



Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozitlerin hazırlanması, PVP ile nanolif üretimi ve karakterizasyonu

Preparation of Fe₃O₄@HA@Ag nanocomposites, production of nanofiber with PVP and its characterization

Aylin YILDIZ¹, Cumali DEMİR², Derman Vatansever BAYRAMOL^{3*}, Ahmet Özgür AĞIRGAN⁴

^{1,2,4}Tekstil Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.
ayildiz@nku.edu.tr, cumali_demir@hotmail.com, aoagirgan@nku.edu.tr

³Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Alanya Alaaddin Keykubat Üniv. Antalya, Türkiye.
derman.bayramol@alanya.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 16.10.2020
Kabul Tarihi/Accepted: 21.02.2021

Düzeltilme Tarihi/Revision: 21.02.2021

doi: 10.5505/pajes.2021.00225
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Manyetit (Fe₃O₄), Hüyük Asit (HA) ve Gümüş (Ag) önemli özelliklere sahip malzemelerdir. Bu malzemelerin özelliklerini taşıyacak tek bir malzeme sentezlenmesi ve kullanılması bazı uygulama alanları için önemli ölçüde avantaj sağlayabilecektir. Bu çalışmada, sentezlenen Fe₃O₄@HA@Ag, %5, %7.5 ve %10 ağırlık oranlarında polivinilpirolidon (PVP) içerisine katkılanarak elektrospinning yöntemi ile nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanolifli yapıların yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ile morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile spektroskopik ve termal karakterizasyonları da Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir. Nanoliflere ait analiz sonuçları değerlendirildiğinde, Fe₃O₄@HA@Ag katkılı PVP nanoliflerin başarılı bir şekilde üretildiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Fe₃O₄, Hüyük asit, Gümüş, Polivinilpirolidon, Elektroçekim, Nanolif.

Abstract

Magnetite (Fe₃O₄), Humic Acid (HA) and Silver (Ag) are materials with important properties. Synthesizing a single material which will have all the properties of these materials can provide significant advantages for some application areas. In this study, synthesized Fe₃O₄@HA@Ag was doped into poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), in weight ratios of 5%, 7.5% and 10%, and nanofiber production was carried out by electrospinning method. Structural properties of nanofiber structures were investigated by X-ray Diffraction (XRD), morphological properties by Scanning Electron Microscope (SEM), spectroscopic and thermal characterizations by Fourier transform infrared (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). When the analysis results of nanofibers were evaluated, it was determined that Fe₃O₄@HA@Ag doped PVP nanofibers were successfully produced.

Keywords: Fe₃O₄, Humic acid, Silver, Poly(vinyl pyrrolidone), Electrospinning, Nanofiber.

1 Giriş

Nanoyapılı malzeme olarak değerlendirilecek bir malzemenin yapısal eleman kümelerinin, kristalitlerinin veya moleküllerinin boyutları 1 nm ile 100 nm arasında olmalıdır. Optik, elektriksel ve manyetik özelliklerindeki önemli farklılıklar nedeniyle bu malzemelere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır [1]. Nano ölçekli malzemelerin benzersiz özellikleri tüm dünyadaki araştırmacıların ve bilim adamlarının ilgisini çekmektedir. Gelişen teknolojileri kullanarak ve çeşitli sentetik yolları takip ederek nanoteller, çekirdek kabuk, nano-akışkanlar ve nanolifler dahil olmak üzere çeşitli hibrit nano yapılar üretmek mümkündür. Elektroçekim yöntemi nanomalzeme üretimi için kullanılan yöntemlerden sadece biri olup polimer esaslı nano malzeme üretimi için oldukça uygundur. Elektroçekim yöntemi temel olarak iki elektrot arasında oluşan elektrostatik kuvveti kullanan bir lif, iplik ve membran üretim tekniğidir. Son zamanlarda, çeşitli alanlardaki uygulama potansiyeli nedeniyle bu teknik üzerinde önemli sayıda çalışma yapılmaktadır [2]. Hem doğal hem de sentetik polimerler, elektrostatik kuvvetle meydana gelecek lif yapısı üretiminde kullanılan polimer çözeltisini hazırlamak için hammadde olarak kullanılabilir [3]. Elektroçekim tekniği ile üretilen nanoliflerin çapı genellikle birkaç nanometre ile birkaç mikron arasında değişir.

Elektroçekim tekniği ile üretilen nanoliflerin gözeneklilik, süneklik, yüksek özgül yüzey alanı, kontrol edilebilirliği ve lif oluşumunun tasarımı bu tekniğin kullanılma avantajları olarak düşünülebilir [4],[5]. Bu nedenle, nanoparçacık katkılı kompozit lifler ve gözenekli nanoyüzeyler dahil olmak üzere nano ölçekli malzeme üretimi için çok yönlü bir teknik olarak kabul edilir. Elektroçekim yöntemi ile üretilmiş nanolifli yapılar, filtrasyondan enerji depolamaya kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir [6]-[9].

