

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİOKÜTLE DESTEKLİ NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**MERVE USTA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. Dr. Göksel AKÇİN**

**İSTANBUL, 2012**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİOKÜTLE DESTEKLİ NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

Merve USTA tarafından hazırlanan tez çalışması 04.09.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Göksel AKÇİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Göksel AKÇİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Saadet PABUCÇUOĞLU  
İstanbul Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Doç Dr. Deniz UZUNSOY  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

## ÖNSÖZ

---

Yüksek lisans öğrenimim boyunca engin bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e;

Çalışmam boyunca bilgi, fikir ve yardımları ile desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Nurgül A. ÖNEL'e;

Yüksek lisans eğitimimde kendisinden aldığım dersler sayesinde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın PROF. Dr. Saadet PABUÇÇUOĞLU'na;

Hoşgörü ve desteği ile yanımda olan Sayın Doç. Dr. Deniz UZUNSOY'a;

Deneysel çalışmalarımın seralarının kullanılmasına olanak sağlayan, bilgi ve tecrübesi ile çalışmamıza destek olan Sabancı Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Hikmet BUDAK'a;

TÜBİTAK MAM'da TEM, SEM ve EDS analizlerini yapan Sayın Dr. Özgür DUYGULU'ya;

BET yüzey alanı ve partikül büyüklüğü analizlerini yapan Yıldız Teknik Üniversite'si Merkez Laboratuvarı analistlerine ve Sayın Prof. Dr. Ahmet KOYUN'a;

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, beni destekleyen, bana her zaman inanan ve güvenen canım annem Huriye USTA'ya, canım babam Cevat USTA'ya;

Yüksek lisans eğitimim boyunca anlayışı ve desteği ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Mehmet DOĞAN'a; teşekkürü borç bilirim.

Ağustos, 2012

Merve USTA

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiv
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ .....	1
1.1    Literatür Özeti .....	1
1.2    Tezin Amacı .....	2
1.3    Hipotez .....	2
<b>BÖLÜM 2</b>	
NANOTEKNOLOJİ.....	3
2.1    Nanoteknolojinin Tarihçesi.....	4
2.2    Nanoteknolojinin Uygulama Alanları .....	6
2.3    Nanoteknolojinin Yararları .....	8
2.4    Altının Kimyası.....	8
2.5    Altın Nanopartikülleri .....	10
2.5.1    Altın Nanopartiküllerinin Uygulama Alanları.....	11
2.5.2    Altın Nanopartikülleri İçin Üretim Yöntemleri .....	14
2.5.2.1    Altın Nanopartiküllerinin Üretimine Ait Mekanizma .....	14
2.5.2.2    Altının Bioindirgenmesi.....	17
2.6    Buğday Hakkında Genel Bilgi.....	22
2.7    Nanoyapıların Karakterizasyonunda Kullanılan Aletler .....	24
2.7.1    Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	24
2.7.2    Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	25

2.7.3	Enerji Saçılmalı X-Işını Spektrometresi (EDS) .....	27
2.7.4	X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD) .....	27
2.7.5	BET Yüzey Alanı Analizi.....	27
2.7.6	Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi .....	28
2.7.7	UV-Vis Spektrofotometresi.....	29
2.7.8	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi .....	29
2.8	Önceki Çalışmalar .....	31
2.9	Çalışmaların Akım Şemaları .....	33

## BÖLÜM 3

DENEL BÖLÜM.....	39	
3.1	Kullanılan Alet ve Kimyasallar .....	39
3.1.1	Kullanılan Aletler .....	39
3.1.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.2	Biyokütle Örneklerinin Yetiştirilmesi ve Hazırlanması.....	40
3.3	Buğday Biyokütlesi Üzerine Altın(III)'ün Bağlanması ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi .....	41
3.3.1	Biyokütle Tanecik Boyutunun Altın(III)'ün Bağlanması ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Etkisi.....	41
3.3.1.1	UV Çalışması .....	42
3.3.2	Biyokütle Miktarının Altın(III)'ün Bağlanması ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Etkisi .....	43
3.3.2.1	UV Çalışması .....	43
3.3.3	Çalkalama Süresinin Altın(III)'ün Bağlanması ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Etkisi .....	44
3.3.3.1	UV Çalışması .....	45
3.3.4	Altın Konsantrasyonunun Altın(III)'ün Bağlanması ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Etkisi .....	46
3.3.4.1	UV Çalışması .....	46
3.3.5	pH'ın Altın(III)'ün Bağlanması ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Etkisi.....	47
3.3.5.1	UV Çalışması .....	48
3.4	AAS Çalışması .....	51
3.4.1	Hesaplamalar .....	51
3.5	Sentezlenen Nanopartiküllerin Karakterizasyonu .....	55
3.5.1	BET Yüzey Alanı Analizi.....	56
3.5.2	DLS Partikül Büyüklüğü Analizi .....	56
3.5.3	EDS Analizi .....	57
3.5.4	TEM Analizi .....	59
3.6	Uygulama Geliştirme .....	70

## BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER .....74

KAYNAKLAR .....80

### EK-A

HESAPLAMALARA ÖRNEK .....184

### EK-B

NUMUNELERE AİT DİĞER TEM GÖRÜNTÜLERİ .....86

ÖZGEÇMİŞ .....89

## SİMGE LİSTESİ

---

A	Absorbans
°C	Celsius
<i>gr/cm<sup>3</sup></i>	Yoğunluk
nm	Nanometre
<i>Pa</i>	Pascal
rpm	Dakikadaki Dönüm Sayısı Birimi

## KISALTMA LİSTESİ

---

BET	Brunauer-Emmet-Teller
DLS	Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi
DNA	Deoksiribonükleik Asit
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EXAFS	X-ışını Absorpsiyonlu İnce Yapı
MIT	Massachusset Teknoloji Enstitüsü
PVP	Polivinil Prolidin
QA/QC	Quality Assurance/ Quality Control
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
THPC	Tetrahidroksimetilfosforyum klorür
XANES	X-ışını Absorpsiyonlu Yakın Kenar Yapı
XAS	X-ışını Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Değişik uzunluk ölçüleri .....3
Şekil 2. 2	Nanoteklojinin uygulama alanları.....6
Şekil 2. 3	Altının görünümü .....9
Şekil 2. 4	Çözelti renginin nanopartekül boyutuna bağlı olarak değişimi.....13
Şekil 2. 5	Kimyasal indirgeme yöntemiyle altın nanoparçacık üretim mekanizması..16
Şekil 2. 6	Yonca (Medicago Sativa) bitkisi.....18
Şekil 2. 7	Çözeltilerden biyoindirgeme yöntemiyle altın nanopartikül üretim mekanizması.....19
Şekil 2.8	Altın sulu ortamdaki kompleks oluşturma reaksiyonları .....21
Şekil 2.9	Gramineae familyasının genel gösterimi .....22
Şekil 2.10	Buğday bitkisine ait başak kısmı .....23
Şekil 2. 11	TEM'in şematik gösterimi .....25
Şekil 2. 12	SEM'in şematik gösterimi .....26
Şekil 2. 13	Çift Işın yollu UV-Vis Spektrofotometresi.....29
Şekil 2. 14	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....30
Şekil 2. 15	Ham biyokütlenin işlenmesine ait akım şeması.....33
Şekil 2. 16	Biyokütle tanecik boyutu deneyi akım şeması.....34
Şekil 2. 17	Biyokütle miktarı deneyi akım şeması.....35
Şekil 2. 18	Çalkalama süresi deneyi akım şeması .....36
Şekil 2. 19	Altın konsantrasyonunu deneyi akım şeması .....37
Şekil 2. 20	pH deneyi akım şeması .....38
Şekil 3.1	Sera şartlarında birer hafta arayla ekilerek yetiştirilen buğdaylar .....40
Şekil 3.2	Biyokütle tanecik boyutu deneyine ait UV-VİS grafiği.....42
Şekil 3.3	Biyokütle miktarı deneyine ait UV-Vis Grafiği.....44
Şekil 3.4	Çalkalama süresi deneyine ait UV-VİS grafiği.....45
Şekil 3.5	Altın konsantrasyonu deneyine ait UV-VİS grafiği .....47
Şekil 3.6	pH deneyine ait UV - VİS grafiği .....48
Şekil 3.7	AAS çalışması için hazırlanan kalibrasyon grafiği.....52
Şekil 3.8	Biyokütle – Au 1 numunesine ait EDS sonuçları.....57
Şekil 3.9	Biyokütle-Au 2 numunesine ait EDS sonuçları.....58
Şekil 3.10	Biyokütle-Au 3 numunesine ait EDS sonuçları.....58
Şekil 3.11	Biyokütle-Au 1 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm.....59
Şekil 3.12	Biyokütle-Au 1 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm.....60

Şekil 3.13	Biyokütle-Au 1 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm.....	61
Şekil 3.14	Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm.....	62
Şekil 3.15	Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm.....	63
Şekil 3.16	Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm.....	64
Şekil 3.17	Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm.....	65
Şekil 3.18	Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm.....	66
Şekil 3.19	Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm.....	67
Şekil 3.20	Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm.....	68
Şekil 3.21	Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm.....	69

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

### Sayfa

Çizelge 3.1	Biyokütle tanecik boyutu ve biyokütle miktar deneylerinden elde edilen UV-Vis Sonuçları.....	49
Çizelge 3.2	Çalkalama süresi, altın konsantrasyonu ve pH deneylerinden elde edilen UV-Vis Sonuçları.....	50
Çizelge 3.3	Standart çözeltilere ait absorbands değerleri.....	52
Çizelge 3.4	Biyokütle tanecik boyutu ve biyokütle miktar deneylerinden elde edilen AAS Sonuçları.....	53
Çizelge 3.5	Çalkalama süresi, altın konsantrasyonu ve pH deneylerinden elde edilen AAS sonuçları.....	54
Çizelge 3.6	Optimum parametreler belirlendikten sonra yapılan son çalışmaya ait AAS değerleri.....	55
Çizelge 3.7	Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2, Biyokütle-Au 3 numunelerinin yüzey alanları.....	56
Çizelge 3.8	Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2, Biyokütle-Au 3 numunelerinin partikül büyüklükleri.....	56
Çizelge 3.9	Altın nanopartiküllerinin boyutlarına göre kullanım alanları ve bu alanlardaki fonksiyonları.....	71

## BİOKÜTLE DESTEKLİ NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve USTA

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Göksel AKÇİN

Bu tez çalışmasında destek madde olarak bitki biyokütlesi kullanılarak metal nanopartikülü sentezlenmiş, karakterizasyonu yapılmış ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılabileceği önerilmiştir.

Bitki biyokütlesi destek maddesi olarak protein bakımından oldukça zengin Balcalı 2000 cinsi orjinal Türk buğdayı kullanılmıştır.  $\text{KAuCl}_4$  tuzundan gelen  $\text{Au(III)}$  iyonlarının buğday biyokütlesi üzerine bağlanarak  $\text{Au(0)}$ 'a biyoindirgenmesi ve altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine *biyokütle tanecik boyutu, biyokütle miktarı, çalkalama süresi, altın çözeltisi konsantrasyonu ve çözelti pH'ının etkisi* incelenmiş ve optimum parametreler belirlenmiştir.

$\text{Au(III)}$  iyonlarının  $\text{Au(0)}$ 'a biyoindirgenmesi sonucu değişik şekil ve boyutlarda altın nanopartikülleri elde edilmiştir. Orta ölçekli (20 nm- 60 nm) boyutlarda elde edilen altın nanopartikülleri fcc tetrahedral, hexagonal, icosahedral multipletwinned, decahedral, rod ve irregular yapıdadır. Bu koşullarda çubuk şeklinde altın nanopartiküllerinin elde edildiği çalışmalara literatürde çok fazla rastlanmamıştır. Bu da çalışmamıza orjinallik katmıştır.

Sentezlenen nanopartiküller; UV-Vis Spektroskopisi, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, taramalı electron mikroskobu (SEM), geçirimli electron mikroskobu (TEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), BET yüzey alanı analizi ve dinamik ışık saçılım spektroskopisi (DLS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen buğday biyokütlesi destekli farklı şekil ve boyutlardaki altın nanopartiküllerinin uygulama olarak çevresel çalışmalarda; atık sular ve içme sularından civa giderilmesi, tıp ve biyoloji çalışmalarında; antikör tespiti, tümör belirlenmesi ve

algılama amaçlı hücre içerisinde biyomarkerların tespiti gibi uygulama alanlarında kullanılabileceği önerilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Buğday, biyoindirgeme, altın nanopartikülleri, kristal yapı.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOMASS-SUPPORTED  
NANOPARTICLES**

MERVE USTA

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Göksel AKÇİN

In this thesis study, metal nanoparticle has been synthesized by using plant biomass as the support substance and has been characterized and has been suggested to be used in different fields of application.

As the plant biomass support substance, Balcalı 2000 kind of original Turkish wheat which is protein-rich has been used. Upon the bioreduction of Au(III) ions coming from  $\text{KAuCl}_4$  salt by bonding to wheat biomass to Au(0) and the formation of gold nanoparticles, the effect of biomass particle size, biomass amount, flushing duration, gold solution concentration and solution pH has been examined and optimum parameters has been determined.

As a result of the bioreduction of Au(III) ions to Au(0), the gold particles in different shape and in different size has been obtained. The gold particles obtained in medium scaled sizes (20 nm- 60 nm) have fcc tetrahedral, hexagonal, icosahedral multipletwinned, decahedral, rod and irregular structure. Under these circumstances, studies that gold particles in rod shaped are obtained has not been encountered in the literature, which has brought authenticity in our study.

Synthesized nanoparticles have been characterized with the methods of UV-Vis spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), energy distribution spectroscopy (EDS), BET surface area analysis and dynamic light scattering spectroscopy (DLS).

It has been suggested that as an application, synthesized biomass supported gold nanoparticles in different shape and sizes can be used in environmental studies, in the elimination of mercury from wastewater and drinking water, in medicine and biology studies, in the fields of application of antibody detection, tumor determination and the determination of biomarkers in perception aimed cell.

**Key Words:** Wheat, bioreduction, gold nanoparticles, crystal structure.

### GİRİŞ

#### 1.1 Literatür Özeti

Analitik kimya, farklı maddeleri tanıma, onların bileşenlerini tayin etme sanatı olup kimyasal işlemlerin bilimsel veya teknik amaçla kullanıldığı her yerde karşılaşılan sorunlara cevap verebilmemizi sağlar. Analitik kimya ve analiz metotları madde sisteminin kimyasal bileşimini (nitel-nicel analiz), madde yapısını (yapı tayini) inceleyen iki uygulama alanı doğrultusunda yöntemler geliştirir.

Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin yönlendirilmesi, biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı hataları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi çağımız kimyacılarını, özellikle analitik kimyacıları nanoteknolojiye yönlendirmektedir[1].

Bazı metallerin nanopartikülleri üzerinde; benzersiz fiziksel özellikleri, kimyasal reaktivite ve katalizlerdeki potansiyel uygulamaları, biyolojik sınıflandırma, biosensörler, genetik bozuklukların tespiti, gen tedavisi ve DNA dizimi ve bunlar gibi geniş uygulama alanlarından dolayı üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [2].

Toksik kimyasal madde içermeyen bakteri, bitki özütü, fungi, kitosan ve enzimler gibi çevre dostu malzemelerin gümüş ve altın nanopartiküllerinin sentezinde kullanımı birçok uygulama alanı için uyumluluk sunmaktadır [3].

## **1.2 Tezin Amacı**

Destek maddesi olarak buğday biyokütlesi kullanılarak;  $\text{KAuCl}_4$  tuzundan gelen  $\text{Au(III)}$ 'ün  $\text{Au(0)}$ 'a indirgenmesi ve altın nanopartiküllerinin oluşturulmasıdır. Nanopartiküllerin oluşumu üzerine; tanecik boyutunun, miktarının, çalkalama süresinin, altın konsantrasyonunun ve pH'ın etkisinin spektroskopik olarak incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesidir.

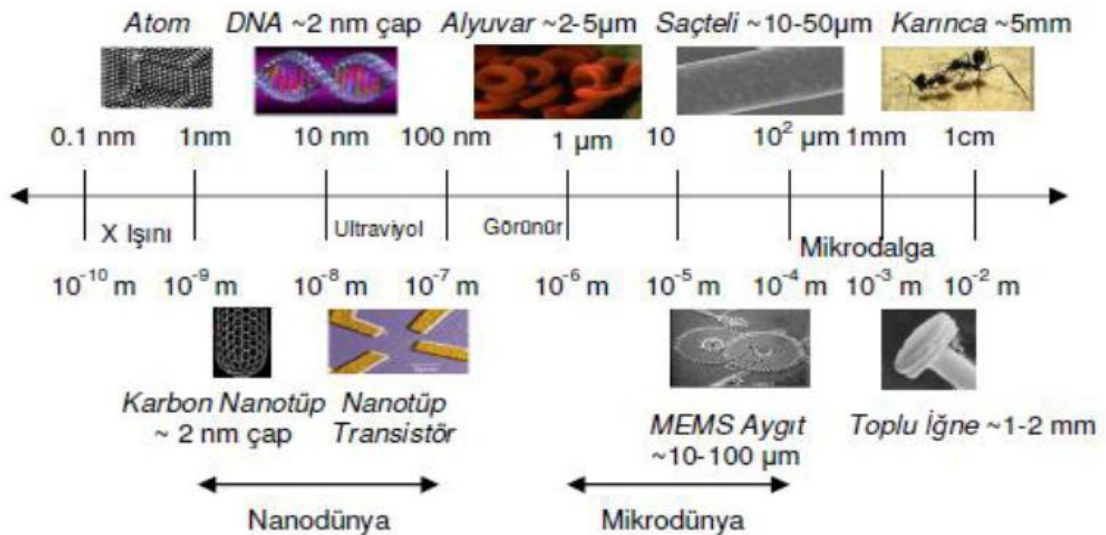
## **1.3 Hipotez**

Klasik fiziksel ve kimyasal metal nanopartikül üretim yöntemlerinin; çevre açısından zararlı oluşu, zehirli kimyasalların kullanılıyor olması ve yüksek maliyetinden dolayı son zamanlarda, düşük maliyetli ve çevre açısından daha güvenli olan metal nanopartiküllerinin bio-indirgenmesi üzerine kapsamlı yatırımlar yapılmakta ve araştırmacılar büyük çaba sarf etmektedir. Çünkü bitki materyalleri kullanılarak yapılan çalışmalarda görülmüştür ki; klasik fiziksel ve kimyasal metodlarla elde edilen aynı boyut ve şekillerde nanopartiküller sentezlenmektedir.

## BÖLÜM 2

### NANOTEKNOLOJİ

Nano kelime anlamı ile bir metrenin milyarda biri kadar olan bir ölçüdür ve 10 atomluk bir genişliği kapsamaktadır. Karşılaştırma açısından bir saç telinin 150000 nanometre olduğu söylenebilir. Nanoteknoloji ise 100 nanometreden küçük ölçekteki materyallerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu materyallerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil etmektedir [4]. Şekil 2.1'de nanometrenin büyüklüğünün daha iyi anlaşılabilmesi amacı ile, değişik uzunluk ölçüleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Değişik uzunluk ölçüleri [5]

## 2.1 Nanoteknolojinin Tarihçesi

29 Aralık 1959'da Amerikan Fizik Cemiyetinde Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasında nanoteknolojide yapılabilen olaylara değinmesi, nanoteknolojinin başlangıcı kabul edilmektedir. Feynman atomları ve molekülleri çok hassas aletlerle yönlendirerek, çok küçük boyutlarda operasyon yapılabileceğini anlatıyordu. Tabi o zamanlar tarif edilen bu sürecin ismi henüz nanoteknoloji değildi. Feynman küçük boyutlarda yerçekimi gibi kanunlarının öneminin azalacağına, Van der Waals gibi mikro düzeydeki zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini söylüyordu.

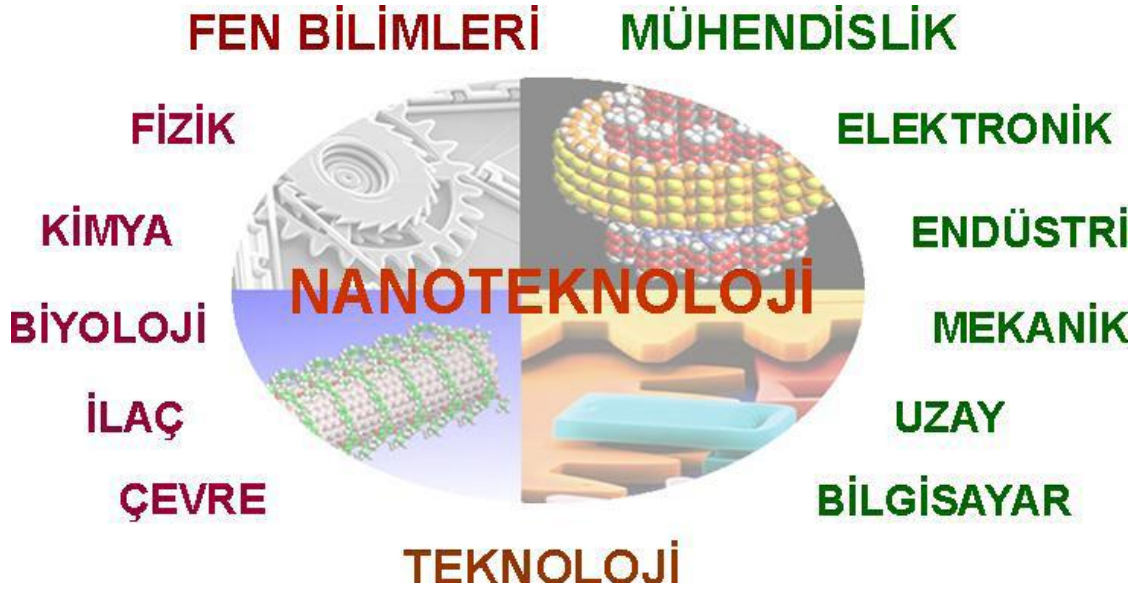
Nanoteknoloji terimi ilk kez Norio Taniguchi tarafından "Temel Nano-Teknoloji Konseptleri" adlı makalede dile getirildi. Nanoteknolojiyi şöyle tanımlıyordu Norio Taniguchi: "Atom atom ya da molekül molekülü ayırma, birleştirme, bozma sürecine nanoteknoloji denir". 1980'lerde K. Eric Drexler molekülleri rassal yöntemler yerine deterministik olarak işlemeyi detaylı bir şekilde inceledi. "Yaratma fabrikaları: Nanoteknoloji Devri" (1986) (aynı zamanda ilk nanoteknoloji kitabıdır) , "Nanosistemler: Moleküler Makinalar, İmalat ve Hesaplama" (ilk nanoteknoloji okul kitabı) adlı kitapları ile ortaya attığı düşünceler "moleküler üretim" olarak biliniyor. 1981'de Drexler ilk nanoteknoloji makalesini yayınladı. Yine 1981'de STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) Gerd Binnig ve Gerhard Rohrer tarafından üretildi. Bu mikroskop atomların yerlerini değiştirebiliyor. Buluşlarından dolayı 4 yıl sonra Nobel ödülü aldılar. 1985'de Robert Curl, Harold Kroto ve Richard Smalley fulleren sınıfından olan buckyball'u buldu. (Bu molekül bir futbol topunu andırdığı için böyle isimlendirilmiştir.) Bu 3 bilim adamı da 1996 yılında Kimya Dalında Nobel ödülünü aldı. 1986'da Binnig, Quate ve Gerber atomik kuvvet mikroskobunu(AFM) buldular. Aynı yıl yine ilk nanoteknoloji organizasyonu Foresight, Eric Drexler tarafından kuruldu. 1987'de ilk protein üretildi. 1988 bahar döneminde üniversitedeki ilk nanoteknoloji dersi Eric Drexler tarafından verildi. 1989'da ilk nanoteknoloji "Nanotechnology" dergisi yayına çıktı. Hala yayınlanmaktadır. 1990'da Japonya nanoteknoloji projelerine başladı. 1991'de Sumio Iijima karbon nanotüpü buldu. 1996'da Nasa nanoteknoloji üzerinde çalışmaya başladı. 1996'da ilk nanoteknoloji şirketi Zynex kuruldu. 21 ocak 2000'de Clinton nanoteknolojiye destek verdi ve para ayırdı. 2001'de Askeri gelişmeler için nanoteknolojik araştırmalara başlandı [6]. 2006 yılında ise, kansere karşı ilaç dağıtımı

için nanoparçacıklar kullanılarak vücudun belirli bölgelerine müdahale etme yeteneği geliştirilmiştir. Bu konuda Harvard Tıp Fakültesi, MIT, Harvard Kanser Nanoteknoloji Mükemmeliyet Merkezi ve Gwangju Bilim ve Teknoloji Enstitüsü (Kore)'nden bilim adamları, nanoparçacıkların kanser tedavisinde başarıyla kullanıldığını açıklamışlardır.

**Türkiye'de ve Dünya'da Nanoteknoloji:** Nanoteknoloji dünyanın her yerinde hızla popüler hale gelirken ülkemizde de önce bilim çevrelerinde, daha sonra sanayi kuruluşlarında önemi vurgulanmaya, medyada sık sık yer almaya başlamıştır. Son yıllarda nanoteknoloji konusunda hızlı gelişmeler karşısında T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Bilkent Üniversitesi'nden sunulan UNAM Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi projesi aracılığı ile ulusal nitelikte bir nanoteknoloji merkezi kurulması için destek sağlamıştır. Nanoteknolojideki yönelimler ve gelişmelere uygun olarak UNAM'ın araştırma konularına nanobiyoteknoloji, nano malzeme ve kimya, enerji ve hidrojen ekonomisi, nanotribooloji, yüzey kaplama, katalizör tasarımı gibi çok güncel konular da eklenmiştir. Ayrıca disiplinler arası çalışmayı geliştirmek amacı ile UNAM'daki araştırmalara paralel olarak yürütülen “Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji” yüksek lisans ve doktora programı açılmıştır. Bu program ile nanoteknolojinin en aktif araştırma konularında uzman yetiştirilmeye başlanmıştır. 2005 yılında başlayan çalışmalar sonucu 2007 yılının başında Bakanlar Kurulu Kararı ile UNAM Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü'ne dönüştürülmüştür. Ülkemizdeki birçok üniversite ve araştırma merkezinde bu konu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır[5].

Okulumuz Yıldız Teknik Üniversitesi'nde ise, Fizik Bölümünde kurulan Karbon Nanotüp Simulasyonu Laboratuvarı, nanoteknoloji eğitimine 2003 yılı bahar döneminde “Nanoteknolojilerde ve Nanobilimde Karbon Nanotüpler” dersi açılarak başlanmıştır. Prof. Dr. Gülay Dereli tarafından hazırlanan bu ders, yüksek lisans ve doktora programlarının seçmeli dersi olarak kabul edilmiştir[7].

## 2.2 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları



Şekil 2.2 Nanoteknolojinin uygulama alanları[8]

Nanoteknolojinin ne kadar önemli bir buluş olduğu anlaşıldıkça kullanım alanları da Şekil 2.2'de görüldüğü gibi genişlemektedir. Bilim insanları daha kaliteli bir yaşam için bu teknolojiyi birçok alanda uygulamaya başlamışlardır. Bunlardan bazıları;

Malzeme ve İmalat Sektörü:

Nanoteknoloji ile malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, konvansiyonel methodlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu malzemeler daha düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanıklılık güçleri ile hali hazırdaki birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikleride beraberinde getirmektedir. Benzersiz ve alışılmamış özellikleri ile nano tüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin gelişmesine imkan sağlamaktadır.

Nano Elektronik ve Bilgisayar Teknolojileri:

Elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesi ile halen kullanılan sistemlerin işlem güçleri ve kapasiteleri birkaç kat arttırılabilmektedir. Nano teknolojilerin kullanım alanlarından biri olarak önerilen quantum bilgisayarların geliştirilmesi ile günümüzün en modern bilgisayarları ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek mümkün olacaktır. Bunlara ek olarak elektronik araçlar için

geliştirilen sensör, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi alanında ciddi ilerlemeler kaydedilmektedir.

#### Tıp ve Sağlık Sektörü:

Nanoteknoloji yaşayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkanı sağlamaktadır. Yaşayan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ile birçok yeni teşhis ve tedavi yöntemleri geliştirilmektedir. Sadece hastalığın bulunduğu veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkan sağlayan teşhis araçları; nanoteknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilmektedir. Ayrıca bitki kökenli oluşturulan biyokütlenin altınla oluşturduğu nanoparçacıklar da tıp alanında başarı ile kullanılmaktadır.

#### Havacılık ve Uzay Araştırmaları:

Havacılık ve uzay araçları çok maliyetli teknolojilerdir. Bu araçların imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı maliyetlerin yüksekliğinde çok önemli bir yer tutar. Nanoteknoloji bu malzemelerin ağırlığının önemli ölçüde azaltılması ile maliyetlerin düşürülmesini sağlayabilmektedir. Ayrıca çekme direnci çelikten kat kat yüksek nano tüpler sayesinde dünya yüzeyinden atmosfere kadar yükselebilecek yapılar inşa edilmesi potansiyel uygulama alanları içinde yer almaktadır. Böylece uzay araştırma maliyetlerinin büyük kısmını meydana getiren fırlatma maliyetleri düşürülebilecektir.

