

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



**ZENGİN FLAVONOİT KAYNAKLI PİSOLİTHUS ARHİZUS MANTAR
EKSTRAKTI KULLANARAK TİTANYUMDİOKSİT GÜMÜŞ TiO_2/Ag ,
TİTANYUMDİOKSİT ÇİNKO TiO_2/Zn VE TİTANYUMDİOKSİT BAKIR
 TiO_2/Cu BİMETALİK NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Proje No: FHD-2016-6393

Proje Türü: Hızlı Destek Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Yrd. Doç. Dr. İsmail Öçsoy
Eczacılık Fakültesi/Analitik Kimya

Proje Araştırmacıları:

Yrd. Doç. Dr. Vedat Yılmaz
Eczacılık Fakültesi/Analitik Kimya
Doç. Dr. Dilşad Onbaşı
Eczacılık Fakültesi/Farmasötik Biyoteknoloji
Prof. Dr. Gökçen Yuvalı Çelik
Eczacılık Fakültesi/ Farmasötik Biyoteknoloji

Ay 2012

KAYSERİ

TESEKKÜR

FHD-2016-6393 numaralı projemiz Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Projemize finansal desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkürü bir borç bilirim. Projenin çalışma süresince araştırmacı olarak önemli katkıları olan, Yrd. Doç. Dr. Vedat Yılmaz, Doç. Dr. Dilşad Onbaşı ve Prof. Dr. Gökçen Yuvalı Çelik'e teşekkür ederiz. Projemiz kapsamında hizmet alımı Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERÜ-TAUM) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	5
ABSTRACT	6
1. GİRİŞ	7
2.GENEL BİLGİLER	9
3.GEREÇ VE YÖNTEM	11
3.1. Titanyumdioksit/Gümüş (TiO ₂ /Ag), Titanyumdioksit/Çinko (TiO ₂ /Zn) ve Titanyumdioksit/Bakır (TiO ₂ /Cu) Bimetalik Nanopartiküllerin Sentezi	
3.2. Bimetalik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	
4.BULGULAR	13
4.1. Bimetalik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	17
6.KAYNAKLAR	18

Özet

Titanyum dioksit (TiO_2) gibi fotokatalitik nano malzemeler (NMLer) bakterileri yok etmek için çok farklı bir yaklaşım sunarlar. Belli bir dalga boyunda enerjik fotonların emen TiO_2 NMLer kendi kristal yapıları içerisinde serbest elektronların ve pozitif yüklü deliklerin (free electrons and positively charged holes) oluşmasına sebep olurlar. Böylece, reaktif oksijen türleri oluşturarak çevredeki herhangi bir organik molekülleri oksitleyerek mikroorganizmalar kimyasal oksidasyonla yok edilir. Fakat literatürde rapor edilmiş TiO_2 NMLer toksit çözücüler ya da toksik indirgeme ajanları varlığında üretilerek çevreye zehirli etki gösterirler. Bunun yansısı, TiO_2 NMLerin valans ve iletim bandı arasındaki enerji farkı yani bant enerji aralığının yüksek olması, TiO_2 NMLerin fotokatalitik olarak kullanılması için yüksek enerjili morötesi ışınlarının kullanılmasını gerektirir ve buda bütün canlılar için çok zararlıdır. Önerilen projemizde zengin flavonoit kaynaklı *pisolithus arhizus* mantar ekstraktı kullanarak titanyum dioksit-gümüş ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$), titanyum dioksit-bakır ($\text{TiO}_2\text{-Cu}$), ve titanyum dioksit-çinko ($\text{TiO}_2\text{-Zn}$), bimetalik NMLerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlamaktadır. Bu sentezin avantajları sırasıyla: 1) yeşil kimya yöntemi uygulanarak çevreye toksit etkisi olmayan biyoyumlu bimetalik NMLer sentezlenecek, 2) zengin flavonoit içeren *pisolithus arhizus* mantar ekstraktı kullanılarak ilk kez $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ ve $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ bimetalik NMLer sentezlenecek ve 3) Ag, Cu ve Zn metal katıklı TiO_2 NMLer sentezlenerek hem TiO_2 bant aralığı enerjisi düşürülmeye çalışılarak daha yüksek dalga boyuna sahip ışın altında yüksek fotokataliz verim elde edilmesi hem de Ag, Cu ve Zn gibi metallerin antimikrobiyal özelliğinden yararlanılması amaçlanmaktadır.

Abstract

Photocatalytic nano materials (NMs) such as titanium dioxide (TiO_2) offer a very different approach for destroying bacteria. TiO_2 NMs absorbing energetic photons at a given wavelength cause occurrence of free electrons and positively charged holes in their crystal structures. Thus, they can destroy microorganisms by chemical oxidation by oxidizing any organic molecules in the environment by forming reactive oxygen species. However, reported TiO_2 in the literature was produced in the presence of toxic solvent or toxic reducing agents which show a toxic effect on the environment. In contrast, the energy gap between the valance and the transmission band of TiO_2 NMs requires the use of high-energy ultraviolet light for photocatalytic use of TiO_2 NMs, which is very harmful to all living things. In the proposed Project, synthesis and characterization of titanium dioxide-silver ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$), titanium dioxide-copper ($\text{TiO}_2\text{-Cu}$) and titanium dioxide-zinc ($\text{TiO}_2\text{-Zn}$) bimetallic NMs using a rich flavonoid source pisolithus arhizus mushroom extract are aimed. The advantages of this synthesis are respectively: 1) Biocompatible bimetallic NMs without toxic effect was synthesized by applying green chemistry method, 2) titanium dioxide-silver ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$), titanium dioxide-copper ($\text{TiO}_2\text{-Cu}$) and titanium dioxide-zinc ($\text{TiO}_2\text{-Zn}$) bimetallic NMs were produced using a rich flavonoid source pisolithus arhizus mushroom extract and 3) It is aimed to obtain high photocatalytic efficiency under higher wavelength light by trying to decrease the TiO_2 band gap energy by synthesizing Ag, Cu and Zn metal doped TiO_2 NMs and to utilize the antimicrobial properties of metals such as Ag, Cu and Zn.

