

# ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL ÖZELLİKTE GÜMÜŞ İÇERİĞİ AZALTI MIŞ BAKIR (CU) GÜMÜŞ (AG) / ÇİNKOOKSİT (ZNO) NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Tolga ÇAKMAK

Elif EMİL

Demet KÜÇÜK

Burçak EBİN

Onur BALCI

Sebahattin GÜR MEN

Istanbul Teknik Üniversitesi

Istanbul Teknik Üniversitesi

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Istanbul Teknik Üniversitesi

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Istanbul Teknik Üniversitesi

## ÖZET

Bu çalışmada; yüksek safiyetteki metal tuzlarının çözeltilerinden hareketle küresel morfolojiye sahip, gümüş oranı REACH (Registration, Evaluation, Restriction and Authorisation of Chemicals, EC1907/2006) yönetmeliği çerçevesinde azaltılmış CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroлиз ve Hidrojen Redüksiyonu (USP-HR) yöntemi ile tek adımda, nano boyutta üretimi ve yapısal karakterizasyon çalışmaları ile birlikte antifungal ve antibakteriyel özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri sonucunda, CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerin küresel morfolojiye sahip birincil ve ikincil partiküllerden oluştuğu belirlenmiştir. Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDS) analizleri sonucunda yapının Cu, Ag ve O'den oluştuğu tespit edilmiştir. X-ışınları faz analizleri sonucunda, nanokompozit partiküllerin yapısında Ag, Cu ve ZnO fazları tespit edilmiştir. XRD ve SEM analizleri sonucunda Ag, Cu ve ZnO kristalin yapılarının kompozit partikülleri içerisinde bulunabilmesi için USP-HR tekniğinde redüksiyon sıcaklığı 600 oC olarak belirlenmiş ve çözeltideki Zn<sup>2+</sup> içeriğinin artırılmasının uygun olacağı belirlenmiştir. Antibakteriyel aktivite açısından CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin gelişmiş antibakteriyel (%100) etki gösterdiği ve

antifungal özellik açısından da CuAg/ZnO nanokompozit partikülleri gerek "Katı Besiyerine Ekim Yöntemine" göre gerekse "Sıvı Besiyerine Ekim Yöntemine" göre Aspergillus niger'e karşı antimantar özellik gösterdiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** CuAg/ZnO, Nanokompozit Partikül, Antibakteriyel, Antifungal.

## PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ANTIBACTERIAL-ANTIFUNGAL PROPERTIES OF REDUCED AG CONTAINING AGCU/ZNO NANOCOMPOSITE PARTICLES

### ABSTRACT

In this research, the production from aqueous solution of high purity metal salts, particular properties, antifungal and antibacterial properties of CuAg/ZnO nanocomposite particles with spherical morphology and reduced silver amount depending on REACH Regulations (Registration, Evaluation, Restriction and Authorisation of Chemicals, EC1907/2006) by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR) method which is a single step process to prepare nanosize particles, were investigated. The SEM results shows that the produced CuAg/ZnO nanocomposite particles are formed by aggregation of the primary nucleated nanosize particles and shape the secondary particles. Additionally, Cu, Ag, Zn and O were detected in the nanocomposite particle structure by the EDS analyses. X-ray diffraction patterns exhibits that particles consist of Ag, Cu and ZnO phases. The results indicate that the effective reduction temperature was determined as 600°C and also increased Zn<sup>2+</sup> amount than the stoichiometric amount in the precursor solution is suitable to produce the appropriate nanocomposite particles with Ag, Cu and ZnO crystallites. CuAg/ZnO nanocomposite particles exhibit improved antibacterial activity (100 %). According to solid medium and liquid medium test methods, they have also antifungal properties.

