



Altın nanomalzeme sentezi ve karakterizasyonu

Mehmet Fırat BARAN*

Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler Bölümü, Mardin
mfiratbaran@gmail.com ORCID: 0000-0001-8133-6670 Tel:05443204421

Abdurrahman SAYDUT

Dicle Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Diyarbakır
saydut@dicle.edu.tr ORCID: 0000-0002-6112-9209 Tel:05327727563

Geliş: 10.04.2019, Revizyon: 26.04.2019, Kabul Tarihi: 29.04.2019

Öz

Nanobiyoteknoloji, nanobilim ve teknolojide çarpıcı ve en hızlı gelişen alanlardan biridir. Altın nanopartikülleri (AuNP'ler), yeşil sentez ile herhangi bir yüzey aktif madde, stabilizatör ve kimyasal madde kullanılmadan bittim (*Pistacia terebinthus*) yaprak özütü kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen AuNP'lerin karakterizasyonu UV-vis, SEM-EDX, XRD, FTIR ve TGA-DTA ile yapıldı. SEM-EDX, analizi incelendiğinde sentezlenen nanomalzemelerin kristal boyutunun 100 nm'nin altında olduğu ve kristal yapısının küresel olduğu anlaşılmaktadır. UV-vis, analizi verileri gösterdiği oda koşullarında farklı zaman aralıklarında yapılan ölçümler sonucunda renk değişimi ile maksimum dalga boyunun 335 nm'de karakteristik pik verdiği görüldü. XRD analizi verilerinden kristal yapılarının boyutu 14.37 nm büyüklükte olduğu hesaplandı. Ayrıca çalışmamızda sentezlenen nanomalzemenin TGA-DTA analizi yapılarak nanoparçacıkların 1000 oC 'ye kadar dayanıklı olduğu rapor edildi.

Anahtar kelimeler: Altın nanomalzeme, yeşil sentez, UV-Vis, XRD, TGA-DTA.

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

Son zamanlarda nanoteknoloji alanında, özel gereksinimlere bağlı olarak farklı şekil ve boyutta nanoparçacıkların sentezlenmesi için sayısız yöntemler geliştirilmiştir.(Shankar vd. 2004). Metal nanopartiküllerden biri olan altın nanoparçacıkları (AuNP'ler), farklı bir biyolojik yapıya sahiptirler. AuNP'lerin elektronik, yapısal olarak, manyetik, optik ve katalitik özelliklerinden dolayı malzeme bilimi ve moleküler biyoteknolojide kullanılmaktadır

Ayrıca, metal nanoparçacıkların katı tekstil boyalarının ve tekstil polimerinin makromoleküllerini giderme de kullanıldığı görülmektedir(Emam, vd., 2017).

Gümüş, altın, kadmiyum, bakır, çinko ve platin gibi bazı metal nanoparçacıklar, fiziksel ve kimyasal yöntemler dahil olmak üzere farklı metotlar kullanılarak yaygın olarak sentezlenmektedir. Bu metotların çevresel, biyolojik, yüksek enerji tüketimi ve toksik kimyasalların kullanımı gibi sayısız dezavantaja sahiptirler. Araştırmacılar kimyasal indirgeme deki dezavantajları bertaraf etmek için sayısız metotlar denemişlerdir. Sonuç olarak araştırmacılar biyouyumlu nanoparçacıkların sentezi için çevre dostu, toksik madde içermeyen, basit ve kolay yöntem olan biyolojik sentez kullanmaya başladılar (Kumar vd. 2018)(Acay, vd., 2019),(Eren ve baran 2019). Bizim de bu kapsamda yaptığımız literatür taramasından sonra biyolojik kaynaklı altın nanopartiküllerini bittim (*Pistacia terebinthus*) özütü kullanılarak sentezledik.

