

Hidrotermal Yöntemle Üretilen Bor Takviyeli TiO₂'nin Antibakteriyel ve Fotokatalitik Aktivitesi

Saniye TEKEREK^{1*}, Ayça TANRIVERDİ², Esen ÇAKMAK³

^{1,2} Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği Anabilimdalı, 46080, Kahramanmaraş

³ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilimdalı, 46080, Kahramanmaraş

¹ <https://orcid.org/0000-0003-3326-358X>

² <https://orcid.org/0000-0002-0658-8576>

³ <https://orcid.org/0000-0001-8805-3315>

*Sorumlu yazar: saniye1580@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 18.01.2023

Kabul tarihi: 14.05.2023

Online Yayınlanma: 20.12.2023

Anahtar Kelimeler:

Titanyum dioksit

BorBor

Nanoçubuk

Fotokatalitik aktivite

Antibakteriyel aktivite

ÖZ

Bu çalışmada, borbor takviye miktarlarının titanyum dioksit (TiO₂)TiO₂ yapı üzerindeki etkileri araştırılarak fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. BorBor takviyeli TiO₂ nanopartikülleri hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Yapısal karakterizasyonu, X-ışını kırınım spektroskopisi ile yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskopu kullanılarak morfolojik karakterizasyonu elde edilmiştir. Bununla birlikte, mevcut çalışmada sentezlenen TiO₂'in antibakteriyel ve fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Antimikrobiyal uygulamada, TiO₂ nanopartiküllerinin *Escherichia coli* O157:H7 ATCC 35130, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Salmonella enterica* NCTC 13 gibi çeşitli referans patojen mikroorganizmalara suşlara karşı antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. En fazla inhibitör etki ise önemli bir gıda patojeni olan *E. coli* O157:H7 bakterisinde görülmüştür. Takviyesiz ve borbor takviyeli TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik incelemeleri UV-C ışınma altında kristal viyole (CV) katyonik boyası kullanılarak yapılmıştır. Kristal viyole boyasının TiO₂ tarafından bozunma oranı %54,43 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar umut verici olup takviyesiz ve borbor takviyeli TiO₂ nanopartiküllerinin fotobozunma aktivitesinin yanı sıra biyolojik uygulamalardaki mekanizmalarını tam olarak karakterize edebilmek ve potansiyellerini daha iyi anlamak adına daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

Antibacterial and Photocatalytic Activity of Boron-Reinforced TiO₂ Produced by Hydrothermal Method

Research Article

Article History:

Received: 18.01.2023

Accepted: 14.05.2023

Published online: 20.12.2023

Keywords:

Titanium dioxide

BorBoron

Nanorod

Photocatalytic activity

Antibacterial activity

ABSTRACT

In this study, the effects of borboron supplementation on titanium dioxide (TiO₂) structure were investigated and its photocatalytic and antibacterial properties were investigated. BorBoron-reinforced TiO₂ nanoparticles were produced using the hydrothermal method. Structural characterization was done by X-ray diffraction spectroscopy. Morphological characterization was obtained using scanning electron microscopy. However, the antibacterial and photocatalytic activities of the synthesized TiO₂ were investigated in the current study. In antimicrobial application, it has been determined that TiO₂ nanoparticles show antibacterial activity against various reference pathogenic microorganisms strains such as *Escherichia coli* O157:H7 ATCC 35130, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Salmonella enterica*

NCTC 13Escherichia coli O157:H7, Staphylococcus aureus, Salmonella enterica. The most inhibitory effects were found in the bacteria E.coli O157:H7, an important food pathogen. Photocatalytic investigations of the obtained non-reinforced and borboron-doped TiO₂ nanoparticles were carried out using crystal violet cationic dye under UV-C irradiation. The degradation rate of the crystal violet dye by TiO₂ was calculated as 54.43%. The obtained results are promising, and further studies are needed to fully characterize the mechanisms of undoped and borboron-doped TiO₂ nanoparticles in biological applications and to better understand their potential as well as photodegradation activity.

To cite: Tekerek S., Tanrıverdi A., Çakmak E. Hidrotermal Yöntemle Üretilen Bor Takviyeli TiO₂'nin Antibakteriyel ve Fotokatalitik Aktivitesi.. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(Ek Sayı): 72-85.

Giriş

Metal oksit yarı iletkenler arasında titanyum dioksit (TiO₂), hem asidik hem de bazik koşullar altında sulu çözeltilerde kolayca sentezlenebilen, geri dönüştürülebilir ve kararlı bir yapıya sahip olmasından dolayı çok ilgi gören bir malzemedir (Chowdhury ve ark., 2012). TiO₂ nanoyapıları, özellikle nanoçubuklar, nanoçiçekler ve nanoteller gibi tek boyutlu yapılar, iyi tanımlanmış kristal yapıları ve benzersiz optik özellikleri nedeniyle mükemmel elektron taşıma özellikleri sergiledikleri için çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde tercih edilirler. Günümüzde titanyum dioksit (TiO₂), olağanüstü kararlılığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, kolay erişilebilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesinde (örneğin; pigmentler, kaplama, güneş kremi ve boya) kullanılmaktadır (Haider ve ark., 2017; Popov ve ark., 2005; van Driel ve ark., 2016). TiO₂ tabanlı cihazların performansı genellikle TiO₂ boyutlarına bağlıdır. TiO₂ içeren malzemeler ayrıca yüksek bir yüzey alanına sahiptir, bu nedenle cihazlar ve etkileşimli ortamlar arasındaki yüzey reaksiyon hızlarını artırma yeteneğine sahip olduğu vurgulanmıştır (Valden ve ark., 1998).

Son zamanlarda metal oksit nanomalzemeleri biyomedikal uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Ilyas ve ark., 2021). Nanomalzemelerin Bbirçok patojen mikroorganizma üzerinde antimikrobiyal özellik sergilemesi ve biyoyoumluluk gibi avantajları bu malzemeleri cazip hale getirmiştir. Nanopartiküllerin hücre ile teması sonucu oluşan elektrostatik etkileşim mikroorganizmaların hücre zarında bulunan lipid tabakayı parçalamakta ve hücre ölümüne neden olmaktadır. Bu mikrobisid etki nanopartiküllerin bir antimikrobiyal ajan olarak kullanımına olanak sağlamaktadır (Anbumani ve ark., 2022). Özellikle günümüzde aşırı antibiyotik kullanımına bağlı olarak mikroorganizmalar çoklu direnç sergilemektedir. Nanomalzemelerin bu mikrobisid etkisi düşünüldüğünde biyomedikal alanlarda antibiyotiklere uygun bir alternatif olarak kullanılabilme potansiyeli ortaya çıkmıştır. Mevcut çalışmalar incelendiğinde, TiO₂ nanomalzemelerin antimikrobiyal, antibakteriyel, antikanser ve antioksidan gibi birçok biyolojik uygulamada etkili bir madde olduğu belirtilmiştir (Aravind ve ark., 2023; Ali ve ark., 2022; Elmehbad ve ark., 2022; Rajeswari ve ark., 2021). Ancak borbor takviyeli sentezlenen TiO₂ nanopartikülü ile ilgili biyolojik bir uygulamaya rastlanmamıştır.

