



ZnMnCuO Nanoparçacıkların Karakterizasyonu: Fotokatalitik ve Hemolitik Özellikler

Bestenur Yalçın^{1*}

¹Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Programı, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Bahçeşehir Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Makale Tarihi

Gönderim: 28.01.2022
Kabul: 27.05.2022
Yayın: 25.09.2022
Araştırma Makalesi

Öz – Çinko oksit (ZnO) temelli nano boyutlu parçacıklar, fotokatalitik etkileri, birim hacim başına oldukça yüksek olan yüzey alanları ve foto-kararlılıklarının yanı sıra, biyolojik potansiyelleri nedeniyle de özellikle son yıllarda oldukça dikkat çekmektedirler. Bu makalede, bakır asetat, çinko asetat ve mangan asetat öncülleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş nano-boyutlu mangan katkılı çinko-bakır oksit nano-parçacıkların ($Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$), kristal özellikleri, morfolojik yapıları, fotokatalitik performansları ve hemolitik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yine sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş nano boyutlu ZnCuO parçacıklara ait bulgular ile kıyaslamalı olarak verilmiştir. Örneklerin kristal yapı özellikleri ile yüzeylere ait morfolojik özellikler, sırasıyla x-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Yapısal karakterizasyonlara ek olarak, $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların fotokatalitik özellikleri de model organik molekül olarak kristal viyole (crystal violet - CV) kullanılarak incelenmiş, CV'nin fotokatalitik bozunma süreci ultraviyole-görünür alan (UV-vis) spektroskopisi ile takip edilmiştir. Ayrıca, $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların biyomedikal uygulamalar açısından potansiyele sahip olup olmadığının tespiti amacıyla kan uyumluluğu testleri de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numuneler içerisinde en yüksek fotokatalitik aktivite ve en yüksek kan uyumluluğunun $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıklar tarafından gösterildiği tespit edilmiştir. $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıklar, 330 dakika sonunda CV başlangıç miktarının %78.1'ini degrade ederken, çalışılan her iki konsantrasyonda (1.0 mg mL^{-1} ve 5.0 mg mL^{-1}) %5'in altında hemolize sebep olarak belirgin bir kan uyumluluğu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler – Çinko oksit, fotokataliz, kan uyumluluğu, kristal viyole, sol-jel

Characterization of ZnMnCuO Nanoparticles: Photocatalytic and Hemolytic Properties

¹Department of Medical Laboratory Techniques, Vocational School of Health Services, Bahcesehir University, Istanbul, Türkiye

Article History

Received: 28.01.2022
Accepted: 27.05.2022
Published: 25.09.2022
Research Article

Abstract – Zinc oxide (ZnO)-based nano-sized particles have attracted a lot of interest in recent years due to their photocatalytic effects, their relatively high surface/volume ratio and photo-stability, as well as their biological potential. In this study, nano-sized manganese doped zinc-copper oxide nanoparticles ($Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) were synthesized by sol-gel method. Morphological structures, photocatalytic performances and hemolytic properties of $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparticles synthesized by using copper, zinc and manganese acetates precursors were investigated. The obtained results are given in comparison with the findings of nano-sized ZnCuO particles synthesized by the same method. The crystal structure properties of the samples and the morphological properties of the surfaces were investigated using x-ray diffraction spectroscopy (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. In addition to the structural characterizations, the photocatalytic properties of $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparticles were also investigated using crystal violet (CV) as a model organic molecule and the photocatalytic degradation process of CV had been followed by ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy. In addition, blood compatibility tests were carried out to determine whether $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparticles have potential for biomedical applications. It was determined that the highest photocatalytic activity and the highest blood compatibility among the synthesized samples were shown by $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparticles. It has been shown that $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ degraded 78.1% of the initial amount of CV after 330 minutes, and caused hemolysis below 5% at both nanoparticle concentrations corresponding to a significant blood compatibility.

Keywords – Blood compatibility, crystal violet, sol-gel, zinc oxide, photocatalysis,

¹ bestenur.yalcin@eng.bau.edu.tr

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Makro boyutlu malzemelerle karşılaştırıldıklarında, nano malzemeler, herhangi bir kimyasal algılama sistemi veya katalitik reaksiyonların temel alındığı uygulamalar için temel kriterler olan yüksek yüzey/hacim oranına ve uygulama alanına özel şekilde tasarlanabilen özelliklere sahiptirler. Çinko oksit (ZnO), endüstri, bilim ve teknoloji gibi farklı alanlardaki uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmekte olan bir yarı iletkenidir (Al-Buriah vd., 2022). ZnO temelli nano malzemeler, sensörler, biyogörüntüleme sistemleri, terapötik, fotokatalitik ve enerji dönüşüm uygulamaları gibi birçok alan için geniş çapta araştırılmaktadır (Beitollahi vd., 2020, Li vd., 2020, Yi vd., 2020). ZnO nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonuna olan ilgi özellikle son yirmi yılda oldukça artmış, ZnO ve türevlerinin farklı elektriksel ve optik özellikleri, çeşitli sentez yöntemleri, çeşitli reaksiyon öncüleri ve bileşimleri kullanılarak iyileştirilmeye çalışılmıştır. ZnO (3.3 eV), önemli sayıda elektron boşluğu oluşturması nedeniyle atık sulardan tekstil boya ve antibiyotik kalıntıları gibi kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilir yüksek potansiyelli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır (Bopape vd., 2022, Islam vd., 2018). ZnO nanoparçacıkların fotokatalitik özellik gösteren diğer malzemelere (TiO₂, Fe₂O₃, WO₃ vb.) kıyasla en büyük avantajı parçacık boyutunun yanısıra, kristal yapıya katılan Al³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ gibi çeşitli metal iyonları sayesinde ayarlanabilen bir bant aralığı değerine sahip olmasıdır. Bu özellik ZnO türevi nano yapıların birçok alanda kullanılabilir olmasını sağlar. Bunun yanında, fotokatalitik özellikleri ve yarı iletken davranışı da, ZnO'ü özellikle antimikrobiyal çalışmaları içeren biyolojik alanlarda, nano-antibiyotikler ve antikanser ilaçların tasarımında ve yeni nesil erken teşhis ve tedavi süreçlerinde kullanılabilir potansiyel bir aday haline getirmektedir (Ahmad vd., 2022, Thirumoorthy vd., 2021, Carofiglio vd., 2020). Öte yandan, ZnO, kimyasal kararlılığı, geniş bant aralığı ve belirgin elektron transfer hızı nedeniyle elektro-kimyasal algılama sistemlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Sha vd., 2017a, Hasan ve Hussein, 2021).

ZnO'nun çevre dostu özellikleri ve n-tipi yarı iletken yapısı, yüksek ışık duyarlılığı, biyoyumluluk ve kimyasal kararlılık gibi önemli özelliklerinin temelini oluşturur (Li vd., 2022). Diğer nano boyutlu iletkenlerle karşılaştırıldığında, ZnO, oda sıcaklığındaki termal enerjiden (25 meV) yaklaşık 2.4 kat daha yüksek olan 60 meV'lik eksiton bağlanma enerjisi gösterir (Titov vd., 2019, Hou vd., 2022, Aggarwal vd., 2018). Bu, ZnO nanoparçacıklar için eksitonik geçişin oda sıcaklığında da mümkün olduğu anlamına gelir. ZnO nanoparçacıklar, UV ışığa karşı sağladıkları geniş spektrumlu koruma nedeniyle güneşten koruyucu ürünlerde de kullanılmaktadır (Lee vd., 2021). ZnO nanoparçacıklar, yüksek yüzey alanları, düşük maliyetleri, önemli kimyasal kararlılıkları, antioksidan özellikleri ve fotokatalitik aktiviteleri nedeniyle, kontrollü ilaç salım sistemlerinde, biyosensörlerde, elektrokimyasal sensör uygulamalarında ve atık su arıtımında yüksek potansiyele sahip bir malzeme olarak ilgi çekmektedir (Pillai vd., 2020, Jha ve Shimpi 2018, Sha vd., 2017b).

