

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ATIKSULARDA KİRLETİCİ TAYİNİ VE GİDERİMİ İÇİN
NANOKOMPOZİT MATERYALLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Fulya SÜTÇÜ GÜNEY**

**Danışmanlar
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN
Doç. Dr. Erkan YILMAZ**

Doktora Tezi

**Haziran 2025
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ATIKSULARDA KİRLETİCİ TAYİNİ VE GİDERİMİ İÇİN
NANOKOMPOZİT MATERYALLERİN GELİŞTİRİLMESİ
(Doktora Tezi)**

**Hazırlayan
Fulya SÜTÇÜ GÜNEY**

**Danışmanlar
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN
Doç. Dr. Erkan YILMAZ**

**Haziran 2025
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Fulya SÜTÇÜ GÜNEY

“Atıksularda Kirletici Tayini ve Giderimi için Nanokompozit Materyallerin Geliştirilmesi” adlı Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Fulya SÜTÇÜ GÜNEY

I. Danışman

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

II. Danışman

Doç. Dr. Erkan YILMAZ

Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

***Bu çalışmamı, varlıklarıyla bana güç veren ciğerparem Alp GÜNEY ve biricik annem
Gönül SÜTÇÜ'ye sevgi ve minnetle ithaf ediyorum...***

TEŞEKKÜR

Bu doktora tezi, yalnızca akademik bir süreç değil, aynı zamanda destek, sabır ve emekle örülmüş bir yolculuğun ürünüdür. Bu süreçte yanımda olan herkese gönülden teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Öncelikle, bilgi ve deneyimleriyle akademik hayatımda bana ışık tutan; sadece birer danışman değil, aynı zamanda yönlendirici ve destekleyici tutumlarıyla her zaman yanımda olan kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Oktay ÖZKAN ve Sayın Doç. Dr. Erkan YILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışma, onların değerli desteğiyle hayalini kurduğum şekilde başarıyla tamamlanmıştır.

Tez izleme komitemde gösterdikleri değerli katkılar için, hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim UYANIK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, sağladıkları laboratuvar altyapısı ve ileri teknoloji cihaz kullanım olanaklarıyla büyük katkı sağlayan ERNAM (Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) ailesine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını ve güler yüzlerini esirgemeyen değerli hocalarım, Arş. Gör. Dr. Gökhan SARP, Dr. Öğr. Üyesi Dönay YUVALI, ayrıca değerli arkadaşlarım Salsabil MAROUCH, Dr. Aslıhan EKİCİ, Dr. Nilgün KAYACI, Dr. Abidin EŞİDİR, Dr. Büşra ÇOLAKOĞLU, Araş. Gör. Sultan ÜNEY, Çiğdem ÖZER ve Aleyna ÖZBAŞARAN KARA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Yardımları için Halit YILDIZ'a teşekkür ederim. Doç. Dr. Erkan YILMAZ araştırma grubundaki tüm değerli arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sabrı, anlayışı ve desteği için sevgili eşim Selahattin GÜNEY'e, bu süreci benimle birlikte tamamlayan ciğerparem Alp GÜNEY'e ve hayatım boyunca bana her türlü desteği veren biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fulya SÜTÇÜ GÜNEY

Haziran 2025, KAYSERİ

ATIKSULARDA KİRLETİCİ TAYİNİ VE GİDERİMİ İÇİN NANOKOMPOZİT MATERYALLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Fulya SÜTÇÜ GÜNEY

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Haziran 2025

I. Danışman: Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

II. Danışman: Doç. Dr. Erkan YILMAZ

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, yeni nesil nanokompozit (NK) malzemelerin sentezi yapılmış ve birinci çalışmada NK malzeme ile ilaç etken maddenin tayini, ikinci çalışmada ise NK malzeme ile organik boyar maddenin giderimi üzerine çalışılmıştır. Çalışma 1’de, kanser tedavisinde kullanılan pazopanib’in hastane atıksularında tayini için manyetik katı faz ekstraksiyonu (MKFE) ile ultra performanslı sıvı kromatografisi (UPLC) tekniklerini bir araya getiren yenilikçi bir analiz yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaçla, hastane atıksuyu gibi karmaşık matrislere sahip örneklerde, toksik bir ilaç etken maddesi olan pazopanib’in yüksek doğruluk ve hassasiyetle belirlenebilmesi amacıyla yeni bir adsorban sentezlenmiştir. Bu doğrultuda, g-C₃N₄ nanopartiküllerinin (NP) üstün adsorpsiyon kapasitesi ile CoFe₂O₄ NP’nin manyetik özellikleri birleştirilerek etkili bir ayırma ve zenginleştirme sağlayan NK bir malzeme geliştirilmiştir. Sentezlenen NK, X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve Zeta potansiyeli ölçüm teknikleri ile karakterize edilmiştir. Çalışma 1 sonucunda optimum koşullar deneysel olarak belirlenmiştir, numune çözeltisi pH 8,0, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK miktarı 75 mg, elüent türü metanol ve elüent hacmi 2 mL olarak belirlenmiştir. MKFE-UPLC prosedürü için gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve bağıl standart sapma (BSS %) değerleri sırasıyla 1,2 µg.L⁻¹, 4,1 µg.L⁻¹ ve %1,5 olarak bulunmuştur. Hastane atıksu örneklerinde yapılan ekleme-geri kazanım çalışmalarından %93 ile %107 arasında değişen geri kazanım değerlerinin elde edilmesi, geliştirilen g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE yönteminin doğruluğunu kanıtlamıştır.

Çalışma 2’de, endüstriyel atıksularda sıklıkla karşılaşılan organik boyar madde olan Metilen Mavisi’nin (MM) sentezlenen Nanokil@VS₂ NK malzemesi kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi ve fotokatalitik bozunması üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen çok fonksiyonlu NK, XRD, FT-IR, FE-SEM, EDX ve

Zeta potansiyeli ölçüm teknikleri ile karakterize edilmiştir. Çalışma 2 sonucunda optimum koşullar deneysel olarak belirlenmiştir, numune çözeltisi pH 6, adsorban miktarı 15 mg ve adsorpsiyon süresi 10 dakika olarak belirlenmiş olup, adsorpsiyon verimleri %93 ile %99 arasında değişmiştir. Fotokatalitik yöntemle MM gideriminde ise Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör olarak kullanılmış ve 400 Watt UV lamba altında 270-480 dakika süresince MM %95'in üzerinde bir bozunma verimiyle etkin şekilde bozunduğu tespit edilmiştir. Fotokatalitik deneyler sonucunda, optimum koşullar pH 4 ve 200 mg nanofotokatalizör miktarı olarak belirlenmiştir. Yeniden kullanılabilirlik testleri, malzemenin üç döngü boyunca etkinliğini koruduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular, geliştirilen fotokatalitik sistemin oldukça başarılı olduğunu ortaya koymuş ve sentezlenen çok fonksiyonlu NK tekrar kullanılabilirliği açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip nanokil ile fotokatalitik özelliğe sahip VS₂ NP'nin entegre edilmesiyle sentezlenen çok fonksiyonlu Nanokil@VS₂ NK, hem adsorban hem de fotokatalizör olarak etkili bir çözüm sunmuştur.

Yapılan her iki çalışmada da sentezlenen NK malzemeler verimli şekilde kullanılmış olup nanoteknolojinin kovansiyonel arıtma teknikleri ile birlikte kullanılarak organik kirleticilerin giderimi için yenilikçi bir yaklaşım sergileyebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit malzemeler, manyetik katı faz ekstraksiyon, ayırma-zenginleştirme, UPLC-DAD, adsorpsiyon, fotokataliz, pazopanib, metilen mavisi.

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR THE DETERMINATION AND REMOVAL OF POLLUTANTS IN WASTEWATER

Fulya SÜTÇÜ GÜNEY

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, June 2025

Supervisor: Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

Second Supervisor: Doç. Dr. Erkan YILMAZ

ABSTRACT

Within the scope of this thesis study, synthesis of new generation nanocomposite (NC) materials was carried out and in the first study, determination of drug active ingredient with NC material and in the second study, removal of organic dyestuff with NC material were studied. In Study 1, an innovative analysis method combining magnetic solid phase extraction (MSFE) and ultra-performance liquid chromatography (UPLC) techniques was developed for the determination of pazopanib used in cancer treatment in hospital wastewater. For this purpose, the determination of pazopanib, a toxic drug active ingredient, in samples with complex matrices such as hospital wastewater, was carried out with high accuracy and high precision. A new adsorbent has been synthesised in order to be determined precisely. In this direction, a NC material providing an effective separation and enrichment was developed by combining the superior adsorption capacity of g-C₃N₄ nanoparticles (NP) with the magnetic properties of CoFe₂O₄ NP. The synthesised NC was characterised by XRD, FTIR, FE-SEM, EDX and Zeta potential measurement techniques. As a result of Study 1, the optimal conditions were determined experimentally: sample solution pH 8.0, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK amount 75 mg, eluent type methanol, and eluent volume 2 mL. The limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and relative standard deviation (RSD %) values for the MKFE-UPLC procedure were 1,2 µg.L⁻¹, 4,1 µg.L⁻¹ and 1,5%, respectively.

Recovery values ranging from 93% to 107% were obtained from addition-recovery studies in hospital wastewater samples, proving the accuracy of the developed g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NC based MKFE method.

In Study 2, research was conducted on the removal and photocatalytic degradation of Methylene Blue (MB), an organic dye frequently present in industrial wastewater, by adsorption method using the synthesised Nanoclay@VS₂ NC material. The synthesised multifunctional NC was characterised by XRD, FT-IR, FE-SEM, EDX and Zeta potential

measurement techniques. As a result of Study 2, the optimum conditions were experimentally determined, sample solution pH 6, amount of adsorbent 15 mg and adsorption time 10 minutes, and adsorption efficiencies ranged between 93% and 99%. In MM degradation using the photocatalytic method, Nanokil@VS₂ was used as a nanophotocatalyst, and it was found that MM was effectively degraded with a degradation efficiency of over 95% for 270-480 minutes under a 400 Watt UV lamp. Following the execution of the photocatalytic experiments, the optimum conditions were determined to be a pH of 4 and 200 mg of nanophotocatalyst. Reusability tests showed that the material retained its activity for three cycles. The findings revealed that the developed photocatalytic system was highly successful and showed that the synthesised multifunctional NC has a significant potential for reusability. In this study, the multifunctional Nanoclay@VS₂ NC synthesised by integrating nanoclay with high adsorption capacity and VS₂ NP with photocatalytic properties offered an effective solution as both adsorbent and photocatalyst.

In both studies, the synthesised NC materials were efficiently used, and it was concluded that nanotechnology can be used in combination with conventional treatment techniques to demonstrate an innovative approach for the removal of organic pollutants.

Keywords: Nanocomposite materials, magnetic solid phase extraction, separation-enrichment, UPLC-DAD, adsorption, photocatalysis, pazopanib, methylene blue.

İÇİNDEKİLER

ATIKSULARDA KİRLETİCİ TAYİNİ VE GİDERİMİ İÇİN NANOKOMPOZİT MATERYALLERİN GELİŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR.....	xv
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xviii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu	4
1.2. Araştırmanın Amacı	4
1.3. Araştırmanın Önemi.....	5
1.4. Kromatografik Yöntemler.....	5
1.4.1. Kromatografinin Temel Kavramları	5
1.4.2. Kromatografinin Sınıflandırılması	6
1.5. Ultra Performanslı Sıvı Kromatografisi (UPLC).....	7
1.5.1. UPLC Sisteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	7
1.5.2. UPLC Sistemleri	8
1.5.3. Analitik Yöntem Validasyonu ve Önemi	12

1.5.4. UPLC Uygulama Alanları.....	14
1.6. Pazopanib İlaç Etken Maddesi ve Etki Mekanizması	21
1.7. Örnek Hazırlama Yöntemi.....	23
1.7.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE).....	23
1.7.2. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MKFE).....	24
1.8. Adsorpsiyon	25
1.8.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler	27
1.8.2. Adsorpsiyon İzotermi	28
1.9. Spektroskopi	29
1.9.1. Ultraviyole-Görünür (UV-VIS) Spektroskopisi.....	30
1.10. Boyar Maddeler.....	32
1.10.1. Metilen Mavisi (MM)	32
1.11. Fotokatalitik Bozunma	33
1.11.1. MM'nin Gideriminde Fotokatalitik Uygulamalar	36
1.12. Yeni Nesil NK Adsorbanlar	39
1.12.1. Yeni Nesil NK Adsorbanlar ile Yapılan Uygulamalar	40
1.12.2. g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK Malzemesi.....	44
1.12.3. Nanokil@VS ₂ NK Malzemesi	46
1.12.4. Solvotermal Sentez Yöntemi	49
1.12.5. Hidrotermal Sentez Yöntemi	50

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Cihazlar.....	51
2.2. Kullanılan Reaktifler	54
2.3. Atıksu Numunelerinin Analizleri	57
2.4. Pazopanib İlaç Etken Maddesinin g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK Üzerinde MKFE Sonrası UPLC-DAD ile Tayini.....	60
2.4.1. CoFe ₂ O ₄ ve g-C ₃ N ₄ NP'leri ve g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın Sentezi	60
2.4.2. MKFE / UPLC Prosedürü	61

2.4.3. Gerçek Örnek Uygulamaları	62
2.5. MM'nin Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Temelli Gideriminde Çok Fonksiyonlu Nanokil@VS ₂ NK'nın Kullanılması	63
2.5.1. Nanokil@VS ₂ NK'nın Sentezi.....	63
2.5.2. Adsorpsiyon Yöntemi	64
2.5.3. MM'nin Fotokatalitik Bozunmaya Dayalı Giderimleri.....	65

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Çalışma-1: Pazopanib İlaç Etken Maddesinin g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK Üzerinde MKFE Sonrası UPLC-DAD ile Tayini.....	67
3.1.1. Atıksu Numunelerinin Karakterizasyonu	67
3.1.2. CoFe ₂ O ₄ ve g-C ₃ N ₄ NP'leri ile g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın Karakterizasyonu	68
3.1.3. Örnek Çözelti pH'ının Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi	72
3.1.4. g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın Miktarının Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi.....	73
3.1.5. Elüent Koşullarının Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi	74
3.1.6. Örnek Hacminin Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi	76
3.1.7. g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK Temelli MKFE / UPLC Prosedürü için Analitik Performans Parametreleri	77
3.1.8. g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi.....	78
3.1.9. g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK Temelli MKFE / UPLC Prosedürünün Doğruluğu ve Gerçek Örnek Üzerinde Yöntem Doğruluğu Çalışması.....	79
3.2. Çalışma-2: MM'nin Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Temelli Gideriminde Çok Fonksiyonlu Nanokil@VS ₂ NK'nın Kullanılması	80
3.2.1. Nanokil @VS ₂ NK Malzemesinin Karakterizasyonu	80
3.2.2. Nanokil@VS ₂ NK Malzemesinin Optik Çalışması	84

3.2.3. Nanokil@VS ₂ NK Üzerinde MM'nin Adsorpsiyon Temelli Giderimi....	85
3.2.4. Nanokil@VS ₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde pH'nın Etkisi	86
3.2.5. Nanokil@VS ₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi.....	88
3.2.6. Nanokil@VS ₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde Adsorpsiyon Süresinin Etkisi.....	88
3.2.7. Nanokil@VS ₂ NK'nın Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi.....	89
3.2.8. Nanokil@VS ₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde Sıcaklığın Etkisi	90
3.2.9. Nanokil@VS ₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Giderimi: Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi.....	91
3.2.10. Nanokil@VS ₂ Nanofotokatalizörü ile MM'nin Fotokatalitik Giderimi	93
3.2.11. MM'nin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği.....	96
3.2.12. Nanokil@VS ₂ Nanofotokatalizörü ile MM'nin Fotokatalitik Giderimine pH'nın Etkisi	97
3.2.13. Nanokil@VS ₂ Nanofotokatalizörünün Madde Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi.....	98
3.2.14. Nanokil@VS ₂ Nanofotokatalizörünün Yeniden Kullanılabilirliği.....	98

4. BÖLÜM

TARTIŞMA - SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Tartışma	100
4.2. Sonuç ve Öneriler	102
KAYNAKÇA	104
ÖZGEÇMİŞ.....	126

KISALTMALAR

μg	: mikrogram
μm	: mikrometre
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CoFe_2O_4	: Kobalt Ferrit
DAD	: Dizi Diyot Dedektör
dk	: Dakika
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: gram
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	: Grafitik Karbon Nitrür
GMDK	: Geçiş metali dikalkojenitler
GS	: Gözlenebilirlik Sınırı
ICH	: Uluslararası Uyum Konseyi
KFE	: Katı Faz Ekstraksiyon
kg	: kilogram
L	: Litre
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometrisi
mg	: miligram
MKFE	: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon
mL	: Mililitre
MM	: Metilen Mavisi
N	: Çalışılan Paralel Sayısı
N	: Normalitre
ng	: nanogram
NK	: Nanokompozit
nm	: nanometre
NP	: Nanopartikül
ppm	: Milyonda Bir
SS	: Standart sapma

TKI	: Tirozin Kinaz İnhibitörü
TS	: Tayin Sınırı
TSA	: Tayin Sınırının Altında
UPLC	: Ultra Performanslı Sıvı Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Visible Spektroskopisi
VS ₂	: Vanadyum Disülfür
XRD	: X-Işını Kırınımı
ZF	: Zenginleştirme Faktörü



TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması.....	6
Tablo 2.1.	Tampon çözeltilerde kullanılan bileşenler ve miktarları.	56
Tablo 3.1.	Atıksu numunelerinin karakterizasyonu.....	67
Tablo 3.2.	g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün analitik performans parametreleri.....	77
Tablo 3.3.	Pazopanib eklenen hastane atıksu örnekleri için standart ekleme/geri kazanım deneyleri (pH: 8,0, g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK miktarı: 75 mg, elüent hacmi: 2,0 mL elüent türü: metanol, (N=3).....	80
Tablo 3.4.	MM çözeltisinin belirli sıcaklık ve temas sürelerinde adsorpsiyon verimi.....	91
Tablo 3.5.	Nanokil@VS ₂ NK üzerinde MM'nin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.	92
Tablo 3.6.	MM'nin fotokatalitik bozunma kinetiği parametreleri.....	97
Tablo 4.1.	g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün daha önce yayınlanmış yöntemlerle karşılaştırılması.....	101
Tablo 4.2.	Çok fonksiyonlu Nanokil@VS ₂ NK'nın daha önce yayınlanmış yöntemlerle karşılaştırılması.	102

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	UPLC cihazının şematik gösterimi.....	9
Şekil 1.2.	Pazopanib'in moleküler yapısı [60].....	22
Şekil 1.3.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.	31
Şekil 1.4.	UV-Vis spektrofotometre şematik gösterimi.....	32
Şekil 1.5.	MM'nin kimyasal yapısı.....	33
Şekil 1.6.	Fotokatalitik bozunmanın şematik gösterimi.	35
Şekil 2.1.	g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün şematik gösterimi.	62
Şekil 2.2.	Hastanenin farklı bölgelerinden alınan atıksu örnekleri.....	63
Şekil 2.3.	MM boyar maddesinin adsorpsiyon temelli giderim yönteminin şematik gösterimi.	65
Şekil 2.4.	MM'nin fotokatalitik bozunma süreci.....	66
Şekil 3.1.	(A) CoFe ₂ O ₄ NP, (B) g-C ₃ N ₄ NP ve (C) g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın FE-SEM görüntüleri ve (D) g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın EDX spektrumu.	69
Şekil 3.2.	CoFe ₂ O ₄ , g-C ₃ N ₄ NP'lerin ve g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın FT-IR spektrumları.....	70
Şekil 3.3.	g-C ₃ N ₄ , CoFe ₂ O ₄ NP'lerin ve g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK'nın XRD spektrumları.....	72
Şekil 3.4.	(A) Örnek çözelti pH'ının pazopanib'in ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi, (N=3), (B) g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK partikülleri için Zeta potansiyeli ölçümü sonuçları.....	73
Şekil 3.5.	Adsorban miktarının pazopanib'in ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi (N=3).....	74
Şekil 3.6.	Elüent türünün pazopanib'in ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi (N=3).	75
Şekil 3.7.	Örnek hacminin pazopanib'in MKFE verimliliği üzerindeki etkisi (örnek çözeltinin pH'ı: 8,0, g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK miktarı: 75 mg, elüent hacmi: 2,0 mL, elüent türü: metanol, (N=3).....	76
Şekil 3.8.	g-C ₃ N ₄ @CoFe ₂ O ₄ NK temelli MKFE/UPLC-DAD prosedürü için kalibrasyon doğrusu grafiği.....	78

Şekil 3.9.	(A) Nanokil, (B) VS ₂ NP ve (C) Nanokil@VS ₂ NK'nın FE-SEM görüntüleri, (D) Nanokil@VS ₂ NK'nın EDX spekturumu.	81
Şekil 3.10.	VS ₂ NP'nin, Nanokil'in, ve Nanokil@VS ₂ NK'nın XRD spektrumları.	82
Şekil 3.11.	Nanokil, VS ₂ NP ve Nanokil@VS ₂ NK'ya ait FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 3.12.	Nanokil@VS ₂ NK'nın UV-Vis spektrumu ve Tauc grafiği.....	85
Şekil 3.13.	MM boyar maddesine ait kalibrasyon doğrusu grafiği.....	86
Şekil 3.14.	(A) MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine numune çözeltisi pH'nın etkisi (N=3). (B) Nanokil@VS ₂ NK partikülleri için Zeta potansiyeli ölçümü sonuçları.	87
Şekil 3.15.	MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine Nanokil@VS ₂ NK miktarının etkisi (N=3).....	88
Şekil 3.16.	MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine adsorpsiyon süresinin etkisi (N=3).	89
Şekil 3.17.	Nanokil@VS ₂ NK ile MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine adsorpsiyon kapasitesi-adsorpsiyon yüzdesi etkisi (N=3).....	90
Şekil 3.18.	Farklı sıcaklık ve temas sürelerinin adsorpsiyon verimine etkisi.....	91
Şekil 3.19.	Nanokil@VS ₂ NK'nın (A) Langmuir izoterm grafiği, (B) Freundlich izoterm grafiği.	92
Şekil 3.20.	(A) Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak Nanokil@VS ₂ nanofotokatalizörü üzerinde fotokatalitik bozunma ile MM'nin absorbans spektrumu değişiklikleri, (B) UV ışığına maruz kalma süresinin bir fonksiyonu olarak Nanokil@VS ₂ nanofotokatalizörü tarafından MM'nin bozunması.	94
Şekil 3.21.	Fotokatalizör bulunmayan bir ortamda MM'nin zamanla bozunmasına ait absorbans spektrumu değişimleri.	95
Şekil 3.22.	MM fotokatalitik bozunması için kinetik çizim. (A) Pseudo sıfırıncı mertebe model, (B) Pseudo birinci mertebe model ve (C) Pseudo ikinci mertebe model.	96
Şekil 3.23.	Nanokil@VS ₂ nanofotokatalizörü kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozunma süreci üzerine pH'nın etkisi.	97
Şekil 3.24.	MM'nin fotokatalitik bozunma süreci üzerine Nanokil@VS ₂ nanofotokatalizör miktarının etkisi.....	98

Şekil 3.25. MM'nin fotokatalitik bozunma süreci üzerine Nanokil@VS ₂ nanofotokatalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin etkisi.	99
--	----



GİRİŞ

Su, temel bir doğal kaynak olup yaşam için kritik bir öneme sahiptir. Dünya yüzeyinin büyük bir kısmı su ile kaplı olmasına rağmen, bu suyun yaklaşık %98'i yüksek tuz içeriği nedeniyle içme suyu olarak kullanılamayan deniz suyudur. Dünya üzerindeki toplam suyun yalnızca yaklaşık %2'si tatlı su olup, bunun %1,6'sı kutuplardaki buzullar ve buzul kütlelerinde depolanmıştır. Geriye kalan %0,36'lık kısmı ise yer altındaki akiferler ve kuyularda bulunmaktadır. Sonuç olarak, gezegenin toplam su kaynaklarının yalnızca yaklaşık %0,036'sı göller ve nehirler aracılığıyla ulaşılabilir durumdadır [1].

