

## Nohut Özütünden Platin Nano Parçacık Sentezinin Araştırılması

Umur ÜSTÜNOĞLU<sup>1</sup>, Selin YETİM<sup>2</sup>, Yusuf Mert SARI<sup>3</sup>, Burcu Nilgün ÇETİNER<sup>4\*</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye  
<sup>1</sup> ustunoglu59@hotmail.com, <sup>2</sup> yagmurselinyetim@gmail.com, <sup>3</sup> yfsari2@gmail.com, <sup>4\*</sup> burcunilguncetiner@gmail.com

(Geliş/Received: 20/09/2024;

Kabul/Accepted: 24/02/2025)

**Öz:** Platin Grubu Metaller (PGM), nadir bulunmaları ve kataliz, elektronik, yakıt hücreleri gibi alanlardaki kritik kullanımları nedeniyle önemli hammaddelerdir. Bu çalışmada, yeşil kimya yaklaşımıyla nohut özütü kullanılarak atık platin kaplama çözeltilerinden nano ölçekli platin geri kazanılmıştır. Platin çözeltisinin konsantrasyonunun 125 ppm olduğu ICP-OES ile doğrulanmış ve farklı oranlarda nohut filiz özütü ve saf su ilave edilerek 24 saat reaksiyona bırakılmıştır. Ardından, filtrasyon sonrası UV-VIS spektrofotometri, zeta potansiyeli ve nano parçacık boyutu analizleri gerçekleştirilmiştir. UV-VIS sonuçları,  $PtCl_6^{2-}$ 'nin indirgenmesiyle 220 nm'de  $Pt^0$  absorpsiyon pikini doğrulamıştır. Zeta potansiyeli analizleri, parçacık konsantrasyonunun artışıyla birlikte potansiyelin düştüğünü ve nanopartiküllerin topaklanma eğiliminde olduğunu göstermiştir. SEM-EDS analizleri, parçacıkların küresel formda ve yaklaşık 30 nm boyutunda olduğunu ortaya koymuştur. FTIR spektroskopisi, fenolik ve karbonil gruplarının platine bağlandığını doğrulamıştır. Sonuçlar, biyobazlı indirgeme yöntemlerinin sürdürülebilir nano platin sentezi için etkili bir alternatif sunduğunu göstermektedir. Bu çalışma, yeşil kimya ve geri dönüşüm yöntemleri, PGM geri kazanımı için umut vadeden bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.

**Anahtar kelimeler:** Yeşil Kimya, Nano-Platin, Nohut, Geri Kazanım.

## Investigation of Platinum Nanoparticle Synthesis from Chickpea Extract

**Abstract:** Their wide application range in catalysis, electronics, and fuel cells make Platinum Group Metals (PGMs) invaluable and scant raw resources. In this research, nano-scale platinum was extracted from waste platinum coating solutions via a 'green chemistry' technique that incorporates chickpea extract. The concentration of the platinum solution ICP-OES confirmed was 125 ppm. Various ratios of the sprouted chickpea extract and pure water were mixed prior to 24 hours of reaction. Zeta potential, UV-VIS spectrophotometry, and nanoparticle size analyses were performed after filtration. The  $PtCl_6^{2-}$  reduction was confirmed by the UV-VIS absorption peak at 220 nm. The zeta potential analysis showed that the concentration of the nanoparticle increased the potential agglomeration of the nanoparticles increased leading to a lower zeta potential. The SEM-EDS analyses showed the particles to be roughly spherical in shape and around 30 nm in diameter. The FTIR spectroscopy showed that the phenolic and carbonyl groups were attached to platinum. These results prove that the nano-platinum synthesis can successfully be scaled up. Green chemistry and recycling techniques offer a new way of approaching PGM recovery which should be considered further in the future.

**Key words:** Green Chemistry, Nano-Platinum, Chickpeas, Recovery.

### 1. Giriş

Platin grubu metaller (PGM'ler), yüksek ekonomik değerleri ve stratejik uygulama alanlarıyla önemli kritik hammaddeler arasında yer almaktadır. Katalizör, yakıt hücreleri ve elektronik gibi alanlarda kullanımları, bu metallerin endüstriyel ve bilimsel önemini arttırmaktadır. Ancak, bu metallerin yer kabuğundaki sınırlı bulunurluğu ve mevcut rezervlerin tükenmesi, sürdürülebilir ve çevre dostu geri kazanım yöntemlerini gerekli kılmaktadır [1, 2]. Özellikle düşük tenörlü kaynakların çevresel kaygılar ve ekonomik sınırlamalar nedeniyle kullanımı zor olduğundan, pirometalurjik yöntemlerin yerini hidrometalurjik ve biyometalurjik süreçler almaktadır [3].

Son yıllarda, PGM'lerin geri kazanımı için ikincil kaynaklardan yararlanan birçok yenilikçi yöntem geliştirilmiştir. Otomotiv katalizörleri, elektronik hurdalar ve endüstriyel katalizörler gibi ikincil kaynaklar, bu metallerin ekonomik ve sürdürülebilir bir şekilde geri kazanımını mümkün kılmaktadır [4-7]. Bununla birlikte, geleneksel kimyasal yöntemlerin çevresel etkileri, yeşil kimya tabanlı yenilikçi yaklaşımlara olan ihtiyacı arttırmıştır. Literatürde, yoğun güçlü asitler ve bazlar ve siyanür gibi bileşenlerin PGM grubu metallerinin geri kazanılması için geleneksel yöntemlerde kullanıldığı çalışmalar vardır [8-14]. Yeşil kimya, toksik olmayan, çevre dostu ve sürdürülebilir prosesler sunarak bu alanda önemli bir rol oynamaktadır [15]. Geleneksel kimyasal ve

\* Sorumlu yazar: burcunilguncetiner@gmail.com Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0009-0009-0849-0546, <sup>2</sup> 0000-0002-0037-6572, <sup>3</sup> 0009-0000-7819-7489, <sup>4</sup> 0000-0002-3742-4929.