**Keywords:** CuAg/ZnO, Nanocomposite particle, Antibacterial, Antifungal.

## 1.GİRİŞ

Nanoboyutlu metal partikülleri/tozları, ileri teknoloji malzemelerinin vazgeçilmez hammaddeleri olup, uygulama alanları çok değişik sektörlerde yayılmış durumdadır. Son yıllarda yeni nesil ileri teknoloji malzemelere duyulan ihtiyaç, nanoboyutlu malzemeleri modern araştırmaların odağına taşımıştır. Nano partiküller/malzemelerin 100 nanometrenin altındaki boyutları ile mükemmel optik, elektriksel, katalitik, biyolojik ve mekanik özellikleri ile pek çok sektörde kendine uygulama alanı bulması beklenmektedir. İlk nanokompozit terimi, 1980'li yılların başlarında ortaya atılmış olup, genel tanıma göre nanokompozit, en az bir fazın nano boyutta olduğu çok fazlı bileşiklerdir. Nanokompozitler, içerdiği farklı yapı ve bileşimler sebebiyle nano malzemelerden farklı yeni malzemeler oluşturarak eşsiz özellikler sergilemektedirler. Bu üstün özellikler elektrik-elektronik, mekanik, optik, manyetik, biyolojik, fotoaktif ve katalitik özellikler olarak kendini gösterirken sahip oldukları farklı yapı ve özellikler sebebiyle bu malzemeler multifonksiyoneldir. Nanokompozit partiküllerin özelliklerinin budağın üstün olmasında boyutlarının yanı sıra kontrol edilebilen şekillerinin ve morfolojilerinin de etkisi vardır. Nanomalzemeler, hacimsel yapılarından farklı ve daha üstün özellikler sergilediğinden yeni nesil nano yapıların üretimini, özelliklerinin ve kullanım alanlarının geliştirilmesi üzerine olan ilgi özellikle son on sene önemli derecede artmıştır. [1-7]. USP-HR yöntemi, küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu tozların tek adımda üretilmesine imkan veren aşağıdan yukarı yaklaşımı içinde tanımlanan çok yönlü bir yöntemdir. Ayrıca metalik ve intermetalik bileşikler ile seramik malzemelerin hazırlanmasında da USP yöntemi kullanılabilir. USP yöntemi ile çözeltilerden toz üretiminde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır. Bir reaktörün içinde atomize edilen çözeltinin damlacıklarının kuruması, damlacıkların büzülmesi, termal parçalanma ve redüksiyonu, ve nihai ürünün sinterlenmesi gibi işlemler USP yönteminin temel adımlarını oluşturmaktadır [8-9].

Kimyasalların kaydı, değerlendirmesi, izni ve kısıtlanmasını öngören yeni bir Avrupa Birliği mevzuatı olan REACH (Registration, Evaluation, Restriction and Authorisation of Chemicals) yönetmeliği [10-11];

- Çevre ve insan sağlığını, kimyasal kullanımından yüksek düzeyde korumayı sağlamak,

- Kimyasalları piyasaya süren insanları (üretici ve ithalatçı / ihracatçı) kullanım amaçlarına ilişkin risklerin anlaşılması ve yönetiminden sorumlu tutmak,
- Maddelerin AB pazarında serbest hareketini sağlamak,
- Avrupa Birliği kimya sanayiinde rekabetin ve yenilikçiliğin artırılması,
- Maddelerin zararlı özelliklerinin değerlendirilmesi için alternatif yöntemlere teşvik etmeyi amaçlamaktadır.

Avrupa Birliği'ndeki kimyasal maddelere ilişkin mevcut birçok mevzuatı tek bir çatı altında toplayan REACH Tüzüğü gereğince günlük hayatta kullanılan eşya ve malzemelerde gümüş oranının azaltılması konusundaki yaklaşımdan dolayı 0,1M konsantrasyonlu gümüş nitrat başlangıç çözeltileri yerine 0,025M konsantrasyonlu gümüş nitrat başlangıç çözeltilerinden hareketle 600 °C termal parçalanma/redüksiyon sıcaklıklarında 1,3 MHz ultrasonik frekans altında, 250-500 ml/dak. N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gaz debilerinde CuAg/ZnO nano kompozit partikülleri tek adımda üretilmiş ve partikül karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin üretimi için başlangıç çözeltilerinin hazırlanmasında yüksek safiyette gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>), bakır nitrat [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O] ve çinko nitrat [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O] tuzları kullanılmıştır. Partikül boyutu üzerinde etkin olan farklı konsantrasyonlardaki Bakır-Gümüş-Çinko nitrat başlangıç çözeltileri, saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen tozların toplandığı toplama (gaz yıkama) şişelerinde %99,9 safiyette etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kullanılmıştır. CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin yüksek safiyetteki metal tuzlarının çözeltilerinden USP-HR yöntemi ile üretimi için kurulan deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 1'de verilmiştir.