1. GİRİŞ

Son zamanların yeni trendi olan, “yeşil kimya” veya “yeşil sentez” olarak adlandırılan, NMLerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal maddelerin minimize edilmesinden yola çıkılarak, bitki özlerinden ve canlı doğal maddelerden bakteri ve mantarlar gibi, faydalanılması araştırmaların bu yönde geliştirilmesine ve yeni özel tekniklerle kullanım sahasının artırılmasına yol açmıştır. Bu trendin amacı günümüzde birçok alanda kullanılan NPLerin biyoyumlu maddelerden sentezlenerek daha güvenli hale getirilip, insanlara ve çevreye vereceği zararı azaltmaktır ya da ortadan kaldırmak. Nanoteknoloji alanında kullanılan temel malzemelerden biri olan titanyum çeşitli metallere kullanılan önemli bir alaşım elementidir. Bu alaşımlar özellikle hafiflik, sağlamlık ve ısıya dayanıklılığın önem taşıdığı endüstrilerde kullanılır. Ayrıca, bu element beyaz ve iyi bir kapatıcı pigmenttir ve foto katalitik özelliğe sahiptir, bu özelliklerinden dolayı hayatimizi kolaylaştırmak adına birçok alanda, özellikle de gıda, boya, suni deri, kozmetik, seramik, plastisol, plastic vb. gibi birçok sektörlerde mamule beyazlık, parlaklık ve opaklık gibi özellikler vermek amacıyla kullanılan en önemli ana element olarak kabul edilir [1-3,15].

Literatürde, bu alanda yapılan araştırmalar ışığında birçok bitki özütünden faydalanılarak çeşitli NMLer sentezlenmiştir. Örneđin, Rajakumar ve ekibi tarafından yapılan bir araştırmada eclipta prostrata bitkisinin yapraklarından elde edilen özüt ile sentezlenen TiO₂ NMLer FTIR, XRD, AFM ve FESEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu analizlerden elde edilen sonuçlara göre boyutları 36 nm den 68 nm ye kadar olan ortalama 49.5 nm boyutundaki TiO₂ NMLer elde edilmiştir [1]. Bařka bir araştırmaya göre, A. flavus TFR 7 kullanılarak sentezlenen TiO₂ NMLer bitki gübresi olarak kullanımının ürün üretimini artırabileceği sonucuna varılmıştır [2]. Sundrarajan ve arkadaşlarının çalışmasına göre nycatanthes yapraklarından elde edilen özüt ile sentezlenen TiO₂ NMLerin 100 ile 150 nm boyutunda olup, kübik şekliyle ve yüksek saflık ve kristalinize özelliği göstererek TiO₂ NMLerin uygulama alanlarını artırabileceği düşünölmüştür [4]. *Bauhinia variegata* ve *Tinospora cordifolia* bitki özleri ile sentezlenen TiO₂ NMLerin yüzey işlevselliği ve onların E. faecalis ve E. Coli ye karşı antimikrobiyal aktivitelerinin artırılması amacı ile yapılan incelemede olağanüstü pozitif sonuçlar alınmıştır [5]. Nanocoral sol-gel metodu ile aloe vera bitkisinden faydalanılarak sentezlenen TiO₂ NMLerin etkin şekilde boyutunun küçöldüğu görölmüştür. Bununla birlikte NMLerin çapları yaklaşık olarak TEM sonuçlarına göre 15 ile 30 nm arasında ölçölmüştür

[6,10,12]. TiO₂ NMLer bakteri kullanılarak da (*Bacillus subtilis*) sentezlenmiştir [7]. Antibakteriyel aktivitelerinin karşılaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada ise yeşil sentezle elde edilen (çiçek özütlerinden) TiO₂ NMLer, kimyasallarla sentezlenen göre biyomedikal alanlarda kullanılmasında yüzey kaplama, dağılılırılık ve stabilite açısından potansiyel olarak görülmüştür [8]. Rajakumar ve ekibinin incelemelerine göre, mantarla sentezlenen, karakterizasyonu yapılan TiO₂ NMLer ve onların hastalık yapıcı olan bakterilere karşı etkisini bu alanda yapılan ilk çalışma olarak düzenleyip 40 ppm en düşük TiO₂ NM konsatrasyonu değeri olarak *Escherichia coli* bakterisine karşı iyi bir değer olduğu sonucuna varmışlardır [9]. *Jatropha curcas* L. latex bitkisinden elde edilen özütle sentezlenen TiO₂ NMLer diğer yeşil sentezde kullanılan bitki özütlerine bir alternatif olarak 25 ile 100 nm boyutlarında karakterize edilmiştir [11]. *Calatropis giganta* kullanılarak sentezlenen TiO₂ NMLerin parazitlere karşı etkisine bakılmış ve bu alanda parazitlere karşı belirgin gösteren ilk çalışma olarak adlandırılmıştır [13]. TiO₂ NMLerin sentezlenmesinde kullanılmak amacı ile guajava bitki özütünden faydalanılarak yapılan çalışmada ise sentezlenen TiO₂ NMLerin 20 ppm ile *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* karşı iyi bir etki gösterdiği sonucuna varılmıştır [14].

