T.C.

İstanbul

YENİ YÜZYIL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE *EQUİSETUM TELMATEİA* EKSTRATI KULLANILARAK OLUŞTURULAN Ag VE Cu NANOPARTİKÜLLERİN PEEK POLİMER MALZEMESİNE KAPLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BİYOAKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hümeyra Berfin İLİM

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Şakir ALTINSOY

Eş Danışman

Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY

İSTANBUL

Temmuz 2024

T.C.

İstanbul

YENİ YÜZYIL ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kabul Onay

Biyomedikal Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde yürütülmüş olan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 31/07/2024

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Şakir ALTINSOY

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY

Acıbadem Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Şakir ALTINSOY

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi _____

Doç. Dr. Sezen CANIM ATEŞ

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BEYATLI

Sağlık Bilimleri Üniversitesi _____

Etik Beyan

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

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

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

31/07/ 2024

Hümeyra Berfin İLİM

Aileme,

Önsöz

Tez çalışmam süresince değerli bilgi birikimleri ve fikirleriyle beni destekleyen, yardımlarını asla esirgemeyen kıymetli danışman hocam İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Şakir ALTINSOY'a, her daim maddi-manevi desteğini hissettiren, paha biçilemez deneyimleriyle yoluma ışık tutan çok değerli eş danışman hocam Acıbadem Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamın temel yapı taşı olan *Equisetum telmateia Ehrh.* bitkisini temin etmemize destek olan Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Hamidiye Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BEYATLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarımı yürütürken her türlü destek ve katkıları için; İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Sezen CANIM ATEŞ, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Serap DERMAN, İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü Araş. Gör. Fatma Zehra KÖSE ve Araş. Gör. Rezzan YARDIMCI'ya, Acıbadem Üniversitesi, Tıp Fakültesi Histoloji Embriyoloji Anabilim Dalı Medikal Biyoteknoloji doktora öğrencisi Gökçen ÖZGÜN'e, maddi manevi desteğiyle çalışmamızda emeği geçen Zişan ERTUNÇ'a ve Ezgi Altınay'a teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında bana destek olan, varlıklarıyla canıma can katan sevgili AİLEM'e teşekkür ederim.

Hümeyra Berfin İLİM

İstanbul, 2024

İçindekiler

Kabul Onay ..... **i**
Etik Beyan ..... **ii**
Önsöz ..... **iv**
İçindekiler ..... **v**
Şekil Listesi ..... **vii**
Tablo Listesi ..... **ix**
Semboller ve Kısaltmalar Listesi ..... **x**
ÖZET ..... **xi**
ABSTRACT ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **4**
2.1 *Equisetum telmateia Ehrh.* 4
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması 4
2.3 Nano Boyutlu Biyomalzemeler 8
3. MALZEME VE YÖNTEM **16**
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar 16
3.2 Kaplama Yapılacak Malzemenin Üretimi 16
3.3 *Equisetum telmateia Ehrh.*Ekstraktının Oluşturulması 17
3.4 *Equisetum telmateia Ehrh.*Ekstraktından Yeşil Sentez ile Gümüş Nanopartikül Üretimi 18
3.5 *Equisetum telmateia Ehrh.* Ekstraktından Yeşil Sentez ile Bakır Nanopartikül Üretimi 20
3.6 Nanopartiküllerin Boyut Analizi 22
3.7 Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi Analizi 22
3.8 FT-IR Spektroskopisi ile Yapısal Karakterizasyon 23
3.9 Morfolojik Yapının Karakterizasyonu 23
3.10 Damlatma Yöntemi ile Numunelerin Kaplanması 24
3.11 Püskürtme Yöntemi ile Numunelerin Kaplanması 25
3.12 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü 26
3.13 Kaplama Yapılan Numunelerde Salım Deneyleri 27
3.14 Antioksidan Etkinlik Testi 27
3.15 Antibakteriyel Aktivite Testi 27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **28**
4.1 ZetaSizer Parçacık Boyutu Analizi 28
4.2 UV-Vis Spektroskopisi Analizi Sonuçları 30
4.3 FT-IR Analizi Sonuçları 32
4.4 SEM-EDS Analizi Sonuçları 37
4.4.1 SEM Analizleri 37
4.4.2 EDS Analizleri 40
4.5 Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları 49
4.6 Salım Sonuçlar 51

4.7 Antioksidan Etkinlik Testi 51
4.8 Antibakteriyel Etkinlik Testi 52
5. GENEL SONUÇLAR 54
5.1 Sonuç 54
5.2 Öneriler 55
KAYNAKÇA 56
ÖZGEÇMİŞ 61

Şekil Listesi

Şekil 2.1: PEEK'in kimyasal yapısı [17]. 7
Şekil 2.2: Kaplama yöntemi [34]. 14
Şekil 3.1: PEEK iş parçasının (a) çizimi ve (b) üretim sonrası görseli. 17
Şekil 3.2: *E. telmateia Ehrh.* bitkisinin parçalanma öncesi ve sonrası görüntüleri. 17
Şekil 3.3: Bitki ekstraktının demlenmesi ve süzülmesi. 18
Şekil 3.4: Bitki ekstraktının ve $AgNO_3$ çözeltisinin karıştırıldığı sistem. 19
Şekil 3.5: Santrifüj öncesi ve sonrası AgNP. 19
Şekil 3.6: Kurutma öncesi ve sonrası AgNP. 20
Şekil 3.7: $CuSO_4$ çözeltisi. 20
Şekil 3.8: CuNP'nin karanlık ortamda sentezlenmesi. 21
Şekil 3.9: Yıkama öncesi ve sonrası CuNP. 21
Şekil 3.10: Kurutma öncesi ve sonrası CuNP. 21
Şekil 3.11: Malvern Nano ZS ZetaSizer cihazı. 22
Şekil 3.12: FT-IR Spektrofotometre (Shimadzu-IRAffinity-1) cihazı. 23
Şekil 3.13: SEM-EDS cihazı. 24
Şekil 3.14: Püskürtme yöntemi deney düzeneği ve hava kompresörü. 25
Şekil 3.15: Yüzey pürüzlülüğü ölçüm düzeneği. 26
Şekil 4.1: AgNP parçacık boyutu analizi yoğunluk grafiği. 29
Şekil 4.2: CuNP parçacık boyutu analizi yoğunluk grafiği. 30
Şekil 4.3: $AgNO_3$ çözeltisinin UV-Vis spektrumu. 31
Şekil 4.4: AgNP'lerin UV-Vis spektrumu. 31
Şekil 4.5: $CuSO_4$ çözeltisinin UV-Vis spektrumu. 32
Şekil 4.6: CuNP'lerin UV-Vis spektrumu. 32
Şekil 4.7: *E. telmateia Ehrh.* bitkisinin FT-IR spektrumu. 33
Şekil 4.8: $CuSO_4$ ve CuNP FT-IR spektrumu. 33
Şekil 4.9: CuNP ile kaplanmış PEEK (B1P, B2P, B1D ve B2D) ve kaplanmamış PEEK numunlerinin FT-IR spektrumu. 34
Şekil 4.10: $AgNO_3$ ve AgNP FT-IR spektrumu. 35
Şekil 4.11: AgNP ile kaplanmış PEEK (G1P, G2P, G1D ve G2D) ve kaplanmamış PEEK numunelerinin FT-IR spektrumu. 35
Şekil 4.12: CuNP'lere ait SEM görüntüleri. 37
Şekil 4.13: AgNP'lere ait SEM görüntüleri. 37
Şekil 4.14: CuNP damlatma yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri. 38

Şekil 4.15: CuNP püskürtme yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri. 38

Şekil 4.16: AgNP damlatma yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri. 39

Şekil 4.17: AgNP püskürtme yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri. 39

Şekil 4.18: PEEK malzemesinin EDX analiz sonucu. 40

Şekil 4.19: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen CuNp'lerin EDX spektrumu. 41

Şekil 4.20: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen AgNp'lerin EDX spektrumu. 42

Şekil 4.21: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 43

Şekil 4.22: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 44

Şekil 4.23: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 44

Şekil 4.24: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 45

Şekil 4.25: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 46

Şekil 4.26: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 47

Şekil 4.27: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 47

Şekil 4.28: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu. 48

Şekil 4.29: Yüzey pürüzlülüğü sonuçları. 51

Şekil 4.30: Antioksidan etkinlik sonuçları. 52

Şekil 4.31: AgNP ve CuNP'lerin antibakteriyel etkinlikleri. 53

Tablo Listesi

Tablo 2.1: Biyomalzemelerin kullanım alanları [10]. 5

Tablo 2.2: Metalik biyomalzemeler ve özellikleri [14]. 5

Tablo 2.2 (devamı): Metalik biyomalzemeler ve özellikleri [14]. 6

Tablo 2.3: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından Federal Düzenlemeler Kanunu kapsamındaki yaygın tıbbi implantların listesi [2]. 7

Tablo 2.3 (devamı): Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından Federal Düzenlemeler Kanunu kapsamındaki yaygın tıbbi implantların listesi [2]. 8

Tablo 2.4: Nanopartikül sentezi için kullanılan metotlar [20]. 9

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar. 16

Tablo 3.2: Kaplama kısaltmaları. 26

Tablo 3.3: Yüzey pürüzlülüğü ölçüm parametreleri. 26

Tablo 4.1: AgNP parçacık boyutu analizi değerleri. 29

Tablo 4.2: CuNP parçacık boyutu analizi değerleri. 30

Tablo 4.3: PEEK malzemesi EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri. 41

Tablo 4.4: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen CuNp'lerin EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri. 41

Tablo 4.5: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen AgNp'lerin EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri. 42

Tablo 4.6: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 43

Tablo 4.7: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 44

Tablo 4.8: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 45

Tablo 4.9: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 45

Tablo 4.10: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 46

Tablo 4.11: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 47

Tablo 4.12: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 48

Tablo 4.13: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları. 48

Tablo 4.14: Yüzey pürüzlülüğü sonuçları. 49

Tablo 4.15: Yüzey pürüzlülüğü yüzde farkları. 50

Semboller ve Kısaltmalar Listesi

$AgNO_3$	**:**	Gümüş Nitrat
AgNP	**:**	Gümüş Nanopartikül
Co	**:**	Kobalt
Cr	**:**	Krom
CuNP	**:**	Bakır Nanopartikül
$CuSO_4$	**:**	Bakır Sülfat
Gr	**:**	Gram
FT-IR	**:**	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
mg	**:**	miligram
ml	**:**	mililitre
Mo	**:**	Molibden
Nb	**:**	Niyobyum
Ni	**:**	Nikel
Ti	**:**	Titanyum
PAEK	**:**	Poliarileterketon
PEEK	**:**	Polietereterketon
rpm	**:**	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	**:**	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	**:**	Ultraviyole Işını
V	**:**	Vanadyum
Zr	**:**	Zirkonyum
°C	**:**	Santigrat Derece
µL	**:**	Mikrolitre

ÖZET

Yeşil Sentez Yöntemi İle *Equisetum telmateia* Ekstratı Kullanılarak Oluşturulan Gümüş (Ag) ve Bakır (Cu) Nanopartiküllerin PEEK Polimer Malzemesine Kaplanması, Karakterizasyonu ve Biyoaktivitelerinin İncelenmesi

Hümeyra Berfin İLİM

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Şakir ALTINSOY

Eş Danışmanı: Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY

Temmuz 2024, 74 sayfa

PEEK yapılı implant malzemeler, titanyuma alternatif olarak son yıllarda oldukça tercih edilmektedir. Maliyetinin yüksek olması her ne kadar dezavantaj teşkil etse de kemik elastikiyetine daha yakın bir değere sahip olması PEEK'in tercih edilebilirliğini arttırmaktadır. Kullanıldıkları biyolojik ve kimyasal ortamlarda, metal malzemelere kıyasla yüzey kalitesi ve aşınma dayanımları oldukça düşüktür. Dolayısı ile PEEK malzemeler, kullanılacakları ortamlarda daha dayanıklı elementler ile kaplanabilirlerse dayanımları çok daha yüksek olacaktır.

Bu tez çalışmasında, biyoaktivite etkinlikleri ve mekanik özellikleri arttırabilmek amacıyla PEEK malzemesi, *Equisetum telmateia Ehrh.* bitkisinden elde edilen gümüş ve bakır nanopartikülleri ile kaplaması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada püskürtme ve damlatma kaplama yöntemleriyle tek ve çift katman olmak üzere 25 mm çapında ve 3 mm kalınlığında daire kesitli, saf PEEK numuneleri kaplanmıştır. Farklı parametrelerle kaplanan numunelerin mikroyapı-boyut incelemeleri, UV-Vis, FT-IR, SEM-EDX, yüzey pürüzlüğünü analizi, salım, antioksidan etkinlik ve antibakteriyel testleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan incelemelerin sonucunda PEEK uygulanan ince yüzey kaplamasının, numunelerin yüzey kalitesini arttırdığı tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde kaplama sonrası Ag ve Cu nanopartiküllerin sırasıyla; 48-160 nm ve 50-135 nm aralığında olduğunu ve aglomere olduklarını göstermiştir. SEM ve EDX ile yapılan elementel analiz sonuçları uyumlu olduğu görülmüştür. Antioksidan etkinlikleri ve antibakteriyel sonuçları ise AgNP'lerin CuNP'lere göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: *Equisetum telmateia Ehrh., Polietereterketon, yeşil sentez, nanopartikül, kaplama.*

ABSTRACT

Coating, Characterization and Investigation of Bioactivity of *Equisetum telmateia* Extract Silver (Ag) and Copper (Cu) Nanoparticles by Green Synthesis Method on PEEK Polymer Material

Hümeyra Berfin İLİM

Istanbul Yeni Yuzyil University, Science and Engineering Institute

Master Thesis, Biomedical Engineering Department

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Şakir ALTINSOY

Co-Supervioser: Assoc. Prof. Dr. Kadriye KIZILBEY

July 2024, 74 pages

PEEK based implant materials have been increasingly preferred as an alternative to titanium in recent years. Despite its high cost being a disadvantage, its closer proximity to bone elasticity increases the attractiveness of PEEK. In biological and chemical environments where they are used, their surface quality and wear resistance are significantly lower compared to metal materials. Therefore, if PEEK materials can be coated with more durable elements in their application environments, their strength will be much higher.

In this thesis study, to enhance bioactivity and mechanical properties, coating of PEEK material with silver and copper nanoparticles obtained from *Equisetum telmateia Ehrh.* plant has been performed. Samples of pure PEEK with a diameter of 25 mm and thickness of 3 mm, coated with single and double layers using spray and drop coating methods, were investigated. Microstructure size examinations, UV-Vis, FT-IR, SEM-EDX analyses, surface roughness analysis, release studies, Antioxidant activity and antibacterial tests were conducted on samples coated with different parameters.

The investigations concluded that the thin surface coating applied to PEEK improves the surface quality of the samples. SEM images showed that after coating, Ag and Cu nanoparticles were found in ranges of 48-160 nm and 50-135 nm respectively, and they were agglomerated. Elemental analysis by SEM and EDX showed consistent results. Antioxidant activity and antibacterial results indicated that AgNPs performed better than CuNPs.

Keywords: *Equisetum telmateia Ehrh., polyetheretherketone, green synthesis, nanoparticle, coating.*

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler; doku veya organların yetersiz hale gelmesi veya tamamen işlevini kaybetmesi gibi durumlarda (örn. yaşlılık, kaza, cerrahi operasyonlar vb.), vücuda destek olması veya tamamen o dokunun veya organın yerini alması için kullanılan malzemelerdir. Genellikle biyouyumlu olması ve kullanıldığı doku için herhangi bir tehdit oluşturmaması beklenen biyomalzemeler; metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olmak üzere dört çeşitten oluşmaktadır [1].

Biyomalzemeler teknolojik ilerlemeler sonucunda günümüzde kontakt lenslerden kemik dolgu malzemelerine, yara örtülerinden dental implantlara, yapay dokulardan vücut için destekleyici cihazlara kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Biyomalzemeler kullanılarak üretilen medikal cihazlar-ekipmanlar, implantlar, yara örtüleri ve yapay dokular ile hastalık, kaza, cerrahi müdahale gibi hayat kalitesini düşüren hasarların azaltılması amaçlanmaktadır [1, 2].

Polimer malzemeler birçok uygulama alanında tercih edilen biyomalzemelerdir. Polimer biyomalzemelerin tercih edilmesinin başlıca nedenleri arasında genellikle kolay üretilebilmeleri ve fabrikasyona uygun olmaları, esnek ve biyouyumlu olmaları, diğer malzemelerle kombinlendikleri zaman mekanik, kimyasal, elektriksel ve termal özelliklerde büyük ölçüde başarılı sonuç vermeleri gibi etkenler sayılabilir [2]. Polimer biyomalzemeler özellikle doku mühendisliği, moleküler hücre biyolojisi, parçalanabilir-biyobozunur malzeme üretimi ve kontrollü ilaç taşınması gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir [3].

Termoplastik polimerler, titanyuma alternatif olarak tıp ve dental alanlarında kullanılmak için büyük potansiyeller olarak görülen biyomalzemelerdir. Genel olarak polimer malzemeler incelendiğinde birçok polimer çeşidi suyu absorbe ederek şişmekte, istenmeyen ürünleri süzmekte ve sterilizasyondan etkilenebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı bütün polimerlerin ortopedik implantlar için kullanımından söz etmek mümkün değildir. Polietereterketon (PEEK) İngiliz bilim insanları tarafından geliştirilen bir yarı kristal lineer polisiklik aromatik termoplastiktir. PEEK için ilk kullanım alanlarının uçak, türbin kanatları, piston parçaları, kablo yalıtımı, yataklar ve kompresör plakası valfler gibi endüstriyel uygulamalar olduğunu

söylemek mümkündür. İlerleyen çalışmalar sayesinde ise PEEK'in özellikle travmatik uygulamalarda, ortopedi ve spinal implantların metal implant bileşenlerinin üretiminde önemli bir alternatif haline geldiği savunulabilir. PEEK, Poliarileterketon (Polyaryletherketone-PAEK) ailesinden gelen bir polimerdir. PEEK'in biyouyumluluğunun yüksek olması ve insan kemiğine yakın bir elastik modüle sahip olması en önemli avantajları olarak gösterilebilir. Özellikle ortopedik ve travmatik uygulamaların yanı sıra kardiyovasküler uygulamalarda da tercih edilmesi PEEK için çeşitliliğin bir göstergesidir [4]. Polimer malzemeler metalik nanopartiküllerle kullanılarak çeşitli kompozitler oluşturularak metalik nanopartiküller ve polimerlerin avantajlı özelliklerini birleştirmenin yanı sıra tek fazlı malzemelerin sahip olmadığı birçok yeni karakter de sergilenmektedir [5].

Nanoteknoloji, 1-100 nm boyut aralığına sahip parçacıklar üreterek moleküler seviyelerde madde kontrolünü sağlayan bir bilim dalıdır. Bu parçacıklar nanopartikül olarak adlandırılır. Nanoteknolojik ilerlemelerin malzeme bilimi ve mühendisliği açısından büyük önem arz ettiğini söylemek mümkündür. Nanoparçacıklar büyük molekül boyutlu malzemelerle karşılaştırıldığında daha gelişmiş özelliklere sahiptirler. Nanopartiküller, aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya olacak şekilde kategorize edilen çeşitli yöntemlerle sentezlenir. Nanopartikül üretiminde fiziksel ve kimyasal yöntemlerin çok maliyetli ve karmaşık olması, çalışmaların biyolojik yöntemlere yönelmesine sebebiyet vermiştir. Yeşil sentez (Green Synthesis) son yıllarda nanopartikül üretiminde kullanılan başarılı bir yöntemdir. Bitki ekstraktlarının kullanıldığı yeşil sentez yöntemi ile bakır, gümüş, çinko, krom vb. gibi birçok metal uygun maliyetlerle elde edilir ve diğer yöntemlere göre oldukça basit bir prosedüre sahiptir [6-8].

Bu tez çalışmasında; 3 boyutlu yazıcı kullanılarak 25 mm çapında ve 3 mm kalınlığındaki PEEK malzemeler üretilmiştir. Nanoteknolojik bir yöntem olan yeşil sentez metodu ile gümüş ve bakır nanopartiküller sentezlenmiş ve üretilen PEEK malzemelerin yüzeyi kaplanması amaçlanmıştır. Yeşil sentez yöntemi hem ekonomik hem doğa dostu hem de uygulanabilirliği diğer nanoteknolojik yöntemlere göre daha kolay bir yöntem olarak nitelendirilmektedir. Yeşil sentez yöntemi için bitki ekstraktı *E. telmateia Ehrh.* bitkisinden elde edilmiştir. Elde edilen AgNP ve CuNP'lerin kimyasal, yapısal ve morfolojik özelliklerinin tespit edilebilmesi için kaplama öncesinde; boyut analizi, FT-IR analizi, SEM analizi ve UV-Spektrum analizi yapılmış sonrasında kaplama aşamasına geçilmiştir. Kaplama yöntemi olarak püskürtme ve damlatma olmak üzere iki farklı metot tercih edilmiş böylelikle miktar ve dağılım açısından

karşılaştırma yapılması planlanmıştır. Kaplanan malzemelerin morfolojik ve kimyasal özelliklerinin tayin edilebilmesi için SEM-EDS analizleri yapılmıştır ve yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür. Üretilen kompozit malzemelerin antioksidan etkinlikleri gözlemlenmiştir. AgNP ve CuNP'lerin antibakteriyel etkinliği *S. aeurus* ve *E.coli* suşları kullanılarak belirlenmiştir

Vücut içerisinde kullanılması planlanan kompozit malzemeler seçilirken biyouyumlu olmalarına ve kullanılacakları yere göre dayanıklı olmalarına özen gösterilmesi oldukça önemlidir. Bu doğrultuda tez çalışmamız için PEEK'i tercih etmemiz implant olarak kullanılabilirliğini değerlendirildikten sonra gerçekleşmiştir. Son yıllarda implant malzemesi olarak titanyuma alternatif olarak görülmesi de PEEK'in tercih edilmesindeki bir diğer olumlu özelliktir. Nanoteknolojik bir yöntem olan yeşil sentezin tercih edilmesi, antibakteriyel etkinliği bilinen AgNP'nin karşılaştırmalı olarak CuNP ile eş deneylerde kaplama malzemesi olarak kullanılması çalışmanın güncelliğini olumlu yönde etkilemiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 *Equisetum telmateia Ehrh.*

Büyük atkuyruğu, *(Equisetum telmateia Ehrh*., familyası *Equisetaceae*) yaşam döngüsü boyunca erken ilkbaharda üretilen soluk sarımsı, fotosentez yapmayan, spor taşıyan verimli bir gövde olarak var olan otsu çok yıllık bir bitkidir. Yeşil fotosentetik steril gövdeler ilkbaharın sonlarında üretilir ve sonbaharın sonlarında ölür. Çok dallıdırlar, 20 cm'ye kadar uzunlukta, 1–2 mm çapında ve dallanmamış 14-40 daldan oluşan halkalar halindedirler ve bir brakte halkasının koltuklarından birleşirler. Genellikle Avrupa, Batı Asya, Kuzeybatı Afrika ve Kuzey Amerika'nın akarsuları, nehirleri ve sulak alanlarının yakınındaki nemli ve ıslak alanlarda yaşar. *Equisetum* cinsine ait tıbbi bitkiler geleneksel tıpta sıklıkla çay ve diğer terapötik ürünler olarak kullanılırlar. İdrar yolu enfeksiyonu, kardiyovasküler hastalıklar, solunum yolu enfeksiyonu ve tıbbi cilt rahatsızlıklarını tedavi etmede oldukça etkilidirler. Bu cinsin en yaygın türleri arasında Field Horsetail, *E. arvense* bulunur. Son yıllarda yapılan çok sayıda araştırma, inorganik asitler, tuzlar, fenolik asitler, flavonoidler, alkaloitler ve uçucu bileşenlerin diüretik, antiseptik, ağrı kesici, kardiyak, karminatif, süt arttırıcı, yara iyileştirici, terletici, nöroprotektif, kanser önleyici, antikanserojen, antimikrobiyal ve antioksidan özelliklere sahip önemli biyolojik olarak aktif bileşikler olduğunu kanıtlamıştır. Fenolik bileşikler, özellikle bitkilerden elde edilen flavonoidler, tıp ve eczacılıkta uygulama alanı bulan antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteye sahip çok önemli bir doğal bileşik grubudur. Gıda endüstrisinde sentetik maddelerde bulunan olumsuz etkilere sahip olmayan doğal koruyucular olarak çok önemlidirler. Antimikrobiyal koruyucular bakteri ve mantar gibi mikropların büyümesini engellerken, antioksidan koruyucular yağların, lipitlerin ve diğer gıda bileşenlerinin oksidasyonunu engeller [9].