**Şekil 1:** Deneysel düzeneğinin genel görünümü 1)Atomizör 2)Atomizör güç kaynağı 3)Soğutma sistemi 4)Fırın 5)Akış ölçer 6)Kuvars tüp 7)Toz toplama şişesi 8)Azot gazı 9)Hidrojen gazı

Şekil 1'de genel görüntüsü verilen deney düzeneğinin en önemli kısmını oluşturan ve aerosol oluşumu sağlayan 1,3 MHz frekans değerine sahip ultrasonik atomizör Ramine Baghai Enstrümantasyon firmasından Tübitak 105M063 nolu proje kapsamında temin edilmiştir. Atomizör çalışırken çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla Polyscience 9006 model su soğutmalı termostat kullanılmıştır. USP-HR sisteminde; ineert ortam sağlamak için yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisinin atomizasyonu sonucu oluşan aerosol, fırın ortamına yüksek saflıkta hidrojen gazı ile taşınmış ve redüklenmiştir. Sisteme verilen gazların akış debisini ölçmek için Aalborg ve Agilant marka akış ölçerlerden faydalanılmıştır. Oluşan aerosol damlacıklarının atomizörden fırına, fırından da toplama şişelerine taşınması için 700 mm uzunlukta ve 20 mm çapında kuvars tüp ve çeşitli bağlantı ekipmanlarından faydalanılmıştır. CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında faz ve kristal yapı analizi Philips marka 1700 temelli X-ışınları difraktometresi ile, partiküllerin boyut, morfoloji ve kimyasal bileşimleri ise JEOL-FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) incelenmiştir. Antibakteriyel aktivite ölçümü ASTM E 2149-01 standardına göre Escherichia coli (ATCC 35218)<sup>b</sup> bakterisine karşı ölçülmüştür. AATCC test metodu ise tekstil malzemelerinin küf ve çürümeye karşı olan direncini ölçmek için kullanılan bir test metodudur (Test 2 farklı yaklaşım ile; ilki katı besiyeri üzerinde, diğeri ise sıvı besi yeri üzerinde tekrarlanmıştır.). USP-HR tekniği ile CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin üretimine ait çalışma parametreleri ayrıntılı olarak Çizelge 1'de verilmiştir.

Deney No	Ag <sup>+</sup> Kons.(M)	Cu <sup>2+</sup> Kons.(M)	Zn <sup>2+</sup> Kons. (M)	Sıcaklık (°C)	N <sub>2</sub> Debisi (ml/dak)	H <sub>2</sub> Debisi (ml/dak)
1	0,1	0,1	0,1	600	250	500
EC1907/2006 SAYILI REACH TÜZÜĞÜ KAPSAMINDA GERÇEKLEŞTİRİLEN DENEYLER						
2	0,025	0,1	0,1	600	250	500
3	0,025	0,2	0,2	600	250	500
4	0,025	0,2	0,4	600	250	500

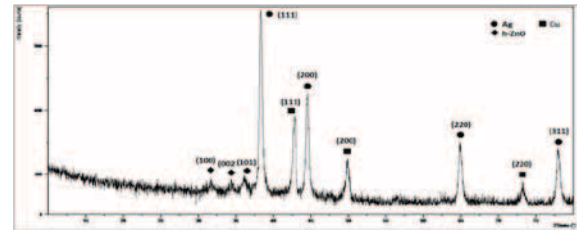
**Çizelge 1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan parametreler (Frekans: 1,3 MHz, Deney Süresi: 3 Saat)