Manyetik nanomalzemelerin manyetik ve optik özellikleri, farklı disiplinlerden ve araştırma alanlarından insanların ilgisini çekmektedir. Sentezlenen çok sayıda manyetik nanopartikül mevcuttur. Bunlar arasında en çok çalışılanlardan biri, optik, elektriksel ve dönüşe bağlı transport özellikleri nedeniyle Fe₃O₄'tür. Bu nedenle, Fe₃O₄ son yıllarda artan bir ilgi görmüştür. Fe₃O₄ ve Fe₃O₄ ihtiva eden nanokompozitlerinin potansiyel uygulamalarından bazıları biyoteknoloji/biyotıp, kataliz, veri depolama, elektrokimyasal ve biyoelektrokimyasal algılama, çevresel iyileştirme, süperkapasitörler ve lityum iyon piller için elektrotlar, manyetik sıvı kaydı, malzeme bilimi, mikrodalga emilimi ve rezonans görüntülemedir [10]-[17].

Su ve toprak ortamlarının temel organik bileşeni, aynı zamanda humusun da ana bileşeni olan "Hüyük asit"dir [18]. Hüyük asitler (HA'ler), makromoleküller içeren hüyük maddelerdir

*Yazışılan yazar/Corresponding author

(HS). HS, sebze ve doğal kalıntıların çürümesi sonucu toprağa dağılan organik maddelerdir [19]. Türüne, yaşa, iklim ve diğer çevresel koşullara göre HA, miktarlarında farklılık gösterebilen çeşitli fonksiyonel gruplar içerir [20]-[22]. HA'lerin fenol ve karboksilik asit fonksiyonel grupları, HA'lerin çeşitli fonksiyonlarına neden olur [23] ki bu, OH/OOH'nin deprotonasyonu ile ilişkilidir. Bu da bitki büyümesinin ve beslenmesinin iyileştirilmesi [24]-[26], ağır metallerle kompleksleşme [27] ve antiviral ve antiinflamatuvar aktivite [28]-[33] gibi bir dizi uygulama için HA'leri uygun kılar.

Günümüz koşullarında, antibakteriyel ve antimikrobiyel malzemelere ve bu özelliği sağlayabilen Ag başta olmak üzere metalik nano parçacıklara olan ilgi artmaktadır. Özellikle Ag nanopartiküller, benzersiz özelliklerinden dolayı nanoteknoloji ve antibakteriyel alandaki çalışmalarda yer almaktadır. Ag nano partikülleri, kimyasal kararlılık, katalitik etki, antibakteriyel, antiviral, antifungal özelliklerinden dolayı önemli bir avantaja sahiptir. Ag'nin mikrop ve bakterilere karşı önleyici bir özelliği olduğu uzun zamandır bilinmekte olup yapılan çalışmalarla da kanıtlanmıştır [34],[35]. Hali hazırda medikal alanda kullanım alanı bulmaktadır.

Bu çalışma ile sentezlenen Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozit partiküllerin olası kullanım alanlarını artırabilmek adına PVP içerisine doplanarak, Fe₃O₄@HA@Ag katkılı PVP nanolifli yüzey üretimi amaçlanmıştır. Bahsi geçen nanolifler, basit bir elektro çekim ünitesi ile başarılı bir şekilde üretilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

2 Deneysel çalışma

2.1 Kullanılan malzemeler ve yöntemler

Demir (III) klorür hekza hidrat (FeCl₃.6H₂O), demir (II) klorür tetra hidrat (FeCl₂.4H₂O), C₁₈₇H₁₈₆O₈₉N₉S₁ (Hümkik asit, HA), gümüş nitrat (AgNO₃), sodyum borhidrür (NaBH₄) ve amonyak (NH₃), Merck'ten; Polivinilpirolidon (C₆H₉NO) X, MW= 1.300.000), N, N-dimetilformamid (DMF), etanol Aldrich'ten alınmış ve herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrumları, bir BRUKER, VERTEX 70 ATR spektrometresi ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında ölçülmüştür. Ürünlerin kristal yapısı Bruker AXS difraktometresi kullanılarak X-ışını kırınım ölçümleri (XRD) ile belirlenmiştir. Kompozitlerin yüzey morfolojisi Quanta FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI, Hollanda) ile elementel analizi ise SEM cihazının numune odasına monte edilmiş olan Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

Termal stabilite, termogravimetrik analiz (Perkin Elmer Instruments marka, TGA 4000) ile azot atmosferi altında 30-800 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk. ısıtma hızında 6 mg toz numune için kaydedildi. Nanolif üretimi için INOVENSO, Inc. tarafından üretilen tek iğneli bir elektroçekim cihazı kullanıldı. Cihaz portatif bir lif oluşum bölgesine sahip olup hem yatay hem de dikey üretime izin vermektedir.