Hızla artan nüfus, su kaynaklarının tükenmesi ve iklim değişikliğinin tetiklediği uzun süreli kuraklıklar ile taşkınlar, pek çok bölgede içme suyunu kısıtlı ve rekabete açık bir kaynak haline getirmiştir [2,3]. Bu bağlamda, su kıtlığı, gelişmekte olan ekonomiler için çözülmesi gereken temel bir sorun olarak öne çıkmaktadır [4,5]. Su kirliliği, küresel ölçekte önemli bir çevresel sorun olarak dikkat çekmektedir. Su kirliliği, ekosistemlerin işleyişini olumsuz etkileyerek besin zincirinde bozulmalara yol açmakta, bazı türlerin popülasyonlarında azalmaya veya tamamen yok olmalarına neden olmaktadır. Bu durum, ekolojik dengeyi sarsarak diğer türler üzerinde dolaylı etkilere yol açmaktadır. Su kirliliği, genellikle endüstriyel atıklar, evsel ve tarımsal faaliyetler ile sağlık sektöründen kaynaklanan çeşitli kirleticilerden oluşmaktadır. Bu kirleticiler arasında boyalar, petrol sızıntıları, endüstriyel deşarjlar, madencilik ve metalurji kaynaklı sızıntılar, gübreler, böcek ilaçları, ilaç ve kozmetik atıkları gibi maddeler yer almaktadır. Bu tür atıkların suya karışması, suyu içme ve diğer kullanımlar için uygun olmayan bir hale getirmektedir [6].

Temiz su kaynaklarını korumak ve aşırı derecede kirlenmiş atıksuların deşarjını sınırlamak amacıyla, atıksuların deşarj edilmeden önce uygun maliyetli ve çevre dostu süreçlerle arıtılmasına odaklanılmaktadır [7]. Bu bağlamda, atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik temelli çeşitli arıtma teknolojileri kullanılmaktadır [7]. Klasik su/atıksu arıtma teknolojileri, artan su talebi, sıkı sağlık yönergeleri ve ortaya çıkan

kirleticiler nedeniyle yeterli güvenli su sağlamak için etkisiz kalmaktadır [8]. Atıksu arıtımında kullanılan geleneksel teknolojiler bu kirlilikleri tamamen gidermediğinden, nanomalzemeler geleneksel teknolojiler yerine su arıtma sistemleri için etkili bir alternatif sunabilir. Nanomalzemeler, atıksuyu daha verimli ve hassas bir şekilde arıtmak için üstün malzemeler olarak kabul edilir [9]. Benzersiz fizikokimyasal özellikleri, ekonomik avantajları, yüksek verimlilikleri ve çevre dostu yapıları sayesinde nanomalzemeler, su kalitesi yönetiminde büyük ilgi görmektedir [10,11]. Nanomalzemelerin boyut, yüzey alanı, adsorplama kapasitesi, fotoelektronik ve fotokatalitik özellikler gibi benzersiz özellikleri nedeniyle, çevre kirleticilerinin analitik tespiti ve giderilmesinde önemli malzemeler olarak ortaya çıkmışlardır [12,13]. Nanomalzemeler, sahip oldukları geniş yüzey alanı nedeniyle hızlı bir adsorpsiyon ve yüksek etkinlik göstermiştir. Suda bulunan çeşitli kirleticileri gidermek için atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmıştır [14].

Bu tezin birinci çalışmasına konu edilen pazopanib, ilaç etken maddeleri arasında yer almakta olup atıksularda özellikle sağlık ve çevre üzerinde potansiyel zararlı etkilere sahip olan kirleticiler arasında öne çıkmaktadır. Bu maddeler, su kaynaklarına karıştığında hem ekosistemi olumsuz etkileyebilir hem de içme suyu kalitesini düşürebilir. Benzer şekilde bu tezin ikinci çalışmasına konu edilen ve endüstriyel proseslerde yaygın olarak kullanılan organik boyar maddelerden olan MM su kaynaklarını kirleten ve klasik arıtma yöntemleriyle uzaklaştırılması zor olan bileşiklerdendir. Nanomalzemeler, bu kirleticilerin katı faz ekstraksiyonu, adsorpsiyonu ve fotokatalitik bozunması için umut vadeden bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında, su kirliliğine sebep olan ve konvansiyonel arıtma teknikleri ile arıtımı kısıtlı olan pazopanib ilaç etken maddesi ve organik boyar maddelerden olan MM'nin yeni nesil nanokompozit malzemeler ile su ve atıksudan ayrılması-zenginleştirilmesi ve giderimi konuları üzerinde durulmuştur. Tez kapsamında iki farklı çalışma gerçekleştirilmiş olup birinci çalışmada; g-C₃N₄@CoFe₂O₄ nanomalzemesi ile atıksu örnekleri üzerindeki pazopanib'in ayırma ve zenginleştirme işlemi ve UPLC-DAD prosedürü ile analizleri yapılmıştır. İkinci çalışmada Nanokil@VS₂ nanomalzemesi kullanılarak adsorpsiyon ve fotokatalitik yöntemler ile organik boyar maddelerden olan MM'nin sudan giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sentezlenen nanomateriyaller, FE-SEM, EDX, XRD, FT-IR ve Zeta potansiyeli analiz teknikleri ile karakterize edilmiş; ardından, geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyon, adsorpsiyon ve fotokatalitik giderim

yöntemleri aracılığıyla nanomateryallerin davranışları detaylı olarak incelenmiştir. Tez çalışmasında tercih edilen yöntemler, kirleticilerin gideriminde yüksek verimlilik sağlamış ve nanomalzemelerin çevre dostu bir arıtma çözümü olarak kullanılabilirliğini desteklemiştir.



1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu

Bu tezde iki problem üzerinde durulmuş olup aşağıda iki alt başlık halinde problemler belirtilmiştir.

Birinci problem; hastane kanalizasyon sisteminde belirlenecek bölgelerden alınan atıksu numunelerinde ilaç etken maddelerinden olan pazopanib'in UPLC-DAD ile analizi öncesi $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK malzeme üzerinde ayrılması ve zenginleştirilmesi mümkün müdür?

İkinci problem; Organik kirleticilerden olan MM'nin, sentezlenen çok fonksiyonlu Nanokil@VS₂ NK malzemesi kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi ve fotokatalitik bozunması mümkün müdür?

1.2. Araştırmanın Amacı

Bu tezin amacı, hastane atıksularında biyolojik olarak zor parçalanan pazopanib gibi ilaç etken maddesinin tespiti ve çevresel risk teşkil eden MM gibi organik boyar maddelerin giderimi için yenilikçi, çevre dostu ve yüksek verimliliğe sahip nanomalzemeler geliştirmektir. İlk çalışma kapsamında, pazopanib ilaç etken maddesinin kromatografik analizler öncesinde katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi hedeflenmekte olup, bu amaçla yüksek yüzey alanına ve güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip nanomalzemenin sentezi amaçlanmaktadır.

İkinci çalışma kapsamında, MM organik boyar maddesinin su ortamından uzaklaştırılması için hem adsorban hem de fotokatalizör özellikleri taşıyan çok fonksiyonlu nanomalzemenin kullanımı planlanmaktadır. Bu doğrultuda geliştirilecek

nanomalzemenin, su kirliliği ile mücadelede sürdürülebilir çözümler sunması ve atıksu arıtım teknolojilerine katkı sağlaması beklenmektedir. Araştırmanın, su kaynaklarının korunmasına katkı sağlarken, nanoteknolojinin çevresel uygulamalardaki potansiyelini de ortaya koyması amaçlanmaktadır.

1.3. Araştırmanın Önemi

Hastane atıksularında yer alan ilaç etken maddelerinden olan pazopanib'in tayini ve endüstriyel atıksularda bulunan organik boyar maddelerden olan MM'nin giderilmesi, su kaynaklarının korunması ve ekosistemlerin sürdürülebilirliği için hayati bir gereksinim haline gelmiştir. Pazopanib gibi biyolojik olarak parçalanması zor olan ilaçların su ortamında birikmesi, su kalitesini olumsuz yönde etkileyerek hem insan sağlığı hem de çevre için ciddi tehditler oluşturabilir. Benzer şekilde, MM gibi organik boyar maddelerin varlığı, su ekosistemlerinde biyolojik dengenin bozulmasına yol açarak ekosistem sağlığını tehdit edebilir. Geliştirilecek nanomalzemelerin, pazopanib tayini ve MM gibi kirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesini sağlaması, çevresel kirliliğin azaltılmasına ve su kaynaklarının korunmasına önemli katkılar sunacaktır. Ayrıca, bu araştırma, nanoteknolojinin çevresel sorunlara çözüm bulma potansiyelini ortaya koyarak bilimsel literatüre katkıda bulunacak ve gelecekteki araştırmalara zemin hazırlayacaktır.

1.4. Kromatografik Yöntemler

Kromatografi, bir karışımı oluşturan bileşenlerin, birbiriyle karışmayan iki farklı faz arasında gerçekleşen dağılım prensibine dayanarak ayrılmasını sağlayan etkili bir fiziksel ayırma yöntemidir [15,16]. Bu yöntemde, fazlardan biri sabit kalarak gözenekli bir yatak, tabaka veya film formunda bulunur ve "sabit faz" olarak adlandırılırken, diğer faz ise sabit fazın üzerinden hareket eden "hareketli faz" olarak isimlendirilen bir fazdır [15]. İki faz arasındaki karşılıklı etkileşimler, karışımdaki bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak ayrılmasını sağlar. Bu ayırma sürecinde etkili olan faktörler arasında adsorpsiyon (sıvı-katı), bölünme (sıvı-katı) ve moleküler ağırlıkları arasındaki afinite veya farklılıklar belirleyici rol oynar [17].

1.4.1. Kromatografinin Temel Kavramları

Kromatografi yönteminin etkili bir şekilde uygulanabilmesi, temel ilkelerin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına bağlıdır. Bu ilkeler, yalnızca cihazın doğru ve verimli kullanımını

sağlamakla kalmaz, aynı zamanda analiz süreçlerinin optimize edilmesine ve geliştirilmesine olanak tanır. Böylece, kromatografik analizlerde yüksek doğruluk, tekrarlanabilirlik ve güvenilirlik sağlanabilir.

Mobil faz: Numunenin sabit faz üzerinde taşınmasını sağlayan çözücüler veya çözücü karışımlarıdır. Seçim süreci, numunenin kimyasal özellikleri, sabit fazın yapısı ve dedektör gereksinimleri gibi faktörler dikkate alınarak yapılır. Doğru mobil faz seçimi, analiz sonuçlarının doğruluğu ve güvenilirliği açısından kritik öneme sahiptir.

Sabit faz: Mobil faz ile taşınan numune bileşenlerinin çeşitli sürelerle etkileşimde bulunduğu bir ortamdır. Farklı malzemelerden üretilen kolonlar, gaz ve sıvı kromatografisi gibi yöntemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Alıkonma: Numune bileşenlerinin sabit fazla etkileşimi sonucu hareket hızlarının azalması, her bileşen için sabit koşullarda benzersiz bir alıkonma zamanı oluşturur. Alıkonma zamanı, bileşenlerin kimyasal tanımlamasında ayırt edici bir özellik sağlar [18].

1.4.2. Kromatografinin Sınıflandırılması

Kromatografi teknikleri, ayrılma mekanizması, uygulama şekli ve kullanılan fazların türü gibi çeşitli kriterlere dayalı olarak sistematik bir şekilde sınıflandırılmaktadır (Tablo 1.1). Bu sınıflandırma, analitik süreçlerde doğru yöntemin belirlenmesi ve etkili bir şekilde uygulanması açısından önemli bir kaynak sağlar.

Tablo 1.1. Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması.

Ayrırma mekanizmalarına göre kromatografiler	Uygulama biçimlerine göre kromatografiler	Faz tiplerine göre kromatografiler
▪ Adsorpsiyon kromatografisi ▪ Partisyon kromatografisi ▪ İyon değişirme kromatografisi ▪ Jel filtrasyon (moleküler eleme) kromatografisi ▪ Afinide kromatografisi	▪ Düzlemsel kromatografi 1. Kağıt kromatografisi 2. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ▪ Kolon kromatografisi 1. Gaz kromatografisi (GC) 2. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) 3. Ultra performanslı sıvı kromatografisi (UPLC)	▪ Sıvı kromatografisi 1. Sıvı-katı kromatografisi 2. Sıvı-sıvı kromatografisi ▪ Gaz kromatografisi 1. Gaz-katı kromatografisi 2. Gaz-sıvı kromatografisi

Bu tez kapsamında yürütülen Çalışma-1 sonucunda elde edilen üst sıvıların analizleri, kromatografik yöntemlerden biri olan Ultra Performanslı Sıvı Kromatografisi (UPLC) ile gerçekleştirilmiştir. UPLC tekniğine ilişkin genel literatür bilgileri aşağıda sunulmuştur.

1.5. Ultra Performanslı Sıvı Kromatografisi (UPLC)

Son yıllarda analitik laboratuvarlarda kullanılan HPLC, ilaç analizlerinde öne çıkan bir teknoloji haline gelmiştir. Bu teknik, karmaşık bileşen karışımlarının ayrıştırılması ve analizinde yüksek hassasiyet ve güvenilirlik sunmaktadır. Ancak daha yeni bir teknoloji olan UPLC, sıvı kromatografisi alanında önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir. UPLC, bileşen karışımlarını, bir çözücünün etkisi altında gözenekli bir ortam kullanarak ayrı bileşenlere ayırma işlemidir [20]. Bu teknoloji, daha küçük partikül boyutları ve yüksek akış hızları kullanarak analitik süreçlerin hızını ve çözünürlük kapasitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Sonuç olarak UPLC, analitik kimya uygulamalarında HPLC'ye kıyasla daha yüksek performans sunarak daha hızlı ve daha hassas analizlerin gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır. UPLC, analitik kolon veya kromatografik sistemin diğer bileşenleri üzerinde herhangi bir olumsuz etki olmaksızın 100 MPa'ya kadar ulaşan aşırı yüksek basınçlar altında ayırma işlemlerini gerçekleştirebilmektedir. Ayrıca UPLC, HPLC ile karşılaştırıldığında hem zaman hem de solvent tüketiminde önemli bir azalma sağlar. Bu yenilikçi yaklaşım, karmaşık bileşen karışımlarının daha verimli ve etkili bir şekilde ayrılmasını sağlar [21]. UPLC sistemi ile birlikte 2 µm'den küçük partikül boyutunun kullanılmasının analiz sürecinin hızında, çözünürlüğünde ve hassasiyetinde önemli bir artış sağladığı kanıtlanmıştır. Ayrıca, sistem HPLC'den daha yüksek bir basınçta çalışırken, mobil faz daha yüksek bir doğrusal hızda çalışabilmektedir [22,23,24].

1.5.1. UPLC Sisteminin Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları:

- Çalışma süresini kısaltarak analiz hızını artırır ve hassasiyeti yükseltir.
- Sıvı kromatografi (LC) analizlerinin hassasiyetini, seçiciliğini ve dinamik aralığını iyileştirir.
- Çözünürlük performansını koruyarak daha net ayrımlar sağlar.
- Çoklu kalıntı yöntemlerinin uygulanabilirliğini genişletir.

- İnce parçacık boyutuna sahip yeni ayırma malzemelerinin kullanımı ile daha hızlı analizler yapılmasına olanak tanır.
- Daha düşük işletme maliyetleri sunar.
- Çözücü tüketimini azaltarak maliyet etkinliği sağlar.
- İşlem çevrim sürelerini kısaltarak sınırlı kaynaklarla daha fazla ürün üretimi yapılmasına yardımcı olur.
- Örnek verimini artırarak, üreticilerin ürün kalitesini sürekli olarak iyileştirmelerini sağlar ve potansiyel değişkenlik, başarısız üretim veya yeniden işleme ihtiyacını ortadan kaldırır.

Dezavantajları:

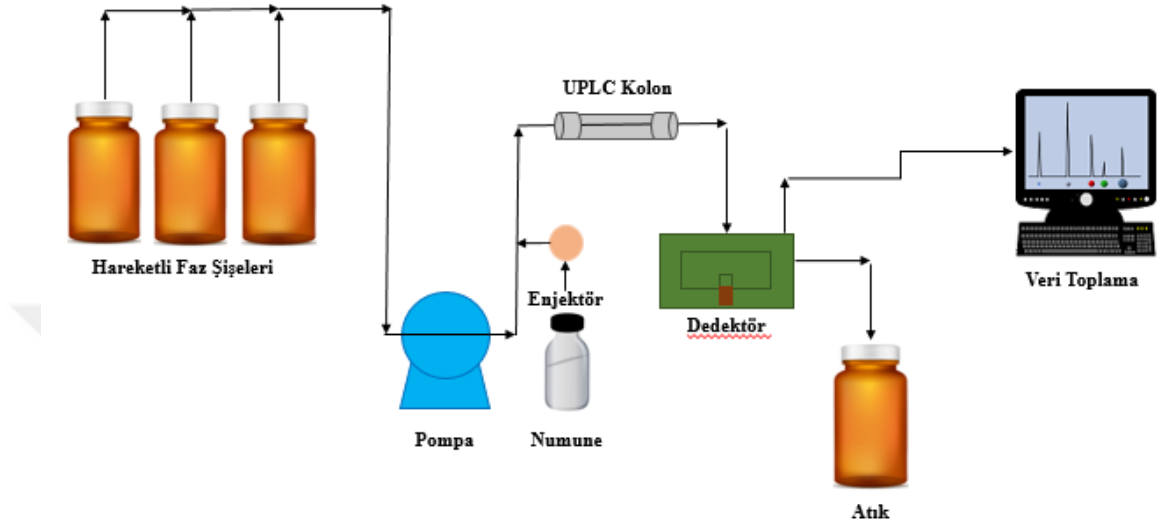
- Artan basınç nedeniyle daha sık bakım gerektirir ve bu durum kolonların ömrünü kısaltabilir.
- 2 μm 'den daha küçük parçacıklara sahip fazlar genellikle yenilenemez olduğundan, sınırlı bir kullanım ömrüne sahiptir [25].