2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler; biyolojik sistemlerle etkileşime giren madde, yüzey ve/veya yapı halinde kullanılan doğal veya yapay materyallerdir. Kalp kapakçıkları, kalça protezleri, kalp pilleri, kemik ve diş protezleri vb. canlı dokuların değiştirilmesinde kullanıldıkları için kullanılan malzeme fark etmeksizin biyomalzemelerin biyouyumlu olmaları beklenmektedir. Bazı durumlarda ise biyomalzemenin görevini tamamladıktan sonra vücudu kolaylıkla terk

edebilmesi için biyobozunur olması istenir. İlaç dağıtım sistemlerinde ve rejeneratif tedavide de biyomalzemeler sıklıkla kullanılmaktadır [10]. Tablo 2.1'de biyomalzemelerin kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 2.1: Biyomalzemelerin kullanım alanları [10].

Kullanılan Sistem	Kullanım Yeri
İskelet	Kemikler ve eklemler.
Kas	Dikişler, kas uyarıcısı.
Sinir	Hidrosefali drenajı, kalp pili, sinir uyarıcısı.
Endokrin	Mikrokapsüllenmiş pankreas adacık hücreleri.
Üreme	Büyütme mamoplastisi, diğer kozmetik değiştirmeler.

Biyomalzemeler; eklem ve kemik protezlerinde, diş implantlarında, kalp kapakçığında, ilaç taşıma sistemlerinde, yüz ve çene cerrahisinde, medikal cihaz parçalarında, yara örtülerinde vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Biyomalzemelerin kullanım alanlarının geniş olması çeşitliliğinin fazla olmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Biyomalzemeler temel olarak iki farklı şekilde sınıflandırılır; biyolojik sistemlerle etkileşimlerine göre ve yapılarına göre. Biyolojik sistemlerle etkileşimleri incelenerek sınıflandırıldıklarında; inert, biyoaktif, biyobozunur olarak gruplandırılır. Yapılarına göre sınıflandırıldıklarında ise; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak nitelendirilirler [11,12].

Metalik biyomalzemeler mekanik performans açısından oldukça dayanıklıdırlar ve bu sebeple yapay kalça eklemleri, eklem ve kemik protezleri, diş implantları, medikal cihazlar vb. sert dokular ve enstrümanlar için sıklıkla tercih edilmektedirler. Paslanmaz çelikler, kobalt alaşımları, titanyum alaşımları, alüminyum alaşımları, gümüş, altın, platin, bakır başlıca metal biyomalzemelere örnek olarak gösterilebilir. Hem çeşitlerinin fazla olması hem de diğer biyomalzemelerle kombinlenebilmesi metalik biyomalzemelerin kullanım alanını oldukça genişletmektedir [13]. Tablo 2.2'de metalik biyomalzemeler ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2: Metalik biyomalzemeler ve özellikleri [14].

Örnekler	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım alanları
Ti ve Alaşımları			
CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Yüksek biyouyumluluk, düşük Young Modülü, mükemmel korozyon direnci, düşük yoğunluk.	Tribolojik özelliklerin kötü olması, alüminyum ve vanadyumun uzun vadede toksik etkisi.	Kemik plakalarında ve eklem değişiminde, diş implantlarında, kalp pilinde, kırık fiksasyonu işlemlerinde, kapsüllemede.
Co ve Cr Alaşımları			
Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo	Yüksek aşınma direnci	Nikel, krom ve kobaltın alerji modülünün yüksek olması.	Kemik plakalarında ve eklem değişiminde, diş implantlarında, diş restorasyonlarında, kalp kapakçıklarında.

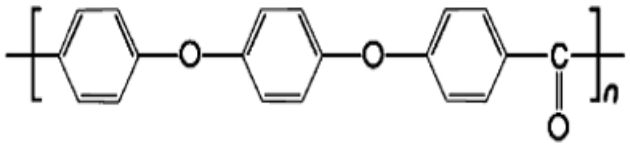
Tablo 2.3 (devamı): Metalik biyomalzemeler ve özellikleri [14].

Paslanmaz Çelikler			
316L Paslanmaz çelik	Yüksek aşınma direnci.	Nikel, krom ve kobaltın alerji modülünün yüksek olması.	Kırık fiksasyonu işlemlerinde, stentlerde, cerrahi aletlerde.
Diğer			
Ni-Ti	Düşük Young Modülü.	Nikelden kaynaklı alerjiler.	Kemik plakalarında, stentlerde, ortodontik tellerde.
Civa-Gümüş-Kalay Amalgam	Ağız ortamında korozyona duyarlı, kolay şekillendirilebilirlik.	Civanın toksik etkisi.	Diş restorasyonlarında.

Seramik biyomalzemeler inorganik biyomalzemeler olup; gözlük camları, endoskopik fiber optikler, diş dolgu malzemeleri, kemik kaplama ve yapıştırma uygulamaları, kalça implantları gibi farklı alanlarda tercih edilmektedirler. Biyoseramikler genel olarak biyoinert ve biyoaktif olmak üzere iki gruba ayrılır; biyoinert seramikler dokuyla mekanik bağ oluşturan seramiklerken, biyoaktif seramikler dokuyla kimyasal bağ oluşturan seramiklerdir. Seramiklerde metaller gibi kompozit olarak kullanılabilmektedir. Alümina, zirkonya, cam ve cam seramikler, kalsiyum fosfat seramikler başlıca seramik biyomalzeme çeşitleri olarak sayılabilir [15].

Polimer biyomalzemeler doğal olarak bulunabildikleri gibi sentetik olarak da üretilebilirler. Yapısında çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan polimer biyomalzemeler; anesteziyoloji, kardiyovasküler cerrahi, diş ve çene cerrahisi, gastroenteroloji ve üroloji, genel ve plastik cerrahi, hematoloji, pataloji, nöroloji, jinekoloji, ortopedi gibi birçok farklı medikal alanda kullanılmaktadır. Polietilen, poliamid, poliproplan, polimetilsiloksan, silikon, polidimetilsiloksan, poliüretan gibi polimerler endüstri alanında kullanılmalarının yanı sıra medikal alanda da sıklıkla tercih edilmektedirler. İmplant malzemesi olarak kullanılabilen polimer biyomalzemeler oldukça sınırlıdır. Bu duruma neden olarak polimerlerin çoğu zaman sıvıları emme, şişme, bazı materyalleri süzme ve sterilizasyondan olumsuz etkilenme gibi istenmeyen özelliklere sahip olmaları örnek gösterilebilir. Bu olumsuzluklara ek olarak bazı polimerler ortopedik kullanım için oldukça esnek ve zayıftır. PAEK-Poli arileterketon ailesine mensup, yüksek performanslı, keton ve eter fonksiyonel gruplarla bağlanmış, yarı kristal bir yapıya sahip, aromatik termoplastik olan PEEK ise yukarıda bahsedilen polimerlerin olumsuz özelliklerinin yanı sıra dokulara zarar vermeyen, hafif ve dayanıklı, modifiye edilebilen, elastik modülü düşük olan, bilgisayar destekli tasarım uygulamalarıyla uyumlu olan bir sentetik polimerdir [2, 4, 16, 17]. Şekil 2.1 ve Tablo 2.3'te sırasıyla; PEEK malzemesinin kimyasal

yapısı ve Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından Federal Düzenlemeler Kanunu kapsamındaki yaygın tıbbi implantların listesi verilmiştir.



Şekil 2.1: PEEK'in kimyasal yapısı [17].

Tablo 2.4: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından Federal Düzenlemeler Kanunu kapsamındaki yaygın tıbbi implantların listesi [2].

Kategori	Yaygın Olarak Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Polimer
Anesteziyoloji	Epidural kateterler	• Polietilen • Politetrafloroetilen Poliamid
Kardiyovasküler	• Kalp pili • Implante edilebilir kardiyoverter defibrilatör • Sol Ventrikül Destek Cihazı • Mekanik kalp kapakçıkları • Yapay kan damarları Kateterler	• Polipropilen • Polietilen • Politetrafloroetilen • Poliamid • Polietilen tereftalat • Polidimetilsiloksan Polihidroksialkanoatlar
Diş	• Protezler Diş implantları	Polimetilmetakrilat
Kulak, burun ve boğaz	• Koklear implantlar • Stapes implantları Burun rekonstrüksiyonu için burun implantları	• Polidimetilsiloksan • Sıvı kristal polimer • Silikon • Parilen Polietilen
Gastroenteroloji ve üroloji	• Penis implantları • Sakral sinir stimülasyonunda nörostimülatör • Foley kateter • Yapay idrar sfinkter implantı Fıtık veya vajinal ağ	• Polidimetilsiloksan • Polietilen • Politetrafloroetilen • Poliamid • Polihidroksialkanoatlar • Silikon Polipropilen
Genel ve plastik cerrahi	• Sentetik kan damarları • Meme implantları • Yanak, çene ve çene implantları • Dudak implantı • Titanyum cerrahi implantlar Kalça implantı	• Polipropilen • Polietilen tereftalat • Politetrafloroetilen • Silikon Polidimetilsiloksan

Tablo 2.5 (devamı): Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından Federal Düzenlemeler Kanunu kapsamındaki yaygın tıbbi implantların listesi [2].

Hematoloji ve patoloji	• Merkezi venöz erişim cihazı Periferik Olarak Yerleştirilen Merkezi Kateter	• Polietilen • Politetrafloroetilen Poliamid
Nöroloji	• Derin Beyin Stimülasyonu için İmplante Edilebilir Darbe Jeneratörü • Nöroprostetikler • Bilişsel protezler Kateterler	• Poliimidler • Polidimetilsiloksan • Parilen • Sıvı kristal polimerler • Polietilen • Politetrafloroetilen • Poliamid Polihidroksialkanoatlar
Obstetrik ve jinekolojik	• Rahim İçi Araç (RİA) • Vajina İçi Halkalar • Etonogestrel Salgılayan Doğum Kontrol İmplantı • Ürojinekolojik Cerrahi Mesh İmplantlar Fetal mikro kalp pili	• Silikon • Poliüretan Polipropilen
Oftalmik	• Deksametazon İntravitreal İmplant • Retina Protezi • Yapay Göz İçi merceği • Glokom valfi • Fluosinolon Oftalmik İmplant • Orbital İmplant Kateterler	• Polimetilmetakrilat • Polietilen • Politetrafloroetilen Poliamid
Ortopedi	Ortopedik İmplantlar	• Polietilen • Polieter Eter Keton Polihidroksialkanoatlar

Biyomalzemeler tek başlarına kullanıldıklarında istenilen özellikleri her zaman sağlayamayabilirler. Bu doğrultuda elde edilmek istenen ürünün özellikleri göz önüne alınarak birden fazla biyomalzemenin kombinlenmesiyle oluşan yeni malzemeler kompozitler olarak adlandırılır. Kompozit biyomalzemeler yapay olarak çok fazlı malzemelerdir. Medikal alanda sıklıkla kullanılan kompozit bileşenlere titanyum, karbon, biyoaktif camlar, biyobozunur polimerler ve hidroksiapatit örnek olarak gösterilebilir [17]. Kompozit malzemelerin nanoteknolojik yöntemlerle üretimi ise son yıllarda sıklıkla tercih edilmektedir.

2.3 Nano Boyutlu Biyomalzemeler

Nanomalzemeler; gıda paketleme, hayvancılık, elektronik, tarım, tıp ve sağlık hizmetleri gibi birçok endüstride çok farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Nano boyutlu parçacıklar,

yüzeylerindeki atomik etkileşimler nedeniyle gelişmiş özelliklere sahiptir ve bu da dökme malzemelere göre daha az koordinasyona neden olmaktadır. Nanopartiküller temel formlarına bağlı olarak metallerden veya ametallerden yapılabilmektedir. Metalik nanopartiküller esas olarak altın, gümüş, bakır, manyetik (kobalt, nikel) ve yarı iletken malzemelerden oluşmaktadır. Nanopartikül sentezi için yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlar kullanılabilmektedir. Yukarıdan aşağıya yaklaşım, lazer ablasyon ve yapıştırma gibi teknikler kullanılarak toplu bir malzemenin nano boyutlara bölünmesini içermektedir. Bunun aksine, aşağıdan yukarıya yaklaşım, kimyasal ve biyolojik yöntemler gibi daha küçük varlıklar kullanılarak nanopartiküllerin oluşturulmasını ifade etmektedir. Yeşil sentez olarak bilinen ve öncelikli olarak şifalı bitkiler aracılığıyla gerçekleştirilen biyolojik süreçler, uygun maliyetli, çevre dostu ve kolayca elde edilebilir olmaları nedeniyle kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre daha fazla avantaj sunmaktadır [18-20]. Tablo 2.4'te nanopartikül sentezi metodları verilmiştir.

Tablo 2.6: Nanopartikül sentezi için kullanılan metotlar [20].

Fiziksel Metotlar	Biyolojik Metotlar	Kimyasal Metotlar
• Yüksek Enerjili Bilyalı Öğütme • İnert Gaz Yoğunlaşması • Fiziksel Buhar Biriktirme • Lazer Pirolizi • Flaş Sprey Pirolizi • Elektrosprey • Eriyik Karıştırma	• Mikroorganizma Destekli Sezntez • Biyo-Kalıp Destekli Sentez • Bitki Ekstrakt Destekli Sentez (Yeşil Sentez)	• Sol-Jel Sentez • Mikroemülsiyon Tekniği • Hidrotermal Sentez • Poliol Sentez • Kimyasal Buhar Sentezi • Plazmayla Güçlendirilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme

Metalik biyomalzemeler hem üretim hem de maliyet açısından çalışılması oldukça zor malzemelerdir. Metal malzeme üretimi için kullanılan yeşil sentez yöntemi hem diğer yöntemlere göre daha kolay ve hesaplı hem de doğa dostu bir sentez yöntemidir. Bu doğrultuda yeşil sentez yoluyla üretilen metaller üretim ve maliyet süreçlerini kolaylaştırırken doğa dostu olmasıyla da büyük bir avantaj sağlamaktadır. Gerçekleştirilen literatür taraması sonucunda yeşil sentez ile metal üretimi ve metal kaplama yöntemi ile ilgili çalışmalara ulaşılmış ve bu çalışmalar genel hatlarıyla bu bölümde özetlenmiştir.

Velsankar ve ark., (2021) yaptıkları çalışmada yabani bir acı biber türü olan *Capsium frutescens*'in yaprak özütü kullanarak CuONP sentezlemişler ve elde edilen CuONP'lerin çeşitli kimyasal, fiziksel, biyolojik ve morfolojik özelliklerini araştırmışlardır. Sentezlenen CuONP'lerin küresel ve dikdörtgen şekillerde ve 25-35 nm boyutları arası olduğunu belirtmişlerdir. TEM (Transmisyon Elektron Miktroskobu) analizlerinde dikdörtgensel rod şekle sahip olduğunu, boylarının100-150 nm ve çaplarının 20- 40 nm aralığında olduğunu gözlemlemişlerdir. Listeria monocytogenes, *Bacillus anthracis* ve *Klebsiella pneumoniae*

bakteri türlerine karşı sırasıyla %94, %95 ve %92 antibakteriyel ve biyofilm aktivitesi gösterdiği belirtmişlerdir. DPPH anti-oksidan testlerinde (%97) anti-oksidan özellik gösterdiğini rapor etmişlerdir. Antidiyabetik ve anti-inflamatuar ölçümlerinde ise %85 ve %90 aktivite sergileyerek oldukça etkili değerler elde etmişlerdir. Çalışmalarında, bitkisel kaynaklarla sentezlenen CuONP'lerin sentetik yöntemlerle üretilenlere göre toksik olmaması sebebiyle tarım ve biyomedikal alanlarında alternatif olabileceğini belirtmişlerdir [21].

Soloviev ve Gedanken (2011) yaptıkları çalışmada AgNP'leri 304 paslanmaz çelik altlık üzerine sonokimyasal yöntemle biriktirmişlerdir. Çalışmalarında gümüş nitrat ve etilen glikol çözeltilerinden faydalanarak indirgenme reaksiyonu yöntemiyle farklı konsantrasyonlarda AgNP'ler elde etmişlerdir. Elde edilen AgNP'leri 5x5 mm boyutlardaki 304 paslanmaz çelik altlıklara farklı sonikasyon süresi, konsantrasyon ve sonikatörün prob ucu mesafesi parametrelerinin kaplama özellikleri üzerine etkilerini incelenmişlerdir. Çalışmalarında, sonokimyasal yöntemle metalik yüzeylerin efektif şekilde kaplanamadığı rapor etmişlerdir. Yüksek sonikasyon süresi yüksek konsantrasyon ve daha yakın prob mesafeleri kullanarak kaplanabilirliğin daha etkili olduğunu rapor etmişlerdir [22].

Cruz-Pacheco ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada PEEK yüzeyini AgNP'lerle ıslak kimyasal indirgeme yöntemiyle kaplamışlardır. TEM görüntüleri sonucunda nanopartiküllerin ortalama 25 nm metalik boyutlarda olduğunu belirtmişlerdir. PEEK'ler çeşitli konsantrasyonlarda tek kat ve iki kat olmak üzere farklı AgNP'ler ile kombin etmişlerdir (PEEK/Ag0,04 , PEEK/Ag0,08 , PEEK/Ag0,12). Oluşan kompozit malzemenin *Escherichia coli, Serratia marcescens* ve *Bacillus licheniformis* bakterileriyle yapılan deneylerde Ag ile kaplanmış filmlerin antibakteriyel aktivite gösterdiğini ve bakterilerin hücresel replikasyonunda gümüş konsantrasyonunun çok önemli bir rol oynadığını bildirmişler ve en yüksek aktivitenin PEEK/Ag 0,12'de gerçekleştiğini eklemişlerdir [23].

Anju ve ark., (2021) *Aloe vera* bitkisinin iç jel ekstraktını kullanarak yeşil sentez yöntemiyle AgNp'ler üretmişlerdir. AgNP'lerin oluşumunu 400 nm UV-Spektrofotmetre de (Görünür Absorpsiyon Spektrumu) gözlemlemişlerdir. Gerçkeleştirilen disk difüzyon çalışması sonucunda, AgNP'lerin gram pozitif Staphylococcus aureus ve gram negatif Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa ve Enterobacter sps'ye karşı antimikrobiyal aktivitesinin arttığını bildirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar neticesinde *A.vera* kullanımıyla üretilen AgNP'lerin biyomedikal uygulamalarda istenilen özellikleri taşıdığını ve biyomedikal alanda kullanımının mümkün olduğunu ifade etmişlerdir [24].

Hatipoğlu (2022) yaptığı çalışmada pırasa yaprağından yeşil sentez yoluyla gümüş nanopartiküller üretmiş ve üretilen nanopartiküllerin bazı gıda patojenleri üzerindeki antibakteriyel etkileri incelemiştir. AgNP'lerin karakterizasyonunu UV-visible Spektrofotometre (UV-Vis.), Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), X-Işını Kırınımı Difraktrometresi (XRD), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Zeta boyut ve potansiyel cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hatipoğlu çalışmasının sonuçlarını AgNP'lerin 440-450 nm absorbansta maksimum pik oluşturduğunu, TEM ve FE-SEM sonuçlarının morfolojik yapılarının küresel ve ortalama 38 nm olduğunu, XRD sonuçlarının toz kristal yapılarının kübik ve 21,94 nm boyutunda gözlemlendiğini, Zeta boyutunun ise ortalama 158,2 nm ve zeta potansiyelinin -23,4 mV olduğunu bildirmiş ve AgNP'lerin anlamlı antimikrobiyal etki gösterdiklerini eklemiştir [25].

Baran ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada atık olarak adlandırılan zeytin yapraklarını kullanarak yeşil sentez yöntemiyle gümüş nanopartiküller üretmişlerdir. Üretilen AgNP'lerin antimikrobiyal etkinliğini incelenerek gram pozitif Staphylococcus aureus ATCC 29213, gram negatif *Escherichia coli* ATCC 25922 suşları ve *Candida albicans* mayası üzerinde etkili bir anti-mikrobiyal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bu doğrultuda AgNP'lerin anti bakteriyel ajan olarak kullanımının geliştirilebileceğini belirtmişlerdir. AgNP'lerin 468 nm'de maksimum absorbansa sahip pikler oluşturduklarını ve SEM sonuçlarına göre 23-73 nm boyutunda küresel görünüme sahip olduklarını gözlemlemişlerdir [26].

Gosh ve ark., (2020) kürkas (*Jatropha curcas*) bitkisini kullanarak yeşil sentez yöntemiyle bakır nanopartiküller (CuNP) üretmişlerdir. CuNP'ler, UV-visible Spektrofotometre (UV-Vis.) ile karakterize etmişler ve 266-337 nm'lerde absorbsiyon pikleri gözlemlemişlerdir. Kullanılan bitki ekstraktında bulunan doğal kaplama ve indirgeyici ajanlar nedeniyle CuNP'ler altı aya kadar topaklanma olmadan stabil kalabildiğini ve herhangi bir deformasyona uğramadığını belirtmişlerdir. CuNP'lerin TEM ve XRD analizleri sonrasında ortalama parçacık boyutlarının 10±1 ve kristal boyutlarının 12±1 olduğunu gözlemlemişlerdir. CuNP'lerin güneş ışığı varlığında diğer boyalarla karşılaştırıldığında metilen mavisine (MB) karşı potansiyel fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ve hız sabitinin (k) değeri 2,30 10 4 s 1 olduğunu belirtmişler ve CuNP'lerin ayrıca interkalasyon modu yoluyla CT-DNA ile bağlanma özelliğine sahip olduğunu ve bağlanma sabitinin (Kb) 1,024±102 M1 olduğunu eklemişlerdir [27].

Bayğu (2020) çalışmasında doğa dostu olan yeşil sentez yöntemiyle Cimin üzüm yaprağı kullanarak AgNP'ler üretmiştir. Ürettiği AgNP'leri Ultraviyole (UV-Vis) görünür bölge spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDX) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize etmiştir. Daha sonrasında kimyasal olarak üretilen AgNP'ler ile Cimin yaprağından elde ettiği AgNP'leri *Drosophila melanogaster'in* transheterozigot larvaları üzerinde olası toksik ve genotoksik etkilerini araştırarak karşılaştırmıştır. Çalışmanın sonucunda somatik mutasyon ve rekombinasyon test yöntemiyle Cimin üzüm yaprağından yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen AgNP'lerin genotoksik etkili olmadığını belirtmiştir [28].

Gümüş S. (2017) çalışmasında omurga cerrahisinde kullanılmak üzere PEEK esaslı intervertebral disk implantlara Ti-Mg-Ag/Pt kaplama yaparak oluşan yeni malzemenin antibakteriyel ve osteokondüktif özelliklere, daha homojen bir yapıya sahip olması sağlanmıştır. PEEK yüksek sıcaklıkta enjeksiyon yöntemi ile üretilmiştir. PEEK kademeli nano yapılı Ti-Mg-Ag/Pt kaplama sonrası karakterizasyon işlemleri ve biyouyumluluk testleri yapılmıştır. Kararlı yapısı nedeniyle Ti, biyobozunur-biyoaktif yapısı nedeniyle Mg ve antibakteriyel özelliği nedeniyle Ag kullanılmıştır. Ag'nin çözünürlüğünü arttırmak için ise Pt kullanılmıştır. Ti'nin kararlı bir şekilde implante edildiği yerde kalması beklenirken diğer malzemelerin çözünmesi beklenmiştir. Çalışma sonucunda; enjeksiyon kalıplama yönteminin daha ekonomik ve daha çevre dostu olduğu, XRD analizine göre kaplamanın kristalin yapı sergilediği, kullanılan Ag'nin ve Mg'nin antibakteriyel aktiviteleri arttırdığı, kaplamalı PEEK ve kaplamasız PEEK için herhangi bir sitotoksik etki görülmediği belirtilmiştir [29].

Barhoumi ve ark., (2023) çalışmalarında mekanik özellikleri, kimyasal direnci ve biyouyumluluğu nedeniyle biyomedikal alanda oldukça popülerlik kazanan PEEK'i kullanılmıştır. PEEK'in biyomedikal uygulamalarda kullanıma uygun olması için yüzey modifikasyonu PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemiyle titanyum dioksit (TiO_2) kaplanarak sağlanmıştır. TiO_2 kaplamaların mikroyapısı ve mekanik özellikleri SEM/EDS ve nanoindentasyon testleri ile analiz edilmiştir. TiO_2 kaplamaların osteouyumluluğunu değerlendirmek için simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF- Simulated Body Fluid) in vitro bir çalışma uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre TiO2 kaplamalı malzemelerin yoğun bir mikroyapıya ve iyi bir yapışma özelliğine sahip olduğu, TiO_2 kaplama sayesinde PEEK'in mekanik özelliklerinin geliştiği (sertlik modülünün ≈0,33'ten ≈4,03 GPa ve elastiklik modülünün ≈3,6 ve ≈21,85 GPa yükseldiği, aşınma direncinde %61'lik bir iyileşme olduğu,

sürtünme katsayısında 0,38'den 0,09'a azalma gösterdiği) ve TiO_2 kaplamaların hidroksiapatit oluşumunu indükleyerek PEEK'in osteouyumluluğunu desteklediği belirtilmiştir [30].

