T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YEŞİL KİMYA YAKLAŞIMIYLA SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN METALİK YÜZEYLERDE KAPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem KARABULUT

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Nuray BEKÖZ ÜLLEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Ocak, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Gizem KARABULUT tarafından, **Dr. Öğr. Üyesi Nuray BEKÖZ ÜLLEN** danışmanlığında hazırlanan **"YEŞİL KİMYA YAKLAŞIMIYLA SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN METALİK YÜZEYLERDE KAPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **06/01/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Dr. Öğr. Üyesi Nuray BEKÖZ ÜLLEN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Suat YILMAZ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR Yıldız Teknik Üniversitesi Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BÜTÇE DESTEKLERİ

YEŞİL KİMYA YAKLAŞIMIYLA SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN METALİK YÜZEYLERDE KAPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2021-36085

TEŞEKKÜR

Lisans eğitiminden bu yana her zaman yanımda olan, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, tüm bilgi ve birikimini sunan saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Nuray BEKÖZ ÜLLEN'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu süreçte tanıştığım, tüm bilgi ve birikimiyle her konuda yardımcı olan, beni her zaman motive eden saygıdeğer hocam Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ' a teşekkür ederim.

Değerli bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. İlven MUTLU başta olmak üzere bölümümüzün tüm öğretim üyelerine yüksek lisans öğrenimimdeki emeklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim. Özellikle bu süreç içerisindeki yardımlarından dolayı Araş. Gör. Elif GÜLOĞLU'na teşekkür ederim. Antibakteriyel testlerin gerçekleştirilmesindeki yardımları için Araş. Gör. Ceyhun TORUNTAY'a teşekkür ederim.

Hayatımın en nadide çiçekleri olan, neşe kaynaklarım Defne ÜLLEN ve Eylül İkra CIVA' ya hayatın tüm karmaşasından beni uzaklaştırdıkları için teşekkür ederim. Her anımda yanımda oldukları için Nurşah ŞEN ve Ayça AYDINLI' ya teşekkür ederim. Hayatımın her adımında en büyük desteğim olan, başımı yasladığım en güzel omuza, en değerlim canım anneme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2023 **Gizem KARABULUT**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
ABSTRACT ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
2.1. NANOMALZEMELER 4
2.1.1. Nanomalzemelerin Boyutlarına Göre Sınıflandırılması 4
2.1.2. Nanomalzemelerin Kullanım Alanları 7
2.2. NANOTANECİKLER 8
2.2.1. Metal ve Metal Oksit Nanotanecikler 8
2.2.2. Nanotaneciklerin Sentez Yöntemleri 12
2.3. METALİK BİYOMALZEMELER 16
2.4. METALİK YÜZEYLERİN KAPLAMA YÖNTEMLERİ 19
2.4.1. Daldırma Yoluyla Kaplama 20
2.4.2. Sol-Jel Yöntemiyle Kaplama 21
2.4.3. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Kaplama 21
2.4.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Kaplama 21
2.4.5. Döndürme Yoluyla Kaplama 22
2.4.6. Damlatma Yoluyla Kaplama 22
2.4.7. Püskürtme Yoluyla Kaplama 22
2.5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 22

2.5.1. Nanotaneciklerin Karakterizasyon Yöntemleri 24
2.5.2. Kaplama Yüzeylerinin Karakterizasyon Yöntemleri 27
2.6. LİTERATÜR TARAMASI 30
3. YÖNTEM 43
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR 43
3.2. KULLANILAN ALTLIK MALZEMELERİ 43
3.3. NANOTANECİKLERİN SENTEZLENMESİ 44
3.3.1. Ag NP'lerin Sentezlenmesi 44
3.3.2. CuO NP'lerin Sentezlenmesi 45
3.4. ALTLIK MALZEMELERİN HAZIRLANMASI 46
3.5. KAPLAMA PROSESİ 47
3.5.1. Damlatma Yöntemi ile Kaplama 47
3.5.2. Püskürtme Yöntemi ile Kaplama 48
3.6. NUMUNELERİN KODLANMASI 49
3.7. SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN KARAKTERİZASYONU 50
3.7.1. Ultra Viyole Görünür Bölge İncelemeleri 50
3.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri 50
3.7.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu İncelemeleri 50
3.7.4. X-Işını Dağılımlı Spektrometre İncelemeleri 50
3.7.5. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre İncelemeleri 51
3.7.6. X Işını Fotoelektron Spektrometre İncelemeleri 51
3.8. KAPLAMA SONRASI YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONU 51
3.8.1. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri 51
3.8.2. Profilometre İncelemeleri 51
3.8.3. Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri 52
3.8.4. Optik Mikroskop İncelemeleri 52
3.8.5. Elektrokimyasal Korozyon İncelemeleri 54
3.8.6. Antibakteriyel Özellik İncelemeleri 55
4. BULGULAR 56
4.1. SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 56
4.1.1. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin UV-Vis Sonuçları 56
4.1.2. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin SEM Görüntüleri 58
4.1.3. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin TEM Görüntüleri 59
4.1.4. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin XRD Sonuçları 62

4.1.5. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin FT-IR Sonuçları 63
4.1.6. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin XPS Sonuçları 65
4.2. KAPLAMA SONRASI YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 70
4.2.1. Kaplama Sonrası Yüzeylerin SEM Görüntüleri 70
4.2.2. Kaplama Sonrası Yüzeylerin Profilometre Sonuçları 80
4.2.3. Kaplama Sonrası Yüzeylerin Pürüzlülük Sonuçları 85
4.2.4. Kaplamasız ve Kaplamalı Yüzeylerin Optik Mikroskop Görüntüleri 86
4.2.5. Kaplama Sonrası Elektrokimyasal Korozyon Sonuçları 92
4.2.6. Kaplama Sonrası Antibakteriyel Özellik Ölçüm Sonuçları 96
5. TARTIŞMA 100
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 122
6.1. ÇALIŞMANIN GENEL SONUÇLARI 122
6.2. ÇALIŞMANIN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK VE YEŞİL YAKLAŞIMA KATKISI 123
6.3. ÇALIŞMA KAPSAMINDA ÖNERİLER 124
KAYNAKLAR 126
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 149
ETİK KURUL İZİN YAZISI ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
KURUM İZNİ YAZILARI 150
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Fulleren.....5
Şekil 2.2: Karbon nanotüp.....6
Şekil 2.3: Grafen.....6
Şekil 2.4: Grafit.....7
Şekil 2.5: Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları.....8
Şekil 2.6: Metal ve metal oksit NP'ler.....9
Şekil 2.7: NP'lerin sentez yöntemlerinin sınıflandırılması.....12
Şekil 2.8: Daldırma ile kaplama prosesi.....20
Şekil 3.1: Biyopolimerik matrisli Ag NP'lerin sentezi.....45
Şekil 3.2: Biyopolimerik matrisli CuO NP'lerin sentezi.....45
Şekil 3.3: Parçaların kesilmesi işleminde kullanılan CNC tezgâhı ve kesilen parça.....46
Şekil 3.4: Ultrasonik banyo içinde temizlenen parçalar.....47
Şekil 3.5: Damlatma yöntemi ile kaplama işlemi.....48
Şekil 3.6: Piston tipi airbrush kompresör kiti ve püskürtme yöntemi ile kaplama işlemi.....49
Şekil 3.7: Kaplanmış numunelerin optik mikroskop incelemesine hazırlanması.....53
Şekil 3.8: Elektrokimyasal korozyon ölçüm deney düzeneği.....54
Şekil 3.9: Hazırlanan *E. coli* besiyerleri.....55
Şekil 4.1: UV-Vis spektrumları a) Ag NP'lerin ve b) CuO NP'lerin.....57
Şekil 4.2: Mat/PEG-Ag NP'lerin SEM görüntüsü.....58
Şekil 4.3: Mat/PEG-CuO NP'lerin SEM görüntüsü.....59
Şekil 4.4: Mat/PEG-Ag NP'lerin TEM görüntüsü.....60
Şekil 4.5: Mat/PEG-CuO NP'lerin TEM görüntüsü.....61

Şekil 4.6: Mat/PEG-Ag NP'lerin XRD grafiği. 62

Şekil 4.7: Mat/PEG-CuO NP'lerin XRD grafiği. 63

Şekil 4.8: Maça çayı tozu, Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'lerin FT-IR spektrumları. 64

Şekil 4.9: Ag NP'lerin XPS spektrumları a) genel, b) Ag_{3d}, c) O_{1s} ve d) C_{1s} 66

Şekil 4.10: CuO NP'lerin XPS spektrumları a) genel, b) Cu_{2p}, c) O_{1s} ve d) C_{1s}. 68

Şekil 4.11: AgMat316D kodlu numunelerin a) x30.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 71

Şekil 4.12: AgMat316P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 72

Şekil 4.13: AgMat64D kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 73

Şekil 4.14: AgMat64P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 74

Şekil 4.15: CuMat316D kodlu numunelerin a) x20.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 76

Şekil 4.16: CuMat316P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x5.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 77

Şekil 4.17: CuMat64D kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x5.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 78

Şekil 4.18: CuMat64P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü. 79

Şekil 4.19: a) AgMat316D ve b) AgMat316P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü. 81

Şekil 4.20: a) AgMat64D ve b) AgMat64P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü. 82

Şekil 4.21: a) CuMat316D ve b) CuMat316P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü. 83

Şekil 4.22: a) CuMat64D ve b) CuMat64P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü. 84

Şekil 4.23: Kaplamasız 316L optik mikroskop görüntüsü. 87

Şekil 4.24: Kaplamasız Ti6Al4V optik mikroskop görüntüsü. 88

Şekil 4.25: AgMat316P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü. 88

Şekil 4.26: CuMat316P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü. 89

Şekil 4.27: AgMat64D kodlu numunenin yan kesit görüntüsü. 89

Şekil 4.28: AgMat64P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü. 90

Şekil 4.29: CuMat64D kodlu numunenin yan kesit görüntüsü. 90

Şekil 4.30: CuMat64P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü. 91

Şekil 4.31: 316L numunelerin elektrokimyasal korozyon grafikleri a) OCP b) Tafel. 94

Şekil 4.32: Ti6Al4V numunelerin elektrokimyasal korozyon grafikleri a) OCP b) Tafel. 95

Şekil 4.33: Kaplamasız 316L parçaların a) *E.coli* b) *S.aureus* besiyerindeki görüntüleri..... 97

Şekil 4.34: a) Ag NP'ler ve b) CuO NP'ler ile kaplanmış numunelerin *E. coli* besiyerindeki görüntüleri. 98

Şekil 4.35: a) Ag NP'ler ve b) CuO NP'ler ile kaplanmış numunelerin *S. aureus* besiyerindeki görüntüleri. 99

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemelere ve doğal kemiğe ait mekanik özellikler 17

Tablo 2.2: NP'lere uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve belirlenen özellikleri. 23

Tablo 2.3: Kaplama yüzeyine uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve belirlenen özellikleri. 24

Tablo 3.1: 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu (ağ. %). 43

Tablo 3.2: Ti6Al4V titanyum alaşımının kimyasal kompozisyonu (ağ. %). 44

Tablo 3.3: 316L ve Ti6Al4V alaşımının kesme parametreleri. 46

Tablo 3.4: Deney numunelerinin kodlanması. 49

Tablo 4.1: Kaplamasız 316L ve yüzeyi NP'lerle modifiye edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri. 86

Tablo 4.2: Kaplamasız Ti6Al4V ve yüzeyi NP'lerle modifiye edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri. 86

Tablo 4.3: Yan kesit yüzeylerinin ortalama kaplama kalınlık değerleri. 91

Tablo 4.4: Zon inhibasyon ölçüm sonuçları. 96

Tablo 5.1: Ag NP'lere uygulanan UV-Vis analiz sonuçları. 101

Tablo 5.2: CuO NP'lere uygulanan UV-Vis analiz sonuçları. 102

Tablo 5.3: Ag NP'lere uygulanan SEM analizi sonuçları. 103

Tablo 5.4: CuO NP'lere uygulanan SEM analizi sonuçları. 104

Tablo 5.5: Ag NP'lere uygulanan TEM analizi sonuçları. 105

Tablo 5.6: CuO NP'lere uygulanan TEM analizi sonuçları. 106

Tablo 5.7: Ag NP'lere uygulanan XRD analiz sonuçları. 107

Tablo 5.8: CuO NP'lere uygulanan XRD analiz sonuçları. 108

Tablo 5.9: Ag NP'lere uygulanan FT-IR analiz sonuçları. 110

Tablo 5.10: CuO NP'lere uygulanan FT-IR analiz sonuçları. 111
Tablo 5.11: Ag NP'lere uygulanan XPS analiz sonuçları. 112
Tablo 5.12: CuO NP'lere uygulanan XPS analiz sonuçları..... 113
Tablo 5.13: Metalik yüzeylere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilen kaplamalar. 115
Tablo 5.14: Ag NP'ler ile gerçekleştirilen kaplamaların antibakteriyel özellik sonuçları. 119
Tablo 5.15: CuO NP'ler ile gerçekleştirilen kaplamaların antibakteriyel özellik sonuçları. . 120

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
γ	: Sıvı-buhar yüzey gerimi
ν	: Çekme hızı
η	: Viskozite
h	: Kaplama kalınlığı
g	: Yer çekimi ivmesi
ρ	: Yoğunluk
Ra	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
λ	: X-ışını dalga boyu
β	: Maksimum şiddetin gözlendiği pikin yarı yükseklikteki genişliği
D	: Kristalit çap boyutu
θ	: Bragg kırınım açısı

Kısaltmalar	Açıklama
AC	: Aktif karbon
Ag NP	: Gümüş nanotanecik
AgNPAC	: Gümüş nanotanecik yerleştirilmiş aktif karbon
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AO	: *Avicennia officinalis*
B. cereus	: *Bacillus cereus*
C. albicans	: *Candida albicans*
CuO NP	: Bakır oksit nanotanecik
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DAYTAM	: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi
DLS	: Dinamik ışık saçılımı spektrometresi
E. coli	: *Escheria coli*
E. hirae	: *Enterococcus hirae*
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını
FT-IR	: Fourier kızıl ötesi dönüşüm spektroskopisi

HAp : Hidroksiapatit

ICP-MS : İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi

κCA : Kappa carragenan

Loc : Keçi boynuzu özütü

LVX : Levofloksasin

Mat : Maça özütü

Mat/PEG : Maça/PEG matrisi

MERLAB : Merkez laboratuvarı

MIC : En düşük inhibasyon konsantresi

ND : *Nepeta deflersiana*

Nd:YAG : Neodimyum katkılı itriyum alüminyum granat

NP : Nanotanecik

OCP : Açık devre potansyeli

PBS : Fosfat tampon çözeltisi

PDA : Polidopamin

PEG : Polietilen glikol

P. aeruginosa : *Pseudomonas aeruginosa*

PTFE : Politetrafloroetilen

PVA : Polivinilalkol

PVD : Fiziksel buhar biriktirme

RGB : Kırmızı-yeşil-mavi

S. aureus : *Staphylococcus aureus*

SCE **:** Standart doymuş kalomel elektrot

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

SPR : Yüzey plazmon rezonansı

TEM : Geçirimli elektron mikroskobu

Ti:safir : Titanyum katkılı safir

TSB : Triptik soya suyu

UV-Vis : Ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi

XRD : X ışını difraksiyonu

XPS : X ışını fotoelektron spektroskopisi

YMK : Yüzey merkezli kübik

4-NP : 4-nitrofenol

4-AP : 4-aminofenol

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YEŞİL KİMYA YAKLAŞIMIYLA SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN METALİK YÜZEYLERDE KAPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem KARABULUT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Nuray BEKÖZ ÜLLEN

Metalik biyomalzemelerin, yüzeyinde implantasyon sonrası gerçekleşen reaksiyonları en aza indirgemek, vücut ile uyumunu kolaylaştırmak ve korozyon özelliğini geliştirmek amacıyla çeşitli yüzey iyileştirme işlemleri yapılması gerekmektedir. Biyometalik malzemelerin yüzeyinin nanotaneciklerle (NP'lerle) kaplanarak yeni ve üstün özellikler kazandırılması kullanım alanlarını genişleterek değer kazandırır. Bu konu son yıllarda gerek akademide gerekse endüstriyel araştırmalarda öncelikli alan olarak yer almaktadır. Bu çalışmada, biyomalzeme uygulamalarında yaygın olarak kullanılan 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının antibakteriyel ve antikorozif özelliklerini geliştirmek amacıyla yüzeyleri metal ve metal oksit NP'lerle modifiye edilmiştir. Biyopolimer matrisli gümüş ve bakır oksit NP'ler (Ag NP'ler ve CuO NP'ler) maça çayı özütünün indirgeyici ajan olarak kullanılmasıyla kolay, ekonomik ve çevre dostu şekilde sonokimyasal teknikten yararlanılarak biyolojik yöntem esasıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen NP'lerin morfolojik ve fizikokimyasal karakterizasyonu UV-Vis, SEM, TEM, FT-IR, XRD ve XPS yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Ag NP'ler ve CuO NP'ler metalik altlıkların yüzeyine damlatma ve püskürtme yöntemleriyle kaplanmıştır. Kaplanan yüzeyler, SEM, optik mikroskop, profilometre, yüzey pürüzlülük, antibakteriyel

aktivite ve elektrokimyasal korozyon testleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen Ag NP'ler ve CuO NP'ler küresel morfolojide, boyutları 10 nm'nin altında ve homojen dağılımlıdır. Püskürtme yönteminin damlatma yöntemine göre daha etkili bir yöntem olduğu, gerçekleştirilen kaplamalarda NP'lerin daha homojen boyut dağılımı ve kaplama kalınlıkları gösterdiği, yüzeyde aglomere olmadığı belirlenmiştir. Elektrokimyasal korozyon davranışı ve antibakteriyel aktivite incelemelerinde hem Ag NP'lerin hem de CuO NP'lerin altlık malzemelerin korozyon ve antibakteriyel özelliğini iyileştirdiği görülmüştür. Modifiye edilmiş yüzeylerde kaplama ara yüzeyi süreklilik oluşturarak biyomedikal alanlarda kullanılabilecek orta düzeyde yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Ag NP'ler ve CuO NP'lerle kaplanmış 316L paslanmaz çelik numunelerde gerçekleştirilen kaplamalarda sırasıyla *Escherichia coli* (*E. coli*) türüne karşı 22,4 ve 28 mm, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) türüne karşı 19,6 ve 22,5 mm zon inhibasyon gözlemlenmiştir. Bu tez çalışması, uzun ömürlü, güvenli, uygun maliyetli, kolay uygulanabilir, korozyona dayanım üzerine etkili ve geniş antibakteriyel özelliklere sahip nanomodifiye edilmiş multifonksiyonel özellikli biyokaplamaların uygulanmasına olanak sağlayarak, medikal uygulamalar için potansiyel oluşturmuştur.

Ocak 2023 , 171 sayfa.

Anahtar kelimeler: Ag NP, CuO NP, yeşil sentez, multifonksiyel nanokaplama, biyometalik malzeme

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF COATING PROPERTIES OF SYNTHESIZED NANOPARTICLES WITH A GREEN CHEMISTRY APPROACH ON METALLIC SURFACES

Gizem KARABULUT

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Programme of Metallurgy and Materials Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN

The various surface improvement processes are required to minimize the post-implantation reactions on the surface of metallic biomaterials, facilitate their compatibility with the body, and improve their corrosion properties. Coating the surface of biometallic materials with nanoparticles (NPs) gives them new and superior properties, and so expanding their usage areas. This subject has been a priority area in both academia and industrial research in recent years. In this study, in order to improve the antibacterial and anticorrosive properties of 316L stainless steel and Ti6Al4V alloy, which are widely used in biomaterial applications, their surfaces have been modified with metal and metal oxide NPs. Silver (Ag NPs) and copper oxide nanoparticles (CuO NPs) with biopolymeric matrix were synthesized by using the sonochemical technique in an easy, economical and environmentally friendly way by using matcha tea extract as a reducing agent on the basis of biological method. Morphological and physicochemical characterizations of the synthesized NPs were performed by UV-Vis, SEM, TEM, FT-IR, XRD, and XPS methods. Ag NPs and CuO NPs were coated on the surface of metallic substrates by drop

casting and airbrush spray techniques. The coated surfaces were characterized by SEM, optical microscopy, profilometry, surface roughness measurement, antibacterial activity and electrochemical corrosion tests. The morphology of synthesized Ag NPs and CuO NPs are spherical, sizes below 10 nm, and are homogeneously distributed. It has been determined that the spray coating method is a more effective method than the drop casting, that the NPs coated with this method show more homogeneous size distribution and coating thicknesses, and do not agglomerate on the surface. In the electrochemical corrosion behavior and antibacterial activity investigations, it was observed that both Ag NPs and CuO NPs improved the corrosion and antibacterial properties of the substrate materials. Moderate surface roughness values that can be used in biomedical fields were obtained by creating a continuity of the coating interface on the modified surfaces. The coated 316L stainless steel substrates with Ag NPs and CuO NPs were zone inhibition was observed against to *Escherichia coli* (*E. coli*) 22.4 and 28 mm and against *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) 19.6 and 22.5 mm, respectively. This thesis has created a potential for medical applications by enabling the application of nanomodified multifunctional biocoatings with long-lasting, safe, cost-effective, easy-to-apply, effective corrosion resistance and antibacterial properties.

January 2023, 171 pages.

Keywords: Ag NP, CuO NP, green synthesis, multifunctional nanocoating, biometallic material

1. GİRİŞ

Metal ve metal oksit NP'ler günümüzde optik, elektronik, kataliz, sensör, medikal uygulamalar gibi geniş bir alanda umut vaat eden çalışmalar nedeniyle bilim insanlarının ve bu alanlarda hizmet sunan kurumların yoğun bir şekilde ilgisini çekmektedir [1]. Metal esaslı NP'ler içerisinde, Ag NP'ler bilinen üstün anti-patojenik özelliklerinin yanı sıra gelişmiş iletkenlik, kataliz, kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle tekstil, kozmetik, gıda ambalajları gibi çeşitli ticari ürünlere ek olarak katalizör, sensör, elektronik ve biyoteknoloji uygulamalarında ön plana çıkmaktadır [2–4]. CuO NP'ler ise gelişmiş fotokatalitik, manyetik, optik ve elektriksel özellikleri sayesinde elektronik ekipmanlar, katalizörler, gaz sensörleri, güneş pilleri, biyomedikal uygulamalar (antimikrobiyal, kirlenme önleyici, ilaç dağıtımı, vb.) gibi yaygın kullanım alanı bulmaktadır [5,6]. Metal esaslı NP'lerin sentezi, sol-jel, kimyasal çöktürme, mekano-kimyasal, fotokimyasal indirgeme, buhar biriktirme yöntemleri gibi kimyasal ya da fiziksel olarak farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir [7]. Bu yöntemlerin ekonomik açıdan yüksek maliyetli olması, karmaşık olmaları, üstün ekipman gereksinimleri, zararlı kimyasal öncüler içerebilmesi bilim dünyasını düşük maliyetli, teknik olarak daha basit, çevre dostu ve ticari olarak kullanılabilir sentez yöntemleri geliştirmeye yönlendirmiştir. Bu noktada metal esaslı NP'lerin yeşil sentezi için bitkisel kaynaklarla üretimin gerçekleştirilmesi önemli bir potansiyel sunar [8,9]. Literatürde bir ürün, üretim yöntemi ya da sürecin yeşil olarak adlandırılabilmesi için enerji verimliliği sağlaması, proses ve ürünlerin toksisitesini azaltmak için daha güvenilir kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilmesi, prosesin her aşamasında israfın en aza indirilmesi, yenilenebilir kaynaklardan yararlanılması, biyolojik olarak bozunabilen ve toksik olmayan ürünler tasarlanması gibi çeşitli ilkelerin ön planda olması gerektiği belirtilmektedir [10]. Bitkisel özütler kullanılarak metal esaslı NP'lerin yeşil sentezi doğa dostu, kolay, tekrarlanabilir, toksik olmayan ve uygun maliyetli bir yöntemdir [11]. Bu tez kapsamında Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin bitkisel yolla sentezlemek amacıyla bir yeşil çay türü olan maça (matcha) çayı tozundan yararlanılmıştır. Sentez aşamasında kısa sürede küçük boyutlu NP'ler elde etmek amacıyla ultrasonik ses dalgası desteğiyle bitkisel kaynaklı sonokimyasal yöntem kullanılarak sentez gerçekleştirilmiştir. Bu sayede zararlı kimyasallar kullanılmadan, daha sonrasında farmakolojik ve biyolojik uygulamalara uyumlu, kolay, ekonomik, çevre dostu ve yüksek verimli bir sentez gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Biyomalzemeler, genel anlamıyla herhangi bir doku ya da organı tedavi etmek, işlevini yerine getirmek veya farklı fonksiyonel işlevler amacıyla vücut içerisinde geçici ya da kalıcı süreyle kullanılabilen doğal veya yapay malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Biyomalzeme uygulamalarında yaygın olarak kullanılan metal ve alaşımları yapay biyomalzemeler olup, üstün mekanik özellikleri sayesinde bu alanda tercih edilirler. Ti6Al4V alaşımı ve 316L östenitik paslanmaz çelik biyomalzeme uygulamalarında en yaygın olarak tercih edilen metallerdir [12–14]. 316L paslanmaz çeliğin bileşiminde bulunan Cr, çeliğin korozyon dayanımını arttırırken, ısıl dayanım özelliği de kazandırmaktadır. Yüzeyinde meydana gelen kromoksit (Cr_2O_3) tabakası pasifleşmesini sağlayarak, korozyon dayanımını arttırmakta ve kullanım alanlarını genişletmektedir. Ancak oluşan oksit tabakası, titanyum alaşımlarındaki kadar etkili değildir [12,13]. Ti6Al4V alaşımının yüksek korozyon dayanımına sahip olması, toksik etki oluşturmaması, kemik dokusuna uyumlu mekanik özellikleri ve biyouyumlu olması sayesinde biyomalzeme uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. Biyomalzeme olarak kullanılacak olan malzemenin kullanıldığı noktada herhangi bir sorun olmadan kullanımı için çeşitli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Uygun mekanik özellikler, biyouyum, uygun tasarım, korozyon dayanımı ve uygun yüzey özellikleri bunlardan başlıcalarıdır [12,15]. Kullanılacak malzemenin tüm bu özelliklerinin doku ile uyumu ve kullanım ömrünü belirlemek amacıyla bilinmesi gereklidir. Bu özellikler yüzey modifikasyonu ile geliştirilebilmektedir. Özellikle son dönemlerde biyoimplant uygulamalarında nanoteknoloji yardımıyla yüzey iyileştirme işlemleri ön plana çıkmıştır [16–20]. Biyoimplantlarda yüzey iyileştirme işlemleri implantasyon sonrası gerçekleşen reaksiyonları en aza indirgemek [16], vücut ile uyumu kolaylaştırmak ya da korozyon özelliğini geliştirmek [21] amacıyla yapılmaktadır. İmplantasyon sonrası meydana gelen en önemli reaksiyonlardan bir tanesi, implant yüzeyinde bulunan bakterilerin biyofilm oluşturmasıdır [19–21]. Bu durumu önlemek amacıyla antibakteriyel özellikler sergileyen NP'ler ile yüzeylerin modifiye edilmesi önemli bir potansiyel sunar. Multifonksiyonel nanokaplamalar, uygulandığı yüzeye geliştirilmiş özellikler kazandırarak malzeme yüzeyini iyileştirir böylece uygulama alanlarının çeşitliliğini arttırır. Bu tez çalışması kapsamında, Ti6Al4V alaşımı ve 316L östenitik paslanmaz çelik yüzeyleri biyopolimer matrisli metal ve metal oksit NP'lerle kaplanarak yüzeyleri modifiye edilmiştir. Bu konuda yapılacak bilimsel çalışmalara alt yapı oluşturmak ve bu alanda üretim yapan ticari firmalara destek verici bir çalışma olması hedeflenmiştir.

Bu çalışmada, yeşil üretim ilkelerinden ve nanoteknoloji hedeflerinden yola çıkılarak bitkisel kaynak yardımıyla biyolojik yöntem esasına dayanarak Ag ve CuO içeren biyopolimer matrisli

nanobiyokompozitler sentezlenmiştir. Sentezlenen NP'lerin karakterizasyon çalışmalarında SEM, TEM, FT-IR, XRD, UV-Vis, XPS analizleri ve antioksidan kapasite ölçümlerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen Ag NP'ler ve CuO NP'ler doğa dostu ve kolay kaplama yöntemleri olan damlatma ve püskürtme yöntemleri ile Ti6Al4V ve 316L metalik malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla kaplanmıştır. Modifiye edilmiş yüzeylere SEM, profilometre, yüzey pürüzlülüğü, optik mikroskop, korozyon ve antibakteriyel özellik incelemeleri yapılmıştır. Çalışma, hem kullanılan sentez yöntemi hem de kaplama yöntemleri açısından kolay, ekonomik, çevre dostu ve yeşil bir yaklaşım sergilemiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. NANOMALZEMELER

Nano terimi Uluslararası Birim Sistemi'nde kullanılan herhangi bir ölçü biriminin milyarda birini ifade eden (ör. 1 nm= 10^{-9} m ya da 1 ns= 10^{-9} s), Yunanca kökenli "cüce" anlamına gelen "nanos" kelimesinden türetilmiş bir ön ektir [7,22–24]. Nanoteknoloji hakkındaki tartışmalar 1959 yılında başlamış olsa da nanoteknoloji terimi ilk kez 1974 yılında Japon bilim insanı Norio Taniguchi tarafından kullanılmıştır. 1981 yılında, Taramalı Tünelleme Mikroskobunun (Scanning Tunneling Microscopy) keşfedilmesiyle nanoteknoloji hızla gelişmeye başlamıştır [23]. Nanoteknoloji alanında genel olarak 1-1000 nm boyutundaki yapıların geliştirilmesi ve uygulanmasıyla ilgili çalışmalara yoğunlaşmıştır [25–27]. Malzemenin bulk yapısından nanoboyuta inildikçe malzemenin özgül yüzey alanı artar, bu sayede malzemede yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gözlemlenir [28,29]. Malzemede gözlemlenen bu benzersiz değişimlerle nano-mühendislik malzemelerinin geliştirilmesi ve kullanımı yaygın olarak çalışılan bir konu haline gelmiştir. Günümüzde nanoteknolojik ürünlerin geliştirilmesinde hedefler şu şekilde sıralanabilir [30]:

- Nano boyutta yapıların sentezlenmesi ve analizlerinin gerçekleştirilmesi,
- Nano ölçekteki yapıların üstün özelliklerinin anlaşılabilmesi,
- Yeşil kimya yaklaşımı ile kolay ve ekonomik üretim süreçlerinin tasarlanması,
- Ekonomik yöntemlerle minimum enerji kullanarak daha dayanıklı, hafif, etkili ve kararlı yapıda nanomalzemeler elde edebilmektir.

Nanomalzemeler, ISO/TS 80004-1:2015'e göre herhangi bir dış boyutu nano ölçekte olan veya nano boyutta bir iç yapıya veya yüzey yapısına sahip olan malzeme olarak tanımlanmaktadır [31]. Nanomalzemeler morfolojilerine, fiziksel ve kimyasal yapılarına, bileşimlerine ve genellikle boyutlarına göre sınıflandırılmaktadır [32].

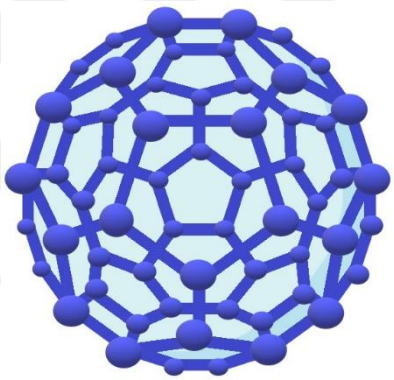
2.1.1. Nanomalzemelerin Boyutlarına Göre Sınıflandırılması

Nanomalzemeleri birbirinden ayırt eden önemli özelliklerden bir tanesi boyutsallıklarıdır. Literatürde dört farklı boyutta olacak şekilde çeşitli nanoyapılar bulunmaktadır [9,11-12]. En küçük boyutlu nanoyapılar 0 boyutlu olarak adlandırılırken, en büyük boyutlu olanlar 3 boyutlu

nanoyapılar olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.1'de dört farklı boyutta karbon elementine ait allotropların atomik dizilimleri verilmiştir.

2.1.1.1. 0 Boyutlu Nanoyapılar

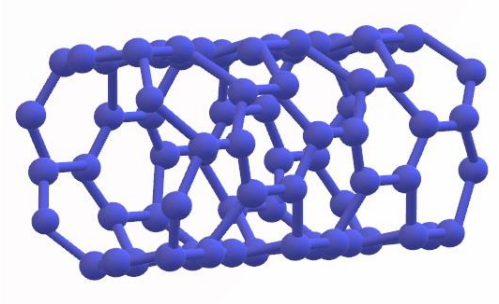
0 boyuta sahip nanomalzemeler kuantum noktaları, izole moleküller, nanoküreler ve NP'lerdir [8-9,11-12]. Bu yapıların tüm boyutları nano boyuttadır. Boyutun azalması etkin yüzey alanının artmasını sağlaması sayesinde, en küçük boyuta sahip bu nanomalzemeler en fazla yüzey alanına sahiptir. Bilindiği üzere karbon, dört farklı boyutta doğal ve yapay olarak üretilmiş farklı düzenlerde allotropu olması nedeniyle nanoteknoloji alanında en çok dikkat çeken elementlerden birisidir [34]. Fulleren karbon atomlarının bir araya getirilerek üretilmiş 0 boyutlu bir nanomalzemedir, farklı sayıda atomların bir araya gelmesiyle çeşitli fullerenler elde edilebilmektedir [33–35]. Şekil 2.1'de fullerenin atomik diziliminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1: Fulleren

2.1.1.2. 1 Boyutlu Nanoyapılar

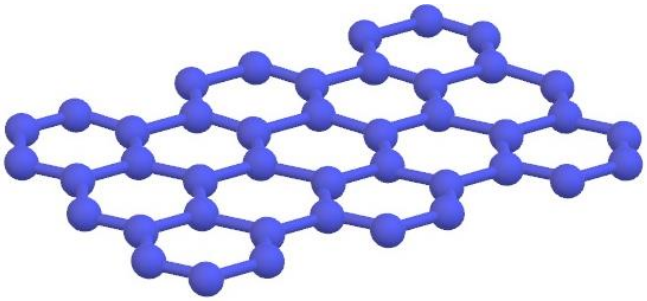
1 boyuta sahip nanomalzemeler nanoçubuk, nanotel ve nanotüplerdir [34]. Karbon nanotüp, karbonun 1 boyuta sahip allotropudur [36]. Karbon nanotüpler, farklı sentez yöntemleriyle üretilebilir ve morfolojisi grafenin rulo hali gibi görülmektedir [37]. Tek katmanlı veya çok katmanlı olabilirler. Tek katmanlı nanotüplerin çapı 0,4 ile 2 nm arasında değişirken, çok katmanlı karbon nanotüpler 1-3 nm arasında çapa sahip olabilmektedir [37]. Şekil 2.2' de karbon nanotüpe ait atomik dizilimin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.2: Karbon nanotüp.

2.1.1.3. 2 Boyutlu Nanoyapılar

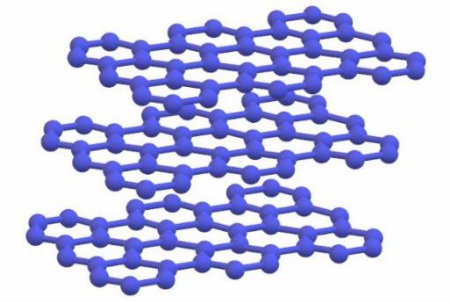
Nanoplaka, nanodisk ve nanolevha gibi yapılar 2 boyutlu nanomalzeme sınıfındadırlar [34]. Tek atomik katman ya da çoklu atom katmanı olarak bulunabilirler. Enine boyutları birkaç mikrometre hatta daha fazla olabilir ancak kalınlıkları bir veya birkaç atom kadardır (5 nm'den az) [38]. Bu boyuttaki karbon allotropu grafendir [34,35]. 2004 yılında Novoselov ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, Skotch bant kullanılarak grafitten tek katman halinde grafen elde ettikleri bildirilmiştir [39–41]. Grafenin üstün elektriksel özellikleri nedeniyle 2 boyutlu yapılar nanoteknoloji uygulamalarında oldukça önem kazanmıştır [39]. Bataryalarda, fotodedektörlerde, güneş pillerinde, süperiletkenlerde, fotokatalizörde, biyomedikal uygulamalarda 2 boyutlu nanomalzemeler kullanılmaktadır [40,41]. Şekil 2.3'te grafenin atomik diziliminin şematik olarak görünümü verilmiştir.



Şekil 2.3: Grafen.

2.1.1.4. 3 Boyutlu Nanoyapılar

Üç boyutundan herhangi biri nano boyutta olan yapılar 3 boyutlu nanomalzemeler olarak adlandırılmaktadır [34]. 3 boyutlu nanoyapılar manyetik, elektrot ve kataliz malzemesi olarak geniş kullanım potansiyeline sahiptir. Grafit 3 boyutlu nanoyapı örneği olarak karbonun doğal bir allotropudur [33,34]. Grafite ait atomik dizilimin şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4: Grafit.

2.1.2. Nanomalzemelerin Kullanım Alanları

Nanomalzemeler elektronik sistemlerden biyosensörlere, katalizörlerden yüzey kaplamalarına, mikro cerrahiden nano robotlara, nanoboyuta boyamalara, nanotüplerden NP sistemlerine kadar çok geniş bir alanda kullanıma sahiptir. Genel olarak kullanım alanları üç temel başlık altında ele alınabilir [42–45].

2.1.2.1. Medikal ve Sağlık Sektörü

Nanomalzemeler hücresel doku, DNA gibi moleküler yapılarda, mikro cerrahi alanında hasar tespiti ve onarılması, biyosensör ve fosforesans NP yapıların kullanımı ile antikor gelişimi ve kromozom detektörlerinin geliştirilmesi, kan numunelerinde birçok hasarlı yapıyı belirlemek, nano ölçekte ilaç üretimi gibi çok geniş bir skalada medikal ve sağlık sektöründe kullanılmaktadır. Vücudun çeşitli bölgelerinde nanoyapılı ve nanomalzeme katkılı biyomalzemeler kullanılmaktadır. Örneğin yapay kalp kapakçıkları, diz kapağı, omuz, bilek, kulak, kalça, dental gibi protezlerde ve stent olarak kan damarlarında kullanılabilmektedir.

2.1.2.2. Endüstriyel Sektör

Nanomalzemeler mikro ölçekte makineler, güneş panelleri, sensörler, bilgisayarlar, telefon ve araçların elektronik sistemleri, yüzey kaplamaları, çip ve hafıza kartı üretimi, nano ölçekte parçalar arası iletişim aracı olarak endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır.

2.1.2.3. Akademik ve Bilimsel Araştırmalar

Nanomalzeme alanındaki çalışmalar akademik çevreyi ve bu alanda bilimsel araştırmalar yapan araştırma kurumlarını bir araya getirmiştir. Bu alandaki çalışmalar, yüzey işlemleri, yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu, akıllı malzemelerin üretimi ve geliştirilmesi, elektronik parçanın daha küçük alanlara sıkışmasını sağlayan nanolitografi, atomsal ve moleküler boyutta taşıma, birleştirme olarak geniş bir alanı kapsamaktadır. Bunlar arasında organik ve inorganik içerikli NP'ler kullanarak yüzeylerin modifikasyonu özellikler üzerinde önemli oranda değişikler meydana getirdiği için son yıllarda medikal araçlar, sensörler, fotokatalizörler ve

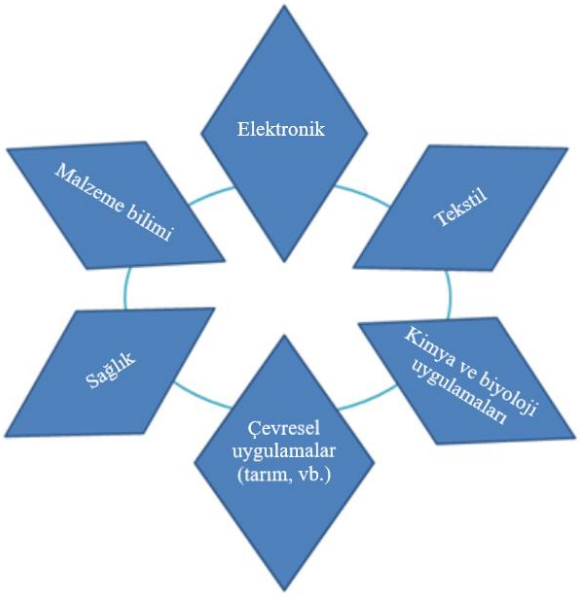
elektronik parçalar gibi ürünlere uygulanması üzerine yapılan çalışmalarda yoğun bir ilgi vardır.

2.2. NANOTANECİKLER

NP'ler 0 boyutlu nanoyapılardır. NP'lerin diğer nanomalzemelere veya atoma kıyasla daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olması nanoteknoloji uygulamaları için NP'leri vazgeçilmez kılar [7]. Nano ölçekli boyutlarından ve yüksek özgül yüzey alanları sayesinde NP'nin özelliklerinde iyileşme gözlemlenir ve benzersiz spektroskopik, elektronik, kimyasal, biyolojik ve manyetik özellikler kazanırlar [7,25,27,28]. Metal [46], seramik [47], polimer [48] gibi geleneksel malzemelerin yanı sıra metal oksit [49], yarı iletken [50], organik [51], biyopolimer [52] gibi çeşitli fonksiyonel malzemeler NP formunda sentezlenebilmektedir [34].

2.2.1. Metal ve Metal Oksit Nanotanecikler

Farklı boyut ve şekillerde üretilebilen NP'ler, üstün özellikleri sayesinde çevresel, biyomedikal, endüstriyel uygulamalar gibi birçok alanda nanoteknolojik uygulamalarda yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır [1]. Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları Şekil 2.5'te verilmiştir.



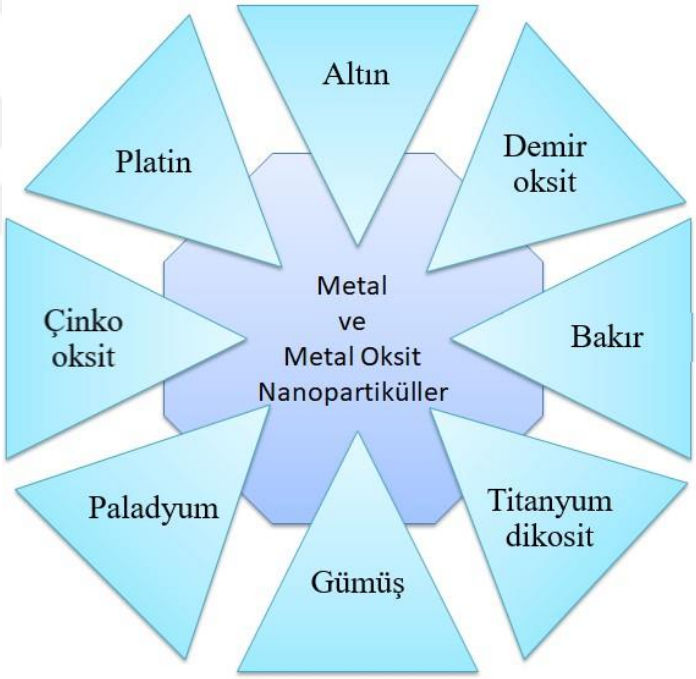
Şekil 2.5: Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları.

Metalik NP'ler, makro ölçekli yapılarına kıyasla değişik ve modifiye edilmiş fizikokimyasal ve biyolojik özellikler göstererek nanoteknoloji uygulamalarında önem kazanmaktadır [53]. Günümüzde araştırmacılar kataliz uygulamaları [54], hastalık teşhis ve tedavisi [55], sensör uygulamaları [56] ve birçok farklı alanda [57–59] metal ve metal oksit NP'lerin sentezi üzerine çalışmalara yoğunlaşmışlardır [7,60].

Metal ve metal oksit NP'ler benzersiz karakteristik özelliklere sahiptir [56]:

- Atomik seviye ile kıyaslandığında nano boyutta toksisite daha azdır,
- İletim bantlarındaki serbest elektronlar metalik NP'lerin optik özelliklerini geliştirir böylece UV- Görünür bölgelerde yüzey plazmon rezonansı (SPR) gözlemlenir,
- Işık/radyo frekanslarını ısıya çevirme yetenekleri nedeniyle fototermal tedaviye olanak sağlarlar.

Literatürde bakır [61], demir oksit [62], paladyum [63], altın [56], titanyum dioksit [64], çinko oksit [65] ve gümüş [66] gibi çeşitli metal ve metal oksitlerin NP olarak sentezi üzerine çalışmalar bulunmaktadır [1]. Nanoteknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılan metal ve metal oksit NP'ler Şekil 2.6'da şemasal olarak verilmiştir.



Şekil 2.6: Metal ve metal oksit NP'ler.

Bakır NP'ler elektriksel ve termal iletkenlik, fotokatalitik davranış, iyi plazmonik rezonans, antifungal ve antimikrobiyallik gibi özellikleri nedeniyle nanoteknoloji uygulamalarında en sık kullanılan metalik NP'lerden birisidir [53,61,67,68]. Biyomedikal uygulamalarda, elektronik ekipmanlarda, metalurji uygulamalarında, kozmetik ürünlerinde, mürekkep ve yağlayıcılarda, hava temizleyici ürünlerde ve endüstriyel katalizör olarak farklı alanlarda bakır NP kullanımı bulunmaktadır [56,69]. Bakır NP'ler diğer soy metal NP'lere göre daha ekonomiktir ancak sentezlenme sırasında kolayca oksitlenebilmesi en önemli problemlerden birisidir [5,70,71].

CuO NP'ler bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda ön plana çıkan metal oksit NP'lerden birisidir. Olağanüstü fotokatalitik aktiviteleri sayesinde en çok araştırılan metal oksit NP'lerdendir [6]. CuO NP'ler manyetik, optik ve elektriksel özellikler sergileyen monoklinik bir yapıya ve 1,7 eV'luk bant aralığına sahip p-tipi yarı iletken bir malzemedir [6,72]. Farmasötik, elektronik, çevre uygulamaları, katalizörler, gaz sensörleri, süper iletkenler, güneş pilleri, biyomedikal uygulamalar (antimikrobiyal, kirlenme önleyici, ilaç dağıtımı, vb.) gibi yaygın kullanım alanı bulunmaktadır [6,72–74]. Ekonomik yollarla üretilebilmesi, yeşil üretime ve uygulamalara olanak sağlaması nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir [72].

Demir oksit NP'ler uzun yıllardır birçok uygulamada kullanılmaktadır. Doğal ve sentetik olmak üzere 16 fazda demir oksit yapısı bulunur. Bunlardan başlıcaları FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3, ε-Fe_2O_3. Maghemit (γ-Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4), demir oksit nano yapı uygulamalarında öne çıkmaktadır [75–78]. Demir oksitler, kristal yapıları, düşük maliyeti, değişken oksidasyon durumları ve çevre dostu olmaları nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiş geçiş metal oksitlerinden birisidir [79]. Ayrıca bu oksitler manyetik özelliklidir ve nanoboyuta inildikçe süperparamanyetik özellik kazanırlar. Aynı zamanda boyuttaki azalma, manyetik anizotropiyi de azaltır [76]. Manyetik demir oksit NP'ler biyoteknoloji alanında oldukça yaygın olarak kullanım alanına sahiptirler. Manyetik ayırma işlemi ve ilaç taşıyıcı olarak kullanımları yaygındır. Süperparamanyetik NP'lerin kullanımıyla protein gibi biyomoleküllerin yakalanması sağlanır. Bu parçalar dış manyetik alan uygulandığında mıknatıslanır, alan kaldırıldığında ise tekrar dispers olurlar. İlaç iletim uygulamalarında da kullanılan manyetik NP'ler, kendilerine tutturulan ilacı dokuya enjekte edildikten sonra vücut içerisinde rehberlik ederek gerekli bölgeye ulaşmalarını sağlarlar [75–77]. Ayrıca etkiyen manyetik alanın değişikliği ile yapısında ısı değişiminin gerçekleşmesi nedeniyle kemoterapi ve radyoterapiye alternatif bir tedavi yöntemi olarak görülmektedir. Tümör hücrelerinin ısıya duyarlı olmaları ve 41 °C sıcaklıkta bozunmaları nedeniyle hipertermi (hyperthermia) tedavisi olarak adlandırılan tedavide kullanımları nedeniyle dikkat çekmektedirler [75,79].

Çinko oksit (ZnO) nanoyapılar geniş bant aralığına sahip olması ve yarı iletken davranması, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, bağlanma enerjisi ve elektriksel özellikleri sayesinde birçok alanda kullanımı bulunmaktadır [80]. Özellikle elektronik ve kimya sektöründe öne çıkmaktadırlar. Elektronik sektöründe varistör yapımı, biyosensör uygulamaları, güneş pilleri, gaz-sensör uygulamaları, ışık yayan diyot uygulamaları gibi birçok uygulaması bulunmaktadır

[81]. Kimya sektöründe ise antibakteriyel, mantar önleyici, koku önleyici gibi özellikleri sayesinde yüzey boyalarında, kozmetik uygulamalarda ve tekstil ürünlerinde de kullanımı mevcuttur [82–84].

Titanyum dioksit (TiO_2) ısı ve ışık stabilitesi yüksek olması sayesinde güneş kremleri ve boya üretiminde kullanılır. Beyaz pigment olarak kullanılan TiO_2 yüksek kırılma indisine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle opaklaştırıcı olarak tercih edilir. TiO_2 NP'leri ayrıca kozmetikte ve elektronik cihazların içerisinde bulunmaktadır. ZnO ve TiO_2 NP'ler birçok uygulamada beraber kullanılmaktadır, bunlara örnek olarak kendi kendini temizleyen cam, boya ve elektronik endüstrisi, biyoteknoloji, genetik, bitki besleme, gübre, hassas tarım gibi çeşitli uygulamalar verilebilir [81,83].

Altın NP'ler soy metal NP'leri grubuna girmektedir [46]. Bulk haldeyken soy metal olarak davranırken, nano boyuta inildikçe boyuttaki azalmayla birlikte kimyasal aktifleşme gözlemlenmektedir. Üstün elektronik, optik ve termal özellikleri nedeniyle nanoteknoloji alanında dikkat çekmiş metalik NP'lerdendir. Yüzey kimyası, yüksek kimyasal stabilite, yüksek elektronik iletkenlik gibi üstün özellikleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir [59]. Ayrıca biyomedikal uygulamalarda biyouyumluluk geliştirme, kanser tedavisi ajanları veya kanser hücresi görüntülemesi, antikor veya diğer taşıyıcılara konjuge edilerek yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi gibi amaçlarla kullanılmaktadır [56,85,86].

Gümüş diğer metalik NP'ler içerisinde önemli bir konuma sahiptir. Üstün antimikrobiyal özelliklerinin yanı sıra iletkenlik, katalitik, fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle nanoteknoloji alanında oldukça dikkat çekmektedirler [2,66]. Ag NP'lerin tekstil, kozmetik, boya, deterjanlar, oda spreyleri, gıda paketleri gibi ticari ürünlerin yanı sıra katalizör, biyolojik ve kimyasal sensörler, elektronikler ve biyoteknoloji uygulamalarında ajan olarak çeşitli alanlarda kullanımı bulunmaktadır [2–4,87]. Gümüşün NP formu yaklaşık 130 yıldır bilinmektedir [87]. Antipatojenik özellikleri bilinen gümüşün bakteri, virüs, mikrop ve mantar gibi birçok patojen türüne karşı aktivite gösterdiği kanıtlanmıştır [88]. Ancak gümüş kolloidal çözelti içerisinde aglomere olmaya son derece yatkındır [89]. Bu durum istenilen özelliklerinde düşüş gözlemlenmesine neden olduğu için istenmeyen ve giderilmesi gereken bir durumdur [87]. Bu durumun üstesinden gelmek için çözelti içerisinde stabilize edici ajanlarla desteklenmesi gerekir. Literatürde çeşitli polimerler, ligandlar, yüzey aktif maddeler bu amaçla Ag NP'lerin sentezinde kullanılmaktadır [90].

2.2.2. Nanotaneciklerin Sentez Yöntemleri

Nanomalzemelerin sentez yöntemleri aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya ya da fiziksel, kimyasal ve biyolojik olacak şekilde farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır [56,91,92]. Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağıya olacak şekilde sınıflandırmalarda yöntemlerin temel ayrımı malzemenin fiziksel yapısıdır. Bulk halden nanoboyuta inecek şekilde gerçekleştirilen sentezler yukarıdan aşağıya olarak adlandırılırken, atomik ve moleküler boyutlardan nano boyuta ulaşacak şekilde gerçekleştirilen sentez yöntemleri de aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri olarak adlandırılmaktadır [7]. NP'lerin sentez yöntemlerinin biyolojik, fiziksel ve kimyasal yollarla gerçekleştirilmesine göre sınıflandırılması Şekil 2.7'de verilmiştir [76,93].



Şekil 2.7: NP'lerin sentez yöntemlerinin sınıflandırılması.

2.2.2.1. Biyolojik Sentez Yöntemleri

Günümüzde üretimin her alanında çevreci prosesler daha çok dikkat çekmektedir. Biyolojik sentez yöntemleri çevre ve sağlık açısından tehdidi azaltmak, yüksek maliyetli proseslere alternatif yaratmak ve kimyasal kullanılmaması amaçlarıyla ortaya çıkmıştır [7,94]. NP'lerin biyolojik sentezleri hem prokaryotik (bakteri) hem de ökaryotik (mantar ya da bitkisel kaynaklar) türler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. NP sentezinde reaktif olarak doğal ürünlerin yani çevre dostu kaynakların kullanımı yeşil sentez olarak tanımlanmaktadır [2,11,94,95].

Bakteriler, metal açısından zengin ortamlara oldukça maruz kalırlar ve genellikle bu aşırı koşullara direnç geliştirmişlerdir. Bu nedenle, prokaryotlar metalik nanomalzeme üretmek için uygun hale gelmektedir [94]. Farklı bakteri türleri ile gümüş [96], altın [97], platin [98] gibi çeşitli metalik NP'lerin sentezlendiği çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Ancak bakteri

aracılığıyla sentez yöntemleri antiseptik koşullar nedeniyle endüstriyel kullanımda kısıtlamaları olduğu için yaygın olarak tercih edilmezler [2].

Ökaryotik mikroorganizmalar yüksek hücre içi metal alım kapasitesi, NP'lerin farklı kimyasal bileşimler ile sentezlenebilmesi, birim biyokütle başına yüksek miktarda enzim üretebilmesi ve laboratuvar şartlarında kolay üretim gibi nedenlerle prokaryotik hücrelerden daha fazla tercih edilmektedirler [7,94]. Mantarlar ile gerçekleştirilen metalik NP'lerin sentezinde metal tuzu solüsyonları kullanılır. Mantarlar tarafından salgılanan enzim ve proteinler indirgeyici ajan görevi görmektedir [7]. Mantarlar bakterilere nazaran daha fazla protein salgıladığı için üretim kapasitesi daha fazladır. Avantajlarından birisi de NP'lerin ölçeklendirmek kolaydır ve şekli kontrol edilebilir [94]. Ancak güvenlik faktörleri nedeniyle riskli bir sentez yöntemidir [7].

