

Antioksidan Gümüş Nanoparçacıkların Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Kataliz Uygulamaları

Synthesis of Antioxidant Silver Nanoparticles, Characterization and Catalysis Applications

Muradiye ŞAHİN¹ , İlkay Hilal GÜBBÜK² 

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuklu, 42075, Konya, Türkiye.

²Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Selçuklu, 42075, Konya, Türkiye.

Öz

Metal nanoparçacıklar hem kuantum büyüklüğü etkisine ilişkin optik ve elektronik özellikleri hem de optoelektronik, optik, kataliz, tıp, kimyasal/biyokimyasal sensörler gibi alanlarda umut vaat eden uygulamaları nedeniyle uzun yıllar boyunca yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmada gümüş nanoparçacıklar (AgNPs), tarçın, keçiboynuzu, zencefil ve zerdeçal antioksidan özütleri kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen antioksidan gümüş nanoparçacıklar UV-VIS spektroskopisi, SEM-EDX ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen AgNPs'ler boyaların (Metil Oranj, Metilen Mavisi ve Rodamin B) sodyum borhidrür (NaBH_4) ile indirgenmesinde katalizör olarak uygulanmıştır. Bozunma reaksiyonları için kinetik parametreler (k) hesaplanmış ve yaklaşık 6-10 dakika antioksidan gümüş nanoparçacıklarına maruz kalmalarıyla boyaların etkili bir şekilde parçalanmasını sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Gümüş nanoparçacık, kataliz, bozunma, antioksidan, boya.

Abstract

Metal nanoparticles have been extensively studied for many years because of both their optical and electronic properties related with the quantum magnitude effect and their promising applications in such areas as optoelectronics, optics, catalysis, medicine and chemical/biochemical sensors. In this study silver nanoparticles (AgNPs) were successfully synthesized by using antioxidants from cinnamon, carob, ginger and turmeric extracts. Thus synthesized antioxidant silver nanoparticles were characterized by UV-VIS spectroscopy, SEM-EDX and FTIR. The synthesized AgNPs were acted as a catalyst to degradation of dyes (methyl orange, methylene blue and rhodamine B) with sodium borohydride (NaBH_4). Kinetic parameters (k) for the degradation reactions have been calculated and synthesized antioxidant silver nanoparticles were effectively degrading the dyes nearly 6-10 min. of exposure time.

Keywords: Silver nanoparticle, catalysis, degradation, antioxidant, dye.

1.GİRİŞ

Hızlı endüstrileşme ve nüfus artışı ile birlikte hava, su ve toprak kirliliği olarak sınıflandırılan çevre kirliliği, dünya için büyük bir sorun olup su kirliliği bu sınıfın en büyük kısmını oluşturmaktadır. Birleşmiş Milletlerin 2017 Dünya Su Gelişim Raporuna göre, temiz suların tahmini %16'sı özellikle endüstriyel atıklarla kirlenmektedir, bu nedenle dünyadaki temiz suyun azalması söz konusudur. Su kaynaklarını kirleten en önemli sebeplerden birisi ise günümüzde yaygın olarak kullanılan organik boyar maddelerdir. Boyar maddelerin arıtımı için, son otuz yıldan beri çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılmaktadır. Boyar maddelerin atık sulardan arıtılması için geliştirilen teknolojiler arasında bu maddelerin tamamen parçalanmasını sağlayan katalitik yöntemler son yıllarda öne çıkmaktadır. Bu yöntemlerde katalitik etkisi artırılmış maddeler kullanılarak hazırlanan hibrit malzemeler her geçen gün daha dikkat çeker hale gelmektedir. Nanoparçacıklar geniş yüzey alanına sahiptirler ve bu özellikleri onların katalizör olarak kullanılmasını sağlar. Bu çalışmada, yüksek katalitik aktiviteye sahip metal nanoparçacıkların organik boyaların katalitik bozunması için kullanımı amaçlanmıştır.

Metal nanoparçacıkların sentezi fiziksel ve kimyasal birçok yöntemle [elektrokimyasal indirgeme, yaş kimyasal yöntemler (sol-jel, kimyasal çöktürme, mekano kimyasal yöntem), buhar yöntemleri (soy gaz yoğunlaştırma, anlık eritme ve yoğunlaştırma, sprey dönüşüm), fotokimyasal indirgeme v.b.] gerçekleştirilebilmektedir [1]. Ancak farklı tekniklerle başarıyla sentezlenmelerine rağmen bu teknikler pahalıdır ve genellikle zararlı kimyasallar içermektedir. Yeşil kimyaya ve diğer biyolojik proseslere karşı artan ilgi bilim insanlarını basit, uygun fiyatlı, biyomedikal ve farmakolojik uygulamalara uyumlu ayrıca geniş bir yelpazede ticari üretime elverişli olma gibi birçok avantaja sahip çevre dostu bir nanoparçacık sentezi yaklaşımına yönlendirmiştir [2]. Metal nanoparçacıkların yukarıda bahsedilen klasik sentez yöntemleri karmaşık ve çok pahalı olması, toksik madde kullanımı gerektirmesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun olmaması gibi birçok dezavantaj içermektedir. Yeşil (green) sentez ise basit ve ekonomik oluşu, toksik madde kullanımı gerektirmemesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun, geniş yelpazede ticari üretime elverişli olması gibi avantajlarından dolayı günümüzde sıkça kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Metal nanoparçacıkların yeşil sentezinde mantar, maya, bakteri, bitki özütleri gibi maddeler indirgen olarak kullanılmaktadır [1,3,4].

