

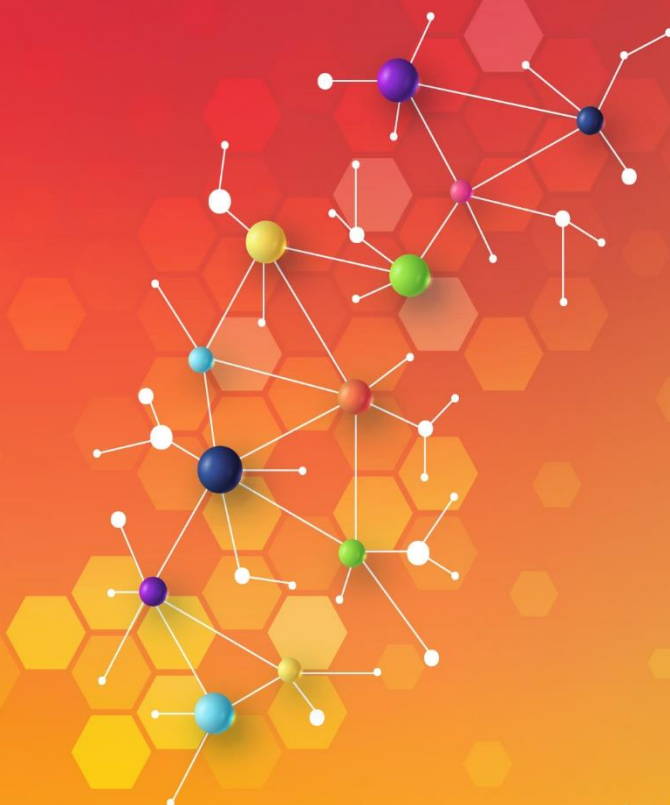


# Journal of Ata-Chem

## Ata-Kimya Dergisi

*Official Journal of Atatürk University Faculty of Science*

Volume/Cilt 4. Issue/Sayı 2. Nov/November 2024



EISSN 2822-3926  
[dergipark.org.tr/en/pub/atakim](http://dergipark.org.tr/en/pub/atakim)

# Journal Of Ata-Chem

## EDITOR / EDİTÖR

**Elif ŞENKUYTU** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

## ASSOCIATE EDITOR / YARDIMCI EDİTÖR

**Ömer İrfan KÜFREVOĞLU** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

## TECHNICAL EDITOR / TEKNİK EDİTÖR

**Esra TANRIVERDİ EÇİK** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

## LANGUAGE EDITOR / DİL EDİTÖRÜ

**Süreyya Oğuz TÜMAY** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

## EDITORIAL and ADVISORY BOARD / YAYIN ve DANIŞMA KURULU

**Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ** 

Department of Chemistry, Gebze Technical  
University Kocaeli, Türkiye  
*Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kocaeli,  
Türkiye*

**Derya DAVARCI** 

Department of Chemistry, Gebze Technical  
University Kocaeli, Türkiye  
*Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kocaeli,  
Türkiye*

**Tuba YILDIRIM** 


Department of Biology, Amasya University,  
Amasya, Türkiye  
*Amasya Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Amasya,  
Türkiye*

**Murat BİNGÜL** 


Department of Basic Pharmaceutical Sciences,  
Dicle University, Diyarbakır, Türkiye  
*Dicle Üniversitesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü,  
Diyarbakır, Türkiye*

**Erdiñç DOĞANCI** 

Department of Chemistry and Chemical Processing  
Technologies, Kocaeli University, Kocaeli, Türkiye  
*Kocaeli Üniversitesi, Kimya ve Kimyasal İşleme  
Teknolojileri Bölümü, Kocaeli, Türkiye*

**Gamze ELMAS** 

Department of Chemistry, Ankara University,  
Ankara, Türkiye  
*Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye*

**Aytuğ OKUMUŞ** 

Department of Chemistry, Ankara University,  
Ankara, Türkiye  
*Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye*

**Kenan KORAN** 

Department of Food Technology, Fırat University, D  
Elazığ, Türkiye *Fırat Üniversitesi, Gıda Teknolojisi  
Bölümü, Elazığ, Türkiye*

**Mehmet PİŞKİN** 

Food Processing, Çanakkale Onsekiz Mart  
University, Çanakkale, Türkiye  
*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Gıda İşleme,  
Çanakkale, Türkiye*

**Semra KARACA** 


Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

**Haydar KILIÇ** 


Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

**Nurhan KISHALI** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

**Deryanur KILIÇ** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

**Melike SEVİM** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*

**Tuba ÖZNLÜER** 

Department of Chemistry,  
Atatürk University, Erzurum, Turkey  
*Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü, Erzurum,  
Türkiye*



# Journal Of Ata-Chem

## ABOUT

Journal of Ata-Chem is a peer reviewed, open access, online-only journal published by the published by Atatürk University.

Journal of Ata-Chem is published biannual in Turkish and English in May, and November.

### Abstracting and Indexing

Journal of Ata-Chem is covered in the following abstracting and indexing databases;

- DOAJ

Journal of Ata-Chem aims to publish studies of the highest scientific and clinical value in all areas of chemistry.

Journal of Ata-Chem publishes research articles, reviews, letters to the editors, and short articles that will contribute to the literature on chemistry. The main purpose of the journal is to disseminate the scientific knowledge produced in the field of analytical chemistry, biochemistry, biotechnology, inorganic chemistry, organic chemistry, physical chemistry, chemical engineering, food chemistry, materials science, polymer chemistry, environmental chemistry, energy technologies, pharmaceutical chemistry, plant science, medicinal chemistry, forensic chemistry, theoretical chemistry, nanotechnology, agricultural chemistry and geochemistry to a wide platform. In doing so, the journal aims to bring together researchers, educational practitioners and policy makers at a common intersection.

The target audience of the journal includes academicians, clinical researchers, medical/health professionals, students, and related professional and academic bodies and institutions.

All published content is available online, free of charge at <https://dergipark.org.tr/en/pub/atakim>.

## HAKKINDA

*Ata-Kimya Dergisi, hakemli, açık erişimli ve yalnızca çevrimiçi olarak Atatürk Üniversitesi tarafından yayınlanan bir dergidir.*

*Ata-Kimya Dergisi, Mayıs ve Kasım aylarında, İngilizce ve Türkçe olarak yılda iki kez yayınlanan bir dergidir.*

### Özetleme ve İndeksleme

*Ata-Kimya Dergisi aşağıdaki özetleme ve indeksleme veri tabanlarında yer almaktadır:*

- DOAJ

*Ata-Kimya Dergisi, kimyanın tüm alanlarında bilimsel ve klinik değeri en yüksek çalışmalarını yayınlamayı amaçlamaktadır.*

*Ata-Kimya Dergisi, kimya ilgili literatüre katkı sunacak, özellikle araştırma makaleleri, derlemeler, editöre mektuplar ve kısa makaleler yayınlamaktadır. Derginin temel amacı, analitik kimya, biyokimya, biyoteknoloji, anorganik kimya, organik kimya, fizikokimya, kimya mühendisliği, gıda kimyası, malzeme bilimi, polimer kimyası, çevre kimyası, enerji teknolojileri, ilaç kimyası, bitki bilimi, tıbbi kimya, adli kimya, teorik kimya, nanoteknoloji, zirai kimya ve jeokimya alanında üretilen bilimsel bilgiyi geniş bir platforma yaymaktır. Dergi bunu yaparken araştırmacıları, eğitim uygulayıcılarını ve politika yapıcılarını ortak bir kesişim noktasında buluşturmayı hedeflemektedir.*

*Derginin hedef kitleleri akademisyenler, klinik araştırmacılar, tıp/sağlık profesyonelleri, öğrenciler ve ilgili mesleki ve akademik kurum ve kuruluşlardan oluşmaktadır.*

*Tüm yayımlanan içerikler <https://dergipark.org.tr/tr/pub/atakim> adresinden çevrimiçi olarak ücretsiz olarak erişilebilir.*



### Contact (Editor in Chief) / İletişim (Baş Editör)

**Elif ŞENKUYTU**

Atatürk University, Department of Chemistry, Erzurum, Turkey  
Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

✉ [elif.senkuytu@atauni.edu.tr](mailto:elif.senkuytu@atauni.edu.tr)

✉ [jof.atachem@atauni.edu.tr](mailto:jof.atachem@atauni.edu.tr)

🌐 <https://dergipark.org.tr/tr/pub/atakim>

☎ +90 442 231 4114

### Contact (Publisher) / İletişim (Yayıncı)

**Atatürk University**

Atatürk University, Erzurum, Turkey  
Atatürk Üniversitesi Rektörlüğü 25240 Erzurum, Türkiye

✉ [ataunijournals@atauni.edu.tr](mailto:ataunijournals@atauni.edu.tr)

🌐 <https://bilimseldergiler.atauni.edu.tr>

☎ +90 442 231 15 16

# Journal Of Ata-Chem

## CONTENTS / İÇİNDEKİLER

### Research Articles/Araştırma Makaleleri

- 44** **Organik Kirletici Boyar Maddelerin Atıksudan Renk Giderme Kinetiği**  
*Decolorization Kinetics of Organic Pollutant Dye Compounds from Wastewater*  
Shams SHABANLI, Hafize Nur YILMAZ, Yavuz ONGANER
- 51** **Siklohekzen ve siklohekzadienlerden bromosiklitollerin sentezi**  
*Syntheses of Bromocyclitos via Cyclohexene and Cyclohexadienes*  
Hülya ÇELİK, Süleyman GÖKSU, Hasan SEÇEN

### Review Articles /Derleme Makaleleri

- 59** **TiO<sub>2</sub>'nin Fotokatalitik Boya Olarak İç Hava Arıtma Sürecindeki Etkisi**  
*The Effect of TiO<sub>2</sub> as a Photocatalytic Paint in The Indoor Air Purification Process*  
Ravan ALLABABIDI
- 68** **Güneş Koruyucu Ürünlerde ZnO Nanopartiküllerinin Rolü: Güneşten Koruyucu Teknolojisinin Yenilikçi Boyutları**  
*The Role of ZnO Nanoparticles in Sunscreen Products: Innovative Dimensions of Sunscreen Technology*  
Haticenur KAYACI, Müberra ANDAÇ



# Decolorization Kinetics of Organic Pollutant Dye Compounds from Wastewater

## Organik Kirletici Boyar Maddelerin Atıksudan Renk Giderme Kinetiği

Shams SHABANLI<sup>1</sup>



Hafize Nur YILMAZ<sup>1</sup>



Yavuz ONGANER<sup>1</sup>



<sup>1</sup>Atatürk University, Faculty of Science,  
Department of Chemistry, Erzurum,  
Türkiye



### ABSTRACT

The removal of colored-toxic materials from industrial wastewater has been subject to investigations since years. There are more than several methods to overcome these problems. In this article, sodium sulfite as a scavenger was used to remove the color of basic red 46 and methylene blue in solution as model pollutant materials in water. Color removal kinetics was studied by using sodium sulfite amount, pH of the solution, time and temperature as parameters. The effect of these parameters was reported according to the decay kinetics of absorbance of the dye compounds in solution by using molecular absorption spectroscopy. It observed that the color degradation of basic red 46 obeys bi-exponential decay whereas methylene blue obeys single exponential decay. The kinetic rate constants were determined from fit of the absorbance decay studies and temperature dependence of process was discussed with Arrhenius equation.

**Keyword:** Basic red 46, Methylene blue, Color removal, Absorbance decay, Rate constant

### Öz

Endüstriyel atık sulardan renkli zararlı maddelerin giderilmesi yıllardan beridir incelenmektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için birçok metot bulunmaktadır. Bu makalede, model kirletici olan bazik kırmızı 46 ve metilen mavisinin sulu çözeltisinin renk giderilmesinde sodyum sülfid kullanıldı. Renk giderim kinetiği, sodyum sülfid miktarı, çözelti pH'sı, zaman ve sıcaklık parametreleri üzerinden incelendi. Bu parametrelerin etkisi moleküler absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak boyar maddelerin absorbans durulma kinetiği şeklinde rapor edildi. Bazik kırmızı 46'in durulma kinetiği iki üstel bir durulma gösterirken metilen mavisinin durulma kinetiği tek üstel olarak gerçekleşmiştir. Absorbans durulma çalışmalarından kinetik hız sabitleri hesaplandı ve proseslerin sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius denklemleriyle tartışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Bazik kırmızı 46, Metilen mavisi, Renk giderme, Absorbans durulması, Hız sabiti

Geliş Tarihi/Received 17.05.2024  
Revizyon Tarihi/Revised 24.06.2024  
Kabul Tarihi/Accepted 13.08.2024  
Yayın Tarihi/Publication 23.11.2024  
Date

**Sorumlu Yazar/Corresponding author:**

Yavuz Onganer,

E-mail: [yonganer@atauni.edu.tr](mailto:yonganer@atauni.edu.tr)

Cite this article: Shabanlı S., Yılmaz H.N., Onganer Y. Decolorization Kinetics of Organic Pollutant Dye Compounds from Wastewater. *J Ata-Chem.* 2024;4(2):44-50.

### INTRODUCTION

There are multiple causes for water contamination with color change to occur. Industries may cause color change of the water due to different production processes.<sup>1</sup> For example, the textile industries, cosmetics, food processing, paper industries, leather processing and dyeing, and dye manufacturing industries are the major sources of water effluents.<sup>2</sup> Therefore, the color of water is a general determinant cleanliness. In general, some by products are not easily degradable and, therefore they are not easily removed from wastewater by conventional methods.<sup>3,4</sup> As waste industrial materials may be toxic toward living organisms<sup>5,6</sup>, the degradation of this type of materials is a critical aspect of



Content of this journal is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

wastewater treatment before discharge.<sup>7-9</sup> Since the environment and human health are the main concern, it would be more important to treat the water accordingly. Therefore, it is important to find an effective treatment method for wastewater in order to remove the color and degrade the organic pollutants.<sup>10</sup> For these reasons, different physical, chemical, biological and oxidative technologies are used for the removal of organic pollutants such as reverse osmosis<sup>11</sup>, biodegradation<sup>12</sup>, heterogeneous photo-catalysis<sup>13,14</sup>, adsorption<sup>15</sup>, electrochemical oxidation<sup>16,17</sup>, sedimentations<sup>18</sup>, nano-filtration<sup>19</sup>, ozonolysis<sup>20</sup> and sonolysis.<sup>21</sup>

Nowadays, some researchers use sodium sulfite addition with semiconductor materials to the systems to overcome this problem. Sodium sulfite has a role as a food preservative and a reducing agent. It is recently reported that the photocatalytic degradation of colored materials can be promoted with sulfite addition.<sup>22</sup> Particularly, sulfite radicals are reactive species for the degradation of organic pollutants. However, there is still argument over the reactive species. The mechanism is still not clear to the researchers.<sup>23</sup> A direct measurement or evidence of the generation of sulfite radicals is thus another subject area. Sulfite radicals are usually created upon the photolysis of sulfite anions under middle UV light or via sulfite anions reacting with transition metal ions and other radicals like hydroxyl radicals. In another study, the UV-Vis absorption band of sulfite ion, 200 to 260 nm, was monitored in the BiOBr/Methyl Orange system under visible light irradiation to indicate the dependence of sulfite consumption rate upon isopropyl alcohol supplement<sup>10</sup>. There was no absorbance band from 200 to 260 nm in the absence of sulfite whereas a clear absorption band appeared upon the addition of sulfite and the absorbance decreased with time, indicating the consumption of sulfite upon illumination.

In this study, first time decolorization decay kinetics of the model system that contain either basic red 46 (BR46) or methylene blue (MB) in solution was investigated with the effect of sodium sulfite and the parameters were chosen as sodium sulfite amount, pH of the solution, time and temperature.

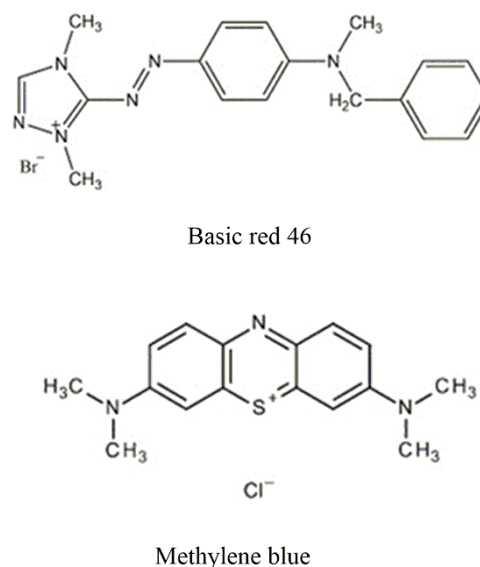
## METHODS

Methylene blue, basic red 46 and sodium sulfite from Sigma and ethanol from Merck were purchased. The stock solution of dye compounds was prepared as  $1.0 \times 10^{-3}$  M in ethanol. For the experimental studies,  $1.0 \times 10^{-5}$  M BR46 or MB was prepared in deionized water

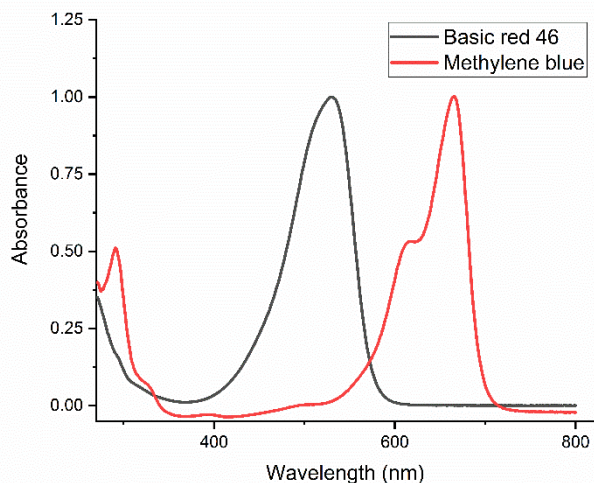
to overcome inner filter effect and violation of Lambert-Beer Law by using stock solutions. For this aim, know amount dye compound from stock solution transferred to the test tube and purge with the argon gas to evaporate ethanol and, then, deionized water was added to the sample for the final concentration. The experimental temperatures were 20°C, 30°C and 40°C and temperature control of the samples was obtained with Grant W14 circulating water bath. Absorption studies carried out three times by using Varian Cary 50 Bio UV-Visible Spectrophotometer and absorbance of the samples were determined by using 10x10 mm quartz cuvette.

## RESULTS

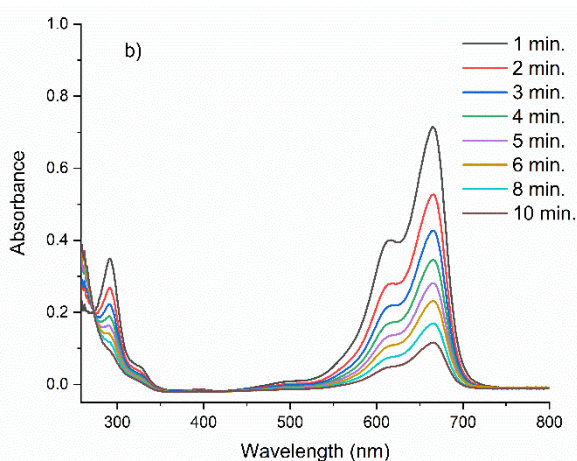
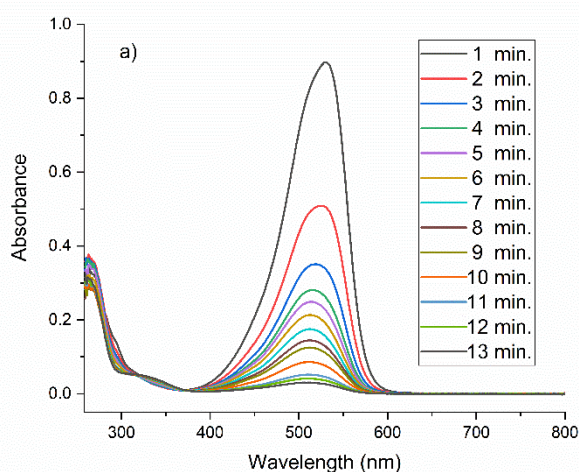
The beginning of experimental studies,  $1.0 \times 10^{-5}$  M BR46 and MB dye solutions were prepared in pH 7.5 and at temperature 20°C. The molecular structures and normalized absorption spectra of the samples in deionized aqueous solution were given in Figure 1 and 2, respectively. In Figure 2, there is no effect of NaSO<sub>3</sub> effect on the dye solution.



**Figure 1.** Molecular structure of the dye compounds used for experimental model systems.



**Figure 2.** Normalized absorption spectra of the dye compounds in deionized aqueous solution.



**Figure 3.** Absorption spectra of the dye compounds BR46 (a) and MB (b) taken with 0.25 g NaSO<sub>3</sub> and pH 7.5 at 20°C.

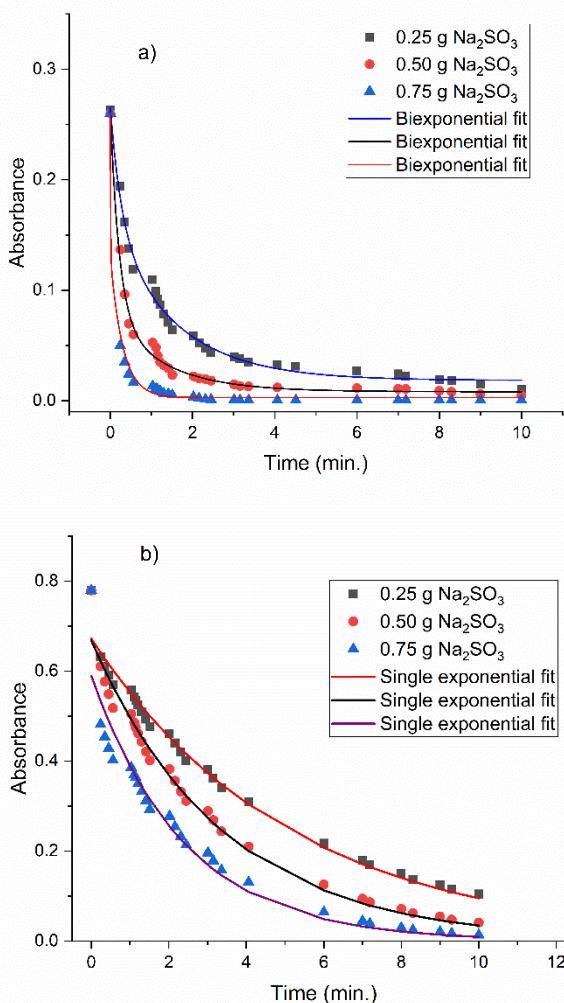
Three different amounts of NaSO<sub>3</sub> were chosen as 0.25, 0.50 and 0.75 g at the pH 7.5 to see the effect of salt on the decolorization. Each experiment was carried out at the temperature 20°C and time dependency of color removal followed by measuring absorbance of each sample certain time intervals. Absorbance readings were done at the absorption maxima of the dye compounds in solutions. These values are 530 nm and 665 nm for the BR46<sup>24</sup> and MB<sup>25</sup>, respectively, as shown in Figure 2. Absorption spectra of the samples including salt in the solutions at conditions mentioned previously were given Figure 3a and b. As seen from the absorption spectra (Figure 3), the addition of salt causes absorbance decrease for the both compounds that means model wastewater solution becomes clear with time. Studies were carried out for the solutions to become completely clear. Moreover, there is no interestingly new additional band at the spectra during the decolorization process. Therefore, it is for sure that there is no absorbing species in the region of UV-Vis with these observations. Here, the focus of this study is on the color removal kinetics instead of structural changes or final products. For these purposes, data analysis carried out exponential decay model of the absorbance values. Experimental data for BR46 indicated biexponential decay whereas data for MB obeyed single exponential decay. The equations used to calculate rate constants for biexponential decay and single exponential decay, respectively, are given as

$$A(t) = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

and

$$A(t) = A_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

Where,  $A_0$ ,  $A_1$ , and  $A_2$  are preexponential factors,  $A(t)$  is the absorbance value with time,  $k$ ,  $k_1$ , and  $k_2$  are the rate constants, and  $t$  is the time. According to these approach, parameter of salt effect results were given in Figure 4a and b for the conditions of constant pH 7.5 and 20°C.



