



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞERLİ METAL İÇEREN NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİZ UYGULAMALARI

Muradiye ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Muradiye ŞAHİN tarafından hazırlanan "Değerli Metal İçeren Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Kataliz Uygulamaları " adlı tez çalışması 24/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ	.....
Danışman Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK	.....
Üye Prof. Dr. İmren HATAY PATIR	.....
Üye Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN	.....
Üye Doç. Dr. Türkan ALTUN	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 19201061 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Muradiye ŞAHİN

24/01/2020

ÖZET

DOKTORA TEZİ

DEĞERLİ METAL İÇEREN NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİZ UYGULAMALARI

Muradiye ŞAHİN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2020, 134 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. İmren HATAY PATIR
Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ
Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN
Doç. Dr. Türkan ALTUN

Metal nanoparçacıklar üstün elektronik ve optik özeliklere sahip olduklarından dolayı son yıllarda kataliz, optoelektronik, kimyasal ya da biyokimyasal sensörler ve tıp gibi alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar. Kimyasal ve fiziksel teknikler kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmelerine rağmen kullanılan kimyasalların çevresel ve biyolojik zararları sebebiyle, günümüzde ucuz ve çevre dostu tekniklere duyulan ilgi gittikçe artmaktadır. Yeşil Sentez ekonomiktir, zararlı kimyasallar içermez ve çevre dostudur.

Tekstil, deri, plastik, gıda, kağıt ve benzeri farklı sanayi atığı olan boyalar su kirliliğinin başlıca sebebidir. Bu boyaların çoğu zehirlidir, parçalanmazlar, bitkilere, hayvanlara ve insanlara karşı doğada potansiyel zehir olarak kalırlar. Bunlardan metil oranj gibi azo boyar maddeler çoğunlukla çevreyi mutajenik, kanserojen ve toksik açıdan tehdit etmektedirler. Bu sebeple boyaların bozunmasını sağlamak çok önemlidir.

Bu çalışmada, atık sulardan boyaların gideriminde kullanılmak amacıyla değerli metal içeren nanoparçacıkların sentezi amaçlanmıştır. Nanoparçacıkların kararlılığı için antioksidan bitki ekstraklarından yararlanılmıştır. Antioksidanlar oluşan nanoparçacığın oksitlenmesini engellemekte ve nanoparçacığa antibakteriyel özellik katmaktadır. Böylelikle bir yandan sanayi atıksularından boyalar giderilirken bir yandan da suda üremesi muhtemel bakterileri gidererek daha sağlıklı ve hijyenik sular kazandırılmış olur. Normal metal nanoparçacık sentezlerinde kullanılan indirgeyen ve stabilizatör gibi iki ayrı madde kullanmak yerine bu çalışmada her iki görevi de görebilecek antioksidan bitkiler kullanılmıştır. Buna ek olarak nanoparçacık üretiminde kullanılan organik çözücüler yerine çözücü olarak su kullanılmıştır. Nanoparçacık sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin sayısının azalması ve çözücü

olarak suyun kullanılması hem ucuz maliyette üretimin olması hem de çevreci nanoparçacıkların sentezlenmesi bu çalışmanın önemini artırmıştır.

Bu tezde değerli metal (Ag, Au, Pt, Pd) içeren antioksidan nanoparçacıkların yeşil sentez ile sentezleri, karakterizasyonları ve kataliz uygulamaları konusunda çalışmalar yapılmıştır. Değerli metal içeren nanoparçacıklar (AgNPs, AuNPs, PtNPs ve PdNPs), tarçın, keçiboynuzu, zencefil ve zerdeçal antioksidan özütleri kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen antioksidan nanoparçacıklar UV-Vis Spektroskopisi, SEM-EDX, FTIR, TEM ve XRD ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen bu nanoparçacıklar boyaların (Metil Oranj, Metilen Mavisi ve Rodamin B) sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ile indirgenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Boyaların indirgenme deneyleri UV-Vis Spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Bozunma reaksiyonları için kinetik parametreler (k) hesaplanmış ve yaklaşık 6-22 dakika antioksidan nanoparçacıklara maruz kalmalarıyla boyaların etkili bir şekilde parçalanmasını sağlamıştır. Elde edilen sonuçlardan katalitik aktivitelerinin AgNPs > AuNPs > PtNPs $\geq$ PdNPs olduğu görülmüştür.

Ek olarak bu tez çalışmasında sentezlenen değerli metal (Ag, Au, Pt, Pd) içeren antioksidan nanoparçacıklar, boyar madde ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. Bu işlem için ticari bir boyar madde olan Eosin-Y kullanılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde hidrojen üretim oranlarından PtNPs katalizörler ile en iyi sonuç alındığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: antioksidan, boya, fotokatalitik, hidrojen üretimi, kataliz, nanoparçacık, yeşil sentez

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYST APPLICATIONS OF NOBLE METAL CONTAINING NANOPARTICLES

Muradiye SAHİN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Ilkay Hilal GUBBUK

2020, 134 Pages

Jury
Prof. Dr. Ilkay Hilal GUBBUK
Prof. Dr. Imren HATAY PATIR
Doç. Dr. Huseyin DEVECI
Doç. Dr. Mustafa OZMEN
Doç. Dr. Turkan ALTUN

Recently metal nanoparticles have been used extensively in the fields such as catalysis, optoelectronics, chemical or biochemical sensors and medicine because of their superior electronics and optical properties. Despite the successful synthesis of chemical and physical techniques, the interest in cheap and environmentally friendly techniques is increasing due to the environmental and biological harm of the chemicals used. Green Synthesis is economical, does not contain harmful chemicals and it is environmentally friendly.

Textile, leather, paper, food, plastic and other industrial waste dyes are the main cause of water pollution. Most of these dyes poisonous are remain a potential poison in nature against plants, animals and humans because they do not decompose. These azo dyes such as methyl orange are often threatening the environment in terms of mutagenic, carcinogenic and toxic. Therefore it is very important to ensure the degradation of the dyes.

This study aims synthesize noble metal containing nanoparticles to remove the dyes from waste water. Antioxidants extracted from the plants prevents oxidation of the particles and gives anti-bacterial properties to the particles. Thus, the newly synthesized noble metal containing nanoparticles not only remove dyes from the industrial waste water but also prevent possible growth of bacteria in water. Instead of using two different agent, in typical reaction, such as reductant and stabilizer, served as in both a novel materials. In addition, water was used as a solvent instead of organic solvents in nanoparticle synthesis.

The number of materials are reduced both green nanoparticles and low costly synthesis are significantly increased the importance of this study.

In this thesis, it has been studied of green synthesis, characterization and catalysis applications of noble metal (Ag, Au, Pt, Pd) containing antioxidant nanoparticles. Noble metal containing nanoparticles (AgNPs, AuNPs, PtNPs and PdNPs) were successfully synthesized by using antioxidants from cinnamon, carob, ginger and turmeric extracts. Thus synthesized antioxidant nanoparticles were characterized by UV-Vis Spectroscopy, SEM-EDX, FTIR, TEM and XRD.

The synthesized nanoparticles were acted as a catalyst to degradation of dyes (methyl orange, methylene blue and rhodamine B) with sodium borohydride ($NaBH_4$). Reduction process between dyes and synthesized nanoparticles was investigated by using UV-Vis Spectrometer. Kinetic parameters (k) for the degradation reactions have been calculated and synthesized antioxidant nanoparticles were effectively degrading the dyes nearly 6-22 min. of exposure time. It was seen from the results that the catalytic activities were in the order of AgNPs > AuNPs > PtNPs ≥ PdNPs.

Additionally, in this thesis the synthesized antioxidant nanoparticles containing noble metal (Ag, Au, Pt, Pd) were used as catalyst in the dye-sensitized photocatalytic hydrogen evolution studies. Eosin-Y, a commercial dyestuff, was used for this process. As a result of this study it was seen that hydrogen evolution rates have the best results with PtNPs catalyst.

Keywords: antioxidant, catalyst, dye, green synthesis, hydrogen evolution, nanoparticles, photocatalytic

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK danışmanlığında hazırlanmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Bilimsel ve akademik kimliğiyle örnek aldığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum çok değerli danışman hocam Sayın İlkay Hilal GÜBBÜK'e tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı en derin ve içten şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok kıymetli hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e ve tez izleme komitesinde yer alan sayın hocalarım Prof. Dr. İmren HATAY PATIR ve Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN'e tez çalışmalarım boyunca bilimsel desteklerini ve yardımlarını esirgemeyerek tezimin incelenmesi ve düzeltilmesinde verdikleri katkılardan dolayı içtenlikle teşekkür ederim.

Fotokatalitik hidrojen üretimi aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve ihtiyaç duyduğum her zaman laboratuvar malzemelerinden faydalandığım Dr. Öğr. Üyesi Emre ASLAN ve Arş. Gör. Gizem YANALAK'a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Tezimle aynı adı taşıyan BAP 19201061 numaralı doktora tez projesine maddi destek sağlayan S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olup desteklerini benden esirgemeyen canım anneme, doktora çalışmalarım boyunca sabrından ve hoşgörüsünden dolayı sevgili eşim Mustafa ŞAHİN'e ve biricik oğlum Emir Talha ile biricik kızım Ennur Nisa'ya sonsuz teşekkürlerimi sunar ve bu tezi sevgili yeğenim Kübra DURU'ya ithaf ederim.

Muradiye ŞAHİN
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Nanoteknoloji 3
1.1.1. Nanoteknolojinin Özellikleri 4
1.1.2. Nanoteknolojinin Avantajları ve Dezavantajları 4
1.2. Nanomalzemeler 5
1.3. Nanoparçacıklar 9
1.3.1. Nanoparçacıkların Özellikleri ve Etkileri 10
1.3.2. Nanoparçacık Sentez Yöntemleri 11
1.3.2.1. Elektro Patlama 13
1.3.2.2. Dağlama 14
1.3.2.3. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi 14
1.3.2.4. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi 14
1.3.2.5. Sol-Jel yöntemi 14
1.3.2.6. Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi 15
1.3.2.7. Yeşil sentez 15
1.4. Karakterizasyon Yöntemleri 18
1.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 18
1.4.2. Morötesi- Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre 19
1.4.3. X-ışını kırınımı (XRD) tekniği 21
1.4.4. Infrared (IR) spektroskopisi 22
1.4.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 23
1.5. Su Kirliliği 24
1.6. Nanokataliz 26
1.7. Antioksidanlar 29
1.7.1. Zencefil 29
1.7.2. Zerdeçal 30
1.7.3. Tarçın 31
1.7.4. Keçiboynuzu 31
1.8. Boyar Madde ile Hassaslaştırılmış Fotokatalitik Hidrojen Üretimi 32

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **34**

2.1. Değerli Metal içeren (Ag, Au, Pt, Pd) Nanoparçacıklar ile ilgili Çalışmalar 34
2.2. Bitki Kaynaklı Yeşil Sentez ile ilgili Literatür Taraması 37
2.3. Nanokataliz Uygulamaları ile ilgili Literatür Taraması 39
2.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi ile ilgili Literatür Taraması 43

3. MATERYAL VE YÖNTEM 44

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Antioksidanlar 44
3.2. Kullanılan Cihazlar 44
3.3. Analiz Yöntemleri 45
3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 45
3.3.2. Morötesi- Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre 45
3.3.3. X-ışını kırınımı (XRD) tekniği 45
3.3.4. Infrared (IR) spektroskopisi 45
3.3.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 46
3.3.6. Gaz Kromatografisi Yöntemi 46
3.4. Bitki Ekstraklarının Hazırlanması 46
3.5. Değerli Metal İçeren Nanoparçacıkların Sentezi 48
3.5.1. Gümüş Nanoparçacıkların Sentezi 48
3.5.2. Altın Nanoparçacıkların Sentezi 49
3.5.3. Platin Nanoparçacıkların Sentezi 50
3.5.4. Palladyum Nanoparçacıkların Sentezi 51
3.6. Kataliz Uygulamaları 52
3.7. Hidrojen Üretimi 53

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 55

4.1. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu 55
4.1.1. Gümüş Nanoparçacıkların Karakterizasyonu 55
4.1.2. Altın Nanoparçacıkların Karakterizasyonu 66
4.1.3. Platin Nanoparçacıkların Karakterizasyonu 75
4.1.4. Palladyum Nanoparçacıkların Karakterizasyonu 85
4.2. Nanokataliz 96
4.2.1. Metilen Mavisi'nin Bozunması 96
4.2.2. Metil Oranj'ın Bozunması 103
4.2.3. Rodamin B'nin Bozunması 109
4.3. Hidrojen Üretim Miktarları 116

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 118

5.1 Sonuçlar 118
5.2 Öneriler 119

KAYNAKLAR 120

ÖZGEÇMİŞ 131

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

$AgNO_3$	: Gümüş nitrat
AgNPs	: Gümüş nanoparçacık
AuNPs	: Altın nanoparçacık
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EY	: Eosin-Y
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
$HAuCl_4.3H_2O$	: Altın (III) klorit trihidrat
$H_2Cl_6Pt.xH_2O$	: Kloroplatinik asit hidrat
MB	: Metilen Mavisi
MO	: Metil Oranj
$Pd(NO_3)_2.2H_2O$	: Palladyum (II) nitrat dihidrat
$NaBH_4$	: Sodyum Bor Hidrür
PdNPs	: Palladyum Nanoparçacık
PtNPs	: Platin Nanoparçacık
RhB	: Rodamin B
SAED	: Seçilmiş alan elektron kırınımı (Selected area electron diffraction)
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu (Scanning electron microscopy)
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu (Transmission electron microscopy)
TEOA	: Trietanolamin
THF	: Tetrahidrofuran
TiO_2	: Titanyum dioksit
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür bölge
XRD	: X-ray difraktometresi

1. GİRİŞ

Son yıllarda makro ve yarı-mikro boyutlardaki çalışmalarda oldukça yüksek miktarlarda madde ve çözücü kullanımı sonucunda maliyetlerin artması sebebiyle, mikro ve nano boyutlarda yapılan çalışmalar büyük önem kazanmıştır. Nano teknolojiyle yapılan minyatür analizlerde reaksiyon daha hızlı gerçekleştiği için zamandan ve enerjiden de büyük tasarruf sağlanmaktadır. Nanoparçacıklar, bu amaçla kullanılan kimyasal sarfiyatının azaltılması, daha geniş yüzey alanına sahip olması sayesinde aktifliğinin fazla olması ve daha küçük ölçekte çalışma imkânının olması gibi avantajlarından dolayı özellikle tercih edilmektedir (Ahmadivand ve Golmohammadi, 2014; Rivas ve ark., 2007; Haudy ve ark., 2006).

Nanoparçacık sentezi yüzey aktif maddeler, süper iletkenler, yüksek aktiviteli katalizörler, ilaç taşıyıcılar, aşınmaya karşı dayanıklı katkılar, özel teşhis cihazları ve benzeri pek çok tıbbi/teknolojik malzemelerin hazırlanmasına yol açmıştır. Yalıtkan, yarıiletken veya metal şeklinde sentezlenebilen nanoparçacıklar farklı kimyasal, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle yaygın kullanıma sahiptir (Dinh ve ark., 2018). Pekçok uygulama açısından kritik önem arzeden ve kontrollü sentezlenebilen küçük boyutlu metal nanoparçacıklar yüksek aktiflik göstermelerinden dolayı bilhassa katalizör olarak yaygın kullanılmaktadırlar. Nano boyuttaki parçacıklar katalizörün aktif bileşenine maruz kalan yüzey alanını artırdığı için tepkimeye girenler ile katalizör arasındaki etkileşim büyük ölçüde artar ve bu yönüyle nano katalizörler homojen katalizörlere benzerler. Ayrıca tepkimedeki çözücülerde çözünmemesi, ürünün izolasyonunu kolaylaştıran heterojen katalizörlere benzer biçimde reaksiyon karışımından kolaylıkla ayrılabilmesini sağlamaktadır. Nano katalizörün seçiciliği ve aktifliği de fiziksel ve kimyasal özelliklerin (morfoloji, şekil, boyut, bileşim vb.) uygun hale getirilmesi ile ayarlanabilmektedir (Yan ve ark., 2018).

Nano katalizör kullanılarak atık sulardan organik kirliliklerin giderilmesini sağlamak son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir. Klasik yöntemler (adsorpsiyon, biyoreaktör, karbon absorpsiyonu, vb.) kirliliği yok etmeyerek bir ortamdan diğerine taşıması, daha toksik bileşiklere dönüştürmesi ve uygulanmalarının zor olması yönlerinden yetersiz kalmaktadır (Laohaprapanon ve ark., 2015). Bununla birlikte katalizörler zamanla katalitik etkinliklerini yavaş yavaş kaybederek gittikçe kullanılamaz hale gelmektedirler. Bu ve benzeri sebeplerle en iyisini geliştirmek için nano katalizörler üzerine yapılan çalışmalar da sürdürülmektedir.

Canlılar yaşamsal faaliyetlerini devam ettirebilmek için ısı ve kimyasal enerjiye ihtiyaç duyarlar ve bu enerjiler glikoz, protein, yağ asitleri vb. hidrojen ve karbon atomları açısından zengin moleküllerin oksidasyonu ile elde edilebilmektedirler. Oksijenin metabolizmada kullanımı esnasında "ROT (reaktif oksijen türleri)" olarak adlandırılan ve yapısında oksijen içeren serbest radikaller oluşmaktadır. Peroksit, süperoksit, hidroksit, nitrik oksit radikalleri ile radikal yapıda olmayan singlet oksijen, hidrojen peroksinitrit ve peroksit olmak üzere pekçok serbest radikal türü bulunmaktadır (Lushchak, 2014). Serbest radikaller organizmada normal metabolik faaliyetler esnasında cereyan eden redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları veya çeşitli fiziksel etkiler sonucunda meydana gelmektedirler. Yüksek reaktif özelliğe sahip olan bu serbest radikaller, hücre zarına ve hücrede bulunan nükleik asit, enzim, karbonhidrat, protein, lipid gibi biyomoleküllere zarar vermektedirler. Oksijenin zararlı etkilerinin gözlenmesine bir örnek dilimlenmiş bir elmanın havayla temas edince kahverengiye dönmesidir. Çevremizde bulunan oksitleyici ajanlar serbest radikallerle birleşip hücrelerimize zarar vererek yaşlanmaya ve kronik hastalıklara neden olurlar. Antioksidanlar, serbest radikalleri giderici etkilere sahip olmaları nedeniyle biyolojik süreçlerde biyosistemler için oldukça önemli bir role sahiptirler. Antioksidanlar serbest radikalleri zarar veremeden durdurabilir ve oksidatif reaksiyonları engelleyebilirler (Milbury ve Richer, 2007).

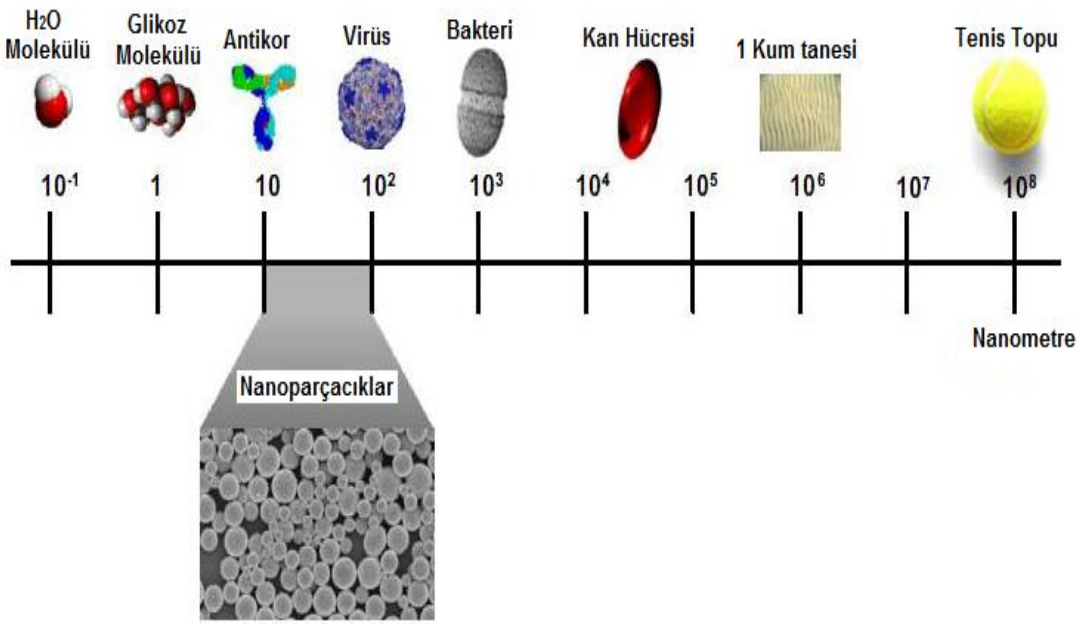
Son yıllarda, nüfus artışı ve hızlı endüstrileşme sonucunda hava, su ve toprak kirliliği olarak sınıflandırılan çevre kirliliği, dünya için büyük bir sorun olup su kirliliği bu sınıfın en büyük kısmını oluşturmaktadır. Su kaynaklarını kirleten en önemli sebeplerden birisi ise günümüzde yaygın olarak kullanılan organik boyar maddelerdir. Çok sayıdaki ticari boyar maddelerin %10 ila %15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmekte olup; boyar maddelerin atık sulardan arıtılması için bu maddelerin tamamen parçalanmasını sağlayan katalitik yöntemler son yıllarda öne çıkmaktadır. Bu yöntemlerde katalitik etkisi artırılmış maddeler kullanılarak hazırlanan hibrit malzemeler her geçen gün daha dikkat çeker hale gelmektedir.

Bu tez çalışmasında metal nanoparçacıkların oksitlenmesini engelleyerek kararlı kalmasını sağlamak için antioksidan bitkiler (tarçın, keçiboynuzu, zencefil, zerdeçal) kullanılacaktır. Böylece hem atık sulardaki organik kirliliklerin uzaklaştırılması hem de suda bulunabilecek olan bakterilerin yok edilerek hijyenik ve sağlıklı su elde edilmesi hedeflenmektedir.

Günümüzde çok sayıda hidrojen üretim metotları mevcuttur ancak; daha yüksek verim, daha düşük maliyet ve daha çevreci yöntemler kullanılmasıyla hidrojen üretilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Bu sebeple, sudan güneş ışığı vasıtasıyla fotokatalitik hidrojen üretimi verimli ve ucuz bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada ek olarak değerli metal içeren antioksidan nanoparçacıkların katalizör olarak kullanılması ile hidrojen üretilmesi de çalışılmıştır.

1.1. Nanoteknoloji

Nanometre (10^{-9} metre) ölçeğinde yapılan alet ve materyallerin sentezi, karakterizasyonu, tasarım ve uygulamasıyla ilgilenen bilim dalıdır (Zhang ve ark., 2005). Nanoteknoloji ile doğa atomik ölçekte taklit edilerek malzemeler atomlardan başlayıp inşa edilebilmektedir.



Şekil 1.1. Nanoparçacıkların ve bazı maddelerin nanometre ölçeğinde boyut gösterimi (Pachon, 2008)

Nanoteknoloji sayesinde daha hafif, daha dayanıklı, daha temiz, yüksek mukavemetli, akıllı ve çok ucuz üretim yapılmaktadır. Nanometre boyutunda malzemeler üstün fiziksel özelliklere sahip olduklarından dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların bazıları aşağıda verilmiştir (Luther, 2004):

* Çevre ve Enerji
* Tıp ve Sağlık
* Nano Elektrik ve Bilgisayar

* Malzeme ve İmalat Sanayii
* Savunma Sektörü
* Havacılık ve Uzay Araştırmaları
* Biyoteknoloji, Tarım ve Gıda

1.1.1. Nanoteknolojinin Özellikleri

Nanoteknoloji, olanaklar teknolojisidir. Eskiden uygulanabilirliği olmayan yepyeni ürün çeşitlerinin oluşturulmasının yolunu açar ve endüstriyel alanda yeni malzemeler ve prosesler tasarlamamıza olanak sağlar. Böylece internet, elektrik ve diğer teknolojik alanlarda olduğu gibi aynı zamanda toplum üzerinde de geniş ve beklenmeyen etkileri bulunmaktadır.

Nanoteknoloji geleneksel olanı bozar. Farklı üretim metotlarına sahip olması, yüksek standartlarda ve istenilen özelliklerde malzemeler üretilmesi sebebiyle, nanoteknoloji daha öncelerden beri kullanılan teknolojilerin yerini alarak onların gittikçe demode olmalarına neden olur. Bu teknoloji ile var olan malzeme ve metotlardan radikal olarak farklı olan malzeme ve metotlar ortaya çıkmaktadır ve var olan firmalar da "hayatta kalmak" için bu gelişmelere gerekli uyum sağlamak zorundadırlar.

Nanoteknoloji çok disiplinlidir. Nanoteknoloji, pekçok bilimsel alanı etkileyen bir güçtür ve bu da daha önce farklı olan alanlardan pekçok insanın bir araya gelmesini sağlamaktadır. Nanoteknoloji çeşitli bilimsel ve teknolojik disiplinlerden oluşan ve disiplinlerarası etkileşimi sağlayan bir teknolojidir.

Nanoteknoloji evrenseldir. Gelişmiş ülkelerdeki bütün hükümetler ve kuruluşlar nanoteknoloji alanındaki araştırmaları desteklemek amacıyla kaynak ayırmaktadırlar ve nanoteknolojiye yatırım yapmaktadırlar.

1.1.2. Nanoteknolojinin Avantajları ve Dezavantajları

Yüksek kaliteli, çok sağlam, uzun ömürlü, daha ekonomik, daha hafif, daha küçük boyutta cihaz üretme imkânı sunar. Daha küçük, daha az malzemeyle üretim, enerji tasarrufu, nakliyesi kolay, daha ucuz, kullanımı basit ve çok fonksiyonluluk gibi uygulamalarıyla da dikkat çekmektedir.

Nanoteknolojide üretim mekanizmalarındaki en küçük birimlerin kontrolsüz çevrede ve doğal ortamda kendini tekrarlamasının önüne geçmek gerekmektedir. Böyle bir mekanizmanın işleyebilmesi için kesinlikle dışarıdan enerji temin edilmelidir.

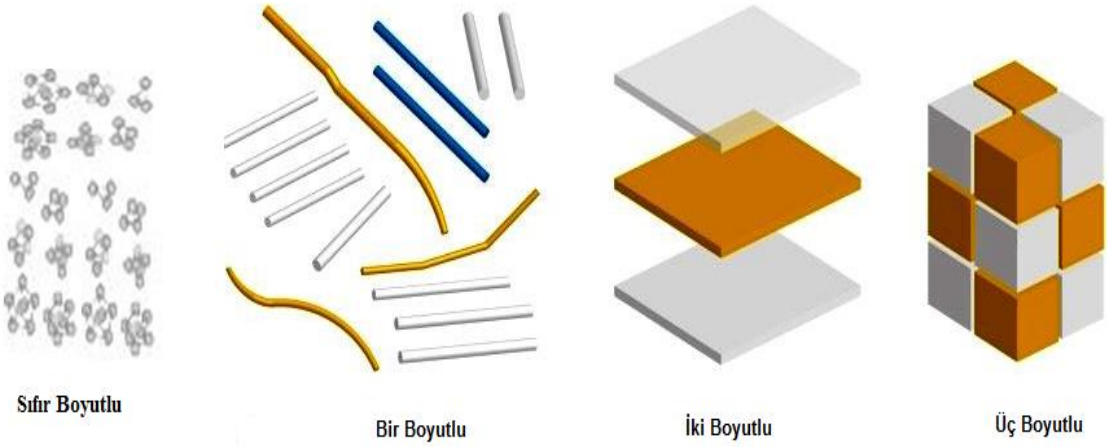
Teorikte moleküllerin kontrollerinin sağlanması halinde nanoteknoloji her geçen gün muazzam bir şekilde geliştirilebilir; ancak atomların tek tek dizilmesi için çok uzun zaman gereklidir. Bu yüzden yapılabilir çeşitli üretim mekanizmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Nanometrik boyutta üretim ve araştırma yapmanın en önemli dezavantajları aşağıda verilmektedir (Sreeprasad ve Pradeep, 2013).

* Kuantum etkisi
* Sürtünme ve aşınma
* Atomik boyutta yapışma
* Cihazın rijitliği
* Termal titreşimler
* Pozisyon bulma ve kontrol mekanizmaları

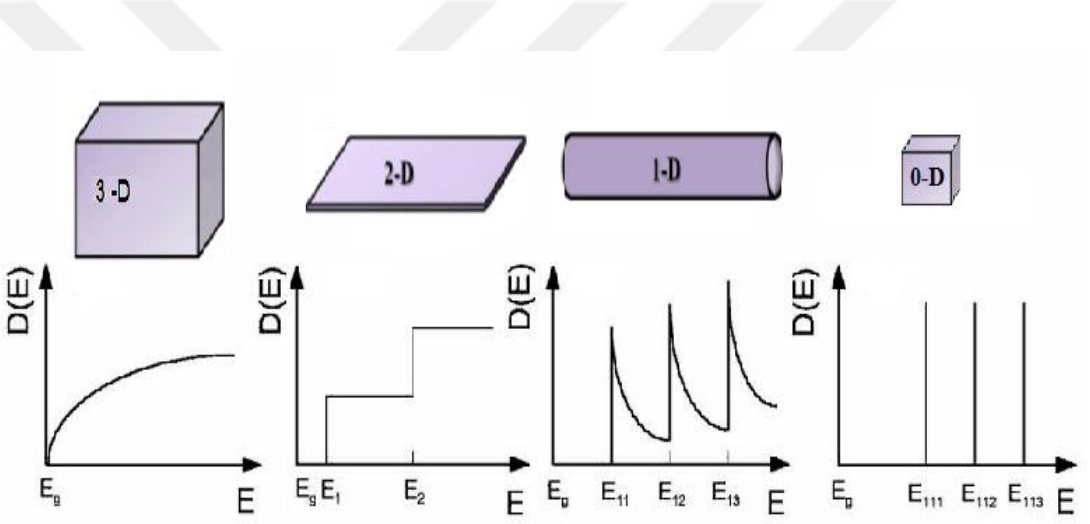
1.2. Nanomalzemeler

Nanomalzemeler boyutları açısından dört temel gruba ayrılmaktadır.

Nanomalzemeler			
Üç Boyutlu Nanomalzemeler	**İki Boyutlu Nanomalzemeler**	**Bir Boyutlu Nanomalzemeler**	**Sıfır Boyutlu Nanomalzemeler**
Dendrimerler	Nanofilmler	Nanotüpler	Nano parçacıklar
Polikristaller	Nanoplakalar	Nanoteller	Fullerenler
	Nanolevhalar	Nanoçubuklar	

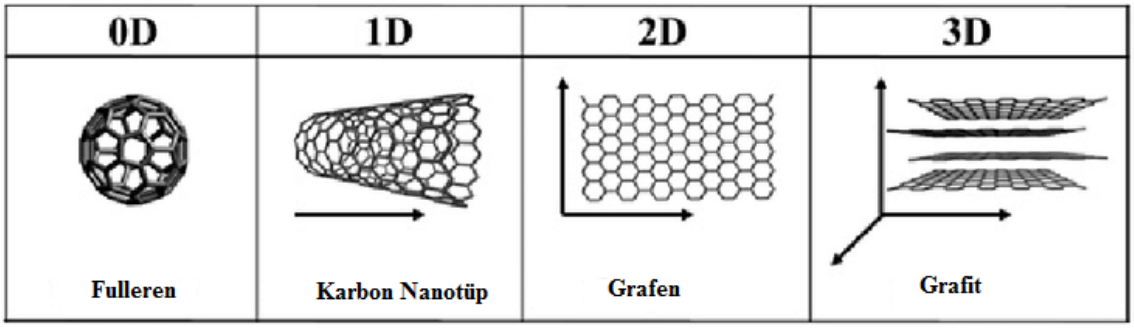


Şekil 1.2. Nanomalzeme çeşitleri ve morfolojileri (Gusev, 2007)



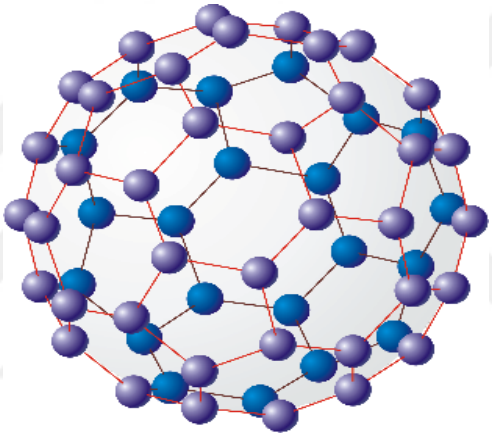
Şekil 1.3. 0, 1,2 ve 3 boyutlu nanomalzemelerin durum yoğunluklarına göre şematik gösterimleri (Gusev, 2007)

Sıfır, bir, iki ve üç boyutlu karbon nanoyapılara örnekler Şekil 1.4.'te verilerek bu yapıların bazılarından kısaca bahsedilmiştir.



Şekil 1.4. 0, 1,2 ve 3 boyutlu karbon nanoyapı örnekleri (Machado, 2015)

Fullerenler, elmas ve grafit gibi karbon molekülleri ailesinden olup sıfır boyutlu nanoyapıdadırlar ve silindirik, eliptik veya sferik konfigürasyonlara sahiptirler. Fullerenler ilk olarak Rice Üniversitesi (Teksas)'dan Robert Curl ile Richard Smalley ve Sussex Üniversitesi (İngiltere)'den Harry Kroto tarafından 1985'de keşfedilmiştir ve bu kişilere buluşları için 1996 Nobel Ödülü verilmiştir. Buluşları, 12 pentagon ve 20 hegzagon yardımı ile bağlanmış futbol topu görünüşündedir ve 60 karbon (C60) atomundan oluşan 1nm çapında bir karbon molekülüdür. Bu sebeple C60 sınıfına bucky topları (buckybal) veya Buckminster fullerene denilmektedir ve daha sonra keşfedilen bütün kapalı karbon kafesine de fullerenler denilmektedir. Bucky topları nanoteknolojinin ilk yapı taşlarındandır.



Şekil 1.5. Fulleren molekül yapısı (Sharifzadeh, 2006)

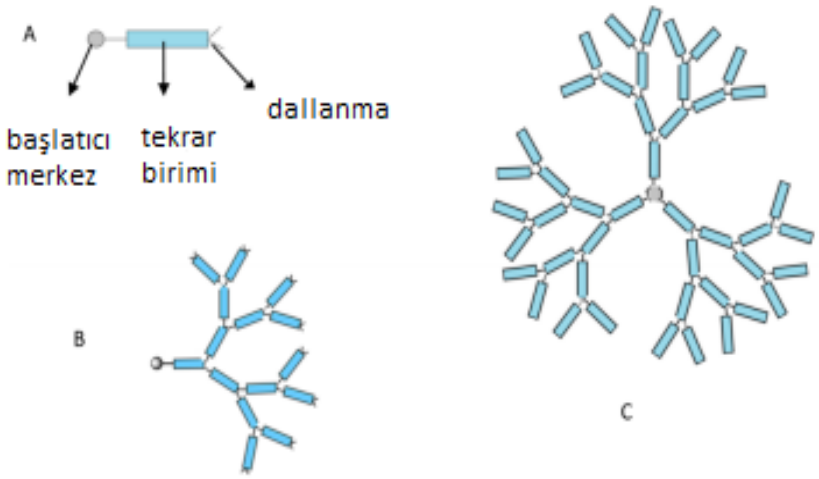
Karbon nano tüpler bir boyutlu nanoyapıdadırlar. Nano tüpler karbon dışında yarı iletkenler ve metaller gibi farklı malzeme sınıflarından da çeşitli üretim teknikleriyle sentezlenebilirler. Karbon nano tüpler lineer yapıda olup; farklı modifikasyonlara sahip olabilirler, örneğin tek veya çok duvarlı olarak karşımıza çıkabilirler. Karbon nano tüpler, nanoelektronik alanda (data depolama, soğuk elektron kaynakları) ve nanokompozitlerde dolgu olarak nitelikli malzeme üretimi için geniş kullanım olanakları sunmaktadır. Karbon nano tüpler aynı zamanda makro boyutta da üretilebilirler (Sharifzadeh, 2006).



Şekil 1.6. İşlevsellik kazandırılmış tek duvarlı karbon nanotüp modelleri (Sharifzadeh, 2006)

Dendrimerler üç boyutlu nano malzemedir, ilk kez 1985 yılında keşfedilmişlerdir. Dendrimerler merkezi bir çekirdek molekülünden başlayarak dendronların iç içe geçerek katmanlar oluşturması yolu ile büyüyen bir yapıya sahiptirler. Günümüze kadar pek çok dendrimer bileşimleri üzerine çalışmalar denenmiştir.

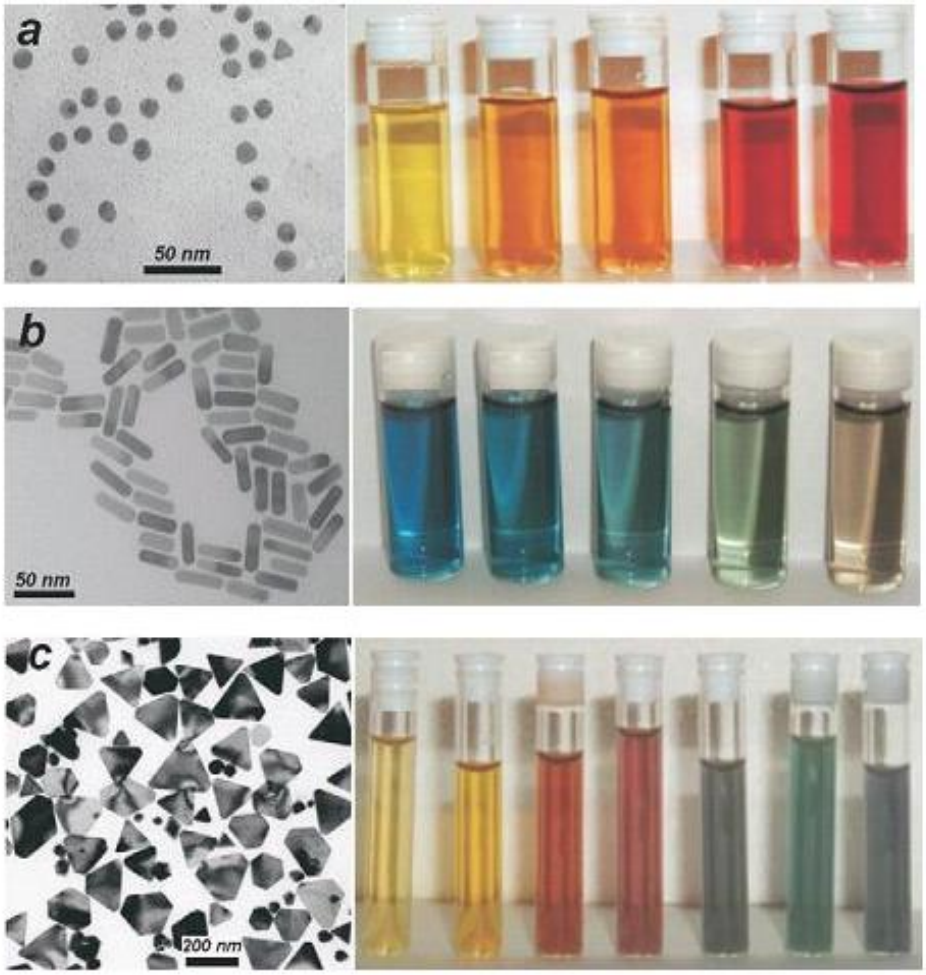
Dendrimerler, sahip oldukları kusursuz monodispers yapıları sayesinde, lineer polimerlere göre daha gelişmiş kimyasal ve fiziksel birçok özelliğe sahiptirler. Bu sebeple dendrimerler, nano boyutta nesnelerin, moleküler makineler ve moleküler aygıtların, gelişmiş madde-salınım sistemleri ve benzerinin oluşturulmasına yönelik temel yapı taşlarından biri olarak kabul edilmektedirler.



Şekil 1.7. Dendrimerik makromolekül yapısı : A) Yapısal Eleman B) Dendron C) Dendrimer (Azar ve ark., 2013)

1.3. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, çeşitli morfolojileri ve boyutları (iğneli, sferik, kristalin, amorf vs.) olabilen 1 ve 100 nm büyüklükleri arasında bulunabilmektedirler. Makro boyutlardan nano boyutlara gidildikçe kimyasal ve fiziksel özellikler değişim göstermektedir. Düşük alan/hacim eşitliğinin sonucunda, dielektrik sabiti ve erime noktası vb. farklı fiziksel özellikler gözlenmektedir (Parham, 2009).



Şekil 1.8. Farklı büyüklüklüklerdeki altın a) nanoküreler b) nanoçubuklar c) nanoprizmalara ait TEM görüntüleri (Liz-Marzan, 2004)

Nanoparçacıklar, yüzey atomlarının nano ölçekte olmayan örneklere göre birçok farklı özelliklerde olması, kuantum boyut etkileri, yüksek yüzey/hacim oranları, parçacıkların elektronik yapısının boyut bağımlılığı açısından diğer malzemelerden üstün durumdadır (Buzea ve ark., 2007).

1.3.1. Nanoparçacıkların Özellikleri ve Etkileri

Özgül Yüzey Alanı (m^2/ g): Öğütme/kırma gibi boyut küçültme işlemleri ile sentezlenen bir ürünün bilinen hacim ve ağırlığındaki yüzey miktarı olarak ifade edilir (m^2/g ya da cm^2/kg). Nanoparçacıkların boyutları küçüldükçe, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı artmaktadır. Özgül yüzey alanı, sadece nanoparçacıkların pürüzsüzlüğü, yüzey alanının kararlılığı ve destek malzeme ara yüzeyi gibi özelliklerle ilgili değil, esas olarak katalitik aktivite ve diğer benzer özelliklerle de ilgilidir. Bu duruma en uygun örnek, büyük yüzey alanı ile üstün katalitik aktiviteye sahip değerli metal içeren katalizörlerdir (Luechinger ve ark., 2010).

Optik Özellikler: Emilim ya da soğurma dalgaboyu, boyut seçimi ve ligandlar ile kontrol edilebilmektedir. Örneğin, ışığın kritik dalga boyu nanoparçacık boyutundan daha büyükse saydamlık elde edilebilir. Böylece nanomalzemeler saydamlık ve diğer özellikleri ile birleştirerek, kaplama ve film uygulamaları için uygun hale getirilmektedir. Dahası filtre etme ve ışık soğurma gibi bazı optik özellikler nedeniyle kozmetik alanlarında da kullanılabilirlik sağlamaktadır (Willems ve Willenberg, 2005).

Manyetik Özellikler: Makro boyuttan nanoboyuta inilmesi sıklıkla manyetik davranışta gelişmeye neden olmaktadır. Örneğin, çeşitli sensörler ve transformatörler gibi manyetik malzemeler bulunmaktadır. Manyetik özelliklerden yararlanan iki ana uygulama, medikal uygulamalar ve yüksek yoğunluklu bilgi depolanmasıdır. Metal nanoparçacıklar, bioyakıtlar için ferro akışkanlar olarak kullanılabilmektedir (Li ve ark., 2006).

Mekanik Özellikler: Nanoparçacığın en boy oranına, kimyasına, dağılma ve polimer matrisiyle fazlar arası etkileşimlerine bağlı olarak mekanik özelliklerinde artış görülebilmektedir. Metal oksit seramik nanoparçacıkları bazı özel alaşımlarda mekanik gücü artırarak daha düşük ağırlıkta malzemeler üretilmesine olanak sağlar. Silikat nanoparçacıkların, mekanik özellikleri makro parçacıkların başaramayacağı biçimde çok artırdığı kanıtlanmıştır (Li ve ark., 2006).

Kimyasal Özellikler: Kataliz ve sensörler için en önemli özellik reaktivitedir. Katalitik aktivite ve reaktivitenin birleştirilmesi yakıtlar, patlayıcılar ve yakıt pilleri için tehlikelidir. Kataliz işlemi yüzey alanı/hacim oranının yüksekliği ve homojen nanoparçacık dağılımı ile gelişme göstermektedir. Bu durum yakıt pillerinde çoğunlukla kullanılmakta olan değerli metallerin miktarının azalmasında yardımcı olur ve sadece nanoparçacık haldeyken etkili katalizör olabilen altının ve buna benzer nadir kullanılan

diğer metallerin de kullanımına olanak sağlar. Nadir toprak oksitleri kirleticilere ve havadaki neme karşı duyarlılık gösterirler. Böylece kimyasal reaktivite yüzey özelliklerini etkiler ve büyük yüzey/hacim oranı bu etkiyi iyice arttırarak nanoboyutta üretimi kritik hale getirir (Zhang, 2003).

Elektriksel Özellikler: Nanoparçacıkların çeşit çeşit özellikleri nedeniyle taşıma kontrol edilebilmektedir. Örneğin, boyut ve kimyasal yapı, elektron afinitesini veya iyonik potansiyeli kontrol etmektedir. Metal nanoparçacıklar güvenilir bir elektriksel rota ve ince bir tabakaya sahip olduklarından dolayı daha çok noktadan noktaya temas edebilmektedirler (Li ve ark., 2006).

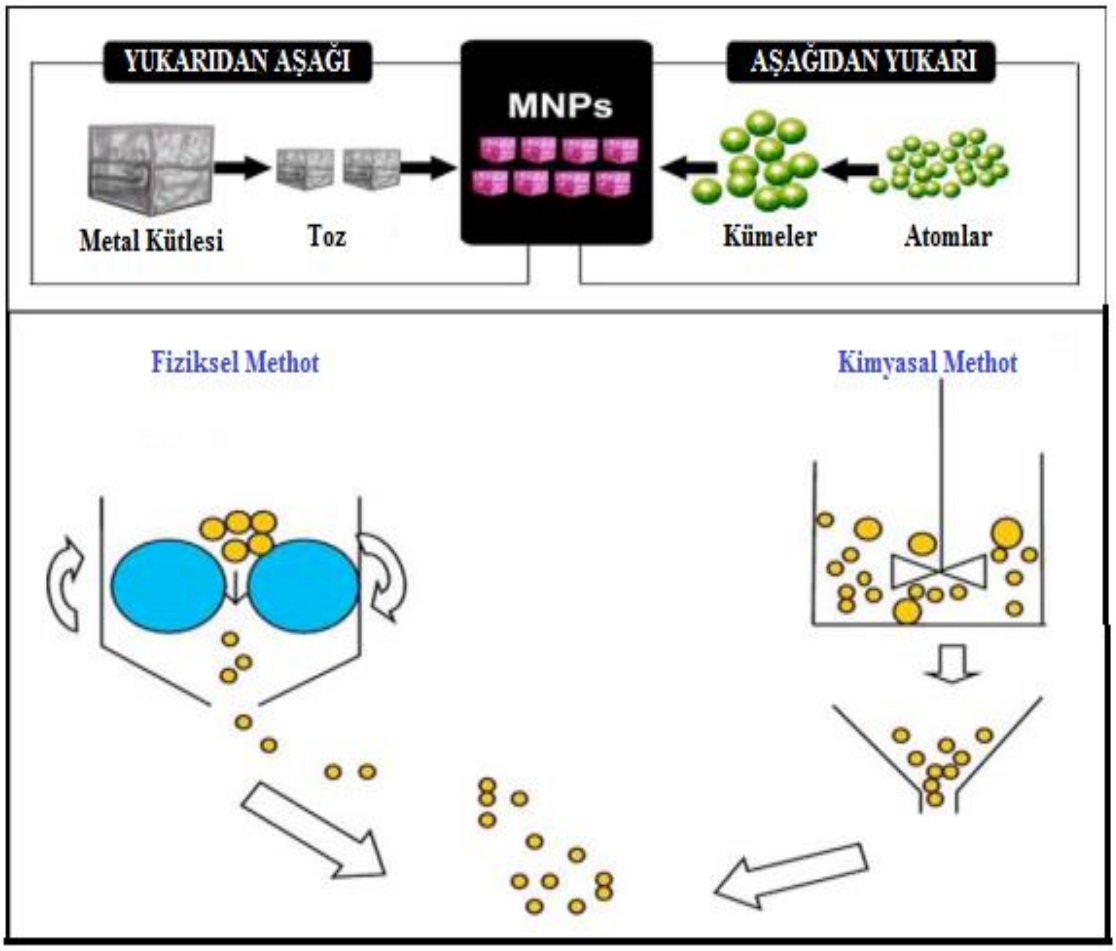
Termal Özellikler: Homojen dağılımlı polimer sistemlere yönelik metal nanoparçacıkların termal özellikleri geliştirilerek işlem süresi kısaltılabilmektedir. Erime sıcaklığı ve sinterleme, nanoparçacık boyutunun azalmasıyla azalmaktadır. Örneğin, 100 nm'den küçük gümüş nanoparçacıkların sinterleme sıcaklığı 150 ºC'ye kadar düşebilmektedir, ancak bazı uygulamalarda yüksek termal iletkenlik gerekli olmaktadır. Nano parçacıklar temel matrise daha yüksek verimle eklenerek (matris kuvveti azaltılmadan) daha iyi termal iletkenlik sağlayabilmektedir (Zhang, 2003).

1.3.2. Nanoparçacık Sentez Yöntemleri

Nano parçacıkların sentezinde kullanılmak üzere; bottom up "aşağıdan yukarı" ve top down "yukarıdan aşağı" olarak nitelendirilen iki ana yöntem bulunmaktadır (Ravichandran, 2010).

Yukarıdan aşağıya (top down) yöntemi:

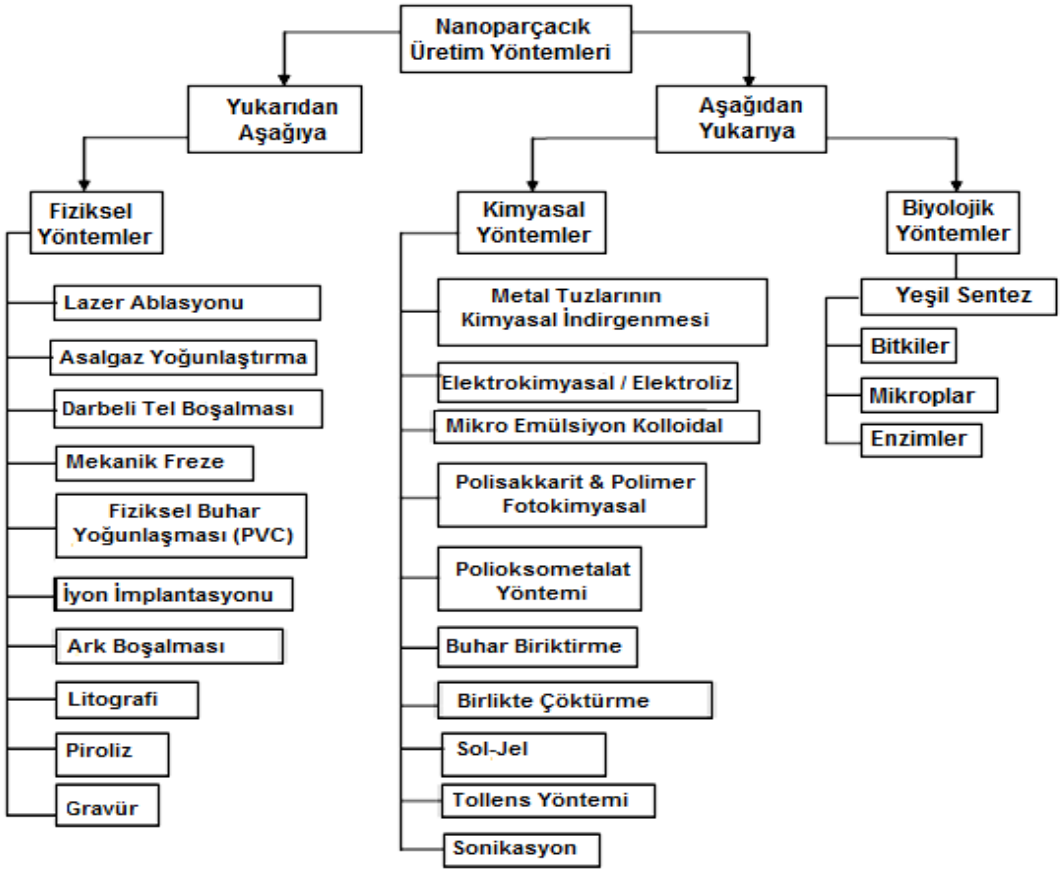
Top down (yukarıdan aşağıya) sentez yöntemleri metal kütleye dışarıdan kimyasal ve/veya mekaniksel işlemler ile enerji verilmesi neticesinde malzemelerin nano boyutta küçük parçalara ayrılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde mikro boyuta ulaşmak için daha büyük malzemeler kullanılarak üretime başlanmaktadır. Buğdayın kuru öğütme yöntemiyle un haline getirilerek su tutma yeteneğinin arttırılması bu yönteme iyi bir örnektir (Shibata, 2009). Yeşil çay ile yapılan bir çalışmada parçacıkların 1000 nm'ye kadar küçültülmesi ile birlikte sindirim ve absorbsiyonun kolaylaştığı, bunun neticesinde de oksijeni uzaklaştıran enzim faaliyetlerinin arttığı yani antioksidan etkinin arttığı gözlenmiştir (Machado ve ark., 2013).



Şekil 1.9. Nanoparçacık sentez yöntemlerinin şematik gösterimi (Lateef ve Nazir, 2017)

Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yöntemi:

Bu yöntemin uygulanma nedeni, moleküler veya atomik boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyonlarla büyültülerek parçacık oluşumunun gerçekleştirilmesi şeklinde nitelendirilmektedir. Bu yönteme örnek olarak nano metal ve alaşımlarının sentezinde kullanılan gaz yoğunlaştırma tekniği verilebilir. Ayrıca kimyasal buhar yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, sprey piroliz ve sol jel teknikleri de bu yönteme verilebilecek en çok bilinen örneklerdendir (Parab ve ark. 2011; Bushan, 2010). Klasik metotlar ile nano parçacıkların istenilen morfoloji ve büyüklükte üretilebilmeleri mümkündür ancak bu yöntemlerin bazı dezavantajları olduğundan yeşil nanoteknoloji ile daha basit, ekonomik ve toksik madde içermeyen yöntemler bulma çalışmaları devam etmektedir.



Şekil 1.10. Nanoparçacık üretiminde kullanılan başlıca yöntemler (Rajoriya, 2017)

1.3.2.1. Elektro Patlama

Temel prensip, soygaz veya reaktif gaz varlığında, çok yüksek sıcaklıklarda ve çok kısa sürede, ince metal tel içinde çok yüksek akım oluşturmaktır. Böylece tel plazma haline geçerek çok yüksek alanların oluşumuyla sıkışır. Çok yüksek akımların oluşması nedeniyle tel 20.000–30.000 °C'lere kadar ısınarak telin direnci hemen hemen sonsuz olduğu anda akım kesilir. Bu anda elektromanyetik alan kaybolarak aşırı ısınmış olan metal plazma aşırı hızda genleşir ve etrafında şok dalgası oluşturur. 106–108 °C'de gerçekleşen hızlı soğuma ile farklı yarı kararlı yapıların dengelenmesine uygun koşulları oluşturur. Bu yöntem kullanılarak metal tellerin 100 nm boyutunda metalik tozlara dönüşümü sağlanabilir. Bu yöntem kullanılarak oluşan tozların diğer yöntemler kullanılarak oluşan tozlara kıyasla daha büyük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca yüzey enerjileri ve iç gerilimlerinin daha fazla olduğu ve böylelikle mikron altı küresel yapılara dönüşebildikleri görülmüştür (Vandana, 2005).

1.3.2.2. Dağlama

Dağlama yöntemi genellikle mikro-elektromekanik sistemler için kullanılmaktadır. Düz yüzeylerde bu yöntem ile düzenli ve nano boyutta malzemeler oluşturulabilmektedir. Maske kullanımına gerek duymadan foto elektrokimyasal ve elektrokimyasal dağlama yöntemi ile istenilen nanometre boyutunda malzemeler üretilebilmektedir. Bu yöntemde kuvvetli asitlerden faydalanılmaktadır. Örneğin, hidroklorik asit vb. asitlerin elektrolit olarak kullanılmasıyla kristal silikon levha üzerinde gözenekli silikon tabakalar oluşturulabilmektedir (Lee ve ark., 2004).

1.3.2.3. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi

Bu yöntem ile kontrollü bir şekilde üretim sağlanabilir ayrıca esnekliği sebebiyle çok yaygın kullanılan bir nano parçacık sentez yöntemidir. Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin temel ilkesi, başlangıç malzemesinin helyum ortamında buharlaştırılarak aynı ortamda oluşan buharın soğutulmasıdır. Sonraki aşamada atomlar yoğunlaşarak nano parçacıklara dönüşürler ve daha sonra elde edilen nano parçacıkların konveksiyon akımla toplayıcıda birikmesi ile sonlanmaktadır. Konveksiyon akımlar yoğunlaşmış küçük parçacıkların toplama kabına taşınmasını sağlar. Toplama kabında biriken parçacıklar kazınarak sıkıştırma cihazına gönderilmektedir. Sentezlenen parçacıklar 1–100 nm boyutundadır ancak gaz basıncı ayarlanarak bu büyüklükler kontrol altına alınabilmektedir (Ward ve ark., 2006).

1.3.2.4. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Nano parçacık eldesinde kimyasal sentez yöntemi gittikçe artan bir öneme sahiptir. Bu yöntemin en büyük artısı neredeyse her türlü yapıya uygulanabilirliğe sahip olmasıdır. Çıkış maddesi olarak kolay ulaşılabilir ve ekonomik malzemeler kullanılabilmekte ve şekilli parçacıklar elde edilebilmektedir. Sentezlenen parçacıkların şekli ve boyutu vb. fiziksel özelliklerinin taşıyıcı gazın akış hızı ve çıkış maddesinin ayrışma sıcaklığı vb. bazı değişkenlerden etkilendiği gözlenmiştir (Wang ve ark., 2003).

1.3.2.5. Sol-Jel yöntemi

Bu yöntem inorganik tuz ve metal alkoksit vb. başlangıç çözeltilerinin yoğunlaşma ve hidroliz reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu yöntemin çok zahmetli ve çok pahalı olmasına rağmen nano parçacık sentezinde tercih edilme sebebi, sol-jel

yönteminin bazı artılarının bulunmasıdır. Bu artılar kimyasallar ve minerallerden istenilen şekil ve büyüklükte yapıların kontrollü bir şekilde ve homojen olarak sentezlenebilmesi olarak özetlenebilir. Fakat yöntemin bazı eksileri de bulunmaktadır; örneğin verim düşüktür, yöntem zahmetli ve pahalıdır (Lee ve ark., 2004; Sadeghzadeh-Attar ve ark., 2007).

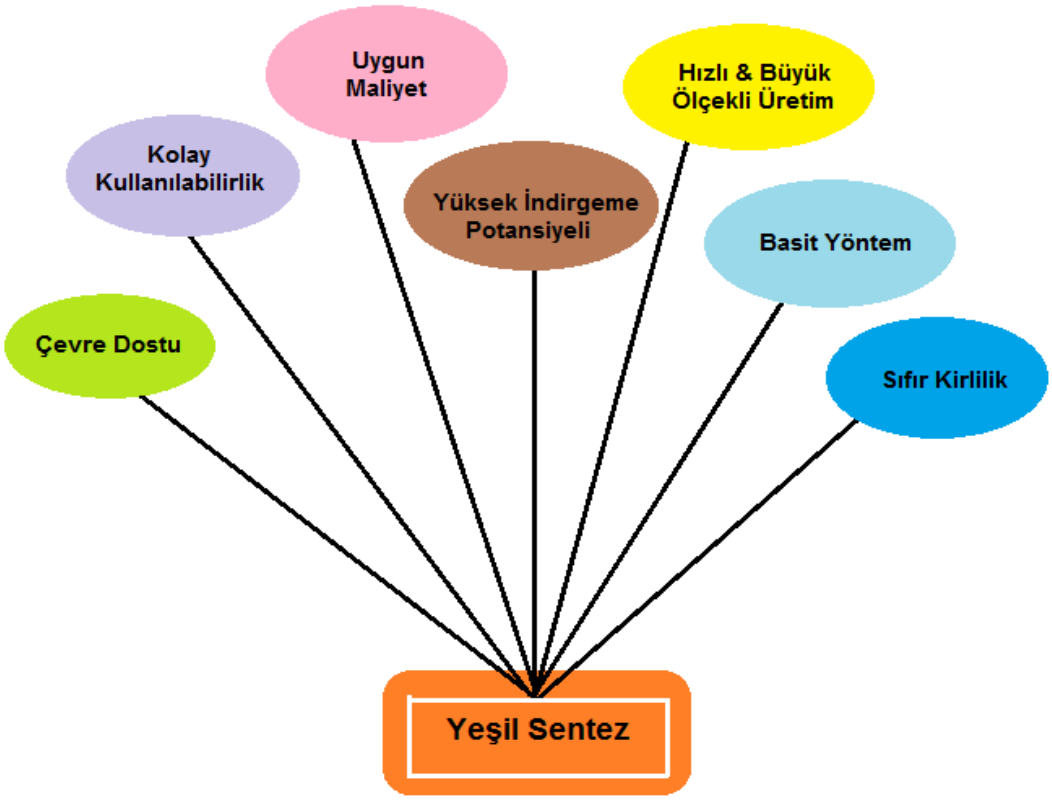
1.3.2.6. Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi

Bu yöntem toz üretim teknolojisi bakımından küresel ve topaklanmasız, çok geniş bir skalada kimyasal bileşim içeren, farklı boyutta ve farklı morfolojiye sahip nanoparçacıkların eldesine olanak sağlayan bir tekniktir. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yönteminde, yüksek saflıkta metal tuzlarının ya da ikincil hammaddelerin arıtılmış cevher çözeltileri kullanılmaktadır (Gürmen ve ark., 2006). Süreç şu aşamalardan oluşmaktadır: (i) birbirinden bağımsız damlacıkların asılı formda başlangıç çözeltisinden oluşması, (ii) ısıl parçalanma ve (iii) faz değişimi kontrolü

1.3.2.7. Yeşil sentez

Fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak nanoparçacık üretilmesi esnasında bazen çevresel tehlike olan toksik yan ürünler oluşabilmektedir. Ayrıca fiziksel yöntemler için pahalı ekipmanlar, muazzam enerji tüketimi gerektiren yüksek basınç ve sıcaklık gerekmektedir. Dahası, günümüzde daha verimli, daha kolay ve daha gelişmiş teknikler mevcuttur (Parashar ve ark. 2009; Tiwari ve ark. 2008). Belirtilen tüm dezavantajlarla birlikte hem fiziksel hem de kimyasal yöntemler, nanoparçacıkların arzu edilen şekli, büyüklüğü, miktarı ve işlevselliğini sağlama konusunda bazı sınırlamalar içermektedir (Wang ve Xia, 2004).