1.5.2. UPLC Sistemleri

UPLC cihazı, pompa, enjektör, kolon, hareketli faz şişeleri, dedektör ve veri toplama cihazından oluşur ve Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir [25]. Kromatografik analiz, analitik süreçlerde yüksek hassasiyet ve güvenilirlik sağlayan etkili bir yöntemdir. Bu sistemin işleyişi şu şekilde gerçekleşmektedir.

- Kromatografik analiz süreci, çözücü içinde çözünen örneğin analitik sisteme enjekte edilmesiyle başlar.
- Enjekte edilen örnek, hareketli fazın akışıyla birlikte kolona yönlendirilir.
- Kolon, fiziksel ve kimyasal etkileşimler sonucunda bileşenlere ayrılmasını sağlar.
- Ayrışma, her bir bileşenin kolonda farklı alıkonma sürelerine sahip olmasıyla ilişkilidir.
- Kolondan çıkan bileşenler dedektör tarafından algılanır.
- Dedektör, bileşenlerin ayrışma sürecini elektriksel sinyallere dönüştürür.
- Dedektörün ürettiği sinyaller bilgisayar sistemine iletilir.
- Sinyaller, kromatogram olarak adlandırılan grafiksel bir formatta görselleştirilir.

- Elde edilen kromatogram, her bir bileşenin ayrılma profili ve konsantrasyonu hakkında detaylı bilgi sağlar. Bu süreç, analitik sonuçların değerlendirilmesini ve yorumlanmasını mümkün kılar [26].



Şekil 1.1. UPLC cihazının şematik gösterimi.

Pompa

UPLC sisteminde pompalar, mobil fazın kolonlar boyunca sürekli ve sabit bir akışını sağlamak için önemli bileşenlerdir. Bu pompalar, pistonlu, sürgülü ve pnömatik olmak üzere üç farklı tipte bulunmaktadır. Her tipin avantajları ve sınırlamaları bulunmaktadır. Etkili bir ayırıştırma işlemi için pompaların yaklaşık 800 bar'a kadar basınç üretebilmesi, sabit bir basınç çıkışı sunması, hassas bir akış hızı sağlaması ($0,1-10 \text{ mL.dak}^{-1}$), %0,5 veya daha düşük bir akış tekrarlanabilirliği göstermesi ve korozyona dayanıklı malzemelerden yapılmış olması kritik öneme sahiptir. Bu özellikler, UPLC sisteminin yüksek performansı ve uzun süreli güvenilirliğini sağlar [27].

Enjektör

Sıvı kromatografisinde kullanılan basit enjeksiyon yöntemlerinden biri, mikro şırıngalarla manuel enjeksiyon yöntemidir. Bu yöntem, 100 atm basınca dayanabilen mikro şırıngalar kullanarak örneklerin enjekte edilmesini sağlar. Manuel enjeksiyonun avantajı, basitliği ve kullanım kolaylığıdır; ancak düşük tekrarlanabilirlik (%2-3) nedeniyle sınırlıdır. Günümüz modern sıvı kromatografi sistemlerinde otomatik enjeksiyon sistemleri tercih edilmektedir. Otomatik enjeksiyon sistemleri, daha hassas ve

yüksek seviyede tekrarlanabilirlik sağlayarak manuel enjeksiyonun dezavantajlarını minimize eder. Bu sistemler, örnek hacmini 5 µL ila 500 µL arasında hassas bir şekilde enjekte edebilir ve analiz sonuçlarının doğruluğunu önemli ölçüde artırır [27].

Kolonlar

UPLC sisteminin önemli bir bileşenidir ve ayrılma işleminin gerçekleştirildiği kritik yapı taşlarıdır. Genellikle silika bazlı küçük partiküllerle doldurulmuş olan kolonlar, analiz ihtiyaçlarına göre farklı kimyasal gruplarla modifiye edilebilir. Ters faz kolonları (örneğin, C18), non-polar bileşiklerin ayrılması için en sık tercih edilen türdür ve organik bileşiklerin analizinde yaygın olarak kullanılır. Polar bileşenlerin ayrılması için ise normal faz kolonları tercih edilir. Bu kolonlar, silika veya alümina bazlı dolgu malzemeleri içerir ve hidrofilik bileşiklerin analizinde üstün performans sağlar. Ayrıca, yüklü bileşenlerin ayrılması için iyon değiştirici kolonlar kullanılır ve protein, peptid gibi biyomoleküllerin analizinde kritik rol oynar. Bu farklı kolon türleri, analiz edilen bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerine göre optimize edilmiş performans sunarak UPLC'nin çok yönlü bir analiz aracı olmasını sağlar [28].

Hareketli faz şişeleri

UPLC sisteminde kullanılan çözücülerin depolandığı ve çözücünün saflığını korumak amacıyla hava geçirmez şekilde tasarlanmış olan önemli bileşenlerdir. Tasarım dış ortamdan gelebilecek kontaminasyonları önler. Ayrıca, sistemde kullanılan hava ve su filtreleri sayesinde, hareketli fazın kirlenmesini engelleyerek biyolojik analizlerde yüksek saflıkta su kullanımıyla kontaminasyon riski azaltılır. Bu tasarım unsurları, analitik süreçlerin hassasiyetini ve tekrarlanabilirliğini destekler [28].

Dedektörler

Dedektörler, çeşitli fiziksel ve kimyasal parametrelerde meydana gelen değişiklikleri algılayarak bu değişimleri ölçen, kaydeden ve gösteren cihazlardır. Bu cihazlar, analitik süreçlerde doğru ve hassas veriler sağlamak amacıyla tasarlanmıştır. Dedektörlerin etkinliği, algılama sınırı, doğruluk, seçicilik ve tekrarlanabilirlik gibi performans kriterlerine bağlı olarak değerlendirilir ve bu özellikler, analizlerin güvenilirliğini artırır [27]. Dedektörler, analitik bileşenlerin tespiti ve elektriksel sinyallerin okunabilir verilere

dönüştürülmesinde önemli bir rol oynar. UPLC sistemlerinde kullanılan bu dedektörler, incelenen analitin ayırt edici özelliklerine göre farklılık gösterebilir [29].

- UV-VİS Dedektörü,
- Dizi Diyot Dedektör (DAD),
- Floresans Dedektör,
- Elektrokimyasal Dedektör,
- Refraktif İndeks Dedektör,
- Amperometrik Dedektör,
- Kütle Spektrometrisi (MS) Dedektörü olarak sıralanabilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan dedektör cinsi UV-Vis ve DAD dedektörleridir. Bu dedektörlere ilişkin genel bilgiler aşağıda sunulmuştur.

UV-Vis ve DAD dedektörleri, UPLC sistemlerinde en yaygın kullanılan dedektör türlerinden biridir. Bu dedektörler, numunedeki analitlerin tespit edilmesi ve tanımlanması amacıyla, numunenin farklı dalga boylarındaki ışık absorpsiyonunu ölçerek çalışır. DAD dedektörleri ise, UV-Vis bölgesinde çalışan ve aynı anda geniş bir spektrum aralığında (örneğin 190-1100 nm) çoklu dalga boylarında veri toplayabilen gelişmiş bir UV-Vis dedektör türüdür. Bu özellikleri sayesinde nükleik asitler, proteinler, toksik ve terapötik ilaç düzeylerinin tayininde önemli bir rol oynar. DAD dedektörlerinin seçimi, analiz edilen analitlerin özelliklerine bağlı olarak tek bir dalga boyu veya değişken bir dalga boyu algılayıcısının gerekliliğini değerlendirir. Bu dedektörler, genellikle nanogram seviyesinde konsantrasyonları algılama yeteneğiyle çeşitli biyomoleküllerin ve ilaçların analizi için idealdir [30].

Veri toplama, işleme ve kontrol

UPLC sistemlerinin etkin bir şekilde çalışabilmesi için (hareketli faz bileşimi, enjeksiyon hacmi ve sıcaklık gibi) cihaz parametrelerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Bu süreçte, bilgisayar tabanlı bir veri yönetim sistemi kullanılarak dedektörlerden gelen elektronik sinyaller işlenir ve kromatografik pikler olarak görselleştirilir. Veriler, bilgisayar ortamında kaydedilerek analiz sonuçlarının değerlendirilmesi, işlemlerin doğrulanması ve raporların hazırlanması sağlanır. Bu sistem, analitik süreçlerde

güvenilirlik ve tekrar edilebilirliği sağlamak için veri işleme ve kontrol süreçlerini standart hale getirir [29].

1.5.3. Analitik Yöntem Validasyonu ve Önemi

Analitik yöntem validasyonu, yöntemin performans parametrelerinin, öngörülen analitik uygulamaların gerekliliklerini karşılayıp karşılamadığını sistematik laboratuvar çalışmalarıyla doğrulayan bir süreçtir. Validasyon, yöntemin farklı laboratuvarlarda, farklı analistler tarafından ve benzer ekipmanlarla uygulanarak güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar üretmesini garanti eder. Bu nedenle, yeni veya modifiye edilmiş herhangi bir yöntemin uygulanabilirliğini kanıtlamak için validasyon süreci gereklidir. Validasyon programının kapsamı ve türü, kullanılan yöntemin niteliğine ve hedeflenen uygulama alanlarına bağlı olarak değişir. Elde edilen validasyon verileri, analitik sonuçların güvenilirliği, tekrarlanabilirliği ve doğruluğunu değerlendirmek için temel bir referans sağlar. Validasyon, analitik süreçlerin kalitesini artırmak ve güvence altına almak için kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, validasyon çalışmalarının etkili bir şekilde yürütülmesi, doğru çalışan, düzenli olarak kalibre edilen ve spesifikasyonlara uygun ekipmanların kullanımına bağlıdır [31]. Analitik performans parametreleri, bir metodun geçerliliğini, güvenilirliğini ve belirli uygulama alanlarındaki başarı seviyesini değerlendirmek için önemlidir. Bu parametreler, uluslararası standartlara uygun olarak metodun analitik kapasitesini ve uyarlanabilirliğini belirlemek amacıyla çeşitli kategoriler altında incelenir. Bu kategoriler arasında doğrusalılık ve aralık, kesinlik, doğruluk, özgüllük, gözlenebilirlik, tayin sınırları, ve zenginleştirme faktörü bulunur. Bu parametreler, metodun etkinliğini ve güvenilirliğini artırmak için kritik bir rol oynar.

Doğrusallık ve aralık

Bir analitik prosedürün doğrusalılığı, numunedeki analit konsantrasyonu ile test sonuçları arasında doğru orantılı bir ilişki kurma yeteneğidir. Doğrusallık, belirli bir aralıkta değerlendirilmelidir. Önerilen prosedür, ilaç bileşenlerinin standart bir stok çözeltisinin seyreltilmesiyle doğrudan ilaç maddesi üzerinde gösterilir. Doğrusallık genellikle regresyon çizgisinin eğimi etrafında güven aralığı ile ifade edilir. ICH (Uluslararası Uyum Konseyi) kılavuzuna göre, doğrusallığın belirlenmesi için en az beş konsantrasyon kullanılmalıdır. Analitik yöntemin aralığı ise, hassasiyet, doğruluk ve doğrusallığın kanıtlandığı üst ve alt seviyeler arasındaki aralıktır.

Kesinlik

Kesinlik, aynı homojen numunenin tekrarlı analizlerinden elde edilen sonuçların birbirine yakınlık derecesini ifade eder. Bu parametre, tekrarlanabilirlik, ara kesinlik ve yeniden üretilebilirlik olmak üzere üç temel düzeyde değerlendirilir. Tekrarlanabilirlik, aynı operatör tarafından, tek bir cihaz kullanılarak, aynı laboratuvar ve kısa bir zaman aralığında gerçekleştirilen analizlerin tutarlılığını gösterir. Bu değer genellikle BSS ile raporlanır. ICH kılavuzlarına göre, tekrarlanabilirliğin değerlendirilmesi için en az dokuz ölçüm (örneğin, üç konsantrasyonda üçer tekrar) veya test konsantrasyonunun %100'ünde en az altı ölçüm yapılması önerilmektedir. Bu analizler, standart sapma (SS), BSS veya güven aralıkları ile raporlanır. Ara kesinlik, yöntemin aynı laboratuvar koşulları altında uzun vadede tutarlı sonuçlar üretme yeteneğini ölçer. Farklı operatörler, cihazlar, reaktif partileri veya kolonlar gibi değişkenlerin analitik sonuçlara etkisini değerlendiren bu parametre, günlük hassasiyet olarak da adlandırılır. Yeniden üretilebilirlik ise, yöntemin farklı laboratuvarlarda, farklı analistler tarafından, çeşitli cihazlar ve koşullarda uygulanabilirliğini değerlendirir. Bu, farklı çevresel koşullara rağmen tutarlı sonuçlar elde etme yeteneğini belirlemek için kritik bir parametredir [32].

Doğruluk

Doğruluk, ölçülen değer ile kabul edilen veya gerçek değer arasındaki yakınlık derecesidir. Uygulamada, doğruluk, bulunan ortalama değer ile gerçek değer arasındaki sapmayı gösterir. Bu parametre, bilinen miktarda analit eklenmiş numuneler kullanılarak belirlenir. Numuneler, herhangi bir girişim olmadığından emin olmak için standart ve kör çözeltilerle analiz edilmelidir. Doğruluk, analiz yoluyla geri kazanılan analit yüzdesi olarak hesaplanır ve bu genellikle eklenen analit miktarlarının analitik sonuçlarla karşılaştırılması şeklinde ifade edilir [33]. Geri kazanım yüzdesi aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır (Denklem 1).

$$\text{Geri Kazanım (\%)} = \frac{\text{Pik Alanı Ortalaması}}{\text{Referans}} \times 100 \quad (1)$$

Özgüllük

Safsızlıklar, bozunma ürünleri ve matris bileşenleri gibi mevcut olması beklenebilecek bileşenlerin varlığında analiti kesin olarak tayin edebilme özelliğidir [34,35].

Gözlenebilirlik ve tayin sınırları

GS, bir numunedeki bir analitin en düşük konsantrasyonunu ifade eder ve nicelleştirilemez. GS, genellikle 3:1 sinyal/gürültü oranında belirlenen konsantrasyon olarak tanımlanır. TS, bir numunedeki analitin, belirli çalışma koşulları altında kabul edilebilir hassasiyet ve doğrulukla belirlenebilen en düşük konsantrasyonudur. ICH, TS için sinyal/gürültü oranının 10:1 olması gerektiğini önermiştir. GS ve TS, SS ve kalibrasyon doğrusunun eğimine dayalı olarak formüllerle hesaplanabilir (Denklem 2, Denklem 3) [33].

$$GS = 3 \times \frac{SD}{m} \quad (2)$$

$$TS = 10 \times \frac{SD}{m} \quad (3)$$

Zenginleştirme faktörü (ZF)

Analitik kimyada, bir yöntemin veya sürecin analitin yoğunlaştırılma yeteneğini ölçen bir parametre olan ZF, başlangıçtaki toplam numune hacminin zenginleştirme sonrasında elde edilen faz hacmine oranı olarak tanımlanır. Bu oran, analitik yöntemlerin hedef analiti daha küçük bir hacimde toplayarak yoğunlaştırma kapasitesini gösterir [36,37].

1.5.4. UPLC Uygulama Alanları

UPLC kullanılarak çevre, ilaç ve gıda endüstrileri özelinde yapılan genel literatür çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Çevre analizleri

Batt et al., yaptığı araştırmada, katı faz ekstraksiyonu (KFE) ve üçlü dört kutuplu kütle spektrometrisi (UPLC-MS/MS) ile entegre edilmiş UPLC kullanarak, 48 insan reçeteli aktif farmasötik bileşiği ve 6 önemli metabolit için hızlı ve hassas bir analiz yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem, tek kartuşlu ekstraksiyon aşamasını karışık modlu ters faz/kasyon değişim kartuşu (Oasis MCX) kullanarak optimize etmiş ve her iki örnek tipi olan atıksu efluantı ve yüzey suyu üzerinde doğrulanmıştır. Çoğu bileşik için geri kazanım oranları %80 ile %125 arasında değişirken, bağıl standart sapmalar genellikle %15'in altında tespit edilmiştir. KFE-UPLC-MS/MS yöntemiyle yapılan ölçümler, 48

dakikalık toplam analiz süresi ve $1,0$ ile 51 ng.L^{-1} arasında değişen tespit limitleriyle dört kromatografik çalışmanın çoklu enjeksiyonlarıyla gerçekleştirilmiştir. Yedi atıksu efluantı ve bir yüzey suyu örneği üzerinde yapılan analizler, 54 bileşiğin 38'inin en az bir kez tespit edilmesini sağlamış; efluanttaki konsantrasyonlar 7 ile 2950 ng.L^{-1} , yüzey suyu konsantrasyonları ise 10 ile 140 ng.L^{-1} arasında değişmiştir [38].

Hoi et al., yaptığı araştırmada, Vietnam'daki 7 önemli farmasötik kalıntı, yani karbamazepin, siprofloksasin, ofloksasin, ketoprofen, parasetamol, sülfametoksazol ve trimetoprimin, yüzey suyu ve hastane atıksuyunda eş zamanlı olarak tayin edilmesi için bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, karışık modlu katyon değişimi kullanılarak KFE ile zenginleştirme ve temizleme adımlarını içerir, ardından UPLC ve MS/MS ile elektrosprey iyonizasyonu (ESI) kullanılarak tanımlama ve miktar belirleme yapılmıştır. Ters faz kolonunda ayrılan yedi hedef bileşik, 6 dakika içinde çoklu reaksiyon izleme modunda tespit edilmiştir. Yöntemin doğrusallık aralığı, tespit sınırı, miktar belirleme sınırı, hassasiyet ve doğruluk gibi karakteristik parametreler incelenmiştir. UPLC-ESI-MS/MS'deki matris etkisi, ekstraksiyon öncesi ve sonrası spike deneyleriyle değerlendirilmiş ve uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemde, genel geri kazanımlar yüzey suyu ve hastane atıksuyu için sırasıyla %55 ile %109 ve %56 ile %115 arasında değişmiştir. Yüzey suyu ve hastane atıksuyu için tespit limitleri sırasıyla $0,005$ - $0,015 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ve $0,014$ - $0,123 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Sülfametoksazol, yüzey suyunda %33 ve hastane atıksuyunda %81 oranında yüksek oranda tespit edilmiştir [39].

Zhu et al., yaptığı araştırmada, serbest ve konjuge östrojenlerin bir arada bulunması ve karmaşık matrislerden kaynaklanan girişimlerin, atıksu arıtma tesislerinde (AAT) tipik endokrin bozucu kimyasalların (EBK'ler) tespit konsantrasyonlarının büyük ölçüde değişmesine ve bazen negatif uzaklaştırma verimliliklerine yol açtığını göstermiştir. Bu çalışmada, belediye atıksuyunda ve çamurda 12 EBK'nin (4 serbest östrojen, 6 konjuge östrojen ve 2 fenolik bileşik) eş zamanlı olarak çıkarılması, elüsyonu ve tespiti için oldukça seçici ve hassas bir yöntem geliştirilmiştir. Numune ön işleme ve UPLC-MS/MS tespiti optimize edilerek, tespit seçiciliği ve hassasiyeti artırılmıştır. Geliştirilen yöntemin sonuçları, matris girişimini azaltmada etkili olduğunu ve hedef EBK'ların atıksuda $0,04$ - $2,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ve çamurda $0,05$ - $4,9 \text{ ng.g}^{-1}$ seviyelerine kadar düşük kantifikasyon sınırlarına ulaştığını göstermiştir. Konjugatlar, giriş suyundaki her ilgili östrojenin önemli bir kısmını (%4,3-76,9 mol oranında) işgal etmiştir. Bu çalışma, AAT'lerde hedef EBK'ların

tam olarak uzaklaştırılamadığını ve su ekosistemleri için potansiyel bir tehdit oluşturduğunu ortaya koymuştur [40].

Youngmin et al., yaptığı araştırmada, atıksu örneklerinde 60 hedef farmasötiği eş zamanlı olarak tanımlamak, doğrulamak ve miktarını belirlemek için UPLC ve MS/MS entegre edilmiş bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem, 2 μm 'nin altındaki partikül kolonu kullanarak hedef bileşikleri ayırmış ve kütle spektrometresi ile miktar belirlemiştir. Analiz, tek bir enjeksiyonla 5 dakika içinde sonuç sağlamıştır ve hedef bileşikler, 15 ms hızlı polarite geçişli çoklu reaksiyon izleme ile analiz edilmiştir. Karmaşık atıksu örneklerinde, 100 ve 1000 ng.L^{-1} standart çözelti eklenerek yöntem değerlendirilmiştir. Sonuçlar, kanalizasyon arıtma tesisinin atıksuyunda yalnızca 17 farmasötik bileşiğin tespit edildiğini, diğerlerinin ise tespit limitlerinin altında olduğunu göstermiştir. Asetaminofen, simetidin ve iopromidin gibi bazı bileşikler $>1 \mu\text{g.L}^{-1}$ 'de tespit edilirken, sülfametoksazol ve trimetoprim gibi diğer dikkat çekici farmasötikler de bulunmuştur [41].