Çevresel sorunlara neden olan ana problemlerden biri tekstil, boya, mürekkep, plastik, ilaç ve kozmetik sektörlerinde kullanılan boyar maddelerdir (Tanaka ve ark., 2000). Dünya’da üretilen boyaların yaklaşık %1-20 arası boyama işlemleri sırasında işlenememekte ve çevreye tekstil atık suyu olarak verilmektedir (Houas ve ark., 2001). Geleneksel yöntemler toksik kimyasallar içerdiğinden, çevreye zararlı toksik ara ürünler üretmektedir. Bu ara ürünlerin toksik olmayan bileşiklere dönüştürülmesi karmaşık ve zor olduğundan, farklı yöntemlerin araştırılması gerekmektedir. Son yıllarda metal oksit nanomalzemeler fotokatalitik uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Giang ve ark., 2023). Vaidehi ve arkadaşları, *Solanum lycopersicum* yapraklarından elde edilen özütle CuO nanopartikülleri sentezlemişler ve fotokatalitik aktivitesini, görünür ışık altında kristal viyole (CV) boyası için incelemişlerdir. Sentezlenen nano parçacıklar zamana bağlı olarak, kristal viyole boyasına karşı yaklaşık olarak %97 oranında boyanın degradasyonunu sağladığını kaydetmişlerdir (Vaidehi ve ark., 2018). Fotokatalitik, ışık absorbe ederek yarı iletken nano parçacıklar ile gerçekleşen reaksiyonlar sayesinde organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla kullanılması ilkesine dayandığı için sudaki ve havadaki organik kirlilikleri temizleyebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışma hidrotermal yöntem kullanılarak borbor takviyeli sentezlenen TiO₂’in fotokatalitik ve antibakteriyel etkilerini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Mevcut araştırmalar incelendiğinde borbor takviyeli TiO₂ ile ilgili kısıtlı çalışmalar yer almaktadır. Literatürde genellikle katkılı TiO₂ ile ilgili çalışmalar mevcutken borbor takviyeli fotokatalitik ve/veya antibakteriyel aktivitesi üzerine bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada borbor yüksek oranlarda TiO₂’e takviye yapılarak fotokatalitik ve antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir.

Materyal ve Metot

Materyal

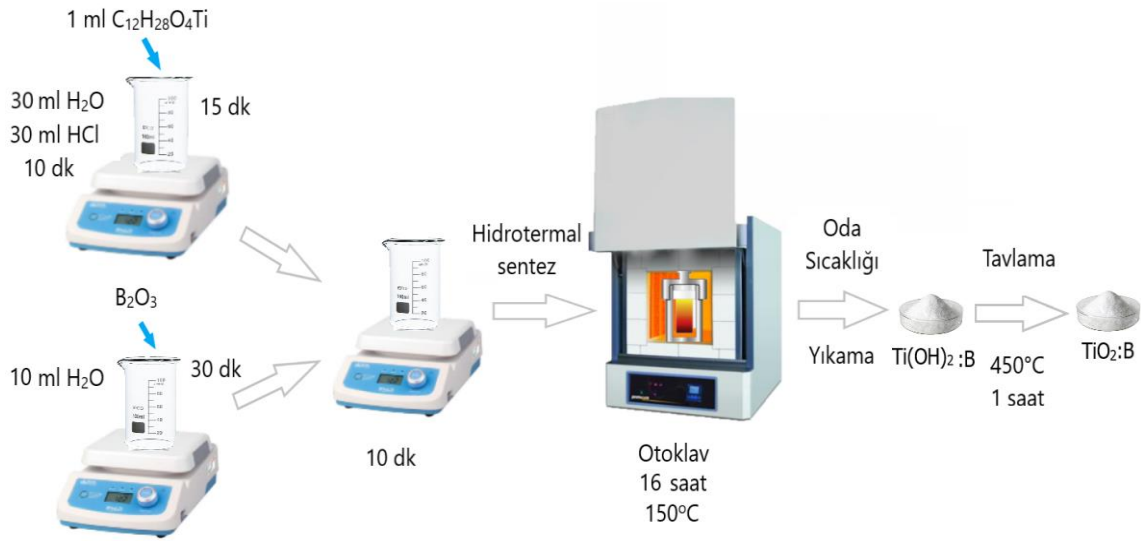
Çalışmada hidroklorik asit (HCl, %37, Sigma-Aldrich), borborik asit (H₃BO₃, for analysis, Merck), Titanyum (IV) izopropoksit (C₁₂H₂₈O₄Ti, sentez için, Sigma-Aldrich), kristal viyole (C₂₅H₃₀ClN₃) kimyasalları kullanılmıştır. Antibakteriyel test için ise *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Enterococcus durans*, *Salmonella infantis*, *Escherichia coli* O157:H7 ATCC 35130, *Salmonella enterica* subsp. *enterica* NCTC 13 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 mikroorganizmaları kullanılmıştır. Test mikroorganizmaları Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Programı Laboratuvarının kültür koleksiyonundan temin edilmiştir.

Metot

Takviyesiz ve B bor takviyeli TiO₂ nanoçubukların sentezi

TiO₂ nanopartikül sentezleme yöntemleri arasında, hidrotermal yöntem, düşük sıcaklıkta, farklı parçacık boyutları ve morfolojileri elde etme esnekliği sunduğu için tercih edilen bir yöntemdir. Bu

nedenle borbor takviyeli TiO_2 nanopartiküller, hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Tüm kimyasallar ticari olarak satın alınmış ve kullanılmıştır. İlk aşama da takviyesiz TiO_2 elde etmek için; 30 ml deiyonize (DI) su, 30 ml hidroklorik asit (HCl) ile 10 dk süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra 1 ml titanyum (IV) izopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) solüsyona damla damla ilave edilmiş ve 15 dk daha karıştırılmıştır. Ardından çözelti, bir teflon malzeme içerisine konularak otoklav içine yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon, $150^{\circ}C$ ' de 16 saat boyunca ayarlanabilen elektrikli kül fırında yapılmıştır. Çelikten yapılmış otoklav reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oluşan tozlar birkaç kez saf su ile durulanmış ve oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Takviyesiz TiO_2 ve ağırlıkça %5, %15, %25 ve %35 borbor takviyeli TiO_2 aynı prosedür kullanılarak üretilmiştir. İkinci aşamada 10 ml H_2O içerisinde ağırlıkça %5, %15, %25 ve %35 oranlarında H_3BO_3 (borborik asit) 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. İlk aşamada elde edilen çözelti ile ikinci aşamada elde edilen iki çözelti oda sıcaklığında 10 dk boyunca karıştırılarak $TiO_2:B$ B takviyeli çözelti elde edilmiştir. $TiO_2:B$ B nanopartikül malzeme sentez aşamaları ve deney düzeneğinin şeması verilmiştir (Şekil 1). Üretilen takviyesiz ve bor takviyeli TiO_2 nanopartiküllerin karakterizasyonu, X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. $TiO_2:B$ B nanopartikül malzeme sentez aşamaları