fiziksel yöntemlerde çevre açısından zararlı ve tehlikeli maddelerin kullanılması, bugün çevre sorunlarıyla karşı karşıya olan dünyamızda yeni çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu bağlamda, yeşil kimya yaklaşımı, sürdürülebilir, güvenli, basit, toksik olmayan, biyoyumlu ve çevre dostu bitkiler ve bakterilerin kullanımını temel hedeflemesi ile öne çıkmaktadır [16]. Yeşil kimyanın 12 temel ilkesinin benimsenmesi, atıkların en aza indirilmesine veya ortadan kaldırılmasına ve sürdürülebilir süreçlerinin uygulanmasına olan ilginin artmasıyla, gelişmiş malzemelerin hazırlanması için biyolojik ve biyomimetik yaklaşımlar geliştirmek arzu edilir [16]. Yapılan sürdürülebilirlik çalışmalarında, konvansiyonel olarak, ekonomik açıdan belirli tarımsal atıkların biyoenerji kaynağı ve hayvan yemi olarak kullanılmasına yönelik karşılaştırılmalı çalışmalar yapılmıştır. Konvansiyonel olarak, bu bakış açısı ile biyolojik atık malzemelerin doğru kullanımı, gıda veya hayvan yemi kaynaklarıyla herhangi bir çatışmaya yol açmadan, bir bölgedeki enerji üretimi, çevrenin korunması ve ekonomik kalkınma üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [17]. Biyolojik atıklardan enerji ve ekonomik fayda sağlanması yanında yürütülen çalışmadaki gibi değerli metallerin kazanılması veya sucul ortamdan metal iyonlarının çekilmesi de yeşil kimya kapsamında majör faydalardan biridir. Aynı zamanda, nanobiyoteknoloji, metalik nanoparçacıkların üretilmesi için uygun maliyetli, çevre dostu bir süreç gerektirir.

Bitkisel ve biyolojik yöntemler, nanoteknolojinin çevresel sürdürülebilirlik ilkeleri doğrultusunda uygulanmasına olanak tanımaktadır. Yeşil kimya kapsamında, bitki özütleri metal nanoparçacıklarının biyolojik sentezinde indirgeyici ve stabilizatör ajanlar olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemler, yüksek maliyetli ve toksik kimyasal süreçlerin yerine, doğal bileşenlerden yararlanarak daha çevreci bir yaklaşım sunar [18, 19].

Flavonoidler, terpenoidler, polifenoller ve alkaloidler gibi bitkisel fitokimyasallar, nanoparçacıkların boyut ve şeklinin kontrol edilmesinde kilit rol oynar. Örneğin, *Azadirachta indica* (yalancı tesbih ağacı) yaprak özleri, platin nanoparçacıklarının biyolojik sentezinde başarıyla kullanılmış ve bu nanoparçacıkların 5-50 nm arasında homojen bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir [19]. Benzer şekilde, *Terminalia chebula* (kara halile), *Ocimum sanctum* (tulsi) ve *Aloe vera* gibi bitkiler, farklı metallerin nanoparçacıklarının sentezinde etkili bir şekilde kullanılmıştır [15,19,20].

Bitki özleri kullanılarak yapılan nanoparçacık sentezi, metal ve metal oksit nanoparçacıkları içeren geniş bir yelpazeye sahiptir. Altın (Au), gümüş (Ag), platin (Pt), paladyum (Pd), bakır (Cu), demir (Fe), kobalt (Co), çinko (Zn) ve titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>) gibi metaller, bitkisel özütler kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir [19, 21]. *Aloe vera*, neem (yalancı tesbih ağacı), *Terminalia chebula*, *Punica granatum* (nar), *Mentha piperita* (bahçe nanesi) ve *Taraxacum officinale* (karahindiba) gibi bitkiler, bu tür sentezlerde yaygın olarak kullanılmıştır [22-24].

Özellikle, yalancı tesbih ağacı ve *Terminalia chebula*'nın platin nanoparçacık sentezindeki kullanımını dikkat çekmektedir. Yapılan çalışmalar, bu bitkilerin hem çevresel hem de biyomedikal uygulamalarda önemli katkılar sunduğunu ortaya koymuştur. Nar yaprağı özütü, platin nanoparçacıkları sentezlemek için kullanılmış ve bu nanoparçacıkların güçlü antioksidan özellikler sergilediği tespit edilmiştir [23].

Ülkemizde yapılan çalışmalardan, üzüm sapından hazırlanan yeni bir aktif karbon ile Ni(II) adsorpsiyonu [25], çam kozalakları kullanarak Basic Blue 3 boyar maddesinin adsorpsiyonu [26], sitrik asitle modifiye edilerek aktifleştirilmiş şeker pancarı küspesi (MŞPK) ile sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon ile giderilmesi [27] örnek gösterilebilir.

Platin nanoparçacıkları, yüksek yüzey alanları, biyoyumlulukları ve üstün katalitik özellikleri sayesinde geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Endüstriyel alanda, karbon monoksit ve diğer zararlı gazların karbondioksite dönüştürülmesi gibi katalitik reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, yakıt hücreleri ve güneş pilleri gibi enerji dönüşüm cihazlarında önemli bir rol oynar [20, 22].

Biyomedikal alanda ise platin nanoparçacıkları, ilaç taşınması, kanser tedavisi ve teşhis amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Anti-inflamatuvar özellikleri sayesinde yara iyileşmesi ve doku yenilenmesinde etkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, çevresel iyileştirme süreçlerinde de etkili bir rol oynayan platin nanoparçacıkları, ağır metallerin ve organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır [21, 23].

Bu çalışmada kullanılan nohut (*Cicer arietinum* L.) özütü, platin nanoparçacık sentezinde çevre dostu ve yenilikçi bir çözüm sunmaktadır. Nohut, proteinler, karbonhidratlar ve fitokimyasallar açısından zengin olup, bu özellikleriyle metal iyonlarını indirgeyebilecek potansiyele sahiptir. Literatürde nohut özütünün metal nanoparçacık sentezinde kullanıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, nohut özütü ile gümüş nanoparçacıklarının sentezinde başarılı sonuçlar elde edilmiş ve bu nanoparçacıkların antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir [28]. Ayrıca, nohut kabukları kullanılarak karbon nanotüp sentezi gerçekleştirilmiş ve biyoteknolojik uygulamalar için yeni bir yol açılmıştır [29]. Bu makalenin konusu olan çalışmada, Türkiye'de mücevher sektöründen temin edilen atık platin çözeltisi, nohut filizlerinden elde edilen özüt kullanılarak platin nanoparçacıklara dönüştürülmüştür. Bu yöntem, hem çevre dostu bir yaklaşım sunmakta hem de literatürde sınırlı bir şekilde incelenen nohut bazlı biyosentez yöntemlerine katkı sağlamaktadır. Bu çalışmada, nohut özütü kullanılarak platin nanoparçacık sentezi gerçekleştirilmiş ve bu yöntemin çevre dostu bir alternatif olduğu

vurgulanmıştır. FT-IR, UV-Vis spektroskopisi, tane boyut analizi ve zeta potansiyel ölçümü gibi analitik yöntemler, sentezlenen nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılmıştır. Sonuçlar, bu yöntemin platin nanoparçacıkların boyut, şekil ve yüzey özellikleri üzerinde yüksek kontrol sağladığını göstermiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Nohut ekstraktının ve numunelerin hazırlanması