2.2 Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozitlerin hazırlaması

Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozitinin hazırlanması, daha önceki çalışmalar takip edilerek gerçekleştirilmiştir [17]. Molar oranı 2: 1 olan FeCl₃.2H₂O ve FeCl₂.4H₂O tuzları ve 0.2 g HA, üç boyutlu cam şişede 50 ml damıtılmış su içinde çözülmüştür. Homojen çözeltiler, şiddetli karıştırma altında 15 dakika boyunca 40 °C'de hazırlanmış daha sonra, pH'ı ferrit çökmesinin meydana geldiği ~ 11'e yükseltmek için damla damla NH₃ çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen siyah çökelti,

argon gazı varlığında 3 boyutlu balon ile 2 sa. boyunca 80 °C'de sürekli karıştırılarak geri soğutucu ile damıtma (reflux yöntemi) yapılmıştır. Son olarak, Fe₃O₄@HA'in sulu çözeltiden ayrılması, manyetik dekantasyonla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Fe₃O₄@HA, damıtılmış su ile birkaç kez yıkanmış, ardından 80 °C'de 4 sa. süreyle fırında kurutulmuştur. Hazırlanan Fe₃O₄@HA, 100 ml deiyonize su içinde dispers edilmiş ve bir saat ultrasonik banyoda işleme tabi tutulmuştur. Ardından 0.2 mmol/l AgNO₃ çözeltisi ilave edilmiş daha sonra oda sıcaklığında 2 sa. ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Bir sonraki aşamada, 0.6 g NaBH₄ hızlı bir şekilde ilave edilmiş ve karışım, şiddetli karıştırma altında 2 sa. reaksiyona sokulmuştur. Son olarak, Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozit manyetik olarak ayrılmış ve daha sonra safsızlıkları gidermek için birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır.

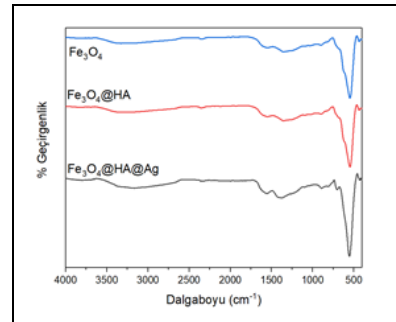
2.3 Farklı oranlarda Fe₃O₄@HA@Ag ihtiva eden nanolifli membranların hazırlanması

PVP (%18w/v) çözeltisi, saf etanol kullanılarak, Fe₃O₄@HA@Ag'nin farklı ağırlık oranları (ağırlıkça %5, %7.5 ve %10) DMF (10 ml) içinde çözülerek hazırlanmıştır. Elektro-eğirme çözeltisi, PVP çözeltisinin Fe₃O₄@HA@Ag jeli ile karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Karışım 6 sa. 50 °C'de kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra, hazırlanmış olan polimer çözeltisi 10 ml'lik bir sıringa ile besleme pompasına yerleştirilmiş ve iç çapı 0.7 mm olan iğneye bağlanmıştır. Nanolif üretimi için kullanılan parametreler aşağıdaki gibidir;

- 0.5 ml/sa. besleme hızı,
- 17 kV yüksek voltaj,
- 15 cm toplama mesafesi (iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe).

3 Deneysel bulgular

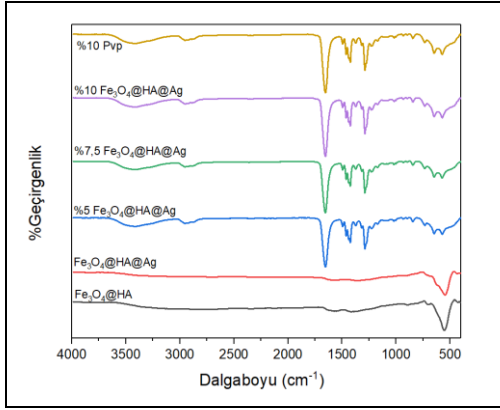
Fe₃O₄ nanopartiküllerinin HA ile başarılı modifikasyonunu doğrulamak için, Fe₃O₄@HA@Ag'nin FTIR spektrumları analiz edilmiş olup Şekil 1'de sunulmuştur. Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozitinin FTIR spektrumunda 521 cm⁻¹ ve 540 cm⁻¹ dalga boyunda gözlemlenen pikler Fe-O bağının gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 3300 cm⁻¹'de gözlemlenen yayvan pik O-H gerilme (ν) titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir. Bu O-H titreşimleri, nanokompozit [32] üzerinde adsorbe edilen su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 1362 cm⁻¹ ve 1561 cm⁻¹'deki pikler -C = O germe titreşimlerine, 2928 cm⁻¹ ve 2858 cm⁻¹'deki pikler ise, hem saf HA [17] hem de Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozit spektrumunda C-H titreşimine karşılık gelmektedir [36].



