



# Bozok Journal of Engineering and Architecture

Araştırma Makalesi/Research Article

## Çevre dostu gümüş nanoparçacık sentezi

Nesrin KORKMAZ<sup>1\*</sup>, Fatma Nur KAÇAN<sup>2</sup>, Mustafa Yılmaz KAYA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Yozgat Bozok Üniversitesi, Kenevir Araştırmaları Enstitüsü, Yozgat, Türkiye

<sup>2</sup> Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Yozgat, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

Makale Tarihleri:

Geliş tarihi

10.06.2022

Kabul tarihi

23.06.2022

Yayın tarihi

30.06.2022

Anahtar Kelimeler:

Nanoteknoloji

Gümüş Nanopartikül

Yeşil Sentez

Çam Kozalağı (*Pinus Nigra*)

### ÖZET

Gümüş nanopartiküllerin (AgNP) yeşil sentezinde, indirgeyici ajanlar olarak bakteriler, mayalar, mantarların yanı sıra enzimler, karbonhidratlar, yağlar, polifenoller, alkaloidler, flavonoidler, ve terpenoidler gibi bitki bileşenleri de kullanılır. Bu çalışmada ilk kez çam kozalağının (*Pinus nigra*) ekstresi kullanılmıştır. 1 mM gümüş nitrat çözeltisinin AgNP'lere indirgenmesi için yöntemin çok basit, uygun maliyetli ve kullanışlı olduğu kanıtlandı. Nanopartiküllerin (NP) sentezi, renksiz çözeltinin kahverengi renkli bir çözeltiliye dönüştüğü görsel algılama ile doğrulandı. UV-görünür spektroskopisi, XRD analizi, STEM, EDS ile karakterizasyonu yapıldı. UV-Görünür spektrum, AgNP'lerin Plazmon absorpsiyonuna karşılık gelen 411 nm de maksimum bir tepe gösterdi. AgNP'lerin boyutu, transmisyon elektron mikroskobu (STEM) ile belirlendiği üzere yaklaşık olarak 16-27 nm olduğu bulundu. Enerji dağıtıcı spektrumlar (EDS), NP'lerin %91 saf haliyle gümüş içerdiğini ortaya çıkardı. Bu çalışmada gösterdi ki hızlı, ekonomik, yenilenebilir, sürdürülebilir ve toksik etki göstermeyen AgNP'lerin sentezi mümkündür. Yüksek saflıkta biyosentezlenmiş bu partiküller; iyi iletkenlik, termal özellikleri, antibakteriyel özellikler ve optik özelliklere sahip olmalarından dolayı biyomedikal optik, kataliz, elektronik cihazlar vb. birçok uygulama alanında rahatlıkla kullanılabilir.

## Environmentally friendly silver nanoparticle synthesis

### ARTICLE INFO

Article history:

Received

10.06.2022

Accepted

23.06.2022

Published

30.06.2022

Keywords:

Nanotechnology

Ag (Silver) Nanoparticle

Green Synthesis

Pinus Cone (*Pinus Nigra*)

### ABSTRACT

In the green synthesis of AgNPs, bacteria, yeasts, fungi, as well as plant components such as enzymes, carbohydrates, fats, polyphenols, alkaloids, flavonoids, and terpenoids are used as reducing agents. In this study, the extract of a pine cone (*pinus nigra*) was used for the first time. The method for reducing 1 mM silver nitrate solution to AgNPs proved to be very simple, cost-effective, and convenient. The synthesis of NPs was confirmed by visual detection, where the colorless solution changed into a brown-colored solution. Characterization was done by UV-visible spectroscopy, XRD analysis, STEM, and EDS. The UV-Visible spectrum showed a maximum peak at 411 nm, corresponding to the Plasmon absorbance of AgNPs. The size of the AgNPs was found to be approximately 16-27 nm as determined by transmission electron microscopy (STEM). Energy dispersive spectra (EDS) revealed that the nanoparticles contained 91% pure silver. This study showed that it is possible to synthesize AgNPs that are fast, economical, renewable, sustainable, and non-toxic. These high purity biosynthesized particles; Due to their good conductivity, thermal properties, antibacterial properties, and optical properties, they can be easily used in many application areas such as biomedical optics, catalysis, and electronic devices.