2. GENEL BİLGİLER

Titanyum dioksit (TiO_2) NMLer fotokatalitik malzemelerdendir ve antimikrobiyal özelliklerinden yararlanmak için farklı yaklaşım ve süreç sunmaktadır. Kısaca, TiO_2 ve benzeri malzemeler enerjik fotonlar soğurarak fotokatalitik süreç doğrultusunda TiO_2 NMLerin kristal yapısında serbest elektronlar ve pozitif yüklü delik oluşur. Bu oluşunlar TiO_2 kristalleri içinden NM yüzeyine göç ederler ve bunlar su molekülleri ile etkileşerek son derece kimyasal reaktif olan hidroksil ve süperoksit serbest radikaller oluştur ve bu süreç fotokataliz olarak adlandırılır. Bu işlem tarafından üretilen reaktif oksijen kendi difüzyon aralığında herhangi bir organik maddeleri oksitleyerek mikropları kimyasal oksidasyon ile öldürülür.

Valans ve iletim bantları arasındaki enerji farkı "bant aralığı" olarak da bilinir. TiO_2 NMLeri foto-uyarma (photo-excitation) için gerekli ışık dalga boyu bu denklem ile hesaplanır. (1240 (Planck sabiti h)/ 3.2 eV (band aralığı enerjisi) = 388 nm). Böylece, katkısız yani tek bileşenli TiO_2 NMLer fotokatalitik etki için UV aralığına karşılık gelen enerjiler sahip fotonlar istemektedir (< 388 nm). Güneş ışığının UV olarak enerji yoğunluğu diğer dalga boyları ile karşılaştırıldığında atmosferin soğurma özelliği nedeniyle oldukça düşüktür. Bazı metallerin TiO_2 NMLer üzerine katılması ile bant enerjisinin önemli bir şekilde azaltılması ve fotokatalitik etkiden daha yüksek dalga boylarında yararlanılması sağlanmıştır. Bilindiği üzere 400 - 450 nm dalga boyuna sahip ışınlar birçok ışık kaynağında küçük dalga boylu ışınlardan daha yoğundur. Bu bağlamda, katkısız TiO_2 NMLerin metal katkılı TiO_2 NMLere göre fotokatalitik olarak daha düşük antimikrobiyal özellik gösterdiği kanıtlanmıştır.

Çeşitli kimyasal yöntemler yaygın olarak birçok farklı metal NMLerin sentezlenmesi için kullanılmış olmakla birlikte, NMLer yüzeyinde toksik kimyasal maddelerin oluşması ve zaman alıcı olması bu yöntemlerin kullanımını oldukça sınırlamaktadır. Bu dezavantajları gidermek için, yeşil kimya/sentez yöntemleri biyouyumlu ve çevre dostu NMLerin üretimi için geliştirilmiştir. Son zamanlarda, DNA, enzim, peptid, protein ve bitki özleri gibi çeşitli biyomoleküller ve mikroorganizmalar biyojenik NMLerin sentezinde aktif bir şekilde kullanılmaktadır. Bu biyomoleküllerin arasında, mantar özleri araştırmacıların oldukça dikkatini çekmiştir. Mantar özlerinin diğer biyomoleküllere göre birçok avantajı vardır: mantar özleri, çok ucuz ve büyük ölçekli üretim sağlamaktadır, (ii) özel saklama koşulları

gerek yoktur, (iii) kontaminasyon riski yoktur ve (iv) mantar özleri, sert koşullar altında (yüksek sıcaklıklarda, geniş bir pH aralığında ve yüksek tuz konsantrasyonlarında stabildir.

Önerilen projemizde zengin flavonoit kaynaklı *pisolithus arhizus* mantar ekstraktı kullanarak TiO_2 -Ag, TiO_2 -Cu ve TiO_2 -Zn bimetallik NMLerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmaktadır. Bu sentezin avantajları sırasıyla: 1) yeşil kimya yöntemi uygulanarak çevreye toksit etkisi olmayan biyoyumlu bimetallik NMLer sentezlenecek, 2) zengin flavonoit içeren *pisolithus arhizus* mantar ekstraktı kullanılarak ilk kez TiO_2 -Ag, TiO_2 -Cu ve TiO_2 -Zn bimetallik NMLer sentezlenecek ve 3) Ag, Cu ve Zn metal katıtlı TiO_2 NMLer sentezlenerek hem TiO_2 bant aralığı enerjisi düşürülmeye çalışılarak daha yüksek dalga boyuna sahip ışın altında yüksek fotokataliz verim elde edilmesi hem de Ag, Cu ve Zn gibi metallerin antimikrobiyal özelliğinden yararlanılması amaçlanmaktadır. Bu amaçlar doğrultusunda, proje kapsamında ilde TiO_2 -Ag, TiO_2 -Cu ve TiO_2 -Zn bimetallik NMLerin sentezlenmesi ve karakterize edilecek.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Titanyumdioksit/Gümüş (TiO₂/Ag), Titanyumdioksit/Çinko (TiO₂/Zn) ve Titanyumdioksit/Bakır (TiO₂/Cu) Bimetalik Nanopartiküllerin Sentezi

