yayınevi Ankara, 46 (26).
- [82]. Demirezen, B., 2014, ‘Polimerik Azometin Bileşikleri ve Geçiş Metal Komplekslerinin XRF ve XRD İle İncelenmesi’, *Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [83]. Thamaphat, K., Limsuwan, P., Ngotawornchai, B., 2008, Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM, *Kasetsart Journal: Natural Science*, 42, 357-361.
- [84]. Skoog D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers. Çeviri Editörleri: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., 2000, *Enstrümantal Analiz*, Bilim Yayıncılık.
- [85]. Şişman İ., 2006, CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi İle Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [86]. Beşergil, B., 2015, *Termal Analiz Yöntemleri*, http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf, [Ziyaret tarihi: 7 Eylül 2015].
- [87]. Yorulmaz, E., 2005, Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [88]. Fadzallah, I.A., Majid, S.R., Careem, M.A., Arof, A.K., A study on ionic interactions in chitosan-oxalic acid polymer electrolyte membranes, 2014, *Journal of Membrane Science*, 463, 65-72.
- [89]. Shi, S., Wang, W., Liu, L., Wu, S., Wei, Y., Li, W., 2013, Effect of chitosan/nano-silica coating on the physicochemical characteristics of longan fruit under ambient temperature, *Journal of Food Engineering*, 118, 125–131.
- [90]. Khan, R.Z., Khan, M.S., Zulfequar, M., Khan, M.S., 2011, Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method, *Materials Sciences and Applications*, 2, 340-345.
- [91]. Yalçın, H., Bozkaya, Ö., 1995, Sepiolite-Palygorskite from The Hekimhan Region (Turkey), *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43, No:6, 705-717.
- [92]. Youssef, A.M., Abou-Yousef, H., El-Sayed, S.M., Kamel, S., 2015, Mechanical and antibacterial properties of novel high performance chitosan/nanocomposite films, *International Journal of Biological Macromolecules*, 76, 25-32.
- [93]. Ievtushenko, A., Khyzhun, O., Shteplyuk, I., Tkach, V., Lazorenko, V., Lashkarev, G., 2013, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Nitrogen and Aluminum Nitrogen Doped ZnO Films, *Proceedings of the 42th Jaszowiec International School and Conference on the Physics of Semiconductors*, Wisla, Vol. 124.
- [94]. Tripathy, N., Hong, T., Ha, K., Jeong, H., Hahn, Y., 2014, Effect of ZnO nanoparticles aggregation on the toxicity in RAW 264.7 murine macrophage, *Journal of Hazardous Materials*, 270, 110–117.
- [95]. Yu, H., Fan, H., Wang, X., Wang, J., Cheng, P., 2015, Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by sonochemical route and their photocatalytic activity, *Optik*, 126, 4397–4400.
- [96]. Ye, J., Chen, L., Zhang, Y., Zhang, Q., Shen, Q., 2014, Turning the chitosan surface from hydrophilic to hydrophobic by layer-by-layer electro-assembly, *Royal Society of Chemistry*, 4, 58200-58203.
- [97]. Wang, X., Du, Y., Liu, H., 2004, Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan–Zn complex, *Carbohydrate Polymers*, 56, 21–26.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Ezgi Tan
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	05.09.1990, Bakırköy
E-mail	ezgiitan@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Anabilim Dalı/Fiziksel Kimya	2015
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fen Edebiyat Fak./ Kimya Bölümü	2012
Lise	Ataköy Cumhuriyet Lisesi	2007

Makaleler

- Şişmanoğlu, T., Karakuş, S., Birer, Ö., Pozan Soylu, G.S., Kolan, A., Tan, E., Ürk, Ö., Akdut, G., Kilislioğlu, A., 2015, Preparation and Characterization of Antibacterial Senegalia (Acacia) Senegal / Iron - Silica Bio-nanocomposites, Applied Surface Science, 354, 250–255.

Bildiriler

- “Preparation and Characterization of Copper nanoparticles in a Biopolymer Matrix”, Selcan Karakuş, Yasemin Kışmir, Ezgi Tan, Ayben Kilislioğlu, The International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress-Exhibition, APMAS2014, 24-27 Nisan 2014, Fethiye (Poster Bildiri)
- “Dispersion of Silica Nanoparticles into Biopolymer Matrix” , Selcan KARAKUŞ, Ezgi Tan, Öykü Ürk and Ayben Kilislioğlu, NanoTR10, 10 th Nanoscience and Nanotechnology Conference, 17-21 Haziran 2014, İstanbul, Turkey (Poster Bildiri)
- “Preparation of a novel nano biomaterial by dispersion of ZnO nanoparticles into CMC/silica surface” Selcan Karakuş, Ezgi Tan, Öykü Ürk, Ayben Kilislioğlu, XI. Kimyasal Fizik Kongresi, 17-18 Ekim 2014, İstanbul (Poster Bildiri)
- “Preparation of a novel nano biomaterial by dispersion of TiO₂ nanoparticles into CMC/sepiolite surface”, Öykü Ürk, Selcan Karakuş, Ezgi Tan, Tuba Şişmanoğlu and Ayben Kilislioğlu, XI. Kimyasal Fizik Kongresi, 17-18 Ekim 2014, İstanbul (Poster Bildiri)
- “Dispersion And Characterization Of Copper Nanoparticles Inti Chitosan/Silica Matrix”, Selcan Karakuş, Tuba Şişmanoğlu, İsmail Sıtkı Başdemir, Gizem Akdut, Öykü Ürk, Ezgi Tan, and Ayben Kilislioğlu, International Symposium on Polymers from Renewable Resources, İSTANBUL, TÜRKİYE, 8-8 Mayıs 2015, pp.37-37. (Poster Bildiri)
- “Preparation Of Biopolymer/Fe-Silica Bio-Nanocomposite Via Sol-Gel Method”, Selcan Karakuş, Tuba Şişmanoğlu, Gülin Selda Pozan Soylu, Ezgi Tan, Öykü Ürk, Gizem Akdut, Ayben Kilislioğlu, International Symposium on Polymers from Renewable Resources, İSTANBUL, TÜRKİYE, 8-8 Mayıs 2015, pp.49-49. (Poster Bildiri)
- “Synthesis, Characterization And Antibacterial Activity Of A Novel Bio-Composite: Cmc-Chitosan /Fe-Sepiolite”, Selcan Karakuş, Tuba Şişmanoğlu, Gülin Selda Pozan Soylu, Ezgi Tan, Öykü Ürk, Gizem Akdut, Ayben Kilislioğlu, International Symposium on Polymers from Renewable Resources, İSTANBUL, TÜRKİYE, 8-8 Mayıs 2015, pp.52-52. (Poster Bildiri)
- “Investigation of Chitosan/ZnO-Silica Bio-nanocomposite”, Ezgi Tan, Selcan Karakuş and Ayben Kilislioğlu, 11thNanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-11) Ankara, Turkey.22 -25June, 2015. (Poster Bildiri)