Şekil 1. Fe₃O₄, Fe₃O₄@HA, Fe₃O₄@HA@Ag nanokompozitlere ait FTIR spektrumları.

Figure 1. FTIR spectrums of Fe₃O₄, Fe₃O₄@HA, Fe₃O₄@HA@Ag nanocomposites.

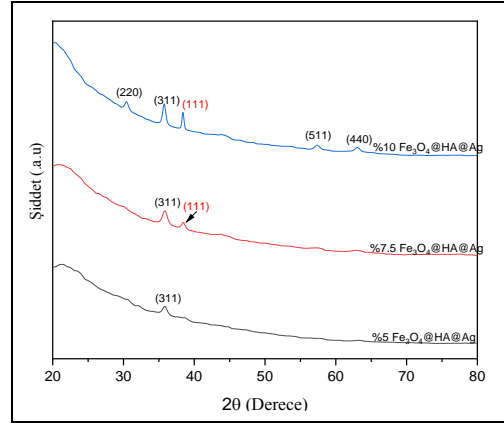
Farklı miktarda $Fe_3O_4@HA@Ag$ (%5, %7.5 ve %10) içeren nanoliflerin yüzey kimyası FTIR spektrumu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 2'de, $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ 'de ortalanmış geniş zirveler, saf $Fe_3O_4@HA@Ag$ ve farklı $Fe_3O_4@HA@Ag$ konsantrasyonlarına sahip nanoliflerdeki Fe-O bağının gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Üretilen $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanoliflerinin FTIR spektrumlarında gözlemlenen $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler -COO gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilirken 2980 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} 'deki pikler -CH₂ ve -CH₃'nin titreşimlerine atfedilmiş olup bu dalga boylarındaki zirveler HA'nin $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanoliflerinin içerisindeki varlığını desteklemektedir [17, 36]. $Fe_3O_4@HA$ ve $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozitlerine ait FTIR spektrumunda gözlemlenmeyen ancak nanoliflerde gözlemlenen 1288 cm^{-1} ve $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla PVP'den kaynaklı CH₂ dalgalanmasını ve C-H eğilmesini, 1650 cm^{-1} civarındaki belirgin pik ise C-O gerilimini ifade etmektedir [37]. FTIR'dan elde edilen sonuçlar, XRD ve TGA analizleri ile desteklenerek $Fe_3O_4@HA@Ag$ 'nin nanokompozit parçacıklarından oluşan nanoliflerin elde edildiği doğrulanmıştır.



Şekil 2. $Fe_3O_4@HA$ nanokompozit, $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozit ve üç farklı oranda (%5, %7.5 ve %10) $Fe_3O_4@HA@Ag$ ihtiva eden nanoliflere ait FTIR spektrumları.

Figure 2. FTIR spectra of $Fe_3O_4@HA$ nanocomposite, $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanocomposite and nanofibers containing $Fe_3O_4@HA@Ag$ in three different proportions (5%, 7.5% and 10%).

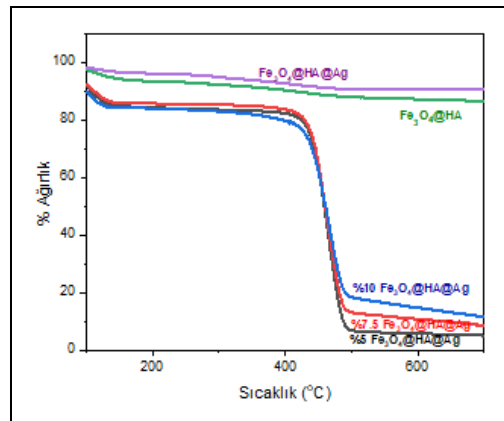
Ürünlerin kristal yapılarını teyit etmek için $Fe_3O_4@HA@Ag$ manyetik nanoliflerin (MNL) (ağırlıkça %5, %7.5 ve %10) kristalize faz incelemesi XRD ile gerçekleştirilmiştir. Üç farklı $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren (ağırlıkça %5, %7.5 ve %10) nanoliflerin XRD sonuçları Şekil 3'te gösterilmektedir. Ağırlıkça %7.5 ve %10 $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren nanolif örneklerinde hem Fe_3O_4 ((220), (311)) (JCPDS No. 75-0033) hem de Ag (111) (JCPDS No. 87-0720) varlığı gözlemlendi [38],[39]. Ancak, %5 $Fe_3O_4@HA@Ag$ katkılı nanolif numunesinde Fe_3O_4 piki gözlemlenirken Ag piki gözlemlenmemiştir. Bunun nedeninin nanolif yapısı içerisindeki nanokompozit miktarı olduğu düşünülmektedir. Fe_3O_4 'e ait piklerin şiddeti, nanolif içerisinde artan nanokompozit miktarına bağlı olarak artmaktadır. %7.5 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren nanoliflerde de Ag'ye ait pik şiddeti düşüktür ancak %10'luk nanoliflerde şiddetin arttığını görüyoruz. Nanolif içerisinde artan $Fe_3O_4@HA@Ag$ miktarı ile pik şiddetlerinin de arttığını söylemek mümkündür ve bu da %5 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren nanoliflerde Ag'ye ait (111) (JCPDS No. 87-0720) gözlemlenememesi nedeniyle ilişkilidir. Bu nedenle, üretilen nanoliflerin elementel analizi yapılarak, Ag varlığı sorgulanmıştır.