Antibakteriyel aktivite tayini

Çalışmada hazırlanan nanopartiküllerin test mikroorganizmaları üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla Disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır (Boyle ve ark., 1973). Mikroorganizmalar Muller Hinton Broth (MHB) besiyerinde $37^{\circ}C$ 24 saat inkübe edilerek aktifleştirilmiştir. Kültürlerin mikroorganizma yoğunluğu 0,5 McFarland bulanıklığına göre ayarlanmıştır. Antibakteriyel aktivite ölçümünde Muller Hinton Agar (MHA) besiyeri kullanılmıştır. Her bir kültürlerden 100 μL alınarak MHA besiyerlerine ekimleri yapılmıştır. Ardından 6 mm çapındaki steril diskler (Bioanalyse) besiyerine belirli aralıklarla yerleştirilmiş ve hazırlanan nanopartiküllerin (TiO_2 , $TiO_2:5B$, $TiO_2:15B$, $TiO_2:35B$) konsantrasyonları (10 mg/mL) ayarlanarak 20 μL olarak disklere emdirilmiştir. Negatif

kontrol olarak MHB, pozitif kontrol olarak ise gentamisin (Bioanalyse, 30 mcg) kullanılmıştır. Ardından petriyeler 37°C’de 18-24 saat inkübasyona bırakılmış ve süre sonunda oluşan inhibisyon zonları ölçülmüştür. Deneyler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Fotokatalitik aktivite

Farklı numunelerin (TiO₂, TiO₂:5B, TiO₂:15B, TiO₂:35B) fotokatalitik aktivitesi, UV-C (ultra viole) ışınması altında CV çözeltilisinin bozunmasıyla belirlenmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyi için 200 ppm derişimli CV katyonik boyar çözeltilisi hazırlanmıştır. Elde edilen solüsyona 0,05 g TiO₂ numunesi eklenerek nanopartikül katkısı gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon, aydınlatmadan önce kirletici maddelerin adsorpsiyon dengesini elde etmek için karanlıkta 1 saat steril kabinde karıştırılmıştır. 15’er dakika zaman aralığında 2,5 mL süspansiyon pipet yardımıyla alınarak, UV-vis spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir.

Hız sabiti, adsorpsiyon periyodundan ve çözeltide kalan CV konsantrasyonundan bağımsız olarak bir fotokatalitik aktivitenin belirlenmesini sağladığından Denklem 1 kullanılmıştır.

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -k \cdot t \quad (1)$$

$$\text{Bozunma Verimi (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Denklemlerdeki; C₀ ışınlamadan hemen önceki ilk konsantrasyonu, C_t, ilgili ışınlama zamanındaki konsantrasyonunu, k kinetik hız sabiti ve t ışınlama süresini ifade etmektedir.

TiO₂ fotokatalitik aktivitesi, organik kirlilik olarak kristal viyole (CV) boyasının UV-C ışık altında 15 dk arayla 135 dk sonunda bozunması incelenerek saptanmıştır. Kristal viyole çözeltilisinin fotokatalitik aktivite sonucu bozunması kinetik olarak incelenip, fotokatalitik aktivite oranları hesaplanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

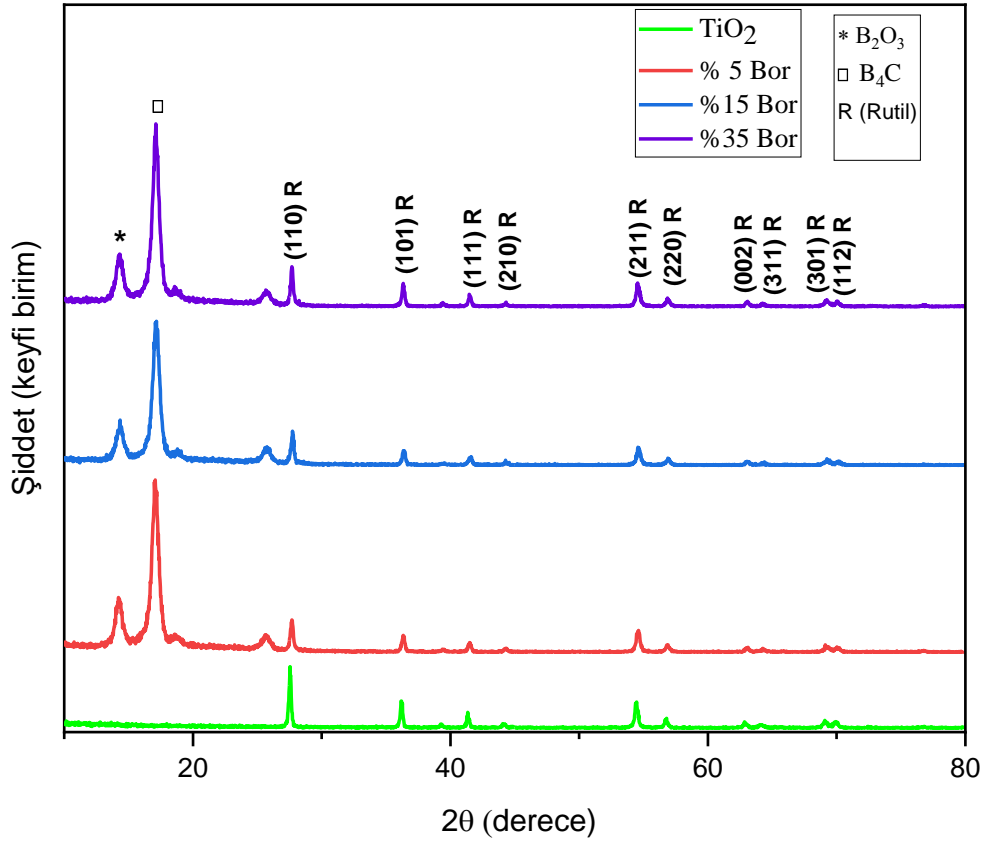
Üretilen malzemelerin yapısal karakterizasyonu, (Philips X’Pert PRO, Cu K α radyasyonu, dalga boyu 1.54Å, 2 θ , 20° ile 80°) ile X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) kullanılarak belirlenmiştir. Takviyesiz ve bor takviyeli TiO₂ nano parçacıkların yüzeysel özellikleri. Morfolojik karakterizasyon, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss EVO 10LS) kullanılarak elde edilmiştir.