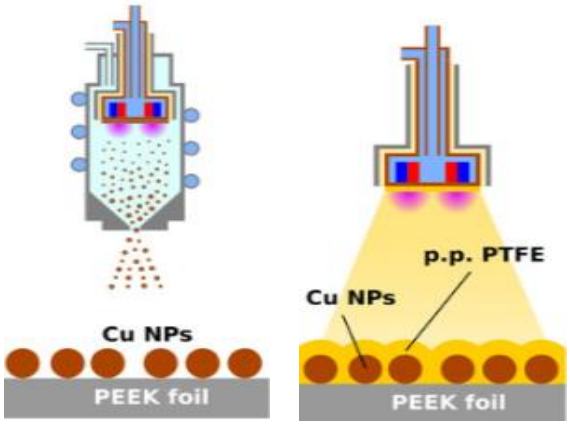
Sargın ve ark., (2021) yaptıkları çalışmada PEEK'in biyolojik olarak inert davranması ve düşük biyoaktivite gibi dezavantajlarını giderebilmek, PEEK'in osteointegrasyon davranışlarını iyileştirebilmek amacıyla titanyum (Ti), titanyum dioksit (TiO_2) ve hidroksiapatit (HA) ile yüzey kaplama işlemleri uygulamışlardır. Kaplama yöntemi olarak APS (Atmosferik Plazma Sprey) kullanmışlardır. Morfolojik ve kimyasal karakterizasyona göre tercih edilen kaplama yönteminin implantasyon işlemine uygun olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) yapılan analizler HA, Ti+HA ve TiO_2+HA kaplamalarının biyoaktif özelliğe sahip olduğunu kanıtlamışlardır [31].

Durham ve ark., (2016) yaptıkları çalışmada silindirik yapıdaki PEEK'i; IBAD (Işın Detekli Biriktirme) yöntemiyle hidroksiapatit (HA) ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ-Yttria-Stabilized Zirconia) kullanarak biyoaktif iki katmanlı olarak kaplamışladır. PEEK üzerindeki HA katmanının kristal yapısını oluşturmak için otoklavlama ile veya otoklavlama olmadan, değişken frekanslı mikrodalga tavlaması yoluyla kaplama sonrası ısıl işlemlere tabi tutmuşlardır. TEM ve EDS analizleri sonucunda HA kaplamaların PEEK üzerinde kristal bir yapı sergilediğini belirtmişlerdir. Kaplamalı ve kaplamasız silindirik PEEK numunelerinin in vivo davranışları, 18 tavşanın lateral femoral kondiline (diz bölgesi) kaplanmamış PEEK ve kaplamalı PEEK implantlarının implantasyonuyla incelemişlerdir. Hayvanları 9'lu iki grup halinde, ameliyattan 6-18 hafta gözlemlemişlerdir. HA kaplamanın osseointegrasyon üzerindeki etkisini belirlemek için mikro-CT analizi, histoloji ve mekanik çekme testleri yapmışlarıdır. Isıl işleme tabi tutulmuş HA/YSZ kaplamalar, kaplamasız PEEK'e kıyasla daha iyi implant fiksasyonunun yanı sıra daha yüksek kemik rejenerasyonu ve kemik-implant temas alanı gösterdiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın PEEK implantlarını gelişmiş osseointegrasyonla kaplamak için yeni bir yöntem sunduğunu eklemişlerdir [32].

Liu ve ark., (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada magnetron püskürtme metodunu kullanarak nano-gümüş (AgNP) kaplamalı PEEK'in sitotoksisitesini ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Nano-kaplamaları 3, 6, 9 ve 12 nm olacak şekilde planlayarak PEEK-3, PEEK-6, PEEK-9, PEEK12 ve PEEK kontrol (kaplamasız) grubu olmak üzere farklı deney grupları halinde gözlemlemişlerdir. Her numunenin yüzey mikro yapısı ve bileşimi, taramalı elektron mikroskobuyla, atomik kuvvet mikroskobuyla (AFM) ve enerji dağılım spektrumu (EDS) analiziyle ölçmüşlerdir. Sitotoksisite çalışmaları için fare fibroblast hücrelerinin (L929)

kullanıldığını ve antibakteriyel özellikleri, *Streptococcus mutans* ve *Straphylococcus aureus*'un birlikte kültürlenmesiyle test edildiğini belirtmişlerdir. Yüzeye yapışan bakteriler yine SEM ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak; homojen gümüş nanopartikülleri (AgNP'ler) ve nano-gümüş kaplama, kaplanmış grup numunelerinin yüzeyine eşit şekilde dağıldığını, kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında, nano-gümüş kaplamalarının kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğünde önemli bir artış görüldüğünü, EDS analizinde kaplanmış numunelerin yüzeyinde sadece C ve O'nun değil aynı zamanda Ag'nin de bulunduğunu, CCK-8 sitotoksisite testi sonuçlarının kaplanmış numunelerin sitotoksisite sergilemediğini gösterdiğini, antibakteriyel deney sonuçları nano-gümüş kaplamanın antibakteriyel etkinlikte önemli olabileceğini gösterdiğini bildirmişlerdir [33].

Kratochvíl ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada PEEK substratları üzerine biriktirilen antibakteriyel Cu/C:F nanokompozitlerine odaklanmışlardır. Cu/C:F nanokompozitler fiziksel buhar biriktirme metoduyla hazırlamış ve gaz toplama kaynağı kullanarak RF magnetron püskürtmeli politetrafloroetilen ile kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda uygun sayıda CuNP ve C:F bariyer kalınlığı ile oluşturulan nanokompozitlerin, MG63 hücrelerine zarar vermeden *E. coli*'ye karşı güçlü bir antibakteriyel etki sunduğunu belirtmişlerdir [34]. Şekil 2.2'de çalışmada kullanılan kaplama yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Kaplama yöntemi [34].

Gürbüz ve Yeşilada (2008) yaptıkları çalışmada halk arasında yaygın olarak mide ağrısı, peptik ülser ve birçok hastalığın tedavisinde kullanılan *E. telmateia Ehrh.* bitkisinin antiülserojenik etksini araştırmışlardır. Çalışmalarında bitkinin toprak üst kısmını kullanarak metanollü ve sulu ekstreler hazırlamışlar ve sıçanlarda etanolle oluşturulan gastrik ülser modelinde incelemişlerdir. Hazırlanan tüm ekstrelerin gastrik ülser üzerinde oldukça kuvvetli

antiülserojenik etki gösterdiğini belirtmişler ve böylelikle *E.telmateia* bitkisinin halk arasında peptik ülser üzerindeki kullanımını doğrulamışlardır [35].

Yeganegi ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada iltihap, ishal, mide ağrısı, egzama ve ağız enfeksiyonlarını tedavi etmek için biyolojik olarak aktif bileşiklerin kaynağı olarak kullanılan *E.telmateia* içeren ekstraktların *S. aureus, B. cereus, E. coli, S. typhi* ve *C. albicans* üzerindeki ekstraksiyon verimini, kimyasal bileşimlerini, antioksidan aktivitesini ve antimikrobiyal aktivitesini değerlendirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda en verimli antimikrobiyal ve antioksidan aktivitenin süper kritik akışkan ekstraksiyonu yöntemiyle elde edildiğini bildirmişlerdir [36].

Batir-Marin ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada üç farklı *Equisetum* türünü *(E. pratense Ehrh., E. sylvaticum L.* ve *E. telmateia*) kullanarak gümüş nanopartiküller sentezlemişler ve türleri kendi aralarında karşılaştırmışlardır. Sentezlenen AgNP'ler, UV-Vis spektrofotometrisi, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Enerji Dağıtıcı X-ışını (EDX), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ve Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ölçümleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. DLS spektroskopisi AgNP'lerin 74,4 ile 314 nm arasında değişen ortalama çapı hakkında bilgi sağlamışlardır. Yapılan deneyler sonucunda; en iyi fotokatalitik aktivitenin, malakit yeşilini %97,9 oranında parçalayan *E. telmateia'*dan elde edilen AgNP'lerde gözlendiğini, üç AgNP örneğinin antioksidan etkisi, dört test aracılığıyla karşılaştırmalı olarak incelenmiş; en iyi genel antioksidan kapasitenin, *E. sylvaticum* kullanılarak elde edilen AgNP'ler için gözlendiğini, biyosentezlenen AgNP'lerin, kanserli hücre dizisi MG63'e karşı umut verici sitotoksik etkinlik gösterdiğini; *E. sylvaticum* L.'den elde edilen AgNP'ler, 1,5 mg/mL civarındaki LD50 değeriyle en iyi sonucu sağladığını bildirmişlerdir [37].

Bu tez çalışmasında; yeşil sentez yöntemi ile gümüş ve bakır nanopartiküller sentezlenerek 3-boyutlu yazıcıda basılmış PEEK yapılı malzemelerin yüzeyleri kaplanmıştır. Elde edilen AgNP ve CuNP'lerin kimyasal, yapısal ve morfolojik özellikleri; boyut analizi, FT-IR analizi, SEM analizi ve UV-Spektrum analizi yapılmış ve daha sonra kaplama aşamasına geçilmiştir. Kaplama yöntemi olarak püskürtme ve damlatma yöntemleri seçilerek kaplama yüzeyine düşen metalik nanopartikül dağılımı karşılaştırılmıştır. Kaplanan malzemelerin morfolojik ve kimyasal özelliklerinin tayin edilebilmesi için SEM-EDS analizleri, FT-IR ve yüzey pürüzlülüğü analizleri yapılmıştır. Üretilen kompozit malzemeleri antioksidan etkinlikleri ve antibakteriyel etkinlikleri belirlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında; titanyuma alternatif olarak tercih edilen, son yıllarda oldukça popüler bir polimer olan PEEK kullanılmıştır. Yeşil sentez yöntemiyle elde edilen gümüş ve bakır nanopartiküller üretilmiştir. Üretilen metal nanopartiküller kullanılarak damlatma ve püskürtme metoduyla PEEK'lerin yüzeyi kaplanmıştır.

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

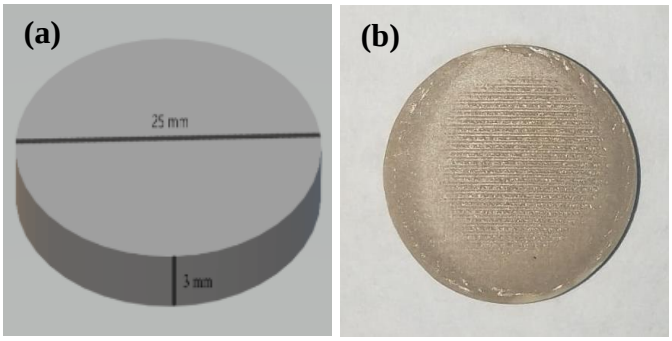
Bu tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve cihazlar Tablo 3.1'de verilmiştir. Malzemeler ve ekipmanlar İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Acıbadem üniversitesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi tarafından temin edilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar.

Malzeme	Ekipman
PEEK	Hassas tartı (KERN-PFB)
*E. telmateia Ehrh.*bitkisi	Rondo (IKA A11 basic)
Gümüş Nitrat (Merck)	Manyetik karıştırıcı (MTOPS-MS300HS)
Bakır Sülfat (Riedel-de Haën)	Santrifüj (Nüve-NF 800)
1,5 M NaOH	Etüv (WiseVen)
Etil alkol	pH/ORP Metre (HANNA- HI2002-02)
Distile su	UV-VIS Spektrofometre (SHIMADZU UVmini-1240)
Filtre kâğıdı	Zetasizer (MALVERN-Nano ZS)
Düz dipli cam balon	FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) (Shimadzu-IRAffinity-1)
Cam huni	Hava kompresörü (HSENG-AS186)
Beher	Mitutoyo Surftest SJ-210
Otomatik pipet	ELISA (Absorbance Reader)
Pastör damlalık	Çalkalamalı inkübatör (Mikrotest-msc 55)
Oval manyetik balık	SEM (Thermo Fisher Scientific-Quattro S)
Cam kimya termometresi	-
Buzdolabı	-

3.2 Kaplama Yapılacak Malzemenin Üretimi

Çalışmada kullanılan PEEK yapılı kaplama malzemelerinin üretimi için ADDPARK İleri Mühendislik Teknolojileri A.Ş.'den hizmet alınmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere 10 adet, 25 mm çapında ve 3 mm kalınlığında PEEK numunelerinin üç boyutlu tasarımı bilgisayar destekli yazılım (AutoCAD) programı kullanılarak yapılmış ve üretici firmaya iletilmiştir. Medikal PEEK olarak adlandırılan malzeme Medical 3D Printing-Apium M220 cihazı ile üretilmiştir. Şekil 3.1 (a) ve (b)'de sırasıyla; 3B çizim ve üretim sonrası PEEK yapılı malzeme gösterilmektedir.



Şekil 3.1: PEEK iş parçasının (a) çizimi ve (b) üretim sonrası görseli.

3.3 *Equisetum telmateia Ehrh.*Ekstraktının Oluşturulması

Bu çalışmada metal nanopartikülleri yeşil sentez yöntemiyle sentezleyebilmek için *E. telmateia* bitkisi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan bitki Irak Amerli bölgesinden Mayıs 2023 yılında toplanmıştır. Bitki ekstraktı deneyleri İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Eczacılık Laboratuvarı'nda yürütülmüştür. Kurutulmuş olarak muhafaza edilen *E. telmateia Ehrh.* rondo kullanılarak toz hale getirilmiş ve 20g tartılmıştır. Şekil 3.2'de *E. telmateia Ehrh.* bitkisinin parçalanma öncesi ve sonrası gösterilmektedir.



Şekil 3.2: *E. telmateia Ehrh.* bitkisinin parçalanma öncesi ve sonrası görüntüleri.

Tartılan bitki 600 ml'lik beher içerine alınıp üzerine 300 mL distile su ilave edilmiştir. Bitki-su karışımı manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca 70-80ºC'de kaynama işlemi gerçekleşmeden demlenmeye bırakılmıştır. Demlenen karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenmiş sonrasında filtre kağıdıyla süzülmüştür. Elde edilen ekstrakt daha sonra kullanılmak üzere buzdolabında 4ºC'de stoklanmıştır [8]. Şekil 3.3'te bitki ekstraktının demlenmesi ve süzülmesi gösterilmiştir.

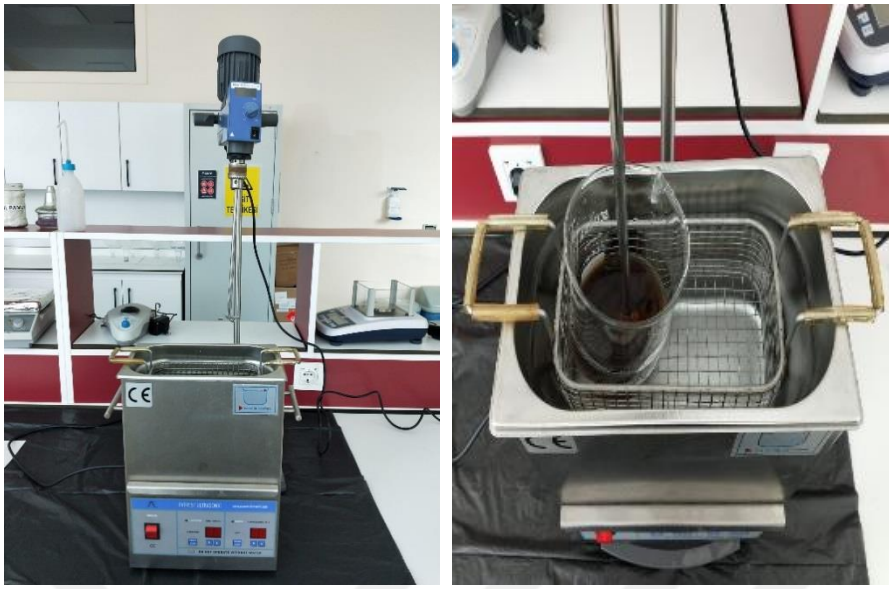


Şekil 3.3: Bitki ekstraktının demlenmesi ve süzülmesi.

3.4 *Equisetum telmateia Ehrh.* Ekstraktından Yeşil Sentez ile Gümüş Nanopartikül Üretimi

Metal nanopartiküllerin üretimi oldukça pahalı ve zahmetli yöntemler içermektedir. Bu zorlukların yanı sıra yeşil sentez yöntemiyle metal nanopartikül üretmek hem ekonomik hem de doğa dostu bir yöntemdir. Aynı zamanda uygulanabilirliğinin de kolay olması yeşil sentezi oldukça tercih edilir kılmaktadır [18]. Bu çalışmada metal nanopartikülleri üretmek için yeşil sentez yöntemi kullanılmıştır.

AgNP sentezi için; 4 g gümüş nitrat ($AgNO_3$) tuzu tartılmış ve 20 mL distile su ile karıştırılarak $AgNO_3$ çözeltisi oluşturulmuştur. Oluşturulan $AgNO_3$ çözeltisinin tamamı oda sıcaklığında ultrasonik banyoda ve mekanik karıştırıcı (400 rpm) ile *E. telmateia* ekstraktına otomatik pipet yardımıyla eklenmiştir. $AgNO_3$ çözeltisi ekstrakta eklenirken renk değişimi gözlemlenmeye başlanmıştır ve işlem bittiğinde ekstrakt-çözelti siyahımsı renge dönüşmüştür. Bitki ekstraktının ve $AgNO_3$ sıvı çözeltisinin karıştırılma mekanizması Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



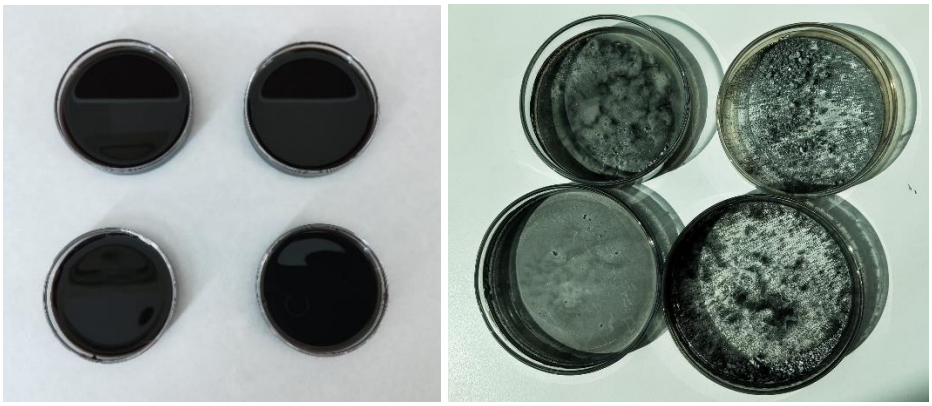
Şekil 3.4: Bitki ekstraktının ve $AgNO_3$ çözeltisinin karıştırıldığı sistem.

Karıştırma işlemi sonrasında ekstrakt-AgNO3 karışımına NaOH eklenerek pH'ı 5.1'den 11'e getirilmiştir. Sonrasında karışım santrifüj edilmiş sıvı kısmı atılıp dipte kalan kısım 2 defa su ve 1 defa etanolle yıkanarak toplamda 3 kere yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 3.5'te Santrifüj öncesi ve sonrası AgNP'ler gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Santrifüj öncesi ve sonrası AgNP.

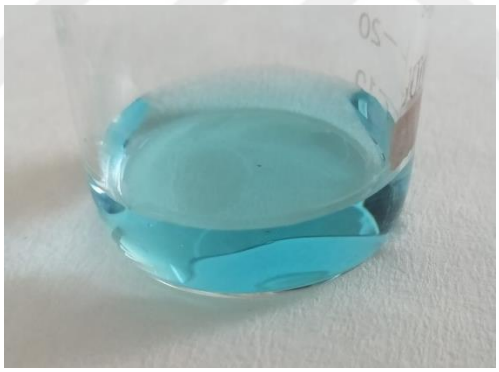
Elde edilen nanopartiküller (AgNP) kuruması için 2 gün boyunca 50°C'de WiseVen marka etüvde bekletilmiştir. Kuruyan AgNP'ler kaplama işlemi için desikatörde muhafaza edilmiştir. Şekil 3.6'da Kurutma öncesi ve sonrası AgNP'ler gösterilmektedir.



Şekil 3.6: Kurutma öncesi ve sonrası AgNP.

3.5 *Equisetum telmateia Ehrh.* Ekstraktından Yeşil Sentez ile Bakır Nanopartikül Üretimi

CuNP sentezi için, AgNP sentezinde olduğu gibi *E. telmateia* bitkisi kullanılmıştır. Bakır sülfat ($CuSO_4$) tuzu 250 mg tartılmış ve 10 mL distile su ile çözülmüştür. Şekil 3.7'de $CuSO_4$ çözeltisi gösterilmektedir.



Şekil 3.7: $CuSO_4$ çözeltisi.

Bitki ekstraktına $CuSO_4$ çözeltisinin tamamı karanlık ortamda (beherin çevresi alüminyum folyo ile kaplanmıştır) 60°C'de 800 rpm'de manyetik karıştırıcıda pipet yardımıyla eklenmiştir ve 2 saat karışmaya bırakılmıştır. Şekil 3.8'de CuNP'lerin karanlık ortamda sentezlenmesi gösterilmiştir.

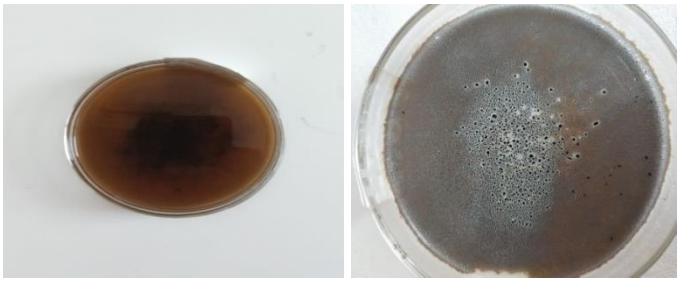


Şekil 3.8: CuNP'nin karanlık ortamda sentezlenmesi.

Karıştırma işlemi sonrasında NaOH kullanılarak pH 3.8'den 9'a ayarlanmıştır. CuNP santrifüjlenerek katı faz 2 kere distile suyla 1 kere etanolle olmak üzere 3 kere yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkaması tamamlanan CuNP'lerin yarısı 1 gece 50°C'de etüve bırakılmış, diğer yarısı ise etanol içerisinde +4°C'de muhafaza edilmiştir. Kuruyan CuNP'ler nemsiz ortamda muhafaza edilmiş, kaplama işlemi için etanol içerisindeki CuNP'ler kullanılmıştır. Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da sırasıyla; yıkama öncesi ve sonrası CuNP'ler ile kurutma öncesi ve sonrası CuNP'ler gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Yıkama öncesi ve sonrası CuNP.



Şekil 3.10: Kurutma öncesi ve sonrası CuNP.

3.6 Nanopartiküllerin Boyut Analizi

Yeşil sentez metoduyla *E. telmateia* bitkisinden üretilmiş olan AgNP ve CuNP'lerin kaplama öncesi parçacık boyutu analizi yapılmıştır. Dinamik Işık Saçılımı tekniği (DLS) nanopartiküllerin ve kolloidal çözeltileri karakterize etmek için kullanılan önemli bir tekniktir. DSL tekniği parçacıkların yayılma hızını ölçmek için dağınık ışık kullanır. Bu hareket verileri, numune için bir boyut dağılımı elde etmek üzere basitçe işlenir. Hidrodinamik boyut hem kütleye hem de şekle (konformasyon) bağlıdır. Yüksek sıcaklıklardaki değişikliklerin gerçek zamanlı izlenmesi de dahil olmak üzere, farklı formülasyonların stabilitesini karşılaştırmak için oldukça değerli bir yöntemdir. Nanopartiküllerin boyut analizi için Yıldız Teknik Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan (Z-Ave) Malvern marka Zeta Sizer Nano ZS cihazı (Şekil 3.11) kullanılmıştır [38].



Şekil 3.11: Malvern Nano ZS ZetaSizer cihazı.

3.7 Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi Analizi

UV-Vis spektroskopisi, bir örnek tarafından sönümlenen ve yayılan ışık miktarını ölçmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Ölçülmek istenilen örnek ışık ile fotodedektör arasına konulur ve UV-Vis ışık demetinin yoğunluğu örnekten geçmeden önce ve geçtikten sonra ölçülür. Işık şiddetindeki değişikliğine göre absorbans değerleri dalga boyunda gösterilir. Bu yöntem genellikle çözelti içerisindeki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerinin ölçümlerinde kullanılmaktadır [39]. Çalışmamızda örneklerin ($AgNO_3$, $CuSO_4$, AgNP ve CuNP'lerin) UV-Vis Spektrofotometre ölçümleri İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Yaşam Bilimleri Laboratuvarı'nda gerçekleşmiştir.

3.8 FT-IR Spektroskopisi ile Yapısal Karakterizasyon

FT-IR; IR (infrared-kızılötesi) radyasyonu bir numuneden geçirilirken numunenin bir miktar radyasyon absorbe etmesiyle malzemenin moleküler parmak izini analiz etmeye dayanan bir tekniktir. Numunenin absorbe ettiği ve içerisinden geçirilen radyasyon miktarlarıyla bir spektrum oluşturulur. Bu spektrum, moleküler absorpsiyonu ve iletimi temsil ederek numunenin moleküler parmak izini oluşturur. İki parmak izi asla eşleşmediği gibi, benzer şekilde iki benzersiz moleküler yapı da aynı IR spektrumunu üretmez. Bu, IR spektroskopisini çeşitli analiz türleri için faydalı kılmaktadır. IR spektroskopisi, 70 yılı aşkın süredir laboratuvarda malzeme analizi için kullanılan güçlü bir tekniktir. IR spektrumu, malzemeyi oluşturan atomların bağları arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon tepe noktaları ile bir numunenin parmak izini temsil etmektedir. AgNP ve CuNP'lerin fonksiyonel gruplarının tespit edilebilmesi için İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Temel Bilimler Laboratuvarında yer alan FT-IR spektrofotometre (Shimadzu-IRAffinity-1) cihazı kullanılmıştır [40]. Şekil 3.12'de FT-IR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.12: FT-IR Spektrofotometre (Shimadzu-IRAffinity-1) cihazı.