## 1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, genel tanımıyla nanometre ölçeğinde 100nm'nin altında boyutlara sahip ürünlere ve aynı zamanda gelişen teknoloji anlamına gelmektedir. Nanoteknoloji, son derece küçük şeylerin incelenmesi ve uygulanmasıdır. Kimya, biyoloji, fizik, malzeme bilimi ve mühendislik gibi diğer tüm bilim alanlarında kullanılabilir. Bilgi teknolojisi, iç güvenlik, tıp, ulaşım, enerji, gıda güvenliği, endüstri sektörü, çevre bilimi gibi birçok alana katkı sağlamak ve bu alanda yapılan Ar-Ge çalışmaları giderek artış göstermektedir [1]. Nanoteknolojideki son gelişmeler daha çok çevre dostu, maliyeti düşük ve kolay sentezleme yöntemleriyle birlikte nanopartikül (NP) oluşumuna odaklanılmıştır [2]. NP üretiminde genelde kullanılan fiziksel ve kimyasal

ORCID ID: Yazar1: 0000-0002-7896-1042; Yazar2: 0000-0003-0657-6433; Yazar3: 000-0002-2853-3517

\*Sorumlu yazar(lar)/Corresponding author(s): Yozgat Bozok Üniversitesi, Kenevir Araştırmaları Enstitüsü, Yozgat, Türkiye

Tel:+05053045516

Fax: -

E-mail: nesrin.korkmaz@bozok.edu.tr, nesrinokumus@gmail.com.tr

Bu makaleye atıfta bulunmak için/To cite this article: N. Korkmaz, F.N. Kaçan, M.Y. Kaya, "Çevre dostu gümüş nanoparçacık sentezi", Bozok Journal of Engineering and Architecture, vol. 1, no. 1, pp. 14-20, 2022

sentez yöntemleri sayesinde istenilen küçüklükte partiküller, kısa zamanda üretilebilmesine rağmen toksik madde içeriklerinin yüksek olması, partikül kararlılıklarının iyi olmaması ve kullanılan sentez yöntemlerinin pahalı olması sebebiyle daha çok verim sağlanacak bir sentez yöntemi araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda kolay, toksik madde içeriği az, maliyeti düşük, sürdürülebilir özelliklere sahip “Yeşil Sentez” yöntemi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yöntem, atık ürünler problemini azaltan, insan sağlığına zararı dokunmayan, sürdürülebilir ve kolay uygulanabilirliği sayesinde sıkça kullanılan yöntem olmuştur. Genelde yeşil bitki ekstraları mikroorganizmalar ve bakteriler kullanılmaktadır [3-5].

Metalik NP’ler içerisinde bulunan ve farmakolojik özellik gösteren gümüş AgNP’ler, altın (Au), çinko (ZnO), demir (Fe), bakır (Cu), Platin (Pt), Selenyum (Se) vb. gibi diğer metaller arasında en sık olarak kullanılanlardır. AgNP’ler, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı tıbbi, sağlık, gıda, medikal, kozmetik ve endüstriyel amaçlar dahil olmak üzere birçok çeşitli alanlarda giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu alanlar; optik, elektriksel, yüksek elektriksel, iletkenlik ve biyolojik özellikleri içerirler [6]. AgNP’ler şekillerine ve boyutlarına bağlı olarak güçlü antiseptik, antibakteriyel, antimikrobiyal, antikanser ve antiviral özellik gösterirler [7,8].

Bitkiler gerçekleştirdikleri fotosentez, besin üretmeleri ve bu ürettikleri besin ile tüm canlılar için büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca kullanılan birçok tıbbi ilaca ham madde oldukları için farmasötik, kozmetik, tıbbi vb. birçok alanda etkili olarak kullanılır. Biyolojik sentez yönteminde bitkiler, mayalar, mantarlar, bakteriler, algler gibi birçok biyomolekül indirgeyici ajan olarak kullanılabilir. Özellikle bitkilerin yaprak, meyve, kök, gövde, tohum gibi kısımları içindeki farklı fitokimyasalların bulunması sebebiyle birçok NP’nin sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır [9-16].

*Pinus nigra* (karaçam) ülkemizde en yaygın şifalı bitkiler arasında yer almaktadır. Pinaceae familyasına ait karaçam daha çok Anadolu’nun batı ve güney bölgelerinde özellikle de Toros dağlarında yetiştirilmektedir. Karaçamda bol miktarda terebentin bulunur. Terebentini, solunum sistemi ve idrar yolu enfeksiyonları üzerinde birçok antiseptik ve antioksidan etkileri vardır [17].