Yassine et al., yaptığı araştırmada, atmosferik aerosollerdeki suda çözünen organik bileşiklerin moleküler karakterizasyonu için UPLC-ESI-MS/MS yöntemi geliştirmişlerdir. Hedef bileşikler, benzen polikarboksilik asitler, nitroaromatik asitler ve nitrofenoller olmak üzere üç ana sınıfa ayırmışlardır. Yöntem, UPLC HSS T3 kolonu ve formik asit/asetonitril hareketli fazı ile gradyan elüsyon kullanılarak tüm analitleri 12 dakika içinde başarıyla ayırmıştır. Yüksek hassasiyet sunan yöntem, 0,02 ile 0,89 ng.mL^{-1} aralığındaki tespit limitleri ile atmosferik partikül madde örneklerinde organik bileşenlerin güvenilir bir şekilde tespit edilmesini sağlamıştır. Basit numune hazırlama ve etiketli iç standartlar kullanılarak, yöntemin doğrulama süreci başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, dizel ve benzinle çalışan motorlardan yayılan PM 2,5 ile kentsel toz ve dizel partikül madde standart referans malzemeleri (SRM 1649b ve SRM 1650b) üzerinde hedef bileşiklerin bolluğu ve özellikleri değerlendirilmiştir. Araştırma, dizel motor emisyonları için trimellitik, 4-hidroksiftalik ve 4-nitroftalik asitlerin potansiyel izleyiciler olduğunu ve kentsel PM 2,5 ile biyokütle yakma emisyonları arasındaki farkları ortaya koymuştur [42].

Ducup de Saint Paul et al., yaptığı araştırmada, MIT, CMI, BIT, MBIT, BBIT, OIT ve DCOIT gibi yedi izotiazolinon (biyosit ailesine ait olan izotiazolinonlar, fungisidal,

bakterisidal ve algsidal özellikleri nedeniyle koruyucu maddeler olarak tüketici ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır) türü için güvenilir bir analitik yöntem geliştirilmiş ve ISO/IEC 17025 standardına uygun olarak doğrulanmıştır. Yöntemin GS $0,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BIT) ile $0,54 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CMI) arasında değişmiştir. Geliştirilen UPLC-MS/MS yöntemi, kozmetikler, oda spreyleri, temizlik ürünleri ve yapı ürünleri gibi dört farklı tüketici ürününde bu yedi izotiazolinon türü ve boyadan kaynaklanan iç mekan emisyonlarının kantifikasyonu için başarıyla uygulanmıştır. Matris etkisi, şampuan (%63-74), duş jeli (%67-84) ve seramik cam temizleyici (%53-57) ürünlerinde gözlemlenmiş olup, üretici tarafından belirtilen tüm izotiazolinon türleri ürünlerde tespit edilerek doğru bir şekilde nicel olarak belirlenmiştir [43].

Sun et al., yaptığı araştırmada, benzobisiklon kalıntısının toprak ve tortu örneklerinde tespiti için güvenilir ve hızlı bir yöntem geliştirilmiştir. Örnekler, modifiye edilmiş hızlı, basit, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli bir prosedürle ekstraksiyondan sonra HLB kartuşlarıyla KFE ile saflaştırılmıştır. Kantitatif analiz, elektrosprey pozitif iyonizasyonu ve çoklu reaksiyon izleme modlarında UPLC- MS/MS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin gün içi tekrarlanabilirlik (BSS r) ve günler arası yeniden üretilebilirlik (BSS R) değerleri sırasıyla $< \%14,1$ ve $< \%21,4$ olup, geri kazanım oranları $\%80,2$ ile $\%114,5$ arasında değişmiştir. Enstrümantal GS ve TS değerleri, matris eşleştirilmiş standartlarla birlikte sırasıyla $0,19-1,34 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0,64-4,48 \mu\text{g.L}^{-1}$ ve $0,32-2,24 \mu\text{g.kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğrusal aralığı $5-1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ olup ($R^2 > 0,99$) başarılı sonuçlar sunulmuştur. Arazi çalışmasında gerçek toprak örneklerinde benzobisiklon kalıntılarının tespiti için geliştirilen UPLC-MS/MS yöntemi kullanılmıştır. Maksimum benzobisiklon konsantrasyonu $4,87 \text{ mg.kg}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve bozunma yarı ömrü ($t^{0.5}$) 6,7 gün olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, bu yöntemin benzobisiklonun insan sağlığı ve çevre üzerindeki risklerini izlemek için etkili bir araç olduğunu göstermiştir [44].

Zhin ve Cheng'in araştırmasında, ticari organik gübrelerde ve iyileştirilmiş topraklarda yüksek seviyelerde dört farklı sınıfa ait 59 antimikrobiyal içeriği belirlemek için sağlam ve hassas birçoklu kalıntı yöntemi geliştirmiştir. Yöntem, EDTA-McIlvaine tamponu/metanol/asetonitril/aseton karışımı ile ultrasonik ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu (SAX ve HLB kartuşları kullanılarak) ve ultra performanslı sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometrisi (UPLC-MS/MS) ile dinamik çoklu reaksiyon

izleme analizine dayandırılmıştır. Yöntemin performansı ticari organik gübrelerde %46 ve iyileştirilmiş topraklarda %84 medyan geri kazanım oranları belirlenmiştir. Matris etkileri ticari organik gübrelerde %105-109, iyileştirilmiş topraklarda ise %102-140 arasında değişmiştir. Yöntem, iyi bir doğrusallık ($R^2 > 0,99$) sergileyerek 59 antimikrobiyal için tespit limitleri $0,002-0,206 \text{ ng.g}^{-1}$ ve kantifikasyon limitleri $0,006-0,684 \text{ ng.g}^{-1}$ arasında sonuçlar sunmuştur [45].

İlaç analizleri

Biljana et al., yaptığı araştırmada, moksonidinin aktif farmasötik bileşeninin ve farmasötik dozaj formlarındaki bozunma ürünlerinin rutin analizini gerçekleştirmek için basit, hızlı ve kararlı bir ters faz ultra performanslı sıvı kromatografisi (TF-UPLC) yöntemi geliştirmiştir. Yöntem, zorlanmış bozunma çalışmaları doğrultusunda Uluslararası Uyum Konferansı'nın rehberliğine uygun olarak yapılmış ve moksonidinin içsel kararlılığı değerlendirilmiştir. İlaç, asit, nötr ve bazik hidroliz, oksidatif, termal ve fotolitik ayrışma gibi stres koşullarına tabi tutulmuş ve asit ile baz hidrolizlerine karşı kararsız olduğu gözlemlenmiştir. Yöntem geliştirme süreci, çok değişkenli optimizasyon metodolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve C18 Hypersil Gold aq kolonunda kromatografik ayırma sağlanmıştır. Metanol-amonyum asetat tamponu (10 mM, pH 3,43) karışımı hareketli faz olarak kullanılmış ve 255 nm algılama dalga boyu ile UPLC-MS ve UPLC-MS/MS analizleri kullanılarak bozunma ürünleri karakterize edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, seçicilik, doğruluk, kesinlik, algılama sınırı ve kantifikasyon sınırı gibi kriterlerle değerlendirilmiş ve ticari tabletlerin analizinde başarıyla uygulanmıştır [46].

Selimoğlu'nun yaptığı araştırmada, parasetamol (PAR) içeren, askorbik asit (AA), kafein (KAF) ve aspirin (ASP) bileşiklerini içeren dörtlü kombine farmasötik preparatların kantitatif analizi için yeni bir UPLC yöntemi geliştirilmiştir. Yöntemde, AA-PAR-ASP ve PAR-KAF-ASP karışımlarının daha iyi ayrılması için UPLC parametreleri optimize edilmiştir. Mobil faz olarak asetronitril ve $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ (25:75, h/h) kullanılmış, akış hızı $0,3 \text{ ml.dak}^{-1}$, kolon sıcaklığı 35°C ve analizler 245 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Çeşitli UPLC teknikleriyle (klasik UPLC, UPLC-PCR, UPLC-PLS) analizler yapılmış ve yöntemlerin doğruluğu gün içi ve günler arası analizler ile standart ekleme teknikleri kullanılarak doğrulanmıştır. Geliştirilen yöntemler, AA-PAR-ASP ve

PAR-KAF-ASP karışımlarının eş zamanlı kantitatif analizinde başarılı sonuçlar sunmuş ve aktif bileşenlerin analizi için etkili bir yöntem olarak uygulanmıştır [47].

Koçak ve Atilay'ın yaptığı araştırmada, ibuprofen (IBU), yaygın olarak kullanılan bir steroid olmayan anti-inflamatuar ilaç olup, farmasötik formülasyonlarda hassas, hızlı ve doğru bir UPLC-MS/MS yöntemi geliştirilmiştir. Kromatografik ayırma, C18 UPLC kolonu ve asetonitril ile birlikte %0,1'lik formik asit kullanılarak gerçekleştirilmiş, akış hızı 0.15 ml.dak⁻¹, kolon sıcaklığı ise 40 °C olarak sabit tutulmuştur. İbuprofen ve iç standart (IS) kütle geçişleri sırasıyla m/z 205,0 →159,0 ve 249,9→228,9 olarak belirlenmiştir. Yöntem, ICH yönergelerine uygun olarak doğrulanmış ve 1-5000 ng.mL⁻¹ aralığında doğrusal bir kalibrasyon eğrisine sahip olup güçlü bir korelasyon katsayısı (0,9921) sunmuştur. Gün içi ve günler arası kesinlik, bağıl standart sapma olarak %6,24'ün altında bulunmuş ve bu yöntem, saf ve farmasötik formülasyonlarda ibuprofenin başarıyla belirlenmesini sağlamıştır [48].

Selimoğlu et al., yaptığı araştırmada, ticari bir formülde Askorbik Asit (AA), Parasetamol (PAR) ve Aspirin (ASP) bileşenlerinin eş zamanlı kantitatif çözünürlüğü için UPLC verileri, Fotodiyot dizisi (PDA) dedektörü ile elde edilip, PCR ve PLS algoritmaları ile analiz edilmiştir. Ana bileşen regresyonu (PCR) ve kısmi en küçük kareler (PLS), analitlerin ve iç standartın pik alan oranlarına uygulanmıştır. UPLC ve kemometrik kalibrasyon tekniklerinin birleşimi UPLC-PCR ve UPLC-PLS olarak adlandırılmıştır. Kromatografik ayırım, Waters ACQUITY UPLC BEH Fenil kolonu ve 0,1 M CH₃COOH ile metanol (75:25, v/v) mobil fazı kullanılarak elde edilmiştir. Çok dalga boylu PDA tespiti, 245 ile 280 nm arasındaki dalga boylarında gerçekleştirilmiş ve tepe alanları ölçülmüştür. Önerilen yöntemler, sentetik karışımlar ve gün içi deneylerle doğrulanmış olup, ticari ilaç örneklerine başarıyla uygulanmıştır [49].

Gıda analizleri

Chung ve Lam'ın yaptığı araştırmada, analitik referans standardı olmayan şüpheli pirolizidin alkaloidlerinin (PA'lar) belirlenmesi için bir UPLC-MS/MS yöntemi geliştirilmiştir. Özellikle baharat örneklerinde, karmaşık gıda matrislerinde hedeflenen PA'ların tespitine müdahale eden faktörler incelenmiştir. Yanlış pozitif tanımlamaları engellemek amacıyla çoklu reaksiyon izleme geçişleri, çok aşamalı parçalanma (MS3) ve diferansiyel iyon hareketlilik spektrometrisi kullanılarak çoklu reaksiyon izlemenin

seçiciliği ve etkinliği değerlendirilmiştir. Geliştirilen yöntem, tahıl, süt, et, yumurta, bal, çay infüzyonu ve baharatlar gibi geniş bir gıda yelpazesinde PA ve PA N-oksitlerini belirlemede uygulanabilir olmuştur. Numune hazırlama ve temizleme, su/asetonitril yıkama adımları ile etkin şekilde gerçekleştirilmiş ve karmaşık matrislerden PA'lar etkili bir şekilde çıkarılmıştır. Yöntem, gıda için $0,05 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ve baharatlar için $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ tespit sınırlarıyla doğrulanmış, PA'ların kantifikasyonu için tahmin edilen sınırlar ise genel gıda için $0,010-0,087 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ve baharatlar için $0,04-0,76 \mu\text{g.kg}^{-1}$ arasında bulunmuştur. İzotopik olarak etiketlenmiş PA'lar, matris etkilerini düzeltmek amacıyla iç standart olarak kullanılmış ve PA'ların geri kazanım oranları %50-120 arasında olmuştur [50].

Dadakova et al., yaptığı çalışmada, seçilen gıda örneklerinde biyojenik aminlerin (putresin, kadaverin, spermidin, spermin, feniletilamin, histamin, tiramin, triptamin) hızlı bir şekilde belirlenmesi için bir UPLC yöntemi geliştirmiştir. Gıda örneklerinde analiz edilmesi gereken sekiz biyojenik amin, UPLC ayırıştırmasından önce dansil klorür ile türevlendirilmiştir. Dansillenmiş aminler, asetonitril-su ikili sistemi, $1,0 \text{ ml.dk}^{-1}$ akış hızı ve 225 nm UV tespiti kullanılarak gradyan elüsyon yöntemiyle bir Agilent Zorbax Eclipse XDB – C18 kolonu üzerinde ayrılmıştır. Analiz süresi oldukça kısadır; tüm aminler iyi çözünür ve 6 dakikadan kısa sürede elüe edilir. Yöntemin tekrarlanabilirliği %1,02 ile %2,14 arasında değişmekte olup, GS $0,032$ ile $0,098 \mu\text{g.L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Kalibrasyon eğrileri yüksek doğrusalık göstermektedir ($R=0,9994-1,0000$). Yöntem, domuz eti, sığır eti, tavuk, balık eti, peynir ve yenilebilir mantarlar gibi gıda ürünlerinde biyojenik aminlerin analizine başarıyla uygulanmıştır [51].

Fenga et al., yaptığı çalışmada, gıda örneklerindeki pestisit çoklu kalıntılarının analizi için hem GC-MS/MS hem de UPLC-Q-Orbitrap sistemlerini kullanan hızlı ve yüksek verimli bir yöntem geliştirmiştir. QuEChER ekstraksiyonu, dahili/çevrimiçi veritabanına sahip akıllı veri madenciliği araçları ve silico parçacık tahmin sistemine dayalı stratejiler, hedef ve hedeflenmeyen özelliklerin taranması ve tanımlanması amacıyla tanıtılmıştır. Pestisit tarama sürecini iyileştirmek için gerçek örnekte tam tarama ve veriden bağımsız edinim modları değerlendirilmiş ve sonuçlar, FS-vDIA'nın FS-AIF'e kıyasla eşit tespit oranı (%100) ve çok daha düşük yanlış pozitif sonuç sağladığını göstermiştir. Önerilen metodoloji, EURL tarafından sağlanan çeşitli yeterlilik test örneklerinde, tatmin edici geri kazanımlar (%70-130) ile birlikte yüksek tespit oranları (> %90) sergileyerek, pestisit çoklu kalıntılarının analizinde başarılı olmuştur. Yöntem, 2016-2019 yılları arasında

Çin'in ulusal anketlerinde de uygulanmış ve farklı gıda matrislerinde pestisit analizinde yüksek performans sergilemiştir [52].

Melough et al., yaptığı araştırmada, ABD'de yaygın olarak tüketilen gıdalardaki furokumarin dağılımını belirlemeyi amaçlamıştır. Furokumarin içeriği bilinen veya şüphelenilen 29 gıdadan üçer numune satın alınmış, KFE ile hazırlanarak yedi ana furokumarin bileşiği açısından UPLC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Çoğu gıda birden fazla furokumarin içeriyor ve bazıları incelenen tüm yedi furokumarin bileşiğini içermektedir. En yüksek toplam furokumarin konsantrasyonu taze maydanoz ($23,215 \text{ ng.g}^{-1}$), greyfurt ($21,858 \text{ ng.g}^{-1}$), limon suyu ($14,580 \text{ ng.g}^{-1}$), greyfurt suyu ($95,341 \text{ ng.g}^{-1}$) ve limon ($9,151 \text{ ng.g}^{-1}$) gibi gıdalarda ölçülmüştür. Bergamottin, 23 gıdada, bergapten ise 19 gıdada en fazla bulunan furokumarinler olduğu tespit edilmiştir [53].

Jandric et al., yaptığı araştırmada, küresel gıda tedarik zincirindeki karmaşıklıkla birlikte gıda sahteciliğinin önemli bir sorun haline geldiğini vurgulamışlardır. Meyve sularının daha ucuz alternatiflerle karıştırılmasının hızlı bir şekilde tespit edilmesi için metabolomik bir yaklaşım kullanılmıştır. Ananas, portakal, greyfurt, elma, klementin ve pomelo suları incelenmiştir. Hedefsiz metabolit parmak izi analizi, UPLC-QToF MS ile ve çok değişkenli veri analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ananas, portakal ve greyfurt suları ile bunların karışımları arasındaki ayırım %1'e kadar indirilerek, yirmi bir farklı metabolit belirlenmiştir. Daha sonra, hedeflenmiş bir metabolomik yöntem optimize edilerek, sahtecilik %1 hassasiyetle tespit edilmiştir. Sonuçlar, metabolomiğin gıda sahteciliğini hızlı bir şekilde tespit etmede potansiyel bir tarama aracı olarak kullanılabileceğini göstermiştir [54].

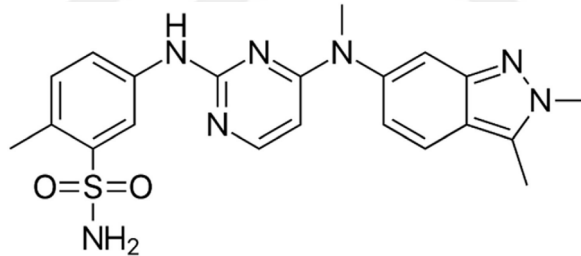
1.6. Pazopanib İlaç Etken Maddesi ve Etki Mekanizması

Bu tezin birinci çalışmasına konu edilen pazopanib ilaç etken maddeleri arasında yer almakta olup atıksularda özellikle sağlık ve çevre üzerinde potansiyel zararlı etkilere sahip olan kirleticiler arasında öne çıkmaktadır. Bu maddeler, su kaynaklarına karıştığında hem ekosistemi olumsuz etkileyebilir hem de içme suyu kalitesini düşürebilir. Pazopanib hakkında genel literatür verileri aşağıda verilmiştir.

Pazopanib, VEGFR-1, -2 ve -3, trombosit kaynaklı büyüme faktörü reseptörü (PDGFR)- α ve - β ve c-KIT'in bir inhibitörüdür. Pazopanib, kanser tedavisinde kullanılan bir ilaçtır.

Pazopanib çeşitli kanser tipleri için terapötik bir ajan olarak geliştirilmiş olsa da genellikle çoklu kinazlar renal hücreli kanser (böbrek kanseri) ve ileri evre yumuşak doku sarkomu gibi belirli kanser türlerinin tedavisinde kullanılmaktadır, ayrıca pazopanib, tiroid kanseri tedavisinde umut vadeden klinik etkilere sahiptir. [55,56,57].

Pazopanib, ikinci nesil çok hedefli bir tirozin kinaz inhibitörüdür. Bu bileşik, refrakter tümörlerin hayatta kalışı ve büyümesi için gerekli olan neovaskülarizasyonu engelleyerek etkisini gösterir. Özellikle, endotelyal büyüme faktörü reseptörü (VEGFR) aracılığıyla gerçekleşen sinyal yolları, renal hücreli karsinomda anjiyogenez, tümör büyümesi ve metastazda kritik bir rol oynamaktadır. Pazopanib, bu sinyal yollarını inhibe ederek tümörlerin beslenme kaynaklarını keser ve tümörlerin büyümesini sınırlayarak tedaviye katkıda bulunur [58]. Pazopanib, küçük molekülü bir bileşiktir [59] ve kimyasal özellikleri şu şekildedir: CAS No. 444731-52-6, moleküler formülü $C_{21}H_{23}N_7O_2S$, moleküler ağırlığı $437,5 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir. Kimyasal adı 5-((4-((2,3-dimetil-2H-indazol-6-il)(metil)amino)pirimidin-2-il)amino)-2-metilbenzen sülfonamid olarak adlandırılır [60]. Pazopanib'in moleküler yapısı Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Pazopanib'in moleküler yapısı [60].

Tirozin kinaz inhibitörleri (TKI), esas olarak hücre yüzeyinde bulunan büyüme faktörleri ve diğer hücre dışı ligandlar için reseptörlerin bir sınıfına etki eder. VEGF (vasküler endotelyal büyüme faktörü) gen ailesi, bu reseptörlerin en belirgin üyelerindendir. Bu reseptörler, plazma zarına yerleşmiş transmembran proteinleridir ve yalnızca bir kez zar boyunca yayılırlar. TKI'ların önemli bir avantajı, birden fazla reseptörü aynı anda inhibe etme kapasitesine sahip olmalarıdır. Bu özellik, sinyal iletiminin engellenmesi yoluyla daha güçlü bir terapötik etki sağlar. Ayrıca, bu ajanların oral yolla uygulanabilir olması, hastalar için tedaviye erişimi kolaylaştıran önemli bir avantajdır. Protein kinazların işlevlerindeki artışın kanser patogeneziindeki rolünün anlaşılması, bu işlevlerin

baskılanmasıyla hastalığın tedavi edilebileceği fikrini ortaya koymuş ve bu alanda yapılan çalışmalar bu doğrultuda yoğunlaşmıştır [61].