Takviyesiz ve B bor takviyeli TiO₂ nanopartiküllerin X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak kristal yapıları incelenmiştir. B Bor takviyeli TiO₂ nanoçubukların kristalografik yapıları, XRD ile analiz edilmiştir (Şekil 2). Tüm kırınım çizgileri, numuneler için yüksek bir kristallik gösterir. Ayrıca, kırınım çizgilerinin tepe konumları ve pik yoğunlukları, rutil TiO₂ fazı için standart kırınım verileriyle uyum sağlar. Şekil 1’deki üst kırınım modeli için 2 θ ’nın 27,68°; 36,33°; 41,46°; 44,33°; 54,53°;

56,86°; 63,08°; 64,41°; 69,26° ve 70,11° değerlerinde gözlemlenen tepe noktaları XRD modelleri, tetragonal fazlı rutil TiO₂ (JCPDS, no. 21-1276) için standart XRD verileriyle tutarlı ve literatür ile uyum içerisindedir (Wang ve ark., 2015; Xu ve ark., 2009). TiO₂ nanoçubuklarının (110) kristal oryantasyonuna karşılık gelen pik yüksek kristallliği gösterir. B Bor takviye maddesinin kafes içine yerleştirilmesi, takviyeleme işleminden önce ve sonra aynı kaldığı için kristal oryantasyonun da bir değişime sebep olmadığı görülmektedir. Kırınım piklerinde tüm tepe noktalarının yoğunluklarında herhangi bir değişiklik gözlenmezken takviye ile yarı pik genişliklerinde bir değişimin söz konusu olduğu görülmüştür. Takviyeli nanopartiküller de genişleyen tepe noktaları gösterirken, rutil TiO₂ tozlar daha keskin pikler vermiştir. Takviyesiz TiO₂ ile %5 B bor takviyeli nanopartiküllerin, X-ışını kırınım spektrumları incelendiğinde (101) ve (211) yönelimlerinde TiO₂ nanoçubukların polikristal yapıda oluştuğu görülmüştür. Takviyesiz TiO₂ ile B bor takviyeli nanoçubuklar da rutil faza ait karakteristik pikler aynen bulunmaktadır. Bu çalışmada, takviye yüzdesi arttıkça kristal boyutunun artması nedeniyle B bor atomunun O atomuyla yer değiştirdiği sonucuna varılabilir. B Bor takviyeli TiO₂ rutil faz zirvelerinin keskinliği, atomların yeniden düzenlenmesinden ve oksijen alanının borbor tarafından işgal edilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir (Tu ve ark., 2012; Zheng ve ark., 2011). Aslında borbor atomları TiO₂ kafesindeki oksijen atomlarının yerini alabilir ve B'nin p orbitali O 2p orbitalleri ile karışır, bu da bant aralığının daralmasına neden olur ve sonuç olarak optik tepkiyi görünür aralığa kaydırır (Zhao ve ark., 2004). Bu durumda, kristal yapı değişmemekle birlikte %5 B bor takviyeli TiO₂ örneklerine ait piklerin yapısı TiO₂'lere kıyasla değiştiği görülmektedir. Bunun nedeni, anyonların kristal bünyesine girmelerinin yapıda düzensizlik meydana getirmesi, kusurlu bölgelerin ve boşlukların oluşmasıdır. Diğer bir neden de B bor takviyeli TiO₂'lerde kristallerin küçülmüş olmasıdır.

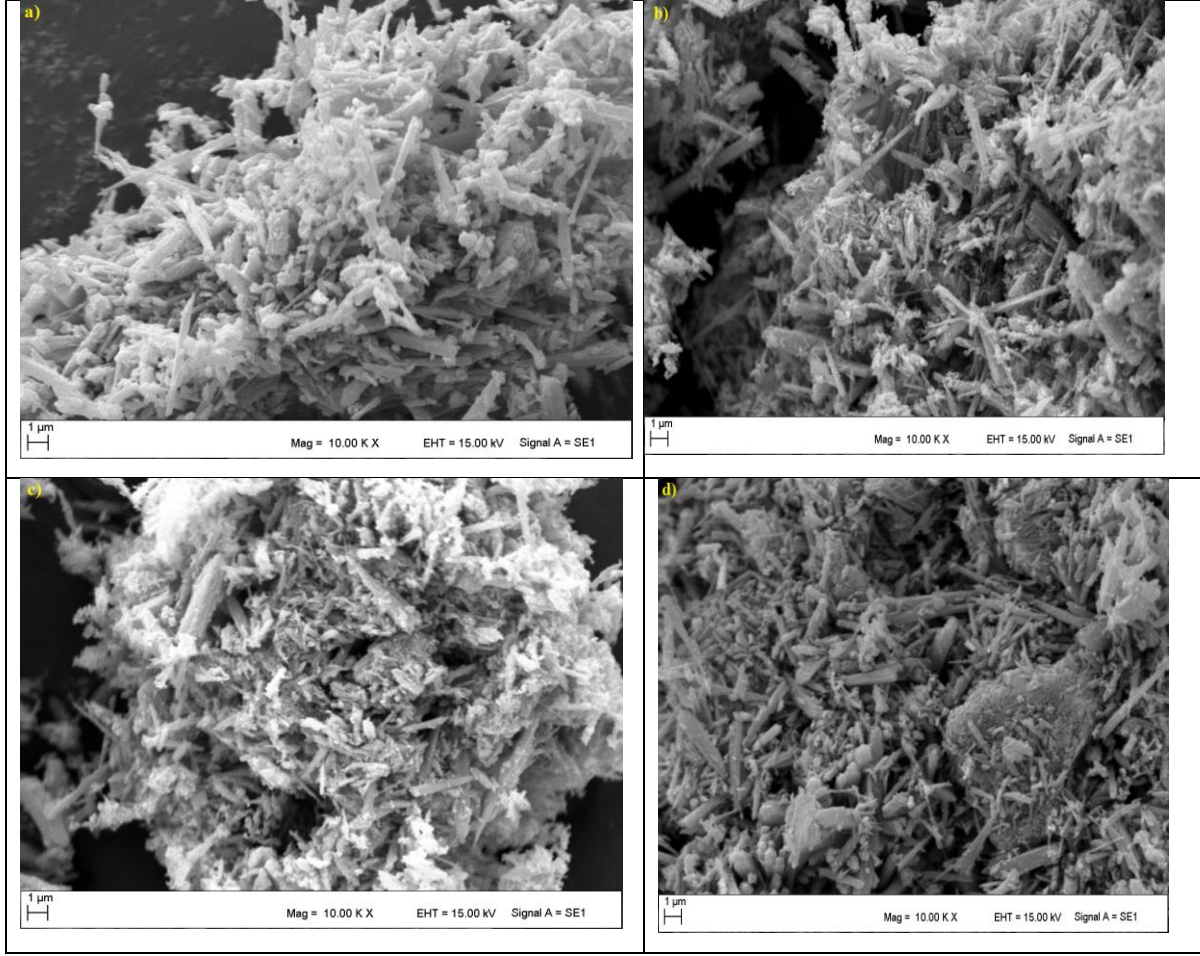
BorBor takviyeli numunelere ait çizilen XRD grafiğine ait piklerin kristal dizilimleri analiz edildiğinde, borborik asidin (B(OH)₃) kristal oluşumu gözlenir (Şekil 2). B(OH)₃'ün oluşumu aslında numune içerisinde hidratlı B₂O₃'ün varlığını temsil eder. Bunun nedeni, B₂O₃'ün su buharı ile reaksiyona girerek numunede B(OH)₃ oluşturmasıdır (Hashim ve ark., 2019; Liu ve ark., 2015). SEM görüntüleri ve XRD pik analizlerinden borbor takviyeli TiO₂ malzemeler de iki farklı borbor yapısına rastlanmıştır. Bunlardan birisi B₂O₃ diğeri ise B₄C yapısıdır. BorBorik asit yüksek sıcaklığın etkisiyle borborik asidin dehidrasyonu ile kristal hegzagonal borbor oksit yapıya dönüş yapmış, titanyum (IV) izopropoksit (C₁₂H₂₈O₄Ti) yapısındaki karbon (C) ile borborik asit içerisindeki borbor atomu ile etkileşime girmesi sonucu da borbor karbür (B₄C) yapısı meydana gelmiştir. B(OH)₃ açılırları ile ICDD tarafından oluşturulan JCPDS standartlarına göre (21-1272 JCPDS) uyumluluk göstermektedir. Şekil 2' de verilen XRD piklerinde borbora ait B(OH)₃ ve B₄C'ye karşılık gelen başlıca iki ana tepe noktası tanımlanmıştır. Bu pikler (ICDD kart no:00-030-0620) literatür ile uyumludur (Elbeyli, 2015; Hashim ve ark., 2021). Yaklaşık 2θ=17,13°'ye denk gelen en yüksek şiddete sahip piklerde B₄C oluşumu gözlenirken, 2θ=14,28°'ye denk gelen diğer ikinci pik de ise B₂O₃ varlığı kendini göstermiştir. %15 ve %35 B bor takviyeli TiO₂ nano parçacıklar üzerinde (101) yöneliminde rutil fazda tetragonal ve (111)