#### Çevre ve Enerji:

Nano malzemelerin ve nano kompozitlerin fosil yakıt endüstrilerinin verimliliğini geliştirme potansiyeli bulunmaktadır. Nano kompozitlerin yaygın olarak kullanılması ile daha yüksek verimliliğe sahip motorların ve dolayısı ile temiz, çevre dostu ulaşım sistemlerinin kurulması mümkün olacaktır.

#### Bioteknoloji ve Tarım:

Tıp ve sağlık sektörlerinde uygulanabilecek nanoteknolojik ürünlerin geliştirilmesi ile bio teknoloji, ilaç ve tarım sektörleri de bu teknolojiyi kendi alanlarında uygulamaya başlamaktadır. Yeni ilaçlar, gübreler, daha besleyici ve hastalık direnci yüksek bitkiler veya hayvanlar birçok üniversite ve özel sektör kuruluşlarının uygulama alanlarında yer

almaktadır. Günümüzde de bitki ve hayvan genlerinin düzenlenmesi ile ortaya çıkarılmış olan bazı ticari ürünlere rastlamak mümkündür.

Savunma Sektörü:

Nanoteknoloji askeri uygulamalar konusunda birçok alanda potansiyel vaatetmektedir. Geliştirilmiş elektronik savaş kapasitesi, daha iyi silah sistemleri, geliştirilmiş kamuflaj ve akıllı sistemler bir çok Ar-Ge çalışmasının gerçekleştirildiği alanlardır.[9]

### 2.3 Nanoteknolojinin Yararları

- Nanoteknoloji tasarruf demektir.
- Nanoteknoloji ile daha az maliyet ile daha çok üretim sağlanabilir.
- Nanoteknolojik enerji kaynaklarından elde edilen tasarruf ile enerji maliyetleri düşürülebilir.
- Nanoteknoloji ile üretim süreçleri kısaltılarak zaman ve maliyet kaybı önlenir ve rekabet gücü arttırılabilir.
- Nanoteknoloji ile ürün kalitesi yükseltilebilir.
- Nanoteknolojik ürünler ile insanların yaşam standart ve kalitesi yükseltilebilir, daha sağlıklı ve daha güvenli bir yaşam sunulur.
- Nanoteknoloji ulusal gelir düzeyinin yükselmesinde önemli bir rol üstlenir[10].

### 2.4 Altının Kimyası

Altın (Au), atom numarası 79 olan ve atom ağırlıkları 192 ile 206 arasında değişen 14 izotopu bulunan bir elementtir. En yaygın ve kararlı izotopu 197 Au izotopudur. Özgül ağırlığı 19,3 gr/cm<sup>3</sup> dür. 1063 °C'de erir. 2970 °C'de kaynar.

Elektrik ve ısı iletkenliği gümüşün %70'i kadardır. 0,0001 mm inceliğe getirilebilir. Altın, hava şartlarından ve tek başına hiç bir asitden etkilenmeyen bir metaldir. Ancak "kral suyu" (1 kısım derişik HNO<sub>3</sub> 3 kısım derişik HCl) ve klorlu su ( HClO) gibi çok kuvvetli oksidasyon araçlarında çözünür. Klor ve brom ile tepkimeye girer, civada ise çözünür. Doğada genellikle elementel olarak bulunur. Altın bileşiklerinde +1 ve +3

değerlikli halde bulunur. Bütün bileşiklerinden kolayca metalik hale indirgenebilir. Altının temel ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [11].

Temel Özellikleri:

Atom Numarası	79
Element serisi	Geçiş Metalleri
Grup, Periyot, Blok	112,6,d
Görünüş	Metalik Sarı



Şekil 2.3 Altının Görünümü

Atom Ağırlığı	196,966569(4) g/mol
Elektron Dizilimi	Xe 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>

Fiziksel Özellikleri:

Maddenin Hali	Katı
Yoğunluk	19,3 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı Haldeki Yoğunluk	17,31 g/cm <sup>3</sup>
Ergime Noktası	1064,18 °C
Kaynama Noktası	2856 °C
Ergime Isısı	12,55 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	324 kJ/mol
Isı Kapasitesi	25,418 (25°C) J/(mol.K)
Kristal Yapısı	Kübik Yüzey Merkezli
Yükseltgenme Seviyeleri	3 , 1
İyonlaşma Enerjisi	890,1 kJ/mol

## 2.5 Altın Nanopartikülleri

Altın eski çağlardan beri sarı bir metal olarak bilinmesine rağmen, altın nanopartiküllerinin oluşumunun sonucu olarak aynı zamanda kırmızı, mavi, mor gibi renkler aldığıda görülmüştür. 400 yılı aşkın bir süredir bu nanopartiküller üzerinde çalışılmış ve belirli hastalıkların tedavisinde, emaye ve cam boyama gibi uygulamalarda kullanılmıştır [12],[13].

Yakın zamanda nano ölçekli malzemelerin, kaba materyallerden daha farklı ve benzersiz özelliklere sahip olduğunun anlaşılması ile; bunların hazırlanması çok önemli hale gelmiştir. Bu farklılıklar nanopartiküllerin kaba materyallere göre çok daha büyük yüzey alanına sahip olduğu gerçeğini ortaya çıkarmıştır. Bu nanopartiküller kaba materyallerle karşılaştırıldığında alışılmadık optik, termal ve kimyasal özellikler sergilemişlerdir[13].

Nanomalzemeler bu alışılmadık özellikleri sonucu kataliz, biyoteknoloji, elektronik ve elektro-optik cihazlar, sensörler ve tıbbi uygulamalar gibi yeni ve gelişen teknolojilerde geniş bir uygulama alanına sahip olmuştur [15], [16], [17]. Nanoteknolojinin gelişimi ile nanoparçacıkların boyut ve şekil dağılımlarının kontrolü de daha iyi sağlanmaya başlamıştır.

Günümüzde altın nanoparçacıklarının üretimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır;

Altın kolloidler hazırlamak için kullanılan en yaygın yöntemler, altın tuzunun kimyasal indirgenmesini sağlamak amacı ile yüksek sıcaklıkta sodyum sitrat ve sodyum bor hidrür gibi güçlü indirgeyici ajanlar kullanılmasıdır. Kimyasal indirgeme ile, değişen şekil ve boyutlarına bağlı olarak altın kolloidlerinde, kırmızı, menekşe ya da mavi renkler gözlenir[18], [19], [20].

Örneğin; piramit şekilli partiküller tetrakloroauratın sıcak sitrik asit varlığında indirgenmesiyle oluşurken; küresel şekilli partiküller tetrakloroauratın sıcak sodyum nitrat varlığında indirgenmesi ile oluşmuştur[19], [20].

Altın nanopartikül üretiminde ayrıca ultraviyole ışınlama, aerosol, litografi, laser ablasyon ve ultrasonik alanda yapılan çalışmalar gibi yöntemlerde kullanılmaktadır. Bu yöntemler ile oldukça saf ve iyi tanımlanmış altın nanopartikülleri elde edilse de, oldukça pahalı tekniklerdir.

Altın nanopartiküllerinin elde edilebilmesi için; düşük maliyetli ve çevre açısından güvenli altın indirgenmesine, kapsamlı yatırımlar yapılmaktadır ve bu alanda büyük çaba sarf edilmektedir. Günümüzde yeni yeni araştırılmaya başlayan bio-indirgeme tekniği ise hem çevresel hem de maliyet olarak avantajlı gözükmektedir.

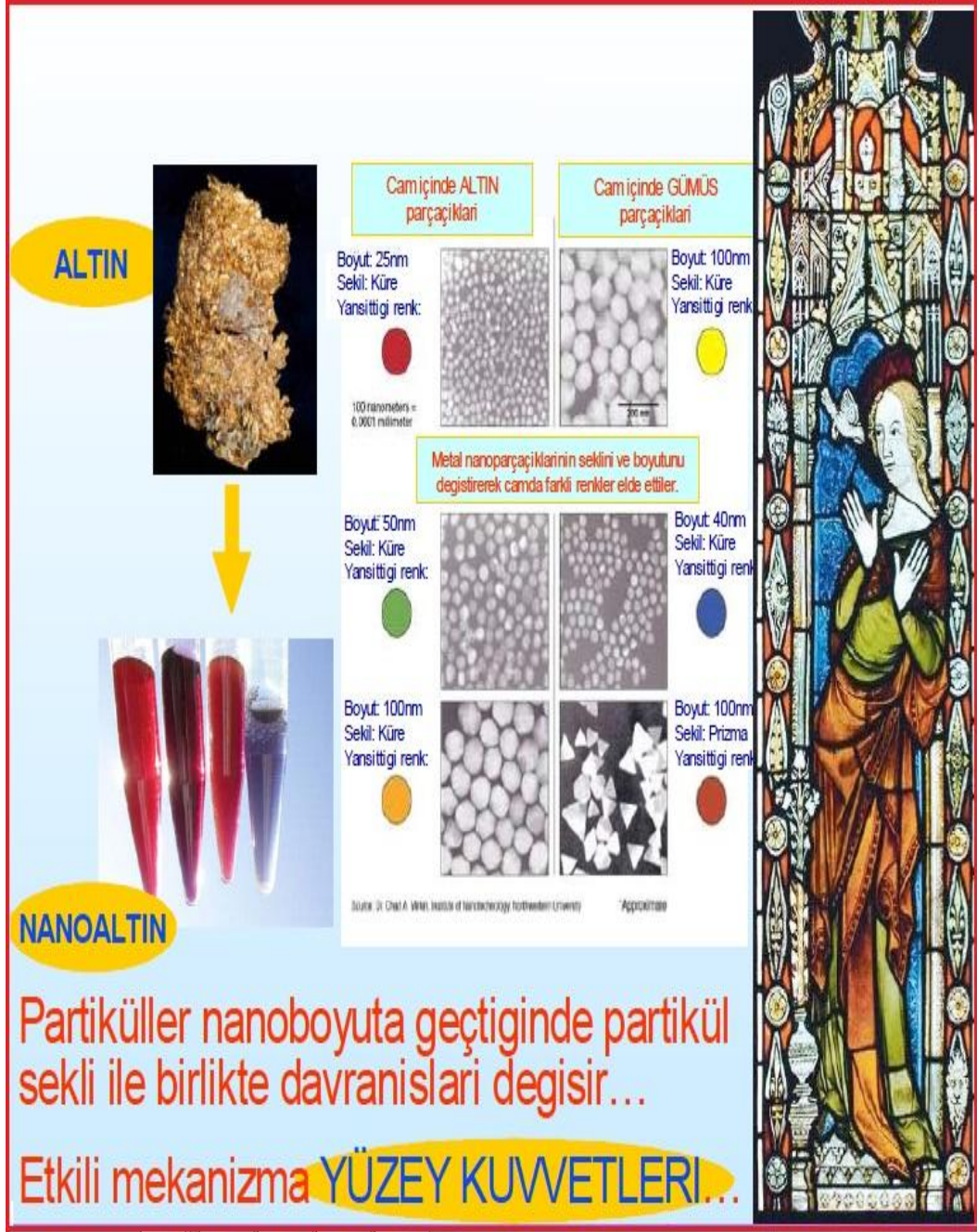
### **2.5.1 Altın Nanopartiküllerinin Uygulama Alanları**

Kollodial altının kullanımı 16.yüzyıla kadar uzanmaktadır. Altın nanopartikülleri cam ve gümüş boyamada kullanılmıştır. Örneğin Şekil 2.4'de görüldüğü gibi eski vitray camlardaki çeşitli renkler, camın karışımında bulunan nanoboyuttaki çinko ve kadmiyum sülfatlar, bakıroksit, kobalt, krom, altın ve demir gibi nanoparçacıklardan oluşmuştur. Bu nanoparçacıkların büyüklüğü yansıtılan ışığın dalga boyunu ve dolayısı ile rengini oluşturmaktadır. Altından küresel formda 25 nm boyutta kırmızı rengi sağlarken, 50 nm' de yeşil, 100 nm'de ise kavuniçi rengini elde etmişlerdir[21].

Ancak son zamanlarda nanopartiküllerin kimya sanayi, elektronik, kataliz ve nano ölçekte biyoteknoloji gibi yeni teknolojilerin gelişimindeki kapsamlı uygulamaları; bilim adamlarının oldukça ilgisini çekmektedir. Altın nanopartikülleri nanoelektronik ve yarıiletkenlerdeki kullanımlarında, sağladıkları özel nitelikleri nedeniyle yaygın olarak incelenmiştir[22], [23], [24], [25]. Ayrıca altın nanopartikülleri sulu çözeltide ağır metal iyonlarının belirlenmesinde kullanılan tekniklerin uygulamalarının geliştirilmesinde de incelenmektedir[26].

Altın nanopartiküllerinin biyoloji ve tıp alanındaki uygulamaları da oldukça geniştir. Biyolojik uygulamalarda biyosensörlerin geliştirilmesinde ve DNA belirlemede kullanılmaktadır[27], [14]. Tıp alanında yapılan bir uygulamada araştırmacılar; altın nanopartiküllerinin tümör hedefli ilaç sistemlerinde kullanılabilme yeteneğini göstermişlerdir. Altın nanopartiküllerinin çok güçlü ancak aynı zamanda oldukça zehirli

antikanser tümörü öldürme faktörü olan proteine bağlanabilme yeteneğini belirlemişlerdir. Çalışmalar göstermiştir ki; bu yöntemle tedavi edilen farelerde, antikanser tümörü öldürme faktörü olan proteinle tedavi edilenlere oranla, 10 kat artış gözlemlenmiştir. Altın nanoparçacıklarının bu antitümör tedavisine entegre edilmesi, bu faktörün verimini arttırmıştır[18].



Şekil 2.4 Çözelti renginin nanopartikül boyutuna bağlı olarak değişimi

Yapılan bir diğer uygulama da; 1-9 nm büyüklüğündeki altın nanoparçacıklarının radyoterapideki iyileştirmesini araştırmak için meme kanseri olan farelere enjekte edilmiştir. Sonuçlara göre bu yöntemle tedavi edilen farelerin % 86' sı yaşarken, sadece X-ışınları tedavisi uygulananların ise sadece %20' si yaşamıştır[28].

Bunlara ek olarak destek maddeli altın nanopartiküllerinin hidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak yararlı olduğu belirlenmiştir.[29].

## 2.5.2 Altın Nanopartikülleri İçin Üretim Yöntemleri

Yukarıda bahsettiğimiz tüm uygulamalarda, özel QA/QC (Quality assurance/Quality control) üretim koşulları gerektiren, iyi belirlenmiş şekil ve boyutlarda altın nanopartiküllerine ihtiyaç duyulmaktadır. İyi belirlenmiş şekil ve boyutlara sahip altın nanopartiküllerinin üretiminde kullanılan güncel teknikler Islak ve Kuru yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Islak methodlar, genellikle sodyumborohidrit, hidroksilamin, tetrokishydroxymethyphosphonium klorür (THPC) ve polivinil prolidin (PVP) gibi zararlı maddelerin kullanılarak altın tuzlarının indirgenmesini içermektedir. Kuru yöntemler ise; pek de çevre dostu sayılmayan ultraviyole ışınları, aerosol teknolojileri ve litografi gibi teknikleri kapsamaktadır[30].

Şimdiye kadar araştırmacılar ıslak ve kuru yöntemler ile magnezyum, silikon, titanyum, krom, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, niyobyum, boryum, sezyum ve tungsten metalleri içeren nanopartiküller üretmişlerdir. Bir diğer araştırmacılar ise yüksek saflıkta altın, gümüş, platin, paladyum, rutenyum ve indiyum nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Bunlara ek olarak partikül boyutunu kontrol edebilmek için de büyük çaba sarf etmişlerdir. Bu yöntemler ile başarılı bir şekilde iyi tanımlanmış altın nanopartikülleri üretilebilmesine rağmen; oldukça pahalı, insan ve çevre sağlığı açısından potansiyel tehlike oluşturmaktadır.

Altının bio-indirgenmesi ve bunu takip eden altın nanopartiküllerinin oluşumu ile ilgili; düşük maliyetli ve çevre dostu, güvenilir yöntemler üzerinde kapsamlı çalışmalar halen devam etmektedir[31].

### 2.5.2.1 Altın Nanopartiküllerinin Üretimine Ait Mekanizma

Nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler Aşağıdan yukarı (Bottom-up) ve Yukarıdan aşağı (Top down) olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir. Yukarıdan aşağı yöntemlerde hacimsel malzemeye, dışarıdan kimyasal ve mekaniksel işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nanoboyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağı yaklaşımın altın nanopartikül üretiminde kullanılması kısıtlıdır. Çünkü boyutu ve şekli kontrol etmek, aynı zamanda da boyutun dar bir alanda dağılımını sağlamak

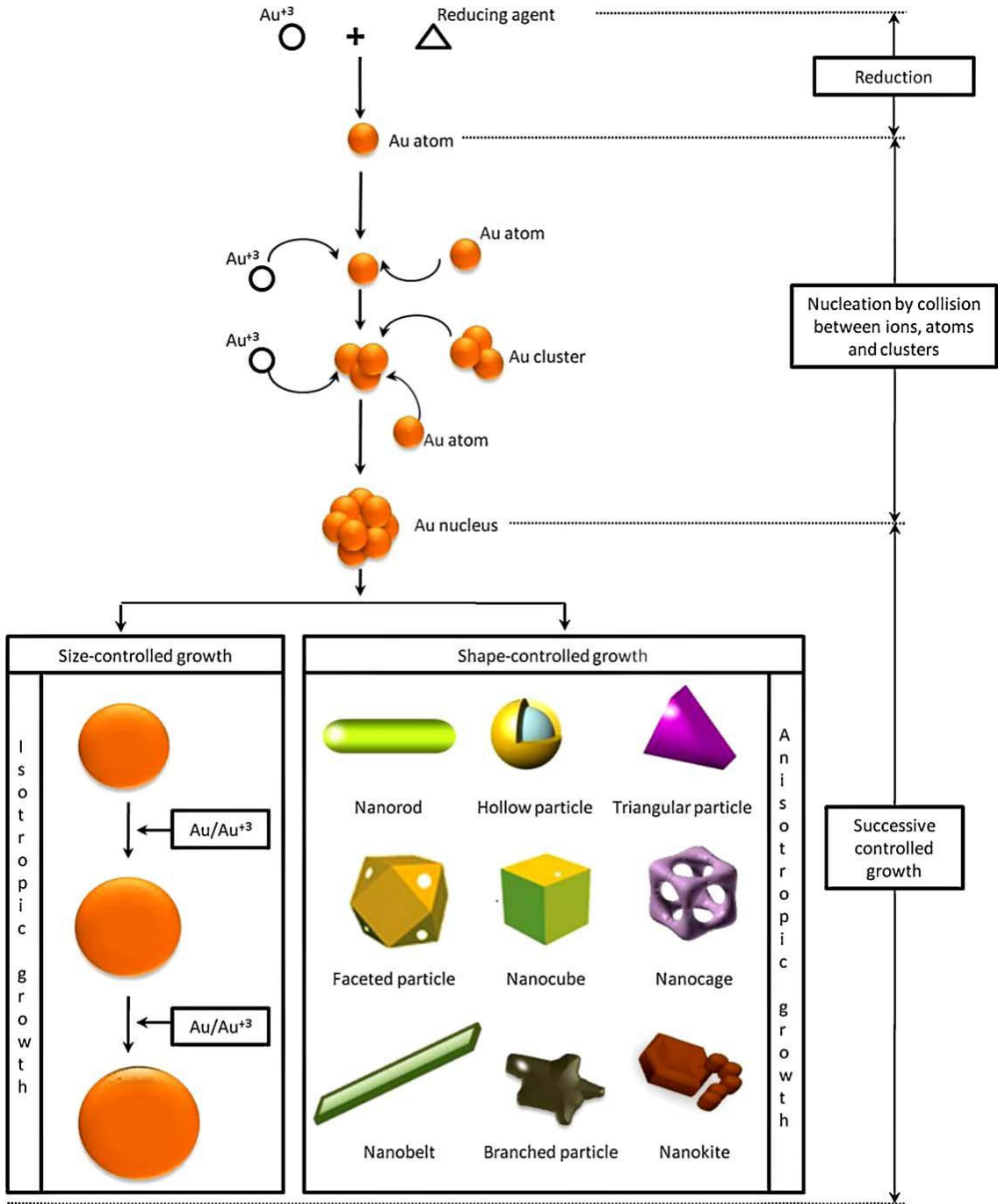
zordur. Aşağıdan yukarı yaklaşımda ise; nanoparçacık hazırlamak için ıslak kimyasal işlem yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem; altın tuzlarının kimyasal indirgenmesi, elektrokimyasal yolları ve organometalik bileşiklerin ayrıştırılmasını içermektedir.

Çözeltilerden kimyasal indirgeme yöntemiyle altın nanoparçacık üretiminin genel şeması şekil 2.5'deki[32] gibidir.

Birçok fonksiyonel altın nanoparçacıklarının hazırlanması 2 adımda gerçekleşmektedir.

- 1.Çekirdeklenme

- 2.Peşpeşe büyüme



Şekil 2.5 Kimyasal indirgeme yöntemiyle altın nanoparçacık üretim mekanizması[32]

indirgenme reaksiyonunda altın nanoparçacıkları; iyonlar, atomlar ve kümelerin birbirleriyle çarpışması yöntemiyle çekirdeklenebilirler.

Bu parçacıkların şekil ve büyüklüğünü kontrol etmek için izlenen diğer adım ise altın parçacıklarının kimyasal konsantrasyon ve pH gibi özel koşullarda peşpeşe büyütülmesi yöntemidir. Altın nanoparçacıklarının boyut kontrollü büyüme yöntemi, altın

parçacıklarının yüzeyindeki izotropik büyümesini gerektirir, buda parçacıkların zamanla büyüyerek sonunda küre şeklini alması ile sonuçlanmaktadır. İzotropik olmayan parçacıkların büyümesi ise belirli şekillerde altın nanoparçacıklarının oluşmasına sebep olmaktadır.

### **2.5.2.2 Altının Bio-indirgenmesi**

Bitki biyokütleleri canlı veya ölü bitkilerden elde edilen yenilenebilir(süresi uzatılabilir) enerji kaynaklarıdır. Bunlar genellikle elektrik, gaz ve biyolojik yakıt gibi maddeler üretmek için kullanılmaktadırlar. Bu yüzden biyokütle atıklarının nanopartikül sentezinde kullanılabilir olması oldukça ilgi çekicidir[32]. Araştırmacılar kurdukları canlı ve cansız biyolojik sistemlerde metal iyonlarının çözültiden, hücre duvarı ve diğer hücresel bileşenler tarafından adsorpsiyonunu incelemektedirler[33]. Bitki materyalleri kullanılarak nanopartikül sentezlenen çalışmalarda görülmüştür ki; klasik fiziksel ve kimyasal metodlarla elde edilen aynı boyut ve şekillerde nanopartiküller sentezlenmektedir. Yapılan çalışmalar, bitkisel materyallerin kullanımının çevre dostu bir yöntem olduğunu kanıtlamakta ve diğer methodlarda kullanılan zehirli ve kimyasal materyallere olan ihtiyacı ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca bitkisel materyaller kullanılarak nanopartikül üretimi oldukça basit ve etkili bir yöntemdir[34].

Yapılan çalışmalarda alglerin; altın iyonlarını, sulu çözültiden yüzeyleri sayesinde bağladığı ve altın nanopartiküllerini oluşturduğu gözlenmiştir. Ancak bitkiler tarafından kolloidal parçacıkların oluşumunu içeren bu mekanizmalar hala tam olarak anlaşılabilmiş değildir.

Buna ek olarak araştırmacılar bitki dokularını kullanarak, altının sulu çözültiden adsorpsiyonu ve uzaklaştırılmasına yönelik önemli teknikler geliştirmişlerdir [33].

Ayrıca Lujan ve arkadaşları hazırladıkları "PURPLE OF CASSIUS" isimli raporda , alg biomalzemelerinin sulu haldeki altın(III) ile reaksiyona girdiğini göstermişler ve benzer sonuçlar daha sonra yapılan birçok farklı biyomalzeme ile de elde edilmiştir [35].

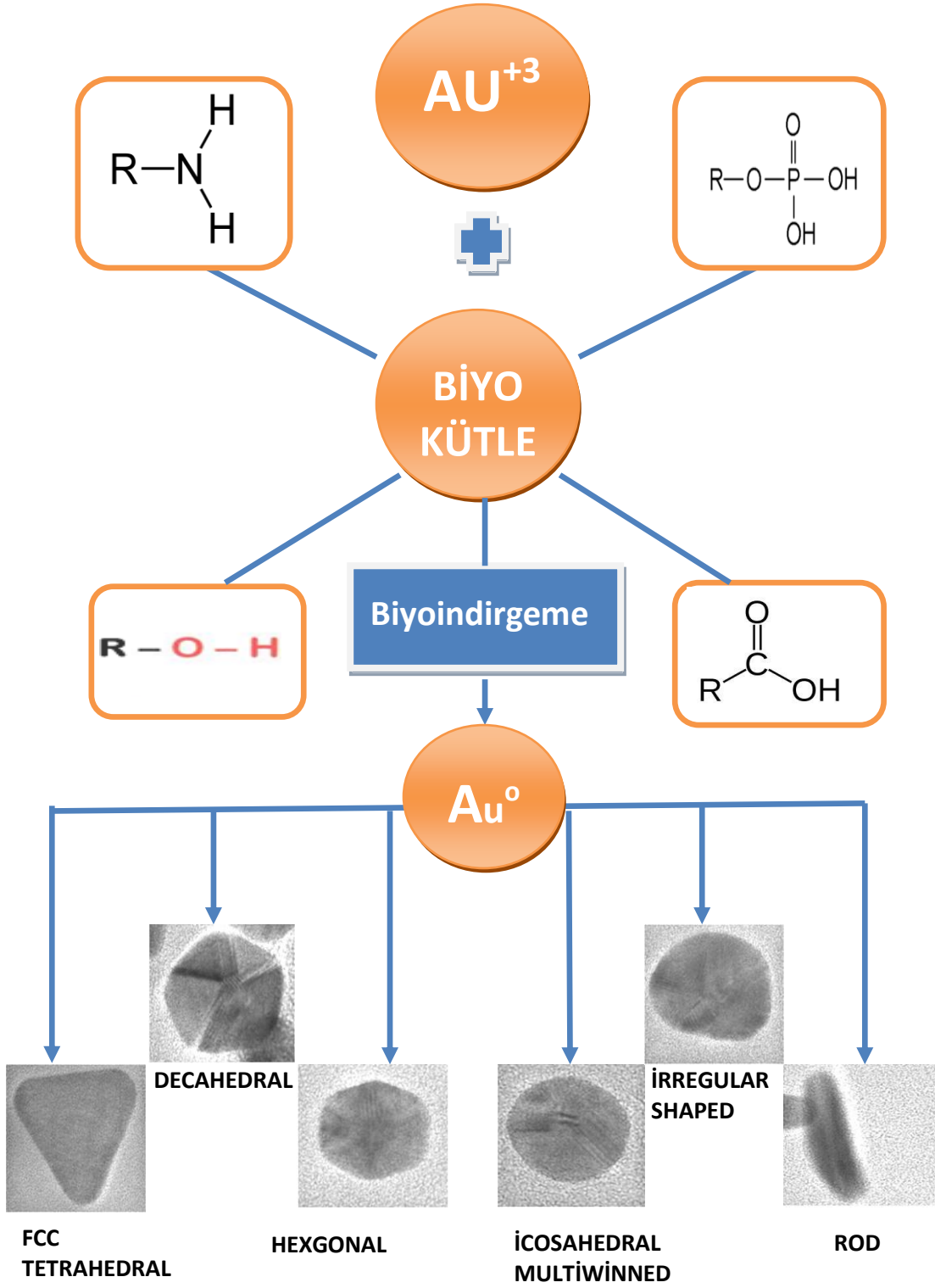
Bir diğer araştırmacılar ise; Şekil 2.6'da görülen, yaşayan yonca bitkisini kullandıkları yöntem ile altın iyonlarının orta düzeyde adsorpsiyonunu sağlamışlar ve farklı şekil ve boyutlarda altın nanopartikülleri elde etmişlerdir [36].



Şekil 2.6 Yonca (Medicago Sativa) bitkisi

Çalışmada kullanılan buğday bitkisinin kimyasal olarak içerdiği başlıca yapılar; karbonhidrat (nişasta şeklinde), yağlar, mineraller, aminoasitler, proteinler, şeker ve tuzlardır. Bu bitkiler sahip oldukları kompleks kimyasal yapıları sayesinde doğal kimyasal stabilizasyon mekanizması ile fcc tetrahedral, decahedral, hexagonal, icosahedral multiwinned, rod ve düzensiz yapılarda altın nanopartiküllerinin oluşumunu sağlamaktadır. Biyokütlenin metalleri bağlayan bölümü; kimyasal bileşikler içeren biyokütle hücreleridir. Metalleri biyokütleyle bağlayan kimyasal gruplar arasında şekil 2.7’de verildiği üzere; nükleik asitlerdeki amino ve fosfat grupları, proteinlerdeki amido, amino, karboksil gruplar ve polisakkaritlerdeki hidroksil gruplar yer almaktadır.

Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluşturmaktadır. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot, oksijen, hidroksil, amino ve fosfat grupları iyonların metal iyonları ile yer değiştirdiği düşünülmektedir[34].

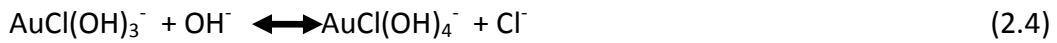
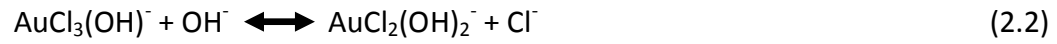


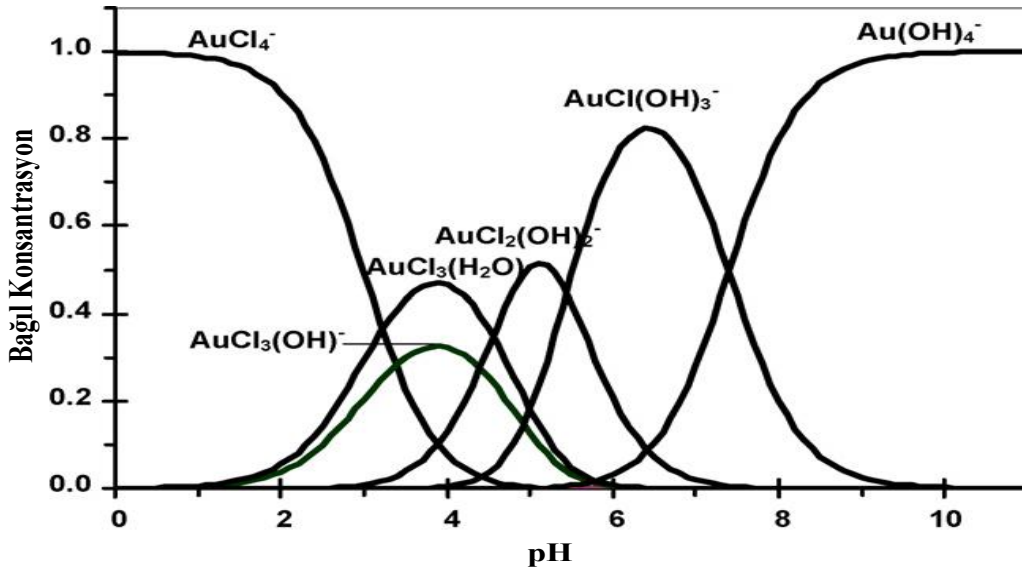
Şekil 2.7 Çözeltilerden biyoreduksiyon yöntemiyle altın nanopartikül üretim mekanizması

Yonca (Alfalfa) biyokütlesi tarafından altın iyonlarının indirgenmesi ve altın nanopartiküllerinin oluşumuna ait mekanizmada; araştırmacılar 3 mol klorür iyonunun 1 mol altın adsorbe ettiğini belirlemişlerdir ve alfalfa biyokütlesindeki amino ve karboksil gruplarında indirgenme sürecine katıldığını kanıtlamışlardır[31].

Altının biyokütle tarafından indirgenmesi ve nanopartikül oluşumuna ait mekanizma pH, biyokütle yüzey alanı, biyokütle miktarı, konsantrasyon, çalkalama süresi gibi özel koşullardan da etkilenmektedir. pH değeri biyosorpsiyon değerini etkileyen en önemli faktördür. Metalin çözeltideki kimyasal yapısını, biyokütle içinde bulunan fonksiyonel grupların aktivitesini ve ortamda başka metal varsa metalik iyonlar arasındaki yarışmayı etkilemektedir[31].

Araştırmacılar yüksek pH' larda, altının OH<sup>-</sup> iyonları ile bağ yapma eğiliminde olduğunu görmüşlerdir. Yüksek pH' larda yapılan çalışmalarda OH-Altın bağlarına ait ilginin yüksek olduğu belirlenmiştir. Aşağıda verilen; altının OH<sup>-</sup> iyonlarıyla kompleks oluşturma reaksiyonlarından da görüldüğü gibi yüksek pH' larda OH-Altın arasında oluşan bağlar çok güçlü olduğundan, bu bağların kırılması, altın(III)' ün biyokütle ile bağ yapması ve altın(0)'a indirgenmesi çok güçtür[30].

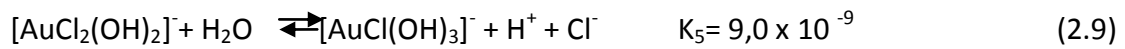
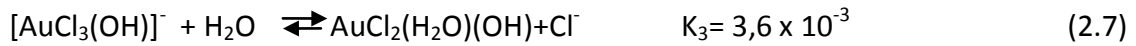




Şekil 2.8 Altının, pH ile bağıl konsantrasyon arasında çizilen türleşmesi

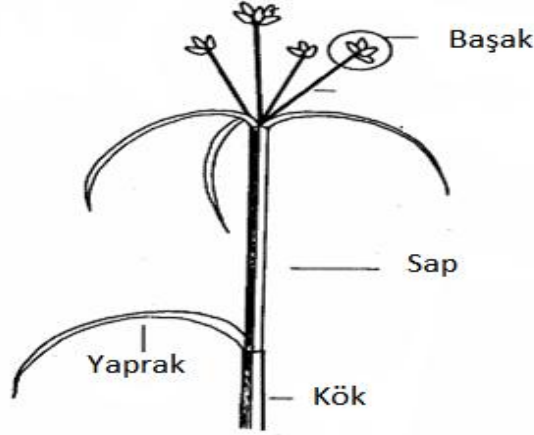
Şekil 2.8'de pH ile Bağıl Konsantrasyon arasında çizilmiş olan  $\text{AuCl}_4^-$  iyonunun türleşme grafiğinden görüldüğü gibi;

Altintetraklorür iyonunun sulu ortamda hidrolizi sonucunda farklı pH'larda altının (+3) değerliğinin değişmediği, ara basamaklarda kompleks yapılar oluştuğu görülmektedir. Bu çalışmada pH:3'de en çok bulunan kompleks yapılar  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$  ve daha az miktarda da  $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$  yapısı bulunmaktadır. Çalışılan pH:5'de en çok bulunan kompleks yapı  $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ 'dir. pH:8'de ise en çok sırası ile  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  ve  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$  kompleks yapıları bulunmaktadır.



## 2.6 Buğday Hakkında Genel Bilgi

Genel gösterimi şekil 2.9'daki gibi olan buğday, gramineae familyasına ait bir bitki olup aynı zamanda bir çim türü olarak da kabul edilmektedir. Buğday, eski çağlardan beri kullanılmakta olan en önemli besin türlerinden biridir.



Şekil 2.9 Gramineae familyasının genel gösterimi [37]

Bu bitki soğuk ve kuru iklimlerde yetişmesine rağmen, yüksek rakımlarda ve tropik iklimlerde de yetiştirilmektedir. Buna ek olarak buğday; sonbaharda ekildiğinde hasatı haziran ayında, mart ayında ekildiğinde ise hasatı ağustos ayında yapılmaktadır. Ayrıca buğday bitkisi 100 ile 60 cm civarında bir yüksekliğe kadar ulaşabilmektedir [37].

Kimyasal olarak buğday başlıca; karbonhidrat(nişasta şeklinde), yağlar, mineral ve aminoasitlerden oluşur [38]. Buna ek olarak proteinler, şeker, tuz da buğday yapısında bulunur [39].

Bu bitkiler sahip oldukları kompleks kimyasal yapıları sayesinde, doğal kimyasal stabilizasyon mekanizması ile altın nanopartiküllerinin oluşumunu sağlamaktadırlar.

Buna ek olarak bitki biyokütleleri, bio-indirgeme ve kolloidal oluşum mekanizmaları gibi kapsamlı bir çalışma için isole edilir. Dolayısı ile bir bitki sistemi içerisindeki doğal bileşiklerden yararlanılarak, yeni bir yöntemle benzer büyüklükte metal kolloidleri üretmek mümkündür.



Şekil 2.10 Buğday bitkisine ait başak kısmı [40]

Ekonomik ve ticari öneme sahip olması açısından buğday çeşitleri botanik yönden 3 türe dahil edilmektedir;

**Triticum aestivum:** Ekmeklik buğday

**Triticum durum:** Makarnalık buğday

**Triticum compactum:** Bisküvilik buğday

Bu çalışmada İstanbul Orhanlı'daki Sabancı Üniversitesi'ne ait sera kullanılarak, buğday bitkisinin yetiştirilmesi için gerekli şartlar oluşturulmuştur. Çalışmamız için protein bakımından en zengin ekmeklik buğday türüne dahil olan Balcalı 2000 çeşidine ait tohum kullanılmış ve ocak ayında ekilen tohumlar mayıs ayında 4 ay boyunca haftada 3 gün sulanarak yetiştirilmiş ve yaklaşık olarak 60-70 cm civarında yeterli boya ulaştığında hasat edilmiştir. Çalışmada; şekil 2.10'da gösterilen buğday bitkisine ait başak ve ayrıca yaprak kısımları kullanılmıştır.

## 2.7 Nanoyapıların Karakterizasyonunda Kullanılan Aletler

Nano yapılar için çeşitli karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler ve buluşlar, nano yapıların atomik boyuta kadar görüntülenmesine izin vermektedir. Yapısal, optik ve elektron geçiş özellikleri gibi nano yapıların birçok özelliği incelenebilmektedir. Bu gelişmeler sonucunda artık günümüzde atomları görüntülemek mümkündür. Geliştirilen bazı cihazlar ve bunların çalışma prensipleri aşağıda verilmektedir;

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

BET Yüzey Alanı Analizi

Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi ile Partikül Büyüklüğü Analizi (DLS)

UV-Visible Absorpsiyon Spektroskopisi

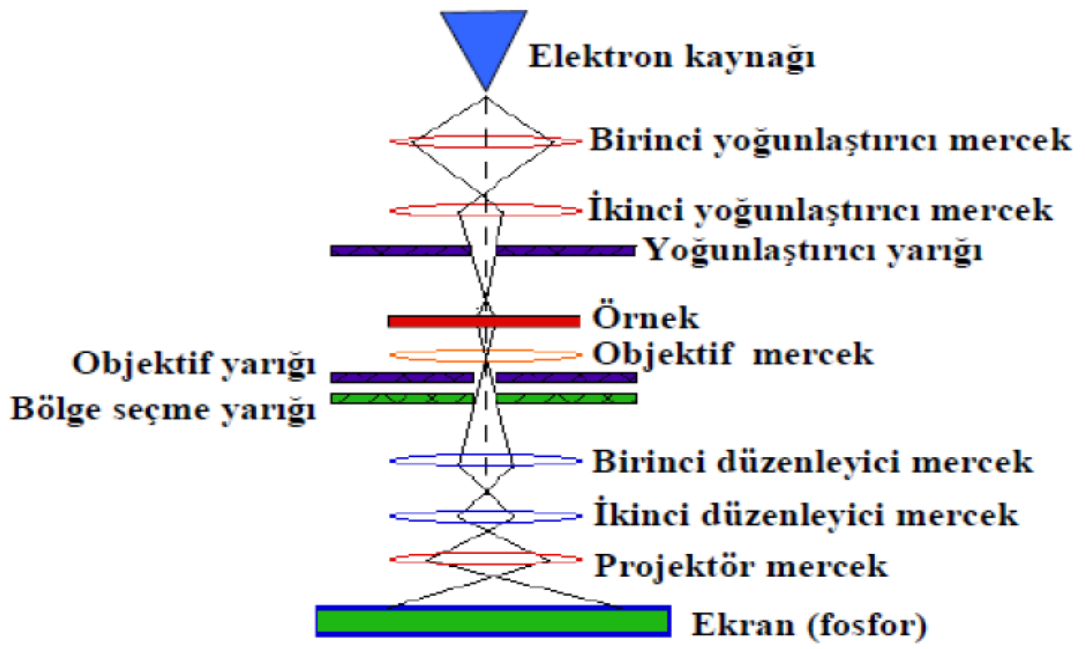
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

### 2.7.1 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Kırınıma uğrayan elektronlar difraksiyon paterni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirler. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomları ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler. TEM ile;

- Mikroyapı incelemeleri
- Arayüzey incelemeleri
- Kristal yapısı belirleme
- Çok küçük bölgelerden kimyasal analizler yapılabilir [41].

Bu çalışmada buğday biyokütlesine bağlanan altın(III)' ün indirgenmesiyle oluşan altın nanopartiküllerinin karakterizasyonunda şematik yapısı şekil 2.11'de gösterilen TEM kullanılmıştır.

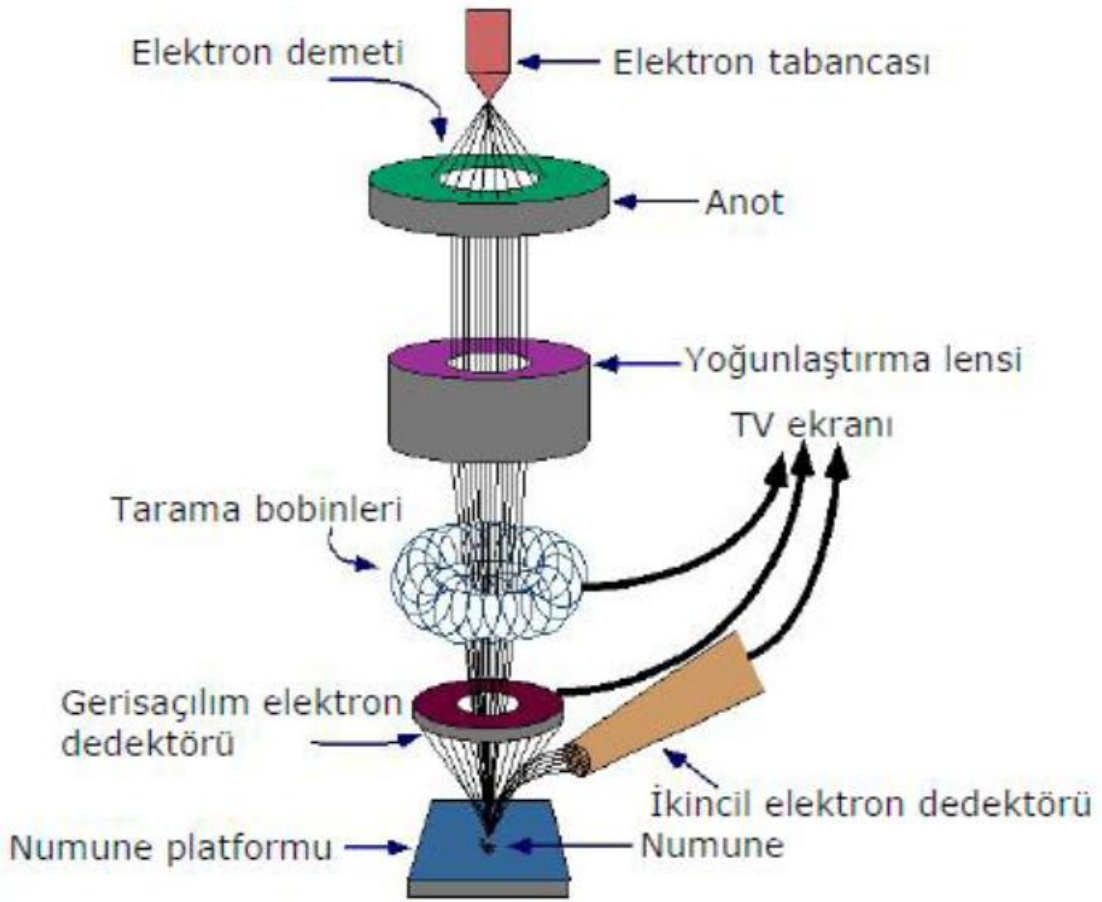


2.11 TEM'in şematik gösterimi

### 2.7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu şekil 2.12'de görüldüğü gibi

optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 2.12 SEM'in şematik gösterimi

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [42],[43].

### **2.7.3 Enerji Saçılmalı X-Işını Spektrometresi (EDS)**

EDS, numuneden çıkan karakteristik x-ışınlarının enerjilerinin toplanması ve değerlendirilmesine dayalı bir tekniktir. Bu amaçla SEM'e takılan ve sıvı azot ile soğutulan bir detektör kullanılır. Malzeme içindeki atomlar yüksek enerjili elektronlar tarafından iyonize olduklarında, karakteristik x-ışınları yayarlar. Bu x-ışınları, EDS dedektöründe bulunan bir Si(Li) kristali tarafından elektronik sinyallere çevrilir ve sonuçlar numune içinde bulunan atomların x-ışınları enerji histogramlarına dönüştürülür. EDS analizi ile örneğin içeriği ve varsa alt bileşenleri hakkında kalitatif ve yarı kantitatif bilgi elde edilir [44].

### **2.7.4 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)**

X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) malzemenin içerdiği fazları belirlemekte, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu belirlemede, tanecik yönelimi belirlemede, kimyasal kompozisyonu belirlemede ve örgü sabitlerini bulmada çokça kullanılan bir yöntemdir. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir [45].

### **2.7.5 BET Yüzey Alanı Analizi**

Maddelerin özgül yüzey alanlarının ölçümü için kullanılan temel bir analiz tekniği olan BET teorisi, maddenin yüzeyi üzerine gaz moleküllerinin fiziksel olarak adsorplanması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde genellikle 1 atm altındaki basınçlar altında, normal kaynama noktasında (-195,8°C) dengede adsorplanan azot miktarı ölçülür. Gözlemlenen hacimler standart sıcaklık ve basınçta (0°C ve 1 atm) cm<sup>3</sup> cinsine dönüştürülür ve mm basınç değerlerine karşılık adsorplanan gaz hacmi grafiği elde

edilir. Brunauer ve Emmett bu çalışmayı silika üzerinde gerçekleştirmiş ve çeşitli gazların silika üzerinde adsorpsiyon izotermelerini elde etmiştir. Adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak katı numunenin yüzey alanını hesaplamak için BET yöntemi, Langmuir izotermine ait denklemi çok tabakalı adsorpsiyona (multilayer adsorption) uyarlayarak genişletmiştir. Bu denklemin geliştirilmesi kısaca anlatılmıştır;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m}$$

(2.11)

Denklemi Langmuir izoterminin başka bir formda düzenlenmiş halidir. Bu denklemde p, gazın kısmi basıncı; K, adsorpsiyon denge sabiti; V, katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi değerlerini göstermektedir. V<sub>m</sub> değeri katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplandığı düşünülüğünde gerçekleşen adsorplanmış hacmi yani gazın bir tek moleküler tabakaya (monomolecular layer) tamamen adsorplanmasıyla oluşan hacmi vermektedir [46]. Bu çalışmada elde edilen nano yapıların BET yüzey alanları analiz edilmiştir.

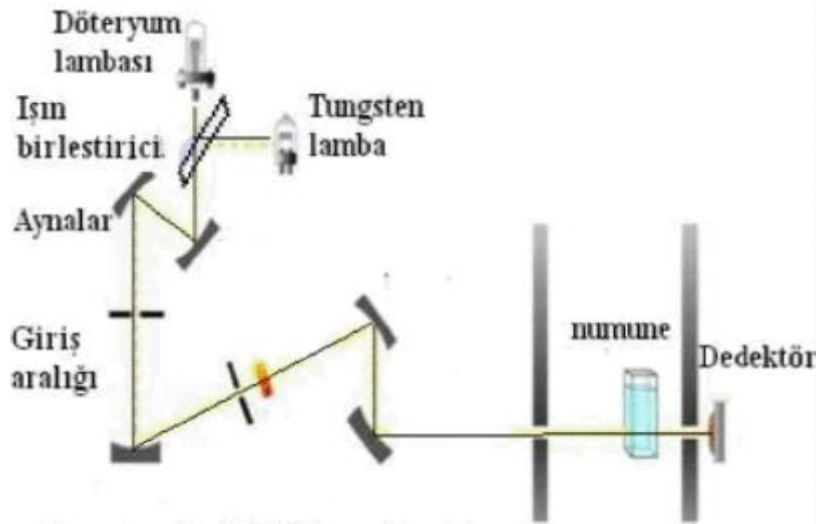
#### **2.7.6 Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi (Dynamic Light Scattering - DLS)**

Dinamik ışık saçılımı yöntemi (DLS) partikül büyüklüklerinin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. DLS seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim, parçacığın hareketine, buna bağlı olarak da parçacığın büyüklüğüne, ortamın viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. Kolloidler iki temel ışık saçılımı yöntemiyle karakterize edilir. Statik ışık saçılımı yöntemi polimerlerin molekül ağırlığı, dönme yarıçapı ve ikinci viral katsayı belirlenmesinde kullanılır. Dinamik ışık saçılımı yöntemi hidrodinamik büyüklük, difüzyon katsayısı, dağılım indeksi ve parçacık büyüklüğü dağılımının elde edilmesinde kullanılır. İki tekniğin birleştirilmesi, çözelti içerisindeki parçacığın yapısının belirlenmesi için bilgi verir. DLS yöntemi mikron düzeyindeki parçacıklar, nano büyüklükteki parçacıklar ve makromoleküller için uygundur. Polimer çözeltileri, kolloidal sistemler, kümeler, miseller, biyolojik sistemler (proteinler, hücreler, lipozomlar), pigmentler, boyalar, yapıştırıcılar ve petrol ürünleri analizleri yapılmaktadır [5].

Bu çalışmada elde edilen nano yapıların partikül büyüklükleri DLS ile belirlenmiştir.

### 2.7.7 UV-Visible Spektrofotometresi

UV-Visible Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi 160-780 nm dalga boyu arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bunun sonucu olarak UV-Vis Spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır[47]. Bu çalışmada buğday biyokütlesi ile reaksiyonu gerçekleştirilen  $KAuCl_4$  çözeltisinde bağlanmadan kalan Altın(III) iyonlarının analizi bu yöntemle yapılmıştır.

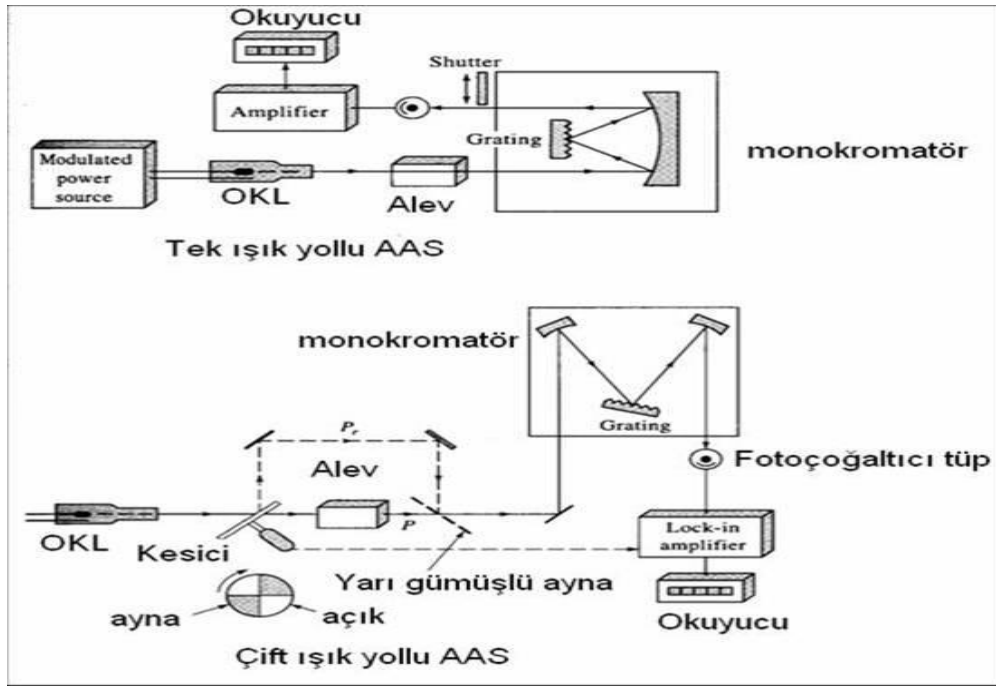


Şekil 2.13 Çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi

### 2.7.8 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde, metallerin çoğu ile az sayıda az sayıda ametalin analizi yapılır. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi'nde element, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu numune bir alev içerisine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarımetal) analiz edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye

düştüğünden bu elementler bu metotle analiz edilemez. Metotun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir. IşığI absorplayan atomlarda temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır[48]. Bu çalışmada buğday biyokütlesi ile reaksiyonu gerçekleştirilen  $\text{KAuCl}_4$  çözeltisinde bağlanmadan kalan Altın(III) iyonlarının analizi bu yöntemle yapılmıştır.



Şekil 2.14 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

## 2.8 Önceki Çalışmalar

J.L. Gardea-Torresdey vd., tarafından[33]'de yapılan çalışmada bitki biyokütlesinden altın nanopartikül sentezine dair ilk çalışma rapor edilmiştir. Araştırmacılar 0,1 M Au(III) çözeltisini 10 mg alfalfa biyokütlesi ile farklı pH değerlerinde reaksiyona sokmuşlardır. Sonuçlar; alfalfa biyokütlesinin Au(III) ün Au(0) a indirgenmesinde ve farklı şekil ve boyutlarda nanopartikül oluşumunda etkili olduğunu göstermiştir.

Armendariz vd., tarafından [30] de yapılan çalışmada 2-6 arasında değişen farklı pH' larda, buğday biyokütlesi ile 0,3 mM potasyumtetrakloroaurat çözeltisinin reaksiyona sokulması ile Au(III) biyokütle tarafından Au(0)'a indirgenmiş ve düzgündörtüzlü, dekahedral, hegzagonal, çoklu iç içe geçmiş ve çubuk şeklinde altın nanopartikülleri oluşmuştur. Bu çalışma biyomateryaller tarafından çubuk şeklinde nanopartiküllerin elde edildiği ilk çalışma olmuştur.

Armendariz vd., tarafından [30] de yapılan bir diğer çalışmada indirgen ajan olarak yulaf biyokütlesi kullanılmıştır. 2 ile 6 arasında değişen PH aralıklarında yulaf biyokütlesi potasyumtetrakloroaurat çözeltisi ile reaksiyona sokulmuş ve buğday biyokütlesinde olduğu gibi bu çalışmada da düzgündörtüzlü, dekahedral, hegzagonal, çoklu iç içe geçmiş, düzensiz ve çubuk şeklinde nanopartiküller üretilmiştir

Lopez vd., tarafından [49] de yapılan çalışmada; Au(III)'ün şerbetçi otu (hops) tarafından indirgenme kapasitesi üzerine, kimyasal modifikasyon etkisi incelenmiştir. XAS, XANES ve EXAFS kullanılarak yapılan çalışmalarda Au(III)'ün Au(0)'a indirgenmesinde yerli, esterlenmiş ve hidrolize edilmiş şerbetçi otu kullanılmış ve sırasıyla %81, %70 ve %83 oranında indirgenme belirlenmiştir.

Egorova vd., tarafından [50] de doğal bir bitki pigmenti olan quercetin kullanarak, su içerisinde, hava-oksijen varlığında gümüş ve bakır tuzlarının indirgenmesi gerçekleştirilmiş, kararlı gümüş ve bakır nanopartikülleri elde edilmiştir. Araştırmacılar 1-1,5 nm arasında değişen boyutlarda parçacıklar elde etmişlerdir.