Nohut temini için, yerel bir zincir marketten Anadolu kökenli nohutlar satın alınmıştır. Bu nohutlar, başlangıçta kişisel tüketim amacıyla edinilmiş olup, son tüketim tarihi geçmiş olduğundan, değerlendirilerek araştırma kapsamında platin nanoparçacık sentezinde kullanılmıştır. Bu yöntem, gıda israfını önleyici ve çevre dostu bir yaklaşıma dayanmaktadır. Son kullanma tarihi geçmiş tarım ürünü küf, kirlilik veya bozulmalara karşı incelenip ve ayıklanıp, ardından saf su ile iyice temizlenmiştir. Daha sonrasında nohutlar 7 gün filizlendirilmiştir. Filizler ayıklanmış ve 30 g nohut filizi literatüre uygun olarak [30] 100 mL distile su ile kaynatılmış ve Sartorius beyaz filtre kâğıdı ile süzülmüştür. Çalışmada kullanılan platin çözeltisi, Türkiye'deki ihracatçı bir firmadan temin edilen ve mücevherat sektöründeki kaplamalarda kullanılan atık platin çözeltisidir. Perkin Elmer Avio 200 marka ICP-OES cihazının analizi sonucunda atık platin çözeltisinin konsantrasyonu 125 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu özüt, çeşitli denemelerden elde edilmiş kör deneyler sonucunda atık Pt çözeltisine Tablo 1'de verilen belirli oranlarda eklenmiş ve 24 saat beklenmiştir. Ardından numuneler analizlerin gerçekleştirilmesi için önce 0,45 µm ardından 0,22 µm enjektör tipi PTFE filtrelerden geçirilmiştir.

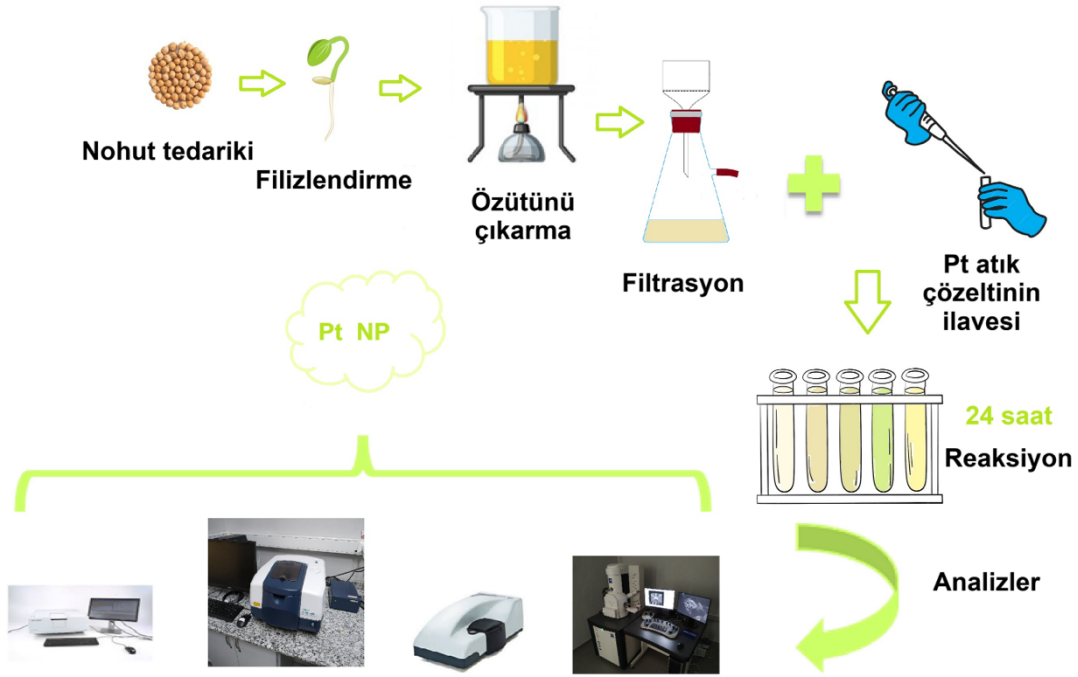
**Tablo 1.** Kör deneyler sonucunda nohut ekstraktı, Pt çözeltisi ve saf su miktarlarını içeren son test listesi.

Numune	Nohut özütü (mL)	Pt çözeltisi (mL)	Saf su (mL)
NP (Nano Platin) 1	0,5	0,5	9,0
NP 2	0,5	1,0	8,5
NP 3	0,5	2,0	7,5
NP 4	1,0	1,0	8,0
NP 5	1,0	2,0	7,0
NP 6	1,0	4,0	5,0
NP 7	2,0	1,0	7,0
NP 8	2,0	2,0	6,0
NP 9	2,0	4,0	4,0
NP 10	4,0	1,0	5,0
NP 11	4,0	2,0	4,0
NP 12	4,0	4,0	2,0

### 2.3. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Çalışmada platin nanoparçacıkların sentezi ve analizi için çeşitli kimyasal ve cihazlar kullanılmıştır. Platin çözeltisi, Türkiye'de mücevher sektöründe kullanılan atık platin çözeltilerinden temin edilmiştir. Nohut ekstraktının hammaddesi olarak, Anadolu kökenli nohut (*Cicer arietinum* L.) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında saf su dışında (0,4µS/cm), yeşil kimyanın da ilkelerine ile uygun olarak başka herhangi bir kimyasal kullanılmamıştır.

Platin nanoparçacıkların oluşumu renk değişimi gözlemleriyle doğrulanmış, ardından Shimadzu UV-2450 cihazı kullanılarak 1 nm çözünürlükte UV-VIS spektroskopisi gerçekleştirilmiştir. Nohut özütünün ve sentezlenen platin nanoparçacıkların FTIR ölçümleri sıvı ortamda Jasco-FT/IR-4700 cihazında yapılmıştır. Malvern Zeta Sizer Nano ZS90 ile sıvı ortamda tane boyutu ve zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizleri, JEOL JCM-6000 Plus ve Zeiss - Evo | MA10 cihazları kullanılarak yapılmış ve nanoparçacıkların yüzey morfolojisi ile elementel kompozisyonu incelenmiştir. pH ölçümleri için HANNA Instruments HI2002-01edge® özel pH/ORP ölçer ve kablosuz pH elektrodu kullanılmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre çalışma pH 1 değerinde yürütülmüştür. Saf suyun iletkenliğini ölçmek için, HANNA HI98309 ultra saf su için cep tipi iletkenlik ölçer kullanılmıştır. Çalışmanın deneysel özeti Şekil 1'de verilmektedir.