**Tablo 1.** *P. nigra* (Karaçam) ağacının kimyasal bileşenler [18]

Bileşik İsmi	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
a-Pinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
Kamphen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
2,4-tujadien	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134
b-Pinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
Sabinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
m-simen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134
L-Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154
a-Kampolenal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152
d-Verbenol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152
3- Pinanon	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152
Metil 6-noninoat	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	168
Mirtenol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152
Myrtenal	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150
trans-carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152
D,L-izobornil asetat	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196
(E)-sitril	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152
Sedrol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222
Metil araşidonat	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	318
Karyofillen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
a-Karyofillen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
a-Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
Epiglobulol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222
Karyofillen oksit	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220
Linoleik asit	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub>	280
Metil heksadekadienoat	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	266

*P. nigra*; yöresel gıdalar, tıbbi kullanım, ilaç tedavileri ve çam kozalaklarından elde edilen fonksiyonel maddeler temel alan uygulamalarda kullanılan çam ağacı türlerinden biridir. *P. nigra* ana kimyasal bileşikleri; karyofillen, b-mirsene ve-pinen, b-pinen, bisiklogermakren, a-terpinolen ve a-humulen olarak Tablo 1 de verilmiştir. *P. nigra*’nın esas olarak karyofillen (%15.17), a-pinen (%13.51) ve karyofillen oksit (%12.57), But-fr, 3,4-dimetildihidrofuran-2,5-dion (%36.25) ve 2-metilenkolestan-3-ol (%18.12)

içermektedir [18-21]. *P. nigra* içeriğinde bulunan bu kimyasallar çalışmamızda indirgeyici ajan olarak kullanılmış ve hızlı ve ekonomik olarak AgNP'ler elde edilmiştir. Literatür incelendiğinde çam ağacı kabuklarından AgNP'lerin sentezi yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında çam kozalaklarının özütü kullanılarak ilk defa olarak NP sentezi yapılmıştır.

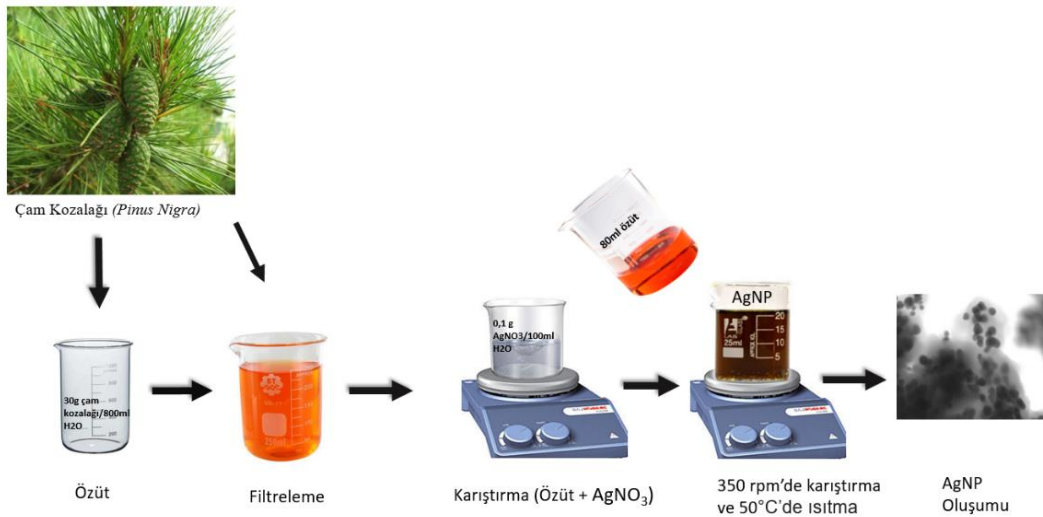
## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Bitki Örneklerinin Toplanması ve hazırlanması

Ormanlık alanlardaki çam ağaçlarından toplanan kozalaklar öncelikle güzelce yıkandıktan sonra parçalara ayrılarak öğütücü yardımıyla belirli bir oranda öğütüldü. Öğütülmüş olan çam kozalağından yaklaşık olarak 30 gr kadar alınarak üzerine 800 mL saf su ilave edildi ve 10 saat 120 °C'de 300 rpm de karıştırıldı. Oluşan özüt kaba süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülerek safsızlıklarından ayrıldı. Süzme sonucu elde edilen özüt NP sentezinde kullanılmak üzere +4 °C de muhafaza edildi.