**Figure 4.** Sodium sulfite effect on absorbance decays for BR46 (a) and MB (b) at pH 7.5 and 20°C.

**Table 1.** Sodium sulfite effect on the rate constants and color removal efficiencies.

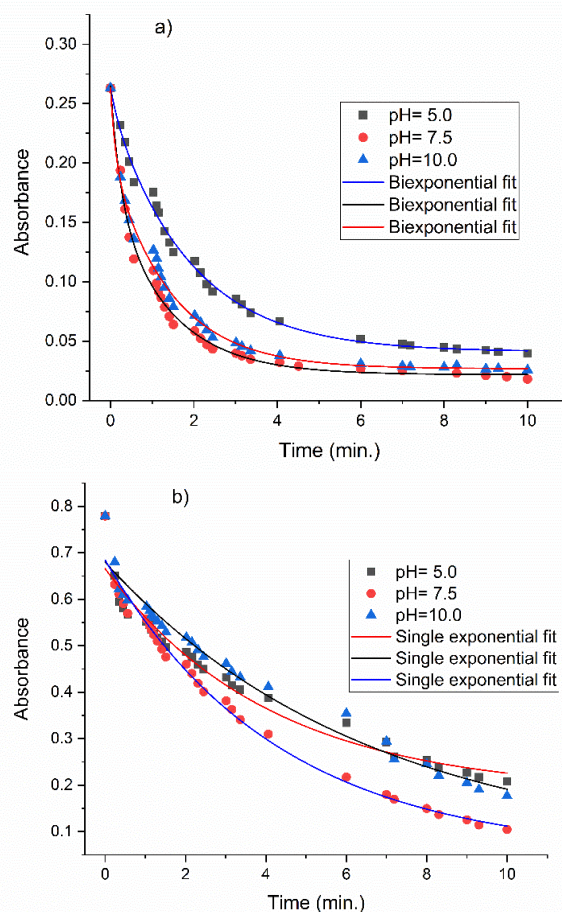
<b>Basic red 46</b>				
$\text{NaSO}_3$ (g)	$k_1$ ( $\text{min.}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{min.}^{-1}$ )	$k_{\text{Ave.}}$ ( $\text{min.}^{-1}$ )	<u>Removal Efficiency</u> (%)
0.25	4.35	0.80	2.58	90.5±0.3
0.50	4.76	0.83	2.80	96.0±0.5
0.75	20.0	3.00	11.50	99.8±0.1
<b>Methylene blue</b>				
$\text{NaSO}_3$ (g)	$k$ ( $\text{min.}^{-1}$ )		<u>Removal Efficiency</u> (%)	
0.25	0.20		86.5±0.7	
0.50	0.30		94.8±0.2	
0.75	0.42		98.3±0.4	

Rate constants for each dye samples from curve fitting studies as shown in Figure 4 were calculated. In addition, efficiency of effluents removal from wastewater was also calculated according to the equation given as follows

$$\text{Removal Efficiency (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

Where  $A_0$  and  $A_t$  are the initial and at time  $t$  absorbance values. The rate constants and removal efficiency values originated from  $\text{NaSO}_3$  effects were given in Table 1.

One of the other parameters was the pH of the solution. For this aim, the same procedure was applied model wastewater samples at the conditions of  $1.0 \times 10^{-5}$  M dye samples including 0.25 g  $\text{NaSO}_3$  at 20°C with varying pH of the solutions from 5.0 to 10.0. The absorbance decay plots are given in Figure 5a and b.



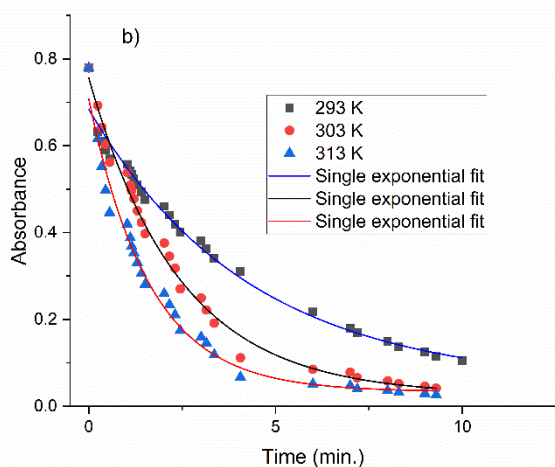
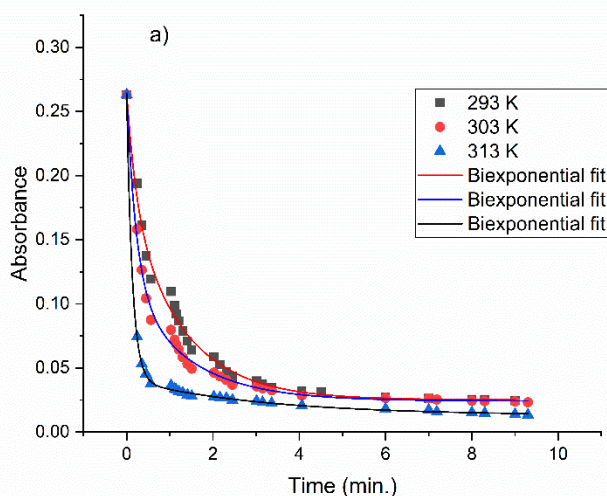
**Figure 5.** The effect pH on absorbance decays for BR46 (a) and MB (b).

The values of rate constants obtained from curve fitting by using plots in Figure 5 and removal efficiencies by using equation 3 were given in Table 2.



**Table 2.** The pH effect on the rate constants and color removal efficiencies.

<b>Basic red 46</b>				
pH of solution	$k_1$ (min. <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min. <sup>-1</sup> )	$k_{Ave}$ (min. <sup>-1</sup> )	Removal Efficiency (%)
5.0	5.50	0.53	3.02	82.0±1.3
7.5	4.35	0.80	2.58	90.5±0.3
10.0	7.70	0.70	4.20	88.7±0.2
<b>Methylene blue</b>				
pH of solution	$k$ (min. <sup>-1</sup> )		Removal Efficiency (%)	
5.0	0.12		68.0±1.5	
7.5	0.20		86.5±0.7	
10.0	0.14		76.0±1.7	



**Figure 6.** Temperature effect on absorbance decays of  $1.0 \times 10^{-5}$  M BR46 (a) and MB (b). (pH=7.5 and 0.25 g NaSO<sub>3</sub>).

Temperature dependency of the color removal

from the model solutions was also investigated and the results obtained absorbance reading are given in Figure 6a and b. The same mathematical approach was applied for these data as well. From fitting parameters, one can obtain rate constants by using equations 1 and 2.

The data of temperature studies were exploited to calculate removal efficiencies for the colored solutions and results were given in Table 3 including rate constants.

**Table 3.** Temperature effect on the rate constants and color removal efficiencies.

<b>Basic red 46</b>				
Temperature (K)	$k_1$ (dak. <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min. <sup>-1</sup> )	$k_{Ave}$ (min. <sup>-1</sup> )	Removal Efficiency (%)
293	4.35	0.80	2.58	90.5±0.3
303	4.54	0.72	2.63	91.2±0.8
313	5.70	0.32	3.01	95.0±0.6
<b>Methylene blue</b>				
Temperature (K)	$k$ (min. <sup>-1</sup> )		Removal Efficiency (%)	
293	0.20		86.5±0.7	
303	0.38		95.0±1.1	
313	0.58		97.0±0.9	

## DISCUSSIONS

In this study, the reason of sodium sulfite use for decolorization was because of its advantages of low cost, convenient source and one of the most environmentally and energy saving methods compared to the other applications. If one evaluates the data given in Table 1, it is seen that increasing salt amount increases the removal efficiencies for both model dye compounds as the kinetic rate constants are also indicated the similar trend with the removal efficiencies. This means that salt addition has proportional effect on the color removal of this type wastewater systems. In case of Table 2, the best pH for color removal seems to be 7.5. This is very clear for the methylene blue data. The reason is that both rate constant and removal efficiency values are consistent with each other. On the other hand, basic red 46 rate constant is not consistent with the removal efficiency but this does not mean that rate constant is the only limiting parameter for kinetic decay study. This is why we introduce the removal efficiencies for each parameter. Therefore, all experiments were carried out with pH 7.5 except pH trials. The last, temperature studies indicated that the increase the temperature the remove the color

of effluents from wastewater system. In addition, activation energies of the dye removal were calculated by using Arrhenius equation. For this aim,  $1/T$  vs.  $\ln k_{Ave}$  plot was drawn and activation energy ( $E_a$ ) from the slope, Arrhenius constant (A) from intercept were calculated. These values were obtained as  $E_a = 6.30 \pm 0.40$  kJ/mol  $A = 32.9 \text{ min}^{-1}$  for BR46 and  $E_a = 42.5 \pm 3.60$  kJ/mol  $A = 7.5 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$  for MB. These data show that both dye compound observe different decay kinetics as well as different energy barrier of color removal.

**Hakem Değerlendirmesi:** Dış bağımsız.

**Yazar Katkıları:** Analiz ve/ veya Yorum, Literatür Taraması, Kaynaklar: Shams Shabanlı. Veri Toplanması ve/veya İşlemesi, Analiz ve/ veya Yorum: Hafize Nur Yılmaz. Fikir, Tasarım, Denetleme, Kaynakla, Analiz ve/ veya Yorum, Literatür Taraması, Yazıyı Yazan, Eleştirel İnceleme: Yavuz Onganer.

**Çıkar Çatışması:** Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

**Finansal Destek:** Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP komisyonu tarafından desteklenmiştir (FBA-2024-13761).

**Peer-review:** Externally peer-reviewed.

**Author Contributions:** Resources, Data Collection and/or Processing, Analysis and/or Interpretation, Literature: Shams Shabanlı. Data Collection and/or Processing, Analysis and/or Interpretation: Hafize Nur Yılmaz. Concept, Design, Supervision, Resources, Literature Search, Writing Manuscript, Critical Review: Yavuz Onganer.

**Conflict of Interest:** The authors have no conflicts of interest to declare.

**Financial Disclosure:** This study was supported by Atatürk University, Scientific Research Projects Coordination Unit (Grant Number: FBA-2024-13761).

## REFERENCES

- Pavithra KG, Kumar PS, Jaikumar V, et al. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *J Ind Eng Chem.* 2019; 75:1–19.
- Collivignarelli MC, Abbà A, Miino MC, et al. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *J Environ Manag.* 2019; 236: 727-745.
- Işık M, Sponza DT. A batch study for assessing the inhibition effect of Direct Yellow 12 in a mixed methanogenic culture. *Process Biochem.* 2005; 40: 1053–1062.
- Sarioğlu M, Bali U, Bişgin T. The removal of C.I. Basic Red 46 in a mixed methanogenic anaerobic culture. *Dyes and Pigments* 2007; 74: 223-229.
- Sarioğlu M, Bişgin T. Decolorization of Basic Red 46 and Methylene Blue by anaerobic sludge: Biotic and abiotic processes. *Desalin Water Treat.* 2010; 23: 61–65.
- Bra's R, Isabel M, Ferra A, et al. Batch tests for assessing decolourisation of azo dyes by methanogenic and mixed cultures. *J Biotechnol.* 2001; 89: 155–162.
- Wuhrmann K, Mechsner K, Kappeler T. Investigation on Rate-Determining Factors in the Microbial Reduction of Azo Dyes. *Eur J Appl Microbiol,* 1980; 9: 325-338.
- Rasoulifard MH, Marandi R, Majidzadeh H, et al. Ultraviolet Light-Emitting Diodes and Peroxydisulfate for Degradation of Basic Red 46 from Contaminated Water. *Environ Eng.* 2011; 28(3): 229-235.
- Çelebi M, Özdoğan R. Basic Blue 41, Basic Red 46 ve Basic Yellow 28 Boyar Maddelerinin Çözeltiden Anyonik Polimer Membran ile Giderilmesi. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi.* 2018; 6(1): 17-24.
- Hanafi MF, Sapawe N, A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater. *Mater Today-Proc.* 2020; 31: A158-A165.
- Kang G-d, Cao Y-m. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review. *Water Res.* 2012; 46: 584–600.
- Megharaj M, Ramakrishnan B, Venkateswarlu K, et al. Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective. *Environ Int.* 2011; 37: 1362–1375.
- Rauf M, Ashraf SS. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem Eng J.* 2009; 151: 10–18.
- Feng Y, Li H, Ling L, et al. Enhanced photocatalytic degradation performance by fluid-induced piezoelectric field. *Environ Sci Technol.* 2018; 52: 7842–7848.
- Ali I, Asım M, Khan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J Environ Manage.* 2012; 113: 170–183.

16. Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim Acta* 1994; 39: 1857–1862.
17. Feng Y, Ling L, Wang Y, Xu Z, et al, Engineering spherical lead zirconate titanate to explore the essence of piezo-catalysis. *Nano Energy* 2017; 40: 481–486.
18. Barrera-Díaz C, Linares-Hernández I, Roa-Morales G, et al. Removal of biorefractory compounds in industrial wastewater by chemical and electrochemical pretreatments. *Ind Eng Chem Res.* 2008; 48: 1253–1258.
19. Chakraborty S, Purkait MK, DasGupta S, et al. Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. *Sep Purif Technol* 2003; 31: 141-151.
20. Eren AE, Anış P, Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2006; 11(1): 83-91
21. K Sharma, B Rao, Mohan H, Mittal J, et al. Free-radical-induced oxidation and reduction of 1-aryazo-2-naphthol dyes: a radiation chemical study. *J Phys Chem. A* 2002; 106: 2915–2923.
22. Deng W, Zhao H, Pan F, et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of organic water pollutants promoted by sulfite addition, *Environ Sci Technol.* 2017; 51: 13372–13379.
23. Chen L, Ding W, Wu F, Comment on “Visible-Light-Driven photocatalytic degradation of organic water pollutants promoted by sulfite addition”. *Environ Sci Technol.* 2018; 52: 1675–1676.
24. Ghahi NA, Nohekhan M, F. Azari R, et al. Degradation of basic red 46 dye from color wastewater using cold atmospheric plasma. *J Nucl Res Appl.* 2022; 2(4): 21-24.
25. Yao J, Wang C, Decolorization of methylene blue with TiO<sub>2</sub> sol via UV irradiation photocatalytic degradation, *Int J Photoenergy.*, 2010; 643182:1-6.

# Siklohekzen ve Sikloheksadienlerden Bromosiklitollerin Sentezi

## Syntheses of Bromocyclitos via Cyclohexene and Cyclohexadienes

Hülya ÇELİK<sup>1</sup>

Süleyman GÖKSU<sup>2</sup>

Hasan SEÇEN<sup>2</sup>



<sup>1</sup>Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Ağrı, Türkiye

<sup>2</sup>Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye



Bu makale birinci yazarın üçüncü yazar danışmanlığında tamamlanmış yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Geliş Tarihi/Received 08.10.2024  
Revizyon Tarihi/Revised 30.10.2024  
Kabul Tarihi/Accepted 18.11.2024  
Yayın Tarihi/Publication 23.11.2024  
Date

Sorumlu Yazar/Corresponding author:

Hülya Çelik,

E-mail: [hycelik@agri.edu.tr](mailto:hycelik@agri.edu.tr)

Cite this article: Çelik H, Göksu S, Seçen H. Syntheses of Bromocyclitos via Cyclohexene and Cyclohexadienes. *J Atakim. Chem.* 2024;4(2):51-58.



Content of this journal is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License.

ÖZ

Siklitoller, önemli biyolojik aktiviteleri nedeniyle yoğun şekilde araştırılan bileşiklerdir. Bu çalışmada, siklohekzen, 1,3-sikloheksadien ve 1,4-sikloheksadien temel alınarak yeni bromosiklitol analoglarının sentezi gerçekleştirildi. *cis*-Hidroksilleme, asetilleme ve alilik bromlama reaksiyonları ile siklitol analogu ürünler elde edildi. Elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatıldı ve oluşum mekanizmaları detaylı bir şekilde tartışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Bromosiklitol, sentez, 1,3-sikloheksadien, 1,4-sikloheksadien, *cis*-hidroksilleme, N-bromsüksünimit.

### ABSTRACT

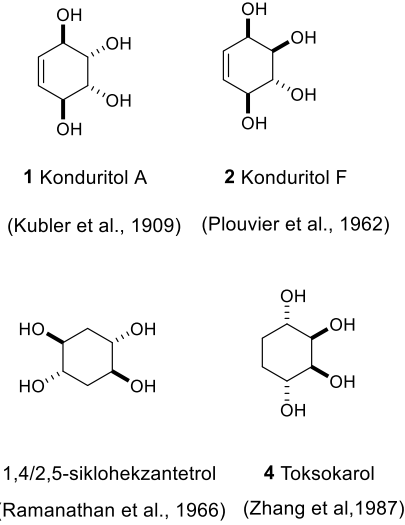
Cyclitols are compounds that have been intensively researched due to their important biological activities. In this study, new bromocyclitol analogues were synthesized based on cyclohexene, 1,3-cyclohexadiene and 1,4-cyclohexadiene. Cyclitol analogues were obtained by *cis*-hydroxylation, acetylation and allylic bromination reactions. The structures of the obtained products were elucidated and their formation mechanisms were discussed in detail.

**Keyword:** Bromocyclitol, synthesis, 1,3-cyclohexadiene, 1,4-cyclohexadiene, *cis*-hydroxylation, N-bromsuccinimide.

### GİRİŞ

Siklitoller, en az üç hidroksi grubu içeren ve hidroksi gruplarının farklı halka karbon atomlarına bağlı olduğu sikloalkanlardır. Altı hidroksi grubu içeren inositoller (sikloheksan-1,2,3,4,5,6-hekzaol), beş hidroksi grubu içeren kuarsitoller (siklopentan-1,2,3,4,5-pentaol), 4 hidroksil grubu içeren konuritoller (5-siklohekzen-1,2,3,4-tetraoller) ve farklı yapılarda olabilen sikloheksantetraoller siklitollerin doğada bulunan başlıca örnekleridir. İlk konuritol, 1908 yılında Kübler<sup>1</sup> tarafından *Marsdenia condurango* bitkisinden izole edilmiştir. Daha sonraki yıllarda, Dangschat ve Fischer'in<sup>2</sup> çalışmaları ile bu bileşiğin yapısı (1,4/2,3)-sikloheks-5-en-1,2,3,4-tetraol (konuritol-A, **1**) olarak tanımlanmıştır<sup>1</sup> (Şekil 1).

Tropikal Asclepiadaceae familyası üzerine yapılan sistematik bir inceleme, *Marsdenia abyssinica*, *M. zambesica*, *M. erecta*, *M. angiensis* ve *Dragea falknerae* türlerinin de konuritol-A (**1**) içerdiğini göstermiştir.<sup>3</sup> 1962'de Plouvier<sup>4</sup>, *Chrysanthemum leucanthemum*'dan, L-leucanthemitol adını verdiği optikçe aktif bir konuritol izomeri elde etmiştir. Yapısı (1,2,4/3)-sikloheks-5-en-1,2,3,4-tetraol olarak belirlenen bu konuritol izomeri, konuritol-F (**2**) olarak adlandırılmıştır. Konuritol-A (**1**), tabiatta çok sınırlı bir dağılım göstermesine rağmen, konuritol-F (**2**) eser miktarda da olsa yeşil bitkilerde daha yaygın olarak bulunur.<sup>5</sup>



**Şekil 1.** Konduritol-A, konduritol-F, 1,4/2,5-cyclohexane-tetraol, toksokarol.

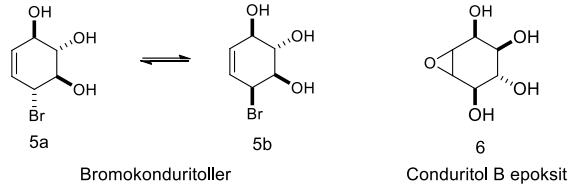
Tabiatta sikloheksantetraol yapısına sahip bileşikler de izole edilmiştir. Bunlardan ilki, 1,4/2,5-sikloheksantetraol (**3**) olup, Ramanathan ve arkadaşları<sup>6</sup> tarafından *Monocrysis lutheri* adlı bir deniz alginden izole edilerek fiziksel özellikleri rapor edilmiştir. Craigie ve arkadaşları<sup>7</sup> da bu doğal ürünü, *Porphyridium* türü bir algden elde etmişlerdir. Zhang ve Zhang<sup>8</sup>, Çin halk hekimliğinde kırık-çıkık, beze, rahim ağzı (cervix uteri) ülseri ve kanserleri, akciğer ve rektum tedavisinde kullanılan bir drog olan *Toxocarpus* türünden 1,4/2,3-sikloheksantetraol (Toksokarol) (**4**) yapısında bir doğal ürün izole etmiş ve bu bileşiği 'toksokarol' olarak adlandırmışlardır.<sup>8</sup>

Pek çok konduritol türevi, glikosidaz enzimlerinin potansiyel inhibitörü olmaları bakımından ilgi çekmiş ve bu bileşiklerin sentezi üzerine birçok çalışma yapılmıştır.<sup>5</sup>

Glukosidazlar<sup>9</sup>, sindirim sisteminde önemli rollerine sahip enzimlerdir. Ana işlevleri, nişastanın sindirimi sırasında oluşan kısa zincirli şeker moleküllerinden serbest glukoz açığa çıkarmaktır. Glikosidazların inhibisyonu sonucunda kısa zincirli glikoz molekülleri kolaylıkla parçalanamayacağı için kan şekerinin ani yükselmesi önlenir. Bu bağlamda, konduritol ve türevlerinin kan şekerini düşürücü ajanlar olarak kullanılabileceği öngörülmüştür. Kensho ve arkadaşları<sup>10</sup>, koşan deney farelerine 1 g/kg dozda glukoz ile birlikte 1 mg/kg dozda konduritol-A (**1**) verdiklerinde, konduritol-A (**1**) verilen hayvanlarda kan şekerinin 120 dakika içinde hızla düştüğünü göstermiştir.

Konduritolun birçok türevi olmasına rağmen, biyolojik

amaçlı çalışmalarda yaygın olarak kullanılan iki sentetik konduritol türevi vardır. Bunlar, bromokonduritol olarak adlandırılan bir diastereomer karışımı (**5a** ve **5b**) ile konduritol-B epoksit (**6**)'dır (Şekil 2).



**Şekil 2.** Bromokonduritol-B (**5a**) ve bromokonduritol-F (**5b**) ve konduritol-B epoksit (**6**).

Tunicamycin, swainsonine, bromokonduritol ve 1-desoksinojirimisin varlığında, *Murine sarcoma* L-1 indüklü akciğer metastazı oluşturma potansiyeli araştırılmıştır. Murine sarcoma L-1 hücrelerinin inkübasyonu sırasında, her 20-24 saatte bu bileşiklerin 0.5 µg/mL dozunda ortama ilavesi takip edilmiş ve akciğer kolonizasyonunun dikkate değer ölçüde önlendiği gözlemlenmiştir.<sup>11</sup>

Bromokonduritol ile tedavi edilen enfekte tavuk embriyo hücrelerinden bulaşıcı tavuk vebası virüsünün salınımının engellendiği<sup>12</sup>, ayrıca bromokonduritolün influenza ve sindbis virüsleri üzerinde de etkili olduğu bildirilmiştir.<sup>13</sup> Trudel ve arkadaşları (1988), bromokonduritolün glukozidaz II'yi inhibe ederek, myoblast hücrelerinin yüzeyine yüksek molekül ağırlıklı proteinlerin taşınmasını engellediğini ve böylece hücre füzyonunu baskıladığını bildirmişlerdir.<sup>14</sup> Diğer bir çalışmada, bromokonduritol, glukozidaz II'yi inhibe ederek, HIV-1 virüsünün konak hücredeki zarf glikoproteinlerinin olgunlaşmasını engellemiş ve bu nedenle mannozidaz inhibitörlerinin aksine, komplemana bağlı enfeksiyon artışını önlemiştir.<sup>15</sup>

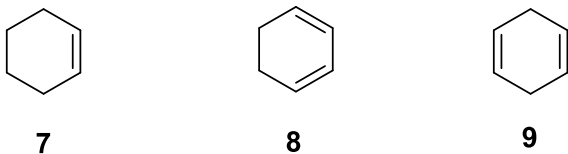
Silber ve arkadaşları, bromokonduritolün enfektif Junin virüsü üretimini ve viral protein ekspresyonunu önemli ölçüde azalttığını bildirmişlerdir.<sup>16</sup>

Literatürde en yaygın kullanılan bromokonduritol sentezi, Legler tarafından geliştirilmiştir.<sup>9</sup> Bu sentezde, konduritol B, %48'lik HBr ile karanlıkta 20 saat karıştırılır; çözelti desikatörde kuruluğa kadar bekletilir ve ardından ham ürünün kristallendirilmesi ile bromokonduritol karışımı elde edilir. Kristallendirme sırasında, etanol içinde bekletildiğinde bromokonduritoler **5a** ve **5b** birbirine dönüşebilmektedir. Bu bileşiklerin sudaki yarı ömrü oldukça kısadır ve yaklaşık 30 dakika sürer.