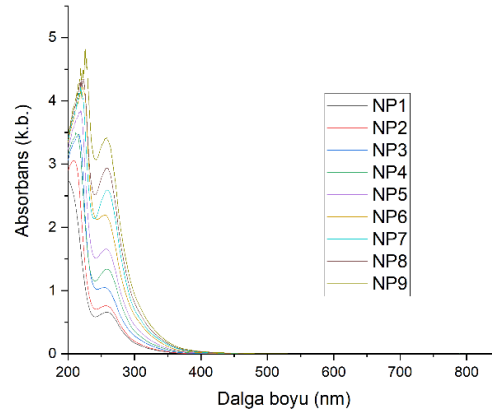


Şekil 1. Çalışmanın deneysel özeti.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. UV-Vis Analizi

UV-vis spektroskopisi, sentezlenen nanoparçacıkların ön analizi için faydalıdır. UV-vis spektroskopisi hızlıdır, basittir ve ölçüm süresi kısadır. Çeşitli çalışmalarda boyutları 2-100 nm arasında değişen nanoparçacıkları karakterize etmek için 200-800 nm dalga boyu kullanılmıştır. Çalışmadaki NP1-9 arasındaki numunelerin UV-vis spektroskopisi sonuçları Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2'de görülebileceği üzere literatür ile uyumlu bir şekilde çözeltideki  $PtCl_4^{2-}$  ve  $PtCl_6^{2-}$ , pH=1 spektrumunda 240 ve 267 nm'de absorpsiyon bantlarına sahiptir [31]. Sonuçlarda reaksiyon hızının düşük olduğu ve  $Pt^0$  oluşumunu yavaş olduğu gözlenmektedir. Bu durum, düşük platin çökeltme verimini beraberinde getirmiştir. Diğer taraftan artan nohut özütü,  $PtCl_6^{2-}$ 'nin  $PtCl_4^{2-}$ 'ye indirgenmesi hızını artırmakta ve 220 nm'te  $Pt^0$  absorpsiyon pikinin eğimini de artırmaktadır. Ayrıca UV-Vis spektrumları 220 nm'de maksimum emilim göstererek platin nano parçacığının küresel formunu doğrulamaktadır.



Şekil 2. NP1-9 arasındaki numunelerin UV-vis spektroskopisi sonuçları.

### 3.2. Tane boyut analizi ve Zeta potansiyeli ölçümü

Yeşil yöntemle üretilen Pt-NP'lerin kararlılığı ve yüzey yükü, bir zeta analizörü kullanılarak analiz edilmiştir. Bu yöntem sıklıkla nanoparçacık dispersiyonunun (dağılımının) kararlılığını değerlendirmek için kullanılır. Pt-NPler, yüzeylerinde negatif yüklü fito-bileşenlerin varlığı nedeniyle negatif bir zeta potansiyeline sahiptir, bu da itmeye ve kararlılığın artmasına neden olur. Zeta potansiyeli, parçacık ve parçacığın içinde bulunduğu sıvı arasında meydana gelir. Zeta potansiyeli, bir parçacığın dağıldığı sıvı yığını ile NP yüzeyiyle ilişkili zıt yüklü iyonları içeren sıvı katmanı arasındaki potansiyel farkın bir ölçüsüdür [32].

Pt nano parçacıklarının zeta potansiyeli analizi ve parçacık boyutu analizi sonuçları, nano Pt parçacığının üretimini/sentezini göstermiştir ancak aynı zamanda zeta potansiyeli sonuçları bu parçacıkların parçacık büyüklüğüne bağlı olarak topraklanma veya çözünme eğilimleri olduğu Tablo 2 ve 3'teki sonuçlar ile gösterilmiştir. Zeta Potansiyelinin büyüklüğü, parçacık kararlılığı hakkında bilgi sağlar, daha yüksek büyüklükteki potansiyeller elektrostatik itmeyi artırır ve dolayısıyla kararlılığı artırır. Zeta potansiyelinin büyüklüğü aglomerasyonunu koloidal süspansiyonları kararlı kılar.

Nanopartikül konsantrasyonunun artışıyla birlikte zeta potansiyelinde düşüş gözlemlenmesi, parçacıklar arasındaki mesafenin azalması ve Van der Waals çekim kuvvetlerinin artmasıyla ilişkilidir. Bu durum, nanopartiküllerin topraklanma ve çökme eğiliminde olduğunu gösterir. Zeta potansiyeli, koloidal sistemlerin stabilitesini belirleyen kritik bir parametre olup, yüksek değerlerde elektrostatik itme kuvvetlerini artırarak agregasyonu önler. Ancak, partikül konsantrasyonu arttığında bu itme kuvvetleri azalır ve parçacıklar bir araya gelerek çökmeye başlar. Bu nedenle, süspansiyonun stabilitesini korumak için pH ayarlamaları veya iyonik dengenin düzenlenmesi gibi stratejiler uygulanabilir [33]. Ayrıca, nanopartiküllerin santrifüj edilerek etüvde kurutulması ve gerektiğinde yeniden disperse edilmesi, tane boyutunun korunmasına ve uzun süre stabil kalmasına yardımcı olabilir. Bu çalışmada SEM-EDS analizi aşamasında benzer bir yaklaşım sergilenmiştir. Tablo 2 ve 3 incelendiğinde, sonuçlar numunenin kararsız bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Analiz sonuçlarında redüktant olarak kullanılan nohut ekstraktının etkisi daha belirgin olduğundan dolayı, yakın sonuçlar elde edildiğinde durumu özetleyip basitleştirmek için değişimin önemli olarak gözlemlendiği sonuçlar tablolarda gösterilmiştir. Tane boyutu analizleri bize hangi alana yakınlaşmamız gerektiğini göstermesi açısından önemlidir, 100 nm altında tane boyutu hedeflendiği için SEM-EDS analizi için NP 1 tane boyutu analizleri ve UV-Vis analizleri neticesinde karar verilerek gözlemlenmiştir.