1.7. Örnek Hazırlama Yöntemi

Analitik bir prosedürde ilk aşama olarak numune hazırlama yöntemlerinin önemi vurgulanmakta ve incelenmektedir [62]. Numune hazırlama, farklı matrislerden belirli bileşenlerin veya hedef analitlerin izolasyonu ve/veya konsantrasyonunu sağlamak amacıyla gerçekleştirilen bir işlemdir. Bu süreç, analitlerin ayrıştırılmasını ve tespit için daha uygun hale getirilmesini sağlar. İlgi çekici analitlerin kimyasal modifikasyonu, kolay izolasyon, sonraki ayırma ve/veya tespit, grup koruması veya moleküler yapı açıklaması gibi amaçlarla numune hazırlama prosedürlerine dahil edilebilir. Numune hazırlama, sonraki analiz adımlarını etkilediğinden, analitlerin kesin tanımlanması, doğrulanması ve miktarlarının belirlenmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Genel olarak, temiz bir örnek kullanımı, ayırma ve tespiti iyileştirirken, kötü işlenmiş bir örnek tüm analizi geçersiz kılabilir. İdeal koşullarda, temizlenmiş örneklerin kullanımı cihazların bakım süresini azaltarak analiz maliyetlerini de düşürmektedir [63].

Kromatografik analizler, çevre, gıda, tıp ve endüstriyel kimya gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu analiz yöntemi, hedef bileşiğin (analit) matriks içerisindeki diğer bileşenlerden ayrılması, tanımlanması ve miktarının belirlenmesi süreçlerini içerir. Ancak, bazı durumlarda doğrudan kromatografik analiz yapılamaz. Bu tür durumlarda, analitin ön saflaştırılması, konsantre edilmesi veya her iki işlemin birden gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Geleneksel olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bu amaçla kullanılan bir yöntemdir; ancak bu yöntemin organik çözücü gereksinimi yüksek olup, analiz maliyetlerini artırmaktadır. Ayrıca, emülsiyon oluşumu, hantal cam ekipman kullanımı ve otomasyonun zorluğu gibi sorunlar da ortaya çıkmaktadır. Bu sınırlamaların aşılması ve kromatografik analizlerin verimliliğinin artırılması için günümüzde Katı Faz Ekstraksiyonu yöntemleri tercih edilmektedir [64].

1.7.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE)

Katı faz ekstraksiyonu (KFE), genellikle hareketli bir fazdan (gaz, sıvı veya sıvı) seçilen analitlerin izole edilmesinde yaygın olarak kullanılan etkili bir numune hazırlama tekniğidir. Bu yöntem, analitlerin numuneleme süreci boyunca tutulacakları katı faz

üzerine aktarılmasını sağlar. Daha sonra katı faz, numuneden izole edilir ve analitler, sıvı bir çözücü kullanılarak elüsyon yöntemiyle ya da gaz fazında termal desorpsiyon yoluyla geri kazanılır [65,66]. KFE'nin temel hedefleri arasında eser düzeydeki bileşenlerin zenginleştirilmesi (konsantrasyon), matrisin sadeleştirilmesi (numune temizleme) ve ortam değişimi (analitlerin numune matrisinden farklı bir çözücüye veya gaz fazına transfer edilmesi) yer almaktadır [65]. Bu metodun sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre daha çok kullanılmasının sebebi kısa zaman ve daha az organik çözücü kullanılmasıdır [67]. KFE, çeşitli numunelerden organik bileşiklerin ekstraksiyonu, çözücülerin değiştirilmesi, temizlenmesi, konsantre edilmesi ve fraksiyonlanması için en yaygın kullanılan yöntemdir [68]. Ayrıca az miktarda adsorban malzeme ile daha yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi ile daha az maliyetli olması diğer avantajları arasındadır.

1.7.2. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MKFE)

Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MKFE) ise, büyük hacimlerden hedef analitlerin ön konsantrasyonu için manyetik veya mıknatıslanabilir adsorbanların kullanımına dayalı yeni bir prosedürdür. Analit manyetik adsorban üzerine adsorbe edilir ve daha sonra adsorbe edilmiş analit içeren adsorban, uygun bir manyetik ayırıcı kullanılarak süspansiyondan geri kazanılır. Analit daha sonra geri kazanılan adsorbandan elüe edilir ve analiz edilir [69]. Manyetik nanopartiküllerin (MNP) katı faz ekstraksiyon süreçlerinde kullanımı, sahip oldukları benzersiz özellikler sayesinde önemli bir ilgi görmektedir. Bu yaklaşımın geleneksel katı faz ekstraksiyonuna göre birkaç avantajı vardır:

- (i) Zaman alıcı ve sıkıcı kolon üstü KFE prosedürlerinden kaçınır,
- (ii) Santrifüjleme veya filtrasyon adımlarına olan ihtiyacı ortadan kaldıran hızlı ve basit bir analit ayırma sağlar,
- (iii) Bugüne kadar sentezlenen manyetik sorbentler, çevresel veya biyolojik alanlardan gelen karmaşık matrisler analiz edildiğinde bile yüksek seçiciliğe sahiptir,

- (iv) Numune safsızlıklarının çoğu diyamanyetik olduğundan, manyetik ayırma adımı sırasında manyetik parçacıklarla etkileşime girmezler,
- (v) Tüm sürecin otomasyonu akış enjeksiyon analizi ve diğer ilgili tekniklerle mümkündür, bu da rutin belirlemeler için hızlı, seçici, hassas ve tekrarlanabilir yöntemlere yol açar [70].

Bu nedenlerle, MKFE, organik ve inorganik bileşenler için yenilikçi manyetik sorbentlere dayalı ayırma yöntemlerinin geliştirilmesi açısından önemlidir.

1.8. Adsorpsiyon

Bu tez kapsamında yürütülen Çalışma-2’de, Nanokil@VS₂ NK malzeme kullanılarak adsorpsiyon ve fotokatalitik yöntemler ile organik boyar maddelerden olan MM’nin sudan giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu başlık altında adsorpsiyon hakkında genel literatür verileri verilmiştir.

Sayısız fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreç iki faz arasındaki sınırda gerçekleşirken, diğerleri arayüzde başlatılır. Bir maddenin, komşu fazlara kıyasla arayüzdeki konsantrasyonundaki değişime adsorpsiyon denir. Temas halindeki fazların türüne bağlı olarak, sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz olacak şekilde süreçler ele alınabilir. Büyük, endüstriyel ölçekte adsorpsiyon süreçlerinin başlıca gelişimi esas olarak katı-gaz ve katı-sıvı arayüzleriyle ilgilidir, ancak çeşitli laboratuvar ayırma tekniklerinde her türlü arayüz uygulanmaktadır [71]. Adsorpsiyon, gaz veya sıvı kütle fazında bulunan bir molekül veya iyonun katı bir yüzey üzerinde kaldığı mekanizmadır. Burada molekül veya iyon bir adsorbattır ve adsorpsiyon için kullanılan katıya adsorban denir [72]. Sıvı ya da gaz fazlardan kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan adsorpsiyon, son çözeltide herhangi bir yan ürün bırakmadan son derece verimli bir sonuç vermesi nedeniyle su kirliliğinin azaltılmasında kritik bir rol oynamaktadır [73].

Adsorpsiyon işlemi, kullanım kolaylığı, işletim kolaylığı ve tasarım basitliği nedeniyle su ve atıksu arıtımında daha iyi bir alternatif olarak kabul edilir. Atıksu arıtma tesislerinde (AAT’ler), adsorpsiyon işlemleri, sonraki biyolojik fazlardan veya kimyasal oksidasyon işlemlerinden sonra kalan çözünmüş kirleticilerin giderilmesi için uygulanır [74].

Adsorbatlar üzerinde etki eden kuvvetlere bağı olarak iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar esas olarak adsorban ve adsorbatın etkileşimiyle meydana gelir [75].

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, çekici dağılım kuvvetleri ve kısa menzilli itici kuvvetler tarafından kolaylaştırılan bir süreçtir. Elektrostatik (Coulomb) kuvvetler ve polar moleküller ya da kalıcı dipole sahip yüzeyler üzerindeki etkili etkileşimler de bu tür adsorpsiyonlarda rol oynar ve bu kuvvetler topluca Van Der Waals kuvvetleri olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) genellikle Van Der Waals kuvvetleriyle ilişkilidir ve genellikle katı-sıvı sistemlerinde gerçekleşir. Bu süreçte, adsorplanan moleküller, yüzey üzerinde kimyasal değişiklik olmaksızın belirli bir mesafede konumlanır ve düşük bağlanma enerjisi nedeniyle yüzey üzerinde serbestçe hareket edebilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çoklu katmanlarda meydana gelir ve adsorban ile moleküller arasındaki etkileşim enerjileri birbirine yakın düzeyde bulunur. Bu tür adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça zayıfladığı ve ısıtma veya basınç düşürme ile tersine çevrilebileceği gözlemlenmiştir [75].

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorban yüzeyi ile adsorbat arasında kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiği ve güçlü kimyasal bağların olduğu bir süreçtir. Bu bağlamda kemisorpsiyon, genellikle geri döndürülemez niteliktedir ve adsorpsiyon oranı sıcaklık arttıkça yükselir. Süreç, adsorbat partiküllerinin yüzeyle temas etmesiyle başlar. Eğer temas sırasında elastik bir çarpışma gerçekleşirse, partiküller yüzeyi terk eder. Ancak elastik olmayan bir çarpışma durumunda, partiküller momentum kaybeder ve yüzeyde zayıf kuvvetlerle bağlanarak bir öncül durum oluşturur. Bu aşamayı, yüzey ve adsorbat arasında bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi takip eder. Kemisorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun aksine yalnızca tek bir tabaka oluşumuyla sınırlıdır ve moleküller arasındaki güçlü çekim kuvvetleri nedeniyle tersine çevrilmesi zordur [75].

1.8.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyona etki eden parametreler, adsorpsiyon sürecinin etkinliğini ve verimliliğini belirleyen kritik unsurlardır. Bu parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

pH: Adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkiye sahip temel bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonlarının yüzeye güçlü bir şekilde adsorplanması, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu doğrudan etkiler. Düşük pH seviyelerinde organik asitler daha fazla adsorbe edilirken, yüksek pH seviyelerinde ise organik bazların adsorpsiyonu artış gösterir [76].

Sıcaklık: Adsorpsiyon hızını doğrudan etkileyen önemli bir faktördür. Genellikle ekzotermik bir süreç olan adsorpsiyonda, sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarında azalma görülür [77].

Adsorbanın özellikleri: Adsorbanın geniş yüzey alanı, uygun gözenek hacmi, belirli bir gözenek dağılımı ve parçacıklı bir yapıya sahip olması önemlidir. Küçük tanecik boyutu, yüzey alanını artırarak adsorpsiyon kapasitesini yükseltir. Ancak, adsorbanın yüzeyindeki su molekülleri yüzey alanını azaltacağı için nemli olmaması gereklidir [78].

Temas süresi: Temas süresi uzadıkça, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimler artar ve başlangıçta adsorpsiyon hızı hızlı bir şekilde yükselir. Ancak belirli bir süre sonra sistem dengeye ulaşır. Denge sonrası, gözeneklerdeki yüzey alanının azalması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş gözlemlenir [79].

Karıştırma hızı: Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma hızına göre film difüzyonu veya por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Düşük karıştırma hızında, tanecik etrafındaki sıvı film kalınlaşır ve hız sınırlayıcı faktör film difüzyonu olur. Karıştırma yeterince arttığında, film difüzyon hızı yükselir ve hız sınırlayıcı etmen por difüzyonuna dönüşür. Yüksek karıştırma hızına sahip kesikli sistemlerde genellikle hız sınırlayıcı faktör por difüzyonudur [79].

Adsorplanan madde ile çözücünün özellikleri: Adsorpsiyon, genellikle çözünen madde ile çözücünün özelliklerine bağlıdır. Çözünürlük ile adsorpsiyon ters ilişkilidir; hidrofilik ve suda çözünebilen maddeler, hidrofobik maddelere göre daha az adsorbe edilir. Molekülün çözücünden ayrılarak adsorban yüzeyine tutunması gerektiğinden, yüksek

çözünürlük adsorpsiyonu azaltır. Hidrofobik maddeler daha fazla adsorplanırken, büyük moleküller adsorbanın gözeneklerini tıkayarak kapasiteyi düşürebilir. Ayrıca, iyonize maddeler nötral maddelere kıyasla daha az adsorbe edilir [79].

1.8.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta bir maddenin adsorban yüzeyinde adsorplanan miktarını, gaz veya buhar fazındaki denge basıncı ya da çözeltideki denge derişimiyle ilişkilendiren matematiksel modellerdir. Bu izotermi, adsorpsiyon süreçlerini anlamada önemli bir araç olup, farklı mekanizmalara göre çeşitli türlerde sınıflandırılır [80]. İzoterm modelleri, adsorpsiyon sistemine ilişkin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon gücü ve durumu gibi önemli bilgileri niceliksel olarak sunar. Adsorpsiyon izotermi, adsorban ile adsorbatın sabit bir sıcaklıkta yeterince uzun süre temas etmesi sonucu, arayüz konsantrasyonunun dengeye ulaşmasıyla oluşur [81].

En yaygın adsorpsiyon türleri arasında Langmuir, Freundlich izotermi yer almaktadır. Bu modeller, adsorpsiyonun dinamiklerini anlamak ve belirli sistemlerdeki davranışları tahmin etmek için kullanılmaktadır.

Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi, gazların katı yüzeylerde tek katmanlı adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir modeldir ve günümüzde farklı adsorbanların performansını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu model, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde, eşit afiniteye sahip lokalize bölgelerde gerçekleştiğini varsayar. Ayrıca, adsorpsiyon sırasında entalpi ve aktivasyon enerjisinin sabit olduğu ve adsorbe edilen moleküllerin yüzeyde hareket etmediği kabul edilir. Model, yüzeyde yanıl etkileşim veya mekanik engellerin olmadığını ifade eder [82]. Langmuir izoterm modeli, adsorbat ve adsorbanın ideal bir şekilde etkileştiği varsayımına dayalıdır ve homojen yüzeyler için geçerlidir. Bu modelin bir diğeri temel varsayımı, adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin geri döndürülebilir olduğudur. Langmuir izotermi bu varsayımlara dayalı olarak formüle edilir (Denklemler 4):

$$q_e = \frac{q_{m,L} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

Burada q_e : Denge durumunda adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1}), $q_{m,L}$: Langmuir izoterminin maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg.g^{-1}), K_L : Langmuir izoterm sabiti veya afinitesi sabiti ($\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$), C_e : Denge konsantrasyonudur (mg.L^{-1}) [83].

Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi, ideal olmayan, çok katmanlı ve geri dönüşümlü adsorpsiyon süreçlerini tanımlayan köklü bir ilişkiyi temsil eder. Bu deneysel model, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ıssısının ve afinitelerinin düzensiz dağıldığını gösterir, bu da farklı bağ enerjilerine sahip bölgelerde çok katmanlı adsorpsiyonun mümkün olduğunu açıklar [82]. Freundlich izotermi, Herber Freundlich tarafından deneysel verilere dayalı olarak önerilen ilk izoterm modelidir. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 5):

$$q_e = k_F \cdot C_e^{n_F} \quad (5)$$

Burada k_F ve n_F sırasıyla Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon potansiyeli ve kuvvet sabitleridir. (n_F) parametresine sahip olarak, Freundlich izotermi yüzeyin heterojenliğini tanımlayabilir, yani homojen yüzeyler $n_F = 1$ 'e sahiptir, bu da adsorpsiyonun işgal edilen yerlerin yüzdesiyle orantılı olduğunu gösterir [83].

1.9. Spektroskopi

Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun (EMR) moleküller, atomlar veya iyonlar tarafından enerji durumları arasında geçiş yaparken emilimini ve yayılımını ölçme ve yorumlama işlemidir [84]. Emilim ve emisyon olmak üzere İki farklı spektroskopi türü vardır. Emilim spektroskopisi (UV-Vis, kızılötesi, nükleer manyetik rezonans, mikrodalga ve radyo dalgası spektroskopisi), numune tarafından emilen elektromanyetik radyasyonun spektrumlarını inceler. Alev fotometrisi, florimetri ve emisyon spektroskopisi, bir numunenin yaydığı elektromanyetik radyasyonu analiz etme yöntemleridir [85].

Çalışma-2 kapsamında, adsorpsiyon ve fotokatalitik yöntemlerle elde edilen numunelerin analizleri UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektrofotometreye ilişkin genel literatür verileri aşağıda sunulmuştur.

1.9.1. Ultraviyole-Görünür (UV-VIS) Spektroskopisi

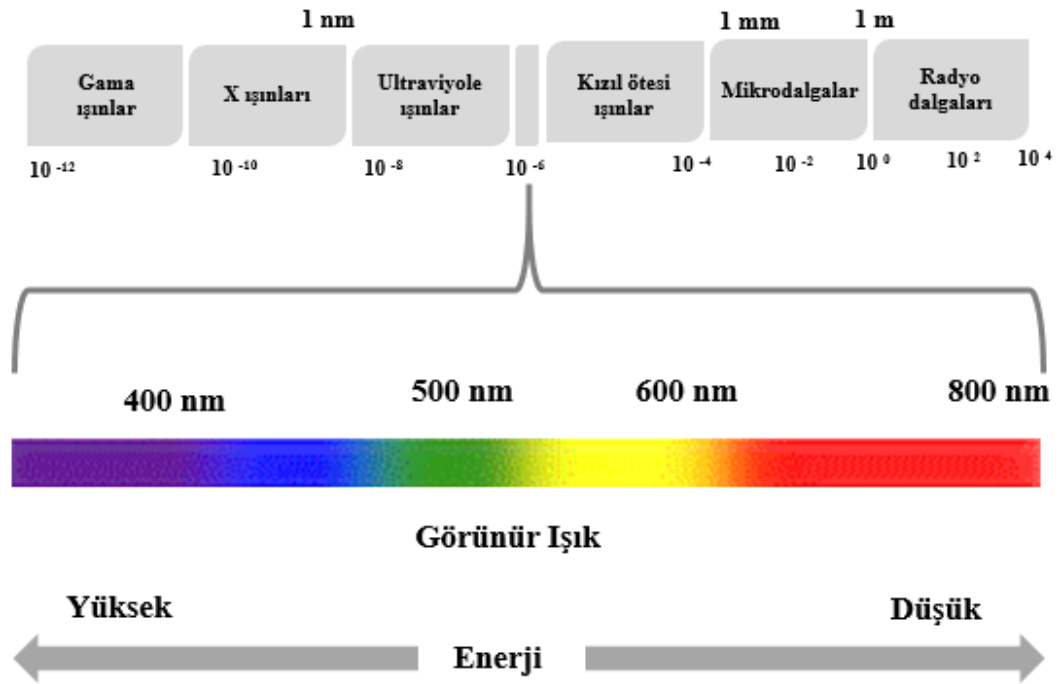
UV-Vis spektroskopisi, analitik kimyada yaygın olarak kullanılan etkili bir tekniktir. Bu yöntem, kimyasal maddelerin hem çözelti hem de katı formda absorbans spektrumlarını elde etmeyi mümkün kılar [85]. Ultraviyole-Görünür (UV-Vis) Spektroskopisi, bir numunenin bileşimini ve özelliklerini analiz etmek için elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgelerindeki ışığı kullanan bir fiziksel optik spektroskopi tekniğidir. UV-Vis spektroskopisi, Beer-Lambert yasasına dayanır ve bir çözeltinin absorbansının, çözeltideki emici türlerin konsantrasyonu ve yol uzunluğu ile doğru orantılı olduğunu varsayar. Bu yöntem, sabit bir yol uzunluğu ile bir çözeltideki emici konsantrasyonu tespit etmek için kullanılır. Absorbansın konsantrasyonla ilişkisindeki değişimleri belirlemek önemli olup, UV-Vis spektroskopisi, laboratuvar analizlerinde sıkça tercih edilen bir tekniktir. Bu yöntemin basitliği, çok yönlülüğü, doğruluğu, hızı ve maliyet etkinliği, diğer tekniklerle kıyaslandığında üstünlük sağlar [84].