Bitki ve bitki özütü aracıyla NP'lerin biyolojik sentezi en yaygın olarak çalışılan metodolojilerdendir [94]. Literatürde altın, gümüş, bakır ve çinko gibi çeşitli metalik NP'lerin hazırlanmasında bitkisel kaynaklar kullanılarak sentezlenmesi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır [56]. Bitkinin tamamı ya da yaprak, gövde, kök ve tohum gibi belli başlı kısımlarının özütü kullanılarak sentezleme işlemi gerçekleştirilir. Bitki özleri fenolik asit, flavonoid, terpenoid gibi metalik iyonu seçici ve NP oluşumunu sağlayan ikincil metabolitler içermektedir. Bitkilerde bulunan birincil ve ikincil metabolitler, sürekli olarak bitkide gerçekleşen metabolik reaksiyonlarda rol alırlar. Bu metabolitler indirgeme ajanı olarak kullanılırlar [7]. Bitkisel kaynaklarla NP sentezi, biyo-indirgeme ajanının saflaştırılmasını ve öncü metal solüsyonu ile kontrollü bir şekilde karıştırılması adımlarını içerir. Daha sonra oda sıcaklığında NP'lerin oluşmasını sağlayan reaksiyonlar meydana gelir. Bazen sentez sürecini hızlandırmak amacıyla karıştırma ve ısıtma gibi işlemler uygulanabilir [7]. Bitkisel kaynaklar ile sentez genellikle kaynağın kolay bulunabilmesi, yüksek üretim miktarına nispeten uygun olması, yan ürün ve atık ürünlerin çevre dostu olması nedeniyle tercih edilmektedir. Bu avantajları nedeniyle diğer sentez yöntemlerine bir alternatif olmuştur [2]. Ancak günümüzde kimyasal ve fiziksel sentez yöntemleri verim, ürünün stabilitesi ve çözünürlüğü gibi özellikleri nedeniyle ön plandadır [91].

2.2.2.2. Kimyasal Sentez Yöntemleri

Kimyasal sentez yöntemleri NP sentezlemek amacıyla sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Eş-çöktürme yöntemi, kimyasal redüksiyon, elektrokimyasal yöntemler, piroliz gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal sentez yöntemleri kimyasal ürün kullanılması ve zararlı yan ürünler oluşturması nedeniyle tercih edilmemektedir. Ancak ürünlerin özelliklerinin üstün

olması ve proseslerin nispeten hızlı gerçekleşmesi nedenleriyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Eş-çöktürme yöntemi temel olarak metal iyonlarını içeren sulu tuz çözeltilerine (klorürler, sülfatlar ve nitratlar vb.) bir baz ilavesiyle çökeltilmesi sayesinde metalik NP'lerin elde edilmesidir [99]. NP'lerin boyutu, morfolojisi ve bileşimi gibi özellikleri reaksiyon sıcaklığı, pH gibi deneysel parametreler ile kontrol edilebilmektedir. Boyut dağılımını iyileştirmek amacıyla, çöktürme işlemi esnasında stabilize edici ajanlar (yüzey aktif maddeler, inorganik moleküller, polimerler vb.) kullanılabilir [100].

Kimyasal redüksiyon yöntemi temel olarak metalik tuz çözeltilerinden stabilize edici ve kimyasal indirgeyici ajanlar kullanılarak metal iyonlarının elde edilmesidir [94]. Kolay olması ve ajanların çeşitliliği gibi nedenlerle sık olarak tercih edilen bir yöntemdir [7]. Ancak taneciklerin üzerinde ajanların birikmesi ve özelliklerini etkilemesi nedeniyle bu yöntemle üretilen NP'lerin kullanım alanları kısıtlanmaktadır [94].

Sol-jel yöntemi bir sıvı faz sentez yöntemidir [7]. Sol-jel yönteminde öncü bir kimyasal çözelti kullanılır. Bu çözeltiden başlanarak bir dizi işlem sonucunda NP'ler çökeltilerek elde edilir [7,101]. NP'lerin sentezlenmesinde basit bir yöntem olması ve uniform boyut dağılımına sahip NP'ler elde edildiği için sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir [7]. Ancak sistem ekipmanlarının pahalı olması ve bunun yanı sıra giren ürün miktarına göre elde edilen ürün miktarı çok az olması nedeniyle de verimlilik açısından dezavantajlı bir yöntemdir .

Elektrokimyasal yöntemde kimyasal metalik tuz çözeltisi içeren banyolar kullanılır. Katot ve anot elektrotlar kullanılarak, metal tuzu içeren elektrolitik banyoya belirlenen sürelerde uygun voltaj uygulanır. Reaksiyonlar sonucunda katotta NP'ler birikir [7]. Uniform dağılıma sahip ve boyutu kontrol edilebilir ürün eldesi sağlayan bir yöntemdir [102].

Piroliz yönteminde gaz, sıvı ve katı haldeki kimyasal öncü doğrudan aleve maruz bırakılarak NP'ler oluşturulur [7]. Yüksek derece sıcaklık ortamı nedeniyle NP'lerin saflığı ve boyutunun kontrolü açısından avantaj sağlar [103].

Solvotermal yöntemde su veya organik çözücüler (metanol, etanol veya poliol) kullanılarak, otojen basınçlarla eş zamanlı olarak ısıtılması ile sıcaklığının kritik noktalara (kaynama noktası üzerine) getirilebildiği kapalı kaplarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile NP'ler sentezlenir [7,104].

Sonokimyasal yöntemde ultrasonik ses dalgalarından yararlanılarak akustik kavitasyon gerçekleştirilir [105,106]. Akustik kavitasyon kimyasal çözelti içerisinde kabarcık oluşumu, büyümesi ve kabarcıkların çöküşünü tanımlamaktadır [7,105–107]. Sistemde geçici yüksek sıcaklık ve basınç ile bölgesel sıcak noktalar oluşur böylece yüksek enerjili ve hızlı kinetik maddeler kimyasal reaksiyonları tetikler [105,106]. Sonokimyasal reaksiyonlar ile moleküler birleşme gerçekleşmeden bir sıvı içinde bulunan kimyasal yapıların ultrasonik etki ile topak topak çökmesi ardından büyümesi ve şekillenmesi sonucu nanoyapılar meydana gelmektedir [106]. Sonokimyasal yöntem reaksiyon koşullarının kontrol edilebilmesini sağlayan, reaksiyonların çok hızlı gerçekleştiği, kolay, yeşil ve tehlikesiz bir sentez yöntemidir [7,105,108]. Uniform şekle sahip, belirli bir boyut dağılımına sahip NP'lerin sentezlenmesine olanak sağlar [105].

2.2.2.3. Fiziksel Sentez Yöntemleri

Metal ve metal oksit NP'lerin sentezlenme yöntemlerinin sınıflandırılmasında diğer bir grup fiziksel sentez yöntemleridir. Fiziksel yaklaşımlarda genellikle bir buharlaştırma ve yoğunlaştırma işleminden geçerek NP'ler oluşturulmaktadır. Fiziksel sentez yöntemlerinin hızlı olması, küçük boyutta NP eldesinin mümkün olması ve tehlikeli kimyasallar içermemesi gibi avantajları olsa da, pahalı ekipman kullanımı, verimin düşük ve enerji tüketiminin yüksek olması, çözücü kirliliği ve homojen dağılım oluşturmaması yöntemin dezavantajlarıdır [109]. Fiziksel yaklaşımla NP üretiminde mekanik öğütme, buhar biriktirme gibi farklı stratejiler geliştirilmiştir.

Mekanik öğütme, NP üretiminin en temel ve basit yöntemlerindendir. Yöntemde değirmen içerisine toz malzeme ve ağır bilyalar eklenerek yüksek enerjide döndürme işlemi uygulanır [7]. Yukarıdan aşağıya yaklaşımla değirmen içerisindeki bilyaların enerjisi malzemeye aktarılır bu sayede malzemenin tane boyutu küçülür, işlem toz malzemelerin boyutu nano boyuta inene kadar devam eder [7,94]. Günümüzde çalkalayıcı, tamburlu, titreşimli, aşındırıcı gibi çeşitli yüksek enerjili değirmen türleri bulunmaktadır [7]. Değirmenin atmosferi, yoğunluğu, sıcaklığı gibi çeşitli parametreler NP'nin şekil ve boyut özelliklerini kontrol etme açısından önemli parametrelerdir [7,94].

Lazer ablasyon yönteminde tanecik boyutunu nano boyuta indirmek için lazer ışını kullanılmaktadır [7]. Yöntemde yaygın olarak Nd:YAG (neodimyum katkılı itriyum alüminyum granat), Ti: Safir (Titanyum katkılı safir) ve bakır buharlı lazerler kullanılmaktadır [7,110]. Genellikle levha halindeki saf metal bir lazer ışını ile uyarılır, metal buharlaşır ve düşük

akışlı bir plazma bulutu oluşur [94]. Lazer etki süresi, kullanılan dalga boyu, ablasyon süresi, lazer ve ortam özellikleri gibi çeşitli parametreler, proses verimini ve oluşan NP'nin karakteristiğini etkilemektedir [7]. Lazer ablasyon yöntemi geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında taneciklerin faz bileşimi, boyutu ve şeklinin kontrolüne olanak sağlaması nedeniyle avantajlıdır [7,110]. Ancak, lazere maruz kalma süresi arttıkça solüsyon içerisindeki NP oluşum miktarı artarak lazer geçişini engeller böylece üretim hızı düşer bu nedenle kısa süreli lazer ablasyonu ile NP sentezi yapılmalıdır [7,110].

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yukarıdan aşağıya yaklaşımla NP'ler bir yüzey üzerinde ince film halinde ya da tanecikler halinde yüzeyde biriktirilir [7,94]. Temel olarak buharlaştırılmış metalin bir altlık üzerinde yoğunlaştırılması işlemidir. Malzemenin katı bir kaynaktan buharlaştırılması, buharlaştırılmış malzemenin taşınması ve NP oluşturmak üzere çekirdeklenme ve büyüme işlemlerinden oluşan proses adımlarıyla NP sentezi gerçekleşmektedir. Püskürtme, vakum ark, elektron ışını buharlaştırma, darbeli lazer biriktirme gibi çeşitli yöntemleri bulunmaktadır [92]. İnce bir tabaka ürün üretmek için basit ancak yüksek maliyetli bir prosestir [7].

2.3. METALİK BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, canlı vücudunda implante edildiği doku veya organın görevini yerine getirebilmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal veya yapay bütün malzemelerin genel adıdır. Genellikle yapay biyomalzemeler metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olarak sınıflandırılmaktadır. Elastin, kitin ve kolajen gibi doğal biyomalzemelerde bulunmaktadır. Sahip oldukları özelliklere göre farklı tür biyomalzemeler biyomedikal alanda farklı yerlerde kullanılmaktadır. Biyomalzemelerin hasarlı organ veya dokuların işlevselliğini yerine getirebilmesi ve diğer dokulara zarar vermemesi için bir takım temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu temel özellikler aşağıda maddeler halinde verilmiştir [111]:

- Biyouyumlu olmalı, toksik davranış sergilememeli ve alerjik reaksiyonlara neden olmamalıdır.
- Bulunduğu doku ile mekanik uyumu olması gereklidir (mukavemet, elastisite modülü, yorulma dayanımı, aşınma direnci, tokluk, korozyon dayanımı).
- Bulunduğu noktada temas ettiği sıvılarla reaksiyona girmemelidir.
- Düşük yoğunlukta olmalı, implante edildiği canlıyı rahatsız etmemelidir.
- Endüstriyel açıdan kullanabilmesi için uygun maliyetli ve seri üretime uygun olmalıdır.

- Doku ile temas ettiği yüzeyi, vücut içerisindeki sıvıların dolaşımına engel olmayacak, hücrelere tutunma yüzeyi sağlayabilen yapıda olmalıdır.

Günümüzde endüstriyel ve bilimsel alanda bu amaçlara uyan yeni biyomalzemelerin geliştirilmesi için birçok çalışma yürütülmektedir. Metalik biyomalzemeler mekanik özelliklerinin üstünlüğü, işlenebilirliği, şekillendirilebilir olmaları, iyi aşınma dayanımı göstermeleri ve metalik bağlarla güçlü bağ oluşturmaları nedeniyle biyomalzeme alanında önemli bir yer edinmiştir. Sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı metalik biyomalzemeler ortopedik uygulamalarda plaka ve vida malzemesi, eklem protezi, duyu organında işitme cihazı, plastik cerrahisinde çene ve yüz parçası, kalp damar cerrahisinde kalp kapakçığı, stent, kateter, fiksatör yapay kalp parçaları olarak ve diş implantları gibi çok geniş bir alanda kullanım alanı bulmuştur [112]. Kemiğe uygun elastik modül, yüksek çekme dayanımı ve akma dayanımı özelliklerine sahip olmaları nedeniyle kemik implantasyonu uygulamalarında yaygın kullanılan metalik biyomalzemeler paslanmaz çelikler, titanyum alaşımları ve kobalt bazlı alaşımlarından oluşmaktadır [112,113]. Bu metaller dışında NiTi gibi şekil hafızalı alaşımlar, magnezyum ve tantalumun da kullanımları bulunmaktadır [114]. Biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan metallerin ve doğal kemiğin mekanik özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [115].

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemelere ve doğal kemiğe ait mekanik özellikler.

Malzeme	Mekanik Özellikler				
	Elastik Modül (GPa)	**Çekme Dayanımı (MPa)**	**Akma Dayanımı (MPa)**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Birim Şekil Değiştirme**
Doğal kemik	1-20	120-170	110-200	1.8-2.01	1.5%
Ti alaşımları	110-117	240-1800	170-1060	4.4-4.5	10-25%
Paslanmaz Çelik	189-205	490-1350	200-700	7.9-8.1	10-40%
Co-Cr Alaşımları	230	900-1800	500-1500	8.3-9.2	10-50%

Kobalt bazlı alaşımlar Co-Cr-Mo ve Co-Ni-Cr-Mo olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu alaşımlar üstün mekanik özellikler sergilemektedir, özellikle yorulma ve aşınma dayanımı açısından diğer metallerden üstündür [116]. Korozyon dayanımları yüzeylerinde krom oksit tabakası oluşması nedeniyle oldukça yüksektir [117]. Korozyon stabilitesi paslanmaz çeliklere oranla daha iyidir. Dental implantlar, kalça ve diz implantlarında kullanımları bulunmaktadır [114].

Paslanmaz çelikler korozyon dayanımı nedeniyle kullanılan, demir esaslı ağırlıkça %10,5'tan daha fazla krom içeren birbirinden farklı birçok çeliğin genel adıdır [116,117]. Paslanmaz çelikler yüksek birim şekil değiştirme özelliğinin yanı sıra kolay bulunabilirlik ve uygun maliyeti nedeniyle biyomedikal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir [116]. 17-4 çökelme sertleşmeli paslanmaz çelik, 316, 316L, 304 ve 302 alaşımları biyomedikal uygulamalarda tercih edilirler [116–118]. Bunlar içerisinde 316L paslanmaz çelik biyoimplant uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. İçeriğinde ağırlıkça %17-19 Ni ve 2,25-3% Mo bulundurması nedeniyle korozyon özelliği gelişmiştir [116]. Buna ek olarak "L" ile belirtilen düşük karbon içeriği (ağırlıkça %0,03'ten daha az) krom karbürlerin oluşma olasılığını düşürerek korozyon özelliğini daha da arttırmaktadır [119,120]. γ-yüzey merkezli kübik yapıya sahip östenitik paslanmaz grubundan olan 316L paslanmaz çeliğinin mikroyapısı yüksek tokluk sağlamasının yanı sıra ısıl işlem ile sertleştirilebilmesi, işlenebilirliği ve manyetik olmamaları nedeniyle tercih edilirler [116–118]. Cerrahi uygulamalarda tercih edilmesinin en önemli nedeni Co-Cr ve titanyum bazlı alaşımlara göre daha uygun maliyetli olmasıdır [116].

Titanyum ve alaşımları yüksek korozyon dayanımı, özgül mukavemeti ile ön plana çıkarlar. Yüzeyinde oluşan oksit tabakası sayesinde korozyon dayanımı açısından stabil hale gelir [116,117]. Elastik modül değeri paslanmaz çelik ile yarı yarıyadır, bu durum kemik ile uyumunu arttırarak, kemiğinde herhangi bir yüklenme esnasında görev almasını sağlayarak kemiğin zayıflamasını engeller [117,118]. Titanyumun biyomedikal uygulamalarda tercih edilmesinin nedeni biyolojik olarak neredeyse inert olması ve canlı vücudu tarafından iyi tolere edilebilmesidir [121]. Ayrıca, titanyumun yoğunluğu 4,5 g/cm^3 iken, Co-Cr alaşımı ve paslanmaz çeliğin sırasıyla 7,9 ve 8,3 g/cm^3'tür [118]. Titanyum alaşımları iki allotropik yapıdan etkilenmektedir bunlar hekzagonal sıkı paket kristal yapıdaki α fazı ve hacim merkezli kübik kristal yapıdaki β fazı [118,121]. Ticari olarak saf titanyum ve alaşımları da metalik biyoimplant uygulamalarında sıklıkla tercih edilirler. Ticari olarak saf titanyum medikal implantlar için gerekli mukavemet özellikleri açısından yetersiz kalmaktadır [121].

Özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli alaşım elementleri eklenir. Bu durum özelliklerini geliştirmesinin yanı sıra allotropik fazların da stabilize edilmesini sağlar [121]. Titanyum alaşımları α tipi, β tipi ve α+β tipi alaşımlar olarak üç ana grupta sınıflandırılmaktadır [121]. Birçok alaşım geliştirilse de biyomedikal uygulamalarda Ti6Al4V alaşımı en yaygın olarak kullanılan alaşımdır [118]. Ti6Al4V alaşımında alüminyum α fazını stabilize ederken vanadyum β fazını stabilize etmektedir, α+β tipi bir alaşımdır [116,118]. Korozyon direnci, mukavemet ve biyouyumluluğun yanı sıra iyi işlenebilirlik, ısıl işlem edilebilirlik ve kaynak edilebilirlik özelliklerini sergilerler [116]. Kemik sabitleme plakalarında, vidalarda, çivilerde ve toplam kalça implantlarının gövde kısmında kullanılmaktadırlar [116].

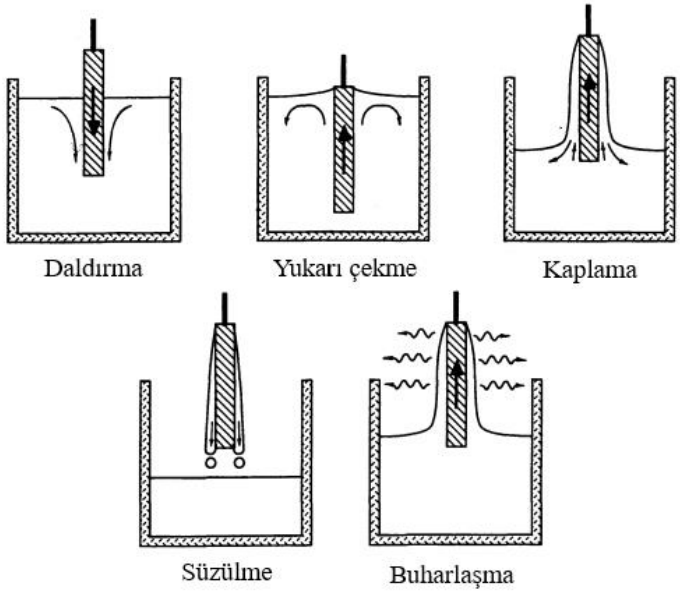
Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin birçok uygulamada tercih edilmelerine neden olan üstün özelliklerinin yanı sıra vücut sıvıları ile temas sonrası korozyona uğrama risklerinden dolayı biyouyumluluklarının az olması, metal iyonu vererek alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları, yüksek yoğunlukları ve dokulara göre sert olması gibi dezavantajları da kullanım alanlarını sınırlamaktadır [122]. Bu nedenlerden dolayı, vücutta kullanılan metalik biyomalzemelerin yüzeylerinin modifikasyonu önem kazanmıştır. Yüzeyde yapılan iyileştirilmelerle yüzeyde oluşabilecek oksitlenme reaksiyonları yavaşlatılır, vücut sıvısı içinde metalin çözünmesi en az seviyeye çekilebilir ve implant edildiği bölgedeki dokuya biyolojik olarak yeterince tutunması sağlanır. Bu tez çalışmasının da temel amacı, metalik biyomalzeme olarak kullanılan 316L östenitik paslanmaz çeliğin ve Ti6Al4V alaşımının yüzey özelliklerini metal ve metal oksit NP'lerle kaplayarak iyileştirmektir.

2.4. METALİK YÜZEYLERİN KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Son yıllarda metal ve alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla NP'lerden yararlanılmaktadır. Bu amaçla metalik yüzeyde birçok yöntem kullanılarak NP'ler ile metalin yüzeyine multifonksiyonel özellikler kazandırılması mümkündür [115]. NP'ler ile metal yüzeyini modifiye etmek malzeme yüzeyine yeni özellikler kazandırmak ya da mevcut yapıyı güçlendirmek amacıyla yapılmaktadır. Elektronik, havacılık, bilgisayar, medikal gibi ileri teknoloji gerektiren geniş ve oldukça önemli uygulama alanlarında yüzeyi NP'lerle modifiye edilmiş metalik malzemelerden yararlanılmaktadır. Literatürde genel olarak ele alınan metal ve metal oksit NP'lerin metalik yüzeye kaplanmasında kullanılan kaplama yöntemleri aşağıda verilmiştir.

2.4.1. Daldırma Yoluyla Kaplama

Daldırma yöntemi ile kaplama, bir altlık malzemesinin üzerinde ince bir katman biriktirmek için kullanılan basit ve eski bir kaplama yöntemidir. Bu yöntemle nispeten kontrol edilebilir kalınlıkta bir biriktirme uygulanabilir. Çözeltiden ince katman biriktirmenin ucuz ve etkili yollarından bir tanesidir [123]. Daldırma ile kaplama prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir [124].



Şekil 2.8: Daldırma ile kaplama prosesi.

Daldırma yöntemi beş aşamadan oluşur, ilki kaplanacak malzemenin kaplama solüsyonunu içeren kaba daldırılmasıdır. Kaplanacak malzemenin tam olarak solüsyon ile ıslatılması için sabit bir hızda daldırılır ve ardından yeterli süre solüsyon içerisinde tutulmalıdır. Daha sonra malzeme belirli bir hızda solüsyondan çıkarılır. İnce bir film tabakası yüzeyde kalır, fazla sıvı yüzeyden süzülerek giderilir. Son olarak çözelti içerisindeki çözücünün uzaklaştırılması amacıyla buharlaştırma gerçekleştirilir böylece altlık üzerinde biriktirilmiş ince film tabakası oluşturulur [123,125,126] .

Kaplama kalınlığı, temel olarak çekme hızı ve sıvının viskozitesiyle tanımlanır. Landau ve Levich [124] yüzey geriliminin (γ) etkisini de hesaba katarak kaplama kalınlığını (h) aşağıda verilen Eşitlik 2.1 ile ifade etmişlerdir.

$$h = 0{,}94.\frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma^{1/6}\rho g^{1/2}} \qquad (2.1)$$

Kaplama kalınlığını etkileyen parametreler incelenecek olursa altlığın solüsyon içerisinden çekilmesi esnasındaki hızı (v) ve viskozitesi (η) doğrudan kaplama kalınlığını etkilemektedir.

Malzeme ne kadar yavaş çekilirse ve sıvının viskozitesi ne kadar az olursa, kaplama o kadar ince olur. Denklemden yola çıkılarak sıvı-buhar yüzey gerilimi (γ), yer çekimi (g) ve yoğunluk (ρ) ters orantılı olarak etkilemektedir.

2.4.2. Sol-Jel Yöntemiyle Kaplama

Sol-jel kaplama tekniğinde daldırma yönteminden farklı olarak bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Burada "sol" kimyasal reaksiyonu başlatacak başlangıç malzemesi olan kolloidal çözeltisidir. Başlangıç malzemesi uygun bir çözücüde çözündürülerek kolloidal çözelti hazırlanır. Başlangıç malzemeleri tuz, metal oksit, hidroksit, organik bileşik, metal alkoksit ya da silan olabilir. İstenilen reaksiyon ve ürünlere göre gereken kimyasalların katılması ile homojen bir karışım elde edilir. Daha sonra hidroliz ya da kondenzasyon reaksiyonlarından biri meydana gelerek jelleşme gerçekleşir. Solüsyon içerisine yerleştirilen altlık malzemesi üzerine tutunarak kaplama gerçekleşir. Daha sonra çözücü uzaklaştırılır. Reaksiyonun gerçekleşmesinde etki olan parametrelerin değiştirilmesi ile nihai ürün özellikleri de kontrol edilebilmektedir [127–129].

2.4.3. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Kaplama

Fiziksel buhar biriktirme yönteminde (PVD) bir hedeften kaplama malzemesinin atom, molekül ya da iyonlar halinde buhar formuna getirmek amacıyla farklı fiziksel işlemler kullanılmaktadır [130]. Buharlaştırma, püskürtme, iyon biriktirme, lazer biriktirme, sıçratma gibi prosesler kullanılmaktadır. Sonuç olarak elde edilen buhar, altlık malzemesi yüzeyine taşınarak yüzey üzerinde biriktirilerek kaplama elde edilir [130,131]. İnce filmlerin biriktirilmesi amacıyla birçok endüstriyel sektörde yaygın kullanım alanı bulan bir kaplama yöntemidir. Çeşitli proseslerin kullanımı sayesinde metaller, alaşımlar, seramikler ve polimerler çok çeşitli altlık malzemelerin üzerine kaplanabilmektedir [131].

2.4.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Kaplama

PVD işleminde fiziksel işlemler kullanılırken kimyasal buhar biriktirme (CVD) işleminde kimyasal işlemlerden yararlanılmaktadır [130]. Altlık ısıtılmış haldeyken yüzeyi üzerinde ya da yakın çevresinde gaz fazındaki reaktiflerin kimyasal reaksiyonları meydana gelir [131]. Uçucu kimyasal öncüler bir hazneye enjekte edilerek altlık malzemesiyle reaksiyona girmesi sağlanır ya da uçucu olmayacak şekilde üzerinde biriktirilir [130]. Oluşan yan ürünler ve reaksiyona girmemiş bileşenler hazneden dışarı aktarılır. Yüksek homojenlikte filmler, karmaşık şekilli yapılar için uygun bir işlemdir [130,131].

2.4.5. Döndürme Yoluyla Kaplama

Döndürme yoluyla kaplama, altlık üzerinde merkezkaç kuvvetiyle kaplama solüsyonun yayıldığı bir işlemdir [132]. Bu yöntemde kolloidal NP solüsyonu altlık üzerine damlatılır ardından istenilen dönüş hızında döndürülür. Oluşan merkezkaç kuvvetinin etkisiyle solüsyonun fazlası altlık malzemesinden savrularak uzaklaşır, çözücü malzemenin tamamen buharlaşmasıyla da altlık üzerinde ince bir kaplama elde edilmiş olur [133]. Çözücünün buharlaşması yüksek döndürme hızı nedeniyle hava akışının etkisiyle büyük oranda hızlanmaktadır. Bu işlemle homojen bir filmin kaplanması ve kurutulması oldukça kısa sürede gerçekleştirebilmektedir [132,133].

2.4.6. Damlatma Yoluyla Kaplama

Damlatma yoluyla kaplama yönteminde kaplama solüsyonu bir damlalık içerisine alınarak belirli miktarda damlatılarak yüzeyin kaplanması ve oda sıcaklığında kurutulması işlemidir. Kaplama solüsyonun yüzeyde yayılıp buharlaşma aşamalarından sonra yüzeyde ince bir film tabakası oluşmaktadır [134,135]. Oldukça kolay, efektif, tekrarlanabilir, uygun maliyetli ve atık malzeme oluşmayan bir yöntemdir [134,136]. Kaplama kalınlığı solüsyonun konsantrasyonuna bağlıdır [136]. Genel olarak ince film kaplamaları uygulamak için kullanılan bir yöntemdir.

2.4.7. Püskürtme Yoluyla Kaplama

Püskürtme yönteminde solüsyon sprey formunda hava veya bir gaz ile birlikte solüsyonun altlık malzemeye doğru püskürtülmesiyle kaplama işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra çözücü malzemenin kaplama yüzeyinden uzaklaştırılması için oda sıcaklığında ya da farklı kurutma yöntemleriyle kurutularak kaplama işlemi tamamlanmaktadır. Kolay, kontrol edilebilir kalınlık elde edilen ve hızlı bir prosestir. Basit bir ekipman sistemiyle gerçekleştirilebilmektedir. Kaplamanın nozül ile homojen bir şekilde püskürtülebilmesi için solüsyonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin optimize edilmesi son derece önemlidir. Nihai kaplamanın kalitesi solüsyonun konsantrasyonu, nozül çapı, püskürtmenin mesafesi ve hızı gibi parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir [135,136].

2.5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Malzemelerin yüzey kalitesini iyileştirmek, kullanım ömrünü arttırmak ve çalışma ortamının olumsuz şartlarının etkisini en aza indirmek gibi çeşitli amaçlarla malzeme yüzeylerine mikro veya nano ölçekte metalik veya metalik olmayan çeşitli NP içerikli kaplamalar yapılmaktadır. Kaplama malzemesi olarak kullanılmak üzere sentezlenen NP'lerin ve kaplama işlemi

sonrasında elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu özelliklerin tespiti ve geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir. NP'lerin sağlık ve medikal alanlarında kullanımı için taneciklerin boyutu, dağılımı, şekli, özgül yüzey alanı, topaklanma durumu, çözünürlüğü gibi karakteristik özellikleri biyouyum özelliği açısından son derece önemlidir. Kaplama işlemi sonrasında elde edilen yüzeylerin kaplama morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kalınlığı gibi yüzeysel özelliklerinin yanı sıra mekanik dayanım, korozyon direnci, aşınma dayanımı ve biyouyumluluk özelliklerinin belirlenmesi kaplamanın kalitesi açısından oldukça önemlidir. Sentezlenen NP'lere ve kaplama sonrası yüzeylere uygulanan yüzey özelliklerinin belirlenmesi için literatürde kullanılan çeşitli karakterizasyon yöntemleri ve belirlenen özellikler sırasıyla Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.2: NP'lere uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve belirlenen özellikleri.

Karakterizasyon Yöntemi	Belirlenen Özellikler
Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)	Optik özellikler
Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FT-IR)	Kimyasal özellikler
X- Işını Difraksiyonu (XRD)	Kristal yapı
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Boyut dağılımı, şekil ve yüzey özellikleri
Enerji Dağılımlı X-Ray (EDX)	Elementel içerik
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	Boyut dağılımı ve morfoloji
Zeta Potansiyeli	Stabilite
Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi (DLS)	Boyut ve kümeleşme özellikleri
Antioksidan Kapasite Ölçümü	Antioksidan özellik
X- Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)	Kimyasal kompozisyon

Tablo 2.3: Kaplama yüzeyine uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve belirlenen özellikleri.

Karakterizasyon Yöntemi	Belirlenen Özellikler
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Yüzey morfolojisi
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	Yüksek hassasiyette yüzey morfolojisi
İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	Kaplamanın tutunma/salınım özelliği
Profilometre	Yüzey morfolojisi, kaplama kalınlığı
Metal Işık Mikroskobu (Optik Mikroskop)	Mikroyapı ve kaplama kalınlığı
Yüzey Pürüzlülük Ölçümü	Yüzey pürüzlülük değeri
Sertlik	Kaplama sertliği
Elektrokimyasal Korozyon	Korozyon dayanımı
Antibakteriyel Aktivite	Antibakteriyel özellik

2.5.1. Nanotaneciklerin Karakterizasyon Yöntemleri

Nano ölçekte tanecikler üstün özelliklerinden dolayı hemen hemen her alanda kullanım yeri bulmuştur. Avantajlı yönlerinin yanında dolaylı ya da doğrudan çevreyi, biyolojik yaşamı ve insan sağlığını etkileyen olumsuz yanları da bulunmaktadır. Kullanım amacı ve yeri ne olursa olsun NP'lerin kullanılmadan önce gerekli karakterizasyon çalışmalarının yapılması oldukça önemlidir. Bu karakterizasyon yöntemlerinden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) analizi sentezlenmiş NP'lerin stabilitesini ve sentezini karakterize etmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Çözelti içerisindeki bir

bileşen tarafından soğurulan ultraviyole ya da görünür radyasyon miktarının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Basit, hızlı ve farklı NP çeşitleri için duyarlı ve seçici olması nedeniyle önemlidir [137].

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) genel olarak organik ve inorganik yapıların karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir. Spektrum, çözeltiyi oluşturan maddenin atomlar arasındaki bağların titreşim hareketi sonucunda oluşan frekans değerlerine karşılık olarak absorpsiyon değerlerinden oluşmaktadır. Her madde kendine özgü bir spektrum oluşturmaktadır. Hızlı, uygun maliyetli ve ucuz bir yöntemdir [137–140]. Metal ve metal oksit NP'lerin yüzey kimyasını araştırmak ve sentez aşamasında biyomoleküllerin yer alıp almadığını bulmak için kullanılmaktadır [137].

X-Işını Difraksiyonu (XRD) incelenen malzemenin kristal yapısının yanı sıra kristalin faz tanımlanması, kristalit boyutu, şekli, atomlar veya düzlemler arası mesafeler hakkında bilgi veren analitik bir tekniktir. Kristalin malzeme üzerine yansıtılan bir X-ışını demeti atomlar tarafından saçılır bunun sonucunda kırınım desenleri oluşur. Saçılan X-ışınları birbirleri ile etkileşime girerler. Bazı ışınlar birbirlerini kuvvetlendirirken, bazıları birbirlerini yok ederler. Oluşan kırınım desenleri, kristalin ve dolayısıyla malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir [137,141].

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile cihaz içerisinde yüksek voltaj uygulayarak hızlandırılan yüksek enerjili elektron ışını incelenen malzeme üzerine gönderilerek malzeme yüzeyinde bulunan atomları ile etkileşime geçmesi sonucunda geri saçılan elektronların cihazın algılayıcılarında toplanarak malzeme yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü elde edilmektedir. NP solüsyonuna SEM ile gerçekleştirilen görüntü analizlerinde taneciklerin şekli, yüzey morfolojisi, boyutları ve dağılımı hakkında bilgi edinilir [137,141]. Cihaza bağlı olarak Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) incelenen malzemenin elementel bileşimi hakkında bilgi sahibi olabilmek için kullanılan bir kimyasal analiz yöntemidir [137].

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kırınım ve görüntüleme oluşumunu eş zamanlı kullanarak malzemelerin kristal ve morfolojik incelemelerine olanak veren çok özel bir karakterizasyon cihazıdır. Nano ölçekte çok küçük ve ince örneklerin kristalografik ve morfolojik incelemeleri, milyon kat büyütülerek elektron demetinin geçişini görüntüleyen bir ölçüm tekniğidir. Cihazdan yayılan elektron ışınları malzemeye yönlendirilir ve elektronlar

malzeme içerisinden geçerek malzeme görüntülenir. Sentezlenen NP'lerin boyut dağılımı, tanecik boyutu, morfolojisi gibi nicel ölçümlerin yapılmasına olanak sağlar [137,140].

Zeta potansiyeli ölçümleri, NP yüzeyindeki etkin elektrik yükünü ölçer ve kolloidal çözeltinin stabilitesini karakterize etmek için önemli bir parametredir. NP'ler, yüzeyine zıt yüklü iyonlardan meydana gelen bir tabakayı çeken yüzey yüküne sahiptir. Çekim sonucunda oluşan çift iyon tabakası, kolloidal çözelti boyunca yayılırken NP'lerle birlikte hareket etmektedir. İki tabaka arasındaki net elektrik yükü potansiyeli, NP'lerin zeta potansiyeli olarak ifade edilmektedir. +100 mV ile -100 mV arasında değişen değerlere sahiptir. Zeta potansiyeli ne kadar büyük ise stabilitenin o kadar yüksek olduğu söylenilmektedir. -25 mV'den az ya da +25 mV'den büyük olan NP'ler yüksek stabiliteye sahip olarak sınıflandırılmaktadır [137].

Dinamik Işık Saçılımı Spektrofotometrisi (DLS), NP'lerin içinde bulunduğu çözelti ortamında boyutlandırılması ve süspansiyon ortamında topaklaşmalarını yani aglomerasyonunu tespit eder. DLS, kolloidal çözeltiden geçirilen bir lazerden saçılan ışığın yoğunluğunun modülasyonunu zamanın bir parametresi olarak belirler ve ışık şiddetindeki değişimleri ölçer. Saçılan ışık şiddetinde meydana gelen değişimler, NP'nin boyutuna, hareketine, sıcaklığa, ortamdaki iyonların tipine ve konsantrasyonuna göre farklılık gösterir. Ölçüm gerçekleştirilen akışkan sıvı ortamında hareket halinde olan veya asılı şekilde kalan NP'lerin içerisinde olduğu çözücü ortamın moleküllerinin bir anlamda saldırısı ile rastgele hareket ederler. Bu durum "brown hareketi" olarak tanımlanır. DLS yöntemi ile ölçülen brown hareketinin hızı NP boyutu ile ilişkilendirilir. Çözelti içindeki taneciklerin difüzif hareketi sonucu büyük parçacıklar daha yavaş hareket ederken, küçük parçacıklar daha hızlı hareket ederler [142].

Bitkisel ürünler (meyve, sebze, çay vb.) yapısında bulunan askorbik asit, β-karotenoidler, glutatyon, flavonoidler ve fenolik asitler gibi çeşitli antioksidan bileşikler sayesinde farklı mekanizmalarda antioksidan özellikler gösterirler . Bu antioksidan özellikler, bitkisel ürünün çeşitli diyabet, obezite, katarakt, kardiovasküler hastalıklar ve bazı kanser türlerinin oluşma riskini azalttığı çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir [143–148]. Bu nedenle bitkisel bazlı NP'lerin antioksidan özelliklerinin belirlenmesi önemlidir. Antioksidan özelliklerin belirlenmesi için literatürde çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Antioksidan kapasite ölçümleri genel olarak hidrojen atomu transferi temelli ve elektron transferi temelli olarak sınıflandırılmaktadır [144]. Elektron temelli yöntemler, antioksidan maddenin oksidan maddeyi indirgemesi ile meydana gelen renk değişimi ile indirgeme kapasitesini tespit eden yöntemlerdir. Birçok elektron temelli yöntem bulunmaktadır [143,145].

X Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), birçok çalışma alanında kullanılan analiz yöntemidir. X-ışınları ve fotoelektrik etki ile ışınlamadan yararlanılarak elektronların enerji dağılımı incelenmektedir. Elektronlar, incelenen yapının kimyasal oksidasyon durumu, elektronik yapısı ve atomik bileşimi hakkında bilgi verir. Toz formdaki numunelere uygulanarak kimyasal durumları hakkında bilgi sahibi olunur. XPS analizi, ince katmanların nicel analizi için de yararlı bir yöntemdir. Yüzeyden 5 µm derinliğe kadar ölçüm sağlayabilmesi sayesinde artan derinlikle hem bileşimdeki hem de kimyasal yapıdaki değişimler gözlenebilmektedir [149,150].

2.5.2. Kaplama Yüzeylerinin Karakterizasyon Yöntemleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek enerjili elektronlar örnek numune ile çeşitli foton ve elektron sinyalleri oluşturularak etkileşime geçer. Algılayıcı dedektörler tarafından farklı açılarda saçılan elektronlar toplanır ve toplanan sinyaller bir yazılım programı ile görüntülenir. İkincil elektronlar, yüzey topografisi hakkında bilgi verirken ve geri saçılan elektronlar, atom numarasına ve kontrasta bağlı olarak EDX dedektör ile noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel analizler yaparak kimyasal kompozisyon hakkında bilgi vermektedir. SEM genellikle kaplanan yüzeylerin morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Yüzeyde biriktirilen NP'lerin dağılımı, boyutları, şekilleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. İletken olmayan kaplamalar çok ince bir iletken ile (genellikle Au) kaplanarak iletken hale getirilir. Hazırlanan numunenin yapısına göre farklı sürelerde vakumlama yapıldıktan sonra kaplama yüzeyinin karakterizasyonu yapılır [151].

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), ölçüm için elektrik iletken yüzeyler gerektirmeyen bir ucunda silikon veya silisyumdan yapılmış mikro işlemcili prob içeren görüntüleme cihazıdır. AFM yüzey morfolojisi hakkında üç boyutlu görüntü sağlayabilen yüksek hassasiyette yüzey inceleme yöntemidir. Atomik boyutlarda bulunan ucu sayesinde, yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Yüzey görüntülenmesine ek olarak, faz, manyetik özellikler ya da elektrik iletkenliği hakkında bilgi edinilebilir [152,153].

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), bir çözelti içerisinde birçok element için çok düşük konsantrasyonlarda dahi geniş doğrusal aralık sağlar, aynı çözelti örneğinde birden fazla elementin tespit olanağı sağlamaktadır. Kaplamanın çözelti içerisinde tutunup tutunmadığını, istenmeyen elementlerin salınıp salınmadığını tayin etmede kullanabilen bir yöntemdir [154,155]. Belirli bir süre bir çözelti içerisinde belirli bir süre bekletilen kaplanmış malzemeden çözeltiye geçiş olup olmadığı incelenmektedir [106,156].

Profilometre iki farklı türü olan bir yüzey karakterizasyon cihazıdır. Temaslı ve temassız olarak ikiye ayrılır. Malzeme yüzeyinin pürüzlülüğünü ölçmek için temaslı profilometreden yararlanılmaktadır. Elmas uç numune yüzeyine indirilir ve bir sabit kuvvet ile bir mesafe boyunca numune üzerinde yanal olarak hareket ettirilir. Numune yüzeyindeki küçük varyasyonlar, konumun fonksiyonu olacak şekilde ucun dikey yöndeki yer değiştirmesinin ölçülmesiyle saptanmaktadır. Ucun yükseklik konumu, daha sonra dijital bir sinyale dönüştürülen ve görüntülenen bir analog sinyal meydana getirir. Basit ve ucuz bir yöntem olması profilometrenin avantajıdır. Ancak yumuşak numunelerin karakterizasyonu esnasında temas yüzey profilinde bozulma meydana getirebilir. Temassız profilometre türünde prob ucu bir ışık demeti ya da lazer ile değiştirilmiştir. Numune yüzeyi ile fiziksel bir temas yoktur. Lazer numune yüzeyine odaklanır ve numune yüzeyinden geri yansımasını sağlamak amacıyla yanal olarak hareket ettirilir. Yansıyan ışık yüzey görüntülerini elde etmek amacıyla bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Yüksek çözünürlükte olması temassız profilometrenin avantajıdır. Ancak yanal çözünürlük zayıftır ve numunenin bir miktar yansıtma sağlaması gerektirmesi de bir sınırlama getirmektedir [157].

Metal ışık mikroskobu veya optik mikroskop olarak bilinen görüntüleme cihazı, mühendisler ve bilim insanlarının malzemelerin mikroyapısını incelemek amacıyla en yaygın kullanım alanına sahiptir. Mikroskopta elde edilen görüntü numunenin ışığın kırılma, yansıma, polarizasyon, interferans, transmisyon, absorpsiyon, floresans ve difraksiyon özelliklerinden oluşturulur. Farklı büyütmelere sahip merceklerin kullanılması ile yüzeylerin küçültülüp büyütülmesi sağlanır, incelenen yüzeyin çözünürlüğünü veya netliği yükseltilir. Kaplamaların kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleriyle arayüzey kalitesi, porozite, kaplama kalınlığı ve dağılımı gibi yapısal özellikler incelenebilir. Optik mikroskobun çeşitli yazılım programları ile desteklenmesi sonucu özelliklerle ilgili kantitatif verilerde elde edilebilir [158].

Yüzey pürüzlülük ölçümü, malzemenin yüzey yapısını, kalitesini gösteren ve özellikle iki parçanın birleşim ara yüzeyinde etkili olan hassas bir kalite kriteridir. Gerçek bir yüzeyin ideal biçiminden normal vektörü yönüne oluşan dikey sapmalar ile tespit edilir. Elde edilen sapmalar büyük aralıktaysa yüzey pürüzlü, küçük aralıklardaysa pürüzsüz olarak tanımlanmaktadır. Dalgalı oluşum ise yüzeysel formun geniş aralıklı bileşeninin bir ölçümüdür. Bir yüzeyin pürüzlülüğü hesaplanırken yüzeyin üstünde ve altında kalan alanları eşit aralıklarla şekilde kesen ve ortalama çizgi olarak ifade edilen referans çizgilerden yararlanılır. Kaplama sonrası

yüzeylerin özelliklerini belirlemede kullanılan yüzey pürüzlülük değerinin yüksek veya az olması ürünün kullanım yerine göre farklılıklar göstermektedir [159].

Sertlik ölçümü, malzemelerde izafi bir ölçüm tekniği olup, çizme, batma, sürtünme ve kesme gibi mekanik olarak malzeme üzerinde oluşturulan aşınma ve izlerin oluşturduğu bölgesel plastik deformasyona karşı gösterilen dirençtir. Sertlik malzemelerin ısıl işlem ve kaplama gibi ikincil işlemler sonrası belirleyici özelliklerindendir. Birçok alanda ürünlerin kalitesini belirlemek için sertlik değerinin ölçülmesi ve belgelenmesi zorunluluktur. Kaplama sonrası yüzey özelliklerinin tespitinde kullanılan sertlik ölçümleri genellikle mikro sertlik ölçümleri ile yapılır. Sertlik ölçümleri kaplanmış bölgeyi tayin etmek açısından yüzeye dik yönde kesit alınarak metalografik işlemlere tabi tutulması ile gerçekleştirilir [159].

Metaller genel olarak mineral durumdaki hallerine dönme eğilimindedirler. Bu nedenle metaller termodinamik olarak kararlı durumda değillerdir ve kararlı duruma dönmek için çeşitli reaksiyonlara girerler [160,161]. Korozyon, genel anlamda metalik malzemenin istenmeyen ve yapısına zarar veren bir reaksiyona uğraması olarak tanımlanmaktadır [162]. Bu reaksiyonlar, elektrokimyasal reaksiyon olarak adlandırılır ve genellikle malzemenin yüzeyinden başlar. Endüstriyel ölçekte korozyon maliyet açısından önemli bir kayıptır ve bu kaybı gidermek için çeşitli önlemler ve çalışmalar gerçekleştirilmektedir [162]. Metalik malzemelerdeki korozyonun incelenmesi ve belirlenmesi için çeşitli yöntemler vardır. Korozyon hızı kimyasal yöntemlerle, elektriksel yöntemlerle ya da elektrokimyasal yöntemlerle incelenebilir. Elektrokimyasal yöntemler sıvı ortamla temas halinde olan metallerin korozyonun incelenmesi için önemlidir. Elektrokimyasal yöntemlerde metalin korozyon anındaki potansiyeli, akımı buradan da dolaylı olarak korozyon hızı elde edilebilir. Korozyon potansiyeli korozyon hızı hakkında bir bilgi vermese de grafiklerde yapılan incelemelerden herhangi bir kayma gerçekleşmesi korozyon dayanımı açısından yorumlanabilmektedir. Elektrokimyasal korozyon yöntemlerinde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon özelliklerinin incelenmesi diğer yöntemlere göre daha kolay olması nedeniyle hem sanayide hem de laboratuvar ölçekli çalışmalarda yaygın kullanılan bir yöntem olmuştur [163].

Metalik biyomalzemelerin kullanımında en büyük zorluklarından birisi yüzeylerine tutunmuş mikroorganizmaların beraberinde getirdiği sorunlardır. Bilinmektedir ki bakterilerin metallerin yüzeyine tutunarak oluşturduğu biyofilmler dezenfeksiyonu zorlaştırmakta, canlının bağışıklık sistemine karşı ve antibiyotik tedavilere karşı direnç oluşturmakta, implantasyon sonrasında bölgede iltihaplanma ve daha sonra ölüme kadar varan önemli problemlere neden olmaktadır

[164]. Bu nedenle biyoimplant uygulamalarında kullanılan metalik malzemelere gerçekleştirilen kaplamalara çeşitli antibakteriyellik testleri uygulanmaktadır. Minimum bakterisidal konsantrasyon, sıvı mikrodilüsyon yöntemi ve disk difüzyon yöntemi kaplamalı yüzeyler için uygulanabilen yöntemlerdir. Disk difüzyon yönteminde, bakteri yayılmış besiyerlere kaplanmış numuneler ve kaplanmamış kontrol numuneleri yerleştirilerek 16-24 s inkübasyon sonrasında disklerin çevresinde oluşan bakteriyel üreme olmayan alan mm cinsinden ölçülmektedir [165]. Antibakteriyellik ölçümleri için çeşitli bakteri türlerine karşı aktivite ölçümleri yapılabilmektedir. Bilinmektedir ki implantasyon sonrasında metalik biyomalzemelerin yüzeylerine *S. auerus* ve *Staphylococcus epidermidis* gram-pozitif bakteri türleri, *Pseudomonas aeruginosa (P. Aeruginosa)* ve *E. coli* gram-negatif bakteri türleri birikerek biyofilm oluşturmakta ve iltihaplanma, doku kaybı gibi sorunlara yol açmaktadırlar. NP'ler yüksek özgül yüzey alanları ve küçük boyutları sayesinde biyofilm yapısını delerek bakterilerin hücre duvarından geçer ve yapılarında bozulma yaratarak aktifliklerini engellerler [165,166]. Bu nedenle antibakteriyel özellik yaratmak amacıyla son zamanlarda NP'lerle yüzey modifikasyonu oldukça yaygın bir çalışma alanı bulmuştur.

2.6. LİTERATÜR TARAMASI

Nanoteknoloji, birçok geleneksel ve ileri teknolojiyi, farklı bilimsel disiplinleri ve endüstrileri etkileyen çok yönlü bir yapıya sahiptir. Nanoteknoloji alanında yaşanan gelişmelerin ülkeler arasında yaşanan teknoloji yarışının da belirleyicisi olacağı yönünde ilerlemektedir. Bu yüzden bilimsel ve endüstriyel alanda farklı disiplinden birçok bilim insanı nanomalzemelerin sentez yöntemleri ve özelliklerinin geliştirilmesini, nano ölçekte yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu gibi çok farklı konular üzerinde çalışmaktadır. Bunlardan metal ve metal oksit NP'lerin sentezi ve çok yönlü olarak karakterizasyonu, metalik yüzeylere çeşitli tekniklerle metal ve metal oksit NP'lerin kaplanması ve karakterizasyon yöntemleri gibi tez konusuyla ilgili olan bazı çalışmalar konunun bilimsel ve endüstriyel anlamda önemini anlamak açısından aşağıda özetlenmiştir.

Santhosh ve diğ. [66], kırmızı soğan (*Allium cepa*) kabuğundan yararlanarak bitkisel kaynaklı Ag NP'lerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada kimyasal indirgeme yoluyla elde edilen NP'lerin antimikrobiyal özellikleri ve çeşitli ağır metal çözeltileri için biyosensör özellikleri incelenmiştir. NP'lerin karakterizasyonunda UV-Vis spektrofotometresinden ve XRD tekniklerinden yararlanılmıştır. Gram negatif (*Salmonella typhimurium*) ve pozitif (*S.*

aureus) mikrop türlerine karşı disk difüzyon yöntemiyle antimikrobiyal aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sentezlenen Ag NP'leri UV-Vis ile yapılan incelemelerde yaklaşık 460 nm dalga boyu civarında karakteristik bir absorpsiyon piki göstererek başarılı şekilde Ag^{+}'den Ag^{0}'a indirgendiği belirtilmiştir. Yeşil sentez yoluyla üretilmiş NP'lerin iki türe karşı olarak iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Biyosensör çalışmalarında $Pb(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $CdSO_4$ ve $NiSO_4$ ağır metallerine karşı renk değişimi yoluyla gözlem yapılmıştır. $HgCl_2$ ağır metali için belirgin bir renk değişimi gözlemlenmiştir. Sıvı fazda zehirli bir metal olan cıvayı tespit etmek için ucuz, basit ve geliştirilebilir bir biyosensör olduğu belirtilmiştir.

Das ve diğ. [3], *Avicennia officinalis* (AO) ve *Xylocarpus granatum* (XG) bitki yapraklarından yararlanarak Ag NP'lerin biyosentezini gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmalarının yanı sıra anti-oksidan, anti-diyabetik ve anti-inflamatuar çalışmaları yaparak biyoaktivite çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal indirgeme yoluyla bitki özütü ile $AgNO_3$'ten Ag^{+} iyonunun Ag^{0}'a indirgenmesi sağlanmıştır. UV-Vis spektrofotometre analizinde AO-Ag NP'ler 420 nm' de karakteristik pik oluştururken XG-Ag NP'ler ise 470 nm'de pik oluşturmuştur. Aradaki farkın tanecik boyutu ve şekil farklılıklarından oluşabileceğini belirtmişlerdir. DLS analizinde XG-Ag NP'lerin ortalama tanecik boyutunun 97,77 nm, AO-Ag NP'lerin 181,4 nm boyutunda olduğu tespit edilmiştir. XRD analizlerinde metalik gümüş yapısının yüzey merkezli kübik (YMK) olduğu tespit edilmiştir. Her iki bitki özütünün de Ag NP'lerin sentezinde ve farmasötik uygulamalarda yararlanılabileceği ve sentez için de verimli şekilde kullanabileceği belirtilmiştir.

Aygün ve diğ. [11], kırmızı Reişi mantarı (*Ganoderma lucidum*) özütünden yararlanarak Ag NP'lerin sentezi üzerine çalışmışlardır. Sentezi gerçekleştirilen Ag NP'lerin karakterizasyon çalışmaları yanı sıra anti-oksidan, DNA parçalama ve anti-mikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmada sentezlenen Ag NP'lerin şekli küresel ve ortalama boyut dağılımının 9-21 nm arasında değiştiği belirtilmiştir. %81,32 kapasiteye kadar varan yüksek oranda antioksidan aktivite sergileyen numuneler olduğu belirtilmiştir. Reişi mantarı özütü ile sentezi gerçekleştirilen Ag NP'lerin DNA parçalama aktivitelerinin varlığı da tespit edilmiştir. Bu durum mikroorganizmaların büyümesini engelleyebileceğini göstermektedir. Antimikrobiyal aktivite ölçümünde *Bacillus cereus* (*B. cereus*), *Enterococcus hirae (E. hirae), S. aureus* gram-pozitif ve *Legionella pneumophila* subsp. *pneumophila, E. coli, P. aeruginosa* gram-negatif türlere karşı aktiviteleri incelenmiştir. MIC (en düşük inhibasyon konsantresi) aktiviteleri tüm

türlerde sırasıyla 128, 16, 64, 16, 64 ve 128 µg/L olarak bulunmuştur. Reişi mantarı özütünün başarılı şekilde gümüşün indirgenmesi amacıyla kullanılabileceğini ve bu yolla sentezlenmiş Ag NP'lerin gelişmiş biyolojik aktivite sergilediğini belirtmişlerdir.

Al-Sheddi ve diğ. [2], *Nepeta deflersiana* (ND) bitki özütünden yararlanarak Ag NP'lerin sentezi ve antikanser potansiyeli üzerine çalışmışlardır. Sentezlenen ND-Ag NP'ler YMK kristalin yapıda olup, tanecik boyutları 33 nm ve küresel şekilli olduğu bildirilmiştir. Antikanser potansiyeli insan rahim ağzı kanser hücrelerine karşı olarak incelenmiştir. Yapılan çalışma ile bitki özütü ile sentezlenen Ag NP'lerin kanser tedavisi için yeni bir terapötik ajan geliştirilmesinde önemli rol oynayabileceği belirtilmiştir.