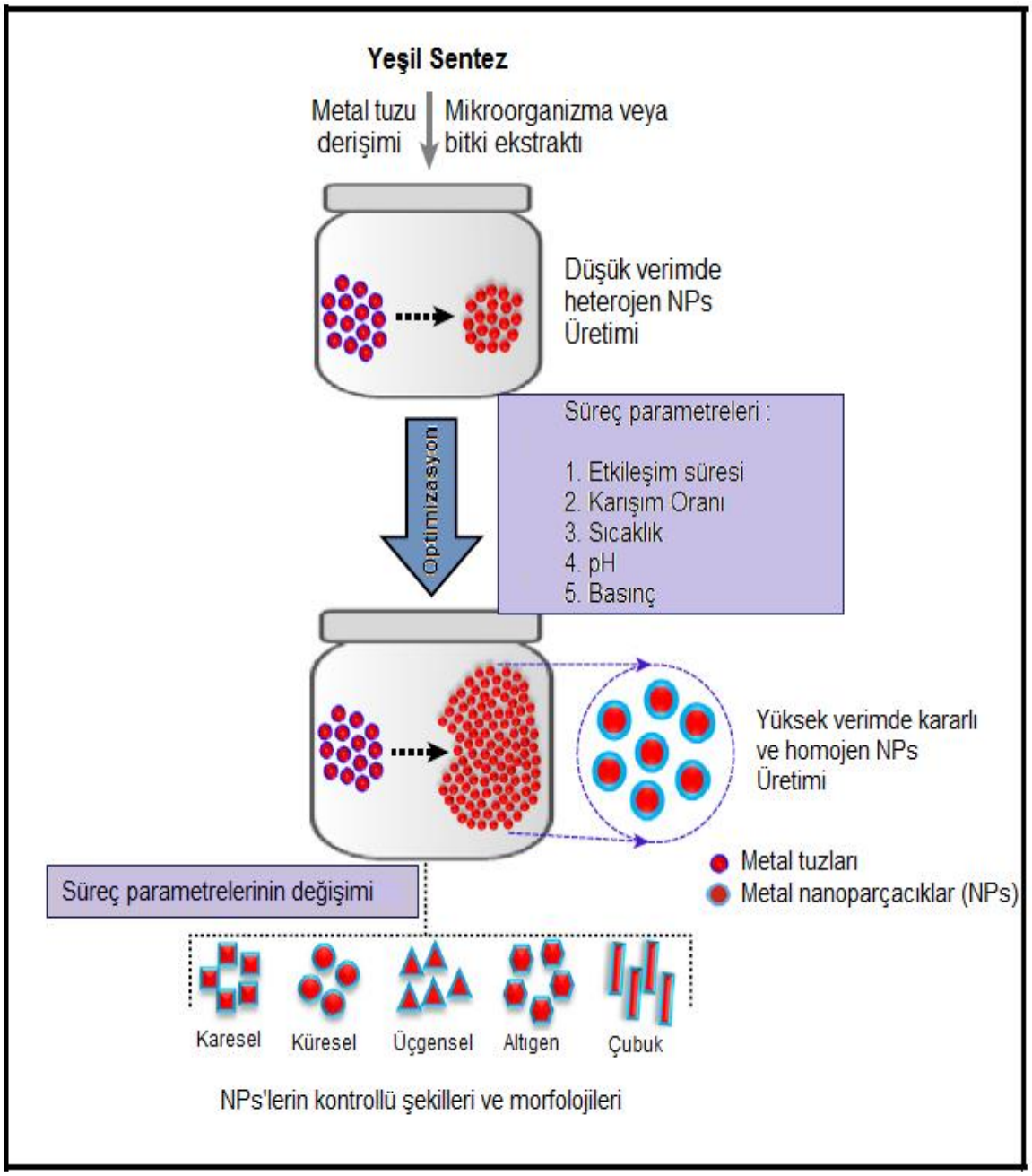
Yukarıda sayılan nedenlerle son yıllarda daha az maliyetli, çevre dostu, toksik olmayan atık ürünler üreten ve yüksek verim sağlayan nanoparçacık sentezi için alternatif yöntemler araştırılmaktadır (Parashar ve ark., 2009). Bu fikir yeşil kimya olarak adlandırılan nano-biyoteknolojinin ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır ve biyolojik yöntemler kullanılarak yeşil sentez ile nanoparçacık üretiminin yolunu açmıştır (Anastas ve Warner, 2000). Yeşil sentez, fiziksel ve kimyasal yöntemler ile karşılaştırıldığında çok daha üstün ve avantajlıdır.



Şekil 1.11. Yeşil sentezin avantajları (Rajoriya, 2017)

Virüs, bakteri ve maya gibi farklı mikroorganizmalar, yüksek büyüme hızları ve genetik modifikasyon eğilimlerinin yanı sıra ağır metalleri biriktirme kapasiteleri nedeniyle farklı metalik nanoparçacıkları sentezleme kabiliyetine sahiptirler (Konishi ve ark., 2004). Farklı mantar türleri, nanoparçacıkların yeşil sentezi için önemli ajanlar olarak kabul edilmektedir çünkü olumsuz koşullara son derece toleranslıdırlar, ekonomik olarak uygulanabilir ve biyoakümülasyon kapasitesine sahiptirler (Mohanpuria ve ark., 2008; Sastry ve ark., 2003).

Mikroorganizmaları kullanarak nanoparçacık sentezi yavaştır ve verim düşüktür. Öte yandan sentez süreçler bakımından mikrobiyal bakım, örnekleme, izolasyon ve kültürleme gibi işlemleri takip etmek için gereken ekstra karmaşık adımlar içermesi nedeniyle de zaman alıcıdır. Bu nedenle, metalik NPs üretmek için bitki kaynaklı hammaddelerin kullanımı makul ve uygulanabilir önemli bir seçenek haline gelmiştir (Lin ve ark., 2010).



Şekil 1.12. Yeşil sentez ile NPs üretiminin şematik gösterimi (Singh ve ark., 2016)

Özellikle gümüş (Ag), altın (Au) ve bakır (Cu) nanoparçacıklarının bitki temelli üretimi alanında yapılan araştırmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Bitkiler biyouyumluluk ve ölçeklenebilirlik gibi bazı önemli özelliklerinden dolayı metalik NPs'lerin yeşil sentezi için daha iyi bir seçenek haline gelmiştir (Abboud ve ark., 2013). Üstelik bitkiler doğada hazır bulunduklarından dolayısı ile zahmetsizce tedarik edilebildiklerinden, bitki kaynaklı yeşil sentez daha kolay ve hızlıdır. Ayrıca sentez işlemini hızlandırmak için indirgeyici ortamda evrensel bir çözücü olan su kullanılmaktadır (Noruzi, 2015).

Öte yandan bütün bitki ve / veya bunların parçaları yani kökler, yapraklar, gövdeler, meyveler, kabukları, tohumlar, meyve özleri ayrıca sakızlar, uçucu yağlar, kauçuk, pigmentler gibi salgı maddelerinin de farklı NPs'lerin yeşil sentezinde kullanıldığı rapor edilmiştir (Kasthuri ve ark., 2009).

Ayrıca bitkiler metalik iyonları NPs'lere indirgeyecek olan alkaloidler, terpenoidler, tanenler, fenolik bileşikler, heterosiklik bileşikler ve reçineler gibi ikincil metabolitler ve amino asitler, lipitler, peptitler, proteinler, şekerler, fitosteroller, vitaminler gibi birincil metabolitlere sahiptirler (Makarov ve ark., 2014 ; Philip ve ark., 2011 ; Raveendran ve ark., 2003).

1.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Nanoparçacıkların yapısının aydınlatılmasında kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir:

1) Mikroskobik Yöntemler

- TEM (Geçirimli elektron mikroskobi)
- SEM(Taramalı elektron mikroskobi)

2) Spektroskopik Yöntemler

- XRD (Xray difraksiyon)
- XPS(X ışınları fotoelektron spektroskopisi)
- FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi)

3) Yüzey Karakterizasyon Teknikleri

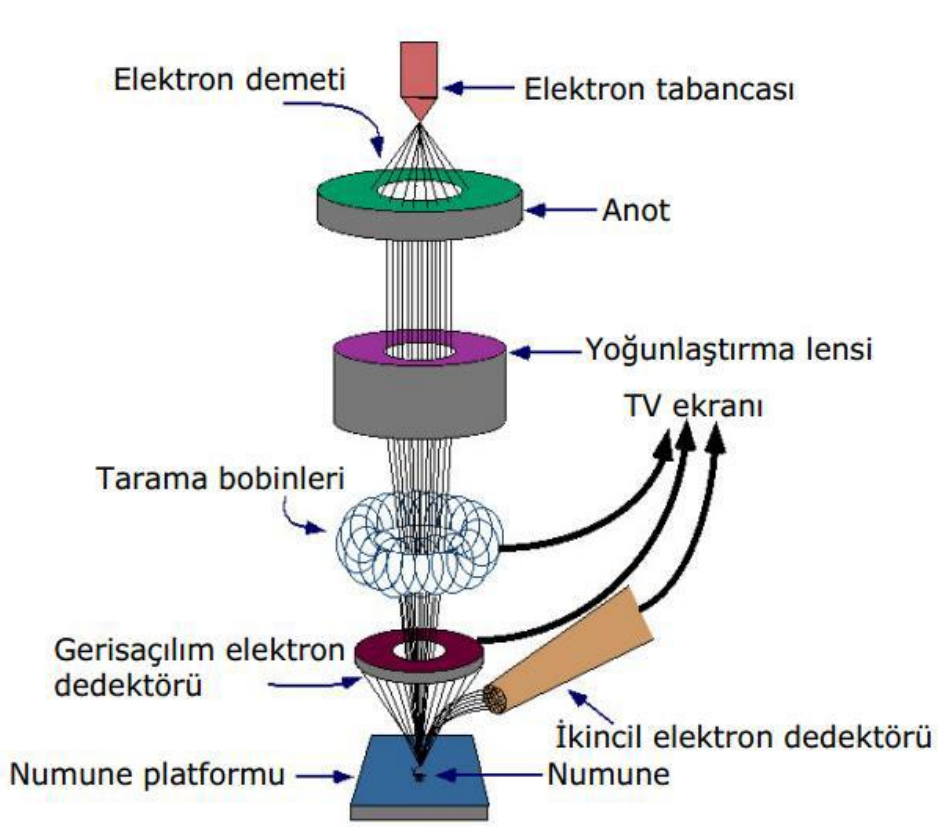
- BET (Brunauer, Emmett, Teller)
- TPR (Sıcaklık programlı indirgeme)

1.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM'de görüntü elde edilebilmesi için ilk olarak hızlandırılmış elektronların numune üstüne odaklandırılması, bu elektronların numune yüzeyinde taratılması esnasında numune atomları ve elektronlar arasında oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda toplanarak sinyal güçlendiricilerinden geçirilip daha sonra bir katot ışın tüpü ekranına aktarılması gereklidir. Bu sinyal algılayıcılarından gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar ekranına gönderilmektedir. SEM; numune hücresi, görüntüleme sistemi ve optik kolon olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Sistemin optik kolonunda; elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek

gerilimin uygulandığı anot plakası, yoğunlaştırıcı mercekler, objektif merceği ve bu merceğe bağlı çeşitli çapta tarama bobinleri bulunmaktadır. Mercekler elektron demeti ile elektromanyetik alanı inceltmekte ya da numune üzerine odaklanmasını sağlamaktadır. Görüntüleme ekranında, elektronlar ile ışımaları toplayan dedektörler, sinyal çoğaltıcıları ve manyetik bobinler vardır (Hall ve ark., 2007; Ianoul ve Johnston, 2007; Bogner ve ark., 2005; Newbury, 1986).

Elde edilen görüntüler ile maddenin yapısı ve şekli hakkında fikir edinilmektedir. Görüntü kalitesini yükseltmek için yüzey altınla kaplanarak ölçümler alınmaktadır. SEM görüntüsü yanında eş zamanlı olarak enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) metodunun da kullanılmasıyla elementel analiz gerçekleştirilerek nanoparçacıkların bileşim oranları hesaplanabilmektedir.

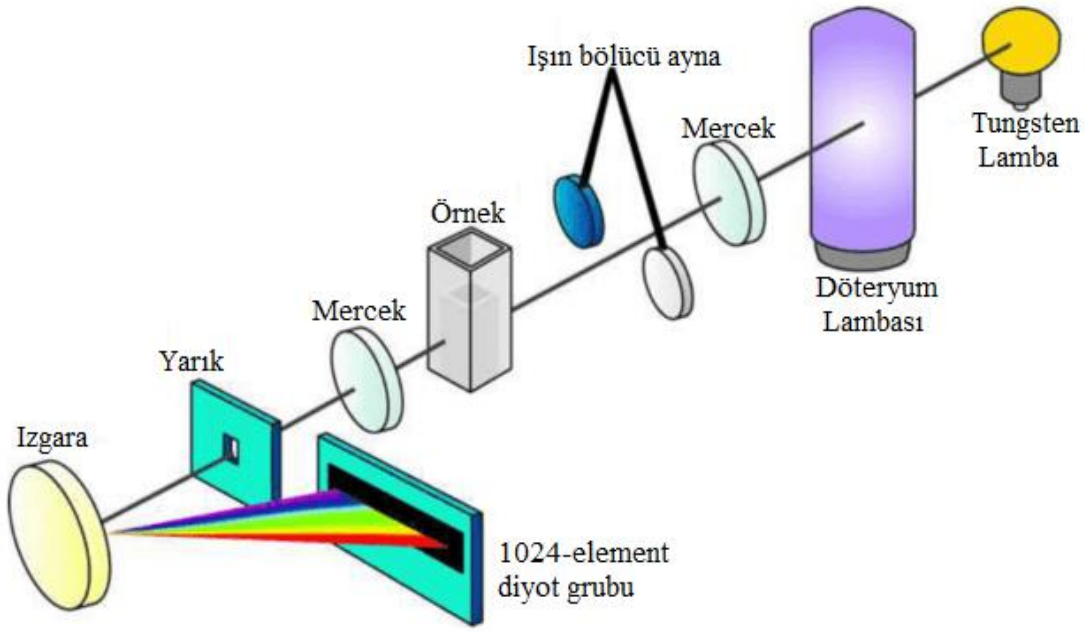


Şekil 1.13. SEM'in ana elemanlarının şematik gösterimi (Garratt-Reed ve Bell., 2005)

1.4.2. Morötesi- Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre

UV ışınlarının soğurulması maddede elekronik geçişlere sebep olmaktadır. Soğurulan bu enerji daha sonra kimyasal tepkime, ışın ve ısı şeklinde tekrar ortama iletilmektedir. UV-Vis. Spektrofotometresinde ışık kaynağı olarak çoğunlukla döteryum ya da hidrojen deşarj lambası kullanılmaktadır. UV spektrofotometresi ile 100-800 nm

arasında değişen elektromanyetik dalga aralığında tarama yapmak mümkün olmaktadır (Skoog, 1998). 190-380 nm arası UV aralığını, 380-800 nm arası görünür (Visible) aralığını kapsar. Minimun boyut olarak 2 nm ila maksimum boyut olarak 100 nm aralığında olan metalik nanoparçacıklar, genel olarak karakterizasyon için kullanılan 300-800 nm arasındaki dalga boyları kullanılarak izlenebilir (Sapsford ve ark., 2011).

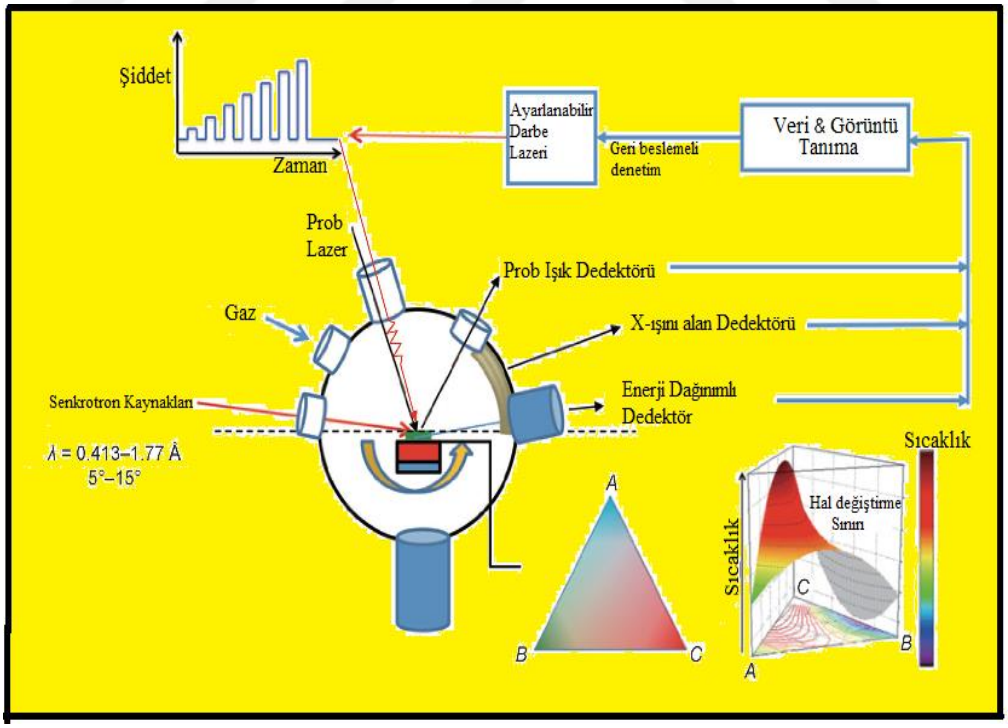


Şekil 1.14. UV-Vis. şematik gösterimi (Poindexter ve Schultz, 2013)

UV-Vis. spektroskopisi nanoparçacıkların yapısı, büyüklüğü, stabilitesi ve konsantrasyonu hakkında bilgi verir. Eğer emme profilleri farklı ise nanoparçacıkların biyo-konjugasyonu hakkında bile bilgi verebilir (Daniel ve Astruc, 2004). Öte yandan elektromanyetik emisyonlara cevaben iletken elektronların birleşik salınımlarının tahmin edilmesi ve plazmon rezonansının ölçülmesi sürecinde metalik nanoparçacıkların oluşumunu kanıtlamak için uygulanır. Metal nanoparçacıklar genellikle karakteristik spektrumlarda spesifik emme bantlarına sahiptir. Örneğin, gümüş nanoparçacıklar (AgNPs) 400-450 nm arasında bir absorbans zirvesi sergilerken, altın nanoparçacıklar (AuNPs) 500-550 nm arasında bir spesifik absorbans zirvesi gösterirler (Akbari ve ark., 2011; Jiang ve ark., 2004).

1.4.3. X-ışını kırınımı (XRD) tekniği

XRD tekniği atomların geometrik ve kristal yapısı ile atomlar arasındaki mesafe hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenlerle bu teknik kristal yapılı bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında uygun ve pratik bir yöntemdir. XRD, yüksek miktarlardaki verileri işleyen yüksek hızlı bilgisayarların kullanılmasıyla daha da gelişmiştir. Bu teknik, kristal düzleminin birim hücre boyutları ile beraber kristalin atom düzlemi arasındaki uzaklıkları ölçebilen bir metottur. X-ışınının içerisinden geçtiği maddenin elektronları ile etkileşmesi sonucunda saçılma olur. X-ışınları kristaldeki gibi düzenli bir ortamda saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık X ışınının dalga boyu ile aynı dereceden olduğu için saçılan ışınlar olumsuz veya olumlu girişim yaparlar ve böylece kırınım gerçekleşir. XRD tekniğinde, dalga boyu sabit X-ışınları kullanılmaktadır ve X-ışınları kaynağı olarakta X-ışını tüpleri kullanılmaktadır (Gupta ve ark., 2013). Sentezlenen nanoparçacıkların kristal yapısını ve boyutunu aydınlatmada kullanılır (Sapsford ve ark., 2011).

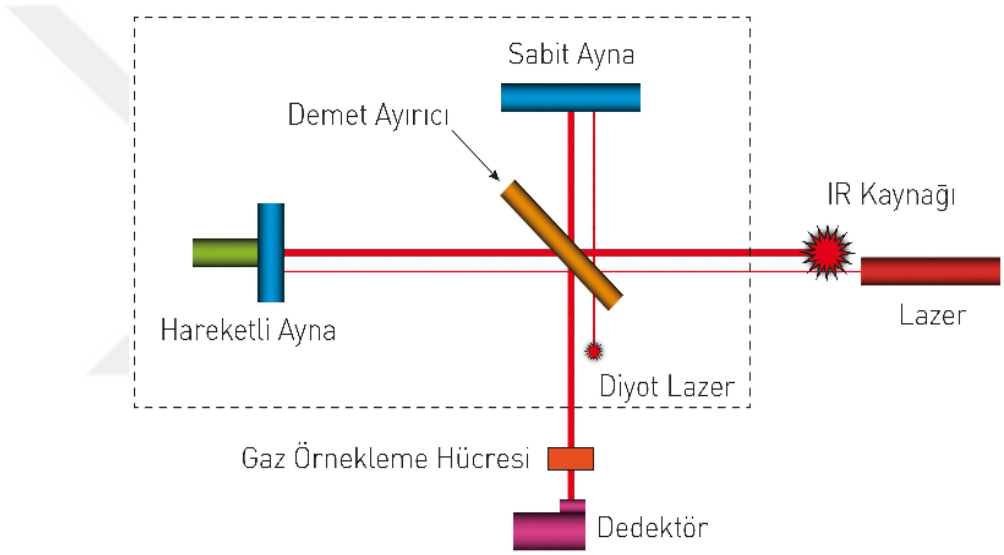


Şekil 1.15. XRD tekniğinin şematik gösterimi (Xiang ve ark, 2015)

1.4.4. Infrared (IR) spektroskopisi

İnfrared bölgesi, dalga boyu 0.77-1000 mm ya da dalga sayısı 12800-10 cm^{-1} aralığındaki ışını kapsamaktadır. Karakteristik uygulamalarda en yaygın kullanılan bölge, orta IR ışının bir bölümü olan 2.5-15 mm ya da 4000-670 cm^{-1} aralığındaki bölgedir. Bu bölge nanoparçacıkların fonksiyonel grupları, yan zincirleri ve çapraz bağları hakkında bilgi verebilir (Chauhan ve ark., 2012).

Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin farklılaşmasıyla oluşmaktadırlar. İnfrared bölgede bir titreşim bandının görülebilmesi için molekülün titreşimi esnasında elektriksel dipol momentin değişmesi gereklidir (Valodkar ve ark., 2011).



Şekil 1.16. FT-IR şematik gösterimi (Rau ve ark., 2011)

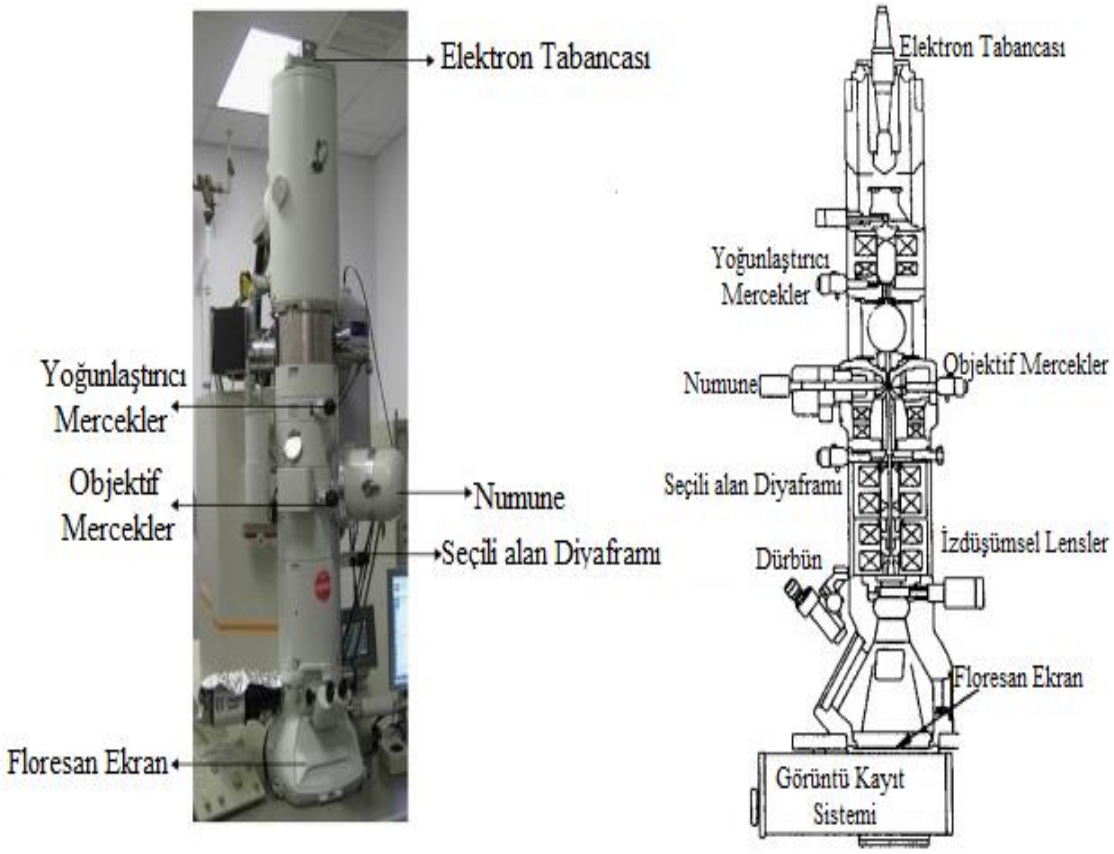
IR'nin çalışma ilkesi; kaynaktan çıkan ışının yarısının örnekten, diğer yarısının referanstan geçmesine dayanmaktadır. Monokromatörden geçen ışınlar, dalga boylarına ayrılarak dedektör üzerine düşerler ve böylece elektrik sinyallerine çevrilirler (Faraji ve ark., 2010).

FT-IR spektroskopisi atomlar arası bağlardan kaynaklanan titreşimlerin ölçülmesine dayanan bir analiz tekniğidir. Bu teknikte kızılötesi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıyla bir spektrum elde edilmektedir. Bu yöntem ile bağların analizi yapıldığı için molekülde yer alan fonksiyonel grupların belirlenmesi sağlanmaktadır. Bu tez kapsamında sentezlenen nanoparçacıkların yapısı ve hangi bağlar üzerinden oluştuğu bu teknik ile belirlenmiştir.

1.4.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Yüksek gerilimde hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilerek, numune atomları ile elektronlar arasında türlü etkileşimler meydana gelir ve numuneden farklı enerjide x-ışınları ve elektronlar açığa çıkar. TEM'in çalışma ilkesi bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesidir. Hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderildiğinde, elektronların bir kısmı etkileşmez kalan kısmı kırınıma uğrar ve numunenin alt yüzeyinden dışarı çıkar. Kırınıma uğrayan elektronlar difraksiyon paterni oluştururak malzemenin atomik yapısını aydınlatmaya yardımcı olurlar. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlarla etkileşimlerine bağlı olarak hem malzeme kusurları hem de atomik yapı hakkında bilgi vermektedirler (Mallikarjuna ve ark., 2011; Wang, 2001).

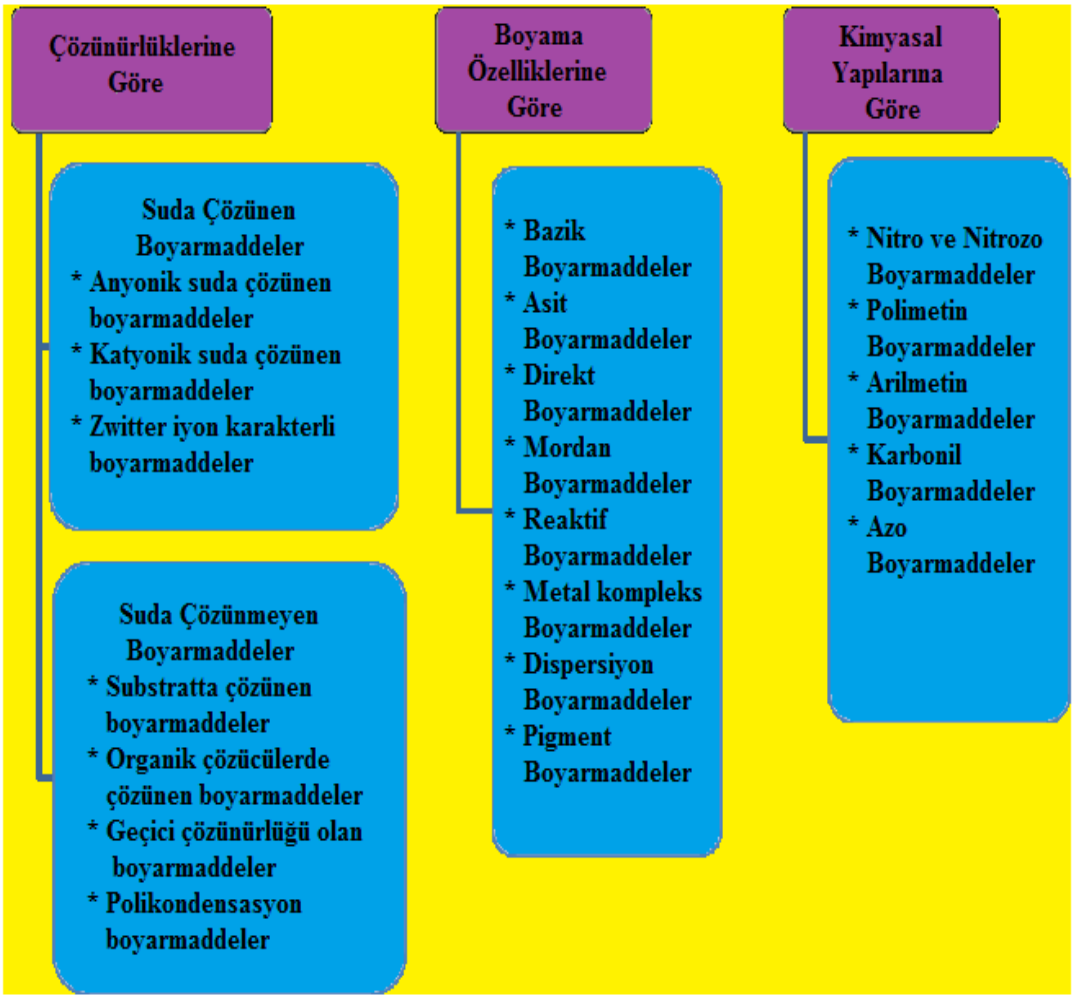
Bu yöntem ile sentezlenen nanoparçacıkların boyutları ve kristal yapıları incelenmektedir.



Şekil 1.17. TEM ve şematik gösterimi

1.5. Su Kirliliği

Su canlılar için hayati bir doğal kaynaktır ve çeşitli tüketim mallarının sanayi faaliyetlerinde önemli bir faktördür (Rosa ve ark., 2012). Hızlı endüstrileşme, iklim değişikliği ve nüfus artışı ile birlikte hava, su ve toprak kirliliği olarak sınıflandırılan çevre kirliliği, dünya için büyük bir sorun olup su kirliliği bu sınıfın en büyük kısmını oluşturmaktadır. Birleşmiş Milletlerin 2017 Dünya Su Gelişim Raporuna göre, temiz suların tahmini %16'sı özellikle endüstriyel atıklarla kirlenmektedir. Su kirliliği çevre, insan sağlığı ve ekosistemi etkileyen ciddi bir tehdittir. Su kaynaklarını kirleten en önemli sebeplerden birisi ise tekstilde yaygın olarak kullanılan organik boyar maddelerdir (Baseri ve ark., 2012; Ghoreishi ve Haghighi, 2003). Boyar maddeler kimyasal yapıları, çözünürlükleri ve boyama özelliklerine göre gruplara ayrılmaktadır (Lucas ve Peres, 2007).



Şekil 1.18. Boyarmaddelerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Lucas ve Peres, 2007)

Organik Boyar madde içeren atık sular çok yüksek oranda renk verici maddeler içermeleri sebebiyle alıcı ortamın renginin değişmesine sebep olmaktadır. Suda oluşan kirlilik; hem estetik açıdan olumsuz etki yaratmakta, hem de zehirleyici etki yapmaktadır, ayrıca meydana gelen yoğun renkten dolayı suyun ışık geçirgenliğini ve suda bulunan gazların çözünürlüğünü azaltmaktadır, bunun neticesinde sudaki canlıların fotosentez aktivitelerini etkilemektedir. (Dulman ve Cucu-Man, 2009). Organik boyar madde içeren renkli atık suların toksik-kanserojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkilerin yanı sıra estetiksel açıdan çevreye kötü bir görüntü ve kötü koku vermesi gibi ikincil etkileri de bulunmaktadır (Imtiazuddin ve ark., 2012; Mohan ve ark., 2002).

Katyonik bir boyar madde olan Metilen Mavisi de genellikle tekstil sanayiinde kullanılmaktadır ve insanların bu boyaya teması halinde kan yolu ile beyne ulaşmakta ve tahribata neden olmaktadır (Daneshvar ve ark., 2017). Bazik boyarmadde grubunda yer alan Rodamin B kozmetik, mobilya, keçe, lif, pamuk, yün gibi birçok malzemede kullanılmaktadır. Bu nedenle pekçok sanayi atık sularında bulunabilmekte olup sindirim ve üreme sistemine zarar verdiği ve kanserojen olduğu bilinmektedir (Xiaomeng ve ark., 2015; Wang ve ark., 2013). Bir azo boyarmadde olan Metil Oranj aromatik halka içermektedir ve doğal olarak yıkımı çok uzun yıllar almaktadır. Organik boyaların toksik etki göstermesi insanlar üzerinde kanserojenik ve mutajenik etki göstermesine sebep olmaktadır, ayrıca tekstil atık sularının doğada kalıcı kirlilik oluşturması etkisi uzun yıllar sürecek olan sağlık ve çevre problemlerine yol açacağından atık suların arıtılması zorunludur (Carmen ve Daniela, 2010; Mahamuni ve Adewuyi, 2010; Pandey ve ark., 2007). Atık suların arıtılması için fiziksel yöntemler (eleme filtrasyonu, havalandırma, sedimantasyon, gaz giderme, eşitleme, yüzdürme ve süzme), kimyasal yöntemler (klorlama, pıhtılaşma, nötralizasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi) ve biyolojik yöntemler (aktif çamur, aerobik ve anaerobik sindirim, damlama filtrasyonu, oksidasyon havuzları, lagünler, septik tanklar) kullanılmaktadır (Gaehr ve ark., 2008).

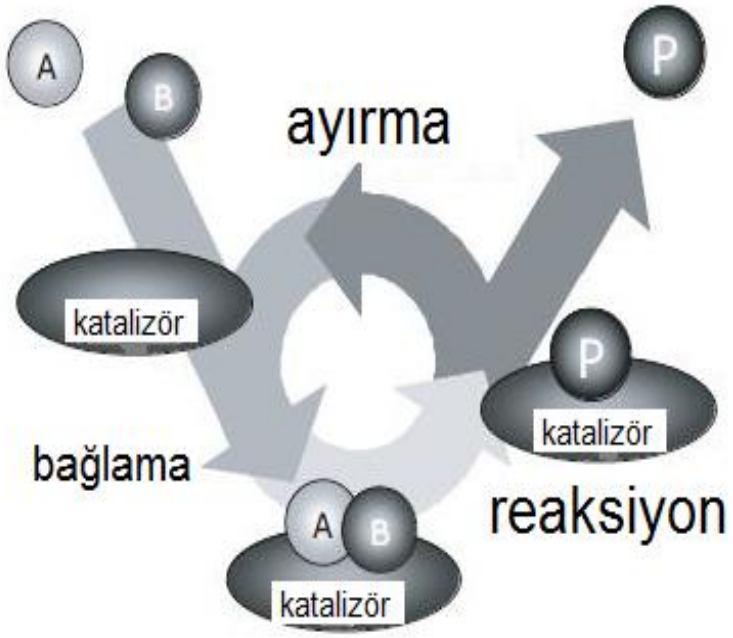
Atık sulardan boyaların giderilmesi için kullanılan kimyasal yöntemlerde atık sadece transfer olmaktadır (Szygula ve ark., 2009) ya da ikincil bir katı atık oluşumu gibi dezavantajları bulunmaktadır, ayrıca yüksek maliyetli metotlardır (Hai ve ark., 2007). Mikroorganizmalar kullanılarak yapılan biyolojik arıtma yöntemlerinde ise boyar maddelerin sahip oldukları çift bağlar ve fonksiyonel guruplar biyolojik olarak degradasyonu zorlaştırmaktadır (Gong ve ark., 2005). Biyolojik arıtma yöntemleri ise

basit, ekonomik ve boyaların arıtılmasında en çok kullanılan yöntemdir ancak boyalar dış etkenlere (su, ışın) karşı dirençli olduğu için pasif kalmaktadır (Ge ve Qu, 2004).

Bu nedenlerle son yıllarda alternatif ve ileri arıtma yöntemlerine olan ilgi artmıştır (Danwittayakul ve ark., 2015; Laohaprapanon ve ark., 2015; Rasoulifard ve ark., 2014).

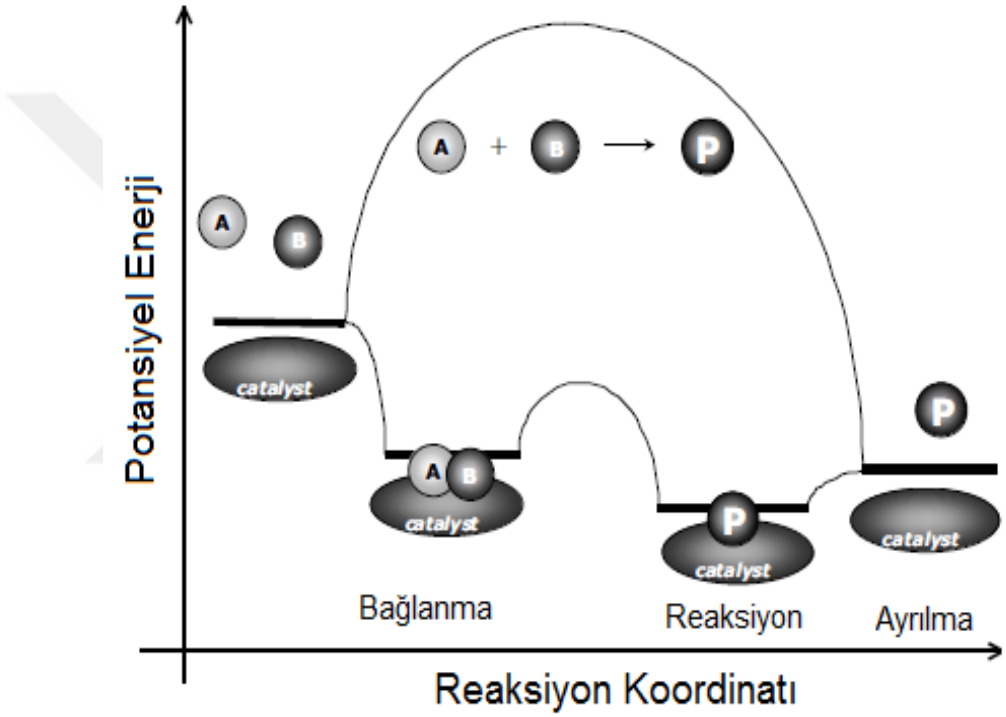
1.6. Nanokataliz

Katalizörün kimyasal bir tepkimede hiçbir değişime uğramaksızın tepkimenin gerçekleşmesini ve hızının değişmesini sağlayan etkiye kataliz denir. Geleneksel olarak kataliz homojen, heterojen ve biyokataliz olarak üç ana kategoriye ayrılabilir (Rothenberg, 2008). Homojen katalizde, katalizör ve tepken ya da bunların çözeltisi düzgün bir faz oluşturur. Bu tip kataliz gaz veya sıvı fazda meydana gelebilir. Öte yandan heterojen kataliz, katalizör ve reaktanların farklı fazlarda meydana geldiği sistemi içerir; ayrıca katalizör genellikle katı halde bulunurken, tepkenler sıvı veya gaz olabilir. Heterojen katalizörün homojen olana göre ana avantajları, aktif katalizörün reaksiyon ortamından kolay ayrılması, sürekli kimyasal işlemler sağlayan ardışık çalışmalarda tekrar kullanılması ve sert reaksiyon koşullarına daha fazla tolerans göstermeleridir (Farnetti ve ark., 2009).



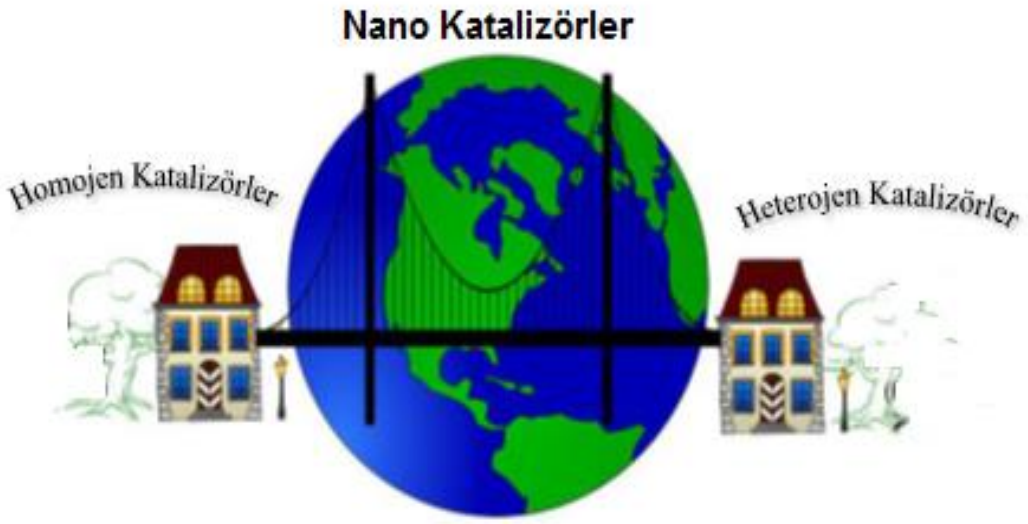
Şekil 1.19. Heterojen kataliz mekanizması (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2017)

Katalizlenmiş reaksiyonun aktivasyon enerjisi, katalize edilmemiş reaksiyondan daha düşüktür; bu nedenle daha düşük enerjiye sahip olan etkili moleküler çarpışmalar, yeni aktivasyon enerji bariyerlerini aşabilir, böylece reaksiyon hızı önemli ölçüde artar. Tepkime derecesinin hem katalize hem de katalize edilmemiş tepkime için aynı kalması dikkat çekicidir, çünkü katalizör hem ileri hem de geri tepkimeyi aynı ölçüde hızlandırır, bu nedenle reaksiyon denge sabiti etkilenmez. Bu da katalizörün reaksiyon kinetiği üzerinde etkisi olduğu ancak termodinamiği üzerinde etkisi olmadığı anlamına gelir.



Şekil 1.20. Katalize edilmiş ve edilmemiş reaksiyon için potansiyel enerji diagramı (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2017)

Kataliz reaksiyonlarında nanoparçacıkların kullanılmasıyla "Nanokataliz" terimi ortaya çıkmıştır (Narayanan, 2015). Nanoparçacıkların geniş yüzey alanına sahip olmaları bunların katalizör olarak kullanılmasına olanak sağlar. Geçiş metal kolloidlerinin yüzeyinde çok fazla sayıda atom bulunduğundan dolayı çok etkin katalizörlerdir. Düşük boyutlu kontrollü üretilebilen metal nanoparçacıkları yüksek aktiflik göstermeleri sebebiyle özellikle katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar (Wang ve ark., 2000).



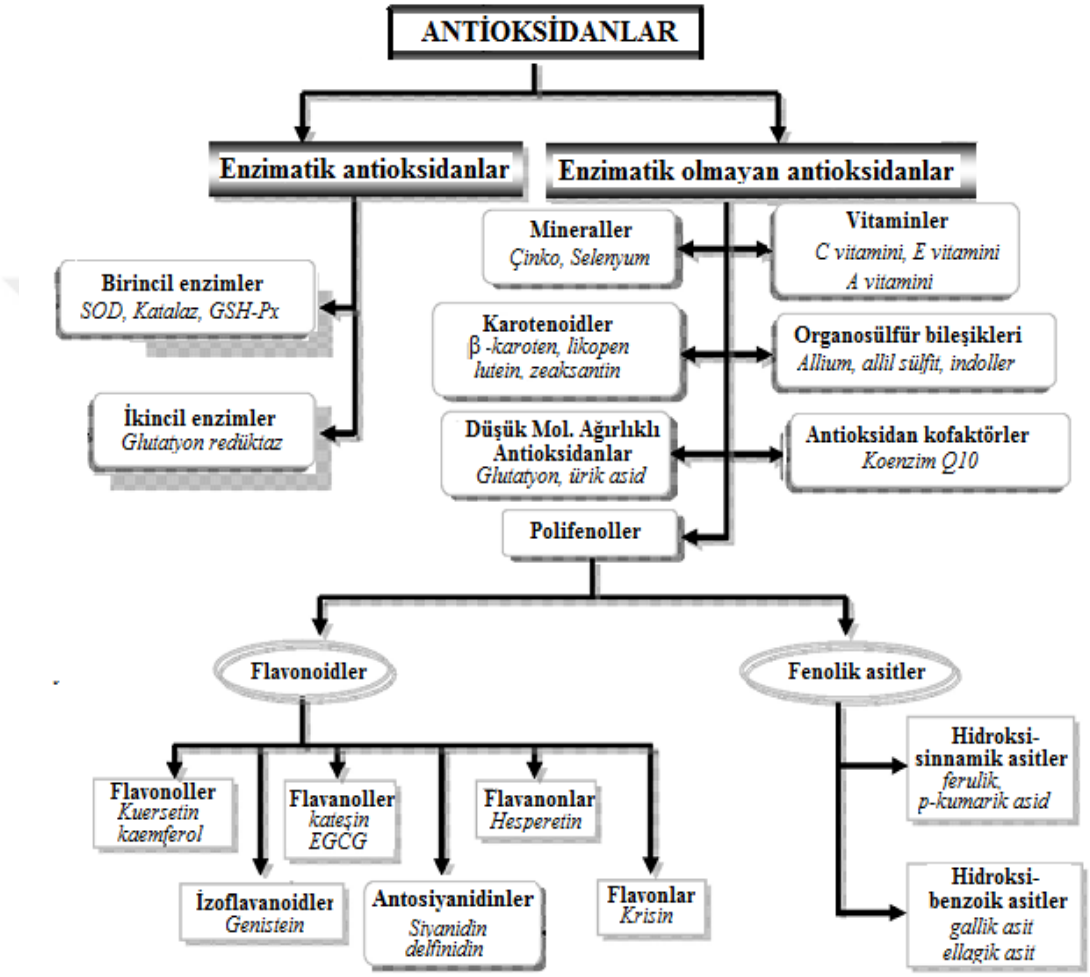
Şekil 1.21. Katalizör ilişkilerinin şematik gösterimi (Polshettiwar ve Tewodros, 2013)

Heterojen katalizörler reaksiyon ortamından kolayca geri kazanılabilmesine rağmen, kütle taşıma sorunları gibi bazı dezavantajlara sahiptirler. Öte yandan homojen katalizörler, pahalı geçiş metali katalizörlerinin reaktiflerden ve ürünlerden ayrılma probleminin gölgesinde yüksek etkinlik ve seçicilik sunmaktadırlar (Cole-Hamilton, 2003).

Nanoparçacıklar, aktif ve sağlam katalizörler (Ozin ve ark., 2008) veya katalizör destekleri (Astruc, 2008) olarak sürdürülebilir geleneksel malzemelere alternatifler olarak düşünülmektedir. Nanokatalizörler katalitik uygulamalar için daha yüksek yüzey alanı sağlarlar, genişletilmiş yüzey alanı tepkenler ve katalizör arasındaki teması aşırı derecede geliştirir. Bu anlamda nanokatalizörler homojen katalizörlere benzer. Öte yandan nanokatalizörler reaksiyon karışımlarından kolay ayrılmaları nedeniyle heterojen katalizörler olarak görev yapabilirler. Dahası nanokatalizörlerin aktivitesi ve seçiciliği, şekil, boyut, kompozisyon veya morfoloji gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerin uyarlanmasıyla ayarlanabilir (Polshettiwar ve Tewodros, 2013). Nanokataliz alanı, homojen ve heterojen kataliz toplulukları arasında bir yerdedir, bu nedenle nanokatalizörler bazen yarı heterojen veya yarı homojen katalizörler olarak adlandırılırlar ve adeta bir köprü görevi görürler (Yan ve ark., 2010).

1.7. Antioksidanlar

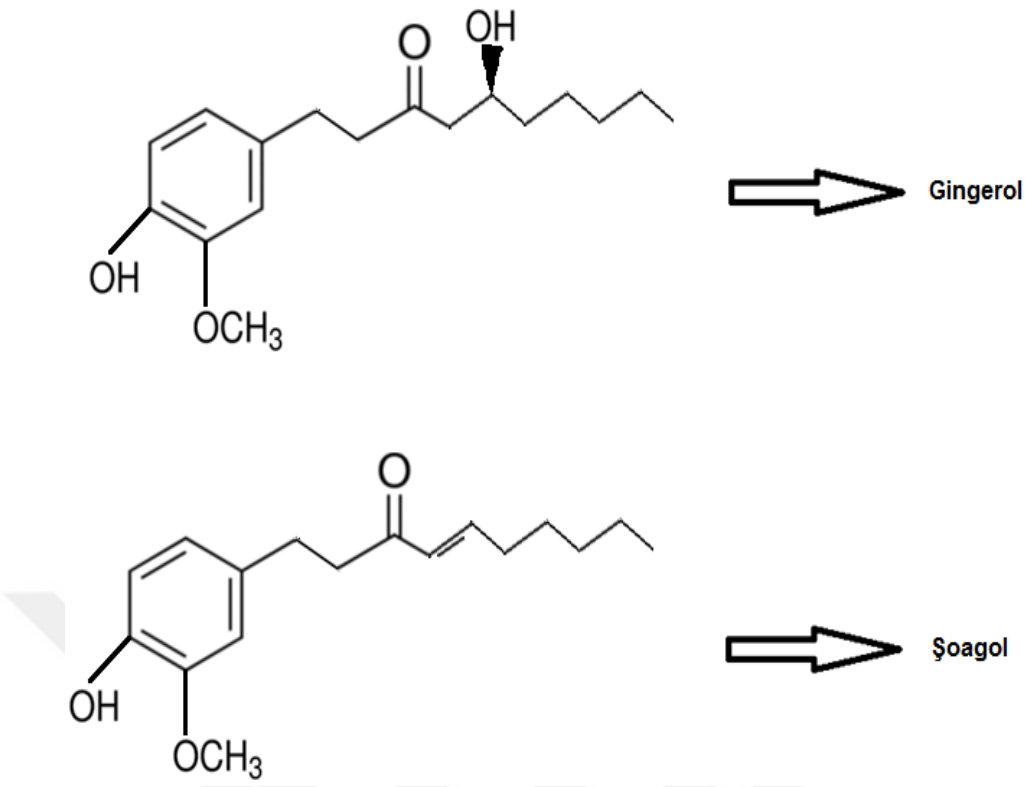
Serbest radikaller, yapılarında çiftleşmemiş elektron içeren ve bu nedenle reaktif özellik taşıyan moleküllerdir (Başaran, 2002). Serbest radikalleri yok ederek veya daha zayıf moleküle çevirerek bunların meydana getireceği hasarı yok eden savunma sistemi antioksidanlar olarak adlandırımaktadır (Wootton ve Ryan, 2011).



Şekil 1.22. Antioksidanların Sınıflandırılması (Wootton ve Ryan, 2011)

1.7.1. Zencefil

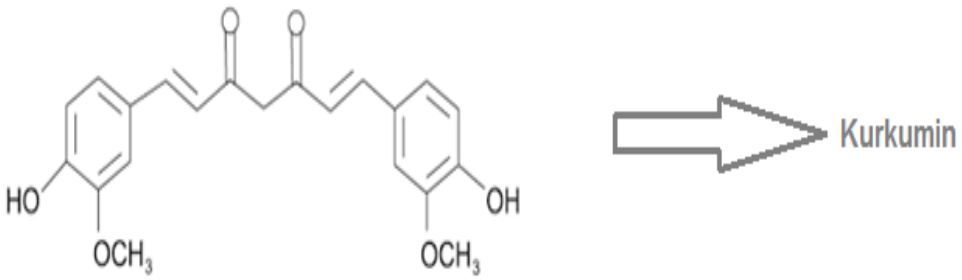
Yumru köklü, çok yıllık otsu bir bitkidir (Pawar ve ark., 2011; Saeid ve ark., 2010). Yapısında karbonhidrat, yağ, protein, lif, uçucu yağ asitleri, A vitamini, demir, çinko, fosfor, kalsiyum, mangan ve bakır içermektedir. Köklerinde bulunan şoagol ve gingerol polifenolik maddeleri zencefilin iki temel bileşeni olup yüksek antioksidan etki göstermektedir (Shirin ve Jamuna, 2010).



Şekil 1.23. Zencefilin baskın antioksidan bileşenleri (Suekawa ve ark., 1984)

1.7.2. Zerdeçal

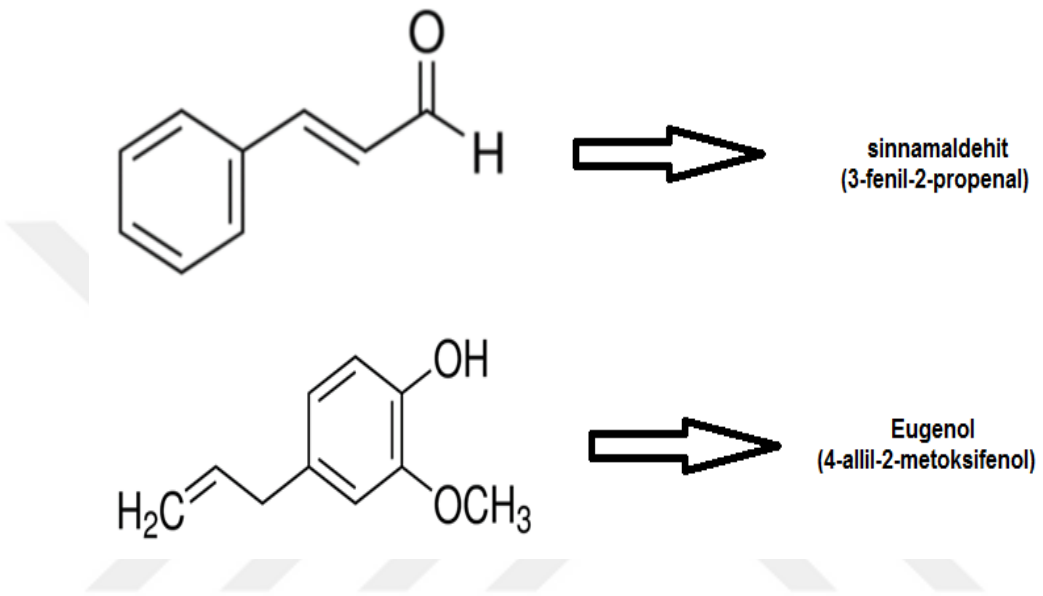
Çok yıllık otsu, sarı çiçekli bir bitkidir. Yapısında protein, nişasta, C vitamini, potasyum, selüloz, yağ, karbonhidrat, beta-karoten, kaffeik asit ve güçlü antioksidan etkiye sahip olan kurkumin ve turmerin bulundurmaktadır (Ikpeama ve ark., 2014: Baser, 2012).



Şekil 1.24. Zerdeçalın baskın antioksidan bileşeni (Anand ve ark., 2008)

1.7.3. Tarçın

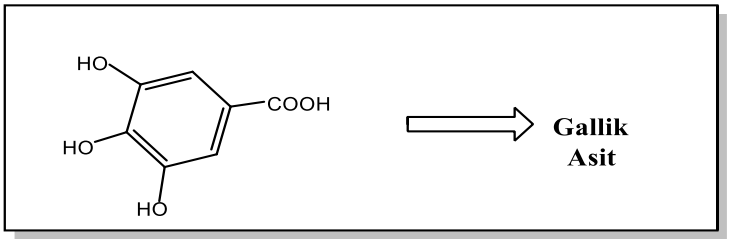
Tarçın, aromatik ve şifalı bir baharattır, güçlü bir antioksidan kaynağıdır. Yapısında sodyum, potasyum, karbonhidrat, lif, protein, demir, magnezyum, A,C,D ve B6 vitamini bulunur. Ayrıca tarçın antioksidan olan Eugenol (4-allil-2-metoksifenol) ve sinnamaldehit (3-fenil -2- propenal) yüksek miktarda içerir (Ghosh ve ark., 2013).



Şekil 1.25. Tarçının baskın antioksidan bileşeni (Ghosh ve ark., 2013)

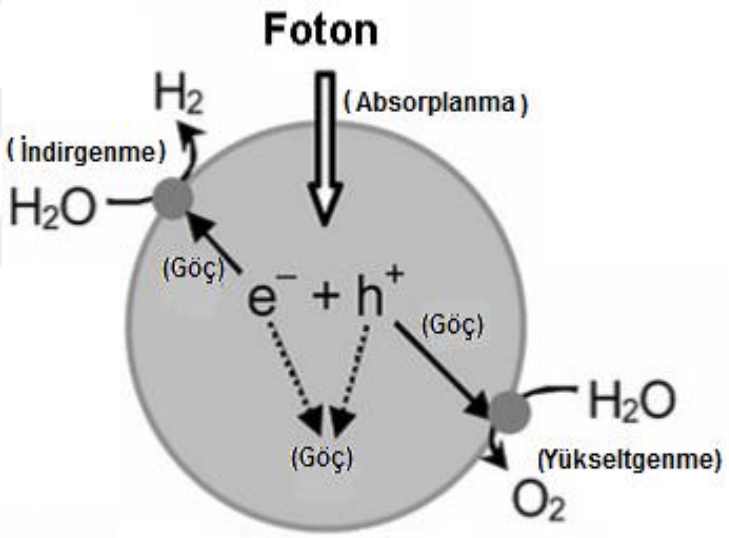
1.7.4. Keçiboynuzu

Keçiboynuzu meyvesi protein, lif, şeker, yağ içermektedir (Santos ve ark., 2015). Mineral madde açısından zengin olup; potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, demir, fosfor, bakır ve selenyum içermektedir (Bengoechea ve ark., 2008). Ayrıca yapısında 24 çeşit fenolik bileşik bulunan (en fazla gallik asit) antioksidan bir meyvedir (Owen ve ark, 2003; Kumazawa ve ark., 2002).



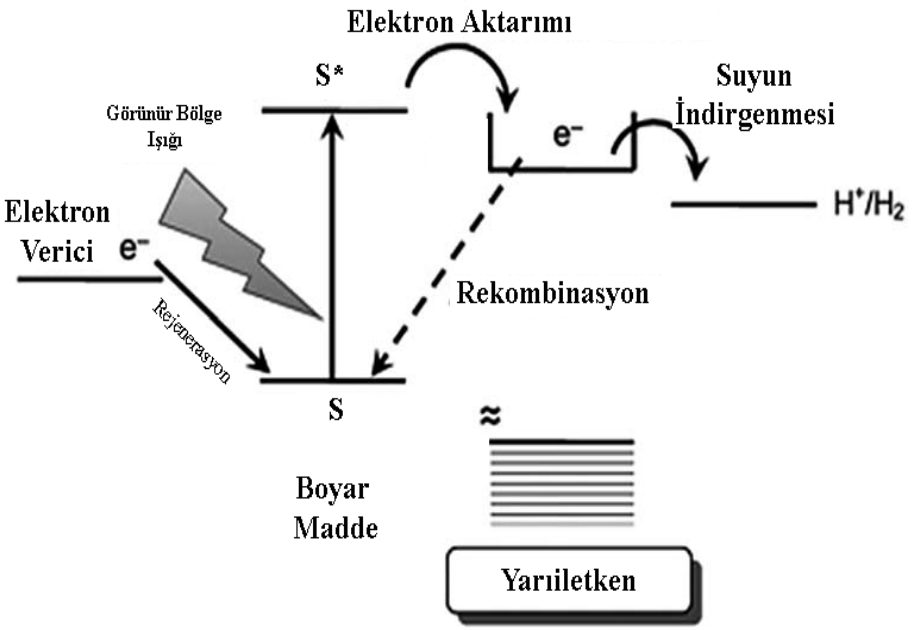
1.8. Boyar Madde ile Hassaslaştırılmış Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Fotokatalitik olarak suyun ayrışması (sudan güneş ışığı vasıtasıyla) yoluyla hidrojen üretimi verimli ve ucuz bir yöntem olup, hidrojen üretiminin yenilenebilir kaynaklar kullanılarak gerçekleştirilmiş olması açısından büyük önem taşımaktadır (Hagfeldt ve ark., 2010). Işık enerjisi kullanılarak sudan hidrojen üretimi için büyük ve pozitif bir Gibbs serbest enerji değişimi gerekmektedir. Suyun iyonlarına ayrışmasından fotokatalitik olarak hidrojen üretimi pozitif Gibbs serbest enerjisinden dolayı kendiliğinden gerçekleşememektedir, bu nedenle bir fotokatalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Yarıiletken bir fotokatalizör kullanılarak fotokatalitik hidrojen üretimi 3 temel aşamada (absorplanma, göç ve indirgenme) gerçekleşmektedir (Maeda ve ark., 2008).



Şekil 1.26. Fotokatalitik olarak H_2O'nun ayrışmasından H_2 ve O_2 gazlarının oluşum şeması (Aslan, 2014)

Yüklerin ayrımını önemli ölçüde kolaylaştırmak ayrıca hidrojen üretimi için aktif bölgeler oluşturmak amacıyla yardımcı katalizörler kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2016). Boyar madde ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretim yöntemlerinde fotokatalizör yük aktarımında görevli olup; boyar madde ile yardımcı katalizörün fotokatalizör üzerine bağlanarak ikisi arasındaki elektron aktarımını sağlamaktadır.