Guo ve arkadaşları<sup>17</sup>, dilyum tetraklorokuprat ve dilyum tetrabromonikelatin siklohekzen epoksitlerle reaksiyonları sonucunda, yeni bromokonduritol analoglarını yüksek yer seçicilik ve stereoseçicilikte hazırlamışlardır.

Baran ve arkadaşları<sup>18</sup>, furan ve vinilen karbonatın bir endo siklokatılma ürününün BBr<sub>3</sub> ile açılmasından stereoseçici olarak bromokonduritol sentezi için başarılı bir yöntem geliştirmişlerdir.

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak siklohekzen (**7**), 1,3-siklohekzadien (**8**) ve 1,4-siklohekzadien (**9**) kullanılarak bromokonduritol analogu yeni bromosiklitollerin sentezlenmesi amaçlanmıştır (Şekil 3). Araştırmanın hipotezi, alkenlerin çift bağlarına komşu metilen (CH<sub>2</sub>) gruplarının bulunmasından dolayı, N-bromosüksinimid ile alilik konumlardan bromlanarak bromokonduritol analoglarının oluşturulabileceği öngörüsüne dayanmaktadır (Şekil 3).



**Şekil 3.** Siklohekzen (**7**) ve 1,3-siklohekzadien (**8**) ve 1,4-siklohekzadien (**9**).

## YÖNTEMLER

### Siklohekzen (**7**)'nin NBS ile bromlanması

10.00 g (0.12 mol) siklohekzen (**7**), 250 mL'lik iki boyunlu bir balona konularak 150 mL CCl<sub>4</sub> içinde çözüldü ve üzerine 21.7 g (0.12 mol) N-bromosüksinimid (NBS) ilave edildi. Çözelti, yağ banyosu içinde ısıtıldı ve kaynamaya başladığında radikal başlatıcı olarak 50 mg azo-izobutironitril (AIBN) eklendi. Reaksiyon karışımı iki saat boyunca geri soğutucuda kaynatıldı. Reaksiyon bittikten sonra, katı kısımlar filtre edilerek süzüldü. Süzüntüye 5 g katı NaHCO<sub>3</sub> ilave edilip, oda sıcaklığında 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Katı kısımlar süzgeç kağıdında süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, evaporatörde uzaklaştırıldı ve ham ürün, su vakumu altında damıtılarak 3-bromosiklohekz-1-en (**10**) elde edildi (16 g, %84). Renksiz Sıvı.<sup>19</sup>

(*R/S*)-3-Bromosiklohekz-1-en (**10**): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.87 (d, 1H, *J* = 10.2 Hz), 5.77 (dt, 1H, *J* = 10.2, 3.4), 4.77 (m, 1H), 2.23-1.62 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub> 50 MHz) δ 132.6, 131.0, 50.1, 34.7, 26.7, 20.6. Bileşik **10**'un <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektral verileri literatürdeki kayıtlı verilerle uyumludur.<sup>19</sup>

### 3-Bromosiklohekz-1-en (**10**)'un *cis*-Hidroksillenmesi

5.00 g (0.031 mol) 3-bromosiklohekz-1-en (**10**), 250 mL %95'lik EtOH içinde çözüldü. Çözelti, üç boyunlu bir balona alındı ve dıştan -5 °C'ye soğutuldu. Çözelti, mekanik karıştırıcı ile hızla karıştırılırken, 4.90 g (0.031 mol) KMnO<sub>4</sub> ve 7.64 g (0.031 mol) MgSO<sub>4</sub>'ın sudaki çözeltisi 5 saat boyunca yavaş yavaş eklendi. Sıcaklık -15 °C'ye düşürüldü ve 15 saatlik ilave karıştırmadan sonra katı ürün filtre edilerek atıldı. Çözeltideki su ve alkol, 50 mL kalana kadar evaporatörde (20 mm Hg, 55°C) buharlaştırıldı. Organik kısım, etil asetatla (3 x 100 mL) ekstrakte edildi. Etil asetat fazları birleştirilip Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Etil asetatın evaporatörde (20 mm Hg, 35°C) uzaklaştırılmasıyla 4.00 g 3-bromosiklohekzan-1,2-diol (**11**) olarak elde edildi (%66).

*rel*-(1*S*,2*S*,3*S*)-3-bromosiklohekzan-1,2-diol (**11**): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.90 (s, OH), 3.96 (dt, 1H, *J* = 5.1, 3.0 Hz), 3.74 (dt 1H, *J* = 8.5, 4.2) 3.36 (dd 1H, *J* = 8.5, 3.0), 1.90-1.21 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub> 50 MHz) δ 79.0, 73.1, 34.5, 33.3, 21.3. Bileşik **11**'in <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektral verileri literatürdeki kayıtlı verilerle uyumludur.<sup>20</sup>

### *cis*-Diol **11**'in Ketallenmesi

4.9 g (25.13 mmol) bromodiol (**11**), 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda 50 mL benzen içinde çözüldü. Üzerine 3.49 g (33.55 mmol) 2,2-dimetoksiopropan ilave edildi. Ardından, 50 mg p-TsOH eklenip çözelti, 90 °C yağ banyosu içinde azeotropik distilasyon sistemiyle 12 saat boyunca karıştırılarak kaynatıldı. 5.36 g BaCO<sub>3</sub> ilave edilip 10 dakika karıştırıldıktan sonra katı kısım filtre edilerek atıldı. Çözücünün evaporatörde (20 mm Hg, 50°C) uzaklaştırılması ile 4.7 g *ketal* **12** elde edildi (%80).

*rel*-(3*aS*,4*S*,7*aS*)-4-Brom-2,2-dimetilheksahidro-1,3-benzo[*d*][1,3]dioksol (**12**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 4.19 (m, 1H), 4.12 (m, 1H), 3.92 (m, 1H), 3.34 (m, 1H), 2.29-2.00 (m, 2H), 1.80-1.14 (m, 3H), 1.46 (s, CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub> 50 MHz) δ 111.0, 83.0, 76.3, 56.0, 36.0, 31.0, 29.0, 28.1, 23.0. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektral verileri literatürdeki kayıtlı verilerle uyumludur.<sup>20</sup>

### 1,3-Siklohekzadien (**8**)'in OsO<sub>4</sub> Katalizörlüğünde *cis*-Hidroksillenmesi

1.69 g (12.5 mmol) N-metilmorfolin-N-oksit monohidrat (NMO·H<sub>2</sub>O), 3 mL suda çözüldü ve iki boyunlu 100 mL'lik bir balona alındı. Balon dışardan tuz-

buz banyosuyla  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu.  $\text{N}_2$  atmosferi altında, 6 mg  $\text{OsO}_4$ 'ün 1 mL asetonda hazırlanan çözeltisi ilave edildi. İki boyunlu balondaki karışımın üzerine, yine azot atmosferi altında ve tuz-buz banyosunda aynı sıcaklıkta, 6 mL asetonda çözülmüş 2 g (12.5 mmol) 1,3-sikloheksadien (**8**) ilave edildi. Reaksiyon, manyetik karıştırıcı ile 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda, karışıma 0.2 g  $\text{NaHSO}_3$ , 2 g florosil ve 4 mL su ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Karışım 3 g selitten süzüldü. Süzüntüdeki su, amonyum sülfat ile doyurulduktan sonra HCl ile pH=2'ye ayarlandı. Çözelti etil asetatla ekstrakte edildi (3 x 200 mL). Birleştirilen etil asetat fazları,  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu. Çözücü, evaporatörde (200 mm Hg,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) uzaklaştırıldı ve *cis*-diol **14** elde edildi (1.184 g, %83). Yağ.<sup>21</sup>

*rel*-(1*S*,2*R*)- sikloheks-3-en-1,2-diol (**14**):  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 5.79 (dt, 1H,  $J = 10.0, 3.3$  Hz), 5.66 (dt, 1H,  $J = 10.0, 3.9, 2.0$ ), 4.06 (m, 1H), 3.75 (dt, 1H,  $J = 9.0, 4.0$ ), 2.24-1.61 (m, 4H)  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  132.7, 129.2, 70.8, 68.4, 27.6, 25.6.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektral verileri literatürdeki kayıtlı verilerle uyumludur.<sup>22</sup>

#### *cis*-Diol **14**'ün Asetillenmesi

1.184 g sikloheks-3-en-1,2-diol (**14**) (10.39 mmol), 3 mL piridin içinde çözüldü. Üzerine 3.178 g (31.1 mmol) asetik anhidrit ilave edilerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 1 M'lık 40 mL HCl çözeltisi ilave edilerek karışım 2-3 dakika karıştırıldı, ardından  $\text{CCl}_4$  ile ekstrakte edilerek diasetat **15** elde edildi (1.367 g, %75). Yağ.<sup>21</sup>

*rel*-(1*R*,2*S*)-Sikloheks-3-en-*cis*-1,2-diol diasetat (**15**):  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.93 (dt, 1H,  $J = 9.9, 3.6$  Hz), 5.65 (ddt, 1H,  $J = 9.9, 4.4, 2.2$  Hz) 5.37 (m 1H) 5.03 (dt, 1H,  $J = 10.5, 3.6$  Hz) 2.37-1.68 (m, 4H), 2.00 (6H,  $2 \times \text{CH}_3$ )  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  50 MHz)  $\delta$  171.7, 171.6, 134.4, 125.4, 71.1, 68.1, 25.8, 24.9, 22.8 (2C).

#### Sikloheks-3-en-1,2-diol diasetat (**15**)'in NBS ile Reaksiyonu

0.231 g (1.2 mmol) sikloheks-3-en-1,2-diol diasetat (**15**), 20 mL  $\text{CCl}_4$  içinde 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Molar eşdeğer miktarda, 0.219 g N-bromosüksinimid (NBS) (1.2 mmol) ve katalitik miktarda (10 mg) AIBN ilave edildi. Karışım,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yağ

banyosunda 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı filtre edilerek katı kısımlar atıldı. Süzüntüye 500 mg katı  $\text{NaHCO}_3$  ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldı. Karışımındaki katı kısımlar süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla ham ürün karışımı elde edildi. Bu ürün karışımı, silikajel ihtiva eden bir kolonda %5'lik etilasetat-hekzan ile yürütülerek saflaştırıldı 3-bromosikloheks-4-en-1,2-diol diasetat (**16**) elde edildi (0.278 g, %83).

*rel*-(1*S*,2*S*,3*S*)-3-bromosikloheks-4-en-1,2-diol diasetat (**16**):  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.78 (ddm, 1H,  $J = 10.0, 1.5$  Hz) 5.70 (dt, 1H,  $J = 10.0, 3.5$  Hz) 5.66 (ddd, 1H,  $J = 7.4, 5.4, 2.2$  Hz), 5.26 (dd, 1H,  $J = 5.0, 2.2$  Hz) 4.56 (dm, 1H,  $J = 5.0, 1.5$  Hz) 2.55 (dm, 1H,  $J = 18.2$  Hz) 2.38 (dm, 1H,  $J = 18.2$  Hz), 2.06 ( $\text{CH}_3$ ), 2.02 ( $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  50 MHz)  $\delta$  171.4, 171.3, 128.9, 128.5, 75.1, 68.7, 46.3, 30.0, 22.8, 22.7.

#### 1,4-Sikloheksadien (**9**)'un Hidroksilenmesi

Yukarıda 1,3-sikloheksadien (**8**)'in *cis*-hidroksilasyonu için tarif edilen yöntem, 1,4-sikloheksadien (**9**)'a uygulanarak sikloheks-4-en-1,2-diol (**17**) %50 verimle elde edildi. Yağ.<sup>23</sup>

*rel*-(1*R*,2*S*)-sikloheks-4-en-1,2-diol (**17**):  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.56 (m, 2H) 3.92 (m, 2H) 2.30 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  125.7 (2C), 70.9 (2C), 33.0 (2C).  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR Spektral verileri literatürde verilen değerlerle uyumludur.<sup>24</sup>

#### Diol **17**'nin Asetillenmesi

$\text{Ac}_2\text{O}$ /Piridin ile sikloheks-3-en-*cis*-1,2-diol (**14**)'ün asetillenmesi için daha önce tarif edilen yöntem, 4-sikloheksen-1,2-diol (**17**)'e tatbik edilerek %50 verimle sikloheksen-4-en-1,2-diol diasetat (**18**) elde edildi. Yağ.<sup>21</sup>

*rel*-(1*R*,2*S*)-sikloheksen-4-en-1,2-diol diasetat (**18**):  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.45 (m, 2H) 4.99 (m 2H) 2.21 (m, 4H) 1.90 (s,  $2 \times \text{CH}_3$ )  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  50 MHz)  $\delta$  171.8 (2C), 125.5 (2C), 70.6 (2C), 30.3 (2C), 22.9 (2C).  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektral verileri literatürdeki verilen verilerle uyumludur.<sup>25</sup>

#### Sikloheksen-4-en-1,2-diol diasetat (**18**)'in NBS ile Bromlanması

Yukarıda 3-sikloheksen-*cis*-1,2-diol diasetat (**7**)'nin NBS

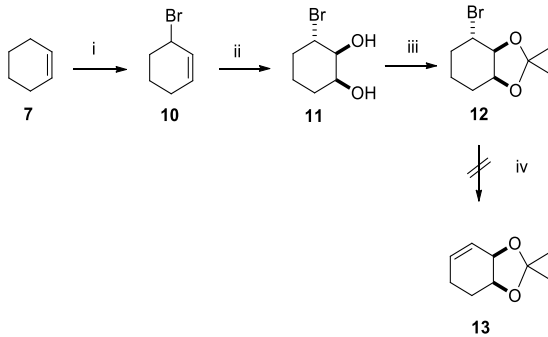
ile alilik bromlanması için tarif edilen yöntem, 4-sikloheksan-1,2-diasetat (**18**)'e uygulanarak bir ürün karışımı elde edildi. Silikajel ihtiva eden kolonda %5'lik etilasetat-hekzan ile kolon kromatografisi yapıldı. Bu işlem sonucunda ürünlerden biri olarak (123/6)-3,6-dibromocycloheks-4-en-1,2-diol diasetat (**19**)'un oluştuğu tespit edildi.

2 molar eşdeğer NBS ile tekrarlanan reaksiyondan elde edilen ürün karışımının NMR analizi **18**'in %96 verimle ürünlere dönüştüğünü ve 2:1 oranında yapısı aydınlatılmayan bir ürün ile dibrom **19**'un oluştuğunu gösterdi.

*rel*-(1*R*,2*S*,3*R*,6*R*)-3,6-dibromsikloheks-4-en-1,2-diol diasetat (**19**): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.93 (ddd, 1H, *J* = 10.1, 2.8, 1.9 Hz) 5.88 (ddd, 1H, *J* = 10.1, 2.8, 2.0 Hz) 5.52 (dd, 1H, *J* = 4.4, 2.2 Hz) 5.33 (dd, 1H, *J* = 6.7, 2.2 Hz) 5.03 (ddd, 1H, *J* = 4.4, 2.8, 1.9 Hz) 4.67 (ddd, 1H, *J* = 6.7, 2.8, 2.0 Hz), 2.15 (s, CH<sub>3</sub>) 2.09 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ 171.8, 171.7, 130.7, 130.4, 75.2, 69.9, 45.3, 45.1, 22.7, 22.7.

## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

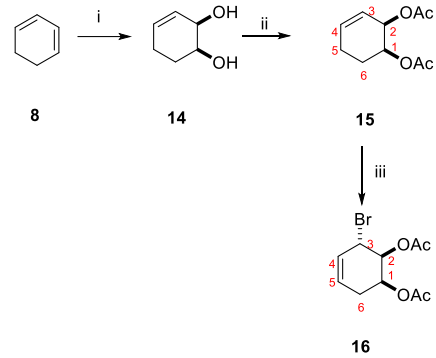
Bu çalışmada bromosiklitol analoglarının hazırlanması için sikloheksan (**7**), 1,3-sikloheksadien (**8**) ve 1,4-sikloheksadien (**9**) olmak üzere üç farklı çıkış maddesi kullanıldı.



**Şekil 4.** i) NBS, AIBN (cat.), CCl<sub>4</sub>, geri kaynatma, 2 saat, %84. ii) KMnO<sub>4</sub>/MgSO<sub>4</sub>, EtOH, -15 °C, 20 saat, %66. iii) 2,2-dimetoksiopropan, P-TsOH (kat.), benzen, 90 °C, 12h, % 80. iv) DBU, benzen, 90 °C, 24 h.

İlk sentez stratejisinde (Şekil 4), başlangıç maddesi olarak sikloheksan (**7**) kullanıldı. Alkenlerin radikalik olarak alilik pozisyonlardan bromlanması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri Wohl-Ziegler bromlama tepkimesidir.<sup>26</sup> Tepkimede alilik hidrojenleri olan alkenler, CCl<sub>4</sub> içinde, radikal başlatıcı olarak AIBN varlığında NBS ile geri kaynatma işlemine maruz bırakılır. Bu yöntem takip edilerek sikloheksan (**7**)'nin radikalik

olarak bromlanması gerçekleştirildi ve 3-bromsikloheksan (**10**) elde edildi. Sonraki aşamada ise 3-bromsikloheksan (**10**), KMnO<sub>4</sub> ile soğukta muamele edilerek *cis*-diol **11** elde edildi. Bileşik **11**'in <sup>1</sup>H NMR spektrumunda H-C(2)OH δ=3.36 ppm'de rezonans olmakta ve *J* = 8.5, 3.0 Hz değerlerine sahip dd pikleri vermektedir. Bu değerler, yapıdaki C(2)'deki OH ile C(3)'deki Br'nin trans olduğunu göstermektedir. Bundan sonradaki aşamada C(3)'deki brom, HBr şeklinde elimine edilerek bir alken bağı oluşturulması amaçlandı. OH hidrojenlerinin asidikliği (pKa ~ 15-16); CH hidrojenlerinin asidikliğinden (pKa ~ 50) daha fazla olduğundan bu eliminasyonun serbest OH gruplarının varlığında yapılması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle eliminasyon yapılabilmesi için *cis*-diol p-TsOH katalizörliğünde 2,2-dimetoksiopropan ile muamele edilerek ketal **12** elde edildi. Takip eden adımda HBr eliminasyonu için ketal **12**, benzen içinde etkili bir baz olan 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Ham ürünün <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde alken **13**'ün yanında başka ürünlerin de oluştuğu anlaşıldı. Ürün sayısı çok fazla olduğundan, ürünlerin ayrılması ve yapılarının tanımlanması yapılamadı ve amaçlanan bromosiklitol analoglarının sentezi için 2. stratejiye geçildi.

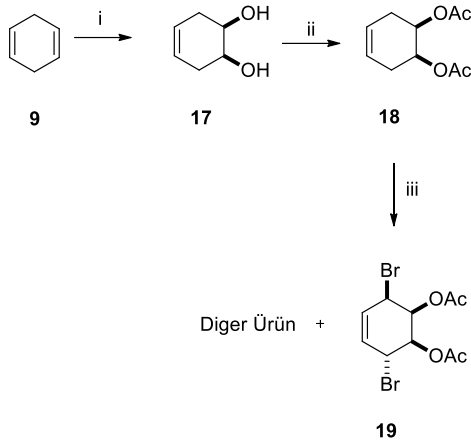


**Şekil 5.** i) OsO<sub>4</sub> (cat.), NMO, Aseton/H<sub>2</sub>O, 0 °C → 25 °C, daha sonra NaHSO<sub>3</sub>, 24 saat, %83. ii) Ac<sub>2</sub>O, Piridin, 20 °C, 24 saat, %75. iii) NBS, AIBN (cat.), CCl<sub>4</sub>, geri kaynatma, 2 saat, NBS/AIBN, CCl<sub>4</sub>, 2 saat, %83.

İkinci sentez stratejisinde (Şekil 5) çıkış maddesi olarak 1,3-sikloheksadien (**8**) kullanıldı. Literatürde *cis*-diol sentezi için yaygın olarak kullanılan OsO<sub>4</sub>/NMO yöntemi takip edilerek<sup>27</sup> 1,3-sikloheksadien (**8**), OsO<sub>4</sub> katalizörliğünde N-metil-morfolin oksit (NMO) ile muamele edildi ve bu reaksiyon sonucunda *cis*-diol **14** elde edildi. *cis*-Diol **14**, piridin içinde asetik anhidrit ile muamele edilerek *cis*-diasetat **15** elde edildi. *cis*-Diasetatın alilik olarak bromlanması için Wohl-Ziegler



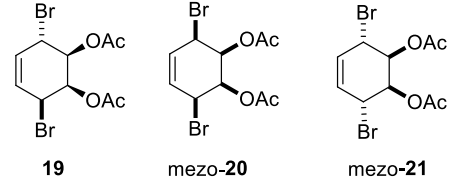
bromlama tepkimesi uygulandı ve bromodiasetat **16** sentezlendi. Bromo diasetatın yapısında, asetat grupları ile brom grubunun 1,2/3 şeklinde *trans* yapıda olduğu çift rezonans deneyleri ile aydınlatıldı. Bileşik **16**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda H-C(2)OAc hidrojenin  $J = 5 \text{ Hz}$  ve 2.2 Hz olarak rezonans olması BrC(3)/C(2)OAc kuruluşunun *trans* olduğunu göstermektedir. Bileşik **16**'da bromun 5 pozisyonu yerine 3 pozisyonuna bağlanması, tepkimenin radikalik ara ürün üzerinden ilerlemesinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 6.** i)  $\text{OsO}_4$  (cat.), NMO, Aseton/ $\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , daha sonra  $\text{NaHSO}_3$ , 24 saat, %50. ii)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , Piridin,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24 saat, % 96. iii) NBS, AIBN (cat.),  $\text{CCl}_4$ , geri kaynatma, 2 saat, (**19**:  $\sim$  %30).

Üçüncü sentez stratejisinde (Şekil 6) çıkış maddesi olarak 1,4-sikloheksadien (**9**) kullanıldı. 1,4-sikloheksadien (**9**)'un  $\text{OsO}_4/\text{NMO}$  ile *cis*-hidroksillenmesi *cis*-diol **17**'yi, *cis*-diol'ün asetillenmesi de *cis*-diasetat **18**'i oluşturdu. *cis*-Diasetat **18**'in 1 molar eşdeğer NBS ile bromlanması ile bir ürün karışımı içinde minör bir ürün olarak dibromür **19**'un oluştuğu gözlemlendi. **19**'un  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları molekülde  $2 \times \text{CH}(\text{OAc})$ ,  $2 \times \text{CHBr}$  ve bir  $\text{CH}=\text{CH}$  grubu olduğunu ve molekülün asimmetrik olduğunu göstermektedir (6 farklı halka karbonu). Molekülün yapısının aydınlatılması için  $^1\text{H-NMR}$  çift rezonans deneyleri ile 6 farklı halka hidrojeninin hepsi ayrı ayrı ışınıldı ve diğer hidrojenlerdeki değişimler izlendi. Bromlara bağlı olan hidrojenler ışınıldıklarında  $\text{CH}=\text{CH}$  hidrojenlerinin etkilendiği ve sinyal görünümünün basitleştiği görüldü. Bu değişme bromların alken ikili bağı ile komşu olduklarını göstermektedir. Bu durumda başlangıçta yapıdaki asetatların *cis* olduğu dikkate alındığında her iki bromun da asetatlara *cis* olması halinde *mezo-20* ve her iki bromun da asetatlara *trans* olması halinde *mezo-21* yapısının oluşacağı ve böylece her iki yapının da ayna simetrisine sahip olacağı açıktır.

Bu durumda simetrisinin bozulması için tek alternatif kalmaktadır ve bu da asimmetrik *cis/trans* **19** yapısıdır (Şekil 7). HETCOR NMR spektrumunun yapıyla uyumlu olduğu ve ileri çift rezonans deneylerinin de yapıyı desteklediği görülmüştür.



**Şekil 7.** Diasetat **18**'in dibromlanması ile oluşması mümkün olan dibromodiasetat yapıları.

*cis*-Diasetat **8**'in 2 molar eşdeğer NBS ile yapılan bromlama tepkimesinde ise tepkimenin yüksek bir verimle ürün karışımına dönüştüğü, ürün karışımında yapısı aydınlatılmayan bir ürün ile dibromür **19**'un 2:1 oranında oluştuğu belirlendi.

Sonuç olarak basit ve klasik reaksiyonlarla bromosikloheksandiolün hazırlanması için 3 farklı yöntem geliştirildi. Bu yöntemlerin ilkinde sikloheksen (**7**)'den bromodiol ve bromoketal türevleri hazırlandı. İkinci yaklaşımımızda 1,3-sikloheksadien (**8**)'den çıkılarak bromosiklitol türevi **16** elde edildi. 1,4-sikloheksadien **9**'dan çıkılarak da dibromo siklitol türevi **19** elde edilmiş oldu.