### 2.2. AgNP'lerin Sentezi

1 mM AgNO<sub>3</sub> tartılarak 100 ml saf suda çözünmesi için bir süre manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünme gerçekleşince AgNO<sub>3</sub> çözeltisine yaklaşık olarak 80 ml kozalak ekstratı ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 50 °C'de, 350 rpm hızla 4 saat süreyle karıştırıldı (Şekil 1). Reaksiyon sonunda çözelti renginde açık sarıdan koyu kahverengine renk değişimi gözlemlendi. Bu renk değişimi AgNP'lerin olduğunu gösteren karakteristik bir özelliktir. [22, 23].



Şekil 1. AgNP sentezinin şematik olarak gösterimi

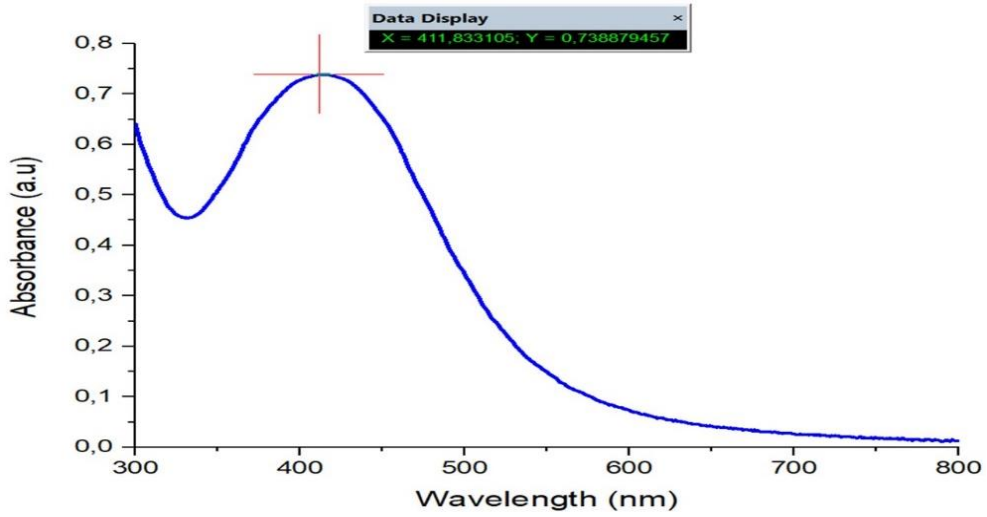
### 2.3. AgNP'lerin Karakterizasyonu

Sentezlenen AgNP'lerin UV analizi ve XRD analizi (Brand namePanalytical, Model-Empyrean Advance, made in Netherlands) verileri ile hesaplandı. Morfoloji ve partikül büyüklüğünü belirlemek için elektron mikroskobu (STEM) ve EDX (Tescan Maia3 XMU) kullanıldı.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. UV-Vis Abropsiyon Analizi