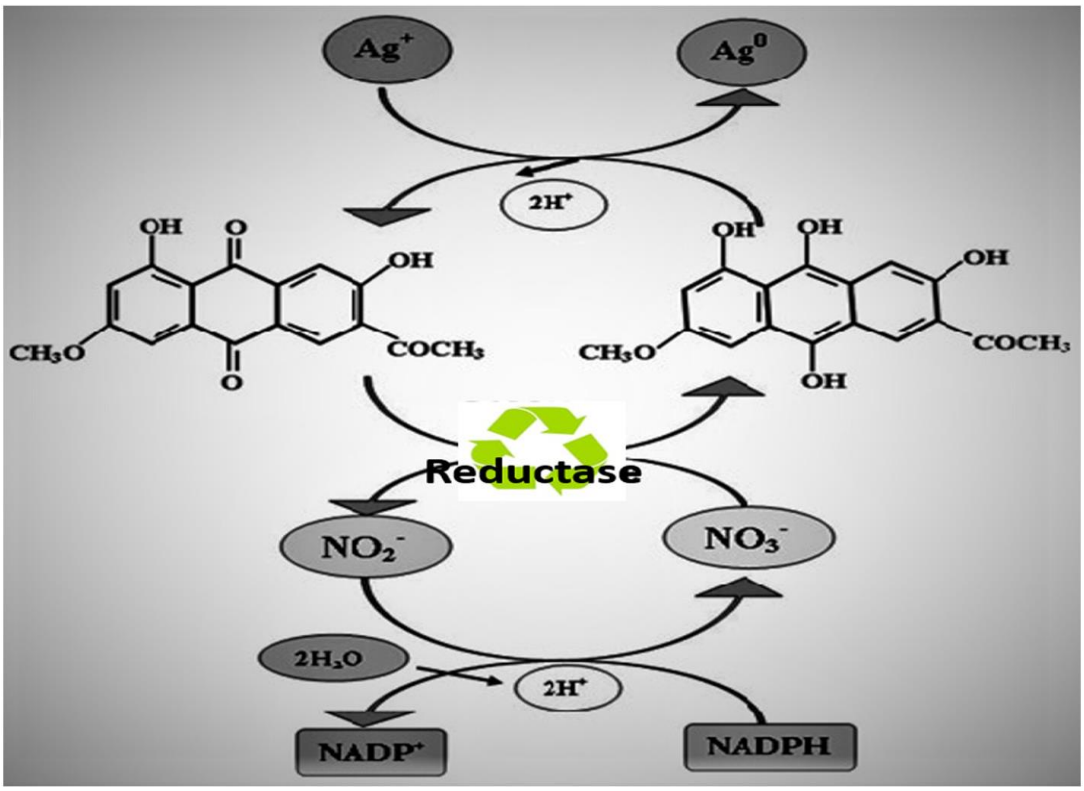
Şekil 1.27. Işık altında sudan boyar madde ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretim sisteminin temel çalışma prensibi (Maeda ve ark., 2008)

Boyar madde ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretiminde görüldüğü gibi 4 temel bileşen bulunmaktadır; (i) boyar madde molekülü, (ii) fotokatalizör, (iii) yardımcı katalizör, (iv) elektron verici madde. Boyar madde ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretimi sisteminde en fazla kullanılan elektron vericiler etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ve trietanolamin (TEOA)'dir (Zhang ve ark., 2016).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

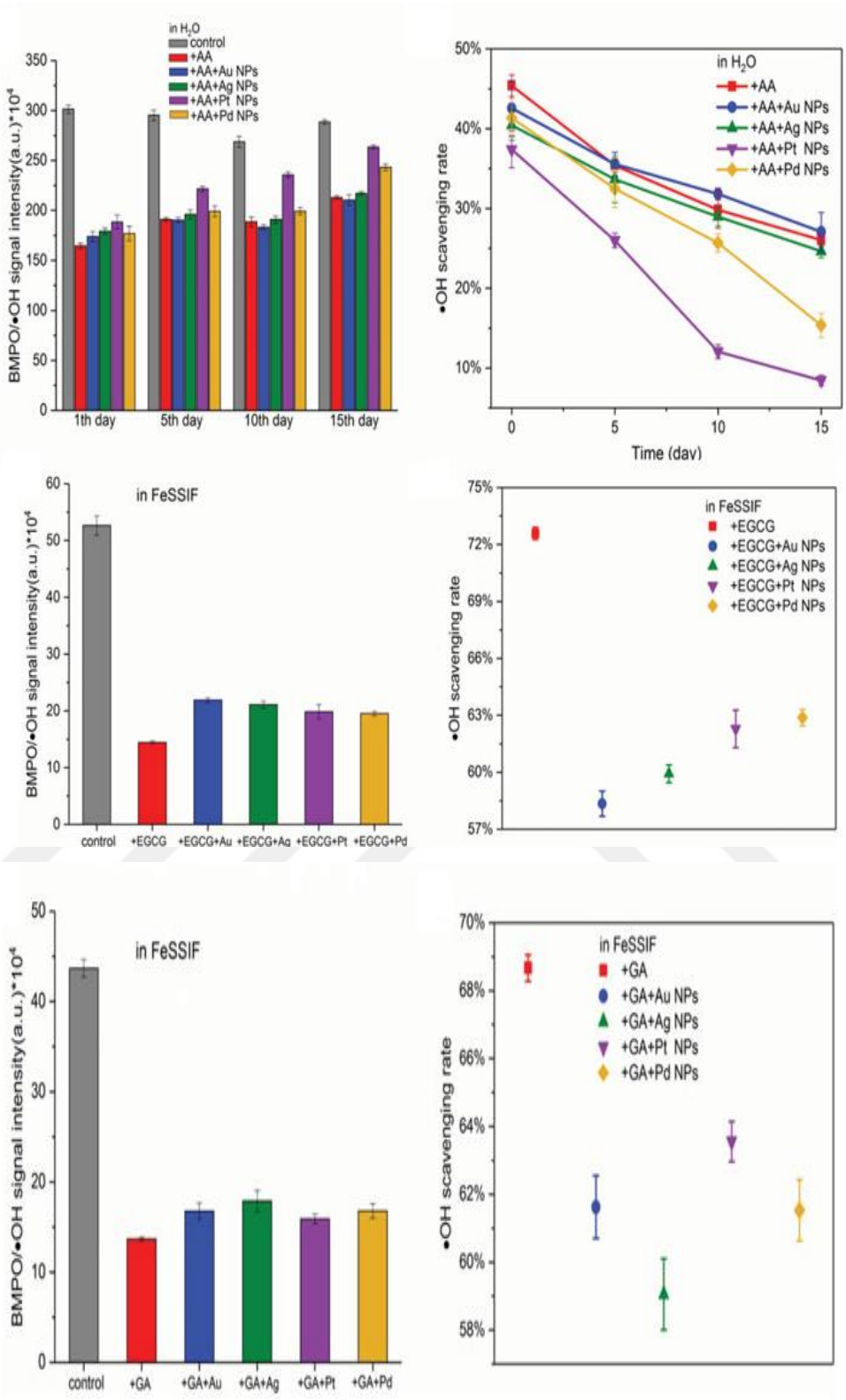
2.1. Değerli Metal içeren (Ag, Au, Pt, Pd) Nanoparçacıklar ile ilgili Çalışmalar

Ali ve ark. (2019) değerli metal içeren (Ag, Au, Pt ve Pd) nanoparçacıkları mikrobiyal (bacillus likeni) aracılı yeşil sentez yöntemi ile sentezlemişler ve bu çalışmada nanoparçacıkların oluşumlarının altında yatan moleküler mekanizmayı araştırmışlardır ve temel olarak gümüş nitrattaki nitratı indirgeyici ajan olarak belirtmişlerdir.



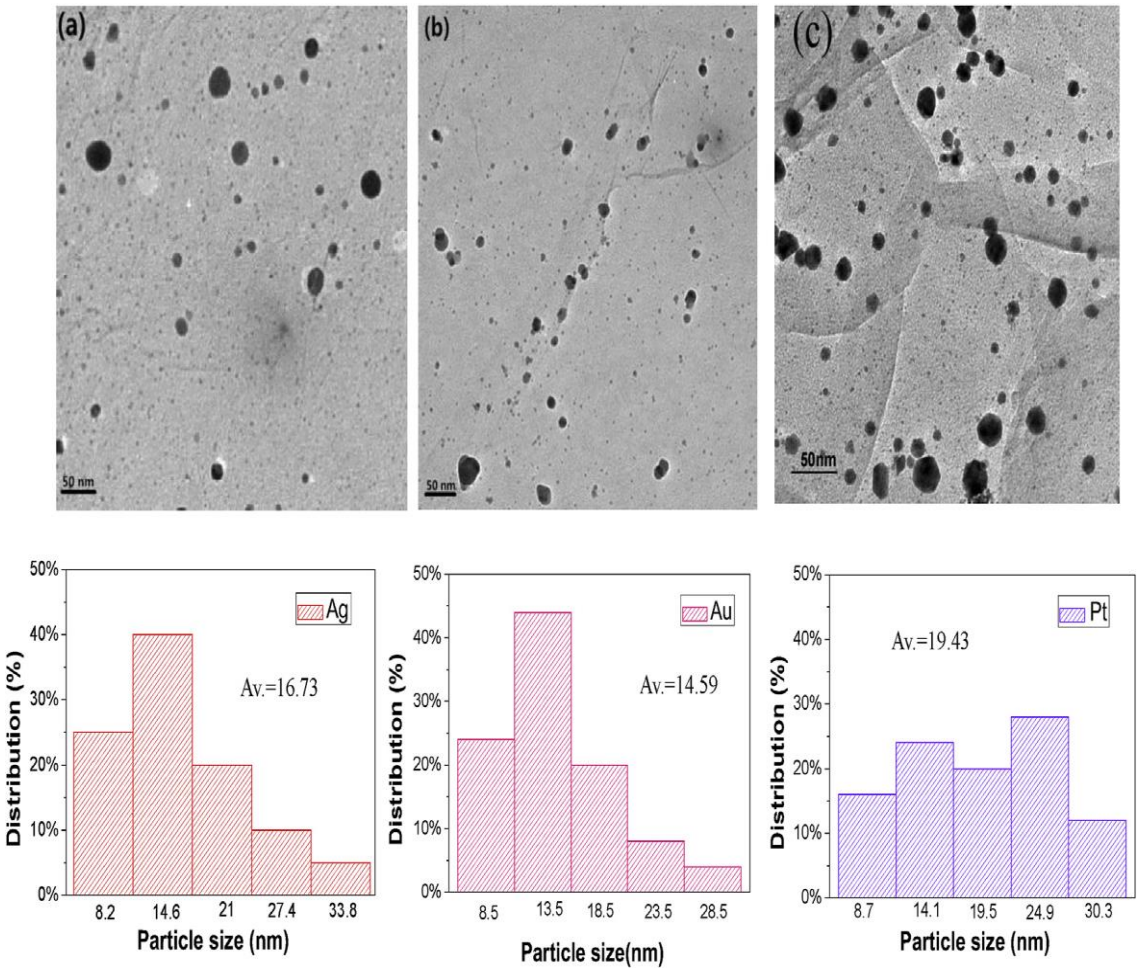
Şekil 2.1. Gümüş iyonlarının indirgenmesi ve elektron transferi (Ali ve ark., 2019)

Zhang ve ark. (2018) değerli metal içeren (Ag, Au, Pt ve Pd) nanoparçacıkları sentezlemişler ve bu nanoparçacıkların vitamin C (L-askorbik asit, AA), Epigallokatekin gallat (EGCG) ve gallik asit (GA) antioksidanlarının sulu ortamdan hidroksil radikal (**.**OH) temizleme yeteneği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir ve bütün nanoparçacıkların antioksidan etkisini azalttığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.2. Değerli metal içeren nanoparçacıkların (AgNP, AuNP, PtNP ve PdNP) AA, EGCG ve GA antioksidanlarının hidroksil radikali süpürme kabiliyetine etkisini gösteren ESR spektrumları (Zhang ve ark., 2018)

Shi ve ark. (2019) grafen oksit destekli üç değerli metal (Ag, Au ve Pt) nanoparçacığı içeren kompozitleri yüzey aktif madde olmadan ɣ-ışınlama yoluyla sentezlemişlerdir ve grafen oksitin nanoparçacıkların büyümesini teşvik eden hidroksil ve hidrojen radikallerinin oluşmasını sağladığını belirtmişlerdir.

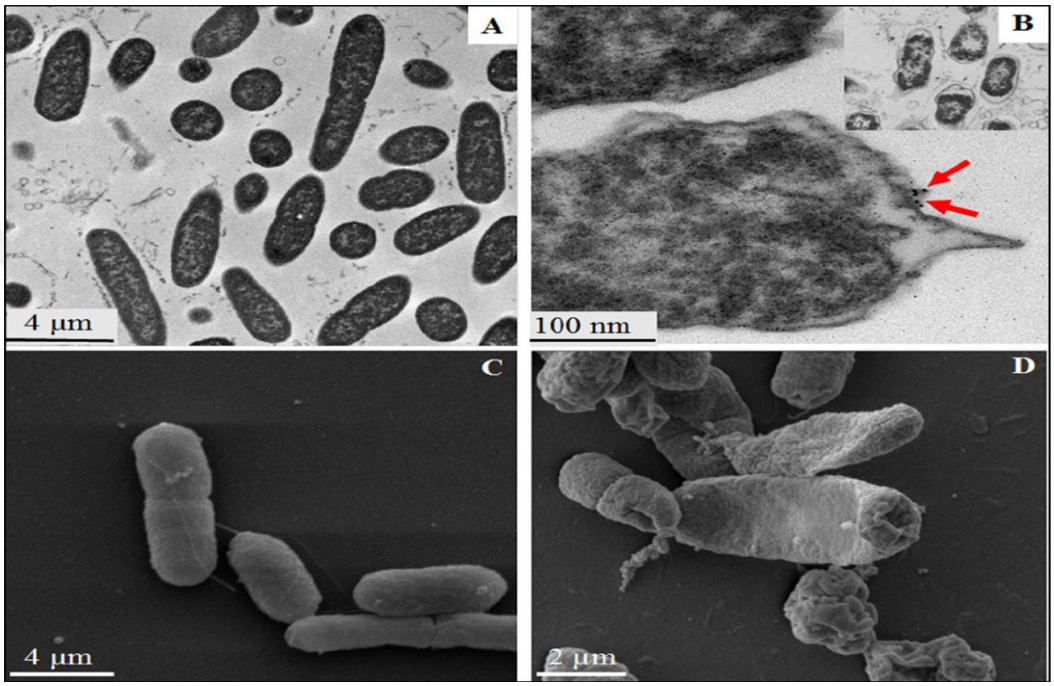


Şekil 2.3. TEM görüntüleri a) AgNPs/GO kompozit, b)AuNPs/GO kompozit, c) PtNPs/GO kompozit (Shi ve ark., 2019)

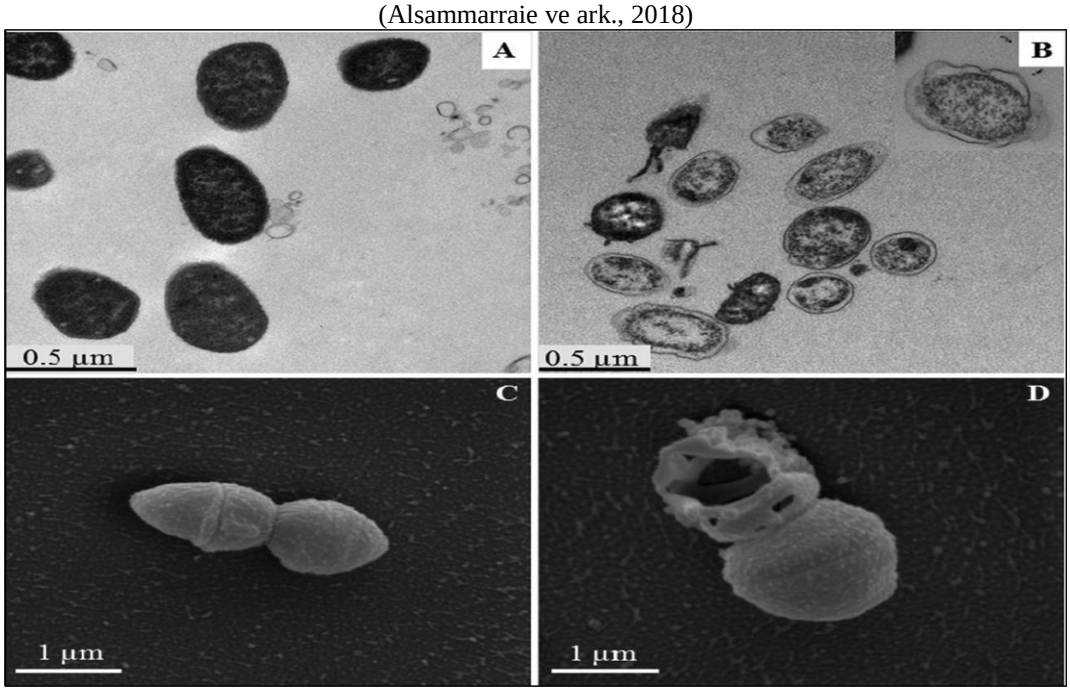
Altın, gümüş ve platin gibi değerli metal içeren nanoparçacıkların boyut, şekil ve optoelektronik gibi özellikleri nedeniyle tıbbi uygulamalardaki kullanımları yaygın olarak araştırılmıştır ve özellikle AuNPs'ler kanser tedavisi ve teşhisi için önerilmiştir, AgNPs'lerin antibakteriyel aktivite ve PtNPs'lerin kataliz özellikleri gösterdiklerini belirtmişlerdir (Wang ve Liu, 2018; Cassano ve ark., 2018; Caster ve ark., 2017; Bobo ve ark., 2016) .

2.2. Bitki Kaynaklı Yeşil Sentez ile ilgili Literatür Taraması

Alsammarraie ve ark. (2018) zerdeçal tozu ekstresini kullanarak yeşil sentez ile gümüş nanoparçacıkları sentezlemişler, UV, FT-IR, EDS ve TEM analizlerini yaparak karakterize etmişler ve antibakteriyel aktivitelerini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda AgNPs'lerin gıda kaynaklı iki patojen olan *Escherichia coli* ve *Listeria monocytogenes'*e karşı yüksek ve etkili antimikrobiyal aktiviteler gösterdiğini belirtmişlerdir.



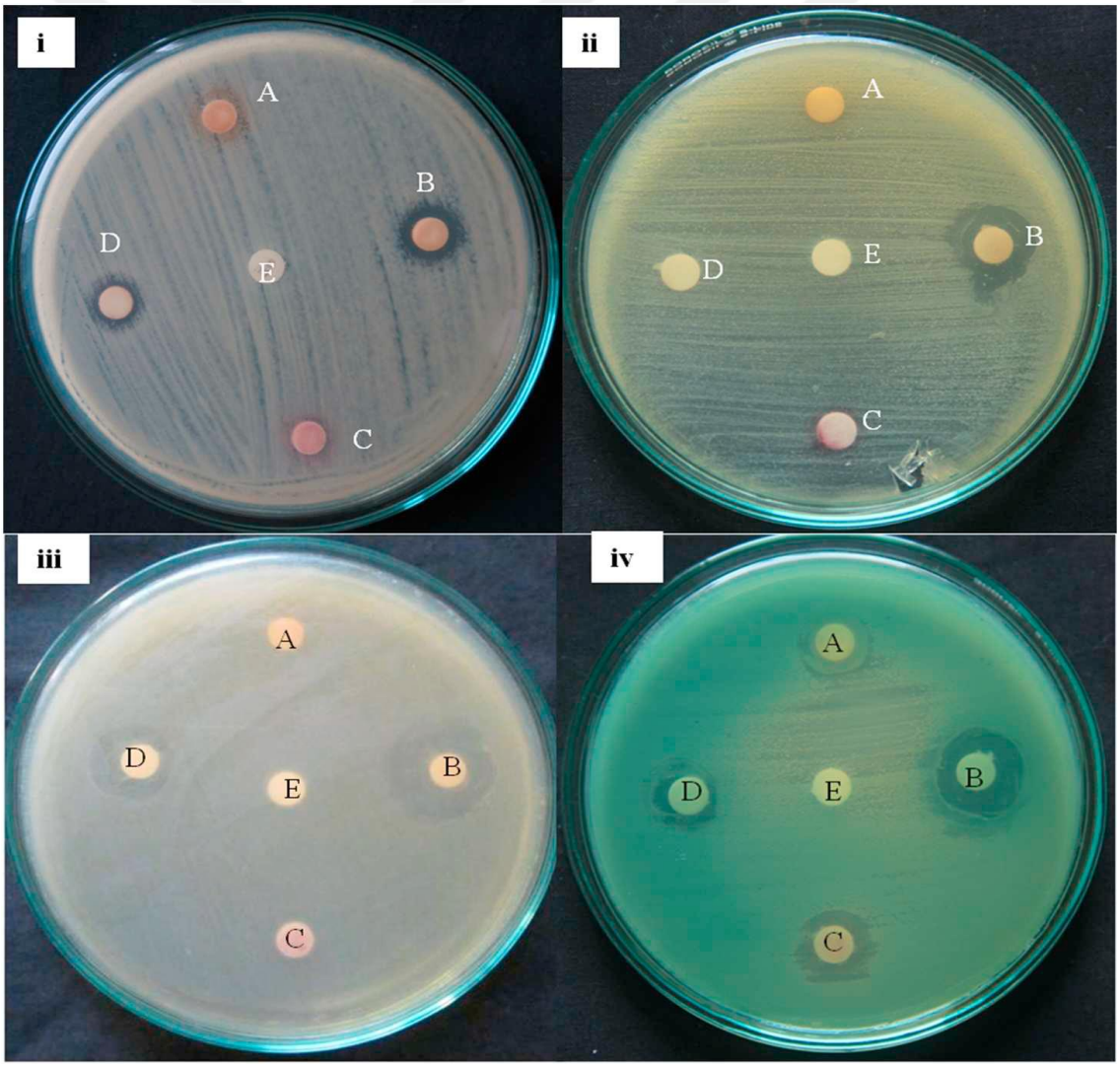
Şekil 2.4. *E.coli* patojenine AgNPs'lerin antibakteriyel etkisinin TEM ve SEM görüntüleri (Alsammarraie ve ark., 2018)



Şekil 2.5. *L. monocytogenes* patojenine AgNPs'lerin antibakteriyel etkisinin TEM ve SEM görüntüleri (Alsammarraie ve ark., 2018)

Kumar ve ark. (2019) xanthium strumarium yaprak ekstresini kullanarak yeşil sentez ile platin nanoparçacık sentezlemişler, UV, FT-IR, XRD, SEM ve TEM analizlerini yaparak karakterize etmişler, antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda PtNPs'lerin yüksek ve etkili antibakteriyel ve antifungal aktiviteler gösterdiğini belirtmişlerdir.

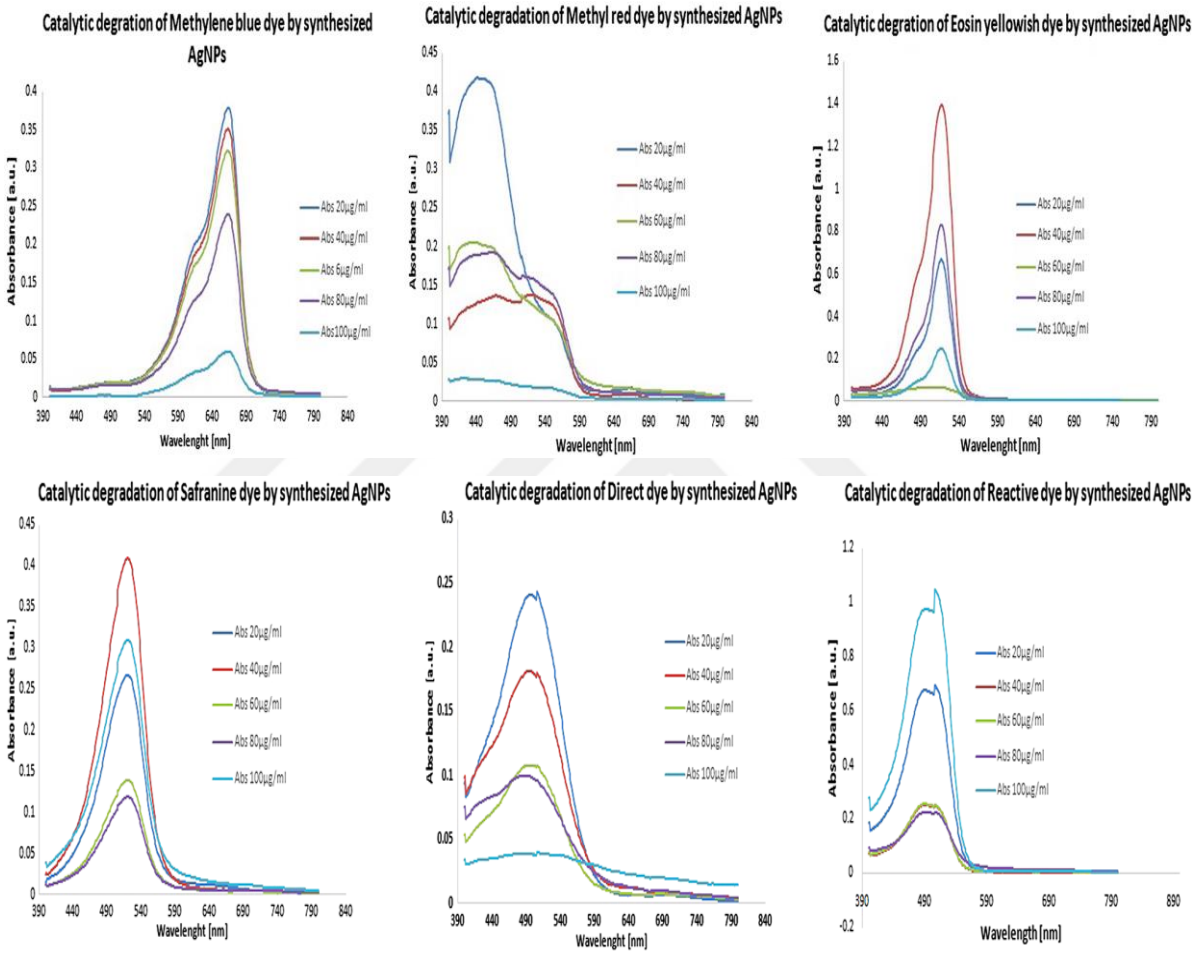
Nishanthi ve ark. (2019) garcinia mangostana meyve kabuğu özünü kullanarak yeşil sentez ile gümüş, altın ve platin nanoparçacıklar sentezlemişler, UV, FT-IR, XRD ve TEM analizlerini yaparak nanoparçacıkların yapılarını aydınlatmışlar ve antibakteriyel aktivitelerini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda AgNPs, AuNPs ve PtNPs'lerin tümünün antibakteriyel aktivite gösterdiğini ancak AgNPs'lerin nispeten daha yüksek aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.6. Nanoparçacıkların antibakteriyel etkisi A) ekstrakt, B)AgNPs, C) AuNPs, D) PtNPs, E) negatif kontrol ve i) *Staphylococcus sp.*, ii) *Bacillus sp.*, iii) *Klebsiella sp.*, iv) *Pseudomonas sp.*, (Nishanthi ve ark., 2019)

2.3. Nanokataliz Uygulamaları ile ilgili Literatür Taraması

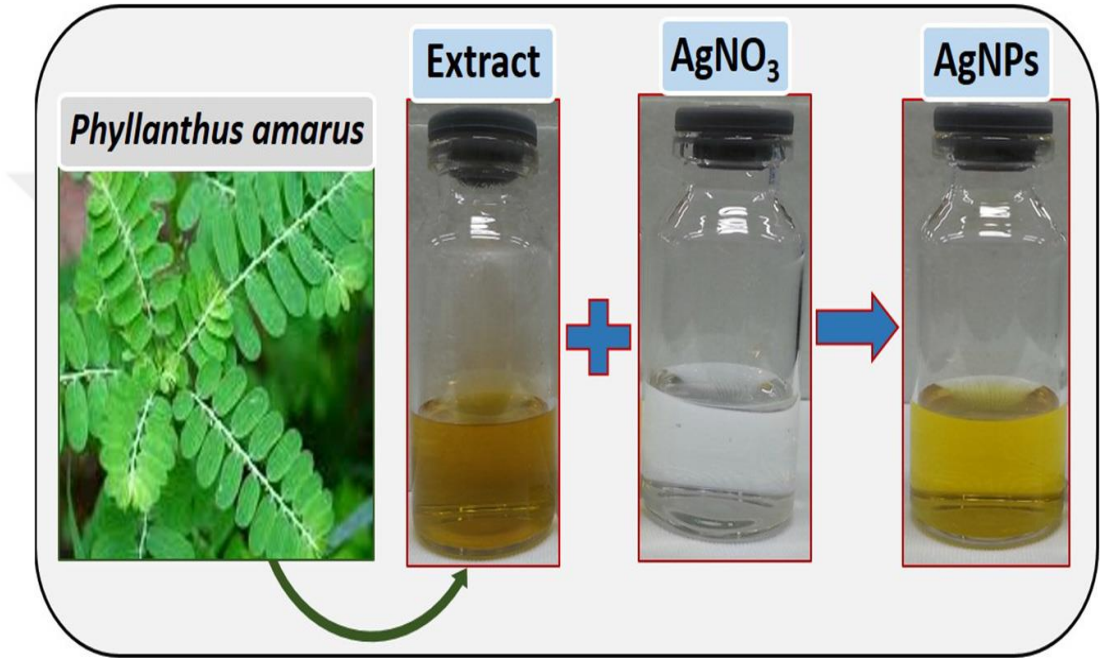
Sharma ve ark. (2017) soğan suyu kullanarak yeşil sentez ile gümüş nanoparçacıkları sentezlemişler ve çeşitli boyaların bozunmasını test etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda soğanla kaplı AgNPs'lerin metilen mavisi, metilen kırmızısı, eosin sarısı ve safranin gibi boyaların bozunmasında mükemmel katalizör olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.7. AgNPs'lerin bazı boyaların bozunmasındaki katalitik etkisi (Sharma ve ark., 2017)

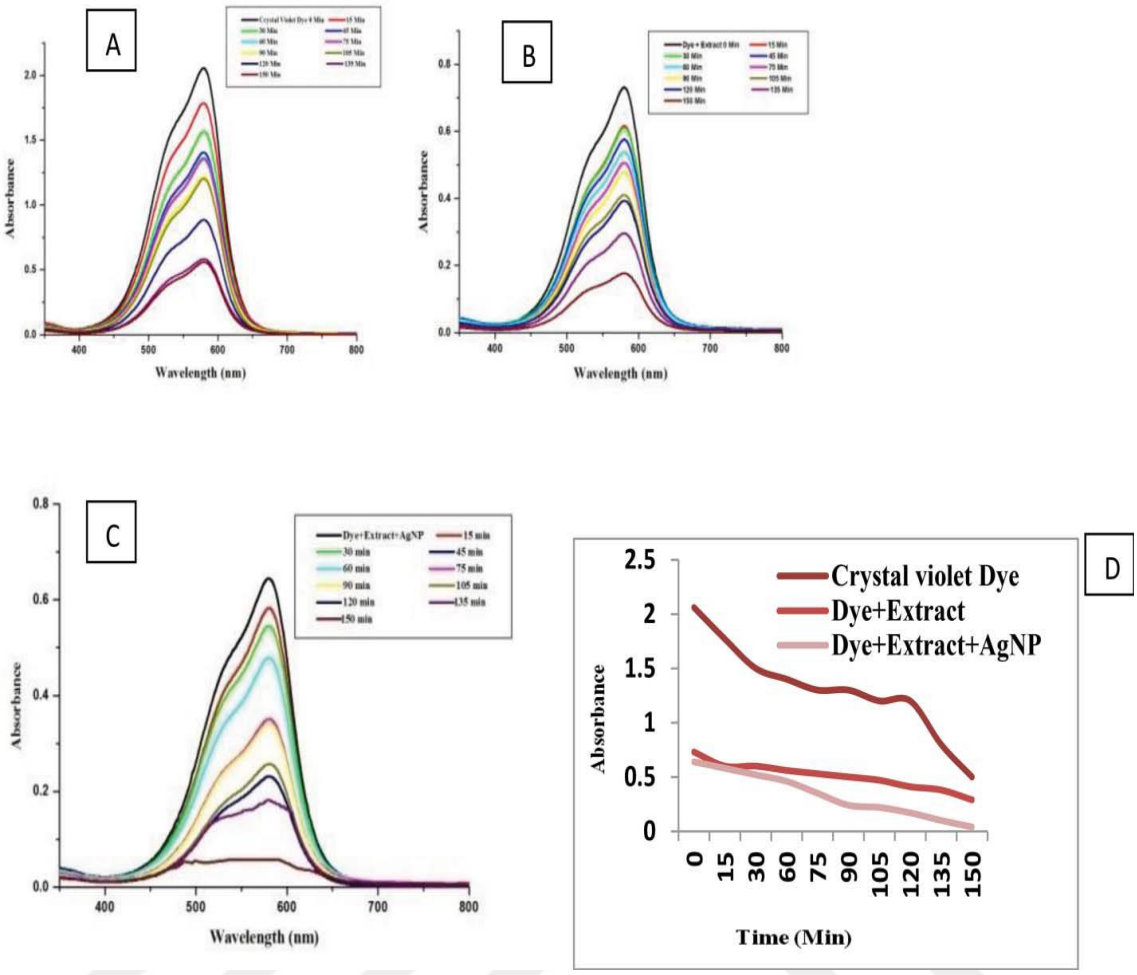
Khan ve ark., (2017) misvak kök ekstresi kullanarak yeşil sentez ile palladyum nanoparçacıklar sentezlemişler, UV, FT-IR, ICP-MS ve TEM analizlerini yaparak tanımlamışlar ve çeşitli arillerin Suzuki birleşme reaksiyonlarına karşı katalitik aktivitelerini test etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda misvağın hem indirgeyici hem de stabilizatör işlevi gördüğünü ve PdNPs'lerin mükemmel katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.

Ajitha ve ark. (2018) phylanthus amarus yaprağı özütünü kullanarak yeşil sentez ile gümüş nanoparçacıkları sentezlemişler, UV, FT-IR, XRD ve TEM analizlerini yaparak tanımlamışlar, AgNPs'lerin mikrobiyal etkisini ve katalitik aktivitelerini test etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda sentezledikleri AgNPs'lerin antimikrobiyal etkilerinden dolayı biyomedikal alanda potansiyel uygulama alanları bulacağını belirtmişler ayrıca rodamin B boyasının bozunmasında mükemmel katalitik davranış sergilediğini, boyanın 20 dakikada indirgendiğini belirtmişlerdir.



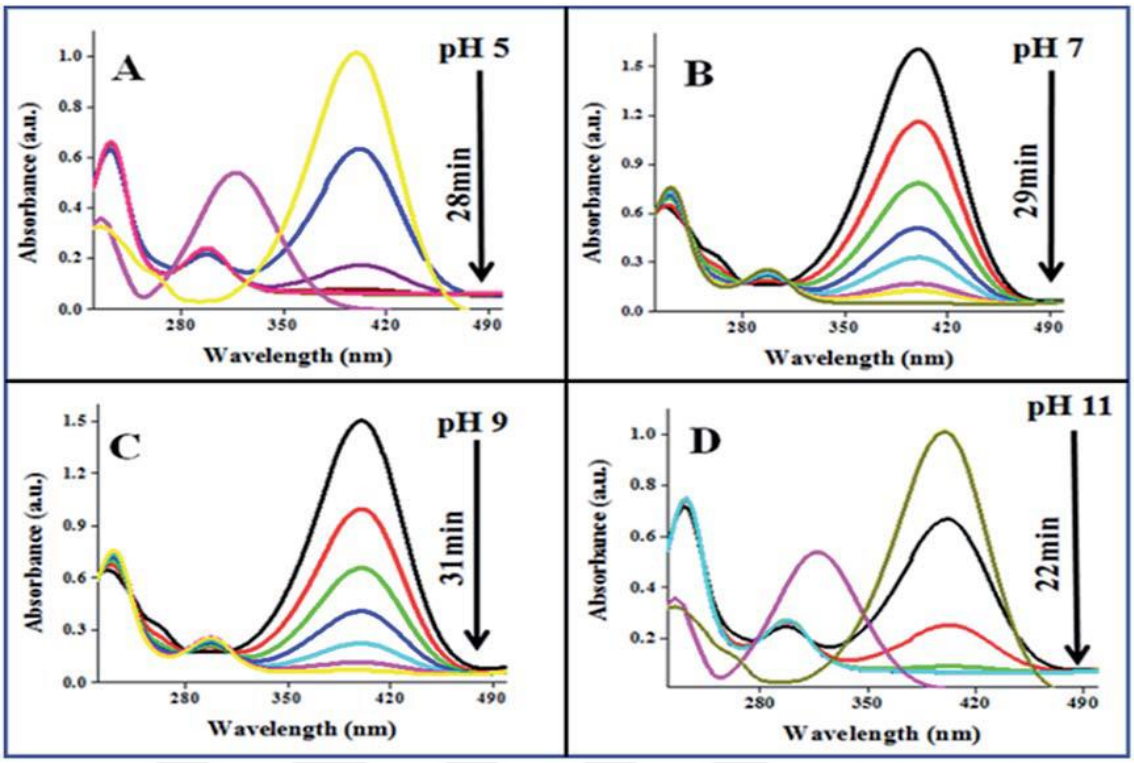
Şekil 2.8. AgNPs'lerin yaprak özütünden yeşil sentez aşaması (Ajitha ve ark., 2018)

Anupama ve Madhumitha (2017) carissa carandas meyve özütünü kullanarak yeşil sentez ile gümüş nanoparçacıkları sentezlemişler, UV, FT-IR, XRD, SEM ve TEM analizlerini yaparak tanımlamışlar ve kristal menekşe boyasının bozunmasındaki katalitik aktivitelerini test etmişlerdir. Çalışmalarında sadece boyanın, boya+ekstraktın ve boya+ekstrakt+AgNPs'in indirgenmesini incelemişlerdir.



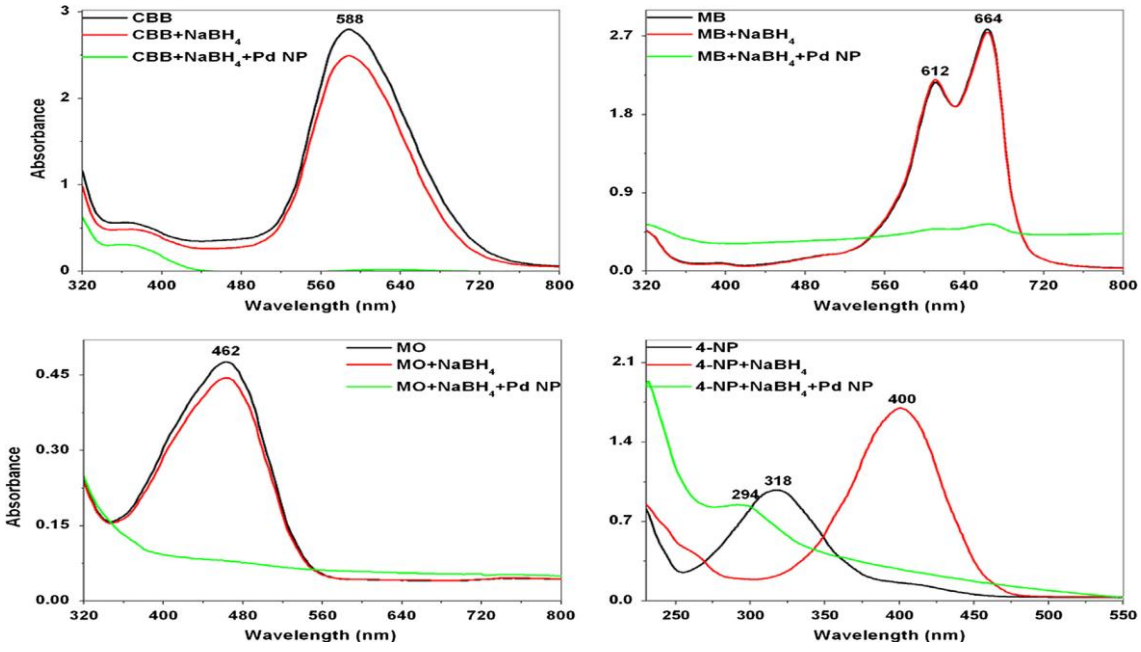
Şekil 2.9. A) Boya, B) boya+ekstrakt ve C) boya+ekstrakt+AgNPs katalitik bozunma UV ölçüm sonuçları (Anupama ve Madhumitha, 2017)

Bogireddy ve ark. (2018) güneşte kurutulmuş kafe arabika tohumu ekstraktı kullanarak yeşil sentez ile farklı pH'larda altın nanoparçacıklar sentezlemişler, UV, FT-IR, XRD analizlerini yaparak tanımlamışlar, AuNPs'lerin 4-Nitrofenolün bozunmasındaki katalitik aktivitelerini test etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda ekstraktın pH ayarlaması sonucu AuNP boyutunu kontrol edebildiklerini ve iyi bir katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.10. Farklı pH'larda AuNPs'lerin katalitik aktiviteleri (Bogireddy ve ark., 2018)

Kora ve Rastogi (2018) gum ghatti bitki ekstresi kullanarak yeşil sentez ile palladyum nanoparçacıklar sentezlemişler, UV, XRD, DLS ve TEM analizlerini yaparak tanımlamışlar ve antioksidan özelliği ve katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda PdNPs'lerin mükemmel katalitik aktivite gösterdiğini ve antioksidan özelliğinin düşük olduğunu belirtmişlerdir.

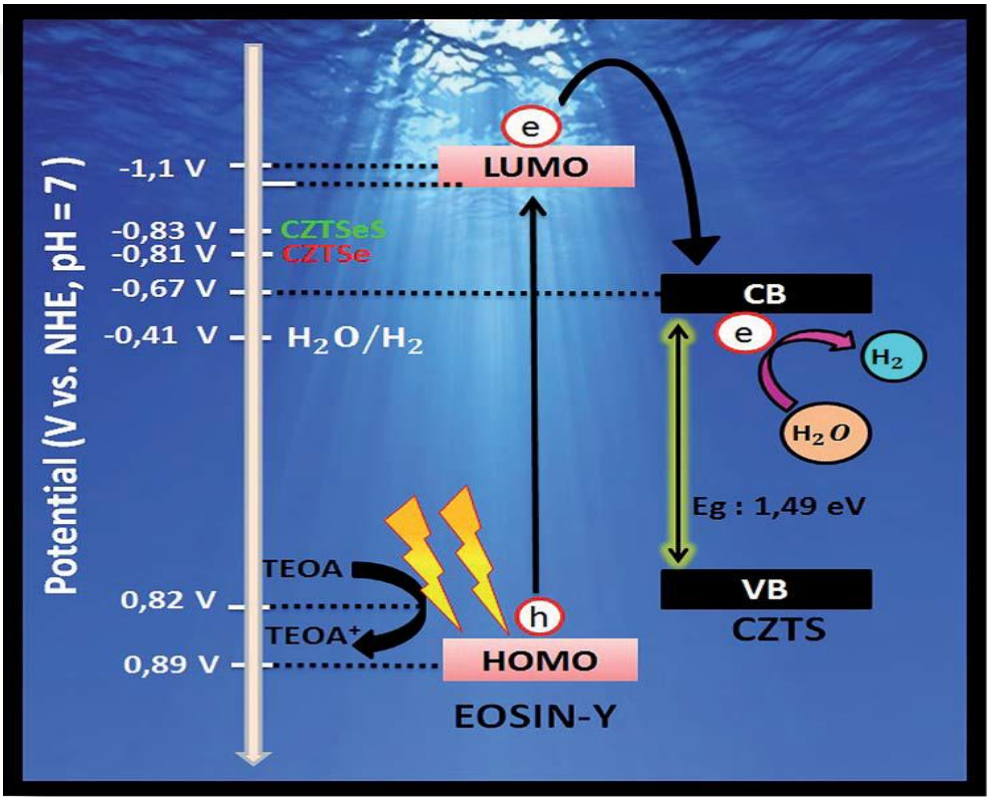


Şekil 2.11. Farklı boyalarda PdNPs'lerin katalitik aktiviteleri (Kora ve Rastogi, 2018)

2.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi ile ilgili Literatür Taraması

Tiwari ve ark. (2015) üç çeşit boyar madde sentezleyerek bu boyar maddeler ile TiO_2 – Pt katalizörünü hassaslaştırmışlar ve çalışmalarında TEOA'yı elektron verici olarak kullanarak hidrojen üretimini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaları sonunda sentezledikleri 3 çeşit boyar maddeden en iyi verimle hidrojen üreteni hesaplamışlardır.

Gonce ve ark. (2015) üç çeşit (Cu_2ZnSnS_4, $Cu_2ZnSnSe_4$ ve $Cu_2ZnSnSe_{4-x}S_x$) nanofiber sentezleyerek eosin y boyarmaddesine duyarlı sudan hidrojen üretimi için katalizör etkilerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonunda sentezledikleri üç çeşit nanokatalizörün de sudan hidrojen ürettiğini ancak Cu_2ZnSnS_4'den daha yüksek verim elde edildiğini hesaplamışlardır.



Şekil 2.12. Sudan fotokatalitik hidrojen üretimi mekanizması (Gonce ve ark., 2015)

Choi ve ark. (2012) boya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarında karboksil sayıları farklı fotokatalizör kullanmışlar ve iki çeşit elektron verici (TEOA ve EDTA) içerisinde hidrojen üretimi değişimlerini hesaplamışlardır.

Lee ve ark. (2010) boya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretimi yaptıkları çalışmalarında kullandıkları boyar maddelerin miktarını değiştirerek, hidrojen üretimindeki olası etkilerini incelemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Antioksidanlar

Bu tez kapsamında kullanılan bütün kimyasallar ve çözücüler analitik saflıkta olup; ek bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Kullanılan bütün antioksidanlar ise toz halinde temin edilmiştir.

Gümüş nitrat ($AgNO_3$) -- Sigma-Aldrich
Altın (III) klorit trihidrat ($HAuCl_4.3H_2O$) -- Alfa Aesar --(%99.99)
Kloroplatinik asit hidrat ($H_2Cl_6Pt.xH_2O$) -- Sigma-Aldrich --(%99.99)
Palladyum (II) nitrat dihidrat ($N_2O_6Pd.2H_2O$) -- Sigma-Aldrich
Sodyum Bor Hidrür ($NaBH_4$) -- Sigma-Aldrich
Trietanolamin (TEOA) -- Sigma-Aldrich -- (%97)
Metilen Mavisi -- Alfa Aesar
Metil Oranj -- Merck
Rodamin B -- Sigma-Aldrich
Eosin Y -- Alfa Aesar
Keçiboynuzu
Tarçın
Zencefil
Zerdeçal

3.2. Kullanılan Cihazlar

UV-Vis spektrometresi - Shimadzu UV-1800
Zamana bağlı UV-Vis spektrometresi - Ocean Optics ve FLAME^{TM} dedektörü
Elektrokimyasal çalışma ünitesi - CHI Instruments 760D
X-ışınları kırınım cihazı - Bruker D8 Advance
Geçirimli elektron mikroskopu - JEOL JEM-2100
Taramalı elektron mikroskopu - Carl Zeiss EVO-LS 10
İnfrared spektrometresi - Perkin Elmer 100 ATR FT-IR
Işık kaynağı - Solar Light – XPS 300^{TM}
Gaz kromatografisi - Shimadzu GC-2010Plus
İnert azot atmosferi (Glove-box) – Innovative Technology IL-2GB

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen nanoparçacıkların yapısal morfolojilerinin 3 boyutlu olarak görüntülenerek yüzey yapısının incelenmesini sağlar. Ayrıca sentezlenen nanoparçacıkların bir kesitinin içerisinde bulunan atomların miktarları hakkında bilgi veren analiz metodudur. Malzemenin atom kompozisyonunu anlamamızı sağlar. SEM analizleri farklı bölgelerden 50.000 X ile 1000 X arasında değişen büyüklüklerde görüntü alınarak yapılmış olup cihaza ait analiz şartları her bir fotoğrafın altındaki skalada verilmiştir. SEM ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilen EDX analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır.

3.3.2. Morötesi- Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre

Sentezlenen nanoparçacıkların ve kullanılan boyaların ışığı hangi dalga boyunda absorpladığını ölçmek için kullanılan analiz metodudur. Nanoparçacığın büyümesi ile absorpsiyon bandları kırmızıya kayacağından bu teknik ile parçacık oluşumu ve büyümesi kontrol edilmiştir. Ayrıca boyaların indirgenmesi çalışmaları bu yöntem ile yapılmış olup; kinetik parametreler hesaplanmıştır.

3.3.3. X-ışını kırınımı (XRD) tekniği

Sentezlenen nanoparçacıkların geometrik ve kristal yapısı ile atomlar arasındaki mesafe hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca SAXS metoduyla sentezlenen nanoparçacıkların kristal çaplarının hesaplanmasında kullanılan analiz metodudur. Numuneler 0^o-80^o 2θ açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir. Elde edilen veriler grafik haline dönüştürülerek değerlendirilmiştir.

3.3.4. Infrared (IR) spektroskopisi

IR spektroskopisi yönteminde infrared ışınları moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorplanır. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. Deneysel çalışmalarda sentezlenen ve ardından toz haline getirilen nanoparçacıkların analizinde Perkin Elmer 100 ATR FT-IR spektrometre kullanılmış ve numunenin 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların absorbans değerleri belirlenmiş ve bundan yola çıkarak yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

3.3.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM ile sentezlenen nanoparçacıkların şekli, büyüklüğü ve kristal özellikleri incelenmiştir. Bu teknik ile görüntüsü alınmak istenen madde üzerinden bir elektron demeti geçirilmesi ve bu geçen elektronların aktif bir yüzeye düşürülmesiyle 2 boyutlu görüntüler elde edilmektedir.

3.3.6. Gaz Kromatografisi Yöntemi

Gaz kromatografisi (GC) tekniği hidrojen üretim reaksiyonları sonucunda üretilen hidrojen gazının miktarının kantitatif olarak hesaplanmasında kullanılmaktadır. Kullanılan GC cihazında RESTEK molecular sieve 5A modelinde 30 m uzunluğunda ve 50 μm film kalınlığında kolon, taşıyıcı gaz olarak argon ve termal iletkenlik detektörü ile birlikte kullanılmıştır. Elde edilen hidrojen miktarı %0,1'den %5'e kadar olan hidrojen gazlarının enjeksiyonu ile çizilmiş kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmaktadır. Hidrojen piki altında kalan alanların hesaplanmasıyla kalibrasyon grafiği çizilmektedir. Elde edilen hidrojen gazının miktarı reaksiyon hücresi üzerindeki gaz karışımından 1 mL gazın şırıngaya alınarak GC'ye enjekte edilmesiyle elde edilen kromatogramdan kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmaktadır.

3.4. Bitki Ekstraklarının Hazırlanması

Şekil 3.1'de nanoparçacık sentezinde kullanılan antioksidan bitkiler görülmektedir. Tarçın, keçiboynuzu, zerdeçal ve zencefil ekstraktlarını elde etmek için, her bir bitki tozunun 1'er gramı ölçülmüş ve 50'şer mL damıtılmış suya eklenmiştir. Karışım sürekli olarak 25° C'de 5 saat karıştırılmış ve çözeltiler süzgeç kâğıdından süzülmüştür. Elde edilen tüm bitki ekstraktları değerli metal içeren nanoparçacıkların (AgNPs, AuNPs, PtNPs ve PdNPs) biyosentezi için kullanılmak üzere oda sıcaklığında saklanmıştır (Şahin ve Gübbük, 2019). Bu şekilde hazırlanan ekstraktlar en geç 2 gün içerisinde kullanılmış olup; tüm nanoparçacık sentezi öncesi bu işlemler gerçekleştirilmiştir.



Zencefil



Zerdeçal



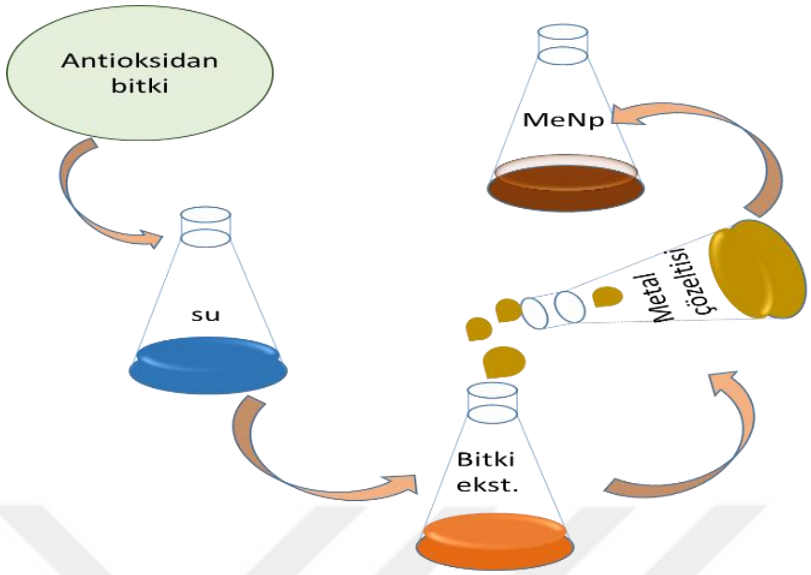
Tarçın



Keçiboynuzu

Şekil.3.1. Nanoparçacık yeşil sentezinde kullanılan antioksidanlar

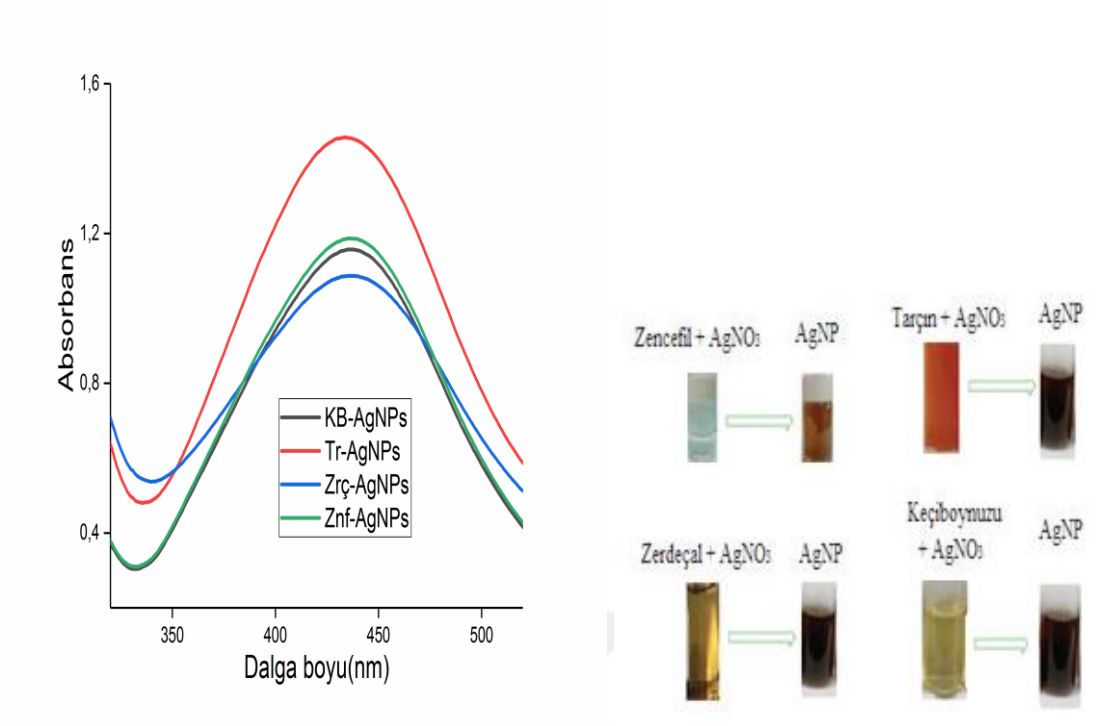
3.5. Değerli Metal İçeren Nanoparçacıkların Sentezi



Şekil 3.2. Nanoparçacıkların hazırlanmasının şematik gösterimi

3.5.1. Gümüş Nanoparçacıkların Sentezi

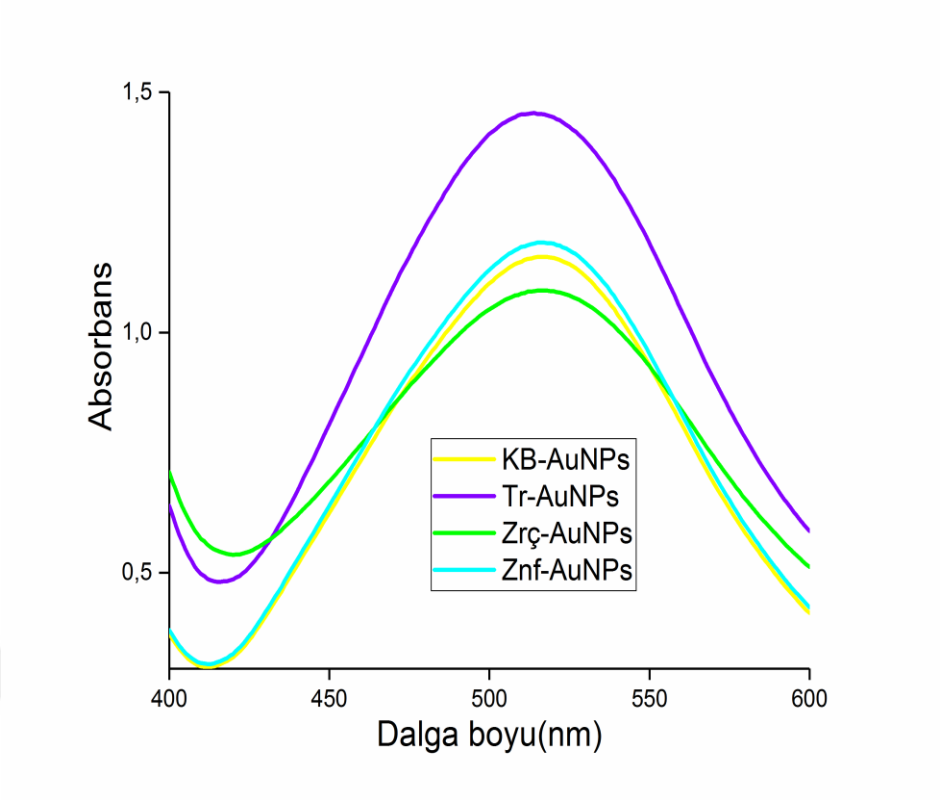
200 mL 0,01M $AgNO_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. 5 mL keçiboynuzu ekstraktına 50 mL 0,01M $AgNO_3$ çözeltisi eklenmiş ve oda sıcaklığında 300 rpm de 1 saat karıştırılmıştır. Başlangıçtaki sarımtrak renk 5-10 dk. içinde koyu kahverengiye dönüşmüştür. 1 gece karanlıkta bekletilerek suyu uçurulmuş ve oluşan antioksidan gümüş nanoparçacıklar 2 kez deiyonize su ile yıkanarak karakterizasyon için saklanmıştır. Aynı işlemler zencefil, zerdeçal ve tarçın için de uygulanarak AgNPs'lerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Gümüş nanoparçacıkların oluşumu hem renk değişimi gözlemlenerek hem de UV-Vis. ölçümleri yapılarak doğrulanmıştır (Şekil 3.3). Sentezlenen gümüş nanoparçacıklar 420-430 nm arasında absorbans göstermiştir. Elde edilen bulgular literatür ile uyumluluk göstermektedir (Ajitha ve ark., 2018; Arya ve ark., 2018; Baghayeri ve ark., 2018; Begum ve ark., 2018; Nakkala ve ark., 2018; Seku ve ark., 2018; Anupama ve Madhumitha, 2017; Balwe ve ark., 2017).



Şekil 3.3. Gümüş nanoparçacıkların UV-Vis. ölçüm değerleri ve gözlenen renk değişimleri (Şahin ve Gübbük, 2019)

3.5.2. Altın Nanoparçacıkların Sentezi

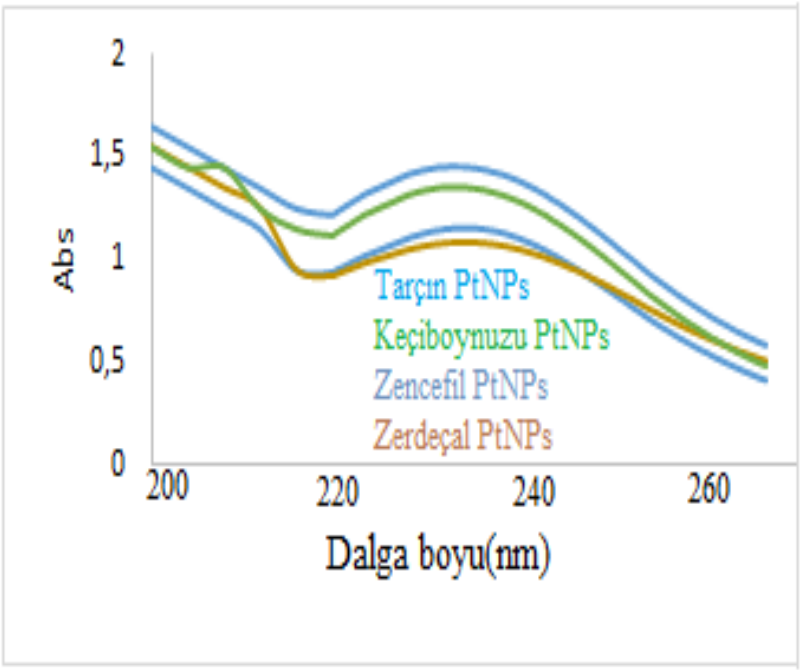
Altın nanoparçacıkların sentezi, antioksidan bitki ekstraktları ve altın tuzu kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu sentez için 3.4. konu başlığında anlatıldığı şekilde antioksidan bitki ekstraktları hazırlanmıştır. 200 mL 0,01M $HAuCl_4$. $3H_2O$ çözeltisi hazırlanmıştır. 4 adet 100 mL'lik balonun her birine sırası ile keçiboynuzu, tarçın, zencefil ve zerdeçal ekstraklarından 5'er mL alınarak hazırlamış olduğumuz 0,01M $HAuCl_4$. $3H_2O$ çözeltisinden 50'şer mL eklenmiş ve oda sıcaklığında 300 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Başlangıçtaki sarımtrak renk 5-10 dk. içerisinde koyu kahverengi halini almıştır ve nanoparçacıklar hızlı bir şekilde çökmeye başlamıştır. 1 gece karanlıkta bekletilerek suları uçurulmuş ve oluşan antioksidan altın nanoparçacıklar 2 kez deiyonize su ile yıkanarak karakterizasyon için saklanmıştır. Altın nanoparçacıkların oluşumu hem renk değişimlerinden hem de UV-Vis. ölçümlerinden doğrulanmıştır. Sentezlenen altın nanoparçacıklar 532-540 nm arasında absorbans göstermiştir (Şekil 3.4). Elde edilen bulgular literatür ile uyumluluk içerisindedir (Bogireddy ve ark., 2018; Chahardoli ve ark, 2018; Gangapuram ve ark., 2018; Ullah ve ark., 2019).



Şekil 3.4. Altın nanoparçacıkların UV-Vis. ölçüm değerleri

3.5.3. Platin Nanoparçacıkların Sentezi

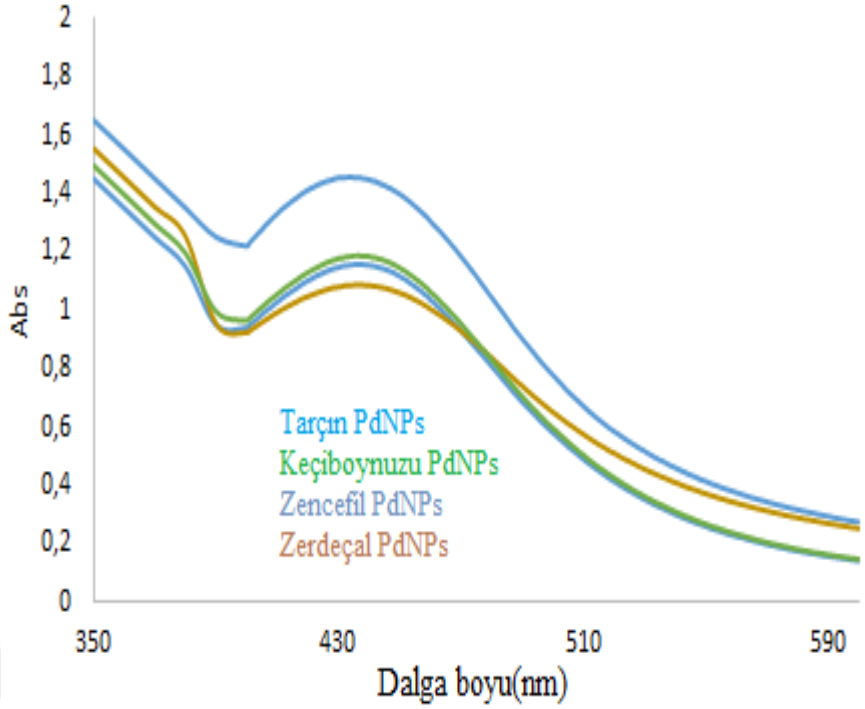
100 mL 0,01M $H_2Cl_6Pt.\ H_2O$ çözeltisi hazırlanmıştır. 7 mL keçiboynuzu ve 7 mL tarçın ekstraktlarına 50'şer mL 0,01M $H_2Cl_6Pt.\ H_2O$ çözeltisi eklenmiş ve 80 ^{0}C sıcaklığında 500 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Başlangıçtaki sarımtrak renk 20-25 dk. içinde koyu kahverengiye dönüşmüştür. 1 gece karanlıkta bekletilerek suyu uçurulmuş ve oluşan antioksidan platin nanoparçacıklar 2 kez deiyonize su ile yıkanarak karakterizasyon için saklanmıştır. Aynı işlemler zencefil ve zerdeçal için de uygulanarak PtNPs'lerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Platin nanoparçacıkların oluşumu hem renk değişimi gözlemlenerek hem de UV-Vis. ölçümleri yapılarak doğrulanmıştır. Sentezlenen PtNPs 234-240 nm arasında absorbans göstermiştir (Şekil 3.5). Elde edilen bulgular literatür ile uyumluluk göstermektedir (Nishanthi ve ark., 2019; Sahin ve Gubbuk; 2019).