Makrofungus Örneklerinin Ekstraksiyon. *Pisolithus arrhizus* ekstraktının hazırlanmasında Doç. Dr. Dişad Onbaşı, yürütücülüğünü yaptığı TSA-2014-5232 kodlu BAP Araştırma Projesindeki protokol takip edilecektir. İlk olarak, *Pisolithus arrhizus* makrofungusu ezilerek toz hâline getirilecek ve örnekler tartılarak balon jojeye alındıktan sonra, üzerlerine ekstraksiyon çözücülerinden konularak, örneklerden ekstraktlar elde edilecektir. Bu aşamada kullanılan örnek maddenin çözücüye oranı 1:10 (mL mg⁻¹) olacak şekilde ayarlanması planlanmaktadır.

Deneme sırasında;

1. Kuru mantar örnekleri toz haline getirilip, eppendorf tüplere konulur.
2. 10 g'lık toz örnekler 100 mL çözümü içerisine 25° C 'de 150 rpm' de 24 saat manyetik karıştırıcıda çalkalanır.
3. Karışım Whatman No: 4 kâğıdından süzülür.
4. Sıvı kısma 100 mL çözücü ilave edilerek işlem tekrarlanır.
5. Kombine edilmiş ekstraktlar (40 °C) evaporatörde uçurulur, santrifüj sonucu oluşan süpernatant, NMLer sentezinde kullanılmak üzere saklanır.

Bu NPLer sentezinde 2 farklı sentez yöntemi kullanılacaktır. Bunlar yerinde (*in situ*) ve sonrası sentezi (post synthesis) yöntemleridir.

Yerinde (*in situ*) Sentez. Belli konsantrasyonda Titanyum (IV) klorür ve diğer metal tuzları (AgNO₃, CuSO₄.5H₂O ve Zn(NO₃)₂. 6H₂O) ayrı ayrı karıştırılır ve karışımların üzerlerine belli oranlardan *pisolithus arrhizus* mantar ekstraktı eklenir oda sıcaklığında karıştırılarak son karışım oda sıcaklığında 1 saat civarında inkübe edilir. Böylece, TiO₂-Ag, TiO₂-Cu ve TiO₂-Zn bimetalik NMLer sentezi sağlanır. Eklenen metal tuzlarının konsantrasyonları değiştirilerek TiO₂ NMLere katılan Ag, Cu ve Zn nin kütle ve atomik oranları belirlenebilir. Bu sentezde, *pisolithus arrhizus* mantarından elde edilen ekstrakt hem indirgenme ajanı hem de stabilize

ajarı olarak kullanılmaktadır ve toksit ve kimyasal bir maddeye ihtiyaç duymadan daha biyouyumlu NM sentezi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

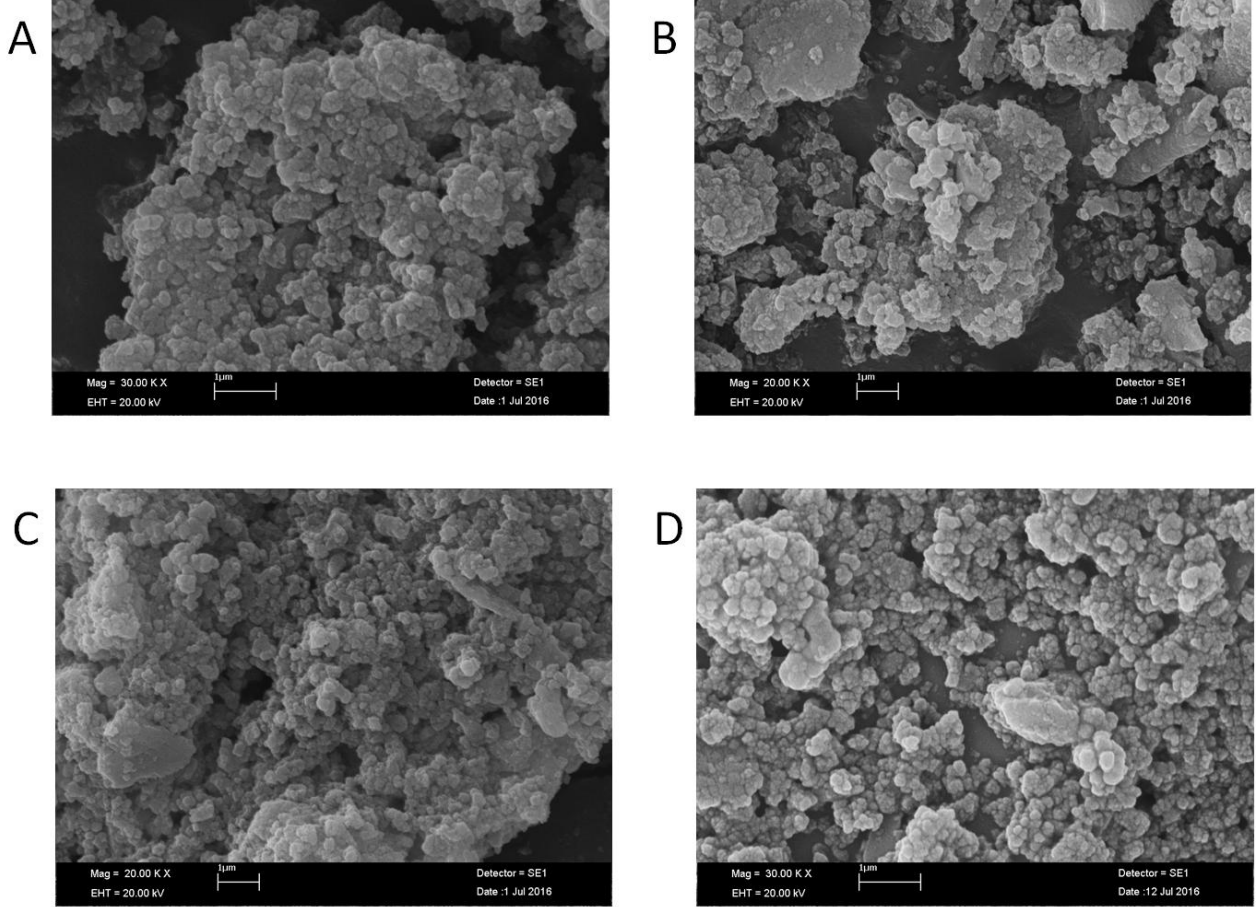
3.2. Bimetalik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Sentezlenen nanoyapılar taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (ED) ve Uv-Vis spektrometresi ile karakterize edilmiştir.