yöneliminde ise kararsız TiO_2 hegzagonal kristal yapıları oluşmaktadır. B Bor takviyeli nanoçubukların da (310) yönelimine sahip B_2O_3 kübik bir yapı daha oluşmuştur. Ayrıca, %35 B bor takviyeli TiO_2 nano parçacıkların (310) yönelimine sahip B_2O_3 kübik ve (110) yönelimine sahip rutil fazda tetragonal kristal yapıları da oluşmuştur. Gözlemlenen borbor'a ait olan tepe noktaları standart XRD verileriyle tutarlı ve literatür ile uyum içerisindedir (Grant, 2007; Hashim ve ark., 2021; Hashimve ark., 2019a; Hashim, ve ark., 2019b; C. B. Wang ve ark., 2009). BorBor (20 Å), Titanyumdan (60,5 Å) daha küçük iyon yarıçapına sahip olması nedeniyle, yüksek kristalliğe sahip B bor takviyeli TiO_2 iyi bir kristal büyümesi sağlar (Tu ve ark., 2012).



Şekil 2. Takviyesiz ve (ağırlıkça % 5, 15, 35) B bor takviyeli TiO_2 nanopartiküllerin X-ışını kırınım grafiği

Takviyesiz ve B bor takviyeli TiO_2 nanoçubuk dizisinin morfolojik görüntüleri sırasıyla Şekil 3, a, b, c ve d'de gösterilmektedir. Nanopartiküllara ait verilen SEM görüntüleri incelendiğinde tanelerin homojen olarak dağıldığı görülmüştür. BorBor takviyesinin artışıyla homojen dağılımın daha da arttığı, tanecik boyutlarının küçüldüğü görülmüştür (Şekil 3). Takviyesiz ve %5, %15 B bor takviyeli TiO_2 nanoçubukların boyutları yaklaşık 300 nm iken, %35 B bor takviyesinden sonra yaklaşık 200 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde, nanoçubukların kalınlığının da neredeyse 0,5 μm civarında olduğu gözlenmiştir (Hoşgün ve Aydın, 2019; Yuan Wang ve ark., 2019).



Şekil 3. a) Takviyesiz TiO_2 , farklı miktarlarda b) %5 Borbor takviyeli TiO_2 , c) %15 Borbor takviyeli TiO_2 ve d) %35Bor takviyeli borbor takviyeli TiO_2 nanoçubukların SEM görüntüleri.

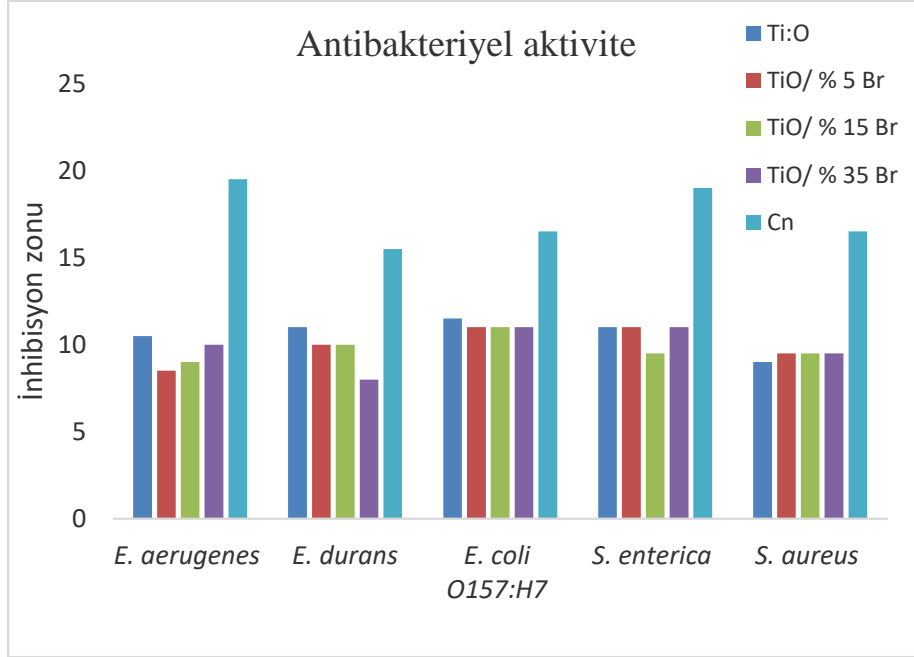
Mevcut çalışma ileriki çalışmalarda araştırmacılara referans olarak kullanılabilmesi amacıyla en çok kullanılan oksit tabanlı yarı iletken olan TiO_2 'nin Borbor takviyesiyle morfolojik özelliklerinin nasıl değiştiğini araştırmanın yanı sıra fotokatalitik ve antimikrobiyal ortamlarda kullanılırken verdiği tepkileri anlamak adına da büyük avantaj sağlayacaktır.