Bununla birlikte, ZnO nanoparçacıklar kısmen geniş bant aralığı ve sınırlı elektriksel özellikleri sebebiyle, biyolojik ortamda sınırlı fotostabilite göstermekte ve beklenmedik sitotoksik etkilere yol açabilmektedirler. ZnO nanoparçacıkların bu zayıf yönlerinin iyileştirilebilmesi için, geniş spektrumlu katkı maddeleri kullanılarak, metal ya da ametal katkılar yapılması uygun çözümlerden biri olarak görünmektedir (Reynolds ve Reynolds, 2014). "Katkılama" ifadesi kristal yapı içerisine ZnO'nun her türlü fizikokimyasal özelliğini değiştirmek/geliştirmek için kasıtlı olarak safsızlıkların eklenmesi anlamına gelir. Bu safsızlıklar, katyonik ve anyonik yapıda olabilen ve ZnO kristal yapısındaki sırasıyla Zn²⁺ ve O²⁻'nin yerini alan katkılamalardır. Katkılamanın türü ve miktarı, özellikle ZnO kristal yapısına ilave edilen Al³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ gibi metal iyonları, ZnO'nun fonksiyonel davranışları üzerinde doğrudan etkili olan elektronik özelliklerini kuvvetle etkiler (Ozcelik vd., 2021, Senol vd., 2020, Zhou vd., 2018, Acharya vd., 2012). Katkılama, ZnO ve diğer metal oksitlerin bant aralığını, kristal yapısını, yüzey alanını, kristal boyutunu ve morfolojisini de önemli ölçüde değiştirir. Genel olarak, katkılama sonrası bant aralığındaki bir artış, orijinal yapının stabilitesinin artması, kimyasal aktivitenin azalması ve daha düşük elektrik iletkenliği anlamına gelirken, bant aralığındaki bir azalma, yüksek elektrik iletkenliği, iyileştirilmiş fotokatalitik özellikler ve yüksek miktarda reaktif oksijen türü oluşturabilme gibi farklı malzeme özelliklerinin elde edilmesi anlamına gelmektedir (Khan vd., 2022, He vd., 2020).

Bu çalışmada, Mn elementinin değişen oranları (Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10) katkılanarak, fotokatalitik ve biyolojik uygulamalar için ZnCuO nanoparçacıkların özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. XRD ve SEM analizleri ile Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıkların sırasıyla kristal yapı

özellikleri ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ varlığında CV fotokatalitik bozunma süreci ultraviyole-görünür alan (UV-vis) spektroskopisi ile takip edilmiş ve nanoparçacıkların fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Eritrosit hücre zarı, biyolojik sistemi oluşturan diğer dokuların hücre zarlarıyla benzer bir moleküler organizasyon ilkesine dayandığından, bu çalışmada, $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ - eritrosit etkileşimleri de incelenmiş, $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların biyomedikal uygulamalar açısından potansiyele sahip olup olmadığının tespiti amacıyla kan uyumluluğu testleri gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak analitik saflıkta bakır asetat ($Zn(CH_3COO)_2$, Merck), çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Merck) ve mangan asetat tetrahidrat ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Metanol (Merck) ve monoetanolamin (Merck) sırasıyla çözücü ve sol stabilize edici olarak kullanılmıştır. Kan uyumluluğu testlerinde kullanılacak fosfat tampon çözelti (Phosphate buffer solution (PBS)) NaCl (8 g/L), KCl (0.2 g/L), $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (1.78 g/L) ve KH_2PO_4 (0.24 g/L) kimyasalları kullanılarak pH 7.35 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan PBS 1 atm basınçta ve 121°C sıcaklıkta 15 dakika süreyle otoklavlanarak sterilize edilmiştir. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların fotokatalitik özellikleri, model organik molekül olarak seçilen CV'nin ($C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$) nanoparçacıklar varlığında ilerleyen fotokatalitik bozunma tepkimeleri takip edilerek aydınlatılmıştır. Tüm deneylerde, Human marka Zeneer Power1 model saf su cihazından sağlanan destile deiyonize su kullanılmıştır.

2.2. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların sentezi

$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların sol-jel yöntemi ile sentezinde ilk adım, başlangıç maddeleri olarak kullanılan bakır asetat, çinko asetat dihidrat ve mangan asetat tetrahidratın uygun tartımlarının bir beher içerisinde birleştirilmesidir. Yapılan tartımlar, nanoparçacık bileşimindeki her bir element için mol oranları dikkate alınarak hesaplanmıştır. Ardından çözücü olarak etanol ve sol sabitleştirici olarak monoetanolamin ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti, parafilm ile kapatılmış beher içerisinde 8 saat boyunca oda sıcaklığında bir manyetik karıştırıcı kullanılarak berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmış ve jel faz metanol içerisinde hazır hale getirilmiştir. Karıştırma süresi sonunda beherlerin üzeri açılmış ve yine oda sıcaklığında manyetik karıştırma altında çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Bu adımın ardından kuruluğa ulaşmış olan jel faz, 400°C'da 10 dakika, ardından 600°C'da 30 dakika süreyle kalsine edilmiş ve kristal örgünün oluşumu tamamlanmıştır.

2.3. Yapısal Analiz

$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların kristal yapı özellikleri, XRD (PANalytical X'pert³) analizleri ile aydınlatılmıştır. Difraktometre, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ dalga boyu $CuK\alpha$ radyasyonu kullanmakta olup, ölçümler oda sıcaklığında, $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ aralığında, 3° dk^{-1} tarama hızı ile ve $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ hızla yapılmıştır. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların yüzey morfolojileri SEM (JEOL, JSM-5910LV) ile incelenmiştir.

2.4. Fotokatalitik aktivite ölçümleri

$ZnCuO$ ve Mn katkılı $ZnCuO(Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O)$ nanoparçacıkların fotokatalitik aktiviteleri, 254 nm dalga boyu elektromanyetik radyasyon etkisi altında model organik boya olarak CV kullanılarak araştırılmıştır. Yöntem, nanoparçacıkların yüzeyinde üretilen reaktif oksijen türleri tarafından CV'nin renksizleştirilmesine dayanmaktadır. Nanoparçacık dispersiyonları ve CV çözeltisinin konsantrasyonu sırasıyla 1.0 mg mL^{-1} ve $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. $ZnCuO$ ve $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklarının uygun tartımları 30 mL'lik CV çözeltisine ilave edilmiş, ardından fotoreaksiyon karışımı karanlıkta oda sıcaklığında 30 dakika sürekli manyetik karıştırma altında tutularak yüzey adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine getirilmiştir. Daha sonra nanoparçacık dispersiyonları, 254 nm dalga boyuna sahip ışık altında sürekli karıştırılarak ışınlanmıştır. Işınlama, reaksiyon kaplarına 40 cm mesafede yatay olarak yerleştirilmiş bir çift UV lamba

(her biri 45 W) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik aktivite ölçümleri sırasında nanoparçacık dispersiyonlarının sıcaklığı 25°C'da sabit tutulmuştur.

Belirlenen zaman aralıklarında alınan, 1.75 mL'lik fotoreaksiyon çözeltisi örnekleri asılı kalan nanoparçacıkların çökmesini sağlamak için 4000 rpm'de 3 dakika santrifüjlenmiştir. Ardından süpernatantın absorpsiyon spektrumu, Shimadzu UV mini 1240 UV-vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüş ve fotobozunmaya uğramamış CV konsantrasyonu, 594 nm'deki karakteristik absorpsiyon maksimumu dikkate alınarak ve CV için önceden çizilmiş kalibrasyon grafiği kullanılarak belirlenmiştir. Tüm denemelerde referans çözelti olarak destile deiyonize su kullanılmıştır.