Materyal ve Yöntem

Türkiye'nin Siirt ilinde toplanan Bittim (*Pistacia terebinthus*) bitkisinin yeşil yaprakları toplandı. Bol su ile yıkandıktan sonra saf su ile beş defa yıkama yapıldı. Temizlenen yapraklar özüt hazırlamak için oda koşullarında kurutuldu. 100 gr alınıp 1000 ml distile su ile karıştırılıp

kaynatılmaya bırakıldı. Oda koşullarında soğutulduktan sonra süzme işlemine tabi tutuldu. Elde edilen özüt +4 °C'de deneysel işlemlerde kullanılmak üzere muhafaza edildi. Sigma-Aldrich marka 49.0 % saflıkta altın triklorür ($\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ile 1 mM altın çözelti hazırlandı. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere difrize bırakıldı.



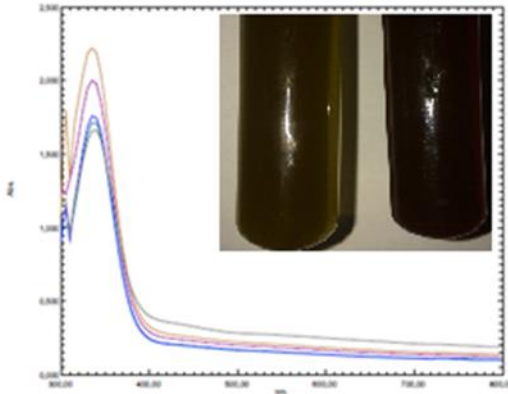
Şekil 1. Bittim bitkisinin görüntüsü

Bittim (*Pistacia terebinthus*) bitkisinden elde edilen 100 ml Özüt ve 300 ml altın (HAuCl_3) çözeltisi bir kap içerisine ilave edilerek oda koşullarında durgun bir şekilde reaksiyona bırakıldı. Renk değişimi zamana bağlı olarak 60 dakika boyunca gözlemlendi. Agilent Cary 60 UV-visible spektroskopisi kullanılarak oluşan renk değişimi için absorbans değerleri ölçüldü. HAuCl_3 'lerin oluşumu bu renk değişiminden de anlaşılacağı üzere UV-vis. cihazında maksimum dalga boyu ölçüldü. FT-IR analizi, Perkin Elmer Spektrum One cihazı kullanılarak indirgemenin sorumlu fitokimyasalları değerlendirmek için fonksiyonel gruplar incelendi. Sıvı halde ki sentez sonrası içeriği Eppendorf Centrifuge 5804 model cihaz ile 5.000 rpm de 10 dakika santrifüj ederek diğer karakterizasyon adımları için kullanılacak partiküller çöktürüldü. Partiküller 70°C kurutuldu. RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi (EDX) ile partiküllerin element kompozisyonu değerlendirildi, taramalı elektron mikroskobu EVO 40 LEQ

(SEM) verileri ile morfolojik görüntüleri incelendi. RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi (XRD) analiziyle partiküllerin kristal yapısı değerlendirildi. Kristal tanecik boyutu Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak yapıldı, Shimadzu TGA-50 cihazı kullanarak TGA-DTA cihazı ile de nanomalzemenin hangi sıcaklıklarda yüzde kaybının bozunduğunu görmek için kullanıldı.

Bulgular ve Tartışma

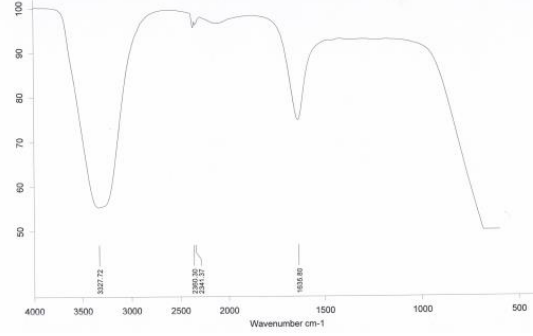
Sentezlenen çalışmada indirgenmenin görülebilmesi için UV-vis spektroskopisinde farklı zaman aralıklarında (5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika) alınan örneklerle altın nanomalzemesinin oluşumu renk değişimine bağlı olarak gözlemlenmiştir. Bu renk değişimi açık sarı renkten koyu mor renge doğru gidildiği rapor edilmiştir. Yapılan AuNP'lere özgü olan yaklaşık maksimum 335 nm'de keskin bir pik göstermiştir (Şekil 1). Benzer çalışmalarda yapılan UV-vis analizinde altın nanopartiküllerin 270-530 nm arasında farklı dalga boyunda oluşumu görülmüştür (Vellaichamy, vd., 2018).