Gulbagca ve diğ. [167], *Rosa canina* (kuşburnu) bitki özütü yardımıyla Ag NP'leri yeşil yöntemle sentezlemişlerdir ve anti-oksidan, anti-bakteriyal, anti-fungal ve DNA parçalama aktivitelerini incelemişlerdir. Sentezlenen NP'ler küresel ve izotropik yapıda olup, boyutları 13-21 nm arasında olduğu belirtilmiştir. Antioksidan aktivitenin artan konsantrasyonla birlikte yükselme eğiliminde olduğu, DNA parçalama aktivitesinde 200 mg/L konsantrasyonda 90 dak boyunca performans sergilediği ve test edilen *B. cereus, E. hirae, S. aureus, E. coli, Legionella pneumophila, Candida albicans (C. albicans)* ve *P. aeruginosa* türlerine karşı da antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çevre dostu üretimle, nano ölçekli inorganik malzemelerin sentezinin başarılı şekilde yapılabileceği ve nano ilaç sentezi, ilaç dağıtımı gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Darraoudi ve diğ. [168], yeşil indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak jelatin (tip B) ile ultrasonik ses destekli sonokimyasal yöntem kullanarak Ag NP'lerin sentezi üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, farklı $AgNO_3$ molarite değerlerinde, sonikasyon işlemi sürelerinde, jelatin katkı miktarlarında ve sonikasyon işlemi genlik değerlerinde incelemeler yapılmıştır. Tüm parametreler UV-Vis spektrometre analizi ile incelenmiştir. Sonikasyon işleminde proses süresine göre yapılan incelemelerde 0, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dak incelenmiştir. Ag NP'lerin 428-444 nm aralığında küresel şekillerinin karakteristik spektrumunu sergilediği ancak 5 dak daha uzun işlemlerde bu durumun gözlemlendiği belirtilmiştir. Çalışmada Ag^+ konsantrasyonunun Ag NP'lerin hazırlanması üzerindeki etkisini incelemek için, %1'lik sabit jelatin konsantrasyonu ile 0,05, 0,1, 0,15, 0,3 ve 0,5 M $AgNO_3$ içeren numuneler hazırlanmış ve 15 dak boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan incelemelerde artan konsantrasyon değerlerinde daha küçük boyutlu ve daha yüksek verimli Ag

NP sentezi gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Çözelti içerisinde jelatin konsantrasyonun etkisini incelemek amacıyla %0, %0,25, %0,5, %1, %2 ve %3 jelatin katkılı çözeltiler üzerinde 15 dak sonikasyon işlemi uygulanarak Ag NP'lerin oluşumu gözlenmiştir. Artan jelatin konsantrasyonunda belirgin şekilde daha yüksek verimli Ag NP'lerin elde edildiği belirtilmiştir. Farklı genlik değerlerinde yapılan incelemelerde 5, 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 olarak değişen genlik değerlerinde 15 dak işlem süresinde sonikasyon uygulanmıştır. Daha yüksek genlik değerlerinde daha küçük Ag NP'lerin oluşumu gerçekleştiği belirtilmiştir. Ancak 80 ve 100 genlik değerlerinde SPR tepe noktası daha geniş ve yoğunluğun 60 genlik değerinden daha düşük olduğu bu durumun uzun süreli işlemde jelatin bozulmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Genlik değerlerinde optimizasyonun önemli olduğu ve Ag NP'lerin boyut ve miktarının kontrol edilebileceği belirtilmiştir. Sonikasyon işleminin istenilen boyutta ve konsantrasyonda Ag NP'lerin sentezi için önemli bir potansiyel sunduğu ve süre, genlik ve konsantrasyon değerlerinin Ag NP'lerin boyut ve veriminde ana etkili faktörler olduğu belirtilmiştir.

Karakuş ve diğ. [108], konjak gamı özütünün yanı sıra polietilen glikol (PEG) sentetik polimerini indirgeyici ve stabilize edici amacıyla Ag NP'lerin sentezinde kullanmışlardır. Ultrasonik ses dalgaları kullanılarak gerçekleştirilen sonokimyasal yöntemle NP'ler sentezlenmiştir. Sonikasyon işlemi 10 dak boyunca %45 genlik frekansında 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Çalışmada hazırlanan konjak gamı özütünün düzenli lifsi ve sıkıca dizilmiş dallı bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Ag NP'lerin ise küresel şekilli, aglomere olmadığı ve ortalama boyutunun 20-40 nm aralığında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca H_2O_2 için gözle görülebilir kolorimetrik biyosensör geliştirilmesi amaçlanan çalışmada, KG/PEG-Ag NP'lerin sonokimyasal yöntemle sentezlenmesi ve kullanımı hızlı, yeşil ve ekonomik yolla bir biyosensör kullanımı potansiyeli sunduğu belirtilmiştir.

Tan ve diğ. [89], maça (*Camellia sinensis*) çayı özütü kullanılarak sonokimyasal yöntemle polifenol ile zenginleştirilmiş yeşil dendrimer kaplı maça özü/Ag NP'ler sentezlenmiş ve bu NP'lerin akıllı telefon yardımıyla biyosensör olarak kullanımı incelenmiştir. Sonikasyon işlemi 5 dak. boyunca %30 genlik frekansında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Sentezlenen NP'lerin 10-30 nm aralığında ve dendrimerik formda olduğu belirtilmiştir. NP yapısının *S. aureus, P. aeruginosa, E. coli, C. albicans* ve *Aspergillus brasilliensis* türlerine karşı antipatojenik özellikleri tespit edilmiştir. Kırmızı-yeşil-mavi (RGB) analizi yoluyla H_2O_2, izopropil alkol, etanol, etil asetat, amonyak, askorbik asit, dopamin hidroklorür, progesteron ve glikoz için

biyosensör olarak kullanımı incelenmiştir. Kağıt üzerine damlatma yoluyla kaplanan NP'ler 1 dak boyunca ortamda bekletilmiş, renk değişimleri çıplak gözle ve akıllı telefon yardımıyla incelenmiştir. H_2O_2 tespiti için efektif bir yapı olduğu belirtilmiştir.

Karadirek ve Okkay [169] yaptıkları çalışmada mısır koçanı özütü kullanarak ultrasonik ses dalgaları destekli yeşil sentez yoluyla Ag NP'ler sentezlemişlerdir. Çalışmada sentez için optimum koşullar, Ag NP'lerin antibakteriyel aktivitesi ve atık sulardan levofloksasin (LVX) giderimi için adsorbans özellikleri incelenmiştir. Ag NP'lerin sentezinde mısır koçanı özütü stabilize edici ajan olarak kullanılmıştır, sonikasyon işlemi için optimum koşulları bulmak amacıyla 10 mM $AgNO_3$ solüsyonu içerisine 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, ve 1:3 değişen hacim oranlarında eklenmiştir. Ultrasonik uyarma güçleri 23, 30, 36, 41 ve 46 değerlerinde ve reaksiyon süreleri ise 15, 20, 25, 30, 35 dak olarak denenmiştir. Optimizasyon için farklı parametrelerde sentezlenen Ag NP'lerin solüsyonlarının UV-Vis karakterizasyonu sonuçlarından yararlanılmıştır. 1:1 hacim oranında, 35 dak sürede ve 46 W gücünde Ag NP'lerin sentezi için maksimum verim elde edilmiştir. Sentezlenen Ag NP'lerin 10-25 nm boyut aralığında, küresel şekilli ve YMK kristal yapısında olduğu belirtilmiştir. Optimum koşullarda hazırlanmış Ag NP'lerin mantar posalarından elde edilen aktif karbon (AC) üzerine sonikasyon işlemi ile başarılı şekilde yerleştirilmiş daha sonra adsorpsiyon ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Sonokimyasal yöntemin AC, Ag NP'lerin ve Ag NP yerleştirilmiş aktif karbon (AgNPAC) sentezi için ekonomik, çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem olduğu belirtilmiştir. AgNPAC'in hem adsorpsiyon hem de antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

Barbhuiya ve diğ. [170], yaptıkları çalışmada Pomelo (*Citrus maxima*) meyvesi kabuklarından yararlanarak ultrasonik ses dalgası ve ısı destekli sentez yöntemleriyle özüt hazırlanması ve Ag NP'lerin sentezi üzerine çalışmışlardır. İlk olarak özüt hazırlanmasında 20 g dilimlenmiş meyve kabukları ve 100 mL ultra saf su çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler %50 genlik ve 20 kHz frekansında 20 dak boyunca sonikasyon ve 500 rpm hız, 99±1 °C sıcaklıkta 10 dak boyunca manyetik karıştırıcıda ısı destekli olarak işlem görmüştür. Her iki işlemden sonra çözeltiler 28±2 °C'ye soğutulmuş, ardından santrifüjleme ve filtreleme işlemlerinden sonra özüt hazırlama işlemi tamamlanmıştır. Ag NP'lerin biyolojik yolla sentezlenmesinde ise 1 mM'lık $AgNO_3$ ve özüt çözeltisi oda sıcaklığında (27-30 °C), yüksek sıcaklıkta (75-80 °C) ve sonikasyon destekli (genlik: %50) çöktürme işlemlerine tabii tutulmuştur. Sentezlenen NP'ler UV-Vis, DLS, SEM, XRD, FT-IR ve antimikrobiyal aktivite analizleri ile karakterize

edilmiştir. Sonikasyon destekli sentez ile üretilen NP'ler kübik şekilli iken, diğer NP'lerin küresel şekilli olduğu belirtilmiştir. Tüm NP'lerin YMK yapıda olduğu ancak kristallenebilirlik değerlerinin değişiklik gösterdiği belirtilmiştir. *B. cereus* ve *E. coli* türlerine karşı incelenen antimikrobiyal etkinlik incelemelerinde pomelo meyve özütü ile hazırlanmış Ag NP'lerin aktiviteye sahip olduğu ve artan oranda etkinliğinde arttığı belirtilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda sonikasyon işleminin sentezde kullanılmasının daha hızlı olmasının yanı sıra şekil, boyut ve kristallik özelliklerinde de avantaj sağladığı bildirilmiştir.

Alhalili [6], yaptığı çalışmada mavi okaliptüs (*Eucalyptus Globoulus*) yaprak özütünü stabilize edici olarak kullanarak kimyasal çöktürme yoluyla CuO NP'ler sentezlemiştir. Çalışmada sentezlenen CuO NP'lerin sudaki metil oranj boyasının adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmada ilk olarak yaprak tozlarından 6 g 100 mL destile su içerisinde 60 °C sıcaklıkta 30 dak boyunca karıştırılarak bitkisel özüt elde edilmiştir. 1 mM'lık konsantrasyondaki $CuSO_4$ çözeltisine 1:9 oranda olacak şekilde özüt ilave edilmiştir. Karışım 2 s boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra CuO NP'lerin karakteristik kahverengi renk oluşumu gözlemlenmiştir. Sentezlenen CuO NP'lerin küresel şekilli ve ortalama boyutlarının 88 nm olduğu belirtilmiştir. Oda sıcaklığında metil oranj adsorpsiyon kapasitesinin 96 mg/g olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda mavi okaliptüs özütünün CuO NP'lerin sentezi için stabilize edici ajan olarak kullanabileceği ve bitkisel kaynaklarla sentezlenen CuO NP'lerin adsorpsiyon çalışmaları ve diğer fonksiyonel özellikler için potansiyel sunduğu belirtilmiştir.

Velsankar ve diğ. [171], yaptıkları çalışmada *Capsium frutescens* yaprak özütü kullanarak CuO NP'lerin sentezi gerçekleştirmiş ve çeşitli fiziksel, kimyasal, morfolojik ve biyolojik özellikleri incelemişlerdir. Sentezlenen CuO NP'lerin dikdörtgen ve küresel şekillerde ve 25-35 nm boyut aralığında olduğu belirtilmiştir. TEM görüntülerinde dikdörtgensel rod şekle sahip olduğu, 20-40 nm çapında ve 100-150 nm boylarında olduğu belirtilmiştir. *Klebsiella pneumoniae, Bacillus anthracis* ve *Listeria monocytogenes* bakteri türlerine karşı sırasıyla %92, %95 ve %94 antibakteriyel ve biyofilm aktivitesi gösterdiği belirtilmiştir. DPPH anti-oksidan ölçümlerinde yüksek oranda (%97) anti-oksidan özellik gösterdiği bildirilmiştir. Anti-inflamatuar ve anti-diyabetik aktivite ölçümlerinde ise sırasıyla %90 ve %85 aktivite sergileyerek oldukça etkili değerler sergilediği belirtilmiştir. Sonuç olarak, bitkisel kaynaklarla sentezlenen CuO NP'lerin sentetik yollarla üretilenlere nazaran toksik olmaması nedeniyle biyomedikal ve tarım uygulamaları gibi alanlarda alternatif olabileceği belirtilmiştir.

Badri ve diğ. [73], kaynana dili (*prickly pear*) meyvesinden özüt üreterek CuO NP'lerin sentezinde indirgeyici ve stabilize edici olarak kullanmışlardır. Yapılan çalışmada sentezlenen CuO NP'ler çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiş ve katalitik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen CuO NP'ler monoklinik kristalin yapıda olup, boyut aralıkları 20-40 nm arasında değişmektedir. Çalışmada, CuO NP'lerin katalitik aktivitesi, $NaBH_4$'ün varlığında 4-nitrofenolün (4-NP), 4-aminofenolara (4-AP) indirgenmesiyle araştırılmıştır. Daha sonra katalizörün farklı çevrimlerdeki kararlılığının test edilmesinin yanı sıra deney çeşitli sıcaklıklarda tekrarlanarak reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Çalışma sonucunda sentezlenen CuO NP'lerin katalizör olarak kullanılabileceği ve tekrar kullanabilirliğinin ~%93 olması ile yeşil, kolay sentezlenebilir, yüksek kapasiteli olması sayesinde endüstriyel uygulamalar için potansiyeli olduğunu bildirmişlerdir.

Pillai ve diğ., [74] yaptıkları çalışmada *Pimenta dioica* bitkisinin yaprağından elde edilen özütten indirgeyici ve stabilize edici olarak yararlanarak yüksek saflıkta CuO NP'ler sentezlemişlerdir. Sentezlenen NP'lerin morfolojik, fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri incelenmiştir. Biyolojik indirgeme yoluyla sentezlenmiş CuO NP'ler mükemmel antibakteriyel, antikanser, antioksidan ve antidiyabetik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen in-vitro sitotoksisite ve antikanser çalışmaları, CuO NP'lerin insan kolorektal kanser hücrelerini öldürdüğünü ve normal fibroblast hücreler için daha az toksik olduğunu doğrulamaktadır. Sonuç olarak, CuO NP'lerin geliştirilmiş biyolojik performansı, çeşitli hastalıkların teşhisi ve tedavisi için kullanılabileceğini söylemişlerdir.

Wu ve diğ.[172], *Turnera subulata* çiçeğinin yaprağından hazırladıkları özütü kullanarak CuO NP'leri sentezlemiş ve morfolojik, fizikokimyasal, antibakteriyel, fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada sentezlenen CuO NP'ler küresel şekilli ve ortalama boyutları 58,5 nm olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen CuO NP'ler pamuklu kumaşlarda kaplama malzemesi olarak kullanılmış ve gram-negatif ve gram-pozitif bakteriyel patojenlere karşı etkinliği test edilmiştir. Hazırlanan CuO NP'ler belirgin şekilde antibakteriyel özellik sergilemiştir. Ayrıca fotokatalitik incelemelerde test edilen boyalara karşı fotokatalitik aktivitede gözlemlendiği belirtilmiştir. Çalışma sonucunda sentezlenen CuO NP'lerin tıbbi, spor giyim ve günlük giyim uygulamaları için tekstil üretiminde pamuklu kumaşların antibakteriyel özelliğini geliştirmek için potansiyel bir strateji sunduğu ve su ıslahı için bir boya bozunma maddesi olarak kullanımının uygun, basit ve çevre dostu bir çözüm olabileceği bildirilmiştir.

Zheng ve diğ. [173], yaptıkları çalışmada nişastayı indirgeyici ajan olarak kullanılarak yeşil yolla CuO NP'lerin sentezi ve sentezlenen CuO NP'lerin kanser hücreleri üzerine etkisini çalışmışlardır. Yapılan çalışmada CuO NP'ler 80 °C sıcaklıkta 50 kHz genlik ve 450 W güç kullanılarak ultrasonik şartlar altında sentezlenmiştir. Sentezlenen CuO NP'ler çeşitli yöntemlerle fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri karakterize edilmiştir. CuO NP'ler eş-küresel şekilli, uniform dağılımlı ve boyutları 30-35 nm aralığındadır. Çalışma sonucunda insan böbrek hücrelerinde gözlemlenen kanser hücrelerinin kontrolünde sentezlenen CuO NP'lerin etkin rol oynayabileceği ve bu alanda umut vaat ettiği belirtilmiştir.

Wongpisutpaisan ve diğ. [174], yaptıkları çalışmada CuO NP'leri sonokimyasal yöntemle bakır nitrat, sodyum hidroksit ve polivinil alkol (PVA) öncüleri ile sentezlemişlerdir. Sentez aşamasında 0,1 M 50 mL $CuN_2O_6.3H_2O$ çözeltisine, 0,5 M 50 mL NaOH çözeltisi damla damla 30 dak süre boyunca damlatılmıştır. Ardından 10-40 dak değişken sürelerde sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra çökelmiş tozlara 400-700 °C sıcaklık aralığında 2 s kalsinasyon uygulanmıştır. Yapılan incelemelerde her iki parametrenin de CuO NP'lerin morfolojik özelliklerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda artan sonikasyon süresi ve kalsinasyon sıcaklığında CuO NP'lerin kristalliğinin arttığı ve daha iyi dağılım gösterdiği bildirilmiştir.

Karabatak ve diğ. [175], Kappa Carrageenan/Polietilen glikol-CuO NP'leri (κCA/PEG-CuO NP'ler) sonokimyasal yöntemle sentezlemiş ve sentezlenen CuO NP'lerin çeşitli uygulamalar için kullanımını incelemişlerdir. Çalışmada CuO NP'ler %30 genlikte 30 dak süre ile sonikasyon işlemi ile hazırlandığı belirtilmiştir. Sentezlenen CuO NP'ler karakterize edildiğinde küresel şekilli ve ortalama tane boyutunun 6 nm olduğu belirtilmiştir. Daha sonra sentezlenen NP'lere ilaç yüklemesi yapılarak, biyosensör ve antikanser ajan olarak kullanımı incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda akıllı telefon yardımıyla gerçekleştirilen incelenmelerde dijital kolorimetrik sonuçlar, dopamin biyosensörünün seçicilik, hassasiyet ve hızlı algılama gibi ortaya çıkan yüksek performans özelliklerine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada gerçekleştirilen in-vitro sitotoksisite sonuçlarına göre, sentezlenen CuO NP'ler kanser hücrelerine karşı seçici sitotoksisite gösterdiği ve bu deneysel bulgular sonucunda κCA/PEG-CuO NP'lerin ilaç taşıyıcıları ve sensörler olarak çok işlevli kullanımını doğrulayarak, biyomedikal uygulamalarda önemli bir potansiyeli olduğunu bildirmişlerdir.

İlgar ve diğ.[176], maca turpu (*Lepidium meyenii Walp.*) kökünü stabilize edici ve indirgeyici ajan olarak kullanarak sonikasyon işlemi ile sentezlemişler ve biyosensör olarak kullanımını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada sonikasyon işlemi 30 dak süre ile %40 genlik parametreleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen NP'ler küresel şekilli olup, ortalama boyutları 10-20 nm aralığında ve gözenekli matris üzerinde homojen dağılım gösterdiği belirtilmiştir. Bu NP'ler daha sonra sensör olarak geliştirilmek üzere incelenmiştir. Sensör incelemelerinde RGB analizi yoluyla dijital ortamda telefon aracılığıyla görsel olarak değişimler incelenmiştir. Yapılan incelemelerde sentezlenen CuO NP'ler dopamine karşı yüksek seçicilikte sensör özelliği sergilediği belirtilmiştir. Ayrıca antimikrobiyal özelliklerde sergileyen CuO NP'lerin multifonksiyel özellikte olduğunu ve çeşitli uygulamalar için potansiyel sunduğunu bildirmişlerdir.

Karakuş ve diğ. [177], *Camellia sinensis* (maça) yaprak tozlarından elde ettikleri özütü indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak kullanarak sonokimyasal yöntemle CuO NP'leri sentezlemişlerdir. Çalışmadaki sonikasyon işlemi 30 dak süre ile %30 frekans değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen CuO NP'ler küresel şekilli olduğu ve boyutları 10-50 nm aralığında değiştiği belirtilmiştir. Maça özütünden sentezlenen CuO NP'ler amonyak tespiti için biyosensör olarak önemli potansiyel sunduğu ve nanomolar seviyedeki konsantrasyon değerlerinde tespit sağlayarak gıda güvenliği için kullanılabileceği belirtilmiştir.

Zhang ve diğ., [88], protein ve Ag NP'lerle organik ve inorganik hibrid yapılı güçlü yeni bir antibakteriyel özellikli yüzey elde etmek üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, ilk olarak proteinleri izole etmiş daha sonra cam yüzeyine damlatma yoluyla kaplanmıştır. Proteinler ile kaplanmış cam yüzeyini daha sonra Ag NP'ler ile modifiye edebilmek amacıyla, 20 mM $AgNO_3$ çözeltisine numuneler daldırılmış ve 365 nm dalga boyundaki UV ışık altında 4 s süre ile beklettikleri belirtilmiştir. Daha sonra yüzeylere çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda yüzeylerde Ag NP'leri stabilize edebilmek için proteinlerin kullanımının başarılı olabileceği ve bu sayede yüzeylerin hidrofilik özelliğinin de arttırılabileceği belirtilmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen kaplamanın *E. coli* ve *S. aureus* türü bakterilerin inhibasyonunda başarılı olduğu ve ayrıca biyouyumluluk özelliklerinin de bulunduğu bu sayede cerrahi ekipmanlarda ve medikal implantlarda tercih edilebileceği belirtilmiştir.

Soloviev ve Gedanken [106] yaptıkları çalışmada Ag NP'leri 304 paslanmaz çelik altlık üzerine sonokimyasal yöntemle biriktirmişlerdir. Çalışmada etilen glikol ve gümüş nitrat çözeltilerinden yararlanılarak indirgenme reaksiyonu yoluyla farklı konsantrasyonlarda Ag NP'ler elde edilmiştir. Daha sonra 5 x 5 mm boyutlardaki 304 paslanmaz çelik altlıklara farklı konsantrasyon, sonikasyon süresi ve sonikatörün prob ucu mesafesi değişkenlerinin kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda sonokimyasal yöntemle metalik yüzeylerin efektif şekilde kaplanamadığı belirtilmiştir. Yüksek konsantrasyon, yüksek sonikasyon süresi ve daha yakın prob mesafeleri kaplanabilirlik açısından daha yararlı olduğu bildirilmiştir.

Alias ve diğ. [178], $Ag/AgTa_2O_5$ nanokompozit filmini 20 x 10 x 2 mm 316L paslanmaz çelik altlık üzerine PVD yoluyla kaplamış ve kaplanmış yüzeyin fizikokimyasal, antimikrobiyal ve biyouyumluluk özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada 316L yüzeyi temizleme işlemlerine tabi tutulduktan sonra ilk olarak 200 nm kalınlıkta Ag tabakası ve 3,5-7,5 μm kalınlığında $AgTa_2O_5$ tabakası ile kaplanmıştır. Daha sonra kaplanmış numunelere 250, 400, 550, 700 ve 850 °C sıcaklıklarda tavlama ısıl işlemi uygulayarak özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda altlık malzemesinin PVD kaplama işlemi esnasındaki sıcaklığının kaplamanın özelliklerini etkilediğini bildirmişlerdir. Tavlama işlemi ile kaplama kalitesinin arttığı, ancak 400 °C sıcaklıkta tavlama işlemi gören numunelerin efektif olduğu belirtilmiştir. Yapılan incelemelerde $Ag/Ag–Ta_2O_5$-400 °C numunesinin kaplama kalınlığı 7,8 μm olup ve adhezyon mukavemeti 3310 mN olduğu belirtilmiştir. Gerçekleştirilen kaplamanın ıslanmazlık, antibakteriyel ve biyouyum özelliklerine sahip olduğu bildirilmiştir.

Jothi ve diğ., [179] yaptıkları çalışmada 304 paslanmaz çelik üzerine sol-jel yöntemiyle *Phyllanthus niruri* bitki özütü kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerle modifiye etmişlerdir. Çalışmada 40 mm x 20 mm x 2 mm boyutlarındaki altlıklar, hazırlanan Ag NP'lerin çözeltisine daldırarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sadece bitki özütüyle kaplanmış ve Ag NP'ler ile katkılanmış özütlerle kaplanmış yüzeyler üzerinde çeşitli incelemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmada Ag NP'ler ile modifiye edilmiş yüzeylerin multifonksiyonel özellikler sergilediği belirtilmiştir. Çalışma sonucunda Ag NP'ler ile modifiye edilmiş yüzeylerin yoğun ve pürüzlü bir morfolojide olduğu, antibakteriyel ve antikorozif özellikler sergilediği bildirilmiştir.

Zhang ve diğ. [180], yaptıkları çalışmada 316L paslanmaz çelik üzerine ilk olarak sol-jel reaksiyonu yardımıyla yüzeyde sırasıyla ilk olarak ıslanabilirlik sağlayan polidopamin (PDA) ile kaplamış, daha sonra ilk olarak politetrafloroetilen (PTFE) NP'lerle matris oluşturmuşlardır. Ardından bu matris içerisine Ag NP'leri daldırma yöntemi ile sabitleyerek yeni bir kaplama geliştirmişlerdir. Gerçekleştirilen kaplamada PTFE NP'lerin ortalama tanecik boyutu 509,0 ±12,1 nm iken Ag NP'lerin 5-30 nm aralığında olduğu bildirilmiştir. Çalışmanın sonucunda 316L paslanmaz çelik yüzeyine yapılan PTFE/Ag NP kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü nm ölçeğinde arttırdığı, yüzeye antibakteriyel ve antikorozif özellik kazandırdığı bildirilmiştir.

Aminatun ve diğ. [181] 316L paslanmaz çelik yüzeyini püskürtme yöntemiyle jelatin matrisli Ag NP'lerle modifiye etmişlerdir. Yapılan çalışmada püskürtme yöntemiyle kaplama işlemi 200 mm mesafeden 40 psi basınçla 3 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra numuneler oda sıcaklığında bir gün boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Yapılan incelemelerde çalışmada sentezlenen Ag NP'lerin 0,97 – 4,88 nm boyutları aralığında başarılı şekilde sentezlendiği, kaplanan yüzeylerin 12-16 mm aralığında zon inhibasyonu göstererek antibakteriyel özellikte olduğu bildirilmiştir.

Ionita ve diğ. [156] yaptıkları çalışmada TiAlZr altlık yüzeyini daldırma yoluyla Ag NP'lerle modifiye etmişlerdir. Çalışmada kaplama prosesinden önce altlıklar özel bir solüsyon ile işleme alınmış ardından $NaBH_4$ ile indirgenerek hazırlanmış Ag NP'lerin bulunduğu çözelti içerisine daldırılmış ve 3 s bekletilmiştir. Daha sonra yapılan incelemelerde yüzeyde düz ve pürüzsüz çubuksu yapıların yanı sıra küreselleşmiş ve kısmen erimiş ince taneciklerin de bulunduğu belirtilmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen kaplamanın Ringer çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı ve antibakteriyel özelliği incelenmiştir. Kaplanmış yüzeylerin korozyon dayanımının arttığı ve *E. coli* türüne karşı ~%97'lik bir antibakteriyel özellik sergilediği bildirilmiştir.

Abdulsada ve Hammood [182] yaptıkları çalışmada hidroksiapatit (HAp) ile Ag NP'leri birlikte kombine edebileceği bir kaplama geliştirmek üzerine çalışmışlardır. Çalışmada 2507 dubleks paslanmaz çelikler elektroforetik biriktirme yöntemiyle kaplanmış, karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada altlık malzemelere kaplama işlemi öncesinde yüzey kumlama işlemi uygulanmıştır. Kumlanmış yüzeylerin ortalama yüzey pürüzlülüğü 2,819 μm olduğu belirtilmiştir. Kaplama işlem süresi arttıkça daha homojen, gözeneksiz, çatlaksız yüzeyler elde edildiği bildirilmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen HAp/Ag NP kaplaması hem antikorozif hem

de antibakteriyel özellikler sergilemesi nedeniyle, kaplanmış numunelerin biyomedikal implant uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Karabulut ve diğ., [183] yaptıkları çalışmada keçiboynuzu özütü (Loc) yardımıyla ve PEG kullanarak Ag NP'leri sentezlemiş ve 316L paslanmaz çelik üzerine damlatma ve püskürtme teknikleriyle kaplamışlardır. Çalışmada sentezlenen Loc/PEG-Ag NP'ler küresel şekilli, ortalama tanecik boyutu 40-50 nm aralığında ve homojen dağılım göstermiştir. Sentezlenen Ag NP'lerin antioksidan kapasite ölçümleri sonucunda $7{,}90 \pm 0{,}50$ ve $20{,}47 \pm 0{,}19$ mmol olarak bulunduğu bildirilmiştir. Kaplama işlemlerinde püskürtme yönteminin damlatma yöntemine göre daha efektif olduğu belirtilmiştir. Püskürtme kaplama işlemi, altlık yüzeyinde ortalama 8,47 μm kalınlığında oluşumu nedeniyle altlığın yüzey özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği belirtilmiştir. Çalışma ile antibakteriyel ve antikorozif performans elde etmede yüzeylerin Ag NP'ler ile nano modifikasyonunun önemli olduğu vurgulanmıştır. Biyopolimerik matris ile sentezlenen Ag NP'ler ile kaplanmış 316L paslanmaz çeliğin, biyomedikal uygulamalarda ümit vaat eden multifonksiyonel (antibakteriyel + biyolojik aktivite + korozyon direnci) uygulamalar gerçekleştirilebileceği bildirilmiştir.

Tavakoli ve diğ. [184] yaptıkları çalışmada hidrofobik özellikli polidimetilsiloksan (PDMS)-SiO_2-CuO nanokompozit ile 316L paslanmaz çelik yüzeyinin biyouyumluluk, korozyon dayanımı ve antibakteriyel özelliklerini geliştirmeyi hedeflemişlerdir. İlk olarak CuO ve SiO_2 nanotozları ıslak-kimyasal yöntemle sentezlenmiş ardından farklı oranlarda CuO NP'leri içeren PDMS-SiO_2-CuO kaplamalar daldırma yöntemiyle 316L paslanmaz çelik yüzeyine kaplanmıştır. Çalışma kapsamında yapılan incelemelerde CuO NP'lerin eklenmesi ile kaplamanın hidrofobik özelliğinin yanı sıra yüzey pürüzlülüğü ve korozyon dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. CuO NP'ler ile desteklenen kaplamalarda antibakteriyel davranışın daha fazla olduğu ancak ağ. %0,5'ten fazla ilave edildiğinde aglomerasyon nedeniyle antibakteriyel özelliğin azaldığı bildirilmiştir. Sonuç olarak ağ. %0,5 CuO NP'ler içeren PDMS-SiO_2-CuO kaplamanın hücre tutunumunu arttırdığı, antibakteriyel ve korozyon özelliklerini geliştirdiği ve bu sayede de kemik onarımı için uygulanan implantlar için büyük bir potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir.

Yapılan literatür incelemelerinde görülmüştür ki, bitkisel kaynaklar kullanılarak sentezlenen NP'ler biyomedikal uygulamalar için önemli bir potansiyel sunmaktadır. Günümüzde, birçok alanda olduğu gibi nanoteknolojide de ekonomik ve hızlı yöntemlerin giderek önem kazandığı

görülmektedir. Ultrasonik ses dalgası destekli sentezin son yıllarda yapılan çalışmalarda bahsi geçen nedenlerle giderek ön plana çıktığı görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda sentezlenen NP'lerin görüldüğü üzere birçok farklı uygulamada kullanımı bulunmaktadır. NP'lerin son zamanlarda kullanım alanlarından bir tanesi de yüzey kaplama uygulamalarıdır. Özellikle biyomalzeme yüzeylerinde nano seviyede gerçekleştirilen kaplamalar antibakteriyellik, hücre büyümesi, korozyon direnci gibi multifonksiyonel özellikler kazandırmak amacıyla gerçekleştirilmektedir. Literatürde kaplama için kullanılan yöntemler genel olarak yüksek kaliteli ekipman, maliyet ve zaman gerektiren proseslerdir. Bu çalışmada literatürdeki belirlenen eksikliği gidermek amacıyla biyopolimerik matrisli Ag NP'ler ve CuO NP'ler yeşil, ekonomik ve kolay olan biyolojik yöntemle sonokimyasal teknikten yararlanılarak sentezlenmiştir. Ardından metalik biyomalzeme uygulamalarında sıklıkla tercih edilen 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı yüzeylerine damlatma ve püskürtme yöntemleriyle kaplanmıştır. NP'ler ile modifiye edilen yüzeyler karakterize edilerek kaplama özellikleri incelenmiş ve bu alanda kullanımı değerlendirilmiştir.

3. YÖNTEM

Bu çalışmada, polimer organik matris içerisinde Ag ve CuO inorganik katkılı hibrid NP'lerin yeşil sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından, 316L ve Ti6Al4V metalik yüzeyler üzerine biyopolimer matrisli Ag NP'ler ve CuO NP'lerle daldırma ve püskürtme yöntemleriyle kaplama gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen NP'lerin ve kaplama ile yüzeyi modifiye edilmiş malzemelerin çok yönlü olarak karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve konuyla ilgili literatür ışığı altında detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasallar, altlık malzemeleri, sentezleme yöntemi, kaplama prosesi, tüm karakterizasyon çalışmaları ve detayları bu bölümde belirli bir sırayla aşağıda ele alınmıştır.

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Maça çayı (*Camellia sinensis*) tozu Arpaş Arifoğlu Pazarlama Dağıtım ve Ticaret A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Gümüş nitrat ($AgNO_3$) (≥ 99.0%) (EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur) ve Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bakır (II) sülfat pentahidrat ($CuSO_4.5H_2O$), sodyum hidroksit (NaOH) (moleküler ağırlık: 40.00 g/mol) ve etanol (EtOH, saflık ≥%99.4) Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Polietilen glikol 400 (PEG400) (moleküler ağırlığı: 400kDa) Fluka (İsviçre) firmasından temin edilmiştir.

3.2. KULLANILAN ALTLIK MALZEMELERİ

Deneysel çalışmada altlık malzemesi olarak 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V titanyum alaşımı kullanılmıştır. 316L paslanmaz çelik Birçelik A.Ş firmasından 28 mm çap ve 1 m uzunluğunda temin edilmiştir. Firma tarafından verilen kalite belgesine göre temin edilen 316L tavlama işlemi uygulanmış ve soğuk işlem görmüştür. Kullanılan 316L paslanmaz çelik malzemenin kalite belgesinde verilen kimyasal kompozisyonu Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu (ağ. %).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	S	P	N	Fe
0,03	0,75	2,0	10,0-13,0	16,5-18,0	2,0-2,5	1,0	0,03	0,04	0,1	Kalan

Ti6Al4V alaşımı Varzene Metal A.Ş. firmasından 25 mm çap ve 3 metre uzunluğunda temin edilmiştir. Kullanılan Ti6Al4V alaşımının firma tarafından verilen kalite belgesine göre kimyasal kompozisyonu Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Ti6Al4V titanyum alaşımının kimyasal kompozisyonu (ağ. %).

Al	V	Fe	C	N	H	O	Ti
6,09	3,9	0,13	0,02	0,01	0,001	0,09	Kalan

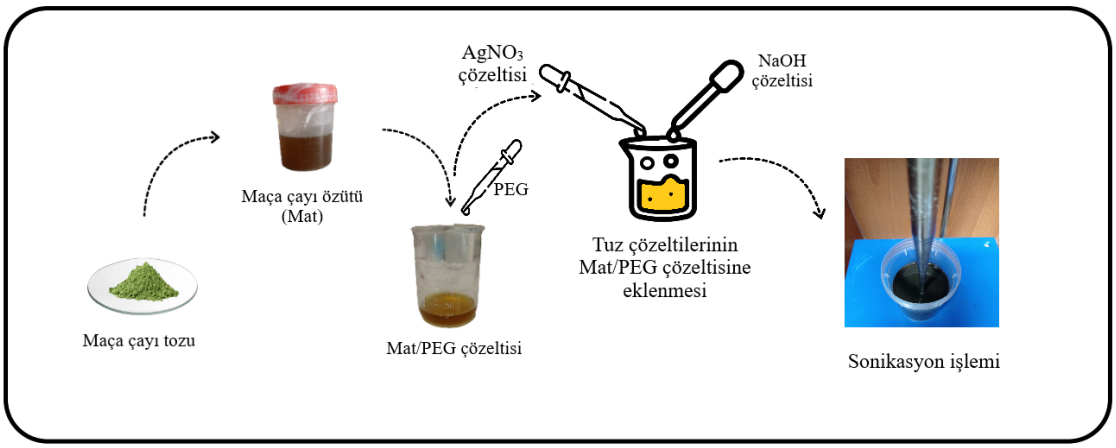
3.3. NANOTANECİKLERİN SENTEZLENMESİ

NP'leri sentezleme işleminde ilk adım bitki özütlerinin hazırlanması aşamasıdır. Bu işlem için maça çayı tozları birkaç kez destile su ile yıkanmıştır, ardından 50 °C'de 2 s boyunca etüv içerisinde kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Hazırlanan maça tozundan 5 g alınarak 100 mL destile su içerisine eklenmiştir. Daha sonra 3 gün sabit bir konumda ağzı kapalı steril kap içerisinde 27 °C sıcaklıkta karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Son olarak numune önce dekante edilip kaba filtre kağıdı ile süzülmüştür, böylece maça özütü (Mat) elde edilmiştir. Bitkisel kaynak kullanılarak hazırlanan Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin sentezlenmesi işlemi ve detayları aşağıda sırasıyla 3.3.1 ve 3.3.2 başlıklarında verilmektedir. NP'lerin yüzey enerjisinin fazla olması topaklaşma ve oksidasyon gibi kararsız durumlara neden olduğundan, her iki NP'in sentezlenmesinde de stabilizasyonu arttırabilmek için polimer matris olarak PEG kullanılmıştır. Her iki biyopolimerik matrisli nanobiyokompozitin sentezlenmesinde, ön çalışmalar sonucu belirlenen optimum koşulları sağlayan sonikasyon parametreleri kullanılmıştır.

3.3.1. Ag NP'lerin Sentezlenmesi

Hazırlanan 20 mL bitki özütü içerisine 0,1 g PEG ilave edilmiş ve 500 rpm hızda 10 dak süre ile karıştırılmıştır. 0,1 g $AgNO_3$ 50 mL destile su içerisinde çözünmüştür ve 10 dak süre ile 27 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. 0,2 g NaOH 50 mL destile su içerisinde çözünmüştür ve 10 dak süre ile 27 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Hazırlanan tuz çözeltileri ile özütün karıştırılması adımında ise NaOH solüsyonundan 4 mL ve $AgNO_3$ solüsyonundan 50 mL Pasteur pipeti yardımıyla damla damla olacak şekilde Mat/PEG çözeltisi içerisine eklenmiş ve 27 °C sıcaklıkta, 10 dak boyunca ve 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Son olarak, 30 dak boyunca %50 genlikte sonikasyon işlemi (Sonopuls HD3100, Bandelin) uygulanmış ve işlem sonunda solüsyon 0,22 μm steril filtre ile süzülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere steril

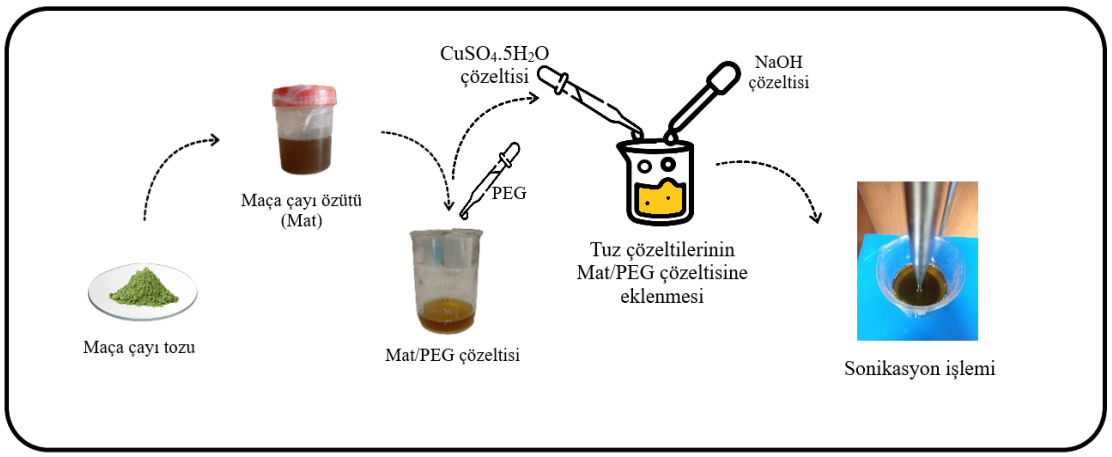
bir kap içerisinde karanlık ortamda oda sıcaklığında (27 °C) saklanmıştır. Şekil 3.1'de Ag NP'lerin sentezindeki işlem adımları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1: Biyopolimerik matrisli Ag NP'lerin sentezi.

3.3.2. CuO NP'lerin Sentezlenmesi

Hazırlanan 20 mL bitki özütü içerisine 0,1 g PEG ilave edilmiş ve 500 rpm hızda 10 dak karıştırılmıştır. 0,0424 g $CuSO_4.5H_2O$ 50 mL destile su içerisinde çözündürülmüş ve 10 dak 27 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. 0,2 g NaOH 50 mL destile su içerisinde çözünmüştür ve 10 dak 27 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. NaOH solüsyonundan 3 mL ve $CuSO_4.5H_2O$ solüsyonundan 50 mL Pasteur pipeti yardımıyla damla damla olacak şekilde Mat/PEG çözeltisi içerisine eklenmiş ve 27 °C sıcaklıkta, 10 dak boyunca ve 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Son olarak, 30 dak boyunca %50 genlikte sonikasyon işlemi uygulanmıştır ve işlem sonunda solüsyon 0,22 µm steril filtre ile süzülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere steril bir kap içerisinde karanlık ortamda oda sıcaklığında (27 °C) saklanmıştır. Şekil 3.2'de CuO NP'lerin sentezindeki işlem adımları şematik olarak verilmiştir.



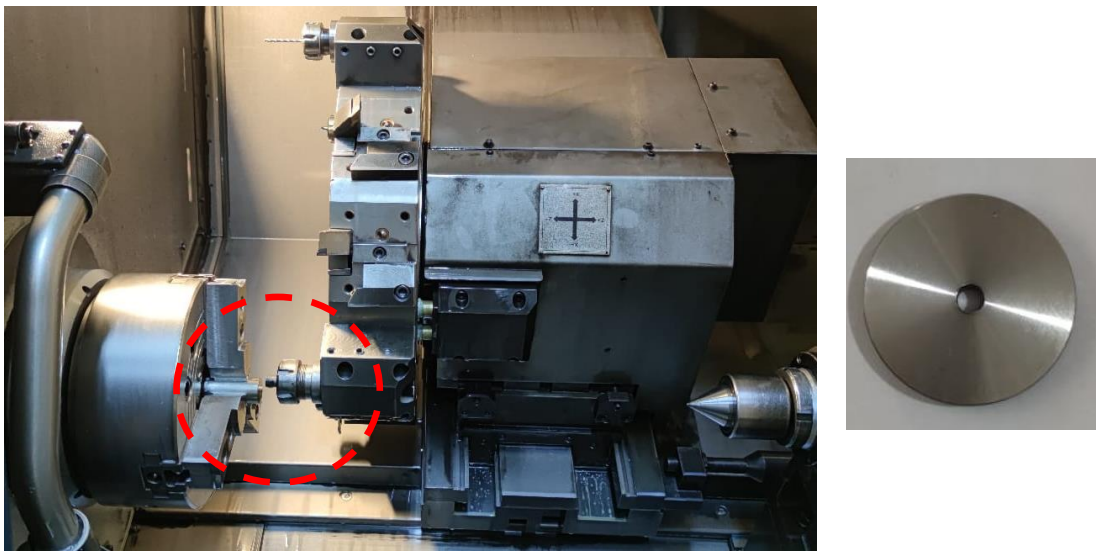
Şekil 3.2: Biyopolimerik matrisli CuO NP'lerin sentezi.

3.4. ALTLIK MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

Farklı çap ve boyuta sahip 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı barlar, kaplama için talaşlı imalat tekniği ile kesilmiştir. Deneysel sonuçlarımızın doğruluğu için tüm numuneler birbirine yakın çap, kalınlık ve yüzey kalitesinde uygun kesme parametreleri ile işlenmiştir. Parçaların kesilmesi, Bor Kesici Takım ve Makine San. Tic. Ltd. Şti.'de gerçekleştirilmiştir. Altlık malzemelerin kesimi X ve Z eksenli, 550 mm işleme derinliğine ve 3000 rpm kesme devrine sahip ortogonal yüzey tornalama tezgâhında (YouJi Machine Industrial Co. Ltd.) yapılmıştır. Tüm kesme işlemlerinde kesme sıvısı olarak 320 mikro %5 emülsiyon metal kesme sıvısı kullanılmıştır. 316L ve Ti6Al4V içi dolu silindirik çubukların kesme parametreleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Kesme işlemi sonrası 316L parçalar 2 mm kalınlık ve 25 mm çap, Ti6Al4V parçalar 2 mm kalınlık ve 22 mm çap olarak ölçülmüştür. Şekil 3.3'te CNC işleme tezgâhının ve kesilen altlık parçalarının fotoğrafları verilmiştir.

Tablo 3.3: 316L ve Ti6Al4V alaşımının kesme parametreleri.

	316L	**Ti6Al4V**
Kesici uç	DNMG 150608 PM 1525	DNMG 150608 MK5
Kesme hızı (m/dak)	10	20
İlerleme Hızı (mm/dev)	0,25	0,15
Kesme Derinliği (mm)	1,0	0,4



Şekil 3.3: Parçaların kesilmesi işleminde kullanılan CNC tezgâhı ve kesilen parça.

3.5. KAPLAMA PROSESİ

Gerek kesme işlemi, gerekse dış etkenlerden kaynaklı parçaların yüzeyinde bulunabilen toz, kir, yağ ve küçük parçacıkların kaplama işlemi öncesinde temizlenmesi yüzey kaplama kalitesini önemli derece etkilemektedir. Bu nedenle, kaplama prosesi öncesinde tüm altlık parçaları, 120 W ultrasonik güce sahip 3 L hacimli ve dijital göstergeli Isolab marka ultrasonik banyoda, oda sıcaklığında, 20 Hz frekansta titreşimli olarak 10 dak paslanmaz çelik tel sepet içerisinde derinlemesine temizlenmiştir. Ultrasonik banyo içerisinde temizlenen parçaların fotoğrafı Şekil 3.4'te verilmiştir.

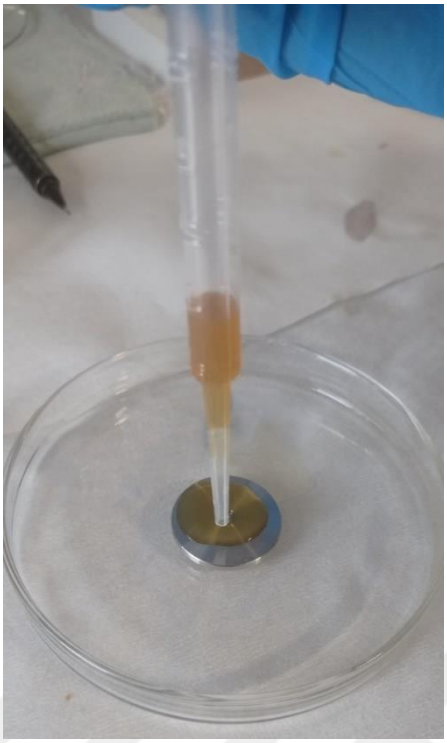


Şekil 3.4: Ultrasonik banyo içinde temizlenen parçalar.

Temizleme işlemi sonrası tüm parçalar etüv içerisinde 60 °C sıcaklıkta 10 dak süre ile kurutulmuştur. 316 L ve Ti6Al4V alaşım parçalarının kaplama işlemi için aşağıda detayları verilen iki farklı teknik kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Damlatma Yöntemi ile Kaplama

Damlatma yöntemiyle kaplama işleminle Pasteur pipeti yardımıyla hazırlanan NP solüsyonlarından 3 mL alınarak, altlık yüzeyi üzerine tüm yüzeyi üzerine damlatılmıştır. Tüm parçalara aynı sayıda ve homojenliği sağlamak için tüm parçaların aynı yerlerinde 4 farklı noktadan damlatma ile kaplama yapılmıştır. Ardından yüzeyi kaplanmış parçalar oda sıcaklığında 24 s kurutulmuştur. Damlatma ile kaplama yönteminde Pasteur pipeti yardımıyla kaplamanın gerçekleştirilme anına ait görüntü Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5: Damlatma yöntemi ile kaplama işlemi.

3.5.2. Püskürtme Yöntemi ile Kaplama

Püskürtme yöntemiyle kaplama işleminde piston tipi airbrush kompresör kiti (Model: AS186) kullanılmıştır. Püskürtme tabancasının nozul ucu 0,2 mm'dir. Hazırlanan kaplama solüsyonları hazneye doldurulmuş ardından tüm altlık yüzeylerine hazırladığımız bir yardımcı düzenek ile 75 mm mesafeden 3 bar basınçta ve 4 sn süre ile püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi sırasında solüsyonun etrafa sıçramasını önlemek ve yüzeye eşit mesafeden püskürtme sağlayabilmek amacıyla 28 mm çapta ve plastik bir boru kullanılmıştır. Sonuçların güvenirliği ve doğruluğu açısından püskürtme yönteminin şartları yüzeyi kaplanan tüm parçalarda sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan püskürtme cihazının görseli ve püskürtme ile kaplama yöntemine ait görüntü Şekil 3.6'da verilmiştir. Kaplama sonrası parçalar oda sıcaklığında 24 s boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3.6: Piston tipi airbrush kompresör kiti ve püskürtme yöntemi ile kaplama işlemi.

3.6. NUMUNELERİN KODLANMASI

Deney numunelerinin kolayca anlaşılması ve karışıklık olmaması amacıyla kodlama sistemi kullanılmıştır. Kodlama sisteminde sırasıyla, kaplama malzemesinde katkı olarak kullanılan NP ve matrisi, altlık malzemesinin türü ve kaplama yöntemi olacak şekilde 3 farklı parametre kullanılmıştır. Kodlama sisteminde kullanılan kısaltmalar ve açıklamaları Tablo 3.4'te verilmiştir. Örneğin, AgMat316P numunesi, Mat/PEG-Ag NP'ler ile püskürtme yoluyla kaplanmış 316L paslanmaz çelik numunedir.

Tablo 3.4: Deney numunelerinin kodlanması.

Malzeme	Kod	Açıklama
Kaplama Malzemesi	AgMat	Kaplama malzemesi Mat/PEG-Ag NP'ler
	CuMat	Kaplama malzemesi Mat/PEG-CuO NP'ler
Altlık Malzemesi	316	Altlık malzemesi 316L paslanmaz çelik
	64	Altlık malzemesi Ti6Al4V titanyum alaşımı
Kaplama Yöntemi	D	Damlatma yöntemiyle kaplama
	P	Püskürtme yöntemiyle kaplama

3.7. SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN KARAKTERİZASYONU

3.7.1. Ultra Viyole Görünür Bölge İncelemeleri

Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'ler solüsyonlarının absorbans ölçümleri, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı'nda bulunan PG Instruments marka T80+ model çift ışınlı bir UV-Vis spektrofotometresi ile UVWin 5 yazılımı kullanılarak ölçülmüştür. UV-Vis incelemelerinde hazırlanan solüsyonlardan 4 mL alınarak kuvars ölçüm kaplarına alınmış daha sonra UV ışının geçebileceği şekilde yerleştirilerek ölçümler başlatılmıştır. UV-Vis analizinde ve çalışmada gerçekleştirilen diğer analizler sonucunda elde edilen veriler, Origin 2018 Pro (64 bit) SR1 yazılımı (OriginLab Corp, Northampton, MA, ABD) kullanılarak grafik olarak çizilmiştir.

3.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'lerin yüzey morfolojisi, şekli, boyutu ve dağılımı gibi özelliklerinin incelenmesi için Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Schottky Thermal Field Emitter elektron kaynağına sahip 0,02-30 kV potansiyel aralıklarında çalışabilen Zeiss-Sigma 300 SEM cihazı kullanılmıştır. Görüntüleme için, örnek numune çift taraflı karbon bant kullanılarak numune tutuculara sabitlenmiş ve cihazın plakasına monte edilmiştir. SEM görüntüleri farklı büyütme oranları ile gerçekleştirilmiştir.

3.7.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'lerin boyut ve şekillerinin incelenmesinde, DAYTAM'da bulunan 40-120 kV gerilime sahip x200,000 HRC x600,000 HR modunda büyütmelere sahip, 0,204 nm (100 kV) çözünürlük sağlayan Hitachi High Tech HT7700 TEM cihazı kullanılmıştır. Ölçüm için NP'lerin bulunduğu kolloidal çözelti 15.000 rpm de santrifüj yapılarak oluşturulan pelet saf su ile yıkanmıştır. Ardından saf su içerisine dağıtılan numuneden yaklaşık 8-10 µL alınarak 50 Å kalınlığında karbon ile kaplanmış metal esaslı gridler üzerine damlatılmıştır. TEM'de görüntüleme yapmak için oda sıcaklığında 24 s kurutulmuştur.

3.7.4. X-Işını Dağılımlı Spektrometre İncelemeleri

Sentezlenen Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'lerin kristalin yapısının incelenmesi için İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Proje ve Teknoloji Ofisi Merkez Laboratuvarı (MERLAB)'da bulunan Cu-Kα ışını ile 40 kV ve 15 mA değerlerinde 10° ile 80° arasında tarama yapabilen Rigaku D/Max2200/PC XRD cihazı kullanılmıştır. XRD incelemelerinden

elde edilen piklerden yararlanarak, Eşitlik 3.1'de verilen Debye-Scherer formülü ile NP'lerin kristal boyutu hesaplanmıştır.

$$D_p = \frac{0.94.\lambda}{\beta.cos\ \theta} \quad (3.1)$$

Eşitlikte, λ: X-ışını dalga boyu (0,15406), β: maksimum şiddetinin gözlendiği pikin yarı yükseklikteki genişliği, D: kristalit çap boyutu ve θ: Bragg kırınım açısını ifade etmektedir.

3.7.5. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre İncelemeleri

Saf maça, Mat/PEG-Ag NP'lerin ve Mat/PEG-CuO NP'lerin toz formundaki katı örneklerinden fonksiyonel gruplarının belirlenmesi DAYTAM'da bulunan 4000-400 cm^{-1} frekans aralığına ve 6000 cm^{-1}-50 cm^{-1} dalga boyu aralığına sahip Perkin Elmer marka, Spectrum Two model cihazda yapılmıştır.

3.7.6. X Işını Fotoelektron Spektrometre İncelemeleri

Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'lerin elektron bağlanma enerjilerinin ve valans elektronlarının ölçümü DAYTAM'da bulunan 200 μm spot genişliğine sahip, 200 eV – 4 keV enerji aralığında çalışan ve 200 eV'da 1 μA iyon emisyonuna sahip Specs-Flex marka XPS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.8. KAPLAMA SONRASI YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONU

3.8.1. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Yüzeyi Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'ler ile püskürtme ve damlatma teknikleri ile kaplanan numunelerin üzerindeki NP'lerin dağılımı, boyutları ve morfolojilerinin incelenmesi DAYTAM'da bulunan detayları Bölüm 3.7.1'de verilen SEM cihazında yapılmıştır. Numunelerin kaplanmış yüzeylerinde daha net ve detaylı incelenebilmesi için iletkenlik özelliği sağlaması amacıyla Leica EM ACE600 kaplama cihazı ile ince bir altın tabakası buharlaştırılarak kaplanmıştır. Numuneler çift taraflı karbon bant ile numune tutucuya sabitlenerek cihazın plakasına yerleştirilmiştir. Farklı büyütme oranlarında SEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.8.2. Profilometre İncelemeleri

Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'ler ile kaplanmış numunelerin yüzey profilleri, yüzeydeki kaplamanın kalınlığı ve dağılımı incelemeleri DAYTAM'da bulunan 640x480 piksel

çözünürlüğe ve entegre renkli CCD kameraya sahip Kla Tencor Stylus Profiler P7 profilometre cihazı ile yapılmıştır. Numune yüzeyleri 12,5 μm kalınlığa sahip uçlarla 10 mg yük uygulayarak ileri geri hareketler ile taranmıştır. Cihazla uyumlu kullanılan yazılım sayesinde, taranan yüzeyin 3 boyutlu yüzey topografyası oluşturulmuştur. Yüzey profil görüntülerinden, z eksenine bağlı olarak kaplama kalınlığı da belirlenebilmektedir.