Gümüş, birçok indirgenme reaksiyonunu çok etkili bir şekilde katalize edecek iyi bir katalitik ajan olarak bildirilmiştir [5-7], ancak gümüş nano parçacıkların kimyasal sentezi de çevresel bir tehlikeye yol açar. Bu nedenle son birkaç yılda, gümüş nano parçacıkların bitki kaynaklı biyolojik olarak sentezi, ekonomik ve çevre dostu olması nedeniyle daha fazla önem kazanmaktadır. Gümüş nanoparçacıkların katalitik aktivitelerinin yanı sıra iyi bir antibakteriyel özelliğe de sahip oldukları bildirilmiştir [8,9]. Bu nedenlerle, bu çalışmada gümüş nano parçacıkların yeşil sentez yöntemi ile indirgeyici ajan olarak tarçın, keçiboynuzu, zencefil ve zerdeçal antioksidanlarını kullanarak sentezledik. Böylelikle hem su kirliliğini gidermek hem de daha hijyenik ve daha sağlıklı sular elde etmeyi hedefledik.

Son olarak seçilen çevre için zararlı olan ve kanserojen boyaların bozundurulması çalışması yapıldı. Bu amaçla metil oranj, metilen mavisi ve rodamin B gibi kullanımı yaygın boyalarla çalışıldı. Boyaların indirgenip indirgenmediği

UV-Visible spektrofotometresi ile tayin edildi. Literatürde bu tarz çalışmalar mevcuttur ancak kataliz işlemlerinin günler, saatler sürdüğü görülmektedir. Yapılan bu çalışmada ise kullanılan boyaların 6-10dk. gibi kısa bir sürede bozunmaları gerçekleştirilmiştir.

II.MATERYAL VE YÖNTEM

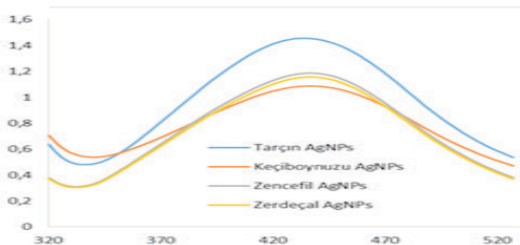
Gümüş nitrat, metil oranj, metilen mavisi, rodamin B ve sodyum borhidrür Sigma Aldrich'ten temin edildi. Antioksidan bitkilerden olan Zencefil, Zerdeçal, Tarçın ve Keçiboynuzu toz halinde aktardan satın alındı. Bahsedilen antioksidanların her biriyle ayrı ayrı gümüş nanoparçacık sentezi gerçekleştirildi [10-15].

2.1. Bitki Ekstraktlarının Hazırlanması

Tarçın, keçiboynuzu, zerdeçal ve zencefil ekstraktlarını elde etmek için, her bir bitki tozunun 1'er gramı ölçülmüş ve 50'er mL damıtılmış suya eklenmiştir. Karışım sürekli olarak 25 ° C'de 5 saat karıştırıldı ve çözeltiler süzgeç kağıdında süzüldü. Elde edilen tüm bitki ekstraktları gümüş nitrattan gümüş nanoparçacıkların biyosentezi için kullanılmak üzere oda sıcaklığında saklandı.

2.2. Gümüş Nanoparçacıkların Sentezi

200 ml 0.01M AgNO₃ çözeltisi hazırlandı. 5 ml keçiboynuzu ekstraktına 50 ml 0.01M AgNO₃ çözeltisi eklendi ve oda sıcaklığında 300rpm de 1 saat karıştırıldı. Başlangıçtaki sarımtırak renk 5-10 dk. içinde koyu kahverengiye dönüştü. 1 gece karanlıkta bekletilerek suyu uçuruldu ve oluşan antioksidan gümüş nano parçacıklar 2 kez deiyonize su ile yıkanarak karakterizasyon için saklandı. Aynı işlemler zencefil, zerdeçal ve tarçın için de uygulanarak AgNP'lerin sentezi gerçekleştirildi. Gümüş nanoparçacıkların oluşumu hem renk değişimi gözlemlenerek hem de UV-Vis. ölçümleri yapılarak doğrulandı. Nanotaniclerin sahip oldukları serbest elektronların yüzey plazmon rezonansına (SPR) sebep olmalarından dolayı bu analiz yapılabilir [16]. Analizlenen örnekler 420 ile 435 nm dalga boylarında pik vermektedirler. Elde edilen bulgular literatür bilgileri ile uyumludur [1,2].



Şekil 1. Gümüş nanoparçacıkların UV-Visible ölçüm değerleri ve gözlenen renk değişimleri.

2.3 Kataliz Uygulamaları

Antioksidan bitki özütleri kullanılarak sentezlenen gümüş nanoparçacıklar rodamin B, metil oranj ve metilen mavisinin indirgenmesinde NaBH_4 ile birlikte kullanılarak çok kısa bir sürede boyaların bozunması sağlandı. İşlem; 1ml 10^{-4} M boya alınarak 1ml H_2O eklendi ve UV-Vis. ölçümü alındı, daha sonra 1,5 ml NaBH_4 ve 0.5 ml nanoparçacık eklenerek 2'şer dk. aralıklarla ölçüm yapılarak gerçekleştirildi.