**Tablo 2.** Her seriden numunelerin zeta potansiyeli ölçümleri.

Analiz	Numune Adı	T (°C)	Zeta Potansiyeli (mV)	Hareketlilik (µmcm/Vs)	İletkenlik (mS/cm)
Zeta	1	25	-2,79	-0,2185	0,563
Zeta	4	25	-0,927	-0,07264	0,978
Zeta	9	25	-0,159	-0,01246	3,52

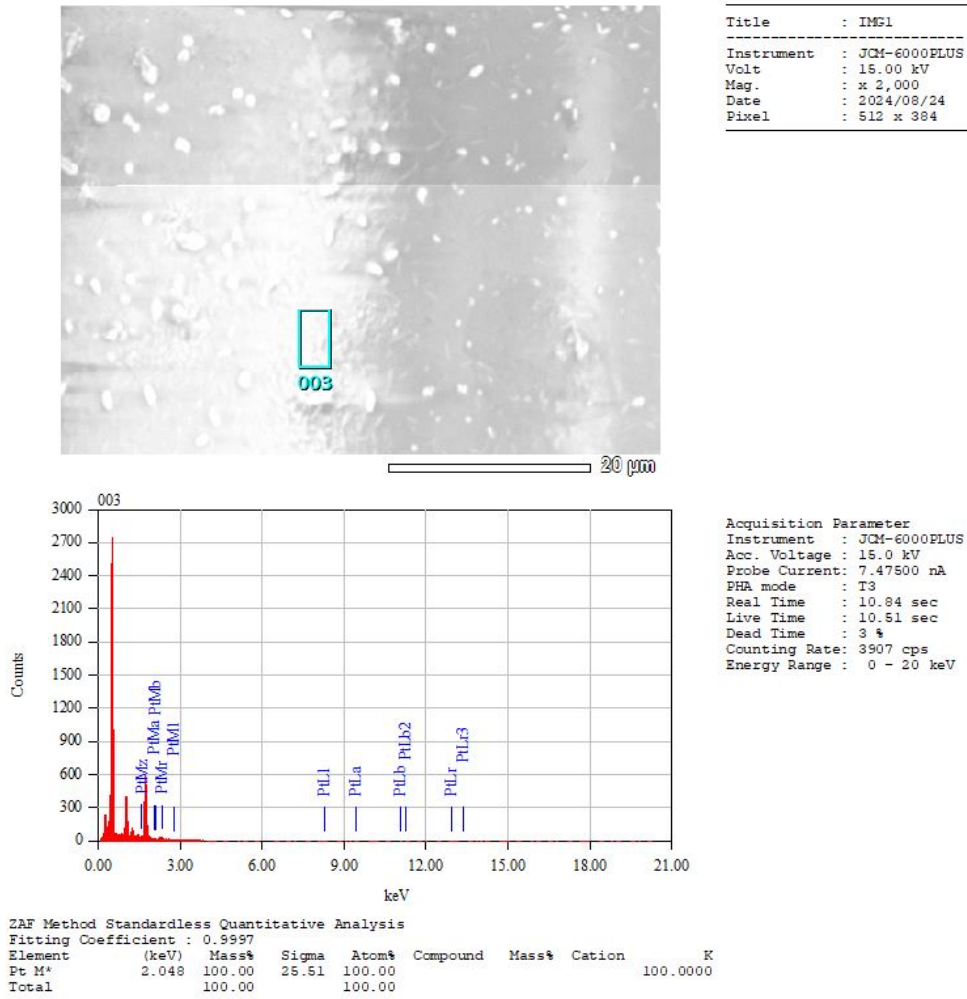
**Tablo 3.** Bazı numunelerin tane boyut ölçümleri

Analiz	Numune Adı	T °C	Ortalama Tane Boyutu (nm)
Boyut	1	25	1,422
Boyut	2	25	2,913
Boyut	4	25	72,95
Boyut	7	25	226,2
Boyut	8	25	133,4
Boyut	9	25	165,2
Boyut	10	25	127,9
Boyut	11	25	101,9

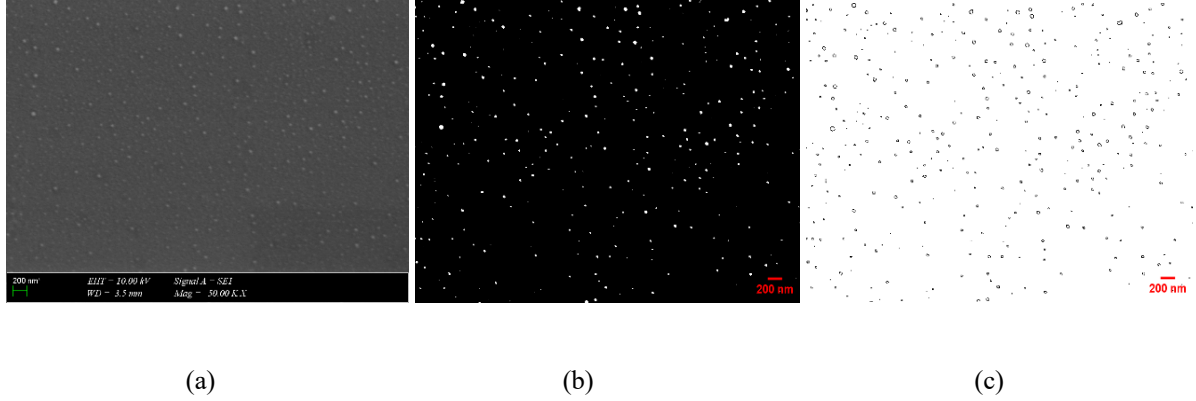
### 3.3. SEM-EDS analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) çeşitli platin nanoparçacık türleri arasında ayırım yapmaya odaklanarak şekil, agregasyon ve boyut gibi nanoparçacık özelliklerini analiz etmek için kullanılmıştır.

Bu çalışma için NP-1 çözeltisi hazırlandıktan ve 24 saat bekledikten sonra, 0,22 mikron şırınga filtreden geçirilerek nispeten daha yoğun ve kaba parçacık organik bileşenlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu haldeki çözelti cam lamelin üzerine bir damla damlatılmış ve etüvde 4 saat beklenmiştir. Akabinde bu hali ile lamel altın ile kaplanmış ve JEOL JCM-6000 Plus marka SEM-EDS analizi yapılmıştır. EDS analizi esnasında karbon banttın ve altından gelebilecek pikler atılarak geri kalan piklerin ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 3'te EDS analizi verilmektedir. Kullanılan SEM-EDS cihazı masa tipi olduğundan ve bu şekilde cam üzerinden numune analizi yapıldığından çökeltirken her aglomere olmasının önüne geçilememiş ve cihazın çözünürlüğü ancak bir yere kadar görüntü almaya izin vermiştir. Aynı koşullar altında yeniden numune üretilerek bu sefer parçacık boyutu analizi için Zeiss - Evo | MA10 cihazı ile daha yüksek büyütmeyle çıkılarak SEM görüntüsü alınabilmiştir. Parçacıkların homojen bir şekilde dağıldığı, küresel formda ve yaklaşık 30 nm parçacık boyutu ile yakın büyüklüklerde olduğu görülmüştür. Elde edilen görüntülerden en net olanı ve Image J programı ile elde edilen kontrast ve boyut analizi için kullanılan resim Şekil 4'te sunulmaktadır. Şekil 4 c) üzerinde Image J yardımı ile yapılan boyut analizine göre ortalama  $27 \pm 14$  nm parçacık boyutu tespit edilmiştir (Elde edilen maksimum boyut 75 nm, minimum boyut ise 7 nm olarak belirlenmiştir). Bu hali ile stabilize edilen Pt metalik parça SEM-EDS analiz sonuçları parçacık boyutu ve UV-VIS spektroskopisi sonuçları ile uyumludur.