**Etik Komite Onayı:** Bu çalışma için gerekmiyor.

**Hakem Değerlendirmesi:** Dış bağımsız.

**Yazar Katkıları:** Veri Toplanması ve İşlenmesi, Analiz ve Yorum, Literatür Taraması, Kaynaklar, Makale Yazımı: Hülya Çelik. Veri Toplanması ve İşlenmesi, Analiz ve Yorum, Makale Yazımı: Süleyman Göksu. Fikir; Tasarım, Denetleme, Makale Yazımı: Hasan Seçen.

**Çıkar Çatışması:** Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

**Finansal Destek:** Yazarlar, bu çalışma için herhangi bir finansal destek almadıklarını beyan ederler.

**Ethics Committee Approval:** There is no need to ethical approval for this study.

**Peer-review:** Externally peer-reviewed.

**Author Contributions:** Data Collection and Processing-Analysis and Interpretation, Literature, Writing Manuscript: Hülya Çelik. Data Collection and/or Processing, Analysis and Interpretation, Writing Manuscript: Süleyman Göksu. Concept, Design, Supervision, Writing Manuscript: Hasan Seçen.

**Conflict of Interest:** The authors have no conflicts of interest to declare.

**Financial Disclosure:** The authors declare that they have not received any financial support for this study.

## KAYNAKLAR

- Kübler K, Chemistry of condurango bark. *Arch Pharm.* 1909; 246, 620-660.
- Dangschat G, Fischer HOL. Über die konstitution des condurits und über einige Cyclohexan-tetrole. *Naturwissenschaften.* 1939; 27: 756-757.
- Kindl H, Hoffmann-Ostenhof O, Cyclites: biosynthesis, metabolism, and occurrence. *Fortschrit Chem Organ Naturst.* 1966; 24:149.
- Plouvier V. A new cyclitol, leucanthemitol, isolated from *Chrysanthemum leucanthemum*. Studies on some other anthemia. *Compt Rend hebd Se'Acad Sci Paris.* 1962; 255:360-362.
- Balci M, Sütbeyaz Y, Seçen H, Conduritol and related compounds. *Tetrahedron.* 1990; 46:3715-3742.
- Ramanathan, JD, Craigie JS, McLachlan J, et al. The occurrence of D-(+)-1425-cyclohexanetetrol in *Monochrysis lutheri* droop. *Tetrahedron Lett.* 1966; 7: 1527-1531.
- Craigie JS, McLachlan, J, Tocher RD. Some neutral constituents of the Rhodophyceae with special reference to the occurrence of the floridosides. *Can J Bot.* 1968; 46:605-611.
- Zhang Z, Zhang M. Crystal and molecular structure of natural product toxocarol. *Jiegou Huaxue (J. Struc. Chem.)* 1987; 6:128-131. *Chem Abstr.* 1988, 108:167846.
- Legler G. Glucosidases. In: *Methods in Enzymology.* Academic Press, 1977; 368-381.
- Kensho L, Yamashita F, Nagai T, et al. Use of conduritol to inhibit increase of blood sugar level. *Eur.Pat. Appl. EP,* 474, 358, 1990, *Chem. Abstr.* 116:248434.
- Pulverer G, Beuth J, Ko, HL, et al. Glycoprotein modifications of sarcoma L-1 tumor cells by tunicamycin, swainsonine, bromoconduritol or 1-desoxynojirimycin treatment inhibits their metastatic lung colonization in Balb/c-mice. *J Cancer Res Clin Oncol.* 1988, 114:217-220.
- Datema R, Romero PA, Legler, G, et al. Inhibition of formation of complex oligosaccharides by the glucosidase inhibitor bromoconduritol. *Proc Natl Acad Sci USA.* 1982; 79:6787-6791
- Datema R, Romero A, Rott R, et al. On the role of oligosaccharide trimming in the maturation of Sindbis and influenza virus. *Arch Virol.* 1984 ; 81:25-39.
- Trudel, GC, Herscovics AH, Paul C. Inhibition of myoblast fusion by bromoconduritol. *Biochem Cell Biol.* 1988; 66:1119-1125.
- Montefiori DC; Robinson Jr WE, Mitchell WM. Antibody-independent, complement-mediated enhancement of HIV-1 infection by mannosidase I and II inhibitors. *Antiviral Res.* 1989; 11:137-146.
- Silber AM, Candurra NA, Damonte EB. The effects of oligosaccharide trimming inhibitors on glycoprotein expression and infectivity of Junin virus. *FEMS Microbial Lett.* 1993, 109:39-43.
- Guo ZX, Haines AH, Taylor, RJK. The reaction of dilithium tetrachlorocuprate and dilithium tetrabromonickelate with unsaturated epoxides - the preparation of novel analogs of the antiviral agent, bromoconduritol. *Synlett.* 1993; 607-608.
- Baran A, Kazaz C, Seçen H, Sütbeyaz Y. Synthesis of haloconduritol from an endo cycloadduct of furan and vinylene carbonate. *Tetrahedron.* 2003; 59: 3643-3648.
- Langlois JB, Alexakis, A. Copper-catalyzed asymmetric allylic alkylation of racemic cyclic substrates: application of dynamic kinetic asymmetric transformation (DYKAT). *Adv Synth Catal.* 2010; 352(2-3): 447-457.
- Alvarez E; Nunez MT; Martin, VS. Mild and stereocontrolled synthesis of iodo-and bromohydrins by halogen-tetrakis (isopropoxy) titanium opening of epoxy alcohols. *J Org Chem.* 1990; 55:3429-3431.
- Tschamber T, Backenstrass F, Fritz, H et al. (1992). Catalytic one-pot osmylation of cyclohexadienes: Stereochemical and conformational studies of the resulting polyols. *Helv Chim Acta.* 1992, 75:1052-1060.
- Selander, N, Szabo, KJ. Synthesis of stereodefined substituted cycloalkenes by a one-pot catalytic

boronation–allylation–metathesis sequence. *Adv Synth Catal.* 2008; 350:2045-2051.

23. Donohoe, T J, Mitchell, L, & Waring, M J, et al. Scope of the directed dihydroxylation: Application to cyclic homoallylic alcohols and trihaloacetamides. *Org Biomol Chem.* 2003, 1:2173-2186.
24. Laserna V, Fiorani, G, Whiteoak, CJ, et al. Carbon dioxide as a protecting group: Highly efficient and selective catalytic access to cyclic cis-diol scaffolds. *Angew Chem Int Ed.* 2014; 53: 10416-10419.
25. Uemura S, Ohe K, Fukuzawa S, et al. Dominant cis-diacetoxylation of alkenes with tellurium(IV) oxide and lithium bromide in acetic acid. *J Organomet Chem.* 1986; 316:67-78.
26. Wohl–Ziegler bromination. (n.d.). In *Wikipedia*. Erişim September 30, 2024, from [https://en.wikipedia.org/wiki/WohlZiegler\\_bromination](https://en.wikipedia.org/wiki/WohlZiegler_bromination)
27. Van Rheen V, Cha, DY, Hartley, WM. Catalytic osmium tetroxide oxidation of olefins: cis-1,2-cyclohexanediol. *Org Synt Coll Vol.* 1988; 6:342.

# The Effect of TiO<sub>2</sub> as a Photocatalytic Paint in The Indoor Air Purification Process

## TiO<sub>2</sub>'nin Fotokatalitik Boya Olarak İç Hava Arıtma Sürecindeki Etkisi

Ravan ALLABABIDI <sup>1</sup>



<sup>1</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya  
Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye



### ABSTRACT

Photocatalysis has applications in various fields, such as in air purification devices and even in coatings, where it can be incorporated into paint formulations to take advantage of its air purification and self-cleaning properties. This report looks not only at the process of photocatalysis, but also at studies that have been carried out on its incorporation into coatings using titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). TiO<sub>2</sub> is commercially available and can be synthesized in the laboratory to improve its performance in air purification and decontamination of various pollutants. In addition, studies into enhancing TiO<sub>2</sub> semiconductor materials with a photocatalytic system, such as the inclusion of manganese, were emphasized. These studies presented findings on boosted decontamination performance, which is critical for enhancing indoor air quality through the elimination of harmful gases and organic compounds. Volatile organic compounds, such as formaldehyde, toluene, benzene, and NO<sub>x</sub>, have extremely toxic health effects. Every year, indoor and outdoor air pollution causes a significant number of deaths. Considering that people spend more than 80% of their time indoors, the filtration of indoor air is even more important. Therefore, this article presents some studies on the further development of photocatalytic materials and technologies for the commercial application of photocatalytic paints. Commercial photocatalytic paints containing TiO<sub>2</sub> doped with magnesium (Mn), silicate paints and water-based styrene acrylic paints were investigated, focusing on their ability to reduce VOC emissions.

**Keywords:** Photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, indoor air quality, VOCs, photocatalytic paints

### Öz

Fotokatalizin hava temizleme cihazları ve hatta boya formüllerine dahil edilerek hava temizleme ve kendi kendini temizleme özelliklerinden yararlanılabilen kaplamalar gibi çeşitli alanlarda uygulamaları vardır. Bu rapor yalnızca fotokataliz sürecine değil, aynı zamanda titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) kullanılarak kaplamalara dahil edilmesi üzerine yürütülen çalışmalara da bakmaktadır. TiO<sub>2</sub> ticari olarak mevcuttur ve hava temizleme ve çeşitli kirleticilerin dekontaminasyonundaki performansını artırmak için laboratuvarında sentezlenebilir. Buna ek olarak, manganez dahil edilmesi gibi fotokatalitik bir sistemle TiO<sub>2</sub> yarı iletken malzemelerini geliştirme çalışmaları vurgulanmıştır. Bu çalışmalar, zararlı gazların ve organik bileşiklerin ortadan kaldırılması yoluyla iç mekan hava kalitesini iyileştirmek için kritik olan artırılmış dekontaminasyon performansına ilişkin bulgular sunmuştur. Formaldehit, toluen, benzen ve NO<sub>x</sub> gibi uçucu organik bileşiklerin son derece toksik sağlık etkileri vardır. Her yıl, iç ve dış hava kirliliği önemli sayıda ölüme neden olmaktadır. İnsanların zamanlarının %80'inden fazlasını iç mekanlarda geçirdiği düşünüldüğünde, iç mekan havasının filtrelenmesi daha da önemlidir. Bu nedenle, bu makale fotokatalitik boyaların ticari uygulaması için fotokatalitik malzemelerin ve teknolojilerin daha da geliştirilmesine ilişkin bazı çalışmalar sunmaktadır. Magnezyum (Mn) ile katkılanmış TiO<sub>2</sub> içeren ticari fotokatalitik boyalar, silikat boyalar ve su bazlı stiren akrilik boyalar, VOC emisyonlarını azaltma yeteneklerine odaklanılarak araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokataliz, TiO<sub>2</sub>, iç mekan hava kalitesi, VOC'ler, fotokatalitik boyalar

Geliş Tarihi/Received 14.03.2024  
1.Revizyon Tarihi/Revised 16.04.2024  
2.Revizyon Tarihi/Revised 24.06.2024  
Kabul Tarihi/Accepted 29.07.2024  
Yayın Tarihi/Publication 23.11.2024  
Date

Sorumlu Yazar/Corresponding author:

Ravan ALLABABIDI,

E-mail:

[ravan.allababidi@std.yildiz.edu.tr](mailto:ravan.allababidi@std.yildiz.edu.tr)

Cite this article: Allababidi R The Effect of TiO<sub>2</sub> as a Photocatalytic Paint in The Indoor Air Purification Process. *J Atakim. 2024;4(2):59-67.*



Content of this journal is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License.

## INTRODUCTION

The World Health Organization (WHO) and the Global Burden of Disease Study conducted by the IHME Institute have conducted studies confirming that between 6.7 million and 7 million die annually. The cause of these deaths is due to both internal and external pollution.<sup>1</sup>

Volatile organic compounds (VOCs)<sup>2-4</sup> are typical inorganic and organic indoor air pollutants, and their sources are varied such as cooking, furniture, building materials, combustion, tobacco smoke and even traffic pollutants from the outdoor air.

As a result, the air purifier industry has witnessed significant growth in terms of demand and sales in the recent period. Therefore, a lot of research has been focused on the various means of air purification<sup>5</sup>, including those that use HEPA filters<sup>6</sup>, electrostatic smoke precipitators<sup>7,8</sup>, activated carbon<sup>9</sup>, and UV rays<sup>10</sup> have been mentioned in air purifiers produced by manufacturers.

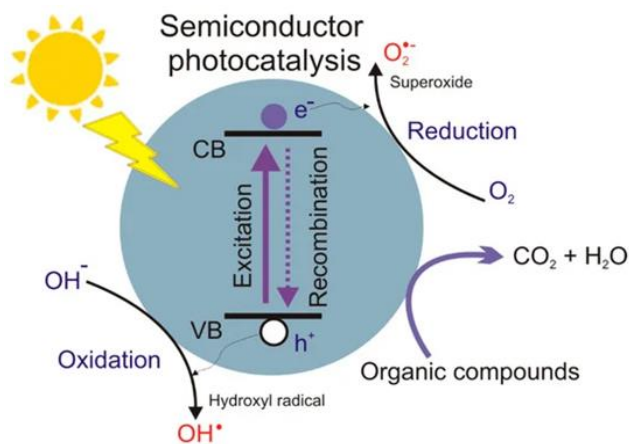
Additionally, brought up has been the subject of indoor air filtration for ventilation and air conditioning systems from viruses and bacteria. There are several methods for purifying air, including photo-oxidation<sup>11</sup>, absorption<sup>12</sup>, adsorption<sup>13</sup>, bio-filtration<sup>14</sup>, membrane filtration<sup>15</sup>, and combustion.<sup>16,17</sup>

Adsorption techniques are regarded as an economically viable method, attracting significant attention due to their ability to recover and reuse adsorbent materials and volatile organic compounds. Enhancing the adsorption capacity of volatile organic compounds is achieved by increasing the specific surface area, pore volume, surface chemical functionality, and reducing the pore size.<sup>18</sup> Membrane filters are commonly employed for the absorption and separation of VOCs such as chloroform. While they offer significant benefits in terms of high efficiency and seamless integration with complementary technologies, the predominant drawbacks include increased costs, potential membrane contamination, inadequate membrane stability, and restricted flow capacity<sup>19</sup>. Biofiltration methods have proven effective in removing VOCs, especially at low to moderate concentrations. Moreover, this approach typically requires backwashing the bed due to excess biomass accumulation on the filter surfaces<sup>20</sup>. The absorption technique, while advantageous for recovering valuable compounds, often entails high costs<sup>21</sup>. The photocatalytic oxidation process has been proposed as an advanced oxidation technique that enables highly efficient and cost-effective removal of volatile organic compounds.

This method is recognized as an effective environmental treatment due to its moderate operating conditions, non-toxicity and resistance to photochemical degradation.<sup>22,23</sup> The present review also provides an initial overview of one of the applications of photocatalysis as paints for air purification, using commercial paints with photocatalysis activity and synthesizing the photocatalyst on a laboratory scale.

## Photocatalytic Processes

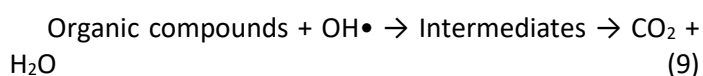
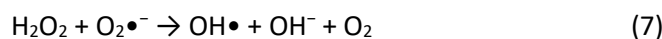
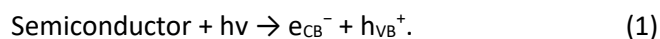
Most types of photocatalysts used in an air purification system are complex steel oxides, binary metal oxides, metal sulphides and metal-free substances. Photocatalytic materials and technologies for air purification utilize specific semiconductor properties to absorb radiation that generates reactive oxygen species (ROS) and effectively degrade a wide range of air pollutants into harmless end products while producing mild acids and organic intermediates.<sup>22</sup> The bandgap is the distance between a valence band and a conduction band, which together determine the energy strength of the bandgap. When light falls on a semiconductor, it absorbs sufficient photon energy, causing electrons in the valence band to rise into the conduction band and leaving holes in the valence band.<sup>23</sup>



**Figure 1.** The Mechanism of Semiconductor Photocatalysis (used with permission)<sup>24</sup>.

As shown in Fig.1 the presence of the active sites on the surface encourages the uptake of environmental species, then a redox reaction can take place in which the electron can interact with the electron acceptor and the holes with the electron donors. If these radicals are kept away from the surface and are mobile, they can form reactive oxygen

species that are susceptible due to their unsaturated state. The reactive oxygen species can move away from the photocatalytic surface. The reactive oxygen species, which are usually  $\text{OH}^\bullet$  and  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , can break down organic and inorganic toxins into carbon dioxide, water and other inorganic substances such as nitrogen. The main reactions involved in the degradation of organic compounds in the presence of a metal oxide semiconductor can be summarized as follows.<sup>25</sup>



All photocatalytic materials can be stimulated by ultraviolet (UV), visible (VIS) and a mixture of UV+VIS and solar radiation. Almost all commercial air purification systems use ultraviolet light sources with wavelengths between 351 and 400 nanometers. In addition, photocatalytic materials can be excited by sunlight and visible light.<sup>24</sup>

There are two types of photocatalytic responses, homogeneous and heterogeneous photocatalysis. In homogeneous catalysis, the reactant and the catalyst are in the same stage, whereas in heterogeneous catalysis, both reaction participants are in particular stages.<sup>25</sup>

Many studies have been conducted to prove that heterogeneous photocatalytic oxidation (PCO) is a successful technique for purifying water or air outdoors. So far, it has been confirmed to be effective in the photocatalytic oxidation of numerous materials or compounds such as  $\text{ZnO}$ <sup>26</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>27</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>28</sup>,  $\text{CdS}$ <sup>29</sup>,  $\text{WSe}_2$ <sup>30</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>31</sup>,  $\text{SrTiO}_3$ <sup>32</sup>,  $\text{WO}_3$ <sup>33</sup>, the most commonly used heterogeneous photocatalyst is titanium dioxide, which is

used for photocatalysis ( $\text{TiO}_2$ )<sup>34</sup>. Heterogeneous photocatalytic employment of semiconductor oxides illuminated with UV, near-UV or obvious light at comprehensive temperature and weight and in the presence of oxygen. The elemental instrument of Heterogeneous photocatalysis involves the era of electron-hole groups which, once isolated, decide the redox reactions of the species adsorbed on the dynamic surface. This strategy has been effectively used for wastewater treatment and is suitable for the complete degradation of organic and inorganic toxins, the degradation of volatile organic compounds in the air, etc.<sup>35</sup>

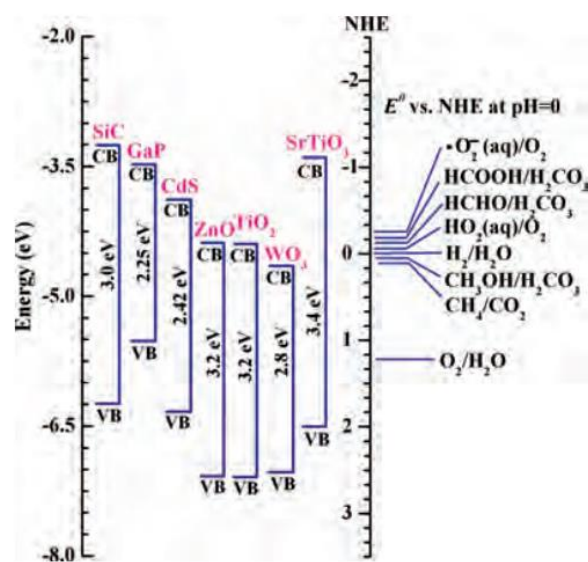


Figure 2. Band-side positions of a few normal semiconductor photocatalysts relative to the electricity stages of the redox couples worried inside the discount of  $\text{CO}_2$ .<sup>36</sup>

Based on Figure 2, depicts the relative positions of semiconductor bands and edges concerning the energy levels of various redox pairs. Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is widely utilized as a photocatalyst because of its high chemical strength, low cost, good optical-electronic characteristics, and nontoxic nature. However, due to its slightly large band gap (3.2 eV),  $\text{TiO}_2$  only utilized a small portion of the solar spectrum. The photocatalytic effect of  $\text{TiO}_2$  in removing air pollution depends on various parameters. First and foremost, it is influenced by the interaction between the active surface and the chemical species, the efficiency of charge exchange recombination

and the nature of the reactive oxygen species, which are primarily formed by electron-hole groups. Since  $\text{TiO}_2$  behaviour is greatly controlled by its surface characteristics, a variety of approaches have been used to investigate the surface properties that improve photocatalytic process performance.

However, there are obstacles due to the low harvesting capacity, the high energy band gap (almost 3.0 eV for rutile and 3.2 eV for anatase) and the high recombination rate of the electron-hole groups generated by light. To overcome these disadvantages and increase the performance of a photocatalytic system for  $\text{TiO}_2$ , strongly oxidizing species (e.g. platinum (Pt)<sup>37</sup>, zirconium (Zr)<sup>38</sup>, nickel (Ni)<sup>39</sup>, iron (Fe)<sup>40</sup>, silver (Ag)<sup>41,42</sup> etc. onto its surface. This leads to a contracted band hole of vitality for unmistakable light assimilation. The combination of  $\text{TiO}_2$  with graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO) can promote the exchange of light-generated electrons and in this way decrease the recombination of light-generated electron-hole groups ( $e_{\text{CB}}^-/h_{\text{VB}}^+$ ) and increase the photocatalytic reaction range.<sup>15</sup>

### Photocatalytic Paints as Air Purifiers

Nowadays, photocatalytic production eliminates indoor air pollution. Titanium dioxide catalysts are used in building products such as Bach wall paints.

According to current evaluations of photocatalytic paints as air purifiers, the investigation of photocatalytic paints and coatings demonstrates that they exhibit particularly high pollutant degradation and selectivity. This growing discrepancy is due to the commercial project of different photoreactor designs and sizes, operating conditions, experimental toxins, photocatalytic materials and coating formulations. In that regard, the evaluation is not always consistent, as the resulting materials sometimes vary depending on the main organic matter. One way to be reasonably independent of the operating conditions and experimental setups such as catalytic area, airflow, pollutant concentration and radiation flux is to calculate the amount of light and PE (separately) of the photocatalytic reactant framework.<sup>43</sup>

Some of the photocatalytic internal paints with distinctive binder frameworks and one reference paint have been examined for their functionality to decontaminate indoors. Several of these photocatalytic paints are now commercially available.

### Photocatalytic Performance of Various $\text{TiO}_2$ -Based Paints

In the study by (Joonas Auvinen et al)<sup>44</sup>, different amounts of  $\text{TiO}_2$  with and without added materials were used in the detailing of water-based paints and other paints. Water-based paints were preferred over other definitions as they release much less VOCs overall during drying and are thus particularly environmentally friendly. In this unused substance, photocatalytic paint coatings were tried for 2 everyday situations: (i) under Neath a seen mild supply to degrade an everyday indoor air pollutant (acetaldehyde) and (ii) under Neath UV radiation to degrade a not unusual outdoor air toxin ( $\text{NO}_x$ ). The optical residences of the colors were measured, and the close-by floor photon retention rate (LSRPA) was calculated to attach them with the contaminant elimination ability and to assess the coating execution in phrases of photonic and quantum efficiencies. In expansion, the photocatalytic movement of the deliberate substances after a long period of reaction underneath UV radiation is evaluated. Testing was performed on six photocatalytic interior paints with special bonding structures and one reference paint for her cap potential to purify indoor air, the primary traits that had been used were included waterborne, poly becausei-siloxane), (Water-borne, silica sol-gel), (Waterborne, lime), (Waterborne, PVAc/ethene),(Waterborne, PVAc/ethene), (Waterborne, styrene acrylic, (Waterborne, PVAc/ethene), (Gypsum binder, water mixable) and (Polymeric binder, water mixable) from under research and commercial sources.