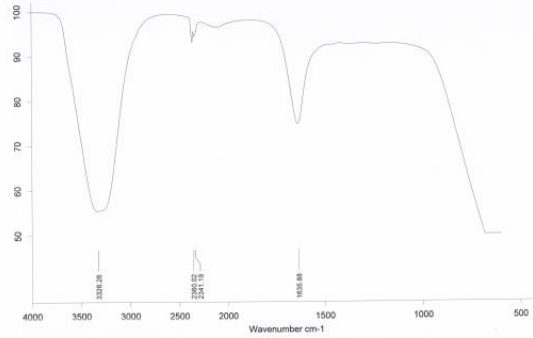
Şekil 2. Altın nanopartiküllerin UV-vis Analiz Sonucu Verileri.

FT-IR spektrumunda bittim yapraklarından elde edilen özüt ve H₂AuCl₃ ile muamele edildikten sonra analizi yapıldı (şekil 2.). Altın nanomalzemelerin (AuNP) oluşumu esnasında yani indirgemede görev alan fonksiyonel gruplar incelenmiştir. 3326 cm⁻¹ de ki pikin -OH gerilmesi, 1636 cm⁻¹ de ki pikin -C=O veya -C=C ait olabileceği 2360 cm⁻¹ de ki pikin aldehite bağlı -C-H

gerilmesi olabileceği düşünülmektedir. Nanomalzeme oluşurken indirgemede -OH, -C-H ve C=O gruplarındaki değişimler şekil 3'te görülmektedir. AuNP'lerin eldesi için yapılan sentez çalışmalarında indirgemenin benzer fonksiyonel grupların rol adını rapor etmişlerdir (Geethalakshmi ve sarada 2013),(Laksee vd. 2018).



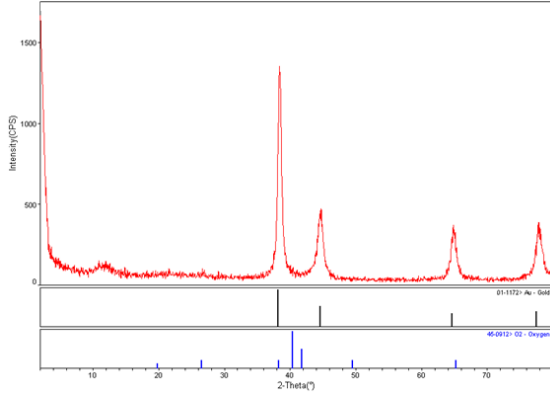
Şekil 3. a. Bittim yaprağından elde edilen özütün FT-IR Analiz Sonucu Verileri.



Şekil 3. b. Sentez sonrası bittim (Pistacia terebinthus) bitkisinde var olan fonksiyonel gruplarıdaki değişim.