4. BULGULAR

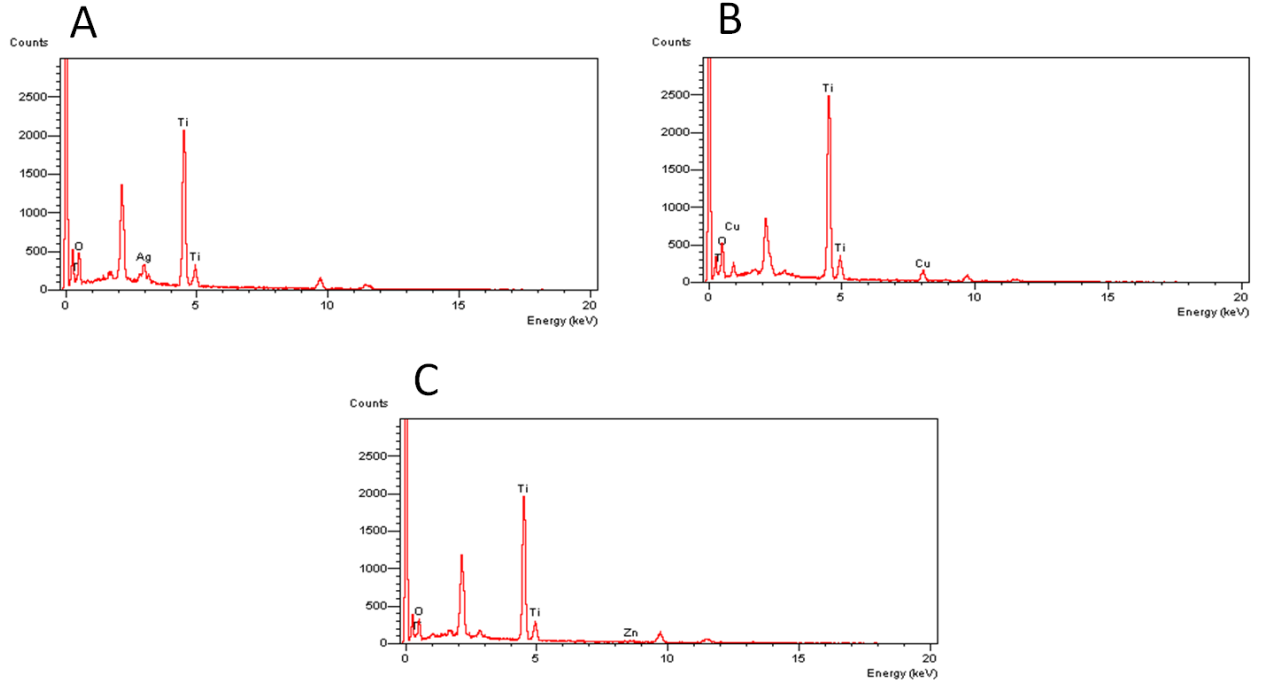
4.1. Bimetalik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

NMlerin lerin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Buna göre, TiO_2 NMnin boyutu 65 ± 5 nm civarında iken Ag, Cu ve Zn metallerinin TiO_2 NM üzerine deposit olmasıyla oluşan bimetalik TiO_2 -Ag, TiO_2 -Cu ve TiO_2 -Zn NMlerin boyutları 70-80 nm aralığında ölçülmüştür.



Şekil 1. NMlerin SEM fotoğrafları. A) TiO_2 , B) TiO_2 -Ag, C) TiO_2 -Cu ve D) TiO_2 -Zn

Şekil 2' de Ag, Cu ve Zn metalinin TiO₂ NM üzerine depozit olduğunu kanıtlanması için EDX analizi yapılmış olup, Ag nin TiO₂-Ag NMde (şekil 2A), C unun TiO₂-Cu NMde (şekil 2b) ve Zn nin TiO₂-Zn NMde (şekil 2C) gösterilmektedir.