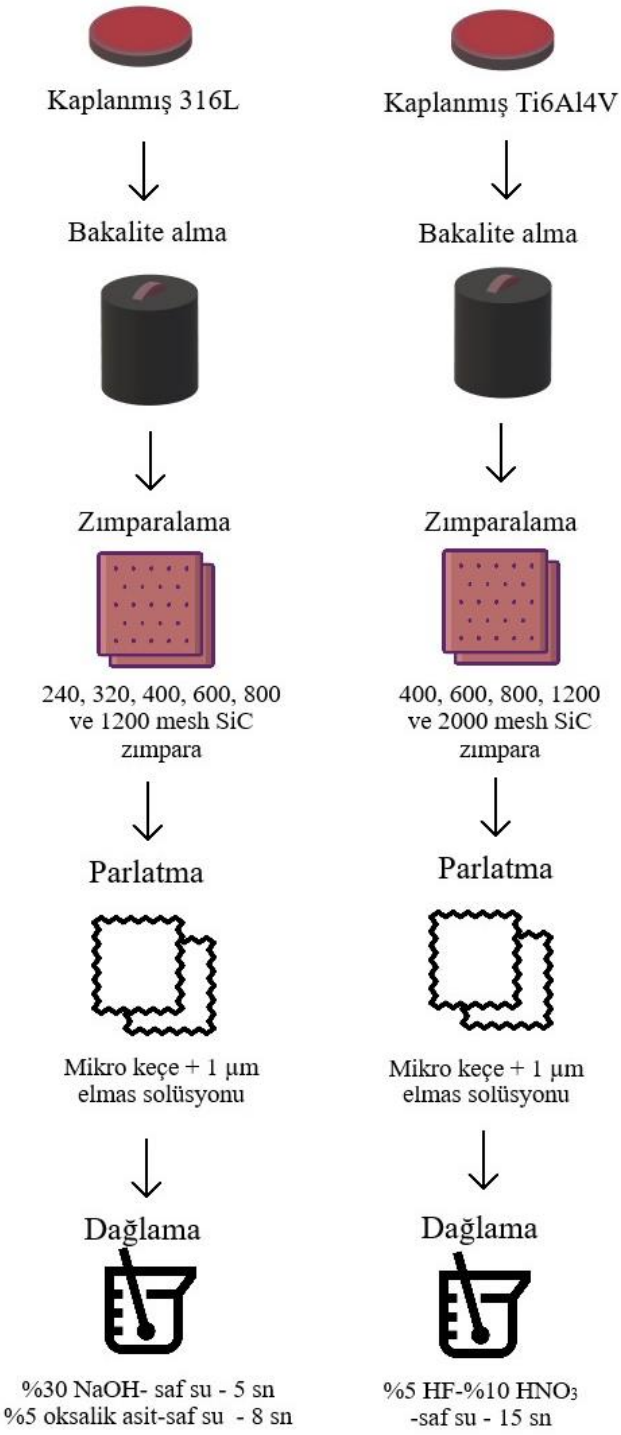
3.8.3. Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri

Kaplanmamış ve yüzeyi Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'ler ile kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük incelemeleri İstanbul Üniverisitesi-Cerrahpaşa, Matalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Mitutoyo marka Surftest SJ-210 model yüzey pürüzlülük cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerleri 2,5 mm tarama mesafesi ve 10 sn işlem süresi ile aritmetik ortalama (Ra) olarak belirlenmiştir. Her yüzey üzerinde beş ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır.

3.8.4. Optik Mikroskop İncelemeleri

Altlık olarak kullanılan metalik numunelerin kaplama öncesi mikroyapıları ve Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'ler ile kaplama sonrası kesit alanından kaplama yapıları ve kalınlık ölçümleri Aran Sıcak Dövme San. Tic. Ltd. Şti.'de bulunan Nikon marka Eclipse MA100 model metal mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Optik inceleme öncesinde tüm numuneler, daha iyi tutabilmek ve parlatabilmek amacıyla Promount P-Auto marka bakalite alma cihazı ile sıcak bakalite alınmıştır. Kaplanmış numuneler optik incelemeye hazırlık aşamasında ortadan kesilerek kaplanmış alanını incelemek için kesit alanı üste gelecek şekilde bakalite alınmıştır. Bakalite alınmış 316L kaplanmış ve kaplanmamış numuneler sırasıyla, 240, 320, 400, 600, 800 ve 1200 mesh numaralı SiC zımparalar ile su ortamında kesit yüzeyleri pürüzsüz hale getirilecek şekilde zımparalanmıştır. Daha sonra parlatma işleminde 1 μm elmas solüsyonu ile birlikte mikro keçelerden yararlanılmıştır. Parlatma işlemi tamamlanan numuneler su ile yıkanıp yüzeylerine alkol püskürtülerek kurumaya bırakılmıştır. Son olarak dağlama işleminde %30 NaOH-saf su çözeltisinde 5 sn süre ile elektrolitik dağlama uygulanmıştır. Kaplama kalınlığı incelemesi için %5 oksalik asit-saf su çözeltisinde 8 sn süre ile elektrolitik dağlama uygulanmıştır. Parçalar alkol ile temizlenerek kurutulduktan sonra mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış Ti6Al4V numuneler sırasıyla 400, 600, 800, 1200 ve 2000 mesh numaralı SiC zımparalar ile su ortamında kesit yüzeyleri zımparalanmıştır. Ardından elmas macun ile parlatma işlemine tabii tutulmuşlardır. Parlatma işleminden sonra numuneler su ile yıkanıp yüzeylerine alkol püskürtülerek kurumaya

bırakılmıştır. Son olarak dağlama işleminde %5 HF, %10 HNO_3 ve %85 H_2O karışımında numuneler yaklaşık 15 sn süre ile dağlanmıştır. Numuneler yıkanıp kesit yüzeyleri alkol ile temizlenip kurumaya bırakılmış ardından optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop incelemesinden önce numunelere uygulanan işlemler şematik olarak Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7: Kaplanmış numunelerin optik mikroskop incelemesine hazırlanması.

3.8.5. Elektrokimyasal Korozyon İncelemeleri

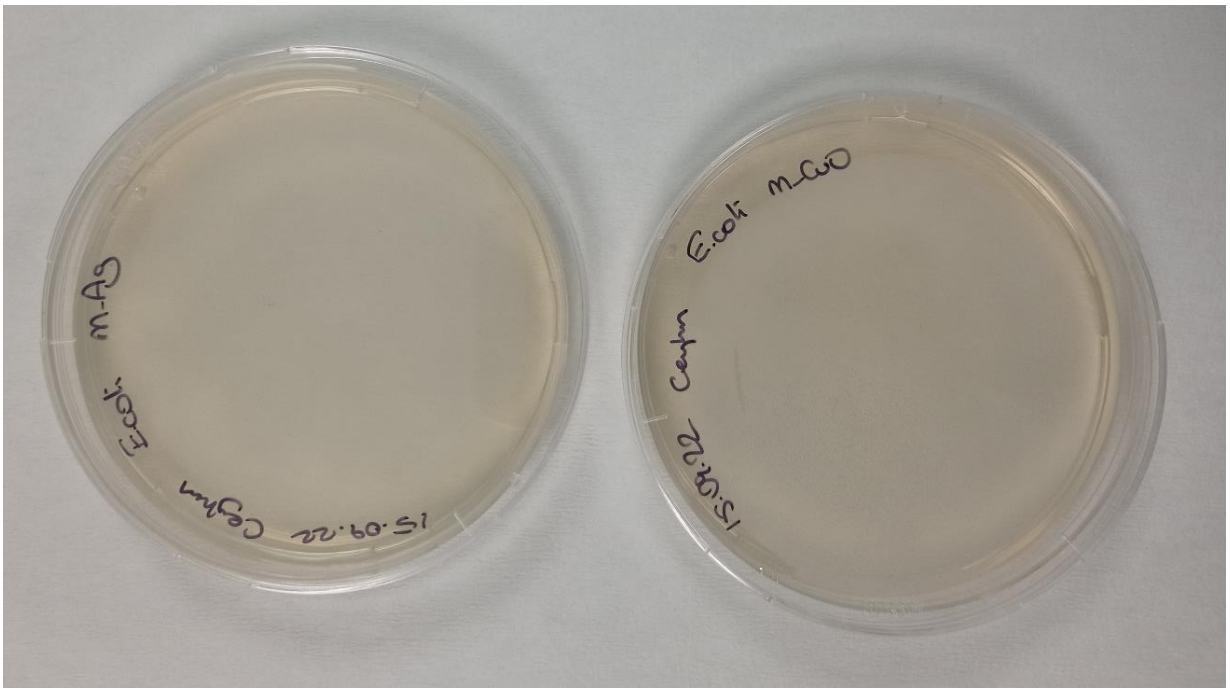
Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin elektrokimyasal korozyon davranışı incelemeleri İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bilgisayar bağlantılı bir potansiyostat (Interface, Gamry) ile bulunan Ringer solüsyonu içerisinde oda sıcaklığında yapılmıştır. Ringer çözeltisi (pH=5,9) iki Ringer tableti (Merck Company) ve 1000 mL destile su içerisinde manyetik karıştırıcı ile hazırlanmıştır. Korozyon ölçümleri için geleneksel üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Sistemde numuneler çalışma elektrodu, yüksek yoğunluklu grafit karşı elektrot ve standart doymuş kalomel elektrot (SCE) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Verilerin analizi Framework ve Echem Analys Gamry yazılımları ile yapılmıştır. İlk olarak, numuneler bakır bir tele bağlanarak epoksi reçineye gömülmüş ve düzenek hazırlanmıştır. Şekil 3.8'de elektrokimyasal korozyon incelemeleri için kullanılan deney düzeneği verilmiştir. Deney hücresinin hacmi 1000 mL olup tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon ölçümleri gerçekleştirilmeden önce ilk olarak numunelerin açık devre potansiyel ölçümleri (OCP) gerçekleştirilmiştir. OCP seviyeleri, stabil bir değere gelene kadar 2-3 s süre ile ölçülmüştür. OCP eğrileri asimptotik olarak stabil bir bölgeye eriştiğinde OCP değerleri stabil kabul edilmiştir. Ardından numunelere çevrimsel polarizasyon uygulanmıştır. Maksimum potansiyel +250 mV'a kadar polarize edip daha sonra ters yönde -250 mV'a kadar polarize edilmiştir, 1,0 mV/min tarama hızıyla Tafel ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.8: Elektrokimyasal korozyon ölçüm deney düzeneği.

3.8.6. Antibakteriyel Özellik İncelemeleri

Numunelere uygulanan antibakteriyel özellik incelemeleri Bezmialem Vakıf Üniversitesi, Deneysel Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin gram-negatif bakteri türü olan *E. coli* ve gram-pozitif bir bakteri türü olan *S. aureus* türlerine karşı antibakteriyel davranışlarının incelemeleri disk difüzyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel özellik incelemeleri için ilk olarak *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri 12 mL plastik kültür tüplerinde gece boyunca (12-16 s) kültüre edilmiştir. Kültür sonrası 1:500 dilüe edilecek şekilde plastik kültür tüplerinde taze kültür başlatılmıştır. Başlatılan taze kültür OD_{600} değerine ulaştığında önceden hazırlanan triptik soya suyu (TSB)-agar plakalarına ayrı ayrı 75 µL *E. coli* ve *S. aureus* kültürleri eklenmiştir. Ardından steril yayıcı aracılığıyla eklenen bakteri kültürünün tüm yüzeye yayma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yayma işleminin sonrasında plakalar kapalı olarak oda sıcaklığında 20 dak inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası, kaplanmış numuneler steril pens yardımıyla TSB-agar yüzeye dikkatlice uygulanmıştır. Uygulama sonrasında plakalar oda sıcaklığında 5 dak inkübe edilmiştir. Daha sonra, plakalar inkübatöre kaldırılmıştır ve 37°C'de 24 s inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası, numuneler etrafında oluşan inhibasyon zonlarının çapları cetvel yardımıyla ölçülmüştür. Antibakteriyel özellik incelemelerinde hazırlanmış *E. coli* besiyerlerinin görüntüsü Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9: Hazırlanan *E. coli* besiyerleri.

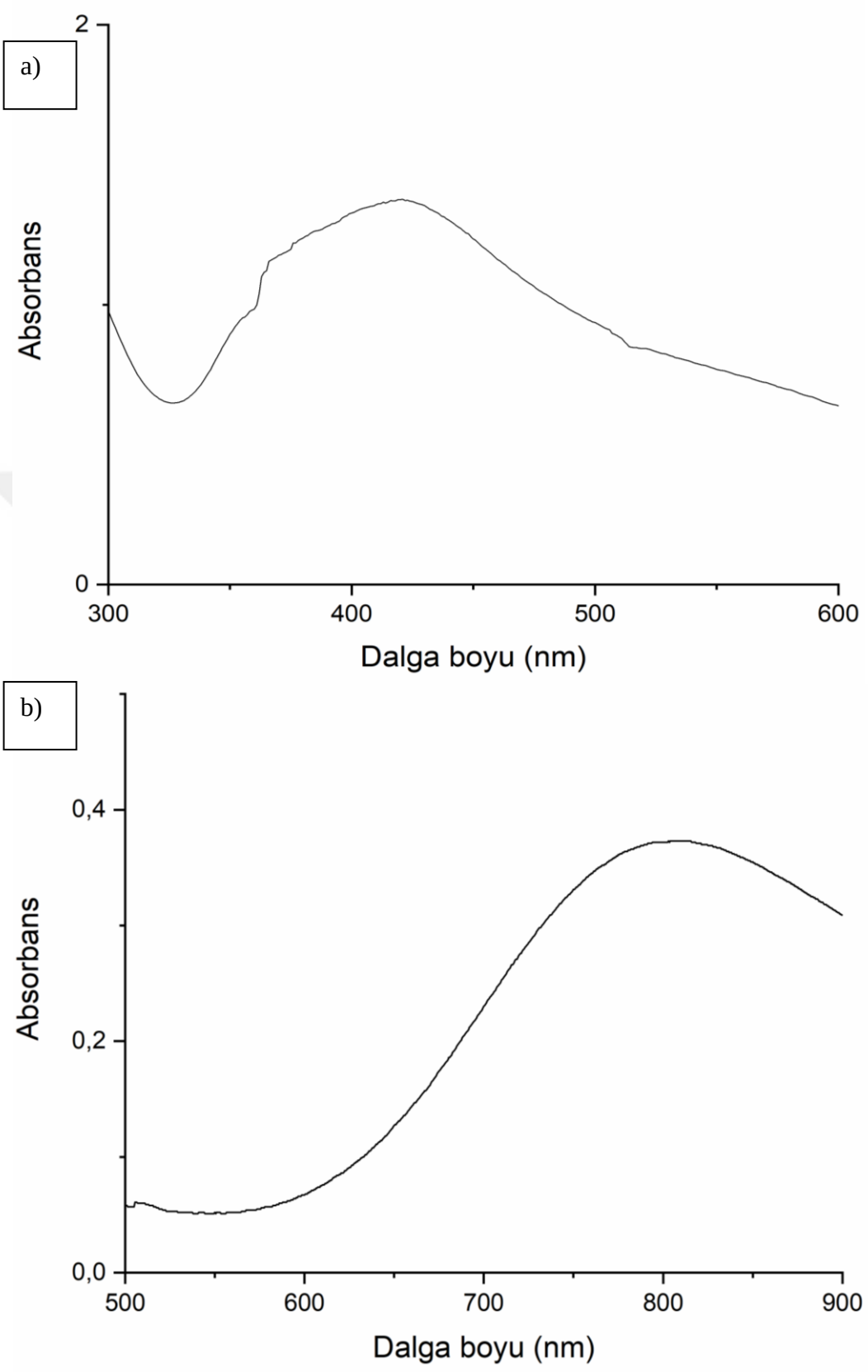
4. BULGULAR

Bitki özütü kullanılarak sentezlenen Ag NP'ler ve CuO NP'lerin özelliklerinin karakterizasyonu, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik yüzeylerinin sentezlenen NP'ler ile kaplanması sonrası kaplama yüzeylerinin karakterizasyon çalışmaları bir önceki bölümde detaylı olarak verilen çok farklı yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen tüm bulgular belirli bir düzen dâhilinde aşağıda verilmiştir.

4.1. SENTEZLENEN NANOTANECİKLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

4.1.1. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin UV-Vis Sonuçları

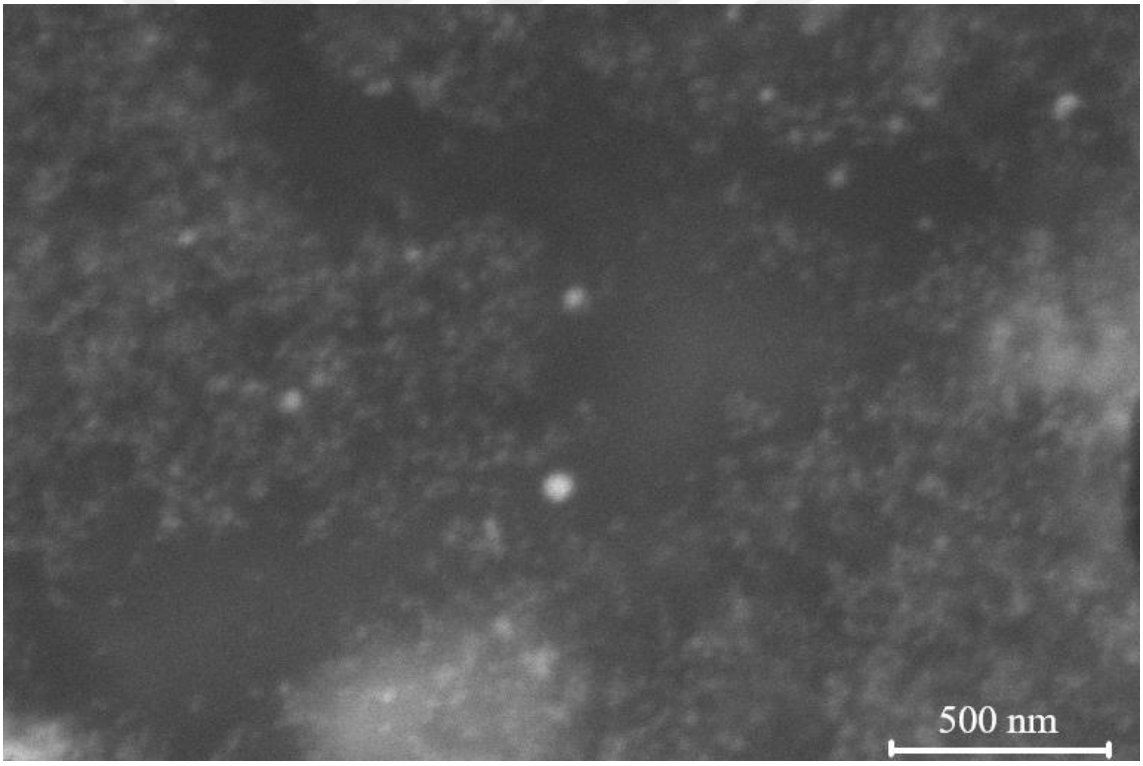
NP'ler boyut dağılımına, morfolojik yapısına, yoğunluğuna ve aglomerasyon durumlarına göre optik özelliklerinde oldukça hassas değişimler gösterirler. Bu nedenle, NP'lerin UV-Vis spektroskopisi ile karakterizasyonu oldukça temel ve önemli bir yöntemdir. Mat/PEG-Ag NP'lerin UV-Vis spektrumu Şekil 4.1a'da verilmiştir. Mat/PEG-Ag NP'ler 331 nm ve 502 nm arasında tepe noktası 420 nm'de olacak şekilde geniş bir pik sergilemiştir. Oluşan bu absorbans bandı Ag NP'ler için tipik bir görünümdedir. Mat/PEG-CuO NP'lerin UV-Vis spektrumu Şekil 4.1b'de verilmiştir. Mat/PEG-CuO NP'ler 600 nm'de başlayan ve tepe noktası 801 nm'de olan geniş bir pik göstermiştir. Sonuç olarak, sonokimyasal yöntemle Ag NP'ler ve CuO NP'ler başarılı şekilde sentezlendiği görülmüştür ve NP'lere ait bantlardaki genişlik taneciklerin çoklu dağılım yani polidispers bir dağılım sergilediğinin bir göstergesidir.



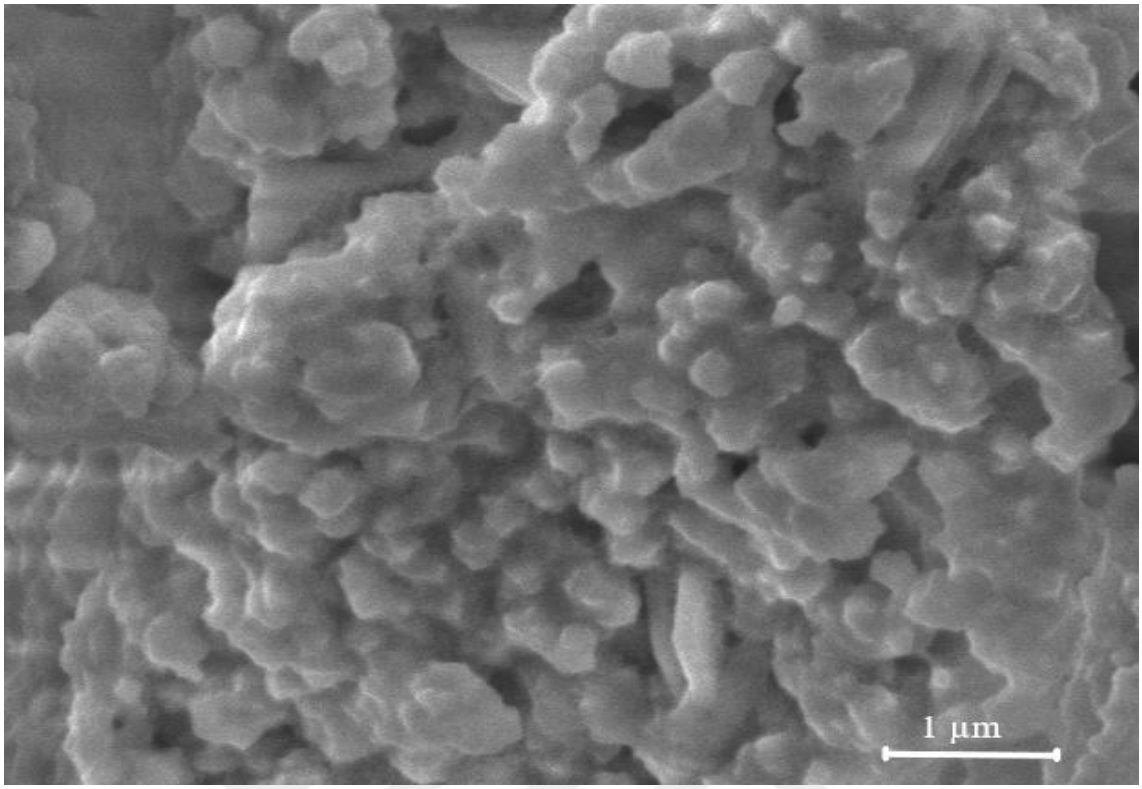
Şekil 4.1: UV-Vis spektrumları a) Ag NP'lerin ve b) CuO NP'lerin

4.1.2. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin SEM Görüntüleri

Biyolojik yöntem esasına dayanarak ultrasonik ses dalgası desteğiyle sentezlenen biyopolimer matrisli Ag NP'ler ve CuO NP'ler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Şekil 4.2'de Mat/PEG-Ag NP'lerin, Şekil 4.3'te Mat/PEG-CuO NP'lerin SEM görüntüsü verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerine göre, Ag NP'ler homojen olarak dağılmış ve 100 nm'den daha küçük boyut aralıklarında küresele çok yakın tek tip forma sahiptirler. Aglomerasyon olmaması Ag NP'lerin boyutunun küçük kalmasına neden olmuştur. Sentezlenen CuO NP'lerin SEM görüntüleri incelendiğinde, Mat/PEG matrisi içerisine CuO NP'lerin gömüldüğü, homojen bir dağılımda ortalama 100 nm'den küçük boyutlarda olduğu ancak aglomerasyon olduğu görülmektedir. CuO NP'lerdeki aglomerasyon numunelerin SEM incelemesine hazırlanırken kurutma aşamasından kaynaklanabilir.



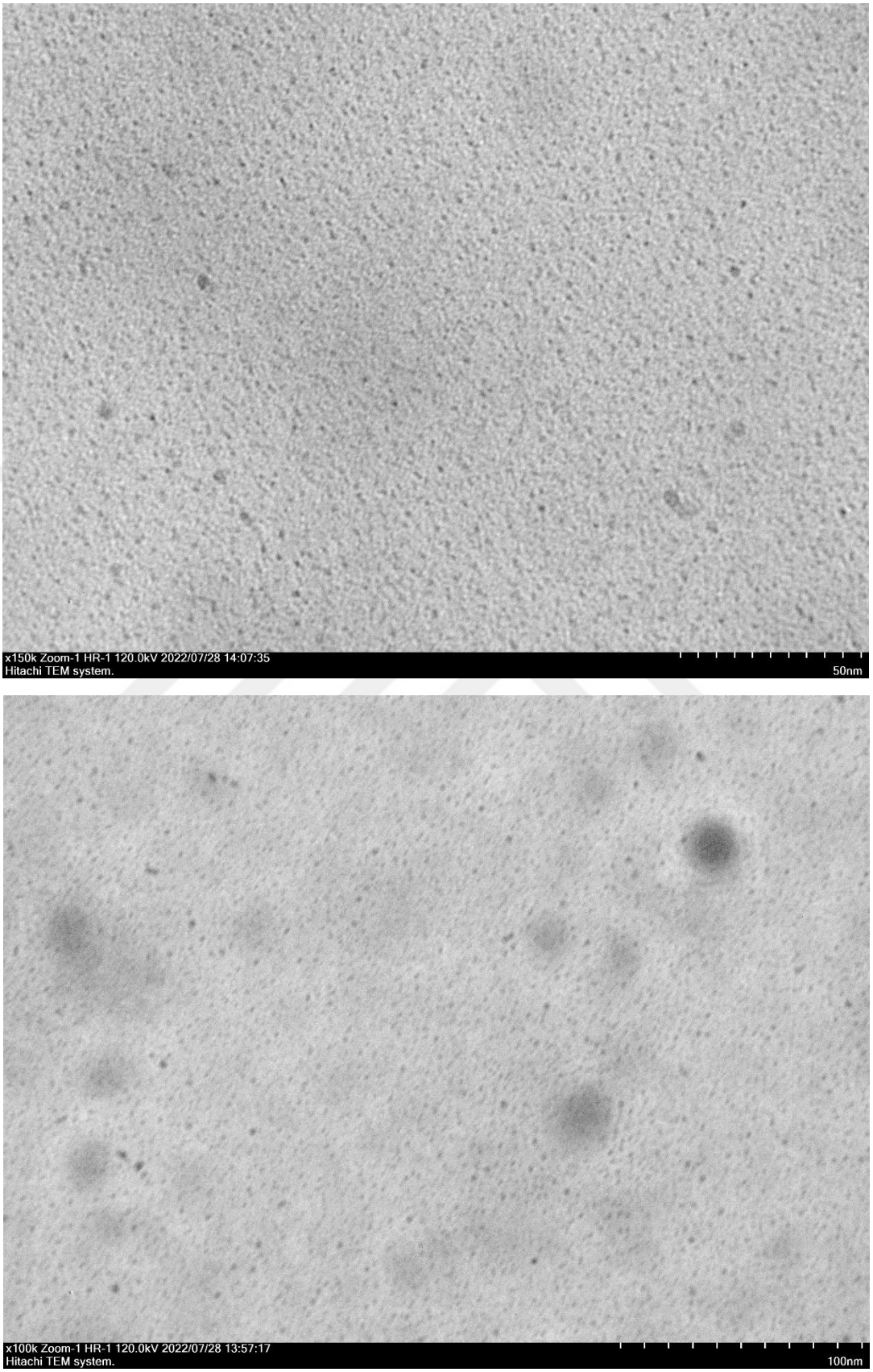
Şekil 4.2: Mat/PEG-Ag NP'lerin SEM görüntüsü.



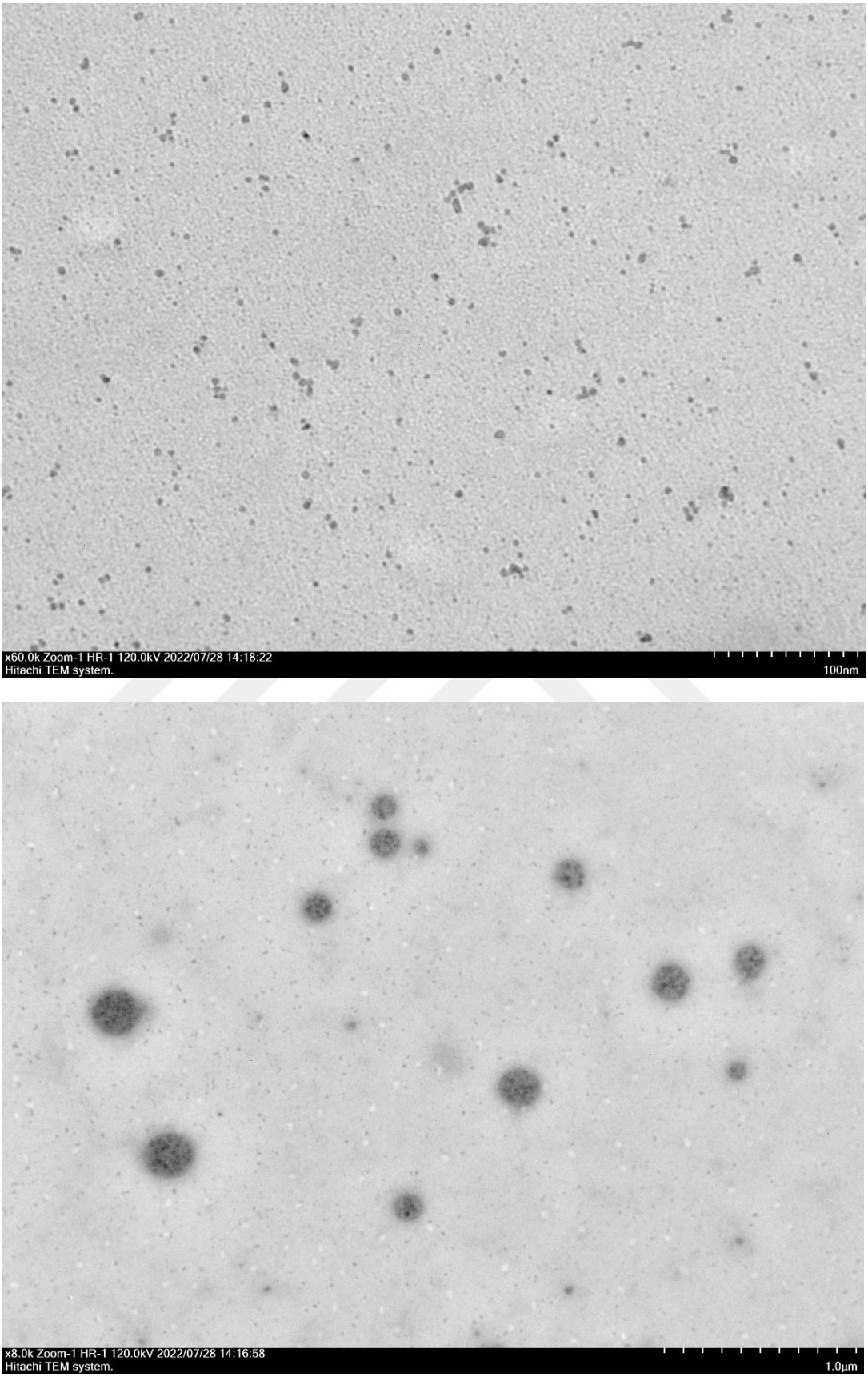
Şekil 4.3: Mat/PEG-CuO NP'lerin SEM görüntüsü.

4.1.3. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin TEM Görüntüleri

Bitki özütü kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin kollodial çözeltiler içerisinde yapılan TEM incelemeleri sonucu elde edilen görüntüler sırasıyla, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te farklı büyütmelerde verilmiştir. TEM görüntülerinden, sentezlenen NP'ler oldukça küresel bir morfolojiye sahip, boyutları yaklaşık olarak 10 nm'in altında ve oldukça homojen bir dağılım sergilediği belirlenmiştir. Her iki NP'ün de birbirinden farklı büyüklüklerde taneciklerden oluşan polidispers bir dağılım gösterdiği ve NP'lerin kümeleşme olmadığı da TEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bu durum bölüm 4.1.1'de verilen NP'lerin UV-Vis spektrum sonuçları ile de uyum içerisindedir.



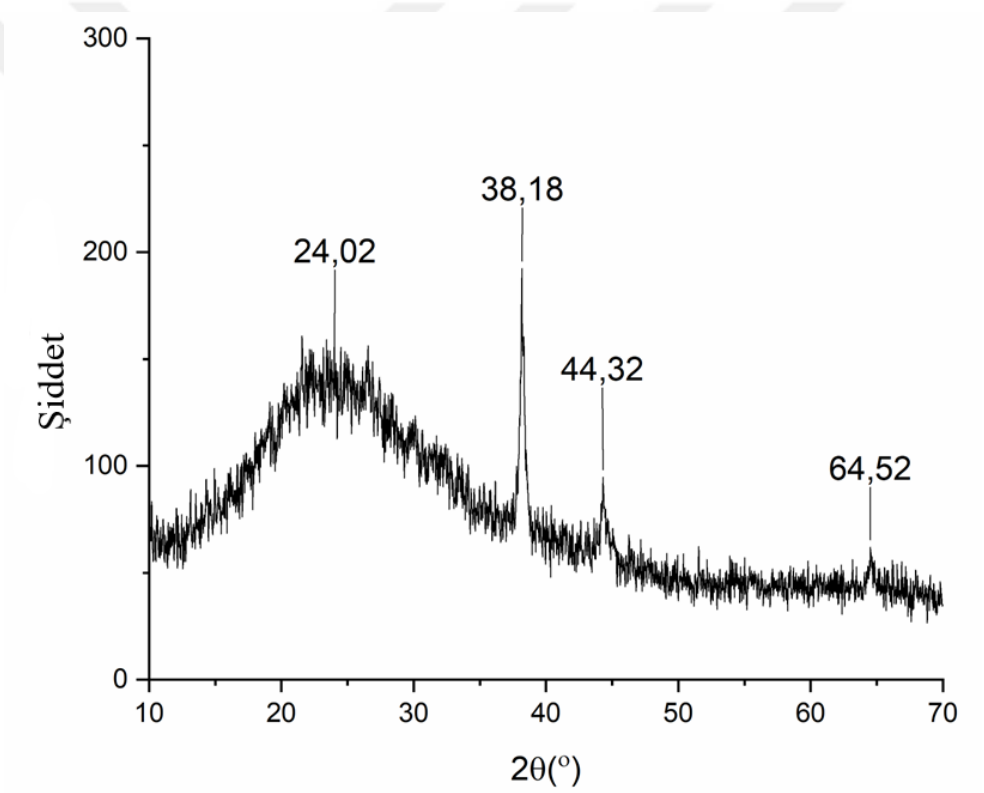
Şekil 4.4: Mat/PEG-Ag NP'lerin TEM görüntüsü.



Şekil 4.5: Mat/PEG-CuO NP'lerin TEM görüntüsü.

4.1.4. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin XRD Sonuçları

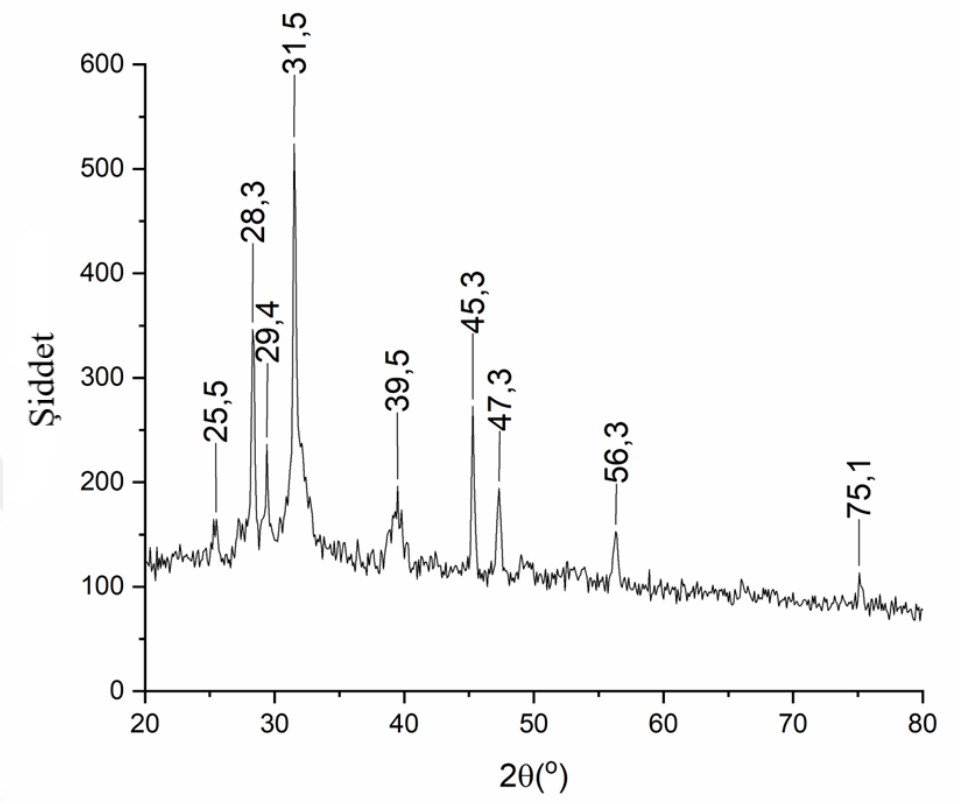
Sentezlenen Ag NP'lere ait XRD grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Ag NP'lerin XRD grafiği incelendiğinde, Bragg saçılmalarına karşılık olarak 24,02°, 38,18°, 44,32° ve 64,52°'lerde pikler meydana geldiği gözlemlenmiştir. 38,18°, 44,32° ve 64,52°'de meydana gelen pikler sırasıyla gümüşün (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu düzlemler yapıdaki gümüşün YMK yapıda olduğunu göstermektedir. XRD spektrum başlangıcında 24,02°'de oluşan geniş pik Ag NP'lerin yapısında bulunan matristeki organik fazların neden olduğu amorfluktan kaynaklanmaktadır. Ag NP'lerin kırınım deseni kart numarası 00-004-0783 olan JCPDS dosyasıyla eşleşmektedir. Ag NP'lerin kristal boyutu Eşitlik 3.1.'de verilen Debye-Scherrer denklemi kullanarak 27,45 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6: Mat/PEG-Ag NP'lerin XRD grafiği.

Sentezlenen CuO NP'lerin XRD grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Bragg saçılmalarına karşılık gelen CuO NP'lerin karakteristik pikleri 31,5°, 39,5°, 45,4°, 47,3°, 56,3° ve 75,1°'de meydana gelmiştir. Oluşan bu pikler sırasıyla (110), (111), (-112), (-202), (021) ve (222) düzlemlerinin kırınımlarına denk gelmektedir. Bu kırınım desenleri CuO NP'lerin monoklinik yapıda olduğunu göstermektedir. 25,5°, 28,3° ve 29,4°'lerde oluşan pikler ise matris fazındaki organik yapılardan kaynaklanmaktadır. CuO NP'lerin kırınım deseni kart numarası 04-015-5865 olan

JCPDS dosyasıyla eşleşmektedir. Debye-Scherrer denklemi (Eşitlik 3.1) kullanarak hesaplanan CuO NP'lerin kristal boyutu 33,17 nm olarak bulunmuştur.

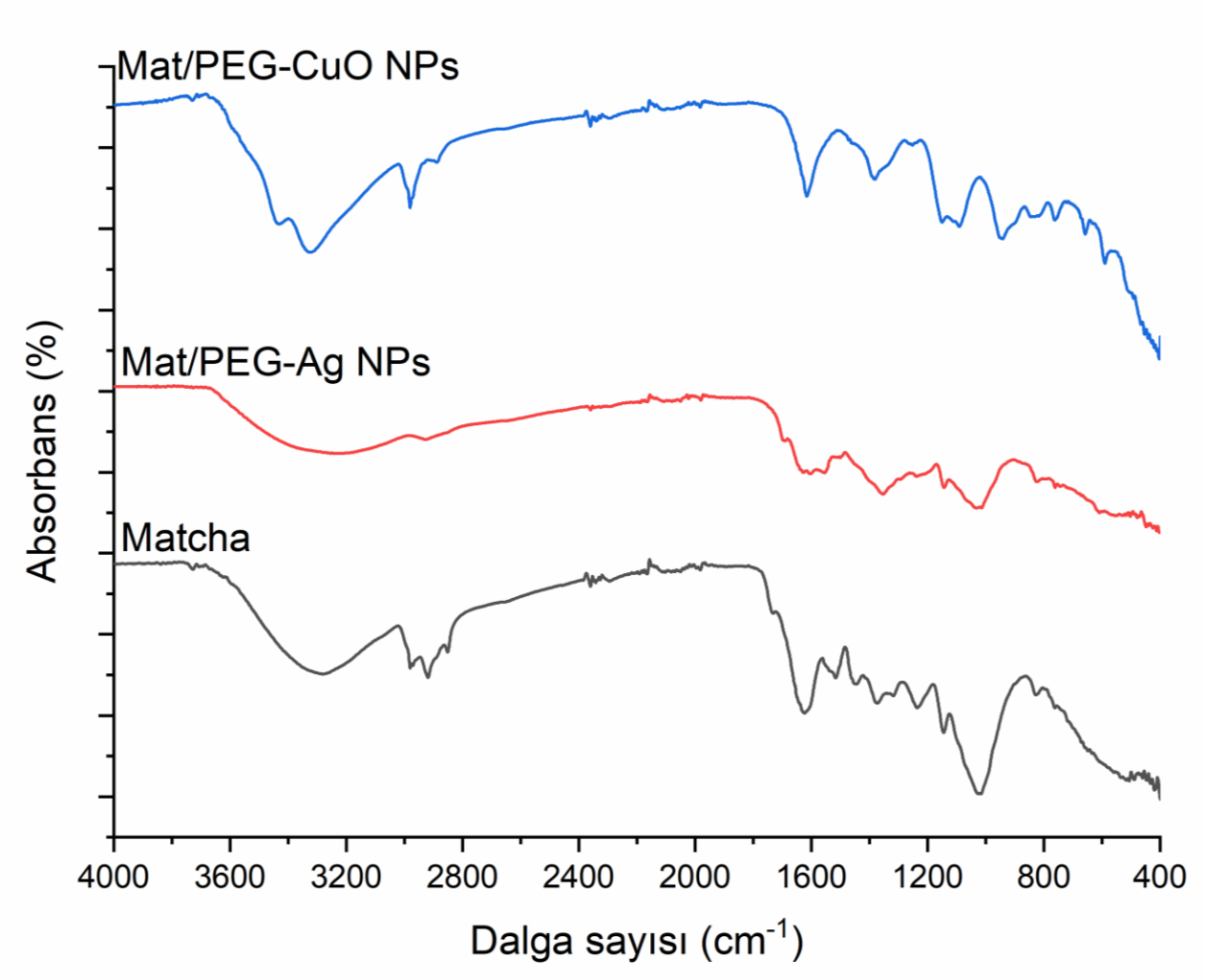


Şekil 4.7: Mat/PEG-CuO NP'lerin XRD grafiği.

4.1.5. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin FT-IR Sonuçları

FT-IR spektral analizleri ile NP'lerin sentezinde kullanılan bitki özütlerinde bulunan ve NP'lerin oluşumundan sorumlu olan fitokimyasallara ait olası fonksiyonel gruplar standart kızılötesi tablosu ile belirlenmiştir. Şekil 4.8'de hem kurutulmuş bitki özütü maça çayının hem de polimer matris olarak PEG ve bitki özütlerinden sentezlenen Ag NP'lere ve CuO NP'lere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, saf maça yapısında 3282,2507 cm^{-1} (-OH), 2979,4814 cm^{-1} (asimetrik-CH_2 titreşimi), 2918,7346 cm^{-1} (C-H gerilme titreşimi), 1627,6261 cm^{-1} (-OH), 1517,7035 cm^{-1} (C=O), 1446, 3502 cm^{-1} (C=O), 1373,0685 cm^{-1} (C=O), 1235,1831 cm^{-1} (-C-OH bükülmesi), 1144,5452 cm^{-1} (C=O) ve 1014,3736 cm^{-1} (C-O-C titreşimi) oluşmuştur. Mat/PEG-Ag NP'lerin karakteristik pikleri 3280,597 cm^{-1} (-OH), 2926,119 cm^{-1} (C-H titreşimi), 1624,626 cm^{-1} (C=O), 1352,985 cm^{-1} (C-N titreşimi), 1138,805 cm^{-1} (C-O titreşimi) ve 1034,323 cm^{-1} noktalarında oluşmuştur. Mat/PEG-CuO NP'lerin karakteristik pikleri 3329,50 cm^{-1} (-OH), 2980,45 cm^{-1} (asimetrik-CH_2 titreşimi), 1617,12 cm^{-1} (C=O), 1385,61 cm^{-1} (C-N titreşimi), 1093,44 cm^{-1} (C-O titreşimi) noktalarında oluşmuştur.

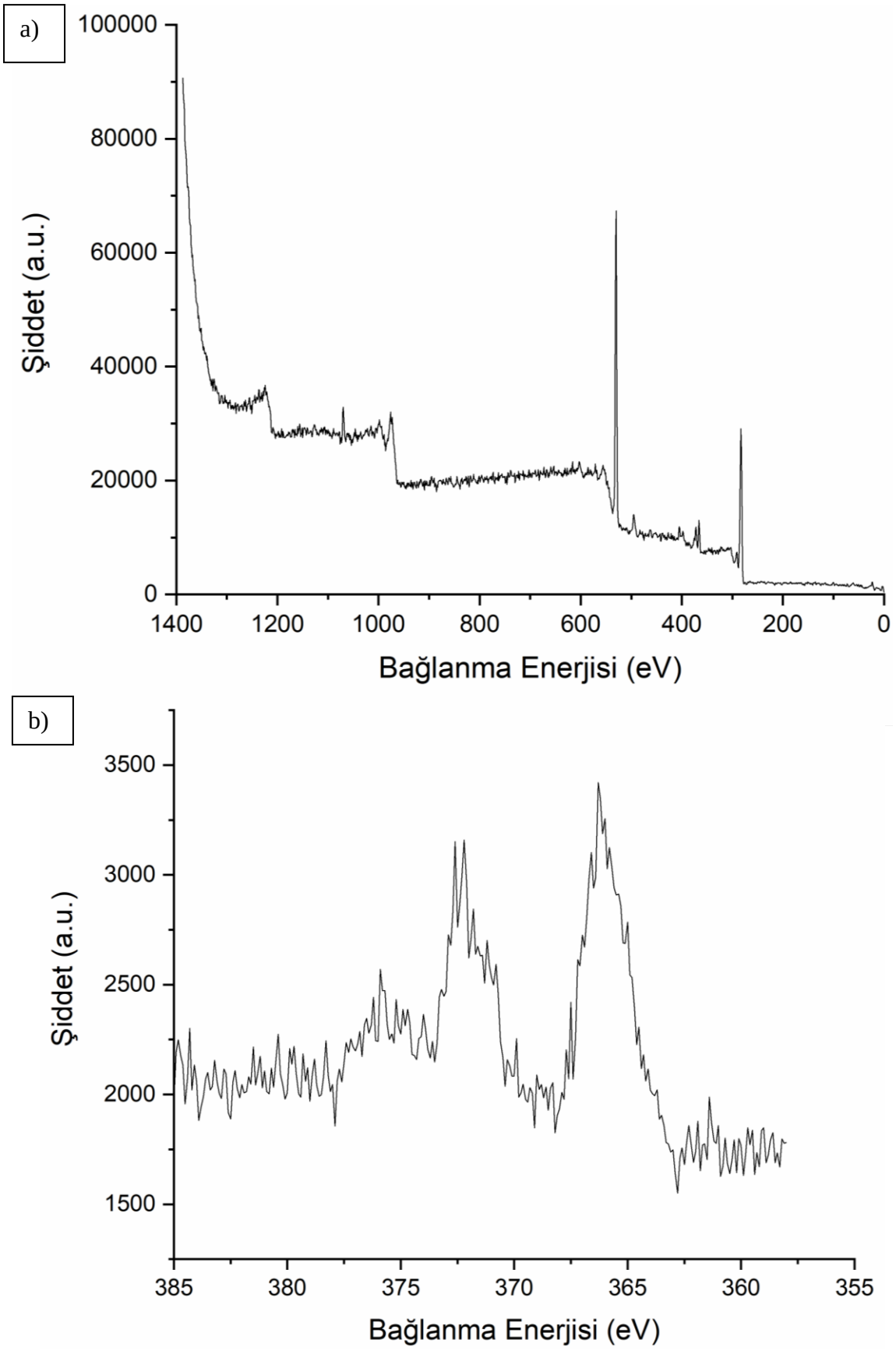
Bu piklere ek olarak, 943,02 cm^{-1}, 834,06 cm^{-1}, 763,67 cm^{-1}, 659,54 cm^{-1} ve 592,04 cm^{-1} noktalarındaki pikler Cu=O titreşimlerine karşılık gelmektedir. Kurutulmuş bitki özütlerinin FT-IR spektrumuyla, sentezlenen NP'lere ait FT-IR spektrumları arasında görülen değişiklikler, çeşitli fenolik grupların iyon değişim reaksiyonuna katılmasından ileri gelmektedir. Sonuç olarak NP'lerin sentezi için kullanılan bitki özütüne ait farklı fonksiyonel grupların varlığı ortaya konulmuştur.



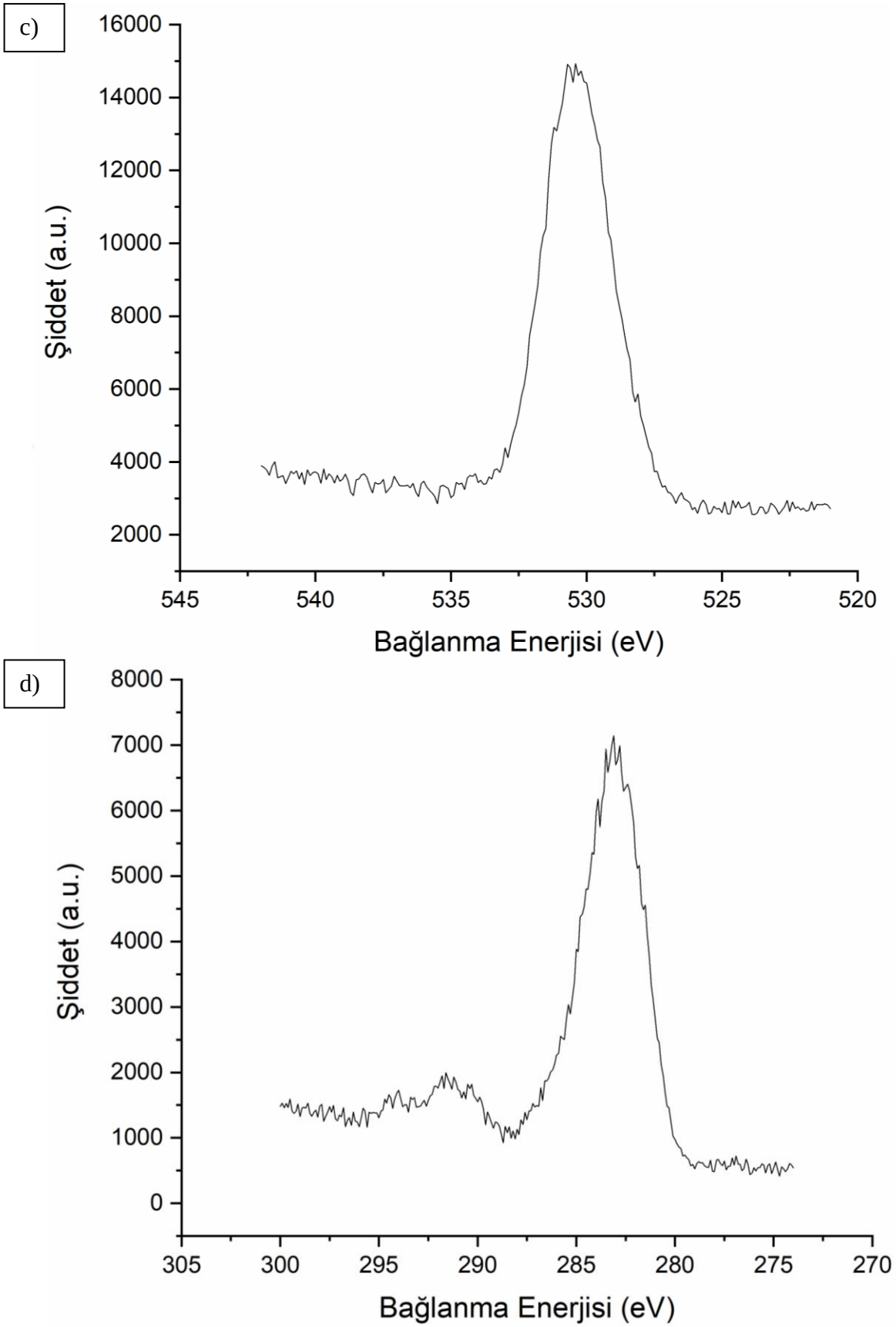
Şekil 4.8: Maça çayı tozu, Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'lerin FT-IR spektrumları.

4.1.6. Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin XPS Sonuçları

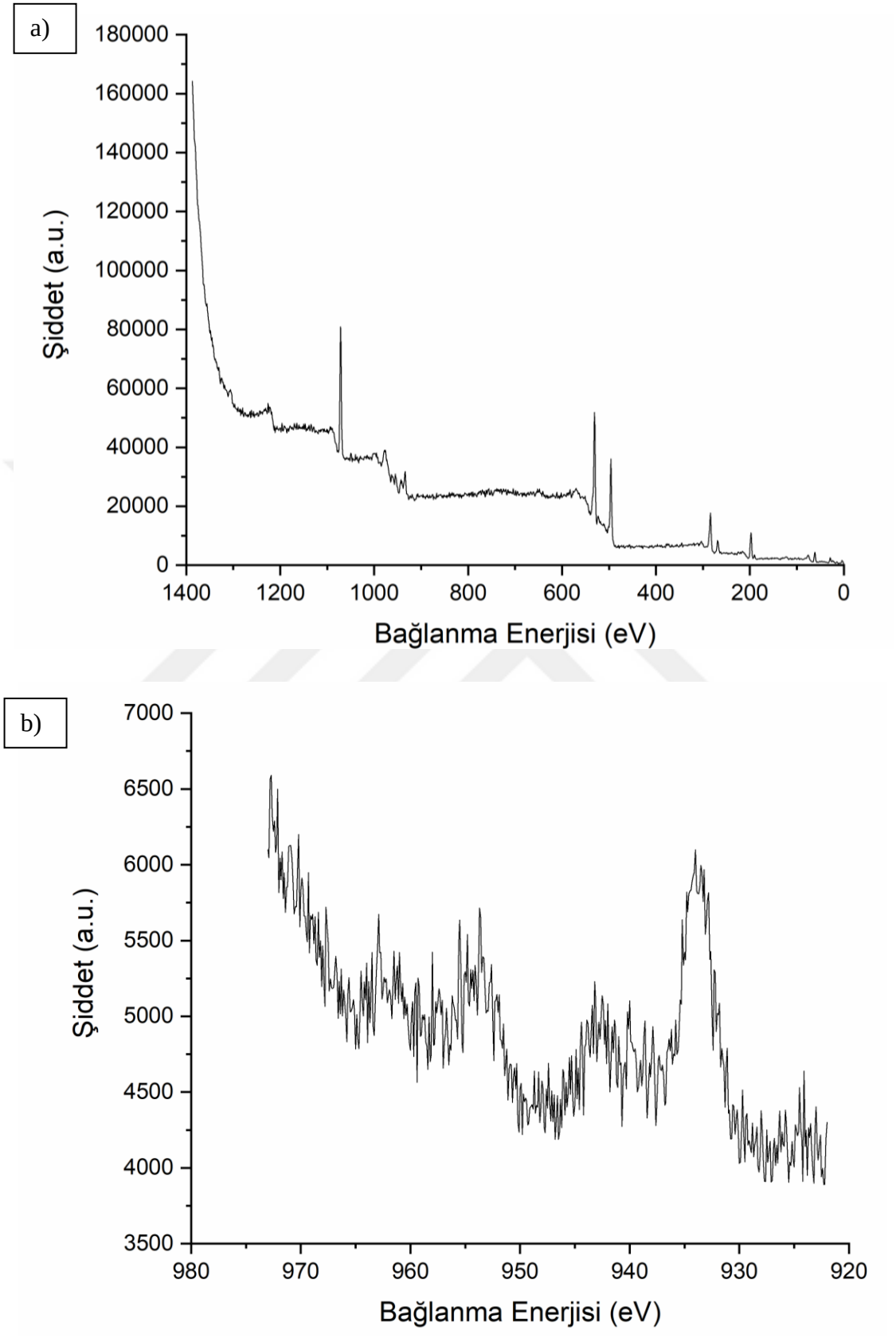
XPS analizi ile Mat/PEG-Ag NP'ler ve Mat/PEG-CuO NP'lere ait katı örneklerde bulunan atomların kimyasal durumu hakkında detaylı bilgiler elde edilmiştir. Şekil 4.9'da Ag NP'lerin (a) genel, (b) gümüş, (c) oksijen ve (d) karbon elementlerine ait XPS spektrumları verilmiştir. Hazırlanan Ag NP'lerin Ag_{3d} 'ye ait spektrumu (Şekil 4.9b), yaklaşık 372,2 eV ve 366,30 eV değerlerinde iki pik olarak gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla metalik gümüşün 3d/2 ve 5d/2 orbitallerine karşılık gelmektedir. O_{1s} spektrumu (Şekil 4.9c), 530,40 eV değerinde belirgin bir pik göstermiştir. C_{1s} spektrumu (Şekil 4.9d), yaklaşık 283,10 eV ve 291,50 eV'da iki pik göstermiştir. CuO NP'lerin XPS analizi sonucunda elde edilen grafiklerde, Şekil 4.10'da (a) genel, (b) bakır (c) oksijen ve (d) karbon olacak şekilde spektrumları verilmiştir. Hazırlanan CuO NP'lerin Cu_{2p} spektrumunda (Şekil 4.10b) yaklaşık 934 eV ve 953,7 eV'da iki pik gözlemlenmiştir. Bu pikler, sırasıyla bakır metalinin 2p3/2 ve 2p1/2 yörüngelerine karşılık gelmektedir. 943,2 eV ve 962,9 eV'da metalik bakır varlığını gösteren pikler oluşmuştur. O_{1s} spektrumunda (Şekil 4.10c) 530,2 eV'da belirgin bir pik oluşumu gözlenmiştir. Bu durum Cu ile O arasında başarılı şekilde bağ oluştuğunu göstermektedir. C_{1s} spektrumunda (Şekil 4.10d) yaklaşık 283,6 eV'da pik oluşmuştur. Bu pik, maça özütü fitokimyasal bileşenlerden ve PEG'in C içeriğinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin O_{1s} ve C_{1s} spektrumlarında benzer bağ enerji değerlerinde tek pik oluşumu gözlenmiştir. Ancak farklı enerji kayma değerlerinden dolayı genel spektrumlar farklılık göstermiştir.