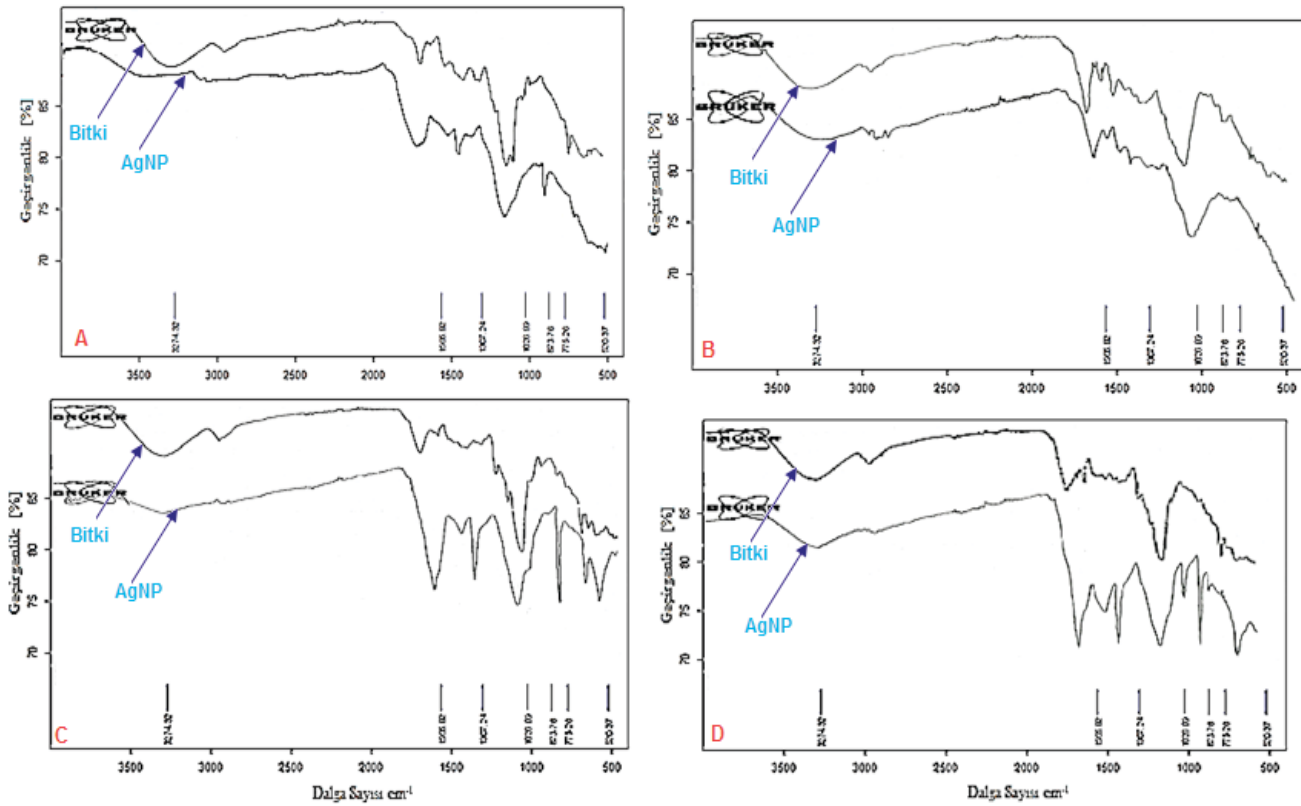
III.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon

Keçiboynuzu, tarçın, zencefil ve zerdeçal ile bunların özütleri kullanılarak sentezlenen gümüş nanoparçacıkların FTIR

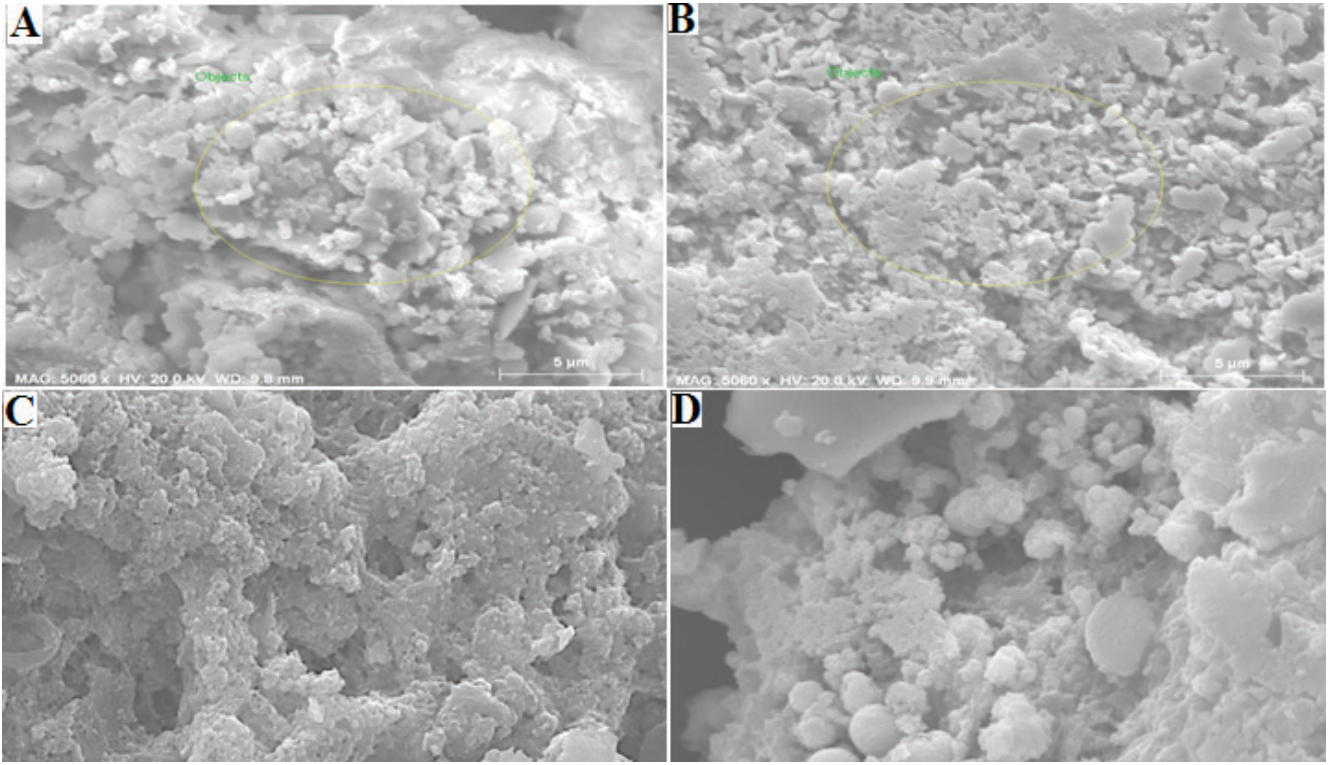
spektrumları Şekil 2'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. 3274 cm^{-1} dalgaboyunda –OH piki gözlenmektedir. 1766 cm^{-1} dalgaboyunda görülen pik C = C çift bağlarına veya aromatik halkalara 1650 cm^{-1} dalgaboyunda görülen pik karboksil grubunda C = O gerilmesine karşılık gelmektedir. 1026 cm^{-1} 'de görülen pik aminlerin –CN– gerilmesine karşılık gelmektedir. 1307 cm^{-1} 'de görülen IR piki geminal metil ile ilişkilendirilebilir.