CV'nin fotokatalitik bozunma kinetiği, birinci derece kinetik kullanılarak incelenmiş ve bozunma reaksiyonları için hız sabitleri Eşitlik 2.1 ile hesaplanmıştır (Karthik vd., 2017).

$$\ln(C_0/C) = k.t \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'de, C_0 ve C , sırasıyla CV için yüzey adsorpsiyon dengesi kurulduktan hemen sonra ($t = 0$ anında) ve belirli bir fotodegradasyon süresinin (t) sonunda çözeltideki CV konsantrasyonu (mol L^{-1}), k ise fotokatalitik bozunma için birinci dereceden hız sabitidir (dak^{-1}).

2.5. Kan uyumluluğu ölçümleri

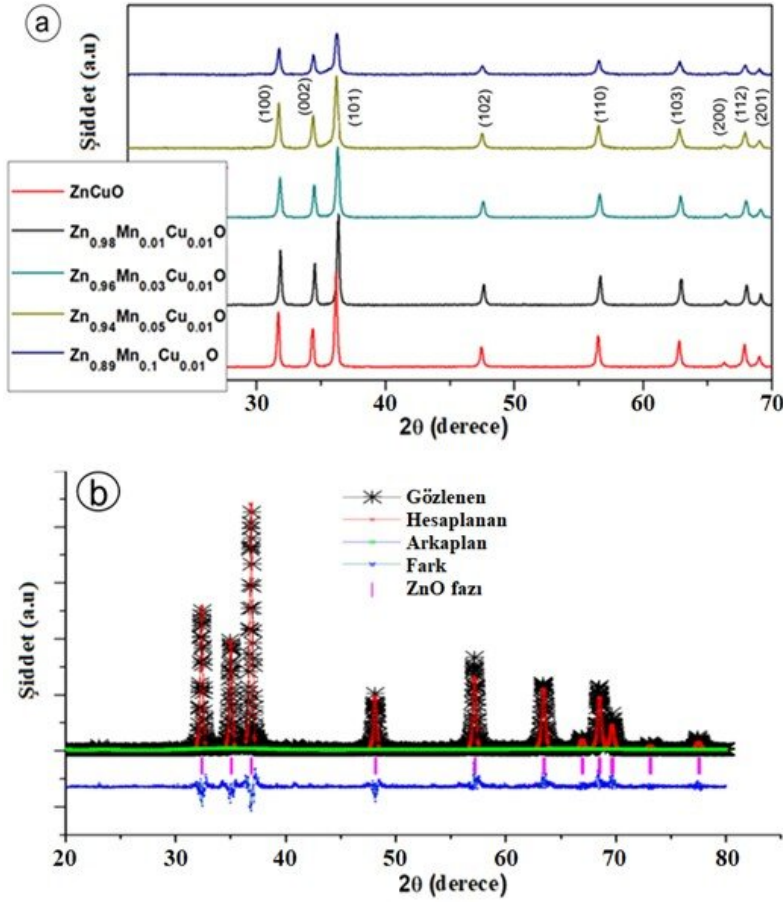
$\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ nanoparçacıklarının kan uyumlulukları sağlıklı yetişkin gönüllülerden alınan tam kan örnekleri kullanılarak araştırılmıştır. Kan örnekleri 5 mL'lik tek kullanımlık şırınga ile alınmış ve hemen ardından 0.108 mM sulu trisodyum sitrat çözeltisi kullanılarak antikoagüle edilmiştir. Kan: antikoagülan oranı (9:1) olarak ayarlanmıştır. Antikoagüle edilmiş tam kan örnekleri, PBS ile seyreltilmiş, ardından eritrositlerin kan plazmasından ayrılması için 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Süpernatantın dekantasyonundan sonra, sediment oluşturan eritrositler PBS kullanılarak 50 mL'ye seyreltilmiş ve eritrosit stok çözelti hazır hale getirilmiştir. Eritrosit stok çözeltiden alınan uygun hacimler, 1.0 mg mL^{-1} ve 5.0 mg mL^{-1} konsantrasyonlarında 5.0 mL hacimli $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ nanoparçacık süspansiyonları ile karıştırılmıştır. Nanoparçacık-eritrosit dispersiyonları manyetik karıştırma altında fizyolojik sıcaklık olan 37°C'de 3 saat inkübe edildikten sonra, numuneler 3000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiş ve eritrosit lizisinin bir sonucu olarak ortama salınan hemoglobinin varlığını göstermek üzere UV-görünür alan spektrofotometre kullanılarak 200 nm - 800 nm arasında süpernatant absorpsiyonları ölçülmüştür. Tüm testler iki tekrar olacak şekilde yapılmıştır. Pozitif kontrol (%100 hemoliz) ve negatif kontrol (%0 hemoliz) testleri sırasıyla destile deiyonize su ve PBS kullanılarak gerçekleştirilmişlerdir. Her bir $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ bileşimi için hemoliz yüzdesi, Eşitlik 2.2 ile verilen denklem kullanılarak 540 nm'de ölçülen süpernatant absorpsiyon değerine (ABS) bağlı olarak hesaplanmıştır (Yalcin ve Erbil, 2018).

$$\%Hemoli = \frac{\text{ABS}_{\text{numune}} - \text{ABS}_{\text{negatif kontrol}}}{\text{ABS}_{\text{pozitif kontrol}} - \text{ABS}_{\text{negatif kontrol}}} \quad (2.2)$$

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yapısal Özellikler

$\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ nanoparçacıklarının kristal yapı özelliklerini ve mevcut fazlarını aydınlatmak için XRD yöntemi kullanılmış, analizler $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) nanoparçacıklarının XRD spektrumları Şekil 1a'da gösterilmektedir. XRD spektrumları, altıgen bir yapının varlığını gösteren ZnCuO kafesinin tüm karakteristik piklerini göstermektedir (Shi vd., 2022). Wurtzite yapılı $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ için karakteristik pik noktaları; $2\theta = 32^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 57^\circ$ ve 63° 'de ortaya çıkmış olup, (100), (002), (101), (110) ve (103) kırınım noktalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen bulgular JCPDS kart No.36-1451 ile uyumludur. Şekil 1, tüm Mn katkı oranları için tek fazlı bir kristal örgü elde edilmiş olduğunu göstermekte olup, MnO veya başka bir fazın varlığını gösteren ilave hiçbir pik göstermemektedir. Bulgular, Şekil 1b'de yapılan Rietveld analizleri ile elde edilen sonuçlarla uyumludur.



Şekil 1. a) $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkları için X-ışını kırınım spektrumları, b) $Zn_{0.98}Mn_{0.01}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıklar için Rietveld analizi.

$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ kristal yapıları için örgü parametreleri, a ve c, kırınım desenlerinden [Eşitlik 3.1](#) ve [Eşitlik 3.2](#) yardımıyla hesaplanmıştır ([Bilgili vd., 2019](#), [Guler vd., 2019](#)).

$$a_{exp} = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklarının çapları (D), en yoğun pikin (101) yarı maksimumunda (full-width at half maximum - FWHM) tam genişliği dikkate alınarak ve Debye-Scherrer denklemi ([Eşitlik 3.3](#)) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta_B \quad (3.3)$$

[Eşitlik 3.3](#)'de λ , β ve θ_B sırasıyla $CuK\alpha$ 'nın X-ışını dalga boyu (1.5418 Å), kırınım zirvesinin (101) FWHM'si ve Bragg kırınım açısıdır.