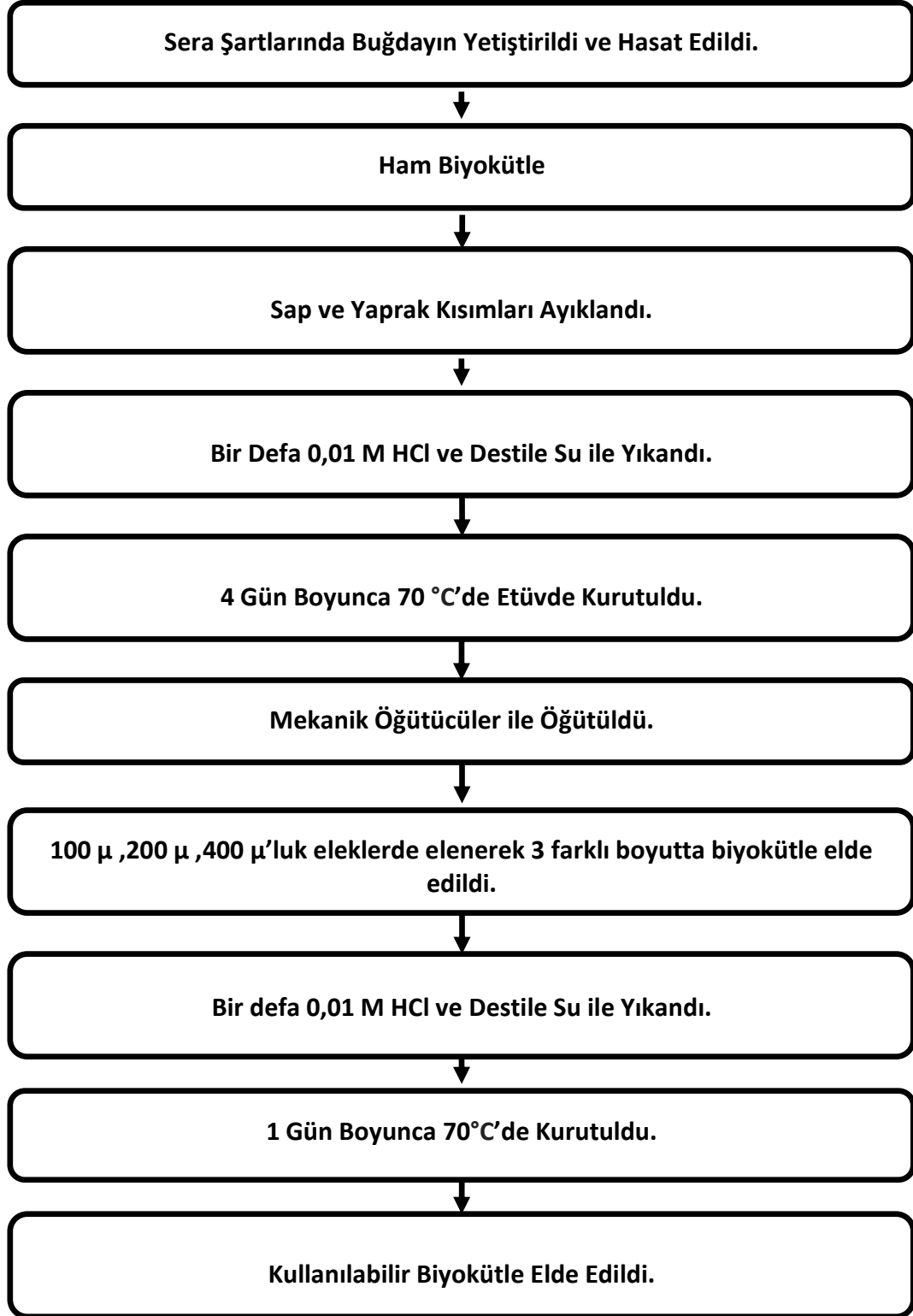
Shankar vd., tarafından [51] da limon özü otu kullanılarak Au(III)'ün indirgenmesi ve nanoparçacık oluşumu araştırılmıştır. Araştırmacılar Au çözeltisi içerisine farklı miktarlarda limon özü ekstresi koymuşlardır. Elde edilen sonuçlara göre eklenen limon özü ekstresi arttıkça, üçgen ve altıgen şekilli partiküllerin ortalama boyutlarında azalma

gözlenmiştir. Ancak küresel parçacıkların sayısı, ekstre miktarı arttıkça üçgen/altıgen parçacıkların sayısına göre artmıştır.

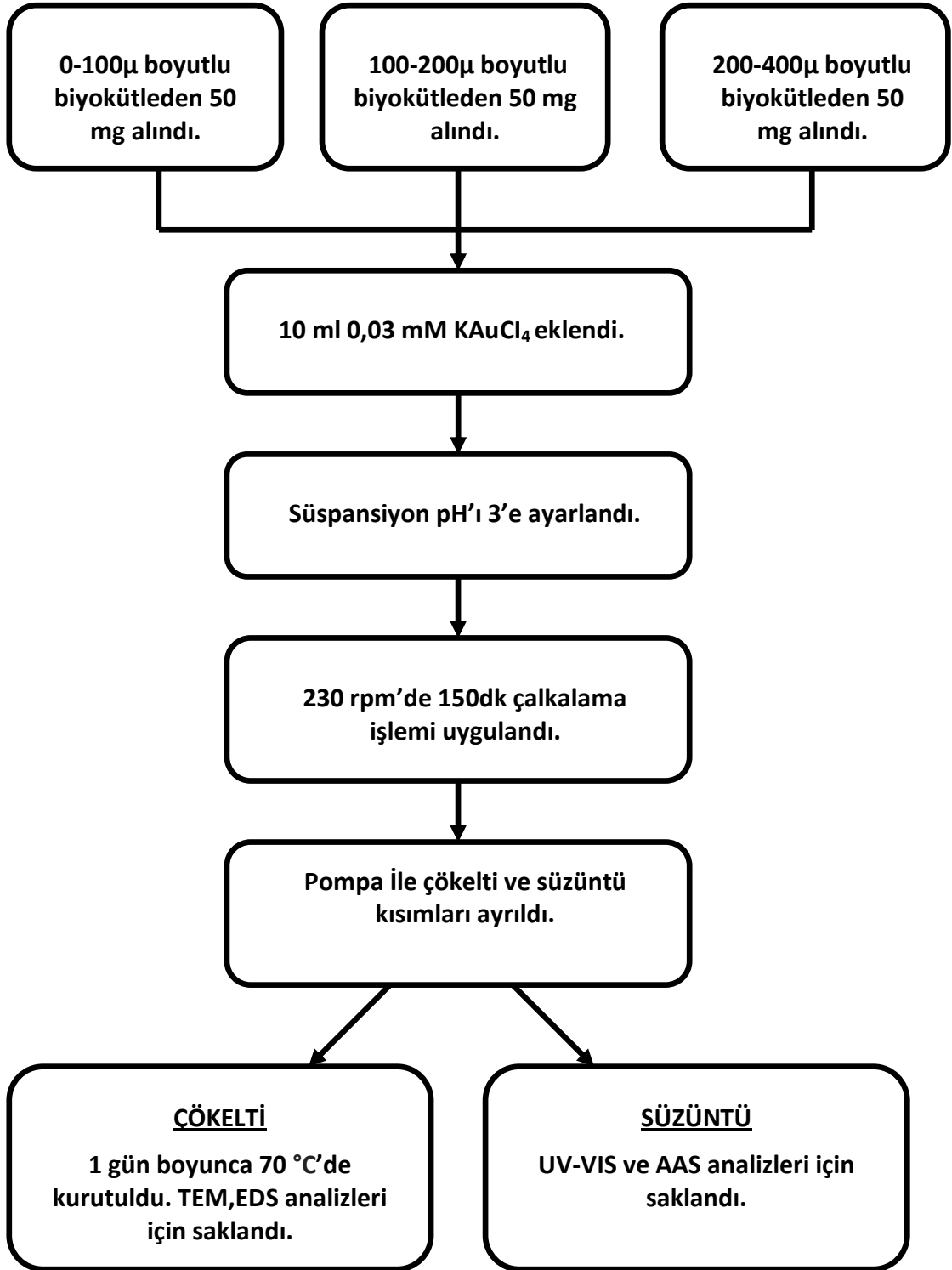
Shankar vd., tarafından [52] de yaptıkları bir başka çalışmada; sardunya yapraklarının ham özü kullanılarak gümüş nanopartikülleri üretilmiştir. Araştırmacılar temizlenmiş, ince kıyılmış ve 5 dk. distile su içerisinde kaynatılmış sardunya yaprakları ile  $10^{-3}$  M Ag(I) iyonlarına ait çözeltiyi reaksiyona sokmuşlardır. Yapılan analizlere göre 16 ile 40 nm arasında değişen boyutlarda gümüş nanopartikülleri elde edilmiştir.

Mallikarjuna vd., tarafından [53] de kahve ve çay özleri kullanılarak paladyum ve gümüş iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan analizlerde 430 nm civarında gümüş nanopartiküllerinin oluşumuna dair pikler gözlemlenmiştir. TEM kullanılarak yapılan daha ayrıntılı incelemelerde ise, gümüş nanopartiküllerinin poli-disperse olduğu ve paladyum parçacıklarının katmanlı yapısı gözlenmiştir.

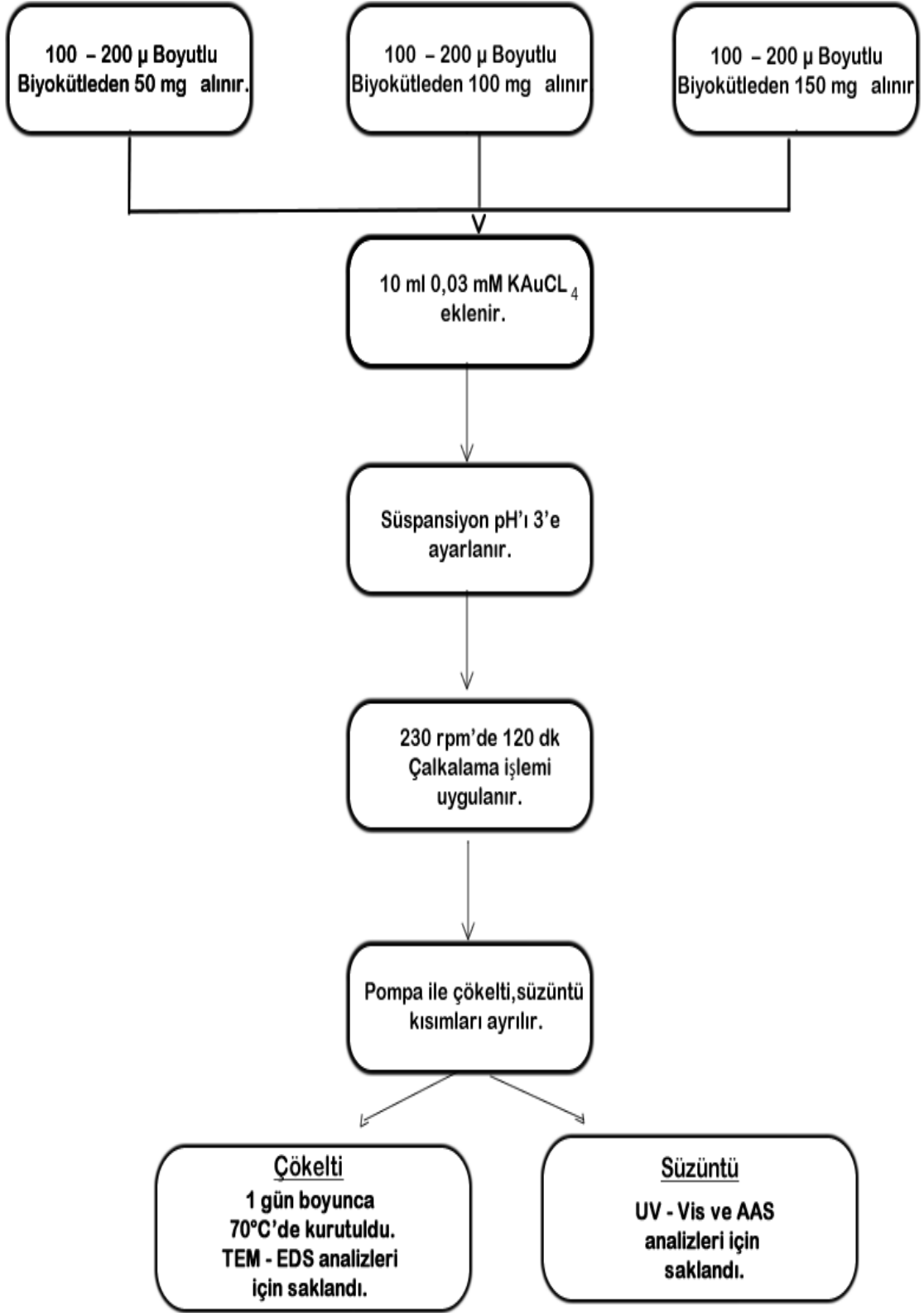
## 2.9 Çalışmaların Akım Şemaları



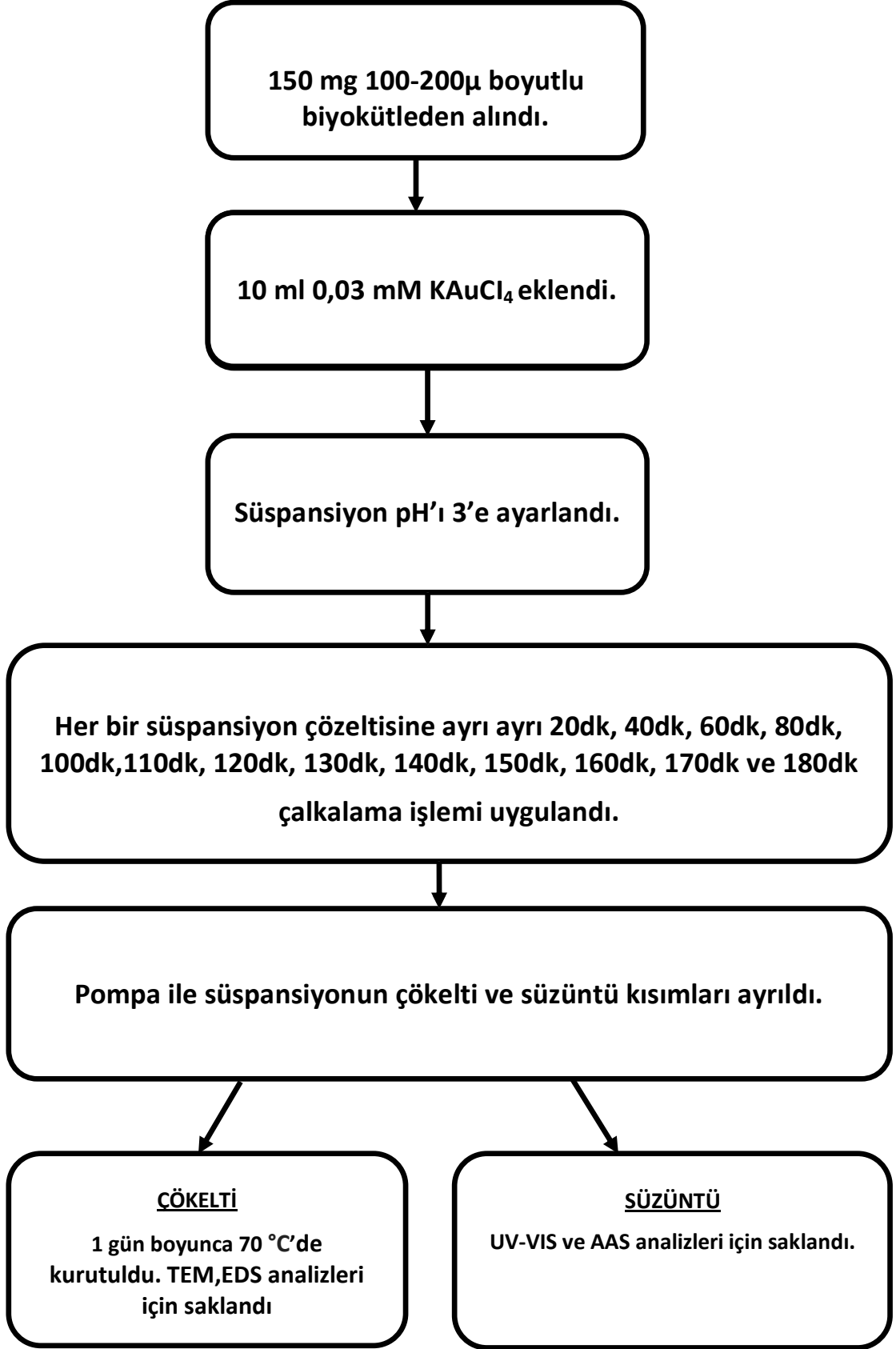
Şekil 2.15 Ham biyokütlenin işlenmesine ait akım şeması



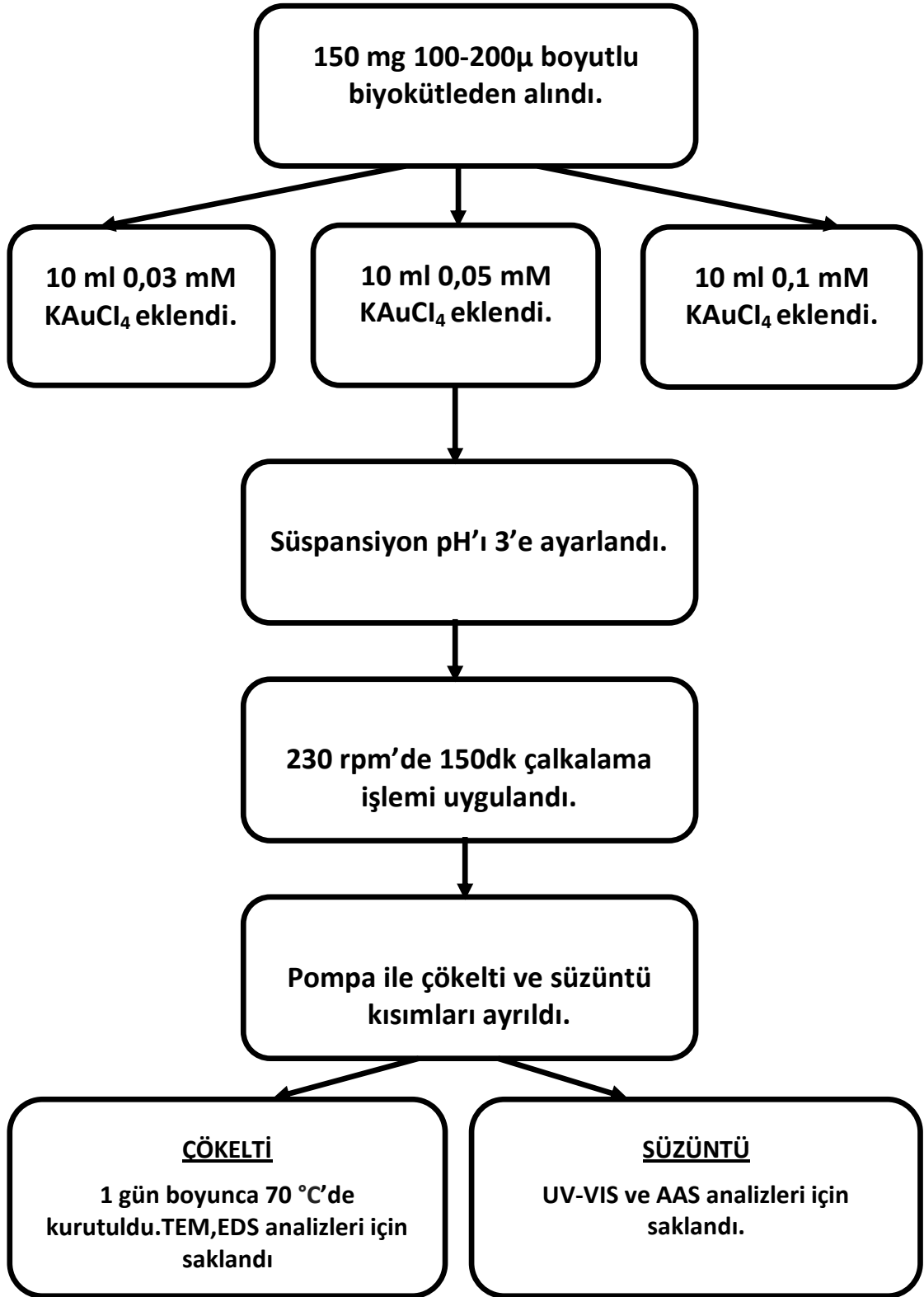
Şekil 2.16 Biyokütle tanecik boyutu deneyinin akım şeması



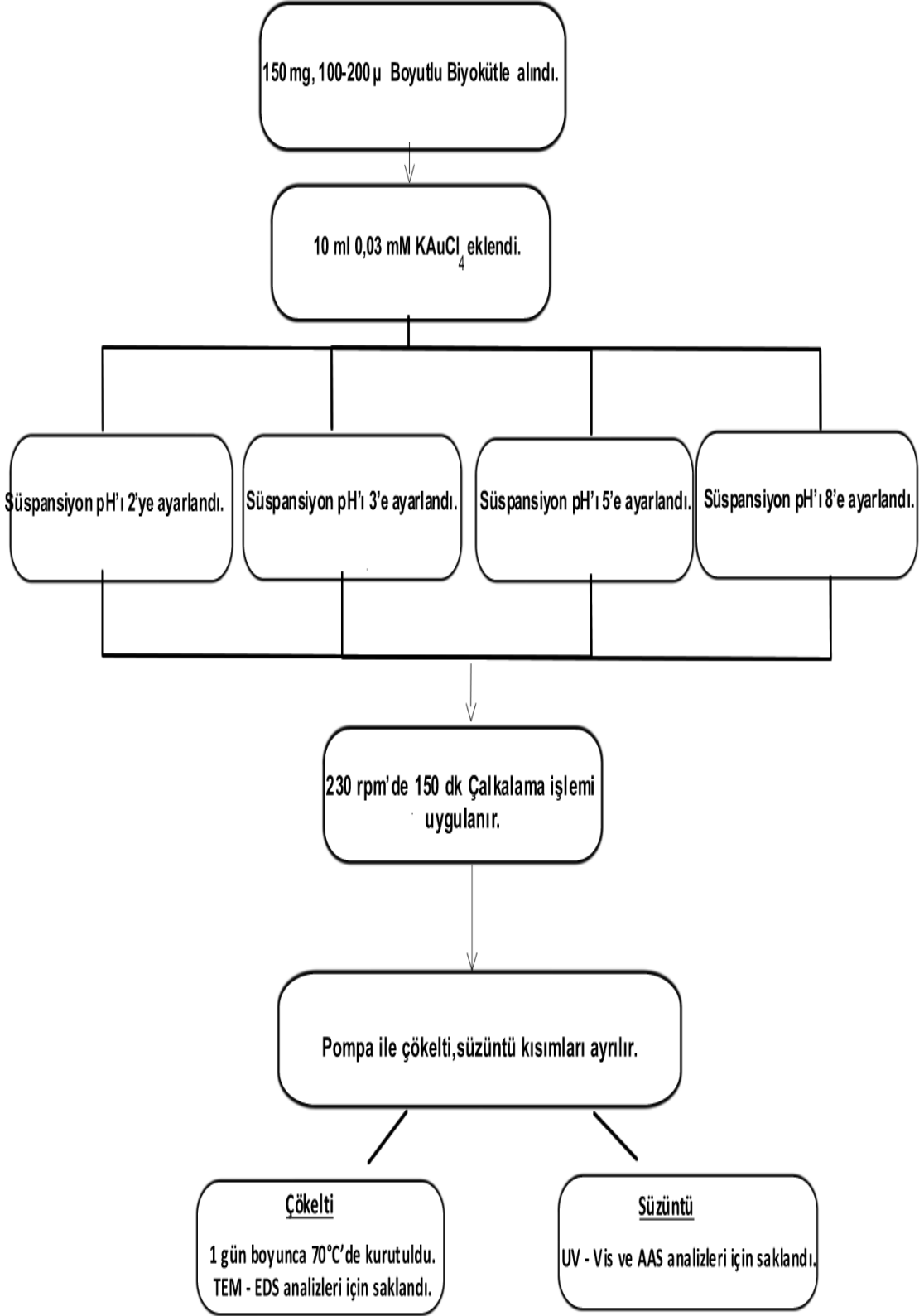
Şekil 2.17 Biyokütle miktar deneyinin akım şeması



Şekil 2.18 Çalkalama süresi deneyine ait akım şeması



Şekil 2.19 Altın konsantrasyonu deneyi akım şeması



Şekil 2.20 pH deneyi akım şeması

#### 3.1 KULLANILAN ALET VE KİMYASALLAR

##### 3.1.1 Kullanılan Aletler

- Etüv: Heraeus
- Analitik Terazisi: Sartorius A 200S
- Çalkalama Cihazı: Multi-Shaker PSU 20 (BIOSAN)
- pH Metre: CG 818 (SCHOTT GERATE)
- Süzme Cihazı: LABTECH. DAIHAN LVP-500
- UV-Visible Spektrofotometresi: Agilent 8453
- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi: AA-6800 SHIMADZU
- BET Yüzey Analiz Cihazı: Quantachrome Quadrasorb SI
- Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi: Malvern Nano-ZS
- Geçirimli Elektron Mikroskobu: Jeol TEM 2010
- Elek: Kunststoff-Analysensieb Nylon DIN 4179 W:100 µm, 200 µm, 400 µm

### 3.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada %99 saflıkta (Aldrich)  $\text{KAuCl}_4$  tuzunun çözülmesi ile 0,1 mM Stok çözelti hazırlandı. Stok çözeltiden deneyde kullanılmak üzere 0,03 mM  $\text{KAuCl}_4$  çözeltisi hazırlandı. Biyokütlelerin asitle ön yıkama işlemi için 0,01 M'lık HCl çözeltisi hazırlandı. pH ayarlaması için 0,01 M HCl ve 0,1 M'lık NaOH çözeltisi kullanıldı. Deneylerin büyük kısmında destile su, çözelti hazırlama işlemlerinde ise ultra saf su kullanıldı. Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Deneyde kullanılan buğdaylar Balcalı 2000 cinsi ekmeklik buğdaylardır.

### 3.2 BİOKÜTLE ÖRNEKLERİNİN YETİŞTİRİLMESİ VE HAZIRLANMASI

Bu çalışmada protein bakımından en zengin ekmeklik buğday türüne dahil olan orijinal Türk buğdayı Balcalı 2000 çeşidine ait tohum kullanılmış ve ocak ayında Şekil 3.1'de görüldüğü gibi birer hafta ara ile ekilen tohumlar mayıs ayında 4 ay boyunca haftada 3 gün sulanarak yetiştirilmiş ve yaklaşık olarak 60-70 cm civarında yeterli boya ulaştığında hasat edilmiştir. Çalışmada; buğday bitkisine ait sadece başak ve yaprak kısımları kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Sera şartlarında birer hafta arayla ekilerek yetiştirilen buğdaylar

Hasat edilen buğdayların başak ve yaprak kısımları ayıklandı. Bu kısımlar bir defa 0,01 M HCl ve bir defa da destile su ile yıkandı. Burada bitkilerin asit ve su ile yıkanmasındaki amaç; biyoküteller üzerinde altın(III)'ün bağlanmasını engelleyebilecek ve altın anopartiküllerinin oluşumunu engelleyebilecek metaryellerin temizlenmesini sağlamaktır. Yıkanan buğdaylar daha sonra 4 gün boyunca 70 °C' de kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan biyoküteller altın(III)'ün biyokütle yüzeyine bağlanabilmesi için homojen bir yüzey elde etmek amacı ile öğütücülerde öğütülmüş ve daha sonra deneysel aşamada uygun biyokütle boyutunu belirlemek amacı ile 100, 200 ve 400 mikronluk eleklerde elenerek 3 farklı boyutlu biyoküteller elde edilmiştir. Eleme işlemi bittikten sonra 3 farklı boyuta ayrılan biyoküteller tekrar 0,01 M HCl ve destile su ile yıkanmış süzölmüş ve 1 gün boyunca 70 °C' de kurutulmaya bırakılmıştır.

### **3.3 BUĞDAY BİYOKÜTLESİ ÜZERİNE ALTIN(III)'ÜN BAĞLANMASI VE ALTIN NANOPARTİKÜLLERİNİN OLUŞUMU ÜZERİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**

Deneysel kısımda altın(III)'ün biyokütleyle bağlanması ve altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine 5 parametrenin etkisi araştırılmıştır. Bunlar;

- Biyokütle tanecik boyutu
- Biyokütle miktarı
- Çalkalama süresi
- Altın konsantrasyonu
- PH

#### **3.3.1 Altın(III)'ün İndirgenmesi ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine *Biyokütle Tanecik Boyutunun Etkisi***

Bu çalışmada; diğer dört parametre(biyokütle miktarı, karıştırma süresi, altın konsantrasyonu, pH) literatürde çalışılmış değerler referans alınarak sabit tutulmuş ve bölüm 3.2'de bahsedildiği gibi elenerek hazırlanan 3 farklı boyuttaki biyokütlenin 0,03 mM'lık altın çözeltisiyle etkileşimi incelenmiştir.

<100 mikron(**B1**) boyutlu buğdaydan **50 mg**

100-200 mikron(**B2**) boyutlu buğdaydan **50 mg**

200-400 mikron(**B3**) boyutlu buğdaydan **50 mg** alınmıştır.

Her biyokütle numunesi üzerine **0,03 mM** KAuCl<sub>4</sub> çözeltisinden 10 ml eklendi.