Şekil 3. NP-1 numunesinden sentezlenen Pt parçacıklarının SEM-EDS analizi.

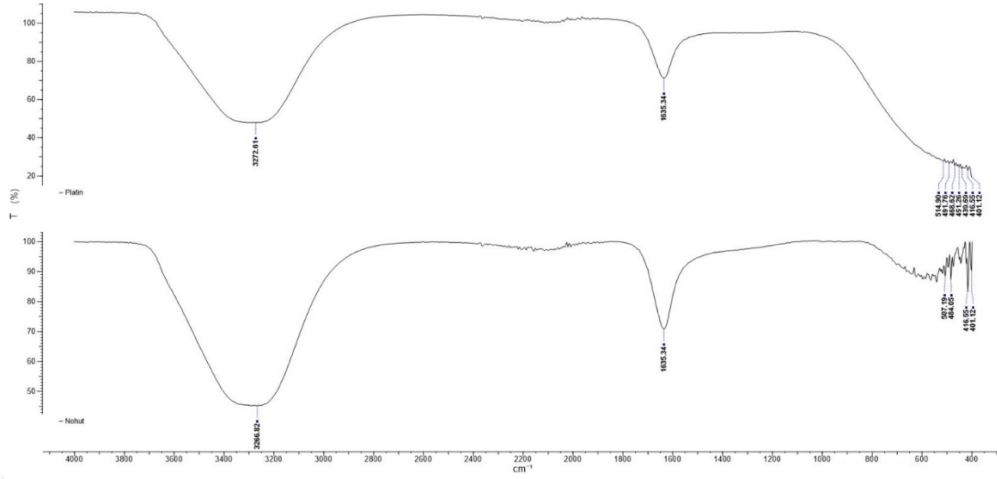


Şekil 4. a) Sentezlenen Pt parçacıklarının x50.000 SEM, b) Image J kontrast ve c) Image J boyut analiz resmi.

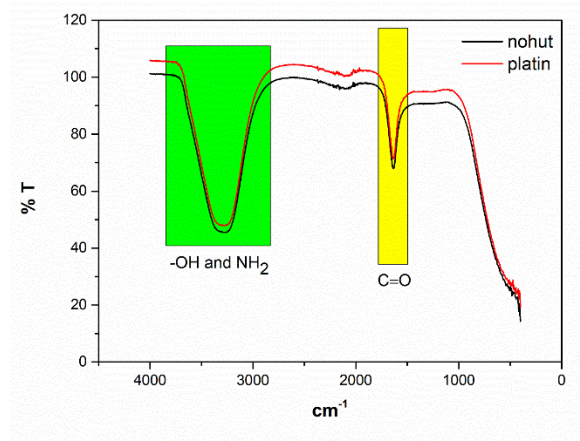
### 3.4. FT-IR analizi

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), aynı anda geniş bir dalga boyu aralığında ayrıntılı spektrum verileri elde eder. Bu, aynı anda yalnızca sınırlı bir dalga boyu aralığındaki yoğunluğu tespit eden dispersif spektrometreyle karşılaştırıldığında dikkate değer bir fayda sağlar. Bu çalışmada çözeltideki kimyasal bağ yapıları sahip oldukları dalga boyları ile ayrılır ve kimyasal özellikleri anlaşılır hale gelir. Şekil 5'te gösterilen FTIR analizleri literatürle uyumlu olarak [33] 3260-3270, 1635  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları civarında piklere rastlanmıştır. Bu pikler, sırasıyla alkol ve fenollerin hidroksil grupları ile biyoaktif bileşenler ile ilintili olarak nohut bitkisinin yapısındaki polifenol C=C ve C=O bağlarının varlığını göstermektedir. 3500 ile 3000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki geniş bant gözlemlenmiştir. Bu geniş bant amino asitler, peptitler, proteinler, alkaloidler, su, alkol, karboksilik asitler gibi yapılarda bulunan amino ( $\text{NH}_2$ ) grupları ve O-H gruplarını temsil etmektedir [34,35]. Ayrıca, 1700 ile 1200  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgedeki bant esas olarak C=C ve C=O grupların gerilmesinden kaynaklanan polifenol varlığını göstermektedir. Bu bant fenolik moleküllerin tipik karakteristik absorpsiyonu ifade etmektedir [36,37]. Nohut özütünde görünen, 507  $\text{cm}^{-1}$  ve 484  $\text{cm}^{-1}$  FTIR pikleri, flavonoid bileşenler nohut özütlerinde yaygın olarak bulunduğu ve bu grupların C-O-C bükülme titreşimlerinden kaynaklanıyor olabilir, ayrıca nohutta bulunan, protein yapılarında C-S gibi bağların bükülme titreşimleri bu bölgede olabilir ya da lignin veya polisakkarit içeren bileşiklerde de bu aralıkta titreşimler görülebilir. Yine nohut özütünde görünen; 416  $\text{cm}^{-1}$  ve 401  $\text{cm}^{-1}$  pikler, fenolik bileşikler 400-450  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde pik verebilir veya yine C-S bağlarının deformasyon modları da bu bölgede olabilir. Platin-nohut özütünü içeren çözeltide ise; 514  $\text{cm}^{-1}$ , 491  $\text{cm}^{-1}$ , 468  $\text{cm}^{-1}$ , 451  $\text{cm}^{-1}$ , 439  $\text{cm}^{-1}$ , 416  $\text{cm}^{-1}$  ve 401  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde pikler gözlemlenmiştir. 400-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler, Pt-O veya Pt-OH bağlarını gösterebilir. Platin oksitleri ( $\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ) oluşmuş olabilir veya yüzeyde oksijenle etkileşen bağlar bulunabilir. Nohut özütü gibi biyolojik bileşenler içerdiği fenolik, karbonil ve amino gruplarıyla platine bağlanabilir. 401-439  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler, Pt-N (amin grubu etkileşimi) veya Pt-S (sülfür içeren bileşikler) ile ilişkili olabilir. Bu analiz neticesinde; nohuttaki fenolik bileşiklerin ve organik moleküllerin (protein, polisakkarit) metal ile etkileşime girdiği ve kompleksler oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir [38,39].

## Nohut Özütünden Platin Nano Parçacık Sentezinin Araştırılması



(a)



(b)

Şekil 5. a) Nohut ekstraktı ve Pt içeren nohut ekstraktının FTIR analizi ve b) bağların bulunduğu bölgelerin gösterimi.

### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, nohut (*Cicer arietinum* L.) özütü kullanılarak atık platin kaplama çözeltilerinden nano ölçekli platin (Pt-NP) sentezlenmiş ve bu yöntemin etkinliği çeşitli analitik tekniklerle değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yeşil kimya prensiplerine uygun olarak geliştirilen bu yöntemin hem çevresel sürdürülebilirlik hem de ekonomik açıdan avantajlı bir alternatif sunduğunu göstermektedir.

- UV-VIS spektroskopisi ile yapılan analizler,  $PtCl_6^{2-}$  iyonlarının indirgenmesi sonucunda 220 nm'de belirgin bir  $Pt^0$  absorpsiyon piki oluştuğunu göstermiştir. Bu bulgu, literatürde belirtilen değerlerle uyumludur ve nano ölçekli platin oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca, artan nohut özütü konsantrasyonu ile absorpsiyon pikinin eğimi artmış, bu da indirgenme hızının özüt konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir.
- Zeta potansiyeli analizleri, platin nanoparçacıklarının yüzey yükü ve stabilitesini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, negatif zeta potansiyeli değerleri ile nanoparçacıkların yüzeyinde bulunan biyolojik bileşenlerin elektrostatik itme sağlayarak dispersiyon kararlılığını artırdığını

göstermiştir. Ancak, nanopartikül konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyelinde bir düşüş gözlemlenmiş ve parçacıklar arasında Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkisiyle topaklanma eğilimi artmıştır. Bu durum, sistemin uzun süreli stabilitesinin korunması için pH ayarlamaları veya iyonik dengenin optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

- Parçacık boyut dağılımı analizleri, üretilen Pt-NP'lerin ortalama olarak yaklaşık 30 nm boyutunda olduğunu göstermiştir. SEM-EDS analizleri ile doğrulanan bu değerler, partiküllerin küresel formda olduğunu ortaya koymuş ve sentezlenen platin nanoparçacıklarının tekdüze dağılım gösterdiğini kanıtlamıştır.
- FTIR spektroskopisi ile yapılan analizler, nohut özütünde bulunan fenolik, karbonil ve amino gruplarının platin yüzeyi ile etkileşime girerek indirgenme sürecinde aktif rol oynadığını doğrulamıştır. 400-500 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen pikler, platin ile oksijen ve sülfür içeren bileşiklerin etkileşimini göstermiştir. Bu sonuçlar, nohut özütü içindeki biyomoleküllerin stabilizatör ve indirgen ajan olarak görev yaptığını desteklemektedir.

Bu çalışmanın bulguları, yeşil kimya prensiplerine dayalı metal geri kazanım süreçleri için önemli katkılar sunmaktadır. Geleneksel kimyasal yöntemlerde kullanılan toksik reaktifler yerine bitkisel ekstraktlar kullanılarak çevre dostu bir süreç geliştirilmiştir. Bu yöntemin avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- Çevre Dostu Yaklaşım: Kimyasal indirgeme ajanları yerine, biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan nohut özütü kullanılarak çevresel etki azaltılmıştır.
- Ekonomik ve Sürdürülebilir: Atık platin çözeltilerinin geri dönüştürülmesi hem ekonomik hem de endüstriyel açıdan değerli metallerin yeniden kullanımını sağlar.
- Biyoyumlu Nanoparçacık Üretimi: Yeşil sentez yöntemleriyle elde edilen nanoparçacıklar biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir hale gelmektedir.
- Kontrollü Nanoparçacık Üretimi: UV-VIS, SEM-EDS ve FTIR analizleri, parçacık büyüklüğü ve yüzey özellikleri üzerinde yüksek bir kontrol sağlandığını göstermektedir.

Ancak, çalışmanın bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Özellikle, nanoparçacıkların uzun vadeli stabilitesi ve endüstriyel ölçeklenebilirliği üzerine daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Ayrıca, farklı bitki ekstraktları ile karşılaştırmalı çalışmalar yapılarak en verimli biyoreduktan ve stabilizatör ajanların belirlenmesi önerilmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma, nohut özütü kullanarak platin nanoparçacık sentezinin hem çevresel hem de ekonomik açıdan uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu yöntem, özellikle sürdürülebilir malzeme üretimi ve atık geri kazanımı alanlarında gelecekte yapılacak araştırmalara önemli bir temel oluşturacaktır.

## Etik Beyan

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

## Bilgilendirme

Bu çalışmada, Burcu Nilgün Çetiner makale ile ilgili deneysel çalışmaların organizasyonu ve analizler hususunda ve yazımına katkı sağladı, Umur Üstünoğlu makale fikrinin oluşumuna katkı sağladı ve finansal destek sağlayan projeyi yürüttü, Selin Yetim, deneysel sürece ve raporlama sürecinde Umur Üstünoğlu'na katkı sağladı, Yusuf Mert Sarı deneysel çalışmalara ve malzeme tedarik sürecine katkı sağladı. Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

## Teşekkür

Bu çalışma, BİDEB 2209-A - Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında finansal olarak desteklenmiştir. F.A.N.C.Y. Kuyumculuk Limited Şirketi'nden Aris Demir'e bağışladığı atık platin çözeltisi için çok teşekkür ederiz. Prof. Dr. Serdar Aktaş projenin TÜBİTAK projesi danışmanlığını yapmıştır, verdiği destek için kendisine derin sevgi ve hürmetlerimizi sunmaktayız. SEM-EDS analizlerimizde desteklerini esirgemeyen Tri Mühendislik A.Ş ve AR-GE Müh. Hilal Çolak'a, çalışmanın FT-IR ve SEM analizleri Marmara

Üniversitesi Nanoteknoloji ve Biyomalzeme Uygulama ve Araştırma Merkezi (NBUAM) tarafından gerçekleştirilmiş olup, Prof. Dr. Oğuzhan Gündüz & Arş. Gör. Eray Altan'a destek ve yardımları için teşekkür ederiz. Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği öğretim üyesi Doç. Dr. Esra Erken, Yük. Müh. Ceren Hür ve Uzm. Serap Yıldırım Akyel'e UV-VIS ve Malvern Nano Sizer analizlerindeki yardımları için çok teşekkür ederiz.