Şekil 3. $Fe_3O_4@HA@Ag$ ihtiva eden (%5, %7.5 ve %10) nanoliflere ait XRD analiz sonuçları.

Figure 3. XRD analysis results of nanofibers containing $Fe_3O_4@HA@Ag$ (5%, 7.5% and 10%).

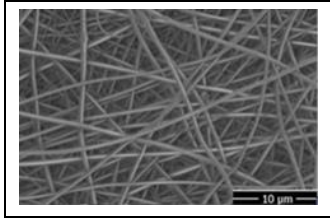
$Fe_3O_4@HA$ ve $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompoziti ve $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanoliflerin (ağırlıkça %5, %7.5 ve %10) TGA termogramları Şekil 4'te sunulmuştur. $Fe_3O_4@HA$ ve $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozitlerinde ölçüm yapılan sıcaklık aralığında belirgin bir ağırlık kaybı olmaması bu yapıların ısı kararlılık durumunu ifade etmektedir. $Fe_3O_4@HA@Ag$ katkılı nanoliflerde ise hazırlanan çözelti içerisindeki su, DMF ve etanol gibi maddeler nedeniyle $20-150\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında yaklaşık %10 ağırlık kaybı görülmüştür. İkinci aşamada $150\text{ }^\circ\text{C}$ ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ arasında meydana gelen belirgin ağırlık kaybı metalik öncüllerin ayrışması ve PVP'nin tutuşması ile ilişkilidir. Nanolif içerisindeki $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozit oranı arttıkça PVP miktarı azaldığından, en yüksek PVP miktarı, %5 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren liflerde bulunmaktadır. Dolayısıyla en fazla ağırlık kaybı bu nanoliflerde görülmüştür. %10 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren liflerde meydana gelen ağırlık kaybı, içerdiği PVP miktarına bağlı olarak diğer nanoliflere göre daha az iken, %7.5 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren liflerde meydana gelen ağırlık kaybı %5 ve %10 oranında nanokompozit içeren liflerin arasında yer almaktadır.



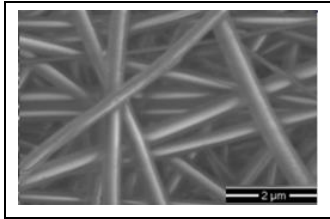
Şekil 4. $Fe_3O_4@HA$ nanokompozit, $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozit ve üç farklı oranda (%5, %7.5 ve %10) $Fe_3O_4@HA@Ag$ ihtiva eden nanoliflere ait TGA termogramları.

Figure 4. TGA thermograms of $Fe_3O_4@HA$ nanocomposite, $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanocomposite and nanofibers containing $Fe_3O_4@HA@Ag$ in three different proportions (5%, 7.5% and 10%).

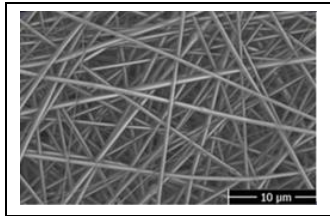
Ağırlıkça %5, %7.5 ve %10 $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren $Fe_3O_4@HA@Ag/PVP$ nanoliflerinin SEM görüntüleri Şekil 5 (a)-(f)'de sunulmuştur.



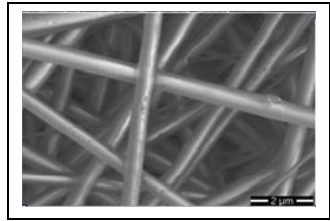
(a)



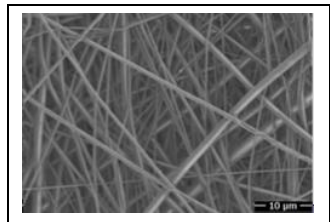
(b)



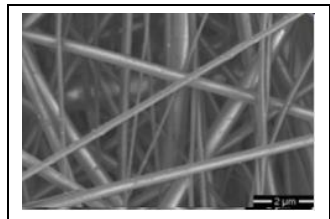
(c)



(d)



(e)