3.9 Morfolojik Yapının Karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskobu, dünya çapında birçok disiplinde kullanılmaktadır. Organik ve inorganik maddelerin nanometreden mikrometreye (μm) kadar analizlerinde etkili bir yöntem olarak kabul edilebilir. SEM, çok çeşitli malzemelerden çok hassas görüntüler üretmek için 300.000X'e ve hatta 1000000'e (bazı modern modellerde) ulaşan yüksek bir büyütmede çalışır. EDS, niteliksel ve yarı niceliksel sonuçlar sağlamak için SEM ile birlikte çalışır. Her iki teknik birlikte, taranan numunelerin malzeme bileşimi hakkında ortak laboratuvar testleriyle sağlanamayan temel bilgileri sunma potansiyeline sahiptir. Kaplamasız PEEK, AgNP ve CuNp'lerin SEM analizi için Acıbadem Üniversitesi Kerem Aydınlar Kampüsü bünyesinde

bulunan Thermo Fisher Scientific-Quattro S cihazı kullanılmıştır [41]. Aynı laboratuvarda kaplama sonrası numunelerin SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.13'te Analizlerde kullanılan SEM-EDS cihazı verilmiştir.



Şekil 3.13: SEM-EDS cihazı.

3.10 Damlatma Yöntemi ile Numunelerin Kaplanması

Damlatma yöntemi kaplama yöntemleri arasında sıklıkla tercih edilen, uygulaması kolay ve ekonomik bir yöntemdir. Süspansiyonların damlatılmasında homojen bir dağılım elde edilememesi bu yöntemin dezavantajına örnek olarak gösterilebilir [42].

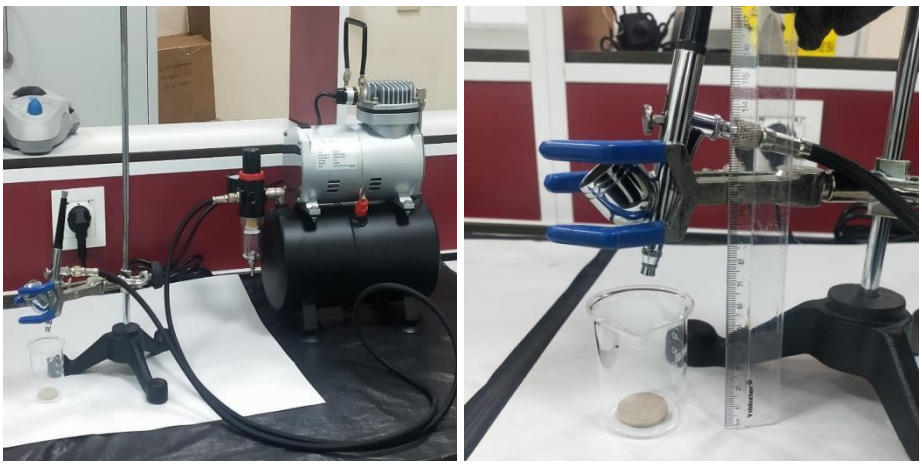
PEEK yapılı numunelerin yüzeyini kaplayacak AgNP'ler 10mg tartılıp 10ml distile suyla karıştırılmıştır. Damlatma yöntemi için; 1 kat AgNP kaplamalı PEEK (G1D) ve 2 kat AgNP kaplama PEEK (G2D) olmak üzere iki numune belirlenmiştir. Otomatik pipet yardımıyla her bir katman için 0,5 ml sıvı 3'er damla halinde damlatılmıştır. Her katman için kaplama sonrası numuneler 60°C etüvde 1 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kaplama yüzeyinde çatlak oluşmaması için belli aralıklarla numunelerin kuruluğu kontrol edilmiştir.

CuNP damlatma yönteminde ise; sıvı halde muhafaza edilen CuNP'ler aglomerasyon riskine karşı manyetik karıştırıcıda 10 dak. boyunca karışmaya bırakılmıştır. Damlatma yöntemi için; 1 kat CuNP kaplamalı PEEK (B1D) ve 2 kat CuNP kaplamalı PEEK (B2D) olmak üzere iki numune belirlenmiştir. CuNP'lerin kaplama aşamaları AgNP'ler ile aynı şekilde tekrar edilmiştir.

3.11 Püskürtme Yöntemi ile Numunelerin Kaplanması

Çalışmamızda bir diğer kaplama yöntemi olarak püskürtme yöntemi tercih edilmiştir. Püskürtme yöntemi için İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi'nden temin edilen Hava kompresörü (HSENG-AS186) cihazı kullanılmıştır. Damlatma yöntemiyle eş zamanlı olarak gerçekleştirilen püskürtme yöntemiyle kaplama için; PEEK yapılı numunelerin yüzeyini kaplayacak AgNP'ler 10mg tartılıp 10ml distile suyla karıştırılmıştır. AgNP'li çözeltiden otomatik pipet yardımıyla 1 ml alınıp hava kompresörünün sıvı haznesine bırakılmıştır. Hava kompresörünün püskürtme ucu PEEK numunelerinden 70mm yükseklikte numunelere dik olarak konumlandırılmış ve basınç 3 atm olarak belirlenmiştir. Hazne içerisindeki sıvının tamamı bitinceye kadar; 5 sn. boyunca püskürtme yapılmış her püskürtme sonrasında 10 sn. beklenmiştir. Püskürtme yöntemi için; 1 kat AgNP kaplamalı PEEK (G1P) ve 2 kat AgNP kaplamalı PEEK (G2P) olmak üzere iki numune belirlenmiştir. Her katman için numuneler 60°C etüvde 1 saat boyunca kurumaya bırakılmış, çatlak oluşması riskine karşı numuneler belli aralıklarla kontrol edilmiştir.

CuNP'lerin püskürtme yöntemiyle kaplanması için; CuNP kaplamalı PEEK (B1P) ve 2 kat CuNP kaplamalı PEEK (B2P) olmak üzere iki numune belirlenmiştir. AgNP'lerin püskürtme yönteminde kullanılan aşamalar CuNp'lerin kaplanmasında da tekrarlanmıştır. Şekil 3.14'te püskürtme yöntemi deney düzeneği ve hava kompresörü gösterilmiştir. Deney kısaltmaları Tablo 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14: Püskürtme yöntemi deney düzeneği ve hava kompresörü.

Tablo 3.2: Kaplama kısaltmaları.

Kısaltma	Malzeme	Kaplama Yöntemi	Kaplama Katmanı
PEEK	Polietereterketon	Kaplamasız	Yok
G1D	Gümüş	Damlatma	Tek Kat
G2D			Çift Kat
G1P		Püskürtme	Tek Kat
G2P			Çift Kat
B1D	Bakır	Damlatma	Tek Kat
B2D			Çift Kat
B1P		Püskürtme	Tek Kat
B2P			Çift Kat

3.12 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Kaplamaların yüzey kalitesinin yorumlanabilmesi için yüzey pürüzlülüğü ölçümleri büyük önem arz etmektedir. Bu doğrultuda kaplamalı PEEK malzemelerin yüzey pürüzlülükleri Mitutoyo-Surftest SJ-210 cihazıyla, "Surface Roughnees Tester SJ-210/310/410" programı kullanılarak ölçülmüştür. Her bir parça için 5 farklı ölçüm yapılmış ve tüm ölçümlerin (Ra) yüzey pürüzlülük aritmetik ortalaması alınarak yüzey pürüzlülük değerleri hesaplanmıştır. Ölçüm detayları Tablo 3.1'de verilmiştir. Şekil 3.15'te yüzey pürüzlülüğü ölçüm düzeneği gösterilmiştir.

Tablo 3.3: Yüzey pürüzlülüğü ölçüm parametreleri.

Ölçüm Özellikleri	Parametre
Ölçme Hızı, mm/s	0.25, 0.5, 0.75
Ölçme Kuvveti, Mn	0.75
Uç malzemesi	Elmas
Kesme Uzunluğu (λc), mm	0.08, 0.25, 0.8, 2.5
Değerlendirme Uzunluğu (mm)	0.3-16-0.01 aralığında



Şekil 3.15: Yüzey pürüzlülüğü ölçüm düzeneği.

3.13 Kaplama Yapılan Numunelerde Salım Deneyleri

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Yaşam Bilimleri Laboratuvarı'nda, kaplaması gerçekleştirilen numunelerin (G1D, G2D, B1D, B2D) in vitro ortamda fosfat tampon çözeltisi (PBS) içerisinde pH 7.4'de, 37°C'de ve 60 rpm'de soğutmalı çalkalamalı inkübatörde (Mikrotest-MCS-55) salım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. AgNP ve CuNP'ler ile kaplanmış olan numuneler 3mL PBS çözeltilerinin bulunduğu beherlere bırakılmıştır. 1. saat, 2. saat, 3. saat, 4. saat, 1. gün, 2. gün, 3. gün, 4. gün ve 7. günde olmak üzere numunelerin bulunduğu ortamlardan 0,5 mL çekilmiş yerine aynı miktarda yeni PBS sıvısı eklenmiştir. Alınan sıvıların analizi UV-Vis Spektrofometre (SHIMADZU UVmini-1240) cihazıyla yapılmıştır [43].

3.14 Antioksidan Etkinlik Testi

Numunelerimizin antioksidan potansiyeli, 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikal süpürme yöntemi kullanılarak test edilmiştir [44]. Her numune, pH 7,4'te TRIS tamponunun ve DPPH'nin (etanolde 100 μM) 1:1 (v/v) 2 mL karışımına daldırılmıştır. Numuneler karanlıkta 20 dak. inkübe edilmiş ve çözeltinin absorbansı 517 nm'de kaydedilmiştir. DPPH absorbansının azalması, $\%azalma = [1 - (A_{numune} / A_{DPPH})] \times 100$ denklemi ile hesaplanmıştır. Burada, A_{numune} karanlıkta 20 dak. sonra ölçülen absorbansı ve A_{DPPH}, katılar eklenmeden önce DPPH çözeltisinin absorbansını temsil etmektedir.

3.15 Antibakteriyel Aktivite Testi

AgNP ve CuNP'lerle kaplanmış olan PEEK'lerin antibakteriyel performansını incelenmek amacıyla *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri ile çalışılmış ve deneyler İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bakteriyel etkinliği belirleyebilmek için *agar well*. difüzyon yöntemi kullanılmıştır. 37°C'de ve 180 rpm'de bir gece inkübasyona bırakılan bakteri suşları agar üzerine yayılarak ekilmiş ve sonrasında 4 mm kalınlığındaki agar içerisinde çapı 8 mm olacak şekilde kuyucuklar açılmıştır (pipet ucunun tersi kullanılarak her kuyucuğun eşit çapta olması sağlanmıştır). Her bir bakteri suşu için gümüş ve bakır nanopartikülleri distile su içerisinde 0,5 mg/ml ve 1,0 mg/ml olarak çözdürülmüş ve 15 dak UV ışığında bekletilmiştir. Agar içerisine açılan kuyucuklara hazırlanan çözeltiler eklenmiştir ve 24 saat boyunca 37°C'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası numunelerin zone çapları ölçülerek bakteriyel etkinlikleri değerlendirilmiştir [45].

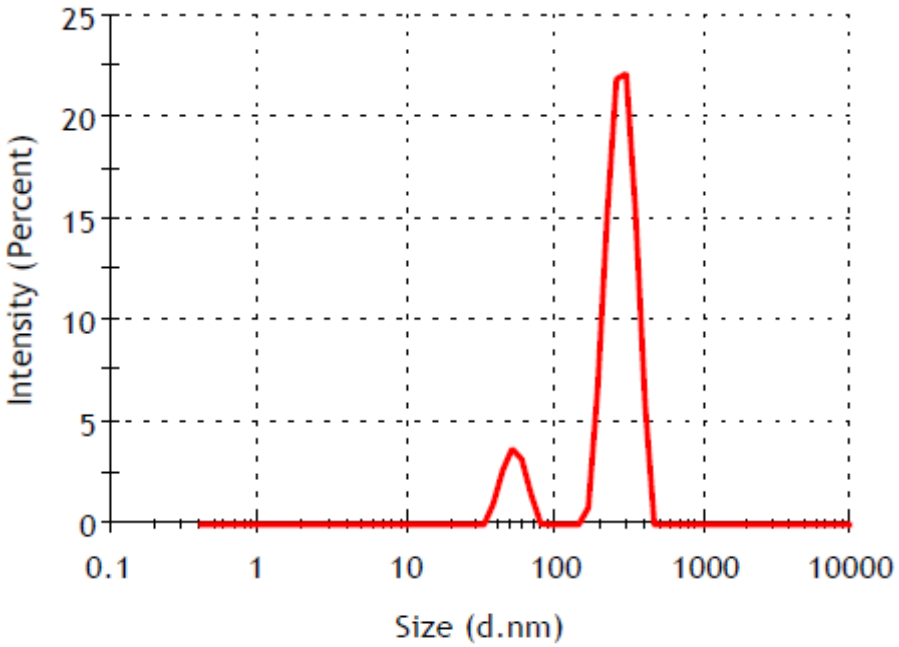
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, *E. telmateia Ehrh*. bitkisinden yeşil sentez yöntemiyle elde edilen AgNP ve CuNP'ler ile PEEK polimerine kaplama yapılmıştır. Kaplama sonrası elde edilen kompozit malzeme implant modeli olarak karakterize edilmiştir. PEEK son yıllarda oldukça popülerleşen ve titanyuma alternatif olarak tercih edilen bir polimerdir. PEEK'in antibakteriyel performansını ve antioksidan etkinliklerini arttırmak için PEEK malzemelerin yüzeyi gümüş nanopartiküller ile kaplanmış, karşılaştırmalı olarak performans analizi yapabilmek adına bir diğer kaplama malzemesi olarak bakır nanopartiküller kullanılmıştır. Yeşil sentez hem doğa dostu hem de ekonomik bir yöntem olması sebebiyle oldukça tercih edilen bir nanopartikül sentezleme yöntemidir. Yeşil sentezle üretilen gümüş ve bakır nanopartiküllerin parçacık boyut tayini, yapısal karakterizasyonu ve morfolojik analizi yapılmıştır. Kaplama proseslerinde damlatma ve püskürtme olmak üzere iki farklı metot kullanılmış ve böylelikle yöntemler arasındaki farklılıklar, yüzey özelliklerindeki değişiklikler gözlemlenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmanın kapsamında parçacık boyutu, FT-IR, SEM-EDS, yüzey pürüzlülüğü analizleri ile salım çalışması, antioksadan etkinlik ve antibakteriyel etkinlik testleri yapılarak sonuçlar elde edilen verilere göre yorumlanmıştır.

4.1 ZetaSizer Parçacık Boyutu Analizi

E.telmateia Ehrh.'den yeşil sentez yöntemi ile hazırlanan nanopartiküllerin parçacık boyutu analizi üç kere tekrar edilmiş ve ortalama değer baz alınmıştır. Gümüş nanopartiküllerin % yoğunluk grafiği ve parçacık boyutu analiz değerleri sırasıyla, Şekil 4.1 ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Nanopartiküllerin boyutları ortalama 483,7 nm ve PDI değerleri ise 0,408 olarak analiz edilmiştir. Literatür taraması değerlendirildikten sonra PDI değerlerinin istenilen aralıkta olduğu saptanmış ve nanopartiküller deneylerde kullanılmıştır [46].

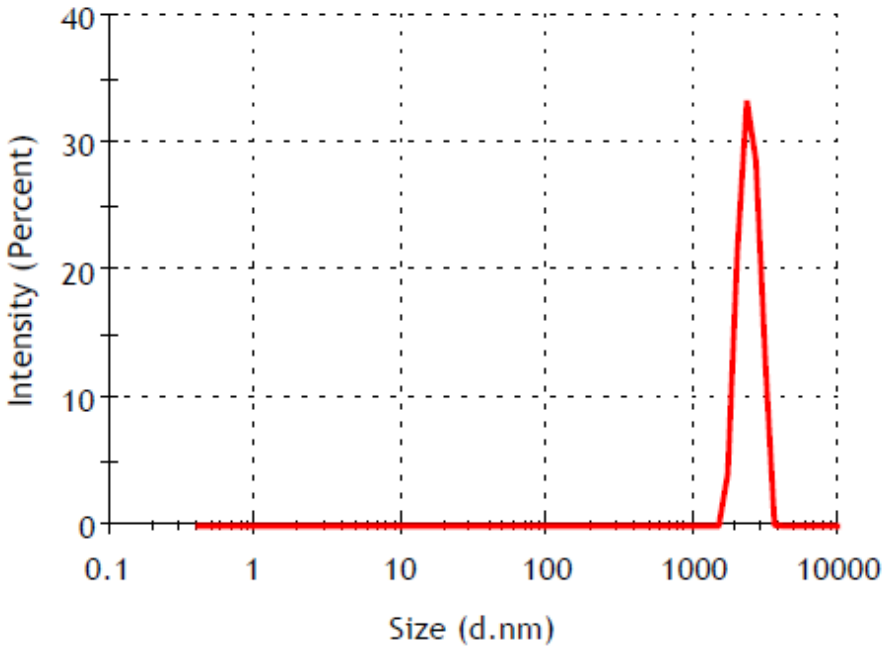


Şekil 4.1: AgNP parçacık boyutu analizi yoğunluk grafiği.

Tablo 4.1: AgNP parçacık boyutu analizi değerleri.

No	Z-Ave d.nm	PDI	Pdl with d.nm	MCR kcps	DCR kcps	At	meIntercept	Intercept	In Range	Cum FitER
56	483,7	0,408	309,1	300,5	3082,6	9	1,030	0,929	68,9	0,0205

Yeşil sentez yoluyla üretilen bakır malzemenin parçacık boyutu analizinde elde edilen sonuçlar; % yoğunluk grafiği ve parçacık boyutu analiz değerleri sırasıyla; Şekil 4.2 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Nanopartiküllerin boyutları 2341 nm, PDI değerleri ise 0,291 olarak analiz edilmiştir. Bakır malzemelerin PDI değerleri istenilen aralıkta olduğu gözlemlenmiş ve deneylerde kullanılmıştır.



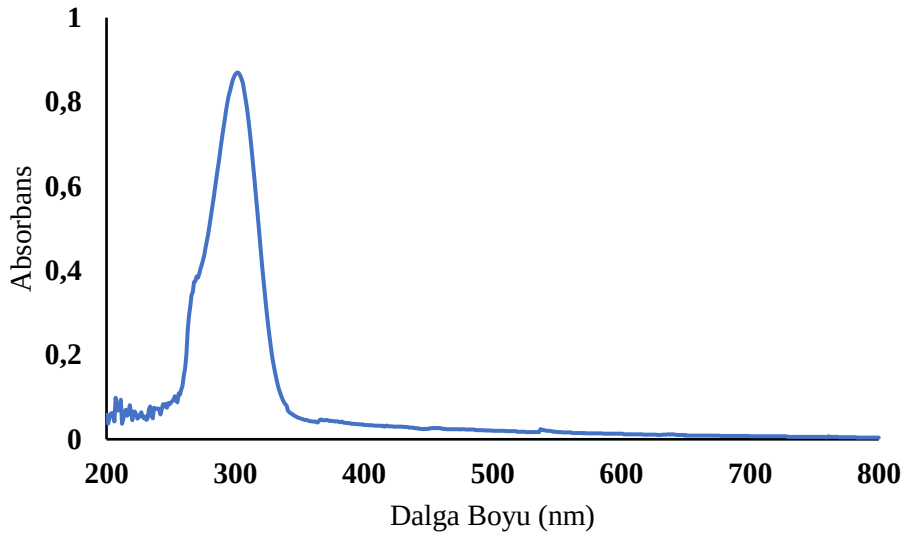
Şekil 4.2: CuNP parçacık boyutu analizi yoğunluk grafiği.

Tablo 4.2: CuNP parçacık boyutu analizi değerleri.

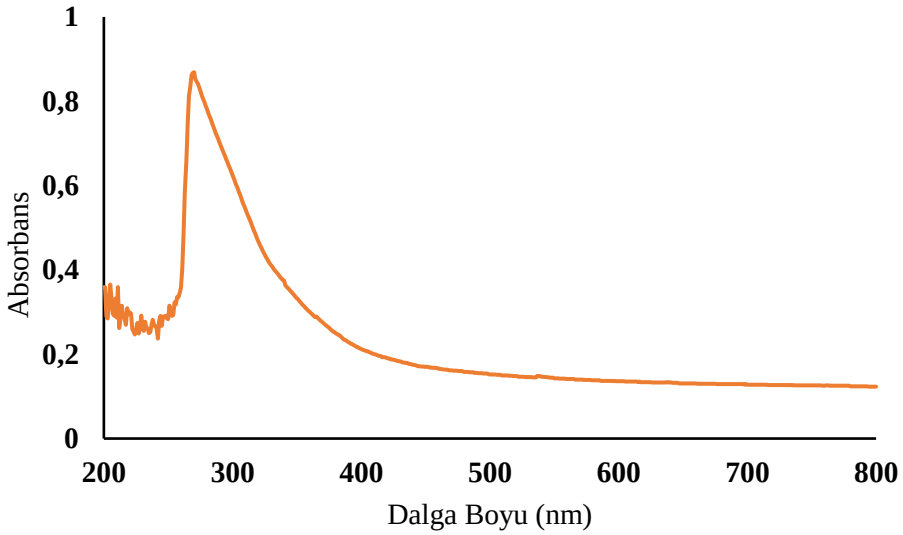
No	Z-Ave d.nm	PDI	Pdl with d.nm	MCR kcps	DCR kcps	At	meIntercept	Intercept	In Range	Cum FitER
92	2341	0,291	1264	121,8	8391,4	7	1,050	0,986	80,4	0,00767

4.2 UV-Vis Spektroskopisi Analizi Sonuçları

Çalışmada $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle AgNP elde edilmiştir. Nanoparitküllerin varlığının tespiti için UV-Vis analizi yapılmıştır. Şekil 4.3'te yer alan grafikte $AgNO_3$ çözeltisinin 305 nm'de pik verdiği görülürken Şekil 4.4'teki grafikte AgNP'ye ait pikin 271 nm dalga boyuna kayarak daha farklı bir karakterde pik sergilediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda gümüş nitrat çözeltisinden gümüş nanopartiküllerin oluştuğu düşünülmektedir. Diğer analizler de bu oluşumu destekler yöndedir.

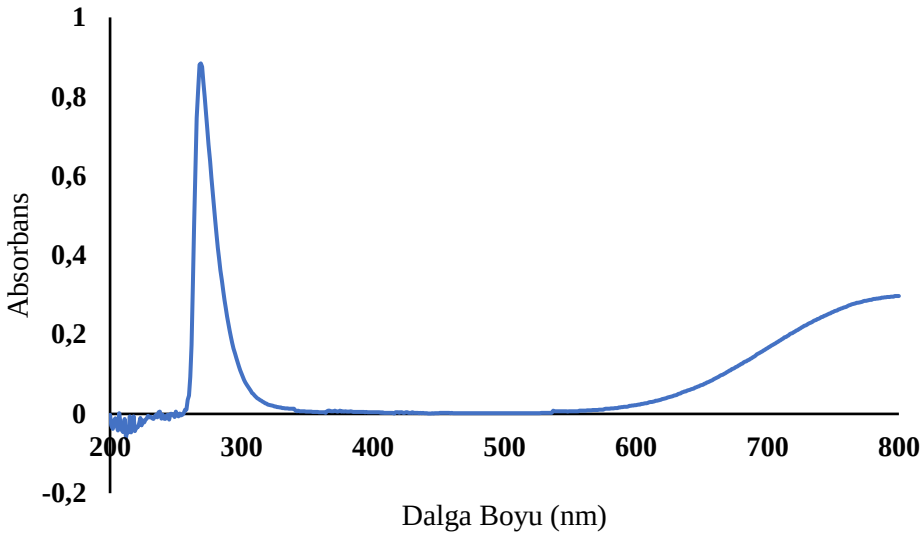


Şekil 4.3: $AgNO_3$ çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

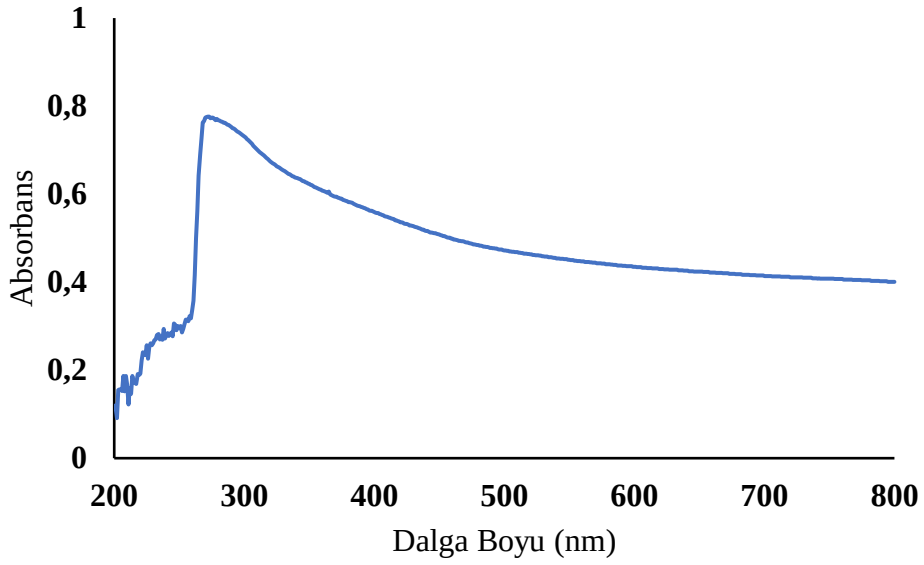


Şekil 4.4: AgNP'lerin UV-Vis spektrumu.