Bu sonuçlar kıyaslandığında C=O pik şiddetinin azaldığı ve daha düşük dalga sayısında piklerin oluştuğu görülmüştür. Bu sonuç AgNP oluşumu üzerine COOH grubuna sahip bileşiklerin etkisi olduğunu düşündürmektedir, benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır.

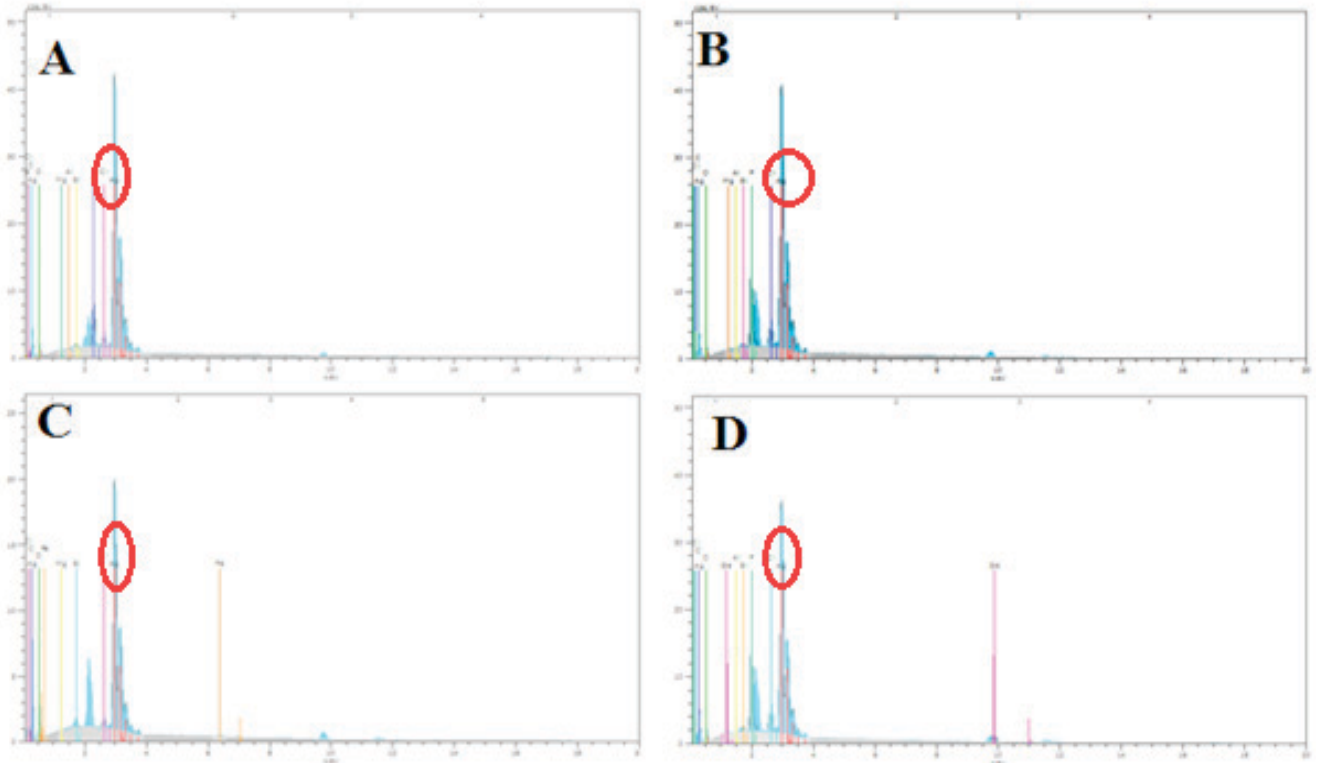


Şekil 2. A)Keçiboynuzu, AgNPs B) Tarçın, AgNPs C)Zencefil, AgNPs D)Zerdeçal, AgNPs FTIR Spektrumları.

Gümüş (Ag) varlığının tespiti için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri nanoparçacık boyutu $1 \mu\text{m}$ 'ye büyütülerek çekilmiştir. Şekil 4.'de gösterilmiş olan EDX spektrumunda Ag varlığının yanında Fe, O, Al, Mg gibi elementlerde görülmektedir bunların kullanılan antioksidan bitki özütlerinden geldiği tahmin edilmektedir.



Şekil 3. A) Zencefil-AgNPs B) Zerdeçal-AgNPs C) Tarçın-AgNPs D) Keçiboynuzu-AgNPs SEM Analizi