Ortalama partikül boyutlarının Mn katkı oranına bağlı değişimleri [Tablo 1](#)'de gösterilmiştir. Mn^{2+} (0.83 Å) katkı elementinin Zn^{2+} (0.60 Å) ile kısmen değiştirilmesiyle yapısal bozulmanın ortaya çıkmadığı ve artan Mn katkılama oranlarının ($x=0.03-0.10$) parçacık boyutları ortalamalarında azalmaya sebep olduğu gözlenmiştir. ZnCuO yapısına Mn katkılanması, örgü parametresi a üzerinde belirgin bir etki yaratmazken, c değerlerinin artan Mn katkı oranı ile ZnCuO'ya kıyasla hafifçe azaldığı gözlenmiştir. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklar için konsantrasyona bağlı parçacık çapları (D), örgü parametreleri (a ve c), birim hücre hacmi, dislokasyon

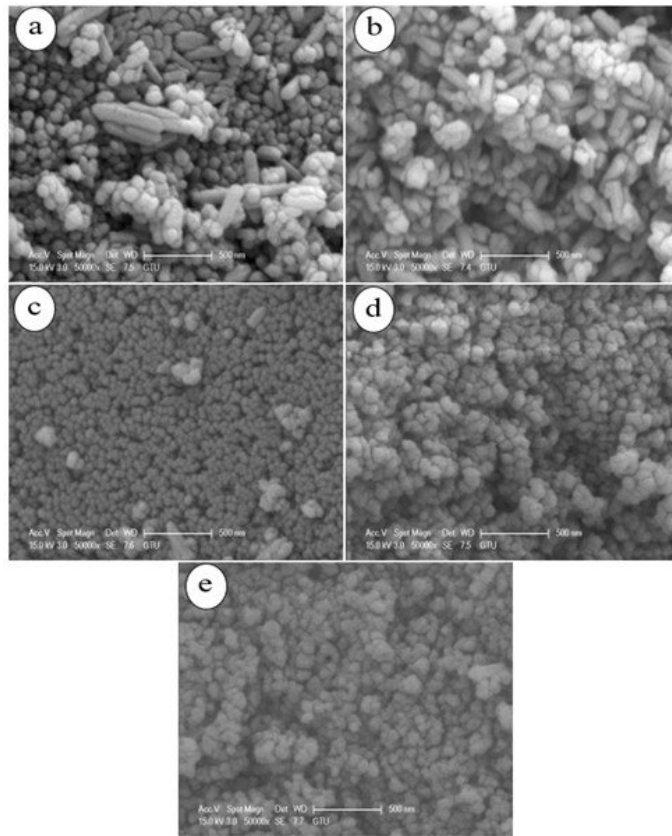
yoğunluğu (δ) (numunedeki kusur miktarı), yer değiştirme faktörü (u) ve bağ uzunluğu (L) Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1 içinde sunulan değerler, Şekil 1b'de verilen Rietveld analizi değerleri ile uyuşmaktadır.

Tablo 1

$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklar için konsantrasyona bağlı parçacık çapları (D), örgü parametreleri (a ve c), birim hücre hacmi (V), dislokasyon yoğunluğu (δ), yer değiştirme faktörü (u) ve bağ uzunluğu (L) değerleri.

Nanoparçacık	a (Å)	c (Å)	D (nm)	V (nm ³)	δ (nm) ⁻²	u	L (nm)
$Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$	3.253	5.210	35.48	47.731	0.000637	0.3799	1.9793
$Zn_{0.98}Mn_{0.01}Cu_{0.01}O$	3.245	5.201	38.05	47.423	0.000824	0.3797	1.9750
$Zn_{0.96}Mn_{0.03}Cu_{0.01}O$	3.248	5.203	30.72	47.525	0.000835	0.3799	1.9765
$Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$	3.245	5.201	28.73	47.418	0.001130	0.3797	1.9750
$Zn_{0.89}Mn_{0.10}Cu_{0.01}O$	3.247	5.195	26.88	47.420	0.001393	0.3802	1.9751

Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların yüzey morfolojileri, SEM kullanılarak incelenmiştir. Şekil 2'de nanoparçacıkların küre şekilli ve aglomere halde oldukları gözlenmektedir.



Şekil 2. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların SEM görüntüleri, (a) $Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$, (b) $Zn_{0.98}Mn_{0.01}Cu_{0.01}O$, (c) $Zn_{0.96}Mn_{0.03}Cu_{0.01}O$, (d) $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$, (e) $Zn_{0.89}Mn_{0.10}Cu_{0.01}O$.

3.2. Fotokataliz sonuçları

Oksidatif stresin çeşitli biyolojik sistemler üzerinde olumsuz etkileri olmasına rağmen, metal oksit parçacıkları tarafından üretilen reaktif oksijen türleri, boya, antibiyotik ve biyolojik atıklar gibi çeşitli kirleticileri fotokatalitik bozunma yoluyla ortamdaki uzaklaştırmak için de kullanılabilir. Çeşitli endüstriyel atıkların ve özellikle tekstil boyalarının doğal su kaynaklarına uygun olmayan şekilde deşarj edilmesi,

su kütlelerinin kirlenmesine sebep olmaktadır. Organik boyalar, biyolojik olarak parçalanmamaları ve yüksek kanserojen potansiyelleri nedeniyle insanlar, hayvanlar ve su ekosistemi için büyük tehdit oluşturmakta olup, başlıca çevre kirleticileri olarak değerlendirilirler (Saleh ve Djaja, 2014, Balcha vd., 2016). Bu çalışmada model organik boya olarak seçilen CV, diğer birçok organik boya gibi, mide-bağırsak rahatsızlıkları, hemoliz sonucu kansızlık ve daha birçok rahatsızlığa neden olabilir (Balcha ve ark. 2016). Ancak tekstil endüstrisinde özellikle boyama aşamasında CV kullanımını oldukça yaygındır. ZnO ve türevi nano malzemeler, boyalar dahil organik maddelerle kirlenmiş suların arıtılması için uygun bir alternatif malzeme olarak giderek daha fazla dikkat çekmektedir. Bunun nedeni, titanyum dioksit gibi diğer yaygın oksitlere kıyasla nispeten yüksek yüzey alanı ve kuantum verimi ile iyi foto aktivite ve fotoluminesans özellikleri sergilemesidir (Bijang vd., 2022).

Literatüre sunulmuş çeşitli çalışmalar, metal oksit nanoparçacıklar tarafından açığa çıkarılan reaktif oksijen türlerinin kirlenmiş su kaynaklarında bulunabilecek hidrokarbonlar, boyalar ve farmasötikler gibi organik kirleticilerin bozunmasını sağlayabileceğini ifade etmektedir (Rani ve Shanker, 2022, Murali vd., 2021, Wolski vd., 2019). Özellikle CV gibi organik kirleticiler, elektromanyetik radyasyon tarafından tetiklenen bir dizi redoks reaksiyonu nedeniyle esas olarak nanopartiküllerin yüzeyinde bozunur (Naik vd., 2018). Boya molekülleri fotokatalizörlerin yüzeyine adsorbe edilebilir ve literatür çalışmalarının çoğunda gerçek boya konsantrasyonu, ışınlama süresinin başlangıcında çözeltideki boya moleküllerinin denge konsantrasyonuna eşit olarak kabul edilir (Saravanan vd., 2013, Rao vd., 2009). Bu çalışmada, CV'nin yüzey adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra boya-nanopartikül süspansiyonu 254 nm dalga boylu ışık kullanılarak ışınlanmıştır. Bazı CV molekülleri nanopartiküllerin yüzeyine adsorbe edildiğinden, gerçek CV konsantrasyonu, ışınlama süresinin başlangıcında çözeltide CV'nin denge konsantrasyonuna eşit olarak kabul edilmiştir (Shen vd., 2008).

$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların fotokatalitik özellikleri, CV'nin fotodegradasyon sürecinin takibi yoluyla değerlendirilmiştir. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların sulu bir süspansiyonundaki fotodegradasyona uğramamış CV'nin UV-görünür alan spektrumunun zamana bağlı değişimi, 0-330 dakika aralığında 590 nm'de karakteristik bant şiddetinin azaldığını göstermektedir. 254 nm ışınlamanın etkisi altındaki bu değişiklik, CV'nin $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların tarafından başarıyla fotodegradasyona uğratıldığını gösterir. Şekil 3a, $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ varlığında, 0-330 dakika aralığındaki CV foto-bozunma dinamiğini göstermektedir. İncelenen tüm $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların birinci merteye foto-bozunma kinetikleri Şekil 3b'de gösterilmiştir. $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıkları, 330 dakikalık bir fotodegradasyon süresi için 0.0046 dak^{-1} 'lık birinci dereceden hız sabiti ile yüksek bir fotodegradasyon verimliliği göstermiştir.