Şekil 2. Bimetalik NMLerde Ag, Cu ve Zn metalinin varlığı. A) TiO₂-Ag, B) TiO₂-Cu and C) TiO₂-Zn.

Şekil 3' de ise, Ag, Cu ve Zn metalinin TiO₂ NMye yüzde atomik olarak katkıları detaylı bir şekilde EDX elemental analiz sonucu gösterilmiştir. Bu bağlamda, üç metalinde TiO₂ NMde atomik yüzde olarak %70 civarında olduğu görülmektedir.

A

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic
	Type	Corn.	Corn.	%	%	%
O K	ED	0.354	0.77	43.95	1.33	71.35
Ti K	ED	0.912	1.00	50.26	1.23	27.26
Ag L	ED	0.894	1.03	5.78	0.66	1.39

B

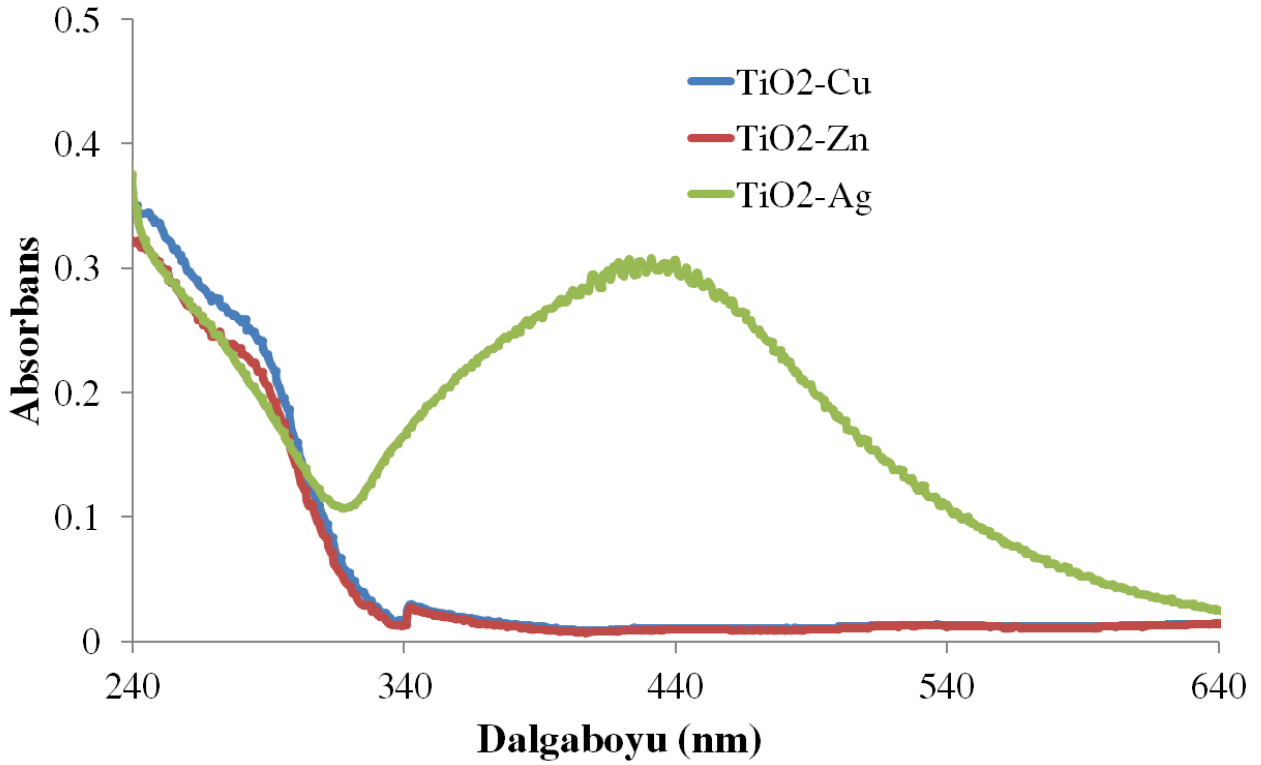
Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic
	Type	Corn.	Corn.	%	%	%
O K	ED	0.387	0.77	40.27	1.09	67.80
Ti K	ED	0.934	1.00	49.64	0.98	27.92
Cu K	ED	0.858	1.00	10.09	0.69	4.28

C

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic
	Type	Corn.	Corn.	%	%	%
O K	ED	0.369	0.77	41.86	1.77	68.95
Ti K	ED	0.930	1.00	51.77	1.69	28.48
Zn K	ED	0.856	1.00	6.37	1.43	2.57
Total				100.00		100.00

Şekil 3. Bimetalik NMyerde elemental analizler. A) Ag oranı TiO₂-Ag de, Cu oranı TiO₂-Cu da ve Zn oranı TiO₂-Zn de.

TiO₂-Ag, TiO₂-Cu ve TiO₂-Zn bimetalik NMLerin karakteristik ışık absorbans noktaları gösterilmektedir. TiO₂-Cu ve TiO₂-Zn NMLer benzer absorbans pikleri 246-290 nm arasında göstermektedir. Fakat Ag NMLer yüksek yüzey plazmonik özelliğinden dolayı 400-450 nm arasında yoğun bir absorbans pik vermelidir. Bu bağlamda 250 nm civarında TiO₂ NM den kaynaklanan zayıf bir absorbans olsa da baskın pik Ag NMnin varlığından kaynaklanan 440 nm civarında görülmektedir.