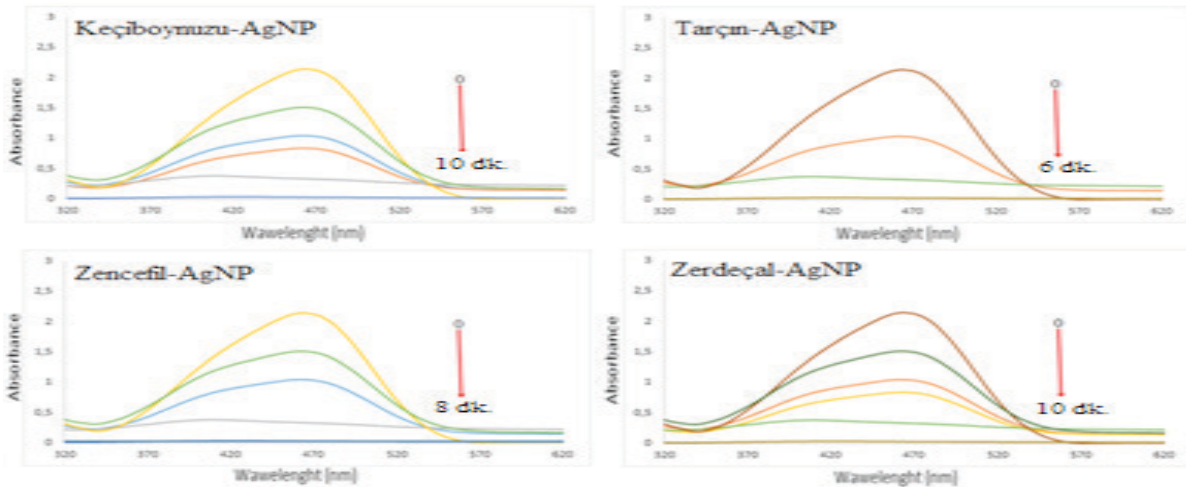
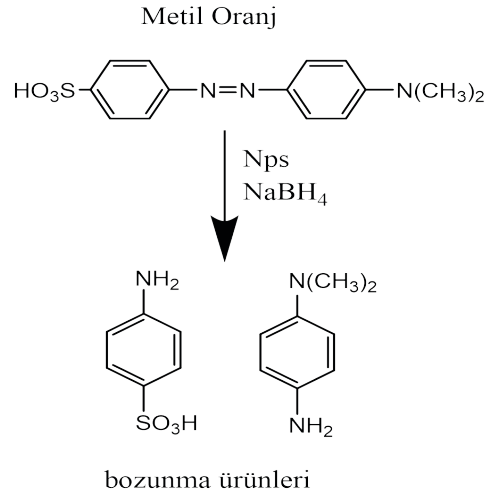
Şekil 4. A) Zencefil-AgNPs B) Zerdeçal-AgNPs C) Tarçın-AgNPs D) Keçiboynuzu-AgNPs EDX Analizi

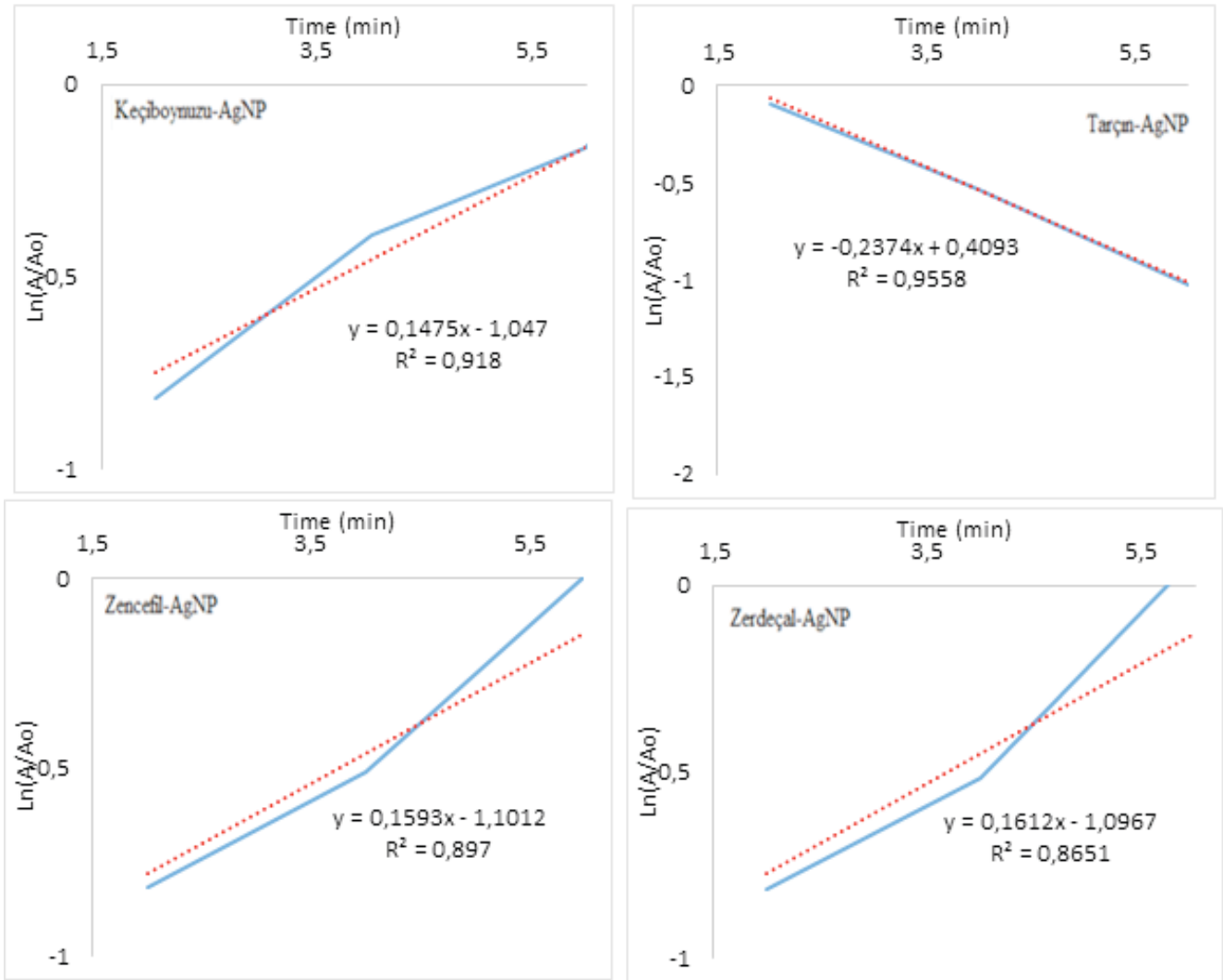
SEM-EDX Analizleri sonucunda spektrumda görülen elementler ve oranları aşağıdaki şekildedir.