Çalışmada $CuSO_4$ çözeltisi kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle CuNP elde edilmiştir. Nanopartiküllerin varlığının tespiti için UV-Vis analizi yapılmıştır. Şekil 4.5'te yer alan grafikte $CuSO_4$ çözeltisinin 270 nm'de pik verdiği görülürken Şekil 4.6'daki grafikte CuNP'ye ait pikin 278 nm dalga boyuna kayarak daha farklı bir karakterde pik sergilediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda bakır sülfat çözeltisinden bakır nanopartiküllerin oluştuğu düşünülmektedir. Diğer analizler de bu oluşumu destekler yöndedir [47].



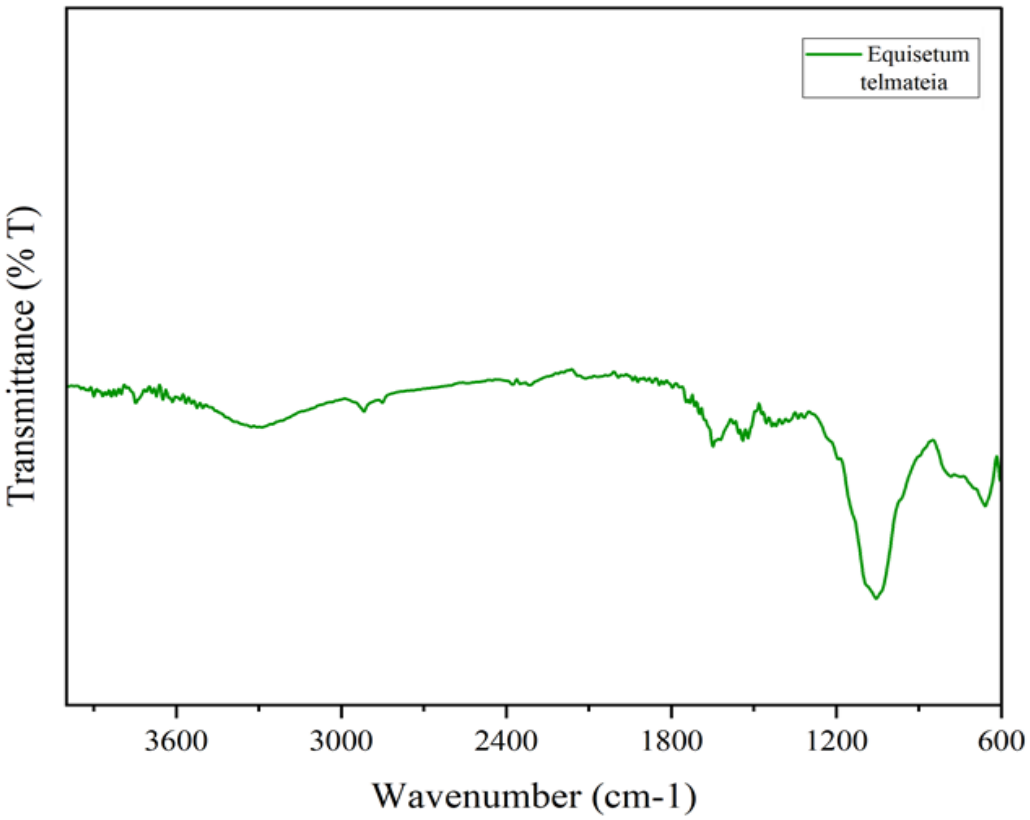
Şekil 4.5: $CuSO_4$ çözeltisinin UV-Vis spektrumu.



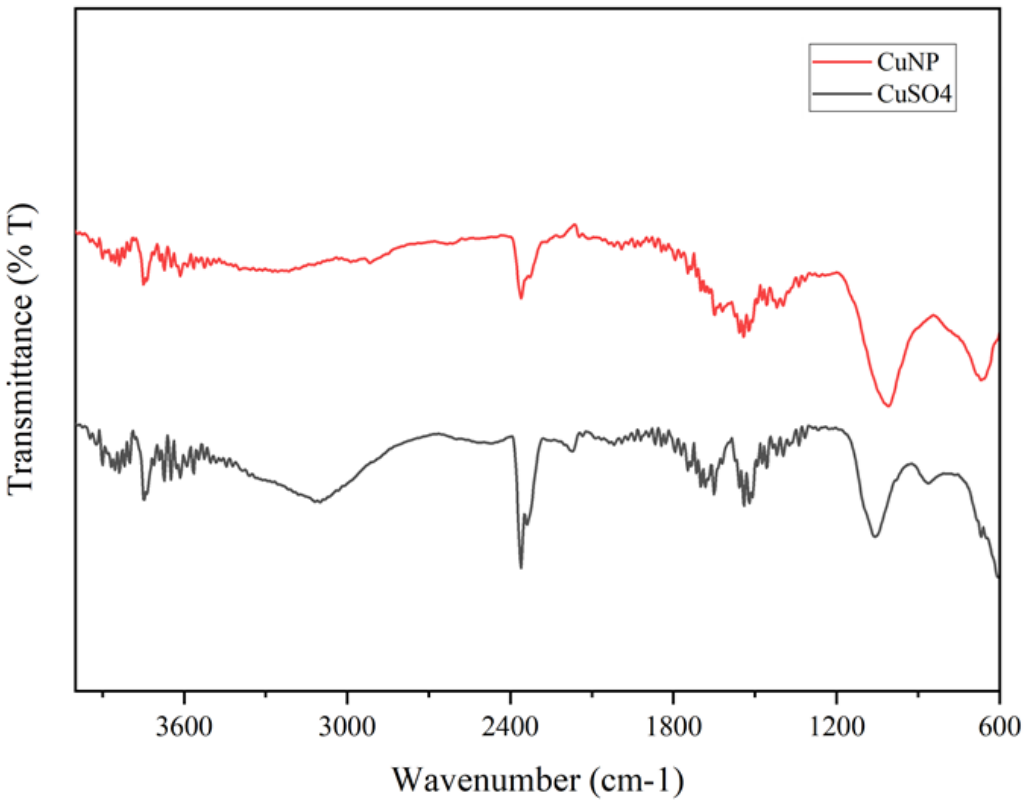
Şekil 4.6: CuNP'lerin UV-Vis spektrumu.

4.3 FT-IR Analizi Sonuçları

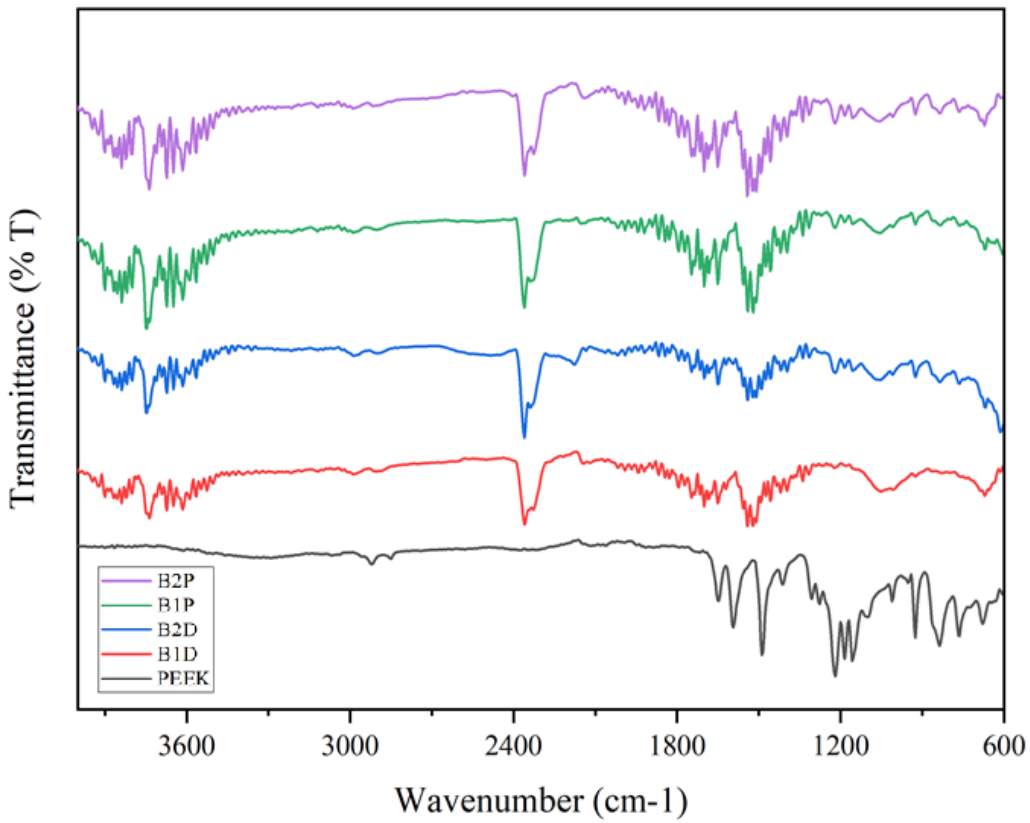
Çalışma sonucunda elde edilen AgNP, CuNP, kaplamalı PEEK'lerin ve *Equisetum telmateia Ehrh.* bitkisinin FT-IR spektrumu kullanılarak yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında numunelerin kimyasal yapıları hakkında aşağıdaki bilgilere ulaşılmıştır. Bitkisel kaynaklı olarak oluşan yapısal karakterizasyon farklarının tespit edilebilmesi için *E. telmateia Ehrh.* bitkisinin FT-IR spektrum grafiği Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: *E. telmateia Ehrh.* bitkisinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.8: $CuSO_4$ ve CuNP FT-IR spektrumu.

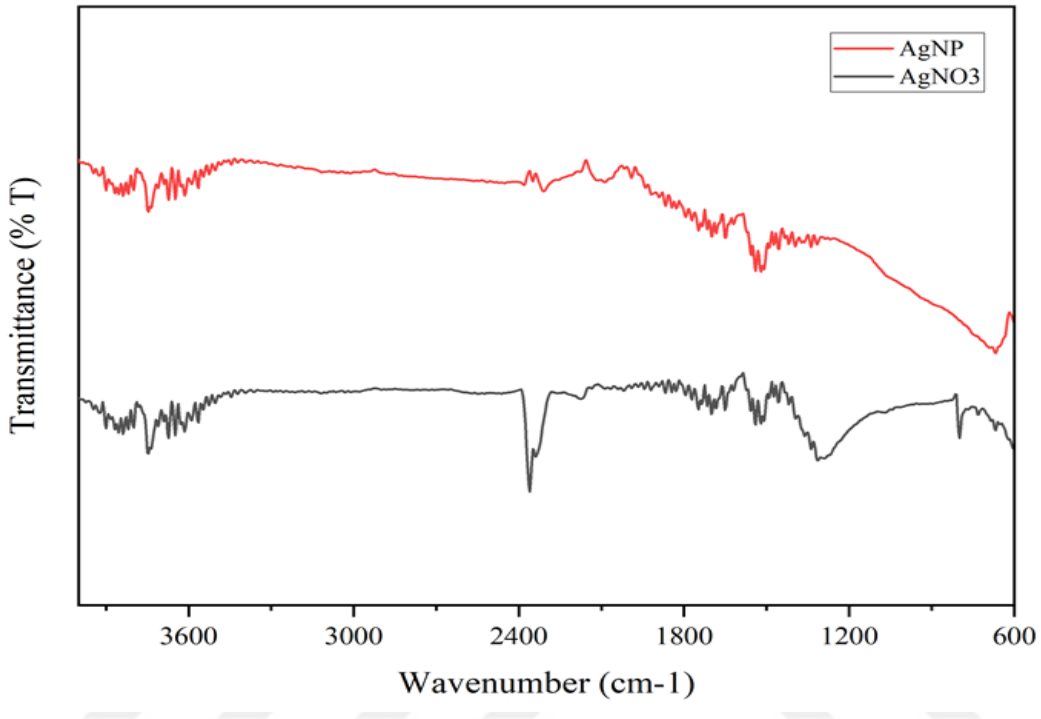


Şekil 4.9: CuNP ile kaplanmış PEEK (B1P, B2P, B1D ve B2D) ve kaplanmamış PEEK numunlerinin FT-IR spektrumu.

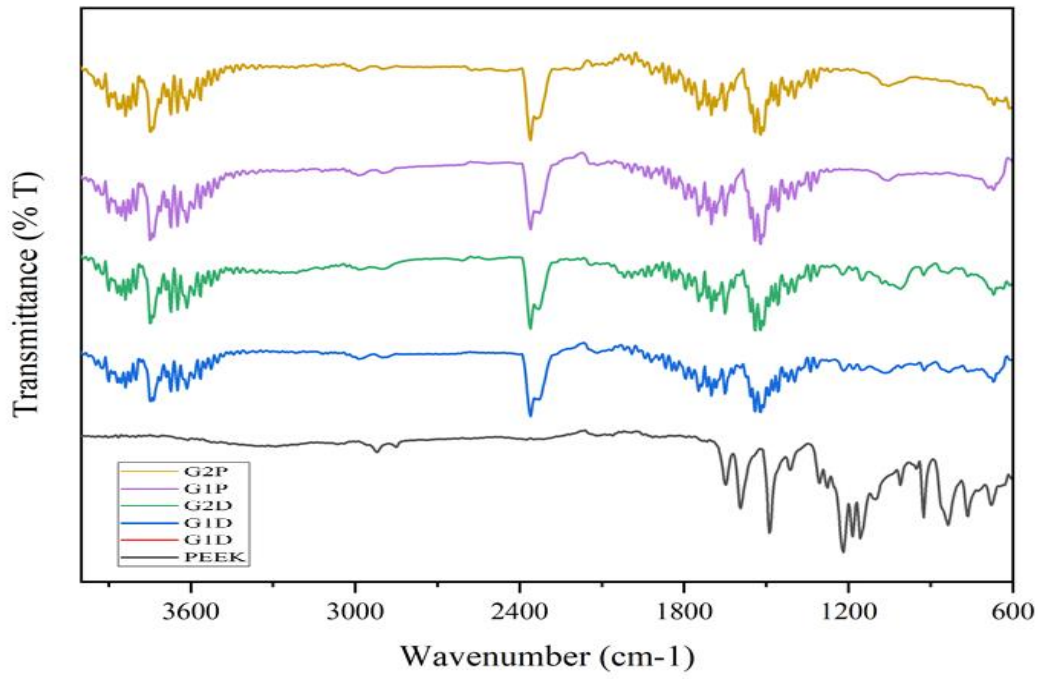
CuNp'lerin yapısal kompozisyonu FT-IR spektrum analizi ile belirlenmiştir. CuNP'lerin FT-IR sonuçları Şekil 4.8'de $CuSO_4$ ile karşılaştırtılmalı olarak gösterilmiştir. CuNP'lerin FT-IR spektrumunda 3740 cm^{-1}, 3610 cm^{-1}, 2355 cm^{-1}, 1560 cm^{-1}, 1120 cm^{-1}, 722 cm^{-1} ve 458 cm^{-1} bantlarında pikler belirlenmiştir. 3740 cm^{-1} ve 3610 cm^{-1} aralığındaki bant X-H bölgesi olarak, fenollerin ve karboksilik grupların gerilme titreşimlerinin N-H ve -OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [48]. Yapılan çalışma bitki ekstraktı kullanılarak gerçekleştirilen bir yeşil sentez yöntemidir. Bu nedenle bitki kaynaklı bu yapıların nanopartikül yüzeyinde gözlemlenebilmektedir. Cu NP spektrumunda 2355 cm^{-1}, 1560 cm^{-1} ve 1120 cm^{-1}, arasındaki pikler sırasıyla; O-H gerilmesi, C=N gerilmesi, C-O gerilmelerine işaret etmektedir. 722 cm^{-1} ve 458 cm^{-1} pikleri ise Aromatik C-H gerilmelerini temsil eder [48, 49]. 597 cm^{-1}'de gözlenen karakteristik pik Cu-O gerilme titreşimini temsil etmektedir. Bu da CuNP'lerin oluştuğunu kanıtlamaktadır [47].

Ayrıca bu çalışmada kaplanmış PEEK yapılı numunelerin FT-IR spektrumu da incelenmiştir. Şekil 4.9'de CuNP ile kaplanmış PEEK yapılı numunelerin, kaplanmamış PEEK yapılı numune ile karşılaştırılmalı olarak FT-IR spektrumu gösterilmiştir. Elde edilen bulgular, püskürtme ve damlatma yöntemleri ile kaplanmış tek-çift katman CuNP içeren PEEK

malzemelerin FT-IR spektrum analizlerinde 3612 cm^{-1}, 2360 cm^{-1} ve 1520 cm^{-1} bantlarında pikler belirlenmiştir. 3612cm^{-1} aralığındaki bant X-H gerilme bantlarına aittir. 2360 cm^{-1} ve 1520 cm^{-1} bantları sırasıyla; O-H ve C=N gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Diğer düşük pikleri ise 494 düzlem dışı bükülme piklerinden oluşan spektrum belirlenmiştir [48, 49].



Şekil 4.10: $AgNO_3$ ve AgNP FT-IR spektrumu.



Şekil 4.11: AgNP ile kaplanmış PEEK (G1P, G2P, G1D ve G2D) ve kaplanmamış PEEK numunelerinin FT-IR spektrumu.

AgNp'lerin yapısal kompozisyonu FT-IR spektrum analizi ile belirlenmiştir. AgNP'lerin FT-IR sonuçları Şekil 4.10'da $AgNO_3$ ile karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. AgNP'lerin FT-IR spektrumunda 3740 cm^{-1}, 2316 cm^{-1}, 2038 cm^{-1}, 710 cm^{-1}, 580 cm^{-1}, 522 cm^{-1}, 488 cm^{-1} ve 446 cm^{-1} bantlarında pikler gözlemlenmiştir. İndirgen malzemeler ile elde edilen AgNP'lerin FT-IR spektrumları 400 cm^{-1} -2000 cm^{-1} dalga sayılarındaki küçük kayma ve değişimler fonksiyonel grupların Ag NP'lerle etkileşimini doğrulamaktadır. 3740 cm^{-1} aralığındaki bant X-H bölgesi olarak, fenollerin ve karboksilik grupların gerilme titreşimlerinin N-H ve -OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [50]. AgNP spektrumunda 2000-2300 cm^{-1} arasındaki pikler gümüşün bitki ekstratında bulunan moleküllerle etkileşiminin bir sonucu olduğu düşünülmektedir [51]. 2316 cm^{-1}, 2038 cm^{-1} bantlar C-H gerilmelerini temsil eder. Diğer 446-710 cm^{-1} arasındaki bantlar ise C=C düzlem dışı bükülme piklerinden oluşan spektrum belirlenmiştir. Gümüş tuzunun bitki ekstraktına optimum koşullarda dahil edilmesi, bitki ekstraktındaki indirgeyici ajanların infiltrasyonuna neden olur ve dolayısıyla stabil gümüş nanopartiküllerin oluşumu ile gümüş iyonlarının kapatılmasını sağlar (Rheder ve ark. 2018). Bu çalışmada kullanılan bitki ekstraktı göz önüne alındığında alkin, kükürt bileşikleri, alkol ve fenolik bileşikler, proteinler ve diğer suda çözünür biyomoleküllerin indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak görev yaptığı öne sürülebilir [52, 53].

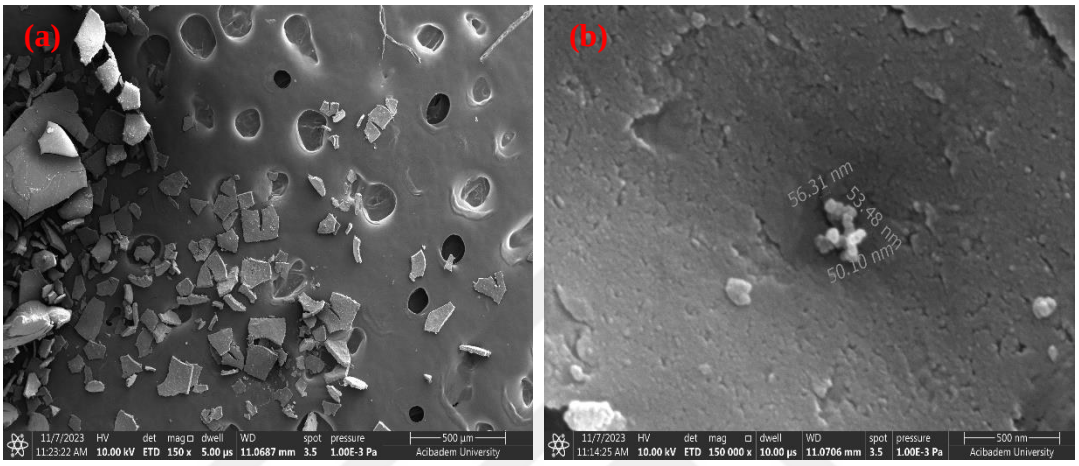
Böylece, proteinler büyük ihtimalle metal nanopartiküller üzerinde bir kaplama oluşturarak (gümüş nanopartiküllerin kapatılması) partiküllerin topaklanmasını önleyecek ve ortamda stabil hale getireceklerdir. Bu kanıt, biyolojik moleküllerin sulu ortamda gümüş nanopartiküllerin oluşumu ve stabilizasyonu için işlevi yerine getirebileceğini göstermektedir [54].

Ayrıca bu çalışmada kaplanmış numunelerin FT-IR spektrumu da incelenmiştir. Şekil 4.11'de AgNP ile kaplanmış PEEK numunelerinin FT-IR spektrumu gösterilmiştir. Elde edilen bulgular, püskürtme ve damlatma yöntemleri ile kaplanmış tek-çift katman AgNP içeren PEEK malzemelerin FT-IR spektrum analizlerinde 3772,5 cm^{-1}, 2340 cm^{-1}, 1712 cm^{-1}, 1608 cm^{-1}, 1037 cm^{-1} ve 494 cm^{-1} bantlarında pikler belirlenmiştir. 3772,5 cm^{-1} aralığındaki bant X-H gerilme bantlarına aittir. 1712 cm^{-1}, 1608 cm^{-1} ve 1037 cm^{-1} bantları sırasıyla; C=O, C=C ve C-O karbonil gruplarının gerilme titreşimlerine aittir [55]. 494 cm^{-1} bantları C=C düzlem dışı bükülme piklerinden oluşan spektrum belirlenmiştir [56].

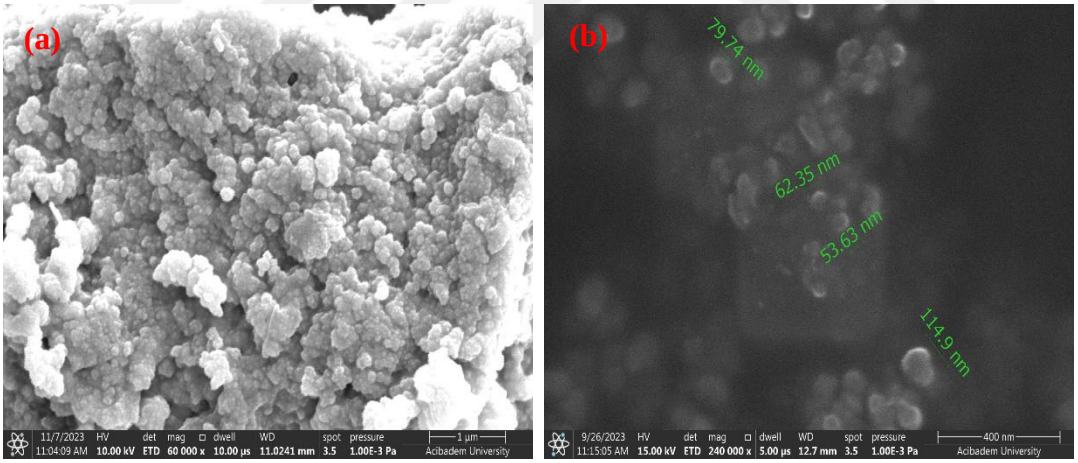
4.4 SEM-EDS Analizi Sonuçları

4.4.1 SEM Analizleri

AgNP kaplamalı PEEK, CuNP kaplamalı PEEK, AgNP ve CuNP'lerin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. SEM-EDS analizleri Acıbadem Üniversitesi Kerem Aydınlar Kampüsü bünyesinde bulunan Thermo Fisher Scientific-Quattro S cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve morfolojik yapıları hakkında bilgi edinilmiştir.