Şekil 3.5. Platin nanoparçacıkların UV-Vis. ölçüm değerleri

3.5.4. Palladyum Nanoparçacıkların Sentezi

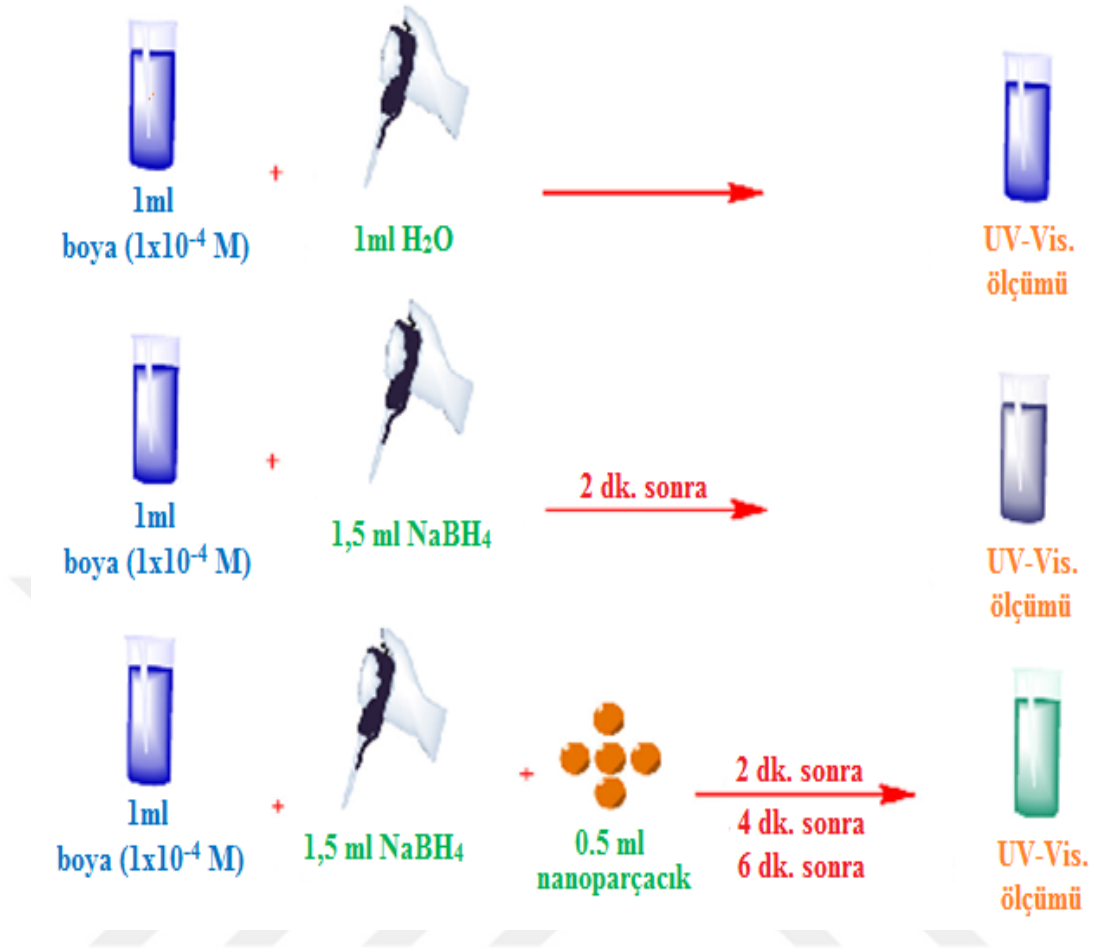
200 mL 0,01M $N_2O_6Pd.\ 2H_2O$ çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 50'şer mL alınarak 5'er mL'lik keçiboynuzu, tarçın, zencefil ve zerdeçal ekstraktlarına sırası ile eklenmiştir. Palladyum tuzu ve ekstrakt karışımlarının her biri oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda 500 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Başlangıçta turuncumsu görünümde olan karışımlar 15-20 dk. içerisinde koyu kahverengiye dönüşmüştür. Daha fazla nanoparçacık elde etmek için 1 gece karanlıkta bekletildikten sonra suları uçurulmuş ve oluşan antioksidan palladyum nanoparçacıklar 2 kez deiyonize su ile yıkanarak karakterizasyon için saklanmıştır. Palladyum nanoparçacıkların oluşumu hem renk değişimi gözlemlenerek hem de UV-Vis. ölçümleri yapılarak doğrulanmıştır. Sentezlenen PdNPs'ler 430-435 nm arasında absorbans göstermiştir (Şekil 3.6). Elde edilen bulguların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Kora ve Rastogi, 2018; Lebaschi ve ark, 2017).



Şekil 3.6. Palladyum Nanoparçacıkların UV-Vis. ölçüm değerleri

3.6. Kataliz Uygulamaları

Antioksidan bitkiler (keçiboynuzu, zencefil, zerdeçal ve tarçın) kullanılarak sentezlenen değerli metal içeren nanoparçacıklar (AgNPs, AuNPs, PtNPs ve PdNPs) rodhamin B, metil oranj ve metilen mavisinin indirgenmesinde $NaBH_4$ ile birlikte kullanılarak çok kısa bir sürede boyaların bozunması sağlanmıştır. 1mL 10^{-4} M boya alınarak 1mL H_2O eklenmiş ve UV-Vis. Spektrofotometrede ölçüm alınmıştır. Daha sonra 1,5 mL $NaBH_4$ ve 0,5 mL nanoparçacık eklenmiş ve UV-Vis. ölçümü alınmıştır. Her 2 dk. aralıkla ölçüm yapılarak işlem her bir nanoparçacık ve her bir boya için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir (Şahin ve Gübbük, 2019). Kataliz işlem basamakları Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7. Kataliz sürecinin şematik gösterimi

3.7. Hidrojen Üretimi

Sudan fotokatalitik hidrojen üretimi için elektron verici olarak trietanolamin (TEOA) çözeltisi ve ışık absorplayıcı olarak eosin-Y (EY) çözeltisi ultra saf suda hazırlanarak kullanılmıştır. Trietanolamin çözeltisi hazırlanması için 5 gram TEOA bir kaba tartılarak 100 mL ultra saf suda çözülmüştür. Bu çözeltinin pH'ını ayarlamada 1 M hidroklorik asit çözeltisi kullanılmıştır (pH=9). Hazırlanan EY (0,33 mM) ve TEOA (%5) çözeltilerine ultrasonikasyon işlemi uygulanarak ve içerisinden azot gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon kabına her biri için 10 mg nanoparçacıklar (katalizör) alındıktan sonra inert azot gazı atmosferi altında çözeltiler eklenerek kabın ağzı kauçuk bir septumla kapatılmıştır. Kabın ağzı parafin filmle sarılarak gaz giriş çıkışı engellenmiştir. Katalizörün homojen olarak dağılması için su banyosunda sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Bu aşamadan sonra reaksiyon kabı

Şekil 3.14'deki görünür bölgede ışık veren bir ışık kaynağı (300W Xenon lamba, $\lambda >$ 420 nm) karşısına yerleştirilmiş ve reaksiyonun homojen bir şekilde devam etmesi için manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmıştır. Elektron verici olarak %5'lik trietanolaminin (TEOA) sulu çözeltisi kullanılmıştır (pH=9). Işık kaynağından sürekli ışık verilerek ve karıştırılarak fotokatalitik hidrojen üretimi başlatılmıştır. Üretilen hidrojen miktarı gaz kromatografisinde çizilen kalibrasyon grafiğinden hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Fotokatalitik hidrojen üretimin reaksiyon sisteminin görünümü

Reaksiyon kabının üst kısmındaki gaz karışımından bir şırınga yardımıyla 1 mL alınarak gaz kromatografisine enjekte edilmiştir ve elde edilen hidrojen miktarı kalibrasyon grafiğinden hesaplanmıştır (Aslan, 2014).

Hidrojen üretim mekanizması şu şekildedir : Hidrojen üretimi sistemine gönderilen görünür bölge ışınları EY tarafından absorplanarak en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) elektronlar en düşük enerjili boş molekül orbitaline (LUMO) geçer, buradan da katalizör olarak kullanılan kristal nanoparçacığın iletkenlik bandına (CB) geçer ve buradaki elektronlar suda bulunan H^+ indirgeyerek hidrojen (H_2) gazına dönüştürür. Ortamda bulunan pH'ı 9'a ayarlanan TEOA, EY' nin HOMO' sundan ayrılan elektronları doldurarak boyar malzemenin kararlılığı ve hidrojen üretiminin devamlılığını sağlamaktadır.

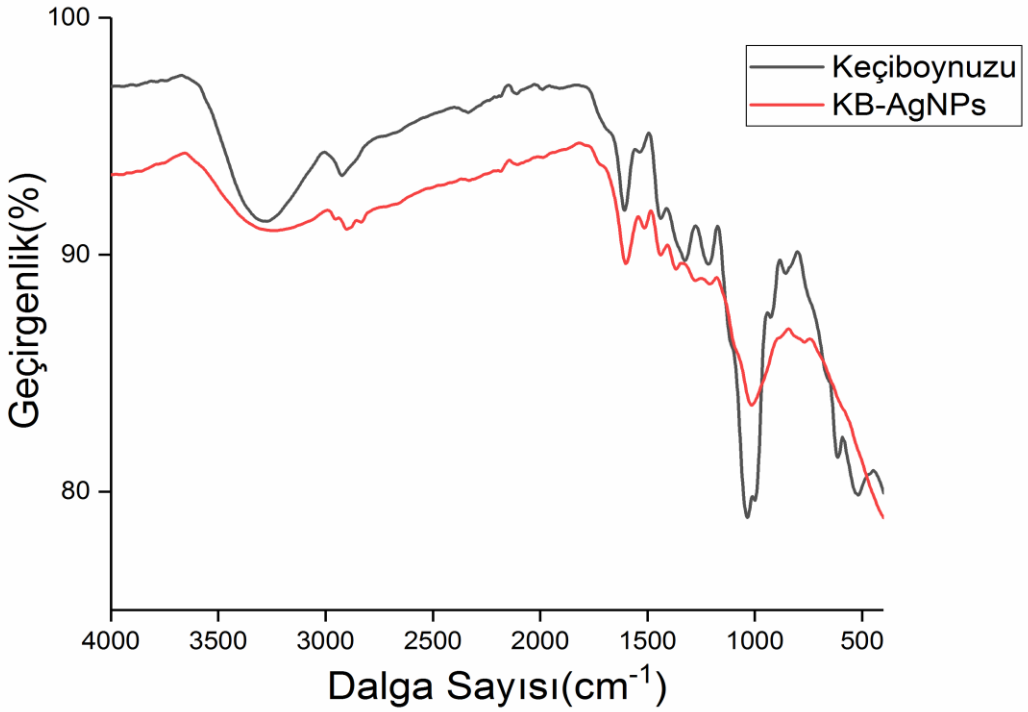
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

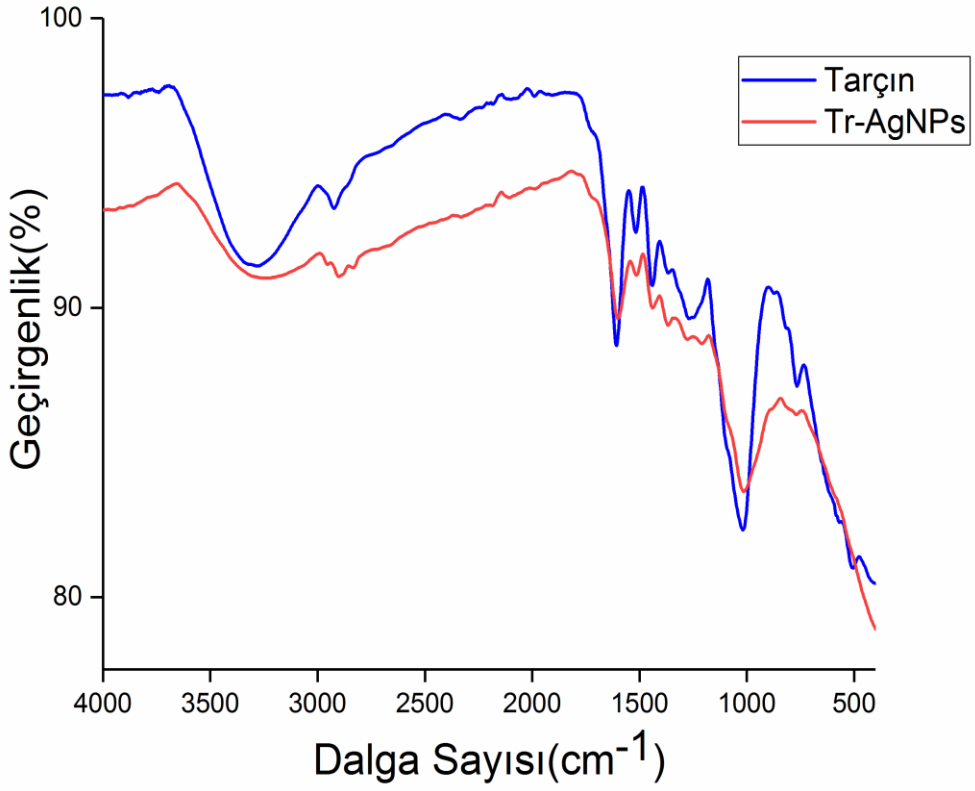
4.1.1. Gümüş Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

UV-Visible analiz sonuçlarından (Şekil 3.3) gümüş nanoparçacıkların 420-430 nm dalga boyunda absorbans göstermesinden sentezlendiği anlaşılmıştır, bu sonucu desteklemek ve nanoparçacıkların hangi bağlar üzerinden yürüdüğünü anlayabilmek için bütün antioksidan bitkilerin ve sentezlenen AgNPs'lerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1'de kullanılan antioksidan bitkiler ve sentezlenen gümüş nanoparçacıkların FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Gümüş nanoparçacıkların FT-IR spektrumlarında 3274 cm^{-1} dalga sayısında –OH piki gözlenmektedir. 2961 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik N-H bağına, 1766 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik C = C çift bağlarına veya aromatik halkalara 1650 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik karboksil grubunda C = O gerilmesine karşılık gelmektedir. 1026 cm^{-1}' de görülen pik aminlerin – CN – gerilmesine karşılık gelmektedir. 1307 cm^{-1}' de görülen pik geminal metil ile, 500 cm^{-1} dalgaboyunda görülen pik metalik gümüş ile ilişkilendirilebilir.

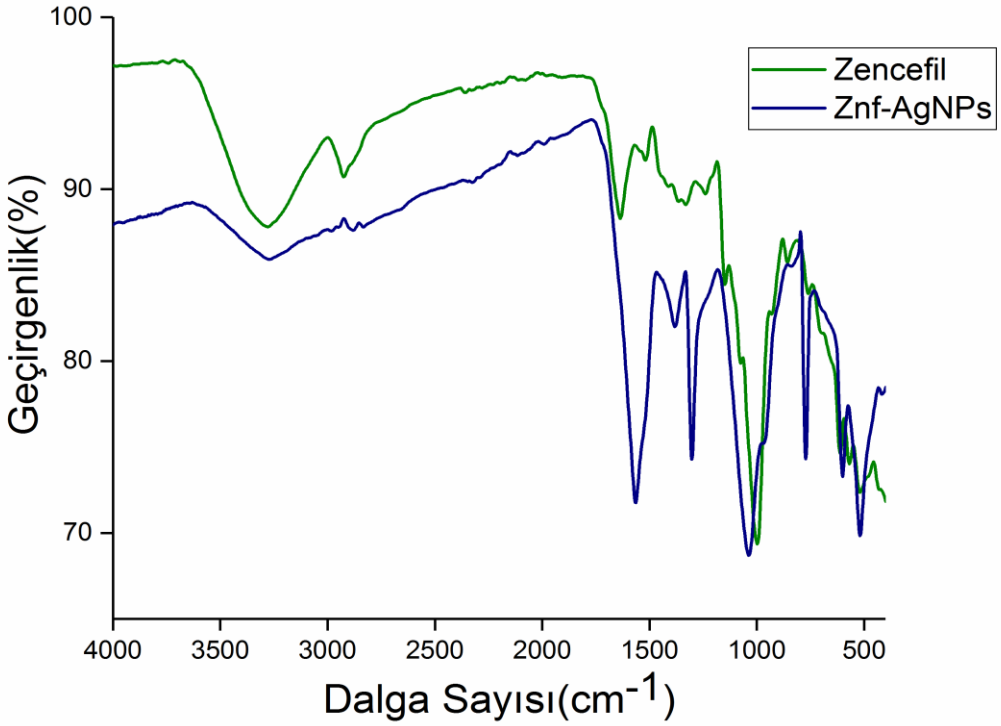
FT-IR sonuçları bitki özlerinde alkalin, metilen, alken, amin ve karboksil gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Bu kimyasal grupların gümüş nanoparçacıkların sentezine yardımcı olan indirgeyici ajan oldukları kanıtlanmıştır. Bitki ve nanoparçacık spektrumları kıyaslandığında 1650 cm^{-1} dalga sayısında görülen C=O karboksil pikinin şiddetinin azaldığı ve 1500 cm^{-1}'de bulunan absorbsiyon bandının kuvvetlendiği görülmüştür, bu da gümüş nanoparçacık oluşumu üzerine COOH grubuna sahip bileşiklerin etkisinin olduğunu düşündürmektedir. Benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır (Ajitha ve ark., 2018; Arya ve ark., 2018; Baghayeri ve ark., 2018; Begum ve ark., 2018; Nakkala ve ark., 2018; Seku ve ark., 2018; Anupama ve Madhumitha, 2017; Balwe ve ark., 2017).



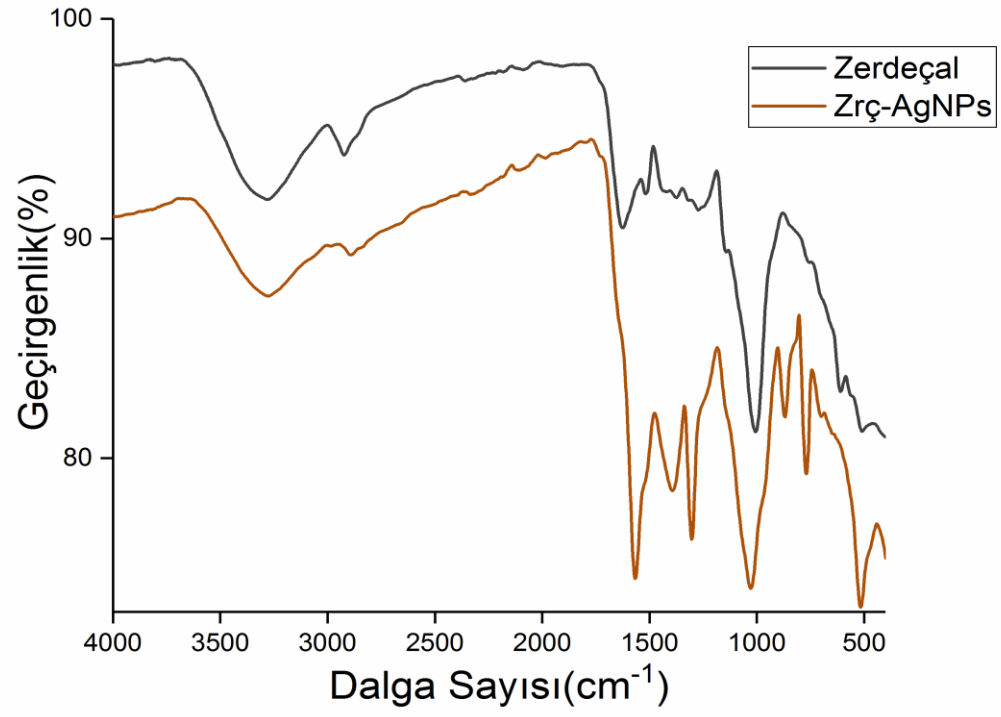
a) KB ve KB-AgNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



b) Tr ve Tr-AgNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



c) Znf ve Znf-AgNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

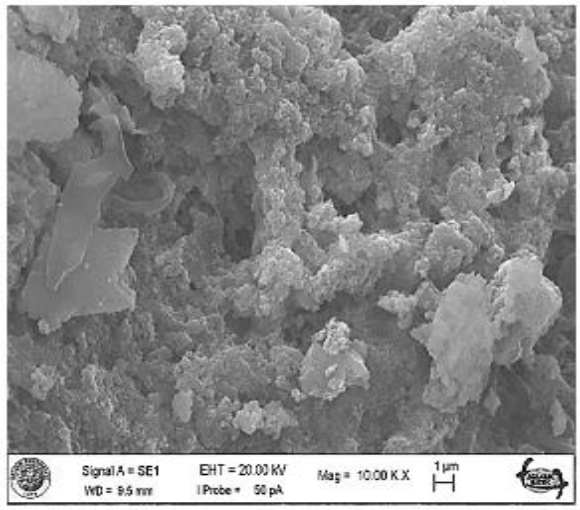


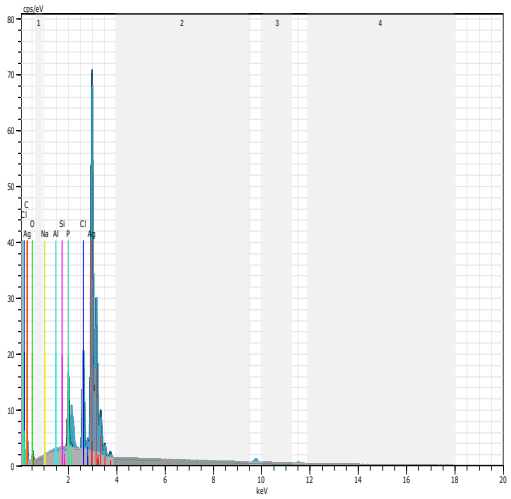
d) Zrç ve Zrç-AgNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Şekil 4.1. Bitki ve Bitki-AgNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Nanoparçacıkların morfolojik yapısının aydınlatılması ve gümüş (Ag) varlığının tespiti için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.2.'de SEM fotoğrafları ve nanoparçacıkta bulunan element ve oranlarını gösteren EDX sonuçları verilmiştir. EDX analizleri SEM fotoğrafları üzerinde seçilen bir bölgede yapılmış olup, sonuçlar ortalama % değer olarak elde edilmiştir.

EDX analizinde Ag metalinin yanında Na, O, Cl, Mg gibi elementlerde görülmektedir ve bunların kullanılan bitki ekstraktlarından geldiği düşünülmektedir. Şekil 4.2b'de EDX analizinde görülen demir elementinin varlığının tarçının demir içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.2a ve 4.2d'de görülen P elementinin keçiboynuzu ve zerdeçal özütünden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. EDX analizlerinden gümüş nanoparçacıkların genel olarak düzenli dağılıma sahip olduğu görülmektedir. AgNPs'lerin SEM görüntülerinden taneciklerin yapı itibari ile birbirine benzedikleri ve genellikle küresel formda oldukları görülmektedir.

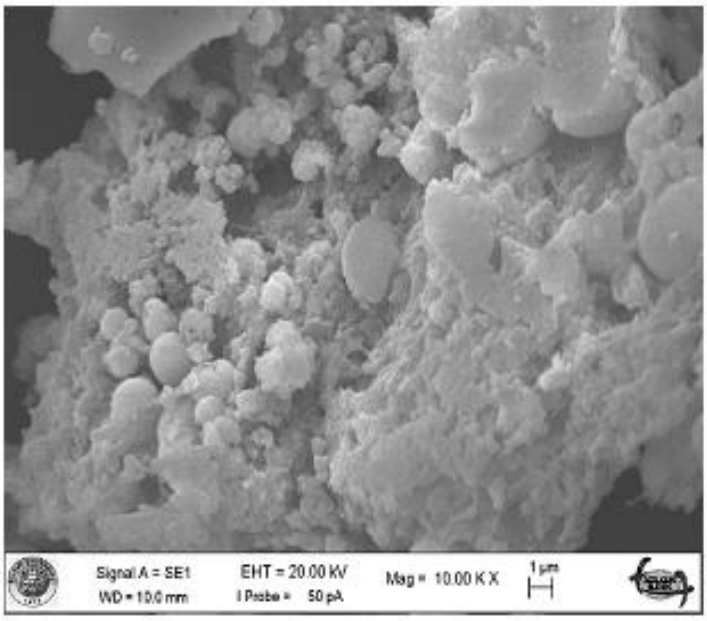


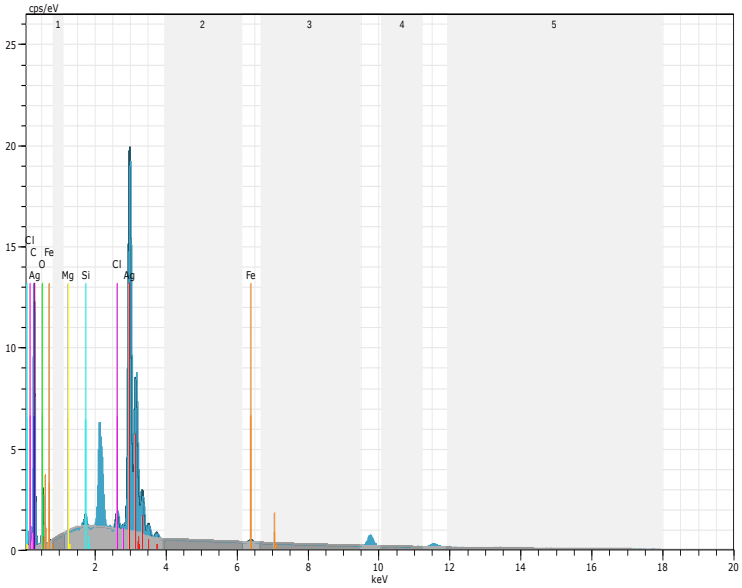


Spectrum: Objects

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Silver	L-series	56.18	72.68	31.82	2.3
Oxygen	K-series	9.99	12.93	38.17	1.9
Chlorine	K-series	4.36	5.65	7.52	0.2
Aluminium	K-series	0.01	0.01	0.01	0.0
Silicon	K-series	0.04	0.06	0.10	0.0
Sodium	K-series	0.16	0.21	0.43	0.0
Carbon	K-series	2.90	3.75	14.74	0.6
Phosphorus	K-series	3.65	4.72	7.21	0.2
	Total:	77.30	100.00	100.00	

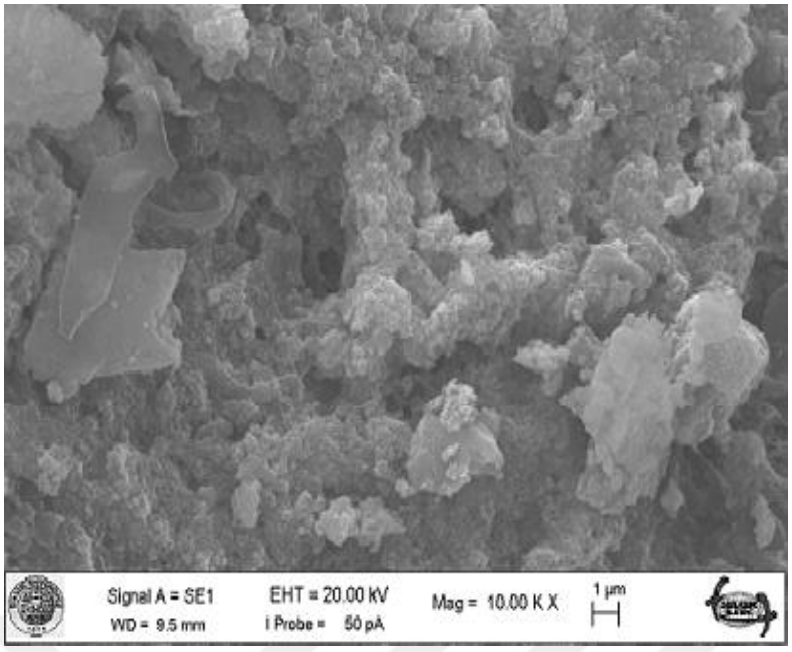
a) Keçiboynuzu –AgNPs'e ait SEM ve EDX Analizi

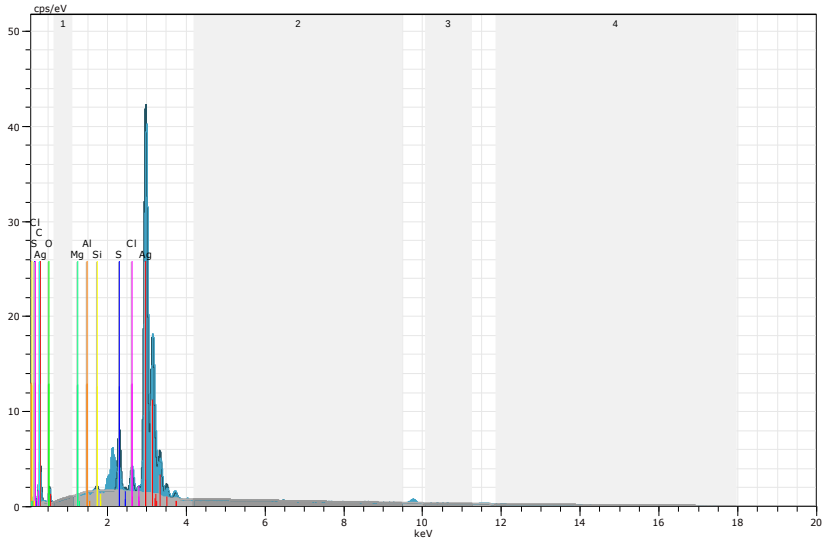




Element	Seri	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Silver	L-series	38.52	49.08	7.82
Oxygen	K-series	18.10	27.76	48.24
Carbon	K-series	15.60	22.12	43.35
Silicon	K-series	0.26	0.36	0.28
Chlorine	K-series	0.10	0.14	0.08
Magnesium	K-series	0.03	0.04	0.04
Iron	K-series	0.36	0.50	0.19
	Total:	72.98	100.00	100.00

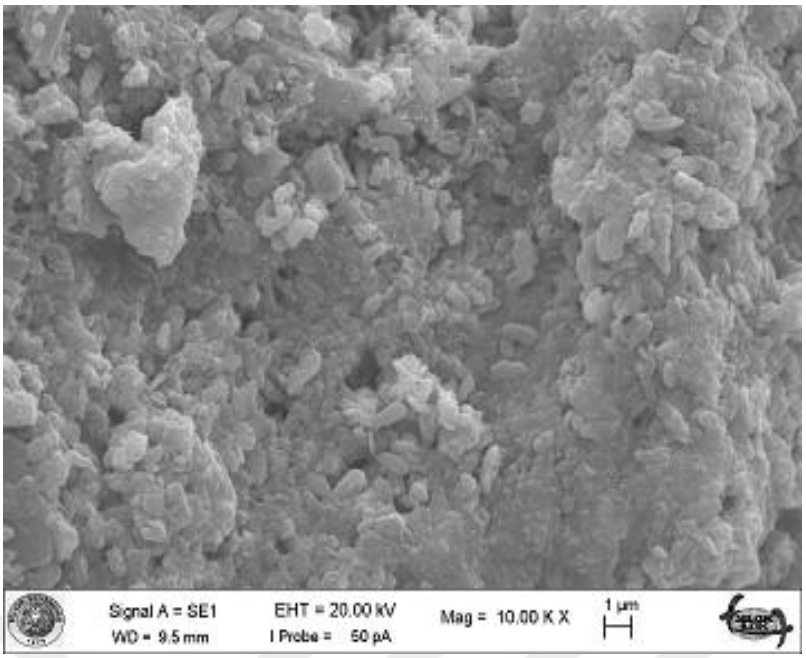
b) Tarçın-AgNPs'e ait SEM ve EDX Analizi

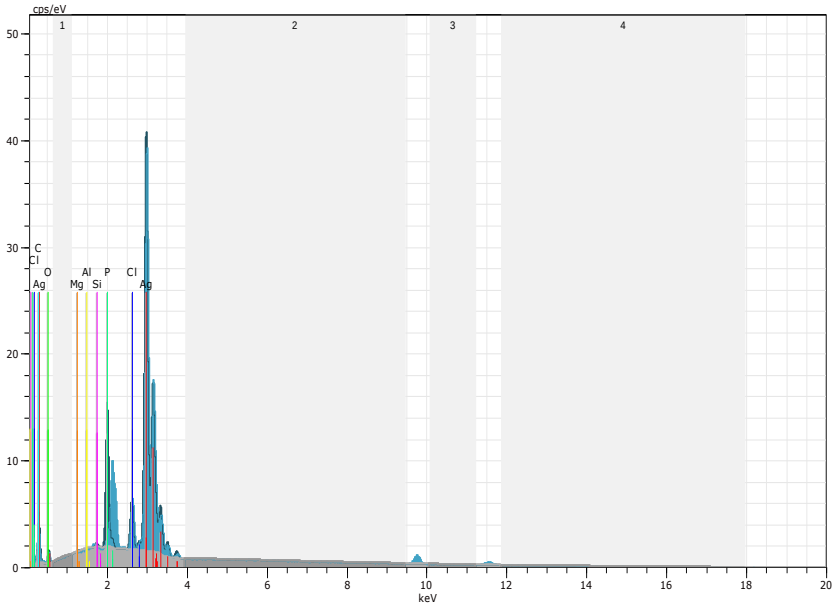




Element	Seri	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]
Silver	L-series	59.66	71.12	27.24
Oxygen	K-series	14.98	17.85	46.11
Sulfur	K-series	3.44	4.10	5.28
Carbon	K-series	4.84	5.76	19.83
Chlorine	K-series	0.58	0.69	0.81
Aluminium	K-series	0.03	0.03	0.05
Magnesium	K-series	0.11	0.13	0.23
	Total:	83.90	100.00	100.00

c) Zencefil-AgNPs'e ait SEM ve EDX Analizi





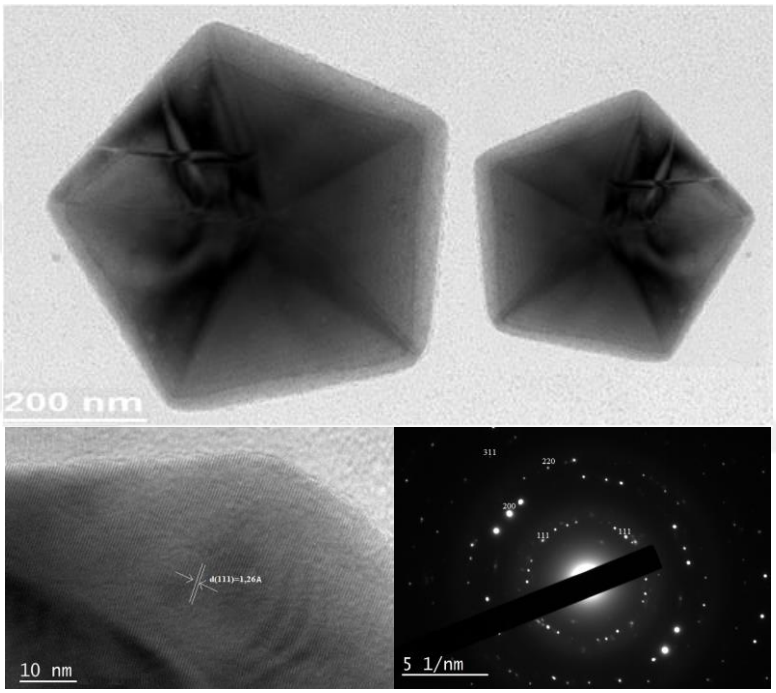
Spectrum: Objects

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Silver	L-series	53.18	66.64	25.35	1.9
Oxygen	K-series	15.47	19.39	49.73	2.6
Phosphorus	K-series	6.03	7.55	10.01	0.3
Chlorine	K-series	1.40	1.76	2.03	0.1
Silicon	K-series	0.79	0.99	1.45	0.1
Carbon	K-series	2.40	3.01	10.28	0.5
Aluminium	K-series	0.03	0.04	0.06	0.0
Magnesium	K-series	0.13	0.16	0.27	0.0

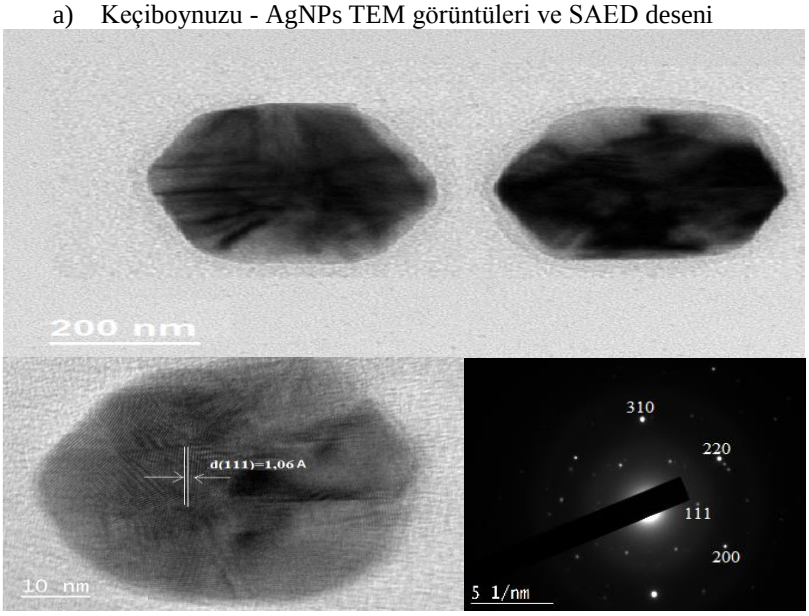
d) Zerdeçal-AgNPs'e ait SEM ve EDX Analizi

Şekil 4.2. AgNPs'lere ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri

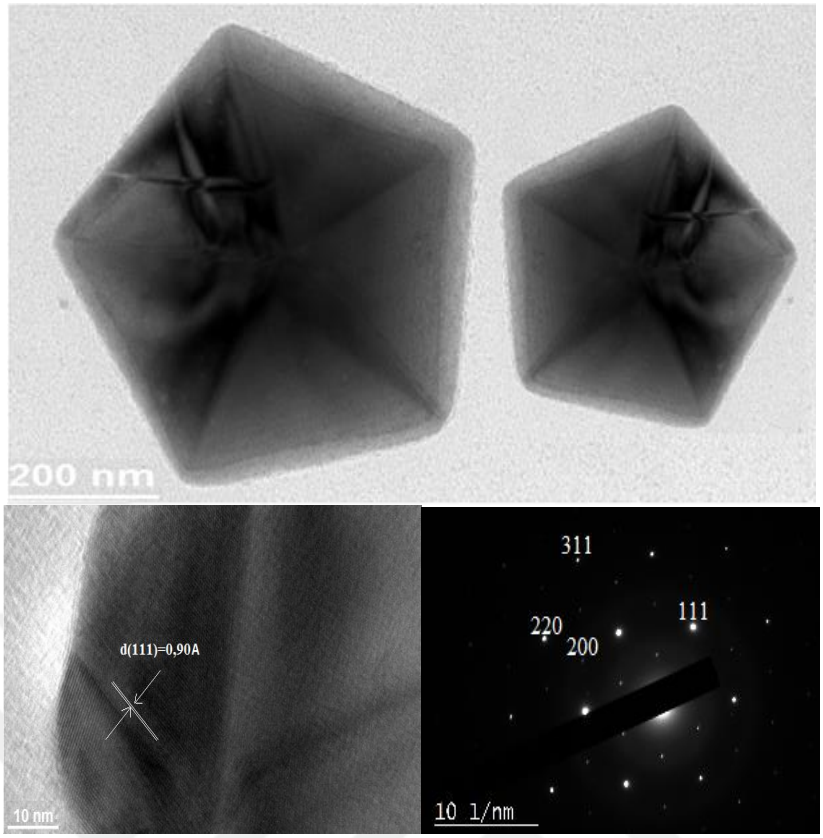
Sentezlenen gümüş nanoparçacıkların geometrik özellikleri, partikül büyüklüğü ve dağılımını görebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.3.'de gümüş nanoparçacıkların düzgün bir şekilde oluştuğu, kristal yapıda oldukları ve boyutları arasında çok büyük farklar görülmediği gözlenmektedir (Ajitha ve ark., 2018; Arya ve ark., 2018). Gümüş nanoparçacıkların daha yakından alınmış (HRTEM) görüntülerinden nanoparçacıkların boyutları keçiboynuzu, tarçın, zencefil ve zerdeçal AgNPs için sırasıyla 12.6 ±1 nm, 10.6 ±1 nm, 9.0 ±1 nm ve 10.0 ±1 nm olarak hesaplanmıştır. Bu da teorik olarak Şekil 4.4. XRD spektrumlarından Scherrer eşitliğiyle hesaplanan parçacık boyutları ile uyum halindedir.



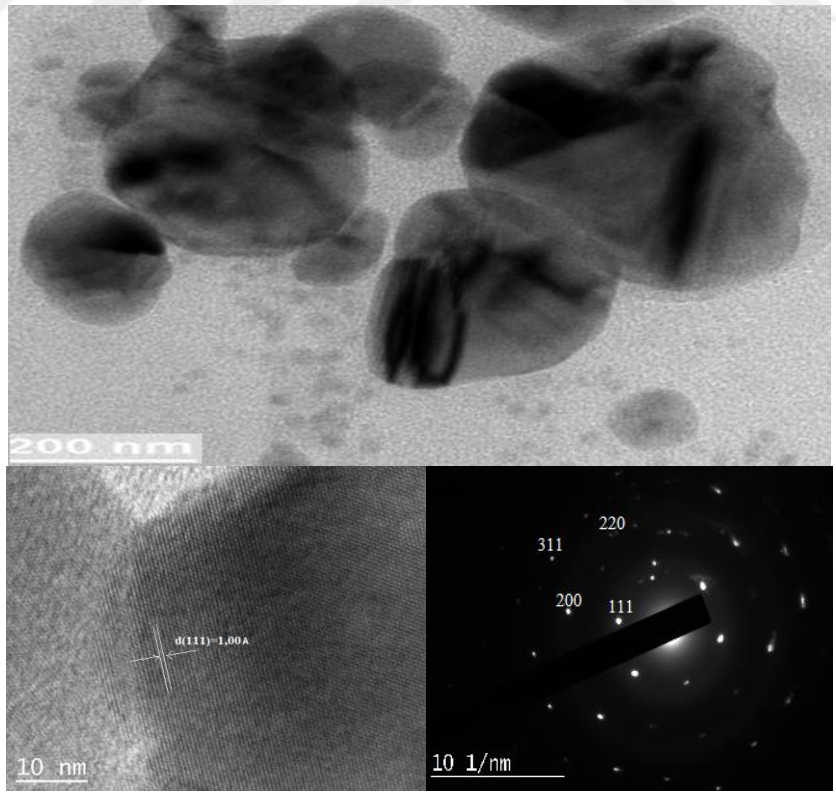
a) Keçiboynuzu - AgNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni



b) Tarçın - AgNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni



c) Zencefil - AgNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni



d) Zerdeçal - AgNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni

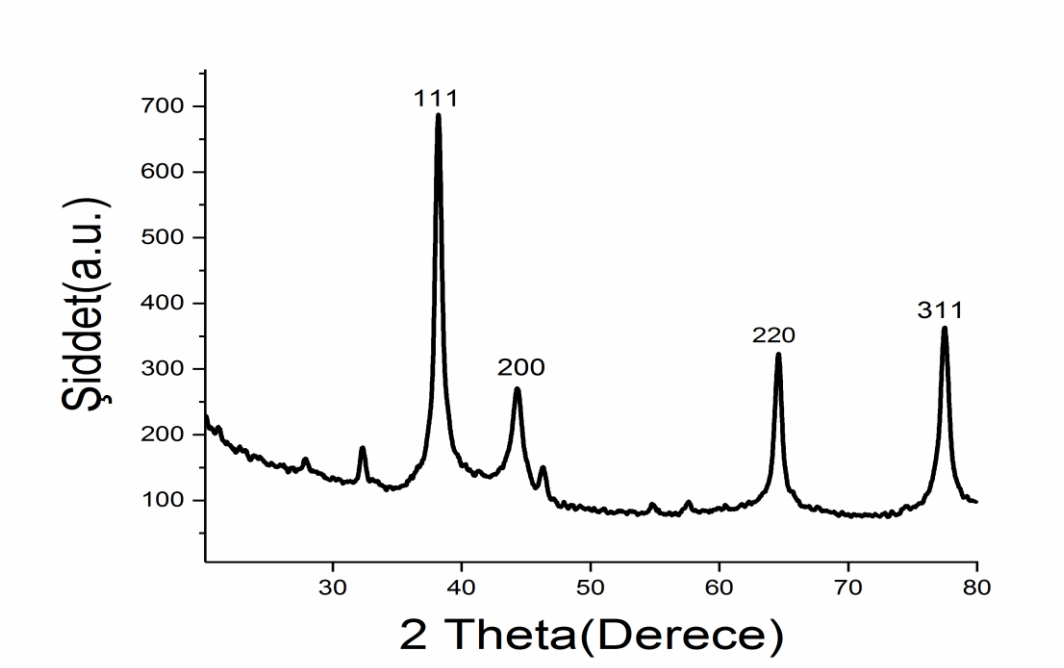
Şekil 4.3. Bitki – AgNPs TEM görüntüleri ve SAED desenleri

Elde edilen gümüş nanoparçacıkların kristal yapısını belirlemek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.4.'de sentezlenen AgNPs'lere ait XRD sonuçları verilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri sonucunda elementel gümüş için 38.1, 44.3, 64.4 ve 78.1 açı değerlerine karşılık gelen 111, 200, 220 ve 311 kristal yapılarına ait pikler görülmüştür (JCPDS 04–0783). Bu sonuçlardan yapıda yüzey merkezli kübik yapıda (face-centered cubic) FCC yapıda metalik gümüşün olduğu anlaşılmıştır (Ahmed ve Emam, 2019). Ayrıca kırınım desenlerinden ortamda indirgenmemiş olarak bulunan $AgNO_3$'ün safsızlık olarak yapıda bulunduğu ve EDX analizlerinde (Şekil 4.2) belirtilen metallerin safsızlık olarak bulunduğu sonucuna varılmıştır.

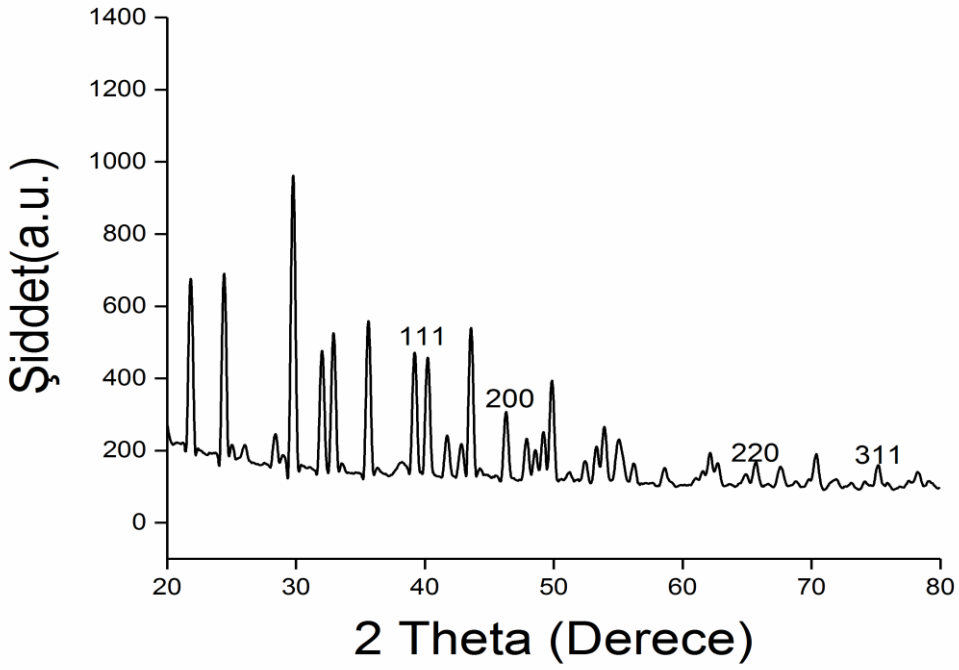
Bütün gümüş nanoparçacıkların parçacık büyüklüğü XRD Analiz sonuçlarından Scherrer eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Scherrer eşitliği kullanılarak D_{111} parçacık büyüklüğünün hesaplanması;

$$D_c = \frac{0{,}94\ X\ \lambda}{L(\cos\ \theta)}$$

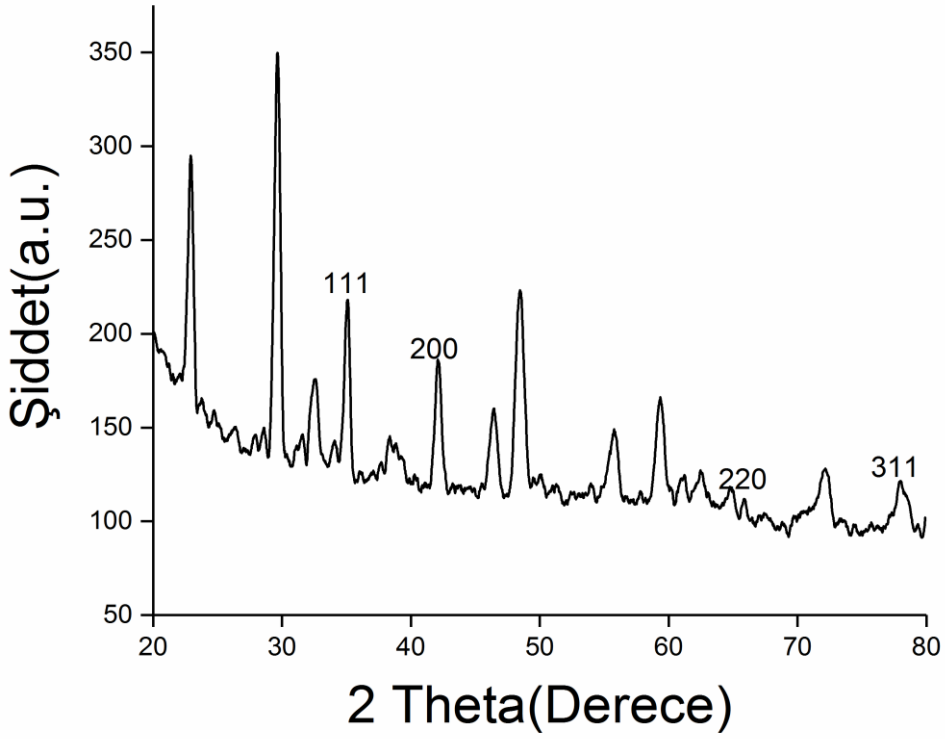
D parçacık büyüklüğü (nanometre), 0,94 kristal şekli ile ilgili sabit, L spektrumda bulunan maksimum yoğunluktaki (111 düzlemindeki) pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin ölçüsü, ʎ X-ışını dalga boyu ve θ kırınım piki (Bragg) açısı olarak ifade edilmektedir. Karakteristik Ag (111) piki ile yapılan hesaplamada bulunan ortalama değer; keçiboynuzu için 12.61 nm, tarçın için 10.68 nm, zencefil için 9.04 nm ve zerdeçal için 10.08 nm'dir.



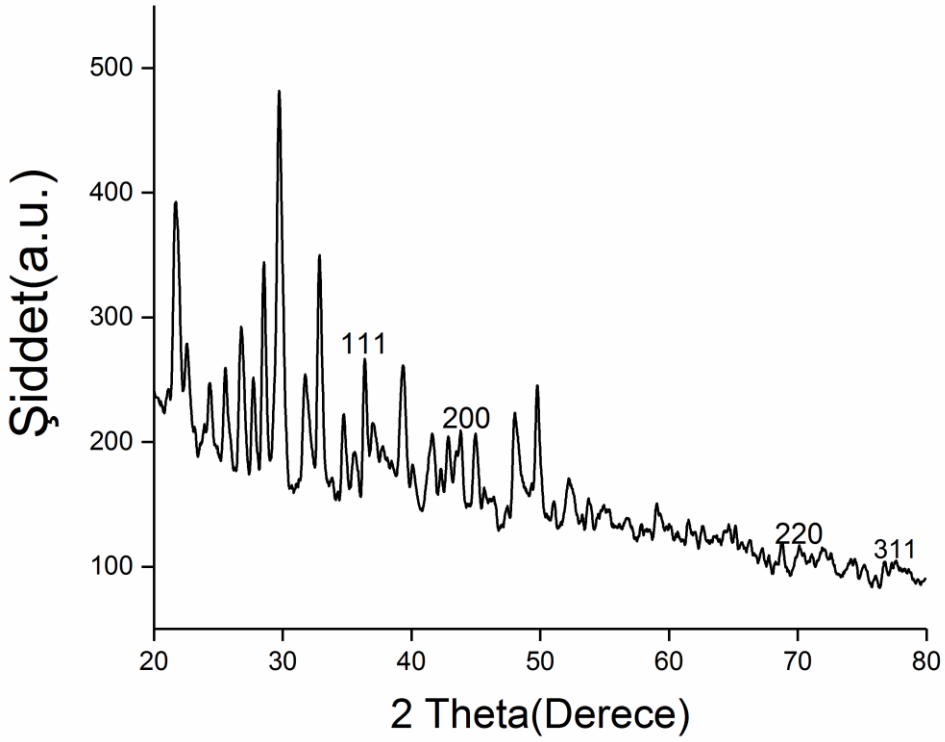
a) Keçiboynuzu-AgNPs XRD Analizi



b) Tarçın-AgNPs XRD Analizi



c) Zencefil-AgNPs XRD Analizi



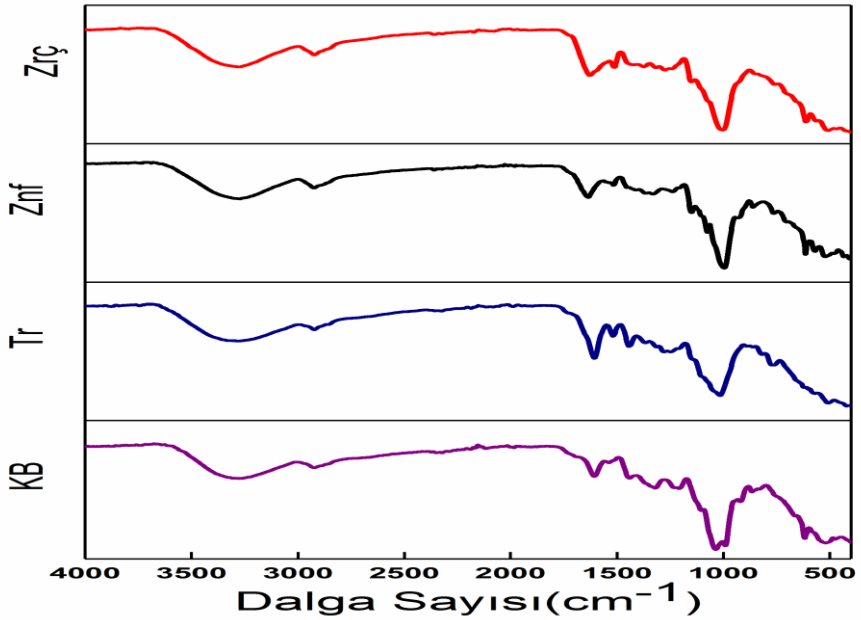
d) Zerdeçal-AgNPs XRD Analizi

Şekil 4.4. Bitki-AgNPs'lerin XRD Analizleri

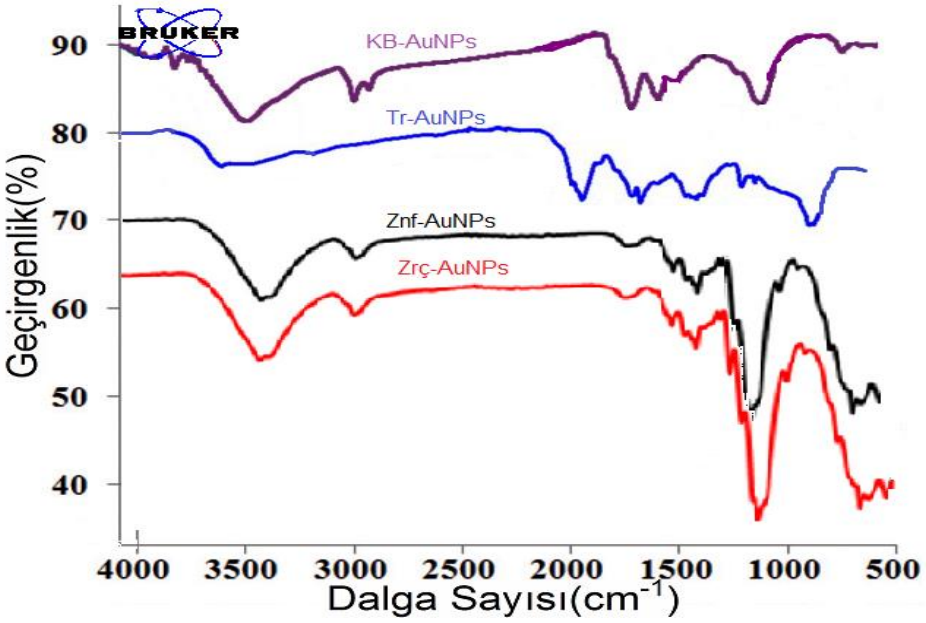
4.1.2. Altın Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

UV-Visible analiz sonuçlarından (Şekil 3.4) altın nanoparçacıkların 532-540 nm dalga boylarında karakteristik pikleri gözlendiğinden sentezlendikleri anlaşılmıştır. Sentezlenen tüm AuNPs'lerin ve kullanılan antioksidan bitkilerin FT-IR analizleri yapılmıştır. FT-IR analizi sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. IR spektrumları incelendiğinde numunelerde benzer yapıların olduğu görülmektedir. Bu durum benzer dalga sayılarında gözlemlenen piklerden anlaşılmaktadır. 3274 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik –OH gerilimini göstermektedir. 2961 cm^{-1}'de görülen pik N-H bağına, 1766 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik C = C çift bağlarına veya aromatik halkalara, 1650 cm^{-1}'de görülen pik karboksil grubunda C = O gerilmesine karşılık gelmektedir. Antioksidanların FT-IR analizlerinde 1026 cm^{-1}' de görülen pik aminlerin – CN – gerilmesine karşılık gelmektedir. 1307 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik geminal metilden kaynaklanmaktadır. Altın nanoparçacıkların FT-IR analizlerinde 530 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik metalik altın ile ilişkilendirilebilir. FT-IR analizi bitki özlerinde alkalin, metilen, alken, amin ve

karboksil gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Bu kimyasal grupların nanoparçacıkların sentezine yardımcı olan indirgeyici ajan oldukları kanıtlanmıştır. Bitki ve nanoparçacık spektrumları kıyaslandığında 1650 cm^{-1} dalga sayısında görülen C=O karboksil pikinin şiddetinin azaldığı ve 1500 cm^{-1} de bulunan absorbsiyon bandının kuvvetlendiği görülmüştür, bu da altın nanoparçacık oluşumu üzerine COOH grubuna sahip bileşiklerin etkisinin olduğunu düşündürmektedir. Benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır (Bogireddy ve ark., 2018; Chahardoli ve ark, 2018; Gangapuram ve ark., 2018; Ullah ve ark., 2019).



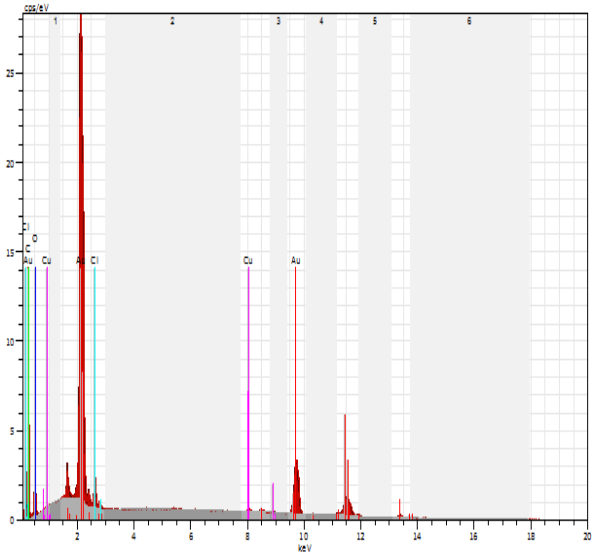
Şekil 4.5. Antioksidanların FT-IR spektrumları



Şekil 4.6. AuNPs FT-IR spektrumları

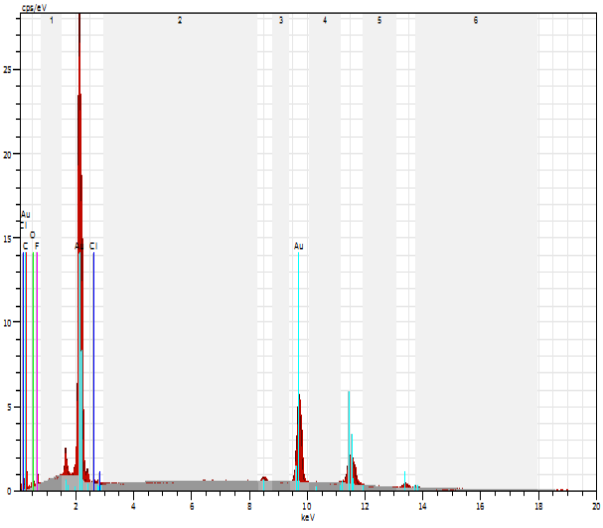
Nanoparçacıkların morfolojik yapısı ve altın varlığının tespiti için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. SEM görüntülerine göre yüzey morfolojisi ve tanecik şekli; EDX'e göre de elementel analiz hakkında bilgiler edinilmiştir. Şekil 4.7'de EDX sonuçları ve Şekil 4.8'de SEM fotoğrafları verilmiştir.