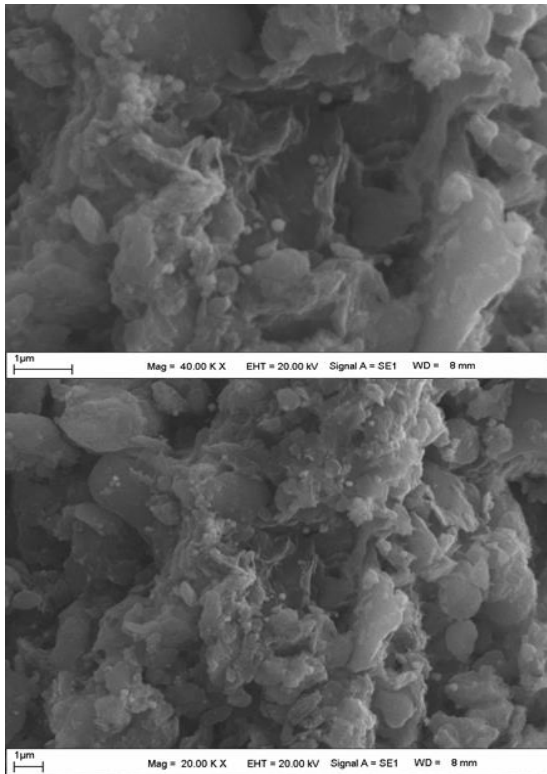
Altın nanoparçacıklarının XRD sonuçları incelendiğinde 2θ'ya karşılık gelen 111°, 200°, 220° ve 311° de bulunan pikler altının kübik kristal yapısını göstermektedir (Mythili vd. 2018)(Kumar, vd., 2019). Bu piklere karşılık gelen değerlerden (38.44, 44.52, 64.84 ve 78.18) AuNP'lerin kristal boyutu Debye-Scherrer formülü kullanılarak 14.37 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca şekil 4. 'te görüldüğü üzere faz diyagramında elde edilen altın nanomalzemelerin elementel yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

$D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ eşitsizliğinden hesaplanmıştır (Eren ve baran 2019).



Şekil 4. AuNP'lerin XRD ve faz analizi.

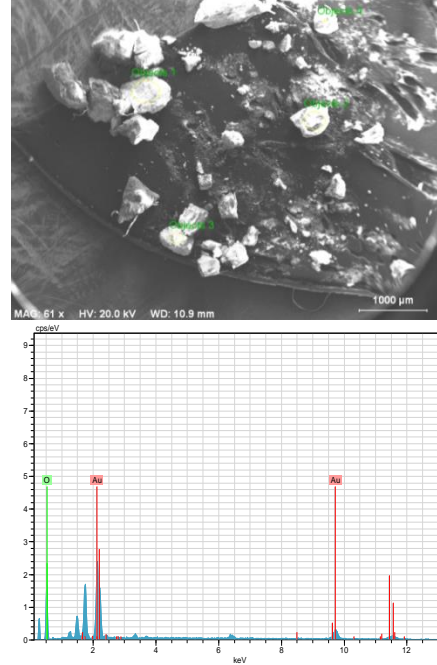
SEM analizi sentezlenen nanomalzemenin boyutu ve morfolojik özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılmaktadır (Umamaheswari, vd., 2018). SEM analiz verilerini incelediğimizde AuNP'lerin küresel görünümde olduğu tespit edilmiştir (şekil 5.). SEM verileri gösterdiği nanomalzemelerin 100 nm'nin altında olduğu bu sonucunda XRD sonuçlarıyla uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 5. Altın nanoparçacıklarının SEM sonuçları.

Elde edilen AuNP'lerde altın elementinin varlığının doğrulanması için EDX

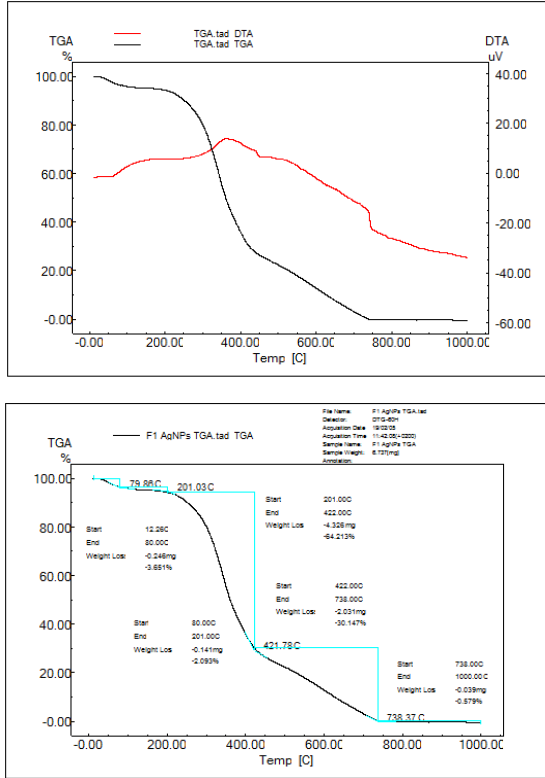
spektroskopisi kullanıldı (Geethalakshmi ve Sarada 2013) (Dubey, vd., 2010) EDX analizi sonucunda elde ettiğimiz altın nano malzemelerinin elementel yapıda olduğu şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. AuNP'lerin EDX analizi ile element kompozisyonlarının incelenmesi.