The paints that he conducted experiments on, which were 3 paints, were commercial. The commercial paints had a system of binders: siloxane, PVAc-ethene copolymer, styrene-acrylic copolymer, PVAc-ethene copolymer and silica gel, and lime was the self-product. The paint experiments were based on gypsum modified with polymer, gypsum, and glass. The tests were conducted in three different sections, firstly to get rid of formaldehyde, secondly to know the organic bond, and finally to purify indoor air from five volatile organic substances through photolysis for all experiments. Tests were conducted in environmental test chambers. The volume of chambers was 27 dm<sup>3</sup> under the following conditions Temperature 21 °C Humidity 50% and discussion trade rate 0.5 h<sup>-1</sup>. Chambers stacking was 2.28 m<sup>2</sup>. Before each experiment, the experiment chambers and other surfaces were cleaned with water and ethanol. The visible values for ketones and aldehydes were 25 µg M<sup>-3</sup> and for VOCs 10 µg M<sup>-3</sup>. The study showed that organic substances in paints and coatings, including binders and additives, can be degraded by photocatalysis. This self-

degrading effect might also additionally produce an excessive stage of herbal compounds, like aldehydes and ketones. These compounds are very solid indoor air pollution and may lower the pleasantness of the air. The cowl must be strong sufficient to face up to deeply energetic radicals. The antique photocatalytic surfaces had been as appropriate as the brand-new ones, regardless of the reality that the concentrations had been marginally better for some matured paints. One opportunity is that the paint's chemical composition has been modified because it has aged. Some materials have disappeared because of evaporation and photocatalysis, which causes a higher motion of the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). Hence, the  $\text{TiO}_2$  could respond more effectively with airborne compounds and its dynamic surface vary has expanded. The varied substrates (glass, gypsum, or chemical compound mortar) didn't have a significant impact on the photocatalytic conduct of the paints. The materials used with light activity did a good degradation process for volatile organic materials and formaldehyde, and the reason is due to several factors, as mentioned in the research.<sup>45</sup>

In the study Th Maggos et al. a test was carried out on the use of industrial paint containing titanium dioxide.<sup>46</sup> The observation was primarily based entirely on the impact of the extent of relative humidity to compare the feasibility of photocatalytic building materials (paint) for air purification, and it was additionally determined that the presence of nitric oxide (NO) promotes the photochemical degradation of the building materials (paint). Toluene was pointed out that the improvement of toluene conversion to the technology of OH. Roots during the photolysis of NO. The experiment was conducted with two types of titanium-containing paints, the first type being silicate mineral paints and the second type being styrene acrylic paints. The results of the purification of toluene using the UV light experiment were 8.46% and 32.5%, respectively. The photocatalytic rate was also calculated and the rate of toluene removal for both samples. One sample of the styrene acrylic paint yielded higher photocatalytic residences than the metal silicate paint. The rate at which the mineral silicate paint containing the pollutant decomposed was calculated to be  $0.011 \mu\text{g}/\text{m}^2$ , while the corresponding value for the styrene acrylic coating was  $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ . It was found that humidity significantly affects the photolysis of toluene. Extending the humidity level from 20% to 50% limited the photooxidation of toluene at the bottom of the tests. In this case, the photocatalytic fee decreased from 0.1/2

$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$  to  $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$  when the styrene-acrylic paint was tested, while the photocatalytic efficacy was abolished in the silicate mineral paint. On the other hand, the proximity of  $\text{NO}_x$  promoted the photodegradation of toluene in each test. Simultaneous injection of  $\text{NO}_x$  and toluene into the chamber prolonged the photocatalytic degradation of the plant toxin on silicate mineral paint from 8% to 14% paint and styrene acrylic paint and from 32% to 46.8% separately. The association of gracious radicals in the photocatalytic removal of  $\text{NO}_x$  is the most important parameter for the effect of the further development of  $\text{NO}_x$ .

### **Evaluation of Industrial Indoor Self-Cleansing Photocatalytic Paints**

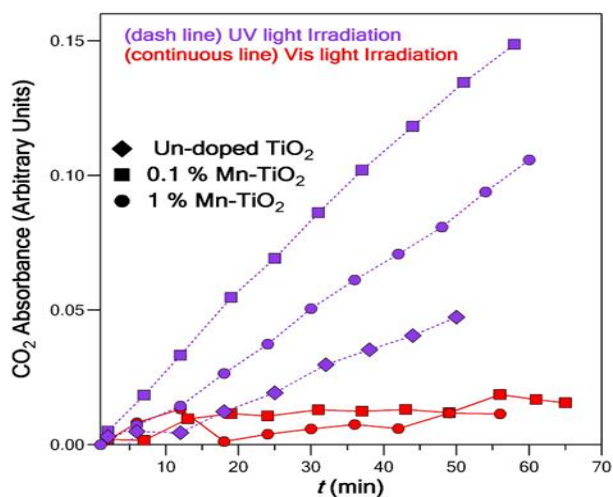
By the looking at another study,<sup>47</sup> the effect of 3 industrial indoor self-cleaning photocatalytic paints for interiors was evaluated in one-of-a-kind situations following their photocatalytic properties in numerous situations. In this study, the objects and emblems were not specified. The manufacturers state that these dynamic paints are intended for indoor applications and do not require UV radiation for their activation. The selected paints were fully characterized and their photocatalytic properties against  $\text{NO}_x$  were researched<sup>48</sup> (i.e., for extrude of indoor talk quality) and Methyl red (MR) and methylene blue (MB) expulsion (i.e., for self-cleansing action) in keeping with ISO guidelines 10678, and 22197-1, individually. ISO measures have been considered to ensure an unbiased evaluation of the execution of coatings so that a benchmark is established to assess what has been achieved. In addition, promotional tests were planned to test their impacts in dyeing methyl red and methylene blue stains beneath diverse lightens were able to degrade the more susceptible VOCs (1-hexanol and nonanal).

### **The Effectiveness of Doping- $\text{TiO}_2$ (Mn- $\text{TiO}_2$ ) as Industrial Paint**

V. Tudose, et al. investigated the effect of pure and varying concentrations of manganese (Mn) doped titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) under identical conditions of atmospheric pressure and room temperature, where the pollutants turn into gaseous acetaldehyde in the presence of mild  $\text{O}_2$  and ultraviolet radiation.<sup>49</sup> Since manganese-doped titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is an effective material, it is added to paintballs with a photocatalytic property that performs the process of purifying indoor and outdoor air. The percentage of manganese added to titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) was 0.1%, 1%, and 5% mole percent. After driving the gas photocatalysis the utilized catalyst



characterizations were also investigated using FTIR absorption spectroscopy. Herein, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) was found to be the most photocatalytic element. It was found that 0.1% manganese and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) caused the most noteworthy photocatalytic misfortune of CH<sub>3</sub>CHO under obvious illumination.



**Figure 3.** Comparing CO<sub>2</sub> formation Profiles in Photocatalytic Decomposition of CH<sub>3</sub>CHO on Un-doped and Manganese-Doped Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) under UV and Visible Light Irradiation (used with permission).<sup>49</sup>

Referring to Fig 3. Typical CO<sub>2</sub> formation profiles in the course of photocatalytic decomposition of CH<sub>3</sub>CHO on un-doped titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and doped with manganese samples below UV and seen mild irradiation. CO<sub>2</sub> yield became an awful lot better below UV mild than below seen mild irradiation, which suggests that the removing mechanism of CH<sub>3</sub>CHO on manganese–titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of a kind than on TiO<sub>2</sub>. This productivity was considerably lower with higher manganese doping (1–33%). CO<sub>2</sub> release was most remarkable in the 0.1% manganese –titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) assays under UV illumination, consistent with the most remarkable CH<sub>3</sub>CHO degradation rates observed. It was shown that low activity doping (0.1%) of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) with manganese leads to a remarkable increase in photocatalytic movement within the apparent progression compared to undoped TiO<sub>2</sub>. This high effect is no longer present at high doping levels (1–33%). Finally, the instrument of photocatalytic decay of CH<sub>3</sub>CHO on surfaces of 0.1% manganese titanium dioxide (Mn-TiO<sub>2</sub>) under unmistakable illumination, which leads to low CO removal, differs from that under UV illumination, which leads to high CO removal.

Table 1. Comparative analysis of the referenced studies

No	Effective Material	Synthesis	Primary Objective	Experimental Parameters			Results	Reference
				Time of tests (hour)	Temp. (°C)	Light condition		
1	SCP-1, SCP-2 and SCP-3	commercial photocatalytic paints	VOCs(Nox) degradation and self-cleaning	10	25	visible light	(Nox) degradation SCP-1 (2.115 μmol), SCP-2 (1.303 μmol) and (SCP-3 0.205 μmol) self-cleaning SCP-1 (83%), SCP-2 (81%) and SCP-3 (34%)	47
2	M1 and M2	Two types of paint were examined: M1, which is a mineral silicate paint infused with 10% TiO <sub>2</sub> , and M2, which is a water-based styrene acrylic paint also containing 10% TiO <sub>2</sub> .	VOCs(Toluene) degradation	12	23	UV light	14% for M1 and 46.8% for M2	46
3	Mn-TiO <sub>2</sub>	The samples were fabricated using a modified sol-gel method. un-doping TiO <sub>2</sub> , 0.1% Mn-TiO <sub>2</sub> , 1% Mn-TiO <sub>2</sub> , and 5% Mn-TiO <sub>2</sub>	VOCs(acetaldehyde) degradation	1	22.85	both UV and visible light	the best results for 0.1% Mn-TiO <sub>2</sub> was 25%	49

## CONCLUSION

It has been demonstrated that air purification of NOx and VOCs in indoor air utilizing paints containing titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as a photocatalytic technique is successful. High humidity inhibits photocatalytic technology by preventing oxidation because water molecules and pollutant molecules compete for adsorption sites. Doping titanium with other metals could increase photocatalytic activity, such as manganese-doped TiO<sub>2</sub> coating, where air pollutants were degraded, and the increase in doping concentration increased the degradation efficiency.

The use of paints that provide photocatalytic ability is a promising application. Although it is a commercial product, more research is being done on this topic every day. The process of indoor air purification is currently one of the most important topics, as people spend up to 80% of their time indoors, especially after the last severe pandemic the world has experienced.

**Hakem Değerlendirmesi:** Dış bağımsız.

**Yazar Katkıları:** Bu derleme makalesinin tüm aşamaları (literatür taraması, analiz, makale yazımı ve düzenleme) tek yazar tarafından gerçekleştirilmiştir.

**Çıkar Çatışması:** Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

**Finansal Destek:** Bu çalışma herhangi bir kurum veya kuruluş tarafından finansal olarak desteklenmemiştir.

**Peer-review:** Externally peer-reviewed.

**Author Contributions:** All stages of this review article (literature review, analysis, writing, and editing) were conducted solely by the author.

**Conflict of Interest:** The author has no conflicts of interest to declare.

**Financial Disclosure:** This research received no financial support from any organization or funding agency.

## REFERENCES

- Rafaj P, Kiesewetter G, Gül T, et al. Outlook for clean air in the context of sustainable development goals. *Glob Environ Change*. 2018;53:1-11.
- Mills A, Hill C, Robertson P. Overview of the Current ISO tests for Photocatalytic Materials. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2012;(237):7-23
- WHO Guidelines For Indoor Air Quality: Selected Pollutants. Oct 1, 2010. <https://www.who.int/europe/publications/i/item/9789289002134>
- Mamaghani A, Haghghat F, Lee C. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art, *Appl Catal B: Environ*. 2017;(203):247–269.
- Dundar I, Krichevskaya M, Katerski A, Krunks M, Acik I. Photocatalytic degradation of different VOCs in the gas-phase over TiO<sub>2</sub> thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Catalysts*. 2019;9(11), 915.
- Dubey S, Rohra H, Taneja A. Assessing effectiveness of air purifiers (HEPA) for controlling indoor particulate pollution. *Heliyon*. 2021;7(9).
- Zeng Y, Xie R, Cao J, et al. Simultaneous removal of multiple indoor-air pollutants using a combined process of electrostatic precipitation and catalytic decomposition. *J Chem Eng*. 2020;(388):124219.
- Day D, Xiang J, Mo J, et al. Combined use of an electrostatic precipitator and a high-efficiency particulate air filter in building ventilation systems: Effects on cardiorespiratory health indicators in healthy adults. *Indoor Air*. 2018;28(3): 360–372.
- Reza M, Yun C, Afroze S, et al. Preparation of activated carbon from biomass and its applications in water and gas purification, a review. *Arab J Basic Appl Sci*. 2020;27(1): 208–238.
- Mata T, Martins A, Calheiros C, et al. Indoor Air Quality: A Review of Cleaning Technologies. *Environments – MDPI*. 2022;9(9): 118.
- Ireland C, Ducati C. Investigating the photo-oxidation of model indoor air pollutants using field asymmetric ion mobility spectrometry. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2015;312:1-7.
- Sansotera M, Kheyli S, Baggioli A, et al. Absorption and photocatalytic degradation of VOCs by perfluorinated ionomeric coating with TiO<sub>2</sub> nanopowders for air purification. *J Chem Eng*. 2019;361:885–896.
- Ligotski R, Sager U, Schneiderwind U, Asbach C, Schmidt F. Prediction of VOC adsorption performance for estimation of service life of activated carbon based filter media for indoor air purification. *Build Environ*. 2019;149:146–156.
- Fulazzaky M, Talaiekhosani A, Ponraj M, Abd Majid

- M, Hadibarata T, Goli A. Biofiltration process as an ideal approach to remove pollutants from polluted air. *Desalination Water Treat.* 2014;52(19–21):3600–3615.
15. Zou W, Gu B, Sun S, et al. Preparation of a graphene oxide membrane for air purification. *Mater Res Express.* 2019;6(10): 105624.
  16. Raso R, Zeltner M, Stark W. Indoor air purification using activated carbon adsorbers: Regeneration using catalytic combustion of intermediately stored VOC. *Ind Eng Chem Res.* 2014;53(49):19304–19312.
  17. Pui W, Yusoff R, Aroua M. A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs). *Rev Chem Eng.* 2019;35(5): 649–668.
  18. Li X, Zhang L, Yang Z, Wang P, Yan Y, Ran J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. *Sep Purif Technol.* 2020;235: 116213.
  19. Ducom G, Cabassud C. Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production. *Desalination.* 1999;124(1-3):115-123.
  20. Delhoménie M, Heitz M. Biofiltration of air: A review. *Crit Rev Biotechnol.* 2005;25(1-2): 53–72.
  21. Saracoglu S, Soylak M, Elci L. Extractable Trace Metals Content of Dust from Vehicle Air Filters as Determined by Sequential Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *J AOAC Int.* 2009,92(4), 1196–1202.
  22. Nunes D, Pimentel A, Branquinho R, Fortunato E, Martins R. Metal oxide-based photocatalytic paper: A green alternative for environmental remediation. *Catalysts.* 2021;11(4): 504.
  23. Krishna S, Sathishkumar P, Pugazhenthiran N, et al. Heterogeneous sonocatalytic activation of peroxomonosulphate in the presence of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for the degradation of Acid Blue 113 in an aqueous environment. *J Environ Chem Eng.* 2020;8(5): 104024.
  24. Nunes D, Pimentel A, Branquinho R, Fortunato E, Martins R. Metal oxide-based photocatalytic paper: A green alternative for environmental remediation. *Catalysts.* 2021;11(4).
  25. Roy A, Mishra C, Jain S, Solanki N. A review of general and modern methods of air purification. *J Therm Eng.* 2019;5(2):22-28.
  26. Qiu R, Zhang D, Mo Y, et al. Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation. *J Hazard Mater.* 2008;156(1-3):80-85.
  27. Kusmierek E. A CeO<sub>2</sub> semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: A review. *Catalysts.* 2020;10(12):1–54.
  28. Sreethawong T, Ngamsinlapasathian S, Yoshikawa S. Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO<sub>2</sub> nanoparticles via a facile surfactant-aided sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity. *J Chem Eng.* 2013;228:256–262.
  29. Mirsalari S, Nezamzadeh-Ejhieh A. Focus on the photocatalytic pathway of the CdS-AgBr nanocatalyst by using the scavenging agents. *Sep Purif Technol.* 2020;250: 117235.
  30. Wang J, Yang J, Fang J, et al. Photocatalytic Activity of Nonprecious Metal WSe<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite under Visible Light Irradiation. *Nano.* 2020;15(4):2050042.
  31. Lubis S, Sheilatina, Murisna. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bentonite Composite Prepared by Mechanical Milling. *J Phys Conf Ser.* 2018; 1116: 042016.
  32. Yang C, Hsu Y, Lin W. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Strontium (II)-Doped Titanium Dioxide Powders. *Res Nano Eng.* 2019;3(1):1-4.
  33. Amano F, Ishinaga E, Yamakata A. Effect of particle size on the photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> particles for water oxidation. *J Phys Chem C.* 2013;117(44):22584–22590.
  34. Zhangt J, Wilson W, Lloy P. Indoor Air Chemistry:

FormatCon of Organic Acids and Aldehydes. *Environ Sci Technol.* 1994;28(11):1975-82.

35. König B. Heterogeneous semiconductor photocatalysis. *Chemical Photocatalysis*. Germany: Regensburg;2013:211.
36. Hamandi M, Meksi M, Kochkar H. Nanoscale Advances of Carbon-Titanium Dioxide Nanomaterials in Photocatalysis Applications. *Rev Nanosci Nanotech.* 2015;4(2):108-134.
37. Su Y, Ji K, Xun J, Zhang K, Liu P, Zhao L. Catalytic oxidation of low concentration formaldehyde over Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Chin J Chem Eng.* 2021; 29:190-195.
38. Huang C, Ding Y, Chen Y, Li P, Zhu S, Shen S. Highly efficient Zr doped-TiO<sub>2</sub>/glass fiber photocatalyst and its performance in formaldehyde removal under visible light. *J Environ Sci (China).* 2017; 60:61-69.
39. Šuligoj A, Arcon I, Mazaj M, et al. Surface modified titanium dioxide using transition metals: Nickel as a winning transition metal for solar light photocatalysis. *J Mater Chem A Mater.* 2018; 6(21):9882–9892.
40. Khalid N, Hong Z, Ahmed E, Zhang Y, Chan H, Ahmad M. Synergistic effects of Fe and graphene on photocatalytic activity enhancement of TiO<sub>2</sub> under visible light. *Appl Surf Sci.* 2012; 258(15):5827–5834.
41. Fang R, He H, Huang H, et al. Effect of redox state of Ag on indoor formaldehyde degradation over Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst at room temperature. *Chemosphere.* 2018; 213:235-243.
42. Gao L, Gan W, Xiao S, Zhan X, Li J. Enhancement of photo-catalytic degradation of formaldehyde through loading anatase TiO<sub>2</sub> and silver nanoparticle films on wood substrates. *RSC Advances.* 2015; 5(65):52985–52992.
43. Salvadores F, Reli M, Alfano O, Kočí K, de los M. Ballari. Efficiencies evaluation of photocatalytic paints under indoor and outdoor air conditions. *Front Chem.* 2020; 8: 551710.
44. Auvinen J, Wirtanen L. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmos Environ.* 2008; 42(18):4101–4112.
45. Lucas S, Barroso De Aguiar J. Multifunctional wall coating combining photocatalysis, self-cleaning and latent heat storage. *Mater Res Express.* 2018; 5(2): 025702.
46. Maggos T, Leva P, Bartzis J, Vasilakos C, Kotzias D. Gas phase photocatalytic oxidation of VOC using TiO<sub>2</sub>-containing paint: Influence of NO and relative humidity. *WIT Transactions on Ecology and the Environment.* 2007; 101:585–593.
47. Galenda A, Visentin F, Gerbasi R, Favaro M, Bernardi A, El Habra N. Evaluation of self-cleaning photocatalytic paints: Are they effective under actual indoor lighting systems?. *Appl Catal B.* 2018; 232:194-204.
48. Maggos T, Bartzis J, Liakou M, Gobin C. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: A real scale study. *J Hazard Mater.* 2007; 146(3):668–673.
49. Papadimitriou V, Stefanopoulos V, Romanias M, et al. Determination of photo-catalytic activity of undoped and Mn-doped TiO<sub>2</sub> anatase powders on acetaldehyde under UV and visible light. *Thin Solid Films.* 2011; 520(4): 1195–1201.

# Güneş Koruyucu Ürünlerde ZnO Nanopartiküllerinin Rolü: Güneşten Koruyucu Teknolojisinin Yenilikçi Boyutları

## The Role of ZnO Nanoparticles in Sunscreen Products: Innovative Dimensions of Sunscreen Technology

Haticenur KAYACI<sup>1</sup>  
Müberra ANDAÇ<sup>1,2</sup>



<sup>1</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Ana Bilim Dalı, Samsun, Türkiye

<sup>2</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nanobilim ve Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı, Samsun, Türkiye



### Öz

Kozmetikler, antik çağlardan beri kişisel bakım için kullanılan ürünlerdir. Dünya çapında büyük bir pazar payına sahip ve milyonlarca kişi tarafından düzenli olarak tüketilmektedir. Kozmetik ürünlere olan talebin her geçen gün artması ve teknolojik gelişmelerle birlikte nano ölçekli materyaller içeren nanokozmetikler olarak adlandırılan yeni formülasyonlar ortaya çıkmıştır. Nanokozmetiklerde; nanopartiküller, nanoemülsiyonlar, lipozomlar, niozomlar, mikroemülsiyonlar, katı lipit nanopartikülleri, nanoyapılı lipit taşıyıcılar ve nanoküreler gibi çok sayıda nanotaşıyıcı kullanılmaktadır. Kullanılan nanotaşıyıcıların her biri benzersiz fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Bu özellikler, antioksidan, yaşlanma karşıtı ve daha fazlasını kapsayan yeni kozmetik ürünlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Nanokozmetikler, geleneksel kozmetiklere göre aktif maddelerin cilde daha iyi nüfuz etmesi, transdermal kontrollü salınım olasılığı, kararsız aktif maddelerin bozulmasına karşı koruma, formülasyonun daha iyi stabilizasyonu ve düşük toksisite gibi avantajlar sunar. Özellikle yeşil sentez metotları kullanılarak metal/metal oksit nanopartiküllerin sentezi ve nanokozmetiklerde kullanımı, kozmetik sektöründe yenilikçi yaklaşımların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Kozmetik sektöründe, güneş koruyucu teknolojisi, özellikle ZnO nanopartiküllerinin kullanımıyla önemli ölçüde geliştirilmiştir. Güneş koruyucu ürünlerde ZnO nanopartiküllerinin etkinliğini arttırmaya yönelik araştırmalar, nanoformülasyonların optimizasyonuna odaklanmıştır. ZnO NP'lerinin cilt ile etkileşimi üzerine yapılan çalışmalar, ürünlerin biyoyoumluluğunun ve toksisitesinin değerlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu derleme makalesinde nanoteknoloji ile kozmetik endüstrisinin kesişimi ayrıntılı olarak incelenerek, nano ölçekli kozmetik ürünler, ZnO NP'lerinin kozmetik ve güneş koruyucu formülasyonlarındaki uygulamaları genel yaklaşımlarla sunulmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Nanoteknoloji, Kozmetik, ZnO Nanopartikülleri, Güneş Koruyucu Ürünler

### ABSTRACT

Cosmetics are products used for personal care since ancient times. They have a large market share worldwide and are consumed regularly by millions of people. With the increasing demand for cosmetic products and technological developments, new formulations called nanocosmetics containing nanoscale materials have emerged. Numerous nanocarriers such as nanoparticles, nanoemulsions, liposomes, niosomes, microemulsions, solid lipid nanoparticles, nanostructured lipid carriers and nanospheres are used in nanocosmetics. Each of the nanocarriers used has unique physical, chemical and biological properties. These properties lead to the emergence of new cosmetic products that include antioxidants, anti-aging and more. Nanocosmetics offer advantages such as better penetration of active ingredients into the skin, the possibility of transdermal controlled release, protection against degradation of unstable active ingredients, better stabilization of the formulation and low toxicity compared to traditional cosmetics. Especially the synthesis of metal/metal oxide nanoparticles using green synthesis methods and their use in nanocosmetics have provided innovative approaches in the cosmetics sector. In the cosmetics sector, sunscreen technology has been significantly improved, especially with the use of ZnO nanoparticles. Research to increase the effectiveness of ZnO nanoparticles in sunscreen products has focused on the optimization of nanoformulations. Studies on the interaction of ZnO NPs with the skin play an important role in the evaluation of biocompatibility and toxicity of the products. In this review article, the intersection of nanotechnology and the cosmetics industry is examined in detail, and nanoscale cosmetic products, applications of ZnO NPs in cosmetics and sunscreen formulations are presented with general approaches.

**Keywords:** Nanotechnology, Cosmetic, ZnO Nanoparticles, Sunscreen.

Geliş Tarihi/Received 27.03.2024  
Revizyon Tarihi/Revised 06.06.2024  
Kabul Tarihi/Accepted 29.07.2024  
Yayın Tarihi/Publication Date 23.11.2024

**Sorumlu Yazar/Corresponding author:**

Haticenur KAYACI,

E-mail: [22283677@stu.omu.edu.tr](mailto:22283677@stu.omu.edu.tr)

Cite this article: Kayacı H., Andaç M. The Role of ZnO Nanoparticles in Sunscreen Products: Innovative Dimensions of Sunscreen Technology. *J Ata-Chem.* 2024;4(2):68-82.



Content of this journal is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License.