EDX analizinde Au metalinin yanında C, O, Cl, F gibi elementlerde görülmektedir ve bunların kullanılan bitki özütünden geldiği düşünülmektedir. Şekil 4.7a'da EDX analizinde görülen bakır elementinin varlığının keçiboynuzunun Cu içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



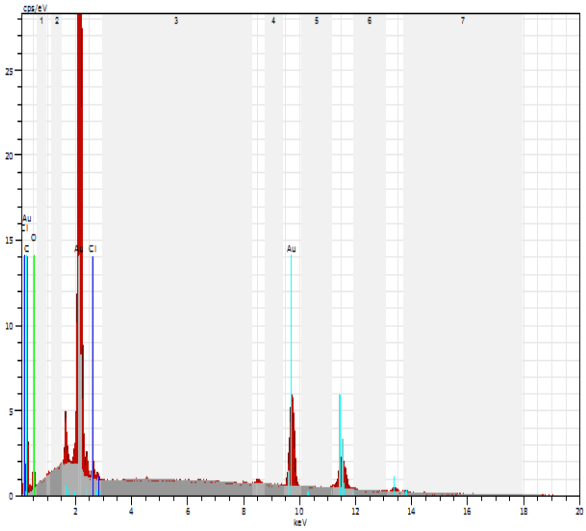
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Gold	L-series	52.43	57.62	8.88	1.5
Carbon	K-series	20.42	22.44	56.72	2.7
Oxygen	K-series	15.37	16.89	32.05	2.0
Chlorine	K-series	2.16	2.38	2.04	0.1
Copper	K-series	0.61	0.67	0.32	0.0
Total:		90.99	100.00	100.00	

a) Keçiboynuzu-AuNPs'e ait EDX Analiz Sonuçları



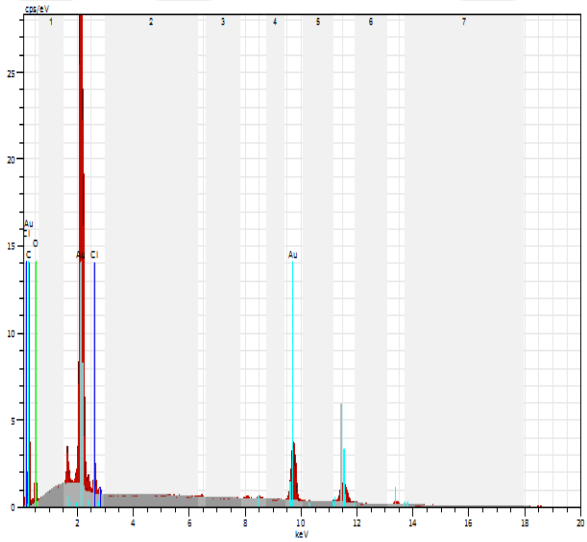
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	4.39	4.27	31.12	0.9
Oxygen	K-series	2.68	2.61	14.26	0.5
Chlorine	K-series	0.72	0.70	1.72	0.1
Gold	L-series	92.07	89.58	39.81	2.7
Fluorine	K-series	2.92	2.84	13.09	0.5
Total:		102.78	100.00	100.00	

b) Tarçın-AuNPs'e ait EDX Analiz Sonuçları



Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	11.13	11.72	51.54	1.8
Oxygen	K-series	7.14	7.52	24.83	1.1
Chlorine	K-series	1.53	1.61	2.40	0.1
Gold	L-series	75.20	79.15	21.23	2.2
Total:		95.01	100.00	100.00	

c) Zencefil-AuNPs'e ait EDX Analiz Sonuçları

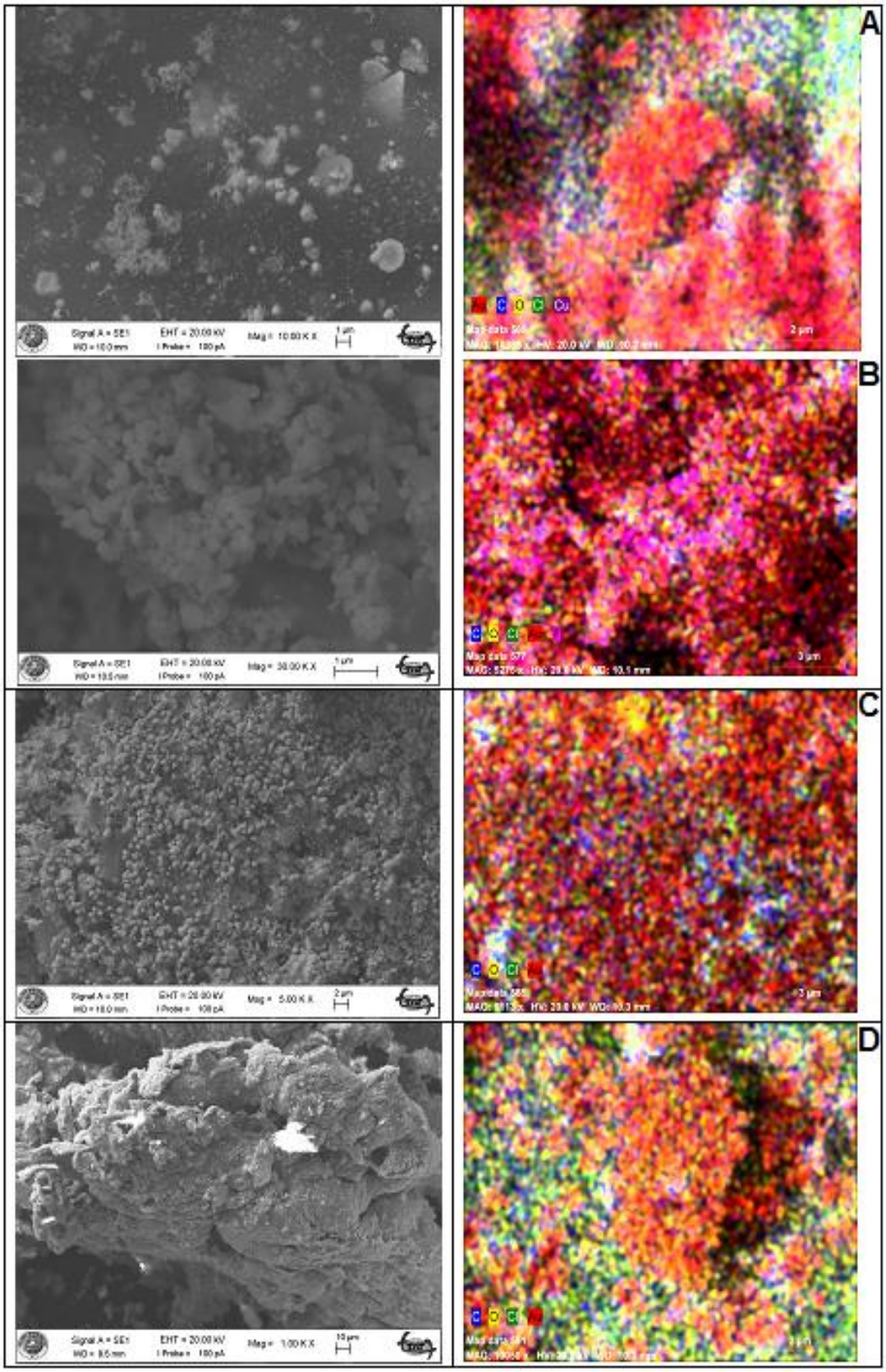


Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	15.61	16.60	52.75	2.4
Oxygen	K-series	12.51	13.30	31.74	1.8
Chlorine	K-series	2.06	2.19	2.36	0.1
Gold	L-series	63.87	67.91	13.16	1.9
Total:		94.05	100.00	100.00	

d) Zerdeçal-AuNPs'e ait EDX Analiz Sonuçları

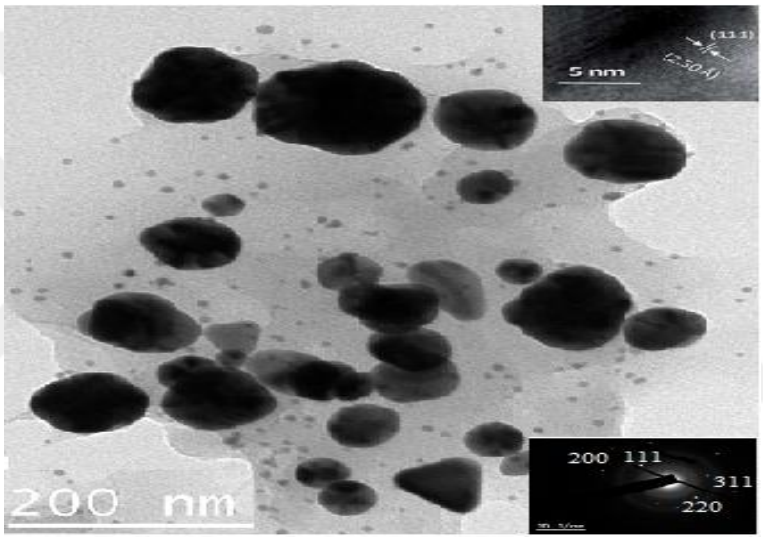
Şekil 4.7. Bitki-AuNPs'e ait EDX Analiz Sonuçları

Şekil 4.7'deki EDX spektrumlarında görülen 2,00 ve 10,00 keV'daki pikler metalik altını işaret etmektedir. 2,00 keV 'deki altın piki 10,00 keV' deki altın pikinden daha güçlüdür. Bunun nedeni düşük enerjili elektronların uyarılma enerjisine uygun olan düşük hızlandırma voltajı uygulanmasından dolayı olmaktadır. Düşük hızlandırma voltajında çoğu düşük enerjili elektronlar ve bazı yüksek enerjili elektronlar uyarılır. Bu yüzden 2,00 keV'deki pik 10,00 keV'deki pikten daha büyüktür (Dong ve ark., 2014). AuNPs SEM görüntülerinden (Şekil 4.8) altın nanoparçacıkların genel olarak düzenli dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

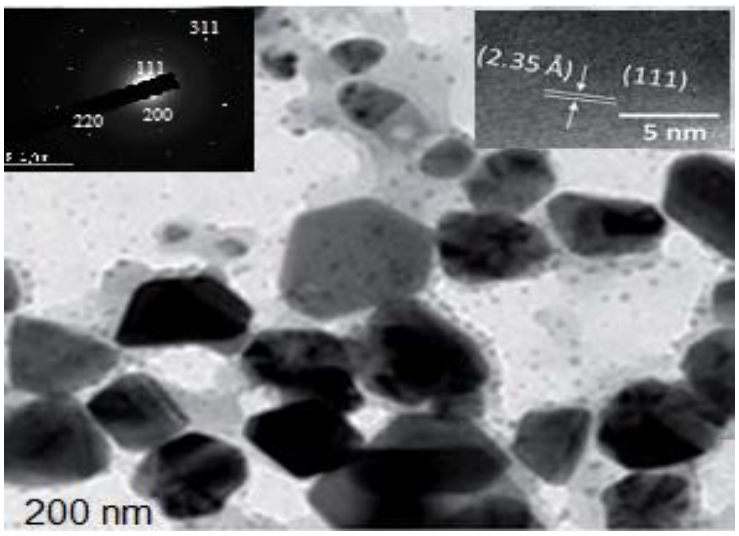


Şekil 4.8. A)Keçiboynuzu B) Tarçın C)Zencefil D)Zerdeçal eks. İndirgeyici ajan olarak kullanılması ile sentezlenen AuNPs SEM Analizleri

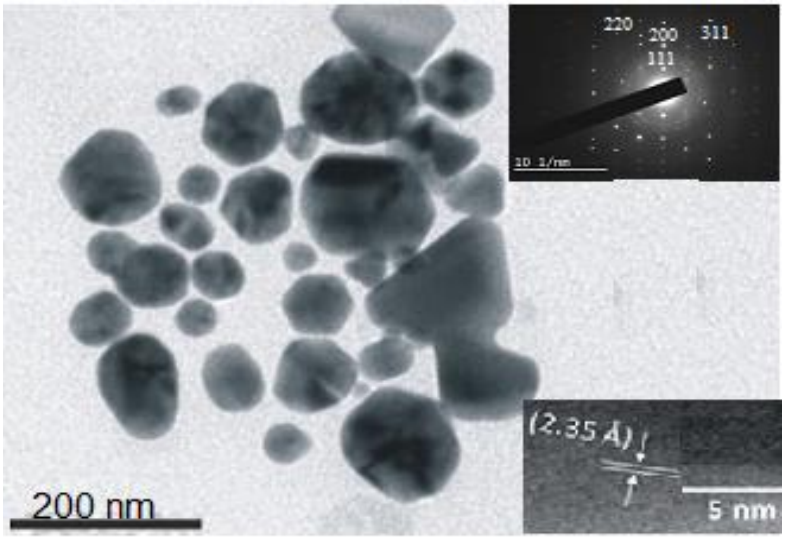
Sentezlenen altın nanoparçacıkların geometrik özellikleri, partikül büyüklüğü ve dağılımını görebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9'da altın nanoparçacıkların düzgün bir şekilde oluştuğu ve boyutları arasında çok büyük farklar görülmediği gözlenmektedir (Bogireddy ve ark., 2018). Altın nanoparçacıkların daha yakından alınmış görüntüsünde ise parçacıkların boyutları XRD spektrumundan Scherrer eşitliğiyle hesaplanan parçacık boyutları ile uyum halinde olduğu görülmektedir. Ayrıca TEM ile SAED metodu sayesinde altın nanoparçacıkların XRD spektrumundan alınan kristal özellikleri (Kübik: hekzaoktahedral) doğrulanmıştır. Şekil 4.9'da görülen kırınım halkaları altın nanoparçacıklarını göstermektedir ve görülen kırınım halkaları XRD spektrumlarıyla uyum içerisindedir.



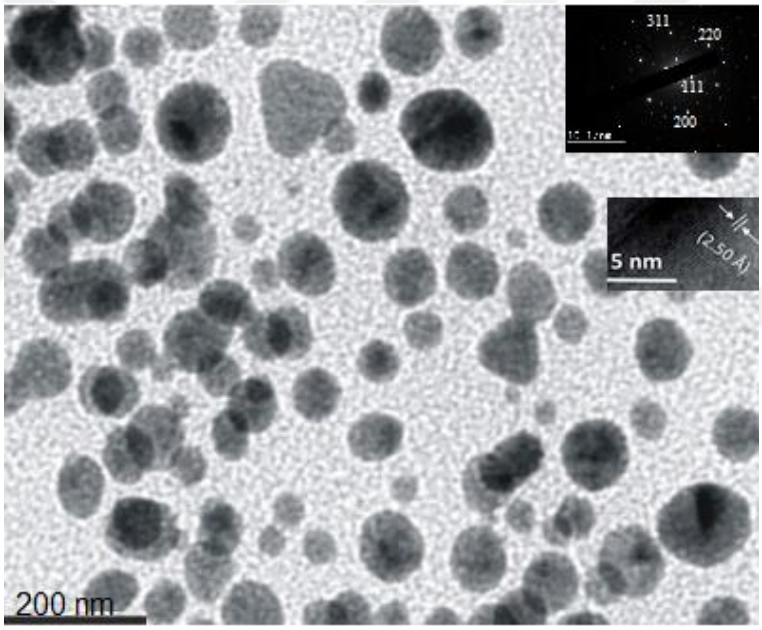
a) Keçiboynuzu-AuNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni



b) Tarçın-AuNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni



c) Zencefil-AuNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni



d) Zerdeçal-AuNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni

Şekil 4.9. Bitki-AuNPs TEM görüntüleri ve SAED deseni

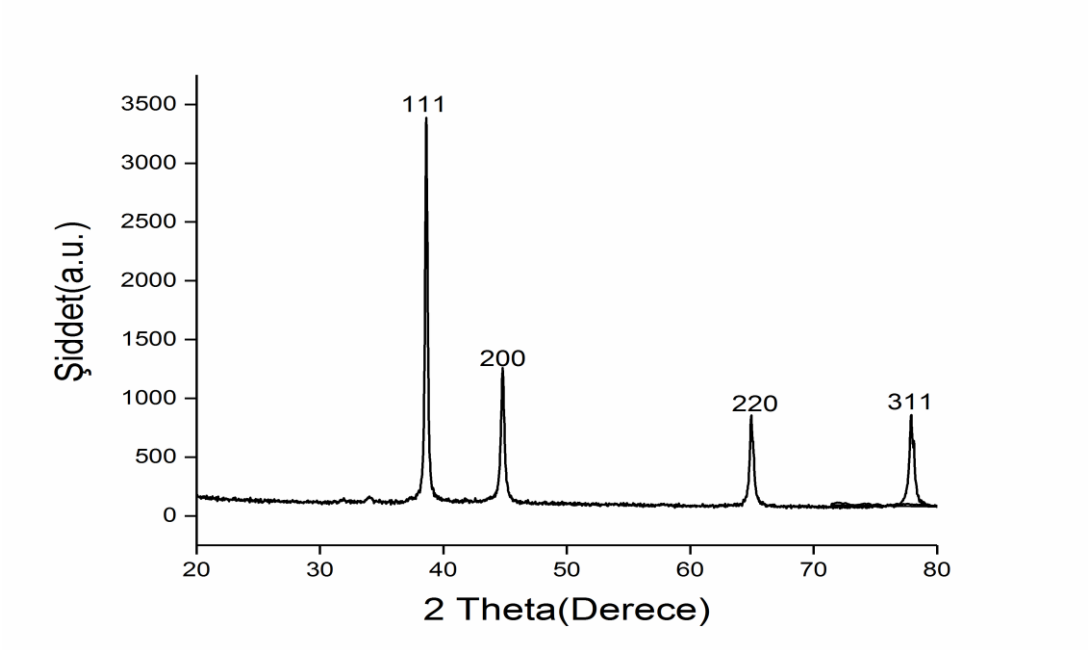
Elde edilen altın nanoparçacıkların kristal yapısını belirlemek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.10'da sentezlenen AuNPs'lere ait XRD sonuçları verilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri sonucunda elementel altın için 38.2, 44.8, 64.8 ve 78.1 açı değerlerine karşılık gelen 111, 200, 220 ve 311 kristal yapılarına ait pikler görülmüştür (JCPDS 04-0784). Bu sonuçlardan yapıda yüzey merkezli kübik yapıda metalik altının olduğu anlaşılmıştır (Emam, 2019). Ayrıca ilave piklerin olmaması hazırlanan altın nanoparçacıkların yüksek saflıkta olduğunu göstermiştir.

Bütün altın nanoparçacıkların parçacık büyüklüğü XRD Analiz sonuçlarından Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Scherrer eşitliği kullanılarak D_{111} parçacık büyüklüğünün hesaplanması;

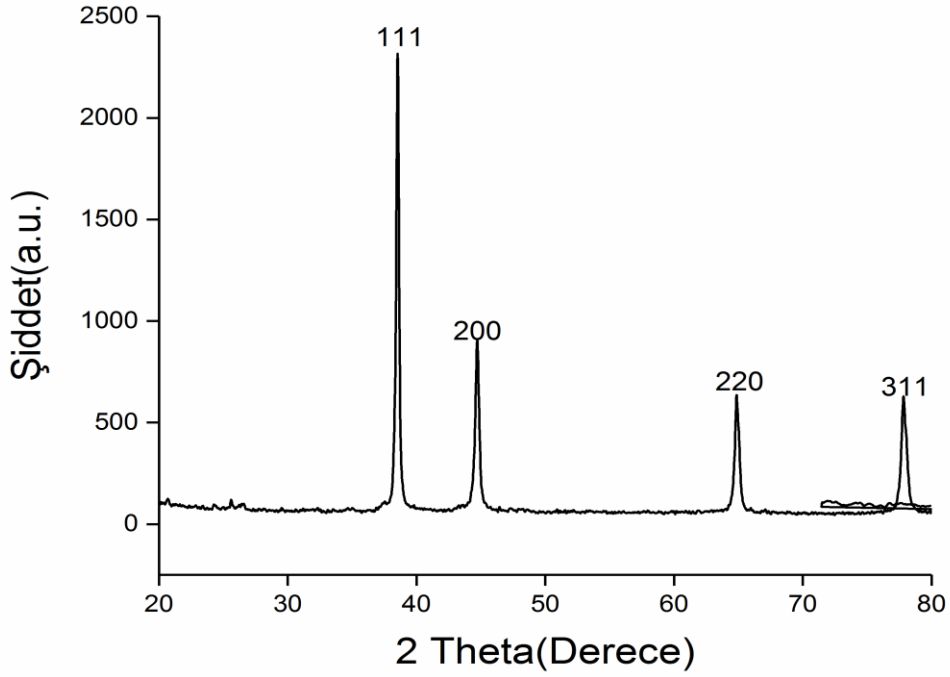
$$D_c = \frac{0{,}94\ X\ \lambda}{L(\cos\ \theta)}$$

D parçacık büyüklüğü (nanometre), 0,94 kristal şekli ile ilgili sabit, L spektrumda bulunan maksimum yoğunluktaki (111 düzlemindeki) pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin ölçüsü, ʎ X-ışını dalga boyu ve θ kırınım piki (Bragg) açısı olarak ifade edilmektedir. Karakteristik Au (111) piki ile yapılan hesaplamada bulunan ortalama değer; keçiboynuzu için 25.61 nm, tarçın için 23.58 nm, zencefil için 23.84 nm ve zerdeçal için 25.25 nm'dir ve (Şekil 4.9) HRTEM'de hesaplanan veriler ile uyumluluk göstermektedir.

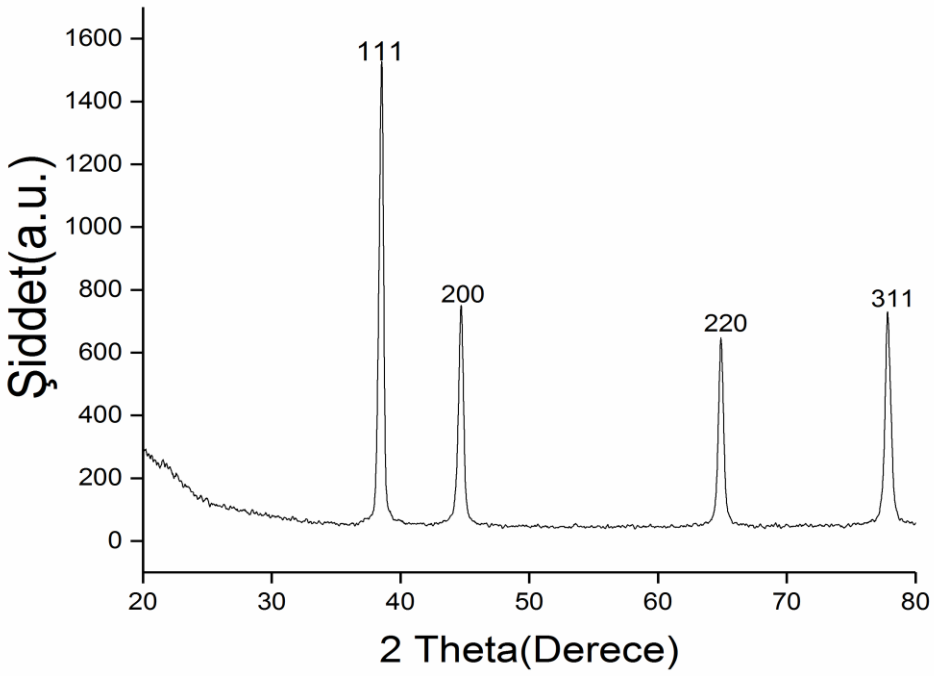
XRD spektrumlarında (Şekil 4.10) gözlenen piklerin güçlü, temiz ve keskin bir şekilde olması altın nanoparçacıkların yüksek kristal özelliğini göstermektedir. Bu yönüyle de AuNPs'lerin XRD spektrumunda görülen pikler daha önce yapılan çalışmalarla uygunluk gösterdiği görülmektedir.



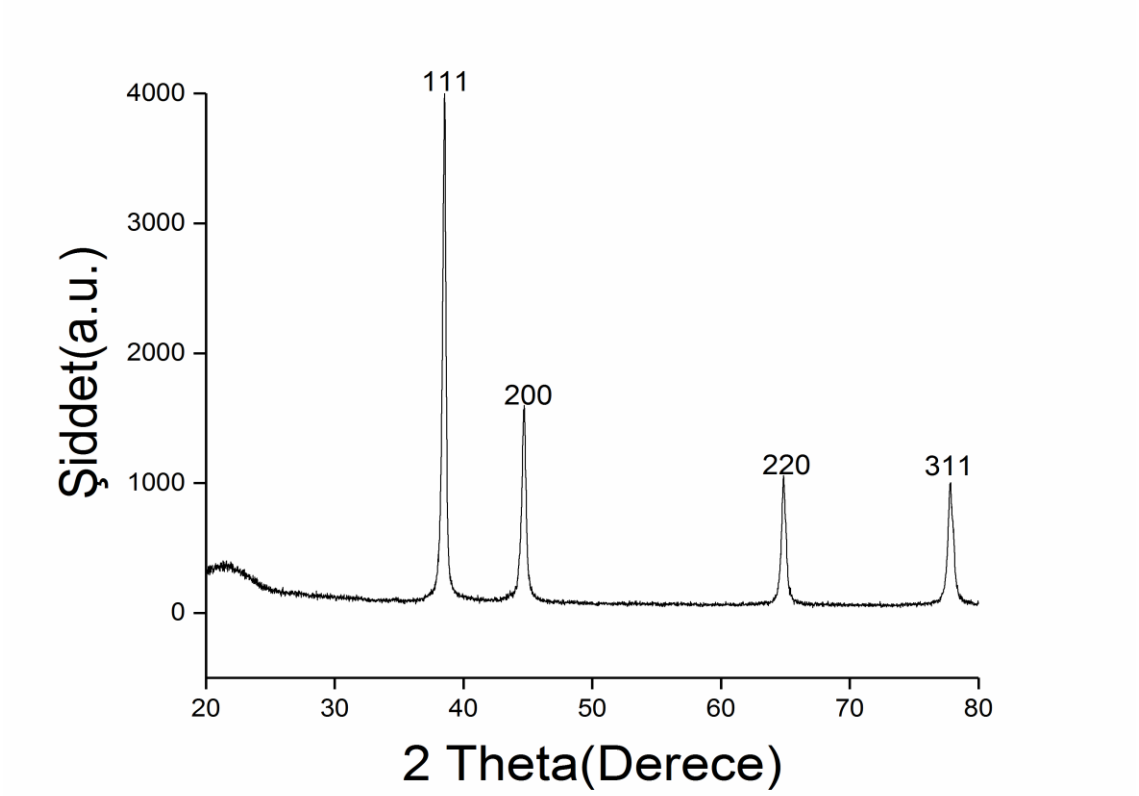
a) KB-AuNPs XRD Analizi



b) Tr-AuNPs XRD Analizi



c) Znf-AuNPs XRD Analizi



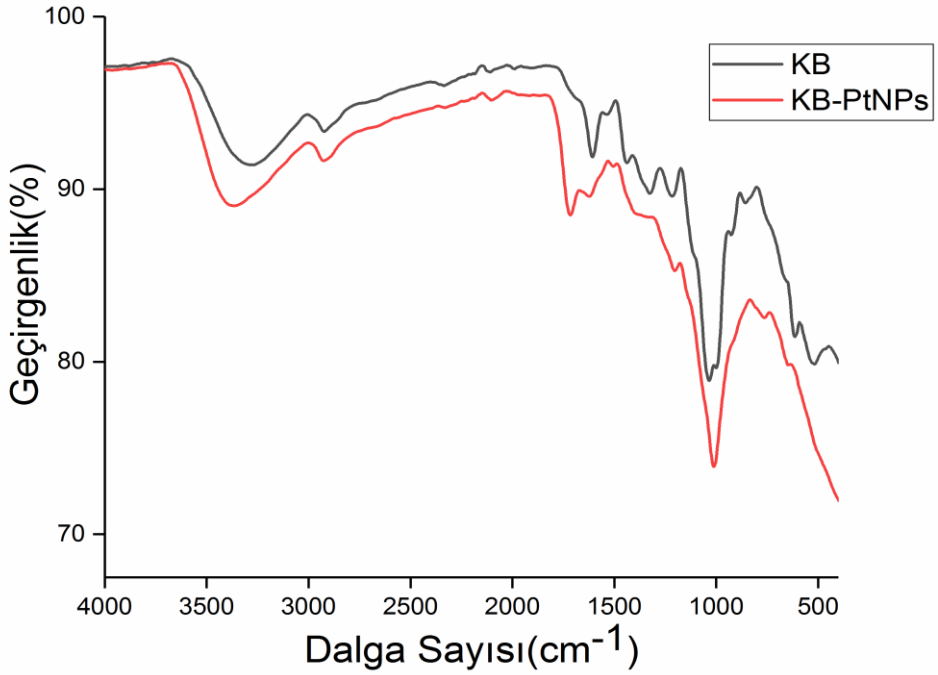
d) Zrç-AuNPs XRD Analizi

Şekil 4.10. Zrç-AuNPs XRD Analizi

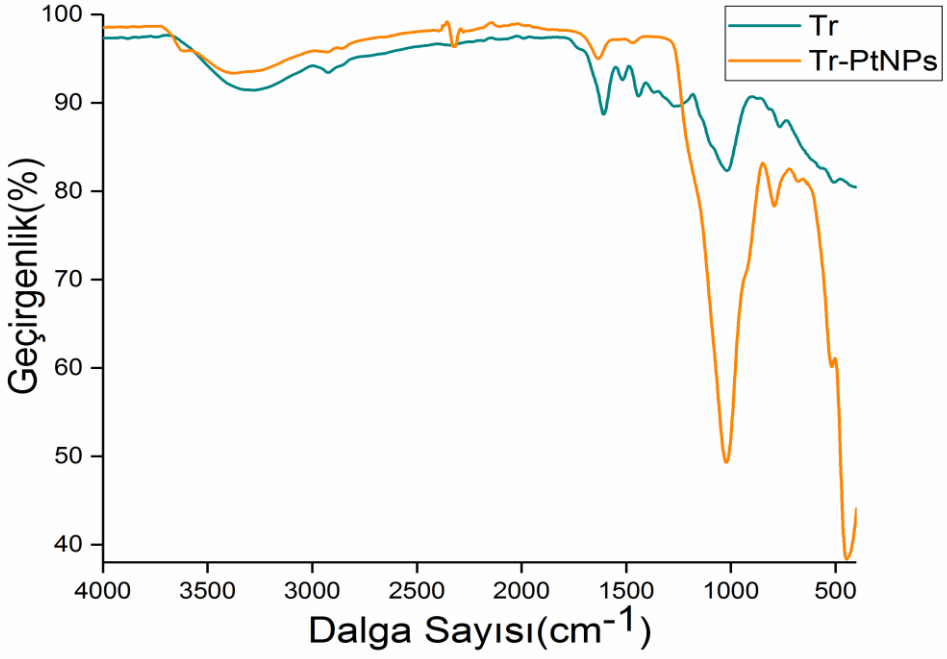
4.1.3. Platin Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

UV-Visible analiz sonuçlarından (Şekil 3.5) platin nanoparçacıkların sentezlendiği anlaşılmıştır; ancak, bu sonucu desteklemek için ve nanoparçacıkların hangi bağlar üzerinden yürüdüğünü anlayabilmek için antioksidan bitkilerin ve sentezlenen PtNPs'lerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.11'de kullanılan antioksidanlar ve sentezlenen platin nanoparçacıkların FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Platin nanoparçacıkların FT-IR spektrumlarında 3274 cm^{-1} dalga sayısında –OH piki gözlenmektedir. 2961 cm^{-1}'de görülen pik N-H bağına, 1766 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik C = C çift bağlarına veya aromatik halkalara 1650 cm^{-1}'de görülen pik karboksil grubunda C = O gerilmesine karşılık gelmektedir. 1026 cm^{-1}' de görülen pik aminlerin – CN – gerilmesine karşılık gelmektedir. 1307 cm^{-1}'de görülen pik geminal metil ile ilişkilendirilebilir. FT-IR sonuçları bitki özlerinde alkalin, metilen, alken, amin ve karboksil gruplarınn varlığını kanıtlar. Bu kimyasal grupların nanoparçacıkların sentezine yardımcı olan indirgeyici ajan oldukları kanıtlanmıştır. Bitki ve nanoparçacık spektrumları kıyaslandığında 1650 cm^{-1} dalga sayısında görülen C=O karboksil pikinin şiddetinin azaldığı ve 1500 cm^{-1} de bulunan

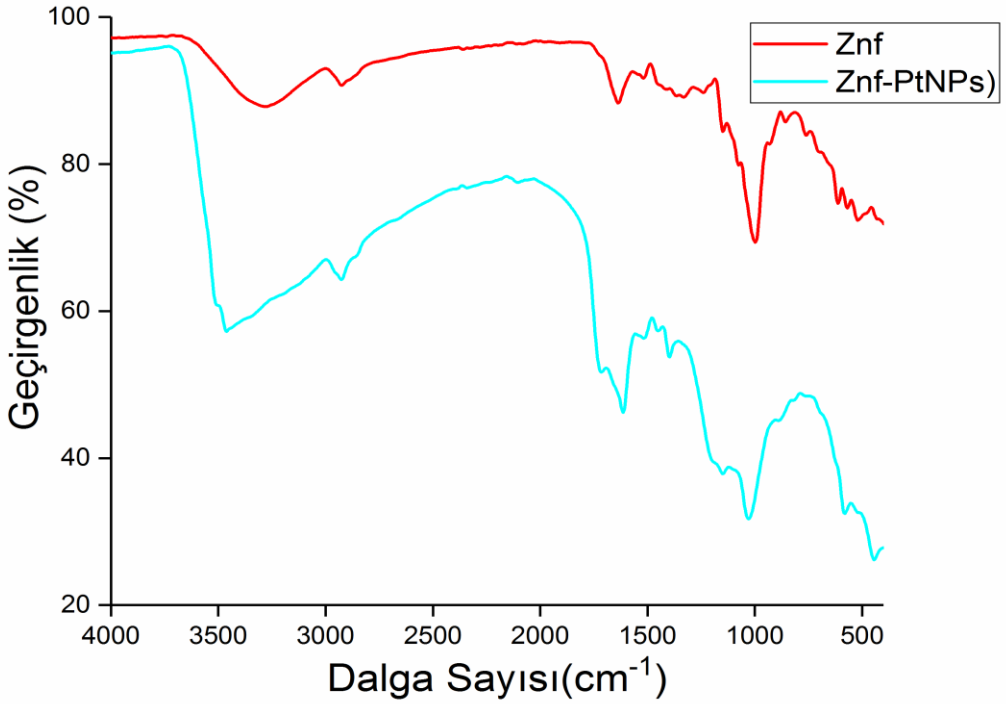
absorbsiyon bandının kuvvetlendiği görülmüştür, bu da platin nanoparçacık oluşumu üzerine COOH grubuna sahip bileşiklerin etkisinin olduğunu düşündürmektedir. Benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır (Nishanthi ve ark., 2019).



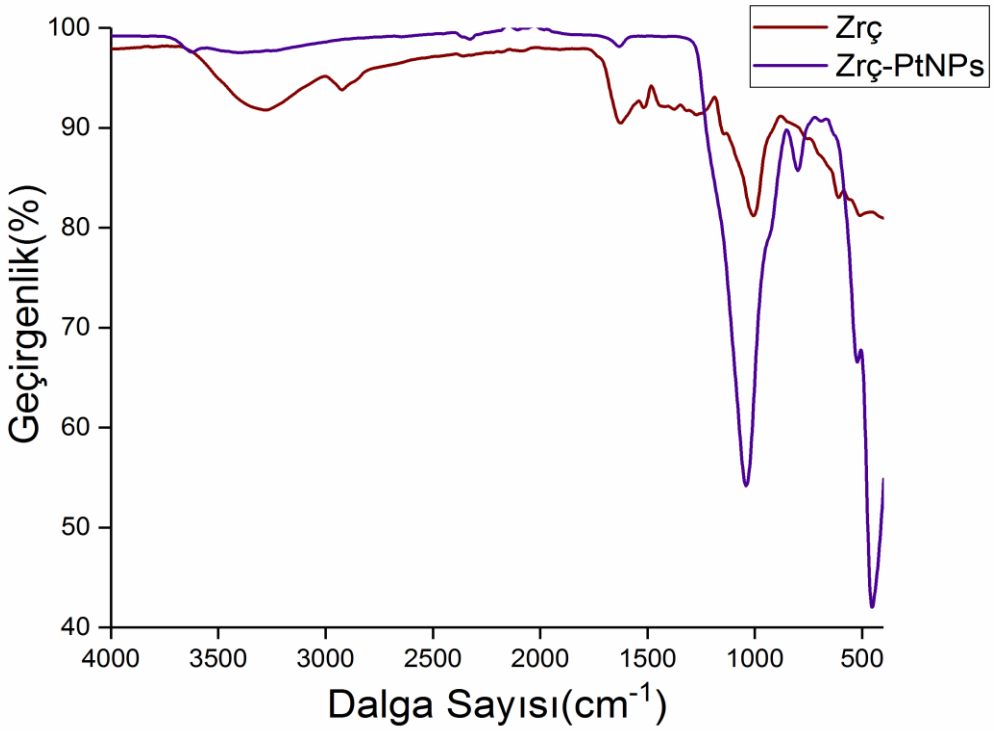
a) KB ve KB-PtNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



b) Tr ve Tr-PtNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



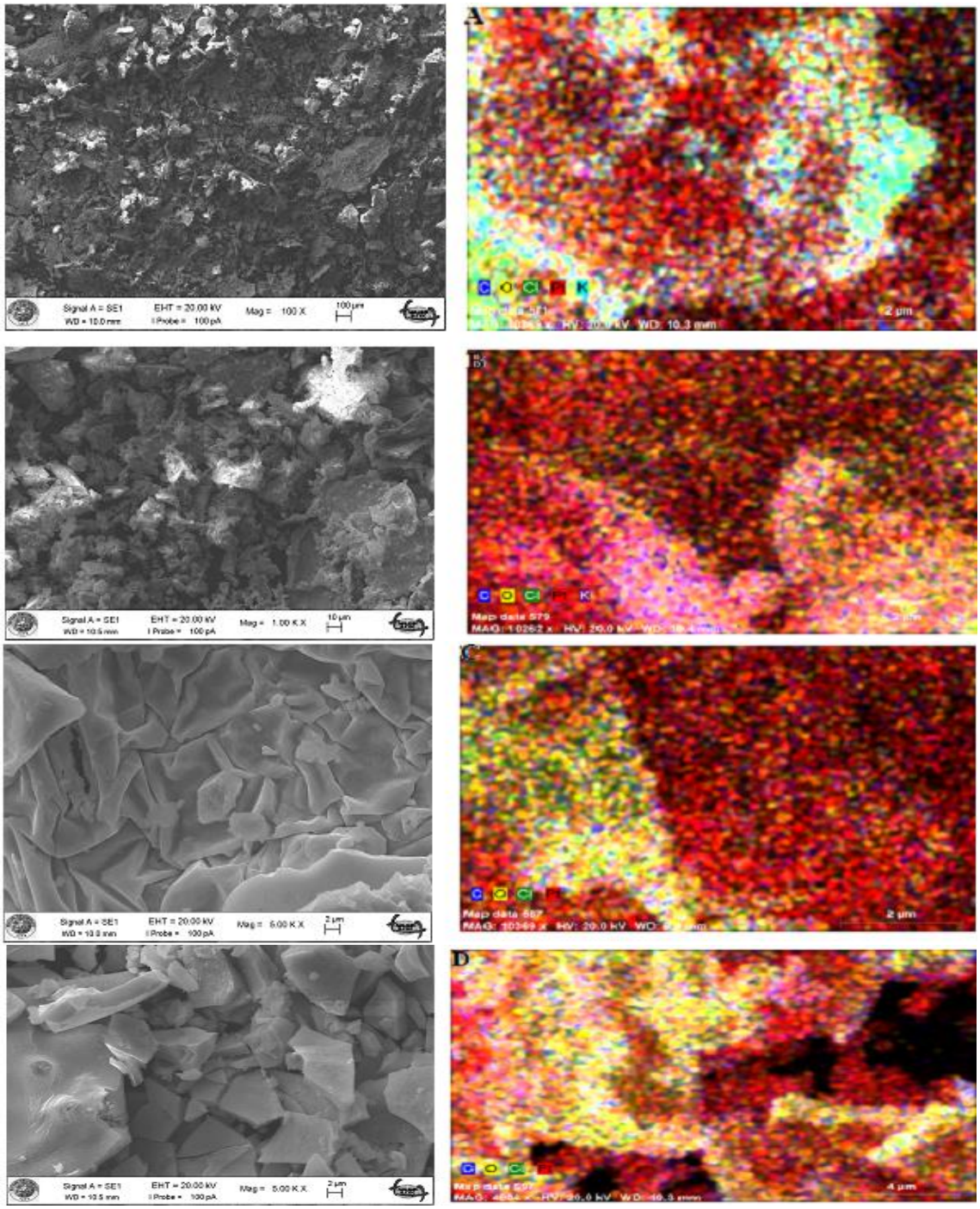
c) Znf ve Znf-PtNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



d) Zrç ve Zrç-PtNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Şekil 4.11. Bitki ekst. ve Bitki-PtNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

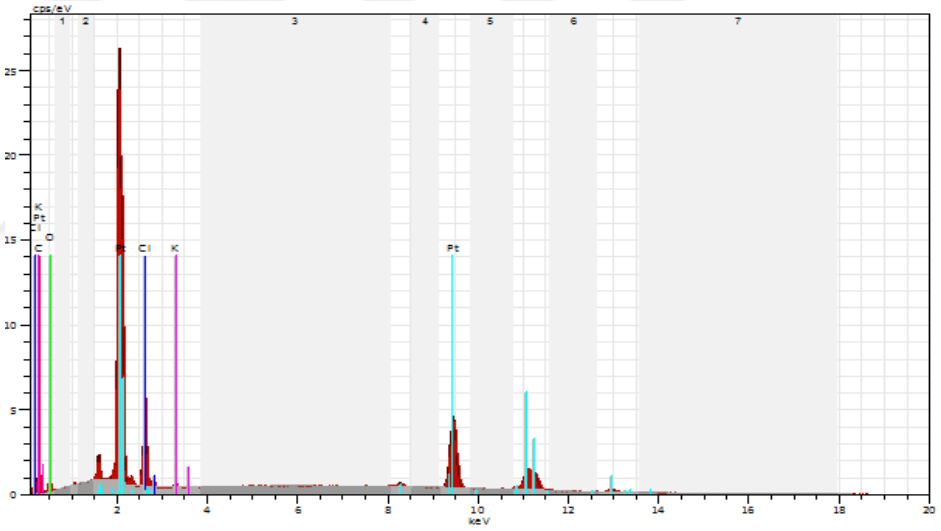
Nanoparçacıkların morfolojik yapısının aydınlatılması ve platin varlığının tespiti için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.12'de SEM fotoğrafları ve Şekil 4.13'de nanoparçacıkta bulunan element ve oranlarını gösteren EDX sonuçları verilmiştir. EDX analizleri SEM fotoğrafları üzerinde seçilen bir bölgede yapılmış olup, sonuçlar ortalama % değer olarak elde edilmiştir. 1000x ve 50.000x olarak farklı büyütme oranlarıyla ve 1-10 μm arası alınan SEM görüntüleri arasında en net görüntü olanlar elde edilmiştir.



Şekil 4.12. A)Keçiboynuzu B) Tarçın C)Zencefil D)Zerdeçal eks. indirgeyici ajan olarak kullanılması ile sentezlenen PtNPs SEM Analizleri

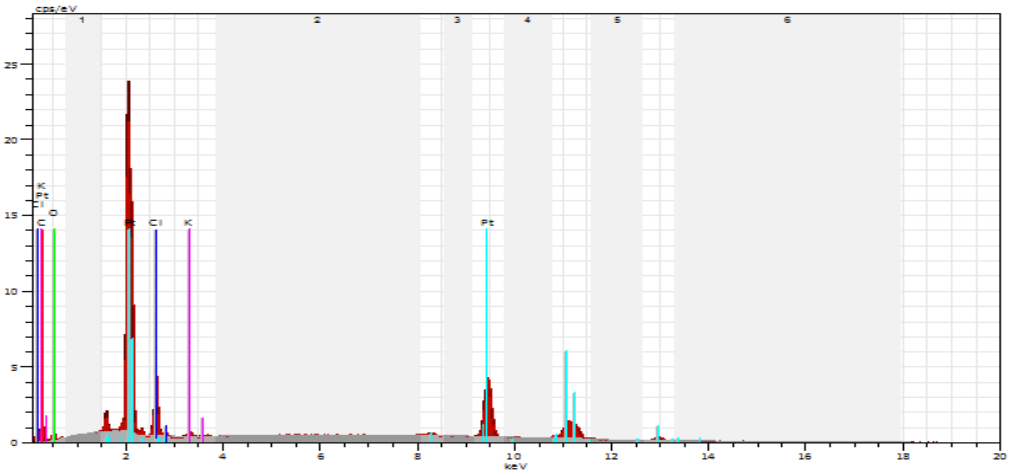
EDX analizlerinde (Şekil 4.13) Pt metalinin yanında K, O, Cl, C gibi elementler de görülmektedir ve bunların kullanılan bitki ekstraktlarından geldiği düşünülmektedir. Şekil 4.13a ve 4.13b'de EDX analizinde görülen potasyum elementinin varlığının keçiboynuzu ve tarçının potasyum içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. EDX analizlerinden platin nanoparçacıkların genel olarak düzenli dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

EDX spektrumlarında görülen 2,2 ve 9,5 keV'daki pikler metalik platini işaret etmektedir. 2,2 keV 'deki platin piki 9,5 keV' deki Pt pikinden daha güçlüdür. Bunun nedeni düşük enerjili elektronların uyarılma enerjisine uygun olan düşük hızlandırma voltajı uygulanmasından dolayı olmaktadır. Düşük hızlandırma voltajında çoğu düşük enerjili elektronlar ve bazı yüksek enerjili elektronlar uyarılır. Bu yüzden 2,2 keV'deki pik 9,5 keV'deki pikten daha büyüktür (Dong ve ark., 2014).



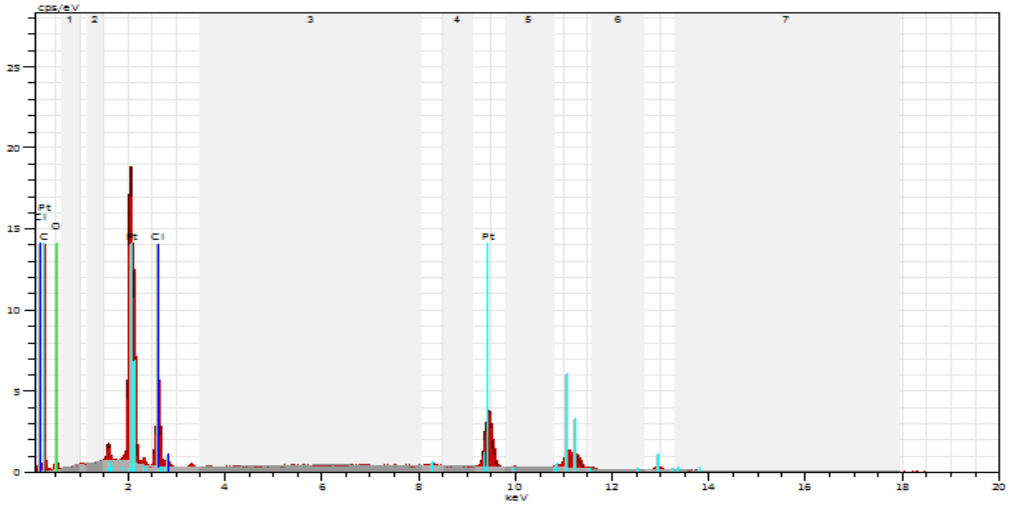
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	3.60	3.58	22.54	1.3
Oxygen	K-series	4.87	4.85	22.90	0.8
Chlorine	K-series	10.44	10.39	22.13	0.4
Platinum	L-series	80.93	80.53	31.18	2.3
Potassium	K-series	0.65	0.65	1.26	0.1
	Total:	100.50	100.00	100.00	

a) Keçiboynuzu-PtNPs'e ait EDX analiz sonuçları



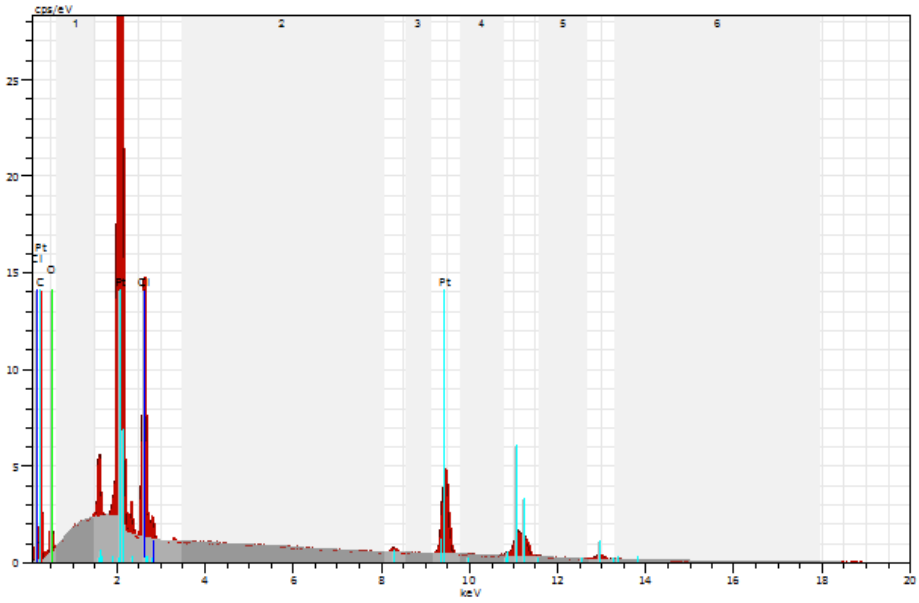
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	3.42	3.56	22.91	1.5
Oxygen	K-series	4.43	4.61	22.30	0.8
Chlorine	K-series	8.92	9.28	20.24	0.4
Platinum	L-series	78.21	81.39	32.26	2.3
Potassium	K-series	1.11	1.16	2.29	0.1
Total:		96.09	100.00	100.00	

b) Tarçın-PtNPs'e ait EDX analiz sonuçları



Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	4.72	4.82	26.75	1.0
Oxygen	K-series	4.43	4.52	18.82	0.8
Chlorine	K-series	14.94	15.24	28.65	0.6
Platinum	L-series	73.95	75.43	25.78	2.1
Total:		98.03	100.00	100.00	

c) Zencefil-PtNPs'e ait EDX analiz sonuçları

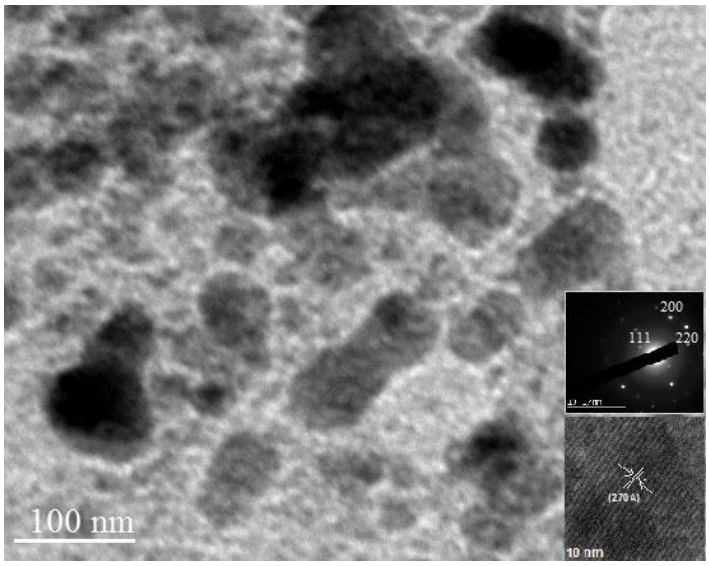


Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	9.93	10.18	40.40	1.6
Oxygen	K-series	9.43	9.66	28.77	1.4
Chlorine	K-series	9.98	10.23	13.75	0.4
Platinum	L-series	68.22	69.93	17.08	2.0
	Total:	97.56	100.00	100.00	

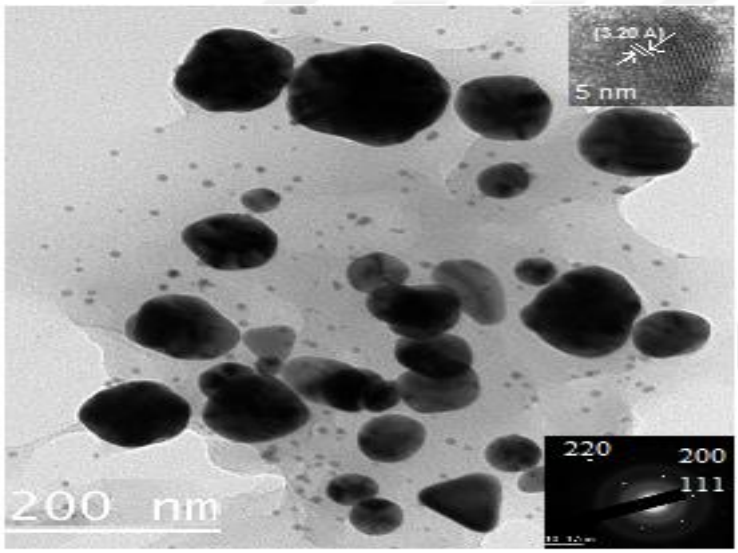
d) Zerdeçal-PtNPs'e ait EDX analiz sonuçları

Şekil 4.13. Bitki-PtNPs'lere ait EDX analiz sonuçları

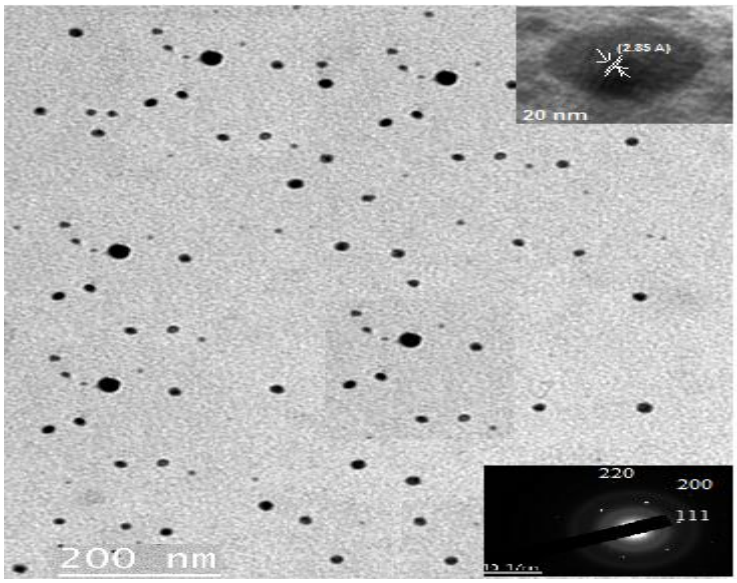
Sentezlenen platin nanoparçacıkların geometrik özellikleri, partikül büyüklüğü ve dağılımını görebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.14'de TEM analiz ve SAED görüntülerinin uyum içerisinde oldukları ve nanoparçacıkların kristal yapıda oldukları görülmüştür. Platin nanoparçacıkların daha yakından alınmış (HRTEM) görüntülerinden nanoparçacıkların boyutları keçiboynuzu, tarçın, zencefil ve zerdeçal PtNPs için sırasıyla 27.0 ±1 nm, 32,0 ±1 nm, 28,5 ±1 nm ve 33.0 ±1 nm olarak hesaplanmıştır. Bu da teorik olarak Şekil 4.15. XRD spektrumlarından Scherrer eşitliğiyle hesaplanan parçacık boyutları ile uyumluluk göstermektedir.



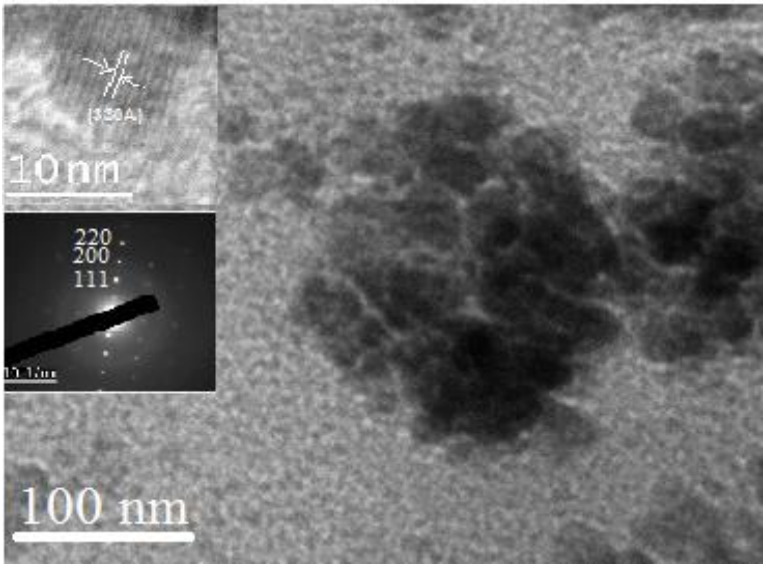
a) Keçiboynuzu-PtNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni



b) Tarçın-PtNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni



c) Zencefil-PtNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni

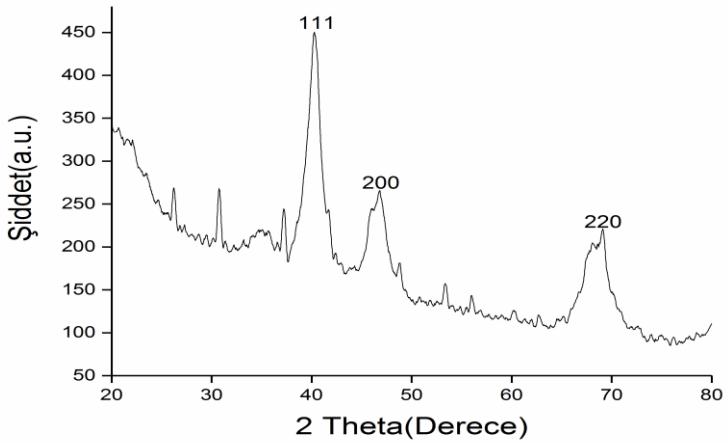


d) Zerdeçal-PtNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni

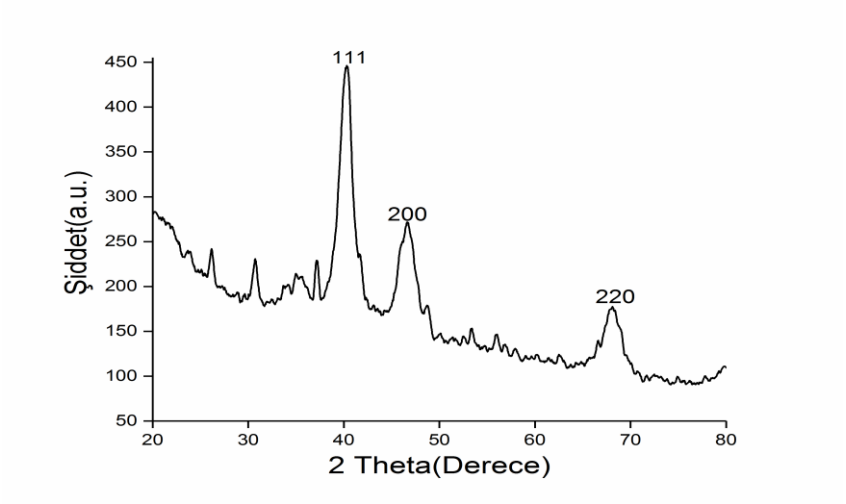
Şekil 4.14. Bitki-PtNPs TEM görüntüleri ve SAED desenleri

Elde edilen platin nanoparçacıkların kristal yapısını belirlemek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.15'de sentezlenen PtNPs'lere ait XRD sonuçları verilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri sonucunda elementel platin için 40.1, 46.7, ve 68.1 açı değerlerine karşılık gelen 111, 200 ve 220 kristal yapılarına ait (JCPDS 87-0767) pikler görülmüştür (Nishanthi ve ark., 2019). Ayrıca kırınım desenlerinden ortamda indirgenmemiş olarak bulunan H_2Cl_6Pt. H_2O'nun safsızlık olarak yapıda bulunduğu sonucuna varılmıştır.

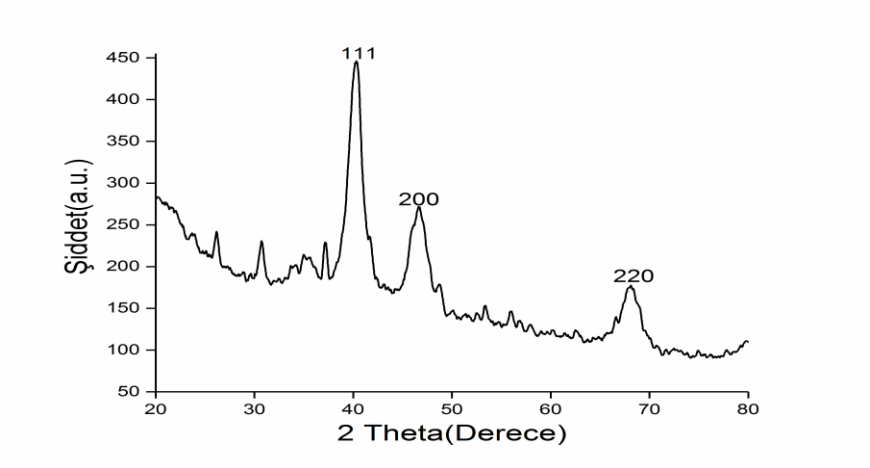
Bütün platin nanoparçacıkların parçacık büyüklüğü XRD Analiz sonuçlarından Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Karakteristik Pt (111) piki ile yapılan hesaplamada bulunan ortalama değer; keçiboynuzu için 27.04 nm, tarçın için 32.05 nm, zencefil için 28.50 nm ve zerdeçal için 33.00 nm'dir.