Tablo 1. Nanopartiküllerin antibakteriyel aktivite sonuçları

Test mikroorganizmaları	İnhibisyon zonları (mm)				
	TiO_2	$TiO_2:5B$	$TiO_2:15B$	$TiO_2:35B$	Cn
<i>E. aerogenes</i> ATCC 13048	10,5±0,5	8,5±0,5	9±0,3	10±1	19,5±0,5
<i>E. durans</i>	11±1	10±0,3	10±1	8±0,3	15,5±0,1
<i>E. coli</i> O157:H7 ATCC 35130	11,5±0,5	11±0,3	11±1	11±1,3	16,5±0,5
<i>S. enterica</i> NCTC 13	11±0,3	11±0,5	9,5±0,5	11±0,3	19±0,5
<i>S. aureus</i> ATCC 29213	9±0,3	9,5±0,5	9,5±1	9,5±0,5	16,5±1

Takviyesiz ve B bor takviyeli TiO_2 nanopartiküllerinin inhibitör etkisini belirleyebilmek için antibakteriyel aktivite testi yapılmıştır. Disk difüzyon yöntemine göre hazırlanan TiO_2 ve B bor takviyeli TiO_2 nanopartiküllerinin test mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel etkisi Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nanopartiküllerin bakterilere karşı bir mikrobisid etkisi olduğu

gözlenmiştir. Bakteriler arasında en yüksek inhibisyon zonu *E. coli* O157:H7’de ölçülmüştür. En az inhibitör etki ise *S. aureus* bakterisinde belirlenmiştir. Titanyum dioksit ve farklı oranlarda B bor takviyeli TiO₂ arasında ise TiO₂’in daha etkili bir inhibitör olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Takviyesiz ve B bor takviyeli TiO₂ nanoparçacıklarının farklı oranlarda bazı bakterilere karşı antibakteriyel aktivitesi.

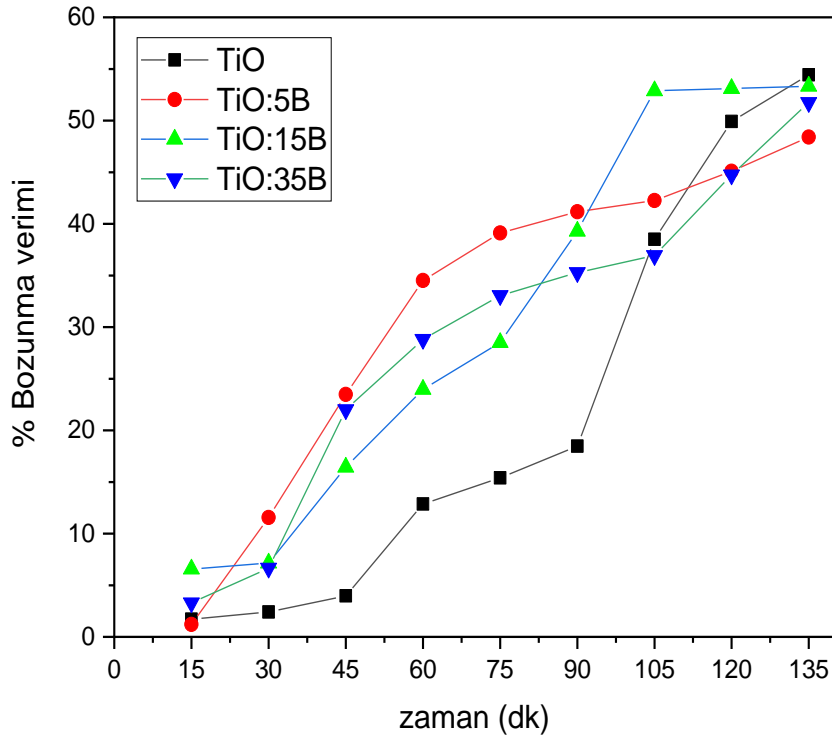
Nanopartiküller ve iyonlarının serbest radikaller üretmesi indüklenmiş oksidatif stresin oluşumuna ve dolayısıyla reaktif oksijen türlerinin açığa çıkmasına yol açmaktadır. Oluşan reaktif oksijen türleri ise hücre duvarının yapısını bozmaktadır (Rajeswari ve ark., 2021). Metal nanopartiküllerin mikroorganizmanın hücre duvarı ile kalıcı bir elektrostatik etkileşime girmesi ve bunun sonucu olarak hücre ölümü metal nanopartiküllerin mikrobisid etkisini göstermektedir (Anbumani ve ark., 2022). TiO₂ nanopartiküllerinin antibakteriyel etkisi birçok çalışmada bildirilmiş ve güçlü bir inhibitör ajan olarak önerilmiştir (Ahmad ve ark., 2020; Rajeswari ve ark., 2021; Subhapiya ve Gomathipriya, 2018). Mevcut çalışmada ise literatüre kıyasla daha az bir antimikrobiyel aktivite söz konusudur. Bununla birlikte B bor takviyesinin aktiviteye belirgin bir farklılık katmadığı gözlenmiştir. Literatürle oluşan bu farklılığın nanaopartikül sentez yönteminden ileri geldiği düşünülmektedir. Çalışmamızda nanopartiküller hidrotermal yöntemle sentezlenmiş, yapıya daha da sağlamlık katmak amacıyla tavlama işlemi de uygulanmıştır. Bu işlemin uygulanması nanopartiküllerin yapısındaki OH grubunun ayrılmasına neden olmaktadır. Özellikle yeşil sentez yolu ile üretilen nanopartiküllerde OH grubunun varlığı nedeniyle bakterilerin hücre duvarının etkili bir şekilde parçalandığı ve dolayısıyla güçlü bir mikrobisid etki gösterdiği belirtilmektedir (Ahmad ve ark., 2020).

Test mikroorganizmaları arasında *E. coli* O157:H7, *S. enterica* ve *S. aureus* insan sağlığını tehdit eden önemli gıda kaynaklı patojenler arasında yer almaktadır (Qu ve ark., 2020). Özellikle bu patojen bakteriler üzerinde TiO₂ nanopartiküllerinin inhibitör etkisi umut vericidir. Gram negatif ve gram pozitif bakteriler farklı hücre duvarı yapısına sahiptir. Gram pozitif bakterilerde hücre duvarı yapısı