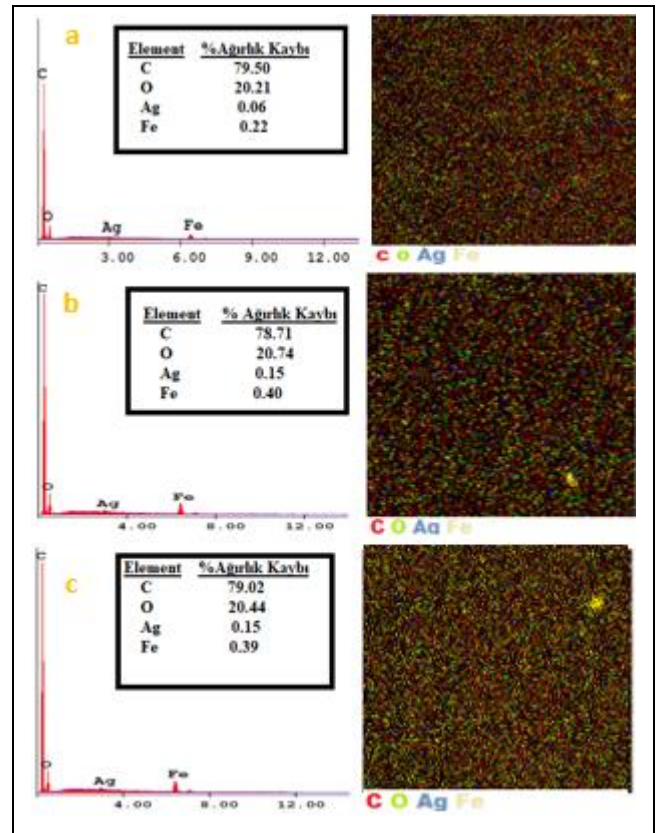
(f)

Şekil 5(a),(b): %5, (c),(d): %7.5 ve (e),(f): %10 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ bulunduran nanoliflere ait SEM görüntüleri.

Figure 5. SEM images of nanofibers containing (a),(b): 5%, (c),(d): 7.5% and (e),(f): 10% $Fe_3O_4@HA@Ag$.

SEM görüntüleri incelendiğinde, PVP içerisine katkılanılan $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozitlerinin bir araya gelerek topaklanmalar oluşturmadığı ve düzgün yüzeylere sahip nanoliflerin başarıyla üretildiği görülmektedir. Nanolif içerisindeki $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozit miktarının artışı ile ortalama lif çapında az da olsa bir artışa neden olduğunu söylemek mümkündür. Ortalama lif çapı %5 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren nanolifler için 397 nm ike %7.5 ve %10 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren nanolifler için 402 nm ve 426 nm olarak tespit edilmiştir.

$Fe_3O_4@HA@Ag$ nanoliflerinin kimyasal bileşimi, EDX element analizi ile kantitatif olarak belirlenmiştir. %5, %7.5 ve %10 $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren manyetik nanoliflerin elde edilen EDX spektrumları sırasıyla Şekil 6 (a), (b) ve (c)'de gösterilmektedir. EDX belirleyicilerinden, $Fe_3O_4@HA@Ag$ MNL'lerin gerçek bileşimlerinin iyi bir uyum içinde olduğunu belirtmek mümkündür.



Şekil 6(a): %5, (b): %7.5 ve (c): %10 oranında $Fe_3O_4@HA@Ag$ bulunduran nanoliflere ait EDX spektrumları.

Figure 6. EDX spectra of nanofibers containing (a): 5%, (b): 7.5% and (c): 10% $Fe_3O_4@HA@Ag$.

4 Sonuçlar

Ağırlıkça %5, %7.5 ve %10 $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren $Fe_3O_4@HA@Ag/PVP$ nanolifleri başarı bir şekilde elektro çekim yöntemi ile üretilmiştir. FTIR spektrumlarından elde edilen veriler, XRD ve TGA analizleri ile desteklenmiş ve nanoliflerin $Fe_3O_4@HA@Ag$ içerdiğini doğrulamıştır. Tüm örneklerde Fe_3O_4 bulunurken, Ag sadece %7.5 ve %10 $Fe_3O_4@HA@Ag$ içeren örneklerde gözlenmiştir. Bununla birlikte, EDX sonuçları, üç nanolif numunesinin de Ag içerdiğini göstermiştir. SEM görüntüleri, tüm numuneler için ortalama lif çapının 200-400 nm arasında olduğunu ve düzgün yüzeyli

nanolifler üretildiğini göstermiştir. Bu tür nanolifler, özellikle medikal alanda antibakteriyel yara örtüleri geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Bunun yanında $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanokompozitin yapısı gereği uygulandığı materyale UV koruma, güç tutuşurluk özelliği sağlayabileceği öngörülmektedir. Bu nedenle, bu nanokompozit kullanarak çok işlevli nanolif ve nanoyapıların elde edilmesi gelecek planlarımız arasında yer almaktadır.