Element	Seri	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	Element	Seri	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]
Silver	L-series	59.66	71.12	27.24	İliver	L-series	38.52	49.08	7.82
Oxygen	K-series	14.98	17.85	46.11	Oxygen	K-series	18.10	27.76	48.24
Sulfur	K-series	3.44	4.10	5.28	Carbon	K-series	15.60	22.12	43.35
Carbon	K-series	4.84	5.76	19.83	İlicon	K-series	0.26	0.36	0.28
Chlorine	K-series	0.58	0.69	0.81	Chlorine	K-series	0.10	0.14	0.08
Aluminium	K-series	0.03	0.03	0.05	Magnesium	K-series	0.03	0.04	0.04
Magnesium	K-series	0.11	0.13	0.23	Iron	K-series	0.36	0.50	0.19
Total: 83.90 100.00 100.00				Total: 72.98 100.00 100.00					

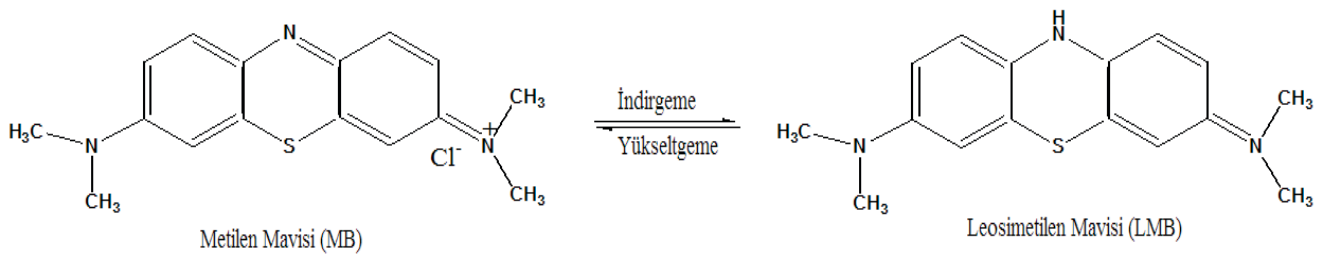
3.2.Katalitik Çalışmalar

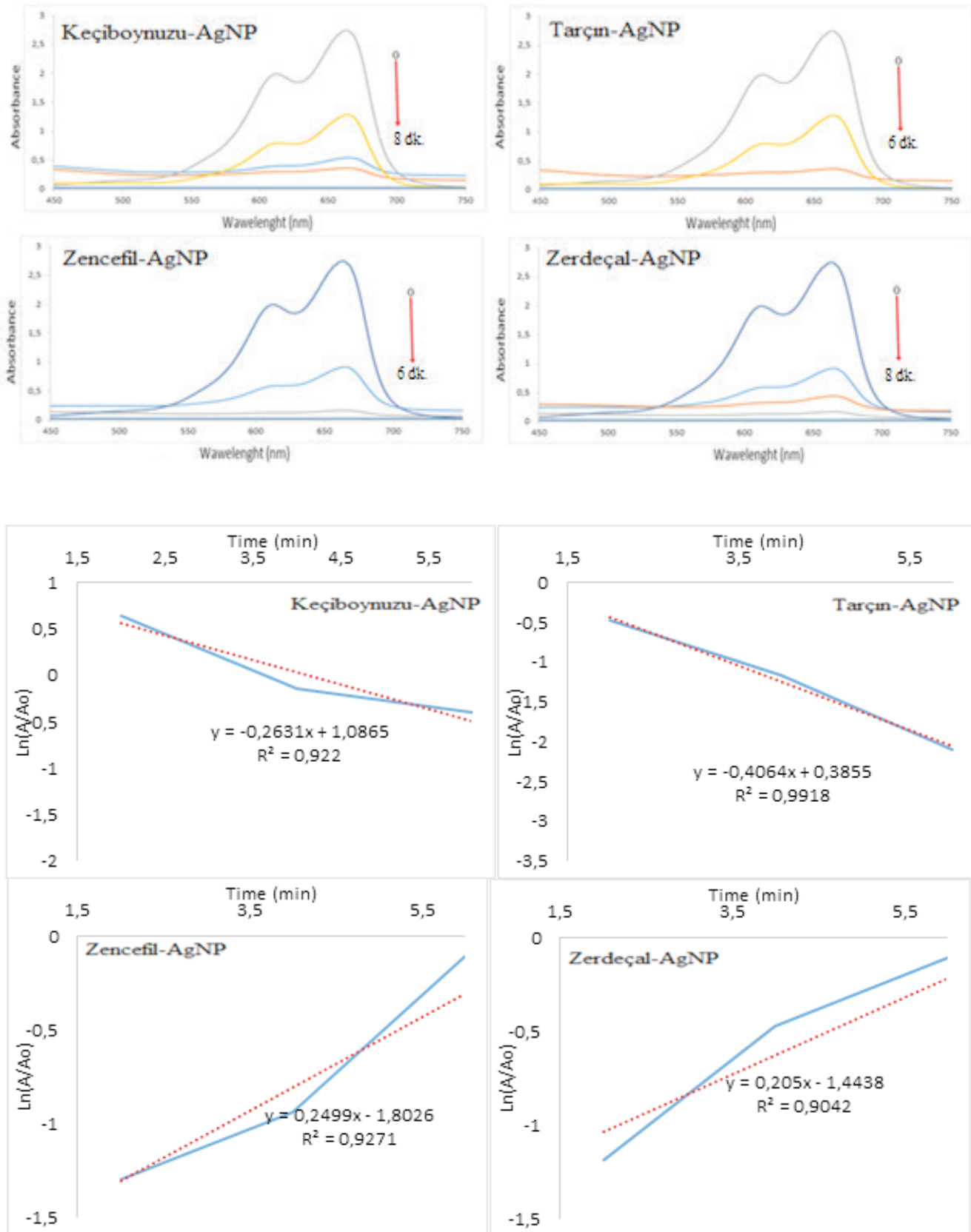
Metil Oranj (MO), Metilen Mavisi (MB) ve Rodamin B (RB) boyaının her bir antioksidan gümüş nanoparçacık ile 25 °C'de indirgenmesi gerçekleştirildi. İşlem yukarıda 2.3'te anlatıldığı şekilde yapılarak kısa bir sürede tüm boyaın renksiz hale dönüştüğü gözlemlendi ve UV sonuçları ile de boyaın indirgeniği doğrulanarak herbir bozunma reaksiyonu için kinetik parametreler (k) hesaplandı. Literatüre kıyasla boyaın bozunması çok kısa sürelerde gerçekleşti ve hesaplanan parametrelere göre de en hızlı bozunmanın tarçın özütü kullanılarak sentezlenen gümüş nanoparçacıkların kullanılmasıyla gerçekleştiği görüldü.