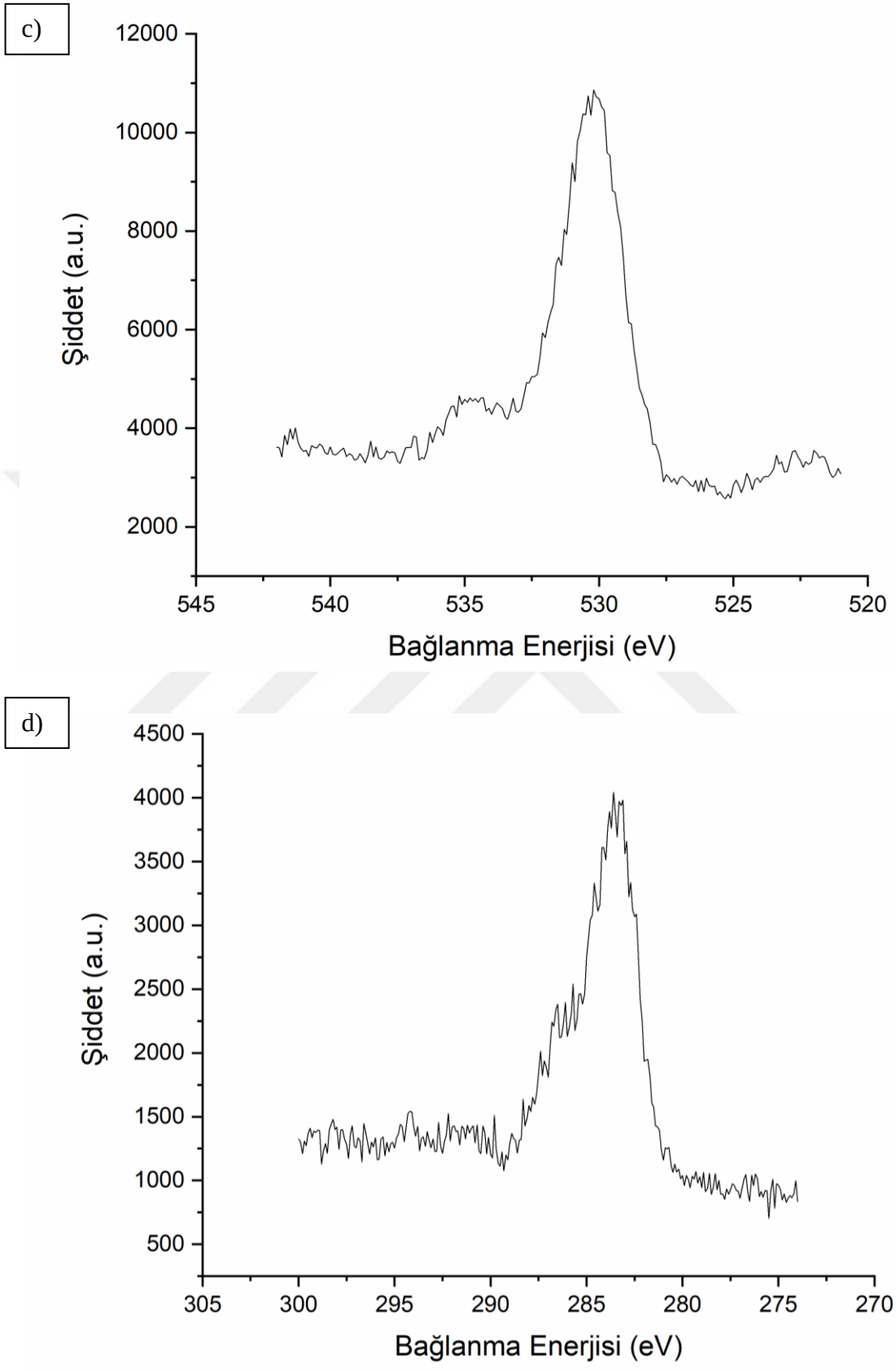
Şekil 4.9: Ag NP'lerin XPS spektrumları a) genel, b) Ag_{3d}, c) O_{1s} ve d) C_{1s}.



Şekil 4.9 (devam): Ag NP'lerin XPS spektrumları a) genel, b) Ag_{3d}, c) O_{1s} ve d) C_{1s}.



Şekil 4.10: CuO NP'lerin XPS spektrumları a) genel, b) Cu_{2p}, c) O_{1s} ve d) C_{1s}.



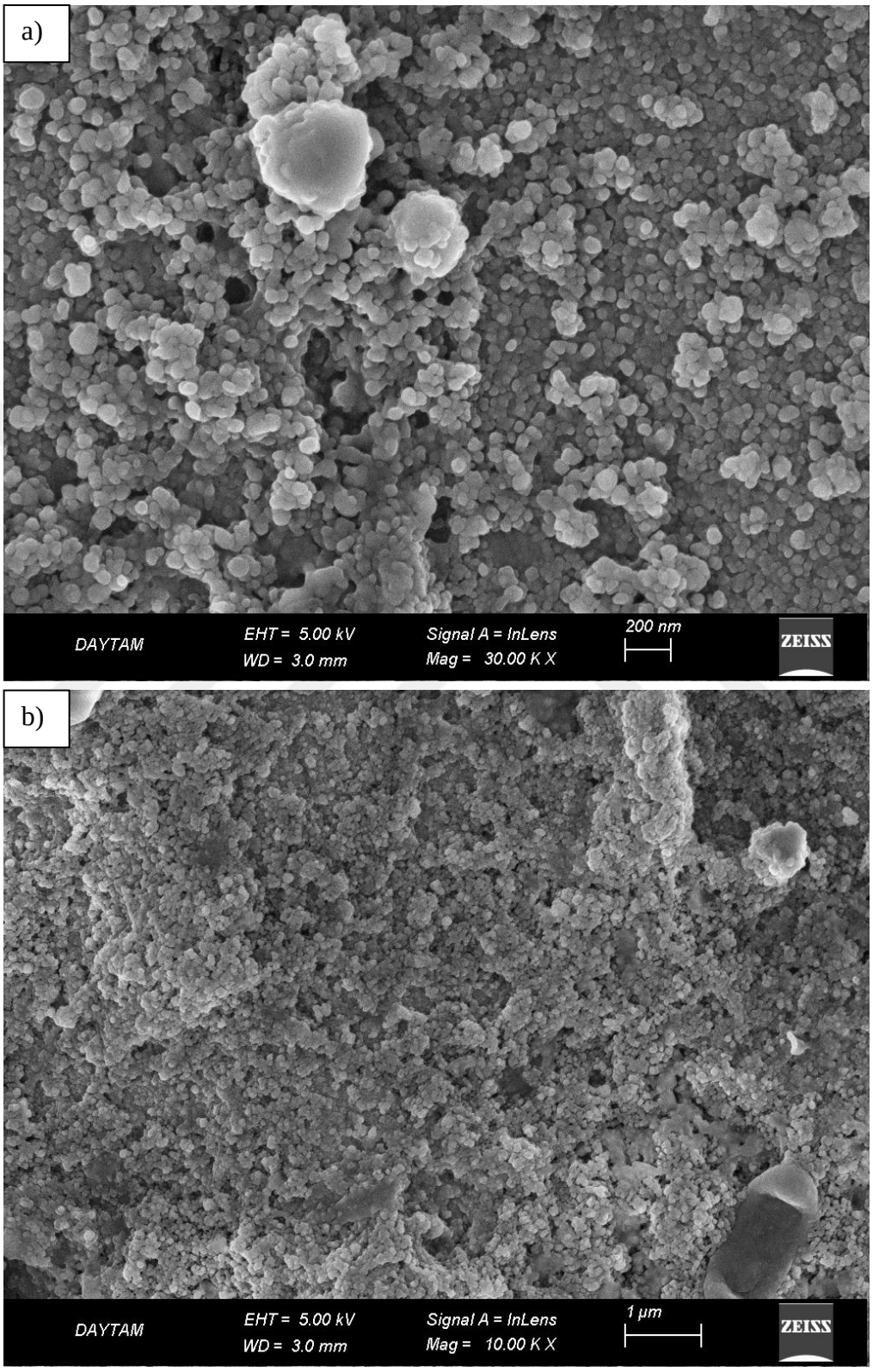
Şekil 4.10 (devam): CuO NP'lerin XPS spektrumları a) genel, b) Cu_{2p}, c) O_{1s} ve d) C_{1s}.

4.2. KAPLAMA SONRASI YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

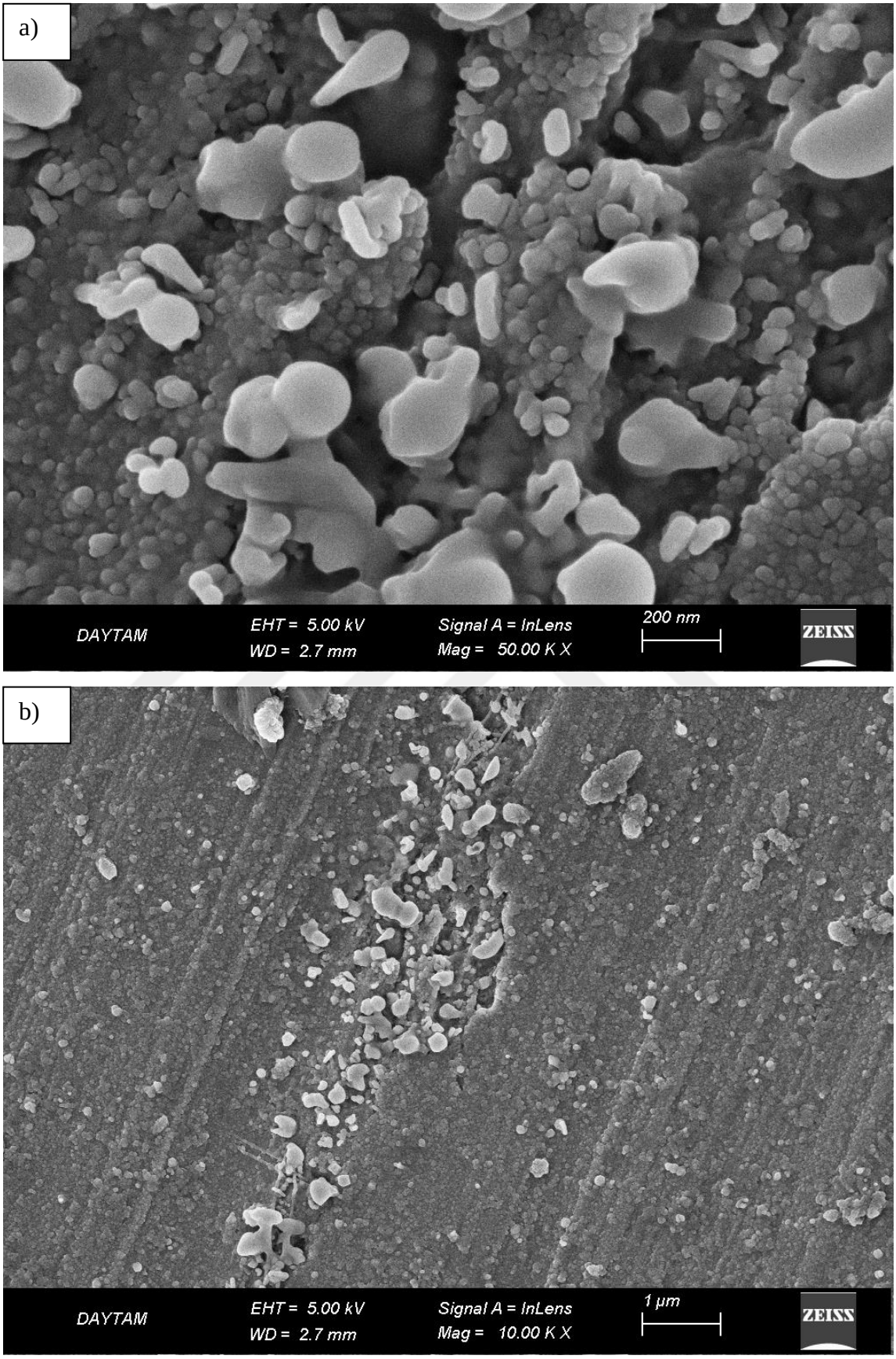
4.2.1. Kaplama Sonrası Yüzeylerin SEM Görüntüleri

Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile farklı kaplama teknikleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin, kaplama sonrası yüzey morfolojileri SEM analizleri detaylı incelemek açısından farklı büyütme oranlarında verilmiştir. Farklı NP'lerin, farklı kaplama tekniklerinin ve farklı metalik altlık kullanımının yüzey özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir. AgMat316D ve AgMat316P kodlu numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. AgMat316D kodlu numunelerin NP'lerin belirgin şekilde küresele çok yakın bir formda olduğu, aglomerasyonun fazla olmadığı, tanecik boyutunun ise 40-50 nm arasında değiştiği görülmüştür. Tanecik boyutları birbirine yakın ve taneciklerin dağılımı genel olarak homojendir. Nispeten katmanlı bir kaplama görüntüsü vardır. AgMat316P kodlu numunelerde ki NP'lerin aglomerasyona daha yatkın olduğu, bu nedenle bazı kısımlarda küresel şeklin tam olarak korunamadığı görülmüştür. Taneciklerin boyutları 30-300 nm arasında değişmektedir. Daha küçük büyütmedeki kaplama görüntüsünde (Şekil 4.12b) tek katmanlı bir kaplama gerçekleştiği, NP'lerin düzgün, yönlenmiş ve homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Ayrıca görselde altlıktaki kesme çizgileri de belirgin şekilde görülmektedir. Şekil 4.13 ve 4.14'te sırasıyla AgMat64D ve AgMat64P kodlu numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. AgMat64D kodlu numuneye ait SEM görüntülerinde taneciklerin küresel şekilli olduğu ve aglomerasyon nedeniyle büyük taneciklerin olduğu görülmektedir. Küçük taneciklerin boyutları 30-80 nm arasındadır ve yüzeyde heterojen bir dağılım göstermektedir. Daha küçük büyütmedeki kaplama görüntüsünde (Şekil 4.13b) aglomere bölgelerin fazlalığı göze çarpmaktadır. AgMat64P kodlu numuneye ait SEM görüntülerinde ise NP'ler küresel şekilli olup, boyutları 40-50 nm arasında değişmektedir. Aglomere olmuş bölgeler bulunmaktadır. Daha küçük büyütmeye ait görselde (Şekil 4.14b) altıgen ve kübik formda taneciklerde bulunmaktadır. Ancak AgMat64D kodlu numuneye göre daha homojen bir görünümdedir. Elde edilen sonuçlara göre, püskürtme yöntemiyle kaplamada NP'lerin boyutları 316L paslanmaz çelik altlık kullanımında daha büyükken, Ti6Al4V alaşımı altlık kullanımında daha küçük olduğu belirlenmiştir. Daldırma yöntemiyle kaplamada 316L paslanmaz çelik altlık kullanımında aglomerasyonun olmadığı homojen bir dağılım varken, Ti6Al4V alaşımı altlık kullanımında aglomerasyonun olduğu heterojen bir dağılım ortaya çıkmıştır. Her iki altlık kullanımında püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalar genel olarak daha homojen ve tek katmanlı bir dağılım sergilemiştir. Her iki kaplama yöntemi ve

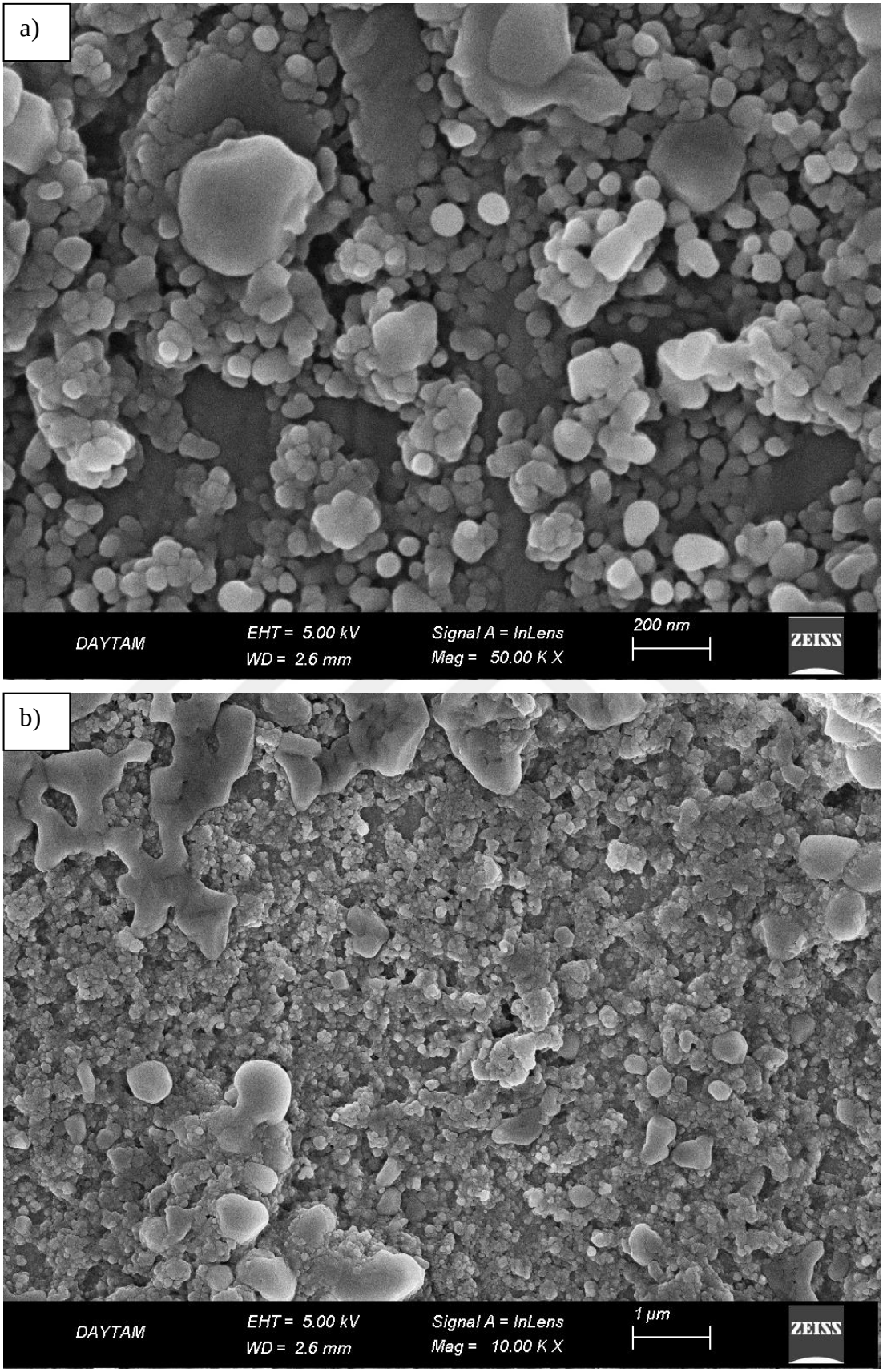
altlık kullanımında da NP'ler küresele yakındır. Ancak AgMat64P kodlu numunede küresellikten sapan belirgin geometrik şekilli NP'lere rastlanmıştır.



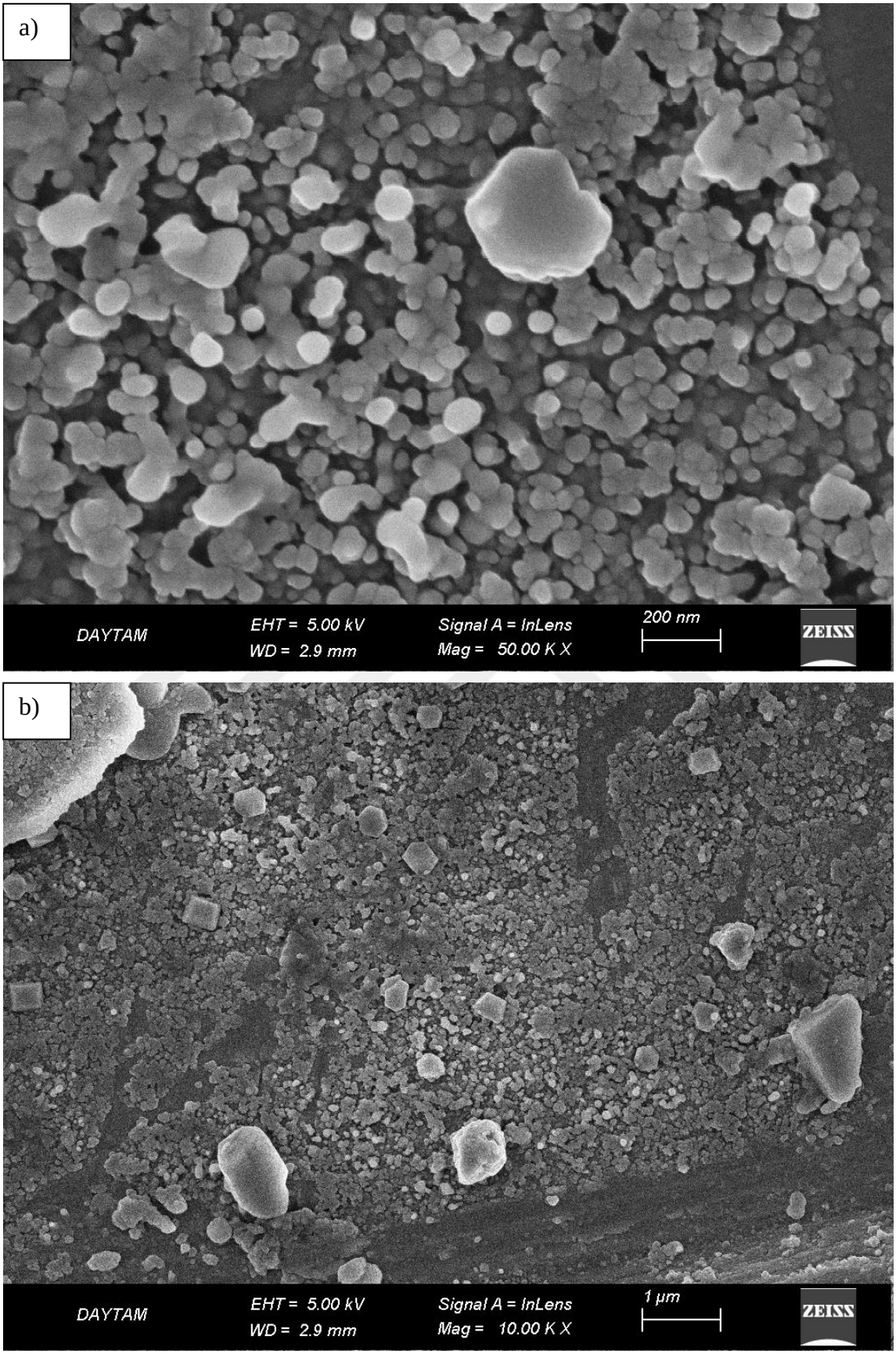
Şekil 4.11: AgMat316D kodlu numunelerin a) x30.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü.



Şekil 4.12: AgMat316P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü.

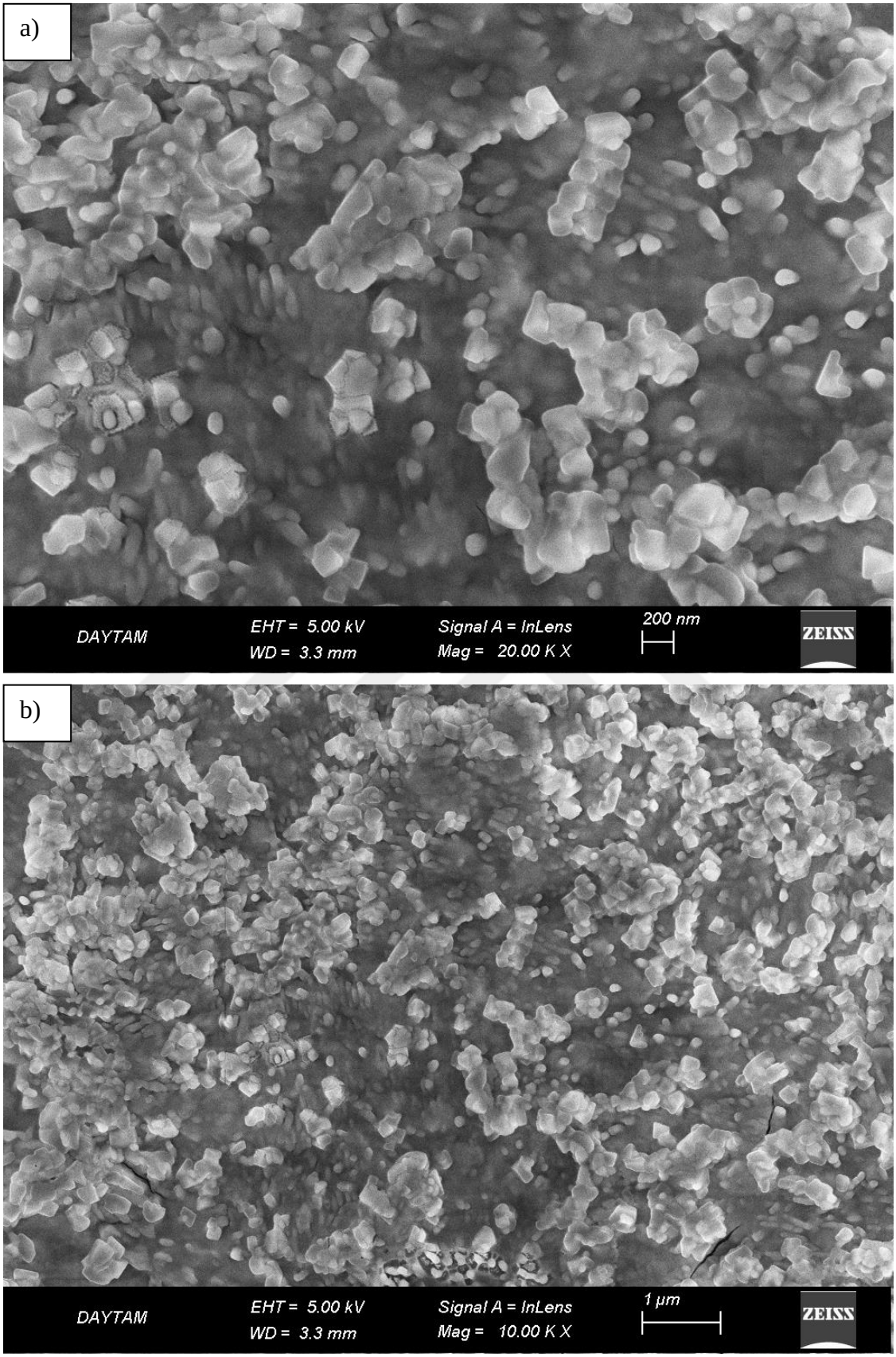


Şekil 4.13: AgMat64D kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü.

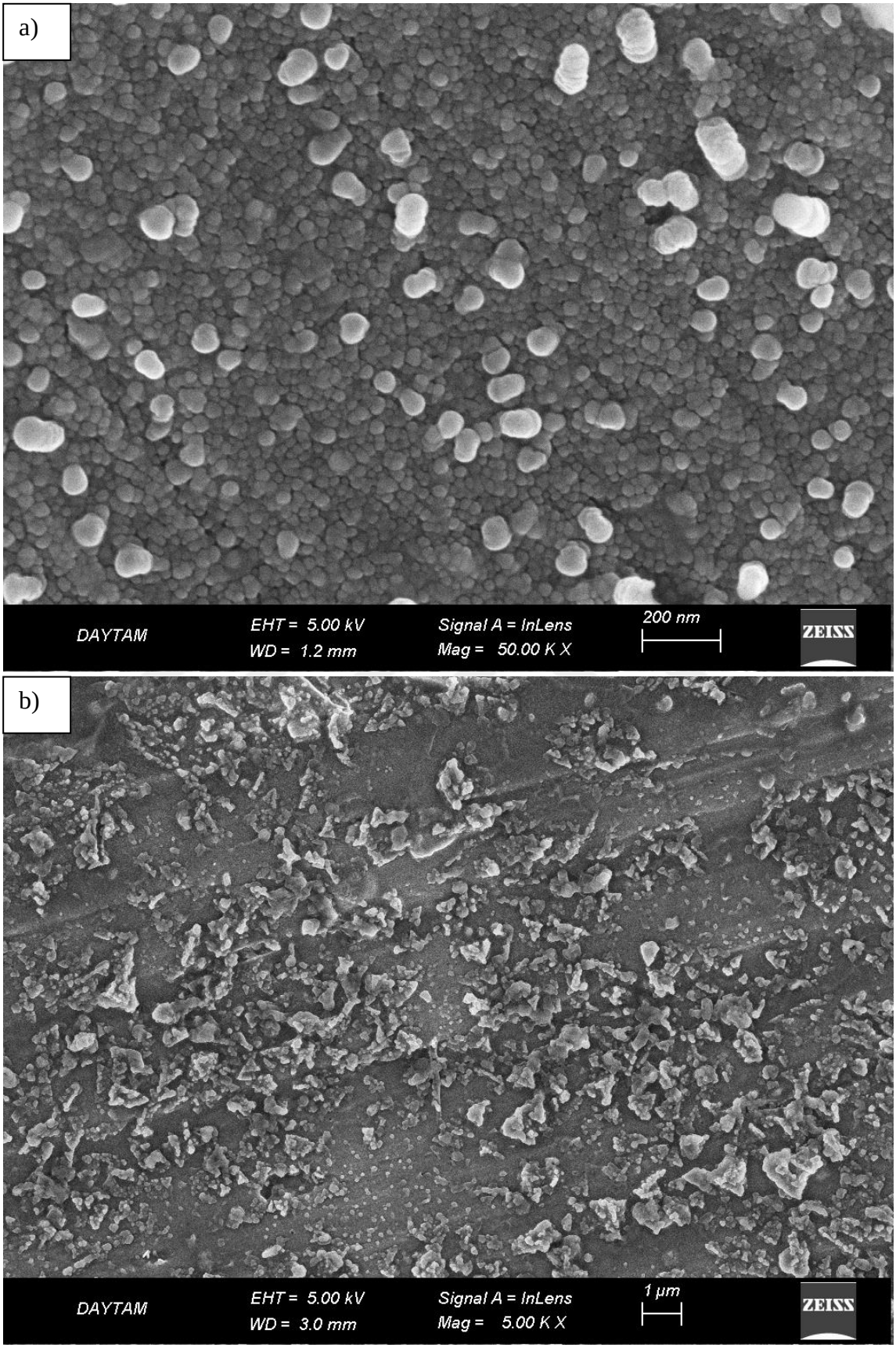


Şekil 4.14: AgMat64P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü.

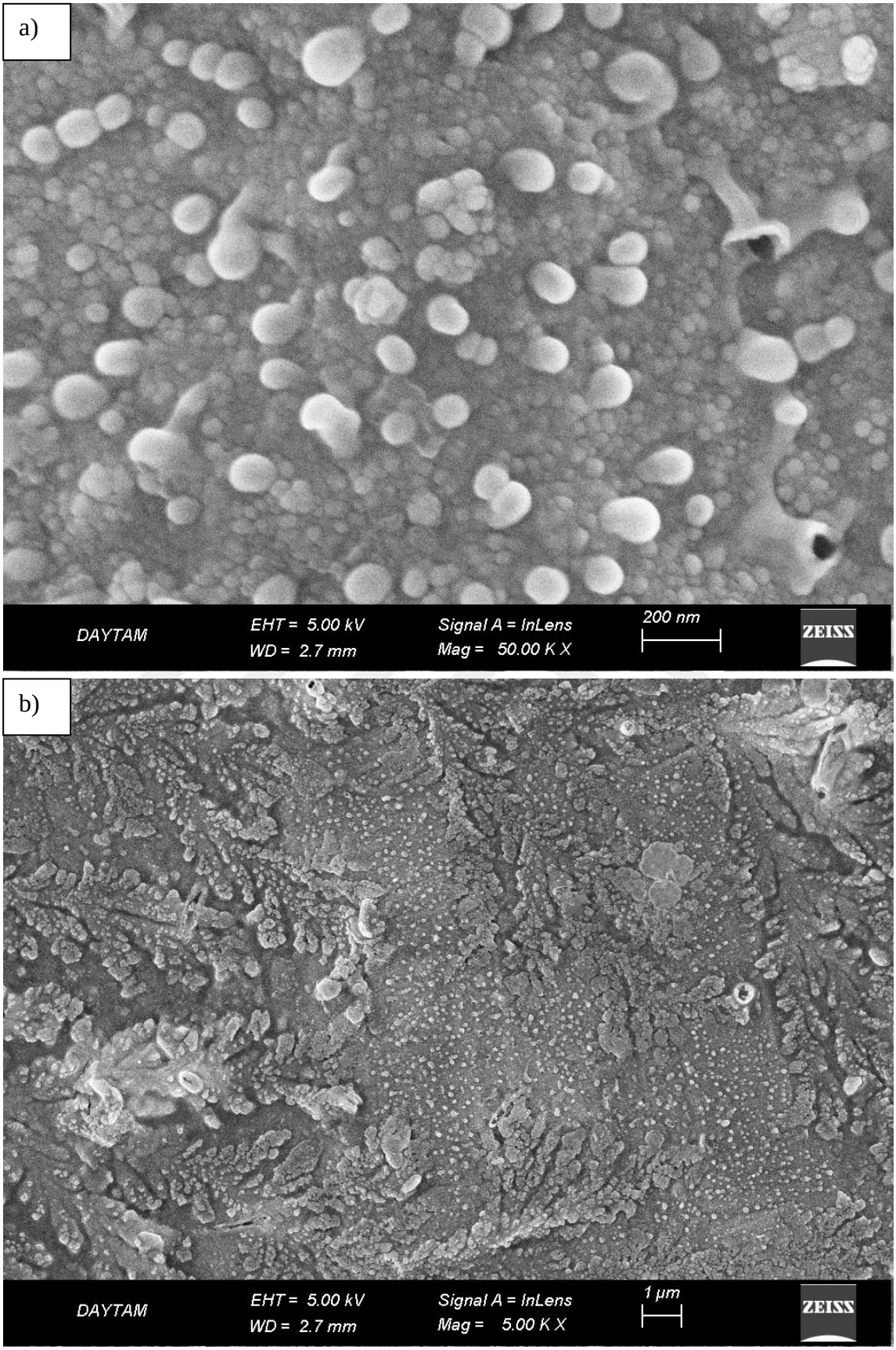
CuO NP'lerle farklı yöntemler kullanılarak 316L ve Ti6Al4V altlıklarına gerçekleştirilen kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. CuMat316D ve CuMat316P kodlu numunelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, NP'lerin boyutlarının 60-100 nm arasında değiştiği, küresele yakın ve kübik şekillerde olduğu belirlenmiştir. Daha küçük büyütmede (Şekil 4.15b) incelendiğinde tüm yüzeyde farklı iki şekildeki NP'lerin olduğu ve NP'lerin homojen dağıldığı daha net görülmektedir. Yüzeyde çok az oranda görülen mikro düzeydeki çatlaklar ise kaplama sonrası numune yüzeylerinin kurutulması aşamasında yaşanan ısıl değişimlerden kaynaklanmaktadır. CuMat316P kodlu numuneye ait SEM görüntülerinde, yüzeydeki NP'lerin oldukça küresel formda olduğu, yaklaşık 50-70 nm arasında boyuta sahip olduğu ve homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Görüntüye geniş planda bakıldığında NP'lerin yer yer kümeleştiği belirlenmiştir. Ayrıca numunenin kesimi esnasında oluşan kesme çizgileri de belirgin şekilde görülmektedir. CuMat64D ve CuMat64P kodlu numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18'de verilmiştir. CuMat64D kodlu numuneye ait SEM görüntülerinde tanecikler küresele yakın şekilli olup, kısmen bölgesel olarak aglomerasyona uğramış büyük tanecikler (~100 nm) görülmektedir. Yüzeydeki NP'lerin 50-70 nm arasında boyutları değişmektedir. Daha küçük büyütmede (Şekil 4.17b) incelendiğinde, NP'ler dentritik mikroyapıya benzeyen dallanmış bir kümelenme göstermiştir. CuMat64P kodlu numuneye ait SEM görüntülerinde NP'ler 50-80 nm aralığında oldukça homojen ve küresel şekilli bir dağılım göstermiştir. Görüntüye geniş planda bakıldığında birbirine iyi bağlanmış, aglomere şekilde yapıların ve katmanlı bir görüntünün olduğu belirlenmiştir. Genel olarak elde edilen sonuçlara bakıldığında, her iki kaplama yöntemi ve altlık kullanımında NP'ler oldukça küresele yakın formda ve homojen bir dağılım sergilemektedir. Ancak 316L paslanmaz çelik altlık üzerine damlatma yöntemi ile yapılan kaplamada elde edilen görüntülerde NP'lerin bir kısmının kübik form sergilediği görülmektedir. Tüm numunelerde NP'lerin kısmen aglomere olduğu görülmektedir. Ancak Ti6Al4V altlık üzerine püskürtme yöntemi ile yapılan kaplamada elde edilen görüntülerde bu aglomerasyonun oldukça sıkı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Ti6Al4V altlık üzerine damlatma yöntemi ile yapılan kaplamada ise NP'ler dentritik şekilde dallanmış bir aglomerasyon sergilemiştir. Farklı kaplama yöntemi ve altlık kullanımının NP'lerin şekli ve boyutu üzerine çok az etkisi olduğu, NP'lerin aglomerasyonu üzerine ise belirgin bir etkisi olduğu söylenebilir.



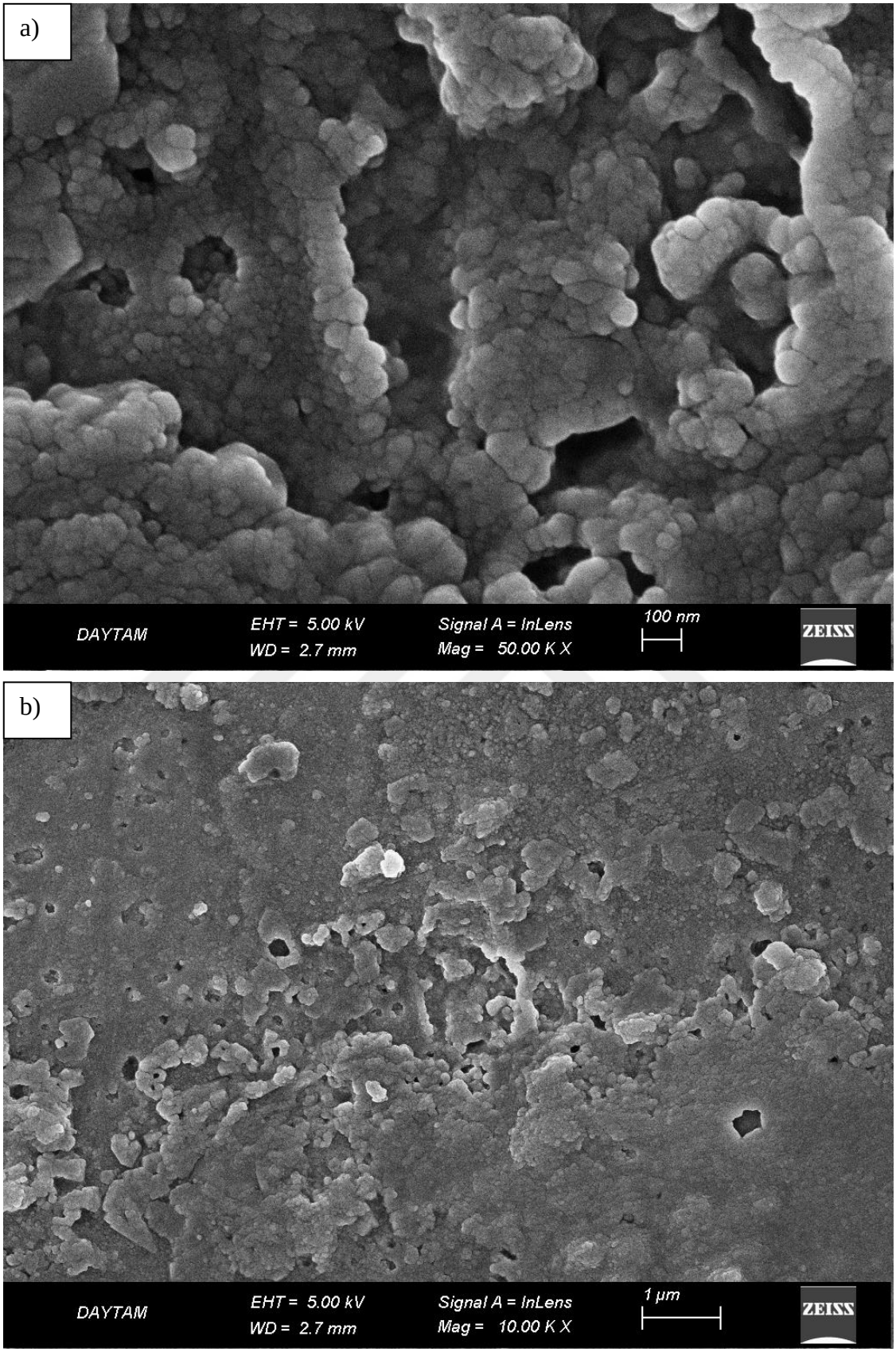
Şekil 4.15: CuMat316D kodlu numunelerin a) x20.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü.



Şekil 4.16: CuMat316P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x5.000 büyütmelerdeki görüntüsü.



Şekil 4.17: CuMat64D kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x5.000 büyütmelerdeki görüntüsü.



Şekil 4.18: CuMat64P kodlu numunelerin a) x50.000 ve b) x10.000 büyütmelerdeki görüntüsü.

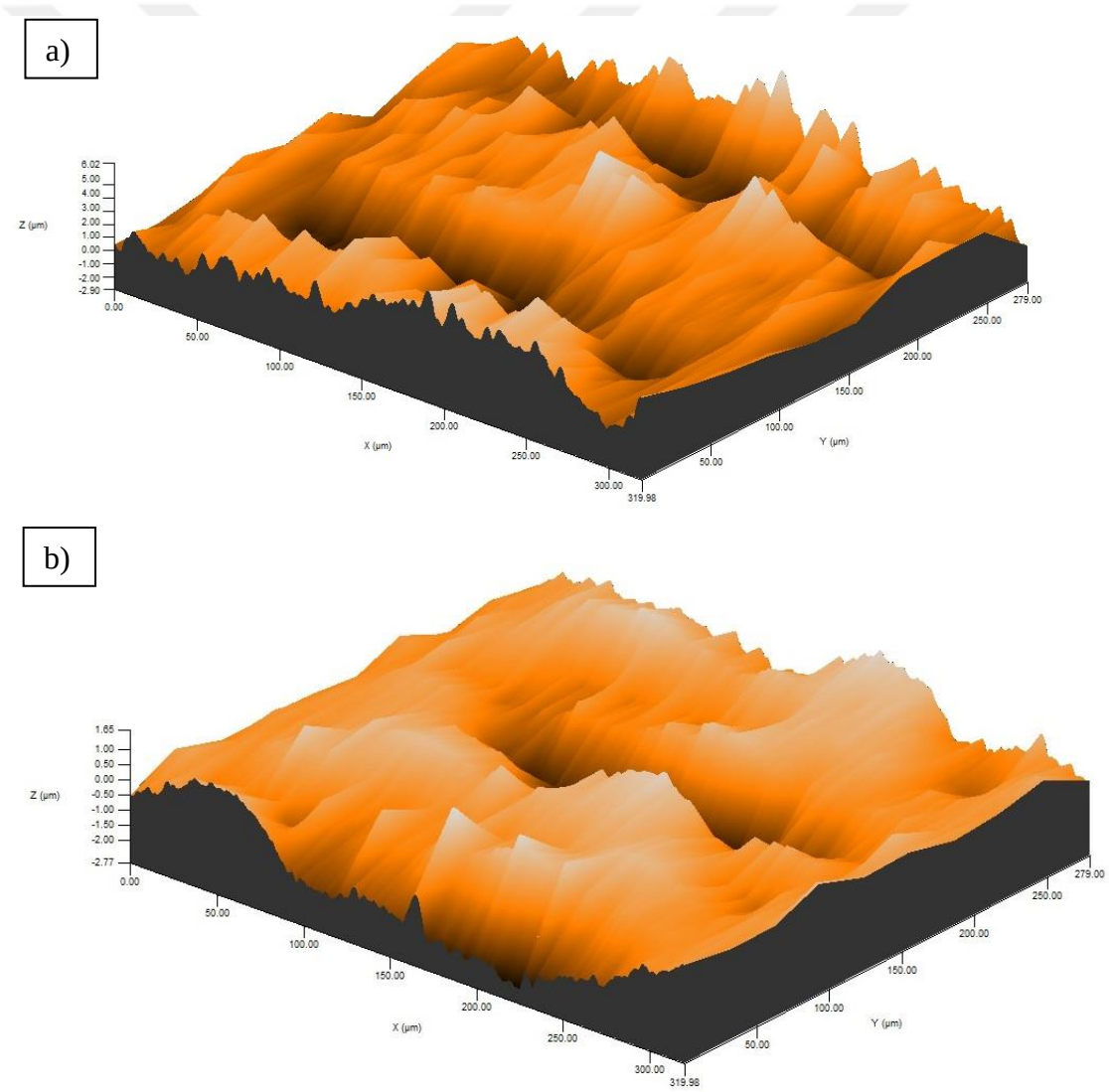
Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile farklı kaplama teknikleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin kaplama yüzeylerinin SEM incelemeleri sonucu elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Hem Ag NP'ler, hem de CuO NP'ler ile kaplamada NP'lerin küresele oldukça yakın bir formda olduğu gözlenmiştir. Genel anlamda homojen bir dağılım elde edildiği söylenebilir.
- CuO NP'ler ile kaplamada Ag NP'ler ile kaplamaya göre, NP boyut dağılımı daha stabil ve boyut aralığı daha düşüktür.
- AgMat316D kodlu numunelerin dışında diğer numunelerde kaplanmış yüzeyde NP'lerin kısmen veya yoğun olarak aglomere olduğu belirlenmiştir.
- CuO NP'ler ile kaplanmış tüm numunelerde NP'lerin aglomerasyonu bölgesel iken, Ag NP'ler ile kaplamada NP'lerin aglomerasyonu bütünsel olarak gözlenmiştir.
- CuMat64D kodlu numunelerin NP'lerinin aglomerasyonu dentritik bir morfoloji göstermiştir.
- AgMat64P ve CuMat316D kodlu numunelerde NP'lerin şeklinin küresel dışında kübik bir form sergilediği gözlenmiştir.
- AgMat316D ve CuMat64P kodlu numunelerde kaplamada katmanlı bir yapı gözlenmiştir.
- Genel olarak, püskürtme yöntemiyle kaplamadaki NP'lerin boyutlarının daha küçük olduğu, aglomerasyonun daha az gözlemlendiği ve daha homojen bir görüntü elde edildiği gözlemlenmiştir.
- Sonuç olarak, çalışmada kullandığımız farklı kaplama malzemesi, altlık ve kaplama tekniğinin kaplama morfolojisi üzerine ayıt edici etkilerinin olduğu söylenebilir. Tüm bu koşulların optimize edilerek istenilen morfoloji, boyut dağılımı ve boyutlara sahip nanokaplamaların yapılabileceği ifade edilebilir.

4.2.2. Kaplama Sonrası Yüzeylerin Profilometre Sonuçları

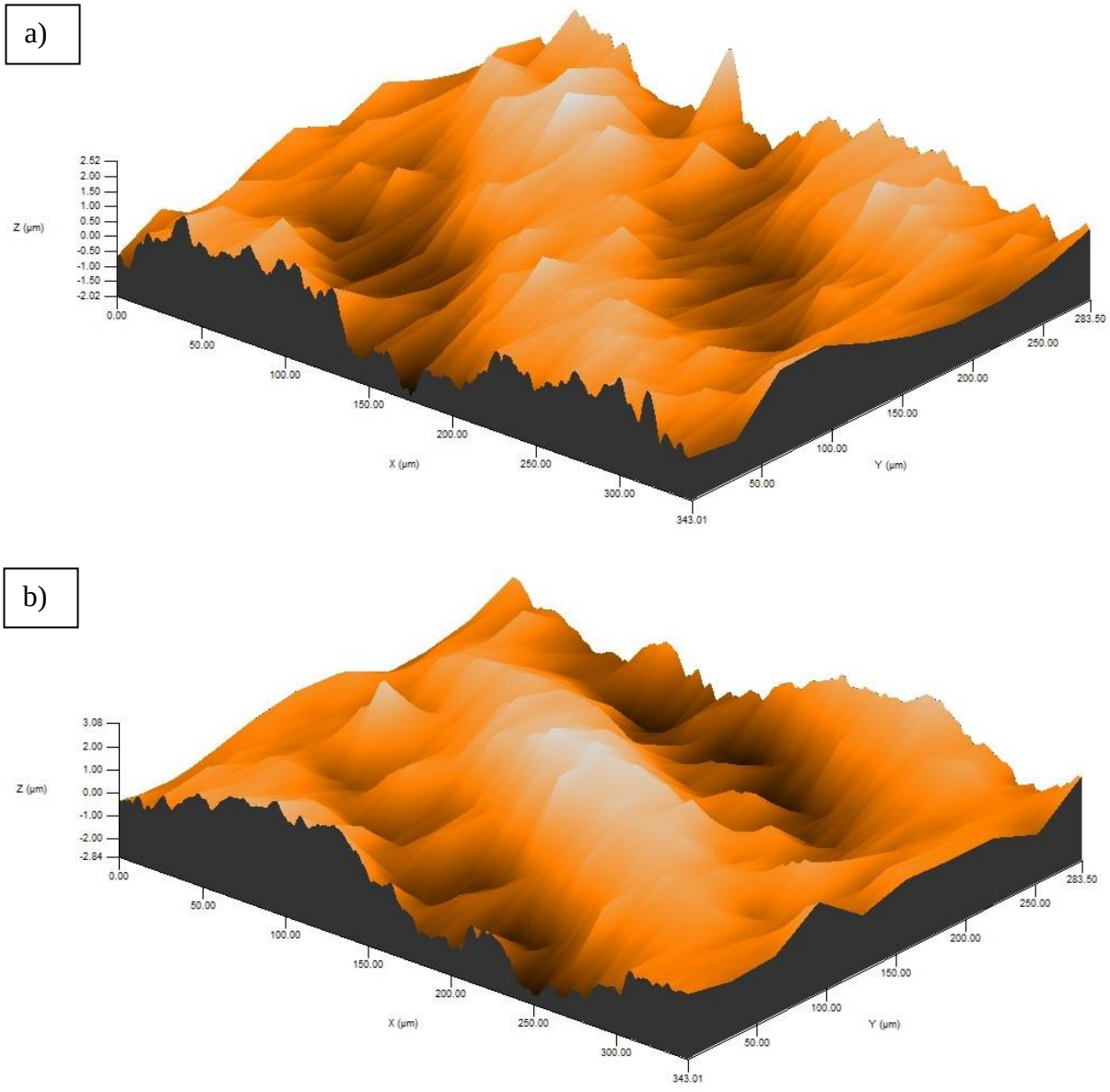
Kaplamanın değerlendirilebilmesinde kaplama kalınlığı ve kaplama yüzeyinde dağılımının tespit edilmesi oldukça önemlidir. Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile farklı kaplama teknikleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin, kaplama kalınlıkları ve kaplamanın dağılımı 3 boyutlu yüzey profilometresi ile detaylı olarak incelenmiştir. Farklı NP'lerin, farklı kaplama tekliklerinin ve farklı metalik altlık kullanımının kaplama kalınlığı ve

dağılımı üzerine etkileri belirlenmiştir. Şekil 4.19'da farklı yöntemlerle Ag NP'lerle kaplanmış 316L altlıkların yüzey profilometre görüntüleri verilmiştir. Damlatma yoluyla kaplanmış numunenin kaplama kalınlığı 8,92 µm iken püskürtme yöntemiyle kaplanmış olan numunenin kaplama kalınlığı 3,97 µm olarak tespit edilmiştir. Bu durum püskürtme ile kaplamada kaplamanın uygulama süresinin kısa olması ve kaplama solüsyonunun yüzeye daha az nüfuz etmesiyle açıklanabilir. Her iki numunede de CNC ile kesme işleminden kaynaklanan kesme çizgileri görülmektedir. Yüzey profilometre görüntülerindeki koyu renkli kısımlar bu çizgileri temsil etmektedir. Damlatma yöntemiyle kaplamada NP'lerin dağılımı daha heterojen iken püskürtme yönteminde dağılım daha homojen bir görüntü sergilemiştir. Bu durum püskürtmenin etkisiyle kaplamının yüzeye daha düzgün yapışması ile açıklanabilir.