5 Conclusions

$Fe_3O_4@HA@Ag$ / PVP nanofibers having 5%, 7.5% and 10% $Fe_3O_4@HA@Ag$ by weight were successfully produced by electro-spinning method. Data obtained from FTIR spectra were supported by XRD and TGA analysis and confirmed that produced nanofibers contained $Fe_3O_4@HA@Ag$. While all samples contained Fe_3O_4 , Ag was observed nanofibers containing 7.5% and 10% $Fe_3O_4@HA@Ag$. However, the EDX results showed that all three nanofiber samples contain Ag. SEM images showed that the average fiber diameter for all samples was between 200-400 nm and smooth surface nanofibers were produced. These types of nanofibers are used, especially in the medical field, for the development of antibacterial wound dressings. In addition, it is predicted that $Fe_3O_4@HA@Ag$ nanocomposite can provide UV protection and fire retardant properties to the applied material due to its structure. Therefore, obtaining multifunctional nanofibers and nanostructures by using this nanocomposite is in our future plans.

6 Teşekkür

Bu çalışma Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. (Proje Numarası: NKUBAP.06.YL.17.099).

7 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Aylin YILDIZ fikrin oluşması, tasarımın yapılması ve edilen sonuçların değerlendirilmesi başlıklarında; Cumali DEMİR literatür taraması ve üretimlerin gerçekleştirilmesi başlıklarında; Ahmet Özgür AĞIRHAN fikrin oluşması, kullanılan malzemelerin temin edilmesi ve sonuçların incelenmesi başlıklarında; Derman VATANSEVER BAYRAMOL fikrin oluşması, sonuçların incelenmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuşlardır.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur". "Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

9 Kaynaklar

- [1] Moriarty P. "Nanostructured materials". *Reports on Progress in Physics*, 64(3), 297-381, 2001.
- [2] Touseef Amna M, Shamsi H, HoaVan B. "Electrospun Fe_3O_4/TiO_2 hybrid nanofibers and their in vitro biocompatibility: Prospective matrix for satellite cell adhesion and cultivation". *Materials Science and Engineering C*, 2(33), 707-713, 2013.
- [3] Bhardwaj N, Kundu SC. "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique". *Biotechnology Advances*, 28, 325-347, 2010.

- [4] Baji A, Mai YW, Wong SC, Abtahi M, Chen P. "Electrospinning of polymernanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties". *Composites Science and Technology*, 70, 703-718, 2010.
- [5] İkiz Y. "Effect of Process Parameters on Morphology of Electrospun PVA Nanofibers". *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 15(3), 363-369, 2009.
- [6] Aldana J, Lavelle N, Wang Y, Peng X. "Size-Dependent dissociation pH of thiolate ligands from cadmium chalcogenide nanocrystals". *Journal of American Chemical Society*, 127(8), 2496-2504, 2005.
- [7] Poznyak SK, Osipovich NP, Shavel A, Talapin DV, Gao MY, Eychmuller A, Gaponik N. "Size-Dependent electrochemical behavior of thiol-capped CdTe nanocrystals in aqueous solution". *Journal of Physical Chemistry B*, 109(3), 1094-1100, 2005.
- [8] Thenmozhi S, Dharmaraj N, Kadirvelu K, Kim HY. "Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications". *Materials Science and Engineering B*, 217, 36-48, 2017.
- [9] Çalloğlu FC, Guler HK. "Production of essential oil-based composite nanofibers by emulsion electrospinning". *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 26(7), 1178-1185, 2020.
- [10] Singamaneni S, Bliznyuk VN, Binek C, Tsymbal EY. "Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications". *Journal of Materials Chemical*, 21, 16819-16845, 2011.
- [11] Xie T, Xu L, Liu C. "Synthesis and properties of composite magnetic material $Sr_{1-x}Co_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x=0-0.3$)". *Powder Technology*, 232, 87-92, 2012.
- [12] An T, Chen J, Nie X, Li G, Zhang H, Nie X, Zhao H, Wong Po-K, An T. "Synthesis of carbon nanotube-anatase TiO_2 Sub-micrometer-sized sphere composite photocatalyst for synergistic degradation of gaseous styrene". *ACS Applied Materials*, 4, 5988-5996, 2012.
- [13] Teymourian H, Salimi A, Khezrian S. " Fe_3O_4 magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform". *Biosensors and Bioelectronics*, 49, 1-8, 2013.
- [14] Zhang B, Du Y, Zhang P, Zhao H, Kang L, Han X, Xu P. "Microwave absorption enhancement of Fe_3O_4 /polyaniline core/shell hybrid microspheres with controlled shell thickness". *Journal of Applied Science*, 130, 1909-1916, 2013.
- [15] Rashad M, Ibrahim I. "Structural, microstructure and magnetic properties of strontium hexaferrite particles synthesised by modified coprecipitation method". *Materials Technology*, 27, 308-314, 2012.
- [16] Frey NA, Peng S, Cheng K, Sun S. "Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage". *Chemical Society Reviews*, 38, 2532-2542, 2009.
- [17] Amir Md, Güner S, Yıldız A, Baykal A. "Magneto-Optical and catalytic properties of $Fe_3O_4@HA@Ag$ magnetic nanocomposite". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 462-471, 2017.
- [18] Stankus DP, Lohse SE, Hutchison JE, Nason JA. "Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents". *Environmental Science Technology*, 45(8), 3238-3244, 2011.