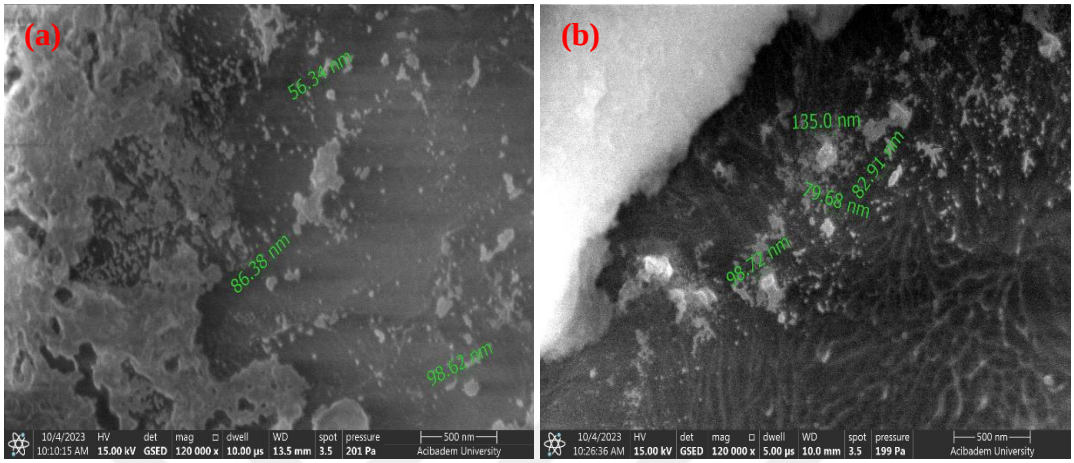
Şekil 4.12: CuNP'lere ait SEM görüntüleri.



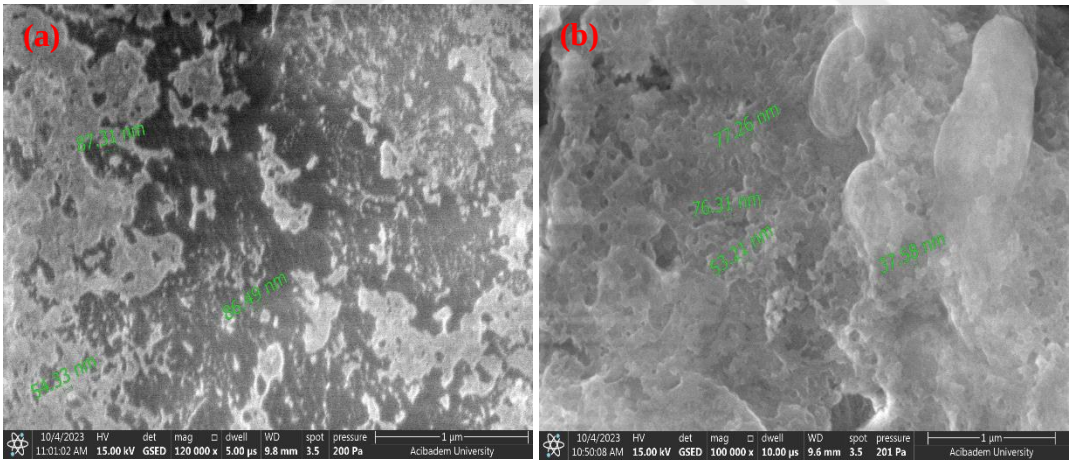
Şekil 4.13: AgNP'lere ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.12'de gösterilen CuNP'lere ait SEM görüntüleri incelendiğinde; partiküllerin belirli bölgelerde birbirine bağlanarak ve tepeler oluşturarak elde edilen yapının şekilsiz (aglomera) olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden parçacıkların farklı çap ve boyutlarda olduğu görülmektedir. Aglomerasyon olayı nanopartikül sentezinde sıklıkla karşılaşılan bir problemdir [57]. Şekilde gösterilen ve ölçümü yapılan partiküllerin 50-56 nm arasında değişen parçacık boyutlarına sahip iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

Şekil 4.13'te gösterilen AgNp'lere ait SEM görüntüleri incelendiğinde; Ag parçacıkların çoğunun küresel şekilli olduğu ve büyük topaklanmalar oluşmadığı net bir şekilde görülmektedir. Şekilde gösterilen ve ölçümü yapılan nanopartiküllerin 53-114 nm arasında değişen parçacık boyutlarına sahip iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.14: CuNP damlatma yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri.

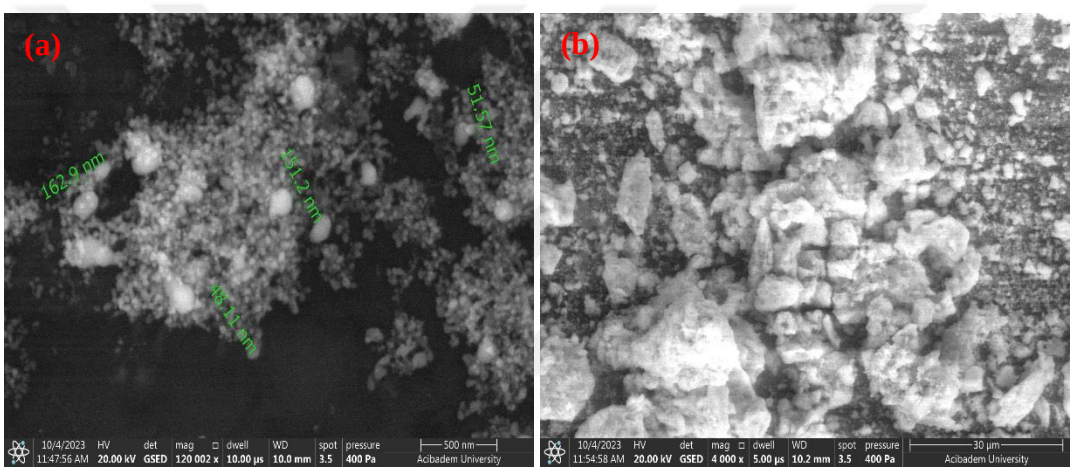


Şekil 4.15: CuNP püskürtme yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri.

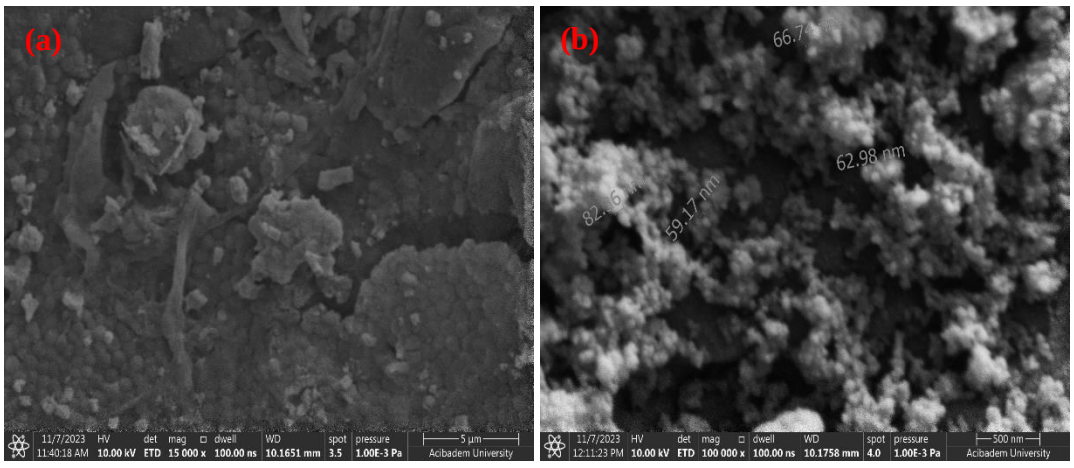
Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilen ve PEEK malzemesinin üzerine yapılan tek ve çift kaplamalı her iki kaplama yöntemlerinde yüzeylerin başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Homojenliği arttırmak için her iki yöntemin de incelenmesi önemlidir. CuNP'nin SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere nanopartiküllerin ortalama boyutunun nanometre boyutunda olduğunu açıkça göstermektedir. Damlatma yöntemi ile Çift kat kaplamada Cu konsantrasyonunun artmasıyla tane boyutunun fazla değişmediği görülmüştür. Şekil 4.14 (a) ve (b)'de gösterilen ve ölçümü yapılan partiküllerin 56 -135 nm arasında değişen parçacık

boyutlarına sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.15 (a) ve (b)'de gösterilen ve ölçümü yapılan partiküllerin boyutları ise 37-87 nm arasında değiştiği görülmektedir.

Püskürtme yöntemine göre damlatma yönteminden kaynaklı kaplamanın PEEK yüzeyinde düzensiz yüzey morfolojisine sahip olduğu ve homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Ancak her iki yöntemde de kaplamanın çatlaksız ve tek katmanlı olduğu görülmektedir. Partikül şekil yapısı damlatma yönteminde yassı ve şekilsiz aglomera iken püskürtme yönteminde daha çok küresel şekle geçiş yapmıştır. Ayrıca bu sonuçları diğer araştırmacıların bulgularıyla [58, 59] karşılaştırdığımızda, kaplama tekniğinin etkisinin açıkça görüldüğünü ve yüzey kaplama için özel yöntemlerin geliştirilmesinin kaplamanın tekdüzeliğini artıracağını söyleyebiliriz.



Şekil 4.16: AgNP damlatma yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri.



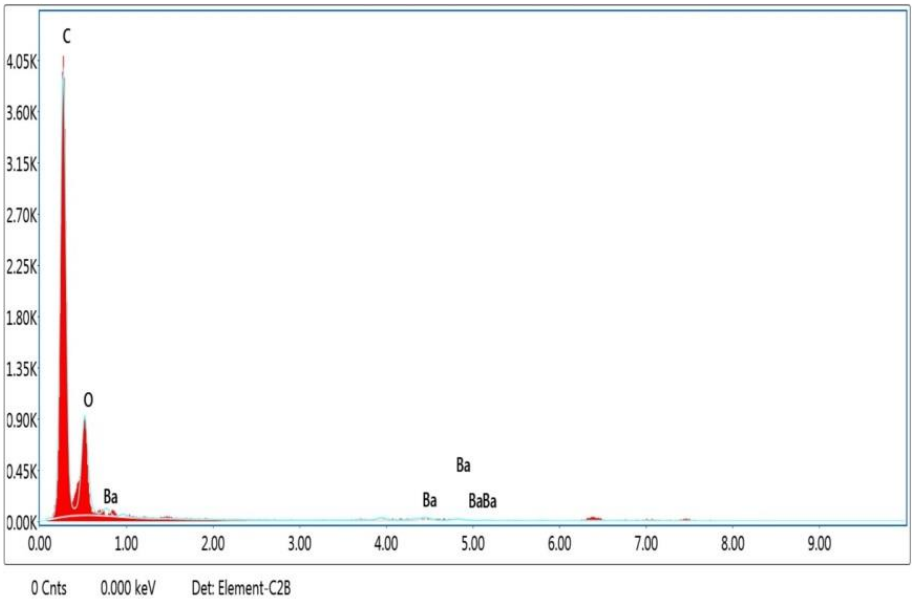
Şekil 4.17: AgNP püskürtme yöntemi (a) tek kat (b) çift kat kaplamalara ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'da verilen ve PEEK malzemesinin üzerine yapılan tek ve çift kaplamalı her iki kaplama yöntemlerinde yüzeylerin başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir.

AgNP'lerin SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere nanopartiküllerin ortalama boyutunun nanometre boyutunda olduğunu açıkça göstermektedir. Damlatma yöntemi ile Çift kat kaplamada Ag konsantrasyonunun artmasıyla tane boyutunun değiştiği açıkça görülmüştür. Şekil 4.16 (a) ve (b)'de gösterilen ve ölçümü yapılan partiküllerin 48 -160 nm arasında değişen parçacık boyutlarına sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.17 (a) ve (b)'de gösterilen ve ölçümü yapılan partiküllerin boyutları ise 59-80 nm arasında değiştiği görülmektedir. Her iki kaplama yönteminin yüzey morfolojileri incelendiğinde kaplamanın kabu edilebilir derecede pürüzlü, çatlaksız ve tek katmanlı olduğu görülmektedir. Damlatma yöntemiyle kaplama katının artmasıyla partiküller arasında aglomerasyonun arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Püskürtme ile kaplamada partikül şekillerinin küresel olduğu ve topaklanmanın azaldığı görülmüştür. Püskürtme tekniklerinde sıvının içerisinden geçen NP'ler sürtünmeden dolayı yavaşlar ve malzeme yüzeyi üzerinde birikirler. Hava basınçlı püskürtme yöntemleriyle kaplamanın yüzey morfolojileri üzerindeki etkileri şunlardır; yüzeyde daha geniş alan kaplamayı ve yüzeyde biriken parçacık yapısının daha temiz olmasını sağlar [58, 59]. Genel değerlendirme olarak Ag Np'lerin CuNp'lere göre daha küçük boyutlu, küresel şekilli, kaplama katmanın yüzey boyunca eşit ve yoğun ağ içerisinde yayıldığı söylenebilir.

4.4.2 EDS Analizleri

Bu çalışmada altlık olarak kullanılan PEEK malzemesi kimyasal kompozisyon ve elementel dağılımını belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi EDX haritalaması kullanılmıştır. Şekil 4.18'de PEEK malzemesinin EDS analiz sonucu gösterilmiştir.



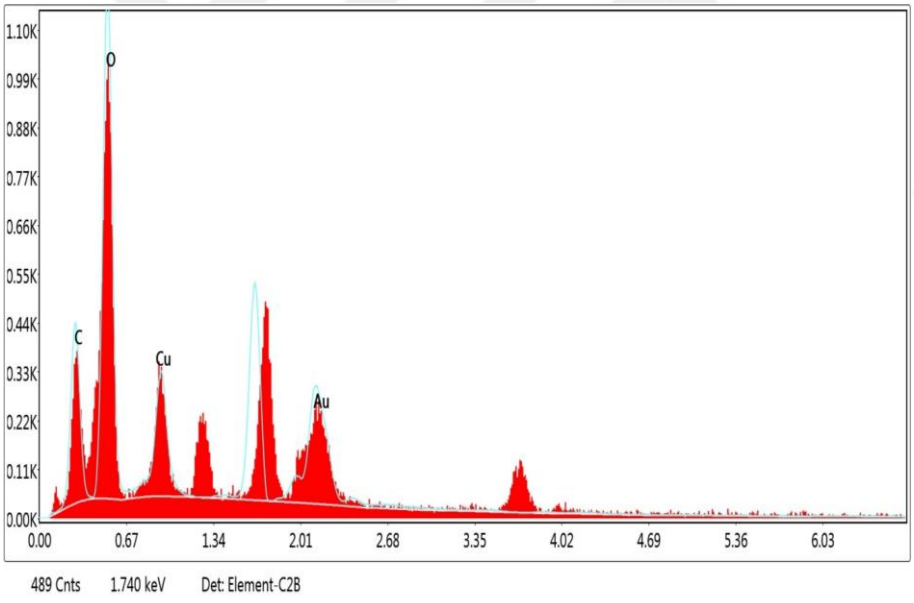
Şekil 4.18: PEEK malzemesinin EDX analiz sonucu.

Şekil 4.18'de verilen EDX sonucu incelendiğinde, PEEK malzemesini oluşturan oksijen (O) ve karbon (C) atomlarından kaynaklanan sinyallerde görülmektedir. Tablo 4.3'te PEEK malzemesi EDX analizi sonucu elementel dağılım değerleri verilmiştir. SEM ve EDX ile yapılan elementel analiz sonuçları uyumludur.

Tablo 4.3: PEEK malzemesi EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	65,2	73,5
O K	31	26,2
BaL	3,8	0,4

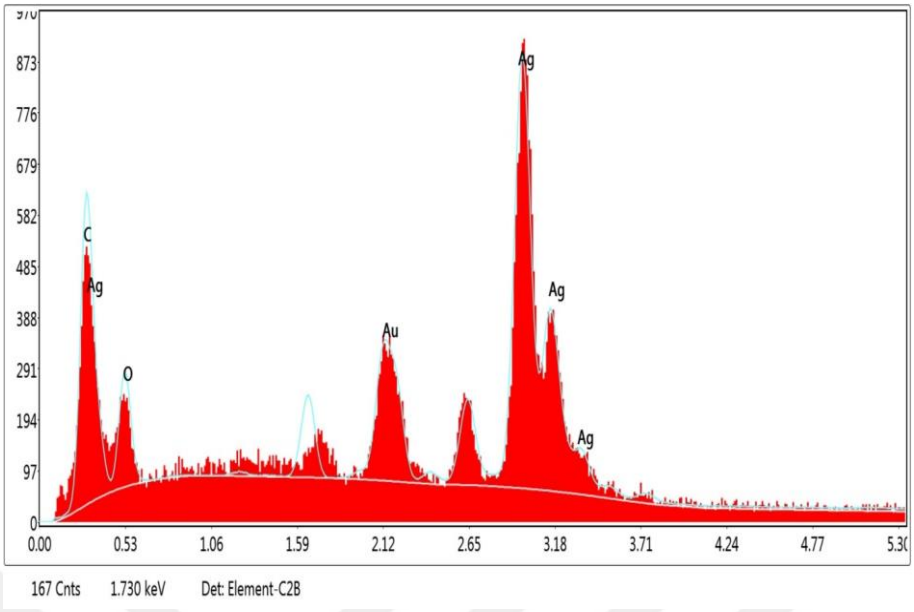
Yeşil sentez ile elde edilen ve bu çalışmada kaplama malzemesi olarak kullanılan Cu ve Ag Np'lerin kimyasal kompozisyon ve elementel dağılımını belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi EDX haritalaması kullanılmıştır. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de sırasıyla; CuNP ve AgNp'lere ait EDX spektrumu gösterilmiştir. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te sırasıyla; CuNP ve AgNp'lerin EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri verilmiştir.



Şekil 4.19: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen CuNp'lerin EDX spektrumu.

Tablo 4.4: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen CuNp'lerin EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	15,5	31,5
O K	38,6	59
CuL	14,8	5,7



Şekil 4.20: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen AgNp'lerin EDX spektrumu.

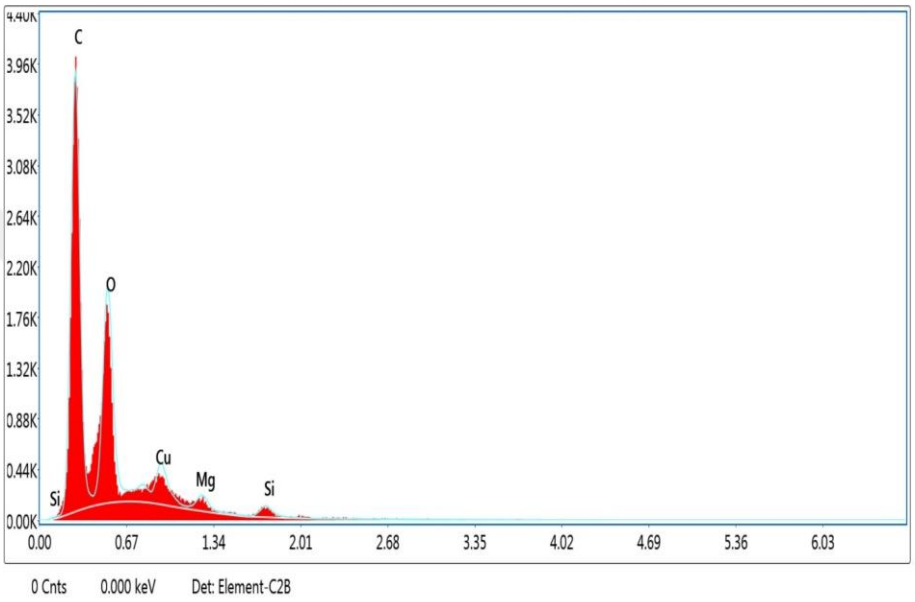
Tablo 4.5: *E. telmateia Ehrh.* bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez ile senztezlenen AgNp'lerin EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	4,9	25,4
O K	7	27,4
AuM	14,5	4,6
AgL	73,6	42,6
AuM	31,1	3,9

Şekil 4.19'da Cu nanopartikül elemental kompozisyona bakıldığında ise ~%15 oranında demir içerdiği belirlenmiş ve yapısı doğrulanmıştır. Şekil 4.20'de elde edilen bulgulara göre Ag nanopartikül elemental kompozisyonu doğrulanmış ve yapının ~%73 gümüş içerdiği belirlenmiştir. Cu Np'lerin 1 keV ve Ag NP'lerin 0,5 ile 3 keV aralığındaki karakteristik absorpsiyon tepe noktaları gözlendi. Sonuç olarak NP'lerin şekli, boyutu ve dağılımı Cu ve Ag NP'lerin yeşil sentez yöntemle sentezlendiği çalışmalarla uyumludur. Bitki kaynaklı yeşil sentezle yapılan metal nanopartikül sentezlerinde benzer sonuçlar literatürde belirtilmiştir [59, 60]. Analizlerde sinyaller ile birlikte oksijen (O) ve karbon (C) atomlarından kaynaklanan sinyallerde görülmektedir. Oksijen (O) ve karbon (C) atomlarından gelen bu sinyallerin Etüv cihazındaki kurutma atmosferinden kaynaklandığı yorumlanmıştır. Au atom sinyaller ise EDX ölçüm sırasında altın kaplamadan kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan altlık ve 4 farklı parametre ile kaplanan numunelerin kimyasal kompozisyon ve elementel dağılımını belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

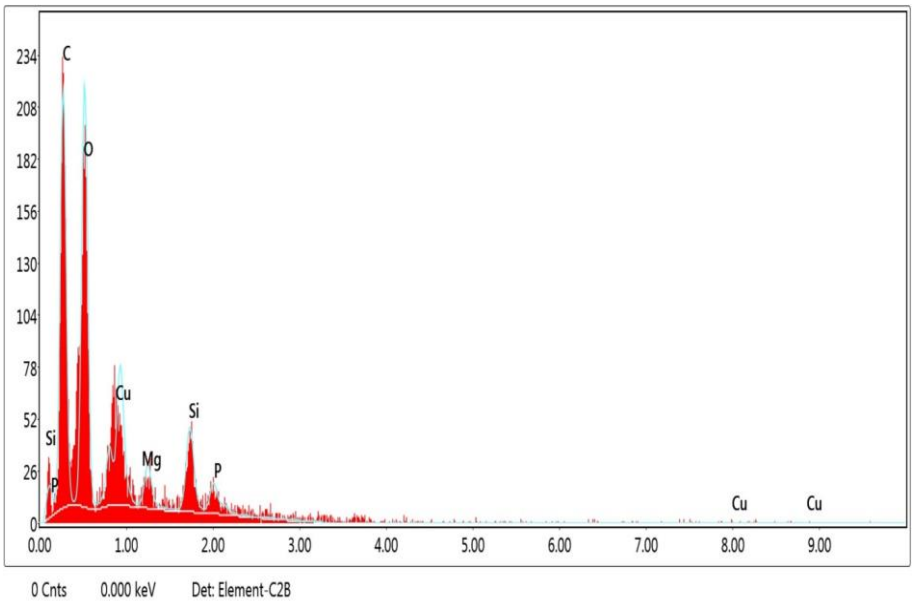
EDX haritalaması kullanılmıştır. Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te sırasıyla; damlatma yöntemi ile tek kaplamalı, damlatma yöntemi ile çift kaplamalı, püskürtme yöntemi ile tek kaplamalı ve püskürtme yöntemi ile çift kaplamalı, Cu Np'lerin EDX analiz sonuçları gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 4.6, Tablo 4.7, Tablo 4.8, ve Tablo 4.9'da sırasıyla; damlatma yöntemi ile tek kaplamalı, damlatma yöntemi ile çift kaplamalı, püskürtme yöntemi ile tek kaplamalı ve püskürtme yöntemi ile çift kaplamalı, Cu Np'lerin EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri verilmiştir.