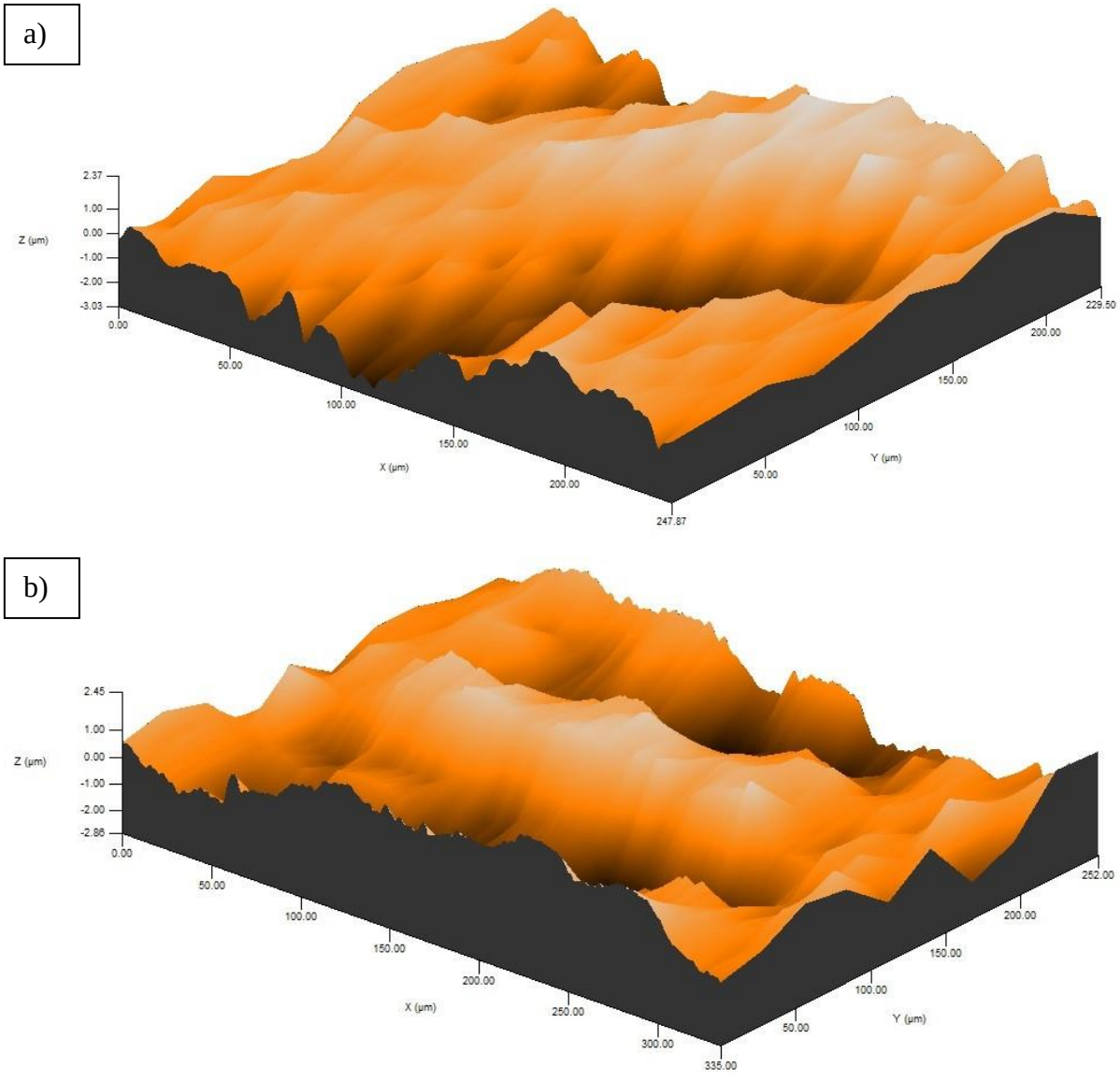
Şekil 4.19: a) AgMat316D ve b) AgMat316P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü.

Şekil 4.20'de farklı yöntemlerle Ag NP'lerle kaplanmış Ti6Al4V alaşımı altlıkların yüzey profilometre görüntüleri verilmiştir. Damlatma yöntemiyle kaplanan numunenin kaplama kalınlığı 4,54 µm iken püskürtme yöntemiyle kaplanan numunenin kaplama kalınlığı 5,92 µm olarak bulunmuştur. Kaplama yönteminin farklı olmasının Ti6Al4V alaşımı altlık üzerinde belirgin bir etkisi tespit edilmemiştir. Her iki numunede de kesme çizgileri belirgindir. Püskürtme yöntemiyle kaplanan numunenin yüzeyinde NP'ler daha homojen şekilde dağılım sergilediği görülmektedir.



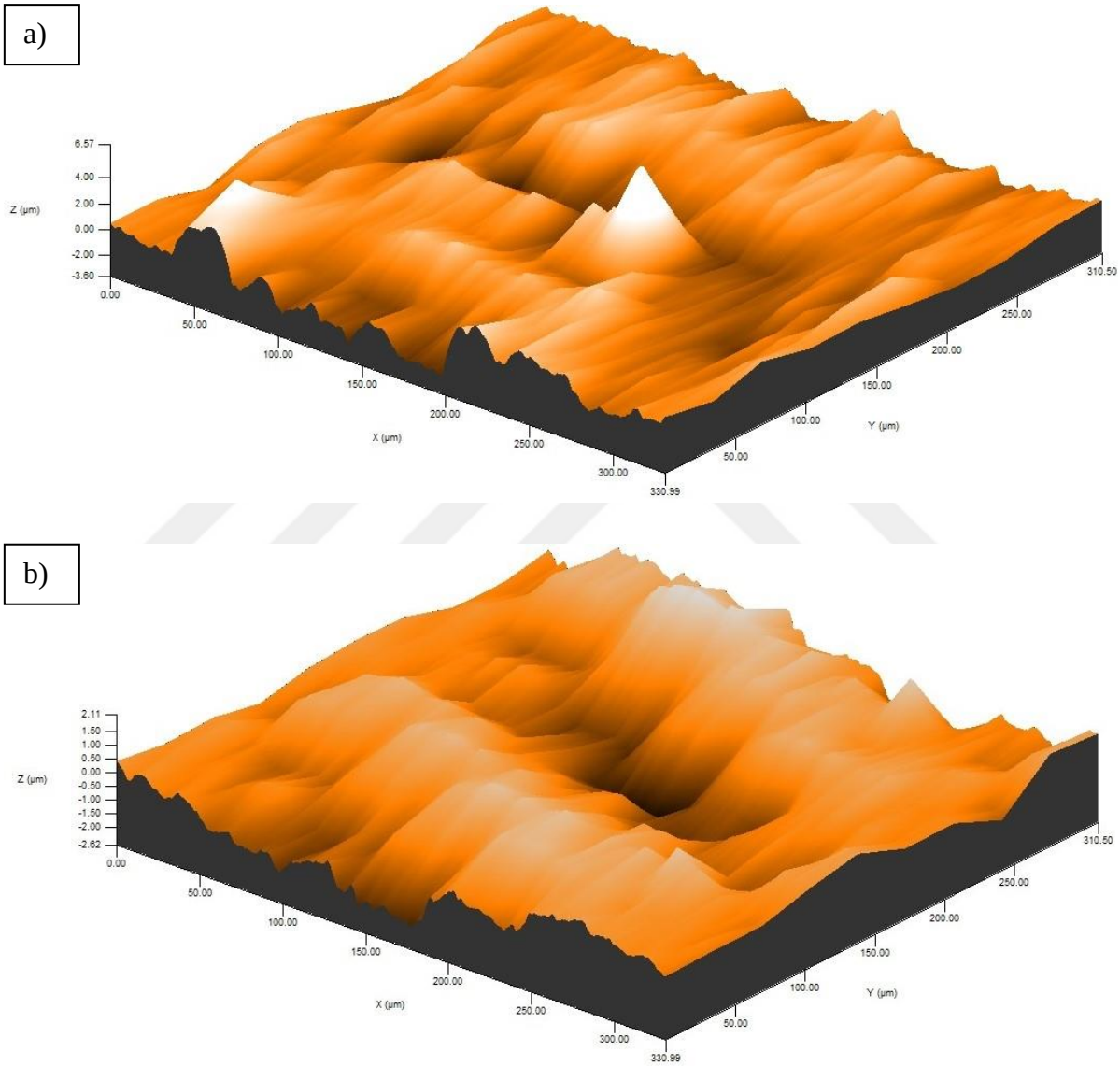
Şekil 4.20: a) AgMat64D ve b) AgMat64P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü.

Şekil 4.21'de damlatma ve püskürtme yöntemleri ile CuO NP'lerle kaplanmış 316L altlıkların yüzey profilometre görüntüleri verilmiştir. Damlatma yöntemiyle kaplanmış numunelerde kaplama kalınlığı 5,4 µm, püskürtme yöntemiyle kaplanmış numunelerde ise kaplama kalınlığı 5,31 µm olarak bulunmuştur. CuO NP'ler ile kaplanan 316L numunelerde kaplama kalınlığı her iki yöntemde de birbirine oldukça yakındır ve NP'lerin dağılımı da benzer şekilde heterojen bir görüntü sergilemiştir. Kesme çizgileri her iki numunede de belirgindir.



Şekil 4.21: a) CuMat316D ve b) CuMat316P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü.

Şekil 4.22'de damlatma ve püskürtme yöntemleri ile CuO NP'lerle kaplanmış Ti6Al4V altlıkların yüzey profilometre görüntüleri verilmiştir. Damlatma yöntemiyle kaplanmış numunenin kaplama kalınlığı 10,17 µm, püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamanın kalınlığı 4,73 µm olarak belirlenmiştir. Püskürtme yöntemiyle kaplanan numunenin yüzeyinde NP'ler daha homojen şekilde dağılım göstermiştir.



Şekil 4.22: a) CuMat64D ve b) CuMat64P kodlu numunelerin yüzey profilometre görüntüsü.

Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile farklı kaplama teknikleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin kaplama yüzeylerinin 3 boyutlu yüzey profilometre incelemeleri sonucu elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Farklı kaplama malzemesi, altlık ve kaplama tekniğinin kaplama kalınlığı ve dağılımı üzerine belirgin etkileri bulunmaktadır. Tüm bu koşulların optimize edilerek istenilen kaplama kalınlıkları ve dağılımının sağlanabileceği söylenebilir.

- Ag NP'ler ile kaplanmış yüzeylerdeki kaplama kalınlığı, CuO NP'lere kıyasla daha azdır.

- Püskürtme yöntemiyle kaplamadaki kaplama kalınlığı, daldırma yöntemi ile kaplamaya göre daha azdır. Bu durum özellikle AgMat316D-AgMat316P ve CuMat64D-CuMat64P kodlu numuneler arasında oldukça belirgindir.

- Püskürtme yöntemiyle kaplamadaki kaplama dağılımı, daldırma yöntemi ile kaplamaya göre daha homojendir. Tüm numunelerde tespit edilen bu durum, SEM sonuçları ile uyum içerisinde olup püskürtme yöntemiyle kaplamadaki NP'lerin boyutlarının ve aglomerasyonun daha az olması ile açıklanabilir.

4.2.3. Kaplama Sonrası Yüzeylerin Pürüzlülük Sonuçları

Kaplamanın sonuçlarının değerlendirilebilmesi için yüzey pürüzlülüğünün tespit edilmesi ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkiyen parametrelerin etkisinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Biyomalzemelerin doku ile uyumu, tasarımı, cerrahi teknik ve yük dengesi gibi faktörlerinin yanı sıra yüzey özelliklerinin de önemli işlevi bulunmaktadır. Kullanılan implantın yüzey pürüzlülük değerine göre vücut dokusunun tepkisi olumlu veya olumsuz yönde değişmektedir [184]. Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin, kaplama sonrası yüzey pürüzlülük değerleri, kaplama öncesi yüzey pürüzlülük değerleri ile ölçülerek kıyaslanmıştır. Farklı NP'lerin, farklı kaplama tekniklerinin ve farklı metalik altlık kullanımı gibi parametrelerin yüzey pürüzlülük değeri üzerine etkileri belirlenmiştir. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de sırasıyla 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı altlıkların kaplamasız ve biyopolimer matrisli NP'ler ile kaplanması sonrası yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir. AgMat316DO ve AgMat316PO kodlu numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yaklaşık %8 ve %11 azalırken, CuMat316PO ve CuMat316DO kodlu numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yaklaşık %18 ve %10 azalmıştır. AgMat64DO ve AgMat64PO kodlu numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yaklaşık %10 ve %8 azalırken, CuMat316PO ve CuMat316DO kodlu numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yaklaşık %12 ve %17 azalmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, her iki biyometalik altlık kullanımında da yüzey pürüzlülük değerleri benzer oranlarda düşmüştür. Püskürtme ve damlatma tekniklerinin yüzey pürüzlülük değerleri üzerine belirgin

etkisi olmamıştır. Ancak CuO NP'ler ile kaplama sonrası her iki altlık kullanımda da yüzey pürüzlülük değerleri daha düşük ölçülmüştür. Genel anlamda yüzey pürüzlülük değerlerindeki düşüş CNC kesme işleminde yüzeyde oluşan mikron seviyesindeki kesme çizgilerinin NP'lerle ile doldurulmuş olması ile açıklanabilir. 4.1.1. bölümünde verilen SEM görüntülerinde CuO NP'ler ile kaplamada Ag NP'ler ile kaplamaya göre NP boyut dağılımı daha stabil ve boyut aralığının daha düşük olması, kesme çizgilerine NP'lerin girmesi kolaylaştırarak yüzey pürüzlülük değerlerinde daha fazla düşüşe sebep olabilir.

Tablo 4.1: Kaplamasız 316L ve yüzeyi NP'lerle modifiye edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.

Numune	Kaplamasız Değer (Ra, µm)	Kaplamalı Değer (Ra, µm)
AgMat316DO	1,431	1,321
AgMat316PO	1,328	1,182
CuMat316PO	1,287	1,066
CuMat316DO	1,126	1,018

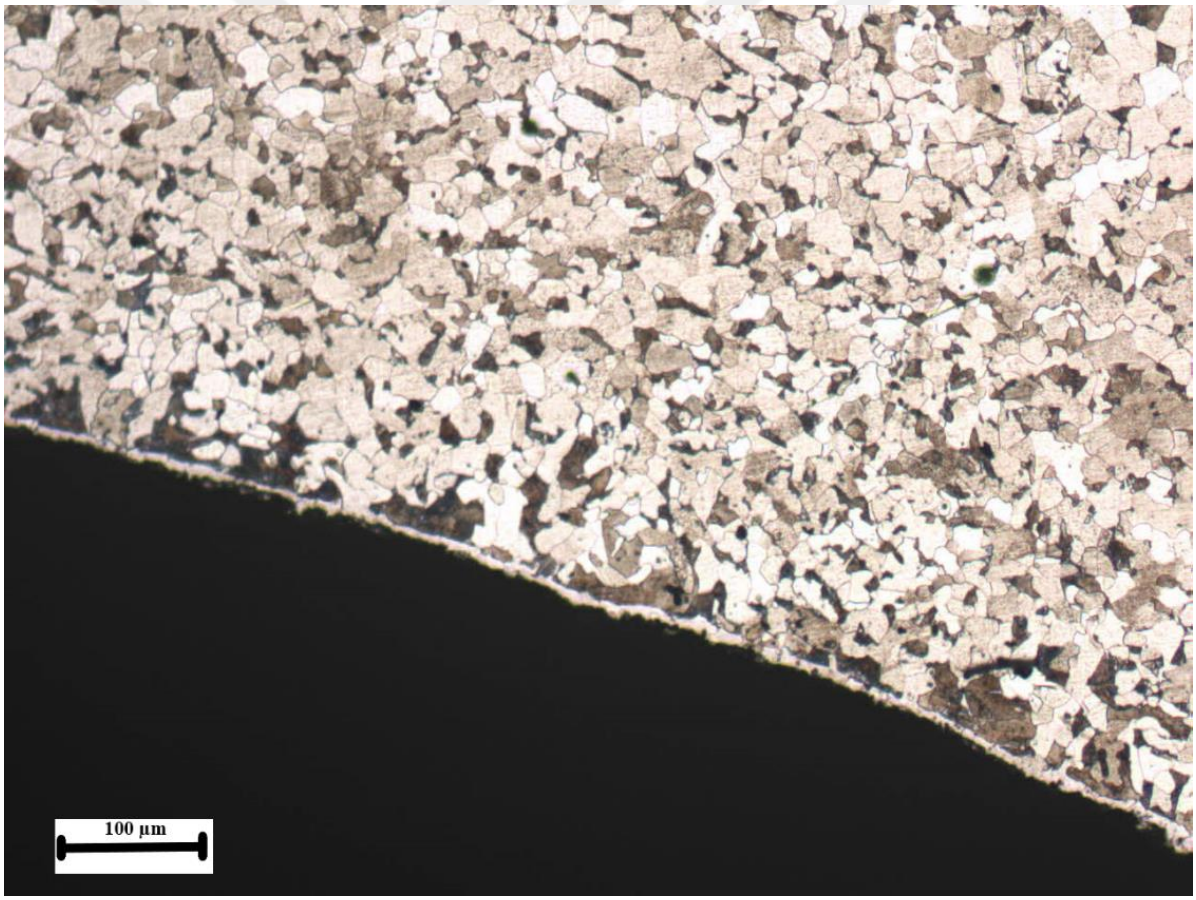
Tablo 4.2: Kaplamasız Ti6Al4V ve yüzeyi NP'lerle modifiye edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.

Numune	Kaplamasız Değer (Ra, µm)	Kaplamalı Değer (Ra, µm)
AgMat64DO	1,784	1,621
AgMat64PO	1,612	1,486
CuMat64DO	1,896	1,672
CuMat64PO	1,921	1,586

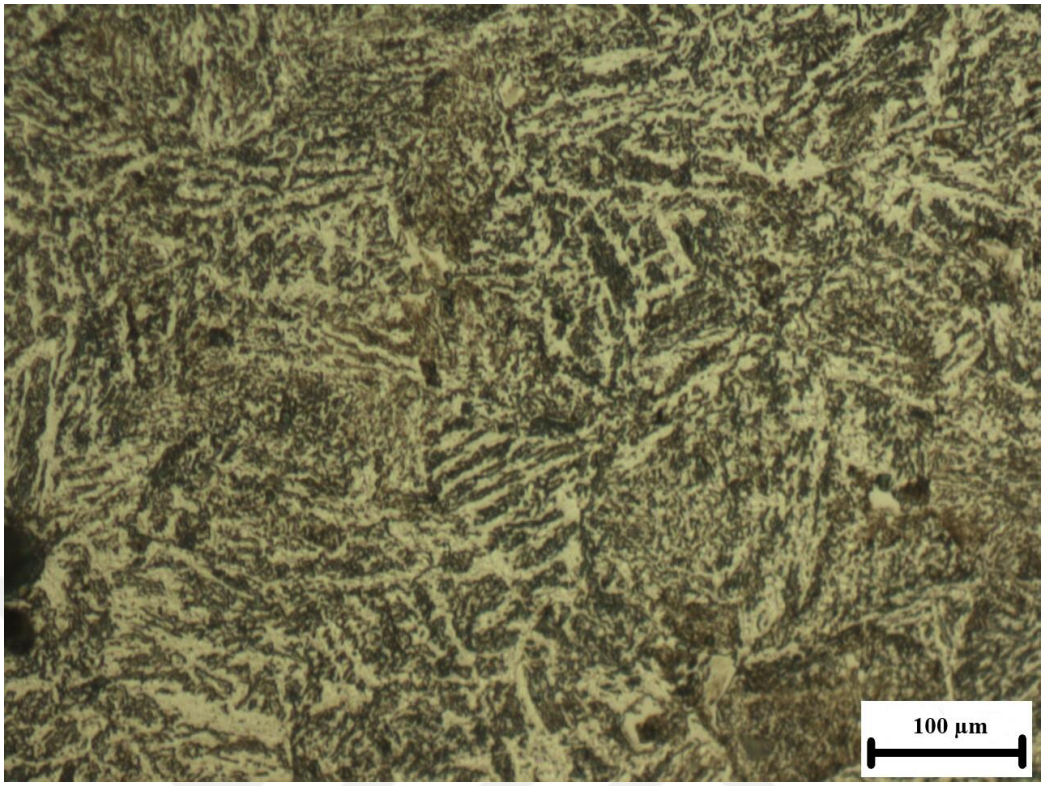
4.2.4. Kaplamasız ve Kaplamalı Yüzeylerin Optik Mikroskop Görüntüleri

Bir malzemenin sahip olduğu mikroyapı, kaplama uygulanmış malzemelerde kaplamanın kesit görüntüsü, kaplamanın yüzeyde dağılımı ve altlık ile metalurjik bir bağ oluşturup oluşturmadığı optik mikroskop incelemeleri ile belirlenebilir. Altlık olarak kullanılan 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının kaplama öncesi mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 4.23 ve 4.24'te verilmiştir. Elde edilen mikroyapı görüntülerine göre 316L paslanmaz çeliği tipik bir östenitik paslanmaz çelik olup, kaba taneli östenit matris yapısından oluşan homojen tane boyutu dağılımına sahiptir. α ve β fazlarından oluşan Ti6Al4V alaşımında ise koyu bölgeler β fazını, açık renkli kısımlar ise α fazını göstermektedir. Bu tür mikro yapıya sahip alaşımlar Widmanstatten yapılı malzemeler olarak adlandırılır [171]. Yüzeyi Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile modifiye edilen biyometalik malzemelerin sahip olduğu kaplamaların yan kesit görüntüleri optik mikroskop ile incelenmiş kaplama kalınlığı, kaplamanın yüzeyde dağılımı ve altlık ile etkileşimi incelenmiştir. Farklı NP'lerin, farklı kaplama tekniklerinin ve farklı metalik altlık

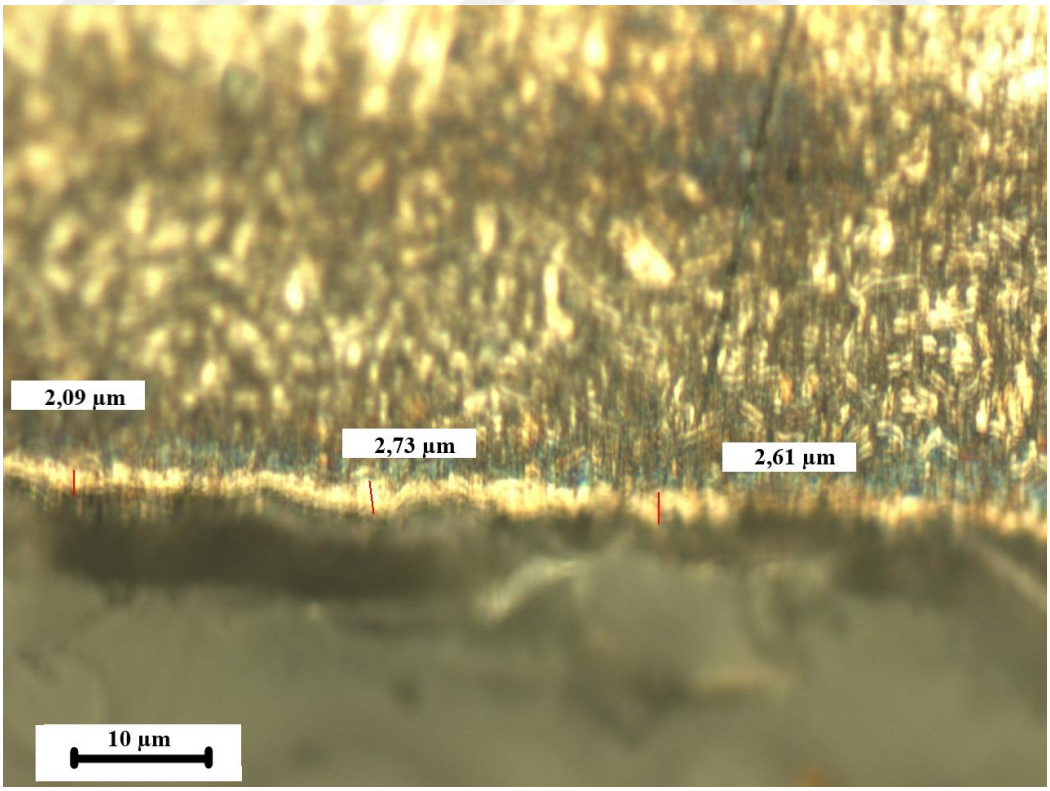
kullanımı gibi parametrelerin kaplama kesit özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir. AgMat316P ve CuMat316P kodlu numunelerinin optik mikroskoptaki yan kesit görüntüleri sırasıyla Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmiştir. Her iki numunede de kaplamanın yüzeyde homojen ve herhangi bir boşluk oluşturmadan dağıldığı gözlenmiştir. Ancak Ag NP'ler yüzeyde daha homojen bir dağılım sergilemiştir. AgMat64D, AgMat64P, CuMat64D ve CuMat64P kodlu numunelerin yan kesit görüntüleri sırasıyla Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir. Elde edilen optik mikroskop görüntülerinde kaplama kalınlıklarının kısmen değiştiği, kaplama dağılımının oldukça homojen ve boşluksuz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Genel olarak tüm yan kesit görüntülerinde tek biçimli bir geçiş arayüzeyi saptanmış olup, kaplamalar süreklilik göstermiştir. Kaplama yüzeylerinde çatlak veya delaminasyon oluşumuna rastlanmamıştır.



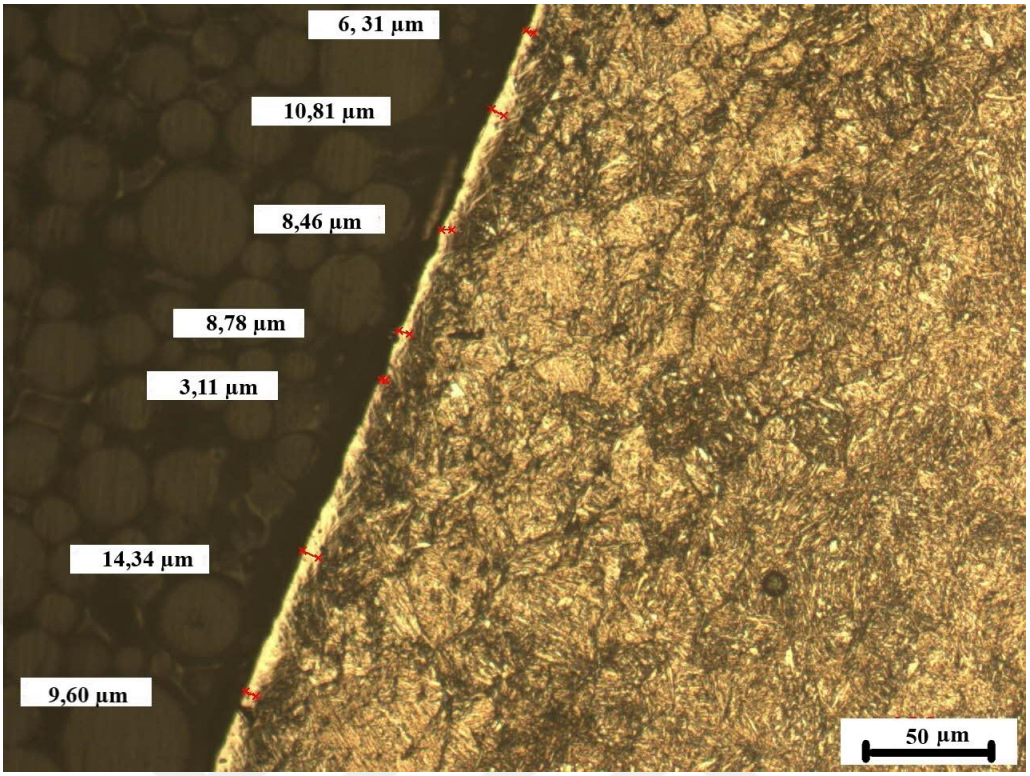
Şekil 4.23: Kaplamasız 316L optik mikroskop görüntüsü.



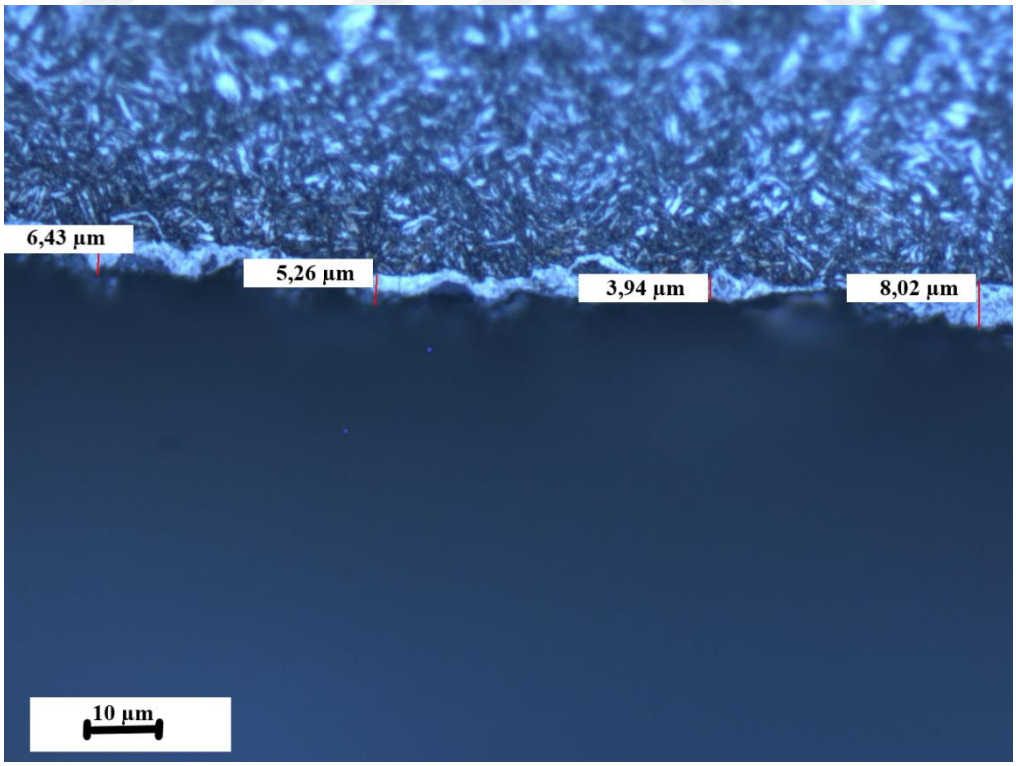
Şekil 4.24: Kaplamasız Ti6Al4V optik mikroskop görüntüsü.



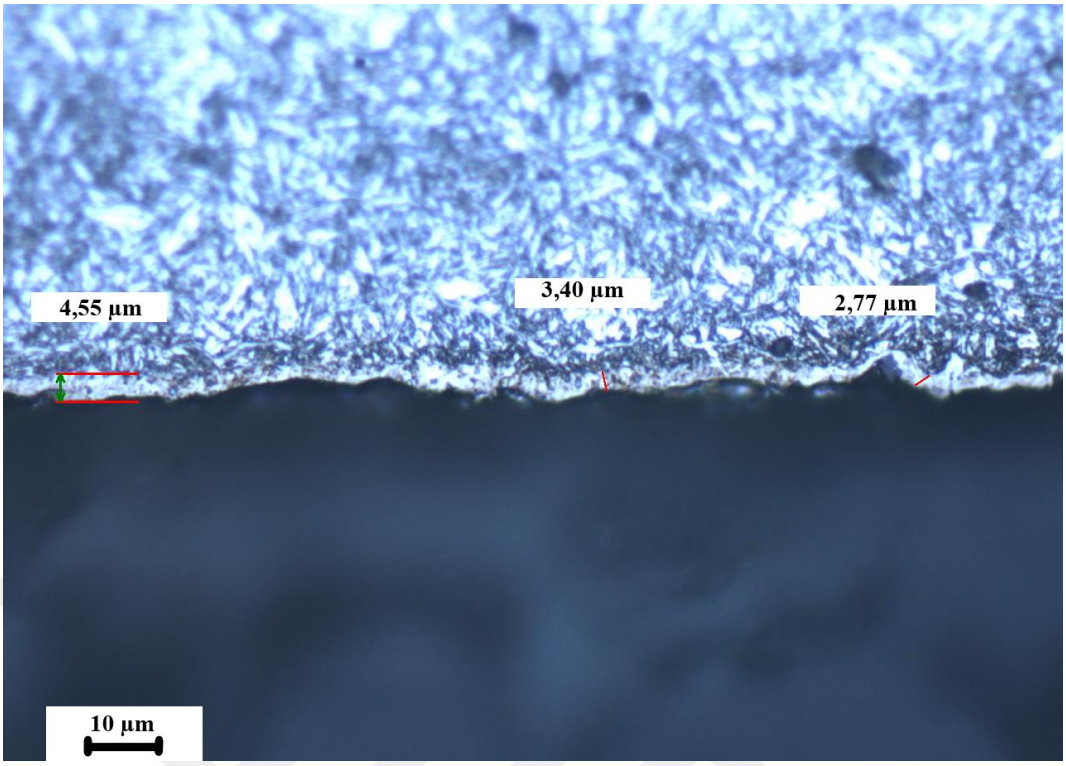
Şekil 4.25: AgMat316P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü.



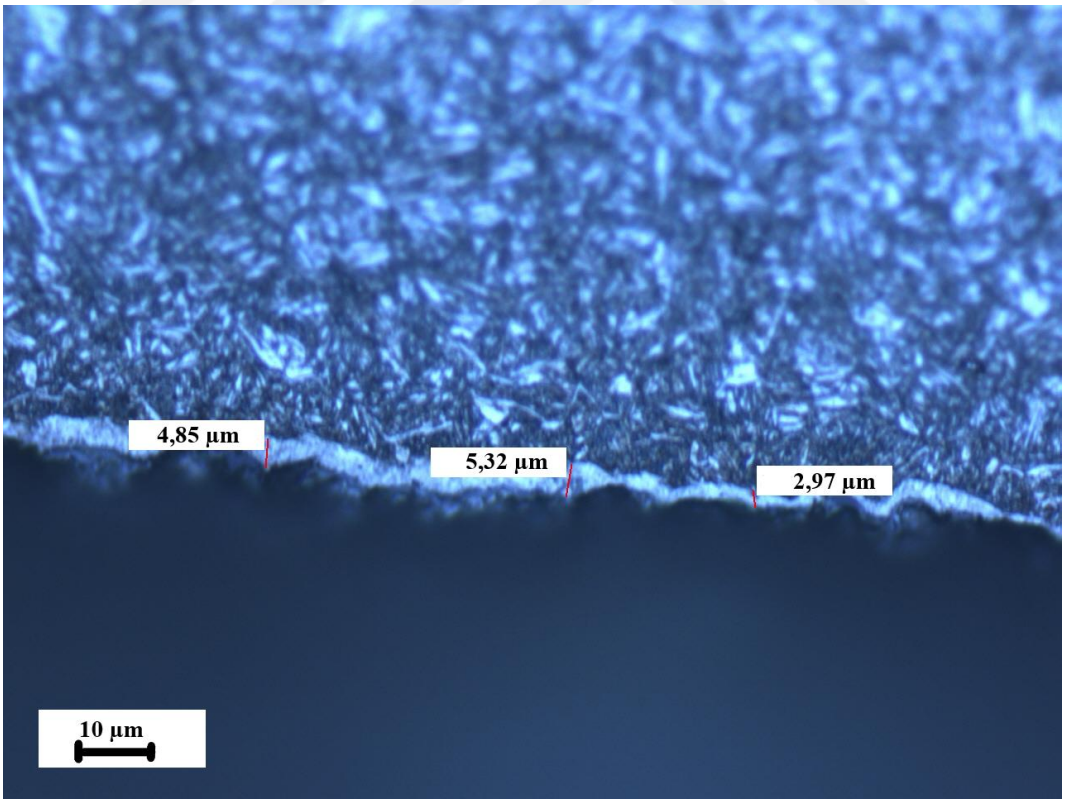
Şekil 4.26: CuMat316P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü.



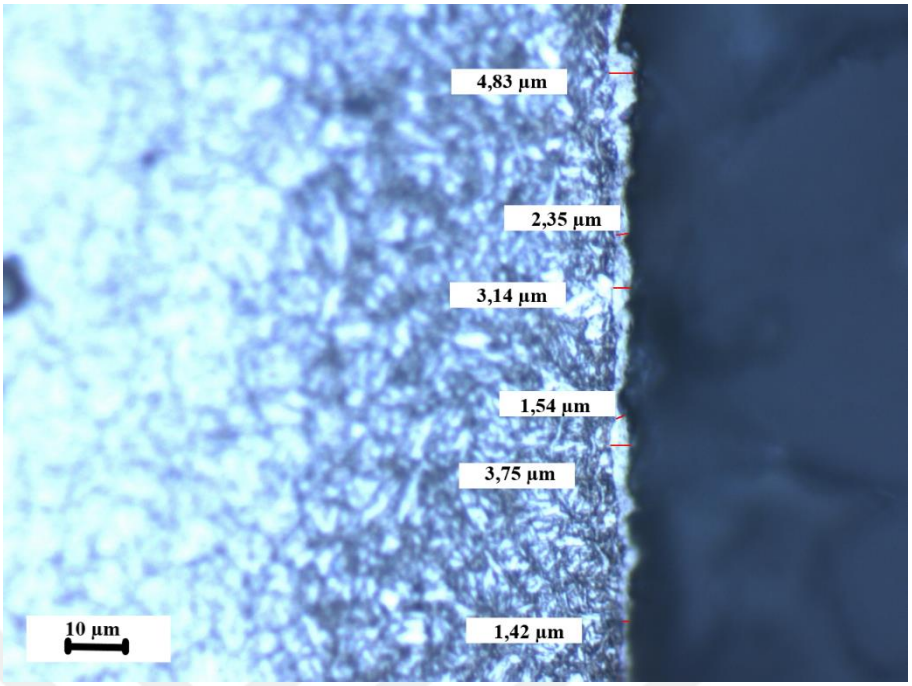
Şekil 4.27: AgMat64D kodlu numunenin yan kesit görüntüsü.



Şekil 4.28: AgMat64P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü.



Şekil 4.29: CuMat64D kodlu numunenin yan kesit görüntüsü.



Şekil 4.30: CuMat64P kodlu numunenin yan kesit görüntüsü.

Optik mikroskopta gerçekleştirilen yan kesit görüntülerinden elde edilen ortalama kaplama kalınlık değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kaplama kalınlıkları belirgin değerlere ulaşmıştır. Yan kesit alınan bölgenin kesit alanının küçük olması tarama yapılacak alanı kısıtlamakta ve kesme çizgilerinin derin olduğu kaplamanın daha fazla doldurduğu alanlara denk gelmeye sebep olabilmektedir. CuMat316P kodlu numunenin kaplama kalınlığının fazla çıkmasına bu durum sebep olabilir. Genel anlamda, püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamaların, damlatma yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalara göre daha ince olduğu belirlenmiştir. Tüm numunelerine bakılan Ti6Al4V alaşımının kaplama sonuçlarına bakıldığında, CuO NP'ler ile kaplamada Ag NP'ler ile kaplamaya göre daha ince kaplama olduğu söylenebilir.

Tablo 4.3: Yan kesit yüzeylerinin ortalama kaplama kalınlık değerleri.

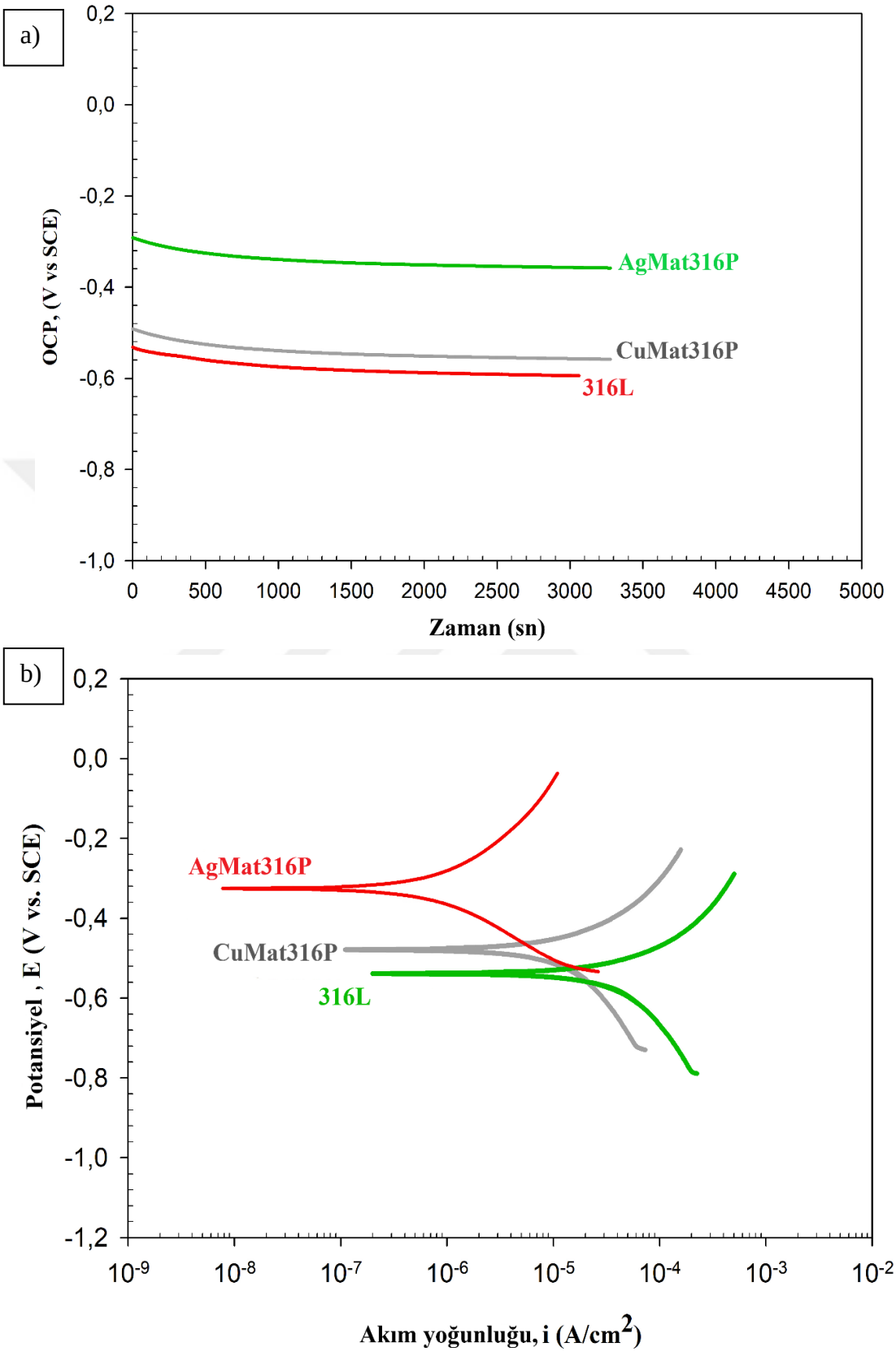
Numune Kodu	Kalınlık değeri (µm)
AgMat316P	2,476
CuMat316P	8,773
AgMat64D	5,912
AgMat64P	3,573
CuMat64D	4,380
CuMat64P	2,838

4.2.5. Kaplama Sonrası Elektrokimyasal Korozyon Sonuçları

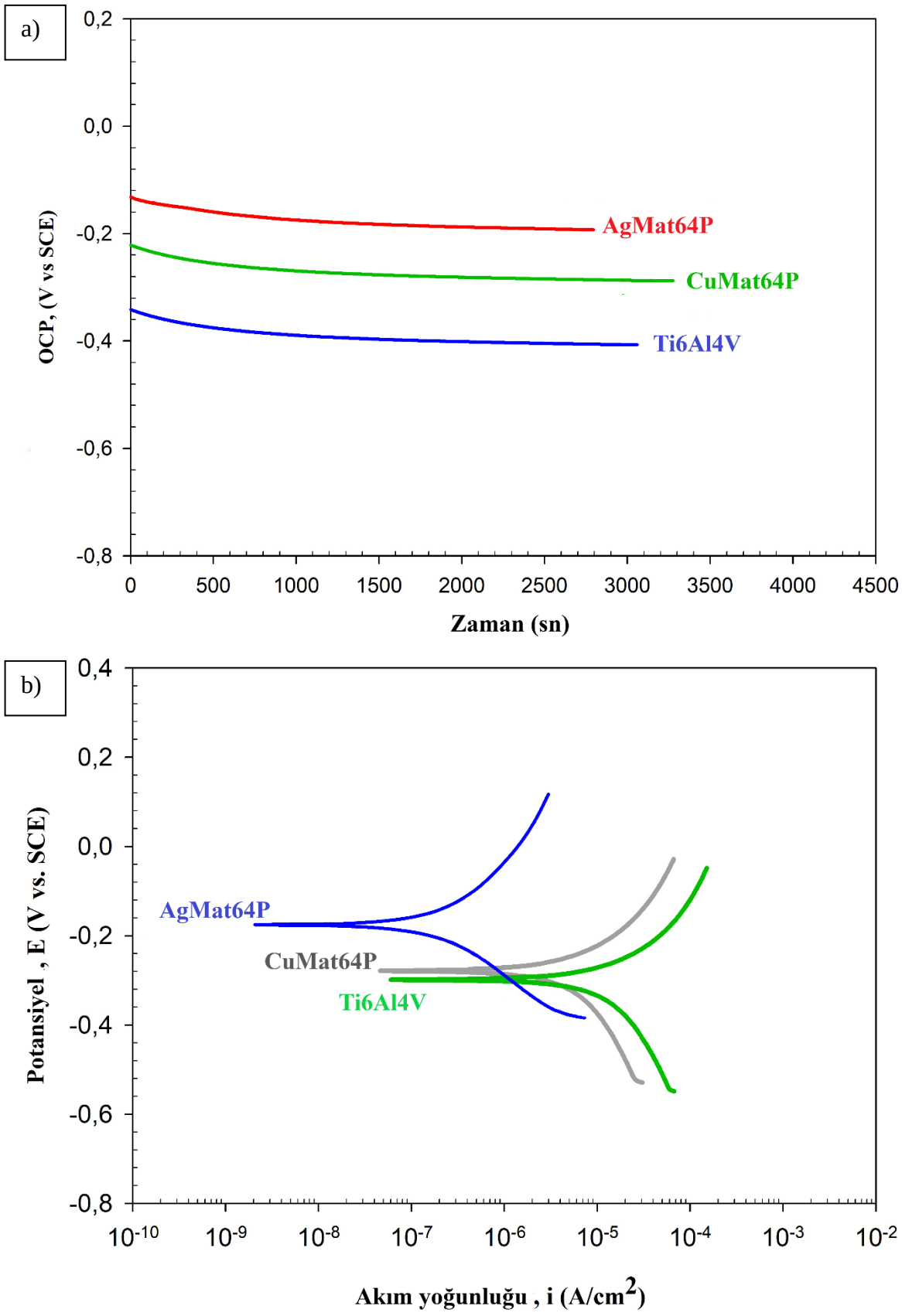
Metalik biyomalzemelerin vücut içinde kullanımında istenilen en önemli özelliği çevresindeki dokular ile temasında gösterdiği tepkilerdir. Bilindiği üzere Ti6Al4V alaşımı üzerindeki oksit tabakası 316L paslanmaz çeliğe göre daha pasif bir yüzey elde etse de oksit tabakasının hasara uğraması sonucunda korozyon gerçekleşebilmektedir. Vücuda yerleştirilen metalik biyomalzeme istenmeyen yabancı bir madde olarak algılanmakta ve savunma mekanizması tarafından vücuttan atılmaya zorlanmaktadır. Bu yüzden metalik biyomalzemenin biyouyumlu bir malzeme ile kaplanması gerekmektedir.

Çalışmada hazırlanan çözeltilerin kaplama sonrasında altlıkların Ringer çözeltisi içerisindeki korozyon dayanımını nasıl etkilediğini gözlemlemek amacıyla elektrokimyasal korozyon incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan incelemelerde püskürtme yönteminin daha efektif olduğu belirlendiği için korozyon incelemelerinde sadece püskürtme yöntemi ile kaplanmış numuneler incelenmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış 316L paslanmaz çelik numunelere ait Ringer çözeltisi içerisindeki açık devre potansiyel (OCP) eğrisi ve potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrisi Şekil 4.31’ de verilmiştir. OCP eğrileri herhangi bir malzemenin bulunduğu ortamda kararlılık durumu hakkında bilgi verir. Yüksek OCP değerine sahip malzeme o ortamda daha kararlı davranış sergiler. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ile yüzeyindeki kaplama ve zayıflayan bölgeden başlayarak meydana gelen korozyonunun elektrokimyasal tekniklerle incelenmesi, kaplamanın kalitesi ve stabilitesi hakkında bilgi alınır. Her iki eğriden de oldukça önemli korozyon parametreleri incelenir. Yapılan elektrokimyasal test sonuçlarında, kaplamasız 316L paslanmaz çelik, CuMat316P ve AgMat316P kodlu numunelerin elektrokimyasal potansiyelleri sırasıyla -0,593 V, -0,589 V ve -0,388 V olarak bulunmuştur. Her iki kaplamanın Ringer çözeltisi içerisindeki polarizasyon davranışının kaplanmamış numune ile benzer rejime sahip olduğu, fakat kaplanmış numunelerin potansiyellerinin daha soy değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç yüzeyi Ag NP’ler ve CuO NP’ler ile modifiye edilen biyometalik malzemelerin elektrolit içerisine iyon salınımın daha az olduğunu göstermektedir. İmplant olarak vücut içerisinde yerleştirilecek bir malzeme için bu sonuç oldukça önemlidir. Kullanılan implantın biyouyumluluğunu ve osteointegrasyonunu olumlu yönde etkilemektedir. Şekilden AgMat316P numunesinin Ringer çözeltisi ortamında daha stabil davrandığı, Tafel eğrilerinde ise daha düşük akım yoğunluğu ve yüksek potansiyel sergilediği görülmektedir. Bu durum Ag NP’ler ile kaplamanın ve CuO NP’ler ile kaplamaya göre daha iyi korozyon dayanımına sahip olduğunu göstermiştir.

Şekil 4.32'de kaplanmış ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı numunelere ait OCP ve Tafel eğrileri verilmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin polarizasyon davranışlarının benzer rejime sahip olduğu, kaplanmış numunelerin potansiyellerinin daha soy değerlerde olduğu görülmektedir. 316L numunelerin OCP değerleri (Şekil 4.32a) ile karşılaştırma yapıldığında tüm Ti6Al4V numunelerin daha yüksek OCP değerlerine (Şekil 4.32b) sahip olduğu yani daha stabil durumda olduğu görülmektedir. Ti6Al4V alaşımı, 316L paslanmaz çeliğe göre daha yüksek korozyon dayanıma sahip olduğu için bu beklenen bir durumdur. Ti6Al4V numunelerinde yapılan incelemelerde kaplamasız Ti6Al4V alaşımı, CuMat64P ve AgMat64P kodlu numunelerin elektrokimyasal potansiyelleri sırasıyla -0,333 V, -0,206 V ve -0,133 V olarak bulunmuştur. 316L ve Ti6Al4V altlıktaki kaplamaların sonuçları incelendiğinde CuO NP'ler ile gerçekleştirilen kaplamalarda Ti6Al4V alaşımına gerçekleştirilen kaplamanın 316L alaşımındaki kaplamasına göre daha fazla stabilize edici davrandığı görülmüştür. Tafel eğrilerinde her iki altlıkta da benzer şekilde Ag NP'ler ile kaplanmış numunenin pasifleşme potansiyeli daha soy ve kritik akım yoğunluğu da CuO NP'ler ile kaplanmış numunelere oranla çok daha düşüktür, daha iyi korozyon dayanımı sergilemiştir. Bu durum Ag NP'ler ile kaplanmış numune yüzeyinde daha az gözenekli ve daha kararlı kaplama tabakasından kaynaklanabilir. Yüzeydeki gözenekli yapı ve gözenekli yapının dağılımı elektrokimyasal verilerde değişime ve pasif alanlarda veri saçılmalarına neden olduğu bilimsel olarak açıklanmıştır [185].



Şekil 4.31: 316L numunelerin elektrokimyasal korozyon grafikleri a) OCP b) Tafel.



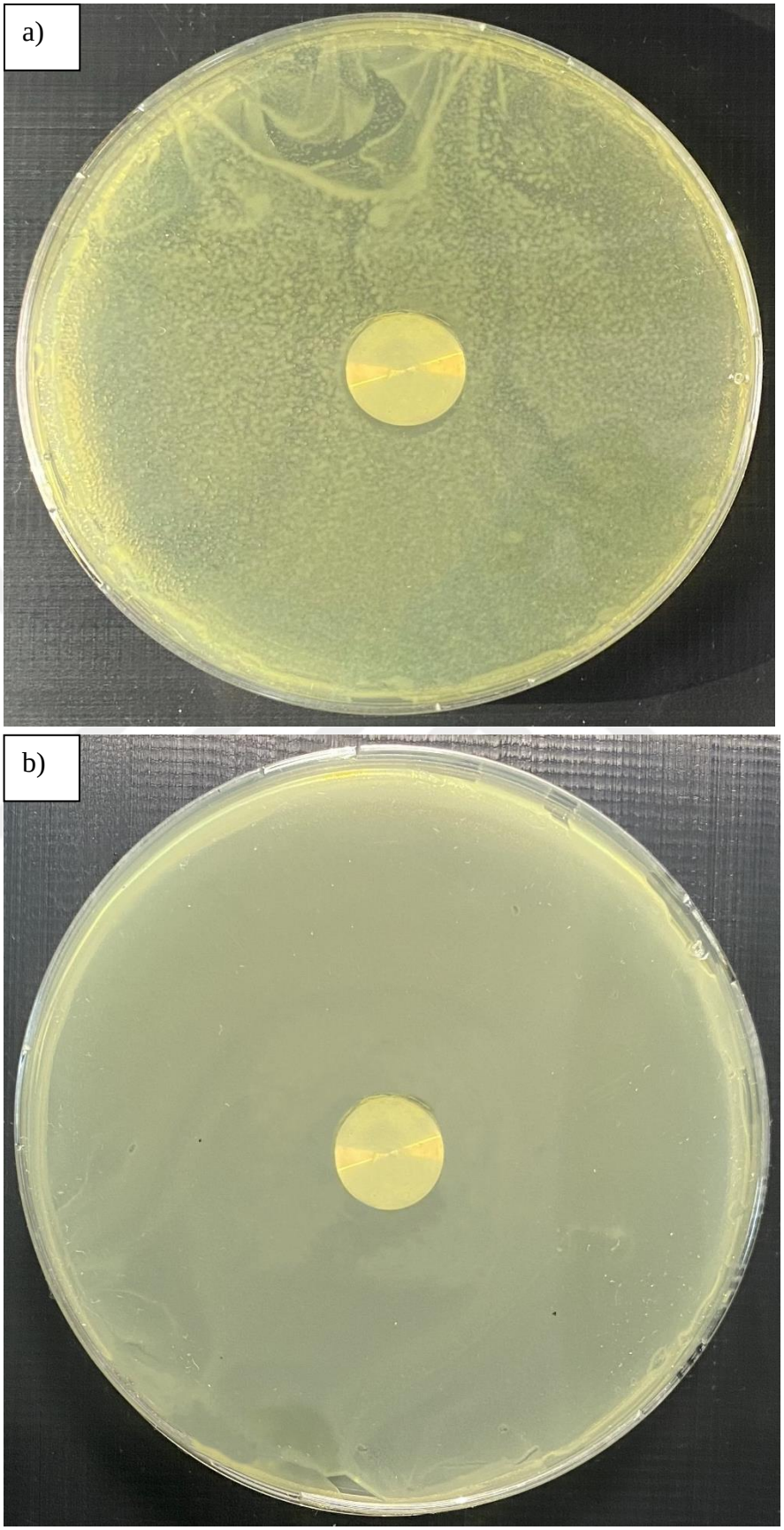
Şekil 4.32: Ti6Al4V numunelerin elektrokimyasal korozyon grafikleri a) OCP b) Tafel.