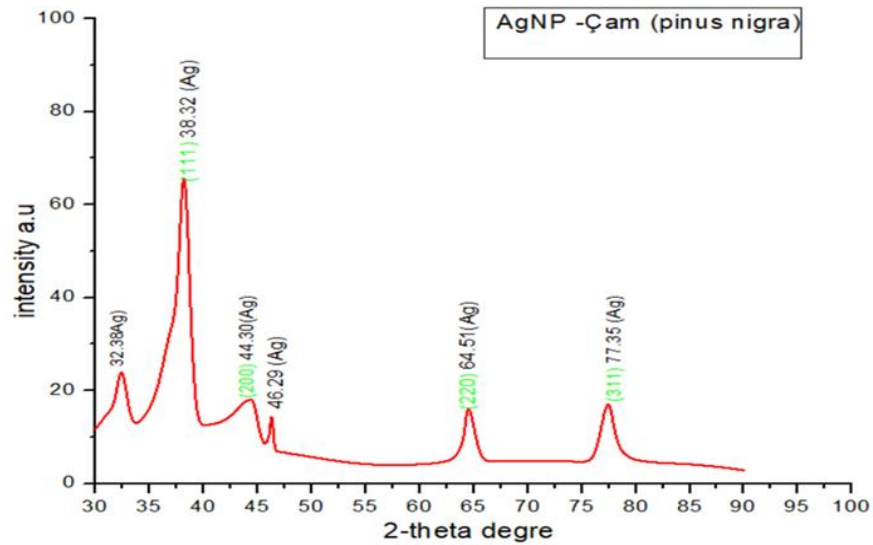
Kozalak özütü ile Ag<sup>+</sup> iyonlarının indirgenmesi nedeniyle biyosentezlenen AgNP'ler, UV-vis absorpsansı 200-800 nm dalga boyunda çalışan Shimadzu Spektrofotometresi ile gözlemlendi. Kör olarak deiyonize su kullanıldı. UV-vis spektrumu, 411 nm'de maksimum absorpsans AgNO<sub>3</sub> bitki özütü ile inkübasyonu süre ile arttını gösterdi (Şekil 2). NP'lerin karakterizasyonu için, UV spektroskopisinde görülen maksimum absorpsans zirveleri NP oluşumunun olduğunu gösteren ve bu yöntem AgNP'lerin karakterizasyonda yararlı bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır [24,25]. Tanase ve ark.'larının (2020) yaptıkları çalışmada indirgeyici ajan olarak çam ağacı kabuklarının özütü kullanılmış ve yaklaşık 460 nm dalga boyunda geniş bir absorpsiyon zirvesi gözlemlenmiştir [26]. Budan görüleceği üzere aynı bitkinin farklı kısımları NP oluşumunda farklılığa sebep olmaktadır. Bu farklılık bitkinin kısımlarındaki kimyasal içerindeki farklılığa atfedilebilir [9-16].



Şekil 2. Sentezlenen AgNP'lerin UV-Vis absorpsiyon spektrumu

### 3.2. XRD Analizi

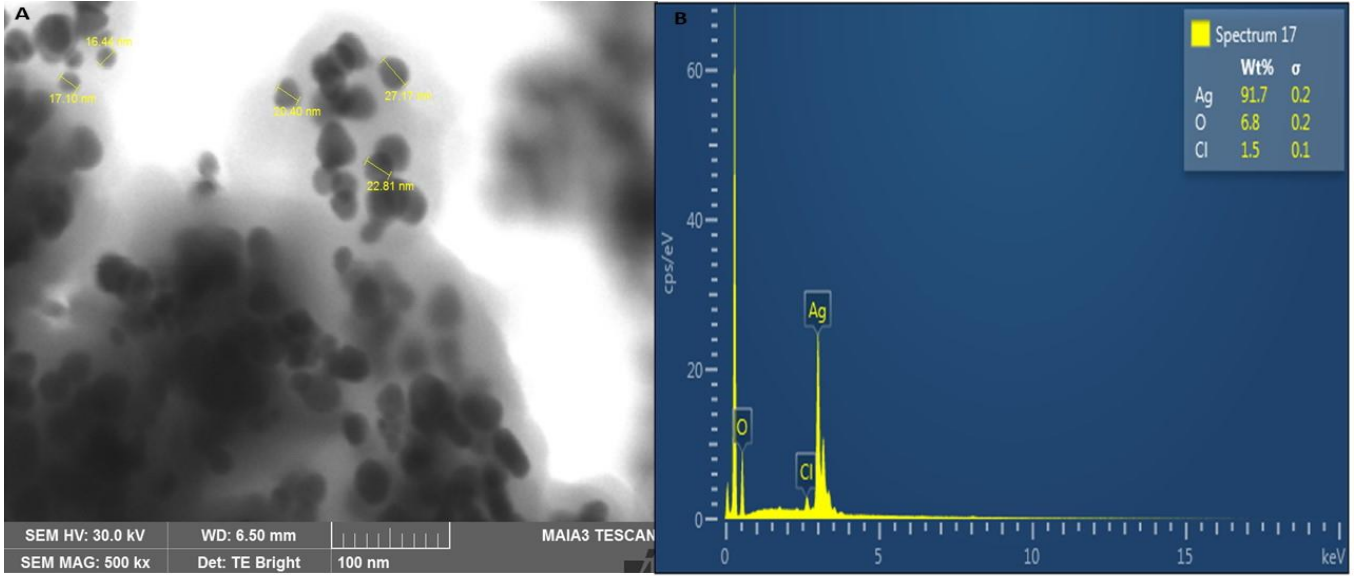
UV-Vis spektral analiz sonucunu doğrulamak için doğal kozalak ekstraktlarına maruz bırakılan Ag<sup>+</sup> iyonlarının örnekleri XRD ile incelenmiştir. Oluşan AgNP'lerin X-ışını kırınım modeli XRD Şekil 3'de gösterilmektedir. 32.38°, 38.32°, 44.3°, 46.29°, 64.51°, 77.35° 2θ değerlerinde bir dizi yansıma tepe noktaları gözlemlendi. Bu yansıma tepe noktalarına tekabül eden katalog değerleri (111), (200), (220), (311) özüt tarafından sentezlenen AgNP'lerin doğada kristal olduğunu göstermektedir. AgNP'lerin boyutu, Debye-Scherrer denklemi  $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  kullanılarak hesaplandı, burada D kristal boyutu,  $\lambda$  X-ışınının dalga boyu,  $\beta$  kırınım zirvesinin yarı maksimumundaki tam genişlik ve  $\theta$  Bragg açısıdır [27]. Elde edilen AgNP'lerin boyutunun yansımanın genişliğinden yaklaşık 33.1 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. Elde edilen AgNP'lerin X-ışını kırınım (XRD) modeli.