Şekil 4.21: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

Tablo 4.6: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

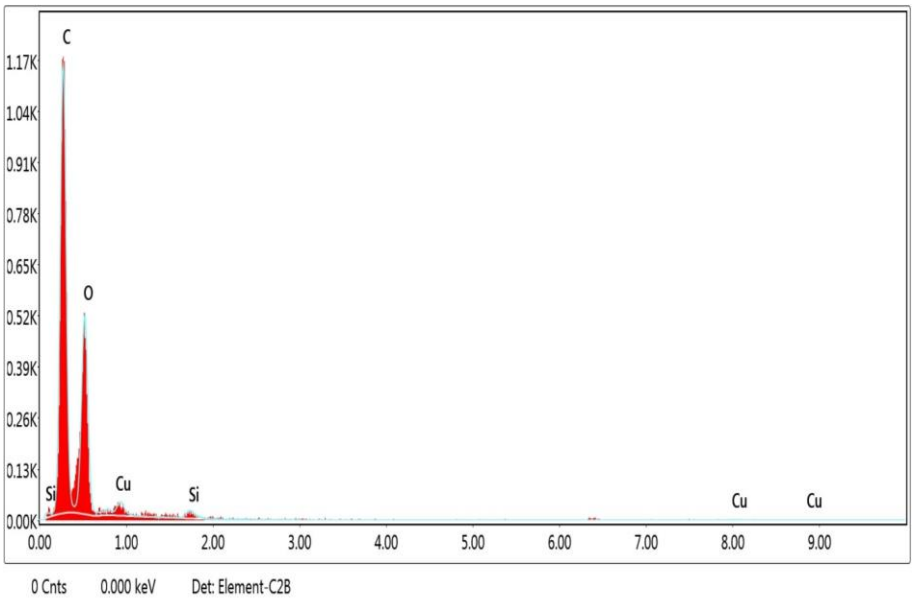
Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	54,9	65,9
O K	33,7	30,3
CuL	7,9	1,8
MgK	1,9	1,1
SiK	1,7	0,9



Şekil 4.22: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

Tablo 4.7: Damlatma yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

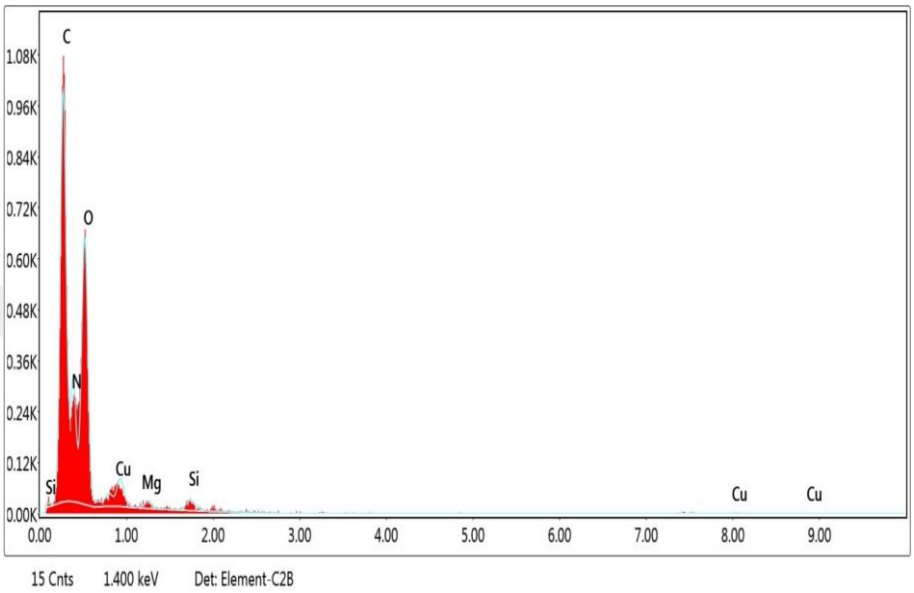
Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	44,7	53,8
O K	46,3	41,8
MgK	2,2	1,3
SiK	4	2,1
P K	1,8	0,8
CuK	1,1	0,2



Şekil 4.23: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

Tablo 4.8: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	55,5	62,8
O K	43,2	36,7
SiK	0,6	0,3
CuK	0,7	0,1



Şekil 4.24: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

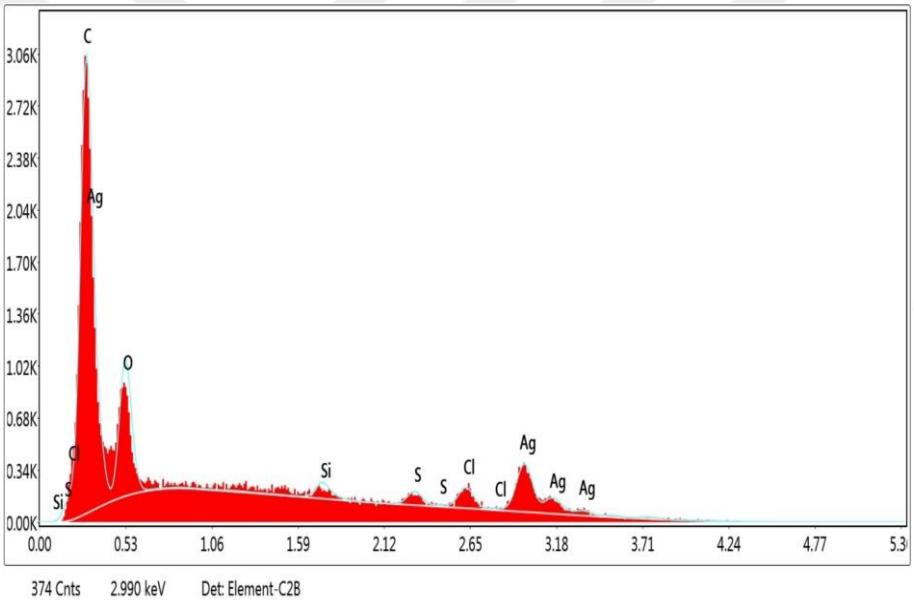
Tablo 4.9: Püskürtme yöntemi ile Cu Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	32,3	37,8
N K	24,4	24,6
O K	42	37
MgK	0,5	0,3
SiK	0,5	0,3
CuK	0,3	0,1

Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24'te, Tablo 4.6, Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da elde edilen sonuçlara göre her iki kaplama yönteminde de Cu NP'lerin 1 keV'de karakteristik absorpsiyon tepe noktaları gözlendi. Sonuçlarda damlatma yöntemiyle kaplamaya göre püskürtme yöntemiyle kaplamalarda pikin ve maksimum noktasının genişleyip absorbans değerinin azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak NP'lerin şekli, boyutu ve dağılımı Cu NP'lerin yeşil sentez yöntemle sentezlendiği çalışmalarla uyumludur. Sonuçlar Cu Np'lerin elemental kompozisyonu doğrulanmış ve yapının damlatma yöntemi sonucu tek ve çift kaplamalarda

~%8 ve %2 ve püskürtme yöntemi ile kaplamalarda ~%1 ve %0,3 bakır içerdiği görülmüştür. EDX analizleri Etüv cihazındaki kurutma atmosferinden kaynaklandığı düşünülen C, N ve O elementlerden gelen sinyallerin pikine de rastlanmıştır. Ayrıca Mg, P ve Si sinyallerde görülmüştür. Bu sonuçlar literatür çalışmaları ile uyum içerisindedir [61-63].

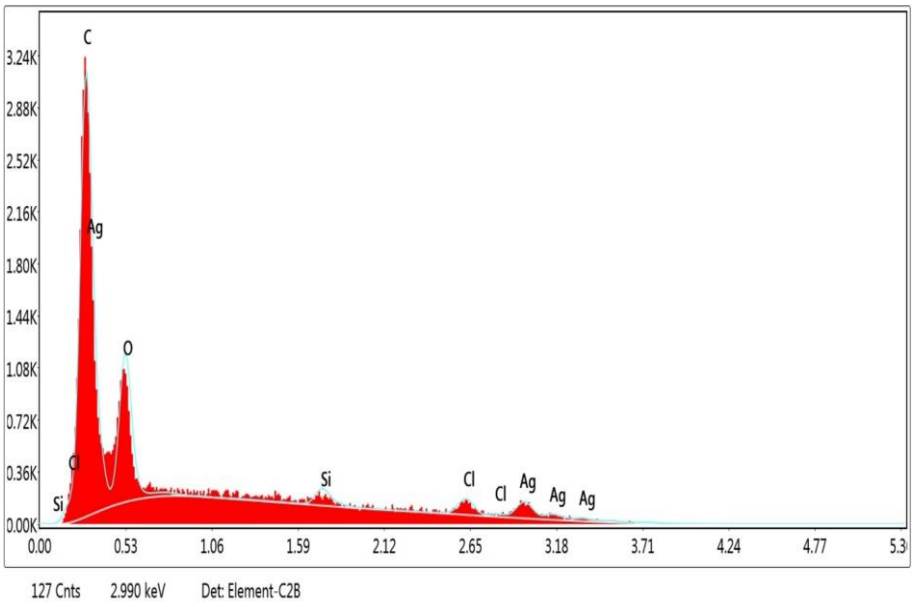
Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 sırasıyla; damlatma yöntemi ile tek kaplamalı, damlatma yöntemi ile çift kaplamalı, püskürtme yöntemi ile tek kaplamalı ve püskürtme yöntemi ile çift kaplamalı, *E. telmateia* Np'lerin EDX analiz sonuçları gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 4.10, Tablo 4.11, Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te sırasıyla; damlatma yöntemi ile tek kaplamalı, damlatma yöntemi ile çift kaplamalı, püskürtme yöntemi ile tek kaplamalı ve püskürtme yöntemi ile çift kaplamalı, *E. telmateia* Np'lerin EDX analiz sonucu elementel dağılım değerleri verilmiştir.



Şekil 4.25: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

Tablo 4.10: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

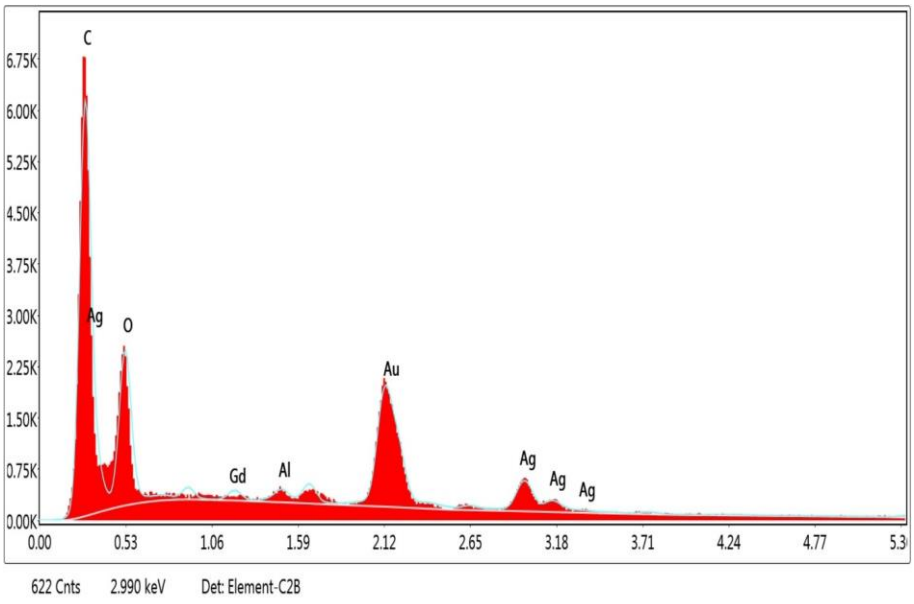
Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	39,1	65,2
O K	18,4	23
SiK	1,8	1,3
S K	2,5	1,6
ClK	4,7	2,7
AgL	33,6	6,2



Şekil 4.26: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

Tablo 4.11: Damlatma yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

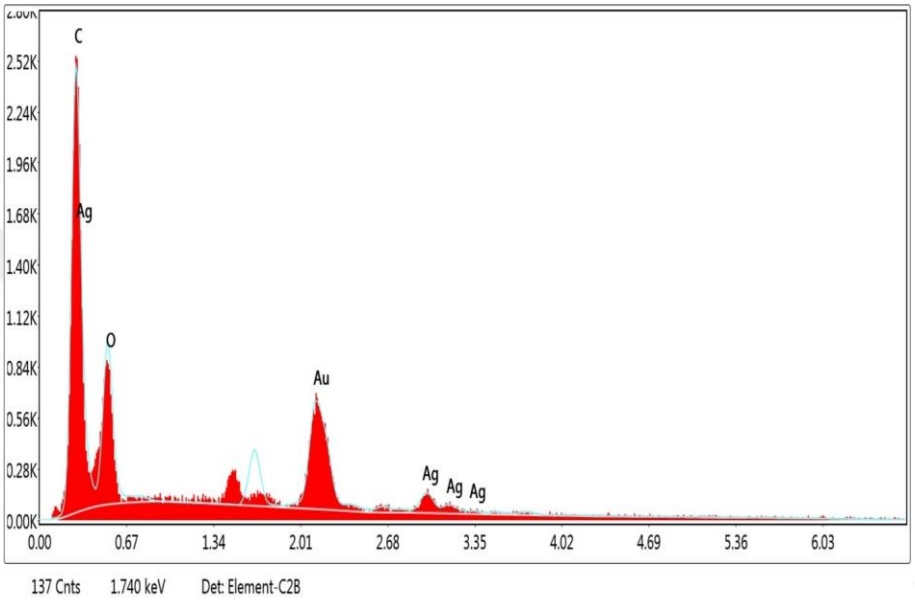
Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	51,9	69,5
O K	24,1	24,2
SiK	2,5	1,4
ClK	5,3	2,4
AgL	16,1	2,4



Şekil 4.27: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

Tablo 4.12: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin tek kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	26,8	63,6
O K	13,8	24,6
GdM	1,8	0,3
AlK	1	1,1
AuM	38,9	5,6
AgL	17,7	4,7



Şekil 4.28: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX spektrumu.

Tablo 4.13: Püskürtme yöntemi ile Ag Np'lerin çift kat kaplamalı PEEK numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C K	37,9	68,1
O K	19,6	26,4
AuM	32,9	3,6
AgL	9,6	1,9

Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Tablo 4.10, Tablo 4.11, Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te elde edilen sonuçlara göre her iki kaplama yönteminde de Ag NP'lerin 0,5 ile 3 keV aralığındaki karakteristik absorpsiyon tepe noktaları gözlendi. Sonuç olarak NP'lerin şekli, boyutu ve dağılımı Ag NP'lerin yeşil sentez yöntemle sentezlendiği çalışmalarla uyumludur. Sonuçlar Ag Np'lerin elemental kompozisyonu doğrulanmış ve yapının damlatma yöntemi sonucu tek ve çift kaplamalarda ~%34 ve %16 ve püskürtme yöntemi ile kaplamalarda ~%18 ve %10 gümüş içerdiği görülmüştür. EDX analizleri Ag Np'lerin oluşumunu doğrulayan Ag ve Cl elementleri gösterdi ve Etüv cihazındaki kurutma atmosferinden kaynaklandığı

düşünülen C ve O elementlerden gelen sinyallerin pikine de rastlanmıştır. Bu sonuçlar literatür çalışmaları ile uyum içerisindedir [64, 65]. Yapılan analiz sonucunda AgNp, CuNP ve PEEK kimyasal yapıları dışında tespit edilen elementlerin ve moleküllerin, nanopartikül üretiminde kullanılan bitki ekstraktı ve analiz sırasında yapılan kaplama kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

4.5 Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları

Kaplamanın iyi bir sonuç verip vermediğini anlamak için yüzey pürüzlülüğü ölçümü gerçekleştirmek çalışma için oldukça önemli bir aşamadır. İmplant materyallerinin doku ile uyumluluğunda ise yüzey pürüzlülüğünde aktif bir rol oynamaktadır. Bu doğrultuda çalışmamızda kaplama etkisini gözlemleyebilmek için yüzey pürüzlülüğü ölçümü yapılmış ve Tablo 4.14'deki sonuçlar elde edilmiştir. Kontrol numunesi olarak kaplamasız PEEK kullanılmış ve diğer numuneler ile karşılaştırılmıştır. Her bir numuneden 5 farklı ölçüm alınmış ve ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır. Bazı biyomateryaller için ince ve orta yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 0,5 ile 1 μm ve 1–2 μm arasında değişmektedir [66]. Bu durumda kaplama tekniklerinde elde ettiğimiz değerler orta düzeyde yüzey pürüzlülük değerine sahip olup biyomedikal uygulamalarda kullanım için ümit vericidir. Jothi ve arkadaşlarına göre kaplamanın yüzey pürüzlülük özellikleri, hidrofobik karakteri, bakteri ve aşındırıcılarla etkileşimi gibi birçok özelliği etkilemektedir [67,68]. Bu özellikler artan yüzey pürüzlülüğü ile güçlendirilir. Bu yaklaşıma göre çalışmamızda elde edilen pürüzlülük değerleri de anlamlıdır.

Tablo 4.14: Yüzey pürüzlülüğü sonuçları.

Kaplama Yöntemi	Yüzey Pürüzlülüğü Ra, (μm)			
	Tek kaplama		Çift Kaplama	
	CuNP	AgNP	CuNP	AgNP
Kontrol	0,797			
Püskürtme	0,703	0,680	0,691	0,598
Damlatma	0,747	0,715	0,728	0,719

AgNP 1 kat püskürtme ve 2 kat püskürtme numuneleri değerlendirildiğinde; kaplama sayısı arttıkça pürüzlülükte 0,082 μm'lik azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre; püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalarda kat miktarının önemli olduğunu ve kaplamasız PEEK'e göre yine yüzey pürüzlüğünün kaplama arttıkça azaldığını söylemek mümkündür. AgNP 1 kat damlatma ve 2 kat damlatma numuneleri karşılaştırıldığında; kaplama sayısının artmasıyla pürüzlülüğün 0,004 μm'lik bir artmaya gittiği gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre

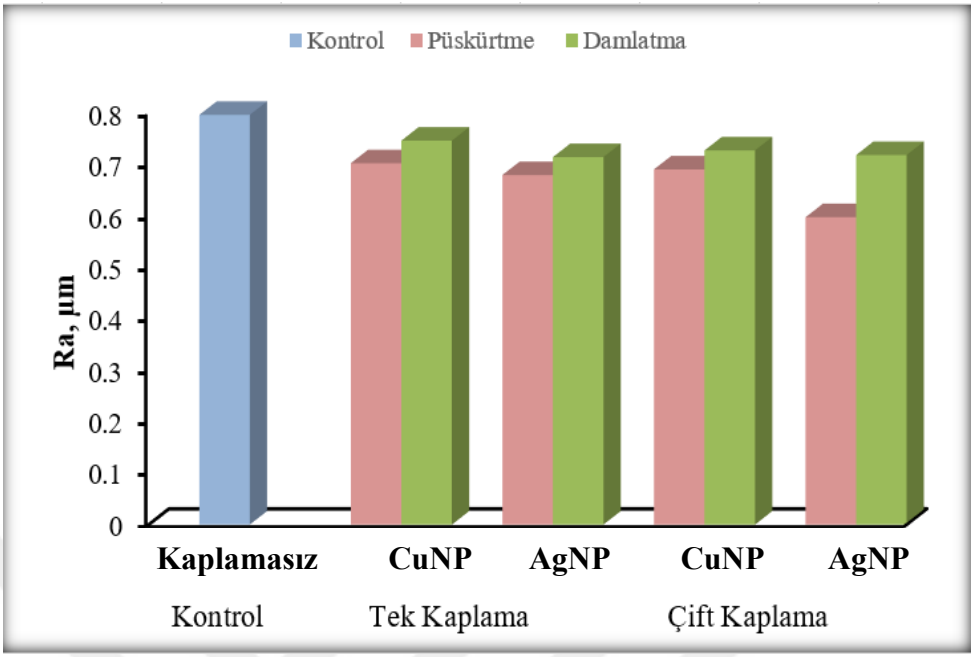
damlatma yönteminin 1 ve 2. katları arasında belirgin bir fark oluşmadığı sonucuna varılabilir. Damlatma yönteminin uygulama metodundan kaynaklı olarak yayılma gösterdiği göz önünde bulundurulursa elde edilen sonuçların yakın olması beklenebilir. AgNP numunelerinin genel olarak püskürtme ve damlatma yöntemlerinin yüzey pürüzlülüğü değerlendirildiğinde; püskürtme metodunun damlatma yöntemine göre yüzey pürüzlülüğünü daha belirgin bir şekilde azalttığı gözlemlenmiştir. Püskürtme yöntemiyle daha homojen bir dağılım gerçekleşmiş ve böylelikle katmanlar arasında daha istikrarlı bir yapı oluşmuştur.

CuNP 1 kat püskürtme ve 2 kat püskürtme numuneleri karşılaştırıldığında; kaplama sayısının artmasıyla 0,012 µm'lik yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlemlenmiştir. Püskürtme yöntemi CuNP kaplamalarda da yüzey pürüzlülüğünü azaltmıştır. CuNP 1 kat ve 2 kat damlatma numuneleri incelendiğinde; kaplama katı arttıkça 0,019 µm'lik yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlemlenmiştir. Damlatma yönteminin CuNP'li kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünü azaltmıştır. CuNP kaplamalı numuneler püskürtme ve damlatma yöntemleri karşılaştırıldığında; püskürtme ile kaplanmış numuneler damlatmayla kaplanmış numunelere göre yüzey pürüzlülüğünü azaltmada daha belirgin farklar oluşturmuştur. 1 ve 2. katlar karşılaştırıldığında ise her iki yöntemde de kat sayısı arttıkça yüzey pürüzlülüğünde yaklaşık olarak %2'lik bir azalma meydana gelmiştir. Yüzey pürüzlülüğündeki yüzdesel değişimler Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4.15: Yüzey pürüzlülüğü yüzde farkları.

Kontrole göre yüzdeler				
Kaplama Yöntemi	**Tek Kaplama**		**Çift Kaplama**	
	CuNP	**AgNP**	**CuNP**	**AgNP**
Püskürtme	-13%	-17%	-15%	-33%
Damlatma	-7%	-11%	-9%	-11%

AgNP ve CuNP'ler genel olarak kendi aralarında karşılaştırıldıklarında ise; AgNP kaplı numunelerin CuNP kaplı numunelere oranla yüzey pürüzlülüğünü azaltmada daha etkili oldukları gözlemlenmiştir. SEM analizleri incelendiğinde, bu duruma sebep olan en önemli etkenin AgNP ve CuNP'ler arasındaki boyut farklılığı olduğu söylenebilir. CuNP'lerin aglomerasyona uğradığı gözlenmemiş ve dolayısıyla partikül boyutlarını etkilemesiyle de iki malzeme arasındaki yüzey pürüzlülüğü farkı oluşturmuştur. Şekil 4.29'da bütün numunelerin grafiksel olarak karşılaştırılması gösterilmiştir.



Şekil 4.29: Yüzey pürüzlülüğü sonuçları.

4.6 Salım Sonuçlar

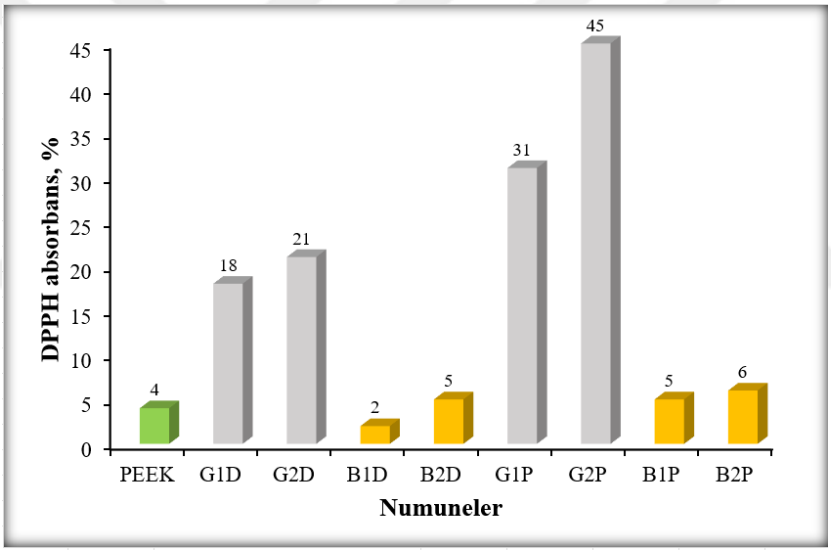
Salım çalışmaları gümüş ve bakır nanopartiküllerle kaplanan PEEK numunelerinde 7 gün boyunca izlenmiştir. UV analizlerinin grafiklerinden elde edilen sonuçlardan da anlaşıldığı üzere püskürtme ve damlatma yöntemiyle yapılan tek kat ve çift kat kaplamalardan 7 gün boyunca salım gerçekleşmemiştir. Yapılan kaplamaların PEEK yüzeyini modifiye etme anlamında büyük önem taşıması dolayısıyla kaplamalardan salım gerçekleşmemesi talep edilen bir sonuçtur. Böylece metalik nanopartiküllerle modifiye edilen yüzeyler ayrı ayrı bakır ve gümüş nanopartiküllerin özelliklerini taşıyacaktır. Numunelerin kazanmış olduğu bu ayırt edici özelliklerin biyolojik çalışmalarda büyük öneme sahip olduğu düşünülmektedir [69].

4.7 Antioksidan Etkinlik Testi

PEEK, G1D, G2D, G1P, G2P, B1D, B2D, B1P ve B2P numunelerinin antioksidan etkinlikleri Şekil 4.30' gözterilmiştir. Kaplamasız PEEK numunesi AgNP kaplamalı numunelerle karşılaştırıldığında; G1D, G2D, G1P ve G2P numunelerinin antioksidan etkinlik gösterdikleri ve PEEK'in antioksidan etkinliğini arttırdıkları tespit edilmiştir. Bu doğrultuda kaplama miktarının artmasıyla antioksidan etkinliğin arttığı ve kaplama yönteminin değişmesiyle antioksidan etkinliğin de değiştiği gözlemlenmiştir. AgNP'ler kullanılarak püskürtme

yöntemiyle kaplanan numunelerin damlatma yöntemine göre daha antioksaidan olduğu söylenebilir. Bu durumun en önemli nedeni püskürtme yönteminin daha homojen bir dağılıma sahip olması olarak gösterilebilir.