TGA –DTA bulguları sonucunda AgNP'lerin 10-1000 °C arasında maddenin bozunma verileri 10 °C/dak ısıtma hızıyla N₂(g) atmosferinde 20 mL/dak akış hızıyla analiz edildi (Patra, 2016),(Baran, 2019). TGA-DTA eğrisi incelendiğinde 10-201 oC de ki yüzde 5.5'lik kütle kaybının nemden kaynaklandığı, 201-422 °C de ki yüzde 64'lük kütle kaybının suyun bitki özütünde var olan biyoorganik yapılardan ve suyun desorpsiyonundan meydana geldiği, 422-1000 °C de ki kütlece yüzde 0.58'lik kütle kaybının nano malzemenin artık yavaş yavaş bozunduğunu göstermektedir (şekil 7). Bu sonuçlar gösterdiği elde edilen malzemenin yüksek sıcaklıkta bile dayanıklı olduğu anlaşılmaktadır. Benzer çalışmalarla uyumlu olduğu ve sonuçların önceki çalışmalarla örtüştüğü görülmektedir (Singh vd. 2017)

(Baran, 2019) (Acay, vd., 2019).



Şekil 7. Sentezlenen altın nanopartiküllerin TGA-DTA verileri.

Sonuç ve öneriler

Kaynaklar

- Acay, A, Baran, M. F. ve Eren, A. 2019. "Investigating Antimicrobial Activity Of Silver Nanoparticles Produced Through Green Synthesis Using Leaf Extract Of Common Grape (*vitis vinifera*)". 17(2): 4539–46.
- Baran, M. F. 2019. "Alıç Bitkisinin Yaprak Özütü Kullanılarak AgNP'erin Yeşil Sentezi ve Anti Mikrobiyal Aktivitelerinin Değerlendirilmesi: Fen Bilimleri ve Matematik Alanında Araştırma ve değerlendirmeler, 111–120.
- Baran, M.F., 2019. "Prunus avium kiraz yaprağı özütü ile gümüş nanopartikül (AgNP) sentezi ve antimikrobiyal etkisinin incelenmesi. DÜMF Mühendislik Dergisi 10:1 (2019) : 221-227.

Nano malzemelerin üretimi için çevre dostu sentez yöntemlerinin kullanılmasının nedenlerinden olan toksik kimyasal içermemeleri, ucuz ve sentez sürecinin daha kolay olması gibi faktörlerdir. Bu malzemelerin kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Yaptığımız çalışmada bittim bitkisine ait yapraklardan elde ettiğimiz özüt ile AuNP'leri kolay, ucuz, çevre dostu yöntemle ve oda koşullarında sentez işlemini gerçekleştirdik. Nanomalzemenin 335 nm maksimum absorbansa sahip küresel görünümde olduğu ve kristal tanecik boyutunun 14.37 nm olduğunu hesapladık. Bu AuNP'lerin bozunma sıcaklıklarını 1000 °C'ye kadar dayanıklı olduğu görüldü. Elde ettiğimiz AuNP'ler geliştirilerek ilaç, medikal sanayinde, atık su ve boya gideriminde gibi farklı bir çok alanda kullanılabilirler. Nano malzemenin 10-1000 °C de bile dayanıklı olduğu TGA-DTA analizinde rapor edilmiştir.