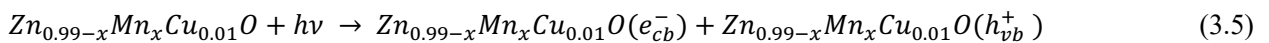
$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklarının fotokatalitik özellikleri, CV'ye karşı gösterdikleri dekolorizasyon etkinlikleri takip edilerek incelenmiştir (Eşitlik 3.4) (Li vd., 2017).

$$\text{Dekolorizasyon yüzdesi} = ((C_o - C)/C_o) \times 100 \quad (3.4)$$

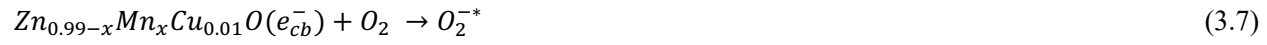
Eşitlikte, C_o ve C sırasıyla ışınlama öncesi CV konsantrasyonuna ve belirli bir ışınlama süresinden (t) sonra CV konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklarının zamana bağlı dekolorizasyon etkinlikleri ve gram nanoparçacık başına uzaklaştırılan CV kütlesi (mg) sırasıyla Şekil 4a ve Şekil 4b'de verilmiştir. 330 dakika sonunda $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıklarının toplam CV'nin %78.1'ini parçalayabildiği gözlenmiştir.

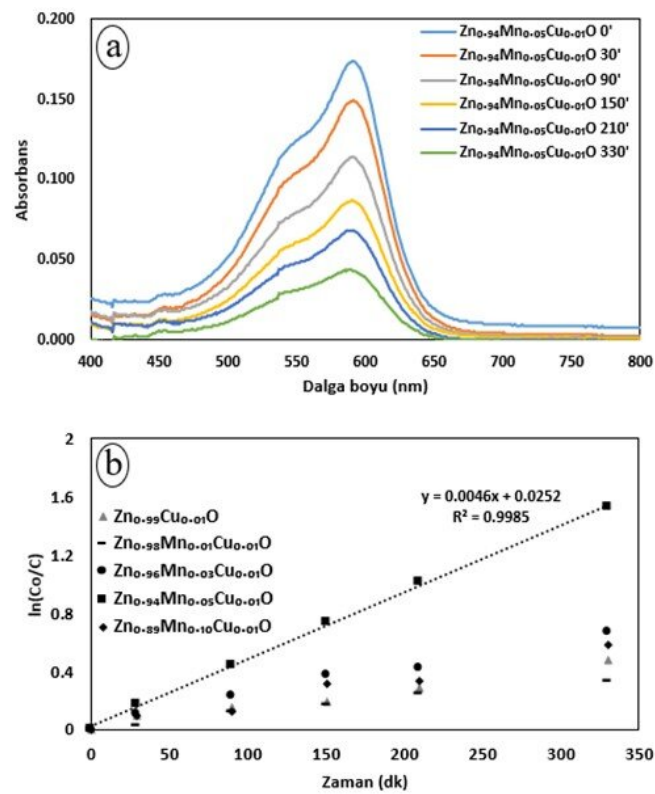
Metal oksit nanoparçacıklardan reaktif oksijen türlerinin oluşumu oksidatif bir süreç olup, CV'nin de dahil olduğu çeşitli organik moleküllerin parçalanmasına sebep olmaktadır. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklar varlığında CV'nin foto-bozunma süreci aşağıda belirtilen 3 temel basamaktan oluşan mekanizmayı takip eder. İlk basamak değerlik bandı elektronlarının uyarılmasıdır. Bu adımda, değerlik bandı (valence band - vb) elektronları, $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklarının bant aralığından daha fazla enerjiye sahip elektromanyetik radyasyon tarafından foto-uyarılır. Elektronlar (e^-), değerlik bandında eşit sayıda elektron boşluğu bırakarak boş bir iletkenlik bandına (conduction band - cb) göç eder (Eşitlik 3.5).



İkinci adım, malzemenin yüzeyine göç eden elektronların hidroksil (HO^*) ve süperoksit (O_2^{*-}) gibi reaktif oksijen türlerini oluşturmak üzere HO^- , O_2 veya HO_2 ile reaksiyona girmesidir (Eşitlikler 3.6-3.8).

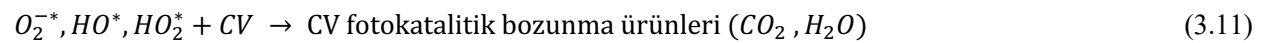


Bu adımda ortaya çıkan radikalleri, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hidroperoksil (HO_2^*) radikalleri gibi diğer bazı reaktif ara ürünlerin oluşumu ile sonuçlanan Eşitlik 3.9 ve Eşitlik 3.10 ile verilmiş olan bazı reaksiyonlara da katılabilir.

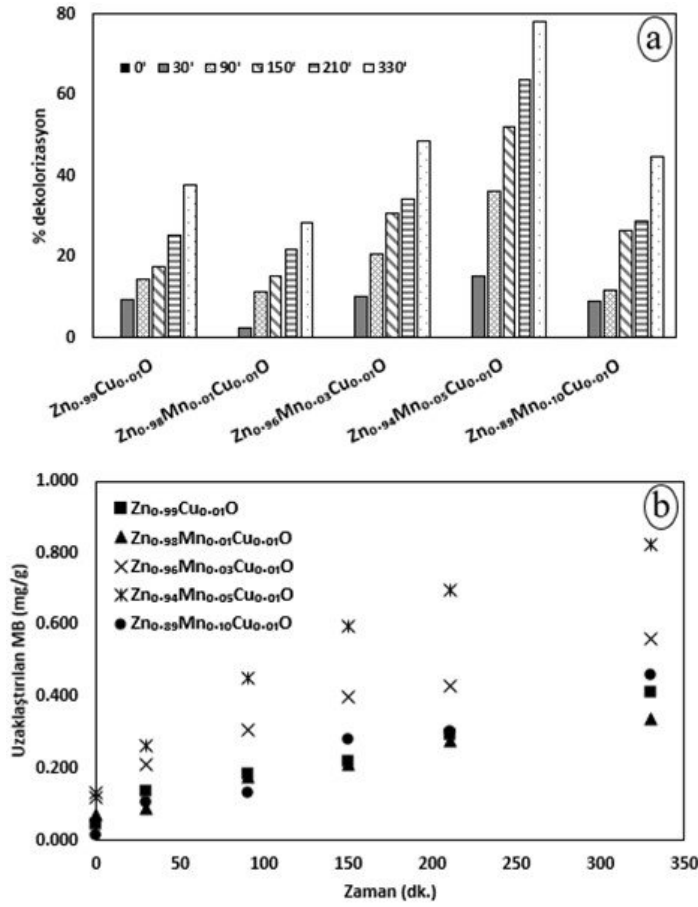


Şekil 3. (a) 254 nm ışınlatma altında $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ varlığında zamanın bir fonksiyonu olarak CV foto-bozunmasını gösteren UV-görünür alan spektrumları ve (b) $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkları üzerinde CV'nin fotokatalitik bozunması için birinci merteye bozunma kinetiği.

Üçüncü ve son basamakta organik moleküllerin reaktif oksijen türleri tarafından H_2O ve CO_2 gibi daha az zararlı moleküllere fotokatalitik bozunması meydana gelir (Eşitlik 3.11).



$Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların özellikle $x=0.03$, 0.05 ve 0.10 Mn katkılama oranlarında foto uyarılmış elektronların değerlik bandından iletim bandına geçişi yoluyla üretilen ve temelde ve radikallerinin oluşumuna kuvvetle bağlı olan fotokatalitik aktivite sergilediği belirlenmiştir. Belirtilen Mn katkılama oranları için 330 dakikalık ışınlatma süresi sonunda foto-bozunmaya uğrayan CV yüzdeleri sırasıyla, %48.7, %78.1 ve %44.6'dır. Gram nano parçacık başına bozunan CV kütlesi (mg), $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ varlığında gerçekleşen foto-bozunma sürecinde 0.826 mg g^{-1} değerine kadar ulaşmıştır (Şekil 4b).