Lambert-Beer Yasası

Lambert-Beer yasası, UV-Vis spektroskopisi kullanılarak su kalitesi parametrelerinin kantitatif analizinin temelini oluşturur. Lambert-Beer yasasının ölçüm prensibi, test edilen ortamın yüzeyini ısınlayan tek renkli paralel bir ışık demetine dayanır. Ortamdan belirli bir kalınlıkta geçtikten sonra, ortam ışık enerjisinin bir kısmını emer ve ortamdan geçen iletilen ışığın yoğunluğunu zayıflatır. Emilim ortamının emilimi, kalınlığıyla doğru orantılıdır. Lambert Beer yasasının matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir (Denklem 6):

$$A = \log(1/T) = K a l. \quad (6)$$

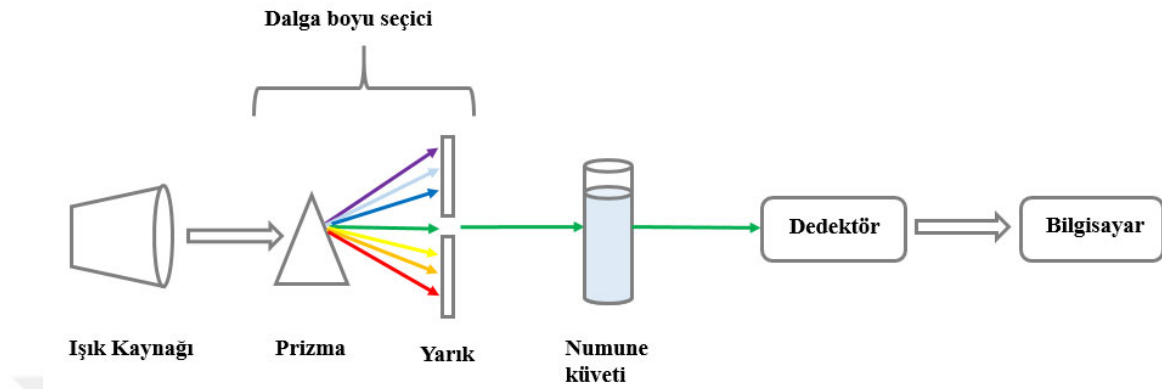
Denklem (5)'de: A absorbanstır; T, giden ışığın yoğunluğunun (I) gelen ışığın yoğunluğuna (I_0) oranı olan geçirgenliktir; K, emici maddenin doğası ve gelen ışığın dalga boyu λ ile ilgili molar emilim katsayısıdır; a, mol.L⁻¹ cinsinden emici maddenin konsantrasyonudur; ve l, cm cinsinden emici tabakanın kalınlığıdır [86].



Şekil 1.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Elektromanyetik spektrumun görünür ve ultraviyole kısımlarının kombinasyonu, UV-Vis spektroskopi işlemi yoluyla her dalga boyunda emilen ışık miktarının belirlenmesine olanak tanır. Bu absorpsiyon spektroskopisinde (400-800 nm), elektromanyetik enerjinin görünür ve ultraviyole (UV, 200-400 nm) bantları kullanılır (Şekil 1.3.). UV-Vis spektroskopinin temel önermesi, bir numune veya kimyasal bileşen görünür veya ultraviyole ışığı emdiğinde farklı spektrumların oluşmasıdır. Bir molekülün ultraviyole ışığı emerken elektronlarının uyarıldığı süreç, geçişin tersine dönmesine neden olur ve bu da bir ultraviyole emisyon spektrumu üretir. Sonuç olarak, elektronlar bir durumdan diğerine geçerken molekül içindeki elektronik enerji miktarı artar. Ultraviyole spektroskopisinde en yaygın olarak kullanılan çözücüler su, metanol, etanol, kloroform, sikloheksan ve diklorometandır. Ultraviyole spektroskopisi, belirli bir maddenin saflığını, geometrik izomerlerini, konjugasyonunu ve fonksiyonel grup tespitini analiz etmek için güçlü bir araçtır. Bir çözeltideki çözünen maddelerin konsantrasyonu, bir küvetteki çözelti tarafından emilen ışık miktarını analiz ederek spektrofotometre yöntemleri kullanılarak belirlenebilir. Spektroskopide ışığın ikili doğasından yararlanılır; ışığın dalga doğası görünür spektrumunu oluştururken, ışığın parçacık doğası fotoelektrik

etkiyi oluşturur [85]. UV-Vis spektrofotometre cihazının şematik gösterimi Şekil 1.4'te sunulmuştur.



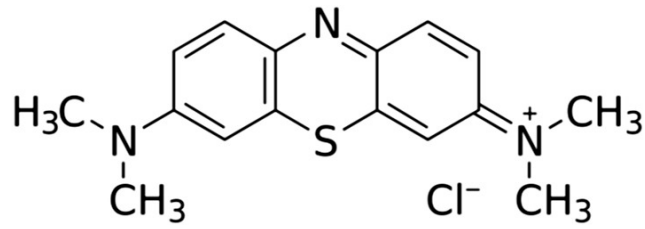
Şekil 1.4. UV-Vis spektrofotometre şematik gösterimi.

1.10. Boyar Maddeler

Boyar maddeler, uygulandıkları yüzeylerde kalıcı renk oluşumu sağlayan, yoğun renklere ve karmaşık kimyasal yapıya sahip organik bileşiklerdir. Pigmentlerden farklı olarak genellikle suda çözünür özellik gösterirler ve homojen bir renk dağılımı elde edebilmek için genellikle sulu çözelti formunda kullanılırlar. Kimyasal yapıları, renklendirme işlemi sırasında bağlandıkları malzemeye etkileşim kapasitelerini belirler ve bu özellik, boyar maddeleri pigmentlerden ayıran temel bir farklılık olarak öne çıkar. Ayrıca, bazı boyar maddeler belirli metal tuzlarıyla reaksiyona girerek daha kalıcı ve dayanıklı renkler oluşturma özelliği gösterebilir. [87,88].

1.10.1. Metilen Mavisi (MM)

MM, kimyasal olarak tetrametiltiyonin klorür olarak adlandırılan, katyonik özellikte bir tiyazin boyasıdır ve pamuk ile yün gibi tekstil ürünlerinde geniş kullanım alanına sahiptir. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan bu organik bileşik, fenotiyazin türevleri arasında yer almakta olup organik bir klorür tuzu olarak sınıflandırılmaktadır. Molekül yapısı üç temel bileşenden oluşur: dimetilamin grubu, fenotiyazin halkası ve klorür iyonu. Metilen mavisinin yapısında yer alan fenotiyazin halkası, kromofor özellik göstererek bileşiğin karakteristik renk özelliklerini belirlemektedir [89]. MM'nin kimyasal yapısı Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5. MM'nin kimyasal yapısı [89].

MM oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil bir tozdur ve suda çözündüğünde mavi çözelti oluşturur. MM boyasının pKa değeri 3,8'dir [90,91]. MM'nin molekül ağırlığı 319,9 g.mol⁻¹ olup, erime noktası 110 °C'dir. Su içinde iyi çözünür ve çözeltiye mavi renk verir. Metanol, etanol, 2-propanol, aseton, etil asetat ve kloroformda, buzlu asetik asit ve gliserolde çözünür; piridin içinde az çözünür; etil eterde çözünmez [90].

Katyonik boyalar grubunda yer alan MM, endüstriyel süreçlerde renklendirici ve bakteriyostatik ajan olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yapılan araştırmalar, bu katyonik boyanın kanserojen, yüksek derecede toksik, kalıcı ve mutajenik özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuş; sulara karıştığında hem çevreye hem de insan sağlığına ciddi zararlar verebileceğini göstermiştir [92,93].

MM, oksitlenmiş formunda karakteristik koyu mavi renge sahipken, indirgenmiş formunda renksizdir. Fotodegradasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında MM'nin UV analizi oldukça önemlidir, çünkü neredeyse tüm analizler UV-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilir.

MM'nin absorpsiyon spektrumları, yaklaşık 612 nm'de bir omuz piki ve monomerik formuyla ilişkili yaklaşık 664 nm'de en yoğun absorpsiyon pikini göstermektedir. Ayrıca, ultraviyole bölgede 292 ve 245 nm civarında iki bant daha bulunur, bu bantlar ikame edilmiş benzen halkaları ile ilişkilidir. Fotodegradasyon reaksiyonu ilerledikçe bu absorpsiyon pikleri kademeli olarak azalır [90].

1.11. Fotokatalitik Bozunma

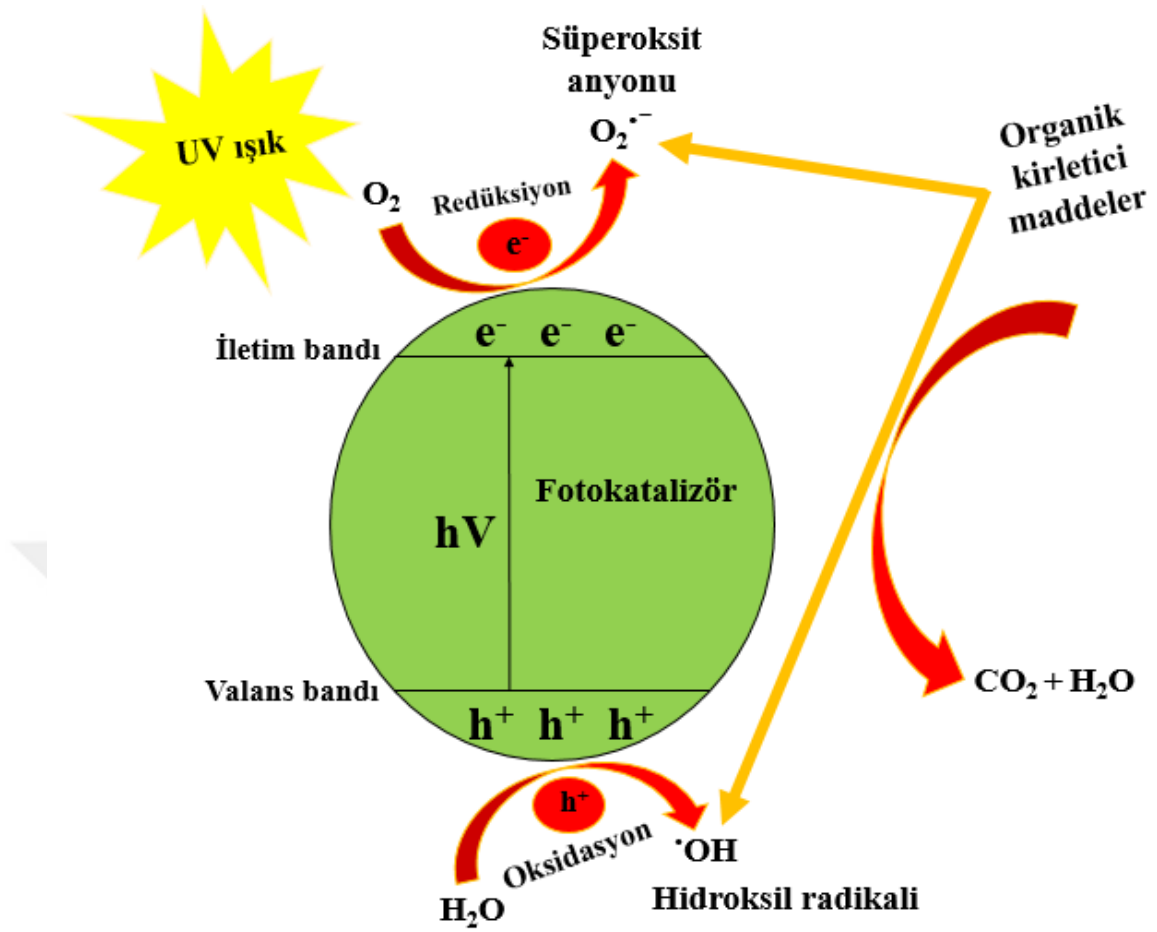
Fotokatalitik bozunma işlemi, atıksu arıtımı alanında, özellikle az miktarda refrakter organik madde içeren atıksular için önem kazanmaktadır. Fotokatalitik bozunmanın çeşitli avantajları vardır. Bunlar şunlardır:

- Tam mineralizasyon sağlanması, çevresel kirleticilerin tamamen ortadan kaldırılması açısından önemli bir avantajdır.
- Atık bertarafı sorununun bulunmaması, yöntemin sürdürülebilirlik açısından tercih edilmesine katkı sağlamaktadır.
- Düşük maliyet, bu yöntemin ekonomik açıdan uygulanabilirliğini artıran bir diğer önemli faktördür.
- Yalnızca hafif sıcaklık ve basınç koşullarının yeterli olması, yöntemin enerji tasarrufu sağlayan bir süreç olarak değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır. [94].

Işık varlığında reaksiyonları destekleyebilen ve genel reaksiyonda tüketilmeyen katılara fotokatalizör denir. Bunlar değişmez bir şekilde yarı iletkenlerdir. İyi bir fotokatalizör;

- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalıdır.
- Görünür ışık veya UV ışığa yakın dalga boylarında etkin olması, fotokatalizörün performansı açısından önem taşımaktadır.
- Biyolojik ve kimyasal olarak inert bir yapıya sahip olması, çevreye ve uygulama alanlarına uyumluluğunu artırmaktadır.
- Fotostabil olması, yani fotokorozyona karşı dayanıklılık göstermesi, uzun süreli kullanımı için kritik bir özelliktir.
- Ekonomik açıdan uygulanabilirliği sağlamak için maliyetinin düşük olması gerekmektedir.
- Toksik olmaması, çevre dostu ve güvenli bir kullanım imkânı sunmaktadır [94].

Bir yarı iletkenin fotokimyasal olarak aktif olması için, fotojenlenmiş değerlik bandı deliğinin redoks potansiyeli, daha sonra organik kirleticiyi oksitleyebilen $\text{OH}^\cdot$ radikalleri üretecek kadar pozitif olmalıdır. Fotojenlenmiş iletkenlik bandı elektronunun redoks potansiyeli, adsorbe edilen O_2 'yi süperoksit indirgeyebilecek kadar negatif olmalıdır [95]. Fotokatalitik bozunmaya ait şematik gösterim Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Fotokatalitik bozunmanın şematik gösterimi.

Yarı iletken fotokatalizörler, ışık kaynaklarından (güneş ışığı, yapay ultraviyole ışık veya ışık yayan diyotlar [LED'ler] bant aralıklarından daha yüksek enerjiye sahip fotonlar emdiğinde, enerji Emilimi gerçekleşir. Bu süreç, valans bandındaki bir elektronun uyarılarak iletim bandına geçmesine neden olur ve böylece iletim bandında elektron, valans bandında ise pozitif boşluklar (delikler) oluşur.

Valans bandında oluşan delikler, çevrede bulunan su moleküllerini oksitleyerek hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretir. Aynı zamanda, iletim bandındaki serbest elektronlar çevresel oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek anyonik süperoksit radikalleri ($\text{O}_2^{\bullet-}$) meydana getirir. Bu radikaller, fotokatalizör yüzeyine adsorbe edilen organik moleküllerle etkileşime girerek oksidasyon reaksiyonlarını başlatır.

Organik kirleniciler, süperoksit radikalleri ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ve hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) gibi reaktif türlerle reaksiyona girerek organik ara ürünler oluşturur. Bu ara ürünler, daha sonra

moleküler oksijen veya hidroksil radikalleri tarafından oksitlenerek karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) gibi zararsız son ürünlere dönüşür.

İletim bandındaki elektronların oksijen molekülleri ile reaksiyonu, süperoksit radikalleri (O_2^-) üretimini desteklerken, bu radikallerin protonlanması hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) oluşumuna katkı sağlar. Oluşan bu reaktif türler, moleküler oksijen ve hidrojen peroksit gibi diğer türlerle reaksiyonlar gerçekleştirerek fotokatalizör yüzeyinde oksidasyon ve redüksiyon süreçlerinin eşzamanlı olarak gerçekleşmesini sağlar.

Sonuç olarak, fotouyarılmış yarı iletken fotokatalizörler, hem oksidasyon hem de redüksiyon reaksiyonlarını aynı anda gerçekleştirme yeteneğiyle organik kirleticilerin etkili bir şekilde parçalanmasını ve çevresel olarak zararsız ürünlere dönüşümünü sağlar [96,97].

1.11.1. MM'nin Gideriminde Fotokatalitik Uygulamalar

Temiz içme suyuna erişim, günümüzde önemli bir sağlık sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Su kaynaklarını kirleten başlıca kimyasallar arasında endüstriyel boyalar önemli bir yer tutmaktadır. Bu boyalardan MM, toksik, kanserojen ve biyolojik olarak parçalanamayan özellikleri ile hem insan sağlığını hem de çevreyi tehdit etmektedir. Genellikle doğal su kaynaklarına salınan MM, ekosistemler üzerinde olumsuz etkiler yaratmakta ve insan sağlığını riske atmaktadır. Bu nedenle, atıksudaki MM'yi etkin ve çevre dostu bir şekilde ortadan kaldıracabilecek teknolojilerin geliştirilmesi büyük bir önem arz etmektedir. Fotokatalitik bozunma, MM'nin giderilmesinde yaygın olarak kullanılan etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Literatürde, MM'nin fotokatalitik giderimi üzerine yapılan çalışmalar bu yöntemin etkinliğini ve potansiyelini ortaya koymaktadır.

Kim et al., yaptığı çalışmada, SnO_2 nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi, model organik kirletici olarak metilen mavisinin fotodegradasyonunda değerlendirilmiş ve toplu SnO_2 ile karşılaştırılmıştır. Hazırlanan SnO_2 NP'lerinin MM'nin fotodegradasyonunda toplu SnO_2 'den yaklaşık 3,8 kat daha yüksek aktivite sergilediği bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen MM'nin maksimum fotodegradasyonu 180 dakikalık bir ışınlama süresinden sonra %79'du. Fotokatalitik yakalama deneyi ile deliklerin ve OH radikallerinin bu fotokataliz sürecindeki ana aktif türler olduğunu göstermiştir [98].

Houas et al., yaptığı çalışmada, MM'nin TiO_2/UV fotokatalitik bozunumu, sulu heterojen süspansiyonlarda incelenmiştir. TiO_2/UV fotokataliz, rengin hızlı bir şekilde giderilmesini sağlamakla kalmamış, aynı zamanda boyanın oksidasyonunu gerçekleştirerek karbon, azot ve kükürt heteroatomlarının sırasıyla CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- ve SO_4^{2-} olarak mineralizasyonunu sağlamıştır. Ayrıca, aromatik bileşiklerdeki ardışık hidroksilasyon reaksiyonları sonucu oluşan ara ürünler detaylı bir şekilde incelenmiş ve aromatik halkaların açılmasıyla bozunma yolu belirlenmiştir. Bu bulgular, TiO_2/UV fotokatalizinin tekstil endüstrilerindeki seyreltilmiş atıksuların arıtımında kullanılabilecek etkili bir yöntem olabileceğini göstermiştir [99].

Önal yaptığı çalışmada, titanyum oksit karbon nitrür ($\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$) ve benzen katkılı karbon nitrür ($\text{BD-C}_3\text{N}_4$) destek malzemeleri sentezlenmiş ve metal nanoküpleri (%0,5 Au, %0,5 Pd ve %3 Pd), klasik emdirme-indirgenme yöntemiyle hazırlanmıştır. Metal tuzları oda sıcaklığında çözeltide destek malzemesi yüzeyine yüklenmiş ve ardından NaBH_4 ile indirgenmiştir. Fotokatalitik etkinlik testleri, MM'nin bozunması ve Cr(VI) iyonunun Cr(III)'e indirgenme reaksiyonlarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, %0,5 Au@ $\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$, %0,5 Pd@ $\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ ve %3 Pd@ $\text{BD-C}_3\text{N}_4$ nanokatalizörlerinin daha yüksek etkinlik gösterdiğini göstermiştir. Fotokatalizörlerin tekrar kullanılabilirlik testlerinde ise, MM'nin bozunmasında %0,5 Au@ $\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$, %0,5 Pd@ $\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ ve %3 Pd@ $\text{BD-C}_3\text{N}_4$ fotokatalizörleri sırasıyla etkili performans göstermiştir. Cr(VI) indirgenme reaksiyonunda benzer başarı elde edilmiştir. Bu bulgular, nanokatalizörlerin toksik boyar maddelerin atıksulardan giderilmesinde ve çevresel uygulamalarda potansiyel olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur [100].

Seloğlu yaptığı çalışmada, endüstriyel atıksularda bulunan fenol ve MM'nin ileri oksidasyon prosesleri (İOP) yöntemi ile renk ve TOK giderimi verimleri incelenmiştir. Deneylerde, fenol ve MM boyar madde çözeltilerinin renk giderimi ve TOK giderimi verimlerine, başlangıç konsantrasyonu, hava besleme hızı, ZnO konsantrasyonu ve degradasyon süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. İOP yöntemi ile her iki organik kirletici için de etkili renk giderimi sağlanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon sürecinde, fenol ve MM konsantrasyonlarının arttıkça renk giderimi veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, katalizör yüzeyinin kirletici molekülleriyle doldurulması ve hidroksil radikalının üretiminin azalması ile açıklanmıştır. Ayrıca, hava akış hızının artması ile renk giderimi veriminin arttığı, ZnO miktarının artışı ile ise MM için renk

giderimi veriminin yükseldiği tespit edilmiştir. Karıştırma hızının, boya giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Degredasyon süresi ve sıcaklık artışı ile renk ve TOC giderimi verimlerinin arttığı bulunmuş, ayrıca fenol ve MM için elde edilen reaksiyon hız sabitlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmış, fenolün aktivasyon enerjisinin MM'den daha yüksek olduğu görülmüştür [101].