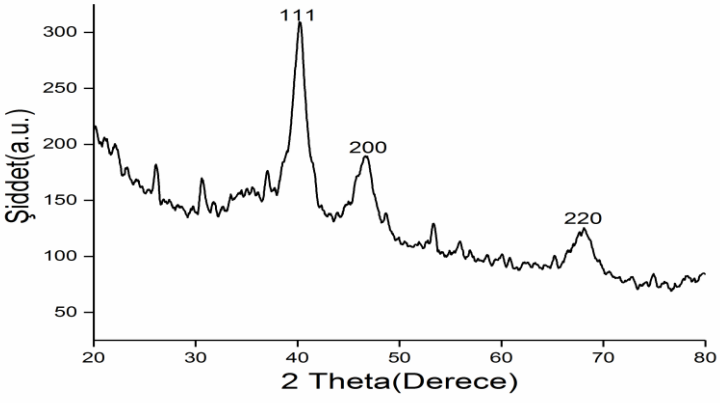
a)KB-Platin nanoparçacıkların XRD Analizi



b) Tr-Platin nanoparçacıkların XRD Analizi



c)Znf-Platin nanoparçacıkların XRD Analizi

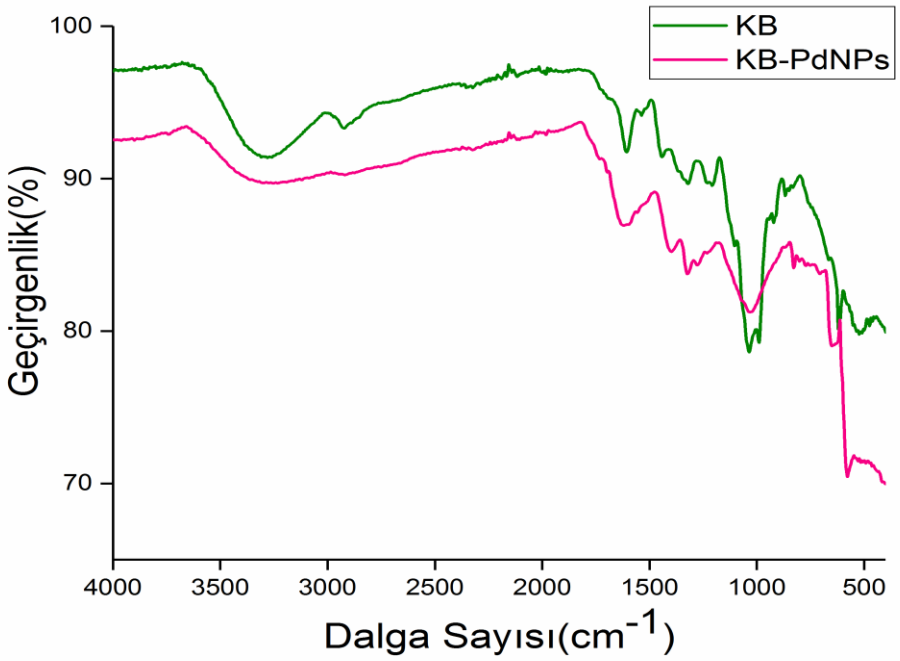


d)Zrç-Platin nanoparçacıkların XRD Analizleri

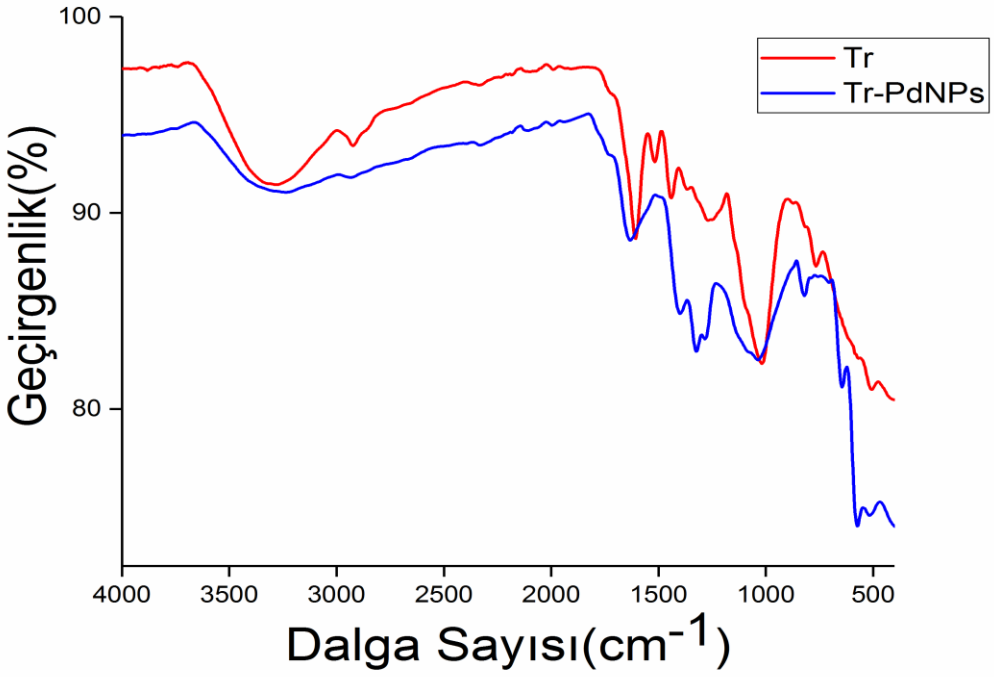
Şekil 4.15. Bitki-PtNPs XRD Analizleri

4.1.4. Palladyum Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

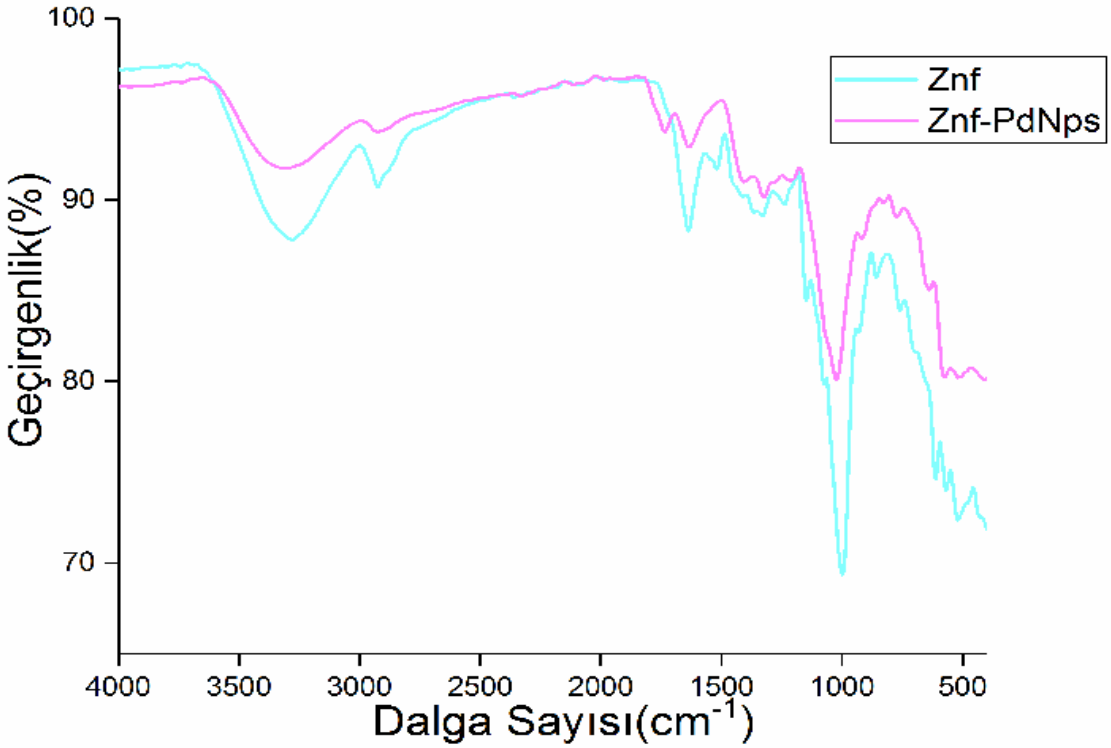
UV-Visible analiz sonuçlarından (Şekil 3.6) palladyum nanoparçacıkların karakteristik piklerini gözlendiğinden sentezlendiği anlaşılmıştır, bu sonucu desteklemek ve nanoparçacıkların hangi bağlar üzerinden yürüdüğünü anlayabilmek için antioksidan bitkilerin ve sentezlenen PdNPs'lerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.16'da kullanılan antioksidanlar ve sentezlenen palladyum nanoparçacıkların FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Palladyum nanoparçacıkların FT-IR spektrumları incelendiğinde numunelerde benzer yapıların olduğu görülmektedir. Bu durum benzer dalga sayılarında gözlemlenen piklerden anlaşılmaktadır. 3274 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik –OH gerilimini göstermektedir. 2961 cm^{-1}'de görülen pik N-H bağına, 1766 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik C = C çift bağlarına veya aromatik halkalara, 1650 cm^{-1}'de görülen pik karboksil grubunda C = O gerilmesine karşılık gelmektedir. Antioksidanların FT-IR analizlerinde 1026 cm^{-1}' de görülen pik aminlerin – CN – gerilmesine karşılık gelmektedir. 1307 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik geminal metilden kaynaklanmaktadır. FT-IR analizi bitki özlerinde alkalin, metilen, alken, amin ve karboksil gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Bu kimyasal grupların nanoparçacıkların sentezine yardımcı olan indirgeyici ajan oldukları kanıtlanmıştır. Bitki ve nanoparçacık spektrumları kıyaslandığında 1650 cm^{-1} dalga sayısında görülen C=O karboksil pikinin şiddetinin azaldığı ve 1500 cm^{-1} de bulunan absorbsiyon bandının kuvvetlendiği görülmüştür, bu da palladyum nanoparçacık oluşumu üzerine COOH grubuna sahip bileşiklerin etkisinin olduğunu düşündürmektedir. Benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır (Kora ve Rastogi, 2018; Lebaschi ve ark, 2017).



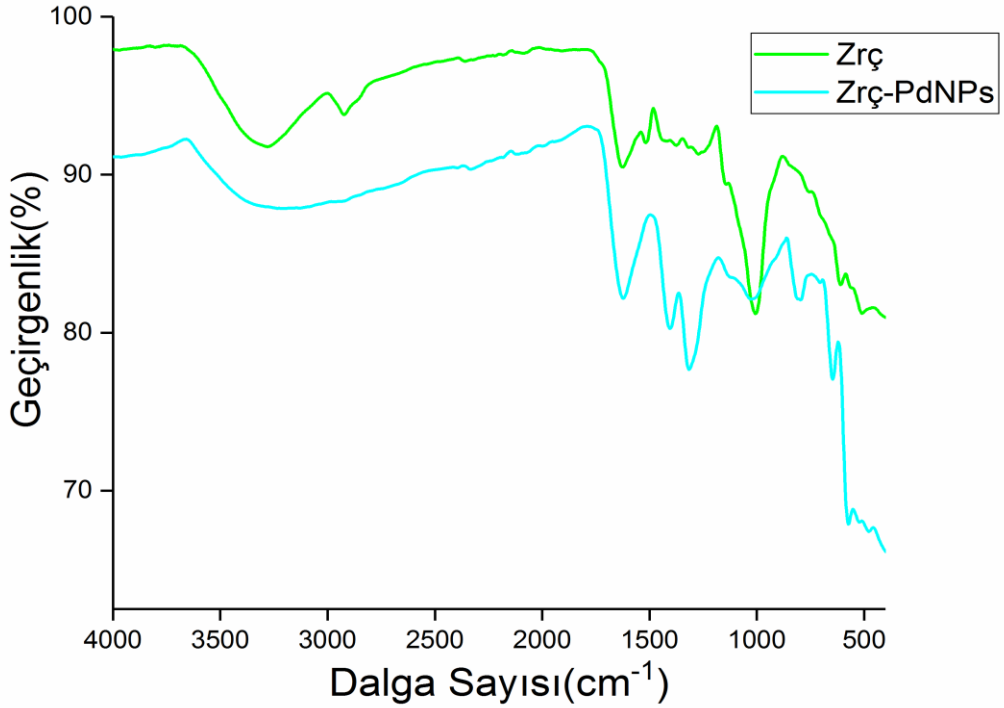
a) KB ekst. ve KB-PdNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



b) Tr ekst. ve Tr-PdNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



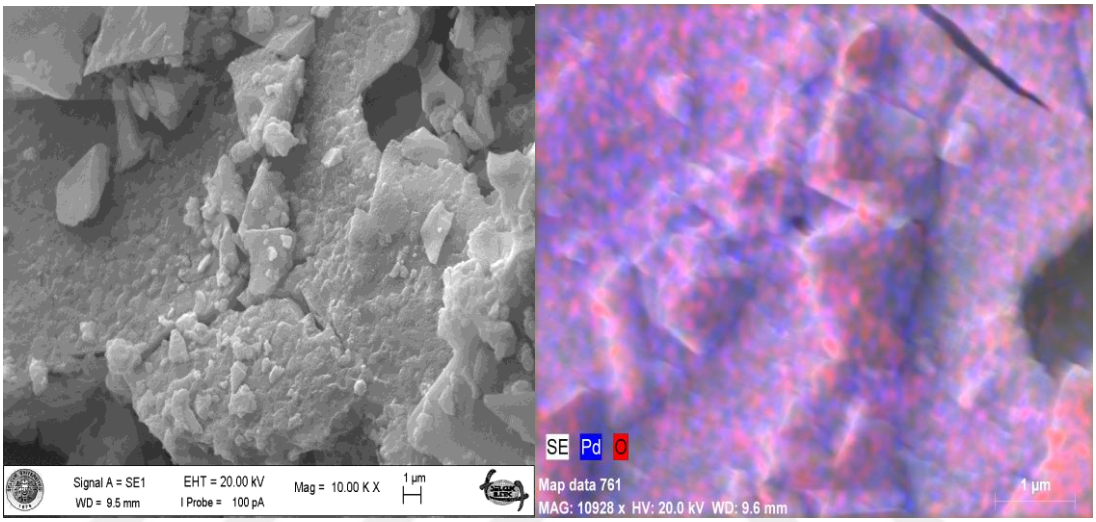
c) Znf ekst. ve Znf-PdNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

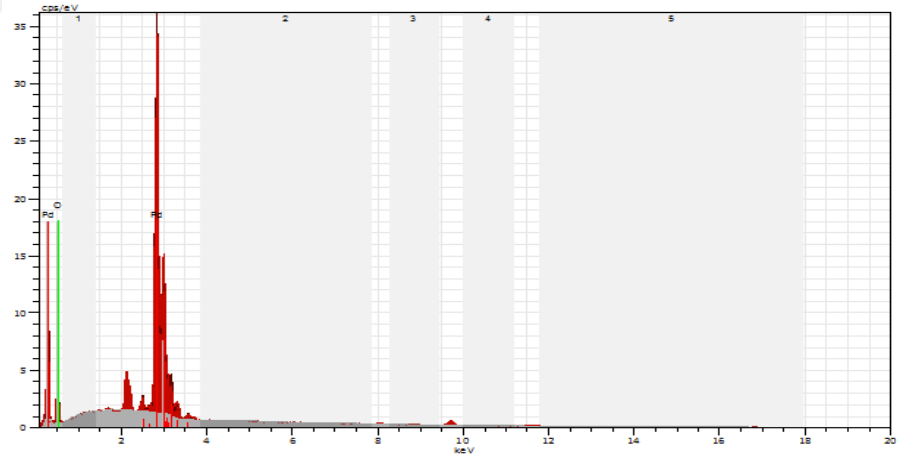


d) KB ekst. ve KB-PdNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Şekil 4.16. Bitki ekst. ve Bitki-PdNPs karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

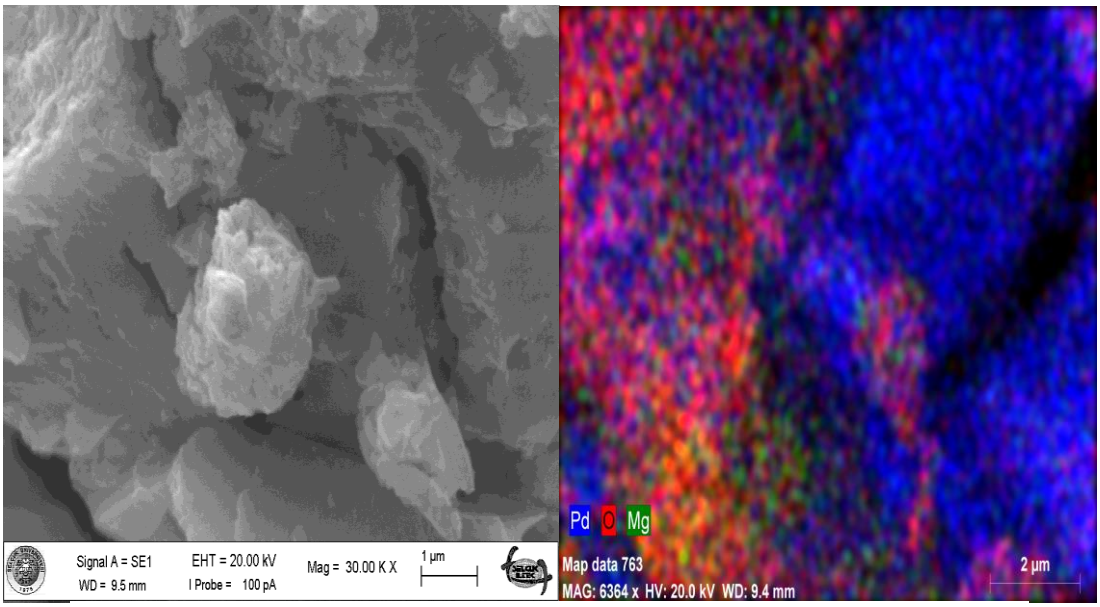
Nanoparçacık oluşumu ve palladyum (Pd) varlığının tespiti için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.17'de SEM analizleri ve nanoparçacıkta bulunan element ve oranlarını gösteren EDX sonuçları verilmiştir. EDX analizinde Pd varlığının yanında Fe, O, K, Mg gibi elementlerde görülmüştür ve bunların kullanılan antioksidan bitki özütlerinden geldiği sonucuna varılmıştır. Sadece Şekil 4.17d'de görülen Zn, Cu, Fe elementlerinin zerdeçal ekstresinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen SEM-EDX sonuçlarından palladyum nanoparçacıkların genel olarak eşit dağıldığı ancak yer yer yığın halinde yapılar görülmüştür.

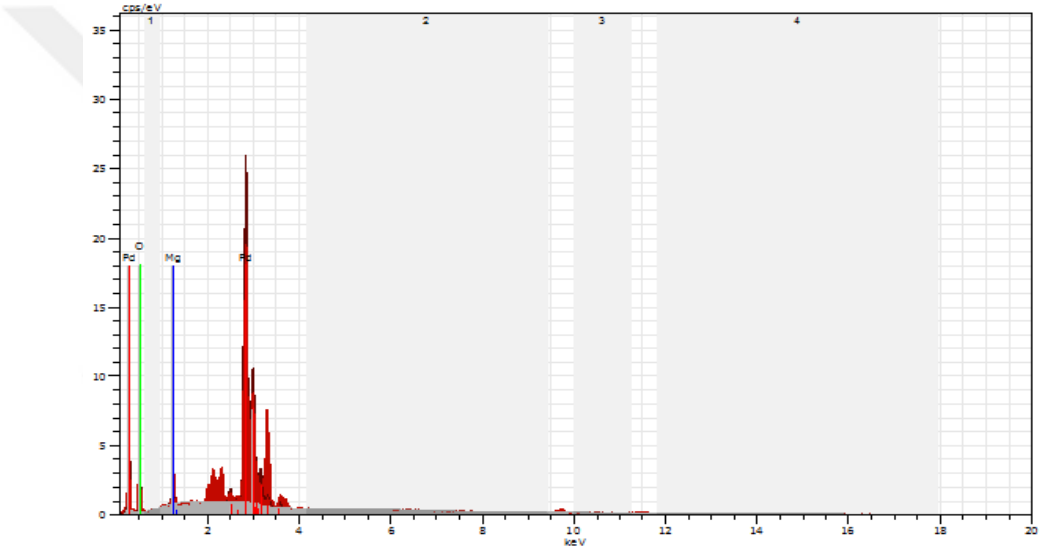




Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Palladium	L-series	47.01	63.93	21.04	1.5
Oxygen	K-series	26.52	36.07	78.96	5.0
	Total:	73.53	100.00	100.00	

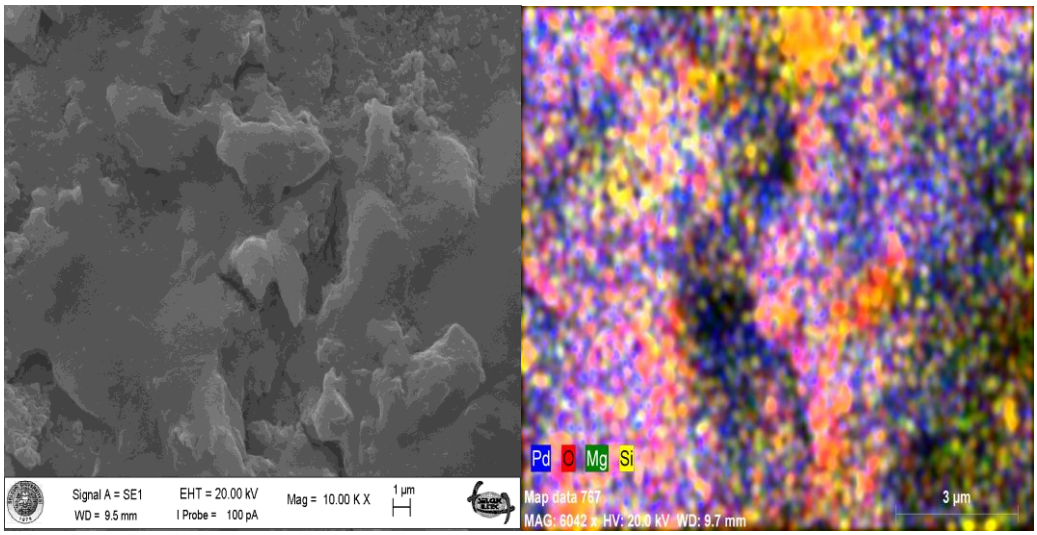
a) Keçiboynuzu-PdNPs'e ait SEM-EDX analizleri

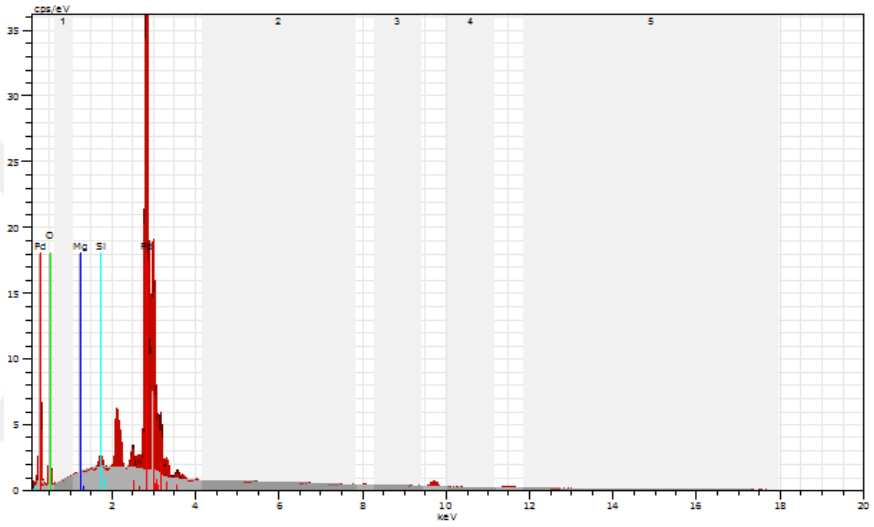




Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Palladium	L-series	49.02	61.24	19.57	1.6
Oxygen	K-series	28.87	36.07	76.66	5.7
Magnesium	K-series	2.16	2.70	3.78	0.1
	Total:	80.05	100.00	100.00	

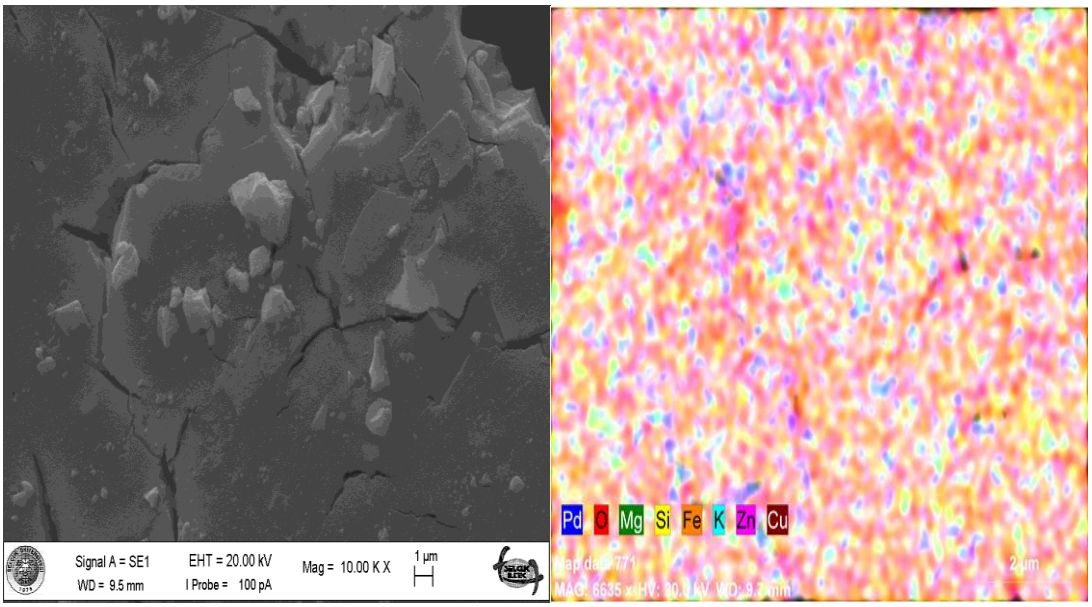
b) Tarçın-PdNPs'e ait SEM-EDX analizleri

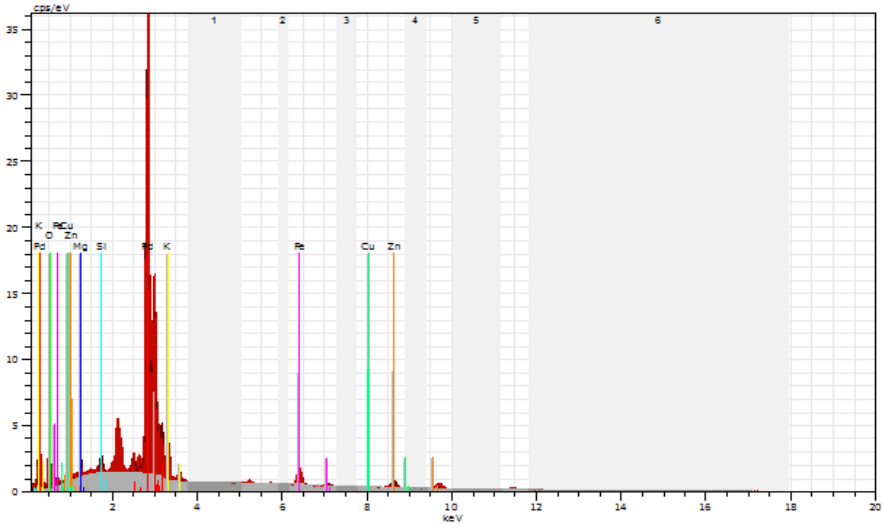




Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Palladium	L-series	51.95	71.21	27.27	1.7
Oxygen	K-series	20.60	28.23	71.90	3.6
Magnesium	K-series	0.05	0.07	0.12	0.0
Silicon	K-series	0.36	0.49	0.71	0.0
	Total:	72.96	100.00	100.00	

c) Zencefil-PdNPs'e ait SEM-EDX analizleri



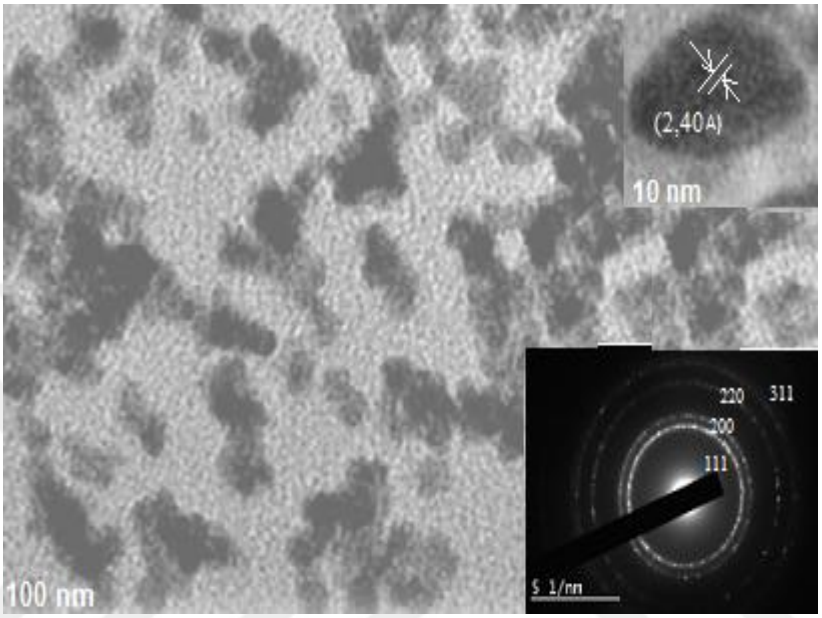


Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Palladium	L-series	52.33	62.70	23.55	1.7
Oxygen	K-series	22.36	26.79	66.93	3.6
Magnesium	K-series	0.97	1.16	1.91	0.1
Silicon	K-series	0.63	0.76	1.08	0.1
Iron	K-series	2.41	2.89	2.07	0.1
Potassium	K-series	1.95	2.33	2.38	0.1
Zinc	K-series	2.35	2.81	1.72	0.1
Copper	K-series	0.47	0.56	0.35	0.0
	Total:	83.47	100.00	100.00	

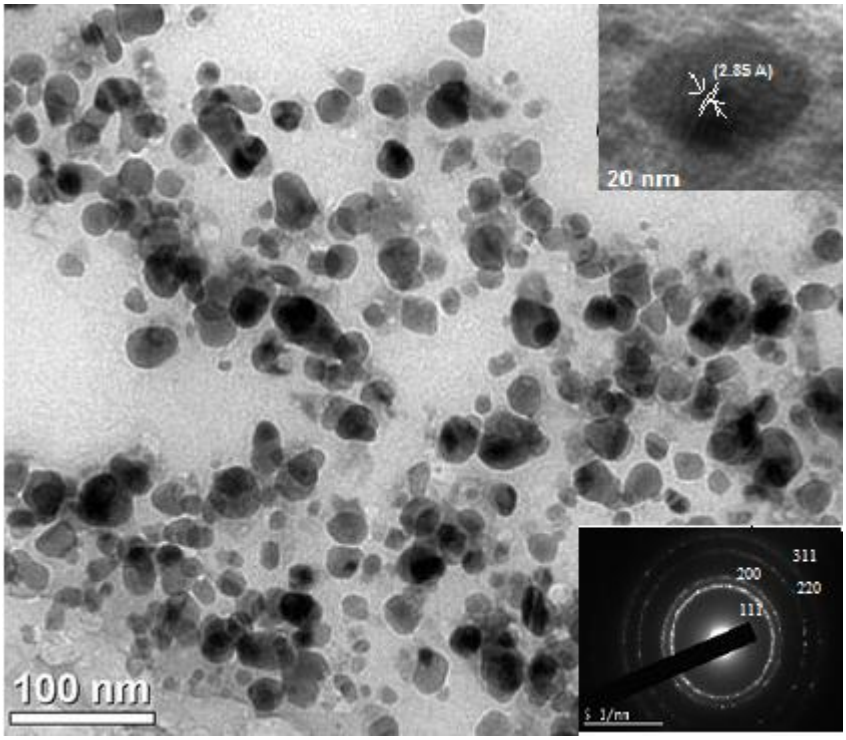
d) Zerdeçal-PdNPs'e ait SEM-EDX analizleri

Şekil 4.17. Bitki-PdNPs'lere ait SEM-EDX analizleri

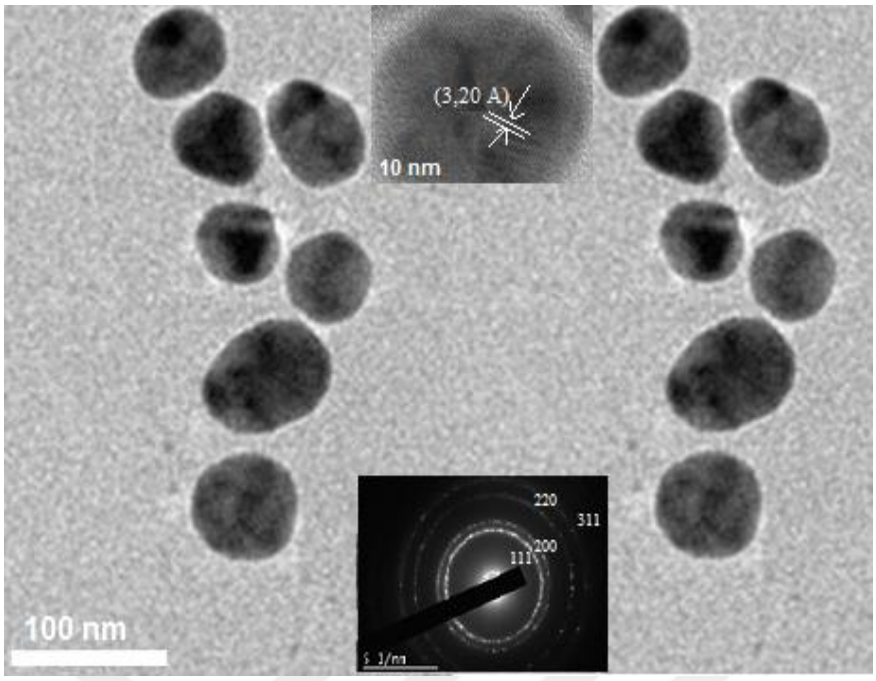
Sentezlenen palladyum nanoparçacıkların geometrik özellikleri, partikül büyüklüğü ve dağılımını görebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.18'de TEM analiz ve SAED görüntülerinin uyum içerisinde oldukları ve nanoparçacıkların kristal yapıda oldukları görülmüştür. HRTEM görüntülerinden parçacık büyüklüklükleri hesaplanmıştır. Partikül büyüklükleri ve kırınım pikleri açısından Şekil 4.19. XRD sonuçları ile uyum göstermiştir.



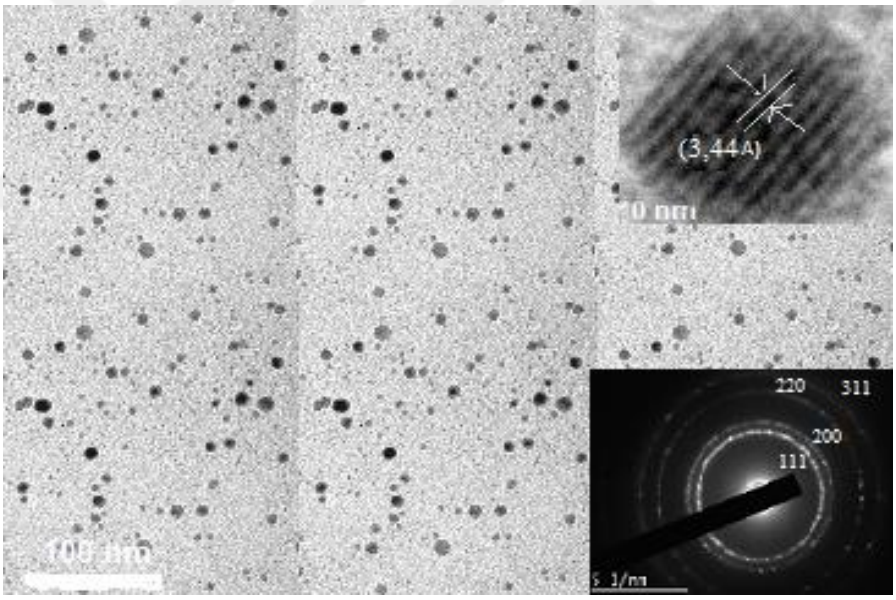
a) Keçiboynuzu-PdNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni



b) Tarçın-PdNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni



c)Zencefil-PdNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni

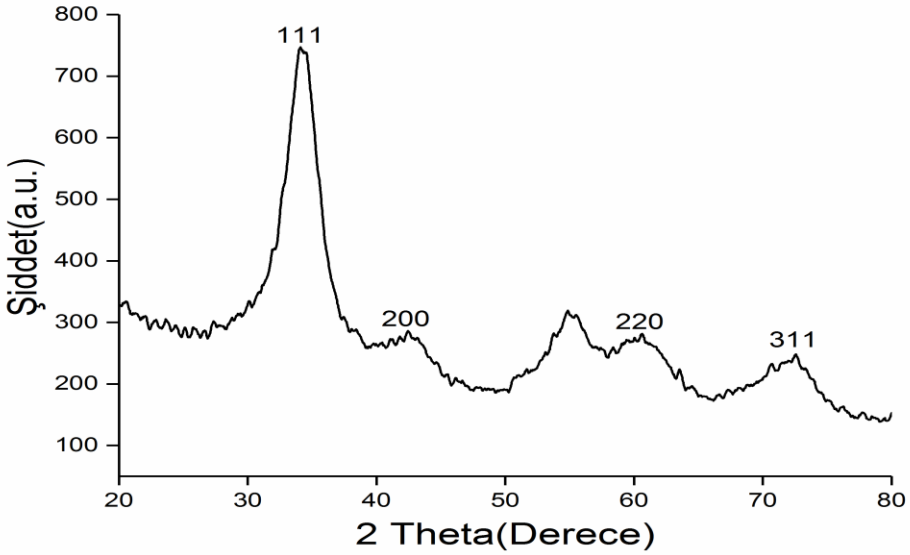


d)Zerdeçal-PdNPs TEM görüntüsü ve SAED deseni

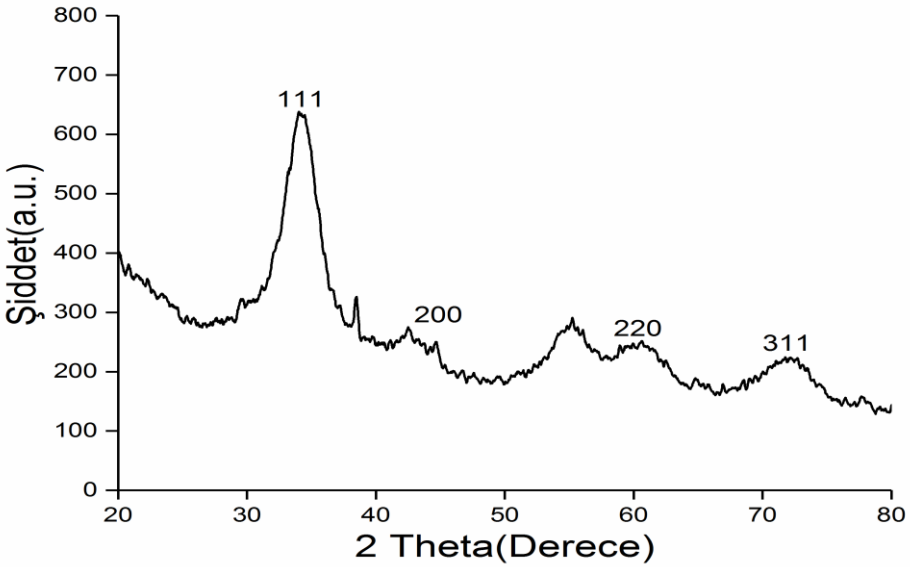
Şekil 4.18. Bitki-PdNPs TEM görüntüleri ve SAED desenleri

Elde edilen palladyum nanoparçacıkların kristal yapısını belirlemek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.19'da sentezlenen PdNPs'lere ait XRD sonuçları verilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri sonucunda elementel palladyum için 38.1, 44.8, 63.8 ve 73.8 açı değerlerine karşılık gelen 111, 200, 220 ve 311 kristal yapılarına ait pikler görülmüştür (JCPDS 89-4897). Bu sonuçlardan yapıda yüzey merkezli kübik yapıda metalik palladyumun olduğu anlaşılmıştır (Ngnie ve ark., 2016). Ayrıca kırınım

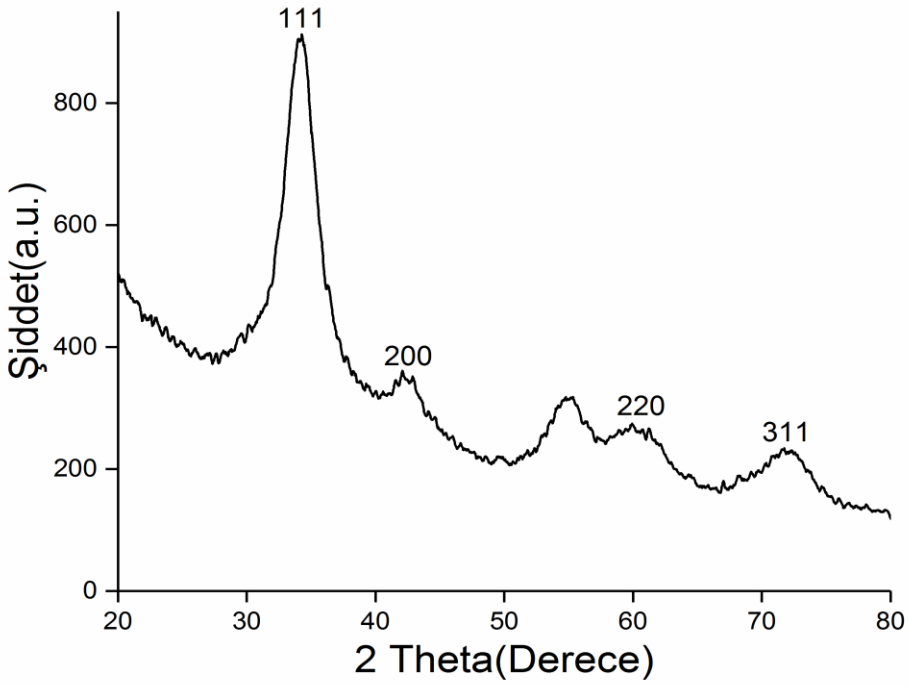
zirvelerinin oldukça geniş olması PdNPs'lerin küçük kristal boyutunda olduğunu göstermiştir. Bütün palladyum nanoparçacıkların parçacık büyüklüğü XRD Analiz sonuçlarından Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Karakteristik Pd (111) piki ile yapılan hesaplamada bulunan ortalama değer; keçiboynuzu için 24.08 nm, tarçın için 28.50 nm, zencefil için 32.00 nm ve zerdeçal için 34.40 nm'dir.



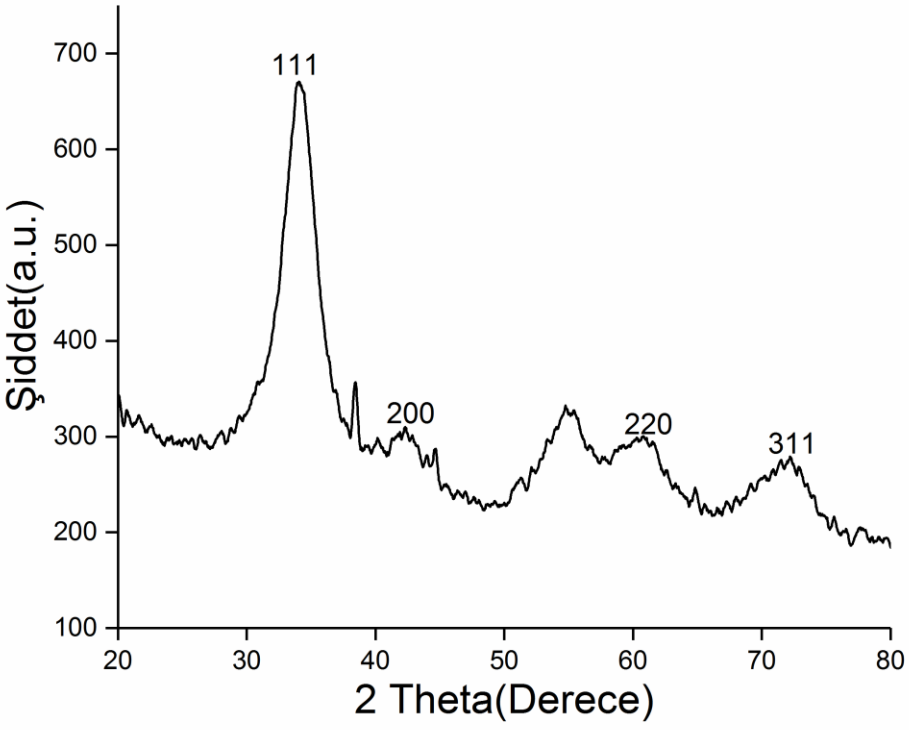
a) Keçiboynuzu-PdNPs XRD Analizi



b) Tarçın-PdNPs XRD Analizi



c) Zencefil-PdNPs XRD Analizi



d) Zencefil-PdNPs XRD Analizi

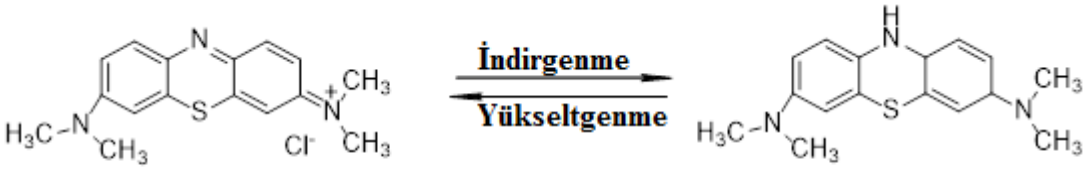
Şekil 4.19. Bitki-PdNPs XRD Analizleri

4.2. Nanokataliz

Kataliz reaksiyonlarında nanoparçacıkların kullanılmasıyla "Nanokataliz" terimi ortaya çıkmıştır (Narayanan, 2015). Nanoparçacıkların geniş yüzey alanına sahip olmaları bunların katalizör olarak kullanılmasına olanak sağlar. Geçiş metal kolloidlerinin yüzeyinde çok fazla sayıda atom bulunduğundan dolayı çok etkin katalizörlerdir. Düşük boyutlu kontrollü üretilebilen metal nanoparçacıkları yüksek aktiflik göstermeleri sebebiyle özellikle katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar (Wang ve ark., 2000). Katyonik bir boyar madde olan Metilen Mavisi de genellikle tekstil sanayiinde kullanılmaktadır ve insanların bu boyaya teması halinde kan yolu ile beyne ulaşmakta ve tahribata neden olmaktadır (Daneshvar ve ark., 2017). Bazik boyarmadde grubunda yer alan Rodamin B kozmetik, mobilya, keçe, lif, pamuk, yün gibi birçok malzemede kullanılmaktadır. Bu nedenle pekçok sanayi atık sularında bulunabilmekte olup sindirim ve üreme sistemine zarar verdiği ve kanserojen olduğu bilinmektedir (Xiaomeng ve ark., 2015; Wang ve ark., 2013). Bir azo boyarmadde olan Metil Oranj aromatik halka içermektedir ve doğal olarak yıkımı çok uzun yıllar almaktadır. Organik boyaların toksik etki göstermesi insanlar üzerinde kanserojenik ve mutajenik etki göstermesine sebep olmaktadır, ayrıca tekstil atık sularının doğada kalıcı kirlilik oluşturması etkisinin uzun yıllar sürecek olan sağlık ve çevre problemlerine yol açmaktadır bu yüzden atık suların arıtılması zorunludur (Carmen ve Daniela, 2010; Mahamuni ve Adewuyi, 2010; Pandey ve ark., 2007).

Bu tez çalışmasında sentezlenen değerli metal (Au, Ag, Pt, Pd) içeren antioksidan nanoparçacıklar, boyaların (Metil Oranj, Metilen Mavisi ve Rodamin B) sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ile indirgenmesinde katalizör olarak uygulanmıştır ve kinetik veriler hesaplanmıştır.

4.2.1. Metilen Mavisi'nin Bozunması



Metilen Mavisi (MB) Leosimetilen Mavisi (LMB)

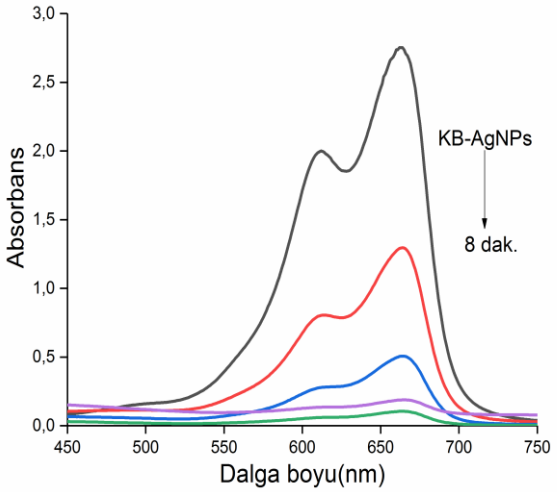
Metilen Mavisi boyası için kinetik veriler hesaplanarak birinci mertebeden reaksiyon eşitliklerine uygulanmış ve grafikler elde edilmiştir. Bu grafikler ve metilen mavisi boyasının bozunmasına ait UV ölçüm sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. Kinetik parametreleri belirlemek için kullanılan, t=0 anında yani başlangıçtaki absorbans A_0 ve t anındaki absorbans A_t, hız sabiti de k olarak ifade edilirse;

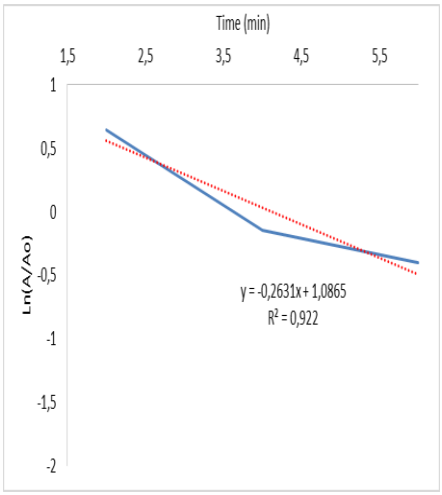
$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad , \quad \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt$$

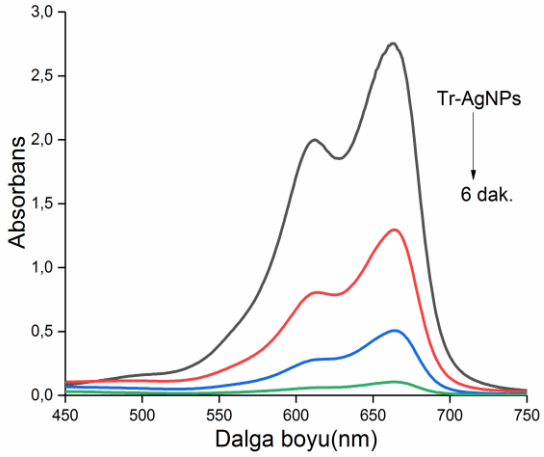
Eşitlikleri kullanılarak hız sabiti hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde C_0 ve C_t (mg/mL) sırasıyla boya çözeltisinin başlangıç ve son derişimleri, k (min^{-1}) hız sabitini ifade etmektedir. Hız sabiti $\ln(A_t/A_0)$ ile t arasında çizilen grafikten hesaplanabilmiştir. MB boyası için grafiğin eğiminden hesaplanan k değerlerinden yola çıkarak bu çalışmada sentezlenen değerli metal içeren bütün nanoparçacıkların boyaların bozunması için kullanılabildiği görülmüştür. Metilen mavisine ait 664 nm dalgaboyunda görülen pikin gittikçe azalarak sıfırlanması ve boyanın renginin gittikçe açılarak renksiz bir görünüm almasından da boyanın indirgendiği anlaşılmıştır (Blosi ve ark., 2014).

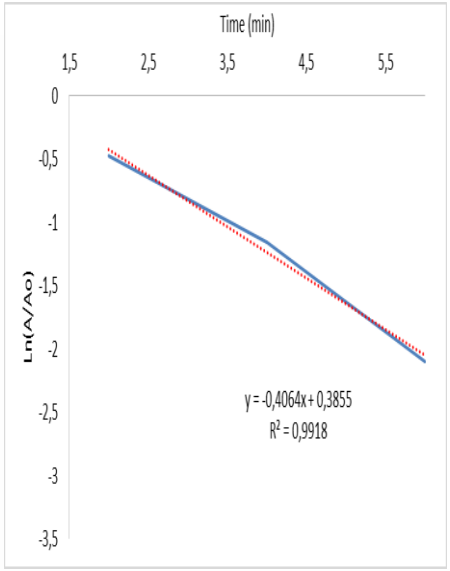
Katalitik uygulamalar için parçacık boyutu oldukça önemli bir değer taşımaktadır. Katalitik aktivite katalizörün tanecik boyutuna ve dolayısı ile yüzey alanına önemli ölçüde bağlıdır. Tanecik boyutu küçüldüğünde katalitik aktivitede önemli rol oynayan yüzey alanı büyümektedir (Narayanan, 2015). Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22'de sırası ile verilen metilen mavisi, metil oranj ve rodamin B boyalarının indirgenmesinde parçacık boyutu ile orantılı olarak değerli metal içeren nanoparçacıkların katalitik aktivitelerinin AgNPs > AuNPs > PtNPs ≥ PdNPs olduğu görülmüştür.

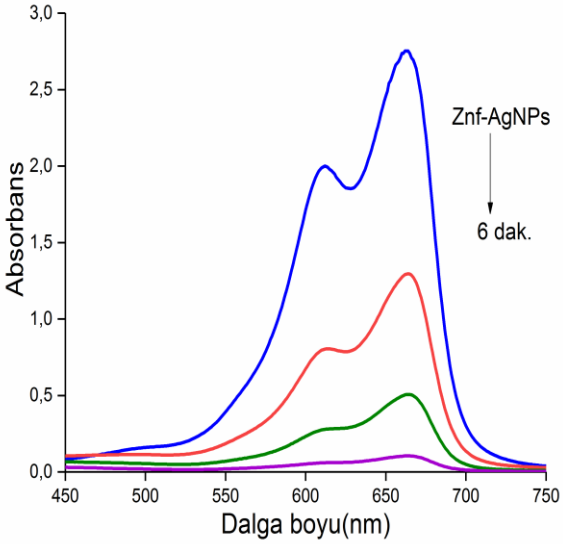
Değerli metal içeren nanoparçacıklar kendi içerisinde kıyaslandığında ise tarçın ve zencefil antioksidanlarından sentezlenen nanoparçacıkların keçiboynuzu ve zerdeçal antioksidanlarından sentezlenen nanoparçacıklara kıyasla katalitik aktivitelerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu duruma sebep olarak yapılarında bulunan safsızlıklar nedeni ile kristal kusurlarının olması ya da EDX de verilen Ag, Au, Pt ve Pd element miktarlarının sebep olduğu düşünülmektedir (He ve ark., 2010).

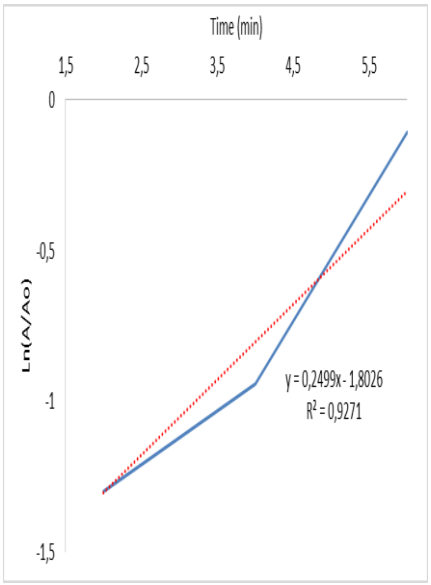

Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-AgNPs
8 dak.

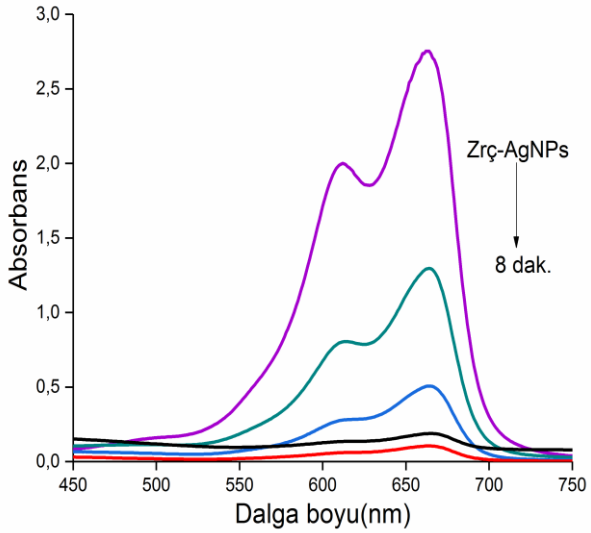

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = -0,2631x + 1,0865
R² = 0,922

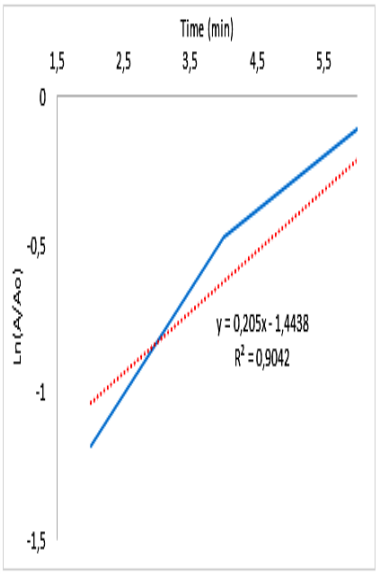

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-AgNPs
6 dak.

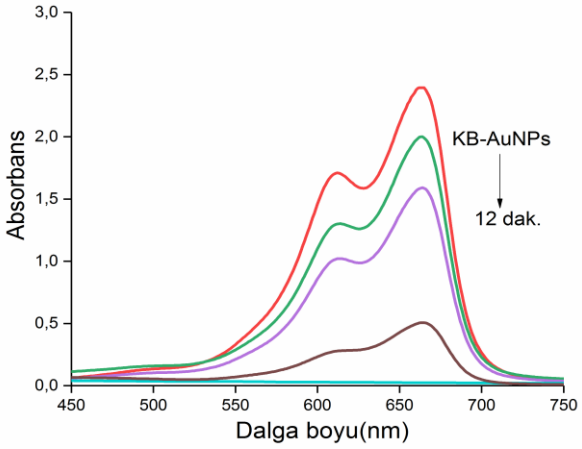

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = -0,4064x + 0,3855
R² = 0,9918

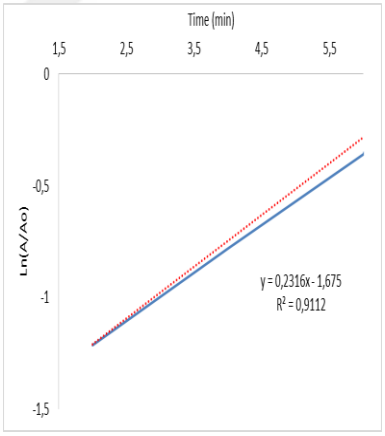

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-AgNPs
6 dak.

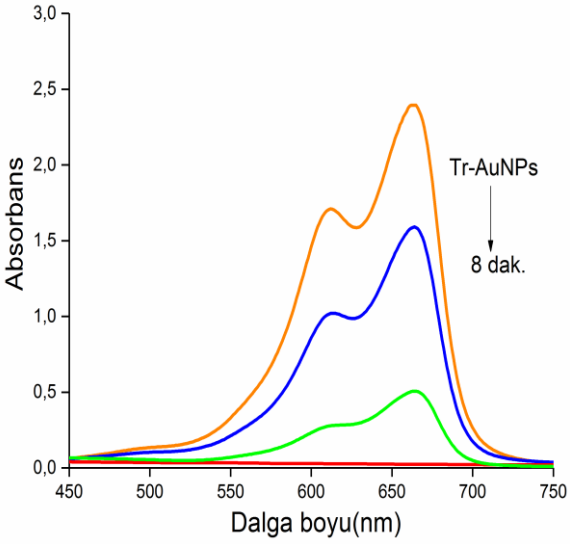

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,2499x - 1,8026
R² = 0,9271

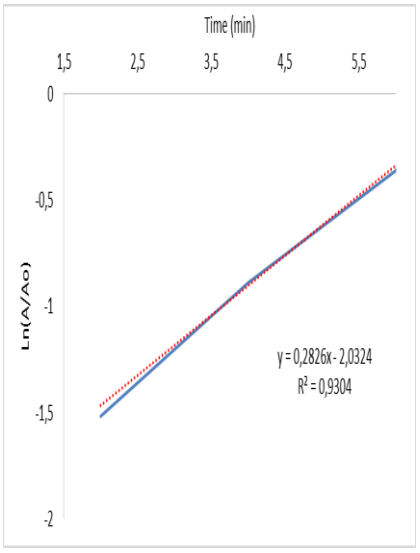

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-AgNPs
8 dak.

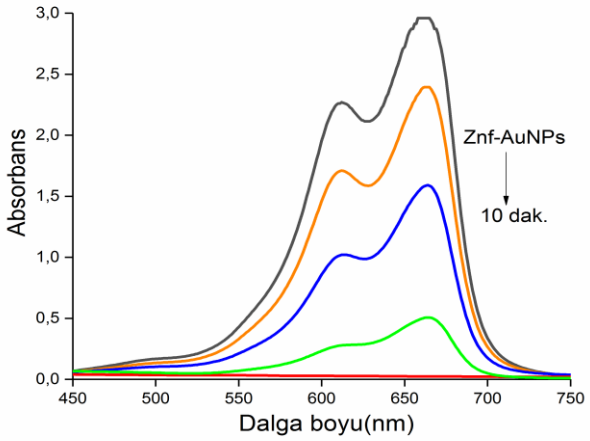

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,205x - 1,4438
R² = 0,9042

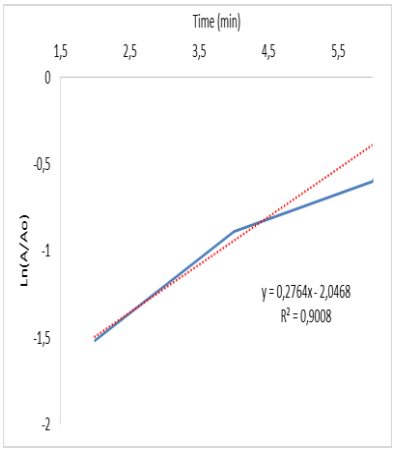

Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-AuNPs
12 dak.

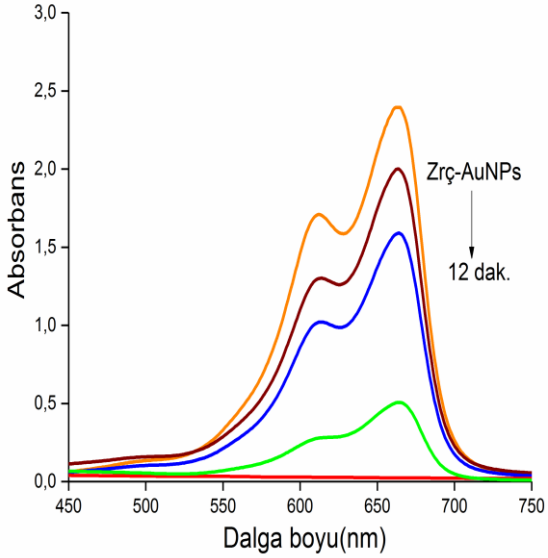

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,2316x - 1,675
R² = 0,9112

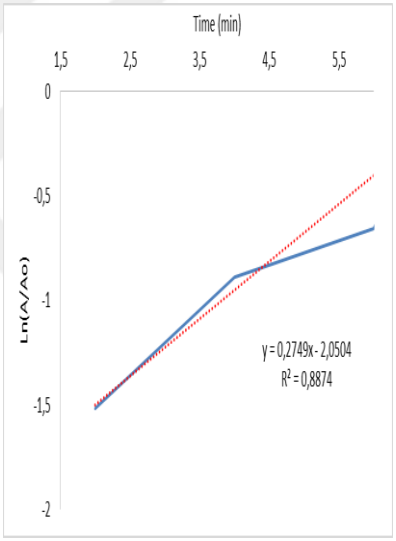

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-AuNPs
8 dak.