### 3.3. STEM ve EDX

Yeşil sentezlenen AgNP'lerin morfolojisi SEM kullanılarak incelendi. Hazırlanan AgNP'lerin benzer şekillerde olduğu; bazıları Şekil 4'de gösterildiği gibi düzensiz granüle edilmiş, elipsoid ve yüksek oranda kümelenmiştir. Taraxacum officinale kullanılarak AgNP'lerin biyosentezinde de benzer sonuçlar gözlemlenmiştir [28]. STEM analizinden elde edilen AgNP'lerin boyutunun 16-27 nm aralığında olduğu bulundu. Daha büyük boyuta sahip olan nanopartiküllerin olduğu da görülmektedir. Çam kabuklarından elde edilen NP'lerin SEM görüntüleri incelendiğinde AgNP'lerin kompakt bloklar halinde görüldüğü için boyutsal büyüklük tartışılmamıştır [26]. Çam kozalağından elde ettiğimiz NP'lerin dağılımı ve boyutu kabuktan elde edilen [26] NP'ler den çok iyi ve üstün olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4. Elektron mikroskobu çalışması: (A) STEM analizi ve (B) AgNP'lerin EDX spektrumları.

EDX sonuçlarıyla yapılan element analizi, gümüşün ana bileşen olmasından dolayı 3 keV'de güçlü bir gümüş absorpsiyon zirvesi gösterdi (Şekil 4). Bir taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılan mikroskobik analiz, AgNP'lerin düzgün bir şekilde dağıldığını ve ayrıca oluşan nanoparçacıkların küresel şekilli olduğunu gösterdi. Ayrıca, biyosentezlenmiş AgNP'lerin yüksek aglomerasyonu, muhtemelen numunelerin SEM analizi için hazırlanması sırasında uygulanan dehidrasyon ile indüklendiği düşünülmektedir [29-31]. AgNP'lerin yüzeyindeki yaprak ekstraktının organik bileşikleriyle ilişkili olan ve biyosentezlenmiş AgNP'lerin azaltılması ve stabilitesinde önemli bir rol oynayan spektrumda karbon ve oksijen de tespit edildi.