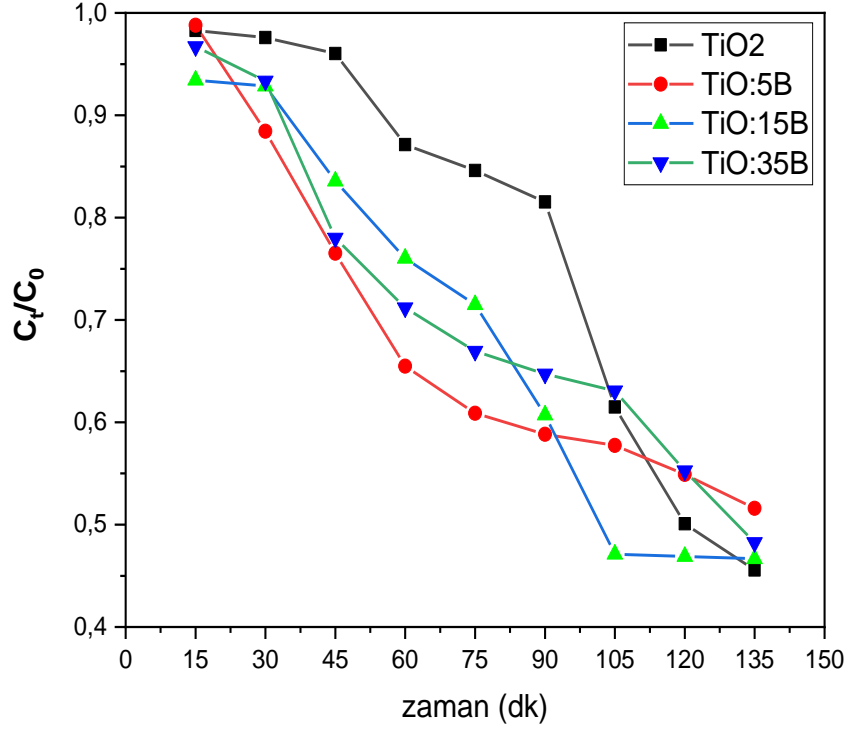
daha kalın bir peptidoglikan tabaka içermektedir. Bu nedenle gram negatif bakterilerde antimikrobiyal ajanların daha etkili olduğu bilinmektedir (El-Batal ve ark., 2019).

Şekil 4'te takviyesiz ve bor takviyeli TiO₂ nanoparçacıklarının farklı oranlarda bazı bakterilere karşı antibakteriyel aktivitesi gösterilmiştir. Mevcut çalışmada da literatürle uyumlu olarak B bor takviyeli ve takviyesiz TiO₂ nanopartiküller gram pozitif bakterilerde (*E. durans* ve *S. aureus*) daha az aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada farklı oranlarda B bor takviyeli nanopartiküllerin de antibakteriyel etkisi araştırılmış ve inhibitör etkisi belirlenmiştir. Güncel çalışmalara bakıldığında B bor takviyeli TiO₂ nanopartikülün antibakteriyel etkisi ile ilgili bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma bu anlamda öncü bir çalışma niteliği taşımaktadır.

Mevcut çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu (C₀) adsorpsiyon dengesi tamamlandıktan sonra çözeltiden belirli miktarlarda alınıp maksimum dalga boyundaki (589nm) absorbansı ölçülerek belirlendi. Kristal Viyole' in fotobozunmasını incelemek için belirlenen zaman aralıklarında çözeltiden 2,5 mL'lik kısımlar alınarak UV-Vis spektrofotometresinde maksimum dalga boyunda (589nm) absorbansları ölçüldü ve Denklem 2 eşitliğiyle konsantrasyonları belirlendi (C_t). Kristal Viyole' in fotobozunması, C₀ ise başlangıç konsantrasyonudur. Fotobozunma çalışmaları aynı koşullar altında gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar grafikte verilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. TiO, TiO:5B, TiO:15B, TiO:35B B için kristal viyole fotobozunma verimi



Şekil 6. TiO, TiO:5B, TiO:15B, TiO:35B B için kristal viyole boyasının fotobozunması

Aynı koşullar altında 90 dakikalık ışınlanmadan sonra borbor takviyesiz TiO₂'ler katkılı TiO₂'ye göre çok daha yüksek aktivite sergilediği Şekil 5'teki grafikten gözlenmektedir. Literatürdeki farklı boyalarla borbor katkısının TiO₂ üzerindeki bozunma süreci incelenmiştir (Xu ve ark., 2009). Takviyesiz TiO₂ ile bozunma sürecinde, CV boyasının %54,4'ü 135 dakikalık ışınlanmadan sonra ayrıştığı gözlemlenmiştir. Kristal viyole boyası TiO, TiO:5B, TiO:15B B ve TiO:35B B tarafından bozunma oranı sırasıyla %54,43; %43,39; %53,32 ve % 51,75 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç

BorBor takviyeli rutil TiO₂ nanopartiküllerinin morfolojik karakterizasyonunun yanı sıra fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri de incelenmiştir. Mevcut çalışmada, hidrotermal sentez ile takviyesiz ve borbor takviyeli (ağırlıkça %5-35) TiO₂ üretilmiştir. Numunelerin yapısal analizi, üretilen tozların nano çubuk yapıda olduğunu ortaya çıkarmıştır. Oluşan yapılarda borbor takviye işleminden sonra çubuk yapılarını koruduğunu gösterir. BorBor takviyeli nanoçubuklar, takviyeli olmayanlara göre daha düzgün ve kompakttır. BorBor takviyeli TiO₂, takviyesiz TiO₂ nanopartiküllere göre daha iyi kristalleşme göstermiştir. BorBor takviyesinin antibakteriyel ve fotokatalitik performansını azalttığı tespit edilmiş ve takviyesiz TiO₂'nin daha iyi özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Takviyeli ve takviyesiz TiO₂ antibakteriyel etkileri incelendiğinde TiO₂ nanopartiküllerin iyi bir bakterisid ajan olabileceği belirlenmiştir. Günümüzde artan antibiyotik kullanımı ve bakterilerin bu antibiyotiklere karşı gitgide daha dirençli hale gelmesi önemli bir problem oluşturmaktadır. Bu anlamda TiO₂ nanoparçacıkları tıbbi ve farmasötik uygulamalar için bir alternatif olma potansiyeli taşımaktadır. Aynı zamanda, mevcut çalışmada elde edilen fotokatalitik çalışma verileri ışığında tanecik boyutu

küçüldükçe nanoparçacığın aktif yüzey alanının artışı ile parçalanma kapasitesinin azaldığı düşünülmektedir. Bu çalışma TiO₂ nanoparçacıklarının borbor takviyesinin sonuçları azda olsa etkilediği görülmüştür. Borbor takviyeli TiO₂ içeren malzemelerin çeşitli boya renklerinin fotobozunmasında katalizör olarak kullanılabilmesini ortaya koymuştur. Ayrıca, bu çalışmanın farklı fotokatalizörlerin üretimine fotokatalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasına, borbor takviyeli ve takviyesiz TiO₂ için farklı boya renklerinin fotobozunma çalışmalarına ışık tutacağı öngörülmektedir. Bu çalışmadan yola çıkarak elde edilen TiO₂'nin fotokatalitik ve antibakteriyel aktiviteye borbor takviyesinin etkisinin araştırılması sağlık, tıp, endüstri, malzeme bilimi alanlarında ışık tutacağı düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Saniye TEKEREK: Deney, metot oluşturma, araştırma, analiz, grafik çizimi, yazma

Ayça TANRIVERDİ: Deney yapımı, araştırma, analiz, grafik çizimi, yorum, yazma

Esen ÇAKMAK: Deney yapımı, Metot oluşturma, yorum, yazma.