## GİRİŞ

### Nanoteknoloji ve kozmetik endüstrisi

Nanoteknoloji; günümüzde yaygın olarak kullanılan modern teknolojilerin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiş önemli bir kavramdır. İnsanlar nanoteknolojinin getirdiği avantajları günlük yaşamlarında düzenli olarak deneyimlemektedir.<sup>1</sup> Nanoteknoloji; bilgi teknolojisi, enerji, sağlık, ilaç, kozmetik, gıda güvenliği, ulaşım gibi birçok alanda önemli gelişmelere yol açarak yenilikçi katkılar sağlamaktadır.<sup>2</sup> Nanoteknoloji kozmetik ürünlerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Ancak bunların kullanımı güvenlik endişelerini de beraberinde getirmiştir. Bu endişelerden bazıları, kullanılan nanomateryallerin çeşitliliğinin yanı sıra stabiliteyi, cilt emilimi, maruz kalma yolları ve kozmetik ürünlerde nasıl formüle edildiklerinin belirlenmesiyle giderilebilir. Kozmetik ürünlerde nanomateryallerin kullanımına ilişkin tanımsal sorunları ve güvenlik kaygılarını ele almak için uluslararası düzeyde belirli çabalar sarf edilmektedir.<sup>3</sup>

Kozmetikler, farklı kimyasal bileşiklerden oluşmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi'ne (FDA) göre kozmetiklerin amacı, insan sağlığına zarar vermeden ve vücut fonksiyonlarına müdahale etmeden insan vücudunun estetik görünümünü iyileştirmektir.<sup>4</sup> Kozmetik sektörü, 2009 yılında küresel pazarda tescillenen ve kozmetikte kullanılan 100.000'den fazla nanoteknolojik materyal ile ürün geliştirmede nanoteknoloji ilkelerini uygulayan öncü sektörlerden biri olmaktadır.<sup>5</sup> Özellikle; kozmesötik olarak adlandırılan ve aktif farmasötik bileşen (API'ler) katkılı hibrit ürünlerin gelişimi, nanoteknolojik uygulamalar ile kozmetik sektöründe önem kazanmıştır. Bu uygulamalarla birden fazla özelliğe sahip çok amaçlı kozmetik ürünler üretilebilmektedir. Örneğin yaşlanma karşıtı özelliklere sahip nemlendirici, kozmesötik bir ürün olarak üretilebilmektedir. Kozmetik ürünler yalnızca cildin estetik görünümünü iyileştirmekle kalmaz, güzellikle ilgili fonksiyonlarının yanı sıra cildi korumak, aydınlatmak, nemlendirmek, sivilceleri gidermek ve yaşlanmayı önlemek için de kullanılır. Multidisipliner Dijital Yayıncılık Enstitüsü'nün (MDPI) 2022 tarihli bir raporuna göre kozmetik reçeteleri, global dermatoloji reçetelerinin %40'ını oluşturmaktadır. Bu durum insanların kişisel bakım ürünlerinden daha fazla faydalanmak için çaba harcamaya istekli olduklarını göstermektedir.<sup>6,7</sup> Kişisel bakım sektörünün hızla büyüyen dalı olan kozmetik, nanoteknolojinin sağladığı ürün çeşitliliğinden faydalanmaktadır. Nemlendiricilerden saç bakım ürünlerine, makyajdan

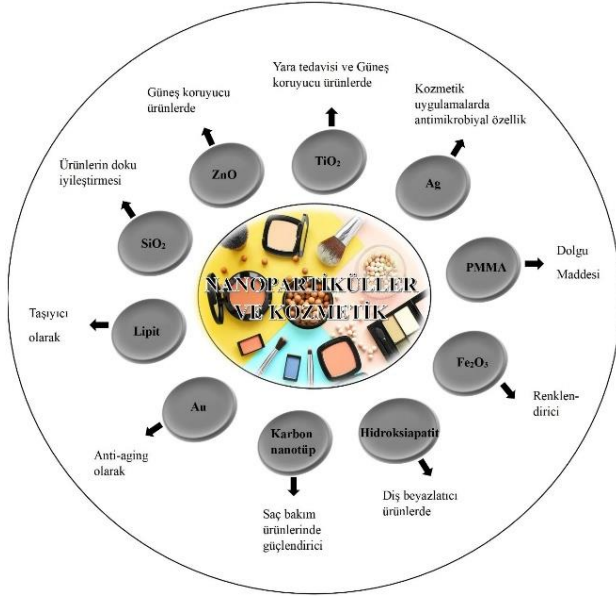
güneş kremlerine kadar pek çok kozmetik ürün nanomateryal içermektedir. Kozmetik şirketleri giderek daha fazla nanomalzemelerden yapılmış bileşenler içeren ve nanokozmetikler olarak adlandırılan ürünleri üreterek piyasaya tanıtılmaktadır.<sup>8</sup>

### Kozmetik Uygulamalarda Nanomateryallerin Önemi

Son yıllarda nanomateryaller çeşitli alanlardaki benzersiz uygulamaları nedeniyle dikkat çekmektedir.<sup>9</sup> Nanomateryaller, özellikle kozmetik alanında çeşitli farmasötik sorunların çözümünde de önemli araçlar olarak kabul edilmektedir. Nanomateryallerin kullanımın faydalarından bazıları, kozmetik aktif bileşenlerin salınımını ve aktivitesini düzenlemek ve yavaşlatmak, ayrıca stabiliteyi, etkinliği ve güvenliğini arttırmaktır. Ancak farklı uygulamalar için doğru nanopartikül çeşidinin seçilmesi, belirli kozmetik aktif bileşenlerin salınımının düzenlenmesi, etkilerin kontrol edilmesi, stabilitenin artırılması ve güvenliğin sağlanması gibi faktörlerin dikkate alındığı bir süreç gerektirmektedir. Nanopartikül kullanmanın avantajları olmasına rağmen, teknolojinin ölçeğinin büyütülmesi ve güvenlik değerlendirmesi gibi bazı zorlukları da bulunmaktadır.<sup>10</sup> Kozmetik ürünlerde farklı kimyasal bileşim ve morfolojiye sahip farklı nano taşıyıcılar kullanılmaktadır. Boyut ve şekle bağlı özellikler, bu nanopartiküllerin, özellikle ultraviyole ışınlarının filtrelenmesi işlemi yoluyla cilt görünümünü iyileştirmek, korumak, temizlemek ve antibakteriyel etkiler sağlamak için kozmetik formülasyonlarda yararlı olmasını sağlamaktadırlar. Örnek olarak; metaller, metal oksitler, nanokil mineralleri ve mezogözenekli nano yapılar, düşük konsantrasyonlarda tesirli olmaları, emilmeden ciltte kalmaları ve istenilen değişiklikleri kolaylıkla elde edebilmeleri gibi olumlu özelliklere sahip oldukları için ticari kozmetik ürünlerinde sıkça kullanılmaktadır.<sup>11</sup>

Bitkisel kozmetiklere olan talep arttıkça biyosentezlenmiş kolloidal metal nanopartiküllerin (MNP) kozmetik maddelere eklenmesi, sektörde yenilikçi yaklaşımların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Günümüzde cilt bakım ürünleri, güneş kremi, vücut bakımı, ağız bakımı, saç bakımı, makyaj gibi birçok kozmetik ürün, çeşitli biyosentetik MNP katkılarıyla üretilmektedir. Dünyadaki birçok ünlü kozmetik endüstrisi ve markası, ürünlerinde çevre dostu nanomalzemeleri tercih etmektedir. Bu bağlamda, antibakteriyel etkileri için metalik gümüş nanopartiküller kullanılırken<sup>12</sup>, lipit nanopartikülleri ise aktif bileşenlerin derin katmanlara iletilmesi için kullanılmaktadır. Çinko oksit ve titanyum

oksit nanopartikülleri de güneşten koruyucu ürünlerde bulunmaktadır. Şekil 1, kozmetik alanında yaygın olarak kullanılan nanotaşıyıcı türlerini ve kullanım alanlarını göstermektedir. Geleneksel kozmetik formülasyonlarda ve uygulamalarda karşılaşılan zorluklar nanopartiküllerin çeşitli formülasyonlarda kullanılmasıyla başarıyla aşılmıştır.<sup>13,14</sup>



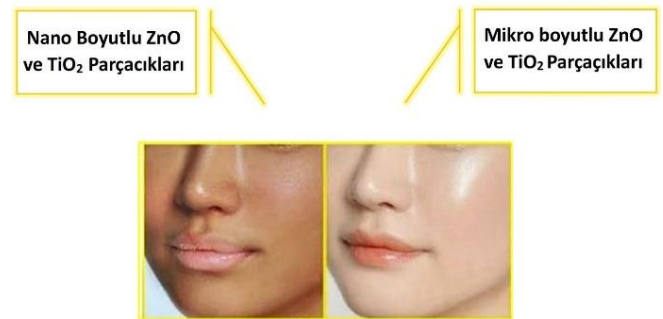
**Şekil 1.** Kozmetik alanında kullanılan nanomateryaller ve kullanım alanları

### Güneş Koruyucu Ürünlerde Nanopartiküllerin Katkısı

Metal nanopartiküller, nanoteknolojik uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle yeşil kimya teknikleri kullanılarak sentezlenen bu nanopartiküller; güneş kremleri ve diğer kişisel bakım ürünleri gibi çeşitli ürünlerde eşsiz fizikokimyasal özellikler sağlayarak kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.<sup>15</sup> Avrupa Komisyonu Yönetmeliği 1223/2009, kozmetik ürünlerdeki nanopartikülleri “1 ila 100 nanometre arasında değişen bir ölçekte, bir veya daha fazla dış boyuta veya iç yapıya sahip, çözünmeyen veya biyolojik olarak kalıcı olan bir malzeme” olarak tanımlamaktadır.<sup>16</sup> 100 nanometrenin altında UV filtreleri içeren ve ultraviyole ışınını absorbe etme, dağıtma veya yansıtma özelliğine sahip olan güneş koruyucuları; cildi güneş yanığı hasarından, fotoyaşlanmadan ve güneş ışığının kanserojen etkilerinden koruma avantajlarından dolayı büyük ilgi görmektedir.<sup>17</sup> Cilt için en tehlikeli radyasyon türü UV ışınlarıdır. Ancak ozon tabakası radyasyonu bloke ederek ışınların Dünya yüzeyine ulaşmasını engellemektedir.<sup>18</sup> Bu tür radyasyonlar güneş

kremlerinde, güneşten korunmayı ölçmek için kullanılır. Güneş korumasını ölçmek için kullanılan bir terim olan “Güneş koruma faktörü” (SPF), güneş koruyucunun güneş yanığına karşı sağladığı koruma seviyesini ifade etmektedir.<sup>19,20</sup>

UV inhibitörü olarak yaygın kullanılan nanopartiküller arasında CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve ZnO gibi yüksek kırılma indeksine sahip metal oksitler oldukça popülerdir. Güneş kremlerinde Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) ve çinko oksit (ZnO) yaygın olarak kullanılan etkili UV engelleyicilerdir. Ancak nano boyutta olmayan metal oksitler sıklıkla istenmeyen cilt beyazlamalarına neden olmaktadır. Şekil 2, güneş kremlerinde bulunan nano ve mikro ölçekli metal oksitlerin cilt üzerindeki kullanımının etkisini göstermektedir. Güneş kremlerinde 20-50 nm boyutunda nanopartiküller kullanılarak cilt üzerindeki beyazlatma etkisi azaltılabilir. Nanomalzemeler, özellikle nanopartiküler şeklinde kullanıldığında güneş filtreleri saydam hale gelmektedir. Nano ZnO formu, mikrometre boyutundaki parçacıkların aksine cilde uygulandığında görünmez ve cildi daha estetik hale getirir. Ayrıca nanometre boyutundaki parçacıkların cilde daha iyi tutunabilmesi ile güneş ışığının daha etkili almasını sağlamaktadır.<sup>21-24</sup> İnorganik nanoparçacıkların bir diğer türü olan silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) nanopartikülleri, mükemmel dağılım özellikleri nedeniyle güneş kremlerinde öne çıkan nanopartiküller arasındadır. Nano SiO<sub>2</sub> içeren formülasyonlar, kozmetik ürünün ciltte yağlı veya yoğun bir his bırakmadan eşit şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Bu özellik, güneşten koruyucu ürünlerle birlikte kullanıldığında, güneş koruyucunun suya direncini artırarak SPF düzeyini de artırabilmektedir. Yapılan çalışmalar SiO<sub>2</sub> nanopartikülleri içeren formülasyonların, güneş koruyucu etkileri arttırdığını göstermiştir.<sup>25</sup>



**Şekil 2.** Güneş kremlerinde kullanılan nano ve mikro ölçekli metal oksitlerin görsel etkisi

## ZnO Nanopartiküllerinin Özellikleri

### Güneşten Koruma Ve Emilim-Yansıma Özellikleri

Cildimizin görünümü ve durumu üzerinde önemli etkisi olan faktörlerden biri UV radyasyonudur. Güneşe maruz kalmanın cilt üzerindeki etkileri değişebilir. Bu etkiler; döküntüler ve güneş yanığı gibi daha göze çarpan etkilerden cilt yaşlanması ve cilt kanseri gibi ciddi sonuçlara kadar uzanabilir. Vücudun en büyük organı olan cilt üç katmandan oluşur: epidermis, dermis ve hipodermis. Cilt; mekanik, termal, fiziksel, kimyasal ve ultraviyole radyasyon gibi çeşitli zararlı faktörlere karşı koruyucu bir bariyer görevi görmektedir. Aynı zamanda vücut sıcaklığının düzenlenmesine de yardımcı olmaktadır. Sıcaklık, dokunma, soğukluk gibi duyarları da sağlamaktadır. Cildin normal yapısının herhangi bir şekilde hasar görmesi veya bozulması, cilt dokusunun ve bütünlüğünün kaybı, ciltte hasara yol açabilir.<sup>26</sup> Koruyucu kozmetik ürünler, cilt hasarlarının önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. UV filtreleri koruyucu kozmetiklerin önemli bileşenlerinden biridir. UV engelleyici olarak kullanılan nanopartiküller arasında ZnO NP'leri oldukça popülerdir. ZnO NP'leri, UV radyasyonuna karşı yüksek stabilite ve uzun dalga boylu ışınları absorbe etme yeteneği ile karakterize edilmektedir. ZnO NP'ler ayrıca 200 ila 400 nm arasındaki radyasyonu absorbe etme gücüne de sahiptir. Şekil 3, çinko oksit nanopartikülleri içeren güneş koruyucunun UV ışınlarını cilde nüfuz etmeden nasıl yansıttığını göstermektedir. Bu NP'lerin farklı kozmetik formülasyonlara (kremler, losyonlar, vb) eklenmesi, UVA (320-400 nm) ve UVB (280-320nm) ışınlarına karşı koruyucu özellikleri artırmaktadır.<sup>27</sup>

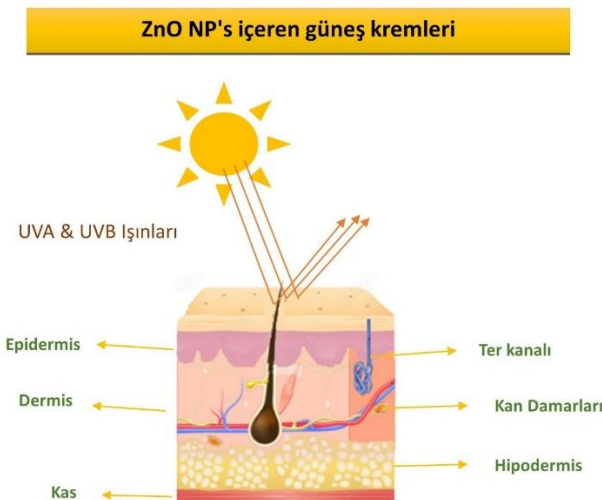
**Şekil 3.** ZnO nanopartiküllerini içeren güneş kremlerinin, UV ışınlarını cilde nüfuz etmeden yansıtması

ZnO nanopartiküllerinin UV radyasyonunu etkili bir şekilde kontrol etme yeteneği, malzemenin optik özelliklerinden meydana gelmektedir. Bu özellik malzemenin elektronik yapısı ve enerji seviyeleri ile alakalıdır. ZnO genellikle radyasyonu etkili bir şekilde absorbe etme kapasitesine sahip bir yarı iletken olarak bilinir. ZnO NP'lerin boyutu azaldıkça, spesifik yüzey alanı da artarak UV ışınlarını absorbe edebilme kapasitesini arttırmaktadır. Bu nedenle ZnO NP'leri özellikle güneş kremleri ve güneşten korunma ürünlerinde kullanılmak üzere önemli bir seçim haline gelmiştir. Ayrıca yansıtıcılık açısından yüksek enerjili UV ışınlarına karşı da etkili yansıma göstermektedir. Bu nedenle ZnO NP'lerinin soğurma ve yansıtma yetenekleri, güneşten koruyucu ürünlerde kullanıldığında UV ışınlarına karşı etkili koruma sağlama açısından optimize edilebilecek önemli özelliklerdendir.<sup>28-31</sup>

### Fiziksel ve Optik Özellikler

Metal oksit nanopartikülleri (NP'ler), katalitik yetenekleri, optoelektronik özellikleri ve antibakteriyel aktiviteleri açısından olağanüstü, uygulamalara sahiptir. Çinko oksit en çok kullanılan nanomalzemelerden biridir. Bu nanopartikülün benzersiz termal ve kimyasal stabilitesi, düşük üretim maliyeti ve biyolojik aktivitesi, TiO<sub>2</sub>'nin yerine fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılmasına olanak sağlamıştır. Çinko oksit (ZnO), wurtzit kristal yapısı, geniş bant aralığı ve iletken özellikleriyle bilinen metal oksit nanopartiküldür.<sup>32-34</sup> Farklı alanlarda etkili olmalarına rağmen son yıllarda önem kazanarak yüksek kimyasal stabilite ve fotokimyasal gibi üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. ZnO NP'leri geniş bir radyasyon absorbe edebilme aralığına sahiptir. Oda sıcaklığında 3,37 eV bant aralığına ve 60 meV'ye kadar eksiton bağlanma enerjisine sahip çok işlevli n-tipi yarı iletken malzeme olarak kabul edilmektedir. ZnO'nun optik ve fiziksel özellikleri, özellikle hibrit nanoyapıları, in vitro güneş koruma faktörü, UV ışığı altında fotokatalitik aktivitesi ve simüle edilmiş güneş radyasyonu açısından performanslarına dayalı olarak değerlendirilebilir. Bu nitelikler ZnO'nun kozmetik ürünlerde kullanımını destekleyerek, güneşten koruyucu ürünlerde etkili bir bileşen olma potansiyeli sunmaktadır.<sup>35,36</sup>

### Dermal Uygulamalarda Etkinlik





Deri, insan vücudunun en büyük organıdır ve genellikle zararlı radyasyon, toksik kimyasallar ve patojenler gibi çeşitli çevresel faktörlere maruz kalmaktadır. Nano boyutlu kişisel bakım ürünü formülasyonları, bileşenlerin cilt tarafından emilimini en aza indirme veya daha etkili olma eğilimindedir. Deri, bu nanomateryallerin aktif madde dağıtımı ve ilaç dağıtımı açısından incelenebileceği mükemmel bir ortamdır. Aynı zamanda dış ortama en çok maruz kalan alan olduğundan radyasyon ve ultraviyole ışınları gibi olumsuz etkilere daha duyarlıdır. Nanopartiküller, cilt dokularıyla atom altı düzeyde etkileşime girerek dermatolojik bozuklukların tanı ve tedavisinde de önemli bir potansiyel sunmaktadır. Güneşten gelen ultraviyole (UV) ışınları çeşitli cilt bozukluklarından da sorumludur.<sup>37-39</sup> ZnO NP'leri, daha kısa dalga boylarındaki radyasyonu absorbe etme yetenekleri nedeniyle güneşten koruyucu ürünlerde genel olarak kullanılan bir nanopartikül türüdür. ZnO NP'ler;, saydamlıkları ve UVA spektrumunu neredeyse tamamen absorbe edebilmeleri nedeniyle TiO<sub>2</sub> NP'lerden daha etkili güneş koruyucu bileşendir. Bu özellikler ZnO NP'leri cilt yaşlanmasına ve cilt üzerinde enfeksiyona neden olan faktörleri azaltmada daha etkili kılmaktadır. Ek olarak, ZnO NP'lerin belirgin antiinflamatuvar özelliklere sahip olması ve cilt enfeksiyonlarını azaltarak enfekte yaraların iyileşmesini hızlandırma yetenekleri, kozmesötik ürünlerde kullanılmalarına büyük katkı sağlamaktadır.<sup>27</sup>

### Nanopartiküllerin Güvenilirliği ve Toksikite Araştırması

Kişisel bakım ürünlerinde nanoteknolojinin giderek daha fazla benimsenmesi, tüketiciler için nano katkı maddelerine maruz kalma da dahil olmak üzere potansiyel güvenlik risklerine yol açmaktadır. Bu durum düşünüldüğünde, bu sektördeki risklerin geniş bir şekilde değerlendirilmesi önemlidir.<sup>40</sup> Nanopartiküllerin biyomedikal ve kozmetik alanlarında kullanımı, halihazırda araştırılmakta olan birçok avantajının yanı sıra vücuda tam nüfuz gerektirmeden uzun süreli görüntüleme sağlama yetenekleri nedeniyle son on yılda artan bir ilgi görmektedir.<sup>41</sup> Geleneksel olmayan teknolojiler ve nano-kozmetikler her zaman güvenlik kaygıları doğurmaktadır. Nanopartiküller teknolojik ve ekonomik engellerle karşı karşıya kalmanın yanı sıra önemli toksisite sorunlarıyla da karşı karşıyadır. Son yıllarda nanokozmetikler, hücresel alım, oksidatif hücre hasarı ve genotoksisiteyi içeren çeşitli çalışmalar ile literatürde yer almaktadır.<sup>42</sup> Kozmetikler cilt tarafından emilebilir ve sistemik toksisiteye neden olabilir.

Makyajdan şampuanlara ve tıraş losyonlarına kadar pek çok kozmetik üründe çok sayıda nanotaşıyıcı kullanılmaktadır.<sup>43</sup> Nanosistemler, geleneksel UV filtrelerinin yapısını iyileştirerek SPF faktörünü arttırabilir; ancak küçük parçacık boyutundan dolayı artan yüzey alanı, sağlığımızı ve çevreyi etkileyebilecek bazı toksisite sorunlarına neden olabilir. Nanokozmetiklerin genotoksisitesini; kullanılan nanopartikül boyutu, malzeme türü, partikül şekli ve nanopartikül bileşimi gibi farklı faktörler etkilemektedir. Kozmetik amaçlar için ideal ve kabul edilebilir bir nanokozmetik elde etmek için bu faktörlerin detaylı olarak değerlendirilmesi gerekmektedir.<sup>44</sup>

### Zno Nanopartiküllerinin Toksikite Parametreleri

ZnO NP'lerinin toksisite parametreleri şu şekilde açıklanmaktadır:

### Doza ve Konsantrasyona Bağlı Toksikite

Doz terimi genellikle biyokimyasal ifadeler sonucunda alınan bir madde, ilaç veya radyoaktif madde miktarını ifade etmektedir.<sup>45</sup> Doz önemli bir faktördür ve farklı organ sistemlerinin fizyolojik fonksiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Toksikite seviyesinin kontrolüne yardımcı olmak için genellikle çeşitli güvenli doz limitleri yaklaşık olarak belirlenmelidir. Ancak kozmetik ürünlerdeki ZnO NP'lerinin güvenlik sınırı (MOS) ve sistemik maruz kalma dozu (SED) değerleri henüz belirlenememiştir. Büyük dozlarda nanopartiküllerin bir takım sağlık sorunlarına neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu sağlık sorunları arasında iltihaplanma, solunum sorunları ve hücre hasarı gibi durumlar yer almaktadır.<sup>46</sup> Muthuraman ve ekibi araştırmasında, çinko oksit (ZnO) nanopartiküllerini sentezlemeyi ve bunların adipositlerdeki oksidatif stres ve antioksidan enzim aktivitesi üzerindeki doza bağlı etkilerini incelemeyi amaçlamıştır. Çalışmanın sonuçları, ZnO NP'lerinin 3T3-L1 adipositlerindeki oksidatif stresi ve antioksidan enzim aktivitelerini doza bağlı bir şekilde dikkate değer şekilde değiştirdiğini göstermektedir.<sup>47</sup> Çeşitli deneysel çalışmalar, kozmetik ürünlerdeki ZnO NP'lerinin konsantrasyon-tepki ilişkisini ortaya koymaktadır. Avrupa Komisyonu'nun SCCS (Tüketici Güvenliği Bilimsel Komitesi) raporuna (2012) göre, ZnO NP'leri %25 konsantrasyonlarda tüketiciler için sınırlı bir tehlike oluşturmaktadır. Kozmetik ürünlerindeki nanopartikül konsantrasyonundaki artışın, konsantrasyona bağlı toksisite açısından oldukça tehlikeli olduğu bilimsel

olarak kanıtlanmıştır.<sup>46</sup> Khan ve ekibi, ZnO ve TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin farklı konsantrasyonlarda (50, 100, 250 ve 500 ppm) toksik etkilerini değerlendirmek için bir çalışma yapmıştır. Her iki nanopartikülün de glutasyon ve glutasyon-S-transferaz (GST) konsantrasyonlarında azalma, süperoksit dismutaz (SOD), katalaz (CAT) ve peroksidasyon lipitlerinde doza bağlı bir artışla, reaktif oksijen türleri (ROS) oluşturduğu belirlenmiştir.<sup>48</sup> Nanopartikül dozunun biyokimyasal parametreler üzerinde belirleyici bir etkisi vardır. Ancak kozmetik ürünlerde kullanılan ZnO NP'lerinin güvenlik marjları ve sistemik maruz kalma dozları henüz net olarak belirlenememiştir.