- [19] Maccarthy P. "The principles of humic substances: an introduction to the first principle". *Soil Science*, 166(11), 738-751, 2001.
- [20] Stevenson FJ. *Humus Chemistry: Genesis Composition Reactions*. 2nd ed. USA, John Wiley & Sons, 1994.
- [21] Steelink C, Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, MacCarthy P. *Elemental Characteristics of Humic Substances*. Editors: Aiken GR, McKnight MD, Wershaw RL, MacCarthy P. Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization, 457-476, New York, USA, Wiley-Interscience, 1985.
- [22] Sposito G, Weber JH. "Sorptions of trace metals by humic materials in soils and natural waters". *Critical Reviews in Environmental Control*, 16, 193-229, 2009.
- [23] Perdue M. *Acidic functional groups of humic substances*. Editors: Aiken GR, McKnight MD, Wershaw RL, MacCarthy P. Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization, 494-526, New York, USA, Wiley-Interscience, 1985.
- [24] Chen Y, Stevenson FS. *Soil organic matter interactions with trace elements*. Editors: Chen Y, Avnimelech Y. The Role of Organic Matter in Modern Agriculture, 73-116, Netherland, Springer, 1986.
- [25] Chen Y. *Organic Matter Reactions Involving Micronutrients in Soils and Their Effect on Plants*. Editors: Piccolo A. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems, 507-529, Oxford UK, Elsevier, 1996.
- [26] Piccolo A, Nardi S, Concheri G. "Structural characteristics of humic substances as related to nitrate uptake and growth regulation in plant systems". *Soil Biology and Biochemistry*, 24(4), 373-380, 1992.
- [27] Yates LM, Wandruszka RV. "Decontamination of polluted water by treatment with a crude humic acid blend". *Environmental Science and Technology*, 33(12), 2076-2080, 1999.
- [28] Schols D, Wutzler P, Klöcking R, Helbig B, De Clercq E. "Selective inhibitory action of polyhydroxycarboxylates derived from phenolic compounds against human immunodeficiency virus replication". *Journal of Acquired Immune Deficiency Syndromes*, 7, 677-685, 1991.
- [29] Zanetti M. "Treatment of HIV infection with humic acid". European Patent, EP0670726A1, 1995.
- [30] Klöcking R, Helbig B. *Medical Aspects and Applications of Humic Substance*. Editors: Steinbüchel A, Marchessault RH. Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications, 3-16, Weinheim, WILEY-VCH, 2005.
- [31] Junek R, Morrow R, Schoenherr JI, Schubert R, Kallmeyer R, Phull S, Klöcking R. "Bimodal effect of humic acids on the LPS-induced TNF- α release from differentiated U937 cells". *Phytomedicine*, 16(5), 470-476, 2009.
- [32] Neyts J, Snoeck R, Wutzler P, Helbig B, Wang P, De Clercq E. "Poly (hydroxy) carboxylates as selective inhibitors of cytomegalovirus and herpes simplex virus replication". *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*, 3, 215-222, 1992.
- [33] Melo BAG, Motta FL, Santana MH. "Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments". *Materials Science and Engineering: C*, 62, 967-974, 2016.
- [34] Yıldız A, Bayramol DV, Atav R, Ağırhan ÖA, Kurç MA, Ergünay U, Mayer C, Hadimani RL. "Synthesis and characterization of Fe₃O₄@Cs@Ag nanocomposite and its use in the production of magnetic and antibacterial nanofibrous membrane". *Applied Surface Science*, 521, 1-11, 2020.
- [35] Gong P, Li H, He X, Wang K, Hu J, Tan W, Zhang S, Yang X. "Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@Ag nanoparticles". *Nanotechnology*, 18(28), 1-7, 2007.
- [36] Niu H, Zhang D, Zhang S, Zhang X, Meng Z, Cai Y. "Humic acid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole". *Journal of Hazardous Materials*, 190, 559-565, 2011.
- [37] Kamaruddin, Edikresnha D, Sriyanti I, Munir MM, Khairurrijal. "Synthesis of polyvinylpyrrolidone (PVP)-green tea extract composite nanostructures using electrohydrodynamic spraying technique". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 202, 1-7, 2017.
- [38] Amir Md, Kurtan U, Baykal A. "Rapid color degradation of organic dyes by Fe₃O₄@His@Ag recyclable magnetic nanocatalyst". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 347-353, 2015.
- [39] Kurtan U, Onuş E, Amir Md, Baykal A. "Fe₃O₄@Hpipe-4@Cu nanocatalyst for hydrogenation of nitro-aromatics and azo dyes". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25, 1120-1128, 2015.