4.2.6. Kaplama Sonrası Antibakteriyel Özellik Ölçüm Sonuçları

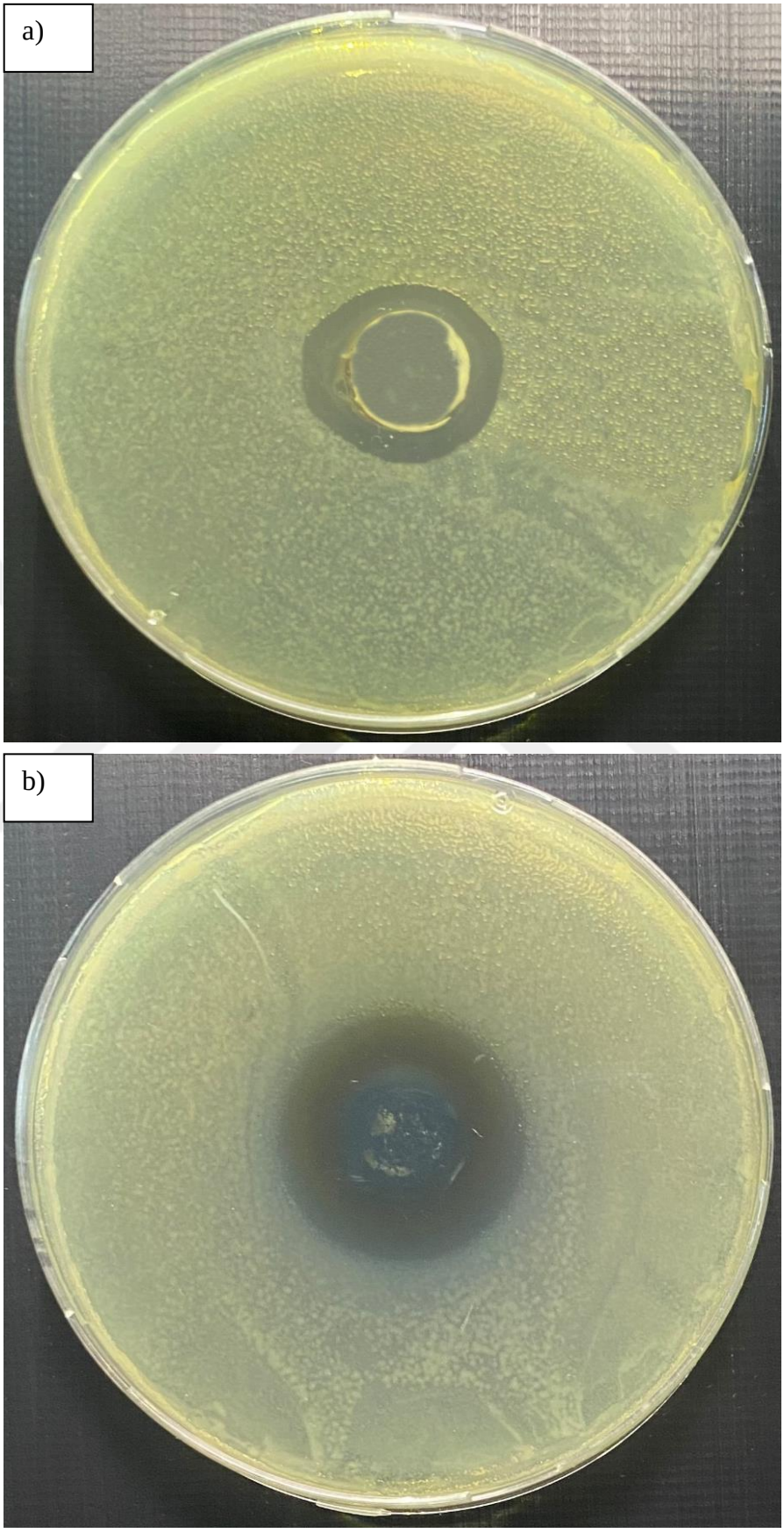
Çalışmada yüzeyi modifiye edilmiş 316L ve Ti6Al4V parçaların biyomalzeme uygulamalarında kullanımı hedeflendiğinden, yüzeylere yapılan kaplamaların antibakteriyel özellik sergileyip sergilemediğinin incelenmesi önemlidir. Antibakteriyel özellik incelemelerinde yorum yapılması yeterli olacağından ve önceki çalışmalarda püskürtme yönteminin daha efektif bir yöntem olduğu kararlaştırıldığından AgMat316P ve CuMat316P numunelerine incelemeler yapılmıştır. Kaplamaların aktiviteleri disk difüzyon yöntemiyle *E. coli* ve *S. aureus* türlerine karşı incelenmiştir. Kaplamasız numunelerin *E. coli* ve *S. aureus* besiyerindeki 24 s sonundaki görüntüsü Şekil 4.33'te verilmiştir. Her iki besiyerde de herhangi bir zon oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuç ile altlık malzemelerin bir antibakteriyel özelliğe sahip olmadığı gösterilmiştir. Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile kaplanmış numunelerin *E. coli* ve *S. aureus* besiyerlerindeki 24 s sonundaki görüntüleri sırasıyla Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te verilmiştir. Disk difüzyon analizi sonucunda cetvel ile ölçülen zonların değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir. Her iki besiyerde de CuO NP'ler ile gerçekleştirilmiş kaplamada bakteri üremesi daha fazla engellenerek antibakteriyel özelliği daha iyi sonuçlar vermiştir. Her iki kaplama da *E.coli* besiyerinde *S. aureus* besiyerine nispeten daha fazla zon oluşturmuştur.

Tablo 4.4: Zon inhibasyon ölçüm sonuçları.

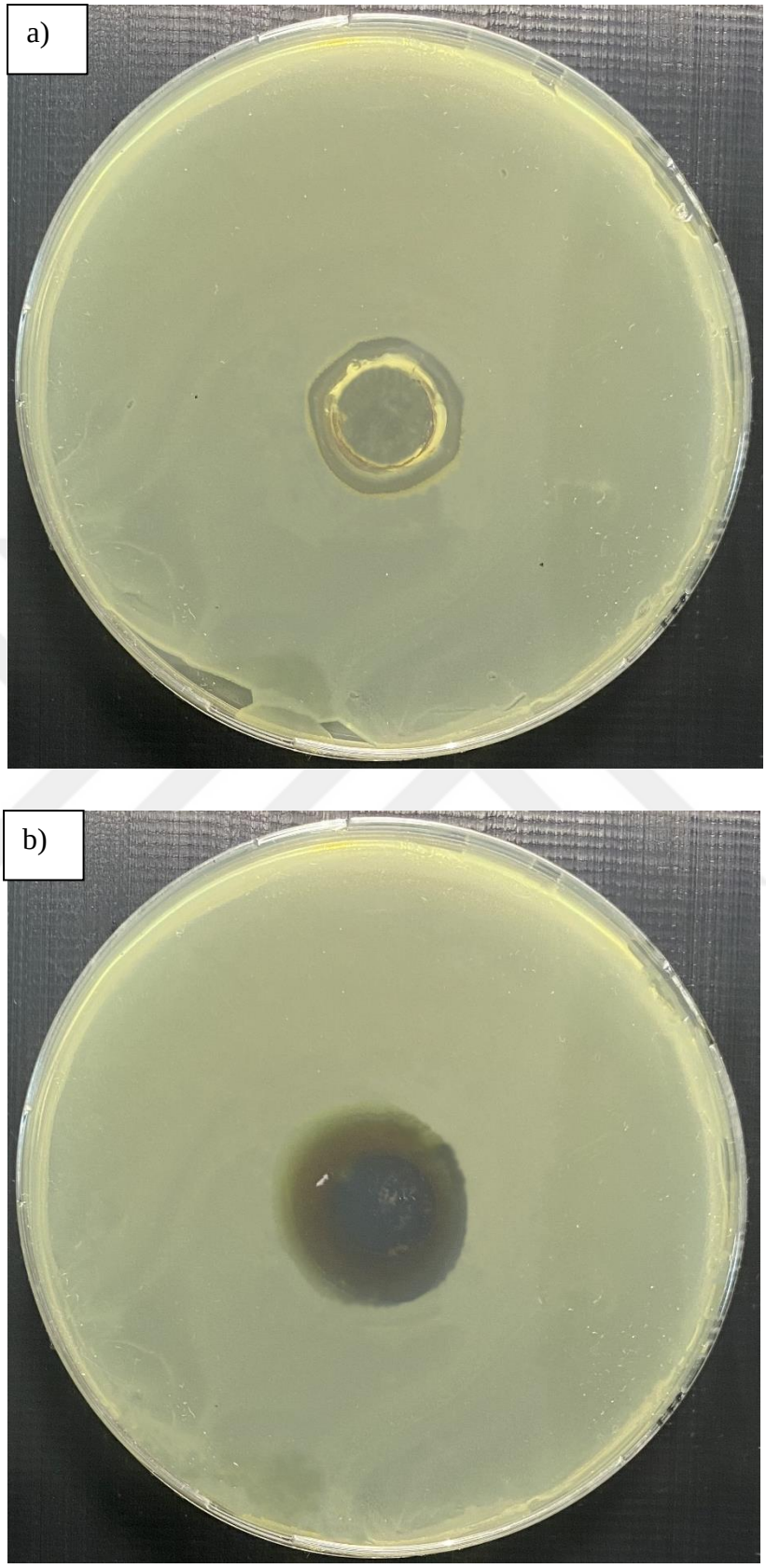
Numune	***E. coli***	***S. aureus***
AgMat316P	22,4	19,6
CuMat316P	28	22,5



Şekil 4.33: Kaplamasız 316L parçaların a) *E.coli* b) *S.aureus* besiyerindeki görüntüleri.



Şekil 4.34: a) Ag NP'ler ve b) CuO NP'ler ile kaplanmış numunelerin *E. coli* besiyerindeki görüntüleri.



Şekil 4.35: a) Ag NP'ler ve b) CuO NP'ler ile kaplanmış numunelerin *S. aureus* besiyerindeki görüntüleri.

5. TARTIŞMA

Bitki özütü kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin özelliklerinin karakterizasyon sonuçları ve NP'ler ile kaplanan Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik yüzeylerinin özelliklerinin karakterizasyon sonuçları bir önceki bölümde detaylı olarak verilmiştir. Bu bölümde elde edilen tüm karakterizasyon sonuçları konuyla ilgili yapılmış son on yıla ait literatür çalışmaları ile karşılaştırılarak ele alınmış ve belirli bir düzen dahilinde aşağıda verilmiştir.

Sentezlenen Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin stabilitesi ve oluşumu, NP'lerin sahip oldukları serbest elektronların SPR'ye sebep olmalarından faydalanarak UV-Vis analizi ile ortaya konulmuştur. NP'ler şekle, boyuta, yoğunluğa, absorbasyon durumuna karşı oldukça hassas optik özelliklere sahip olduğundan UV-Vis spektroskopisi ile karakterizasyonu önemlidir. UV-Vis spektroskopisi kısa sürede sonuç veren, basit, kolay, hassas, farklı NP tipleri için seçici ve kalibrasyon gerektirmez. Metal ve metal oksit NP'ler karakteristik SPR davranışları sayesinde her NP'e ait belirli değer aralıklarında oluşan pikler üzerinden solüsyon içerisindeki NP'ler hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Farklı bitkisel kaynaklardan sentezlenen Ag NP'lerin UV-Vis analiz sonuçlarından elde edilen dalga boyu değerlerine ait bilimsel çalışmaların bir özeti Tablo 5.1'de rapor edilmiştir. İlgili çalışmalarda, Ag NP'lerin 400-500 nm dalga boyu aralıklarında SPR davranışı sergilediği görülmektedir. Bu çalışmada Ag NP'ler elde edilen 420 nm dalga boyu literatür ile uyumludur. SPR davranışı NP'lerin şekil, boyut, dağılım durumlarına göre ve bulunduğu matris yapılarına göre değişiklik göstermektedir. Literatürdeki çalışmalarda UV-Vis sonuçlarında farklı değerlerde maksimum absorbans bandı elde edilmesinin sebebi, NP'lerin şekil, boyut, dağılım durumlarına göre ve bulunduğu matris yapılarına göre değişiklik göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.1: Ag NP'lere uygulanan UV-Vis analiz sonuçları.

Çalışma	NP	Pik (nm)
Karabulut ve diğ. [183]	Keçi boynuzu özütü kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	420
Santhosh ve diğ. [66]	*Allium cepa* (Kırmızı soğan) kabuğu kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	460
Das ve diğ. [3]	*Avicennia officinalis* bitki yaprakları kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	420
	Xylocarpus granatum bitki yaprakları kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	470
Aygün ve diğ. [11]	*Ganoderma lucidum* (Reişi mantarı) kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	430
Al-Sheddi [2]	*Nepeta deflersiana* bitki özütü kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	400
Gulbagca ve diğ. [167]	*Rosa canina* (kuş burnu) yaprağı özütü kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	422
Karadirek ve Okkay [169]	Mısır koçanı özütü kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	431
Barbhuiya ve diğ. [170]	*Citrus maxima* (Pomelo meyvesi) özütü kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	420
Bu çalışmada	*Camellia sinensis* (Maça çayı) özütü kullanılarak sentezlenmiş Ag NP'ler	420

Farklı bitkisel özütlerden sentezlenen CuO NP'lerin UV-Vis analiz sonuçlarından elde edilen dalga boyu değerlerine ait bilimsel çalışmaların bir özeti Tablo 5.2'de özetlenmiştir. Elementel bakır kolloidlerinin karakteristik absorpsiyon bandı yaklaşık 600 nm'dedir. Nano ölçekte tanecik boyutuna sahip bakır kolloidlerinin bu değerin çok altında dalga boylarında absorpsiyon vermesi gerekmektedir. 800 nm'de olması beklenen karakteristik oksit bandının literatürde yapılan çalışmalarda bu değerin altında bulunmasının nedeni oksit bandının spektrumda görülme durumu ile ilgilidir [186]. Literatürle kıyaslandığında bu çalışmadaki NP'lerin SPR

bandının dalga boyunun simetrik ve dar olması uniform NP'leri gösterirken, SPR bandının genişliği ise taneciklerin polidispers dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2: CuO NP'lere uygulanan UV-Vis analiz sonuçları.

Çalışma	NP	Pik (nm)
Velsankar ve diğ.[171]	*Capsium frutescens* yaprak özütü kullanılarak sentezlenen CuO NP'ler	379
Pillai ve diğ.[74]	*Pimenta dioica* yaprak özütü kullanılarak sentezlenen CuO NP'ler	249
Badri ve diğ.[73]	*Opuntia ficus-indica* meyve özütü kullanılarak sentezlenen CuO NP'ler	292
Joy Prabu ve diğ.[187]	*Centella asiatica* yaprak özütü kullanılarak sentezlenen CuO NP'ler	659
Bu çalışmada	*Camellia sinensis* (Maça çayı) özütü kullanılarak sentezlenmiş CuO NP'ler	801

Ag NP'lerin SEM incelemelerinden elde edilen tanecik boyut aralığı, dağılımı ve morfolojisine ait bilimsel çalışmaların bir özeti Tablo 5.3'te rapor edilmiştir. Yapılan literatür incelemelerinde bitkisel kaynak kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin küresel şekle sahip olduğu ve ortalama tanecik boyutlarının genel olarak 100 nm'den düşük olduğu görülmüştür. Genel olarak çoğu çalışmada SEM görüntülerinde aglomerasyon gözlemlendiği görülmüştür. Bu durum, SEM incelemesi için numunelerin kurutma işlemine tabii tutulması ve incelemenin vakum ortamında yapılması ile açıklanmaktadır. Ag NP'lerin SEM incelemelerine ait bilimsel çalışmaların bir özeti Tablo 5.4'te özetlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, CuO NP'lerin farklı morfolojilere sahip olabileceği, ancak genel olarak küresel şekilli taneciklerden oluştuğu görülmektedir. NP'lerde ki bu şekilsel farklılıklar, sentezleme yöntemlerinin farklılığı ve üretim parametrelerindeki değişkenlerin etkileri ile açıklanabilir. Ag NP'ler ve CuO NP'lere ait sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir.

Tablo 5.3: Ag NP'lere uygulanan SEM analizi sonuçları.

Çalışma	Şekil	Boyut (nm)	Yorum
Karabulut ve diğ. [183]	Küresel	30-70	Biyopolimerik matris içerisinde homojen dağılmış, uniform tanecikler
Das ve diğ. [3]	-	-	Polidisperse
Al-Sheddi ve diğ. [2]	Küresel	-	Uniform, bazı noktalarda aglomerasyon
Karakuş ve diğ. [108]	Küresel	48,8±2	Homojen
Tan ve diğ. [89]	Küresel	10-30	Dallanmış morfolojideki matris içerisinde küresel, uniform dağılım
Barbhuiya ve diğ. [170]	Küresel	-	-
Shahjahan ve diğ. [101]	Küresel	22,5	Polidisperse, kristalin yapı, aglomerasyona yatkın
Bu çalışmada	Küresel	<100	Homojen, uniform, aglomerasyon yok

Tablo 5.4: CuO NP'lere uygulanan SEM analizi sonuçları.

Çalışma	Şekil	Boyut (nm)	Dağılım
Alhalili [6]	Çubuk	85,3	Homojen boyutta nispeten küçük yarı küresel parçacıklar, aglomerasyon var
Velsankar ve diğ. [171]	Dikdörtgensel ve küresel	200-300	Aglomerasyon var
Pillai ve diğ. [74]	Kübik	20-50	Katmanlı şekilde iyi dağılmış, aglomerasyon var
Badri ve diğ. [73]	Küresel	-	Düzensiz küresel tanecikler, bazıları aglomere durumdadır
Wu ve diğ. [172]	Küresel	58,5	-
Zheng ve diğ. [173]	Küresel	-	Düzenli dağılım
Karabatak ve diğ. [175]	Küresel	-	Heterojen yapı
Ilgar ve diğ. [176]	Küresel	25	Gözenekli matriste, homojen dağılımlı ve uniform boyut dağılımı
Karakuş ve diğ. [108]	Küresel	<100	Aglomere bir yapı
Bu çalışmada	Küresel	<100	Aglomerasyon var, matris içerisine gömülü

Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da sırasıyla, Ag NP'ler ve CuO NP'lere ait TEM incelememelerinden elde edilen nano ölçekte tane büyüklüğü, boyut dağılımı ve morfoloji bilgilerine ait bilimsel çalışmalarının bir özeti rapor edilmiştir. Yapılan çalışmaların TEM analizleri, genel olarak taneciklerin küresel şekle sahip olduğunu doğrulamaktadır ve tanecik boyutlarının 100 nm'den küçük olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen NP'ler literatür ile uyumlu olarak küresel şekildedir. Ancak diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında boyut aralığının daha küçük olduğu ve kümeleşme yapmadığı belirlenmiştir. NP'lerin boyutları azaldıkça, etkin yüzey alanının arttığı bu sayede de özelliklerinin geliştiği ve işlev kazandığı birçok çalışmada rapor edilmiştir [108]. Tane şekli küresele yaklaştıkça NP'lerin temas yüzeyi ve sayısı artar, etki hızı yükselir. Bu çalışmada elde edilen NP'lerin boyut aralığının düşük olması üretim yöntemi ve şartlarının uygunluğunu destekler niteliktedir. Elde edilen TEM analiz sonuçları, SEM sonuçları ile uyum içerisindedir. SEM ve TEM görüntülerinden belirlenen, NP'lerin şekli, boyutu ve dağılımı, NP'lerin sonokimyasal yöntemle sentezlenmesi sonucu elde edilen çalışmalarla benzer doğrultuda sonuçlar vermiştir [108].

Tablo 5.5: Ag NP'lere uygulanan TEM analizi sonuçları.

Çalışma	Şekil	Boyut	Yorum
Karabulut ve diğ.[183]	Küresel	41,1	Değişken boyut dağılımı, agregasyon yok
Aygün ve diğ. [11]	Küresel	9-21	Bazı tanecikler aglomeredir
Al-Sheddi ve diğ. [2]	Küresele yakın	33	-
Gulbağca ve diğ. [167]	Küresel	13-21	İzotropik
Darroudi [168]	Küresel	1-7	-
Karakuş ve diğ. [108]	Küresel	20-40	Agregasyon yok
Tan ve diğ. [89]	Dendrimer	-	Hiper dallı unimoleküler bir morfoloji
Karadirek ve Okkay [169]	Küresel	10-25	-
Guzmán ve diğ. [90]	Küresel	12-40	Aglomerasyon yok, homojen dağılımlı
Zhang ve diğ. [88]	Küresele yakın	60-85	-
Bu çalışmada	Küresel	<10	Polidispers dağılım

Tablo 5.6: CuO NP'lere uygulanan TEM analizi sonuçları.

Çalışma	Şekil	Boyut	Dağılım
Velsankar ve diğ.[171]	Çubuk	20-40	Polikristalin, aglomerasyon var
Badri ve diğ.[73]	-	20-60	Polikristalin, aglomerasyon var
Zheng ve diğ.[173]	Küresel	30-35	Uniform dağılım, aglomerasyon yok
Karabatak ve diğ.[175]	Küresel	6	-
İlgar ve diğ. [176]	Küresel	10-20	Uniform ve dar bir boyut aralığı
Karakuş ve diğ. [108]	Küresel	20	Uniform
Ahmad ve diğ. [188]	Küresel	25,76	Polidispers
Bu çalışmada	Küresel	<10	Polidispers

Tablo 5.7 ve Tablo 5.8'de sırasıyla, Ag NP'lere ve CuO NP'lere ait XRD incelemelerinden elde edilen kristal yapılarının detaylarına ait bilimsel çalışmaların bir özeti verilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları literatür ile uyumlu olarak, Ag NP'ler için YMK ve CuO NP'ler için monoklinik kafes yapısından oluşan Bragg dağılımları ve düzlemleri içermektedir. Ayrıca her iki NP'de kristal boyutlarındaki değişimden kaynaklı birden çok kristal yapıda yani polikristal yapıda fazlardan oluşmuşlardır. YMK yapılar için genellikle yüksek yoğunluklu pik (111) Bragg yansımasında tespit edilmiştir. Ag NP'lerin yüksek kristallik derecesine sahip olması pikin yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte, piklerde görülen genişleme kristalit boyutun küçük olmasından kaynaklanmaktadır. (200) ve (220) Bragg yansımaları, daha yüksek pik veren (111) yansımasına göre geniş ve daha zayıf olduğu önceki bölümde verilen Şekil 4.7'de XRD grafiğinden görülmektedir. Bu durum nanokristallerin anizotropik özellikte olduğunu göstermektedir [189]. Literatürde özellikle başlangıç XRD spektrumlarında bulunan piklerdeki ufak sapmalar NP yapısında bulunan biyomoleküllerin neden olduğu amorfluktan kaynaklanmaktadır [190]. XRD'den elde edilen kristal boyutları TEM ile elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. Literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen kristal boyutlarındaki değişim, taneciklerin tek bir kristal yerine birden çok kristal yapıdan meydana gelmesi, NP oluşumu sırasında meydana gelen kristal kusurlardan veya deneysel hata kaynaklı olabilmektedir.

Tablo 5.7: Ag NP'lere uygulanan XRD analiz sonuçları.

Çalışma	Pikler (2θ)	Düzlem	Kristal Yapı	Kristal Boyutu (nm)
Karabulut ve diğ. [183]	38,60°, 44,40°, 65,60° ve 77,80°	(111), (200), (220) ve (311)	YMK	17
Das ve diğ. [3]	38,09°, 46,25° ve 64.55°	(111), (200) ve (220)	YMK	-
	38,21°, 44,38° ve 64,58°	(111), (200) ve (220)		
Aygün ve diğ. [11]	38,15°, 44,72°, 64,86° ve 77,86°	(111), (200), (220) ve (311)	YMK	11,78
Al-Sheddi ve diğ.[2]	37,89°, 44,23°, 64,26° ve 77,24°	(111), (200), (220) ve (311)	YMK	33
Gulbagca ve diğ.[167]	37,57°, 46,54°, 63,66°, 78,63° ve 82,79°	(111), (200), (220), (311) ve (222)	YMK	19,75
Tan ve diğ.[89]	38,16°, 41,22°, 44,34°, 56,38°, 62,32°, 64,52° ve 64,84°	-	-	5,21
Karadirek ve Okkay [169]	38,11°, 44,0°, 64,4°, 77,40° ve 81,54°	(111), (200), (220), (311) ve (222)	YMK	-
Barbhuiya ve diğ.[170]	38,59°, 44,34°, 64,51° ve 78,12°	(111), (200), (220), ve (311)	YMK	37,06
Guzmán ve diğ.[90]	38,04° ve 44,25°	(111) ve (200)	YMK	34,5
Bu çalışmada	38,18°, 44,32° ve 64,52°'	(111), (200) ve (220)	YMK	27,45

Tablo 5.8: CuO NP'lere uygulanan XRD analiz sonuçları.

Çalışma	Pikler (2θ)	Düzlem	Kristal Yapı	Kristal Boyutu (nm)
Alhalili [6]	32,63°, 35,67°, 38,78°, 48,88°, 58,34°, 61,69°, 68,16° ve 75,32°	(110), (111), (202), (020), (113), (311) ve (004)	Monoklinik	85,80
Velsankar ve diğ.[171]	35,39°, 38,29°, 38,98◦, 49,25°, 61,64°, 64,98° ve 66,41°	(002), (111), (200), (202), (113), (022), (311) ve (220)	Monoklinik	26
Pillai ve diğ.[74]	32,55°, 35,57°, 38,76◦, 48,80°, 53,48° ve 58,32°	(110), (111), (200), (202), (020) ve (202)	Monoklinik	36
Badri ve diğ. [73]	32,5°, 35,42°, 38,88°, 48,79°, 56,30°, 53,55°, 58,29°, 61,70°, 66,30°, 68,20°, 72,14° ve 75,13°	(110), (−111), (111), (−202), (020), (202), (113), (022), (022), (220), (311) ve (222)	Monoklinik	40
Zheng ve diğ. [173]	32,6°, 35,8°, 39,1°, 48,9°, 53,5°, 58,4°, 61,7°, 66,3°, 68,2°, 72,5° ve 75,3	(110), (-111), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (220), (311) ve (-222)	Monoklinik	-
İlgar ve diğ. [176]	31,5°, 32,2°, 38,4°, 45,3°, 53,7°, 66,2°, 67,6°, 72,1° ve 75,1°	(020), (110), (111), (022), (131), (310), (220), (311) ve (004)	Monoklinik	12,7
Karakuş ve diğ.[177]	31,5°, 39,5°, 45,4°, 47,3°, 56,3° ve 75,1°	(110), (111), (-112), (-202), (021) ve (222)	Monoklinik	17,25
Joy Parabu ve diğ. [187]	32°, 35°, 38°, 48°, 53°, 58°, 61°, 66°, ve 68°	(110), (002), (111), (202), (020), (202), (113), (311) ve (113)	-	38
Ahmad ve diğ.[188]	32,47°, 38,72°, 38,92°, 46,38°, 48,72°,53,52°, 58,34°, 61,52°, 66,22°, 68,12°, 72,42° ve 75,18°	(110), (002), (111), (200), (11-2), (20-2), (020), (202), (11-3), (31-1), (220), (311) ve (22-2)	Monoklinik	27
Bu çalışmada	31,5°, 39,5°, 45,4°, 47,3°, 56,3° ve 75,1°	(110), (111), (-112), (-202), (021) ve (222)	Monoklinik	33,17

Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'da sırasıyla, Ag NP'lere ve CuO NP'lere ait FT-IR incelemelerinden elde edilen fonksiyonel gruplara ait piklerin tanımlandığı bilimsel çalışmaların bir özeti sunulmuştur. Bu çalışmada belirlenen fonksiyonel grupların varlığı özüt olarak kullanılan maça çayı yaprakları içeriğindeki flavonoid, terpenoid, vitaminler gibi polifenolik bileşenlerden kaynaklanmaktadır [170]. Elde edilen piklerle fitokimyasallara/biyomoleküllere ait farklı fonksiyonel grupların varlığı da doğrulanmıştır. Bitki özütlerinde var olan karboksil, hidroksil ve amin gibi gruplar metallerle bağ oluşturarak metali indirgemede kullanılmış ve oluşan NP'leri stabilize edici ajan olarak rol almıştır. Çalışmada kullandığımız bitki özütünde kullanılan biyomoleküllerin yeşil yöntemle sentezlenen NP'lerin hem oluşumunda hem de stabilizasyonunda etkili olduğu söylenebilir. Ag NP'lere ait literatür çalışmalarındaki fonksiyonel gruplara ait pikler yakın değerlerdedir. NP'lere ait spektrumlarda görülen farklılıklar fenolik grupların iyon değişim reaksiyonuna katılmasından kaynaklanmaktadır. CuO NP'lere ait FT-IR sonuçlarında gözlenen Cu=O piki yapıdaki metalik bağdan kaynaklanmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda da benzer sonuçlar rapor edilerek, metabolitlerin fonksiyonel gruplarının metal iyonlarıyla reaksiyona girdiği ve büyüklüklerini nano aralığına indirgediği ifade edilmiştir.

Tablo 5.9: Ag NP'lere uygulanan FT-IR analiz sonuçları.

Çalışma	Pikler (cm^{-1})			
	C-H	**-OH**	**C=C**	**C-O**
Karabulut ve diğ. [183]	2871 1571	3393 1649	-	1248
Das ve diğ. [3]	1384,35	3436,88	1631,30	1114,21 825,14
Aygün ve diğ. [11]	2921,20 2861,30 2927,90	-	2123,60	-
Al-Sheddi ve diğ. [2]	1461,00 1381,0	-	-	1689,00 1608,00
Karakuş ve diğ. [177]	2869,00	3394,00 1648,00	-	1249,00
Tan ve diğ. [89]	2927,41	3228,25 1690,3	-	1553,38 1352,82 1142,62
Barbhuiya ve diğ. [170]	-	3400,00 3200,00	1639,00 1626,00	1077,00 1073,00
Guzmán ve diğ.[90]	-	3200,00	1844,00	1346,00 1648,00
Dasaradhudu ve Srinivasan [99]	2925,00	3448,00	-	2350,00 1048,00
Bu çalışmada	2926,12	3280,60	1624,63	1138,81 1034,32

Tablo 5.10: CuO NP'lere uygulanan FT-IR analiz sonuçları.

Çalışma	Pikler (cm^{-1})			
	C-H	**-OH**	**C=C**	**Cu-O**
Alhalili [6]	-	3480,00	-	530,00 580,00
Velsankar ve diğ. [171]	1384,00	-	-	838,00 537,00
Pillai ve diğ.[74]	-	1110,00	-	512,00
Badri ve diğ.,[73]	-	3285,00	1625,00	587,00 426,00
Wu ve diğ., [172]	-	3408,00	-	800,00 600,00
Karabatak ve diğ.[175]	2892,65	3368,24 1643,60	928,34	702,88 523,32
Karakuş ve diğ.[177]	2885,95	3224,68	1457,92	817,74 657,61 587,22
Joy Prabu ve diğ. [187]	2927,50 922,44	3427,63	2105,39 1489,65	615,46
Bu çalışmada	2980,45	3329,50	943,02	834,06 763,67 659,54 592,04

Tablo 5.11 ve Tablo 5.12'de sırasıyla, Ag NP'lere ve CuO NP'lere ait XPS incelemelerinden elde edilen yapıların metal, oksijen ve karbon yapılarına ait bağ enerjileri ölçen ve metal/metal oksit veya karbon/karbonil gibi yapısal farklılıkları belirleyen bilimsel çalışmalar rapor edilmiştir. O_{1s} ve C_{1s} spektrumlarında elde edilen pikler C=C, C-O ve C=O gibi farklı fonksiyonel gruplara karşılık gelmektedir. Sonuçlar ile yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların varlığı tespit edilmiştir. Ag NP'lere ve CuO NP'lere ait XPS spektrumunda elde edilen bağlanma enerji değerleri literatür ile uyum içindedir. Literatürdeki çalışmalarda XPS spektrumlarında elde edilen bağlanma enerjilerindeki farklılıklar fotokimyasalların metal veya metal oksitlerle zayıf reaksiyon oluşumuna bağlı olarak büyük partiküllerin oluşmasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak, XPS analiz sonuçları FT-IR yorumlarını destekler niteliktedir.

Tablo 5.11: Ag NP'lere uygulanan XPS analiz sonuçları.

Çalışma	**Gümüş**		**Karbon**	**Oksijen**
	$Ag_{3d3/2}$ (eV)	**$Ag_{3d5/2}$ (eV)**	**C_{1s} (eV)**	**O_{1s} (eV)**
Karabulut ve diğ. [183]	370,80	365,10	281,90	530,00
Aygün ve diğ. [11]	366,13	371,73	-	-
Gulbagca ve diğ. [167]	366,0–372,0	368,0–374,0	-	-
Karakuş ve diğ. [177]	372,80	367,31	284,31	532,31
Bir ve diğ. [191]	374,10	368,40	-	531,00
Zhang ve diğ. [88]	374,00	368,00	-	530,00
Alias ve diğ. [178]	367,33	373,00	-	530,40, 532,03 533,43
Bu çalışmada	372,20	366,30	283,10 291,50	530,40

Tablo 5.12: CuO NP'lere uygulanan XPS analiz sonuçları.

Çalışma	Bakır		Karbon	Oksijen
	$Cu_{2p1/2}$ (eV)	$Cu_{2p3/2}$ (eV)	C_{1s} (eV)	O_{1s} (eV)
Ahmad ve diğ. [188]	965,82	936,92	281,13	530,00
Aswathy ve diğ. [192]	953,00	932,90	284,70 286,00 287,80	532,80
Rehman ve diğ. [193]	950,20	933,70	283,70 287,50	529,00 530,00 532,00
Bu çalışmada	953,70	934,00	283,60	530,20

Bu kısımda, yukarıda bahsi geçen biyopolimer matrisli Ag NP'ler ve CuO NP'lerin, 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşım metalik yüzeyler üzerine daldırma ve püskürtme yöntemleriyle kaplanması sonrası, yüzey özelliklerinin son yıllarda yapılan benzer çalışmaların sonuçları ile kıyaslaması bulunmaktadır. Tablo 5.13'de farklı tekniklerle sentezlenmiş Ag NP'ler ve CuO NP'lerin farklı metalik yüzeylere farklı kaplama teknikleri ile modifikasyonu sonrası elde edilen kaplama morfolojisi çeşitli yüzey özelliklerine ait bilimsel çalışmaların bir özeti bu çalışmanın da sonuçları ile karşılaştırılarak verilmiştir.

Kaplanmış alanların homojenliğini iyileştirmek ve metalik yüzeyler üzerine NP'lerin yoğunluğunu arttırmak için her iki yöntemin de literatürle karşılaştırılıp kendi arasında incelenmesi önemlidir. Bu çalışmada kullanılan her iki kaplama yönteminde de yüzeylerin başarıyla kaplandığı görülmektedir. Her iki kaplama yönteminin yüzey morfolojileri incelendiğinde kaplamanın istenilen miktarda pürüzlü, hatasız, çatlaksız ve tek katmanlı olduğu görülmektedir. Bu durum literatürde verilen benzer kaplama teknikleri içeren çalışmalarla genel olarak uyumludur. Damlatma ve püskürtme yöntemleriyle kaplanması sonrası elde edilen kaplama ile altlık arasındaki adhezyonunun PVC ya da sol-jel tekniklerine kıyasla daha zayıf olduğu söylenebilir. Soloviev ve Gedanken [106], bu durumu NP'lerin hızlı hareket etmedikçe yüzeye yapışmaması ile açıklamışlardır. Özellikle püskürtme kaplama tekniği ile akışkandan geçen NP'ler sürtünme nedeniyle yavaşlar ve metalik yüzey üzerinde birikirler. Püskürtme

yöntemlerinin kaplamanın yüzey morfolojileri üzerindeki etkileri şunlardır: (i) yüzeyde daha fazla topaklaşmaya yol açar, (ii) yüzeyde biriken parçacık yapısı daha nettir ve (iii) NP'ler yüzeye tam olarak gömülü değildir [183]. Çalışmalarda kaplamanın homojen dağılımının kullanılan altlığın özdirenç özelliklerini geliştirdiği belirtilmiştir. Jothi ve diğ. [179] SS304 yüzeyinin Ag NP'ler ile kaplaması sonrası, NP'lerin homojen dağılımı ile altlığın direnç özelliklerinin arttığını belirtmiştir. Propanoik yaprak özütleri ile sentezlenen Ag NP'lerin metalik yüzeye kaplanması sonrası elde edilen morfolojik yapısı, bu çalışma ile benzerlik içerisindedir [179]. Tablo 5.13'de literatür çalışmalarında metalik yüzeylerin elektroforetik, daldırma, sol-jel ve PVD gibi çeşitli kaplama yöntemleriyle modifiye edildiği görülmektedir. Çalışmalarda kaplama tekniği, parametreleri, altlık ve kaplama malzemesinin morfolojiyi ve dolayısı ile özellikleri de etkilediği görülmüştür. Bu çalışmada gerçekleştirilen damlatma ve püskürtme teknikleriyle yapılan her iki kaplamada da yüzeyler başarılı şekilde kaplanmış ancak püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalarda NP'lerin daha homojen dağılım gösterdiği, yüzeyde hata gözlemlenmediği ve formlarını koruduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında kullanılan kaplama teknikleri genellikle yüksek maliyetli ekipman gerektiren, uzun işlem süreleri olan, uygulaması daha kompleks ve zordur. Bu çalışmada önerilen püskürtme yöntemiyle kaplama tekniği basit bir yöntem olup, gerektirdiği ekipman ücreti diğerlerine göre daha uygun maliyetlidir. Püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalar diğer kaplamalarla morfolojik açıdan benzer özellikler göstererek bu yöntemlere alternatif bir yöntem olabileceği görülmüştür. Püskürtme ile kaplama işlemi, NP'ler ile yüzey modifikasyonu için işlem üzerinde iyileştirmeler yapılarak diğer yöntemlerin yerini alabilecek potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 5.13: Metalik yüzeylere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilen kaplamalar.

Çalışma	Yöntem	Altlık & Kaplama	Morfoloji	Özellik
Karabulut ve diğ. [183]	Püskürtme	316L paslanmaz çelik & Loc/PEG-Ag NP	Tek katmanlı, ~8,47 µm kalınlıkta homojen olarak dağılmış	Antibakteriyel ve antikorozif
Soloviev ve Gedanken [106]	Sonikasyon	304 paslanmaz çelik & Ag NP	Tek katmanlı, homojen olarak dağılmış ~40 nm boyutlu küresel şekilli NP'ler	-
Ionita ve diğ.[156]	Daldırma	TiAlZr & Ag NP	Düz ve pürüzsüz çubuksu yapıların yanı sıra küresel ve kısmen erimiş ince NP'ler	Antikorozif ve antibakteriyel
Alias ve diğ. [178]	PVD	316L paslanmaz çelik & $Ag/AgTa_2O_5$	Yayılmış fibril benzeri bir yapı	Islanmazlık, antibakteriyellik ve biyouyum
Jothi ve diğ. [179]	Sol-jel daldırma	304 paslanmaz çelik & SiO_2@ *P.niruri*- Ag NP	Tüm yüzey boyunca düzenli, sıkıştırılmış ve tırtıklı	Islanmazlık, antibakteriyel ve antikorozif
Zhang ve diğ. [180]	Sol-jel daldırma	316L paslanmaz çelik & PTFE/Ag NP	Uniform olarak tüm yüzeyde dar bir boyut aralığında dağılmış	Islanmazlık, antibakteriyel ve antikorozif
Aminatun ve diğ. [181]	Püskürtme	316L paslanmaz çelik & Jelatin/Ag NP	-	Antibakteriyel
Abdulsada ve Hammood [182]	Elektroforetik biriktirme	2507 dubleks çelik & HAp/Ag NP	Pürüzsüz, yoğun, homojen, çatlaksız ve uniform	Antikorozif ve antibakteriyel
Tavakoli ve diğ.[184]	Daldırma	(PDMS)-SiO_2-CuO NP	Küçük, düzensiz şekilli olarak yüzeyde dağılmış	Antikorozif ve antibakteriyel

Tablo 5.13 (Devamı): Metalik yüzeylere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilen kaplamalar.

Bu çalışmada	Damlatma	316L paslanmaz çelik & Ag NP	Küresele çok yakın şekilli, aglomerasyon fazla değil, 40-50 nm arasında değişen boyutlar	-
Bu çalışmada	Püskürtme	316L paslanmaz çelik & Ag NP	Aglomerasyona yatkın, 30-300 nm arasında değişen boyutlar	Antibakteriyel ve antikorozif
Bu çalışmada	Damlatma	316L paslanmaz çelik & CuO NP	Küresele yakın ve kübik şekillerde, 60-100 nm arasında değişen boyutlar	-
Bu çalışmada	Püskürtme	316L paslanmaz çelik & CuO NP	Küresel şekilli, 50-70 nm arası boyut dağılımı, homojen dağılım	Antibakteriyel ve antikorozif
Bu çalışmada	Damlatma	Ti6Al4V & Ag NP	Küresel şekilli, bazı bölgelerde aglomerasyon var, 30-80 nm arası heterojen bir dağılım	-
Bu çalışmada	Püskürtme	Ti6Al4V & Ag NP	Küresel şekilli, 40-50 nm arası değişen boyutlu, aglomerasyon var	Antikorozif
Bu çalışmada	Damlatma	Ti6Al4V & CuO NP	Küresele yakın şekilli, kısmen aglomerasyon var, 50-70 nm arası değişen boyutlar	-
Bu çalışmada	Püskürtme	Ti6Al4V & CuO NP	Küresel şekilli, 50-80 nm aralığında değişen homojen dağılımlı	Antikorozif

Metalik biyomalzemelerin mekanik davranışları mikroyapısal özellikleri ile bağlantılı iken canlı organizmalarla uyumları, korozyon ve aşınma gibi yüzey özellikleri ile bağlantılıdır. Vücuda yerleştirilen metal esaslı bir implantın beklenen sürenin altında yüzeysel bozulmalar ve yetersiz mekanik özellikler sergilemesi istenmeyen birçok olumsuzluğun yaşanmasına sebep olmaktadır. Biyomalzemelerin yüzeyi canlı dokularla doğrudan temas halinde olduğundan, yüzey özellikleri doku ve implant ilişkisini belirler. Bu yüzden metalik implantlarda yüzey kaplama uygulamaları biyouyumluluk ve korozyon özelliklerinin iyileştirilebilmesi açısından bilimsel çalışmalarda önem kazanmıştır. Bu açıdan çalışma konumuzla ilişikli olan bilimsel çalışmaların antikorozif ve antibakteriyel özellikleri üstte bulunan Tablo 5.14'de ele alınmıştır. Literatürde çeşitli yöntemlerle metalik yüzeylere NP'ler ile modifikasyon sonrası NaCl [179,194], Ringer çözeltisi [182,183], fosfat tampon çözeltisi (PBS) [180] gibi çeşitli ortamlarda farklı korozyon ölçüm teknikleriyle korozyon dayanım özellikleri incelenmiştir. Yapılan incelemelerde farklı sürelerde ve ortamlarda korozyon dayanımının değiştiği ve özellikle NaCl ortamında korozyon dayanımının düştüğü görülmüştür. Bu çalışmada Ringer çözeltisi ortamında gerçekleştirilen korozyon dayanım ölçümleri literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu sonuçlar göstermiştir. Çalışmada Ag NP ve CuO NP'lerle gerçekleştirilen kaplamalar hem 316L paslanmaz çelik hem de Ti6Al4V alaşımının korozyon dayanımını iyileştirmek için kullanılabilir. Karabulut ve diğ. [183], Loc/PEG-Ag NP'lerle kaplama sonrası 316L paslanmaz çeliğin yüzeyini Ringer çözeltisinde korozyon deneyine tabi tutmuş ve polarizasyon eğrileri elde etmişlerdir. Kaplama sonrası korozyon direncinde artış olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada da yapılan potansiyodinamik korozyon testleri sonucunda kaplamasız 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının korozyon akımları Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile kaplamalı olanlara göre daha yüksek olması kaplamanın korozyon dayanımını iyileştirdiğini göstermiştir. Elde edilen bu sonuç metalik esaslı biyomalzemelere uygulanan NP esaslı Ag ve CuO kaplamaların korozyon açısından implantın kullanım ömrünü iyileştirebileceğini göstermektedir.

Mikrobiyal bulaşma riski, özellikle sağlık sektöründe kullanılan medikal cihazlarda ve ekipmanlarda, hijyenik uygulama gerektiren ekipmanlarda, su arıtma sistemlerinde, gıda saklama ünitelerinde önemi bir sorundur. Son yıllarda patojenik bakterilerin antimikrobiyal ajanlara karşı gösterdiği direnç akademik araştırmaların ve endüstriyel çalışmaların ilgisini çekmektedir [79,164,190]. Özellikle son dönemde yaşanan ve tüm dünyayı etkisi altına alan coronavirus salgını, canlıların virüsler ve bakteriler gibi mikroorganizmalar tarafından yaşadıkları ortamda enfekte olması çeşitli doğal ve inorganik maddeler barındıran

antibakteriyel malzemelerin araştırılmasının önünü açmıştır. Metal NP'ler, kimyasal stabilite, optik, antimikrobiyal, plazmonik, elektronik, manyetik ve katalik özellikler gibi fizikokimyasal karakteristiklerinden dolayı bilimsel çalışmalarda oldukça popülerdir. Antibakteriyel özellikli metalik NP'ler patojenlerin hücre duvarını parçalayarak, RNA sentezini engelleyerek ve DNA replikasyonunu engelleyerek doğrudan veya dolaylı yollarla ölümüne neden olur [195]. Ag NP'ler tüm bunların yanı sıra antibakteriyel, anti-viral ve antifungal yeteneklerinden dolayı bilimsel alanda oldukça ilgi uyandırmıştır [88,196,197]. Literatürde farklı bitkisel kaynaklarla sentezlenmiş Ag NP'lerin ve CuO NP'lerin farklı patojen türlerine karşı antibakteriyel özellik gösterdiği bilinmektedir. Genel olarak Ag NP'lerin etkin mekanizmasının iyon salımı yoluyla hücre duvarına zarar verilmesi olurken, CuO NP'lerin etkin mekanizmasının oksidatif stres yaratarak hücre duvarına zarar verilmesi ile oluştuğu görülmektedir. Tablo 5.14 ve Tablo 5.15'te sırasıyla, Ag NP'ler ve CuO NP'lerin çeşitli bakteri türlerine karşı gösterdiği zon inhibasyon ölçümlerine ait bilimsel çalışmaların bir özeti bu çalışmanın da sonuçları ile karşılaştırılarak sunulmuştur. Literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada 316L paslanmaz çelik üzerine püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilen Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile kaplamaların *E. coli* ve *S. aureus* türlerine karşı oldukça etkili olduğu görülmektedir. Genel olarak tüm çalışmalarda *E. coli* türüne karşı daha aktif davranış gözlemlenmiştir. Bu durum *E. coli* türünün gram negatif bir patojen türü olmasından ileri gelmektedir. Ag ve Cu, "+" değerlikli olmaları nedeniyle gram negatif türler üzerinde gram pozitif türlere göre daha etkili bir inhibasyon göstermektedir. Ag NP'ler ile gerçekleştirilen kaplamanın zon inhibasyon değerleri literatür ile benzer değerlerde iken, CuO NP'ler ile gerçekleştirilen kaplamalardaki zon oluşum değerleri literatürdeki çalışmalardan daha yüksek değerde elde edilmiştir. Bu durumun çalışmada sentezlenen CuO NP'lerin oksidatif bağı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca antibakteriyel özelliklerin NP'lerin yüzey alanı ile ilişkili olması, NP boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının artışının antibakteriyel aktivite için daha fazla etki sağlaması da bu duruma neden olabilir. Farklı boyut ve şekilde Ag NP'lerin *E. coli ve S. aureus* üzerindeki antimikrobiyal özelliklerinin incelendiği bazı çalışmalarda antibakteriyel özelliklerin NP'lerin yüzey alanı ile ilişkili olduğu rapor edilmiştir [198,199]. Sonuç olarak, NP'lerin spesifik yüzey alanının artması ile biyolojik etkinliklerinin de iyileşmesi söz konusudur. Tabloda verilen literatür çalışmalarında boyut, şekil ve stabilite gibi fiziksel özelliklerin NP'lerin biyolojik özelliklerini artırmak için gerekli olduğu vurgulanmaktadır. Yapılan araştırmalar, bitki özütü kullanılarak sentezlenen NP'lerin biyolojik güvenilirliklerinin sentez mekanizmalarından kaynaklı oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca bitki özütü ile sentezlenmiş Ag

NP'lerin ve CuO NP'lerin indirgeme ve kaplama ajanları çoğunlukla fenolik türevler olduğundan antimikrobiyal, antioksidan ve antikanser özellikleri önemli ölçüde iyileşme gösterdiği de belirtilmiştir. Bu çalışmada da bitki özütünden sentezlenmiş NP'ler ile yüzey kaplamanın, patojenik mikroorganizma olan gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı geniş spektrumlu antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 5.14: Ag NP'ler ile gerçekleştirilen kaplamaların antibakteriyel özellik sonuçları.

Çalışma	Tür	İnhibasyon Zonu (mm)
Karabulut ve diğ. [183]	*E. coli*	28
	S. aureus	19
Zhang ve diğ.[88]	*E. coli*	19,97
	S. aureus	17,60
Alias ve diğ. [178]	*E. coli*	17,91-26,125
	S. aureus	17,48-26,00
Jothi et al. [179]	*P. aeruginousa*	15
	E. coli	17,5
Bu çalışmada	*E. coli*	22,4
	S. aureus	19,6

Tablo 5.15: CuO NP'ler ile gerçekleştirilen kaplamaların antibakteriyel özellik sonuçları.

Çalışma	Tür	İnhibasyon Zonu (mm)
Shah ve diğ. [200]	*E. coli*	9,85
Gebremedhn ve diğ. [201]	*E. coli*	10
Sharmila ve diğ. [202]	*E. coli*	12,8
	S. aureus	12
Sepasgozar ve diğ.[203]	*E. coli*	9,7 ± 0,25
	S. aureus	12,20 ± 0,14
Anitha ve diğ.[204]	*E. coli*	20
	S. aureus	18
Logambal ve diğ. [205]	*E. coli*	18
	Bacillus subtilis	13
Murthy ve diğ. [195]	*S. aureus*	14,7
Bu çalışmada	*E. coli*	28
	S. aureus	22,5

Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile farklı kaplama teknikleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin, kaplama kalınlıkları ve kaplamanın dağılımının belirlendiği 3 boyutlu yüzey profilometresi görüntülerinde kaplamaların homojen ve tek katmanlı bir yapı olarak kaplandığı belirlenmiştir. Alias ve diğ.[178], yaptıkları çalışmada bu ve benzeri kaplama yapılarını tek tabakalı bir yapı olarak tanımlanmaktadır. Karabulut ve diğ. [183] yaptıkları çalışmada 316L paslanmaz çelik altlık üzerine Loc/PEG-Ag NP'lerin kaplanması sonrası elde edilen profilometre görüntülerinde partiküllerin Z yönündeki dağılımının, hem püskürtme hem

de damlatma ile kaplama tekniklerinde simetrik olmadığını belirtmiştelerdir. Bunun temel sebebini püskürtme ile kaplamanın daha hızlı olması ve NP'lerin yüzeye gömülmesine izin vermemesi olarak açıklamışlardır. Benzer sonuçlar bu çalışmada da elde edilmiştir. Wojcieszak ve diğ. [206] yaptıkları profilometre çalışmalarında Z yönünde dağılımın minimum bir değerlere sahip olmasını Ag NP'lerin yoğunluğunun düşük olması ve bunun kaplamanın hızını düşürmesiyle açıklamışlardır. Roldan ve diğ. [207] ise bu dağılımı yüzey pürüzlülüğü ile ilişkilendirmiş ve artan yüzey pürüzlülüğü ile dağılımın artığını rapor etmişlerdir. Bu açıklama da çalışmanın sonuçlarını destekler niteliktedir.

Çalışmada elde edilen Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin, kaplama sonrası yüzey pürüzlülük değerleri, kaplama öncesi yüzey pürüzlülük değerlerine göre değerleri benzer oranlarda azalmıştır. Yüzey pürüzlülüğü metalik biyomedikal yüzeyler için bilinmesi gereken oldukça önemli bir özelliktir. Belli oranlar dâhilinde yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması, biyomalzemelerin doku ile uyumu yani tutunması, yayılması ve büyümesi gibi özellikleri iyileştirmektedir [183]. Jothi ve diğ. [179] yaptığı çalışmada kaplamanın yüzey pürüzlülük özelliklerinin, yüzeyin hidrofobik karakteri, bakteri ve aşındırıcılarla etkileşimi gibi birçok özelliğini etkilediğini ve bu özelliklerin artan yüzey pürüzlülük değeri ile iyileştiğini belirtmiştir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda, biyomalzemeler için ince ve orta yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 0,5-1 μm ve 1-2 μm arasında değişmesi gerektiği vurgulanmıştır [208]. Bu çalışmada elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri de orta yüzey pürüzlülük değerleri aralığında kalmaktadır. Elde edilen bu sonuç çalışmada yüzeyi modifiye edilen biyometalik parçaların biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Literatürde NP'lerin metalik yüzeyler üzerine kaplanması ile ilgili yapılan çalışmalarda optik mikroskop ile yan kesit görüntüsü üzerine çalışma yok denecek kadar azdır. Bunun temel nedeni, optik mikroskop için numune hazırlama aşamaları oldukça zahmetlidir. Özellikle mikro seviyede kaplama söz konusu olunca bu durum daha zor olmaktadır. Bu çalışma ile literatürdeki bu boşluğun giderilmesi hedeflenmiştir. Ag NP'ler ve CuO NP'ler ile yüzeyi modifiye edilen biyometalik malzemelerin kaplama sonrası yan kesit yüzey görüntüleri, Karabulut ve diğ. [182]'nin SS316L üzerine kaplanan Loc/PEG-Ag NP'lerin arayüzey görüntüleri ile benzerlik göstermektedir. Aynı çalışmada, yan kesit yüzey morfolojisi incelemelerinde kaplamaların süreklilik gösterdiği ve ara yüzey boyunca çatlak veya delaminasyon oluşumu gözlenmediği rapor edilmiştir [182].

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. ÇALIŞMANIN GENEL SONUÇLARI

- Biyopolimerik matrisli Ag NP'ler ve CuO NP'ler maça çayı özütünün indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak kullanılmasıyla kolay, ekonomik ve çevre dostu olan biyolojik yöntem ile sonokimyasal teknikten yararlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen NP'lerin karakterizasyon çalışmaları, nanoyapıların Mat/PEG matris içerisinde oldukça homojen dağılmış ve küresel forma yakın olarak başarılı şekilde sentezlendiğini göstermiştir.

- Ag ve CuO içeren biyopolimer matrisli nanobiyokompozitler, damlatma ve püskürtme kaplama yöntemleri ile 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı metalik numunelerin yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla kaplanmıştır. Modifiye edilmiş yüzeylere yapılan karakterizasyon sonuçları, NP'ler ile yüzey kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini, kaplama arayüzeyinin süreklilik gösterdiğini, kaplama morfolojisinin homojen olduğunu, çatlak ve delaminasyon olmadığını ve orta düzeyde çıkan Ra değerlerinin biyomedikal amaçlı kullanımlara uygun olduğunu göstermiştir. Antibakteriyel ve antikorozif özelliklerin kaplama ile iyileşmesi de çalışmanın biyo işlevselleştirilmesi açısından önemli sonuçlardandır.

- Bu çalışmada kullanılan damlatma ve püskürtme ile kaplama yöntemleri, özellikle daha küçük yüzeyler için basit, düşük maliyetli, hızlı ve çevre dostu olarak tanımlanabilir. Püskürtme ile kaplama yöntemi, karmaşık şekilli yüzeylere uygulanabilirliği, homojen dağılım sunması ve proses parametrelerinin optimizasyonu nedeniyle yüzey kaplama için umut vericidir.

- Sonuç olarak, çalışmada kullanılan metalik altlıkların yüzey modifikasyonunu geliştirmeye yönelik hipotezlerimizin çoğu bu çalışmanın sonuçlarıyla desteklenmektedir.

- Bu tez çalışması, araştırmacıların uzun ömürlü, güvenli, korozyona dayanım özelliği üzerinde etkili ve geniş antibakteriyel özelliklere sahip nanomodifiye edilmiş

biyokaplamaların uygulanması için yeni prosedürler, yöntemler ve malzemeler geliştirmelerine olanak sunmaktadır.

- Günümüzde biyomedikal implantların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi disiplinler arası çalışmalarla çok yönlü olarak ele alınmaktadır. Yüksek oranda dışa bağımlı olduğumuz medikal alanda sınırlı seviyede uygulamaların yapıldığı göz önüne alındığında çalışmamız daha da önem kazanmaktadır.