Kaynakça

- Ahmad W., Krishna KJ., Shivani S. Green synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles by using mentha arvensis leaves extract and its antimicrobial properties. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 2020; 50(10): 1032–1038.
- Ali OM., Mohamed SH., Waleed BS., Eman El HHH., Amr HH. Green biosynthesis of titanium dioxide quantum dots using watermelon peel waste: antimicrobial, antioxidant, and anticancer activities. *Biomass Conversion and Biorefinery Springer Berlin Heidelberg* 2022; 1-13.
- Anbumani D., Kayal VD., Janani M., Ranganathan B., Bashir AKH., Karnan M., Ahmed A., Kanimozhi K. Green synthesis and antimicrobial efficacy of titanium dioxide nanoparticles using luffa acutangula leaf extract. *Journal of King Saud University-Science* 2022; 34(3): 101896.
- Aravind M., Amalanathan M., Sadia A., Arsh EN., Jini D., Saadat M., Velusamy P., Asma AA., Razan AA., Mohammed SSM., Mika S. Hydrothermally synthesized Ag-TiO₂ nanofibers (NFs) for photocatalytic dye degradation and antibacterial activity. *Chemosphere* 2023; 321: 138077.
- Boyle VJ., Fancher ME., Ross RWR. Modified kirby-bauer susceptibility test with single, high-concentration antimicrobial disks. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 1973; 3(3): 418–424.
- Chowdhury P., Jesus M., Hassan G., Ajay KR. Visible-solar-light-driven photocatalytic degradation of phenol with dye-sensitized TiO₂: parametric and kinetic study. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012; 51(12): 4523–4532.
- Vaidehi D., Bhuvaneshwari V., Devaraj B., Pavithra BS. Antibacterial and photocatalytic activity of copper oxide nanoparticles synthesized using solanum lycopersicum leaf extract. *Materials*

- Today: Proceedings 2018; 0–27.
- Driel BAV., Kooyman PJ., Van den BKJ., Schmidt-Ott A., Dik J. A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO₂ pigments-from lab to conservation studio. *Microchemical Journal* 2016; 126: 162–171.
- El-Batal AI., Gharieb SS., Nawal EH., Mohamed G. Antibiofilm and antimicrobial activities of silver boron nanoparticles synthesized by PVP polymer and gamma rays against urinary tract pathogens. *Journal of Cluster Science* 2019; 30(4): 947–964.
- Elbeyli IY. Production of crystalline boric acid and sodium citrate from borax decahydrate. *hydrometallurgy* 2015; 158: 19–26.
- Elmeahad NY., Nadia AM., Nahed AAG. Evaluation of the antimicrobial and anti-biofilm activity of novel salicylhydrazido chitosan derivatives impregnated with titanium dioxide nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 2022; 205: 719–730.
- Giang NTH., Nguyen NT., Le MH., Nguyen DH., Nguyen TT., Nguyen TP., Nguyen MD., Mai TP., Nguyen HH. Photocatalytic degradation of crystal violet on titanium dioxide/graphene aerogel doped sulfur. *Journal of Molecular Structure* 2023; 1271: 134031.
- Grant CB., Norton M. *Ceramic materials. Science and Engineering* Springer 2007; 766.
- Haider AJ., Riyad HA., Ghadah RK., Chafic TS. Exploring potential environmental applications of TiO₂ nanoparticles. *Energy Procedia* 2017; 119: 332–45.
- Hashim SA., Minhazul I., Sanket MK., Srinibas K., Arnab R. Performance evaluation of boron/hydroxyl-terminated polybutadiene-based solid fuels containing activated charcoal. *Journal of Spacecraft and Rockets* 2021; 58(2): 363–374.
- Hashim SA., Srinibas K., Arnab R. Effects of Ti and Mg particles on combustion characteristics of boron-HTPB-based solid fuels for hybrid gas generator in ducted rocket applications. *Acta Astronautica* 2019; 160: 125–137.
- Hashim SA., Pawan KO., Srinibas K., Arnab R., Debasis C. Experimental observation and characterization of B-HTPB-based solid fuel with addition of iron particles for hybrid gas generator in ducted rocket applications. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2019; 44(7): 896–907.
- Hoşgün HL., Türkyay MAA. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of boron-doped titanium dioxide nanotubes. *Journal of Molecular Structure* 2019; 1180: 676–682.
- Houas A., Hinda L., Mohamed K., Elimame E., Chantal G., Jean MH. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001; 31(2): 145–157.
- Ilyas M., Abdul W., Atta UK., Doaa Z., Lubna Y., Abdul B., Abdul M., Sulaiman K., Asmat A., Abbas A. Biological synthesis of titanium dioxide nanoparticles from plants and microorganisms and their potential biomedical applications. *Inorganic Chemistry Communications* 2021; 133: 108968.
- Liu D., Zhixun X., Liya H., Jianxin H. Boron particle combustion in solid rocket ramjets. *Journal of*

- Aerospace Engineering 2015; 28(4): 1–8.
- Popov AP., Priezzhev AV., Lademann J., Myllylä R. TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2005; 38(15): 2564–2570.
- Qu Y., Yalong B., Yanhong L., Changyan Z., Xiujuan Z., Donglai Z., Chunlei S., Yujuan S. SSEL, a selective enrichment broth for simultaneous growth of salmonella enterica, staphylococcus aureus, escherichia coli O157: H7, and listeria monocytogenes. *Journal of Food Safety* 2020; 40(5): 1–13.
- Rajeswari VD., Emad ME., Ashraf E., Irfan AB., Sarfaraz K., Kathirvel B. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using laurus nobilis (bay leaf): antioxidant and antimicrobial activities. *Applied Nanoscience (Switzerland)* 2021.
- Subhapiya S., Gomathipriya P. Green synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles by trigonella foenum-graecum extract and its antimicrobial properties. *Microbial Pathogenesis* 2018; 116: 215–220.
- Tanaka K., Kanjana P., Teruaki H. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research* 2000; 34(1): 327–333.
- Tu YC., Jhin FL., Wei CL., Chi PL., Jing JS., Wei FS. Improving the electron mobility of TiO₂ nanorods for enhanced efficiency of a polymer-nanoparticle solar cell. *Cryst.Eng.Comm.* 2012; 14(14): 4772–4776.
- Wang CB., Zhang S., Shen Q., Zhang LM. Investigation on reactive sintering process of boron carbide ceramics by XRD. *Materials Science and Technology* 2009; 25(6): 809–812.
- Wang Y., Liping L., Xinsong H., Qi L., Guangshe L. New insights into fluorinated TiO₂ (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts. *RSC Advances* 2015; 5(43): 34302–34313.
- Wang Y., Kun J., Qi P., Yadi X., Qian L., Guanwei C., Xiaodong G., Xuping S. Boron-doped TiO₂ for efficient electrocatalytic N₂ fixation to NH₃ at ambient conditions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2019; 7(1): 117–122.
- Xu J., Yanhui A., Mindong C., Degang F. Low-temperature preparation of boron-doped titania by hydrothermal method and its photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 484(1–2): 73–79.