#### 4. SONUÇLAR

Bitkiler kullanılarak NP sentezi çok uygun maliyetlidir ve bu nedenle büyük ölçekli NP üretimi için ekonomik ve değerli bir alternatif olarak kullanılabilir. Çam ağacı kozalağı özütü, AgNP'lerin biyosentezi için indirgeyici ve stabilize edici bir ajan olarak kullanılmıştır. Özüt içerisinde bulunan biyomoleküller (a-Pinene, Camphene, linoleic acid vb.), AgNP'lerin oluşumundan ve stabilizasyonundan sorumlu olduğu düşünülmektedir. Sentezlenen AgNP'ler, partiküllerin boyutuna, şekline ve morfolojisine bağlı olarak maksimum 400-450 nm arasında güçlü absorpsiyon sergiledi. Yeşil yaklaşım kullanılarak elde edilen sentezlenmiş AgNP'lerin ortalama parçacık boyutu 16-27 nm arasında değişmiştir. Çevresel koşullar, sentezlenen AgNP'lerin boyutunu ve şeklini önemli ölçüde değiştirebilir, bu nedenle çeşitli uygulamalar için istenen AgNP'lerin boyutu ve şekli, yeşil yöntem kullanılarak kolayca entegre edilebilir. Çevre dostu olarak elde ettiğimiz AgNP'ler malzeme bilimi, tıp, sağlık, biyoteknoloji, tarım ve gıda gibi birçok sektörde kullanımı fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

#### YAZAR KATKILARI

Nesrin KORKMAZ1: Sentez, karakterizasyon ve makalenin hazırlanması. Fatma Nur KAÇAN2: Sentez, UV-vis ve XRD analizleri. Mustafa Yılmaz KAYA3: Sentez, STEM ve EDX analizleri

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI

Herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

#### KAYNAKLAR

- [1] P. Nartop, "Silver nanoparticles: ecofriendly surface sterilization of plant seeds in different shapes and sizes", JAPS: Journal of Animal & Plant Sciences, 29, 2, 2019.
- [2] S. Ahmad, S. Munir, N. Zeb, A. Ullah, B. Khan, J. Ali, & S. Ali, "Green nanotechnology: A review on green synthesis of nanoparticles—An ecofriendly approach", International journal of nanomedicine, 14, 5087, 2019.
- [3] M. Beykaya., A. Çağlar, "Bitkisel özütler kullanılarak gümüş-nanopartikül (AgNP) sentezlenmesi ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerine bir araştırma", Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(3), 631-641. 2016.
- [4] H. Hammamchi, "Determination of Bioactivities of Organic/Inorganic Nanoparticles Synthesized by Biological Ways and Their Uses for Therapeutic Purposes", 2019.