Şekil 4. UV-Vis spectra. TiO₂-Ag (yeşil çizgi), TiO₂-Cu (mavi çizgi) ve TiO₂-Zn (kırmızı çizgi).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Araştırmacılar son yıllarda toksik özelliği olmayan çevre dostu NMLerin sentezlenmesi üzerine yoğunlaşmışlardır. Özellikle kimyasal yöntemler ile NMLerin sentezinde, toksik kimyasalların kullanımı ve zararlı yan ürünlerin oluşumu sentezlenen istenmeyen bir durum olup NMLerin kullanım alanını sınırlandırmaktadır. Biyojenik sentez tekniği ise; basit ve ucuz bir yöntem olup, toksik kimyasalların kullanılmaması gibi birçok önemli avantaja sahiptir.

Önerilen projemizde zengin flavonoit kaynaklı *pisolithus arhizus* mantar ekstraktı kullanarak titanyum dioksit-gümüş (TiO_2-Ag), titanyum dioksit-bakır (TiO_2-Cu), ve titanyum dioksit-çinko (TiO_2-Zn), bimetalik NMLerin sentezi ve karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu sentez tekniği sırasıyla aşağıdaki avantajları sunmuştur:

- 1) Yeşil kimya yöntemi uygulanarak çevreye toksit etkisi olmayan biyoyumlu bimetalik NMLer sentezlenmiştir,
- 2) Zengin flavonoit içeren *pisolithus arhizus* mantar ekstraktı kullanılarak ilk kez TiO_2-Ag , TiO_2-Cu ve TiO_2-Zn bimetalik NMLer sentezlenmiştir,
- 3) Ag, Cu ve Zn metal katıklı TiO_2 NMLer sentezlenerek hem TiO_2 bant aralığı enerjisi düşürülmeye çalışılarak daha yüksek dalga boyuna sahip ışın altında yüksek fotokataliz verim elde edilmesi hem de Ag, Cu ve Zn gibi metallerin antimikrobiyal özelliğinden yararlanılması amaçlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

1. M. Hussain, R. Ceccarelli, D.L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, F. Geobaldo, *Chemical Engineering Journal*, 2010,157, 45–51.
2. G. Shipra Mital, T. Manoj, *Physical Chemistry*, 2011, 56, 1639–1657.
3. G. Rajakumar, A. Abdul Rahuman, B. Priyamvada, V. Gopiesh Khanna, D. Kishore Kumar, P.J. Sujin, *Materials Letters*, 2012, 68, 115–117.
4. R. Raliya, P. Biswas, J.C. Tarafdar, *Biotechnology Reports*, 2015, 5, 22–26.
5. M. Sundrarajan, S. Gowri, *Chalcogenide Letters*, 2011, 8, 447-451.
6. A. Maurya, P. Chauhan, A. Mishra, A. K. Pandey, *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 2012, 1, 43-51.
7. K. S. Venkatesh, S. R. Krishnamoorthi, N. S. Palani, V. Thirumal, S. P. Jose, F. M. Wang, R. Ilango, *Indian J Phys*, 2015, 89, 445–452.
8. K. Ganapathi Rao, CH. Ashok, K. Venkateswara Rao, CH. Shilpa Chakra, P. Tambur, *International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)*, 2015, 2, 28-34.
9. A. Nithya, K. Rokesh, K. Jothivenkatachalam, *Nano Vision*, 2013, 3, 169-174.
10. A. Vishnu Kirthi, A. Abdul Rahuman □, G. Rajakumar, S. Marimuthu, T. Santhoshkumar, C. Jayaseelan, G. Elango, A. Abduz Zahir, C. Kamaraj, A. Bagavan, *Materials Letters*, 2011, 65, 2745–2747.
11. P. S. Murphin Kumar, A. P. Francis, T. Devasena, *J. Environ. Nanotechnol.*, 2014, 3, 73-81.
12. G. Rajakumar, A. Abdul Rahuman, S. Mohana Roopan, V. Gopiesh Khanna, G. Elango, C. Kamaraj, A. Abduz Zahir, K. Velayutham, *Spectrochimica Acta Part A*, 2012, 91, 23–29.
13. M. Hudlikar, S. Joglekar, M. Dhaygude, K. Kodam, *Materials Letters*, 2012, 75, 196–199.
14. S. Marimuthu, A. A. Rahuman, C. Jayaseelan, A. V. Kirthi, T. Santhoshkumar, K. Velayutham, A. Bagavan, C. Kamaraj, G. Elango, M. Iyappan, C. Siva, L. Karthik, K. V. Bhaskara Rao, *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 2013, 682-688.
15. T. Santhoshkumar, A. A. Rahuman, C. Jayaseelan, G. Rajakumar, S. Marimuthu, A. Vishnu