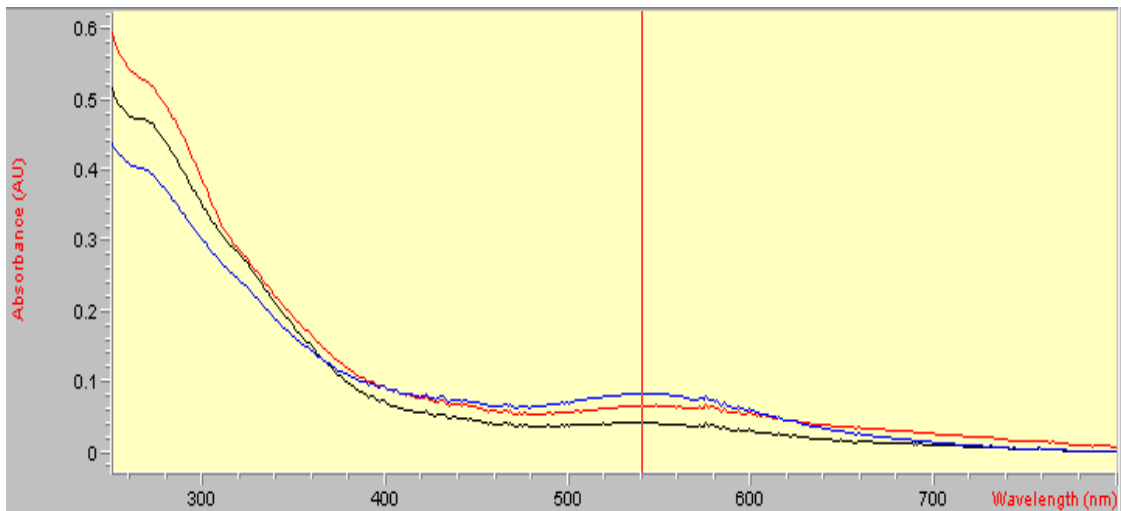
Hazırlanan her bir süspansiyonun **pH**'ı **3**'e ayarlanmıştır.

Her süspansiyon çözeltisi **PH**'ları ayarlandıktan sonra Multi-Shaker PSU-20 sarsma cihazı kullanılarak 230 rpm'de **120 dakika** çalkalama işlemine tabi tutuldu. Çalkalama işlemi sonunda 3 numunenin renginin de şeffaf halden koyu pembe-mor karışımı bir renge dönüştüğü gözlemlendi.

3 numunenin her biri süzme cihazından birkaç kez geçirildi, çökelti ve süzüntü kısımları ayrıldı. Çökelti kısımları TEM de analiz edilmek üzere desikatörde bekletildi. Süzüntü kısımları ise UV Spektrometresinde analiz edildi.

### 3.3.1.1 UV Çalışması

Yapılan dalga boyu taramasında görüldü ki altın nanopartikülleri yaklaşık olarak 540 nm ve civarında belirgin spektrum vermektedir. Bu çalışmada B1, B2 ve B3 boyutlu biyokütelerin altın çözeltisi ile verdiği reaksiyona ait spektrumlar görülmektedir.



Şekil 3.2 Biyokütle tanecik boyutu deneyine ait UV-Vis grafiği

**UV Sonuçlarına göre;** B1 için  $8,3663.10^{-2}$

B2 için  $4,1593.10^{-2}$

B3 için  $6,6242.10^{-2}$  değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre en az absorban veren biyokütlenin, en çok altını bağlayan boyuttaki biyokütle olduğuna karar verilmiştir. Yani **100-200 mikron** arasındaki boyutlara sahip biyokütle bu deneyde en iyi sonucu vermiştir ve bu örneğe ait süspansiyonun, ölçüm aldığımız sıvı kısmında en az miktarda altın kaldığı düşünülmektedir.

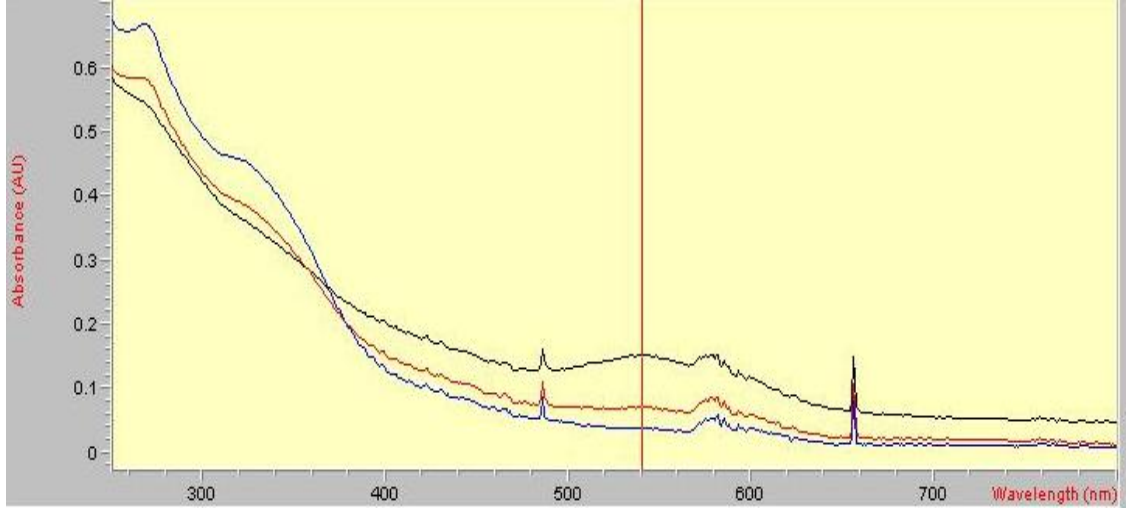
### **3.3.2 Altın(III)'ün İndirgenmesi ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Biyokütle Miktarının Etkisi**

Bu çalışmada; diğer üç parametre (karıştırma süresi, altın konsantrasyonu, pH) literatürde kullanılmış değerler referans alınarak sabit tutulmuş ve biyokütle boyut belirleme çalışmasından elde edilen sonuca göre 100-200 mikron (B2) boyutlu biyokütle ile çalışmaya devam edilmiştir. Burada üç farklı miktarda biyokütlenin altınla verdiği reaksiyona ait sonuçlar incelenmiştir.

Sırası ile biyokütlelerden 50 mg , 100 mg ve 150 mg miktarlarında alınmıştır. Her biyokütle numunesi üzerine 0,03 mM  $KAuCl_4$  çözeltisinden 10 ml eklendi. Hazırlanan her bir süspansiyonun pH'ı 3'e ayarlandı. Her süspansiyon çözeltisi pH'ları ayarlandıktan sonra Multi-Shaker PSU-20 sarsma cihazı kullanılarak 230 rpm'de 120 dakika çalkalama işlemine tabi tutuldu. Çalkalama işlemi sonunda 3 numunenin renginin de şeffaf halden koyu pembe-mor karışımı bir renge dönüştüğü gözlemlendi. 3 numunenin her biri süzme cihazından birkaç kez geçirildi, çökelti ve süzüntü kısımları ayrıldı. Çökelti kısımları TEM de analiz edilmek üzere desikatörde bekletildi.. Süzüntü kısımları ise UV Spektrometresinde analiz edildi.

#### **3.3.2.1 UV Çalışması**

Bu çalışmada üç farklı miktarda biyokütlenin altın çözeltisi ile verdiği reaksiyonuna ait UV spektrumları incelendi.



Şekil 3.3 Biyokütle miktarı deneyine ait UV-Vis grafiği

UV Sonuçlarına göre; 50 mg biyokütle içeren numune **0,1508**

100 mg biyokütle içeren numune **7,0250.10<sup>-2</sup>**

150 mg biyokütle içeren numune **3,8132.10<sup>-2</sup>** değerleri elde edildi..

Bu sonuçlara göre görülmüştür ki; süspansiyon içerisindeki biyokütle miktarı arttıkça, çözeltiliden biyokütleyle geçerek bağlanan altın miktarı da artmakta ve bu sebeple sıvı kısımda azalan altın miktarına bağlı olarak elde edilen absorbans değerleri de düşmektedir. Hazırladığımız üç numuneden 150 mg biyokütle içeren süspansiyondan elde edilen UV sonuçlarında en düşük değer elde edildi ve bundan sonraki çalışmalarda 150 mg biyokütle kullanılmaya karar verildi..

### 3.3.3 Altın(III)'ın İndirgenmesi ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Çalkalama Süresinin Etkisi

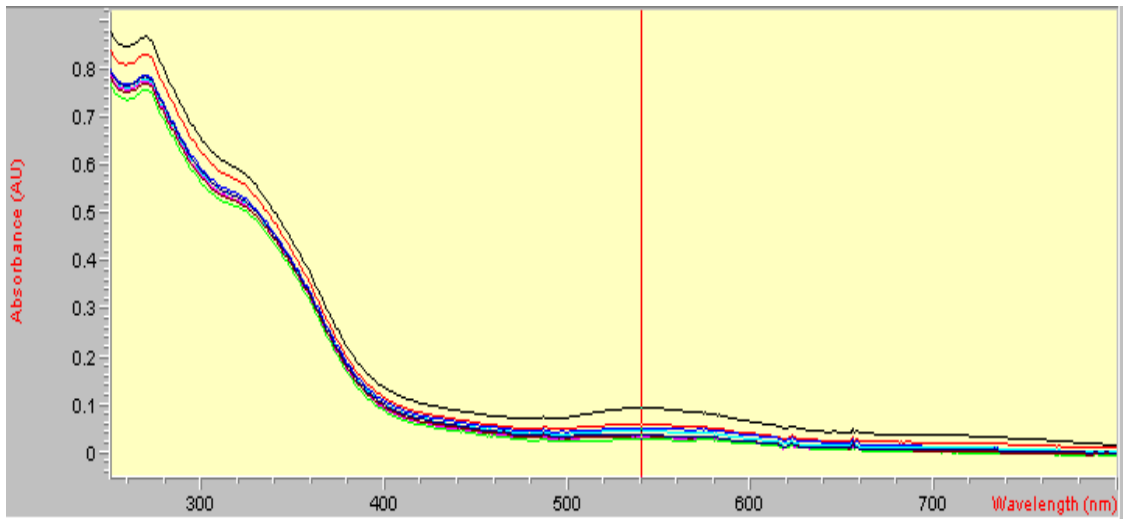
Bu çalışmada; altın çözeltisi konsantrasyonu ve pH literatürdeki çalışmalar referans alınarak sabit tutuldu, biyokütle boyutu ve biyokütle miktarı olarak daha önceki iki çalışmada belirlenen değerler kullanıldı. Burada altın ve biyokütlenin etkileşimine çalkalama süresinin etkisi incelendi.

İlk çalışmada belirlenen **100-200 mikron boyutlu** biyokütleden her numune için **150 mg** alınarak farklı çalkalama sürelerinde çalkalanan altın(III)'ın biyokütleyle bağlanmasına

ve altın nanopartiküllerinin oluşumuna bakabilmek amacı ile belirli sayıda numuneler hazırlandı. Burada da alınan her biyokütle üzerine 10 ml 0,03 mM  $\text{KAuCl}_4$  eklendi, pH'ları sırası ile 3'e ayarlandı ve her numune sırası ile 110 dk,120 dk,130 dk,140 dk,150 dk,160 dk,170 dk ve 180 dk çalkalama işlemine tabi tutuldu.

### 3.3.3.1 UV Çalışması

Bu çalışmada hazırlanan her bir numune sırası ile farklı çalkalama sürelerine tabi tutularak, çalkalama süresinin altın(III)'ün bağlanmasına ve altın nanopartiküllerinin oluşumuna etkisi araştırıldı. UV sonuçlarına göre en uygun çalkalama süresi belirlendi.



Şekil 3.4 Çalkalama süresi deneyine ait UV-Vis grafiği

#### UV Sonuçlarına göre;

110 dk'lık numune;  $9,3847 \cdot 10^{-2}$

120 dk'lık numune;  $6,0186 \cdot 10^{-2}$

130 dk'lık numune;  $5,2259 \cdot 10^{-2}$

140 dk'lık numune;  $4,6695 \cdot 10^{-2}$

150 dk'lık numune;  $3,4175 \cdot 10^{-2}$

160 dk'lık numune;  $2,8280 \cdot 10^{-2}$

170 dk'lık numune;  $3,5491 \cdot 10^{-2}$

180 dk'lık numune;  $3,7431 \cdot 10^{-2}$  değerlerini elde ettik.

Bu sonuçlara göre görülmüştür ki; hazırlanan her numune için çalkalama süresi arttıkça, çözeltiden biyokütleyle geçerek bağlanan altın miktarı da artmakta ve bu sebeple çözelti kısmında azalan altın miktarına bağlı olarak, elde edilen absorbans değerleride düşmektedir. Ancak 150 dk'lık çalkalama süresi civarında birbirine yakın absorbans değerleri elde edilmeye başlanmıştır. Bu sebeple diğer çalışmalarda **150 dk** çalkalama süresinin uygun olacağı düşünülmüştür.

### **3.3.4 Altın(III)'ın İndirgenmesi ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine Altın Konsantrasyonunun Etkisi**

Bu çalışmada pH; literatürdeki çalışmalar referans alınarak sabit tutuldu ve biyokütle miktarı, biyokütle boyutu ve çalkalama süresi olarak daha önce yapılan deneylerde belirlenen değerler kullanıldı. Burada altın ve biyokütlenin etkileşimine altın(III) çözeltisi konsantrasyonunun etkisi incelendi. 100-200 mikron boyutlu biyokütleden **150'şer mg** alınarak 3 numune hazırlandı ve hazırlanan her numuneye sırası ile;

**10 ml 0,03 mM KAuCl<sub>4</sub>**

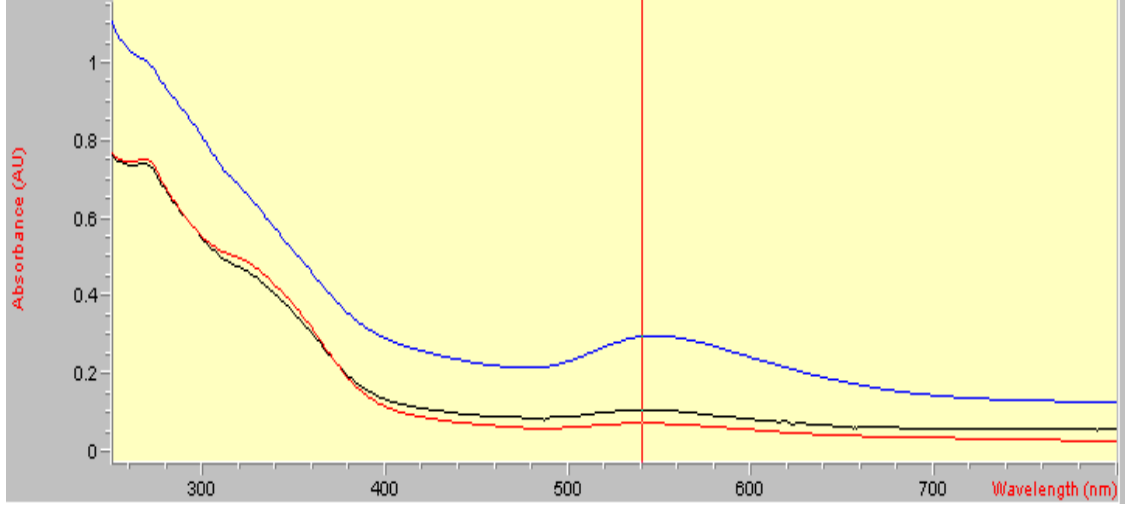
**10 ml 0.05 mM KAuCl<sub>4</sub>**

**10 ml 0,1 mM KAuCl<sub>4</sub>** eklendi.

Oluşan süspansiyon çözeltilerinin pH'ı literatürde uygun görülen 3'e ayarlandı. 150 dk çalkalama işlemi gören 3 süspansiyon çözeltisinin de çökelti ve süzüntü kısımları birkaç kez süzme işlemine tabi tutularak ayrıldı. Süzüntü kısımları UV Spektrometresinde analiz edildi. Çökelti kısımları ise TEM'de analiz edilmek üzere desikatörde bekletildi.

#### **3.3.4.1 UV Çalışması**

Bu çalışmada diğer parametreler sabit tutularak , Altın(III) çözeltisi konsantrasyonu değiştirildi ve farklı değerlerdeki çözelti konsantrasyonlarının Altın(III) iyonlarının biyokütleyle bağlanmasına ve altın nanopartiküllerinin oluşumuna etkisi incelendi. UV Sonuçlarına göre en uygun konsantrasyon değeri belirlendi.



Şekil 3.5. Altın konsantrasyonu deneyine ait UV-Vis grafiği

**UV Sonuçlarına göre;**

**0,03 m M'lık** çözelti içeren numune için;  **$7,3025 \cdot 10^{-2}$**

**0,05 m M'lık** çözelti içeren numune için; **0,10660**

**0,1 m M'lık** çözelti içeren numune için; **0,29644** değerleri elde edildi.

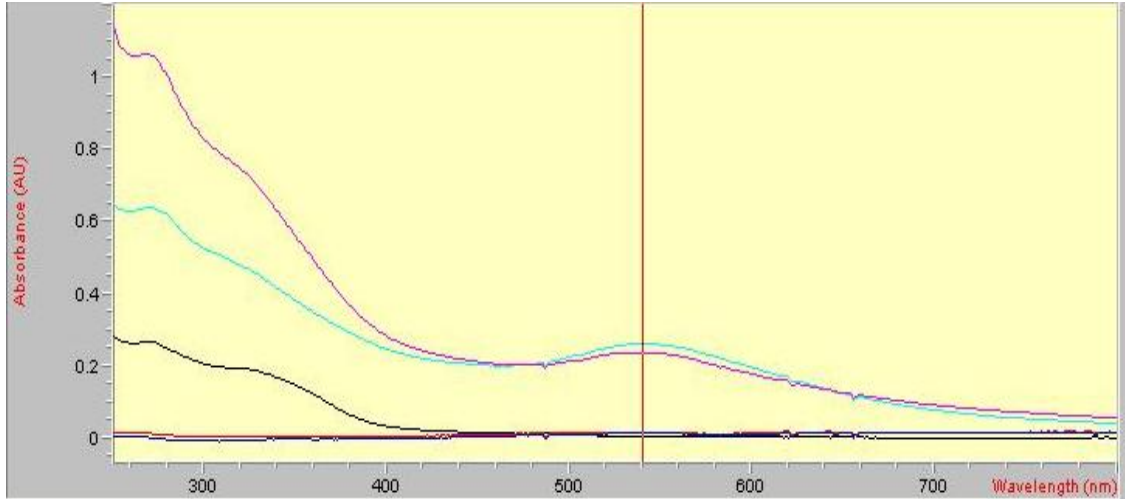
Bu sonuçlara göre; altın iyonlarının bağlanmasının en yüksek olduğu ve bu sebeple absorbansın en düşük elde edildiği **0,03 mM'lık** konsantrasyona sahip  $\text{KAuCl}_4$  çözeltisinin kullanılmasının en uygun olduğuna karar verilmiştir.

### 3.3.5 Altın(III)'ın İndirgenmesi ve Altın Nanopartiküllerinin Oluşumu Üzerine pH'ın Etkisi

Bu çalışmada biyokütle miktarı, biyokütle boyutu, çalkalama süresi ve altın çözeltisi konsantrasyonu olarak; daha önceki yaptığımız deneylerde belirlediğimiz değerler kullanıldı. Belirlenen parametreler sabit tutularak hazırlanan numunelerin pH'ları değiştirilmiş ve değişen pH değerlerinin altın(III)'ın biyokütle üzerinde bağlanması, altın nanopartiküllerinin oluşumu ve nanopartikül morfolojisi üzerindeki etkisi araştırıldı. Bu amaçla sırası ile her tüpe belirlenen sabit miktarda **100-200 mikronluk** biyokütleden **150 mg** koyuldu, daha sonra her biyokütle üzerine yine 4. Çalışmada belirlenen **0,03 mM'lık  $\text{KAuCl}_4$**  çözeltisinden 10'ar ml eklendi. Her numunenin pH'ı sırası ile **2, 3, 5** ve **8'e** ayarlandı. pH ayarlaması yapılan süspansiyonlar **150 dakika** çalkalama işlemine tabi tutuldu. Çalkalama işleminden sonra her süspansiyonun çökelti ve süzüntü kısımları

birkaç kez süzme cihazından geçirilerek ayrıldı. Süzüntü kısımları UV’de analiz edilmek üzere ayrıldı, çökelti kısımları ise TEM’de analiz edilmek üzere desikatürde bekletildi.

### 3.3.5.1 UV Çalışması



Şekil 3.6. pH deneyine ait UV-Vis grafiği

**UV Sonuçlarına göre;**

**pH:2** olan numune için  $1,5342.10^{-2}$

**pH:3** olan numune için  $1,2836.10^{-2}$

**pH:5** olan numune için **0,26038**

**pH:8** olan numune için **0,23706** değerleri elde edildi.Bu sonuçlara göre en düşük absorbans değerinin elde edildiği **pH:3’de** yapılan çalışmada çözüldüden biyokütleye geçen altın(III) iyonlarının en yüksek miktarda olduğuna karar verildi. Uv sonuçlarına göre en uygun **pH** değeri **3** olarak belirlendi.

Çizelge 3.1 Biyokütle tanecik boyutu ve biyokütle miktar deneylerinden elde edilen UV-Vis sonuçları

	Numune	Elde edilen Absorbans Değeri(A)
<b>Biyokütle Tanecik Boyutu (<math>\mu</math>)</b>	0 -100	$8,3663.10^{-2}$
	100-200	$4,1593.10^{-2}$
	200-400	$6,6242.10^{-2}$
<b>Biyokütle Miktarı (mg)</b>	50	0,1508
	100	$7,0250.10^{-2}$
	150	$3,8132.10^{-2}$

Çizelge 3.2 Çalkalama süresi, altın konsantrasyonu ve pH deneylerinden elde edilen UV-Vis sonuçları

	Numune	Elde Edilen Absorbans değeri(A)
<b>Çalkalama Süresi (dk)</b>	110	$9,3847.10^{-2}$
	120	$6,0186.10^{-2}$
	130	$5,2259.10^{-2}$
	140	$4,6695.10^{-2}$
	150	$3,4175.10^{-2}$
	160	$2,8280.10^{-2}$
	170	$3,5491.10^{-2}$
	180	$3,7431.10^{-2}$
<b>Altın Konsantrasyonu (mM KAuCl<sub>4</sub>)</b>	0,03	$7,30250.10^{-2}$
	0,05	0,10660
	0,1	0,29644
<b>pH</b>	2	$1,5342.10^{-2}$
	3	$1,2836.10^{-2}$
	5	0,26038
	8	0,23706

### 3.4 AAS Çalışması

#### 3.4.1 Hesaplamalar

Öncelikli olarak buğday biyokütlesi ile reaksiyona girmeden önce elimizdeki altın çözeltisinde kaç ppm altın olduğu hesaplandı.

Standart çözeltimiz; 0,03 mM =  $0,03 \times 10^{-3}$  M(mol/L)

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol Au} \qquad \qquad \qquad 196,97 \text{ mg} \\ 0,03 \times 10^{-3} \text{ mol Au} \qquad \qquad \times \\ \hline \end{array}$$
$$\times = 5,91 \times 10^{-3} \text{ g}$$
$$\times = 5,91 \text{ (mg/L) (ppm)}$$

Her deneme için elimizdeki altın çözeltisinden 10 ml kullanıldığından;

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ ml} \qquad \qquad \qquad 5,91 \text{ mg/L} \\ 10 \text{ ml} \qquad \qquad \qquad \times \\ \hline \end{array}$$
$$\times = 0.0591 \text{ mg/ml}$$
$$\mu\text{g} \times 1000$$
$$\text{ng} \times 1000$$

59100 (ng/ml) (ppm)  $\longrightarrow$  10 ml içindeki altın miktarı hesaplandı.

Elde edilen değer oldukça büyük olduğu için 25 ml'ye tamamlandı ve 2364 ppm'lik bir çözelti elde edildi. Bu çözeltiden yine 0,1 ml alındı ve 10 ml'ye tamamlandı.

En başta buğday ile reaksiyona girmeden önce altın çözeltimizdeki altın miktarı **\*23,6 ppm** olarak hesaplandı.

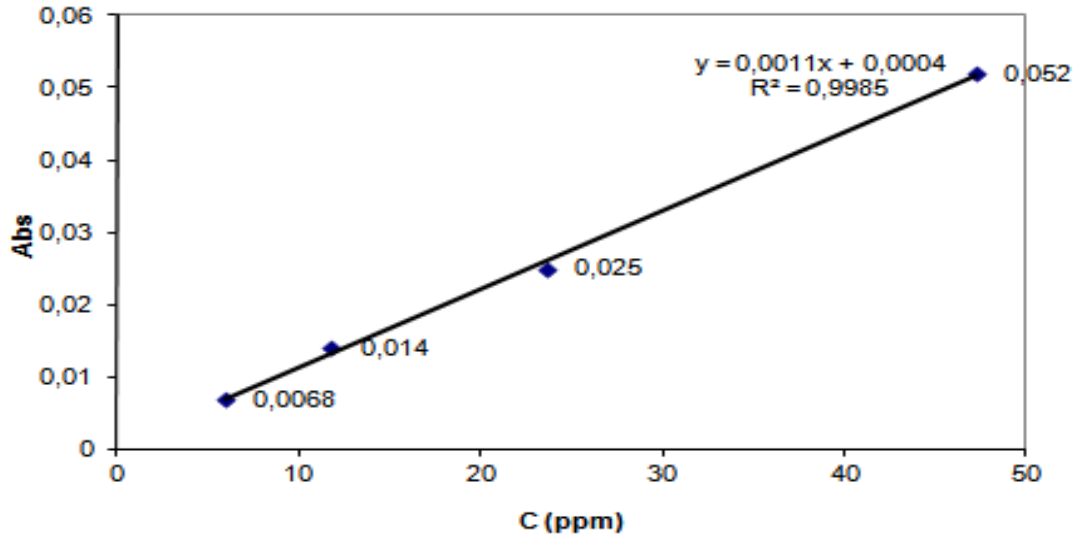
\*Bu değere göre numunelerdeki kalan altın miktarı AAS hesaplamalarında belirlenen konsantrasyonlar ile karşılaştırılacaktır.

AAS analizleri için ilk olarak standartlar hazırlandı.

Çizelge 3.3 Standart çözeltilere ait absorbands değerleri

Standart çözeltilerin derişimi C(ppm)	Absorbans (A)
5,9	0,0068
11,8	0,014
23,6	0,025
47,2	0,052

Standartlardan elde edilen Absorbans değerlerine bağı olarak bir kalibrasyon eğrisi çizildi.



Şekil 3.7 AAS çalışması için hazırlanan kalibrasyon grafiğı

$$\frac{C_{\text{ÖRNEK}}}{C_{\text{STANDART}}} = \frac{A_{\text{ÖRNEK}}}{A_{\text{STANDART}}}$$

$C_{\text{STANDART}}$   $A_{\text{STANDART}}$  denklemine göre;

her örnek içinde kalan altın miktarı ppm cinsinden hesaplandı.

Çizelge 3.4 Biyokütle tanecik boyutu ve biyokütle miktar deneylerinden elde edilen AAS sonuçları

	Numune	Elde Edilen Absorbans değeri(A)	Başlangıçtaki Altın Kons. C(ppm)	Reaksiyondan sonra bağlanan Altın Const. C(ppm)	Reaksiyondan sonra Kalan Altın Const. C(ppm)
<b>Biyokütle Tanecik Boyutu (μ)</b>	0 -100	0,0188	23,6	5 ,8	17,8
	100-200	0,0145	23,6	9,9	13,7
	200-400	0,017	23,6	7,52	16,08
<b>Biyokütle Miktarı (mg)</b>	50	0,0220	23,6	3,52	20,08
	100	0,0174	23,6	7,16	16,44
	150	0,009	23,6	14,8	8,8

Çizelge 3.5 Çalkalama süresi, altın konsantrasyonu ve pH deneylerinden elde edilen AAS sonuçları

	Numune	Elde Edilen Absorbans değeri(A)	Başlangıçtaki Altın Kons. C(ppm)	Reaksiyondan sonra bağlanan Altın Const. C(ppm)	Reaksiyondan sonra Kalan Altın Const. C(ppm)
Çalkalama Süresi (dk)	110	0,0192	23,6	5,4	18,2
	120	0,013	23,6	11,32	12,28
	130	0,0152	23,6	9,2	14,40
	140	0,015	23,6	9,4	14,20
	150	0,0098	23,6	14,3	9,27
	160	0,0087	23,6	15,3	8,30
	170	0,0102	23,6	13,97	9,63
	180	0,0086	23,6	15,4	8,20
Altın Konsantrasyonu (mM KAUCI <sub>4</sub> )	0,03	0,0164	23,6	8,1	15,5
	0,05	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-
pH	2	0,0072	23,6	16,73	6,87
	3	0,0069	23,6	17	6,6
	5	0,023	23,6	1,9	21,7
	8	0,022	23,6	2,3	21,3

UV-Vis analiz sonuçlarına göre; Biyokütle Tanecik boyutu için 100-200  $\mu$ , Biyokütle Miktarı için 150 mg, Çalkalama Süresi için 150 dk, Altın Konsantrasyonu için 0,03 mM,

pH için 3 olan optimum parametreler belirlendikten sonra, en iyi sonuç veren bu parametrelerde çalışılarak altının biyokütleyle bağlanması ve nanopartikül oluşumu üzerine etkisini incelemek amacı ile Son Çalışma yapıldı.

Çizelge 3.6 Optimum parametreler belirlendikten sonra yapılan son çalışmaya ait AAS değerleri

	Numune	Elde Edilen Absorbans değeri(A)	Başlangıçtaki Altın Kons. C(ppm)	Reaksiyondan sonra bağlanan Altın Const. C(ppm)	Reaksiyondan sonra Kalan Altın Const. C(ppm)
<b>Son Çalışma</b>	Optimum Parametreler	0,0066	23,6	17,3	6,3

### 3.5 Sentezlenen Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Her numune için yapılan UV-Vis ve AAS çalışmalarından alınan sonuçlara göre en iyi değerlerin elde edildiği numuneler, oluşan nanopartiküllerin karakterizasyonu yapılmak üzere BET Yüzey Alanı, DLS Partikül Büyüklüğü, TEM ve EDS analizlerine gönderilmiştir.