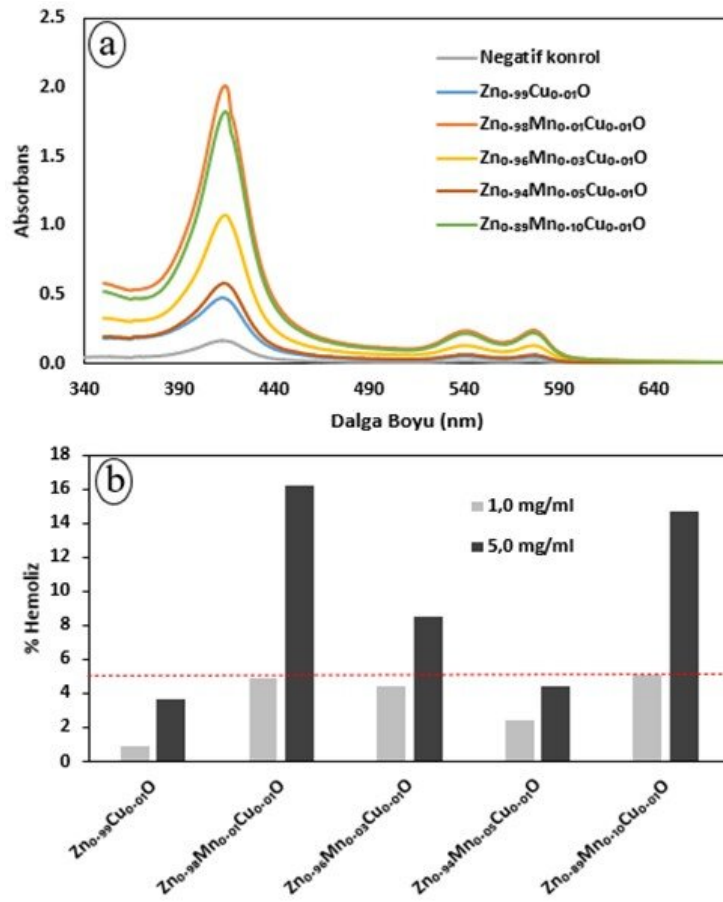
Şekil 4. (a) Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıkların zamana bağlı dekolorizasyon etkinlikleri ve (b) gram nanoparçacık başına uzaklaştırılan CV kütlelerinin zamana bağlı değişimi.

3.3. Kan Uyumluluğu Sonuçları

Biyolojik uygulamalar için kullanılmak üzere tasarlanan malzemeler, biyoyumlulukları açısından iyi tanımlanmalıdır. Kan uyumluluğu testleri, sentetik bir malzeme ile canlı dokular arasındaki biyoyumluluğun değerlendirilmesi için bilimsel olarak kabul görmekte olan testlerdir (Markiewicz vd., 2016, Li vd., 2013). Sentetik nano boyutlu malzemeler eritrosit yapısını etkileyebilir, fizyolojik fonksiyonlarını değiştirebilir ve hücrelerin parçalanmasına neden olabilir (Zhang, 2016). Hemotoksik özellikler, bu sentetik malzemelere elementel düzeyde katkılar yapmak yoluyla ayarlanabilir, nanoparçacık kaynaklı hemoliz azaltılabilir ve biyoyumluluk artırılabilir.

Bu çalışmada, Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıkların eritrositler üzerindeki etkilerini incelemek için hemolitik aktivite testleri yapılmıştır. Sağlıklı insan eritrositleri iki farklı konsantrasyonda (1.0mg mL⁻¹ ve 5.0mg mL⁻¹) Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıklarına maruz bırakılmış ve nanoparçacık kaynaklı hemoliz oranları belirlenmiştir.

Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıkları ile muamele edilmiş eritrosit süspansiyonlarının UV-görünür alan süpernatant spektrumları ve hemoliz oranları sırasıyla Şekil 5a ve Şekil 5b'de verilmiştir. Oksihemoglobin için 418 nm'de gözlenen soğutma bantı ile 540 nm ve 577 nm'de gözlenen Q bantlarında gözlenen intensite artışı nanoparçacıkların sebep olduğu hemolizin spektral göstergesi olarak izlenmiştir. Deney sonuçlarına göre 37°C'da 3 saat inkübasyona tabi tutulan eritrositler, 1.0 mg mL⁻¹ Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O konsantrasyonunda nanoparçacıkların etkisiyle farklı yüzdelerde hafifçe hemolize uğramışlardır (Şekil 5b). Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O, tüm Mn katkı oranları için 1.0 mg mL⁻¹ nanoparçacık konsantrasyonunda düşük in vitro toksisite ve ihmal edilebilir hemolitik aktivite göstergesi olarak kabul edilen %5'ten daha düşük hemoliz oranları gözlenmiştir (Kokila vd., 2022). Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O her iki konsantrasyonda da %5'in altında hemolize sebep olarak belirgin bir kan uyumluluğu gösterirken, x=0.01, 0.03 ve 0.10 Mn katkı oranlarıyla sentezlenen nanoparçacıklarda 1.0 mg mL⁻¹ konsantrasyonda sırasıyla %16.2, %8.5 ve %14.6 oranlarında hemoliz ortaya çıkmıştır.



Şekil 5. (a) Tek başına PBS (negatif kontrol) ve 5.0mg ml⁻¹ konsantrasyonlarda Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıkları ile muamele edilmiş eritrosit süspansiyonlarının UV-görünür alan süpernatant spektrumları. (b) Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıkların 1.0mg ml⁻¹ ve 5.0mg ml⁻¹ konsantrasyonlarda yarattıkları hemoliz yüzdeleri.

Yüksek nanoparçacık konsantrasyonunda ortaya çıkan daha belirgin hemolitik etki başlıca, nanoparçacıklar tarafından oluşturulan reaktif oksijen türlerinin daha baskın hale gelmiş oksidan etkilerinden ve nanoparçacıklar ile eritrosit hücre duvarı arasındaki daha yoğun hale gelmiş etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Eritrosit hücre zarı, temel olarak lipid ve protein kısımlarının hemen hemen aynı konsantrasyonlarını taşıyan bir fosfolipid çift tabakasından oluşan kompozit bir yapıdır (Cho vd., 2019, Sathi vd., 2014). Nanoparçacıklar, eritrosit hücre zarındaki proteinleri etkisiz hale getirerek hücre ölümüne neden olur. Nanoparçacıklar, başta sistein gibi sülfidril (-SH) gruplarını taşıyanlar olmak üzere membran yapısındaki proteinlerle etkileşerek R-S-(Cu)²⁺-S-R kompleksleri oluştururlar. Bu etkileşimler, eritrosit membran geçirgenliğini azaltır ve nihayetinde eritrosit hücre duvarının parçalanmasına neden olur (Tkachenko vd., 2020, Azzam ve Zaki, 2016).