Sonuç olarak bittim yaprak özütü ile altın nano malzemelerinin yeşil sentezi gerçekleştirildi.

- Dubey, S.P., Lahtinen, M., Sillanpää, M., 2010. Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of Rosa rugosa. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 364, 34–41.
- El-Batal, A.I., Al-Hazmi, N.E., Mosallam, F.M., El-Sayyad, G.S., 2018. Biogenic synthesis of copper nanoparticles by natural polysaccharides and Pleurotus ostreatus fermented fenugreek using gamma rays with antioxidant and antimicrobial potential towards some wound pathogens. Microb. Pathog. 118, 159–169.
- Kumar, V., Singh, D.K., Mohan, S., Gundampati, R.K., Hasan, S.H., 2017. Photoinduced green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of Physalis angulata and its antibacterial and antioxidant activity. J. Environ. Chem. Eng. 5, 744–756.

- Owaid, M.N., Raman, J., Lakshmanan, H., Al-Saeedi, S.S.S., Sabaratnam, V., Ali Abed, I., 2015. Mycosynthesis of silver nanoparticles by *Pleurotus cornucopiae* var. *citrinopileatus* and its inhibitory effects against *Candida* sp. *Mater. Lett.* 153, 186–190.
- Saravanakumar, K., Chelliah, R., Shanmugam, S., Varukattu, N.B., Oh, D.H., Kathiresan, K., Wang, M.H., 2018. Green synthesis and characterization of biologically active nanosilver from seed extract of *Gardenia jasminoides* Ellis. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*
- Emam, H. E., Nancy S. El-Hawary, ve H. Ahmed., B. 2017. “Green technology for durable finishing of viscose fibers via self-formation of AuNPs”. *International Journal of Biological Macromolecules* 96: 697–705. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.080>.
- Eren, A, ve Baran. M.F., 2019. “Green Synthesis , Characterization And Antimicrobial Activity Of Silver Nanoparticles (AgNPs) from maize (*zea mays*)”. 17(2): 4097–4105.
- Geethalakshmi, R., ve Sarada, D. V L. 2013. “Characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles synthesized using saponin isolated from *Trianthema decandra* L.” *Industrial Crops and Products* 51: 107–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.055>.
- Kumar, V., Mary, P., Jelastin Kala, S. ve Prakash, K. S., 2019. “Green synthesis of gold nanoparticles using *Croton Caudatus* Geisel leaf extract and their biological studies”. *Materials Letters* 236: 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.025>.
- Kumar, P. Saravana, M. Vimalin J, Malathi, J., ve Ignacimuthu, S. 2018. “Anticancer effects of one-pot synthesized biogenic gold nanoparticles (Mc-AuNps) against laryngeal carcinoma”. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 44(18):118–28. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.12.008>.
- Laksee, S., Puthong, S., Kongkaviton, P., Tanapat P, Nongnuj M., 2018. “Facile and green synthesis of pullulan derivative-stabilized Au nanoparticles as drug carriers for enhancing anticancer activity”. *Carbohydrate Polymers* 198(March): 495–508. doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.119.
- Mythili, R., Selvankumar, T., Srinivasan, P. Sengottaiyan, A., Sabastinraj, J., Al-Sabri, A.F., Ahmed, K.K., Govarthan, S. M., Kim, H. 2018. “Biogenic synthesis, characterization and antibacterial activity of gold nanoparticles synthesised from vegetable waste”. *Journal of Molecular Liquids* 262: 318–21. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.087>.
- Patra, J. K., Das, G., ve Baek, K. H. (2016). Phyto-mediated biosynthesis of silver nanoparticles using the rind extract of watermelon (*Citrullus lanatus*) under photo-catalyzed condition and investigation of its antibacterial, anticandidal and antioxidant efficacy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 161, 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.05.021>
- Shankar, S. Shiv, Akhilesh Rai, Absar Ahmad, ve Murali Sastry. 2004. “Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using *Neem (Azadirachta indica)* leaf broth”. *Journal of Colloid and Interface Science* 275(2): 496–502.
- Singh, Ankit Kumar vd. 2017. “Photo-induced biosynthesis of silver nanoparticles from aqueous extract of *Dunaliella salina* and their anticancer potential”. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 166: 202–11. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1011134416309241>.
- Umamaheswari, C, Lakshmanan, A., ve Nagarajan. N. S., 2018. “Green synthesis, characterization and catalytic degradation studies of gold nanoparticles against