Kaplamasız PEEK ve CuNP kaplamalı numunulere karşılaştırıldığında; B1D, B2D, B1P, B2P için belirgin bir etikiden söz etmek mümkün değilidir. Bu doğrultuda CuNP'lerin PEEK için ciddi oranda antioksidan etkinliği arttırdığı söylenemez. Damlatma yönteminde kaplama miktarı antioksidan potansyelini etkilerken püskürtme yönteminde kaplama miktarı önemli bir değişim oluşturmamıştır. CuNP'lerle kaplanan numunelerin damlatma ve püskürtme yöntemi karşılaştırıldığında; B1D ve B1P arasında değişiklik gözlemlenirken B2D ve B2P arasında belirgin bir fark oluşmamış hatta B2D ve B1P aynı antioksidan etkiyi göstermiştir. AgNP ve CuNP kaplamalı numuneler karşılaştırıldığında; AgNP'lerin CuNP'lere göre antioksaidan etkinlikleri daha olumlu sonuçlar vermiştir [70].

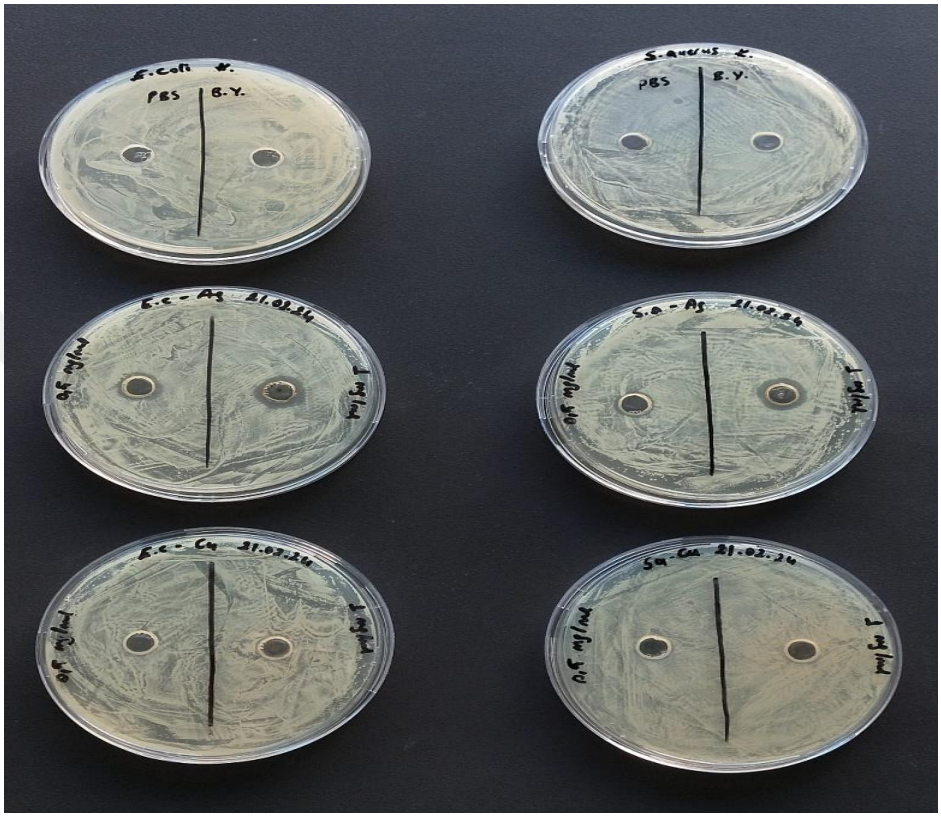


Şekil 4.30: Antioksidan etkinlik sonuçları.

4.8 Antibakteriyel Etkinlik Testi

AgNP ve CuNP çözeltilerinin gram-negatif *E. coli* ve gram-pozitif *S. aureus* bakterilerine karşı aktiviteleri incelenmiştir. AgNP'lerin antibakteriyel etkinlik gösterdiği gözlemlenirken, CuNP'lerin AgNP'ler kadar ölçülebilir antibakteriyel etkinlik göstermediği gözlemlenmiştir. AgNP ve CuNP'lerin antibakteriyel etkinlikleri Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Numunelerin zone çapları ölçülerek; 1,0 mg/mL AgNP çözeltisinin 0,5 mg/mL AgNP çözeltisine göre daha fazla antibakteriyel etkinlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Çözeltideki gümüş miktarı arttıkça

antibakteriyel etkinliğin arttığını söylemek mümkündür. Bu doğrultuda kaplama yöntemi fark etmeksizin AgNP kaplama kat sayısının artmasının antibakteriyel etkinliği arttırdığını söylemek mümkündür. Gram pozitif ve gram negatif etkinlik sonuçları karşılaştırıldığında; *S.aureus* bakterilerdeki etkinliğin *E. coli* bakterilerine göre daha az olması hücre çeperlerindeki farklılıktan dolayı kaynaklanmaktadır [71].



Şekil 4.31: AgNP ve CuNP'lerin antibakteriyel etkinlikleri.

5. GENEL SONUÇLAR

5.1 Sonuç

Nanopartikül üretimi için yeşil sentez metodunu tercih etmek hem ekonomik açıdan hem de uygulama açısından oldukça tercih edilebilir bir yöntemdir. Bu özelliklere ek olarak doğa dostu bir yöntem olması da diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında kullanım oranını arttırdığını söylemek mümkündür. Bu tez çalışmasında, 3B yazıcılarla üretilen PEEK parçaları *E. telmateia Ehrh.* bitkisinden yeşil sentez ile elde edilen nanoboyuttaki Ag ve Cu ile Püskürtme ve damlatma yöntemleriyle farklı kalınlıklarda kaplanarak parça yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ve modifiye edilerek daha kullanışlı hale getirilmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu mikroyapı-boyut incelemeleri, UV-Vis, FT-IR, SEM-EDX, yüzey pürüzlüğünü analizi, salım, antioksidan etkinlik ve antibakteriyel etkinlik testleri yapılmış ve sonuçlar literatür bilgileriyle desteklenmiştir. Detaylı bir şekilde inceleme sonucu ile elde edilen sonuçlar "Sonuçlar" başlığı altında maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

Çalışmada yeşil sentez metoduyla üretilen AgNP'ler için genel bir değerlendirme yapıldığında; üretim sonrası $AgNO_3$'ten farklı UV spektrumu sergilediğini, yeşil sentez metoduyla üretilmesinden dolayı AgNP etrafını kaplayan protein grupların FT-IR sonuçlarında AgNP'lerin tespit edilebilmesini engellediğini, SEM görüntülerinde AgNP'lerin partikül boyutlarının 48-160 nm aralığında olduğunu ve aglomere olduklarını, EDS analizlerinde AgNP varlığının tespit edildiğini, AgNP antioksidan etkinlik gösterdiği ve AgNP'lerin antibakteriyel olduğunu söylemek mümkündür. AgNP ile yüzeyi kaplanan PEEK yapılı malzemeler değerlendirildiğinde; kaplama yöntemi ve yüzey pürüzlülüğü için nanopartikül boyutunun oldukça önemli bir etken olduğu söylenebilir. Aynı zamanda kaplamanın kaç kere tekrarlandığı da yine yüzey pürüzlülüğünü etkileyen faktörler arasındadır.

Çalışmada yeşil sentez metoduyla üretilen CuNP'ler için genel bir değerlendirme yapıldığında; üretim sonrası $CuSO_4$'ten farklı bir UV spektrumu sergilediğini, FT-IR sonuçlarında CuNP oluşumlarının gözlemlendiği, SEM görüntülerinde CuNP'lerin partikül boyutlarının 50-135 nm aralığında olduğunu ve aglomere olduklarını, EDS analizlerinde CuNP'lerin tespit edildiğini, CuNP'lerin AgNP'lerle karşılaştırıldığında antioksidan etkinliklerinin düşük olduğunu ve antibakteriyel olamdıklarını söylemek mümkündür. CuNP ile yüzeyi kaplanan PEEK yapılı malzemeler değerlendirildiğinde; kaplama yöntemi ve yüzey pürüzlülüğü için

nanopartikül boyutunun oldukça önemli bir etken olduğu söylenebilir. Aynı zamanda kaplamanın kaç kere tekrarlandığı da yine yüzey pürüzlülüğünü etkileyen faktörler arasındadır.

5.2 Öneriler

Bu çalışmanın, PEEK malzemelerinin biyoaktivite etkinlikleri ve mekanik özellikleri üzerine yapılacak olan çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. Ayrıca üretilen polimer malzemelerinin mekanik ve biyo özelliklerini tam olarak anlamak için daha fazla test ve çalışmaya ihtiyaç vardır. Bu çalışmanın devamı olarak aşağıda yazılı olanların yapılması tavsiye edilir:

- Ag ve Cu yerine farklı bir metal ile yine aynı bitki kullanılarak yeşil sentez ile nanopartikül sentezlenmesi ve karşılaştırma yapılması,
- PEEK malzemesi yerine farklı bir polimer veya kompozit yapılı bir malzemenin kullanılması,
- Farklı kaplama yöntemleri kullanarak kaplama kalınlığının arttılması ve farklı karakterizasyon testlerinin gerçekleştirilmesi,
- *Equisetum telmateia Ehrh.*bitkisi yerine antimikrobiyal ya da antikanser özellikleri olan literatüre yenilik katabilecek farklı bir bitki kullanarak yeşil sentez ile nanopartikül üretiminin ve kaplama işleminin yapılması tavsiye edilir.

KAYNAKÇA

[1]. Pasinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4(4), 25-34.

[2]. Teo, A. J., Mishra, A., Park, I., Kim, Y. J., Park, W. T., & Yoon, Y. J. (2016). Polymeric biomaterials for medical implants and devices. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2(4), 454-472.

[3]. Griffith, L. G. (2000). Polymeric biomaterials. Acta materialia, 48(1), 263-277.

[4]. Ortega-Martínez, J., Farré-Lladós, M., Cano-Batalla, J., & Cabratosa-Termes, J. (2017). Polyetheretherketone (PEEK) as a medical and dental material. A literature review. Medical Research Archives, 5(4).

[5]. Kamal, I., & Al-Naimi, S. (2008, February). Polymers and Nanotechnology. In Proceedings of the Knowledge Based Industries & Nanotechnology Conference. 11th-12th February (2008), Doha-Qatar (Vol. 2).

[6]. Kütük, N., & Çetinkaya, S. Yeşil sentez ile nanomalzeme üretiminin incelenmesi ve kullanım alanları.

[7]. Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In IOP conference series: materials science and engineering (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.

[8]. Karakaya, F. (2021). Yeşil sentez yöntemiyle Ruscus aculeatus L. bitkisi kullanılarak gümüş nanopartiküllerin sentezi ve antibiyofilm, antimikrobiyal, antikanser aktivitelerinin incelenmesi (Master's thesis, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[9]. Radojevic, I. D., Stankovic, M. S., Stefanovic, O. D., Topuzovic, M. D., Comic, L. R., & Ostojic, A. M. (2012). Great horsetail (Equisetum telmateia Ehrh.): active substances content and biological effects. EXCLI journal, 11, 59.

[10]. Pavlovic, M., & Pavlovic, M. (2015). What are biomaterials?. Bioengineering: A Conceptual Approach, 229-244.

[11]. GÜVEN, Ş. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 2(3), 303-311.

[12]. Marin, E., Boschetto, F., & Pezzotti, G. (2020). Biomaterials and biocompatibility: An historical overview. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 108(8), 1617-1633.

[13]. Niinomi, M. (2008). Metallic biomaterials. Journal of Artificial Organs, 11, 105-110.

[14]. Hussein, M. A., Mohammed, A. S., & Al-Aqeeli, N. (2015). Wear characteristics of metallic biomaterials: a review. Materials, 8(5), 2749-2768.

[15]. ÇIRAK, Z. D., & YAKINCI, D. B. (2020). Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyouyumlu biyomalzemeler. İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi, 8(2), 515-526.

[16]. ÖZDEN, S., & DEMİR, H. (2020). Polieter eter keton (peek) diş hekimliğinde yükselen materyal. Necmettin Erbakan Üniversitesi Diş Hekimliği Dergisi, 2(2), 76-85.

[17]. Güner, A. T., & Meran, C. (2020). Biomaterials used in orthopedic implants. Pamukkale Unıversity Journal of Engineering Sciences-Pamukkale.

[18]. Alharbi, N. S., Alsubhi, N. S., & Felimban, A. I. (2022). Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: Characterization and application. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 15(3), 109-124.

[19]. Abbasi, E., Milani, M., Fekri Aval, S., Kouhi, M., Akbarzadeh, A., Tayefi Nasrabadi, H., ... & Samiei, M. (2016). Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties. Critical reviews in microbiology, 42(2), 173-180.

[20]. Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Ying, A. N. J., Verma, N. K., Beuerman, R. W., ... & Ramakrishna, S. (2015). Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. Rsc Advances, 5(127), 105003-105037.

[21]. 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.

[22]. Soloviev, M., & Gedanken, A. (2011). Coating a stainless steel plate with silver nanoparticles by the sonochemical method. Ultrasonics Sonochemistry, 18(1), 356-362.

[23]. Cruz-Pacheco, A. F., Muñoz-Castiblanco, D. T., Gómez Cuaspud, J. A., Paredes-Madrid, L., Parra Vargas, C. A., Martínez Zambrano, J. J., & Palacio Gómez, C. A. (2019). Coating of polyetheretherketone films with silver nanoparticles by a simple chemical reduction method and their antibacterial activity. Coatings, 9(2), 91.

[24]. Anju, T. R., Parvathy, S., Veettil, M. V., Rosemary, J., Ansalna, T. H., Shahzabanu, M. M., & Devika, S. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles from Aloe vera leaf extract and its antimicrobial activity. Materials Today: Proceedings, 43, 3956-3960.

[25]. HATİPOĞLU, A. (2022). Gümüş Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi ve Bazı Gıda Patojenleri Üzerindeki Antimikrobiyal Etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(1), 106-114.

[26]. Baran, M. F., Saydut, A., & Adil, U. M. A. Z. (2019). Gümüş nanomalzeme sentezi ve antimikrobiyal uygulamaları. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi, 10(2), 689-695.

[27]. Ghosh, M. K., Sahu, S., Gupta, I., & Ghorai, T. K. (2020). Green synthesis of copper nanoparticles from an extract of Jatropha curcas leaves: Characterization, optical properties, CT-DNA binding and photocatalytic activity. RSC advances, 10(37), 22027-22035.

[28]. Bayğu, G. (2020). Cimin üzümü yaprağı kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle elde edilen gümüş nanopartikülünün genotoksik etkisinin kanat benek testi ile belirlenmesi (Master's thesis, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi).

[29]. Gümüş, S. (2017). PEEK esaslı spinal implantların antibakteriyel özelliklerinin ve osteokondüktivitesinin nano yapılı kaplamalarla geliştirilmesi.

[30]. Barhoumi, N., Khlifi, K. ve Attia-Essaies, S. (2023). Biyomedikal uygulamalar için PVD TiO2 kaplama modifiye PEEK'in mekanik ve biyoaktif özellikleri. Biyomedikal Malzemelerin Mekanik Davranışı Dergisi, 144, 105935.

[31]. Sargin, F., Erdogan, G., Kanbur, K., & Turk, A. (2021). Investigation of in vitro behavior of plasma sprayed Ti, TiO2 and HA coatings on PEEK. Surface and Coatings Technology, 411, 126965.

[32]. Durham III, J. W., Montelongo, S. A., Ong, J. L., Guda, T., Allen, M. J., & Rabiei, A. (2016). Hydroxyapatite coating on PEEK implants: Biomechanical and histological study in a rabbit model. Materials Science and Engineering: C, 68, 723-731.

[33]. Liu, X., Gan, K., Liu, H., Song, X., Chen, T., & Liu, C. (2017). Antibacterial properties of nano-silver coated PEEK prepared through magnetron sputtering. Dental Materials, 33(9), e348-e360.

[34]. Kratochvíl, J., Štěrba, J., Lieskovská, J., Langhansová, H., Kuzminova, A., Khalakhan, I., ... & Straňák, V. (2018). Antibacterial effect of Cu/C: F nanocomposites deposited on PEEK substrates. Materials Letters, 230, 96-99.

[35]. Gürbüz, İ., & Yeşilada, E. (2008). In vivo anti-ulcerogenic activity of Equisetum telmateia Ehrh.Ehrh. extracts used in Turkish folk medicine. Turkish Journal of Biology, 32(4), 259-263.

[36]. Yeganegi, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., Asili, J., Behbahani, B. A., & Beigbabaei, A. (2018). Equisetum telmateia Ehrh.extracts: Chemical compositions, antioxidant activity and antimicrobial effect on the growth of some pathogenic strain causing poisoning and infection. Microbial pathogenesis, 116, 62-67.

[37]. Batir-Marin, D., Mircea, C., Boev, M., Burlec, A. F., Corciova, A., Fifere, A., ... & Hancianu, M. (2021). In vitro antioxidant, antitumor and photocatalytic activities of silver nanoparticles synthesized using Equisetum species: A green approach. Molecules, 26(23), 7325.

[38]. Brar, S. K., & Verma, M. (2011). Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 30(1), 4-17.

[39]. Ateş, M. (2018). Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 11(1), 63-69.

[40]. Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. Spectroscopic methods for nanomaterials characterization, 73-93.

[41]. Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (Vol. 2018, pp. 7-9).

[42]. Işık, F. N. (2008). Farklı yöntemlerle hazırlanan Tri-nükleer Co ve Zn Ftalosyanin Ince Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Incelenmesi (Doctoral dissertation, Marmara Universitesi (Turkey)).

[43]. Uyanik, S. Kemik plakalarında nanoyapılı biyomimetik kaplamaların geliştirilmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[44]. Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. Nature, 181(4617), 1199-1200.

[45]. Aytar, M., ORYAŞIN, E., Başbülbül, G., & Bozdoğan, B. (2019). Agar Well Difüzyon Yönteminde Standardizasyon Çalişmasi. Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences, 2(2), 138-145.

[46]. Kaur, I., Ellis, L. J., Romer, I., Tantra, R., Carriere, M., Allard, S., ... & Valsami-Jones, E. (2017). Dispersion of nanomaterials in aqueous media: Towards protocol optimization. JoVE (Journal of Visualized Experiments), (130), e56074.

[47]. Nzilu, D. M., Madivoli, E. S., Makhanu, D. S., Wanakai, S. I., Kiprono, G. K., & Kareru, P. G. (2023). Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its efficiency in degradation of rifampicin antibiotic. Scientific Reports, 13(1), 14030.

[48]. Ghareib, M., Abdallah, W., Tahon, M.A., Tallima, A., n.d. Biosynthesis of copper oxide nanoparticles using the preformed biomass of aspergillus fumigatus and their antibacterial and photocatalytic activities.

[49]. Rajesh, K.M., Ajitha, B., Reddy, Y.A.K., Suneetha, Y., Reddy, P.S., 2018. Assisted green synthesis of copper nanoparticles using Syzygium aromaticum bud extract: Physical, optical and antimicrobial properties. Optik 154, 593–600.

[50]. Sedaghat, S., & Omidi, S. (2019). Batch process biosynthesis of silver nanoparticles using Equisetum telmateia Ehrh.leaf extract. *Bioinspired, Biomimetic And Nanobiomaterials*, *8*(3), 190-197.

[51]. Akar, Z., Akay, S., Ejder, N., & Özad Düzgün, A. (2024). Determination of the cytotoxicity and antibiofilm potential effect of Equisetum telmateia Ehrh.silver nanoparticles. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *196*(2), 909-922.

[52]. Mistry, H., Thakor, R., Patil, C., Trivedi, J., & Bariya, H. (2021). Biogenically proficient synthesis and characterization of silver nanoparticles employing marine procured fungi Aspergillus brunneoviolaceus along with their antibacterial and antioxidative potency. Biotechnology Letters, 43, 307-316.

[53]. Paulkumar, K., Gnanajobitha, G., Vanaja, M., Pavunraj, M., & Annadurai, G. (2017). Green synthesis of silver nanoparticle and silver based chitosan bionanocomposite using stem extract of Saccharum officinarum and assessment of its antibacterial activity. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 8(3), 035019.

[54]. Narasimha, G., Alzohairy, M., Khadri, H., & Mallikarjuna, K. (2013). Extracellular synthesis, characterization and antibacterial activity of Silver nanoparticles by Actinomycetes isolative.

[55]. Ahmad, N., Sharma, S., Singh, V. N., Shamsi, S. F., Fatma, A., & Mehta, B. R. (2011). Biosynthesis of silver nanoparticles from Desmodium triflorum: a novel approach towards weed utilization. *Biotechnology research international*, *2011*(1), 454090.

[56]. Batir-Marin, D., Mircea, C., Boev, M., Burlec, A. F., Corciova, A., Fifere, A. & Hancianu, M. (2021). In vitro antioxidant, antitumor and photocatalytic activities of silver nanoparticles synthesized using Equisetum species: A green approach. *Molecules*, *26*(23), 7325.

[57]. Şahin, A., Altınsoy, Ş., & Kızılbey, K. (2024). An approach for cationic dyes removal from wastewater: Green synthesis of iron nanoparticles using Prunus avium stems extracts. *Kuwait Journal of Science*, *51*(3), 100226.

[58]. M. Soloviev, A. Gedanken, Coating a stainless steel plate with silver nanoparticles by the sonochemical method, Ultrason. Sonochem. 18 (2011) 356–362.

[59]. Karabulut, G., Üllen, N. B., 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.

[60]. S. Karakuş, N. Taşaltın, C. Taşaltın, N.B. Üllen, Synthesis and characterization of konjac gum/polyethylene glycol-silver nanoparticles and their potential application as a

colorimetric sensor for hydrogen peroxide, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 1 (2021) 1–14.

[61]. Hidalgo-Robatto, B. M., López-Álvarez, M., Azevedo, A. S., Dorado, J., Serra, J., Azevedo, N. F., & González, P. (2018). Pulsed laser deposition of copper and zinc doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications. Surface and Coatings Technology, 333, 168-177.

[62]. C. Rodríguez-Valencia, M. Lopez-Álvarez, B. Cochón-Cores, I. Pereiro, J. Serra, P. González, Novel selenium-doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications, J. Biomed. Mater. Res. A 101 (2013) 853–861.

[63]. C. Rodríguez-Valencia, I. Pereiro, R.P. Pirraco, M. López-Álvarez, J. Serra, P. González, A.P. Marques, R.L. Reis, Human mesenchymal stem cells response to multi-doped silicon-strontium calcium phosphate coatings, J. Biomater. Appl. 28 (2014) 1397–1407.

[64]. F. LewisOscar, C. Nithya, S. Vismaya, M. Arunkumar, A. Pugazhendhi, P. Nguyen-Tri, S.A. Alharbi, N.S. Alharbi, N. Thajuddin, (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.

[65]. Panda, M. K., Dhal, N. K., Kumar, M., Mishra, P. M., & Behera, R. K. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles and its potential effect on phytopathogens. Materials Today: Proceedings, 35, 233-238.

[66]. 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. International Journal of Prosthodontics, 17(5).

[67]. K. Jeeva Jothi, S. Balachandran, K. Palanivelu, Synergistic combination of Phyllanthus niruri/silver nanoparticles for anticorrosive application, Mater. Chem. Phys. 279 (2022) 125794, https://doi.org/10.1016/ J. Matchemphys.2022.125794.

[68]. Vidhyasankari, N., John, R. R., Senthilmurugan, P. R., & Vishnupriya, V. (2024). Comparative evaluation on surface nanohardness, surface microhardness, surface roughness, and wettability of plant-based organic nanoparticle reinforced polyetheretherketone as an implant material–An in vitro study. The Journal of Indian Prosthodontic Society, 24(3), 245-251.

[69]. Delgado-Ruiz, R., & Romanos, G. (2018). Potential causes of titanium particle and ion release in implant dentistry: a systematic review. International journal of molecular sciences, 19(11), 3585.

[70]. Palierse, E., Hélary, C., Krafft, J. M., Génois, I., Masse, S., Laurent, G., ... & Jolivalt, C. (2021). Baicalein-modified hydroxyapatite nanoparticles and coatings with antibacterial and antioxidant properties. Materials Science and Engineering: C, 118, 111537.

[71]. Alavarse, A C., de Oliveira Silva, F. W., Colque, J. T., da Silva, V. M., Prieto, T., Venancio, E. C., & Bonvent, J. J. (2017). Tetracycline hydrochloride-loaded electrospun nanofibers mats based on PVA and chitosan for wound dressing. Materials Science and Engineering: C, 77, 271-281.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	**:**	Hümeyra Berfin İlim
Lisans	**:**	İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği
Yabancı Dil ve Düzeyi	**:**	İngilizce-B2