- Kirthi1, K. Velayutham, J. Thomas, J. Venkatesan, S-K. Kim, Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 2014,968-976.
16. P. Szefer, CRC Press, Taylor & Francis, London, 2007.
17. E. J Park, G, Ko, J. Kim, D. H. Sohn, Biological & Pharmaceutical Bulletin, 1997, 20, 417- 420.
18. L. G Van Der Hem, J. A, Vander Vliet, C. F. Bocken, K. Kino, A. J. Hoitsma, W. J. Tax, Transplantation 1995, 60, 438-443.
19. J. M. Lin, C. C. Lin, M. F. Chen, T. Ujiie, A. Takada, urnal of Ethnopharmacology, 1995, 47, 33- 41.
- Yazım alanları gerektiği kadar uzatılabilir
20. S. Tsukamoto, A. D. Macabalang, K. Nakatani, Y. Obara, N. Nakahata, T. Ohta, Journal of Natural Products, 2003, 66, 1578.
21. B. Ribeiro, J. Rangel, P. Valento, P. Baptista, R. M. Seabra and P. B. Andrade, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54, 8530-8537.
22. M.Y. Kim, P. Seguin, J. K. Ahn, J. J. Kim, S. C. Chun, E. H. Kim, S. H. Seo, E. Y. Kang, S. L. Kim, Y. J. Park, H. M. Ro, I. M. Chung, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56, 7265–7270.
23. J. P. Rauha, S. Remes, M. Heinonen, International Journal of Food Microbiology, 2000, 56, 3-12.
24. B. Dulger, F. Yılmaz, F. Guçin, Pharmaceutical Biology, 2002; 40, 304–306. 1. M. Hussain, R. Ceccarelli, D.L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, F. Geobaldo, Chemical Engineering Journal, 2010,157, 45–51.
2. G. Shipra Mital, T. Manoj, Physical Chemistry, 2011, 56, 1639–1657.
3. G. Rajakumar, A. Abdul Rahuman, B. Priyamvada, V. Gopiesh Khanna, D. Kishore Kumar, P.J. Sujin, Materials Letters, 2012, 68, 115–117.
4. R. Raliya, P. Biswas, J.C. Tarafdar, Biotechnology Reports, 2015, 5, 22–26.

5. M. Sundrarajan, S. Gowri, Chalcogenide Letters, 2011, 8, 447-451.
6. A. Maurya, P. Chauhan, A. Mishra, A. K. Pandey, Journal of Research Updates in Polymer Science, 2012, 1, 43-51.
7. K. S. Venkatesh, S. R. Krishnamoorthi, N. S. Palani, V. Thirumal, S. P. Jose, F. M. Wang, R. Ilangoan, Indian J Phys, 2015, 89, 445–452.
8. K. Ganapathi Rao, CH. Ashok, K. Venkateswara Rao, CH. Shilpa Chakra, P. Tambur, International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS), 2015, 2, 28-34.
9. A. Nithya, K. Rokesh, K. Jothivenkatachalam, Nano Vision, 2013, 3, 169-174.
10. A. Vishnu Kirthi, A. Abdul Rahuman □, G. Rajakumar, S. Marimuthu, T. Santhoshkumar, C. Jayaseelan, G. Elango, A. Abdul Zahir, C. Kamaraj, A. Bagavan, Materials Letters, 2011, 65, 2745–2747.
11. P. S. Murphin Kumar, A. P. Francis, T. Devasena, J. Environ. Nanotechnol., 2014, 3, 73-81.
12. G. Rajakumar, A. Abdul Rahuman, S. Mohana Roopan, V. Gopiesh Khanna, G. Elango, C. Kamaraj, A. Abdul Zahir, K. Velayutham, Spectrochimica Acta Part A, 2012, 91, 23–29.
13. M. Hudlikar, S. Joglekar, M. Dhaygude, K. Kodam, Materials Letters, 2012, 75, 196–199.
14. S. Marimuthu, A. A. Rahuman, C. Jayaseelan, A. V. Kirthi, T. Santhoshkumar, K. Velayutham, A. Bagavan, C. Kamaraj, G. Elango, M. Iyappan, C. Siva, L. Karthik, K. V. Bhaskara Rao, Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 2013, 682-688.
15. T. Santhoshkumar, A. A. Rahuman, C. Jayaseelan, G. Rajakumar, S. Marimuthu, A. Vishnu Kirthi, K. Velayutham, J. Thomas, J. Venkatesan, S-K. Kim, Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 2014, 968-976.
16. P. Szefer, CRC Press, Taylor & Francis, London, 2007.
17. E. J Park, G. Ko, J. Kim, D. H. Sohn, Biological & Pharmaceutical Bulletin, 1997, 20, 417- 420.
18. L. G Van Der Hem, J. A, Vander Vliet, C. F. Bocken, K. Kino, A. J. Hoitsma, W. J. Tax, Transplantation 1995, 60, 438-443.

19. J. M. Lin, C. C. Lin, M. F. Chen, T. Ujiie, A. Takada, Journal of Ethnopharmacology, 1995, 47, 33- 41.

Yazım alanları gerektiği kadar uzatılabilir

20. S. Tsukamoto, A. D. Macabalang, K. Nakatani, Y. Obara, N. Nakahata, T. Ohta, Journal of Natural Products, 2003, 66, 1578.

21. B. Ribeiro, J. Rangel, P. Valento, P. Baptista, R. M. Seabra and P. B. Andrade, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54, 8530-8537.

22. M.Y. Kim, P. Seguin, J. K. Ahn, J. J. Kim, S. C. Chun, E. H. Kim, S. H. Seo, E. Y. Kang, S. L.

Kim, Y. J. Park, H. M. Ro, I. M. Chung, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56, 7265–7270.

23. J. P. Rauha, S. Remes, M. Heinonen, International Journal of Food Microbiology, 2000, 56, 3-12.

24. B. Dulger, F. Yılmaz, F. Gucin, Pharmaceutical Biology, 2002; 40, 304–306.