### 3. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

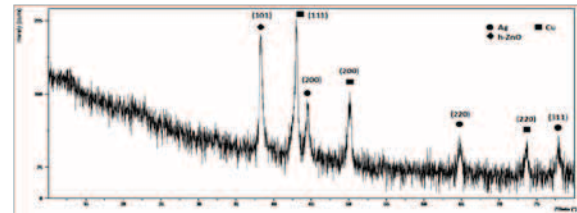
Bu bölümde çizelge 1'de verilen çalışma parametrelerine göre USP-HR tekniği ile üretilmiş CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin yapısal karakterizasyon çalışmaları X-ışınları difraktometresi, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) teknikleriyle gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

### 3.1. X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU İLE FAZ ANALİZİ

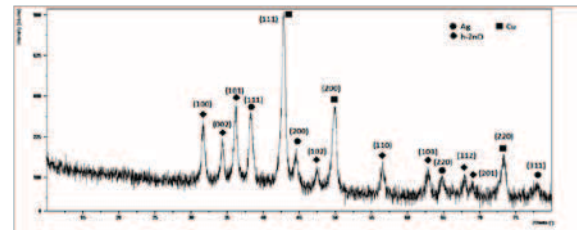
USP-HR tekniği ile farklı konsantrasyon değerlerindeki başlangıç çözeltilerinden 600°C termal parçalanma-redüksiyon sıcaklığında üretilmiş CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin X-ışınları faz analizi diyagramları Şekil 2'de verilmiştir.



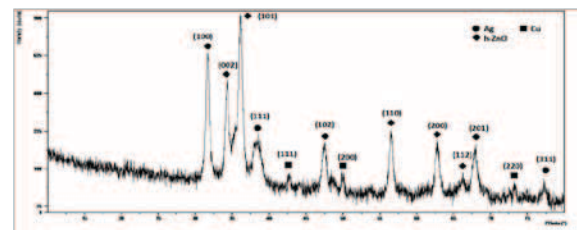
(a)



(b)



(c)



(d)

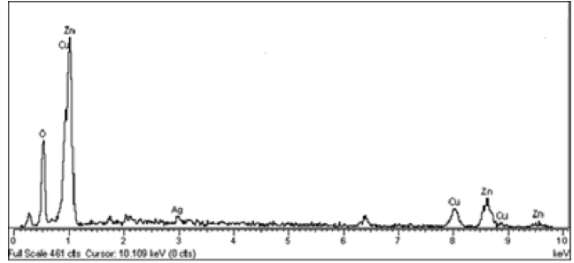
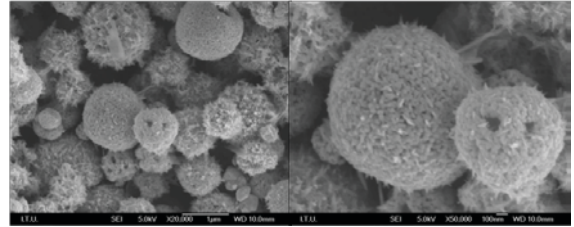
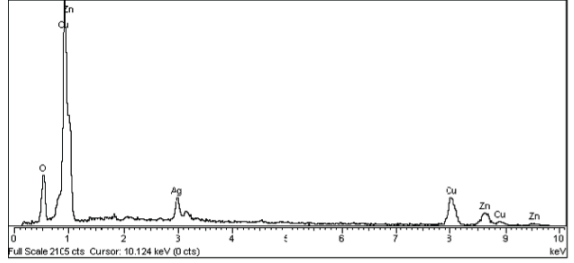
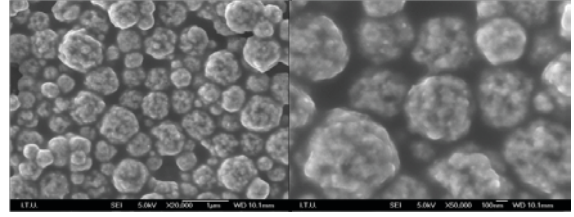
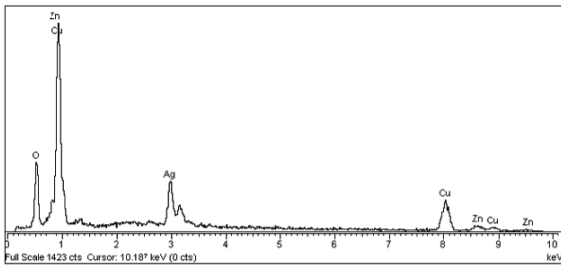
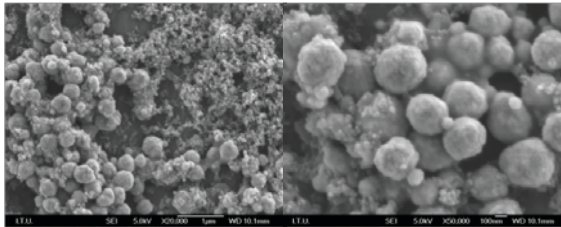
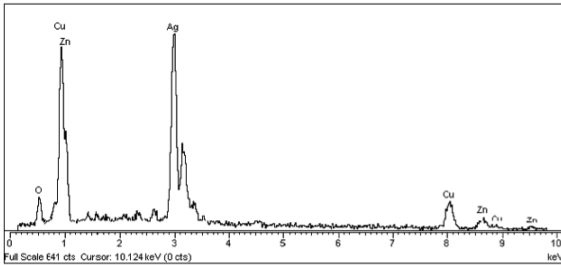
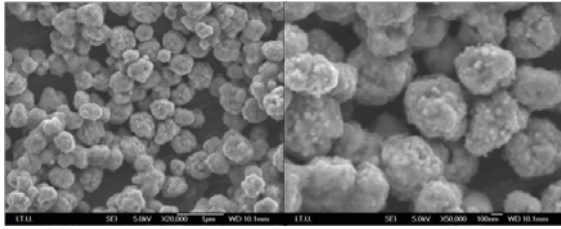
**Şekil 2.** CuAg/ZnO nano kompozit partiküllerinin XRD paternleri (a-Deney No:1, b- Deney No:2, c- Deney No:3, d- Deney No:4)