Kaymaz yaptığı çalışmada, düşük maliyetli ve toksik olmayan BD-C₃N₄ nanokompoziti piroliz termal polikondensasyon yöntemiyle ve farklı ağırlıklarda (%2 ve %10) BD- C₃N₄ içeren ZnO/BD-C₃N₄ nanokompoziti, literatürde tarif edilen yöntemle hazırlanmıştır. ZnO/BD-C₃N₄ nanomalzemesinin fotokatalitik etkisi, görünür ışık altında MM'nin bozunması incelenmiştir. Deneyler sonucunda, %2 ZnO içeren ZnO@BD-g-C₃N₄ fotokatalizörünün daha iyi fotokatalitik etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, yapılan tekrar kullanılabilirlik testlerinde, %2 ZnO içeren ZnO@BD-g-C₃N₄ fotokatalizörü beşinci kullanımında bile %88,6 fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Bu sonuçlar, ZnO@BD-g-C₃N₄ nanokatalizörünün MM' nin bozunmasında etkin olduğunu, yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduğunu ve görünür ışık altında aktif fotokatalizörlerin geliştirilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir [88].

Orhan yaptığı çalışmada, sentezlenen SnO₂ NP'lerinin fotokatalitik etkinliği, UV ve halojen ışık altında MM ve krom(VI) çözeltileri üzerinde spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. UV ışık altında MM'nin giderimi 20 dakikada %100'e ulaşırken, halojen ışık altında 120 dakika sonunda %94 verim elde edilmiştir. Krom(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinde ise UV ışık altında 10 dakikada %100 verim sağlanmış, halojen ışık altında ise 120 dakikada %93 verim elde edilmiştir. MM için en uygun katalizör yüklemesi 0,6 g.L⁻¹, krom(VI) için ise 0,4 g/L olarak belirlenmiştir. Fotokatalizörlerin tekrar kullanılabilirliği test edilerek, kararlı bir etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir [102].

El-Sharkawy et al., yaptığı çalışmada, MM'nin fotokatalitik bozunumu, 25 °C ve pH 8 koşullarında incelenmiştir. UV ışınlaması sırasında belirli zaman aralıklarında MM'nin konsantrasyonu ölçülmüş ve katalizör olmadan yapılan kontrol deneylerinde MM'nin tamamen bozunmadığı, 25 saat sonunda %37'sinin ayrışmadan kaldığı gözlemlenmiştir. Titanyum katalizör, MM'yi 22 saatte tamamen bozarken, SiTW₄ ve SiTW₈ katalizörleri bu süreyi sırasıyla 10 ve 14,5 saate düşürmüştür. Bozunmanın temel mekanizması, yüzey hidroksil gruplarının etkisiyle MM'nin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu olmuştur.

Desorpsiyon testleri, MM'nin aktif karbonlardan kolayca geri kazanılamadığını ve çevresel risk oluşturabileceğini, ancak fotokatalitik bozunma ile CO₂, H₂O ve diğer zararsız maddelere dönüşerek tamamen uzaklaştırılabildiğini göstermiştir. Fotokatalitik yöntem, MM'nin sulu çözeltiden renk giderimi için adsorpsiyona kıyasla daha etkili ve çevre dostu bir seçenek sunmuştur [103].

Rauf et al., yaptığı çalışmada, %10 molar Cr⁺³ içerikli Cr-Ti ikili oksit (Ti-10Cr), sol-jel yöntemi ile hazırlandı. MM Ti-10Cr varlığında fotoindüklenmiş bozunumu UV-vis absorpsiyonu ile incelenmiştir. 668 nm'de ölçülen boya çözeltisinin absorpsiyon yoğunluğu, katalizör varlığında ışınlama üzerine zamanla azalmıştır. pH 7'de Ti-10Cr katalizörünün varlığında boyanın %70'lik maksimum bozunma verimine ulaşılmıştır [104].

1.12. Yeni Nesil NK Adsorbanlar

Yapılan araştırmalar, adsorpsiyon bazlı malzemelerin ağır metaller, ilaçlar ve diğer yeni nesil kirleticiler de dahil olmak üzere, çevresel ortamdaki çeşitli kirleticileri yüksek verimlilikle giderebildiğini göstermiştir.

Adsorpsiyon, tüm su ve atıksu arıtma yöntemleri arasında basitliği, etkinliği ve uygulanabilirliği sayesinde giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Özellikle nanoadsorban malzemelerin kullanımı, su kirliliği gibi çevresel sorunlara çözüm sunmada umut vadeden bir yaklaşım olarak dikkat çekmektedir. Nanoadsorbanların üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri, geleneksel adsorbanlara kıyasla daha yüksek performans ve kalite sağlamalarının yanı sıra, çok çeşitli uygulama alanlarında fayda sunmaları nedeniyle bu malzemelere olan ilgiyi artırmaktadır. [105].

Nanoadsorban, yüksek yüzey alanı, yüksek kimyasal reaktivite, iletkenlik, katalitik, seçicilik, manyetik ve optik özellikler gibi bir dizi olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir [106,107]. Yüksek yüzey alanı, çeşitli kirleticilerin nanoadsorbanla reaksiyona girmesi için daha fazla sayıda aktif bölge sunar. Bu özellikler onları, karşılık gelen toplu malzemelerden daha iyi adsorban yapar [107].

1.12.1.Yeni Nesil NK Adsorbanlar ile Yapılan Uygulamalar

g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK Malzemesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Tram et al., yaptığı çalışmada, g-C₃N₄@CoFe₂O₄/ İndirgenmiş grafen oksitin (GCN/CF-rGO) fotokatalitik aktivitesi, sulu çözeltide Tetrasiklin'in (TC) bozunması yoluyla incelemiştir. TC ayrışma verimliliği, 240 dakikalık reaksiyondan sonra %95'e kadar yükselmiş olup, her bir bileşen malzemeninkinden daha yüksektir. GCN/CF-rGO, görünür ışık altında TC ayrışma reaksiyonunda etkili uygulama için potansiyel bir katalizör olduğu belirlenmiştir [108].

Hassanzadeh et al., yaptığı çalışmada, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ nanokompozitleri, sulu ortamlarda MM, rodamin B (RhB) ve metil turuncu (MO) boyaalarının H₂O₂ destekli sonodegradasyonunda yeni bir manyetik olarak ayrılabilir sonokatalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, kısa süreler içinde (30-35 dakika) boyaaların tamamen (yaklaşık %100) bozunduğunu göstermiştir. Grafitli karbon nitrürün (g-C₃N₄) sonokatalitik aktivitesi, CoFe₂O₄ modifikasyonu ile büyük ölçüde artırılmıştır. Deneyler, g-C₃N₄/CoFe₂O₄ nanokompozitlerinin, ultrasonik ışınlama altında boyaaların bozunması için H₂O₂'nin aktivasyonu yoluyla bir hidroksil radikali ([•]OH) üretici olarak hizmet ettiğini göstermiştir. Dahası, manyetik sonokatalizör, harici bir mıknatısla çözeltiden ayrılabilmiş ve gözlemlenebilir bir aktivite kaybı olmadan birkaç kez yeniden kullanılabilmiştir [109].

Ajami ve Sheibani yaptığı çalışmada, g-C₃N₄/CoFe₂O₄ nanokompozitinin fotokatalitik performansı, görünür ışık ışınlama altında sulu çözeltide MM bozunmasıyla değerlendirilmiştir. g-CN ve CF'nin bileşiminin, MM'nin bozunmasında g-CN veya CF'yi bu amaçla ayrı ayrı kullanmaktan daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü MM'nin bozunmasını g-CN tarafından %58'den nanokompozit tarafından %64'e çıkarmıştır. Bu durum, CF ve g-CN arasındaki sinerjik etkiye atfedilmiştir. g-CN ve CF'den bir nanokompozit yaparak fotokatalistin bant aralığı enerjisi azalmış (1,67 eV) ve yük taşıyıcı üretimi ve ayrılması daha verimli gerçekleşmiştir. Böylece fotokatalizörün yüzeyindeki kirleticilerin adsorpsiyonu ve bozunması daha yüksek oranda gerçekleşmiştir [110].

Ajami et al., yaptığı çalışmada, fotokatalizörlerin optik özelliklerini analiz etmiş ve CF ve CN arasındaki hetero yapı oluşumunun daha iyi ışık emilimine, bant aralığı enerjisinde azalmaya ve yük taşıyıcılarının ayrılmasının iyileştirilmesine yol açtığını göstermiştir. Sentezlenen farklı nanokompozitler arasında, 400 mg/L CF/25 ağırlıkça % CN nanokompoziti, MM'nin %100'ünü parçalayarak 180 dakikada en iyi fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Mott-Schottky analizi ve temizleme deneyleri, ana aktif tür olarak süperoksit radikallerini ortaya koymuş ve CF/CN nanokompoziti için parçalanma yolunda bir S-şeması mekanizması önerilmiştir. Optimize edilmiş nanokompozit, MM'nin %98'in üzerinde parçalanmasıyla üç döngüden sonra yüksek kararlılık göstermiştir. Sonuç olarak, CF/25CN nanokompozitinin antibakteriyel özelliği *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı değerlendirildi ve 30 dakikada her iki bakterinin de %99,9'unu parçalayarak mükemmel bir performans sergilemiştir [111].

Dharani et al., yaptığı çalışmada, sentezlenen malzemeleri Rhodamine-B (RhB) boyasının ayrışması için kullanmıştır. Sonuç olarak, CoFe₂O₄/gC₃N₄ NK, görünür ışık uyarısı altında RhB boyasının parçalanması için iyi bir fotokatalitik performans göstermiştir. Tetiklenen görünür ışığa göre, CoFe₂O₄/gC₃N₄ NK için fotokatalitik bozunma hızı 120 dakikada %57 olarak bulunmuş ve bu, saf CoFe₂O₄ (%28) ve gC₃N₄ (%10) katalizörleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek olmuştur. Bu sonuçlar, hazırlanan NK'nın saf malzemelerine kıyasla fotokatalitik işlem sırasında daha verimli çalıştığını göstermiştir [112].

Weldekirstos et al., yaptığı çalışmada, sentezlenen malzemelerin fotokatalitik verimliliğini MM'nin bozunmasıyla araştırmıştır. Sentezlenen malzemeler arasında gC₃N₄/CoFe₂O₄, gC₃N₄ ve CoFe₂O₄'ten %97,4'lük en yüksek fotokatalitik verimliliği göstermiştir. Bu, bant aralığının artırılmasından kaynaklanmış ve fotokatalitik reaksiyon sırasında elektron-delik çiftlerinin rekombinasyon oranını etkili bir şekilde azaltmıştır [113].

Nanokil@VS₂ NK Malzemesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Nanokil ile İlgili Literatür Çalışmaları

Türkyılmaz yaptığı çalışmada, sulu çözeltilerden halosit nano kil yüzeyine MM'nin adsorpsiyonunu pH ve sıcaklık gibi parametreler kullanarak incelemiştir. Adsorpsiyon prosesinin 24 saat içinde dengeye ulaştığı ve halosit nano kil yüzeyinde MM'nin adsorplanmış miktarının artan pH ve sıcaklıkla birlikte arttığı bulunmuştur. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edilmiş ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile oldukça iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir. Q_{max} ; $13.1 \times 10^5 \text{ mol.g}^{-1}$ ve K ; $44.25 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca metilen mavisi için reaksiyon kinetiği deneyleri yapılmış ve reaksiyon kinetiğinin 2. derece kinetiğe uyduğu bulunmuştur [114].

Kryuchkova et al., yaptığı çalışmada, kil adsorbanlarının arıtma amaçlı tekrar tekrar önerildiğini ancak doğal killerin hidrofilik olduğunu ve hidrofobik farmasötikleri yakalamakta verimsiz olabileceğini belirtmiştir. Bu makalede, saf montmorillonit (MMT) ve stearil trimetil amonyumla modifiye edilmiş montmorillonitin (hidrofobik MMT-STA) karbamazepin, ibuprofen ve parasetamol farmasötiklerine yönelik adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyonun verimliliği, değişen çözelti pH'ı, sıcaklık, temas süresi, farmasötiklerin başlangıç konsantrasyonu ve adsorbat/adsorban kütle oranı altında incelenmiştir. MMT-STA, incelenen tüm farmasötikleri saf MMT'den daha iyi şekilde gidermiştir. Hidrofobik montmorillonitin farmasötiklere adsorpsiyon kapasitesi karbamazepin (%97) > ibuprofen (%95) > parasetamol (%63-67) şeklinde sıralanmıştır. Adsorpsiyon izotermi en iyi Freundlich modeli ile tanımlanmıştır. 10-50 µg/mL'lik farmasötik konsantrasyon aralığında, adsorbatların adsorbanlara göre en uygun kütle oranı 1:300, pH 6 ve 25 °C'lik bir sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, MMT-STA karbamazepin, ibuprofen ve parasetamolün suyun dekontamine edilmesi için etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır [115].

El Haouti et al., yaptığı çalışmada, iki katyonik boya olan toluidin mavisi (TM) ve kristal menekşe (KM) boyalarının bir Na-montmorillonit nanokili üzerindeki adsorpsiyon izotermi ve kinetik davranışını incelemiştir. Adsorban dozajının etkisi incelenmiş ve dozajın 0,1'den 1,2 g.L⁻¹'e çıkarılmasının, KM için giderim verimliliğini %76'dan %99,61'e ve TM için %82'den %99,66'ya kadar artırdığı bulunmuştur. Langmuir

izoterminin adsorpsiyon sonuçlarını iyi bir şekilde tahmin ettiği, psödo-ikinci dereceden modelin ise adsorpsiyon kinetiğini doğru bir şekilde tanımladığı belirtilmiştir. Her iki boya için maksimum adsorpsiyon pH 11'de meydana gelirken, TM için maksimum adsorpsiyon kapasitesi $5,8 \text{ mmol.g}^{-1}$, KM için ise $5,40 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, pH'ın etkisi incelendiğinde, çözelti pH'ı 4'ten 11'e değiştiğinde KM boyası ve TM boyası için uzaklaştırma verimliliğinin sırasıyla %50'den %99'a ve %38'den %98'e çıktığı tespit edilmiştir [116].

Shirsath et al., yaptığı çalışmada, sentezlenen nanokil kullanılarak boya kirleticilerinin giderilmesinde adsorpsiyonun uygulanabilirliğini incelemiştir. Çalışmalarında, poli(akrilik asit)-bentonit-FeCo nanokompozit hibrit hidrojel, ultrasonla birleştirilmiş bir polimerizasyon işleminde hazırlanmıştır. Maksimum adsorpsiyonun pH 9'dan 11'e çıkarıldığında meydana geldiği bulunmuş ve bunu, bu pH aralığında ayrışan adsorban içindeki COOH fonksiyonel gruplarının varlığına bağlamışlardır. Sıcaklığın adsorpsiyon işlemini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Hidrojel ve ultrason kombinasyonu daha fazla tutulumla sonuçlanmıştır (%97 giderim 5 saatte elde edilmiştir). Ayrıca, sentezlenen nanokil için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 13 mg.g^{-1} olduğunu, bunun 35°C 'de ve 11 pH'ta elde edildiğini belirtmişlerdir [117].

Salam et al., yaptığı çalışmada, sudan Orange G boyasını gidermek için farklı nanokillerin uygulanmasını incelemişlerdir. Hidrofilik bentonit nanokil, trimetil stearyl amonyum içeren yüzey modifiye montmorillonit nanokil, oktadesilamin içeren yüzey modifiye montmorillonit nanokil, metil dihidroksietil hidrojene donyağı amonyum içeren yüzey modifiye montmorillonit nanokil ve halloysit nanokil gibi farklı adsorbanlar kullanılmıştır. Sonuçlar, oktadesilamin içeren yüzey modifiye montmorillonit nanokilinin yaklaşık %98'lik giderimle en etkili adsorban olduğunu göstermiştir. Farklı deneysel koşullar altında yapılan analizler, adsorban dozajının artırılmasının adsorpsiyon kapasitesini artırabileceğini, ancak belirli bir eşiğin ötesindeki daha fazla artışın adsorban kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Ayrıca, pH 2'den 4'e çıkarıldığında giderme verimliliğinin neredeyse %13 arttığı gözlemlenmiştir. Sistemdeki sıcaklığın artırılması da adsorpsiyonda bir artışa (%40'a yakın) neden olmuştur [118].

VS₂NP ile İlgili Literatür Çalışmaları

Joseph ve Aneesh yaptığı çalışmada, görünür ışıkla yönlendirilen fotokataliz, organik boyaların bozunmasındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Toksik boyaların toksik olmayan formlara dönüştürülmesi, mevcut senaryoda önemli bir gereklilik olmuştur. MM, kağıt ve tekstil endüstrilerinde kullanılan bu tür bir boyadır. Geçiş metali dikalkogenitler, iki boyutlu katmanlı yapıları ve düşük bant aralıkları nedeniyle boya bozunması için etkili katalizör olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada, hidrotermal olarak sentezlenen SnS₂, WS₂ ve VS₂ nanoyapıları, görünür ışık altında MM'nin fotokatalitik bozunması açısından incelenmiştir. Nanoyapıların yapısal, morfolojik ve optik özellikleri de detaylı bir şekilde tartışılmıştır. VS₂ nanopulları, MM'nin bozunmasında SnS₂ ve WS₂ nanoyapılarından üstün katalitik özellikler göstermiştir. MM bozunmasının %99'u, NaBH₄ varlığında VS₂ kullanılarak 10 dakikada elde edilmiştir. Bu çalışma, organik boyaların bozunması için yeni ve etkili bir görünür ışıkla çalışan fotokatalizöre ilişkin değerli bir bakış açısı sunmuştur [119].

Niu et al., yaptığı çalışmada, hidrotermal bir yol aracılığıyla, görünür ışık altında fotokatalitik hidrojen evrim reaksiyonu (HER) için yeni bir CdS/VS₂ heteroyapılı nanopartikül başarıyla sentezlenmiştir. Deneysel sonuçlar, VS₂'nin görünür ışığın emilimini artırabileceğini, elektron transfer hızını hızlandırabileceğini ve CdS fotokatalizörü üzerinde fotojenere edilmiş elektron-delik çiftlerinin rekombinasyonunu engelleyebileceğini göstermiştir. Dahası, optimum CdS/VS₂ (0,2 ağırlıkça %) hibriti, saf CdS muadilinden 16 kat daha yüksek fotokatalitik HER aktivitesi sergiler ve hatta %1 ağırlıkça platin yüklü CdS'yi bile geride bırakmıştır. Bu çalışma, yüksek verimli fotokatalitik H₂ evrimi için CdS fotokatalizörünün verimli, asil metal içermeyen eş katalizörlerini keşfetmeye yeni bir ivme kazandırmıştır [120].

Tez kapsamında kullanılan yenilikçi bir yöntem olan nano ölçekli adsorbanlara ilişkin ayrıntılı bilgiler aşağıda sunulmaktadır.

1.12.2. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK Malzemesi

Çalışma-1 kapsamında, kanser tedavisinde kullanılan pazopanib'in hastane atıksularında tayini amaçlanmıştır. Bu doğrultuda g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK malzemesi sentezlenmiş olup, bu malzemeye ilişkin genel literatür bilgileri aşağıda sunulmuştur.

CoFe₂O₄ NP'nin Genel Özellikleri

Manyetik nanoparçacıklar, yüksek yoğunluklu manyetik kayıt, manyetik sıvılar, veri depolama, spintronik, güneş pilleri, sensörler ve kataliz gibi alanlarda sahip oldukları geniş potansiyel uygulamalar nedeniyle son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu nanoparçacıklar arasında kobalt ferrit (CoFe₂O₄), üstün elektromanyetik performansı, yüksek kimyasal kararlılığı, mekanik sertliği, belirgin kübik manyetokristalin anizotropisi, düşük maliyet, yüksek katalitik aktivite ve mükemmel elektriksel iletkenliklerle çevre dostu olması açısından özellikle dikkat çekmiştir. Bu özellikleri, kobalt ferriti video ve ses kasetleri, yüksek yoğunluklu dijital kayıt ortamları ve manyetik sıvılar gibi ticari elektronik uygulamalar, kataliz, fotokataliz, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, piller ve diğer birçok alanda kullanım için için umut verici bir aday yapmaktadır [121,122,123].

Kübik-spinel yapıdaki CoFe₂O₄, önemli bir demir oksit malzeme sınıfını temsil eder. O₂⁻ iyonları fcc (yüzey merkezli kübik) sıkı paketlenme oluştururken, Co²⁺ ve Fe³⁺ katyonları tetrahedral ve oktahedral bölgeleri işgal eder. Bu yapısal düzenleme, O₂⁻ iyonları aracılığıyla süperdeğişim etkileşimlerini oluşturarak antiparalel alt kafesler arasında ferrimanyetik bir yapı meydana getirir [124,125].