### Boyut ve Yüzey Alanına Bağlı Olarak Toksikite

Farklı boyutlar ve yüzey alanları, nanopartikül sentez yöntemine bağlı olarak değişen özelliklerdir. ZnO NP'leri benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahiptir, çeşitli boyutlarda formülasyonlar halinde sunulmakta ve tüketici ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın kullanımı ve çevreye salınması, ZnO NP'lerin sağlık ve çevresel risklerinin değerlendirilmesini gerektirmektedir.<sup>49</sup> Aşırı miktarda reaktif oksijen türü (ROS), hücre ölümüne veya apoptoza neden olabilir ve bu da biyolojik olarak zarar verici bir tepkiye neden olabilir. Bu toksisite faktörleri, nanometal oksitlerin kozmetik endüstrisinde kullanımıyla ilgili önemli bir konu haline gelmiştir. Özellikle parçacık boyutunun azalmasıyla ilişkili artan toksisite riski, nanometal oksitlerin kozmetik ürünlerde güvenli kullanımına sınırlama getirebilir. Kozmetik ürün formülasyonlarında nano ölçekli malzemelerin seçimi ve kullanımı, güvenlik ve mevzuat konularının dikkatli bir şekilde değerlendirilmesini gerektirebilir. Kozmetik endüstrisi, nanoteknolojinin faydalarından yararlanırken kullanıcı güvenliğini sağlamak için ayrıntılı araştırmalara da odaklanmalıdır.<sup>50</sup> Bu nedenle, değişen boyutlarda ve yüzey alanlarındaki ZnO NP'leri, kozmetik ürünlerinde yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sağlık ve çevre açısından risk oluşturabilmektedir. Özellikle kozmetik ürün formülasyonlarında nano ölçekli malzemelerin seçimi, güvenlik ve mevzuat konularının dikkatli bir şekilde değerlendirilmesini gerektirmektedir.

Nanoparçacık yüzey alanı aynı zamanda gelişimsel toksisitenin belirlenmesinde önemli bir fiziksel parametredir. Nano-ZnO'nun boyutu azaldıkça yüzey alanı artar ve bu da nanopartikülün nanotoksikite aktivitesini doğrudan etkilemektedir. Bu durum özellikle kozmetik sektöründe ciddi bir etki yaratmaktadır.

Nanopartikülün yüzey toksisitesi, ürün güvenliği ve kozmetik endüstrisinde kullanımı açısından dikkate alınması gereken önemli bir faktördür.<sup>46</sup> Bartczak ve ekibi, ZnO NP'nin farklı yüzey işlevselleştirmelerinin, serum içeren hücre kültürlerinde NP'lerin boyut dağılımında ve çözünürlüğünde neden olduğu değişiklikleri ve bu değişikliklerin NP toksisitesini nasıl etkilediğini incelemiştir. ZnO NP'ler güneşten koruyucu ürünlerde yaygın olarak kullanılan bir bileşendir ve bu nedenle NP'lerin stabilitesinin ve toksisitesinin anlaşılması, kozmetik ürünlerin formülasyonu ve güvenliği açısından önemli olmaktadır.<sup>51</sup> Kullanılan nanopartikülün yüzey alanı onun toksisitesini belirlemek için önemli bir faktördür. Nano-ZnO'nun boyutundaki değişiklikler yüzey alanında bir artışa yol açarak nanotoksikite özelliklerini etkilemektedir. Kozmetik endüstrisi için önemli olan bu etkenler, güneşten koruyucu ürünlerin formülasyonunda ve güvenliğinde dikkate alınmalıdır.

### Partikül Kaplamadan Kaynaklanan Toksikite

Nanopartiküllerin yüzey özellikleri, onları çeşitli maddelerle kaplayarak değiştirilebilir, böylece retiküloendotelyal sistemin (RES) makrofajları tarafından tanınmaları önenebilir. Bu sayede nanopartiküllerin hedef bölgeye erişimi artmaktadır.<sup>52</sup> Araştırmalar, bozulmuş ve hasar görmüş cildin nanopartiküllerin geçirgenliğini kolaylaştırabildiğini ve bu geçirgenliğin spesifik fizikokimyasal özelliklere, partikül boyutuna ve kaplama türüne bağlı olduğunu göstermektedir. Bu da toksik etkilerde değişikliğe neden olmaktadır. Partikül modifikasyonunun farklı hücre hatlarında ve hayvan modelleri üzerinde kullanıldığı tedavilerde çeşitli toksik etkiler gözlemlenmiştir. Nano-ZnO gibi nanopartiküllerin cilt bariyerine nüfuz etme yeteneği, kozmetik ürünlerin cilde uygulanması sırasında güvenlik endişelerini arttırabilmektedir.<sup>46</sup> Girigoswami ve ekibi, güneş koruyucunun daha az toksik formlarını elde etmek için çinko oksit nanopartikülleri sentezledi ve bu nanopartikülleri doğal bir polimer olan kitosan (CTS) ve polietilen glikol (PEG) ile kapladı. CTS ve PEG kaplama stabiliteyi artırarak ve fotokatalitik aktiviteyi engelleyerek UV emilim verimliliğini arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre bu kaplama işlemleri sayesinde ZnO NP'leri güneş ürünlerinin verimliliğini arttırmıştır. Yapılan çalışma, nanopartiküllerin cilde nüfuz etmesine izin verebilecek cilt hasarının derecesinin, parçacıkların çeşitli fizikokimyasal özelliklerine, boyutuna ve kaplama türüne bağlı olduğunu göstermektedir.<sup>53</sup>

## Zamana Bağlı Toksikite

Kısa süreli deneyler, nanometal oksitlerin toksisite yönlerini araştırmayı amaçlayan birçok çalışmayı içermektedir. Ancak tekrarlanan maruz kalma sonrasında hücrelerdeki toksisite düzeyini belirleyen çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Nano boyutlu ZnO partiküllerine sürekli maruz kalma durumunda partiküller çeşitli dokularda birikme eğilimi gösterirler. Bu durum mutajenik değişikliklere, iltihaplanmaya ve oksidatif stres gibi toksik etkilere yol açmaktadır. Zamanla birikme ve toksik etkiler, özellikle kozmetik ürünlerin kullanım sıklığı ile ilgili olarak ciddi bir sorun haline gelmektedir. Bu, ürün güvenliği ve kozmetikte kullanılan nanopartiküllerin uzun süreli etkilerinin değerlendirilmesi açısından dikkat edilmesi gereken bir faktördür. Kozmetik endüstrisi bu uzun süreli etkileri dikkate alan ürün formülasyonları geliştirmeli ve tüketici güvenliğini sağlamak için uygun önlemleri almalıdır.<sup>46</sup> Ickrath ve ekibi, insan mezenkimal kök hücrelerine (hMSC) uzun süreli ve tekrarlı maruz kalma sonrasında az miktardaki konsantrasyonlarda ZnO NP'lerinin genotoksik ve sitotoksik etkilerini değerlendirmeyi hedeflemiştir. Çalışma sonuçları, 50 µg/mL kadar yüksek konsantrasyonlarda ZnO NP'lerin sitotoksik etkilerini ortaya koyarak ve 1-10 µg/mL aralığındaki konsantrasyonlarda ZnO-NP'lere maruz kalan hMSC'lerde genotoksik etkiler gösterdiğini belirtmiştir. Tekrarlanan maruz kalmanın sitotoksisiteyi arttırdığı ancak genotoksisiteyi arttırmadığı belirlenmiştir.<sup>54</sup> Sonuç olarak, kısa süreli deneyler nanometal oksitlerin toksisite yönlerini incelemiş olsa da, nano boyutlu ZnO parçacıklarına tekrar tekrar ve uzun vadeli maruz kalma, farklı dokularda birikime ve potansiyel olarak toksik etkilere yol açabilmektedir.

## ZnO Nanopartiküllerinin Cilt Uyumluluğu

Kozmetiklerin cilde nüfuz etme kabiliyetini belirleyen ana faktörlerden biri molekülün büyüklüğüdür. Johann Wiechers'a göre dağıtım sisteminin görevi; doğru kimyasalın doğru konsantrasyonunun vücutta doğru yere doğru zamanda ulaşmasını sağlamaktır. Ancak aktif bileşiğin etkinliği büyük ölçüde biyoyararlanımına bağlıdır; Etki alanına ulaşması ve uzun süre serbest bırakılması gerekmektedir. Bu amaçla, kapsamlı araştırmalar sonucunda, araştırmacılar son zamanlarda en basitinden en karmaşığına kadar çeşitli özellikler sergileyen nanoteknoloji odaklı ve kontrol edilebilir dağıtım sistemleri geliştirmiştir.<sup>55</sup> ZnO NP'leri,

kremlerden kepek önleyici şampuanlara ve antiseptik merhemlere kadar farklı cilt durumlarını tedavi etmek için kullanılan ürünlerde yaygın olarak bulunmaktadır. Aynı zamanda sporcuların egzersiz sırasında yumuşak doku yaralanmalarını önlemek için kullandıkları bantın bir bileşenidir ve "kimyasal bileşikli çinko bant" olarak da bilinmektedir.<sup>56</sup> Huang ve ekibi, Uv filtresi olarak kullanılan ZnO NP'lerini, benzofenon-3 (Bp-3) adı verilen UV emici bir ilacın taşıyıcısı olarak sentezlemiş ve karakterize etmiştir. İlaç salınımı UV ışığı altında ve karanlıkta incelenmiş ve bu süreçte nanotaşıyıcının insan keratinosit ve cilt fibroblast hücreleri üzerindeki sitotoksitesi araştırılmıştır. Bp-3 yüklü ZnO NP'ler, insan keratinosit ve cilt fibroblastlarına karşı düşük sitotoksite göstermiştir. Sonuç olarak, biyolojik olarak uygun ve UV radyasyonuna karşı cilt koruması sağlayan bir ilaç dağıtım sistemi geliştirilmiştir.<sup>57</sup>

## ZnO Nanopartikülleri ile Formüle Edilmiş Güneş Koruyucu Ürünler

Nano güneş koruyucu ürünler giderek daha popüler hale gelmekte ve geleneksel güneş kremlerinin yerini almaktadır.<sup>58</sup> Nanogüneş koruyucuları, boyutları 100 nm'den küçük olan organik ve inorganik parçacıklarla formülüze edilmiş UV filtreleridir. Güneşten koruyucular genellikle fotokoruma derecesine göre kimyasal emiciler/organik güneş koruyucular ve fiziksel engelleyiciler/inorganik güneş koruyucular olarak sınıflandırılmaktadır. Güneş koruyucuları; krem, jel, emülsiyon, sprej, köpük ve pudra gibi çeşitli formlarda formüle edilebilirler. Ayrıca, dudak bakım ürünleri, yüz bakım ürünleri ve vücut bakım ürünleri gibi diğer kozmetik formülasyonlara da eklenirler. ZnO güneş koruyucu formülasyonunda kullanımı küresel olarak onaylanan ve yüksek SPF değerine sahip olan bir inorganik nanopartiküldür. 1991 yılında nano-ZnO içeren güneş koruyucuları ticarileşen ikinci üründür. Bu tarihten sonra, ideal güneş kremi kriterlerini yerine getirmek, bu metal oksitin fotostabilitesini ve UV'yi engelleme yeteneğini arttırmak amacıyla birçok değişiklik ve iyileştirme yapılmıştır.<sup>44</sup> Güneş koruyucularda sıkça kullanılan ZnO NP'leri cildimizi güneşten koruyan özel partiküllerdir. ZnO NP'leri içeren güneş koruyucu ürünlerin; geniş spektrumlu koruma sağlama, ciltte daha iyi bir dağılım ve fiziksel bariyer oluşturma gibi avantajları vardır.

## Kremler ve Losyonlar

Cilt bakım ürünleri geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu ürünler farklı kategorilere ayrılmaktadır ve aynı zamanda cilt bakımı fonksiyonel özelliklerine göre de sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma nemlendiriciler, temizleyici sütler/kremler ve cildin ölü hücrelerden temizlenmesi gibi işlevlere sahip ürünleri içermektedir. Bu sınıflandırma aynı zamanda cilt onarımı ve güçlendirici ürünleri, cildi yumuşatıcı ve beyazlatıcı ürünleri, yüz temizleme ve pigmentasyon önleyici ürünleri de içermektedir.<sup>59</sup> Nemlendiriciler ciltteki nem seviyesini korumak için kullanılır. Yüz, baş, omuzlar ve göğüsteki cilt, çevresel değişikliklere karşı oldukça duyarlıdır ve cilt kanseri açısından en yaygın risk alanıdır. Bu bölgelerdeki cilt genellikle vücudun diğer bölgelerine göre daha fazla hücre dökümü ve kendini yenilemek için daha fazla neme ihtiyaç duymaktadır. Bu daha genç cilt hücrelerinin üretilmesine neden olabilir. Biyosentezlenmiş metal nanopartiküller (Au NP'ler, ZnO NP'ler, TiO<sub>2</sub> NP'ler ve Ag NP'ler gibi), nemlendirici formülasyonlarda yaygın olarak kullanılan fizikokimyasal özellikleri nedeniyle, cildin geçirgenliği sürecinde kritik bir rol oynayan sertlik, hidrofobiklik, boyut ve yük gibi özelliklere sahip olmaktadır.<sup>14</sup>

### Yaşlanma Karşıtı Kremler

Yaşlanma, yağ üretiminin azalması, cildin kuruması, elastikiyet ve doku kaybı, yüzey çizgisi izotropisinin değişmesi, cildin gevşemesi gibi birçok yolla cilt kolajeninin fiziksel görünümünü kaybetmesine neden olan kritik faktördür. Yaşlanma ciltte incelmeye neden olur ve sonuç olarak kırışıklık oluşumu ortaya çıkar. Cilt yaşlanması, dış faktörlere ve iç faktörlere maruz kalmaya göre sınıflandırılabilir.<sup>60</sup> Son yıllarda cilt sağlığı ve güzelliğin bireyin genel sağlığının bir yansıması olarak değerlendirilmesi, yaşlanma karşıtı ürünlere olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. Yaşlanma karşıtı kremler günümüzde nanoteknoloji kullanılarak üretilen kozmetik sektörünün en önemli ürün gruplarından biridir. Yaşlanmanın cilt üzerindeki en yaygın etkileri şunlardır: kırışıklıklar, renk değişiklikleri, yaşlılık lekeleri ve cilt kuruluğuyla kendini göstermektedir. Aynı zamanda UV ışığına maruz kalmakta, yaşlanmanın nedenlerinden biri olarak kabul edilir ve fotoyaşlanmayı etkilemektedir.<sup>61</sup> UV, farklı dalga boylarında radyasyon yayarak cildi tahriş eder ve fotoyaşlanmaya neden olan en önemli faktördür. Bu nedenle, fotohasarın cilt üzerindeki zararlı etkileri göz önüne alındığında, bu tehdide karşı optimize edilmiş önleyici ve tedavi edici önlemlerin geliştirilmesi önemlidir. Güneş koruyucunun cilde topikal olarak uygulanması, UV ışınlarının cilde

nüfuzunu azaltarak, güneş ışınlarının cilde ulaşmasını engellemektedir. Bu tür koruyucular genellikle çinko oksit gibi nanopartiküller içermektedir. Fotoyaşlanmış ciltte üretilen büyük miktarda ROS yaşlanmayı hızlandırabilir. Dolayısıyla ciltteki bu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için tasarlanan güneş kremleri, özellikle içerdikleri ZnO NP'leri sayesinde cilt sağlığının korunmasında ve yaşlanma belirtilerinin azaltılmasında etkili bir rol oynamaktadır.<sup>62</sup>

### CC Krem, BB Krem ve Fondötenler

Kozmetik uygulamalarda, cilt dokusunu ve tonunu düzeltmek için fondöten kremler, renk düzeltici/cilt dengeleyici kremler (CC) ve leke kremleri (BB) yaygın olarak tercih edilmektedir. Çeşitli tonlardaki likit veya kremler, cilt tonunu eşitleyerek, tek tip bir renk görünümü sağlamaktadır.<sup>63</sup> BB kremler ve renkli nemlendiriciler gibi çok işlevli ürünlerin popüleritesi, ZnO NP'lerine olan talebi daha da arttırmaktadır. Bu ürünler cilt bakımının yanı sıra estetik görünüm ve kozmetik avantajlar sunarak tüketicinin ilgisini çekmektedir. Sonuç olarak, Fondöten ve kremler gibi kozmetiklerde ZnO NP'lerinin kullanımı artmakta ve bu partiküllerin çeşitli kozmetik ürünlerdeki rolü genişlemektedir.<sup>64</sup>

### Ağız Bakımı ve Hijyen Ürünleri

Son 100 yılda ağız bakımındaki gelişmeler dünya çapında milyonlarca insanın ağız sağlığını olumlu yönde etkilemiştir. Ağız sağlığını korumak için dişlerinizi güçlendirip çürüklerin önlenmesini sağlamanın yanı sıra kötü kokuya neden olan bakteri ve plaklarla da mücadele etmeniz gerekmektedir.<sup>65</sup> Diş macununa eklenen nanopartiküller çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Bu amaçlar arasında çürük önleme, duyarsızlaştırma, cilalama ve antibakteriyel özellikler yer almaktadır. Bu özellikleri sayesinde diş macunu sadece temizleme etkisi sağlamakla kalmaz, aynı zamanda geniş bir ağız bakımı yelpazesini de beraberinde sunar.<sup>66</sup> Ağız enfeksiyonları ve biyofilm oluşumuyla mücadelede tamamlayıcı bir antimikrobiyal ajan olarak ZnO NP'leri önem taşımaktadır. ZnO NP'ler, in vivo toksisite testlerinde zararsız konsantrasyonlarda oral bakterilere karşı önemli antibakteriyel aktivite sergilemektedir. Nanopartiküller endüstriyel ölçekte üretilmekte ve ticari olarak temin edilebilen çeşitli ağız bakımı ve hijyen ürünlerinde kullanılmaktadır. Bu bağlamda ZnO NP'lerin ağız gargaraları, diş macunları ve diğer ağız hijyeni malzemelerinin geliştirilmesinde nanoantibiyotik olarak

kullanılması öngörülmektedir.<sup>67</sup> El Shahawi ve ekibi araştırmalarında çinko oksidin diş plağında *Streptococcus mutans* ve *Lactobacillus*'un asit üretimini engelleyebildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca hem Gram-negatif hem de Gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu, diş macunu ve gargara gibi diş hijyeni ürünlerinde antibakteriyel ajan olarak yaygın şekilde kullanılabilceği bildirilmiştir.<sup>68</sup>

### Dudak Bakımı ve diğer kozmetikler

Nanokozmetik alanındaki dudak bakım ürünleri; rujları, dudak balsamlarını, dudak parlaticılarını ve dudak hacim dağıtıcılarını içermektedir. Dudak bakım ürünlerinde NP kullanımıyla dudakların yumuşatılması, transepidermal su kaybının önlenmesi ve istenilen şekillendirme etkisinin uzatılması amaçlanmaktadır. Dudak bakımında ZnO NP'leri güneş ışığına karşı etkili bir bariyer oluşturarak dudakları UV ışınlarının zararlı etkilerinden korur. Bu nedenle ZnO NP'ler dudak balsamlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu ürünler ısıya dayanıklıdır, hoş bir tada sahiptir, uygulandığında pürüzsüzdür, yapışmayı önler ve gerektiğinde kolayca çıkarılabilir. Dudak kremi, dudakların kurummasını önlemek ve çevrenin olumsuz etkilerinden korumak amacıyla tasarlanmış, ruja benzeyen kozmetik bir üründür.<sup>14,69,70</sup>

Nano kozmetikler tırnak bakımında da oldukça etkilidir. Ojenin sertliğini artırır, geleneksel malzemelere göre daha hızlı kurur, daha dayanıklı ve uzun ömürlüdür. Ayrıca daha fazla esnekliğe sahiptir ve uygulanması daha kolaydır. Bu ürünlerde metal oksit NP'lerin kullanılması, özellikle ayak tırnaklarında mantar enfeksiyonlarının tedavisinde çok faydalı olan antifungal özellikler sağlamaktadır. TiO<sub>2</sub> NP'leri ve ZnO NP'leri tırnak bakım ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.<sup>14</sup>

Saç bakımı, sağlıklı saçların korunması ve saç dökülmesine yol açabilecek ciddi hasarların önlenmesi için önemlidir. NP'lerin son yıllarda saç bakım ürünlerinde de kullanımları büyük ilgi görmüş ve yüksek hassasiyet etkileri ortaya çıkartılmıştır. Hazırlanan NP'lerin farklı boyutlarının saç folikülüne kolaylıkla nüfuz edebildiği ve saç gelişimini başlatabildiği bulunmuştur.<sup>14</sup> Yapılan bir çalışmada, çinko ve kitinden oluşan nanofibril kompleksi içeren serumun kepeği etkili bir şekilde azalttığı ve saçın anlık amino asit kombinasyonunu etkileyerek hasarlı korteks ve kütikül tedavisinde keratin kullanımına katkısı olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar çinko ve kitin nanofibril komplekslerinin saç sağlığı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabileceğini

göstermektedir.<sup>71</sup> Poojary ve ekibi yaptıkları çalışmada yeşil çay ekstraktını kullanarak KTZ (ketokonazol) ile kaplanmış ZnO NP'leri yüklü yeni bir şampuan hazırlamış ve bu şampuanın antifungal aktivitesini değerlendirmiştir.<sup>72</sup>

### Kozmetikte Nanoteknolojinin Potansiyeli

Kozmetik ürünlere olan talebin her geçen gün artması ve teknolojik gelişmelerle birlikte nano ölçekli materyaller içeren ve nanokozmetikler olarak adlandırılan yeni formülasyonlar ortaya çıkmaktadır. Nanokozmetikler; nanopartiküller, nanoemülsiyonlar, lipozomlar, niozomlar, mikroemülsiyonlar, katı lipit nanopartikülleri, nanoyapılı lipit taşıyıcılar ve nanoküreler gibi farklı nanotaşıyıcıları içermektedir. Nanokozmetikler piyasada çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulamalar arasında kırışıklık önleyici kremler, nemlendiriciler, makyaj malzemeleri ve fondötenler öne çıkmaktadır. Ayrıca yüz pudrası, allık, ruj, göz farı, oje, deodorant, şampuan, saç kremi, diş macunu, parfüm, tıraş losyonu gibi farklı ürünler de nanoteknoloji kullanılarak geliştirilmektedir.<sup>73</sup> Nanoteknolojiye odaklanan kozmetik sektörü, 1986 yılında ilk nanokozmetiği piyasaya sürmüştür. Bu, Dior'un Capture Total adı verilen lipozomları içeren yaşlanma karşıtı bir üründür. Bu ürünü L'Oréal Paris'in polimer nanokapsüller ve retinol içeren yaşlanma karşıtı kremi 'Plentude Revitalift' takip etmektedir. Estée Lauder, Purogy, Dior, L'Oréal, Procter & Gamble, Color Science ve Revlon gibi kozmetik devleri, ürünlerinde nanoteknolojiyi etkin bir şekilde kullanan dünyanın önde gelen şirketleri arasında yer almaktadır.<sup>74</sup> ZnO NP'lerini ürünlerinde tercih eden markalar ve kullanım amaçları aşağıdaki tabloda ifade edilmektedir.