### Kaynaklar

- [1] Erdmann L, Graedel TE. Criticality of non-fuel minerals: a review of major approaches and analyses. *Environ Sci Technol* 2011; 45: 7620-7630.
- [2] Saurat M, Bringezu S. Platinum group metal flows of Europe, Part 1 – global supply, use in industry, and shifting of environmental impacts. *J Ind Ecol* 2008; 12: 754-768.
- [3] Kielhorn J, Melber C, Keller D, Mangelsdorf I. Palladium – a review of exposure and effects to human health. *Int J Hyg Environ Health* 2002; 205: 417-432.
- [4] Melber C, Keller D, Mangelsdorf I. Palladium: Environmental Health Criteria. World Health Organization, Geneva; 2002.
- [5] Ravindra K, Bencs L, Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci Total Environ* 2004; 318: 1-43.
- [6] Barakat MA. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater – review article. *Arab J Chem* 2011; 4: 361-377.
- [7] Dean JA. *Lange's Handbook of Chemistry*. 12th ed. McGraw-Hill Inc., New York; 1979.
- [8] Umeda H, Sasaki A, Takahashi K, Haga K, Takasaki Y, Shibayama A. Recovery and concentration of precious metals from strong acidic wastewater. *Mater Trans* 2011; 52: 1462-1470.
- [9] Ilyas S, Srivastava RR, Kim H, Cheema HA. Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted diesel oxidation catalysts. *Sep Purif Technol* 2020; 248: 117029.
- [10] Kim M, Kim E, Jeong J, Lee J, Kim W. Recovery of platinum and palladium from the spent petroleum catalysts by substrate dissolution in sulfuric acid. *Mater Trans* 2010; 51: 1927-1933.
- [11] Mpinga CN, Bradshaw SM, Akdogan G, Snyders CA, Eksteen JJ. Evaluation of the Merrill-Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions. *Hydrometallurgy* 2014; 142: 36-46.
- [12] Quinet P, Proost J, Van Lierde A. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Miner Metall Process* 2005; 22: 17-22.
- [13] Aktas S. Rhodium recovery from rhodium-containing waste rinsing water via cementation using zinc powder. *Hydrometallurgy* 2011; 106: 71-75.
- [14] Aktas S, Morcali MH, Aksu K, Aksoy B. Recovery of ruthenium via zinc in the presence of accelerator. *Trans Indian Inst Met* 2018; 71: 697-703.
- [15] Gupta D, Boora A, Thakur A, Gupta TK. Green and sustainable synthesis of nanomaterials: recent advancements and limitations. *Environ Res* 2023; 231: 116316.
- [16] Sigma-Aldrich. Green chemistry. [Internet]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/greener-alternatives/green-chemistry.html> [Accessed: 13 Sept 2024].
- [17] Pesen D, Gençay G, Kurşun B. Environmental and economic analysis of bioenergy production and utilization in Adana, Turkey. *Celal Bayar Univ J Sci* 2023; 19: 1-10.
- [18] Thirumurugan A, Aswitha P, Kiruthika C, Nagarajan S, Christy AN. Green synthesis of platinum nanoparticles using *Azadirachta indica* – An eco-friendly approach. *Mater Lett* 2016; 170: 175-178.
- [19] Khandel P, Yadaw RK, Soni DK, Kanwar L, Shahi SK. Biogenesis of metal nanoparticles and their pharmacological applications: present status and application prospects. *J Nanostruct Chem* 2018; 8: 217-254.
- [20] Shiraz M, Imtiaz H, Azam A, et al. Phytochemical nanoparticles: synthesis, characterization, and their roles in physiology and biochemistry of plants. *Biometals* 2024; 37: 23-70.
- [21] Şahin B, Aygün A, Gündüz H, Şahin K, Demir E, Akocak S, Şen F. Cytotoxic effects of platinum nanoparticles obtained from pomegranate extract by the green synthesis method on the MCF-7 cell line. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2018; 163: 119-124.
- [22] Nishanthi R, Malathi S, Paul SJ, Palani P. 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. *Mater Sci Eng C* 2019; 96: 693-707.
- [23] Al-Radadi NS. Green synthesis of platinum nanoparticles using Saudi's Dates extract and their usage on the cancer cell treatment. *Arab J Chem* 2019; 12: 330-349.
- [24] Eltaweil AS, Fawzy M, Hosny M, Abd El-Monaem EM, Tamer TM, Omer AM. Green synthesis of platinum nanoparticles using *Atriplex halimus* leaves for potential antimicrobial, antioxidant, and catalytic applications. *Arab J Chem* 2022; 15: 10351.
- [25] Orhan R, Erdem M. Üzüm sapından hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Ni(II)'nin giderimi. *Firat Univ Muh Bil Derg* 2017; 29: 319-324.

- [26] Tanyıldızı MŞ, Uygut MA. Çam kozalığıyla Bazik Mavi 3 adsorpsiyonu. *Firat Univ Muh Bil Derg* 2016; 28: 169-174.
- [27] Arslanoğlu H, Tümen F. Sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi ile sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) giderilmesi. *Firat Univ Muh Bil Derg* 2015; 27: 85-99.
- [28] Baran A, Baran MF, Keskin C, Hatipoğlu A, Yavuz Ö, İrtegün Kandemir S, Adican MT, Khalilov R, Mammadova A, Ahmadian E, Rosić G, Selakovic D, Eftekhari A. Investigation of antimicrobial and cytotoxic properties and specification of silver nanoparticles (AgNPs) derived from *Cicer arietinum* L. green leaf extract. *Front Bioeng Biotechnol* 2022; 10: 855136.
- [29] Singh V, Chatterjee S, Palecha M, Sen P, Ateeq B, Verma V. Chickpea peel waste as sustainable precursor for synthesis of fluorescent carbon nanotubes for bioimaging application. *Carbon Lett* 2021; 31: 117-123.
- [30] Chandran SP, Chaudhary M, Pasricha R, Ahmad A, Sastry M. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloe vera* plant extract. *Biotechnol Prog* 2006; 22: 577-583.
- [31] Thongnopkun P, Kitprapot W. Synthesis of the platinum particle with the pH variation for the particle size control. *J Phys Conf Ser* 2021; 2145: 012038.
- [32] Ates M. Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri. *Turk J Sci Rev* 2018; 11: 63-69.
- [33] Dobrucka R, Długaszewska J, Kaczmarek M. Antimicrobial and cytostatic activity of biosynthesized nanogold prepared using fruit extract of *Ribes nigrum*. *Arab J Chem* 2016; 12(8).
- [34] Kadiroğlu P, Aydemir LY, Akcakaya FG. Prediction of functional properties of registered chickpea samples using FT-IR spectroscopy and chemometrics. *LWT* 2018; 93: 463-469.
- [35] Tas O, Ertugrul U, Grunin L, Oztop MH. An investigation of functional quality characteristics and water interactions of navy bean, chickpea, pea, and lentil flours. *Legume Sci* 2022; 4: e136.
- [36] Silva SD, Feliciano RP, Boas LV, Bronze MR. Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity. *Food Chem* 2014; 150: 489-493.
- [37] Xu Y, Obielodan M, Sismour E, Arnett A, Alzahrani S, Zhang B. Physicochemical, functional, thermal and structural properties of isolated Kabuli chickpea proteins as affected by processing approaches. *Int J Food Sci Technol* 2017; 52: 1147-1154.
- [38] Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd ed. Wiley; 2001.
- [39] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 6th ed. Wiley; 2009.