Bu çalışmadan elde edilen hemolitik aktivite deney sonuçları, tüm Mn katkı oranları için, Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O nanoparçacıkların 1.0mg ml⁻¹ konsantrasyonda ZnCuO'ya kıyasla hafifçe yüksek olmakla birlikte, kan uyumluluğu sınırları içerisinde kabul edilen %5 altında hemoliz oranlarına sebep olduğunu göstermiştir.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, farklı oranlarda mangan katkılanmış nano-boyutlu çinko-bakır oksit (Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10) sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş, bu yeni malzeme kristal özellikler, yüzey morfolojisi, fotokatalitik performans ve kan uyumluluğu bakımından araştırılmıştır. Bulgular, aynı yöntemle sentezlenmiş nano boyutlu ZnCuO parçacıklarla kıyaslamalı olarak verilmiştir. XRD analizleri, tek fazlı ve Wurtzite yapının varlığını göstermiş olup, nanoparçacıkların Mn katkı oranına göre değişen ve 26.88 nm-35.48 nm aralığında olan ortalama çap değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Zn_{0.99-}

$Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların fotokatalitik performansları CV foto-bozunma süreci UV-görünür alan spektroskopisiyle takip edilerek incelenmiş ve sentezlenen numuneler içerisinde en yüksek fotokatalitik aktivitenin $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıklar tarafından gösterildiği tespit edilmiştir. $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıklar, 330 dakikalık ışınlama süresi sonunda CV başlangıç miktarının %78.1'ini degrade ederken $Zn_{0.96}Mn_{0.03}Cu_{0.01}O$ ve $Zn_{0.89}Mn_{0.10}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıklarda bu oran sırasıyla %48.7 ve %44.6 olmuştur. $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ nanoparçacıkları, 330 dakikalık bir fotodegradasyon süresi için 0.0046 dak^{-1} 'lık birinci dereceden hız sabiti ile yüksek bir fotodegradasyon verimliliği göstermiş, gram nano parçacık başına bozulan CV kütlesi (mg), $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ varlığında gerçekleşen foto-bozunma sürecinde 0.826 mg g^{-1} değerine ulaşmıştır. **İki farklı $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacık konsantrasyonunda** (1.0 mg ml^{-1} ve 5.0 mg ml^{-1}) gerçekleştirilen kan uyumluluğu testleri ile, numunelerin Mn katkı oranı ile değişen ve nanoparçacık konsantrasyonuna bağlı olan hemolitik aktiviteler gösterdikleri belirlenmiştir. $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıkların tamamı 1.0 mg ml^{-1} konsantrasyonda düşük in vitro toksisite ve potansiyel biyoyumluluk göstergesi olarak %5'ten daha düşük hemoliz oranları göstermiştir. $Zn_{0.94}Mn_{0.05}Cu_{0.01}O$ her iki konsantrasyonda da %5'in altında hemolize sebep olarak belirgin bir kan uyumluluğu gösterirken, $x=0.01, 0.03$ ve 0.10 Mn katkı oranlarıyla sentezlenen nanoparçacıklarda 1.0 mg ml^{-1} konsantrasyonda sırasıyla %16.2, %8.5 ve %14.6 oranlarında hemoliz gözlenmiştir. Sonuç olarak, $Zn_{0.99-x}Mn_xCu_{0.01}O$ nanoparçacıklar için hem fotokatalitik özellikler hem de kan uyumlulukları bakımından optimum Mn katkı oranı $x=0.05$ olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmanın, ileri araştırmalar ve modifikasyonlar ile gelişmiş biyoyumluluk ve yeterli yapısal özelliklere sahip nano boyutlu metal oksitlerin geliştirilmesine öncülük etmesi ümit edilmektedir.

Yazar Katkıları

Bestenur Yalçın: Deneyleri planlamış, tasarlamış, verileri toplamış, değerlendirmelerini yapmış ve makaleyi yazmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazar çıkar çatışması bildirmemiştir.

Kaynaklar

- Acharya, A. D., Moghe, S., Panda, R., Shrivastava, S. B., Gangrade, M., Shripathi, T., Ganesan, V. (2012). Effect of Cd dopant on electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis route. *Thin Solid Films*, 525, 49-55. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.100>
- Aggarwal, N., Vasishth, A., Singh, B., & Singh, B. (2018). Investigation of room temperature ferromagnetic behaviour in dilute magnetic oxides. *Integrated Ferroelectrics*, 186(1), 10-16. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1369317>
- Ahmad, S., Aadil, M., Ejaz, S. R., Akhtar, M. U., Noor, H., Haider, S., Yasmin, G. (2022). Sol-gel synthesis of nanostructured ZnO/SrZnO₂ with boosted antibacterial and photocatalytic activity. *Ceramics International*, 48(2), 2394-2405. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.020>
- Al-Buriah, A. K., Al-Gheethi, A. A., Kumar, P. S., Mohamed, R. M. S. R., Yusof, H., Alsharif, A. F., & Khalifa, N. A. (2022). Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. *Chemosphere*, 287, 132162. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132162>
- Azzam, E. M. S., & Zaki, M. F. (2016). Surface and antibacterial activity of synthesized nonionic surfactant assembled on metal nanoparticles. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(2), 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.04.005>
- Balcha, A., Yadav, O. P., & Dey, T. (2016). Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 25485-25493. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7750-6>

- Beitollahi, H., Tajik, S., Nejad, F. G., & Safaei, M. (2020). Recent advances in ZnO nanostructure-based electrochemical sensors and biosensors. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(27), 5826-5844. <https://doi.org/10.1039/D0TB00569J>
- Bijang, C. M., Nurdin, M., Latupeirissa, J., Aziz, T., & Talapessy, F. (2022). The Ouw Natural Clay Impregnation Using Titanium Dioxide as a Rhodamine B Dyestuff Degradation. *Indonesian Journal of Chemical Research*, 9(3), 144-149. <https://doi.org/10.30598/ijcr>
- Bilgili, A. K., Akpınar, Ö., Kurtuluş, G., Öztürk, M. K., Özcelik, S., & Ozbay, E. (2019). Lattice parameters a-, c-, strain-stress analysis and thermal expansion coefficient of InGaN/GaN solar cell structures grown by MOCVD. *Politeknik Dergisi*, 22(1), 33-39. <https://doi.org/10.2339/politeknik.403978>
- Bopape, D. A., Motaung, D. E., & Hintsho-Mbita, N. C. (2022). Green synthesis of ZnO: Effect of plant concentration on the morphology, optical properties and photodegradation of dyes and antibiotics in wastewater. *Optik*, 251, 168459. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168459>
- Carofiglio, M., Barui, S., Cauda, V., & Laurenti, M. (2020). Doped zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and potential use in nanomedicine. *Applied Sciences*, 10(15), 5194. <https://doi.org/10.3390/app101551944>
- Cho, Y., Woo, J. H., Kwon, O. S., Yoon, S. S., & Son, J. (2019). Alterations in phospholipid profiles of erythrocytes deep-frozen without cryoprotectants. *Drug testing and analysis*, 11(8), 1231-1237. <https://doi.org/10.1002/dta.2600>
- Guler, A., Arda, L., Dogan, N., Boyraz, C., & Ozugurlu, E. (2019). The annealing effect on microstructure and ESR properties of (Cu/Ni) co-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 45(2), 1737-1745. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.056>
- Hasan, F. A., & Hussein, M. T. (2021). Study of some electronic and spectroscopic properties of ZnO nanostructures by density functional theory. *Materials Today: Proceedings*, 42, 2638-2644. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.593>
- He, X., Gui, Y., Xie, J., Liu, X., Wang, Q., & Tang, C. (2020). A DFT study of dissolved gas (C₂H₂, H₂, CH₄) detection in oil on CuO-modified BNNT. *Applied Surface Science*, 500, 144030. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144030>
- Hou, Q., Qi, M., Yin, X., Wang, Z., & Sha, S. (2022). First principles study of carrier activity, lifetime and absorption spectrum to investigate effects of strain on the photocatalytic performance of doped ZnO. *Current Applied Physics*, 33, 41-50. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.09.012>
- Islam, S. E., Hang, D. R., Chen, C. H., & Sharma, K. H. (2018). Facile and Cost-Efficient Synthesis of Quasi-0D/2D ZnO/MoS₂ Nanocomposites for Highly Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Antibiotics. *Chemistry—A European Journal*, 24(37), 9305-9315. <https://doi.org/10.1002/chem.201801397>
- Jha, M., & Shimpi, N. G. (2018). Spherical nanosilver: Bio-inspired green synthesis, characterizations, and catalytic applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 234-249. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2018.07.004>
- Karthik, K., Dhanuskodi, S., Gobinath, C., Prabukumar, S., & Sivaramakrishnan, S. (2017). Photocatalytic and antibacterial activities of hydrothermally prepared CdO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(15), 11420-11429. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6937-z>
- Khan, U., Jan, F. A., Ullah, R., & Ullah, N. (2022). Comparative photocatalytic performance and therapeutic applications of zinc oxide (ZnO) and neodymium-doped zinc oxide (Nd-ZnO) nanocatalysts against Acid Yellow-3 dye: kinetic and thermodynamic study of the reaction and effect of various parameters. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-20. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07483-0>
- Kokila, N. R., Mahesh, B., Roopa, K. P., Prasad, B. D., Raj, K., Manjula, S. N., Ramu, R. (2022). Thunbergia mysorensis mediated Nano Silver Oxide for Enhanced Antibacterial, Antioxidant, Anticancer potential and in vitro Hemolysis Evaluation. *Journal of Molecular Structure*, 132455. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132455>