Kozmetik sektöründe nanoteknolojik uygulamalardaki bu ilerlemeler, geliştirilen ürünlerden daha etkileyici ve hedefe yönelik sonuçlar alınmasına olanak sağlamaktadır. Nanokozmetikler, geleneksel kozmetiklere göre; aktif maddelerin cilde daha iyi nüfuz etmesi, transdermal kontrollü salınım olasılığı, ürün etkinliğini ve performansını arttırma, kararsız aktif maddelerin bozulmasına karşı koruma, daha iyi duyuşal özellikler, formülasyonun daha iyi stabilizasyonu, uzun raf ömrü ve düşük toksisite gibi avantajlar sunar. Bu avantajlar nanokozmetiklerin yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır.<sup>75-77</sup>

**Tablo 1.** Çinko oksit nanopartiküllerini ürünlerinde kullanan markalar

Markalar	Ürünler	Kullanım Amacı
Kuatra	Nemlendirici Krem	Leke Önleyici
Yves Rocher	Dengeliyici/Matlaştırıcı Jel Krem	Dengeliyici
Yves Rocher	Akneye eğilimli ciltler için jel krem	Gözenek Sıkılaştırıcı
Yves Rocher	Krem	Gözenek Sıkılaştırıcı
Zdrave	Ter Önleyici/Beyazlatıcı Krem	Beyazlatıcı
Institut Esthederm	Serum	Onarıcı
Christian Breton	Leke/Yaşlanma Karşıtı Krem	Onarıcı
Medcover	Bariyer Kremi	Onarıcı
Oksizinc	Losyon	Nemlendirici
Desitin	Pişik Kremi	Tahriş Önleyici
Miraderm	Pişik Kremi	Tahriş Önleyici
Luminate	Yüz Kremi	Nemlendirici
Tilia Skinfood	Güneş Kremi	UV ışınından korunma
Cosmed	Güneş Kremi	UV ışınından korunma
CeraVe	Güneş Kremi	UV ışınından korunma
Missha	Güneş Kremi	UV ışınından korunma
Solante	Güneş Kremi	UV ışınından korunma
Blendax	Saç Kremi	Kepek Önleyici
La Roche Posay	Onarıcı Krem	Yatıştırıcı

### Geleceğe Yönelik Araştırma Alanları

Kozmetik endüstrisinde nanomalzemeler, farklı yargı mercileri tarafından farklı yaklaşımlarla düzenlenmektedir. Avrupa Birliği, nano spesifik düzenlemeler getirerek, diğer yetki alanlarının bu düzenlemeleri Avrupa genelinde uygulamaya koymasını teşvik etmeyi amaçlamaktadır. Nanoteknolojinin kesin bir tanımı henüz belirlenememiştir. Ülkemizde “nanoteknoloji”, “nanomalzemeler”, “nanoölçek” veya benzeri terimler için henüz düzenleyici tanımların oluşturulmadığını belirtmek önemlidir.<sup>76-78</sup> Günümüzde nanoteknoloji umut verici ve yenilikçi bir alan olarak kabul edilmekte ve kozmetik, dermatoloji ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda kullanım açısından oldukça önemlidir. Yeni gelişmelerin ve ilaç dağıtım sistemlerinin geliştirilmesiyle kozmetik ve kozmesötiklerin pazar payı artmaktadır. Türk kozmetik pazarının her geçen yıl büyüdüğü ve doğal ürünlerin bu pazardaki payının %5 civarında olduğu bilinmektedir.<sup>79</sup>

Nanokozmetikler günlük yaşamın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiş olup, nanoteknolojinin kozmetiğe entegrasyonu tüm dünyada kullanıcılar tarafından kabul görmektedir. ZnO nanopartikülleri üzerine gelecekteki araştırmalar, güneş koruyucu ürünlerdeki etkinliği artırmak için nanoformülasyonların optimize edilmesine odaklanabilir. Parçacık boyutu ve dağılımı, kaplama teknolojileri gibi faktörlerin optimize edilmesiyle güneş koruyucu ürünün SPF değeri arttırılabilir. Aynı zamanda ZnO nanoparçacıklarının cilt ile etkileşimi konusunda da detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir. Ürünlerin

insan cildiyle güvenli bir şekilde temas etmesini sağlamak için biyoyoumluluk ve toksisite testleri önemlidir. Güneş koruyucu formülasyonlarda ZnO nanopartiküllerinin stabilitesi ve uygulanabilirliğine odaklanan araştırmalar, ürünün cilt üzerinde dayanıklılığını ve kullanım kolaylığını arttırabilir. Özellikle suya ve tere karşı ürünün dayanıklılığın geliştirilmesi ve korunması önemlidir.<sup>80</sup>

Nanokozmetiklerin oluşturabileceği potansiyel riskler de ayrıntılı olarak araştırılmalıdır. Devam eden nanotoksosite ve güvenlik araştırmaları, mevcut nanokozmetiklerin geliştirilmesinde, üretim ve kullanım politikalarında yasal düzenlemeler ile yeni nanokozmetik formülasyonların sektörde yer almasını sağlayabilir.<sup>81</sup>

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Kozmetikler dünya çapında en popüler ürün kategorilerinden biridir. Bu ürünlerin popülaritesi, doğal güzelliklerle uyum içinde olması ve her zaman genç kalma arzusunun gerçekleşmesine yönelik pratik çözümler sunması ile doğrudan ilgilidir. Belirli cilt tiplerine yönelik güneş koruyucu ürünlerin kullanımı çok önemlidir.<sup>82</sup> Güneş kremlerinde, cilt kremlerinde ve losyonlarda ZnO NP'lerinin UV filtreleri olarak kullanılması, ışınların zararlı etkilerden korunmak için dünya çapında dermatologlar tarafından tavsiye edilmektedir. Geliştirilmiş güneş koruyucuları formüle ederken ürünün fotostabilitesi önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir. Sürekli olarak yeni organik, inorganik ve hibrit güneş kremleri geliştirilmektedir. Ancak son zamanlarda bazı malzemelerin UV ışınlarına karşı yeterli dirence sahip olmadığı ve güneşten koruma etkinliklerinin zamanla azaldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle birçok formülasyoncu, fotostabil güneş kremlerini tercih etmekte veya formülasyonlarını doğal fotostabiliteyi sağlayacak şekilde dikkatle tasarlamaktadır.<sup>83</sup> Güneşten koruyucu ürünlerin güvenlik testleri, her ülkenin kozmetik ürünlerini düzenleyen kanunlarında yer almaktadır. Kozmetik güvenlik değerlendirmeleri, güneş koruyucu formülasyonundaki her bir bileşenin fizikokimyasal özelliklerini, kısa vadeli, orta vadeli ve uzun vadeli kullanımda potansiyel zararlı etkileri dikkate alarak gerçekleştirilir.<sup>84</sup>

Kozmetik ürünlere olan talep arttıkça nanokozmetiklerin üretimi için nanopartiküllerinin kozmetikte kullanımı artmaktadır. ZnO içeren ürünler yüksek emilim, yansıtma, stabilite, cilde uygulanabilirlik ve güvenilirlik potansiyeli açısından kozmetik sektöründe önem taşımaktadır. Bu derlemede, ZnO NP'lerinin güneş koruyucu ürünlerdeki rolü açıklanarak,

güneş koruyucu teknolojinin yenilikçi yönleri ortaya konulmuştur. Kozmetik sektöründe ZnO NP'ler hem güneşten korunma hem de estetik açıdan yeni ürünlerin geliştirilmesine olanak sağlanmaktadır. Tüketicilerin doğal ve güvenli formülasyonlara olan talebi, kozmetik endüstrisinin ZnO NP'leri içeren ürünlere odaklanmasına neden olmuştur. Bu trendler pazarın büyümesini ve çeşitli cilt bakımı ihtiyaçları için daha etkili çözümlerin geliştirilmesini sağlayacaktır.

**Hakem Değerlendirmesi:** Dış bağımsız.

**Yazar Katkıları:** Fikir-H.K., M.A.; Tasarım-H.K. ; Denetleme- M.A.;

Kaynaklar- H.K., M.A.; Analiz ve/ veya Yorum- H.K., M.A.; Literatür Taraması- H.K., M.A.; Yazıyı Yazan- H.K.; Eleştirel İnceleme- M.A.

**Çıkar Çatışması:** Yazarların beyan edebileceği herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

**Finansal Destek:** Herhangi bir finansal destek bulunmamaktadır.

**Peer-review:** Externally peer-reviewed.

**Author Contributions:** İdea-H.K., M.A.; Design-H.K. ; Supervision- M.A.; Sources- H.K., M.A.; Analysis and/or Interpretation - H.K., M.A.; Literature Scanning- H.K., M.A.; who wrote the article- H.K.; Critical Review- M.A.

**Conflict of Interest:** The authors have no conflicts of interest to declare.

**Financial Disclosure:** There is no financial support.

## KAYNAKLAR

- Patil S, Chandrasekaran R. Biogenic nanoparticles: A comprehensive perspective in synthesis, characterization, application and its challenges. *J Genet Eng & Biotechnol.* 2020;18:1-23.
- Mobasser S, Firoozi AA. Review of nanotechnology applications in science and engineering. *J Civil Eng Urban.* 2016;6(4):84-93.
- Katz LM, Dewan K, Bronaugh RL. Nanotechnology in cosmetics. *Food Chem Toxicol.* 2015;85:127-137.
- Arya K, Bhar R, Kataria R, Mehta SK. Nanomaterials in the cosmetics industry: A greener approach. *Green Nanomaterials for Industrial Applications.* Elsevier; 2022:207-253.
- Mihriyan A, Ferraz N, Strømme M. Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics. *Prog Mater Sci.* 2012;57(5):875-910.
- Liu Y, Zhao J, Chen J, Miao X. Nanocrystals in cosmetics and cosmeceuticals by topical delivery. *Colloids Surf B: Biointerfaces.* 2023:113385.
- Pandey A, Jatana GK, Sonthalia S. *Cosmeceuticals.* Treasure island (FL). StatPearls Publishing;2019.
- Cardoza C, Nagtode V, Pratap A, Mali SN. Emerging applications of nanotechnology in cosmeceutical health science: Latest updates. *Health Sci Rev.* 2022;4:100051.
- Khezri K, Saeedi M, Dizaj SM. Application of nanoparticles in percutaneous delivery of active ingredients in cosmetic preparations. *Biomed Pharmacother.* 2018;106:1499-1505.
- Chiari-Andréo BG, de Almeida-Cincotto MGJ, Oshiro Jr JA, Taniguchi CYY, Chiavacci LA, Isaac VLB. Nanoparticles for cosmetic use and its application. *Nanopart Pharmacother. Elsevier;* 2019:113-146.
- Dahiya S, Dahiya R. Potential of colloidal carriers for nanocosmeceutical applications. *Nanocosmeceuticals. Elsevier;* 2022:169-208.
- Bruna T, Maldonado-Bravo F, Jara P, Caro N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *Int J Mol Sci.* 2021;22(13):7202.
- Raj S, Jose S, Sumod U, Sabitha M. Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. *J Pharm Bioallied Sci.* 2012;4(3):186.
- Banik B, Borkotoky S, Das MK. Biosynthesized colloidal metallic nanoparticles-based nanocosmetic formulations. *Nanocosmeceuticals.* 2022:369-388.
- Pal A, Alam S, Mittal S, et al. UVB irradiation-enhanced zinc oxide nanoparticles-induced DNA damage and cell death in mouse skin. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen.* 2016;807:15-24.
- Zou W, Ramanathan R, Urban S, et al. Sunscreen testing: A critical perspective and future roadmap. *TrAC Trends Anal Chem.* 2022;157:116724.
- He H, Li A, Li S, Tang J, Li L, Xiong L. Natural components in sunscreens: Topical formulations with sun protection factor (SPF). *Biomed Pharmacother.* 2020;134:111161
- Santos A, Marto J, Cha-Cha R, et al.

- Nanotechnology-based sunscreens—A review. *Mater Today Chem.* 2022;23:100709.
19. Ahmady A, Amini MH, Zhakfar AM, Babak G, Sediqi MN. Sun protective potential and physical stability of herbal sunscreen developed from afghan medicinal plants. *Turk J Pharm Sci.* 2020;17(3):285.
  20. Sarkany R. Sun protection. *Medicine.* 2021;49(7):453-456.
  21. Bocca B, Caimi S, Senofonte O, Alimonti A, Petrucci F. ICP-MS based methods to characterize nanoparticles of TiO<sub>2</sub> and ZnO in sunscreens with focus on regulatory and safety issues. *Sci Total Environ.* 2018;630:922-930.
  22. Breunig HG, Weinigel M, König K. In vivo imaging of ZnO nanoparticles from sunscreen on human skin with a mobile multiphoton tomograph. *BioNanoScience.* 2015;5:42-47.
  23. Chavda VP, Acharya D, Hala V, Vora LK, Dawre S. Sunscreens: A comprehensive review with the application of nanotechnology. *J Drug Deliv Sci Technol.* 2023;86:104720.
  24. Yousefi F, Mousavi SB, Heris SZ, Naghash-Hamed S. UV-shielding properties of a cost-effective hybrid PMMA-based thin film coatings using TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles: a comprehensive evaluation. *Scient Reports.* 2023;13(1):7116.
  25. Mascarenhas-Melo F, Mathur A, Murugappan S, et al. Inorganic nanoparticles in dermopharmaceutical and cosmetic products: properties, formulation development, toxicity, and regulatory issues. *Eur J Pharm Biopharm.* 2023;192:25-40.
  26. Tiwari N, Kumar D, Priyadarshani A, et al. Recent progress in polymeric biomaterials and their potential applications in skin regeneration and wound care management. *J Drug Deliv Sci Tech.* 2023;82:104319.
  27. Niska K, Zielinska E, Radomski MW, Inkielewicz-Stepniak I. Metal nanoparticles in dermatology and cosmetology: Interactions with human skin cells. *Chem Biol Interact.* 2018;295:38-51.
  28. Abou-Dahech M, Boddu SH, Bachu RD, et al. A mini-review on limitations associated with UV filters. *Arab J Chem.* 2022;15(11):104212.
  29. Nagar V, Singh T, Tiwari Y, et al. ZnO Nanoparticles: Exposure, toxicity mechanism and assessment. *Mater Today Proc.* 2022;69:56-63.
  30. Reinoso JJ, Docio CMÁ, Ramírez VZ, Lozano JFF. Hierarchical nano ZnO-micro TiO<sub>2</sub> composites: High UV protection yield lowering photodegradation in sunscreens. *Ceram Int.* 2018;44(3):2827-2834.
  31. Rabani I, Lee S-H, Kim H-S, et al. Engineering-safer-by design ZnO nanoparticles incorporated cellulose nanofiber hybrid for high UV protection and low photocatalytic activity with mechanism. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(5):105845.
  32. Ma H, Williams PL, Diamond SA. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles—a review. *Environ Pollut.* 2013;172:76-85.
  33. Uribe-López M, Hidalgo-López M, López-González R, et al. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2021;404:112866.
  34. Sharma R, Garg R, Kumari A. A review on biogenic synthesis, applications and toxicity aspects of zinc oxide nanoparticles. *EXCLI journal.* 2020;19:1325.
  35. Haque MJ, Bellah MM, Hassan MR, Rahman S. Synthesis of ZnO nanoparticles by two different methods & comparison of their structural, antibacterial, photocatalytic and optical properties. *Nano Express.* 2020;1(1):010007.
  36. Awan F, Islam MS, Ma Y, et al. Cellulose nanocrystal–ZnO nanohybrids for controlling photocatalytic activity and UV protection in cosmetic formulation. *ACS Omega.* 2018;3(10):12403-12411.
  37. Sharma RR, Deep A, Abdullah ST. Herbal products as skincare therapeutic agents against ultraviolet radiation-induced skin disorders. *J Ayurveda Integr Med.* 2022;13(1):100500.
  38. Gupta S, Bansal R, Gupta S, Jindal N, Jindal A. Nanocarriers and nanoparticles for skin care and dermatological treatments. *Indian Dermatol Online J.* 2013;4(4):267.



39. Chauhan R, Kumar A, Tripathi R, Kumar A. Advancing of zinc oxide nanoparticles for cosmetic applications. *Handbook of consumer Nanoproducts*. Springer; 2022:1-16.
40. Adawi HI, Newbold MA, Reed JM, et al. Nano-enabled personal care products: Current developments in consumer safety. *NanoImpact*. 2018;11:170-179.
41. Soenen SJ, Rivera-Gil P, Montenegro J-M, Parak WJ, De Smedt SC, Braeckmans K. Cellular toxicity of inorganic nanoparticles: common aspects and guidelines for improved nanotoxicity evaluation. *Nano today*. 2011;6(5):446-465.
42. Saikia T, Sahu BP, Das MK. Safety evaluation and assessment of nanocosmeceutical products. *Nanocosmeceuticals*. Elsevier; 2022:511-524.
43. Çağlar AB, Saral S. Kozmetolojide Toksikite Sorunu. *Turk J Dermatol*. 2014;8(4):248-251
44. Singha LR, Das MK. Nanosunscreens for cosmeceutical applications. *Nanocosmeceuticals*. Elsevier; 2022:347-368.
45. Ryu HJ, Seo MY, Jung SK, et al. Zinc oxide nanoparticles: a 90-day repeated-dose dermal toxicity study in rats. *Int J Nanomedicine*. 2014;9(sup2):137-144.
46. Subramaniam VD, Prasad SV, Banerjee A, et al. Health hazards of nanoparticles: understanding the toxicity mechanism of nanosized ZnO in cosmetic products. *Drug Chem Toxicol*. 2019;42(1):84-93.
47. Muthuraman P, Ramkumar K, Kim DH. Analysis of dose-dependent effect of zinc oxide nanoparticles on the oxidative stress and antioxidant enzyme activity in adipocytes. *Appl Biochem Biotechnol*. 2014;174:2851-2863.
48. Khan M, Naqvi AH, Ahmad M. Comparative study of the cytotoxic and genotoxic potentials of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles. *Toxicol Rep*. 2015;2:765-774.
49. Khare P, Sonane M, Nagar Y, et al. Size dependent toxicity of zinc oxide nano-particles in soil nematode *Caenorhabditis elegans*. *Nanotoxicology*. 2015;9(4):423-432.
50. Du J, Tang J, Xu S, et al. ZnO nanoparticles: recent advances in ecotoxicity and risk assessment. *Drug Chem Toxicol*. 2020;43(3):322-333.
51. Bartczak D, Baradez M, Merson S, Goenaga-Infante H, Marshall D. Surface ligand dependent toxicity of zinc oxide nanoparticles in HepG2 cell model. *IOP Publishing*; 2013:429:012015.
52. Hascicek c. Surface modification of polymeric nanoparticulate drug. *J Fac Pharm Ankara*. 38(2):137-154.
53. Girigoswami K, Viswanathan M, Murugesan R, Girigoswami A. Studies on polymer-coated zinc oxide nanoparticles: UV-blocking efficacy and in vivo toxicity. *Mater Sci Eng C*. 2015;56:501-510.
54. Ickrath P, Wagner M, Scherzad A, et al. Time-dependent toxic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles after long-term and repetitive exposure to human mesenchymal stem cells. *Int J Environ Res Public Health*. 2017;14(12):1590.
55. Morganti P. Use and potential of nanotechnology in cosmetic dermatology. *Clin Cosmet Investig Dermatol*. 2010:5-13.
56. Mirzaei H, Darroudi M. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. *Ceram Int*. 2017;43(1):907-914.
57. Huang X, Wang X, Wang S, Yang J, Zhong L, Pan J. UV and dark-triggered repetitive release and encapsulation of benzophenone-3 from biocompatible ZnO nanoparticles potential for skin protection. *Nanoscale*. 2013;5(12):5596-5601.
58. Włodarczyk R, Kwarciak-Kozłowska A. Nanoparticles from the cosmetics and medical industries in legal and environmental aspects. *Sustainability*. 2021;13(11):5805.
59. Morganti P. Nanocosmetics: an introduction. *Nanocosmetics*. Elsevier; 2020:3-16.
60. Zouboulis CC, Ganceviciene R, Liakou AI, Theodoridis A, Elewa R, Makrantonaki E. Aesthetic aspects of skin aging, prevention, and local

- treatment. *Dermatol Clin.* 2019;37(4):365-372.
61. Shanbhag S, Nayak A, Narayan R, Nayak UY. Anti-aging and sunscreens: paradigm shift in cosmetics. *Adv Pharm Bull.* 2019;9(3):348.
  62. Lin C-H, Lin M-H, Chung Y-K, Alalaiwe A, Hung C-F, Fang J-Y. Exploring the potential of the nano-based sunscreens and antioxidants for preventing and treating skin photoaging. *Chemosphere.* 2023;140702.
  63. Sharma S, Chopi R, Kaur H, Singh R. Differentiation of Cosmetic Foundation Creams Using Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: A Rapid and NonDestructive Approach in Trace Evidence Analysis. *J Forensic Sci.* 2020;65(3):751-761.
  64. Sonia S, Ruckmani K, Sivakumar M. Antimicrobial and antioxidant potentials of biosynthesized colloidal zinc oxide nanoparticles for a fortified cold cream formulation: a potent nanocosmeceutical application. *Mater Sci Eng C.* 2017;79:581-589.
  65. Aspinall SR, Parker JK, Khutoryanskiy VV. Oral care product formulations, properties and challenges. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2021;200:111567.
  66. Abedi M, Ghasemi Y, Nematı MM. Nanotechnology in toothpaste: Fundamentals, trends, and safety. *Heliyon.* 2024;
  67. Khan ST, Al-Khedhairı AA, Musarrat J. ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles as novel antimicrobial agents for oral hygiene: A review. *J Nanoparticle Res.* 2015;17:1-16.
  68. El Shahawi AM. Incorporation of zinc oxide nanoparticles and it's antibacterial effect on toothpaste. *Bull Natl Res Cent.* 2023;47(1):2.
  69. Sarma A, Chakraborty T, Das MK. Nanocosmeceuticals: Current trends, market analysis, and future trends. *Nanocosmeceuticals. Elsevier;* 2022:525-558.
  70. Fernandes AR, Dario MF, Pinto CASdO, Kaneko TM, Baby AR, Velasco MVR. Stability evaluation of organic Lip Balm. *Braz J Pharm Sci.* 2013;49:293-299.
  71. Ahmad I, Ahmad A, Iftekhar S, Khalid S, Aftab A, Raza SA. Role of nanoparticle in cosmetics industries. *Bio Synth Nanopart Appl. CRC Press;* 2019:173-204.
  72. Poojary PV, Sarkar S, Poojary AA, et al. Novel anti-dandruff shampoo incorporated with ketoconazole-coated zinc oxide nanoparticles using green tea extract. *J Cosm Derm.* 2024; 23: 563-575.
  73. Pal TK, Mondal O. Prospect of nanotechnology in cosmetics: Benefit and risk assess-ment. *World J Pharm Res.* 2014;3(2):1909-1919.
  74. Dubey SK, Dey A, Singhvi G, Pandey MM, Singh V, Kesharwani P. Emerging trends of nanotechnology in advanced cosmetics. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2022;214:112440.
  75. Yadwade R, Gharpure S, Ankamwar B. Nanotechnology in cosmetics pros and cons. *Nano Express.* 2021;2(2):022003.
  76. Dahiya R, Dubey S, Dahiya S. Current global regulations for nanocosmeceuticals. *Nanocosmeceuticals. Elsevier;* 2022:483-510.
  77. Tiwari S, Talreja MS. A concept of nanotechnology in cosmetics: a complete overview. *Adalya J.* 2020;9(11):14-23.
  78. Altıokka İ, Üner M, Safety in Cosmetics and Cosmetovigilance, Current Regulations in Turkey. *J Agent.* 2022; 19(5): 610-617.
  79. Çankaya İİ. Obtaining Cosmetic Raw Materials from the Natural Resources of Turkey and Getting Them to the Industry. *Current Persp Med Arom Plants.* 2018;1(2):78-89.
  80. Gupta V, Mohapatra S, Mishra H, et al. Nanotechnology in cosmetics and cosmeceuticals— A review of latest advancements. *Gels.* 2022;8(3):173.
  81. Kose O, Erkekoglu P, Sabuncuoglu S, Kocer-Gumusel B. Evaluation of skin irritation potentials of different cosmetic products in Turkish market by reconstructed human epidermis model. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2018;98:268-273.
  82. Effiong DE, Uwah TO, Jumbo EU, Akpabio AE. Nanotechnology in cosmetics: basics, current trends

and safety concerns—A review. *Adv Nano.* 2019;9(1):1-22.

83. Gadgil VR, Darak A, Patil SJ, et al. Recent developments in chemistry of sunscreens & their photostabilization. *J Indian Chem Soc.* 2023;100:100858.
84. Geoffrey K, Mwangi A, Maru S. Sunscreen products: Rationale for use, formulation development and regulatory considerations. *Saudi Pharm J.* 2019;27(7):1009-1018.