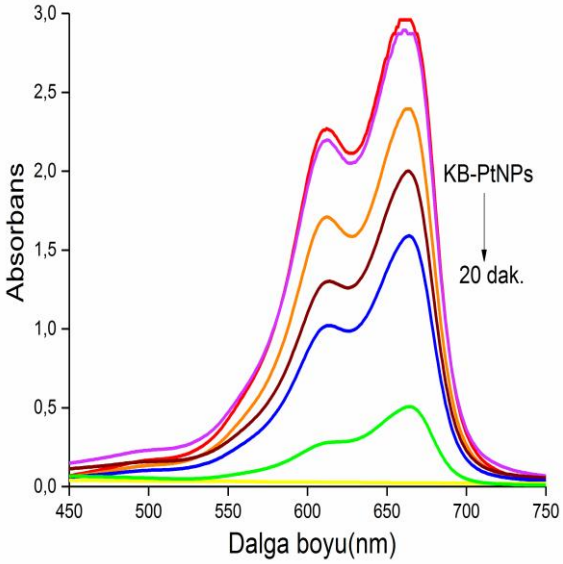

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,2826x - 2,0324
R² = 0,9304

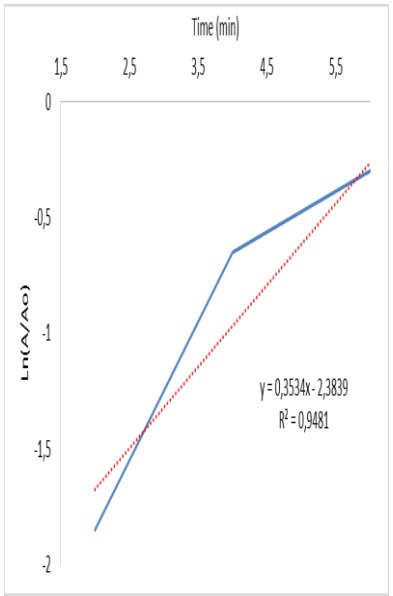

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-AuNPs
10 dak.

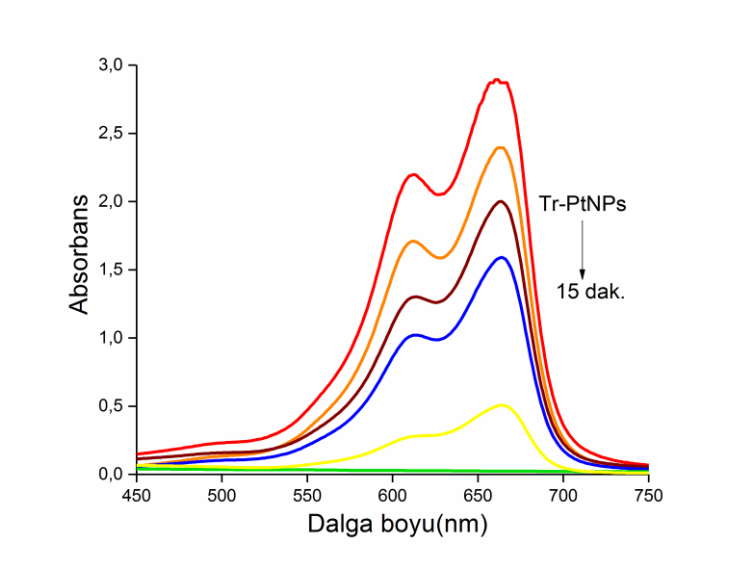

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,2764x - 2,0468
R² = 0,9008

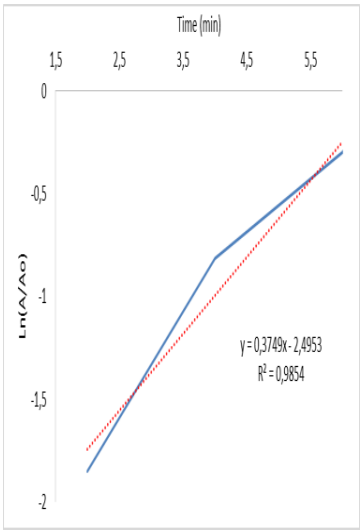

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-AuNPs
12 dak.

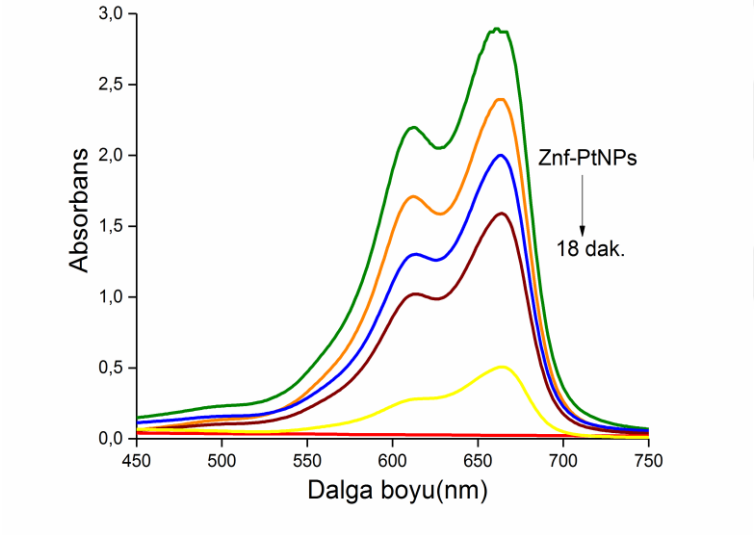

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,2749x - 2,0504
R² = 0,8874

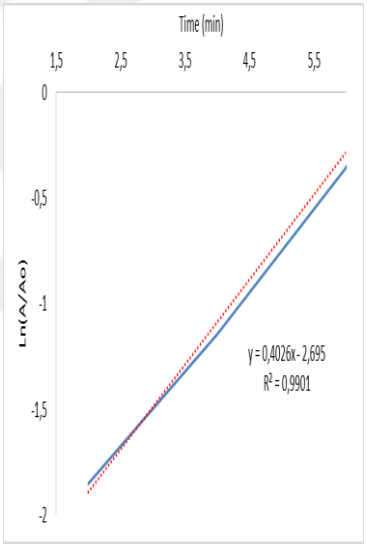

Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-PtNPs
20 dak.

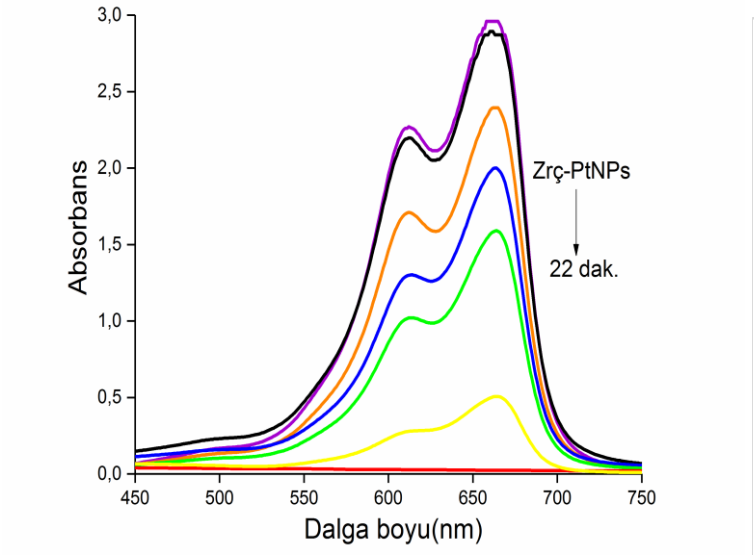

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,3534x - 2,3839
R² = 0,9481

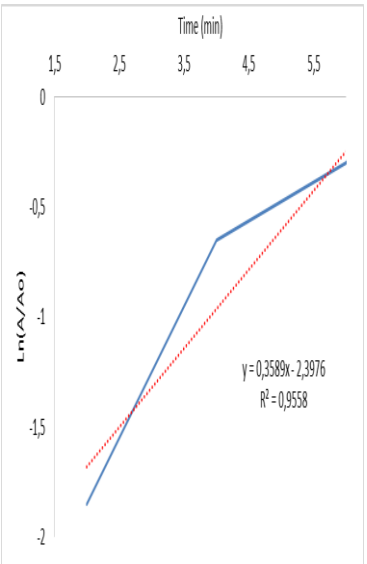

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-PtNPs
15 dak.

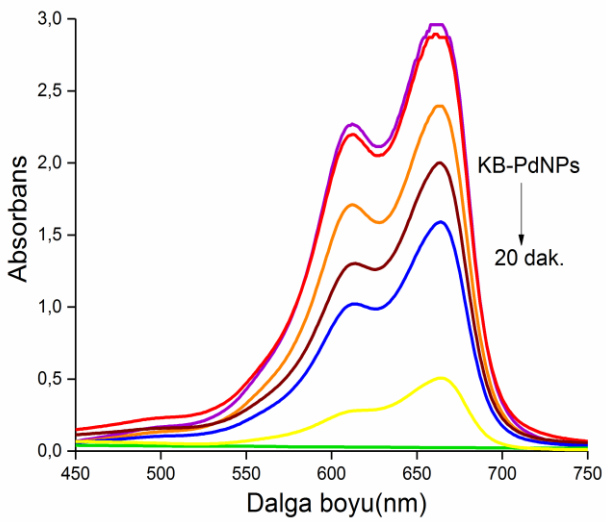

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,3749x - 2,4953
R² = 0,9854

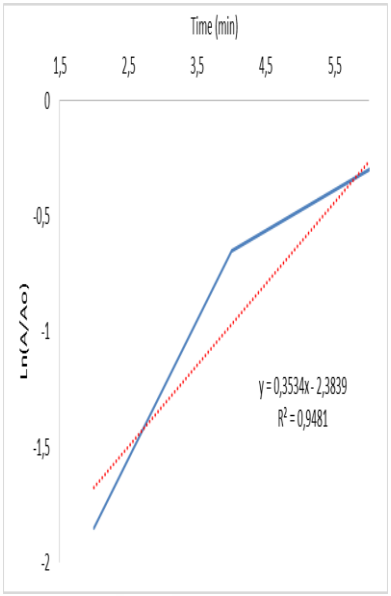

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-PtNPs
18 dak.

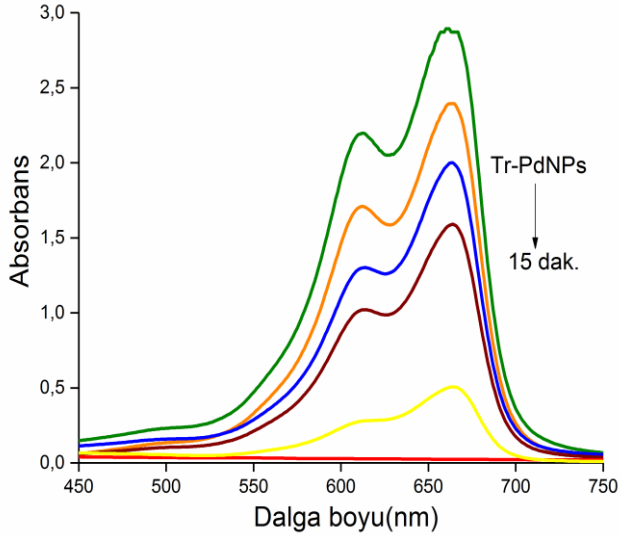

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,4026x - 2,695
R² = 0,9901

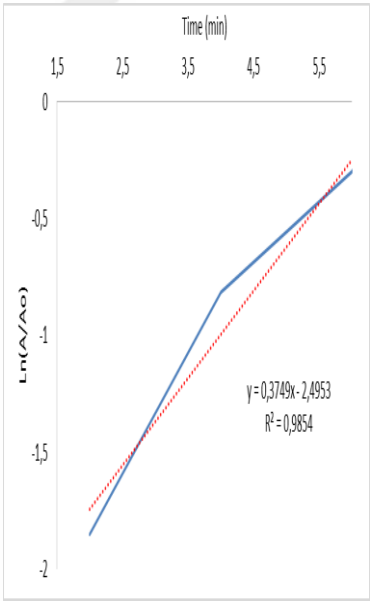

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-PtNPs
22 dak.

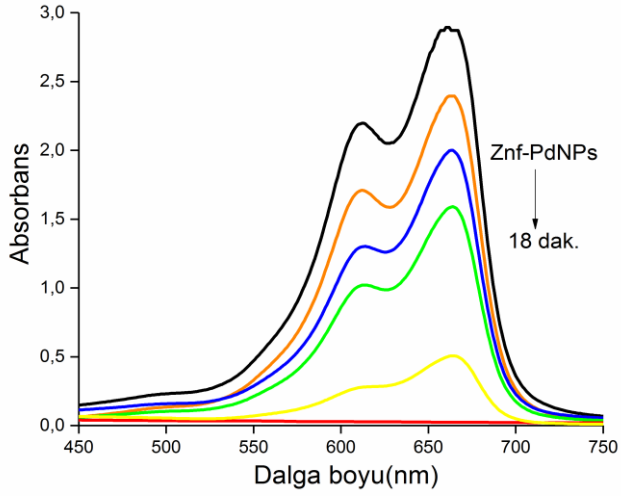

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,3589x - 2,3976
R² = 0,9558

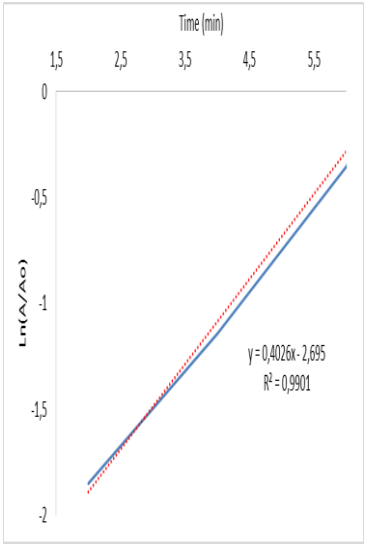

Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-PdNPs
20 dak.

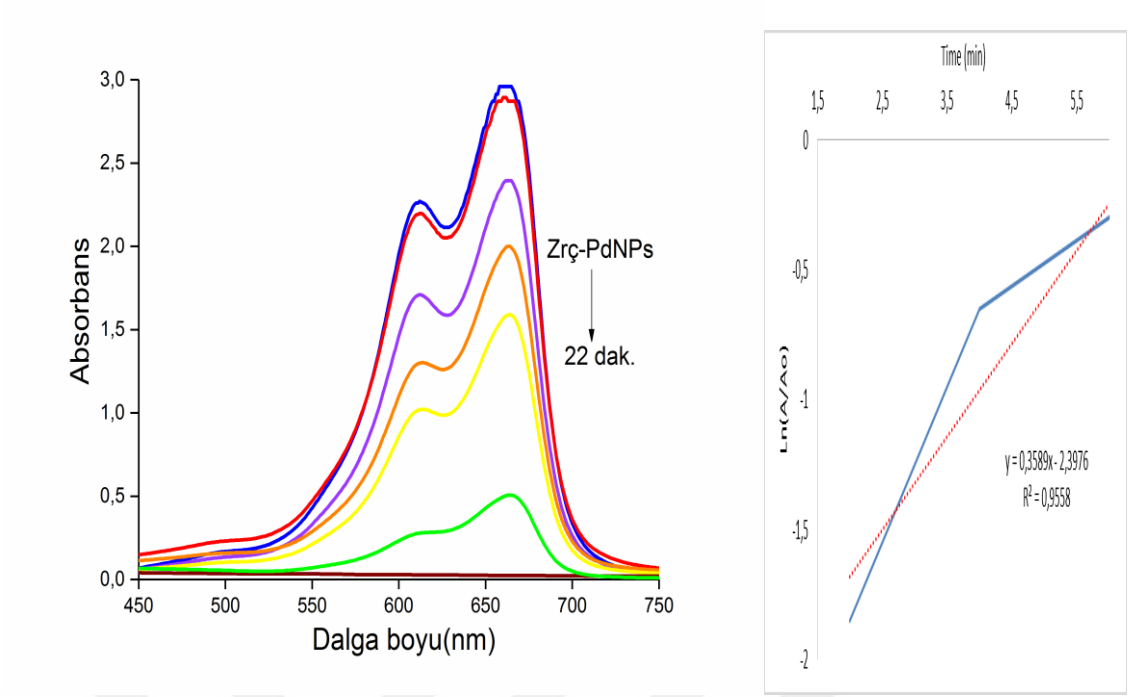

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,3534x - 2,3839
R² = 0,9481


Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-PdNPs
15 dak.


Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,3749x - 2,4953
R² = 0,9854

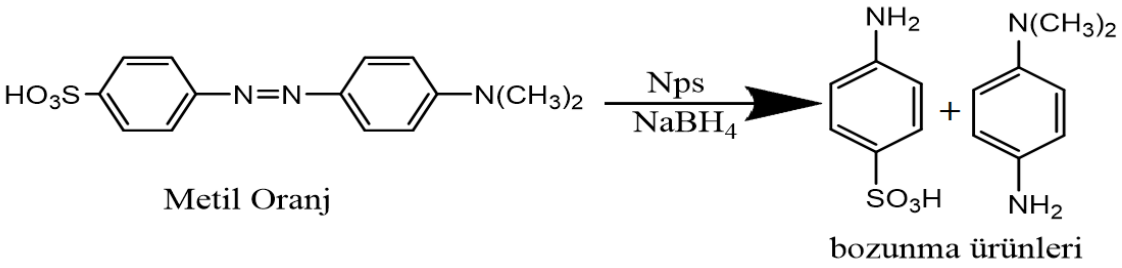

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-PdNPs
18 dak.


Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,4026x - 2,695
R² = 0,9901



Şekil 4.20. Değerli metal içeren nanoparçacıklar ile metilen mavisinin indirgenmesi UV ölçüm sonuçları ve kinetik parametreler

4.2.2. Metil Oranj'ın Bozunması

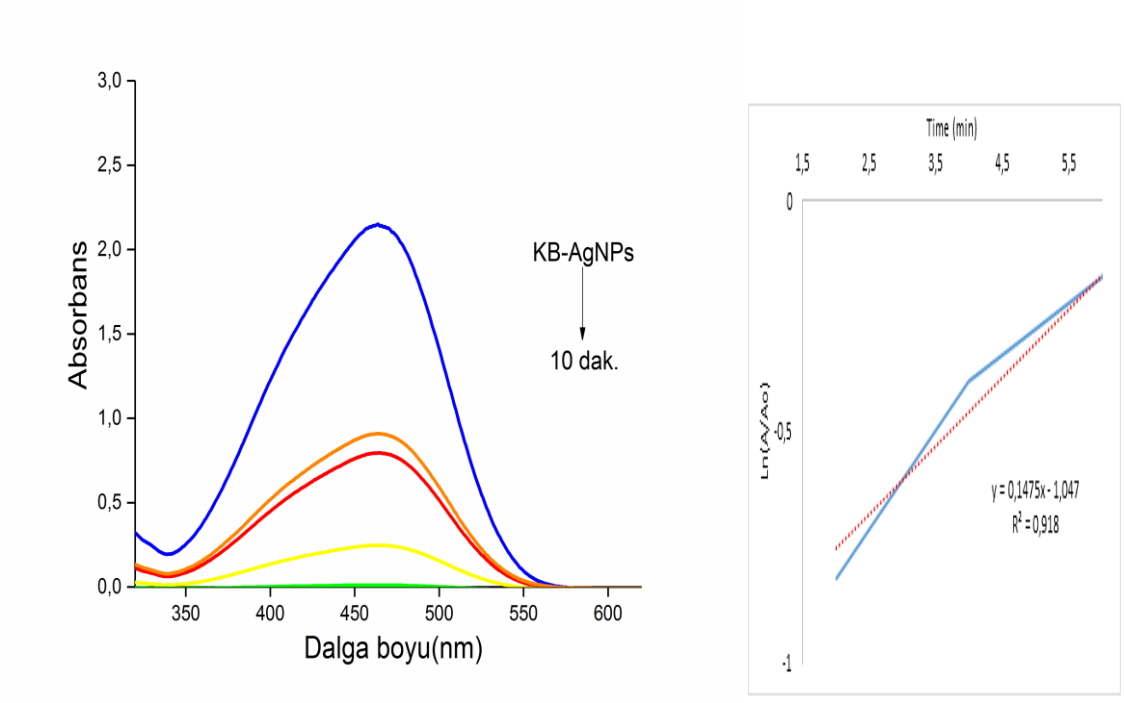


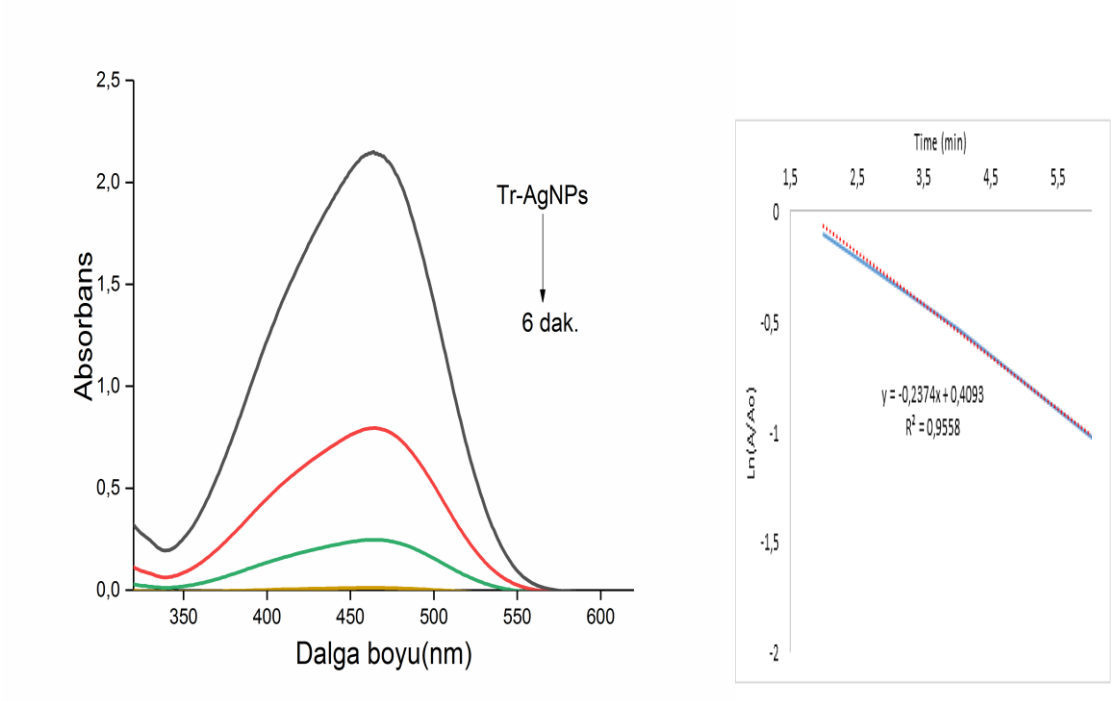
Metil Oranj boyası için kinetik veriler hesaplanarak birinci mertebeden reaksiyon eşitliklerine uygulanmış ve grafikler elde edilmiştir. Bu grafikler ve metil oranj boyasının bozunmasına ait UV ölçüm sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir. Kinetik parametreleri belirlemek için kullanılan, t=0 anında yani başlangıçtaki absorbans A_0 ve t anındaki absorbans A_t, hız sabiti de k olarak ifade edilirse;

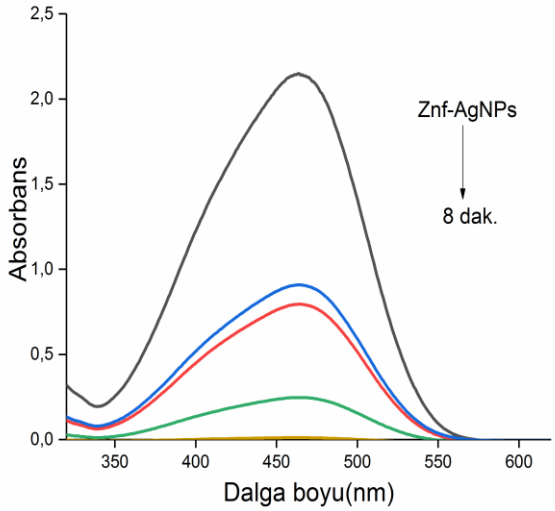
$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad , \quad \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt$$

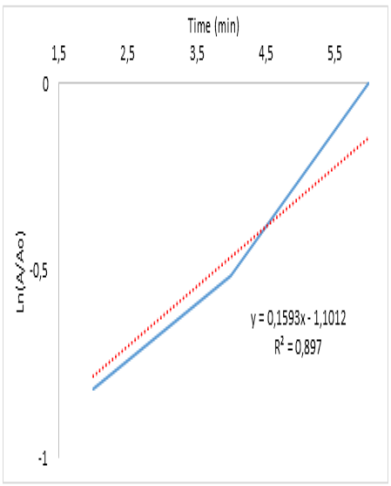
Eşitlikleri kullanılarak hız sabiti hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde C_0 ve C_t (mg/mL) sırasıyla boya çözeltisinin başlangıç ve son derişimleri, k (min^{-1}) hız sabitini ifade etmektedir. Hız sabiti $\ln(A_t/A_0)$ ile t arasında çizilen grafikten hesaplanabilmiştir. MO

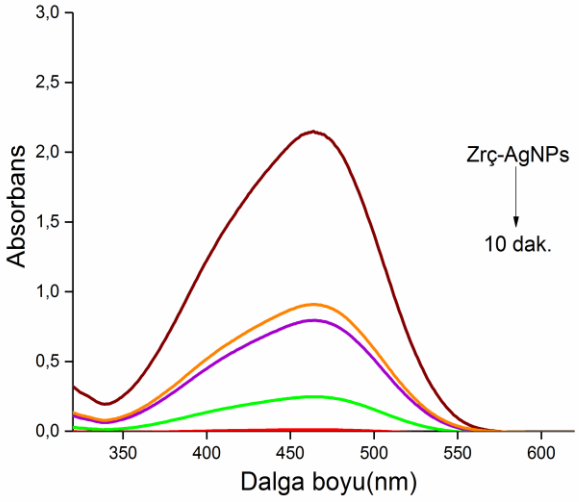
boyası için grafiğin eğiminden hesaplanan k değerlerinden yola çıkarak bu çalışmada sentezlenen değerli metal içeren bütün nanoparçacıkların boyaların bozunması için kullanılabildiği görülmüştür. Metilen oranja ait 460 nm dalgaboyunda görülen pikin gittikçe azalarak sıfırlanması ve boyanın renginin gittikçe açılarak renksiz bir görünüm almasından da boyanın indirgendiği anlaşılmıştır.

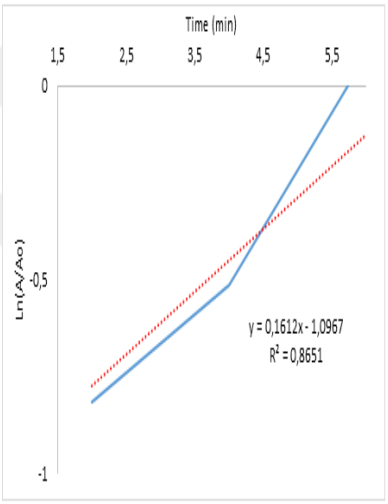


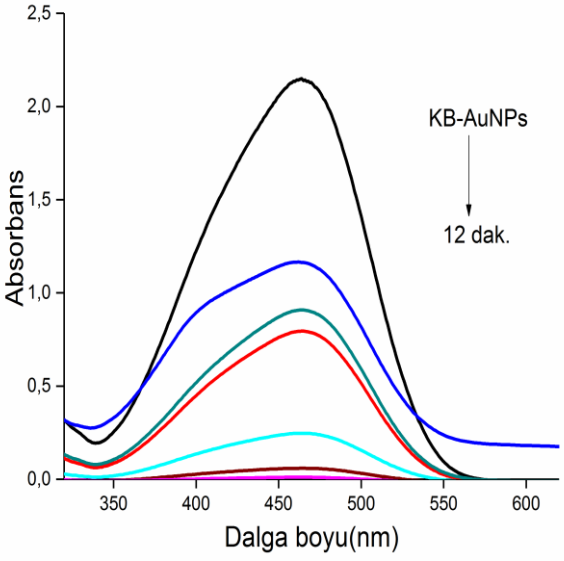


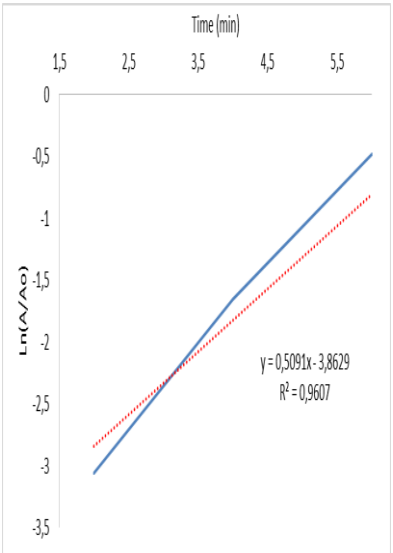

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-AgNPs
8 dak.

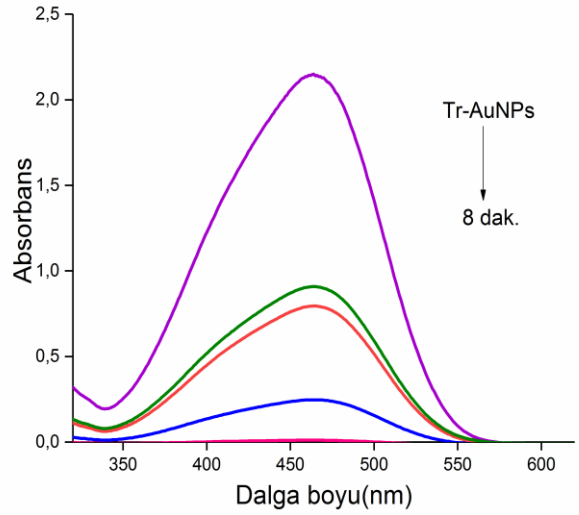

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,1593x - 1,1012
R² = 0,897

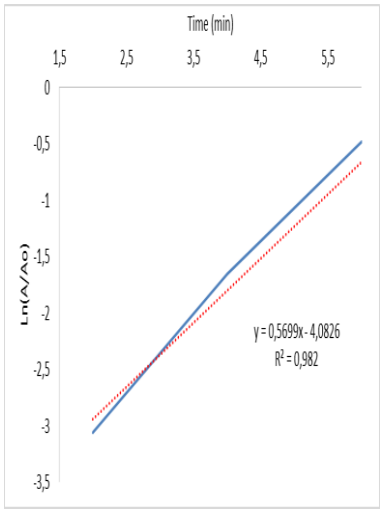

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-AgNPs
10 dak.

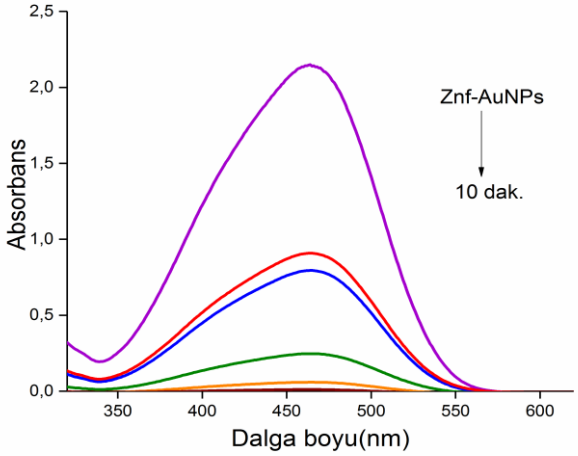

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,1612x - 1,0967
R² = 0,8651

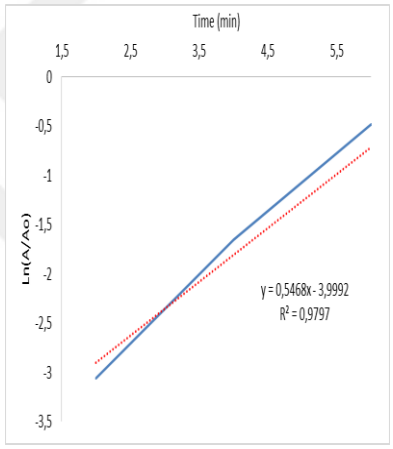

Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-AuNPs
12 dak.

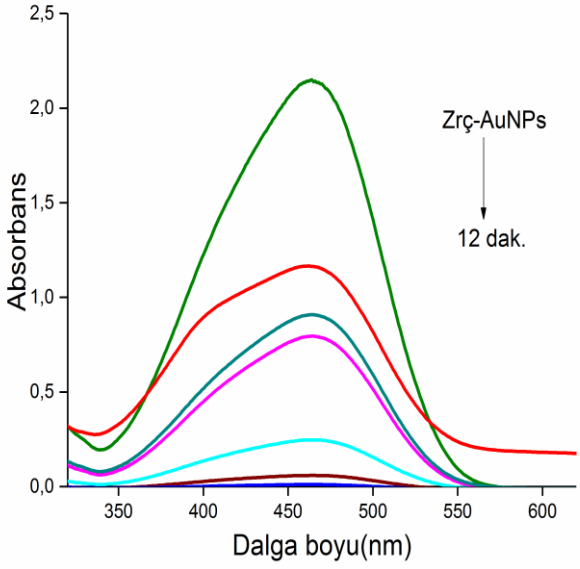

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,5091x - 3,8629
R² = 0,9607

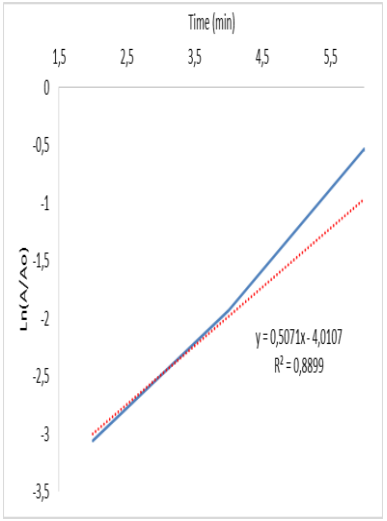

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-AuNPs
8 dak.

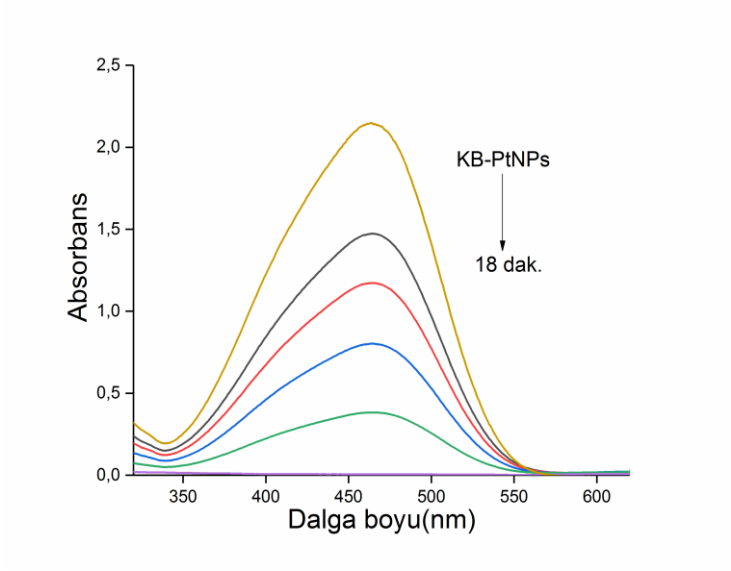

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,5699x - 4,0826
R² = 0,982

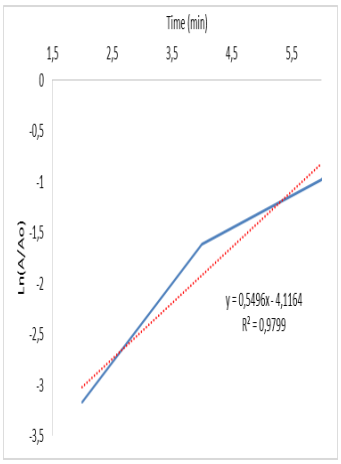

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-AuNPs
10 dak.

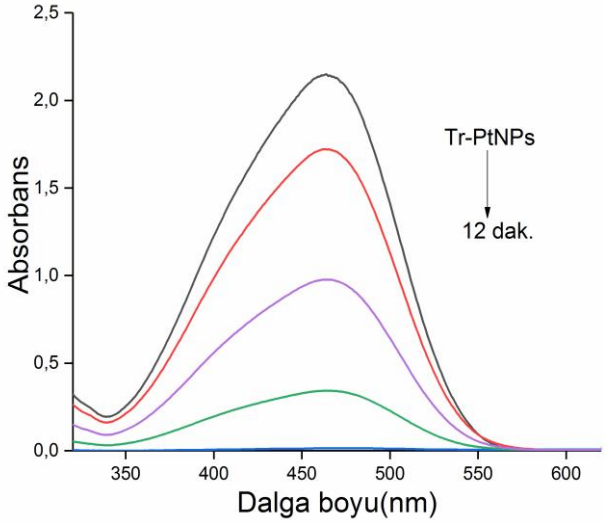

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,5468x - 3,9992
R² = 0,9797

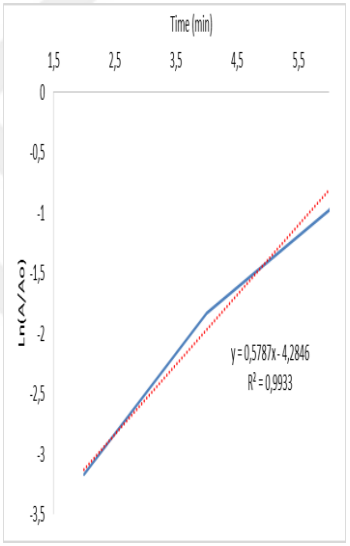

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-AuNPs
12 dak.

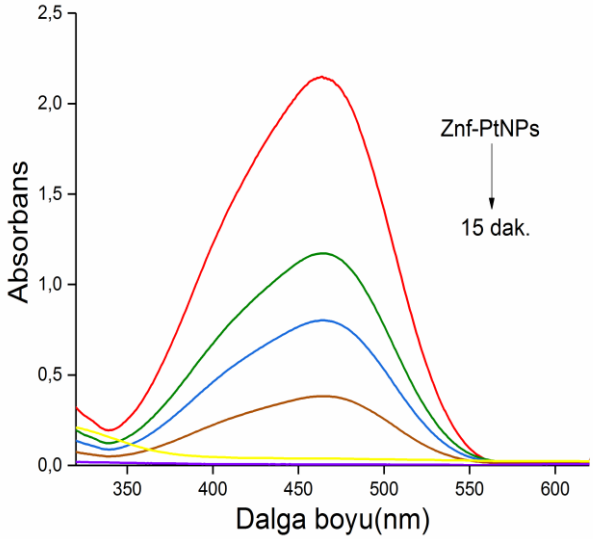

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,5071x - 4,0107
R² = 0,8899

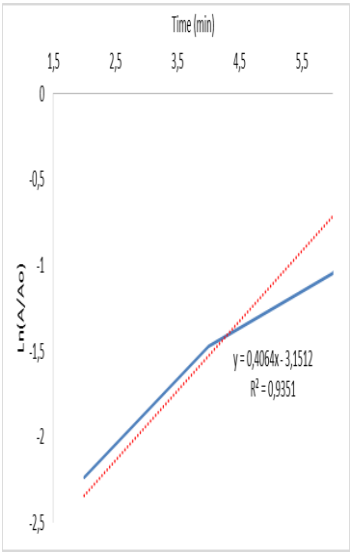

KB-PtNPs
18 dak.
Absorbans
Dalga boyu(nm)

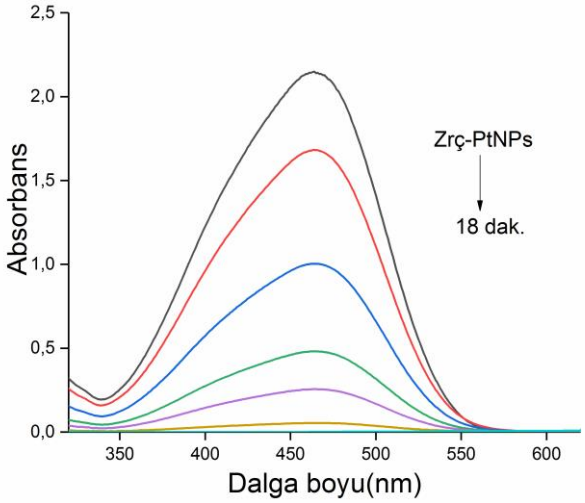

Time (min)
y = 0,5496x - 4,1164
R² = 0,9799

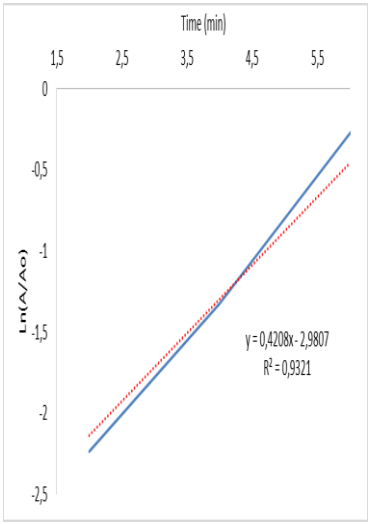

Tr-PtNPs
12 dak.
Absorbans
Dalga boyu(nm)

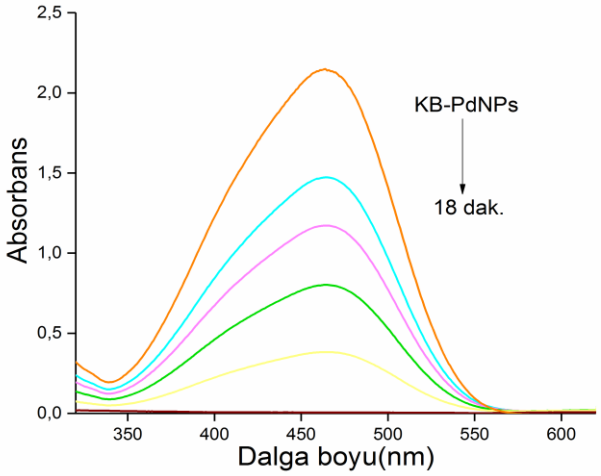

Time (min)
y = 0,5787x - 4,2846
R² = 0,9933

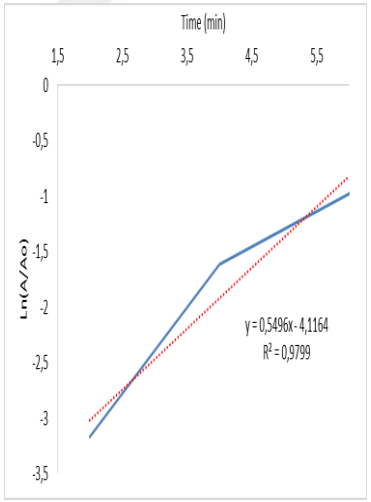

Znf-PtNPs
15 dak.
Absorbans
Dalga boyu(nm)

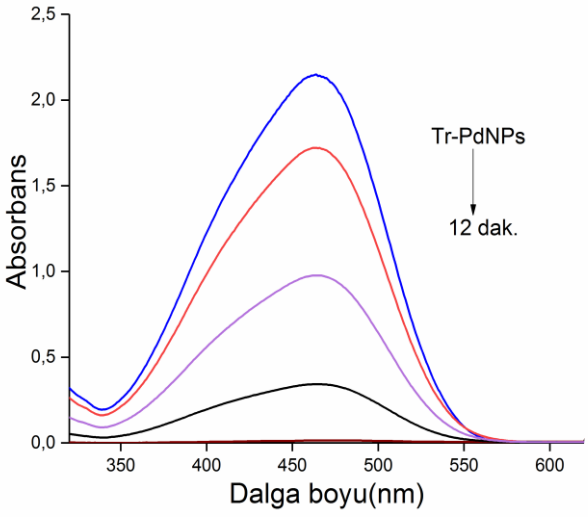

Time (min)
y = 0,4064x - 3,1512
R² = 0,9351

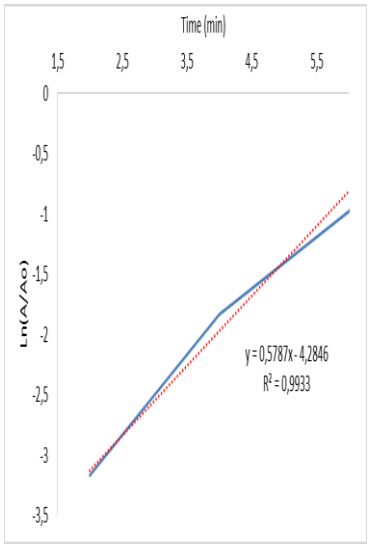

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-PtNPs
18 dak.

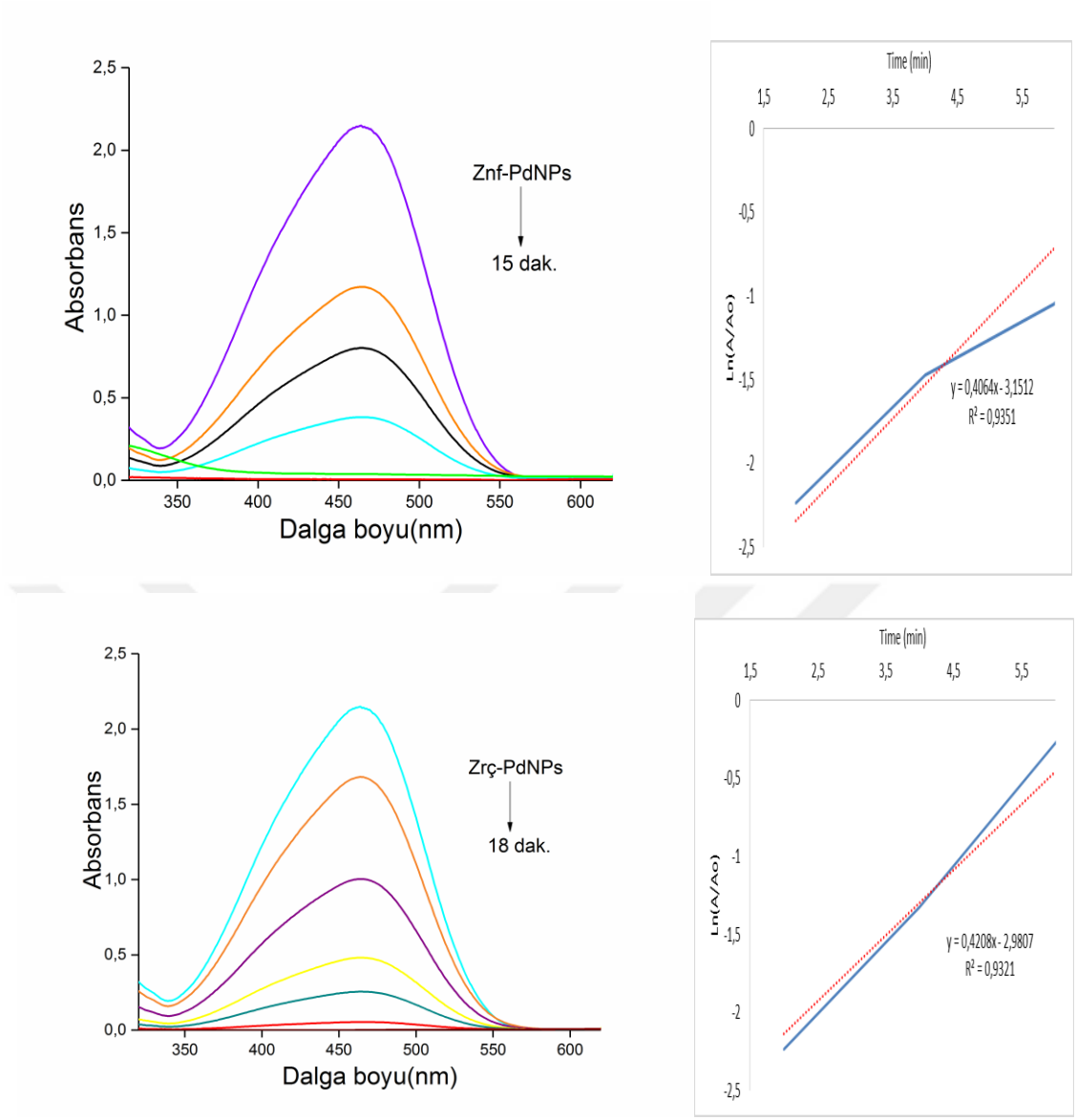

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,4208x - 2,9807
R² = 0,9321


Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-PdNPs
18 dak.


Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,5496x - 4,1164
R² = 0,9799

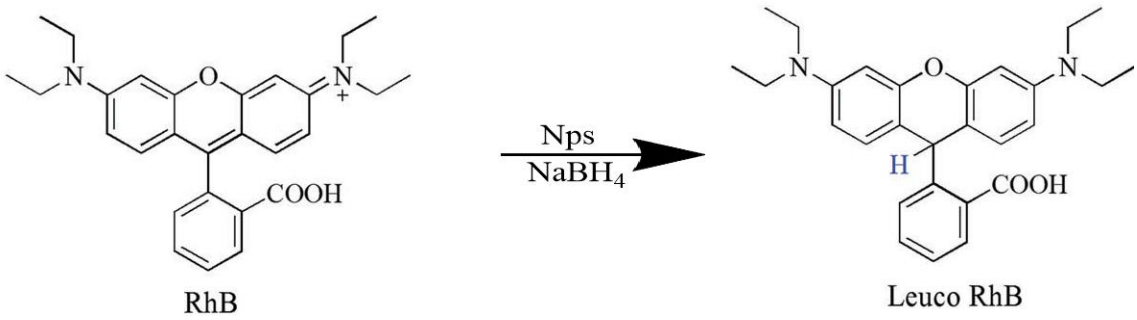

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-PdNPs
12 dak.


Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,5787x - 4,2846
R² = 0,9933



Şekil 4.21. Değerli metal içeren nanoparçacıklar ile metil oranjın indirgenmesi UV ölçüm sonuçları ve kinetik parametreler

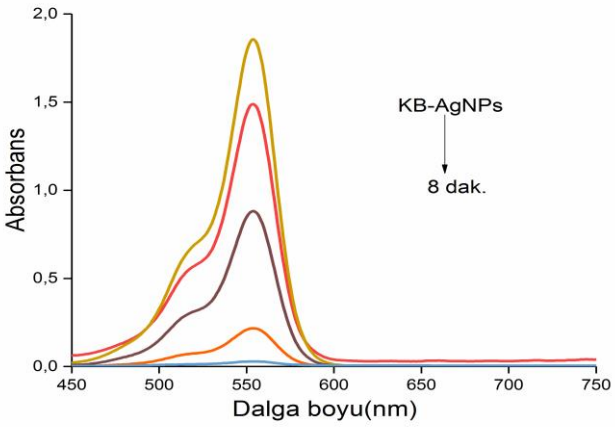
4.2.3. Rodamin B'nin Bozunması

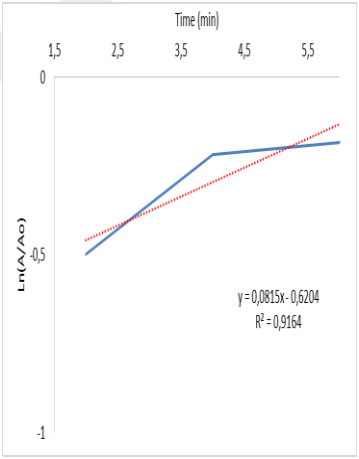


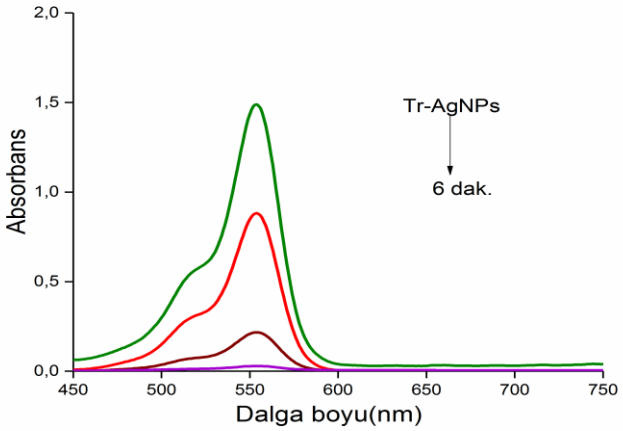
Rodamin B boyası için kinetik veriler hesaplanarak birinci mertebeden reaksiyon eşitliklerine uygulanmış ve grafikler elde edilmiştir. Bu grafikler ve Rodamin B boyasının bozunmasına ait UV ölçüm sonuçları Şekil 4.22'de verilmiştir. Kinetik parametreleri belirlemek için kullanılan, t=0 anında yani başlangıçtaki absorbans A_0 ve t anındaki absorbans A_t, hız sabiti de k olarak ifade edilirse;

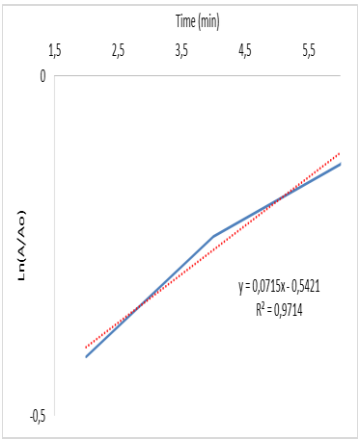
$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad , \quad \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt$$

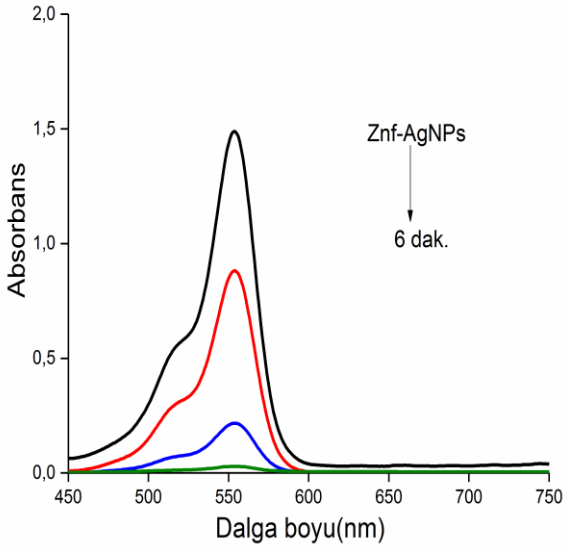
Eşitlikleri kullanılarak hız sabiti hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde C_0 ve C_t (mg/mL) sırasıyla boya çözeltisinin başlangıç ve son derişimleri, k (min^{-1}) hız sabitini ifade etmektedir. Hız sabiti $ln(A_t/A_0)$ ile t arasında çizilen grafikten hesaplanabilmiştir. RB boyası için grafiğin eğiminden hesaplanan k değerlerinden yola çıkarak bu çalışmada sentezlenen değerli metal içeren bütün nanoparçacıkların boyaların bozunması için kullanılabildiği görülmüştür. Rodamin B'ye ait 554 nm dalgaboyunda görülen pikin gittikçe azalarak sıfırlanması ve boyanın renginin gittikçe açılarak renksiz bir görünüm almasından da boyanın indirgendiği anlaşılmıştır.

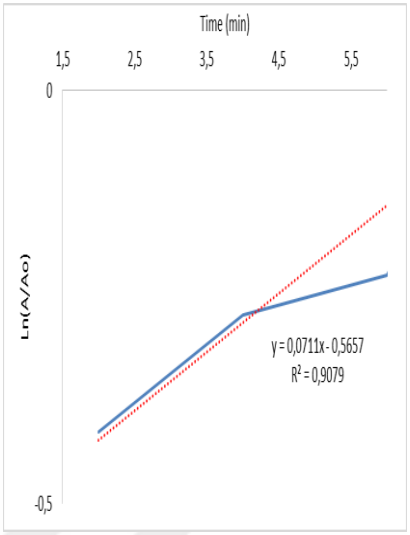


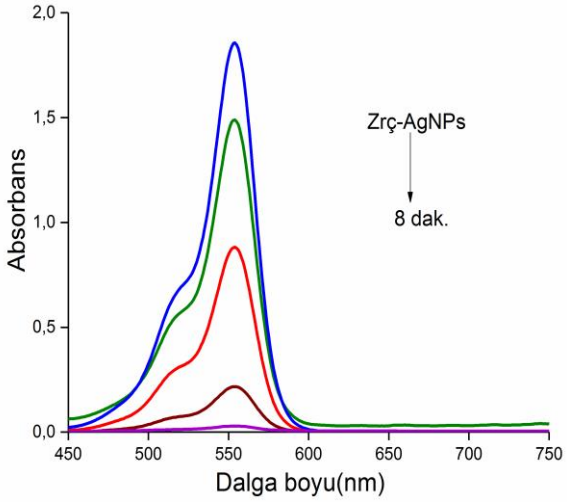


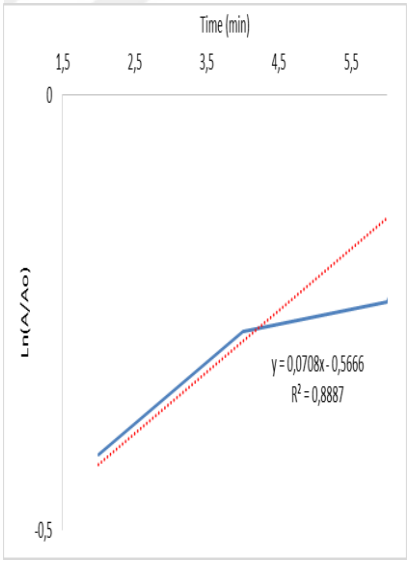


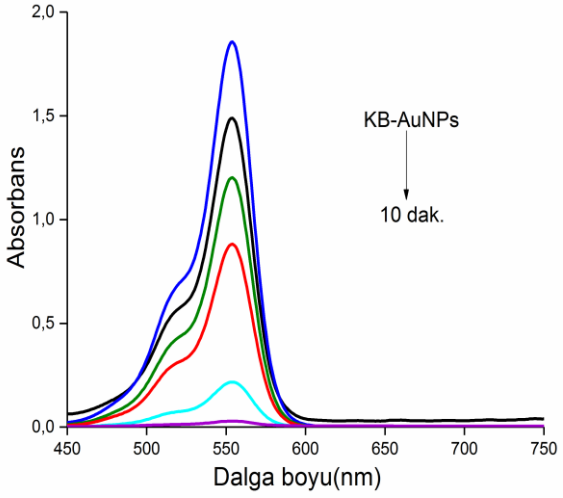


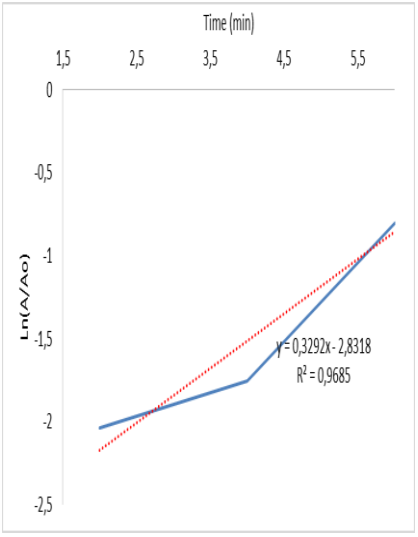

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-AgNPs
6 dak.

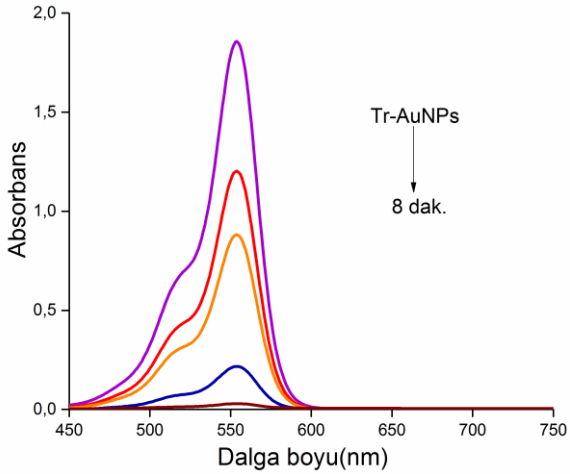

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,0711x - 0,5657
R² = 0,9079

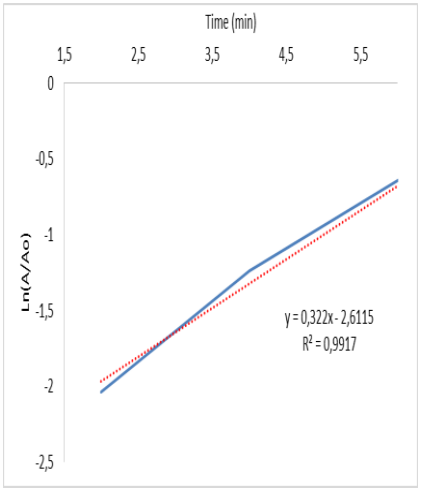

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-AgNPs
8 dak.

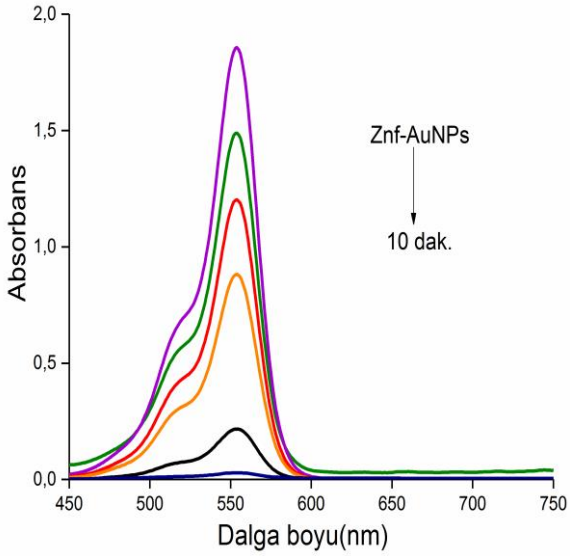

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,0708x - 0,5666
R² = 0,8887

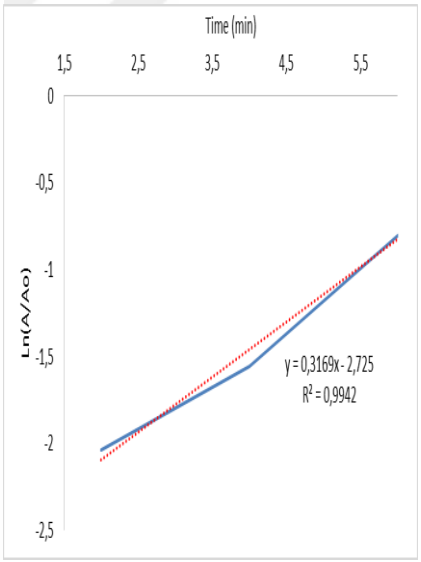

Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-AuNPs
10 dak.

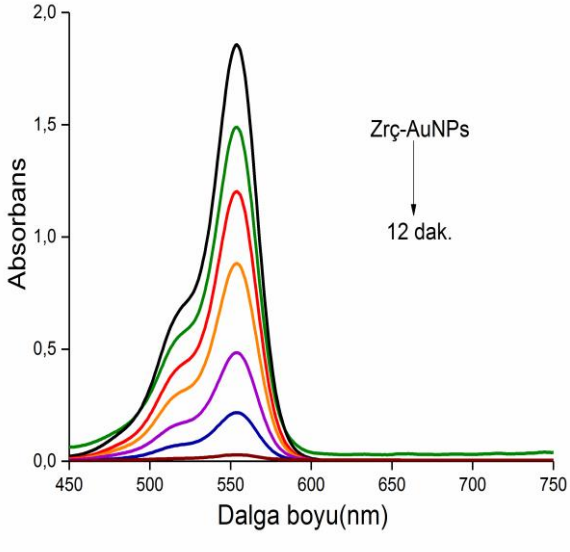

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,3292x - 2,8318
R² = 0,9685

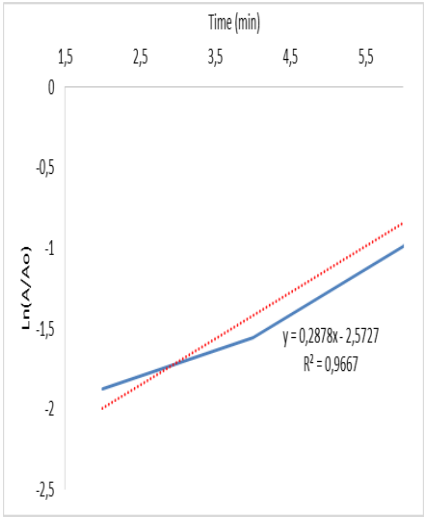

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-AuNPs
8 dak.