- [5] V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, "Green processes for nanotechnology", Springer, 446. 2015.
- [6] X. F. Zhang, Z. G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, "Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches", *International journal of molecular sciences*, 17,9, 1534,2016.
- [7] A. M. Holban, A. M. Grumezescu, E. Andronescu, "Inorganic nanoarchitectonics designed for drug delivery and anti-infective surfaces", In *Surface Chemistry of Nanobiomaterials*, 301-327. 2016.
- [8] M. A. Mokammel, M. J. Islam, M. Hasanuzzaman, M. S. J. Hashmi, "Nanoscale Materials for Self-Cleaning and Antibacterial Applications", 315-324. 2022.
- [9] Y. Zong, Z. Li, X. J. WangMa, Y. Men, "Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles" *Ceramics international*, 40(7), 10375-10382. 2014.
- [10] V. Nachiyar, S. Sunkar, P. Prakash, "Biological synthesis of gold nanoparticles using endophytic fungi", *Der Pharma Chem*, 7(11), 31-38. 2015.
- [11] M. Ramesh, M. Anbuvaran, G. J. S. A. P. A. M. Viruthagiri, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 864-870. 2015.
- [12] L. Xiao, C. Liu, X. Chen, Z. Yang, "Zinc oxide nanoparticles induce renal toxicity through reactive oxygen species", *Food and Chemical Toxicology*, 90, 76-83. 2016.
- [13] S. Rajeshkumar, M.H. Sherif, C. Malarkodi, M. Ponnaniakamideen, M.V. Arasu, N.A. Al-Dhabi, S.M. Roopan, "Cytotoxicity behavior of gold nanoparticles with optimized response surface model using fucoidan extracted from *Padina tetraströmatica*" *Journal of Molecular Structure*, 1228, 129440. 2021.
- [14] P. C. Nagajyothi, T. M. An, T. V. M. Sreekanth, J. I. Lee, D. J. Lee, K. D. Lee, "Green route biosynthesis: Characterization and catalytic activity of ZnO nanoparticles. *Materials Letters*", 108, 160-163. 2013.
- [15] M. Vanaja, G. Gnanajobitha, K. Paulkumar, S. Rajeshkumar, C. Malarkodi, G. Annadurai, "Phytosynthesis of silver nanoparticles by *Cissus quadrangularis*: influence of physicochemical factors.." *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3 (1), 1-8. 2013.
- [16] S. Jadoun, R. Arif, N.K. Jangid, "Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review", *Environ. Chem. Lett.* 19, 355–374, 2021.
- [17] İ. Gülçin, M. E. Büyükkuroğlu, M. Oktay, Ö. İ. Küfrevioğlu, "Antioxidant and analgesic activities of turpentine of *Pinus nigra* Arn. subsp. *pallsiana* (Lamb.) Holmboe. *Journal of Ethnopharmacology*", 86(1), 51-58. 2003.
- [18] L. Hamrouni, M. Hanan, I. Amri, A.E. Romane, S. Gargouri B. Jamoussi, "Allelopathic effects of essential oils of *Pinus halepensis* Miller: chemical composition and study of their antifungal and herbicidal activities. *Arch Phytopathol PFL* 48(2):145–158.
- [19] Z. Djerrad, A. Djouahri, L. Kadik, "Variability of *Pinus halepensis* Mill. Essential oils and their antioxidant activities depending on the stage of growth during vegetative cycle. *Chem Biodivers*" 14(4):e1600, 340, 2017.
- [20] Y. Guan, D. W. Zhang, W. Liu, L. L. Hao, S. C. Liu, "Research advance of natural polysaccharide in *Pinus*", *Journal Anhui Agricultural Sciences*, 40(25), 12357-12359, 2012.
- [21] Sangeetha, Gunalan; Rajeshwari, Sivaraj; Venckatesh, Rajendran, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe *barbadensis* miller leaf extract: Structure and optical properties" *Materials Research Bulletin*, 46.12: 2560-2566, 2011.
- [22] N. Korkmaz, Y. Ceylan, A. Hamid, A. Karadağ, A.S. Bülbül, M.N. Aftab, F. Şen, "Biogenic silver nanoparticles synthesized via *Mimusops elengi* fruit extract, a study on antibiofilm, antibacterial, and anticancer activities" , *Journal of Drugs Delivery Science and Technology*, 59, 101864, 1-7. 2020.
- [23] J.Y. Song, B.S. Kim, "Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using 548 plant leaf extracts, *Bioprocess Biosyst. Eng*" , [https://doi.org/10.1007/549\\_s00449-008-0224-6](https://doi.org/10.1007/549_s00449-008-0224-6). 2009.
- [24] M. Sastry, K.S. Mayya, K. Bandyopadhyay, "pH Dependent changes in the optical properties of carboxylic acid derivatized silver colloidal particles", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00087-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00087-3).1997.
- [25] A. Henglein, *J. Phys.*, "Physicochemical properties of small metal particles in solution", 'Microelectrode' reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition, <https://doi.org/10.1021/j100123a004>. 1993.
- [26] C. Tanase, L. Berta, A. Mare, A. Man, A.I. Talmaciu, I. Roşca, V. I. Popa, Biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous bark extract of *Picea abies* L. and their antibacterial activity. *European journal of wood and wood products*, 78(2), 281-291, 2020.
- [27] Meng, A. Yongde. "sustainable approach to fabricating Ag nanoparticles/PVA hybrid nanofiber and its catalytic activity *Nanomaterials*", 5.2: 1124-1135. 2015.
- [28] T. Rasheed, M. Bilal, C. Li, H. Iqbal, "Biomedical potentialities of *Taraxacum officinale*-based nanoparticles biosynthesized using methanolic leaf extract. *Curr. Pharm. Biotechnol*" 18, 1116– 1123. 2018.
- [29] E. Ajayi, A. Afolayan, "Green synthesis, characterization and biological activities of silver nanoparticles from alkalized *Cymbopogon citratus* Stapf. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*", 8, 015017, 2017.

- [30] M. Sigamoney, S. Shaik, P. Govender, S. B. N. Krishna, J. Bot, S. Afr, C. Mart, "Sershen African leafy vegetables as bio-factories for silver nanoparticles: A case study on *Amaranthus dubius*" Ex Thell. 103, 230– 240, 2016.
- [31] U. B. Jagtap, V. A. Bapat, "Green synthesis of silver nanoparticles using *Artocarpus heterophyllus* Lam. seed extract and its antibacterial activity" Ind. Crops Prod. 46, 132– 137, 2013.