- Lee, D., Park, D., Shin, K., Seo, H. M., Lee, H., Choi, Y., & Kim, J. W. (2021). ZnO nanoparticles-laden cellulose nanofibers-armed Pickering emulsions with improved UV protection and water resistance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 96, 219-225. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.018>
- Li, H. C., Hsieh, F. J., Chen, C. P., Chang, M. Y., Hsieh, P. C., Chen, C. C., Chang, H. C. (2013). The hemocompatibility of oxidized diamond nanocrystals for biomedical applications. *Scientific reports*, 3(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/srep03044>
- Li, H., Liu, J., Wang, C., Yang, H., & Xue, X. (2022). Oxygen vacancies-enriched and porous hierarchical structures of ZnO microspheres with improved photocatalytic performance. *Vacuum*, 110891. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110891>
- Li, Y., Liao, C., & Tjong, S. C. (2020). Recent advances in zinc oxide nanostructures with antimicrobial activities. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(22), 8836. <https://doi.org/10.3390/ijms21228836>
- Li, X., Lu, H., Zhang, Y., & He, F. (2017). Efficient removal of organic pollutants from aqueous media using newly synthesized polypyrrole/CNTs-CoFe₂O₄ magnetic nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 316, 893-902. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.037>
- Markiewicz, K. H., Zembko, P., Póltorak, K., Misztalewska, I., Wojtulewski, S., Majcher, A. M., Wilczewska, A. Z. (2016). Magnetic nanoparticles with chelating shells prepared by RAFT/MADIX polymerization. *New Journal of Chemistry*, 40(11), 9223-9231. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01938B>
- Murali, M., Kalegowda, N., Gowtham, H. G., Ansari, M. A., Alomary, M. N., Alghamdi, S., Amruthesh, K. N. (2021). Plant-Mediated Zinc Oxide Nanoparticles: Advances in the New Millennium towards Understanding Their Therapeutic Role in Biomedical Applications. *Pharmaceutics*, 13(10), 1662. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101662>
- Naik, M. M., Naik, H. B., Nagaraju, G., Vinuth, M., Vinu, K., & Rashmi, S. K. (2018). Effect of aluminium doping on structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity on nickel ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(23), 20395-20414. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0174-y>
- Ozcelik, S., Yalcin, B., Arda, L., Santos, H., Sáez-Puche, R., Angurel, L. A., Ozcelik, B. (2021). Structure, magnetic, photocatalytic and blood compatibility studies of nickel nanoferrites prepared by laser ablation technique in distilled water. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 157279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157279>
- Pillai, A. M., Sivasankarapillai, V. S., Rahdar, A., Joseph, J., Sadeghfar, F., Rajesh, K., & Kyzas, G. Z. (2020). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with antibacterial and antifungal activity. *Journal of Molecular Structure*, 1211, 128107. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128107>
- Rani, M., & Shanker, U. (2022). Green nanomaterials: An overview. *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications*, 43-80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823137-1.00026-9>
- Rao, A. N., Sivasankar, B., & Sadasivam, V. (2009). Kinetic studies on the photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306(1-2), 77-81. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.02.028>
- Reynolds, J. G., & Reynolds, C. L. (2014). Progress in ZnO acceptor doping: what is the best strategy?. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/4570588>
- Saleh, R., & Djaja, N. F. (2014). UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 74, 217-233. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.06.013>
- Saravanan, R., Karthikeyan, S., Gupta, V. K., Sekaran, G., Narayanan, V., & Stephen, A. J. M. S. (2013). Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Materials Science and Engineering: C*, 33(1), 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.011>
- Sathi, A., Viswanad, V., Aneesh, T. P., & Kumar, B. A. (2014). Pros and cons of phospholipid asymmetry in erythrocytes. *Journal of pharmacy & bioallied sciences*, 6(2), 81. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.129171>

- Senol, S. D., Yalcin, B., Ozugurlu, E., & Arda, L. (2020). Structure, microstructure, optical and photocatalytic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Materials Research Express*, 7(1), 015079. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5eea>
- Sha, R., Puttapati, S. K., Srikanth, V. V., & Badhulika, S. (2017a). Ultra-sensitive phenol sensor based on overcoming surface fouling of reduced graphene oxide-zinc oxide composite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 785, 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.001>
- Sha, R., Puttapati, S. K., Srikanth, V. V., & Badhulika, S. (2017b). Ultra-sensitive non-enzymatic ethanol sensor based on reduced graphene oxide-zinc oxide composite modified electrode. *IEEE Sensors Journal*, 18(5), 1844-1848. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2787538>
- Shen, W., Li, Z., Wang, H., Liu, Y., Guo, Q., & Zhang, Y. (2008). Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 172-175. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.082>
- Shi, Y., Liu, Q. G., Chen, Y., & Wang, M. H. (2022). Synthesis and properties of rod-like ZnO composite powders by the reflux method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07548-0>
- Thirumoorthy, G. S., Balasubramaniam, O., Kumaresan, P., Muthusamy, P., & Subramani, K. (2021). Tetraselmis indica mediated green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and evaluating its antibacterial, antioxidant, and hemolytic activity. *BioNanoScience*, 11(1), 172-181. <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00817-y>
- Titov, V. V., Lisachenko, A. A., Akopyan, I. K., Labzovskaya, M. E., & Novikov, B. V. (2019). Long-Lived Photocatalysis Centers Created in ZnO via Resonant Exciton Excitation. *Physics of the Solid State*, 61(11), 2134-2138. <https://doi.org/10.1134/S1063783419110398>
- Tkachenko, A., Onishchenko, A., Klochkov, V., Kavok, N., Nakonechna, O., Yefimova, S., Posokhov, Y. (2020). The impact of orally administered gadolinium orthovanadate $GdVO_4: Eu^{3+}$ nanoparticles on the state of phospholipid bilayer of erythrocytes. *Turkish Journal of Biochemistry*, 45(4), 389-395. <https://doi.org/10.1515/tjb-2019-0427>
- Wolski, L., Walkowiak, A., & Ziolk, M. (2019). Formation of reactive oxygen species upon interaction of Au/ZnO with H_2O_2 and their activity in methylene blue degradation. *Catalysis Today*, 333, 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.004>
- Yalcin, B., & Erbil, C. (2018). Effect of sodium hydroxide solution as polymerization solvent and activator on structural, mechanical and antibacterial properties of PNIPAAm and P (NIPAAm-clay) hydrogels. *Polymer Composites*, 39, E386-E406. <https://doi.org/10.1002/pc.24490>
- Yi, C., Yu, Z., Ren, Q., Liu, X., Wang, Y., Sun, X., Huang, X. (2020). Nanoscale ZnO-based photosensitizers for photodynamic therapy. *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 30, 101694. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101694>
- Zhang, H. (2016). Erythrocytes in nanomedicine: an optimal blend of natural and synthetic materials. *Biomaterials science*, 4(7), 1024-1031. <https://doi.org/10.1039/C6BM00072J>
- Zhou, D., Wang, P., Roy, C. R., Barnes, M. D., & Kittilstved, K. R. (2018). Direct evidence of surface charges in n-type Al-doped ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(32), 18596-18602. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04718>