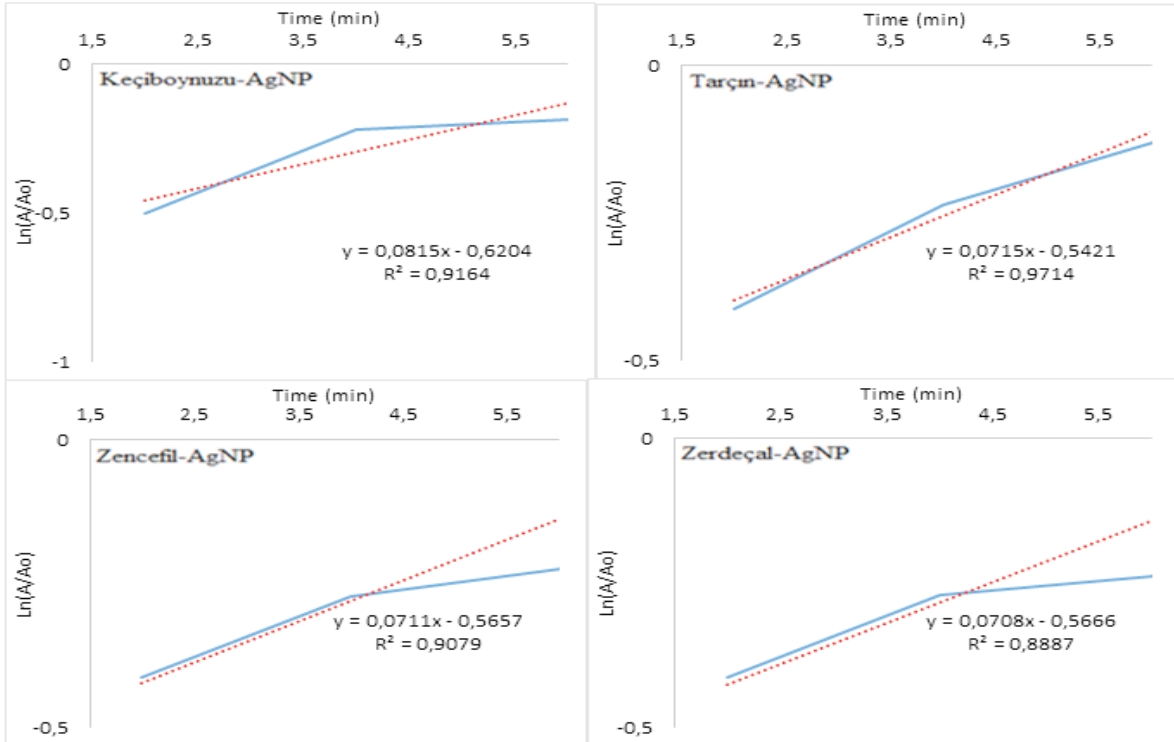
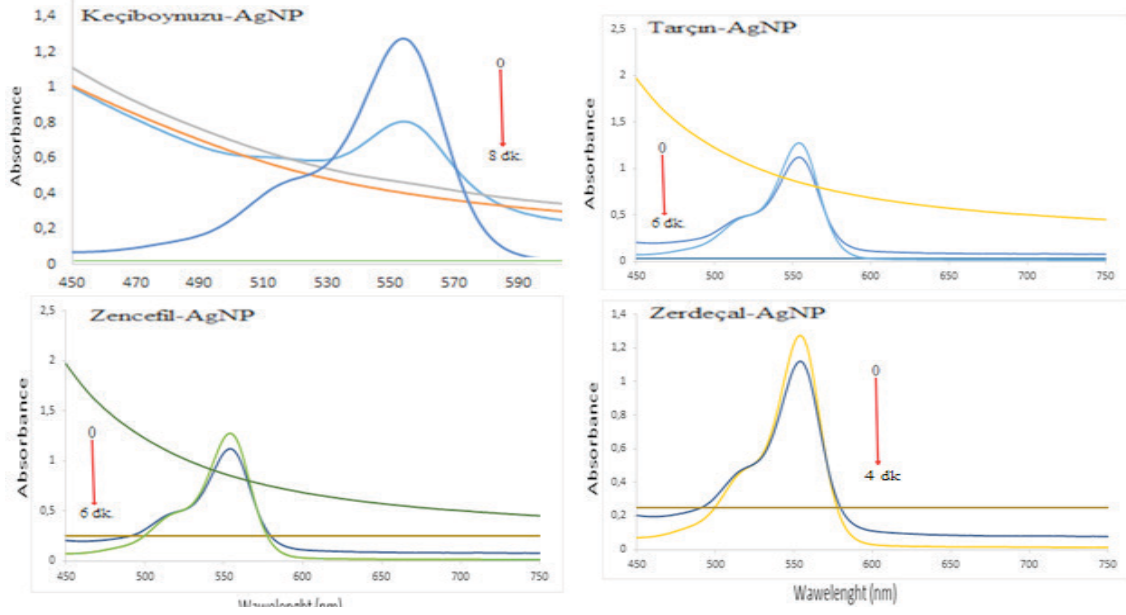
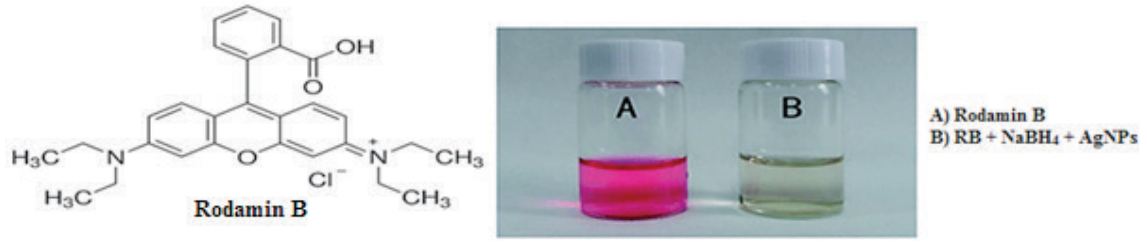