Şekil 2'de verilen verilen difraksiyon paternleri incelendiğinde; Ag, Cu ve ZnO fazlarını içeren kompozit yapının başarıyla üretildiği ve yapıda başka bir fazın bulunmadığı belirlenmiştir (Yüzey Merkezli Kübik Yapılı Gümüş - JCPDS Kart No: 01-087-0719, Yüzey Merkezli

Kübik Yapıya Sahip Bakır-Cu, JCPDS Kart No: 003-1005, Hekzagonal Yapılı Çinko Oksit -JCPDS Kart No: 01-079-2205).

### 3.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU İNCELEMELERİ (SEM-EDS)

CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin boyut, morfoloji ve kimyasal bileşim açısından incelendiği taramalı elektron mikroskopu (FEG-SEM) görüntüleri ve EDS analiz sonuçları şekil 3'de verilmiştir.



**Şekil 2.** USP-HR tekniği ile üretilmiş CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonucu (a- Deney No:1, b- Deney No:2, c- Deney No:3, d- Deney No:4)

CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM görüntülerinden; küresel morfolojinin yanısıra, homojen yapı ve birincil partiküllerin 100nm'nin altında olduğu ve birincil partiküllerin biraraya gelme eğiliminde olduğu ve taramalı elektron mikroskopunda yapılan EDS analizi sonucuna göre yapının bakır, gümüş, çinko ve oksijenden oluştuğu belirlenmiştir.

### 3.3. ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL AKTİVİTENİN BELİRLENMESİ

ASTM E2149-01 test yöntemine göre *Escherichia coli* (ATCC 35218)<sup>b</sup> karşı 24 saat sonrasında antibakteriyel etkinlik değerleri; “% Bakteri Azalması” açısından işlem görmemiş kumaşta +140,96 iken, CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinde -100,00’ dir (+ olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.). Antifungal aktivitenin belirlenmesine yönelik AATCC test metodu tekstil malzemelerinin küf ve çürümeye karşı olan direncini ölçmek için kullanılan bir test metodudur. Katı besiyeri ve sıvı besi yeri olmak üzere, 2 farklı yaklaşım ile tekrarlanan test sonuçlarına göre CuAg/ZnO nanokompozit partikülleri antimantar özellik göstermiştir.

### SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Gümüşü azaltılmış CuAg/ZnO nanokompozit partikülleri, yüksek safiyetteki Cu-Ag-Zn nitrat tuzlarından hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltilerinden USP-HR yöntemi ile 1,3 MHz ultrasonik frekans altında, 600°C termal parçalanma/reduksiyon sıcaklığında 3 saatlik deney süresinde ve 250-500 ml/dak. N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gaz debilerinde (Bknz. Çizelge 1) başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yapılan XRD faz analizleri sonucunda elde edilen XRD paternlerinden nanokompozit partiküllerin yapısında Ag, Cu ve ZnO fazları tespit edilmiştir. Üretilen CuAg/ZnO nanokompozit partiküllerinin birincil ve ikincil partiküllerden oluştuğu ve küresel morfolojide olduğu SEM incelemeleri sonucunda belirlenmiştir (CuAg/ZnO nanokompozit partikülleri 20 – 40 nm boyutlarına sahip Cu, Ag ve ZnO nanokristallerini içermektedir). SEM-EDS analizleri sonucunda yapının Cu, Ag ve O’den oluştuğu tespit edilmiştir. Cu, Ag ve Zn yapı içerisinde homojen dağılım sergilemekte olup, nanokompozit yapısı içerisinde Ag miktarının azaldığı EDS analizi ile tespit edilmiştir. XRD ve SEM analizleri sonucunda Ag, Cu ve ZnO kristalin yapılarının kompozit partikülleri içerisinde bulunabilmesi için USP-HR tekniğinde reduksiyon sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiş ve çözeltideki Zn<sup>2+</sup> içeriğinin artırılmasının uygun olacağı belirlenmiştir. Antibakteriyel aktivite açısından üretilmiş CuAg/ZnO nanokompozit partikülleri gelişmiş antibakteriyel (% 100) etki gösterirken, gerek “Katı Besiyerine Ekim Yöntemine” göre gerekse “Sıvı Besiyerine Ekim Yöntemine” göre *Aspergillus niger*’e karşı antimantar özellik gösterdiği belirlenmiştir. Antibakteriyel ve antifungal özelliklere

sahip olan ve REACH yönetmeliğine uygun olarak Ag oranı düşürülmüş CuAg/ZnO nanokompozit partiküller, tekstil ve tıp alanı başta olmak üzere bir çok uygulamada potansiyel kullanıma sahip olabilecektir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 213M267 nolu TÜBİTAK-1001 projesi kapsamında TÜBİTAK-MAG tarafından desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı TÜBİTAK-MAG’a ve karakterizasyon çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Gültekin Göller, Prof. Dr. Mustafa Ürgen, Doç. Dr. Mehmet Orhan ve Teknisyen Hüseyin Sezer’e teşekkür ederiz.

### KAYNAKLAR

1. Zhou, B., Hermans, S., Somorjai, S., (2004), Nanotechnology in Catalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, s. 361–399.
2. Siegel, R.W., (1994), Nanophase Materials: Synthesis, Structure, and Properties, Springer Verlag, 1994.
3. Capek, I. (2006), Science and Technology - Fundamental Principles and Colloidal Particles: Möbius, D. ve Miller, R. Nanocomposite Structures and Dispersions, Elsevier, 1st Edition, ISBN:9780080479590.
4. Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M., Kundahl, G. (2004), The Handbook of Nanotechnology. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., ISBN: 978-0471666950.
5. Knauth, P. & Schoonman, J. (2008), Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies, Springer, ISBN: 978-0-387-33202-4.
6. Ajayan, P. M., Schadler, L. S. ve Braun, P. V. (2003), Nanocomposite Science and Technology. Weinheim : WILEY-VCH, ISBN: 9783527303595.
7. Kruis F. E., EinarK., Fissan H., Peled A., (1998), Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - a review, Journal of Aerosol Science, 29, s. 511-535.
8. T. Kudas, United States Patent 6,316,100 (2001).
9. Gürmen, S., Ebin, B. (2008), Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, Metalurji Dergisi, 150. Sayı, s. 31-38
10. [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm)
11. Köroğlu, M. (2012), Ultrasonik Sprey Piroiliz Ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi İle (USP-HR) Nano Yapılı Gümüş – Bakır Alaşım Partiküllerinin Üretimi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.