6.2. ÇALIŞMANIN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK VE YEŞİL YAKLAŞIMA KATKISI

Günümüzde araştırma ve yenilik faaliyetlerinin unsurları olan, "*sürdürülebilirlik ve yeşil yaklaşım*" kavramları birbirini etkiler ve tamamlar. Sürdürülebilirlik kavramı, doğal kaynakların tüketimi, çevresel ve toplumsal gereksinimler, geleceği korumak konusunda gereken önlemleri alan bir anlayıştır. Yeşil yaklaşım, küresel çapta yaşam kalitesini arttırmak ve sürdürülebilir sistemler geliştirmeyi amaçlamaktadır. Yeşil yaklaşımın akademi ve endüstriyel araştırmalarda öncelikli alan olması, çevreye duyarlı stratejilerin gelişmesiyle olmuştur. Bir prosesin yeşil bir süreç olarak tanımlanabilmesi için sürdürülebilir olması şarttır. Bu anlamda çalışma konusunun da içinde yer aldığı, nanoteknolojinin enerjinin ve doğal kaynakların doğru kullanılması, çevresel sorunların önemsenmesi ve gidermek için çaba gösterilmesi, atıkların önüne geçilmesi, temiz hava ve su elde edilmesi gibi can alıcı konularda sahip olduğu etki ile bu amaca ulaşmada önemli katkılar sağlayacağı kesindir. Sürdürülebilir proseslerin tasarlanmasında nanoteknolojinin rolü özellikle nanomalzemeler ile ortaya çıkmaktadır. Nanomalzemeler pek çok üstün özelliği bir arada tutarak sağlık, enerji, çevre, üretim ve emniyet gibi çoğu alanda kullanım potansiyeli bulmuştur. Nanomalzemeler içerisinde nanokaplamalar sağladıkları yüzey özellikleri ile bakteri karşıtı, kendi kendini temizleyen, UV ışınlarından koruyan, çizilme ve aşınma direnci olan yüzeyler elde etmek mümkündür. Kullanılan NP'lerin içerdiği farklı özellikler sayesinde nanokaplamalara farklı işlevler kazandırılabilir. Bunun sürdürülebilirlik açısından en önemli çıktısı, malzemelerin kullanım ömrünün uzaması, kaynak ve enerji tüketiminin azaltılması, insan ve çevre sağlığı açısından faydalı sonuçlar elde edilmesidir.

Nanoteknoloji alanındaki çalışmaların artan bir hızla devam etmesi, nano boyutta üretimin ve karakterizasyonun zor olması, nanomalzemelerin yüksek maliyeti, özel donanım ve deneyim gerektirmesi ve ilgili standartların geliştirilmesi nanoteknolojinin yaygınlaşması açısından

engel oluşturmaktadır. Diğer teknolojik alanlarda olduğu gibi çevresel ve insan sağlığı açısından yenilikler gerektirmesinin yanında potansiyel tehlikelerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Sürdürülebilirlik ilkelerinin nanoteknoloji alanında uygulanması için bu alandaki çalışmaların devamlılığı ve sonuçlarının paylaşılabilirliği çok önemlidir. Bu tez çalışması ile farklı metal ve metal oksit NP'leri yeşil yöntem ile sentezlenmiş elde edilen bu NP'ler farklı biyometalik yüzeyler üzerine yeşil teknikler ile nanokaplama yapılmıştır. Tüm üretim süreçleri ve karakterizasyon sonuçları detaylı olarak bu çalışmada ele alınmıştır, literatürde ilgili çalışmalar ile oldukça detaylı bir şekilde tartışılarak sunulmuştur. Bu tez çalışmasının, bu alanda çalışma yapan bilimsel ve endüstriyel araştırmalar için süreç ve ürün bilgi dökümantasyon özelliği taşıması sürdürülebilirlik açısından oldukça önemlidir.

6.3. ÇALIŞMA KAPSAMINDA ÖNERİLER

Çalışma kapsamında öneriler aşağıda verilmektedir:

- Farklı bitki özütleri ile farklı metalik NP'ler sentezlenebilir ve karakterizasyon çalışmaları yapılabilir. Sentezleme parametreleri değiştirilerek etkisi çok yönlü olarak ele alınabilir.

- Bu çalışmada ortaya konulan kullanım alanlarına ek olarak, hazırlanan Ag NP'ler ve CuO NP'lerle kaplamaların implant olarak kullanılabilme potansiyelleri daha detaylı çalışmalar yapılarak canlı hücre ve dokulara uyumu araştırılabilir. Kaplama yüzeylerinde sıvı ile temas halinde veya uzun süreli kullanımlarda meydana gelebilecek metal esaslı kayıplar ve bu sürecin biyouyumluluk özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.

- Sentezlenen metal NP'lerin antioksidan ve antikanser özellikleri, DPPH kapasite ölçümleri ve sensör özellikleri incelenerek çevre ve sağlık alanında kullanım potansiyeli araştırılabilir.

- Kaplama yüzeyi ısıl işlem, dağlama, kumlama ve parlatma gibi ikincil yüzey işlemler ile değiştirilerek, bu işlemlerin kaplama özelikleri üzerine etkileri incelenebilir.

- Kaplamanın ara yüzey özelliklerin daha net olarak tanımlanması için Raman spektroskopi analizi yapılarak ara yüzeyin kimyasal profili oluşturulabilir.

- Püskürtme ile kaplama tekniğinde kaplama mesafesi, nozül çapı, basınç ve süre gibi parametreler değiştirilerek kaplama yüzey özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.
- Kaplama sonrasında mekanik karakterizasyon çalışmaları yapılarak elde edilen kaplamanın bağlanma mukavemeti, mikrosertlik ve aşınma direnci gibi özellikleri belirlenebilir.
- Elde edilen kaplamaların farklı ortamlarda korozyon direnci, farklı patojen türlerine karşı antibakteriyel, antimikrobiyal ve antifungal özellikleri belirlenerek kaplama tabakasının biyouyumluluğu daha net bir şekilde ortaya konulabilir.

KAYNAKLAR

[1]. Madkour, L.H., 2019, *Applications of nanomaterials and nanoparticles*, Nanoelectronic materials: Fundamentals and applications, Madkour, L. H. (ed.) *In*: Chapter 15, Springer, Switzerland, ISBN: 978-3-030-21620-7, 565–603.

[2]. Al-Sheddi, E.S., Farshori, N.N., Al-Oqail, M.M., Al-Massarani, S.M., Saquib, Q., Wahab, R., Musarrat, J., Al-Khedhairy, A.A., Siddiqui, M.A., 2018, Anticancer potential of green synthesized silver nanoparticles using extract of nepeta deflersiana against human cervical cancer cells (HeLA), *Bioinorganic chemistry and applications*, Nov, 9390784.

[3]. Das, S.K., Behera, S., Patra, J.K., Thatoi, H., 2019, Green Synthesis of Sliver Nanoparticles Using Avicennia officinalis and Xylocarpus granatum Extracts and In vitro Evaluation of Antioxidant, Antidiabetic and Anti-inflammatory Activities, *Journal of cluster science*, 30(4), 1103–1113.

[4]. Prema, P., Lakshmi Priya, S., Rameshkumar, G., 2012, Bio-based and chemical mediated fabrication of silver nanoparticles and evaluation of their potential antimicrobial activity - A comparative view, *International journal of nanoparticles*, 5(4), 338–357.

[5]. Kobayashi, Y., Yasuda, Y., Morita, T., 2016, Recent advances in the synthesis of copper-based nanoparticles for metal–metal bonding processes, *Journal of science: advanced materials and devices*, 1 (4), 413–430.

[6]. Alhalili, Z., 2022, Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from *Eucalyptus Globoulus* leaf extract: adsorption and design of experiments, *Arabian journal of chemistry*, 15 (5), 103739.

[7]. Jamkhande, P.G., Ghule, N.W., Bamer, A.H., Kalaskar, M.G., 2019, Metal nanoparticles synthesis: an overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, *Journal of drug delivery science and technology*, 53, 101174.

[8]. Ahmad, S., Munir, S., Zeb, N., Ullah, A., Khan, B., Ali, J., Bilal, M., Omer, M.,

Alamzeb, M., Salman, S.M., Ali, S., 2019, Green nanotechnology: a review on green synthesis of silver nanoparticles — an ecofriendly approach, *International journal of nanomedicine*, 14, 5087-5107.

[9]. Madima, N., Mishra, S.B., Mishra, A.K., 2022, Nanotechnology and green materials: Introduction, fundamentals, and applications, *Green functionalized nanomaterials for environmental applications*, Shanker, U., Hussain, C. M., Rani, M., (ed.), In Chapter 1, Elsevier, ISBN*:* 978-0-12-823137-1, 3–19.

[10]. Bandeira, M., Giovanela, M., Roesch-Ely, M., Devine, D.M., da Silva Crespo, J., 2020, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation, *Sustainable chemistry and pharmacy*, 15, 100223.

[11]. Aygün, A., Özdemir, S., Gülcan, M., Cellat, K., Şen, F., 2020, Synthesis and characterization of Reishi mushroom-mediated green synthesis of silver nanoparticles for the biochemical applications, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 178, 112970.

[12]. Yılmaz Güven, Ş., 2014, Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi, *Mühendislik bilimleri ve tasarım dergisi*, 2, 303–311.

[13]. Batıbay, A.B., 2021*, Mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen Ti-Nb esaslı alaşımların mikroyapısal, mekanik, antibakteriyel ve sitotoksik özelliklerinin incelenmesi*, Doktara tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[14]. Aydın, İ., Pasinli, A., 2012, Ti6Al4V malzeme yüzeyine oluşturulan hidroksiapatit kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün incelenmesi, *Mesleki bilimler dergisi*, 1 (2), 112–118.

[15]. Chen, Q., Thouas, G.A., 2015, Metallic implant biomaterials, *Materials science and engineering: r: reports*, 87, 1–57.

[16]. Mathina, M., Shinyjoy, E., Ramya, S., Kavitha, L., Gopi, D., 2022, Multifunctional crab shell derived hydroxyapatite/metal oxide/polyhydroxybutyrate composite coating on 316L SS for biomedical applications, *Materials letters*, 313, 131701.

[17]. Xue, K., Liang, L.X., Cheng, S.C., Liu, H.P., Cui, L.Y., Zeng, R.C., Li, S.Q., Wang, Z.L., 2021, Corrosion resistance, antibacterial activity and drug release of ciprofloxacin-

loaded micro-arc oxidation/silane coating on magnesium alloy AZ31, *Progress in organic coatings*, 158, 106357.

[18]. Ahmadi, R., Asadpourchallou, N., Kaleji, B.K., 2021, In vitro study: evaluation of mechanical behavior, corrosion resistance, antibacterial properties and biocompatibility of HAp/TiO_2/Ag coating on Ti6Al4V/TiO_2 substrate, *Surfaces and interfaces*, 24, 101072.

[19]. Chen, S.T., Chien, H.W., Cheng, C.Y., Huang, H.M., Song, T.Y., Chen, Y.C., Wu, C.H., Hsueh, Y.H., Wang, Y.H., Ou, S.F., 2021, Drug-release dynamics and antibacterial activities of chitosan/cefazolin coatings on Ti implants, *Progress in organic coatings*, 159, 106385.

[20]. Li, L., Wang, Y., Liu, K., Yang, L., Zhang, B., Luo, Q., Luo, R., Wang, Y., 2022, Nanoparticles-stacked superhydrophilic coating supported synergistic antimicrobial ability for enhanced wound healing, *Materials science and engineering: c*, 132, 112535.

[21]. Li, X., Niitsoo, O., Couzis, A., 2016, Electrostatically assisted fabrication of silver–dielectric core/shell nanoparticles thin film capacitor with uniform metal nanoparticle distribution and controlled spacing, *Journal of colloid and interface science*, 465, 333–341.

[22]. Anandhi, S., Saminathan, V.R., Yasotha, P., Saravanan, P.T., 2020, Nano-pesticides in pest management, *Journal of entomology and zoological studies*, 8 (4), 685–690.

[23]. Bozsaky, D., 2015, Laboratory Tests with Liquid Nano-ceramic Thermal Insulation Coating, *Procedia engineering*, 123, 68–75.

[24]. Sahani, S., Sharma, Y.C., 2021, Advancements in applications of nanotechnology in global food industry, *Food chemistry*, 342, 128318.

[25]. Bhushan, B., 2010, *Introduction to Nanotechnology*, Springer handbook of nanotechnology, In: Bhushan, B. (ed.), Chapter 1, Springer Berlin, Heidelberg, Germany, ISBN: 3-540-29855-X, 1–13.

[26]. Ferrari, M., 2005, Cancer nanotechnology: opportunities and challenges, *Nature reviews cancer*, 5, 161–171.

[27]. Roco, M.C., 1999, Nanoparticles and nanotechnology research, *Journal of nanoparticle research*, 1 (1), 1–6.

[28]. Das, I., Ansari, S.A., 2009, Nanomaterials in science and technology, *Journal of scientific and industrial research*, 68 (8), 657–667.

[29]. Wang, Y., Chou, S., Zhang, Z., 2019, Nanomaterials Innovation, *Small*, 15 (32), 1902246.

[30]. Atalay, H., 2018, *L929 hücre hattı kültürlerinde zirkonyum oksit nanopartikülünün genotoksik ve apoptotik etkilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[31]. International Organization for Standardization, 2015, *ISO/TS 80004-1:2015(en) Nanotechnologies-Vocabulary-Part 1:Core terms*, https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-1:ed-2:v1:en [Ziyaret tarihi: 02 Temmuz 2022].

[32]. Rizwan, M., Shoukat, A., Ayub, A., Razzaq, B., Tahir, M.B., 2021, *Types and classification of nanomaterials*, Nanomaterials: synthesis, characterization, hazards and safety, In: Tahir, M., Sagir, M., Asiri, A. (ed.), Chapter 3, Elsevier, ISBN: 978-0-12-823823-3, 31–54.

[33]. Shehzad, K., Xu, Y., Gao, C., Duan, X., 2016, Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials, *Chemical society reviews*, 45, 5541–5588.

[34]. Tuantranont, A., 2012, *Nanomaterials for sensing applications: introduction and perspective*, Applications of nanomaterials in sensors and diagnostics, In: Tuantranont, A. (ed.), Chapter 1, Springer Berlin, Heidelberg, ISBN: 978-3-642-36025-1, 1–16.

[35]. Goodarzi, S., Da Ros, T., Conde, J., Sefat, F., Mozafari, M., 2017, Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend, *Materials today*, 20 (8), 460–480.

[36]. Fredriksson, H., 2009, *Nanostructures of graphite and amorphous carbon-fabrication and properties*, Doktora Tezi, Chalmers University of Technology.

[37]. Anzar, N., Hasan, R., Tyagi, M., Yadav, N., Narang, J., 2020, Carbon nanotube - a

review on synthesis, properties and plethora of applications in the field of biomedical science, *Sensors international*, 1, 100003.

[38]. Yang, X., Wu, R., Xu, N., Li, X., Dong, N., Ling, G., Liu, Y., Zhang, P., 2020, Application and prospect of antimonene: A new two-dimensional nanomaterial in cancer theranostics, *Journal of inorganic biochemistry*, 212, 111232.

[39]. Zhang, H., Fan, T., Chen, W., Li, Y., Wang, B., 2020, Recent advances of two-dimensional materials in smart drug delivery nano-systems, *Bioactive materials*, 5 (4), 1071–1086.

[40]. Wang, Y., Wang, L., Zhang, X., Liang, X., Feng, Y., Feng, W., 2021, Two-dimensional nanomaterials with engineered bandgap: synthesis, properties, applications, *Nano today*, 37, 101059.

[41]. Molaei, M.J., 2021, Two-dimensional (2D) materials beyond graphene in cancer drug delivery, photothermal and photodynamic therapy, recent advances and challenges ahead: a review, *Journal of drug delivery science and technology*, 61, 101830.

[42]. Ersöz, M., Işıtan, A., Balaban, M., 2018, *Nanoteknoloji 1: nanoteknolojinin temelleri*, Pamukkale Üniversitesi Yayınları, Nevşehir, Türkiye, ISBN: 978-975-6992-80-7.

[43]. Shi, D., Guo, Z., Bedford, N., 2015, *Nanomaterials and devices*, Elsevier, ISBN: 9781455777495.

[44]. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., Kumar, R., 2013, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—a review, *Progress in polymer science*, 38 (8), 1232–1261.

[45]. Tüylek, Z., 2019, Nanotıp alanında kullanılan sistemler, *Archives medical review journal*, 28 (2), 119–129.

[46]. Ohara, Y., Akazawa, K., Shibata, K., Hirota, T., Kodama, Y., Amemiya, T., Wang, J., Yamaguchi, T., 2020, Seed-mediated gold nanoparticle synthesis via photochemical reaction of benzoquinone, *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 586, 124209.

[47]. Uskoković, V., Abuna, G., Ferreira, P., Wu, V.M., Gower, L., Pires-de-Souza, F.C.P., Murata, R.M., Sinhoreti, M.A.C., Geraldeli, S., 2021, Synthesis and characterization of nanoparticulate niobium- and zinc-doped bioglass-ceramic/chitosan hybrids for dental applications, *Journal of sol-gel science and technology*, 97, 245–258.

[48]. Galant, O., Donmez, H.B., Barner-Kowollik, C., Diesendruck, C.E., 2021, Flow photochemistry for single-chain polymer nanoparticle synthesis, *Angewandte chemie*, 133 (4), 2070–2074.

[49]. Loganathan, S., Shivakumar, M.S., Karthi, S., Nathan, S.S., Selvam, K., 2021, Metal oxide nanoparticle synthesis (ZnO-NPs) of *Knoxia sumatrensis* (Retz.) DC. queous leaf extract and It's evaluation of their antioxidant, anti-proliferative and larvicidal activities, *Toxicology reports*, 19 (8), 64–72.

[50]. Gharibshahi, E., 2020, Simulation, synthesis and optical properties of cadmium telluride (CdTe) semiconductor nanoparticles, *Solid state communications*, 320, 114009.

[51]. Fang, F., Li, M., Zhang, J., Lee, C.S., 2020, Different strategies for organic nanoparticle preparation in biomedicine, *ACS materials letters*, 2 (5), 531–549.

[52]. Verma, M.L., Dhanya, B.S., Sukriti, Rani, V., Thakur, M., Jeslin, J., Kushwaha, R., 2020, Carbohydrate and protein based biopolymeric nanoparticles: current status and biotechnological applications, *International journal of biological macromolecules*, 154, 390–412.

[53]. Iliger, K.S., Sofi, T.A., Bhat, N.A., Ahanger, F.A., Sekhar, J.C., Elhendi, A.Z., Al-Huqail, A.A., Khan, F., 2021, Copper nanoparticles: green synthesis and managing fruit rot disease of chilli caused by *Colletotrichum capsici*, *Saudi journal of biological sciences*, 28 (2), 1477–1486.

[54]. Qiao, N.N., Nong, Y.L., Liu, N., Liang, Y., 2019, Heterogeneous catalyst of porous anodic aluminum oxide with Al substrate supported metal nanoparticles, *Materials chemistry and physics*, 225, 458–463.

[55]. Iqbal, J., Abbasi, B.A., Ahmad, R., Shahbaz, A., Zahra, S.A., Kanwal, S., Munir, A., Rabbani, A., Mahmood, T., 2020, Biogenic synthesis of green and cost effective iron

nanoparticles and evaluation of their potential biomedical properties, *Journal of molecular structure*, 1199, 126979.

[56]. Vaid, P., Raizada, P., Saini, A.K., Saini, R. V., 2020, Biogenic silver, gold and copper nanoparticles - a sustainable green chemistry approach for cancer therapy, *Sustainable chemistry and pharmacy*, 16, 100247.

[57]. Vinci, G., Rapa, M., 2019, Noble metal nanoparticles applications: recent trends in food control, *Bioengineering,*, 6 (1), 10.

[58]. Dobrucka, R., Ankiel, M., 2019, Possible applications of metal nanoparticles in antimicrobial food packaging, *Journal of food safety*, 39 (2), e12617.

[59]. Anjana, P.M., Bindhu, M.R., Rakhi, R.B., 2019, Green synthesized gold nanoparticle dispersed porous carbon composites for electrochemical energy storage, *Materials science for energy technologies*, 2 (3), 389–395.

[60]. Naseem, T., Durrani, T., 2021, The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review, *Environmental chemistry and ecotoxicology*, 3, 59–75.

[61]. Amer, M.W., Awwad, A.M., 2021, Green synthesis of copper nanoparticles by Citrus limon fruits extract, characterization and antibacterial activity, *Chemistry international*, 7 (1), 1–8.

[62]. Kusior, A., Michalec, K., Jelen, P., Radecka, M., 2019, Shaped Fe_2O_3 nanoparticles – synthesis and enhanced photocatalytic degradation towards RhB, *Applied surface science*, 476, 342–352.

[63]. Alamgholiloo, H., Rostamnia, S., Hassankhani, A., Liu, X., Eftekhari, A., Hasanzadeh, A., Zhang, K., Karimi-Maleh, H., Khaksar, S., Varma, R.S., Shokouhimehr, M., 2020, Formation and stabilization of colloidal ultra-small palladium nanoparticles on diamine-modified Cr-MIL-101: Synergic boost to hydrogen production from formic acid, *Journal of colloid and interface science*, 567, 126–135.

[64]. Vargas, M.A., Rodríguez-Páez, J.E., 2017, Amorphous TiO_2 nanoparticles: synthesis and antibacterial capacity, *Journal of non-crystalline solids*, 459, 192–205.

[65]. Ong, C.B., Ng, L.Y., Mohammad, A.W., 2018, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and sustainable energy reviews*, 81 (1), 536–551.

[66]. Santhosh, A., Theertha, V., Prakash, P., Smitha Chandran, S., 2021, From waste to a value added product: green synthesis of silver nanoparticles from onion peels together with its diverse applications, *Materials today: proceedings*, 46 (10), 4460–4463.

[67]. Ramyadevi, J., Jeyasubramanian, K., Marikani, A., Rajakumar, G., Rahuman, A.A., 2012, Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Materials letters*, 71, 114–116.

[68]. Sarwar, N., Humayoun, U. Bin, Kumar, M., Zaidi, S.F.A., Yoo, J.H., Ali, N., Jeong, D.I., Lee, J.H., Yoon, D.H., 2021, Citric acid mediated green synthesis of copper nanoparticles using cinnamon bark extract and its multifaceted applications, *Journal of cleaner production*, 292, 125974.

[69]. Shotop, Y.M., Al-Suwiti, I.N., 2021, The possible role of vitamins E and C in reducing the toxicity of copper nanoparticles in the kidney and liver of the rats (*Rattus norvegicus*), *Journal of king saud university - science*, 33 (2), 101357.

[70]. Khanna, P.K., Gaikwad, S., Adhyapak, P. V., Singh, N., Marimuthu, R., 2007, Synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Materials letters*, 61 (25), 4711–4714.

[71]. Parveen, F., Sannakki, B., Mandke, M. V., Pathan, H.M., 2016, Copper nanoparticles: synthesis methods and its light harvesting performance, *Solar energy materials and solar cells*, 144, 371–382.

[72]. Waris, A., Din, M., Ali, A., Ali, M., Afridi, S., Baset, A., Ullah Khan, A., 2021, A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles and their diverse biomedical applications, *Inorganic chemistry communications*, 123, 108369.

[73]. Badri, A., Slimi, S., Guergueb, M., Kahri, H., Mateos, X., 2021, Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Prickly Pear peel fruit extract: characterization and catalytic activity, *Inorganic chemistry communications*, 134, 109027.

[74]. Pillai, R.R., Sreelekshmi, P.B., Meera, A.P., 2022, Enhanced biological performance of

green sythesized copper oxide nanoparticles using *Pimenta dioica* leaf extract, *Materials today: proceedings*, 50 (2), 163–172.

[75]. Sakallıoğlu, H., 2013, *Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[76]. Chavali, M.S., Nikolova, M.P., 2019, Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology, *SN applied sciences*, 1, 607.

[77]. Fernández-Garcia, M., Rodriguez, J.A., 2011, Metal oxide nanoparticles, *Nanomaterials: inorganic and bioinorganic perspectives*, 1-22.

[78]. Özel, F., 2015, *Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar: sentezi, yüzey modifikasyonu, yapısal ve manyetik karakterizasyonu ile toksik etkinin incelenmesi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[79]. Erci, F., Cakir-Koc, R., 2020, Rapid green synthesis of noncytotoxic iron oxide nanoparticles using aqueous leaf extract of *Thymbra spicata* and evaluation of their antibacterial, antibiofilm, and antioxidant activity, 51 (5), 683-692.

[80]. Zare, M., Namratha, K., Alghamdi, S., Mohammad, Y.H.E., Hezam, A., Zare, M., Drmosh, Q.A., Byrappa, K., Chandrashekar, B.N., Ramakrishna, S., Zhang, X., 2019, Novel green biomimetic approach for synthesis of ZnO-Ag nanocomposite; antimicrobial activity against food-borne pathogen, biocompatibility and solar photocatalysis, *Scientific reports*, 9, 8303.

[81]. Das, S., Sen, B., Debnath, N., 2015, Recent trends in nanomaterials applications in environmental monitoring and remediation, *Environmental science and pollution research*, 22, 18333–18344.

[82]. Arığ, E., 2010, Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[83]. Görkem Doğaroğlu, Z., 2017, Endüstride kullanılan titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) nanopartiküllerinin arpa (*Hordeum vulgare L.*) ve ekmeklik buğday (*Triticum aestivum L. Michelangelo*) bitkileri tarafından alınımının ve birikiminin

incelenmesi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[84]. Matai, I., Sachdev, A., Dubey, P., Uday Kumar, S., Bhushan, B., Gopinath, P., 2014, Antibacterial activity and mechanism of Ag-ZnO nanocomposite on *S. aureus* and GFP-expressing antibiotic resistant *E. coli*, *Colloids and surfaces b: biointerfaces*, 115, 359–367.

[85]. Siegel, J., Kvítek, O., Ulbrich, P., Kolská, Z., Slepička, P., Švorčík, V., 2012, Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Materials letters*, 89, 47–50.

[86]. Bapat, R.A., Chaubal, T. V., Dharmadhikari, S., Abdulla, A.M., Bapat, P., Alexander, A., Dubey, S.K., Kesharwani, P., 2020, Recent advances of gold nanoparticles as biomaterial in dentistry, *International journal of pharmaceutics*, 586, 119596.

[87]. Chernousova, S., Epple, M., 2013, Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal, *Angewandte chemie - international edition*, 52 (6), 1636–1653.

[88]. Zhang, C., Huang, J., Lan, X., Qi, H., Fan, D., Zhang, L., 2021, Synergy of bioinspired chimeric protein and silver nanoparticles for fabricating “kill-release” antibacterial coating, *Applied surface science*, 557, 149799.

[89]. Tan, E., Kahyaoğlu, İ.M., Karakuş, S., 2021, A sensitive and smartphone colorimetric assay for the detection of hydrogen peroxide based on antibacterial and antifungal matcha extract silver nanoparticles enriched with polyphenol, *Polymer bulletin*, 79, 7363-7389.

[90]. Guzmán, K., Kumar, B., Vallejo, M.J., Grijalva, M., Debut, A., Cumbal, L., 2019, Ultrasound-assisted synthesis and antibacterial activity of gallic acid-chitosan modified silver nanoparticles, *Progress in organic coatings*, 129, 229–235.

[91]. Lee, S.H., Jun, B.H., 2019, Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine, *International journal of molecular sciences*, 20 (4), 865.

[92]. Nasrollahzadeh, M., Shafiei, N., Nezafat, Z., 2021, *Synthesis of biopolymer-based metal nanoparticles*, Biopolymer-based metal nanoparticle chemistry for sustainable applications, In: Nasrollahzadeh, M. (ed.), Chapter 9, Elsevier, ISBN: 978-0-12-822108-2, 255–316.

[93]. Rana, A., Yadav, K., Jagadevan, S., 2020, A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: mechanism, application and toxicity, *Journal of cleaner production*, 272, 122880.

[94]. Habibullah, G., Viktorova, J., Ruml, T., 2021, Current strategies for noble metal nanoparticle synthesis, *Nanoscale research letters*, 16, 47.

[95]. Saravanan, A., Kumar, P.S., Karishma, S., Vo, D.V.N., Jeevanantham, S., Yaashikaa, P.R., George, C.S., 2021, A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications, *Chemosphere*, 264 (2), 128580.

[96]. Mukherjee, K., Gupta, R., Kumar, G., Kumari, S., Biswas, S., Padmanabhan, P., 2018, Synthesis of silver nanoparticles by *Bacillus clausii* and computational profiling of nitrate reductase enzyme involved in production, *Journal of genetic engineering and biotechnology*, 16 (2), 527–536.

[97]. Wadhwani, S.A., Shedbalkar, U.U., Singh, R., Vashisth, P., Pruthi, V., Chopade, B.A., 2016, Kinetics of Synthesis of gold nanoparticles by *Acinetobacter* sp. SW30 Isolated from Environment, *Indian journal of microbiology*, 56, 439–444.

[98]. Konishi, Y., Ohno, K., Saitoh, N., Nomura, T., Nagamine, S., Hishida, H., Takahashi, Y., Uruga, T., 2007, Bioreductive deposition of platinum nanoparticles on the bacterium *Shewanella algae*, *Journal of biotechnology*, 128 (3), 648–653.

[99]. Dasaradhudu, Y., Arunachalam Srinivasan, M., 2020, Synthesis and characterization of silver nano particles using co-precipitation method, *Materials today: proceedings*, 33, 720–723.

[100]. Huang, G., Lu, C.H., Yang, H.H., 2019, *Magnetic nanomaterials for magnetic bioanalysis*, Novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications, In: Wang, X., Chen, X. (ed.), Chapter 3, Elsevier, ISBN: 978-0-12-814497-8, 89–109.

[101]. Shahjahan, M., Rahman, M.H., Hossain, M.S., Khatun, A., Rahman, H., Islam, A., Begum, A., 2017, Synthesis and characterization of silver nanoparticles by sol-gel technique, *Nanoscience and nanometrology*, 3 (1), 34–39.

[102]. Khan, I., Qurashi, A., 2018, Sonochemical-assisted in situ electrochemical synthesis of Ag/α-Fe_2O_3/TiO_2 nanoarrays to harness energy from photoelectrochemical water splitting, *ACS sustainable chemistry & engineering*, 6 (9), 11235–11245.

[103]. Solero, G., 2017, Synthesis of nanoparticles through flame spray pyrolysis: experimental apparatus and preliminary results, Nanoscience and nanotechnology, 7 (1), 21–25.

[104]. Li, J., Wu, Q., Wu, J., 2015, *Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods*, Handbook of nanoparticles, In: Aliofkhazraei, M. (ed.), Chapter 12, Springer Cham, ISBN: 978-3-319-15338-4, 295-328.

[105]. Wang, C., Cheng, H., Sun, Y., Lin, Q., Zhang, C., 2015, Rapid sonochemical synthesis of luminescent and paramagnetic copper nanoclusters for bimodal bioimaging, *ChemNanoMat*, 1 (1), 27–31.

[106]. Soloviev, M., Gedanken, A., 2011, Coating a stainless steel plate with silver nanoparticles by the sonochemical method, *Ultrasonics sonochemistry*, 18 (1), 356–362.

[107]. Prabhu, S., Poulose, E.K., 2012, Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial, *International nano letters*, 2, 32.

[108]. Karakuş, S., Taşaltın, N., Taşaltın, C., Beköz Üllen, N., 2021, Synthesis and characterization of konjac gum/polyethylene glycol-silver nanoparticles and their potential application as a colorimetric sensor for hydrogen peroxide, *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*, 31, 3726–3739.

[109]. Anees Ahmad, S., Sachi Das, S., Khatoon, A., Tahir Ansari, M., Afzal, M., Saquib Hasnain, M., Kumar Nayak, A., 2020, Bactericidal activity of silver nanoparticles: a mechanistic review, *Materials science for energy technologies*, 3, 756–769.

[110]. Niculescu, A.G., Chircov, C., Grumezescu, A.M., 2021, Magnetite nanoparticles: synthesis methods – a comparative review, *Methods*, 199, 16-27.

[111]. Mutlu, İ., 2011, *Toz metalurjisi yöntemiyle elde edilen gözenekli martensitik paslanmaz çeliğin mikroyapısı ve mekanik özellikleri*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[112]. Solanke, S., Gaval, V., Sanghavi, S., 2021, In vitro tribological investigation and osseointegration assessment for metallic orthopedic bioimplant materials, *Materials today: proceedings*, 44 (6), 4173–4178.

[113]. Kaliaraj, G.S., Thukkaram, S., Alagarsamy, K., Kirubaharan, A.M.K., Paul, L.K., Abraham, L., Vishwakarma, V., Sagadevan, S., 2021, Silver-calcia stabilized zirconia nanocomposite coated medical grade stainless steel as potential bioimplants, *Surfaces and interfaces*, 24, 101086.

[114]. Asri, R.I.M., Harun, W.S.W., Samykano, M., Lah, N.A.C., Ghani, S.A.C., Tarlochan, F., Raza, M.R., 2017, Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, *Materials science and engineering: c*, 77, 1261–1274.

[115]. Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., Kim, K.H., 2020, Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: recent advances and future prospects, *Materials science and engineering: c*, 106, 110154.

[116]. Hanawa, T., 2019, *Overview of metals and applications*, Metals for biomedical devices, In: Niinomi, M. (ed.), Chapter 1, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-0-08-102666-3, 3–29.

[117]. Wilson, J., 2018, *Metallic biomaterials: state of the art and new challenges*, Fundamental biomaterials: metals, In: Balakrishnan, P., Sreekala, M.S., Thomas, S., Chapter 1, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-0-08-102205-4, 1–33.

[118]. Ivanova, E.P., Bazaka, K., Crawford, R.J., 2014, *Metallic biomaterials: types and advanced applications*, New functional biomaterials for medicine and healthcare, In: Ivanova, E. P., Bazaka, K., Crawford, R.J. (ed.), Chapter 5, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-1-78242-265-5, 121–147.

[119]. Ivanova, E.P., Bazaka, K., Crawford, R.J., 2014, *New functional biomaterials for medicine and healthcare*, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-1-78242-265-5.

[120]. Zindani, D., Kumar, K., Paulo Davim, J., 2019, *Metallic biomaterials-A review*, Mechanical behaviour of biomaterials, In: Davim, J. (ed.), Chapter 4, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-0-08-102174-3, 83–99.

[121]. Wally, Z.J., van Grunsven, W., Claeyssens, F., Goodall, R., Reilly, G.C., 2015, Porous titanium for dental ımplant applications, *Metals*, 5 (4),1902–1920.

[122]. Khan, M.A., Hussain, W., Hassan, N., IIyas, M., Zill-e-huma, Abbas, S.Z., Hui, L., 2021, Fabrication of Ag nanoparticles on a Cu-substrate with excellent superhydrophobicity, anti-corrosion, and photocatalytic activity, *Alexandria engineering journal*, 61 (8), 6507–6521.

[123]. Kumari, S., Tiyyagura, H.R., Pottathara, Y.B., Sadasivuni, K.K., Ponnamma, D., Douglas, T.E.L., Skirtach, A.G., Mohan, M.K., 2021, Surface functionalization of chitosan as a coating material for orthopaedic applications: A comprehensive review, *Carbohydrate polymers*, 255, 117487.

[124]. Scriven, L.E., 1988, Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating, *MRS online proceedings library (opl)*, 121, 717-729.

[125]. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D., 2013, *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*, Springer, ISBN: 978-3-211-99311-8.

[126]. Maenosono, S., Okubo, T., Yamaguchi, Y., 2003, Overview of nanoparticle array formation by wet coating, *Journal of nanoparticle research*, 5, 5–15.

[127]. Cömert, A.H., 2019, *Bor Katkılı İnce Film Kaplamaların Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[128]. Brinker, C.J., Scherer, G.W., 2013, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press INC., United Kingdom, ISBN: 0-12-134970-5.

[129]. Munir, K., Biesiekierski, A., Wen, C., Li, Y., 2020, Surface modifications of metallic biomaterials, *Metallic biomaterials processing and medical device manufacturing*, In: Wen, C. (ed.), Chapter 12, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-0-08-102965-7, 387–424.

[130]. Li, Z., Aik Khor, K., 2019, Preparation and properties of coatings and thin films on metal implants, *Encyclopedia of biomedical engineering*, In: Narayan, R. (ed.), Volume 1 Chapter 15, Elsevier, ISBN: 978-0-12-805144-3, 203–212.

[131]. Ben-Nissan, Latella, B.A., Bendavid, A., 2017, Biomedical Thin Films: Mechanical Properties, *Comprehensive biomaterials ii*, In: Ducheyne, P., Chapter 3:305, Elsevier Science, ISBN: 978-0-08-055294-1, 128–143.

[132]. Larson, R.G., Rehg, T.J., 1997, Spin Coating, *Liquid film coating*, In: Kistler, S.F., Schweizer, P.M., Chapter 20, Springer Dordrecht, ISBN: 978-94-011-5342-3, 709 -734.

[133]. Rehg, T.J., Higgins, G., 1992, Spin coating of colloidal suspensions, *AIChE journal*, 38 (4), 489–501.

[134]. Aslan, F., Esen, H., Yakuphanoglu, F., 2019, The effect of coumarin addition on the electrical characteristics of Al/Coumarin:CdO/p-Si/Al photodiode prepared by drop casting technique, *Optik*, 197, 163203.

[135]. Ramos Avilez, H. V., Castilla Casadiego, D.A., Vega Avila, A.L., Perales Perez, O.J., Almodovar, J., 2017, Production of chitosan coatings on metal and ceramic biomaterials, *Chitosan based biomaterials Volume 1*, In: Jennings, J.A., Bumgardner, J.D. (ed.), Chapter 11, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-0-08-100230-8, 255–293.

[136]. Soe, H.M., Abd Manaf, A., Matsuda, A., Jaafar, M., 2021, Performance of a silver nanoparticles-based polydimethylsiloxane composite strain sensor produced using different fabrication methods, *Sensors and actuators a: physical*, 329, 112793.

[137]. Rajeshkumar, S., Bharath, L. V., 2017, Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles – A review on biomolecules involved, characterisation and antibacterial activity, *Chemico-biological interactions*, 273, 219–227.

[138]. Büyüksırıt, T., Kuleaşan, H., 2014, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı, *The journal of food*, 39 (4), 235–241.

[139]. Movasaghi, Z., Rehman, S., Rehman, I.U., 2008, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues, *Applied spectroscopy reviews*, 43, 134–179.

[140]. İlgar, M., 2015, *Selüloz katkılı poli(ε-Kaprolakton) kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[141]. Tan, E., 2015, Antibakteriyel yeni bir nano-biyokompozitin hazırlanması ve yüzey

karakterizasyonu,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[142]. Ateş, M., 2018, Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri, *Turkish journal of scientific reviews,* 11 (1), 63–69.

[143]. Arıduru, R., 2013*, Bazı şifalı bitkilerin antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[144]. Okan, O.T., Varlibas, H., Öz, M., Deniz, İ., 2013, Antioksidan analiz yöntemleri ve doğu karadeniz bölgesinde antioksidan kaynağı olarak kullanılabilecek odun dışı bazı bitkisel ürünler, *Kastamonu üniversitesi orman fakültesi dergisi*, 13 (1), 48–59.

[145]. Ardağ, A., 2008, *Antioksidan kapasite tayin yöntemlerinin analitik açıdan karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü.

[146]. Çelik, S.E., 2011, *Farklı tür, karışım ve çözücü ortamlarına uygulanabilen modifiye cuprac antioksidan kapasite ölçümleri,* Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[147]. Kondakçı, E., 2011, *Polifenolik bileşiklerin pro-oksidan aktivitelerinin ölçümü için yeni bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[148]. Akyüz, E., 2017, *Fenolik bileşiklerin prooksidan aktivitelerini algılamak için yöntem geliştirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[149]. Engelhard, M.H., Droubay, T.C., Du, Y., 2016, X-ray photoelectron spectroscopy applications, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, 716–724.

[150]. Chusuei, C.C., Goodman, D.W., 2013, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering*, 921-938.

[151]. Majumdar, G., Srivastwa, A.K., Mukherjee, A., Dutta, T., 2022, Characterization of electroless metallic coating on plastic components, *Encyclopedia of materials: plastics and polymers*, 2, 580–589.

[152]. Baykara, M.Z., Schwarz, U.D., 2016, Atomic force microscopy: Methods and

applications, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, In: Lindon, J.C., Tranter, G.E., Koppenaal, D.W. (ed.), Chapter 11, Elsevier, ISBN: 978-0-12-803224-4, 70–75.

[153]. Johnson, D., Hilal, N., Bowen, W.R., 2009, Basic principles of atomic force microscopy, *Atomic force microscopy in process engineering*, In: Bowen, W.R., Hilal, N. (ed.), Chapter 1, Butterworth-Heinemann, Elsevier, ISBN: 978-1-85617-517-3, 1–30.

[154]. Bahadır, Z., 2020, Atık su örneklerinde bazı ağır metallerin indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmesi, *Journal of anatolian environmental and animal sciences*, 5 (1), 56–60.

[155]. Aydinoğlu, S., Şerbetçi, T., Kelimeler, A., 2021, İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile *Hypericum Triquetrifolium* türünün elementel analizi, *Süleyman Demirel University journal of natural and applied sciences*, 25 (3), 712–716.

[156]. Ionita, D., Grecu, M., Ungureanu, C., Demetrescu, I., 2011, Modifying the TiAlZr biomaterial surface with coating, for a better anticorrosive and antibacterial performance, *Applied surface science*, 257 (21), 9164–9168.

[157]. Mani, G., 2015, Surface properties and characterization of metallic biomaterials, *Surface coating and modification of metallic biomaterials*, In: Wen, C. (ed.), Chapter 2, Woodhead Publishing, Elsevier, ISBN: 978-1-78242-303-4, 61–77.

[158]. Karakoç, Z., Ketani, M.A., Ketani, Ş., 2016, Mikroskopların çalışma mekanizması ve çeşitleri, *The journal of faculty of veterinary medicine*, 1 (1), 1–6.

[159]. Sahoo, P., Das, S.K., Paulo Davim, J., 2017, Surface Finish Coatings, *Comprehensive materials finishing*, In: Hashmi, M.S.J. (ed.), Chapter 3.3, Elsevier, ISBN: 978-0-12-803249-7, 38–55.

[160]. Bayram, T., 2022, *Plazma püskürtme tekniği ile magnezyum ve alaşımlarının TiO_2 ve Al_2O_3 kaplanması ve korozyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[161]. Avcı, B., 2016, *TiN sert kaplamaların altlıklarıyla galvanik etkileşimlerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[162]. Callister, J.W.D., Rethwisch, D.G., 2007, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN: 978-0-471-73696-7.

[163]. Gerengi, H., 2008, *Tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinç-MM55 ve nikalium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotriazol'ün inhibitör etkisinin araştırılması*, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[164]. Wolska, K.I., Grudniak, A.M., Kamiski, K., Markowska, K., 2015, The potential of metal nanoparticles for inhibition of bacterial biofilms, *Nanotechnology in diagnosis, treatment and prophylaxis of infectious diseases*, In: Rai, M., Kon, K. (ed.), Chapter 8, Elsevier, ISBN: 978-0-12-801317-5, 119–132.

[165]. Cotton, G.C., Lagesse, N.R., Parke, L.S., Meledandri, C.J., 2019, Antibacterial nanoparticles, *Comprehensive nanoscience and nanotechnology*, In: Andrews, D. L., Lipson, R.H., Nann, T. (ed.), Chapter 3.04, Academic Press, ISBN: 978-0-12-812296-9 65–82.

[166]. Pachaiappan, R., Rajendran, S., Show, P.L., Manavalan, K., Naushad, M., 2021, Metal/metal oxide nanocomposites for bactericidal effect: a review, *Chemosphere*, 272, 128607.

[167]. Gulbagca, F., Ozdemir, S., Gulcan, M., Sen, F., 2019, Synthesis and characterization of Rosa canina-mediated biogenic silver nanoparticles for anti-oxidant, antibacterial, antifungal, and DNA cleavage activities, *Heliyon*, 5 (12), e02980.

[168]. Darroudi, M., Khorsand Zak, A., Muhamad, M.R., Huang, N.M., Hakimi, M., 2012, Green synthesis of colloidal silver nanoparticles by sonochemical method, *Materials letters*, 66 (1), 117–120.

[169]. Karadirek, Ş., Okkay, H., 2019, Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticle attached activated carbon for levofloxacin adsorption, *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 105, 39–49.

[170]. Barbhuiya, R.I., Singha, P., Asaithambi, N., Singh, S.K., 2022, Ultrasound-assisted rapid biological synthesis and characterization of silver nanoparticles using pomelo peel waste, *Food chemistry*, 385, 132602.

[171]. Velsankar, K., Suganya, S., Muthumari, P., Mohandoss, S., Sudhahar, S., 2021, Ecofriendly green synthesis, characterization and biomedical applications of CuO nanoparticles synthesized using leaf extract of *Capsicum frutescens*, *Journal of environmental chemical engineering*, 9 (5), 106299.

[172]. Wu, J., Wu, Y., Yuan, Y., Xia, C., Saravanan, M., Shanmugam, S., Sabour, A., Alshiekheid, M., Brindhadevi, K., Chi, N.T.L., Pugazhendhi, A., 2022, Eco-friendly, green synthesized copper oxide nanoparticle (CuNPs) from an important medicinal plant Turnera subulata Sm. and its biological evaluation, *Food and chemical toxicology*, 168, 113366.

[173]. Zheng, J., Karmakar, B., El-kott, A.F., Elsaid, F.G., Shati, A.A., Negm, S., Alsayegh, A.A., El-Saber Batiha, G., 2022, Characterization and cytotoxicity and antihuman renal cell carcinoma potentials of starch capped-copper oxide nanoparticles synthesized by ultrasonic irradiation: Introducing a novel chemotherapeutic drug, *Journal of saudi chemical society*, 26 (6), 101543.

[174]. Wongpisutpaisan, N., Charoonsuk, P., Vittayakorn, N., Pecharapa, W., 2011, Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles, *Energy procedia*, 9, 404–409.

[175]. Karabatak, A., Danışman-Kalındemirtaş, F., Tan, E., Erdem-Kuruca, S., Karakuş, S., 2022, Kappa carrageenan/PEG-CuO nanoparticles as a multifunctional nanoplatform: digital colorimetric biosensor and anticancer drug nanocarrier, *Applied physics a: materials science and processing*, 128, 661.

[176]. Ilgar, M., Baytemir, G., Taşaltın, N., Güllülü, S., Yeşilyurt, İ.S., Karakuş, S., 2022, Multifunctional maca extract coated CuO nanoparticles with antimicrobial and dopamine sensing activities: A dual electrochemical – Smartphone colorimetric detection system, *Journal of photochemistry and photobiology a: chemistry*, 431, 114075.

[177]. Karakuş, S., Baytemir, G., Özeroğlu, C., Taşaltın, N., 2022, An ultra-sensitive

smartphone-integrated digital colorimetric and electrochemical Camellia sinensis polyphenols encapsulated CuO nanoparticles-based ammonia biosensor, *Inorganic chemistry communications*, 143, 109733.

[178]. Alias, R., Mahmoodian, R., Abd Shukor, M.H., 2019, Development and characterization of a multilayer silver/silver-tantalum oxide thin film coating on stainless steel for biomedical applications, *International journal of adhesion and adhesives*, 92, 89–98.

[179]. Jeeva Jothi, K., Balachandran, S., Palanivelu, K., 2022, Synergistic combination of Phyllanthus niruri / silver nanoparticles for anticorrosive application, *Materials chemistry and physics*, 279, 125794.

[180]. Zhang, S., Liang, X., Gadd, G.M., Zhao, Q., 2021, A sol–gel based silver nanoparticle/polytetrafluorethylene (AgNP/PTFE) coating with enhanced antibacterial and anti-corrosive properties, *Applied surface science*, 535, 147675.

[181]. Aminatun, Furqon, I.A., Hikmawati, D., Abdullah, C.A.C., 2021, Antibacterial Properties of Silver Nanoparticle (AgNPs) on Stainless Steel 316L, *Nanomedicine research journal*, 6 (2), 117–127.

[182]. Abdulsada, F.W., Hammood, A.S., 2021, Characterization of corrosion and antibacterial resistance of hydroxyapatite/silver nano particles powder on 2507 duplex stainless steel, *Materials today: proceedings*, 42 (5), 2301–2307.

[183]. Karabulut, G., Beköz Üllen, N., Akyüz, E., Karakuş, S., 2023, Surface modification of 316L stainless steel with multifunctional locust gum/polyethylene glycol-silver nanoparticles using different coating methods, *Progress in organic coatings*, 174, 107291.

[184]. Tavakoli, S., Nemati, S., Kharaziha, M., Akbari-Alavijeh, S., 2019, Embedding CuO nanoparticles in PDMS-SiO_2 coating to improve antibacterial characteristic and corrosion resistance, *Colloid and interface science communications*, 28, 20–28.

[185]. Sánchez-Hernández, Z.E., Domínguez-Crespo, M.A., Torres-Huerta, A.M., Onofre-Bustamante, E., Andraca Adame, J., Dorantes-Rosales, H., 2014, Improvement of adhesion and barrier properties of biomedical stainless steel by deposition of YSZ

coatings using RF magnetron sputtering, *Materials characterization*, 91, 50–57.

[186]. Biçer, M., 2008, *Bakır nanopartiküllerinin sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[187]. Joy Prabu, H., Varghese, R., Johnson, I., John Sundaram, S., Dhayal Raj, A., Rajagopal, R., Kuppusamy, P., Sathya, R., Kaviyarasu, K., 2022, Laser induced plant leaf extract mediated synthesis of CuO nanoparticles and its photocatalytic activity, *Environmental research*, 212, 113295.

[188]. Ahmad, A., Khan, M., Khan, S., Luque, R., Abualnaja, K.M., Alduaij, O.K., Yousef, T.A., 2022, Bio-Construction of CuO Nanoparticles Using Texas Sage Plant Extract for catalytical degradation of Methylene blue Via Photocatalysis, *Journal of molecular structure*, 1256, 132522.

[189]. Philip, D., Unni, C., Aromal, S.A., Vidhu, V.K., 2011, Murraya Koenigii leaf-assisted rapid green synthesis of silver and gold nanoparticles, *Spectrochimica acta part a: molecular and biomolecular spectroscopy*, 78 (2), 899–904.

[190]. LewisOscar, F., Nithya, C., Vismaya, S., Arunkumar, M., Pugazhendhi, A., Nguyen-Tri, P., Alharbi, S.A., Alharbi, N.S., Thajuddin, N., 2021, In vitro analysis of green fabricated silver nanoparticles (AgNPs) against Pseudomonas aeruginosa PA14 biofilm formation, their application on urinary catheter, *Progress in organic coatings*, 151, 106058.

[191]. Bir, F., Khireddine, H., Mekhalif, Z., Bonnamy, S., 2021, Pulsed electrodeposition of Ag+ doped prosthetic Fluorohydroxyapatite coatings on stainless steel substrates, *Materials science and engineering: c*, 118, 111325.

[192]. Aswathy, C.A., Nagaraaj, P., Kalanidhi, K., Vanthana Sree, G., 2023, Bio-based cellulose supported copper oxide nanoparticles for the reduction of nitro-aromatic compounds, *Inorganica chimica acta*, 545, 121243.

[193]. ur Rehman, K., Ullah Khan, A., Tahir, K., Nazir, S., Albalawi, K., Hassan, H.M.A., Alabbad, E.A., Refat, M.S., Al-Shehri, H.S., Mohammed Aldawsari, A., 2022, Facile synthesis of copper oxide nanoparticles (CuONPs) using green method to promote photocatalytic and biocidal applications, *Journal of molecular liquids*, 360, 119453.

[194]. Qian, H., Li, M., Li, Z., Lou, Y., Huang, L., Zhang, D., Xu, D., Du, C., Lu, L., Gao, J., 2017, Mussel-inspired superhydrophobic surfaces with enhanced corrosion resistance and dual-action antibacterial properties, *Materials science and engineering: c*, 80, 566–577.

[195]. Murthy, H.C.A., Desalegn, T., Kassa, M., Abebe, B., Assefa, T., 2020, Synthesis of green copper nanoparticles using medicinal plant *Hagenia abyssinica* (*Brace*) *JF. Gmel.* leaf extract: antimicrobial properties, *Journal of nanomaterials*, 3924081.

[196]. Zhu, M., Li, X., Ge, L., Zi, Y., Qi, M., Li, Y., Li, D., Mu, C., 2020, Green synthesis of κ-carrageenan@Ag submicron-particles with high aqueous stability, robust antibacterial activity and low cytotoxicity, *Materials science and engineering: c*, 106, 110185.

[197]. Gao, L., Wang, L., Yang, L., Zhao, Y., Shi, N., An, C., Sun, Y., Xie, J., Wang, H., Song, Y., Ren, Y., 2019, Preparation, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticle/graphene oxide/diatomite composite, *Applied surface science*, 484, 628–636.

[198]. Panáček, A., Kvítek, L., Prucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., Sharma, V.K., Nevěčná, T., Zbořil, R., 2006, Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity, *Journal of physical chemistry b*, 110 (33), 16248–16253.

[199]. Pal, S., Tak, Y.K., Song, J.M., 2007, Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Applied and environmental microbiology*, 73 (6), 1712–1720.

[200]. Shah, I.H., Ashraf, M., Sabir, I.A., Manzoor, M.A., Malik, M.S., Gulzar, S., Ashraf, F., Iqbal, J., Niu, Q., Zhang, Y., 2022, Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using *Calotropis procera* leaf extract and their different biological potentials, *Journal of molecular structure*, 1259, 132696.

[201]. Gebremedhn, K., Kahsay, M. H., Aklilu, M., 2019, Green synthesis of CuO nanoparticles using leaf extract of *Catha edulis* and its Antibacterial Activity, *Journal of pharmacy and pharmacology*, 7, 327-342.

[202]. Sharmila, G., Thirumarimurugan, M., Sivakumar, V.M., 2016, Optical, catalytic and antibacterial properties of phytofabricated CuO nanoparticles using *Tecoma castanifolia* leaf extract, *Optik*, 127 (19), 7822–7828.

[203]. Sepasgozar, S.M.E., Mohseni, S., Feizyzadeh, B., Morsali, A., 2021, Green synthesis of zinc oxide and copper oxide nanoparticles using *Achillea Nobilis* extract and evaluating their antioxidant and antibacterial properties, *Bulletin of materials science*, 44, 129.

[204]. Anitha, N., Jayarambabu, N., Akshaykranth, A., Venkatappa Rao, T., 2022, *Tinospora cordifolia*approached copper oxide nanoparticles using different concentrations for optical and antibacterial applications, *Inorganic chemistry communications*, 143, 109786.

[205]. Logambal, S., Maheswari, C., Chandrasekar, S., Thilagavathi, T., Inmozhi, C., Panimalar, S., Bassyouni, F.A., Uthrakumar, R., Gawwad, M.R.A., Aljowaie, R.M., Al Farraj, D.A., Kanimozhi, K., 2022, Synthesis and characterizations of CuO nanoparticles using *Couroupita guianensis* extract for and antimicrobial applications, *Journal of king saud university - science*, 34 (3), 101910.

[206]. Wojcieszak, D., Mazur, M., Kaczmarek, D., Mazur, P., Szponar, B., Domaradzki, J., Kepinski, L., 2016, Influence of the surface properties on bactericidal and fungicidal activity of magnetron sputtered Ti–Ag and Nb–Ag thin films, *Materials science and engineering: c*, 62, 86–95.

[207]. Roldán, M. V., Castro, Y., Pellegri, N., Durán, A., 2015, Enhanced photocatalytic activity of mesoporous SiO_2/TiO_2 sol–gel coatings doped with Ag nanoparticles, *Journal of sol-gel science and technology*, 76, 180–194.

[208]. Albrektsson, T., Wennerberg, A., 2004, Oral implant surfaces: Part 1--review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them, *The international journal of prosthodontics*, 17 (5), 536–543.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Gizem Karabulut Yüksek Lisans Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%6	%5	%1	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%2
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	dergipark.org.tr İnternet Kaynağı	<%1
4	docplayer.biz.tr İnternet Kaynağı	<%1
5	avesis.iuc.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
6	polen.itu.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
7	link.springer.com İnternet Kaynağı	<%1
8	Gizem Karabulut, Nuray Beköz Üllen, Esin Akyüz, Selcan Karakuş. "Surface modification of 316L stainless steel with multifunctional locust gum/polyethylene glycol-silver	<%1

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☒ **Kurum izni gerekmektedir.**

☐ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Gizem KARABULUT
(İmza)