Bu numuneler sırası ile;

- Biyokütle-Au 1:** Tüm parametreler belirlendikten sonra yapılan son çalışmaya ait numune.
- Biyokütle-Au 2:** pH:2’de yapılan çalışmaya ait numune.
- Biyokütle-Au 3:** pH:3’de yapılan çalışmaya ait numune.

### 3.5.1 BET Yüzey Alanı Analizi

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen buğday biyokütlesi destekli altın nanopartiküllerinin BET Yüzey Alanları, azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen değerler çizelge 3.5 'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2, Biyokütle-Au 3 numunelerinin yüzey alanları

Numune	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
Biyokütle-Au 1	1,516 m <sup>2</sup> /g
Biyokütle-Au 2	1,271 m <sup>2</sup> /g
Biyokütle-Au 3	4,074 m <sup>2</sup> /g

### 3.5.2 DLS Partikül Büyüklüğü Analizi

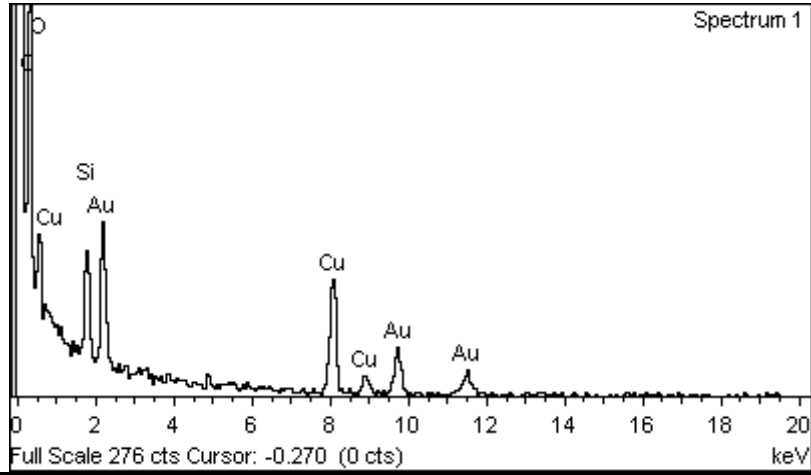
Sentezlenen buğday biyokütlesi destekli altın nanopartiküllerinin partikül büyüklükleri ölçümleri dinamik ışık kırınımı yöntemi ile yapılmıştır. Elde edilen değerler çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.8 Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2, Biyokütle-Au 3 numunelerinin partikül büyüklükleri

Numune	Partikül Büyüklüğü (nm)
Biyokütle-Au 1	118,1
Biyokütle-Au 2	60,07
Biyokütle-Au 3	141,6

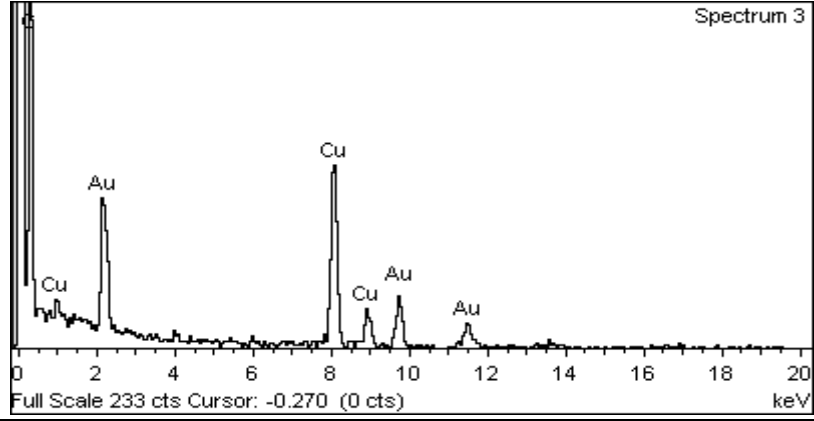
### 3.5.3 EDS Analizi

Sentezlenen buğday biyokütlesi destekli nanopartiküllerin EDS analizleri yapılmıştır. EDS çalışmasında birçok bölge taraması sonucunda nanopartikülleri en iyi temsil ettiği düşünülen bölgelerin analizi yapılmıştır.



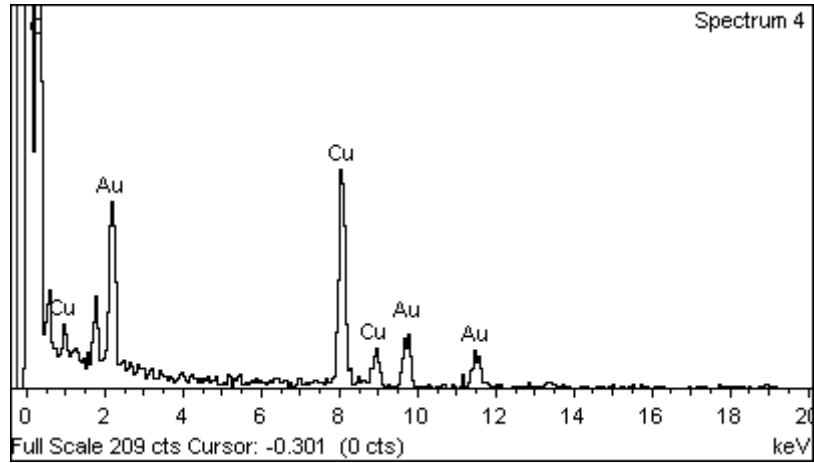
Element	Weight %	Atomic%
Au L	100.00	100.00
Totals	100.00	

Şekil 3.8 Biyokütle-Au 1 Numunesine Ait EDS Sonuçları



Element	Weight %	Atomic%
Au L	100.00	100.00
Totals	100.00	

Şekil 3.9 Biyokütle-Au 2 numunesine ait EDS sonuçları

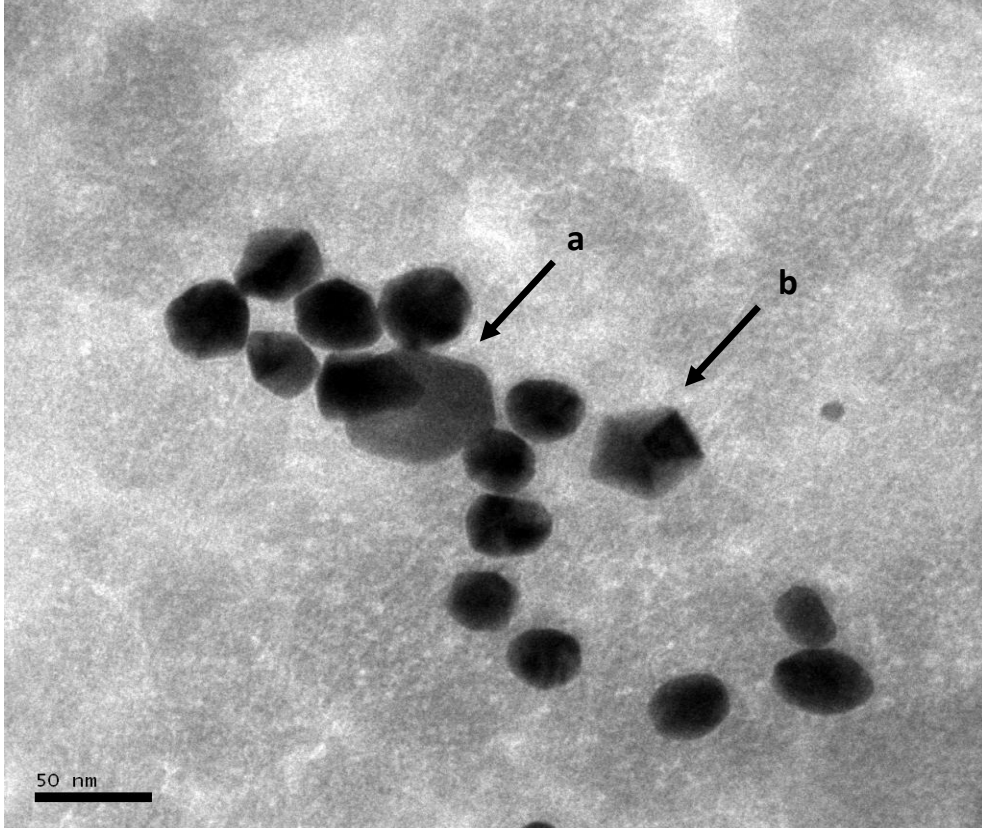


Element	Weight %	Atomic%
Au L	100.00	100.00
Totals	100.00	

Şekil 3.10 Biyokütle-Au 3 numunesine ait EDS sonuçları

### 3.5.4 TEM Analizi

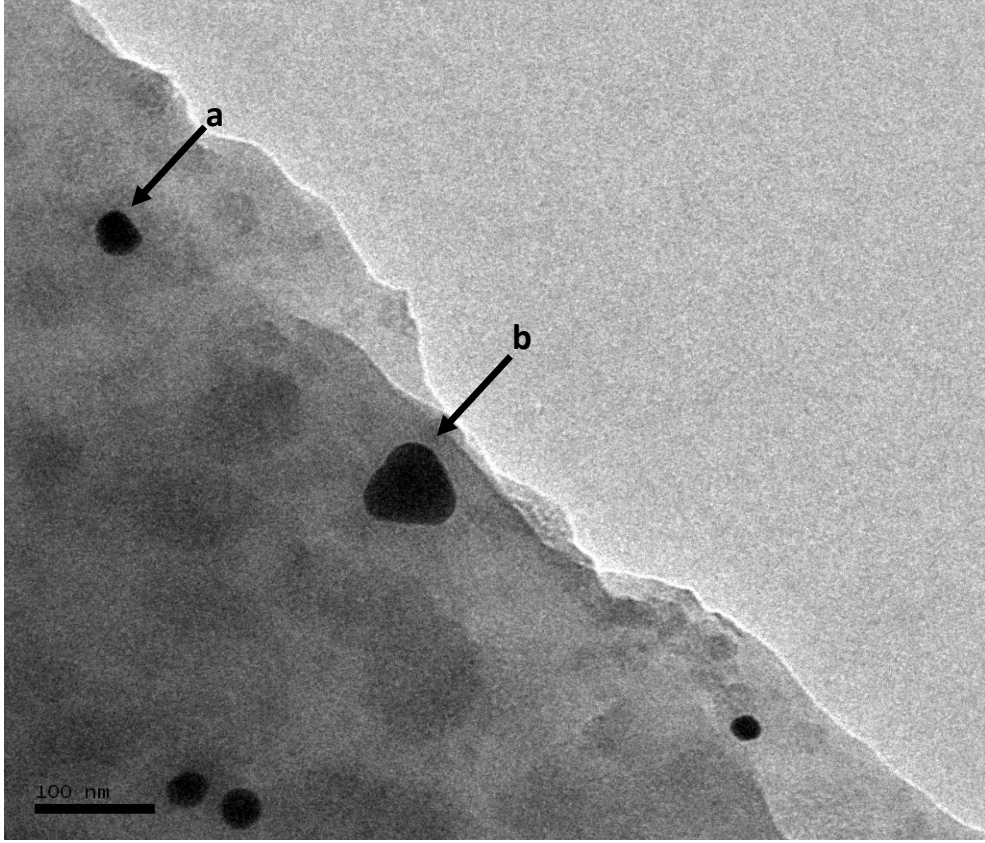
Sentezlenen Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2 Biyokütle-Au 3 numunelerinin TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 3.11-3.21 arasında Biyokütle-Au 1'e ait 3, Biyokütle-Au 2'ye ait 4 ve Biyokütle-Au 3'e ait 4 adet TEM fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 3.11 Biyokütle-Au 1 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm

**a: Hexagonal**

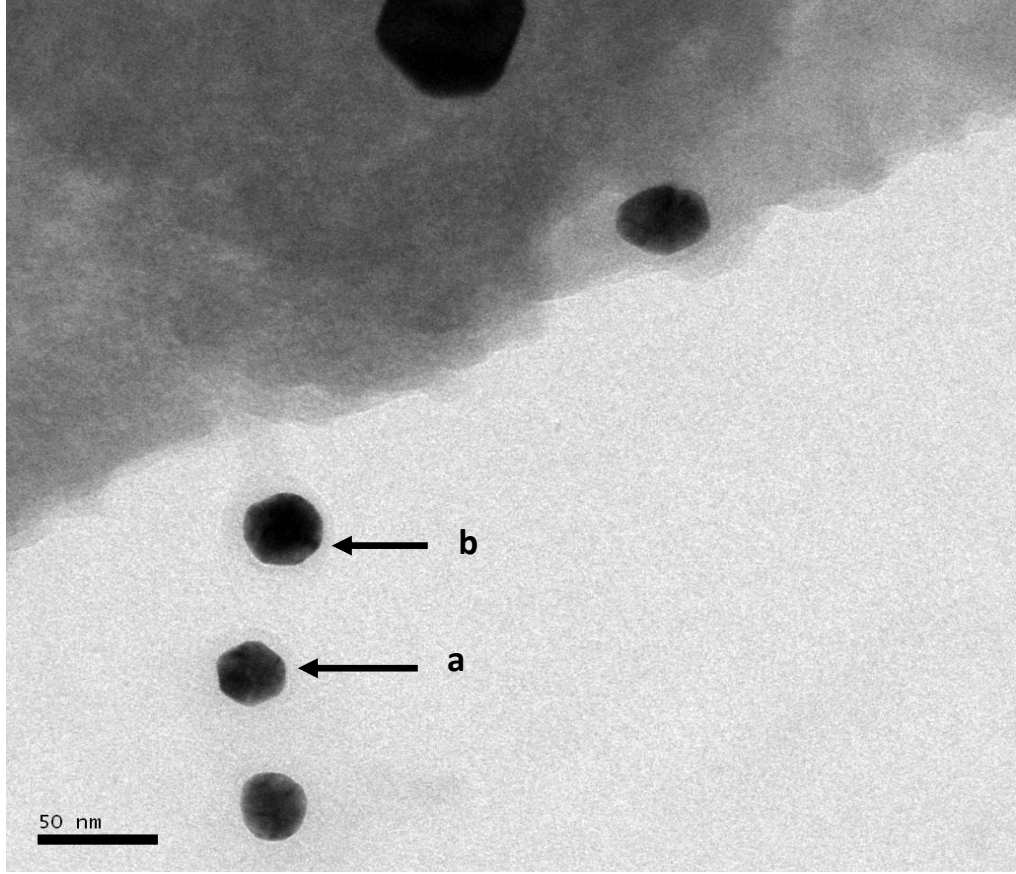
**b: Decahedral**



Şekil 3.12 Biyokütle-Au 1 numunesine ait TEM fotoğrafı 100nm

**a: Düzensiz Yapı**

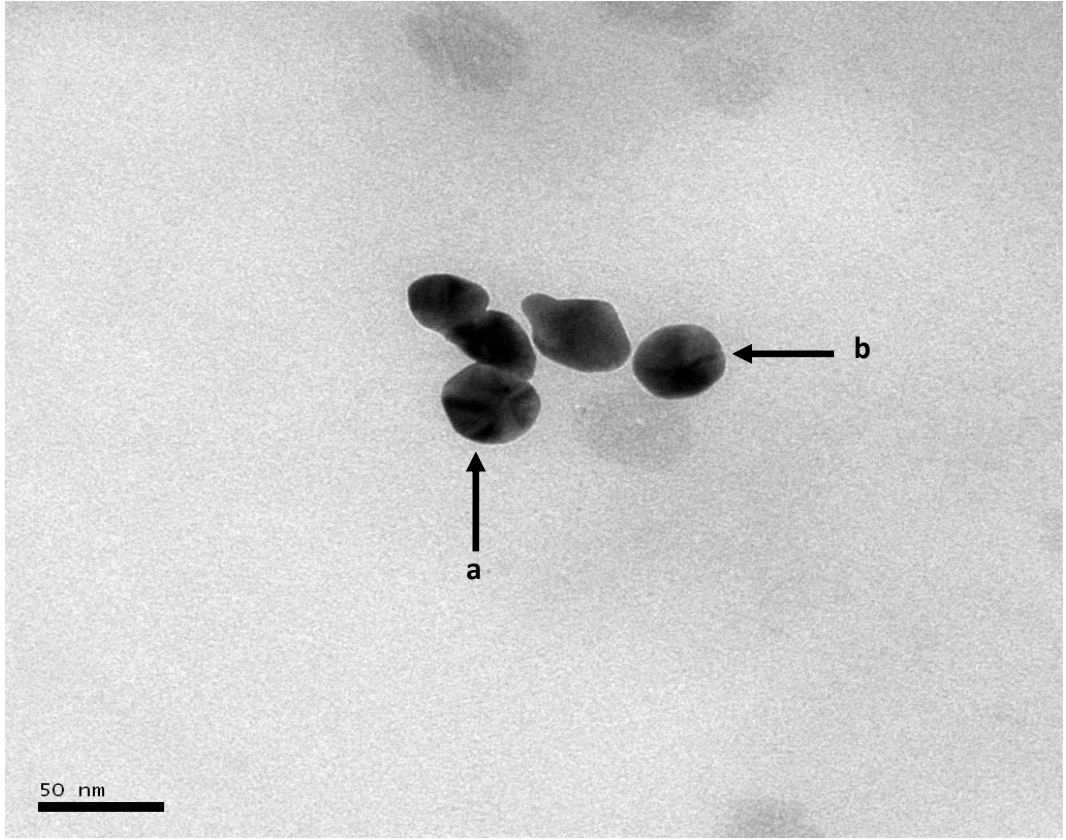
**b: Fcc Tetrahedral**



Şekil 3.13 Biyokütle-Au 1 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm

**a: Hexgonal**

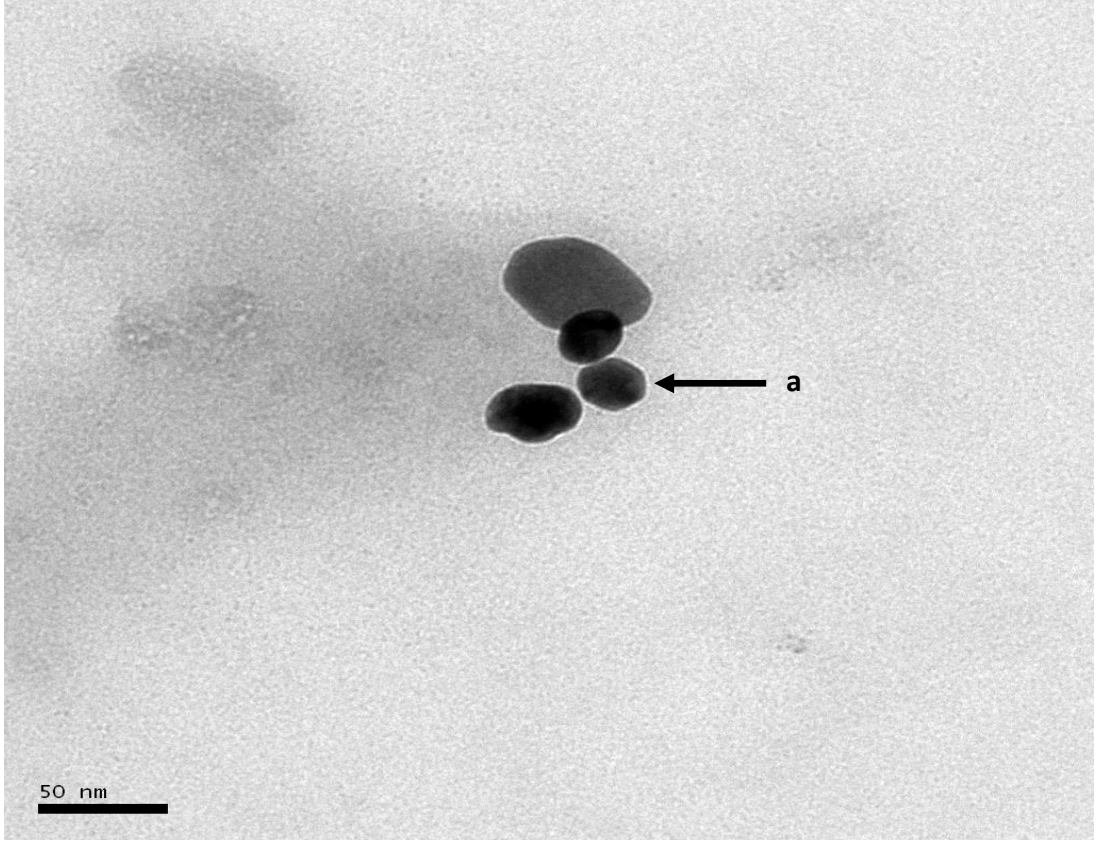
**b: Küresel Yapı**



Şekil 3.14 Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm

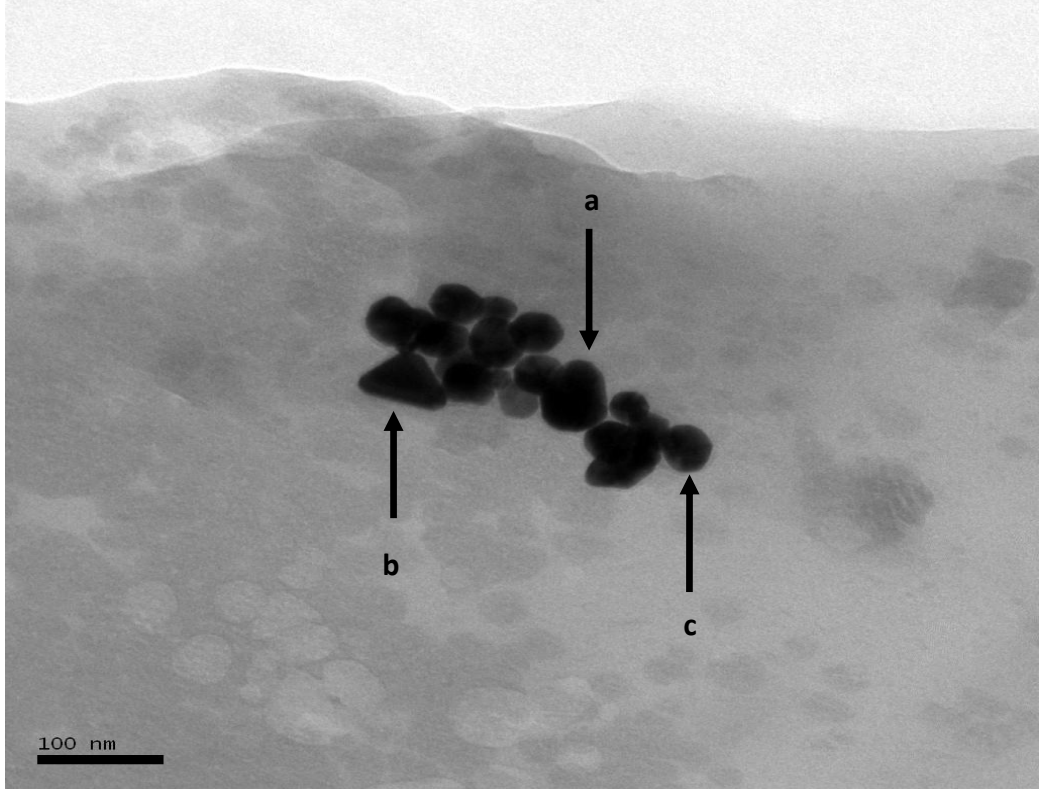
**a: İcosahedral Multiwinned**

**b: Düzensiz Yapı**



Şekil 3.15 Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 100nm

**a: Düzensiz yapı**

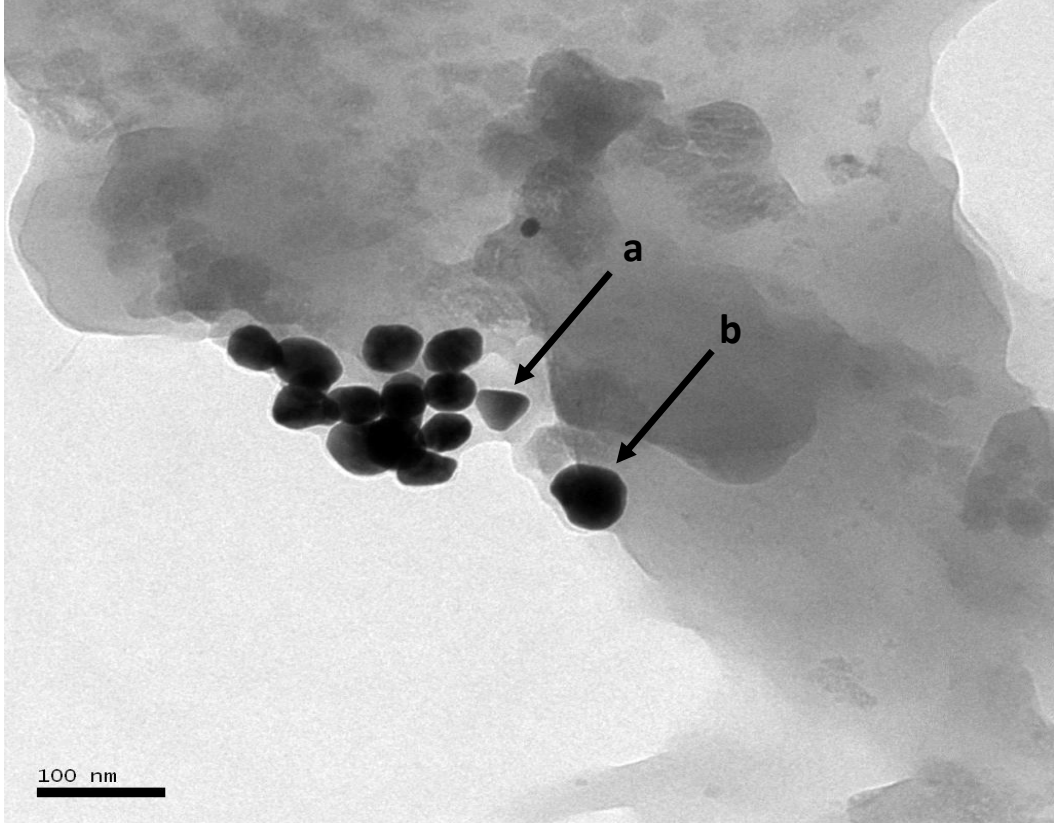


Şekil 3.16 Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm

**a: Düzensiz Yapı**

**b: Fcc Tetrahedral**

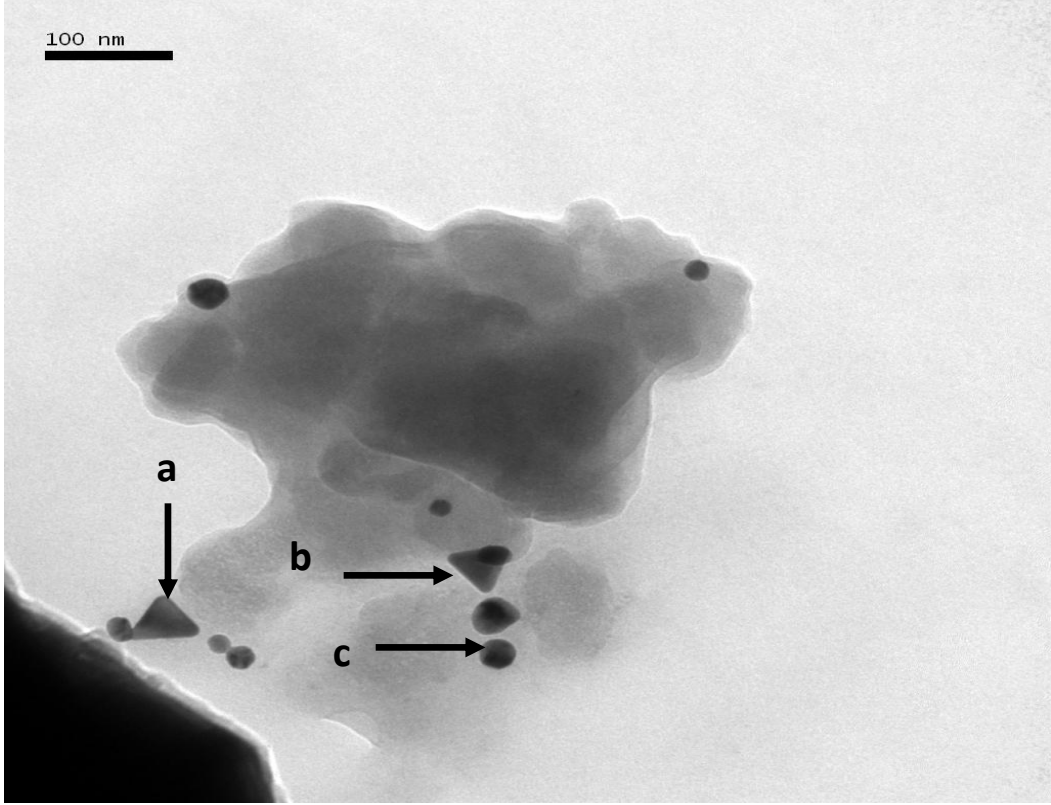
**c: Küresel Yapı**



Şekil 3.17 Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm

**a: Fcc Tetrahedral**

**b: Düzensiz Yapı**

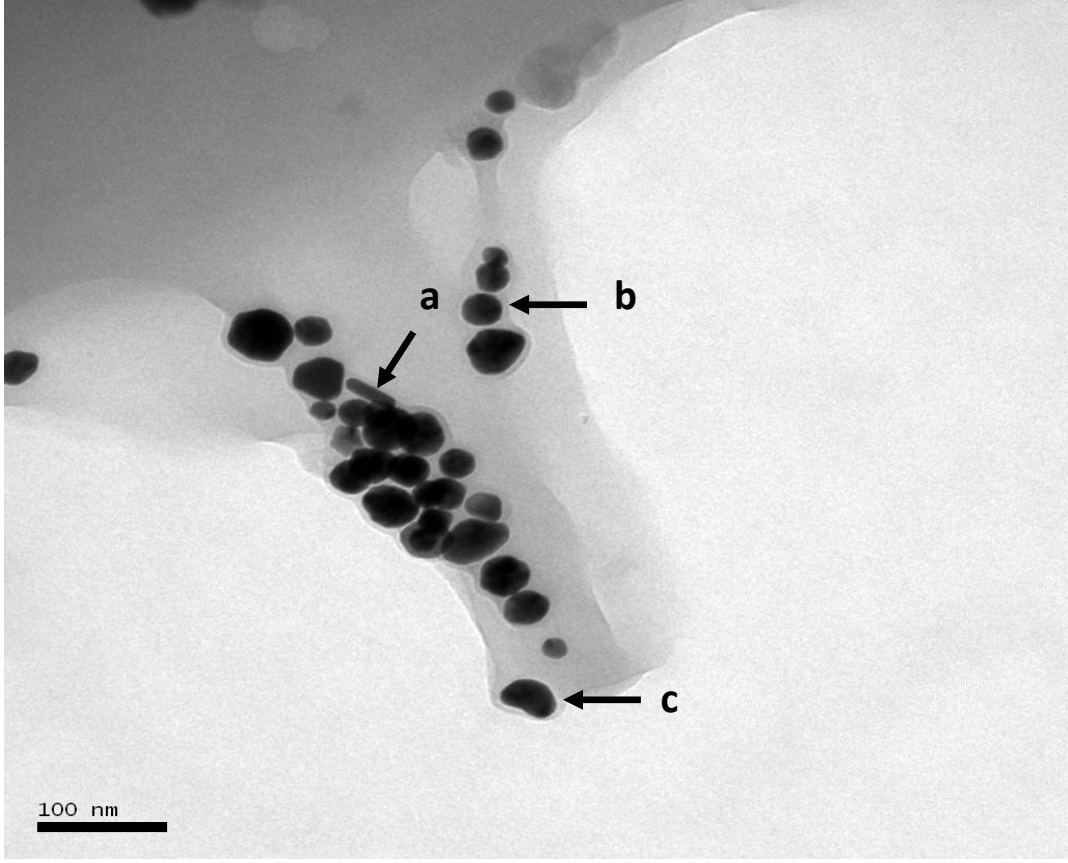


Şekil 3.18 Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm

**a: Fcc Tetrahedral**

**b: Fcc Tetrahedral**

**c: Küresel Yapı**

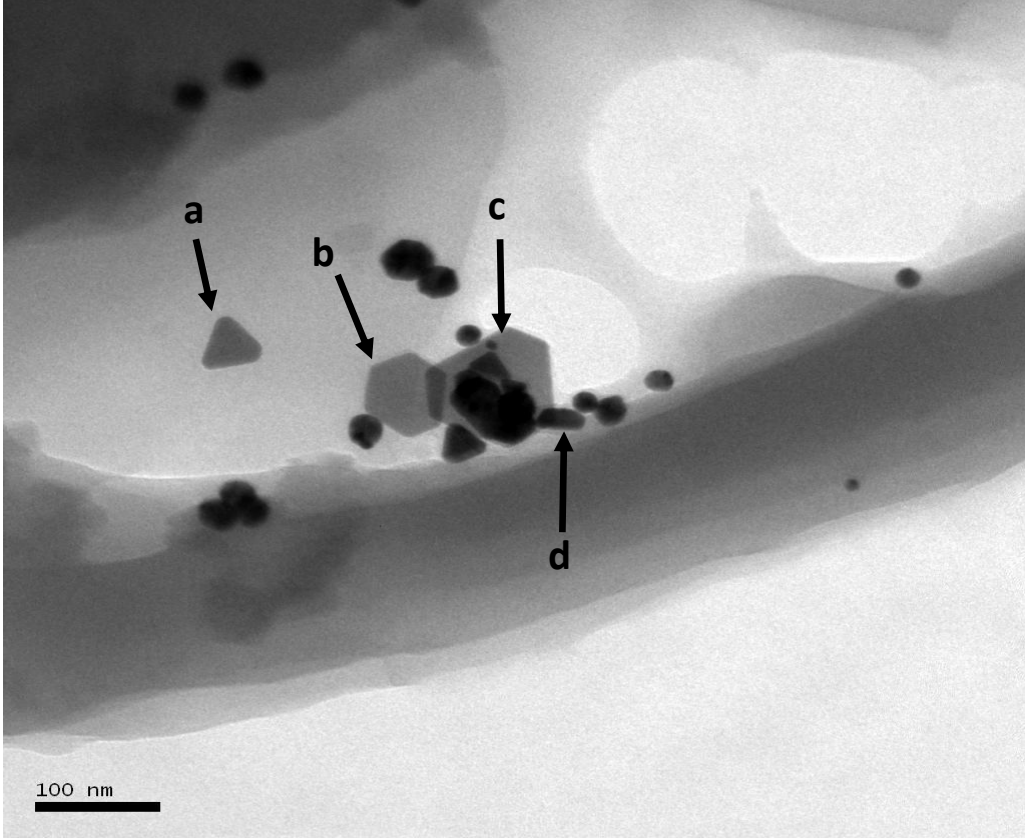


Şekil 3.19 Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 100 nm

**a: Çubuk Yapı**

**b: Küresel Yapı**

**c: Düzensiz Yapı**



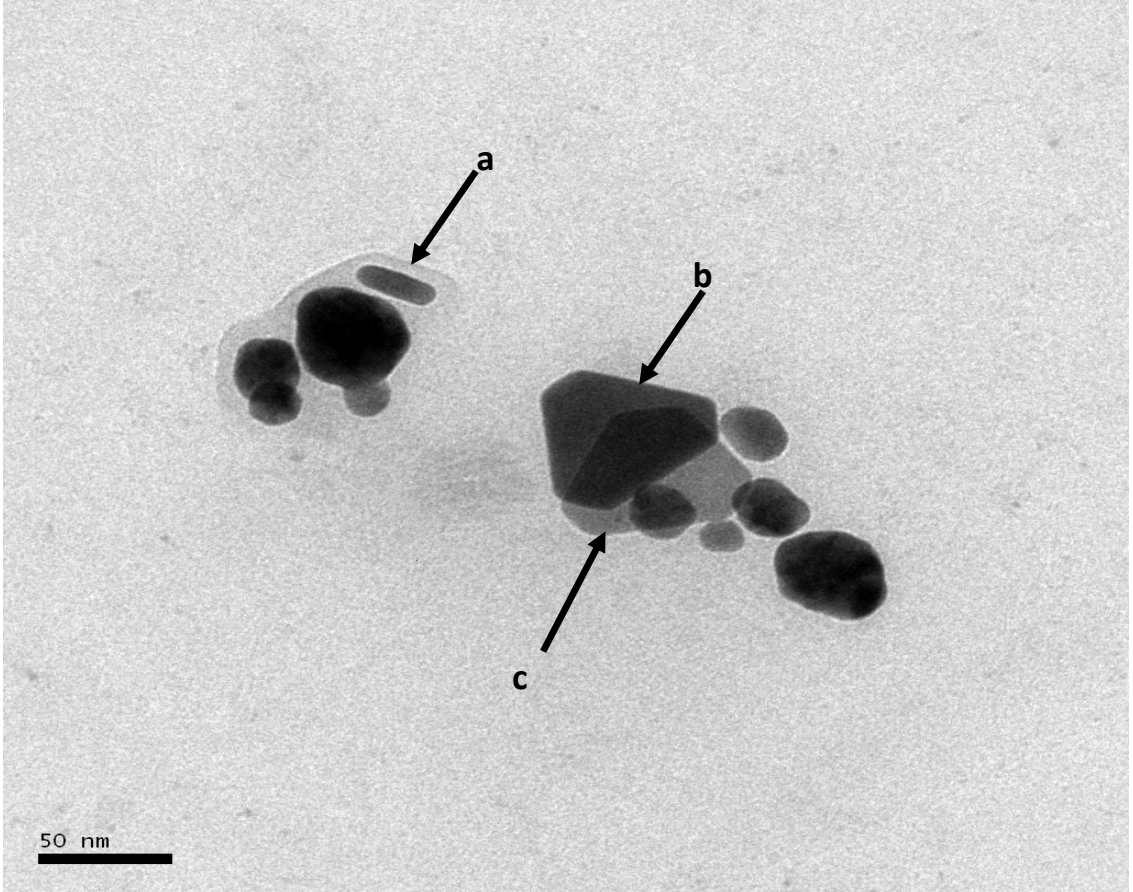
Şekil 3.20 Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 100nm

**a: Fcc Tetrahedral**

**b: Hexgonal**

**c: Hexgonal**

**d: Çubuk Yapı**



Şekil 3.21 Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM fotoğrafı 50 nm

**a: Çubuk Yapı**

**b: Fcc Tetrahedral**

**c: Fcc Tetrahedral**

### 3.6 Uygulama Geliştirme

Altın nanopartikül tabanlı teknolojiler; yeşil üretim yöntemleri, kirlilik kontrolü ve su arıtma gibi çevresel büyük sorunlar için geçerli çözümler sunmaktadır.

Altın gerçektende istikrarlı bir metaldir ve oksidasyona karşı dayanıklıdır. Altın nanopartiküllerinin bu yeteneği birçok katalizör görevi için uygun koşulları sağlamaktadır. Örneğin; CO oksidasyonunun katalizi, doymamış substratların hidrejenasyonu, O<sub>2</sub>'nin indirgenmesi gibi reaksiyonlarda katalizör görevi görmektedir.

Altın nanopartikülleri kullanılarak ayrıca civanın kontrolü ve belirlenmesi de sağlanmaktadır. Civa tüm dünyada mevcut olan ve çok toksik maddelerden biridir. Alzheimer ve otizm gibi hastalıklara sebep olmaktadır. Her yıl 100 ton civa fabrika ve endüstri alanlarından atmosfere yayılmaktadır. Altın bazlı katalizörler bu duruma çözüm sağlamakta, civa oksidasyonunda katalizör görevi görebilmektedir.

Nanopartiküllerin en yararlı uygulamalarından biri ise; su ve hava kalitesinin iyileştirilmesinde kullanımıdır. Karbonmonoksit (CO), insanlar için çok zararlı, zehirli, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Altın nanopartikülleri ise bu duruma çok basit bir çözüm sunmaktadır. CO'ın oksidasyonu ile CO<sub>2</sub>'ye dönüştürülmesiyle, çok zararlı ve zehirli bir gaz çok daha az toksik olan bir gaza dönüştürülebilmektedir[54].

Altın nanopartiküllerinin uygulama alanları boyutlarına göre değişmektedir. Farklı boyutlardaki parçacıklar farklı fonksiyonlara sahiptirler.

Küçük boyutlu partiküller; yarı iletkenler ve boya kaplama geliştirme gibi alanlarda kullanılırken, orta ölçekli parçacıkların su arıtımında ve ağır metal gideriminde kullanımında çalışmalar sürmektedir. Büyük ölçekli altın nanopartikülleri ise; yakıt hücresi verimliliğinin geliştirilmesinde, kağıt ve tekstil için yeni baskı tekniklerinin geliştirilmesinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bugün uygulanmakta olan tümör belirleme ve ilaç sanayindeki kullanımı da altın nanoparçacıkların önemini giderek arttırmaktadır[54].

Çizelge 3.9' da altın nanopartiküllerinin boyutlarına göre kullanım alanları ve bu alanlardaki fonksiyonları verilmektedir.

Çizelge 3.9 Altın nanopartiküllerinin boyutlarına göre kullanım alanları ve bu alanlardaki fonksiyonları

	<b>Kullanım Alanları</b>	<b>Fonksiyonları</b>
<b>Küçük ölçekli (2nm-15nm)</b>	<p>İmmunohistokimya</p> <p>Işık mikroskobu</p> <p>Yüksek çözünürlüklü TEM</p> <p>İlaç sanayi</p> <p>Biyomarkerlar</p> <p>Gaz sensörleri</p> <p>Kaplamalar</p>	<p>Gümüş ile güçlendirilmiş hücre içerisinde antikor tespitinde</p> <p>Çözücü süspansiyonlar içerisinde gaz tespiti</p> <p>Tekstil ve boya endüstrisinde dekoratif kaplama</p> <p>Yarı iletkenlerin üretimi ve elektro kimyasal cihazlarda ince film zemin kaplaması</p> <p>Substrat belirleme ve ilaç dağıtımı için tümör belirlenmesi</p>
<b>Orta ölçekli (20nm-60nm)</b>	<p>Lateral Flow Assays</p> <p>TEM,SEM</p> <p>Çevresel ayırma ve saflaştırma,Veri depolama</p> <p>İlaç sanyii</p> <p>Biyomarkerlar</p> <p>SERS</p> <p>Foto-termoliz</p> <p>Kataliz</p> <p>Kimyasal sensörler</p> <p>DNA Algılama</p>	<p>Kirlenmiş sularda civa belirlenmesi ve ayrılması</p> <p>Floresan probalar</p> <p>Moleküler görüntüleme ajanları</p> <p>Kolorimetrik analizler</p> <p>Glikoz biyosensörler</p> <p>Kimyasal indirgeme kataliz</p> <p>Organik maddelerin oksidasyonu ve C-C bağlarının oluşturulması</p>
<b>Büyük ölçekli (80nm-250nm)</b>	<p>İletken filmler</p> <p>SERS</p> <p>Adli Tıp</p> <p>Elektronik cihaz üretimi</p> <p>Optik mamografi</p> <p>Akış sitometrisi(Flow Cytometry)</p> <p>Baskılama</p>	<p>Akış sitometrisi ile CD4 hücrelerinin algılanması</p> <p>Yakıt hücresi verimliliğinde</p> <p>Tekstil sektöründe kullanılmak üzere ipek fibron liflerine destek</p> <p>Kağıt ve kumaş üzerine altın nanoparçacıklarının doğrudan baskılanması</p> <p>Görüntüleme ve algılama amaçlı, hücre içerisinde biyomarkerların tespiti</p>

Çizelge 3.9'da görüldüğü gibi farklı boyutlardaki nanopartiküller çok fonksiyonlu kullanım alanlarına sahiptirler. Altın nanopartiküllerinin, birim hacim başına daha yüksek yüzey alanına sahip olması, katı matrislere kolayca bağlanabilme ve hedef

moleküllere karşı olan yakınlığını arttırabilmek için farklı fonksiyonel gruplar ile etkileşim yeteneğinden dolayı çokça araştırma yapılmaktadır[51]. Orta ölçekli (20 nm-60 nm) altın nanopartiküllerinin uygulama alanına giren suyun saflaştırılması ile ilgili birçok çalışma mevcuttur.

K.P. Lisha vd., tarafından [55]' de yapılan çalışmada buna örnek oluşturacak bir yöntem izlenmiştir. Araştırmacılar alüminyumoksit destekli altın nanopartikülleri kullanılarak içme sularından inorganik cıvanın uzaklaştırılması için bir yöntem geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre 1 g altın nanoparçacığı başına 4,065 gr cıva adsorpsiyonu sağlanmıştır. Altın ve cıva arasındaki etkileşim UV-Vis, TEM, SEM, EDAX ve XRD cihazları kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada görülmüştür ki; alüminyumoksit destekli altın nanopartiküllerinin cıva adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir ve suyun saflaştırılmasında kullanılabilir ekonomik bir yöntemdir.

Yine küçük ve orta ölçekli altın nanopartiküllerinin biyoloji ve tıp alanındaki uygulamaları da oldukça geniştir. Paciotti vd., tarafından [18]'de yapılan çalışmada altın nanopartiküllerinin tümör hedefli ilaç sistemlerinde kullanılabilme yeteneğini göstermişlerdir. Altın nanopartiküllerinin çok güçlü ancak aynı zamanda oldukça zehirli antikanser tümörü öldürme faktörü olan proteine bağlanabilme yeteneğini belirlemişlerdir. Çalışmalar göstermiştir ki; bu yöntemle tedavi edilen farelerde, antikanser tümörü öldürme faktörü olan proteinle tedavi edilenlere oranla, 10 kat artış gözlemlenmiştir. Altın nanoparçacıklarının bu antitümör tedavisine entegre edilmesi, bu faktörün verimini arttırmıştır. Hainfeld vd., tarafından [28]'de yapılan çalışmada ise 1-9 nm büyüklüğündeki altın nanoparçacıklarının radyoterapideki iyileştirmesini araştırmak için meme kanseri olan farelere enjekte edilmiştir. Sonuçlara göre bu yöntemle tedavi edilen farelerin % 86' sı yaşarken, sadece X-ışınları tedavisi uygulananların ise sadece %20' si yaşamıştır.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen altın nanopartiküllerinin çevresel, biyolojik ve tıp alanındaki uygulamalarda kullanımı için ölçekte olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin çevresel araştırmalarda; su arıtımında, örneğin içme suyu ve kirli sulardan cıva gibi ağır metallerin giderilmesi, biyoloji ve tıp alanında; tümörlü

hücrelerin belirlenmesi ve kanser tedavilerindeki uygulama alanlarında kullanılabilmesi için önerilebileceği görölmüştür.

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bitki biyokütlesi destekli altın nanopartikülleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve uygulama olarak içme suları ve atık sulardan civa gibi ağır metallere giderilmesi, tıp ve biyoloji alanlarında ise; gümüş ile güçlendirilmiş hücre içerisinde antikör tespitinde, ilaç dağıtımı için tümör belirlenmesi, görüntüleme ve algılama amaçlı hücre içerisinde biyomarkerların tespiti gibi çalışmalarda kullanılabileceği önerilmiştir.

Bitki biyokütlesi olarak buğdayın sap ve yaprak kısımları kullanılmış ve biyokütle tanecik boyutu, biyokütle miktarı, çalkalama süresi, altın konsantrasyonu ve pH'ın altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda Armendariz'in [30]'daki çalışması bir ön araştırma olarak göz önüne alınmıştır. Armendariz [30]'da 2 ile 6 arasında değişen pH'larda çalışmış ve pH değişiminin buğday biyokütlesi destekli altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine etkisini incelemiştir ve optimum koşullar belirlenmiştir. Bu çalışmada ise Armendariz'in [30]'daki çalışması genişletilerek altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine farklı pH'ların etkisi incelenmiş; bununla beraber biyokütle tanecik boyutu, biyokütle miktarı, çalkalama süresi ve Altın Konsantrasyonu parametreleri genişletilerek bu parametrelerin altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine etkisine bakılmıştır. Ayrıca protein bakımından en zengin ekmeklik buğday türüne ait, orijinal Türk buğdayı olan Balcalı 2000 cinsi buğday kullanılmıştır.

Bu çalışmada; her numune için yapılan UV-Vis analizlerinde, 540 nm civarında altın iyonlarına ait pikler gözlemlenmiştir. Elde edilen UV-Vis grafikleri Armendariz'in [56]'deki çalışması ile uyumluluk göstermektedir.

İlk çalışma olan biyokütle tanecik boyutu deneyinde, 0-100  $\mu$ , 100-200  $\mu$  ve 200-400  $\mu$  boyutlu biyoküteller aynı şartlarda 0,03 mM'lık altın çözeltisi ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. UV-Vis analizlerinden elde edilen şekil 3.2'deki grafiğe göre en az absorbans veren biyokütlenin, en çok altını bağlayan boyuttaki biyokütle olduğuna karar verildi. Yani **100-200 mikron** arasındaki boyutlara sahip biyokütle bu deneyde en iyi sonucu vermiştir ve bu örneğe ait süspansiyonun, ölçüm aldığımız sıvı kısmında en az miktarda altın(III) iyonları kaldığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuç literatür ile uyumluluk göstermektedir.

İkinci çalışma olan biyokütle miktar deneyinde 100-200  $\mu$  boyutlu biyokütleden sırası ile 50 mg, 100 mg ve 150 mg alınarak aynı şartlarda 0,03 mM altın çözeltisi ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. UV-Vis analizlerinden elde edilen şekil 3.32'deki grafiğe göre **150 mg** buğday biyokütlesi bu deneyde en iyi sonucu vermiştir ve bu örneğe ait süspansiyonun, ölçüm aldığımız sıvı kısmında en az miktarda altın(III) iyonlarının kaldığı ve çözeltideki altın(III) iyonlarının biyokütleyle bağlanarak, indirgenerek altın nanopartiküllerini oluşturduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuç literatür ile uyumluluk göstermektedir.

Üçüncü çalışma olan çalkalama süresi deneyinde 150 mg 100-200 $\mu$  boyutlu buğday biyokütlesinden alınarak aynı şartlarda 0,03 mM altın çözeltisi ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Buğday ve altın çözeltisinin etkileşimi için gereken çalkalama işlemine ait süre değiştirilerek, çalkalama süresinin buğdayın altını bağlaması ve altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Sırası ile 110 dk, 120 dk, 130 dk, 140 dk, 150 dk, 160 dk, 170 dk ve 180 dk çalkalama işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.4'deki grafiğe göre 150 dk civarında elde edilen absorbanslar birbirine çok yakın olduğundan, **150 dk** çalkalama işlemi uygulandığında; bu örneğe ait süspansiyonun ölçüm aldığımız sıvı kısmında en az miktarda altın(III) iyonlarının kaldığı ve çözeltideki altın(III) iyonlarının biyokütleyle bağlanarak, indirgenerek altın nanopartiküllerini oluşturduğu düşünülmektedir.

Dördüncü çalışma olan altın konsantrasyonu deneyinde 150 mg 100-200 $\mu$  boyutlu buğday biyokütlesinden alınarak, 0,03 mM, 0,05 mM ve 0,1 mM altın çözeltileri ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve önceki çalışmada belirtilen 150 dk çalkalama işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.5' deki grafiğe göre **0,03 mM** altın çözeltisi ile buğday biyokütlesinin reaksiyonu gerçekleştirildiğinde bu örneğe ait süspansiyonun ölçüm aldığımız sıvı kısmında en az miktarda altın(III) iyonlarının kaldığı ve çözeltideki altın(III) iyonlarının biyokütleye bağlanarak, indirgenerek altın nanopartiküllerini oluşturduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuç literatür ile uyumluluk göstermektedir.

Beşinci çalışma olan pH deneyinde ise; yine 150 mg 100-200 $\mu$  boyutlu buğday biyokütlesinden alınarak 0,03 mM altın çözeltisi ile reaksiyona sokulmuş ve 150 dk çalkalama işlemi uygulanmıştır. Çözelti pH'ları sırası ile 2, 3, 5 ve 8'e ayarlanmıştır. Şekil 3.6'daki UV-Vis grafiğine göre en iyi absorbands değeri yine Armendariz'in [30]'daki çalışması ile uyumluluk gösterecek şekilde pH:3'de elde edilmiştir. Şekil 2.8'de de görüldüğü gibi yüksek pH'larda altın, OH<sup>-</sup> iyonları ile bağ yapma eğiliminde olduğundan ve bu bağlar çok güçlü olduğundan; Au-OH bağları kırılmaz ve altın buğday biyokütlesine bağlanarak Au(0)'a indirgenemez. Bu sebeple pH:5 ve pH:8'de buğday biyokütlesine bağlanmanın ve Au(0)'a indirgenmenin yeterli olmadığı düşünülmektedir. Bu sonuca göre **pH:3**'de çalışılan numuneye ait süspansiyonun ölçüm aldığımız sıvı kısmında en az miktarda altın(III) iyonlarının kaldığı ve çözeltideki altın(III) iyonlarının biyokütleye bağlanarak, indirgenerek altın nanopartiküllerini oluşturduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuç ön araştırma olarak göz önüne alınan Armendariz'in [30]'daki çalışması ile uyumluluk göstermektedir.

Yapılan çalışmalara göre; 5 parametre için en iyi bağlanma 100-200  $\mu$ , 150mg buğday biyokütlesi, 150 dk çalkalama işlemi, 0,03 mM KAuCl<sub>4</sub> çözeltisi ve çözelti pH'ının 3 olduğu değerlerde gerçekleşmektedir.

Optimum parametre değerleri belirlendikten sonra, bu değerler göz önüne alınarak Son Çalışma yapılmıştır. Optimum Parametreler için elde edilen absorbands değerinin diğer numunelerden elde edilen absorbands değerlerine göre en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir. Her numune için elde edilen absorbands değerleri çizelge 3.1 ve çizelge

3.2'de verilmektedir. UV-Vis deney sonuçlarını desteklemek amacı ile ikinci bir ölçüm metodu olarak Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) seçilmiştir.

Yapılan AAS çalışmasında; gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra standart çözeltiler hazırlanmış ve çizelge 3.3'de belirtilen standart çözeltilere ait absorpsiyon değerlerinden elde edilen şekil 3.7'deki kalibrasyon grafiğine göre, yapılan 5 çalışmaya ait her numunenin süzüntü kısımları için absorpsiyon değerleri okunmuştur. UV-Vis çalışmalarında en iyi sonuçların elde edildiği ve Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2 ve Biyokütle-Au 3 olarak adlandırılan 3 numunenin AAS sonuçlarında yine en iyi değerler okunmuştur. Bu numunelere ait absorpsiyon değerleri sırası ile 0,0066 , 0,0072 , 0,0069'dur. Çizelge 3.4, çizelge 3.5 ve çizelge 3.6'da görüldüğü gibi en iyi bağlanmanın bu 3 numunede gerçekleştiği belirlenmiştir. AAS sonuçlarına göre her çözelti için başlangıçta 23,6 ppm olan altın konsantrasyonu, bağlanma gerçekleştikten sonra Biyokütle-Au 1 için 6,3 ppm, Biyokütle-Au 2 için 6,87 ppm, Biyokütle-Au 3 için 6,6 ppm'dir. Altın konsantrasyonu deneyine ait 0,05 mM ve 0,1 mM'lık numunelerine ait AAS ölçümlerinden Şekil 3.5'deki grafikde de görüldüğü gibi, olumlu değerler elde edilememiştir. Bu nedenle AAS çalışmasında sadece 0,03 mM'lık altın çözeltisi ile ölçüm alınmıştır.

Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2, Biyokütle-Au 3 için yapılan BET yüzey alanı analizlerinde çizelge 3.5'deki sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen yüzey alanı analizleri değerlendirildiğinde; pH:3'de çalışılan Biyokütle-Au 3 numunesinin en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. pH:2'de çalışılan Biyokütle-Au 2 numunesine ise en düşük yüzey alanına sahiptir. Analiz sonuçlarına göre pH'ın 3 yapılması ile nanopartiküllere ait yüzey alanlarının arttığı görülmüştür.

Yapılan DLS partikül büyüklüğü analizlerinde elde edilen sonuçlar çizelge 3.6'da verilmiştir. Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2 ve Biyokütle-Au 3 için elde edilen DLS partikül büyüklükleri sırası ile; 118.1 , 60.07 , 141.6 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre en küçük partikül boyutuna sahip olan numune Biyokütle-Au 2'dir. Bu analiz metodunun küresel yapılar için daha iyi sonuç vereceği düşünülmüştür.

Şekil 3.8-3.10' da verilen Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2, Biyokütle-Au 3 numunelerine ait EDS analiz sonuçlarına göre numuneler %100 Au içermektedir. Buğday üzerine

bağlanması istenen Au nanopartiküllerinin varlığı gözlenmiştir. Biyokütle-Au 1, Biyokütle-Au 2, Biyokütle-Au 3 numunelerine ait EDS spektrumlarında sadece Au pikleri tespit edilmiş ve böylece saf biyokütle üzerine bağlanmış altın nanopartiküllerinin elde edildiği gözlenmiştir.

Sentezlenen buğday biyokütlesi destekli altın nanopartiküllerinden Biyokütle-Au 1 numunesine ait TEM görüntüleri Şekil 3.11-3.13'de verilmiştir. Görüntülerdeki siyah tanecikler altın nanopartikülleridir. pH=3'de çalışılan bu numuneden elde edilen TEM görüntüleri Armendariz vd., [30]'daki çalışmasında pH=3'de elde ettiği görüntüler ile uyumluluk göstermektedir. Literatürde elde edilen TEM görüntülerinde altın nanopartiküllerinin büyük çoğunluğu decahedral, icosahedral multiple twinned ve düzensiz yapıdadır ve nanopartikül boyutları 10 nm ile 20 nm arasında değişmektedir. Bizim elde ettiğimiz TEM görüntülerinde görülmektedir ki; altın nanopartikülleri decahedral, Fcc tetrahedral, icosahedral multiple twinned ve düzensiz yapıdadır. Aynı zamanda literatür ile uyumlu olacak şekilde 10 nm ile 20 nm arasında nanopartiküller oluşmuştur.

Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM görüntüleri Şekil 3.14-3.17'de verilmiştir. pH=2'de çalışılan bu numuneden elde edilen TEM görüntüleri literatürde pH=2'de elde edilen TEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında literatürde daha büyük boyutlarda nanopartiküller elde edilmiştir ve bu nanopartiküllerin büyük çoğunluğu 100 nm'den büyüktür. Bizim elde ettiğimiz çalışmalarda ise daha küçük boyutlu nanopartiküllerin elde edildiği gözlenmiştir ve söz konusu bu durum çalışmamıza orijinallik kazandırmıştır. Ayrıca bu nanopartiküllerin çoğu Fcc tetrahedral, hexagonal, icosahedral multiple twinned ve düzensiz yapıdadır.

Biyokütle-Au 3 numunesine ait TEM görüntüleri ise Şekil 3.18-3.21'de verilmiştir. pH=3'de yapılan bu numuneden elde edilen TEM görüntüleri, literatürde pH=3'de elde edilen TEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında; literatürde pH=3'deki TEM görüntülerinde en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Oluşan Au nanopartiküllerinin büyük çoğunluğu 10 nm ile 20 nm arasında değişmekte ve nanopartiküller Fcc tetrahedral, icosahedral multiple twinned ve düzensiz yapıdadır. Ayrıca referans olarak aldığımız Armendariz vd., [30]'daki çalışması, biyometaryeller tarafından çubuk şeklinde altın nanopartiküllerinin

elde edildiği ilk çalışma olmuştur. Bizim elde ettiğimiz TEM görüntülerinde açıkça görülmektedir ki; çok sayıda Fcc tetrahedral, hexagonal, decahedral, ve düzensiz yapıda altın nanopartikülleri oluşmuştur. Ayrıca Şekil 3.19 ve 3.20’de görüldüğü üzere literatür ile uyumlu olacak Şekilde ubuk Şeklinde altın nanopartikülleri elde edilmiştir. Bu koşullarda ubuk Şeklinde nanopartiküllerin elde edildiği çalışmalara literatürde çok fazla rastlanmamıştır. Bu da çalışmamıza orjinallik katmaktadır.

Optimum koşullarda oluşturulan ve pH=3’de çalışılan Biyokütle-Au 1 ve Biyokütle-Au 3 numunelerinde istenilen Şekil ve boyutlarda nanopartiküller elde edilmiştir.

Yine farklı pH’ların altın nanopartiküllerinin oluşumu üzerine etkisini incelemek amacı ile pH’ın 2 ve diğer koşulların optimum koşullar seçilerek elde edilen Biyokütle-Au 2 numunesine ait TEM görüntülerinde literatürden farklı olarak küçük boyutlarda ve istenilen Şekillerde nanopartiküller elde edilmiştir. Bu durum izelge 3.9’da görüldüğü gibi uygulama alanında çeşitlilik sağlanabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak; yapılan analizler ile 5 parametreye ait optimum koşullar belirlenmiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında optimum koşullarda çalışılarak, nanopartikül Şekil ve boyut kontrolünün daha iyi sağlanması ve elde edilen nanopartiküllerin çevresel çalışmalarda içme sularından civa giderilmesi, tıp alanında kanser tedavisi, tümörlü hücrelerin belirlenmesi gibi önemli uygulama alanlarında kullanımı amaçlanmaktadır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Kimya,Nanoteknoloji <http://kimya.uzerine.com/index.jsp?objid=1078> , 17 Kasım 2011
- [2] Govindoroju, K., Basha, S., K., Kumar, V., G., ve Singoravelu, G., (2008). "Silver, Gold and Bimetallic Nanoparticles Production Using Singel-cell Protein (Spirulina Platensis) Geitler", J. Mater. Sci., 43:5115-5122
- [3] Jain, D., Kumar Daima, H., Kachhwaha, S., ve Kothari, S., L., (2009). "Synthesis of Plant-Mediated Silver Nanoparticles Using Papaya Fruit Extract and Evaluation of Their Anti Microbial Activities", Dipest Journal of Nanometarials and Biostructures, 4(3): 557-563
- [4] Kaplan, Ş.,Ş., Karanfil, T., ve Kitiş, M., (2007). "Nano-Materyallerin Potansiyel Çevre Etkileri", 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim 2007, İzmir.
- [5] Yılmaz, E., (2011). Metaloksit ve Polimer Destekli Nanokatalizörlerin Sentezi ve Analitik Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi,Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [6] Nanoteknolojinin Tarihi <http://nanoturkiye.blogstop.com/2008/02/nano-101-nanoteknolojinin-tarihi.html#ixzz1sxYhvloY> , 17 Kasım 2011
- [7] Yeni Teknolojiler ve Nanobilimde Karbonnanotüpler <http://www.yildiz.edu.tr/-gdereli/lab-homepage/ders.html>
- [8] Bayındır, M., "Yeni Bir Teknoloji Devrimi Nanoteknoloji", UNAM, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü, Bilkent Üniversitesi, 17 Kasım 2011
- [9] Uygulama Alanları <http://www.nanoturk.com/uygulama.htm> , 17 Kasım 2011
- [10] Nanoteknolojinin Yararları <http://www.nanoart.com.tr/nano-nedir> , 17 Kasım 2011
- [11] Vikipedi, Altın <http://tr.wikipedia.org/wiki/Alt%C4%B1n>
- [12] Housecraft CE, Sharpe AG., (2005). Inorganic Chemistry. Person Educational Limit, London.
- [13] Tanaka, K., (1999). "Nanotechnology Towards the 21st Century", Thin Solid Films, 341: 120-125

- [14] Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S., Nath, S., ve Pal, T., (2004). "General Method of Synthesis Metal Nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 6: 411-414
- [15] Brust, M., Bethell, D., Kiely, C.J., ve Schiffrin, D.J., (1998). "Self-Assembled Gold Nanoparticle Thin Films with Nonmetallic Optical and Electronic Properties", *Langmuir*, 14: 5425-5429
- [16] Traiani, H.E., Camacho-Bragado, A., Armendariz, V., Torresday, J.L.G., ve Yacamon, M.J., (2003). "Synthesis of Carbon Anions by Gold Nanoparticles and Electron Irradiation", *Chemistry of Materials*, 15: 1029-1031
- [17] Aslan, K., Zhang, J., Lakowicz, J.R., ve Geddes, C.D., (2004). "Saccharide Sensing Using Gold and Silver Nanoparticles", *J. Fluoresc*, 14: 391-400
- [18] Paciotti, G., F., Myer, L., Kingston, D., G., I., Ganesh, T., ve Tamarkin, L., (2005). "Collodial Gold Nanoparticles: Aversatile platform for developing tumor targeted cancer therapies.", *Nanotechnology Conference and Trade Show, Anaheim, California, Abstract*, 7-10
- [19] Turkevich, J., (1985). "Collodial gold. Part 1. Historical and Preperative Aspects, morphology and structure ", *Gold Bulletin Geneva*, 18:86-91
- [20] Turkevich, J., (1985) " Colbidal gold Part 2. Color, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties", *Gold Bulletin Geneva*, 18:125-131
- [21] Benli, B., (2009). " Nanoteknoloji ve Antik Çağlara Uzanan Killi Nanoyapılar" *Journal of Clay Science and Technology*, 3:143-162
- [22] Housecreaft CE, Sharpe AG. (2005) *Inorganic Chemistry of Person Educational Limit*, London.
- [23] Schmidbaur, H., Cronje, S., Djordjevic, B., ve Schuster, O., (2005). "Understanding Gold Chemistry Through Relativity", *Chem Phys*, 311:151-161.
- [24] Merian, E. , (2004). "Elements and Their Compounds in The Environment", 3:1773.
- [25] Pyykko, P.,(2002). " Relativity, Gold, Closed-shell interactions, and CsAu.NH<sub>3</sub>
- [26] Pyykko, P., (2004). "Theoretical Chemistry of Gold" , *Angewandte Chemie, International Edition*, 41: 3573-3578.
- [27] Tanaka, K., (1999) . " Nanotechnology towards the 21st Century.", *Thin Solid Films*, 341: 120-125
- [28] Hainfeld, J., F., Slatkin, D., ve Smilowitz, H., M., (2004). "The use of Gold Nanoparticles to enhance radiotherapy in mice.", *Phys. Med. Biol.* 49(18): 309-315
- [29] Schimpf, S., Lucas, M., Mohr, C., Rodemerck, U., Bruckner, A., Radnik, J., Hofmeister, H., ve Claus, P., (2002). "Supported gold nanoparticles: In- depth Catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions.", *Catal. Today*, 72(1-2) : 63-78.

- [30] Armendariz, V., (2005). Bio-reduction of Gold (III) to gold (0) and Nanoparticle Formation by Oat and Wheat biomasses: The use of Plants in nanobiotechnology. THESIS, MASTER OF SCIENCE, Department of Chemistry, The University of Texas at el Paso.
- [31] Parsons, J., G., Peralta-Videa, J., R., ve Gardea-Torresdey, J., L., (2007). "Use of Plants in Biotechnology: Synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plants", Developments in Environmental Science, Chapter 21, 5: 463-485
- [32] Narayanan, K., B., ve Sakthivel, N., (2011). " Green Synthesis of Biogenic Metal Nanoparticles by Terrestrial and Aquatic Phototrophic And Heterotrophic Eucaryotics and Biocompatible agents", Advances in Colloid and Interface Science, 169: 59-79
- [33] Gardea- Torresdey, JL., Tiemann, KJ., Gamez, G., Dokken K., Tehuacanero, S., ve Jose\_Yacaman, M., (1999). " Gold Nanoparticles Obtained by Bio-Precipitation from Gold(III) solutions" , Journal of Nanoparticle Research, 1:397-404
- [34] Özvardarlı, A., (2006). Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri. Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Trakya Üniversitesi, Çorlu.
- [35] Lujan, JR., Darnall, DW., Stark, PC., Reyson, GD., ve Gardea-Torresday, JL., (1994). " Metal ion binding by algea and higher plant tissues: a phenomenological study of solution Plt dependence" , Solvent Extraction andl on Exchange, 12:803-816
- [36] Gardea- Torresdey, JL., Parsons, JG., Gomez, E., Peralta-Videa J., Troiani, HE., Santiago, P., ve Yacaman, MJ., (2002). "Formation and Growth of Gold Nanoparticles inside Live Alfafa Plants", Nano Letters, 2:397-401
- [37] Brown, L. , (1979). Grasses, an Identification Guide. Houghton Mifflin Company, Boston.
- [38] Simmonds, NW.,(1976). "Evolution of Crop Plants", Longman, London, New York
- [39] Rios, JV. , (1999). " Study of Oat and Wheat Biomasses for Metal Removal and Optimization of Metal Ion Binding", University of Texas at El Paso, TX.
- [40] Stüber, K., Image of Triticum Aestivum (Graminge), 2005.
- [41] Kaya, A.A., (2009). Elektron Mikroskobu ile Analiz Yöntemleri Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [42] Purdue University, Radiological 8 Environmental Management, <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm> , 7 Şubat 2011
- [43] Scanning Electron Microscope- Instrumentation, [http://www.phy.chuk.edu.hk/course/surfacesci/mod5/m5\\_s3.pdf](http://www.phy.chuk.edu.hk/course/surfacesci/mod5/m5_s3.pdf), 12 Nisan 2011

- [44] Uzunsoy, D., (2009) Elektron Mikroskobu ile Analiz Yöntemleri Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- [45] Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., ve Yılmaz, H., ( 1998) Entrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara 394-397.
- [46] Braunauer, S., Emmet, P.H., ve Teller, E., (1938). "Adsorption of Gasses in Multimolecular Layers" , Journal American Society, 60(2): 309-319.
- [47] UV-Visible Spektrofotometresi <http://www.merlab.metu.edu.tr/uv-vis-spektrofotometresi> 10 Haziran 2012
- [48] Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi <http://www.msxlab.org/forum/kimya/218974-atomik-absorpsiyon-spektroskopisi-aas.html> 10 Haziran 2012
- [49] Lopez, M., L., Parsons, J., G., Peralta Vide, J., R., ve Gardea-Torresdey, J., L., (2005). "An Xas study of the binding and reduction of Au (III) by hop biomass", Microchem J., 81(1) : 50-56
- [50] Egorova, E., M., ve Revina A., A., (2000). "Synthesis of Metallic Nanoparticles in Reverse Micelles in the Presence of Quercetin", Colloid. Surface A, 168(1): 87-96
- [51] Shankar, S., S., Rai, A., Ahmad, A., ve Sastry, M., (2005). "Controlling the Optical Properties of Lemon Grass Extract Synthesized Gold Nanotriangles and Potential Application in İnfrared- Absorbing Coatinngs", Chem Mater. 17: 562-572
- [52] Shankar, S., S., Ahmad, A., ve Sostry, M., (2003). "Geranium Leaf assisted bisynthesis of Silver Nanoparticles", Biotechnol. Progr. 19(6) : 1627-1631
- [53] Malikarjuna, N., N., Zhang, X., Wu, A., Kolla, H., ve Manohar, S., (2005). "Green Chemistry Approach to Silver and Palladium Nanoparticles Using Coffee/ Tea Extacts", American Chemical Society, 229th National Meeting, San Diego, California, Abstract, 143.
- [54] Darren Rowles, Particle Synthesis Group Manager at BBI, " Gold Colloid and Its Applications", BBI International.
- [55] Lisha, K.P., ve Anshup, Pradeep, T., (2009). "Towards a Practical Solution for Removing İnorganic Mercury from Drinking Water Using Gold Nanoparticles", Gold Bulletin, 42: 144-152
- [56] Armendariz, V., (2005). Gold Nanoparticle Extraction Using Sodium Citrate and CTAB: XAS,HRTEM and UV-Vis Studies. THESIS, MASTER OF SCIENCE, Department of Chemistry, The University of Texas el Paso.

## HESAPLAMALARA ÖRNEK

**3.3.4 0,1 mM KAuCl<sub>4</sub> Stok Çözeltisi için;**

1 mol KAuCl<sub>4</sub> 288 g/mol

1mol 288 g ise

$1 \times 10^{-3}$  mol ----- x -----

$$x = 0,288 \text{ g/L}$$

0,288 g 1000 ml

x ----- 250 ml -----

x = 0,072 g KAuCl<sub>4</sub>'den alınarak 250 ml'ye tamamlandı.

**3.2 0,01 M HCl Yıkama Çözeltisi için;**

% 32' lik stok HCl çözeltisi d = 1,16 g/mL

1 mol HCl 36,5 g

0,01 mol HCl ----- x -----

$$x = 0,365 \text{ g / 1000 ml'de.}$$

100 g 32 g asit varsa

x ----- 0,365 g -----

$$x = 1,14 \text{ g}$$

$1,14/1,16 = 0,983$  ml HCl alınarak 1000 ml'ye tamamlandı.

**3.3.4 0,03 mM KAuCl<sub>4</sub> Çözeltisi için;**

0,1 mM KAuCl<sub>4</sub> çözeltisinden 100 ml 0,03 mM KAuCl<sub>4</sub> çözeltisi hazırlandı. Bunun için;

$$0,1 \text{ mM} \times V \text{ ml} = 0,03 \text{ mM} \times 100 \text{ ml}$$

$$V \text{ ml} = 30 \text{ ml Stok Çözeltiden alındı.}$$

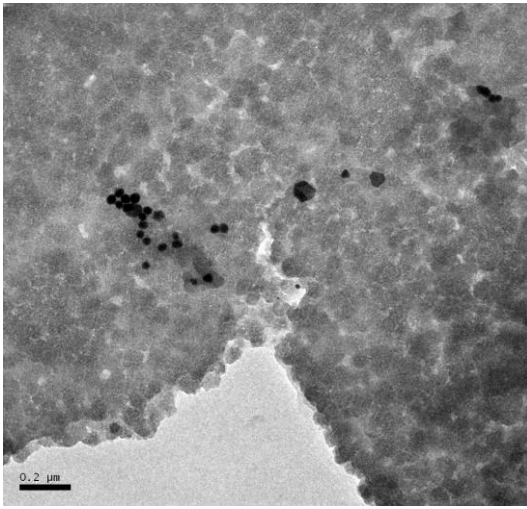
**3.3.4 0,05 mM KAuCl<sub>4</sub> Çözeltisi için;**

0,1 mM KAuCl<sub>4</sub> çözeltisinden 100 ml 0,05 mM KAuCl<sub>4</sub> çözeltisi hazırlandı. Bunun için;

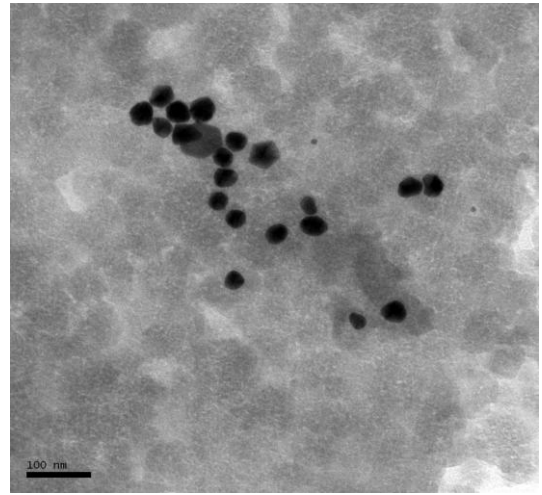
$$0,1 \text{ mM} \times V \text{ ml} = 0,05 \text{ mM} \times 100 \text{ ml}$$

$$V \text{ ml} = 50 \text{ ml Stok Çözeltiden alındı.}$$

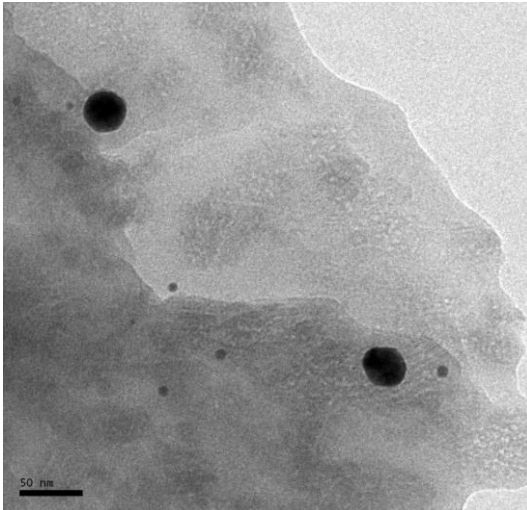
NUMUNELERE AİT DİĞER TEM GÖRÜNTÜLERİ



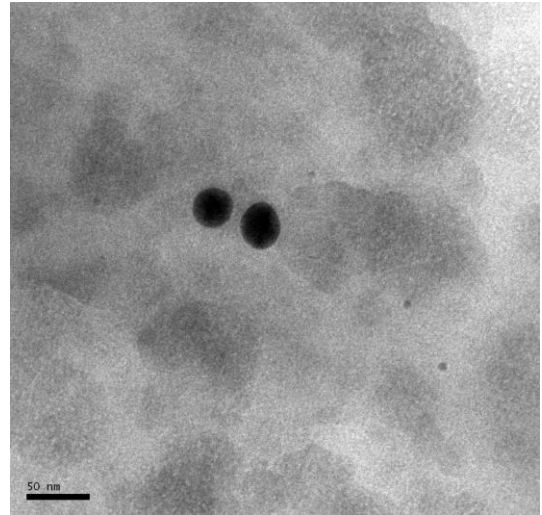
Şekil B.1 Biyokütle-Au 1, 200 nm



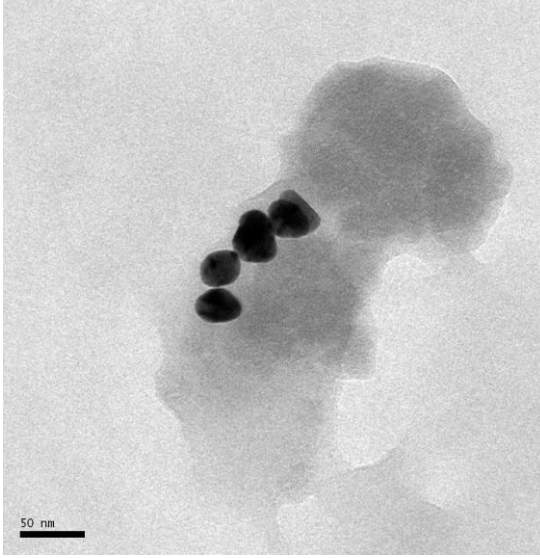
Şekil B.2 Biyokütle-Au 1, 200 nm



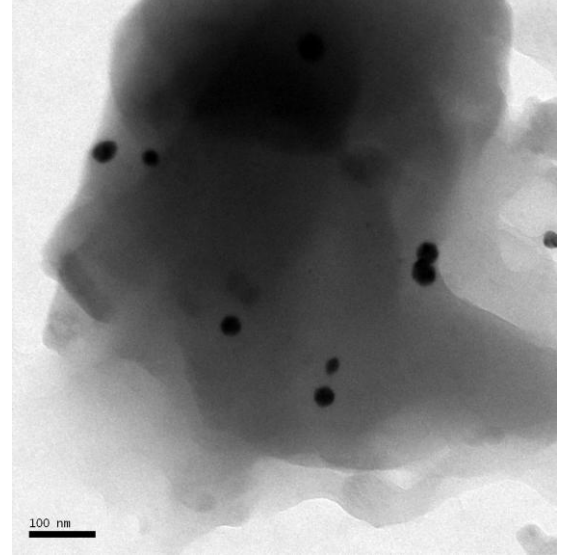
Şekil B.3 Biyokütle-Au 1, 50 nm



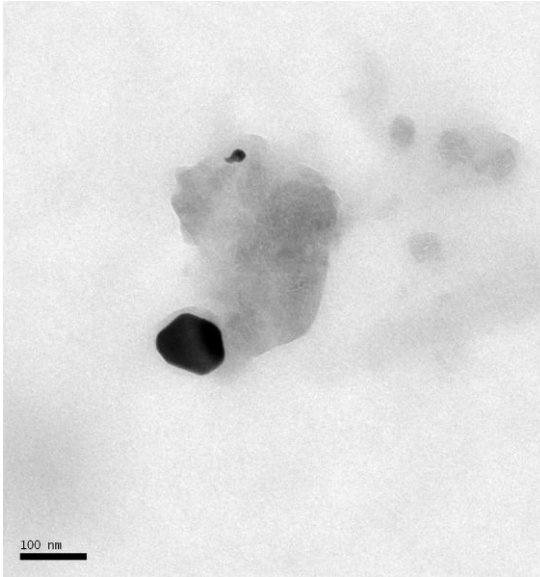
Şekil B.4Biyokütle-Au 1, 50 nm



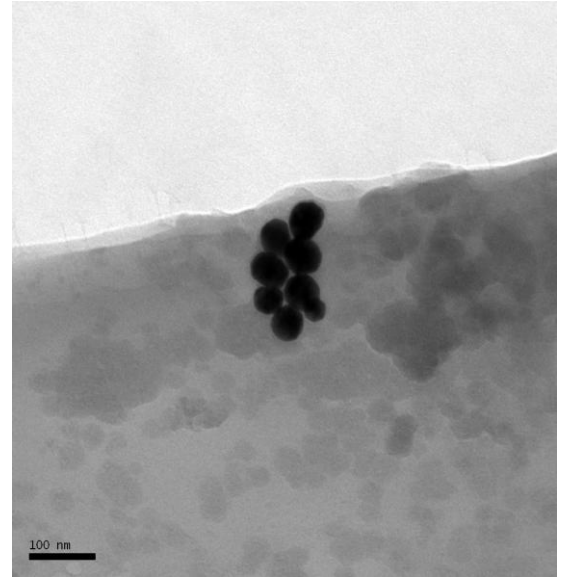
Şekil B.5 Biyokütle-Au 2, 50 nm



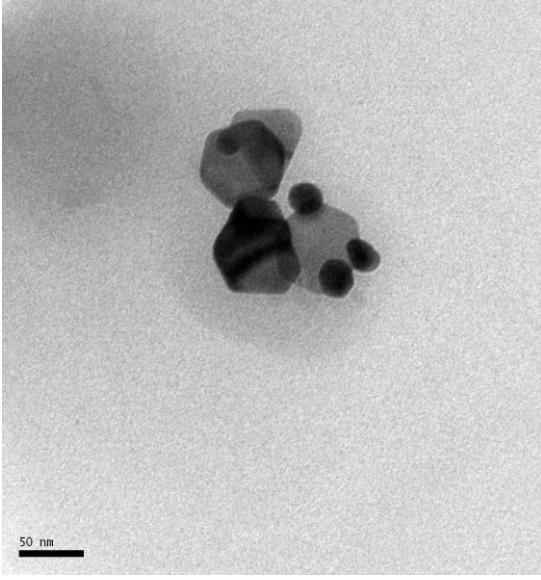
Şekil B.6 Biyokütle-Au 2, 100 nm



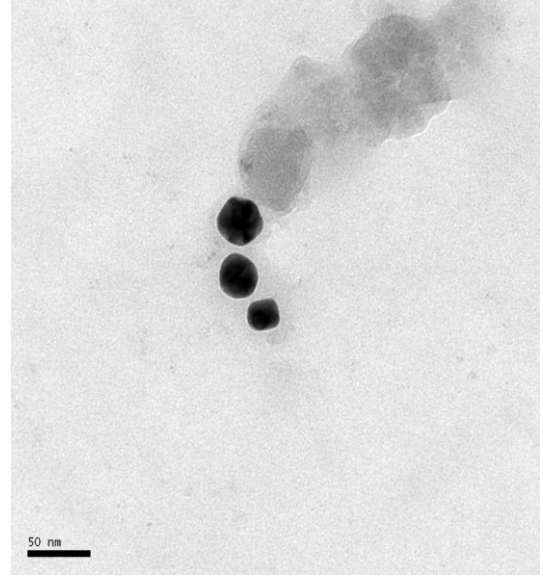
Şekil B.7 Biyokütle-Au 2, 100 nm



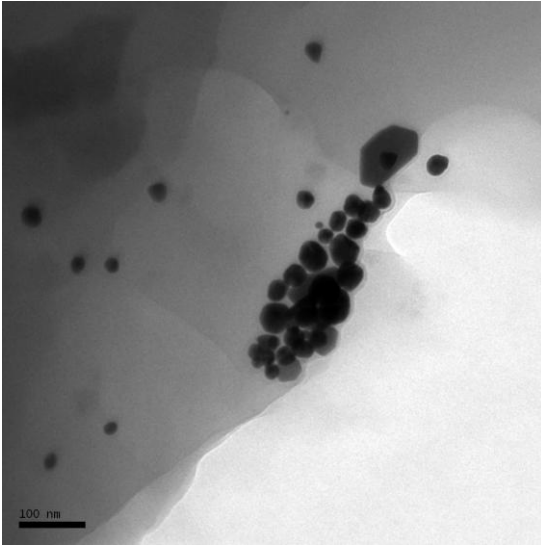
Şekil B.8 Biyokütle-Au 2, 100 nm



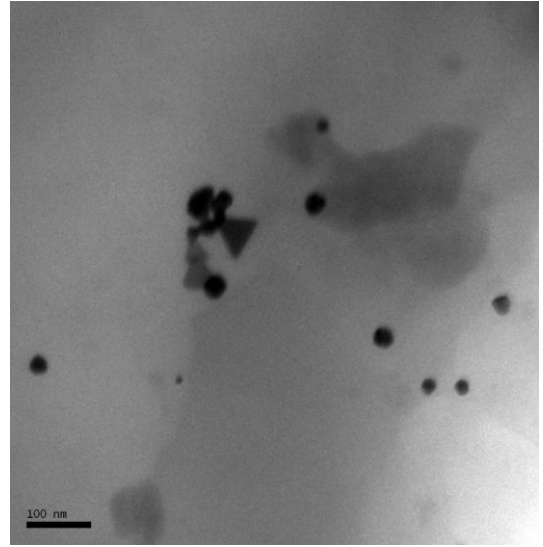
Şekil B.9 Biyokütle-Au 3, 50 nm



Şekil B.10 Biyokütle-Au 3, 50 nm



Şekil B.11 Biyokütle-Au 3, 100 nm



Şekil B.12 Biyokütle-Au 3, 100 nm

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :Merve USTA  
**Doğum Tarihi ve Yeri** :16.11.1987/İSTANBUL  
**Yabancı Dili** :İngilizce  
**E-posta** :merve\_usta\_@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Balıkesir Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Şişli Anadolu Lisesi	2005

### YAYINLARI

#### Bildiri

1. Usta, Doğan, M., Akçin. G., "Synthesis and characterization of gold nanoparticles by bio-reduction", 3<sup>rd</sup> PAK-TURK Conference on Chemical Sciences,(2012)