Şekil 5. Metil Oranjın bozunma ürünleri, UV-Vis. Analiz Sonuçları ve Kinetik Hesaplamalar





Şekil 6. Metilen Mavisinin bozunma ürünleri, UV-Vis. Analiz Sonuçları ve Kinetik Hesaplamalar



Şekil 7. Rodamin B renk değişimi, UV-Vis. Analiz Sonuçları ve Kinetik Hesaplamalar

IV.SONUÇLAR

Antioksidan gümüş nanoparçacıklar, tarçın, keçiyoynuzu, zencefil ve zerdeçal özütlerinin indirgeyici ajan olarak kullanılmasıyla kolay, ekonomik ve çevre dostu bir yolla başarıyla hazırlandı. UV-Vis., FTIR, SEM, EDX spektroskopik analizler nanoparçacıkların oluşumunu doğruladı. Nanoparçacıkların büyüklüğünün ve kristal şeklinin belirlenmesi için TEM Analizi yapılacaktır. Bütün antioksidan nanoparçacıkların oda sıcaklığında NaBH_4 'ün varlığında RB, MB ve MO'nin bozunma ürünlerine indirgenmesinde katalitik özelliği incelenmiştir.

NaBH_4 'ün varlığında antioksidan gümüş nanoparçacıklar, RB, MB ve MO'nun indirgenmesine yol açan bozunma reaksiyonunu katalize eder; tüm boyalarda absorbans neredeyse sıfır olmuştur. Böylece sentezlenen antioksidan gümüş nanoparçacıklar aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonları katalize eden iyi bir elektron transferi sağladı. Ayrıca, indirgeyici bir madde olarak NaBH_4 , RB, MB ve MO'yu katalizör olmadan tek başına bu kadar hızlı indirgeyemezdi ve bu da antioksidan gümüş nanoparçacıkların etkinliğini gösterdi. Bu nedenle, antioksidan gümüş nanoparçacıkların varlığında boyaların 6-10 dakikada çok hızlı indirgendiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada kullanılan antioksidanlar ile farklı metal nanotaneçikler sentezlenebilir ve farklı boyaların bozunmasında kataliz etkisi incelenebilir. Ayrıca sentezlenen metal nanoparçacıkların antibakteriyel ve antioksidan özellikleri incelenerek çevre ve sağlık alanında kullanımının da mümkün olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Bar, H., Bhui, D. Kr., Sahoo, G. P., Sarkar, P., Sankar, P. D., & Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339, 134-139.
- [2] Flippo, E., Serra, A., Buccolieri, A., & Manno, D. (2010). Green synthesis of silver nanoparticles with surose and maltose: Morphological and structural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356, 344-350.
- [3] Dubey, S. P., Lahtinen, M., Sarkka, H., and Sillanpaa, M. (2010). Bioprospective of *Sorbusaucuparia* leaf extract in development of silver and gold nanocolloids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80, 26-33.
- [4] Rajan, R., MeenaKumari, M., and Philip, D. (2014). Shape tailored green synthesis and catalytic properties of gold nanocrystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 793-799.
- [5] Navalona, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaroa, M., and Garcia, H. (2016). Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coord Chem Rev.* 312, 99-148.
- [6] Suvith, V.S., and Philip, D. (2014). Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 118,526-532.
- [7] Anandan, S., Satish Kumar, P., Pugazhenthiran, N., Madhavan, J., & Maruthamuthu, P. (2008). Effect of loaded silver nanoparticles on TiO_2 for photocatalytic degradation of acid red 88. *Solar Energy Mater Solar Cells* 92, 929-937.
- [8] Khalilzadeh, M.A., and Borzoo, M. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using onion extract and their application for the preparation of a modified electrode for determination of ascorbic acid. *J Food and Drug Anal.* 24(4), 796-803.
- [9] Wesenberg, D., Kyriakides, I., and Aqathos, S.N. (2003). White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Adv.* 22(1-2) 161-187.
- [10] Arumai, S. D., Mahendiran, D., Senthil, K. R., and Kalilur, R. A. (2018). Garlic, green tea and turmeric extracts-mediated green synthesis of silver nanoparticles: Phytochemical, antioxidant and in vitro cytotoxicity studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B*:180, 243-252.
- [11] Firdaus, M., Andriana, S., Elvinawati, A.W., Swistoro, E., Ruyani, A., & Sundaryono, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using *Carica Papaya* fruit extract under sunlight irradiation and their colorimetric detection of mercury ions. *Journal of Physics*: 012029/1.
- [12] Mani, K., Ramasamy, S., Ganesan, A., and Subbaiyan, R., (2017). Evaluation of silver nanoparticles as a comparative study and determination of its effect on *Vigna radiata*. *International Research Journal of Pharmacy*, 8(1), 33-40.
- [13] Mekkawy, A. I., El-Mokhtar, M. A., Nafady, N. A., Yousef, N., Hamad, M. A., El-Shanawany, S. M., Ibrahim, E. H., & Elsabahy, M. (2017). In vitro and in vivo evaluation of biologically synthesized silver nanoparticles for topical applications: effect of surface coating and loading into hydrogels. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 759-777.
- [14] Selvapriya, V., and Deepa, C., (2017). A novel, comparative study of chemical and green synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Environmental Nanotechnology*, 6(1), 23-26.
- [15] Srirangam, G. M., and Rao, K. P., (2017). Synthesis and characterization of silver nanoparticles from the leaf extract of *Malachra capitata* (L). *Journal of Chemistry*,10(1), 46-53.
- [16] Noginov M.A., Zhu G., Bahoura M., Adegoko J., Small C., Ritzo B.A., Drachev V.P., & ShalaeV V.M. (2007). The effect of gain and absorption on surface plasmon in metal nanoparticles, *Appl. Phys. B*,86(3), 455-460.