congo red and methyl orange”. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 178: 33–39.
www.elsevier.com/locate/jphotobiol.

Vellaichamy, B., Prakash, P., ve Thomas, J., 2018. “Synthesis of AuNPs@RGO nanosheets for sustainable catalysis toward nitrophenols reduction”. *Ultrasonics Sonochemistry* 48(May): 362–69.

Gold nanomaterial synthesis and characterization

Extended abstract

Some metal nanoparticles, such as silver, gold, cadmium, copper, zinc and platinum, are widely synthesized using different methods, including physical and chemical methods. These methods have numerous disadvantages such as environmental, biological, high energy consumption and the use of toxic chemicals. Researchers have tried numerous methods to overcome the disadvantages of chemical reduction. As a result, the researchers began using biomarkers for the synthesis of biocompatible nanoparticles, which are environmentally friendly, free of toxic substances, simple and easy method.

For this reason, one of the most essential needs in nanotechnology is to develop environmentally friendly and green approaches in nanomaterials synthesis. Ultra-sonication has been successfully used for the synthesis of nanomaterials in recent years.

AuNPs are used in material science and molecular biotechnology due to their electronic, structural, magnetic, optical and catalytic properties. Nanobiotechnology is one of the striking and fastest growing areas in nanoscience and technology.

Gold nanoparticles (AuNPs) were obtained from green syntheses using Pistacia terebinthus leaf extract without any surfactants, stabilizers or chemicals. The characterization of the obtained AuNPs was done by UV-vis, SEM-EDX, XRD, FTIR and TGA-DTA. When the SEM-EDX analysis is analyzed, it is understood that the synthesized nanomaterials have a crystal size below 100 nm and the crystal structure is spherical. UV-vis, analysis data showed that the measurement of the room conditions at different time intervals as a result of color

change with the maximum wavelength was given peak characteristic at 335 nm. From the XRD analysis data, the crystal structures were calculated to be 14.37 nm in size. In addition, nanoparticles were reported to be resistant to 1000 °C by TGA-DTA analysis. As a result of TGA and DTA findings, the degradation data of the AgNPs between 10-1000 °C were analyzed at a flow rate of 20 mL / min in the N₂ (g) atmosphere with a heating rate of 10 °C /min. The synthetic procedure is very simple, greener and no need of any capping agent. This procedure is easy to scale up, and therefore a large scale production of particles is also possible. When the XRD results of gold nanoparticles are examined, the peaks at 111°, 200°, 220° and 311° corresponding to 2 theta indicate the spherical crystal structure of gold.

The AuNPs samples showing similarly characteristic peaks of metallic gold.

SEM analysis is used to clarify the size and morphological characteristics of synthesized nanomaterials. Analysis through energy dispersive X-ray (EDX) spectrometry confirmed the presence of elemental gold signal of gold nanoparticles. As a result, vegetable wastes can be used efficiently in the synthesis of nanomaterials.

The use of biological materials for the rapid and stable synthesis of AuNPs is rapidly increasing. These simple, low-cost, non-toxic and abundant plant sources can be used as an alternative to other biological materials.

Such waste materials for the synthesis of AuNPs will be very advantageous as biological waste materials can be converted into potentially valuable nanomaterials. This study led to a horizon of researchers to the use of biological resources for the synthesis of nanoparticles.

Keywords: Gold nanomaterials, green synthesis, UV-Vis, XRD and TGA-DTA.