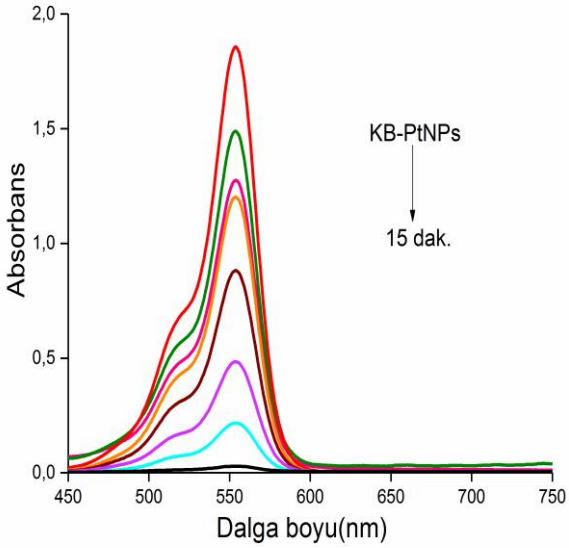

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,322x - 2,6115
R² = 0,9917

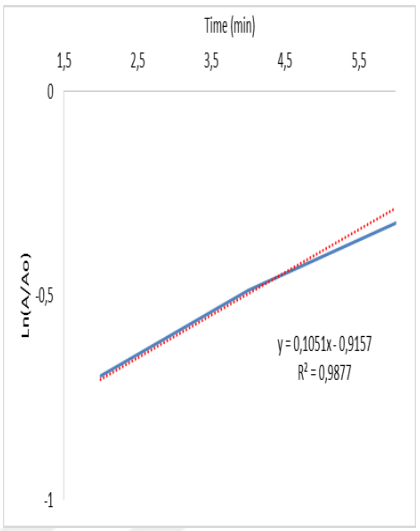

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Znf-AuNPs
10 dak.

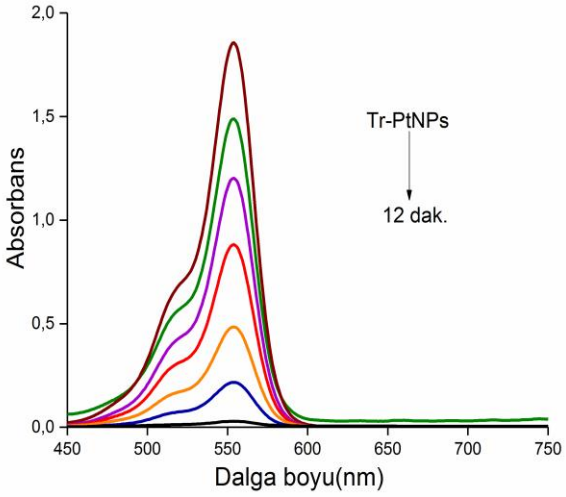

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,3169x - 2,725
R² = 0,9942

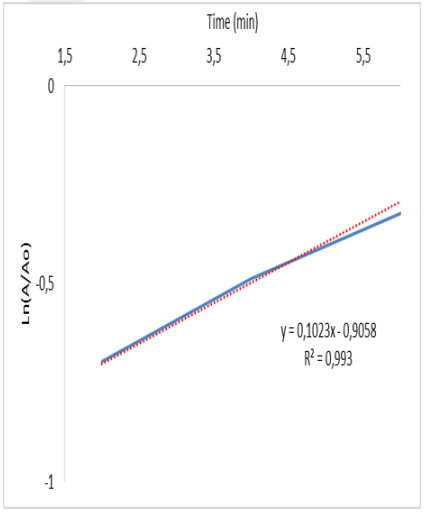

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-AuNPs
12 dak.

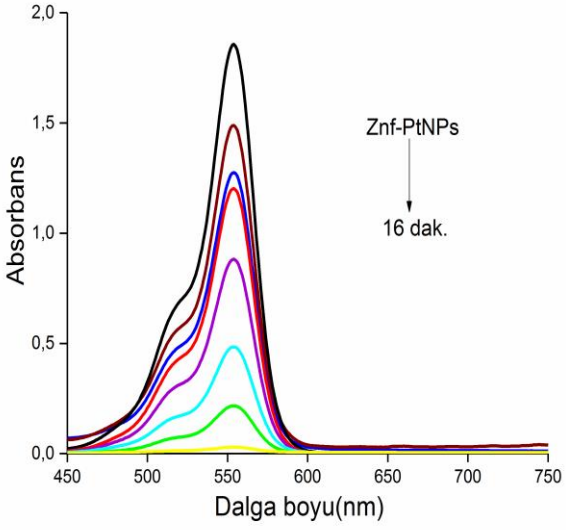

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,2878x - 2,5727
R² = 0,9667

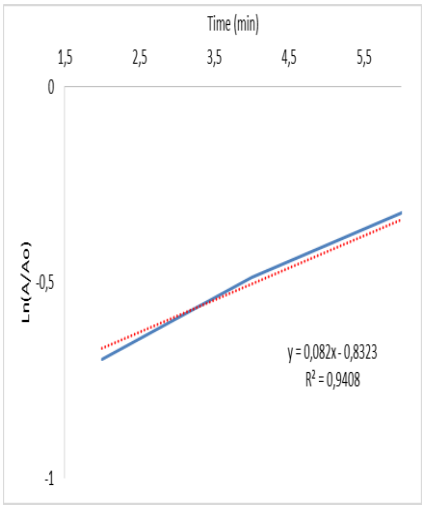

KB-PtNPs
15 dak.
Absorbans
Dalga boyu(nm)

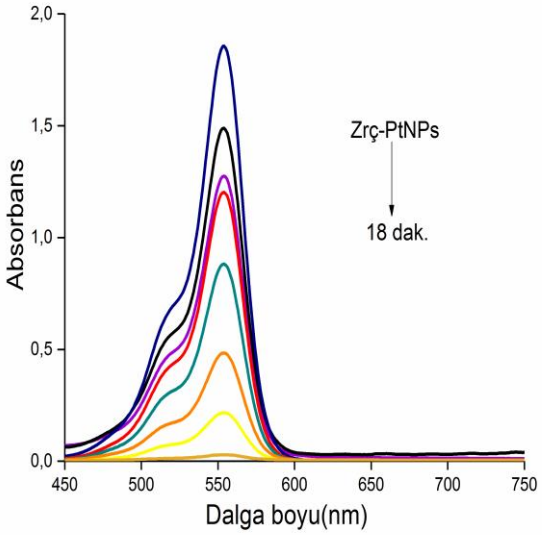

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,1051x - 0,9157
R² = 0,9877

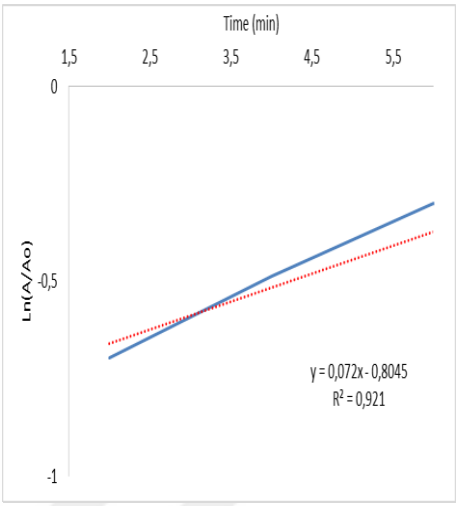

Tr-PtNPs
12 dak.
Absorbans
Dalga boyu(nm)

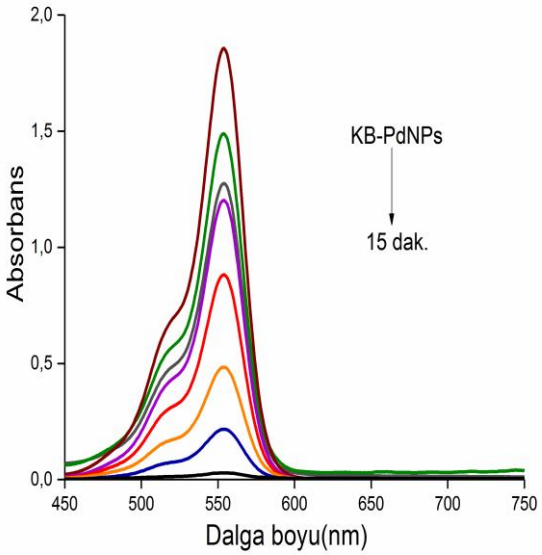

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,1023x - 0,9058
R² = 0,993

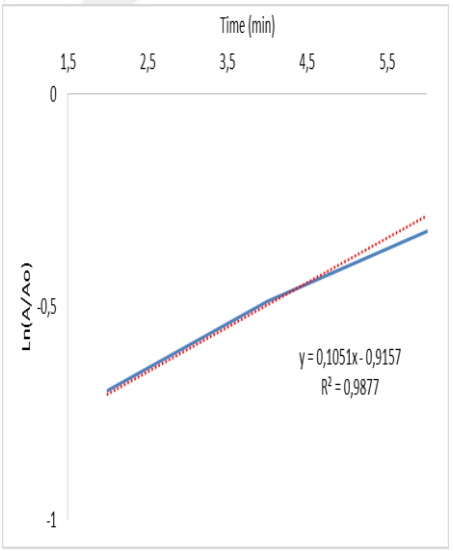

Znf-PtNPs
16 dak.
Absorbans
Dalga boyu(nm)

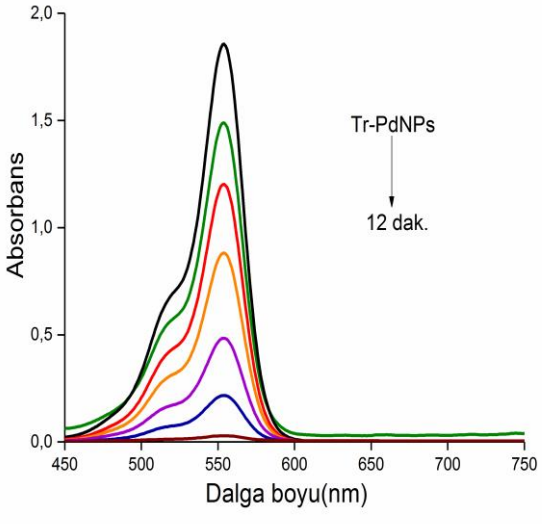

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,082x - 0,8323
R² = 0,9408

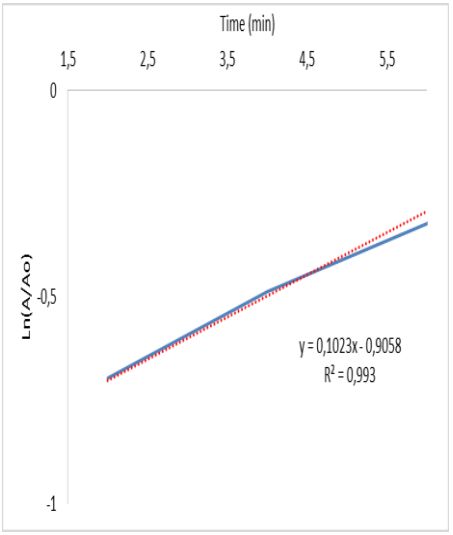

Absorbans
Dalga boyu(nm)
Zrç-PtNPs
18 dak.

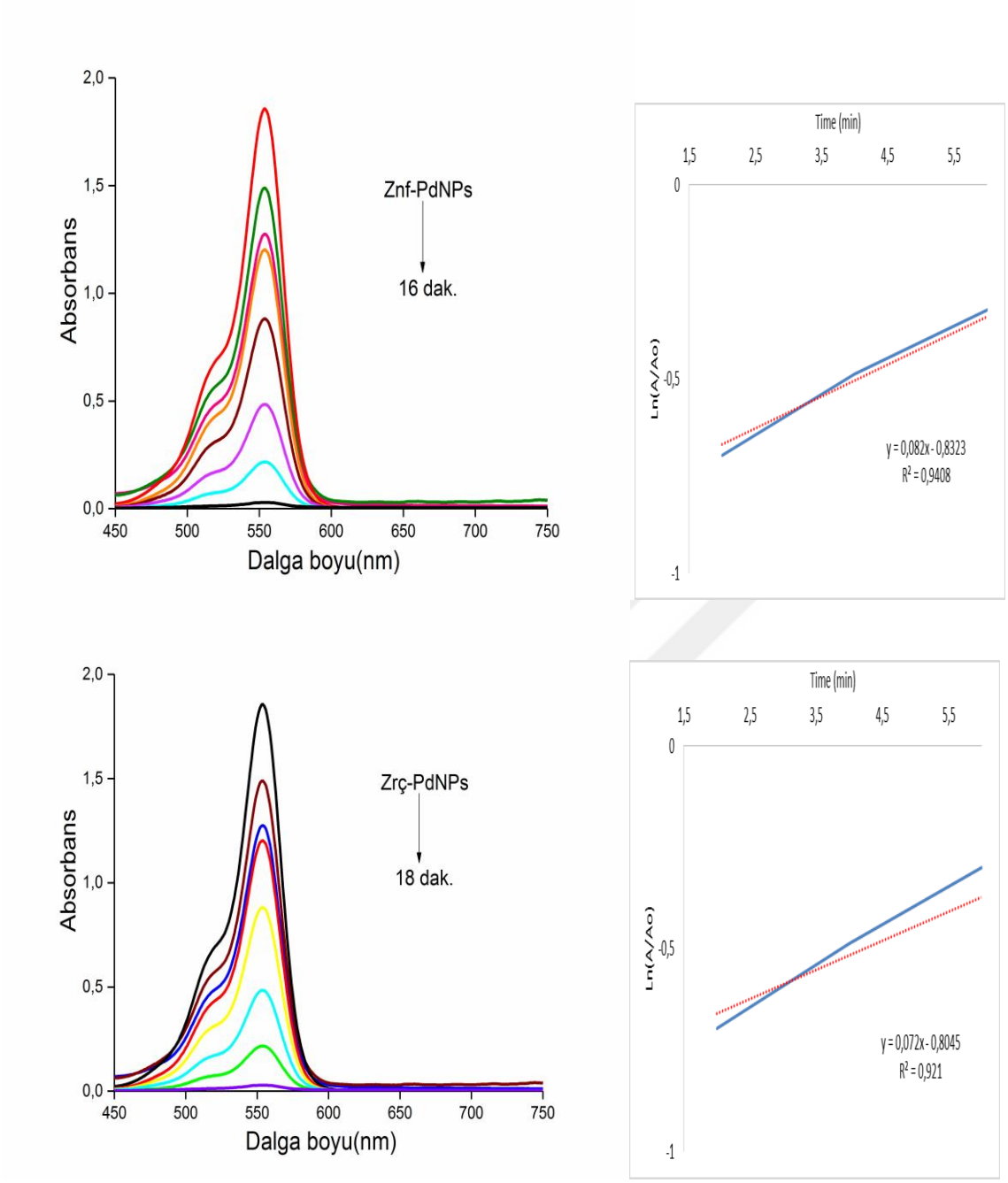

Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,072x - 0,8045
R² = 0,921


Absorbans
Dalga boyu(nm)
KB-PdNPs
15 dak.


Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,1051x - 0,9157
R² = 0,9877


Absorbans
Dalga boyu(nm)
Tr-PdNPs
12 dak.


Time (min)
Ln(A/Ao)
y = 0,1023x - 0,9058
R² = 0,993



Şekil 4.22. Değerli metal içeren nanoparçacıklar ile rodamin B'nin indirgenmesi UV ölçüm sonuçları ve kinetik parametreler

Boyaların muhtemel indirgenme reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki basamaklardan gerçekleştiği kabul edilmiştir (Vidhu ve Philip; 2014).

$Ag/NaBH_4 + h\surd \rightarrow Ag/NaBH_4\ (h^+ - e^-)$

$2e^- + MOH^+ + H^+ \rightarrow MOH_2^-$ (bozunma ürünleri)

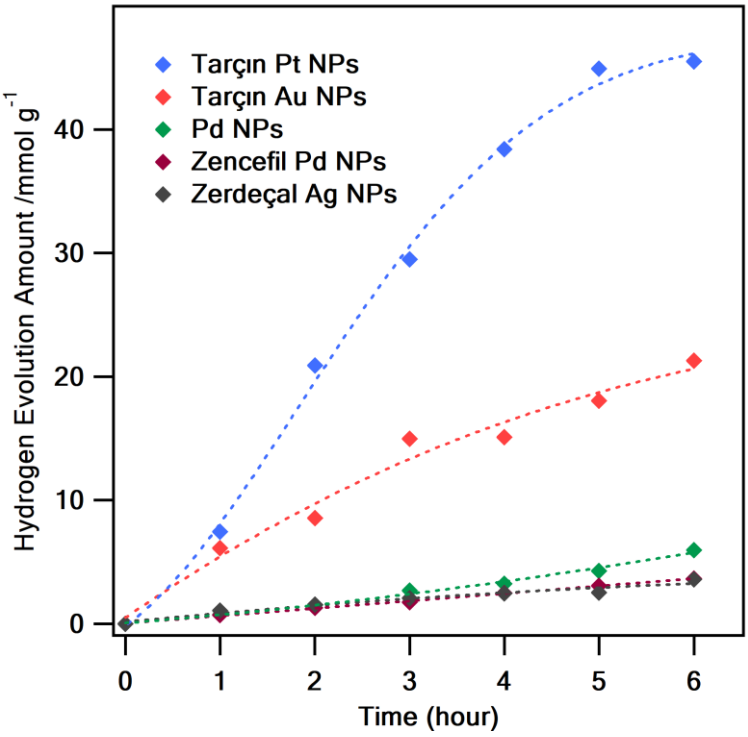
Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların bazı literatür sonuçları ile kıyaslaması aşağıda tablo halinde verilmiş olup; sonuçlara bakıldığında sentezlenen değerli metal içeren antioksidan nanoparçacıkların katalizör etkinlikleri açısından üstün oldukları görülmüştür.

Boya	Nanokatalizörler	Süre	Referans
MB	AgNPs	30 dak.	Khodadadi ve ark., 2017
		30 dak.	Sreekanth ve ark., 2016
		20 dak.	Hamedi ve ark., 2017
		6-10 dak.	Bu çalışma
	AuNPs	40 dak.	Mata ve ark., 2016
		8-12 dak.	Bu çalışma
	PdNPs	40 dak.	Salehi ve ark., 2019
		15-24 dak.	Bu çalışma
MO	AgNPs	30 dak.	Sreekanth ve ark., 2016
		6-10 dak.	Bu çalışma
	PdNPs	140 dak.	Salehi ve ark., 2019
		12-18 dak.	Bu çalışma
RB	AgNPs	40 dak.	Khodadadi ve ark., 2017
		6-10 dak.	Bu çalışma
	PdNPs	90 dak.	Salehi ve ark., 2019
		10-24 dak.	Bu çalışma

4.3. Hidrojen Üretim Miktarları

Sentezlenen değerli metal içeren nanoparçacıkların 10'ar mg'ı katalizör olarak ve $3{,}25 \times 10^{-4}$ M Eosin Y (EY) çözelti karışımı ışık absorplayıcı olarak kullanılmıştır. Elektron verici olarak %5'lik trietanolaminin (TEOA) sulu çözeltisi kullanılmıştır (pH=9). Işık kaynağından sürekli ışık verilerek ve karıştırılarak fotokatalitik hidrojen üretimi başlatılmıştır. Üretilen hidrojen miktarı gaz kromatografisinde çizilen kalibrasyon grafiğinden hesaplanmıştır ve Şekil 4.23'de hidrojen üretim miktarları grafiksel olarak ve tablo halinde verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan hidrojen üretim

miktarı açısından sentezlenen değerli metal içeren nanoparçacıkların katalitik aktivitelerinin PtNPs > AuNPs > PdNPs > AgNPs olduğu görülmüştür. Bu duruma platin ve altının EDX spektrumlarında yaklaşık 2,00 ve 10,00 keV'da çift metal pikleri görülmesinden kaynaklı band boşlukları olduğu ve kristal kusurlarının daha az olmasının etkili olduğu düşünülmektedir (He ve ark., 2010)



Süre	Tarçın-PtNPs	Tarçın-AuNPs	Zencefil-PdNPs	Zerdeçal-AgNPs
1 saat	7.463 mmol/g	6.117 mmol/g	0.745 mmol/g	1.056 mmol/g
2 saat	20.889 mmol/g	8.571 mmol/g	1.535 mmol/g	1.571 mmol/g
3 saat	29.493 mmol/g	14.980 mmol/g	2.699 mmol/g	2.066 mmol/g
4 saat	38.404 mmol/g	15.115 mmol/g	3.242 mmol/g	2.457 mmol/g
5 saat	44.914 mmol/g	18.058 mmol/g	4.269 mmol/g	2.518 mmol/g
6 saat	45.495 mmol/g	21.303 mmol/g	5.979 mmol/g	3.582 mmol/g

Şekil 4.23. Nanoparçacıkların katalizörlüğünde H_2 üretim miktarı

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez kapsamında değerli metal içeren 4 adet nanoparçacık (AgNPs, AuNPs, PtNPs ve PdNPs) 4 adet antioksidan bitki ekstraktı (keçiboynuzu, tarçın, zencefil ve zerdeçal) kullanılarak yeşil sentez ile kolay, çevre dostu ve ekonomik biçimde sentezlenmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların renk değişimleri gözlemlenerek ve UV-Vis. ölçümleri alınarak sentezlendikleri doğrulanmıştır. Bitki ekstrakları ve nanoparçacıkların yapılarındaki fonksiyonel grupların ve sentezin hangi grup üzerinden gerçekleştiğini anlamak için FT-IR analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiş olup; literatürle uyumlu olarak nanoparçacık oluşumu üzerine COOH gurubuna sahip bileşiklerin etkisi olduğu teyit edilmiştir. Nanoparçacıkların morfolojik yapılarının aydınlatılması ve değerli metal (Ag, Au, Pt, Pd) varlığının tespiti için tüm nanoparçacıkların SEM-EDX analizleri yapılmış olup; nanoparçacıkların genel olarak düzenli dağılmış olduğu, taneciklerin yapı olarak birbirine benzer küresel formda oldukları ve değerli metallerin yanında bitki ekstraklarından kaynaklandığı düşünülen farklı elementlerin varlığı gözlenmiştir. TEM ve XRD analizleri yapılarak karakterizasyon işlemleri tamamlanmıştır. Analizler sonrası nanoparçacıkların kristal yapıda ve 10-50nm dağılımında oldukları tespit edilmiştir.

Atık sulardan boyaların giderilmesi işlemi için 3 farklı boya (metilen mavisi, metil oranj ve rodamin B) ile çalışılmıştır. Bu işlem için sentezlenen nanoparçacıklar boyaların sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ile indirgenmesinde katalizör olarak uygulanmıştır. Bozunma reaksiyonları için kinetik parametreler (k) hesaplanmış ve yaklaşık 6-22 dakika antioksidan nanoparçacıklara maruz kalmalarıyla boyaların etkili bir şekilde parçalanması sağlanmıştır. Bozunma UV-Vis. ölçümleri ile takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan katalitik aktivitelerinin AgNPs > AuNPs > PtNPs $\geq$ PdNPs olduğu görülmüştür. En iyi katalitik aktivite gösteren AgNPs'ler ile tüm boyaların indirgenmesi 6-12 dakikada gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumluluk göstermekte olup; katalitik aktivitenin katalizörün tanecik boyutuna ve dolayısı ile yüzey alanına bağlı olduğu sonucu teyit edilmiştir. Bunlara ek olarak boyaların muhtemel indirgenme reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki basamaklardan gerçekleştiği açıklanmıştır (Vidhu ve Philip; 2014).

$Ag/NaBH_4 + h\surd \rightarrow Ag/NaBH_4\ (h^+ - e^-)$

$2e^- + MOH^+ + H^+ \rightarrow MOH_2^-$ (bozunma ürünleri)

Ek olarak bu tez çalışmasında sentezlenen değerli metal (Au, Ag, Pt, Pd) içeren antioksidan nanoparçacıklar, boyar madde ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. Bu işlem ticari bir boyar madde olan Eosin-Y kullanılarak yapılmış ve hidrojen üretim miktarları hesaplanmıştır. En yüksek hidrojen üretimini PtNPs'de gözlenmiştir.

Bir nanokatalizörün katalitik aktivitesi; nanoparçacık yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, metal iyonunun türü ve miktarı, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, kirlilik derişimi, safsızlık ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hemen hepsi; katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki "aktif kısımların" azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir (He ve ark., 2010). Elde edilen tüm sonuçlar literatür ile uyumluluk göstermiş olup; sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında sentezlenen tüm nanoparçacıkların literatüre kıyasla katalitik aktivitelerinin önemli oranda çok yüksek olduğu tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada boyaların kimyasal katalizleri araştırılmış olup; fotokatalizleri de çalışılarak sonuçlar karşılaştırılabilir. Ayrıca farklı metal nanoparçacıkların veya bimetallerin katalitik aktiviteleri de araştırılabilir. Ek olarak antioksidan etkileri araştırılarak literatüre katkı sağlanabilir ve sentezlenen antioksidan nanoparçacıklar ilaç ve tıp uygulamalarında kullanılarak literatüre katkı sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Abboud, Y., Eddahbi, A, El B.A., Aitenneite, H., Brouzi, K. and Mouslim, J., 2013, Microwave-assisted approach for rapid and green phytosynthesis of silver nanoparticles using aqueous onion (Allium cepa) extract and their antibacterial activity, *J. Nanostruct. Chem*., 3(1): 1-7.

Ahmadivand, A. and Golmohammadi, S., 2014, Comprehensive investigation of noble metal nanoparticles shape, size and material on the optical response of optimal plasmonic Y-splitter waveguides, *Optics Communications*, 310, 1-11.

Ahmed, H.B. ve Emam, H.E., 2019, Synergistic catalysis of monometallic (Ag, Au, Pd) and bimetallic (AgAu, AuPd) versus trimetallic (Ag-Au-Pd) nanostructures effloresced via analogical techniques, *J. Mol. Liq.* 287, 110975.

Ajitha, B., Reddy, Y.A.K., Jeon, H.J., and Ahn, C.W., 2018, Synthesis of silver nanoparticles in an eco-friendly way using Phyllanthus amarus leaf extract: Antimicrobial and catalytic activity, *Advanced Powder Technology*, 29: 86–93.

Akbari, B., Tavandashti, M. P. and Zandrahimi, M., 2011, Particle size characterization of nanoparticles - a practical approach, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 8(2): 48-56.

Ali, J., Ali, N., Wang, L., Waseem, H., Pan, G., 2019, Revisiting the mechanistic pathways for bacterial mediated synthesis of noble metal nanoparticles, *Journal of Microbiological Methods*, 159: 18-25.

Alsammarraie, F.K., Wang, W., Zhou, P., Mustapha, A., Lin, M., 2018, Green synthesis of silver nanoparticles using turmeric extracts and investigation of their antibacterial activities, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 171: 398–405.

Anand, P., Sundaram, C., Jhurani, S. Kunnumakkara, A.B., Aggarwal, B.B., 2008, Curcumin and cancer: An ‘‘old-age” disease with an ‘‘age-old” solution, *Cancer Letters*, 267, 133–164.

Anastas, P.T. and Warner, J.C., 2000, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York.

Anupama, N. and Madhumitha, G., 2017, Green synthesis and catalytic application of silver nanoparticles using *Carissa carandas* fruits, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47:1, 116-120.

Arya, G., Kumari, R.M., Gupta, N., Kumar, A., Chandra, R. and Nimesh, S., 2018, Green synthesis of silver nanoparticles using Prosopis juliflora bark extract: reaction optimization, antimicrobial and catalytic activities, *Artıfıcıal Cells Nanomedıcıne and Bıotechnology*, 46:5, 985–993.

Aslan, E., 2014, Nanoparçacık Temelli Hidrojen Üretimi, *Selçuk Üniversitesi*, 115.

Astruc D., 2008, *Nanoparticles and Catalysis*,Weinheim:Wiley-VCH.

Azar, N., Mutlu, P., Khodadust, R., Gunduz, U., 2013, Poly(amidoamine) (PAMAM) Nanoparticles: *Synthesis and Biomedical Applications Hacettepe J.Biol & Chem.*, 41, 3, 289-299.

Baghayeri, M., Mahdavi, B., Abadi, Z.H.M. and Farhadi, S., 2018, Green synthesis of silver nanoparticles using water extract of Salvia leriifolia: Antibacterial studies and applications as catalysts in the electrochemical detection of nitrite, *Appl Organometal Chem.*, 32:4057.

Balwe, S.G., Shinde, V.V., Rokade, A.A., Park, S.S., Jeong, Y.T., 2017, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles (Ag NPs) from extract of plant Radix Puerariae: An efficient and recyclable catalyst for the construction of pyrimido[1,2-b]indazole derivatives under solvent-free conditions, Catalysis Communications, 99: 121–126.

Baser, K.H.C., 2012. Zerdeçal (*Curcuma longa* L.). Bağbahçe Dergisi 44 (Kasım-Aralık).

Baseri, J.R., Palanisamy, P.N. and Sivakumar, P., 2012, Preparation and characterization of activated carbon from The vetiaperuviana for the removal of dyes from textile waste water, *Advances in Applied Science Research*, 377-383.

Başaran, A., 2002, *Tıbbi Biyoloji Ders Kitabı*, Genişletilmiş 6. Baskı, Nobel ve Güneş Kitabevleri.

Begum, R., Farooqi, Z.H., Naseem, K., Ali,F., Batool, M., Xiao, J. and Irfan, A., 2018, Applications of UV/Vis Spectroscopy in Characterization and Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles Fabricated in Responsive Polymer Microgels: A Review, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 48:6, 503-516.

Bengoechea, C., Romero, A., Villanueva, A., Moreno, G., Alaiz, F., Guerrero, A., Puppo, M. C., 2008, Composition and structure of carob (*Ceratonia siliqua* L.) germ proteins, *Food Chemistry*, 107: 675-683.

Blosi, M., Albonetti, S., Ortelli, S., Costa, A., Ortolani, L. and Dondi, M., 2014, Green and easily scalable microwave synthesis of noble metal nanosols (Au, Ag, Cu, Pd) usable as catalysts, *New J. Chem.*, 38 (4): 1401–1409.

Bobo, D., Robinson, K. J., Islam, J., Thurecht, K. J., and Corrie, S. R., 2016, Nanoparticle-based medicines: a review of fda-approved materials and clinical

Bogireddy, N. K. R., Pal, U., Gomez L.M., and Agarwal, V., 2018, Size controlled green synthesis of gold nanoparticles using Coffea arabica seed extract and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction, *RSC Adv.*, 8, 24819.

Bogner, A., Thollet, G., Basset, D., Jouneau, P.H. and Gauthier, C., 2005, Wet STEM: a new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase, *Ultramicroscopy*, 104: 290-301.

Bushan B., 2010, Handbook of Nanotechnology, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2.

Buzea, C., Pacheco, I. and Robbie, K., 2007, Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity, *Biointerphases*, 2: 17-71.

Carmen, Z. and Daniela, S., 2010, Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents–A critical overview, *Org Pollut ten years after Stock Conv-Environ Anal, Updat*, 55-86.

Cassano, D., Pocoví-Martínez, S., and Voliani, V., 2018, Ultrasmall-in-nano approach: enabling the translation of metal nanomaterials to clinics. *Bioconjug. Chem.* 29, 4–16.

Caster, J. M., Patel, A. N., Zhang, T., and Wang, A., 2017, Investigational nanomedicines in 2016: a review of nanotherapeutics currently undergoing clinical trials, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* 9:1416.

Chahardoli, A., Karimi, N., Sadeghi, F. and Fattahi, A., 2018, Green approach for synthesis of gold nanoparticles from *Nigella arvensis* leaf extract and evaluation of their antibacterial, antioxidant, cytotoxicity and catalytic activities, *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 46:3, 579-588.

Chauhan, R. P. S., Gupta, C. and Prakash, D., 2012, Methodological advancements in green nanotechnology and their applications in biological synthesis of herbal nanoparticles, *International Journal of Bioassays*, 1(7): 6-10.

Choi, S. K., Yang, H. S., Kim, J. H. ve Park, H., 2012, Organic dye-sensitized TiO2 as a versatile photocatalyst for solar hydrogen and environmental remediation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121–122, 206-213.

Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., 2017, *Concenpts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3rd Edition, Weinheim, Wiley VCH**.**

Cole-Hamilton D., 2003, Homogeneous Catalysis-New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling, *Science*, 299, 1702-1706.

Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Sillanpaa, M., Bhatnagar, A., 2017, A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – Effect of pretreatment, *Chemical Engineering Journal*, 307(1): 435-446.

Daniel, M.C. and Astruc, D., 2004, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical Reviews*, 104(1): 293-346.

Danwittayakul, S., Jaisai, M., Dutta, J., 2015, Efficient Solar Photocatalytic Degradation of Textile Wastewater Using ZnO/ZTO Composites, *Appl. Catal. B-Environ.*, 163, 1-8.

Dinh, N., Leopold, M. and Coppage, R., 2018, Sintering-Induced Nucleation and Growth of Noble Metal Nanoparticles for Plasmonic Resonance Ceramic Color, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28, 2770-2778.

Dong C., Cai H., Zhang X., Cao C., 2014, Synthesis and characterization of monodisperse copper nanoparticles using gum acacia, *Physica E*, 57, 12–20.

Dulman, V., Cucu-Man, S.M., 2009, Sorption of Some Textile Dyes by Beech Wood Sawdust, *J. Hazard. Mater.*, 162, 1457-1464.

Emam, H.E., 2019, Arabic gum as bio-synthesizer for Ag–Au bimetallic nanocomposite using seed-mediated growth technique and its biological efficacy, *J. Polym. Environ.* 27:1, 210–223.

Faraji, M., Yamini, Y. and Rezaee, M., 2010, Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(1): 1-37.

Farnetti E., Monte R.D., Kaspar J., 2009, *Inorganic and Bio inorganic Chemistry*-Volume 2, EOLLS Publications.

Gaehr, F., Hermanuts, F. and Oppermann, W., 2008, Ozonation-An Important Technique to Comply with New German Laws for Textile Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 30(3): 255-263.

Gangapuram, B.R., Bandi, R., Alle, M., Dadigala, R., Kotu, G.M. and Guttena, V., 2018, Microwave assisted rapid green synthesis of gold nanoparticles using Annona squamosa L peel extract for the efficient catalytic reduction of organic pollutants, Journal of Molecular Structure 1167: 305-315.

Garratt-Reed A.J. and Bell D.C., 2005, Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope, this edition published in the Taylor & Francis e-Library, ISBN 0-203-53754-8 Master e-book ISBN.

Ge, J., Qu, J., 2004, Ultrasonic Irradiation Enhanced Degradation of Azo Dye on MnO_2, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 133-140.

Ghoreishi, S.M., Haghighi, R., 2003, Chemical Catalytic Reaction and Biological Oxidation for Treatment of Non-biodegradable Textile Effluent, *Chem. Eng. J.*, 95, 163-169.

Ghosh, V., Saranya, S., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N., 2013, Cinnamon oil nanoemulsion formulation by ultrasonic emulsification: investigation of its bactericidal activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *13*, 114–122.

Gonce, M.K., Dogru, M., Aslan, E., Ozel, F., Patir, I.H., Kus, M. and Ersoz, M., 2015, Photocatalytic hydrogen evolution based on Cu_2ZnSnS_4, $Cu_2ZnSnSe_4$ and $Cu_2ZnSnSe_4$_xSx Nanofibers, *RSC Adv.*, 5:94025-94028.

Gong, R.M., Li, M., Yang, C., Sun, Y.Z., Chen, J., 2005, Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Peanut Hull, *J. Hazard. Mater.*, 121, 247-250.

Gupta, V., Gupta, A. R. and Kant, V., 2013, Synthesis, characterization and biomedical application of nanoparticles, *Science International*, 1(5): 167-174.

Gusev, A. I., 2007, Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies (in Russian), Fizmatlit, Moscow.

Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B., 2006, Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Mater. Res. Bull.*, 41, 1882-1890.

Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K., 2007, Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315-377.

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. ve Pettersson, H., 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110 (11), 6595-6663.

Hall, J.B., Dobrovolskaia, M.A., Patri, A.K. and McNeil, S.E., 2007, Characterization of nanoparticles for therapeutics, *Nanomedicine (London)*, 2: 789-803.

Hamedi, S., Shojaosadati, SA., Mohammadi, A., 2017, Evaluation of the catalytic, antibacterial and anti-biofilm activities of the Convolvulus arvensis extract functionalized silver nanoparticles, *J Photochem Photobiol. B*, 167:36-44.

Haudy, P., Brechignac, C. and Lahmani, M., 2006, Nanomaterials and Nanochemistry, *European Materials Research Society*, Belin, France.

He,C., Shu ,D., Su,M., Xia,D., Asi, M.A., Lin,L., ve Xiong,Y., (2010). "Photocatalytic Activity of Metal (Pt, Ag, and Cu)-Deposited TiO2 Photoelectrodes For Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Solution", Desalination, 253 : 88–93.

Ianoul, A. and Johnston, L.J., 2007, Near-field scanning optical microscopy to identify membrane microdomains, *Methods Mol. Biol.*, 400: 469-480.

Ikpeama, A., Onwuka, G. I., Nwankwo, C., 2014, Nutritional Composition of Tumeric (*Curcuma longa*) and its Antimicrobial Properties, *International Journal of Scientific and Engineering Research, 5*, 1085-1089.

Imtiazuddin S.M., Mumtaz M. and Mallick K.A., 2012, Pollutants of Wastewater Characteristics in Textile Industries, *Journal of Basic & Applied Sciences*, 8:554-556.

Jiang, X., Jiang, J., Jin, Y., Wang, E. and Dong, S., 2004, Effect of colloidal gold size on the conformational changes of adsorbed cytochrome c: probing by circular dichroism, UV–visible, and infrared spectroscopy, *Biomacromolecules*, 6:46-53.

Kasthuri, J., Kanthiravan, K. and Rajendiran, N., 2009, Phyllanthin-assisted biosynthesis of silver and gold nanoparticles: a novel biological approach, *J. Nanopart Res.*, 15: 1075-1085.

Khan, M., Albalawi, G.H., Shaik, M.R., Khan, M., Adil, S.F., Kuniyil, M., Alkhathlan, H.Z., Al-Warthan, A., Siddiqui, M.R.H., 2017, Miswak mediated green synthesized palladium nanoparticles as effective catalysts for the Suzuki coupling reactions in aqueous media, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21: 450–457.

Khodadadi, B., Bordbar, M., Nasrollahzadeh, M., 2017, Achillea millefolium L. Extract mediated green synthesis of waste peach kernel shell supported silver nanoparticles: application of the nanoparticles for catalytic reduction of a variety of dyes in water. *J Colloid Interf Sci.*, 493:85-93.

Konishi, Y., Ohno, K., Saitoh, N., Nomura, T. and Nagamine, S., 2004, Microbial synthesis of gold nanoparticles by metal reducing bacterium, *Trans Mater Res. Soc. Jpn.*, 29: 2341-2343.

Kora, A.J. and Rastogi, L., 2018, Green synthesis of palladium nanoparticles using gum ghatti (Anogeissus latifolia) and its application as an antioxidant and catalyst, *Arabian Journal of Chemistry*, 11: 1097–1106.

Kumar, P.V., Kala, S.M.J. and Prakash, K.S., 2019, Green synthesis derived Pt-nanoparticles using Xanthium strumarium leaf extract and their biological studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7: 103146.

Kumazawa, S., Taniguchi, M., Suzuki, Y., Shimura, M., Kwon, M., Nakayama, T., 2002, Antioxidant activity of polyphenols in carob. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50: 373- 377.

Laohaprapanon, S., Matahum, J., Tayo, L., You, S.J., 2015, Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV Slurry Membrane Reactor, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 136-141.

Lateef, A., and Nazir, R., 2017, Metal Nanocomposites: Synthesis, characterization and their applications, *Science and applications of Tailored Nanostructures*,239-256.

Lebaschi, S., Hekmati, M. and Veisi H., 2017, Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (Camellia sinensis) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 485: 223-231.

Lee J. S., Soon S., Lee C. W., Yu J. H., Choa Y. H. and Oh S.T., 2004, Hollow Nanoparticles of b-Iron Oxide Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 627–631.

Lee, S.H., Park, Y., Wee, K.R., Son, H.J., Cho, D. W., Pac, C., Choi, W. ve Kang, S. O., 2010, Significance of Hydrophilic Characters of Organic Dyes in Visible-Light Hydrogen Generation Based on TiO2, *Organic Letters*, 12 (3), 460-463.

Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Leeuwen, J. V., Wang, J., Wang, W., Song, Y. and Zhang, P., 2006, Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 405–431.

Lin, L., Wang, W. and Huang, J., 2010, Nature factory of silver nanowires: Plant-mediated synthesis using broth of Cassia fistula leaf, *Chemical Engineering Journal*, 162: 852-858.

Liz-Marzan L. M., 2004, Nanometals: formation and color, *Materials Today*, 1369-7021**:** 26-31.

Lucas, M.S. and Peres, J.A., 2007, Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UVC and ferrioxalate/H_2O_2/solar light processes, *Dyes and Pigments*, 74, 622-629.

Luechinger, N. A., Grass, R.N., Athanassiou, E. K. and Stark, W. J., 2010, Bottom-up fabrication of metal/metal nanocomposites from nanoparticles of immiscible metals, *Chemistry of Materials*, 22(1): 155-160.

Lushchak, V. I., 2014, Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stress and its classification, *Chemico-Biological Interactions*, 224: 164–175.

Luther, V., 2004, industrial applicatıon of nanomaterials: chances and risks technological analysis, *Future Technologies*, 54:1-112.

Machado, F., 2015, Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, Chapter: Carbon Nanoadsorvents, Publisher: Springer International Publishing, Editors: Carlos Perez Bergmann, Fernando Machado

Machado, S., Pinto, S. L., Grosso, J. P., Albergaria, J. T., Delerue-Matos, C. 2013, Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts, *The Science of the Total Environment*, 445-446: 1-8.

Maeda, K., Eguchi, M., Youngblood, W. J. ve Mallouk, T. E., 2008, Niobium Oxide Nanoscrolls as Building Blocks for Dye-Sensitized Hydrogen Production from Water under Visible Light Irradiation, *Chemistry of Materials*, 20 (21), 6770-6778.

Mahamuni, N.N. and Adewuyi, Y.G., 2010, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation, *Ultrason Sonochem.*, 17 (6): 990-1003.

Makarov, V.V., Love, A.J., Sinitsyna, O.V., Makarova, S.S., Yaminsky, I.V., Taliansky, M.E. and Kalinina, N.O., 2014, Green nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants, *Acta. Naturae.*, 6(1): 35-44.

Mallikarjuna, K., Narasimha, G., Dillip, G. R., Praveen, B., Shreedhar, B., Lakshmi, C. S, Reddy, B. V. S. and Raju, B. D. P., 2011, Green synthesis of silver nanoparticles using Ocimum leaf extract and their characterization, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(1): 181-186.

Mata, R., Bhaskaran, A. and Sadras, SR., 2016, Green-synthesized gold nanoparticles from Plumeria alba flowerextract to augment catalytic degradation of organic dyes and inhibitbacterial growth, *Particuology*, 24, 78–86.

Milbury, P. E. and Richer, A. C., 2007, Understanding the antioxidant controversy: scrutinizing the fountain of youth, *Praeger Publishers*, 31-79.

Mohan, S.V., Rao, N.C., Prasad, K.K., 2002, Karthikeyan, J., Treatment of Simulated Reactive Yellow 22 (Azo) Dye Effluents Using Spirogyra Species, Waste Manage, 22, 575-582.

Mohanpuria, P., Rana, N. K. and Yadav, S. K., 2008, Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications, *Journal of Nanoparticle Research*, 10(3): 507-517.

Nakkala, J.R., Mata, R., Raja, K., Chandra, V.K. and Sadras, S.R., 2018, Green synthesized silver nanoparticles: Catalytic dye degradation, in vitro anticancer activity and in vivo toxicity in rats, Materials Science & Engineering C, 91:372–381.

Newbury, D. E., 1986, Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microalysis, Newyork-Plenum.

Ngnie, G., Dedzo, G.K. and Detellier, C., 2016, Synthesis and catalytic application of palladium nanoparticles supported on kaolinite-based nanohybrid materials, Dalton Trans., 45 (22): 9065–9072.

Niemantsverdriet, J.W., 2000, Spectroscopy in Catalysis An Introduction, Second Completeley Revised Edition, *Wiley-Vch, Weinheim*, 39- 60, 138- 139, 169- 17.

Nishanthi R., Malathi S., John Paul S., Palani P., 2019, Green synthesis and characterization of bioinspired silver, gold and platinum nanoparticles and evaluation of their synergistic antibacterial activity after combining with different classes of antibiotics, *Materials Science & Engineering C*, 96:693–707.

Noruzi, M., 2015, Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 38: 1-14.

Owen, R.W., Haubner, R., Hull, W.E., Erben, G., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., 2003, Isolation and elucidation of the major individual polyphenols in carob fiber, *Food and Chemical Toxicology*, 41:1727-1738.

Ozin G. A., Arsenault A. C., Cademartiri L., 2008, editors. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, 2nd Edition, Royal Society of Chemistry.

Pachon D. L., 2008, Synthesis and Application of Nano-Structured Metal Catalysts, dissertation, University of Amsterdam, 113.

Pandey, A., Singh, P., Lyengar, L., 2007, Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84.

Parab, H., Jung, C., Woo, M.A. and Park, H.G., 2011, An anisotropic snowflake-like structural assembly of polymer-capped gold nanoparticles, *J. Nanopart Res.*, 13: 2173-2180.

Parashar, U. K., Saxena, P. S. and Srivastava, A., 2009, Bioinspired synthesis of silver nanoparticles, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 4(1):159-166.

Parashar, V., Parashar, R., Sharma, B. and Pandey, A. C., 2009, Partenium leaf extract mediated synthesis of silver nanoparticles: a novel approach towards weed utilization, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 4(1): 45-50.

Parham, H. R., 2009, Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta*, 80, 664–669.

Pawar, N., Pai, S., Nimbalkar, M., Dixit, G., 2011, RP-HPLC analysis of phenolic antioxidant compound 6-gingerol from different ginger cultivars, *Food Chemistry*, 126: 1330–1336.

Philip, D., Unni, C., Aromal, S.A. and Vidhu, V.K., 2011, Murraya koenigii leaf-assisted rapid green synthesis of silver and gold nanoparticles, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc*, 78: 899-904.

Poindexter, E. F., Schultz, L. D., 2013, Ultraviolet-Visible Spectroscopic Investigation of Reaction of Rubidium and Tellurium in Liquid Ammonia Solution, *Spectroscopy Letters.*

Polshettiwar V., Tewodros A., 2013, *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*, First Edition., John Wiley & Sons.

Rajoriya, P., 2017, Green synthesis of silver nanoparticles, their characterization and antimicrobial potential, *PhD Thesis*, Sam Higginbottom University of Agriculture, Technology & Sciences, Allahabad, India.

Rasoulifard, M.H., Mohammadi, S.M.M.D., Heidari, A., Shahverdizadeh, G.H., 2014, Photocatalytic Degradation of Acid Red 14 from Contaminated Water Using Immobilized TiO_2 Nanoparticles on Glass Beads Activated by UV/Peroxydisulfate, *Desalin. Water Treat.*, 52, 5479-5484.

Rau, U., Abou-Ras, Kirchartz, T. (Eds.)., 2011, Advanced characterization techniques for thin film solar cells. John Wiley & Sons.

Raveendran, P., Fu, J. and Wallen, S.L., 2003, Completely "green" synthesis and stabilization of metal nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 13940-13941.

Ravichandran, R., 2010, Nanotechnology Applications In Food And Food Processing: Innovative Green Approaches, Opportunities And Uncertainities For Global Market, *Int J Green Nanotechnology, Physics and Chemistry*, 1: 72-96.

Rivas, G. A. and Rubianes, M.D., 2007, Dispersion of multi-wall carbon nanotubes in polyethylenimine: A new alternative for preparing electrochemical sensors, *Electrochemistry Communications*, 9: 480-484.

Rosa, J.M., Tambourgi, E.B. and Santana, J.C.C., 2012, Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O_2, *Chemical Engineering Transactions*, 26.

Rothenberg, G., 2008, *Catalysis: Concenpts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.

Sadeghzadeh-Attar, A., Sasani Ghamsari, Hajiesmaeilbaigi, M. F., Mirdamadi, S., 2007, Template-Based Growth of TiO2 Nanorods by Sol-Gel Process, Semiconductor Physics, *Quantum Electronics & Optoelectronics*, 10: 36-39.

Saeid, J.M., Mohammed, A.B., Al-Baddy, M. A., 2010, Effect of aqueous extract of ginger *(zingiber officinale)* on blood biochemistry parameters of broiler, *Int. J. Poult. Sci.*, 9(10): 944-947.

Sahin, M. and Gubbuk I.H**.,** 2019, Green Synthesis of Antioxidant Silver and Platinum Nanoparticles Using Ginger and Turmeric Extracts and Investigation of Their Catalytic Activity, *Journal of the Turkish Chemical Society*, Section A, 6(3): 403-410.

Salehi, MH., Yousefi, M., Hekmati, M. and Balali, E., 2019, Application of palladium nanoparticle-decorated Artemisia abrotanum extract-modified graphene oxide for highly active catalytic reduction of methylene blue, methyl orange and rhodamine B, *Appl Organometal Chem.*, 33:5123.

Santos, L.M., Tulio, T.L., Campos, F.L., Dorneles, R.M., Krüger, C.C.H., 2015, Glycemic response to carob (Ceratonia siliqua L.) in healthy subjects and with the in vitro hydrolysis index, *Nutr. Host.*, 31(1): 482-487.

Sapsford, K.E., Tyner, K.M., Dair, B.J., Deschamps, J.R. and Medintz, I.L., 2011, Analyzing nanomaterial bioconjugates: A review of current and emerging purification and characterization techniques, *Anal. Chem.*, 83: 4453-4488.

Sastry, M., Ahmad, A., Khan, I. and Kumar, R., 2003, Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycetes, *Curr Sci*., 85(2): 162-170.

Seku, K., Gangapuram, B.R., Pejjai, B., Kadimpati, K.K., Golla, N., 2018, Microwave‐assisted synthesis of silver nanoparticles and their application in catalytic, antibacterial and antioxidant activities, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8:179–188.

Sharifzadeh, M., 2006, Nanotechnology Sector Report, *Cronus Capital Markets*, 1st Quarter.

Sharma, P., Pant, S., Rai, S., Yadav, R.B., and Dave, V., 2017, Green Synthesis of Silver Nanoparticle Capped with Allium cepa and Their Catalytic Reduction of Textile Dyes: An Ecofriendly Approach, *J Polym Environ.*, 1081-7.

Shi, J., Jiang, W., Liu, L., , Jing, M., Li, F., Xu, Z., Zhang, X., 2019, Elucidating synthesis of noble metal nanoparticles/graphene oxide in freescavenger γ-irradiation, *Current Applied Physics*, 780–786 .

Shibata, N., 2009, The Cell Wall Galactomannan Antigen From Malassezia Furfur And Malassezia Detection Has Diagnostic Potential, *Microbiology* (Reading), 155, 3420-3429.

Shirin, A.P.R., Jamuna, P., 2010, Chemical composition and antioxidant properties of ginger root (Zingiber officinale), *Journal of Medicinal Plants Research*, 4(24): 2674-2679.

Singh, P. Kim, Y-J., Zhang, D. and Yang, D-C., 2016, Review: Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms, *Trends in Biotechnology* , 34(7): 588-599.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, *Ed. Harbor Drive*, Part IV. Orlando, Florida.

Sreekanth, TVM., Jung, MJ., Eom, IY., 2016, Green synthesis of silver nanoparticles, decorated on graphene oxide nanosheets and their catalytic activity, *Appl Surf Sci.*, 361:102-106.

Sreeprasad, T. S. and Pradeep, T., 2013, Noble Metal Nanoparticles, Springer Handbook of Nanomaterials, 303-388.

Suekawa, M., Ishige, A., Yuasa, K., Sudo, K., Aburada, M., Hosoya, E., 1984, Pharmacological Action of Pungent Constituents, (6)-Gingerol and (6)- Shogaol, *J. Pharma. - Dynamics*, 7(11): 836-848.

Szygula, A., Guibal, E., Palacin, M.A., Ruiz, M., Sastre, A.M., 2009, Removal of an Anionic Dye (Acid Blue 92) by Coagulation-Flocculation Using Chitosan, *Journal of Environmental Management*, 90, 2979-2986.

Şahin, M. and Gübbük İ.H**.,** 2019, Antioksidan Gümüş Nanoparçacıkların Sentezlenmesi Karakterizasyon ve Kataliz Uygulamaları, *Int. J. Adv. Eng. Pure Sci.*, Special Issue-1: 75-83.

Tiwari, A., Mondal, I. and Pal, U., 2015, Visible light induced hydrogen production over thiophenothiazine-based dye sensitized TiO2 photocatalyst in neutral water, *Rsc Advances*, 5 (40), 31415-31421.

Tiwari, D. K., Behari, J. and Sen, P., 2008, Time and dose-dependent antimicrobial potential of Ag nanoparticles synthesized by top-down approach, *Current Science*, 95(5): 647-655.

Ullah, N., Odda, A.H., Li, D., Wang, Q. And Wei, Q., 2019, One-pot green synthesis of gold nanoparticles and its supportive role in surface activation of non-woven fibers as heterogeneous catalyst, Colloids and Surfaces A 571:101–109.

Valodkar, M., Nagar, P.S., Jadeja, R.N., Thounaojam, M.C., Devkar, R.V. and Thakore, S., 2011, Euphorbiaceae latex induced green synthesis of non-cytotoxic metallic nanoparticle solutions: a rational approach to antimicrobial applications, *Colloids Surf A.*, 384: 337-44.

Vandana, S. P., 2005, Nanometre Scale Surface Modification in a Needle–Plate Exploding System, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 5327-5334.

Vidhu, V. K. ve Philip, D., 2014, Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles, *Micron*, 56, 54-62.

Wang, J., and Liu, G., 2018, Imaging Nano–Bio interactions in the kidney: toward a better understanding of nanoparticle clearance, *Angew. Chem.* Int. Ed. 57, 3008–3010.

Wang, L. Z., Liu, Y., Zhang, Z., 2000, Handbook of Nanophase and Nanostructrued Materials, Volume I, *Kluwer Academic Plenum Publishers*, New York.

Wang, Q., Li, J., Bai, Y., Lu, X., Ding, Y., Yin, S., Huang, H., Ma, H., Wang, E., Su, L., 2013, Photodegradation of textile dye Rhodamine B Over a Novel Biopolymer-Metal Complex Wool-Pd/Cds Photocatalysts Under Visible Light İrradiation, *In: Journal of Photochemistry and Photobiology. B, Biology.*, 126, 47–54.

Wang, Y. and Xia, Y., 2004, Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals, *NanoLett*., 4: 2047-2050.

Wang, Z.H., Choi, C.J., Kim, J.C., Kim, B.K. and Zhang Z.D., 2003, Characterization of Fe–Co Alloyed Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Materials Letters*, 57, 3560–3564.

Wang, Z.L., 2001, Characterization of nanophase materials: Transmission electron microscopy and spectroscopy of nanoparticles, Edited by Zhong Lin Wang, *Wiley-VCH Verlag: GmbH*, New York.

Ward, M. B., Brydson, R. and Cochrane R. F., 2006, Mn Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation, *Journal of Physics: Conference Series*, 26, 296–299.

Willems D. and Willenberg V.D., 2005, NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, The 6th Framework Programme (FP6) of the European Commission.

Wootton C.P., Ryan L., 2011, Improving public health : The role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages. *Food Research*, 44:3135-3148.

Xiang XD., Wang G., Zhang X., Xiang Y., Wang H., 2015, Individualized Pixel Synthesis and Characterization of Combinatorial Materials Chips, *Advanced Materials and Materials Genome*, 1(2), 225-233.

Xiaomeng, S., Xiaoyan, L., Junjie, L., Min, L., Fuhou, L., Xuecai, T., Pengfei, L., Weiqiang, L., 2015, Synthesis and Characterization of Core–Shell Magnetic Molecularly İmprinted Polymers for Solid-Phase Extraction and Determination of Rhodamine B in food, *Food Chemistry*, 171, 292–297.

Yan, N., Xiao, C., Kou, Y., 2010, Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents, *Coord. Chem. Rev*., 254, 1179-1218.

Yan, Z., Fu, L., Zuo, X. and Yang, H., 2018, Green assembly of stable and uniform silver nanoparticles on 2D silica nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 23-30.

Zhang, W., 2003, Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview, *Journal of Nanoparticle Research* , *5*, 323-332.

Zhang, X., Peng, T. and Song, S., 2016, Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (7), 2365-2402.

Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L. and Kim, P., 2005, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, 438, 201–204.

Zhang, H., Jiang, X., Cao, G., Zhang, X., Croley, T.R., Wu, X. and Yin, j.j., 2018, Effects of noblemetal nanoparticles on the hydroxyl radical scavenging ability of dietary antioxidants, *Journal of Environmental Science and Health*, Part C, 36(2): 84-97.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Muradiye ŞAHİN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kırşehir / 1981
Telefon : 05426678955
Faks : 03862804746
e-mail : muradiye.sahin@ahievran.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Yabancı Dil Ağırlıklı Mehmet Akif Ersoy Lisesi, KIRŞEHİR	2000
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, KONYA	2004
Yüksek Lisans	:	Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, YOZGAT	2009
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, KONYA	2020

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi	Bilgisayar İşletmeni
2007-2015	Yozgat Bozok Üniversitesi	Bilgisayar İşletmeni
2005	Kayseri Gaz-San.	Sorumlu Müdür

UZMANLIK ALANI

Nanoteknoloji, polimer sentezi, C sınıfı iş güvenliği uzmanı

YABANCI DİLLER

İngilizce YÖKDİL : 65.00

YAYINLAR

1. Soykan, C., Yakuphanoğlu, F., **Şahin, M.,** "Synthesis, Antimicrobial Activity and Semi-conducting Properties of Novel 2-(4-Chloro-1-Naphtyloxy)-2-Oxoethyl Methacrylate with 2-(Diethylamino)Ethyl Methacrylate Copolymers" J.M.S.-Pure Appl.Chem., 2013, 50(9): 953-965. **(Yüksek Lisans Yayını)**

2. **Şahin, M.,** Gübbük İ.H**., "**Antioksidan Gümüş Nanoparçacıkların Sentezlenmesi Karakterizasyon ve Kataliz Uygulamaları**"** Int. J. Adv. Eng. Pure Sci., Special Issue-1: 2019, 75-83. **(Doktora Yayını)**
3. **Şahin, M.,** Gübbük İ.H**.,** "Green Synthesis of Antioxidant Silver and Platinum Nanoparticles Using Ginger and Turmeric Extracts and Investigation of Their Catalytic Activity" Journal of the Turkish Chemical Society, Section A, 2019, 6(3): 403-410. **(Doktora Yayını)**

ULUSLARARASI KONFERANS BİLDİRİLER

Sözlü Sunumlar :

1. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Degradation of Rhodamine B, Methylene Blue and Methyl Orange Using Biologically Synthesized Antioxidant Platinum Nanoparticles" 1st International Balkan Chemistry Congress, IBCC, Trakya University, Edirne 2018. **(Doktora Çalışmasından)**
2. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Antioxidants Extracts and Investigation of Their Catalytic Activity in Degradation of Dyes" 1st International Balkan Chemistry Congress, IBCC, Trakya University, Edirne 2018. **(Doktora Çalışmasından)**
3. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Green Synthesis of Platinum Nanoparticles Using Antioxidants Extracts and Investigation of Their Catalytic Activity in Degradation of Dyes" International Congress on the World of Technology and Advanced Materials, WITAM 2018, Kırşehir Ahi Evran University, Kırşehir 2018. (Full Text) **(Doktora Çalışmasından)**
4. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Zencefil ve Zerdeçal Özütü Kullanarak Antioksidan Gümüş Nanoparçacıkların Yeşil Sentezi ve Katalitik Aktivitelerinin Araştırılması" 1st International Congress on Plant Biology, IConPB 2018, Selcuk University, Konya 2018. **(Doktora Çalışmasından)**
5. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Antioxidants Extracts and Investigation of Their Catalytic Activity in Degradation of Dyes" 5th International European Conference on Science, Art & Culture, ECSAC'19, Ankara - Turkey 2019. **(Doktora Çalışmasından)**

6. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Green synthesis of the Ginger modified gold nanoparticles and investigation of its catalytic activity" 6th International Conference on Sustainable Agriculture and Environment, ICSAE - 2019, Konya - Turkey 2019. **(Doktora Çalışmasından)**

Poster Sunumlar :

7. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Degradation of Rhodamine B, Methylene Blue and Methyl Orange Using Biologically Synthesized Antioxidant Silver Nanoparticles" International Congress on the World of Technology and Advanced Materials, WITAM 2018, Kırşehir Ahi Evran University, Kırşehir 2018. **(Doktora Çalışmasından)**
8. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Degradation of Methylene Blue and Methyl Orange Using Biologically Synthesized Antioxidant Nanoparticles" 1st International Congress on Plant Biology, IConPB 2018, Selcuk University, Konya 2018. **(Doktora Çalışmasından)**
9. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Green synthesis of the Carob modified silver nanoparticles and investigation of its catalytic activity" 7th International Congress on Molecular Biology and Biotechnology, Molbiotech, Necmettin Erbakan University, Konya 2018. **(Doktora Çalışmasından)**
10. **Sahin M.,** Gubbuk I. H., "Preparation and Characterization of Antioxidant Nanoparticles for Rhodamine B Degradation" 7th International Congress on Molecular Biology and Biotechnology, Molbiotech, Necmettin Erbakan University, Konya 2018. **(Doktora Çalışmasından)**

ULUSAL KONFERANS BİLDİRİLER

Sözlü Sunumlar :

1. **Şahin M.,** Gübbük I. H., "Zencefil ve Zerdeçal Özütü Kullanarak Antioksidan Gümüş ve Platin Nanoparçacıkların Yeşil Sentezi ve Katalitik Aktivitelerinin Araştırılması" 30. Ulusal Kimya Kongresi, Gazimağusa/KKTC 2018. **(Doktora Çalışmasından)**

Poster Sunumlar :

2. Soykan, C., **Şahin, M.,** Şahan, A., "2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-oksoetil metakrilat'ın 2-(Dimetilamino)etil metakrilat ile Kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu" PP-008, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas 2009. **(Yüksek Lisans Çalışmasından)**

3. Şahan, A., **Şahin, M.,** Soykan, C., Kırbağ, S., Yakuphanoğlu, F., "2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-oksoetil metakrilat'ın 2-(Dietilamino)etil metakrilat ile Kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve Kuvaternerizasyonu" PP-180, 4.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale 2012. **(Yüksek Lisans Çalışmasından)**

4. **Şahin M.,** Gübbük I. H., "Antioksidan Gümüş Nanoparçacıkların Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Kataliz Uygulamaları" 30. Ulusal Kimya Kongresi, Gazimağusa/KKTC 2018. **(Doktora Çalışmasından)**