CoFe₂O₄, yüksek kübik manyetokristalin anizotropisi, yüksek koersivite ve orta seviyede doygunluk mıknatıslanması gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. Ayrıca, CoFe₂O₄ NP'lerinin ışık kaynaklı koersivite değişimi gibi ilgi çekici fotomanyetik özellikler sergilediği de yakın zamanda tespit edilmiştir [126].

Metal oksit nanopartikülleri, yüksek yoğunluklu veri depolama, manyetik rezonans görüntüleme ve hedefe yönelik ilaç dağıtımı gibi çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahiptir. Bu tür uygulamalar genellikle belirli boyutlara ve dar bir boyut dağılımına sahip nanopartiküller gerektirdiğinden, bu özellikleri sağlayan üretim yöntemleri büyük bir araştırma alanı oluşturmuştur. Özellikle, spinel yapıdaki demir oksitler (MFe₂O₄), manyetik özelliklerinin yanı sıra spinel kristal yapısını bozmadan iki değerlikli M²⁺ katyonlarının (ör. Mn, Co, Ni, Zn) kimyasal bileşimini değiştirme esnekliği sunmaları nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu nanopartiküller genellikle birlikte çöktürme, mikroemülsiyon sentezi, sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntem gibi tekniklerle sentezlenmektedir. Ancak, bu üretim süreçleri pH ve sıcaklık gibi çevresel değişkenlere

karşı oldukça duyarlı olup, bu durum ürünlerin boyut ve morfolojisini önemli ölçüde etkileyebilmektedir [127].

g-C₃N₄ NP'nin Genel Özellikleri

g-C₃N₄, son yıllarda enerjiyle ilgili birçok alanda uygulama potansiyeli taşıyan yeni bir yarı iletken fotokatalizör olarak giderek daha fazla ilgi görmektedir. Grafit karbon nitrür (gC₃N₄) nanomalzemeleri, büyük özgül yüzey alanı , orta düzeyde enerji aralığı (~2,7 eV), üstün elektronik özellikler, bol miktarda fonksiyonel grup ve yüzey kusurları gibi özel fizikokimyasal özellikleri nedeniyle disiplinler arası alanların dikkatini giderek çekmiştir. Bu özellikler, yüksek kimyasal kararlılığa, fotokatalitik reaksiyon için iyi görünür ışık emilimine ve metal iyonlarının ve organik moleküllerin bağlanması için yüksek adsorpsiyon kapasitesine yol açmaktadır [128,129].

Benzersiz elektron konfigürasyonu, özel optik yapısı ve yüksek termal kararlılığı gibi özellikleri nedeniyle g-C₃N₄, oksijen indirgeme reaksiyonları, heterojen kataliz, su ayrışması, organik kirleticilerin fotodegradasyonu gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, g-C₃N₄ toksik olmayan ve ucuz bir malzemedir; siyanamid ve disiandiamid gibi azot açısından zengin öncüllerin termal yoğunlaşmasıyla kolayca elde edilebilir. Bununla birlikte, g-C₃N₄'ün fotojenere edilmiş elektron-deliğin yüksek rekombinasyon oranı, düşük yüzey alanı ve düşük iletkenlik gibi bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. gC₃N₄'ün iyi kararlılığı, kimyasal ve fiziksel yöntemlerle modifikasyonunu kolaylaştırarak bu eksikliklerin giderilmesine olanak tanımaktadır. [130].

1.12.3. Nanokil@VS₂ NK Malzemesi

Çalışma-2 kapsamında, endüstriyel atıksularda yaygın olarak karşılaşılan boyar bir madde olan MM'nin, sentezlenen Nanokil@VS₂ NK malzemesi kullanılarak adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma yöntemleriyle giderimi incelenmiştir. Bu kapsamda kullanılan Nanokil@VS₂ NK malzemesine ilişkin genel literatür bilgileri aşağıda sunulmuştur.

Nanokil'in Genel Özellikleri

Katmanlı silikatlar veya eser miktarda metal oksit ve organik madde içeren kil mineralleri içeren bir malzeme sınıfına "Kil" denir. Feldispat kayaçlarının zamanla aşınması ve

yıpranmasıyla oluşan bu malzemeler genellikle değişken miktarlarda demir, magnezyum, alkali metaller, alkali toprak ve diğer katyonlardan oluşur. Kimyasal bileşim ve kristal yapı açısından birkaç kil sınıfı mevcuttur. Doğal killer, " SiO_2 " ve " AlO_6 " birimlerinin yapısal dönüşümlü tabakalarıyla ilişkili 1: 1 (kaolinit), 2: 1 (montmorillonit ve vermikülit) ve 2:2 (klorit) oranlarına göre üç gruba ayrılır. Bundan sonra “nanokil” olarak adlandırılan bu katmanlı kristallerin en boy oranları 100 ila 1000 arasında değişir ve kalınlıkları nanometre mertebesinde. Bu nano-plakçıklar zayıf van der Waals (vdW) ve elektrostatik etkileşimlerle paralel olarak birbirine bağlanır ve karşılık gelen katmanlar arası boşluğa “Galeri” veya “Katmanlar arası” denir. Katmanlar içindeki bazı elementlerin doğal iyonik yer değiştirmesi nedeniyle nanokil katmanlarında negatif yükler oluşacaktır (örneğin, Mt için Al^{3+} ile Mg^{2+} veya hektorit için Mg^{2+} ile Li^+). Oluşan negatif yükler, yüklü katmanlar arasına yerleştirilen H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} veya Ca^{2+} katyonları tarafından nötralize edilir [131].

Doğal kil minerallerinin kristal yapısı, üstte OH iyonları ve ortada Al iyonları bulunan tetrahedral levhalar ve oktahedral yapılarla karakterize edilir. Kristalde, her tetrahedron O ile koordinelidir, komşu tetrahedronlara üç köşeli bir bağlantı ile bağlanır ve altıgen 2D ağ yapısı oluşturur [132].

Nanokiller, moleküler yapılarının geometrisine göre düzlemsel veya tübüler olarak sınıflandırılabilir. Düzlemsel katmanlı nanosilikatlar arasında montmorillonit (MMT), bentonit (BNT), kaolinit, hektorit ve laponit yer alırken, halloysit (HNT) tübüler bir nanokil örneği olarak öne çıkmaktadır [133]. Bu sınıflandırma kapsamında, nanokil, katmanlı mineral silikatların nanopartiküllerini ifade eden genel bir terimdir [134].

Kompozitler, genellikle farklı özelliklere sahip malzemeleri birleştirerek tasarlanan katı çok fazlı malzemelerdir ve bu nedenle kompozitler alaşımlar ve harmanlar gibi diğer karışım maddelerinden farklılaşır. Kil kompozitler, yüksek elastikiyet modülü, termokimyasal özellikler, manyetik özellik, alev direnci özelliği, iyileştirilmiş yoğunluk, nispeten büyük yüzey alanları ve optoelektronik gibi çeşitli ve üstün özellikleri nedeniyle artık "umut verici gelişmiş malzeme" olarak kabul edilmektedir. Tüm bu özellikleriyle kil kompozitler biyomedikal, inşaat, otomotiv, iyileştirme teknolojisi, petrol endüstrisi, atıksu arıtma ve havacılık gibi birçok alanda başarıyla kullanılmaktadır [135].

VS₂ NP'nin Genel Özellikleri

Geçiş metali dikalkojenitler (GMDK'ler), MX₂ katmanlarının van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulduğu iki boyutlu malzemelerdir. Bu katmanların orta kısmı geçiş metali atomlarından oluşurken, üst ve alt katmanları kalkojen atomları (S, Se veya Te) oluşturur. Katman içindeki atomlar güçlü kovalent bağlarla bir araya gelirken, katmanlar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimleri sayesinde GMDK'ler kolayca tek katmanlarına ayrılabilir. Bu özellikleri, onları iki boyutlu yapılar için ideal hale getirir.

Son zamanlarda, yarı iletken (örneğin MoS₂, MoSe₂), metalik (örneğin VSe₂, NbS₂) ve yalıtkan (HfS₂) gibi GMDK'ye çok fazla ilgi gösterildi. Bu, bu malzemelerin düşük maliyetli, basit işleme, geniş bulunabilirlik, belirgin darlık, üstün katalitik performans, elektronik, optik, mekanik, manyetik özellikleri, fotoelektrik aygıtlar, enerji depolama, Li-ion piller, kimyasal ve özel fiziksel özelliklerinin bir sonucudur. Bu GMDK malzemeleri arasında, molibden disülfür (MoS₂) ve vanadyum disülfür (VS₂) olağanüstü özelliklere ve yüksek dayanıklılığa sahiptir. Bu malzemeler sıklıkla geçiş metallerinin hem boyutundan hem de elektronik yükünden etkilenir ve bu da çeşitli ayırt edici özellikler ve gelişmiş katalizör performansı ile sonuçlanır. Yarı iletken geçiş metali dikalkojenitleri (GMDK'ler), küçük bant aralıkları nedeniyle etkili görünür ışık çalışan fotokatalizörler olarak önemli ilgi görmektedir [136,137,138].

Vanadyum disülfür (VS₂) , S-V-S katmanları ile istiflenmiş katmanlı, 5,76 Å'lık bir ara katman aralığına sahip grafit benzeri bir yapıya sahip altıgen bir kristaldir ve katmanlar, Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla birbirine bağlanmıştır. VS₂, benzersiz yapı özellikleri nedeniyle nem duyarlılığında, süper kapasitörlerde, ara katmanlamada ve Li-ion pillerde potansiyel uygulamalara sahiptir. Ek olarak, VS₂ nanoyapılarının ferromanyetizma özellikleri bildirilmiştir. VS₂ nanoyapıları, solvotermal yöntem, VO_x öncüsünün sülfürlenmesi ve toplu VS₂'nin pul pul dökülmesi gibi çeşitli sentez yöntemleriyle hazırlanmıştır. Ancak, bu nanoyapıların sentezi, zahmetli işlem basamakları, zorlu deneysel koşullar ve toksik gazların (örneğin H₂S) kullanımı nedeniyle büyük bir zorluk teşkil etmektedir [137,138,139]. Alternatif olarak, eş-çöktürme, katı hal reaksiyonları, mikrodalga, sol-jel ve hidrotermal yöntemler hızlı, ekonomik ve VS₂ nanoyapılarının sentezi için uygun yöntemler olarak kabul edilmektedir. Bu

yöntemlerden hidrotermal sentez, ekonomi ve çevre açısından en avantajlı olanıdır [136,140].

Bu tez kapsamında Çalışma-1 ve Çalışma-2’de kullanılan NK malzemelerin sentez yöntemlerine ilişkin genel literatür bilgileri aşağıda sunulmuştur.

1.12.4. Solvothermal Sentez Yöntemi

Solvothermal yöntem, kristal büyümesini etkileyen çeşitli faktörlerin kontrol edilmesiyle, kristallerin yapısal ve kimyasal kusurlarını azaltarak istenen özelliklere sahip kristallerin elde edilmesine olanak tanır. Bu süreç, kristallerin morfolojisi, boyutu, gözenek yapısı ve işlevsellik seviyesini optimize etme imkanı sunar. Ayrıca, solvothermal yöntemler, düşük sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonları, çevre dostu süreçleri ve yüksek verimliliğiyle öne çıkan bir teknoloji olarak dikkat çeker [141]. Solvothermal sentez, metaller, yarı iletkenler, seramikler ve polimerler gibi çok çeşitli malzemelerin hazırlanmasında etkili bir yöntemdir. Bu süreç, genellikle orta ila yüksek basınç (1 atm ile 10.000 atm arasında) ve sıcaklık (100 °C ile 1000 °C arasında) koşulları altında organik bir çözücü kullanılarak, öncü maddelerin reaksiyonlarını kolaylaştırır [142]. Solvothermal yöntemler, reaksiyonların genellikle kapalı sistemlerde gerçekleştirilmesini içerir ve bu süreçte çözücüler, oluşan otojen basınç sayesinde kaynama noktalarının çok üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılabilir. Bu yöntem, reaktördeki otojen basıncı artırmak amacıyla kaynama noktalarının üzerine ısıtılan organik çözücülerin kullanımına dayanır. Bu sayede, reaktiflerin çözünürlüğü ve reaktivitesi artırılarak daha verimli ve kontrollü bir reaksiyon ortamı sağlanır. Bu yüksek sıcaklık ve basınç koşulları, reaktanların çözünürlüğünü ve reaktivitesini artırarak, geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen benzersiz reaksiyonlara olanak tanır. Solvothermal yöntemle üretilen ürünler genellikle kristalin özellik gösterir ve çoğu zaman tavlama gibi ek işlemlere gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir. Ayrıca, bu yöntemlerin ölçeklendirilebilir olması, üretim sürecini pratik hale getirir. Reaktör olarak sıklıkla teflon kaplı otoklavlar kullanılması, yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında güvenli bir çalışma ortamı sunar. Bu nedenle, solvothermal sentez, hem akademik araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir [143].

1.12.5. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez, nanomalzemelerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Hidrotermal sentez genellikle 100 °C ve 1 bar'ın üzerindeki sulu ortamlardaki heterojen reaksiyonları ifade eder [144]. Temel olarak çözelti reaksiyonuna dayalı bir yaklaşımdır. Hidrotermal sentezde, nanomalzemelerin oluşumu oda sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Çeşitli bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda doğrudan bir otoklavda hidroliz reaksiyonları yoluyla nanomalzemeler elde edilmesinden oluşur [145]. Hazırlanacak malzemelerin morfolojisini kontrol etmek için, reaksiyondaki ana bileşimin buhar basıncına bağlı olarak düşük basınç veya yüksek basınç koşulları kullanılabilir. Bu yaklaşım kullanılarak birçok nanomalzeme türü başarıyla sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminin diğerlerine göre önemli avantajları vardır. Hidrotermal sentez, yüksek sıcaklıklarda stabil olmayan nanomalzemeler üretebilir. Yüksek buhar basınçlı nanomalzemeler, minimum malzeme kaybıyla hidrotermal yöntemle üretilir. Sentezlenecek nanomalzemelerin bileşimleri, sıvı faz veya çok fazlı kimyasal reaksiyonlar yoluyla hidrotermal sentezde iyi kontrol edilebilir [146].

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Cihazlar

Ultra Performanslı Sıvı Kromatografi (UPLC) cihazı: Tez çalışmasında kullanılan ilaç etken maddesinin kromatografik ayırma ve tayin işlemleri, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde bulunan Agilent 1260 Infinity II modeline ait UPLC (800 bar sınırlı) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. UPLC sistemi; mobil faz rezervuarı, pompa, otomatik örnekleyici, kolon, degazer, dedektör, veri toplama ve işleme sisteminden oluşmaktadır.

UPLC kolon: UPLC cihazında kullanılan bir C18 kısa kolon (50 mm x 2.1 mm x 2.0 µm), USeM Araştırma ve Geliştirme Şirketi'nden temin edilmiştir. Bu kolon, yüksek çözünürlük ve hassasiyetle ayırım yapılmasını sağlayarak analizlerin etkinliğini artırmıştır.

UV-Vis spektrofotometre: Model kirletici olarak kullanılan MM boyar maddesinin adsorpsiyon ve fotokatalitik giderim çalışmalarında, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ERNAM) bulunan Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır.

Fotokatalitik reaktör: Tez çalışmasında sentezlenen multifonksiyonel nanokompozit malzemenin fotokatalitik performans deneyleri, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ERNAM) bulunan Uniterm marka ışık geçirgenliği bulunmayan özel tasarım fotokimyasal reaktörde, sisteme entegre bir manyetik karıştırıcı, bir güç kaynağı ve quartz hazne ile birlikte 400 Watt gücünde UV lamba kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FE-SEM ve EDX analizleri: Nanokompozitlerin yapısının, morfolojisinin ve kimyasal bileşiminin detaylı incelenmesi amacıyla, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM)'nde bulunan ZEISS marka Gemini 500 model Alan Emisyonlu Taramalı elektron Mikroskopu (FESEM) kullanılmıştır. Ayrıca, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ERNAM) bulunan ZEISS marka EVO LS10 model Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) da bu amaçla kullanılmıştır.

XRD analizi: Nanokompozitlerin kristal yapı analizleri, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM)'nde bulunan Panalytical marka Empyrean model X-ışını difraktometresi (XRD) kullanarak gerçekleştirilmiştir.

FT-IR analizi: Nanokompozitlerin bağ yapılarını aydınlatmak amacıyla Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM)'nde bulunan Perkin-Elmer marka 400 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır.

Zeta potansiyeli analizi: Sentezlenen nanokompozitlerin zeta potansiyel analizleri, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ERNAM) bulunan Malvern ZETASIZER Nano series Nano-ZS90 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Etüv: Nanomalzeme sentez ve kurutma işlemlerinde Memmert marka UN 55 model etüv kullanılmıştır.

Kül fırını: Nanomalzeme sentezinde PROTHERM FURNACES marka kül fırını kullanılmıştır.

Ultrasonik su banyosu: Hazırlanan çözelti ve numunelerin sonikasyon işlemleri için ISOLAB marka ultrasonik banyo cihazı kullanılmıştır.

Çalkalayıcı: Hazırlanan çözelti ve numunelerin çalkalanması işlemlerinde HEIDOLPH Unimax 1010 marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

Santrifüj: Son aşamada, yöntem uygulanan numunelerin ayrıştırılması için Hettich marka ROTOFIX 32 A ve UNIVERSAL 320 R model santrifüj cihazları kullanılmıştır.

Analitik terazi: Tartım işlemleri için 1 mg duyarlılıktaki OHAUS PIONEER marka analitik terazi kullanılmıştır.

pH metre: Çözeltilerin ve numunelerin pH'ı WTW Inolab pH 7110 ve Hach Lange HQ40 D marka multimetre model pH metreler ile ölçülmüştür.

Saf su cihazı: Deiyonize su, 18,2 MΩ•cm özdirençli ultra saf su üreten Milli-Q sistemi kullanılarak elde edilmiştir.

Manyetik karıştırıcı: Çözelti ve numunelerin karışımında HEIDOLPH MR Hei-Standard marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Mikropipet: Nichipet EXII (20-200µm ve 100-1000 µm) ve microlit (100-1000µm) marka mikropipetler kullanılmıştır.

Filtre: Filtrasyon aşamalarında, Chrom Filter marka şırınga filtreleri BOO39 (0,22µm) ve Microcult marka (0,45 µm) membran filtreler kullanılmıştır.

Mıknatıs: Katı faz ekstraksiyon yöntemindeki ayırım süreçlerinde, çözeltiden manyetik malzemenin ayrılması amacıyla neodimyum mıknatıs kullanılmıştır.

Havan: Sentezlenen malzemenin öğütülmesinde ISOLAB agat havan kullanılmıştır.

Solvothermal-Hidrotermal reaktör: Nanomalzeme sentezinde BAOSHISHAN marka reaktör kullanılmıştır.

İletkenlik, Çözünmüş oksijen ve Sıcaklık ölçüm cihazı: Atıksu numunelerinin iletkenlik, çözünmüş oksijen ve sıcaklık değerleri, Hach Lange HQ40 D marka multimetre kullanılarak ölçülmüştür. Bu cihaz, çok parametrelili analiz yapma kapasitesi sayesinde numunelerin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerini hızlı ve hassas bir şekilde tespit etmiştir.

Bulanıklık ve Serbest klor ölçüm cihazı: Atıksu numunelerinin bulanıklık ve serbest klor değerleri, HANNA Instruments HI83414 model cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Bu cihaz, hem bulanıklık ölçümleri hem de serbest klor tayininde yüksek hassasiyet sağlayarak, numunelerin su kalitesi parametrelerinin doğru bir şekilde belirlenmesine katkıda bulunmuştur.

Klorür (Cl^-) analiz cihazı: Atıksu numunelerinin klorür analizi HANNA Instruments HI83414 model cihaz kullanılarak ölçülmüştür.

Toplam organik karbon ve Toplam azot tayin cihazı: Atıksu numunelerinin toplam organik karbon ve toplam azot değerleri, SHIMADZU marka Total Organic Carbon Analyzer TOC-L ve Total Nitrogen Measuring Unit TNM-L cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu cihaz, numunelerdeki organik maddelerin ve azot içeriğinin hassas bir şekilde belirlenmesine olanak tanıyarak, su kalitesi parametrelerinin detaylı incelenmesini sağlamıştır.

KOI analiz cihazı: Atıksu numunelerindeki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi, HACH LANGE DR 1900 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, numunelerin KOİ değerlerini hassas bir şekilde ölçerek, suyun kirlenme derecesini belirlemede önemli bir veri sunmuştur.

Toplam çözünmüş katı (TÇK) analiz cihazı: Atıksu numunelerindeki toplam çözünmüş katı (TDS) değerleri, HACH Sension5 model cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Bu cihaz, çözünmüş katı madde miktarını doğru ve güvenilir bir şekilde belirleyerek, numunelerin su kalitesi değerlendirmesinde önemli bir parametre sunmuştur.

Amonyum analiz cihazı: Atıksu numunelerindeki amonyum miktarı, HACH LANGE DR 6000 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Bu yöntem, numunelerdeki amonyum konsantrasyonunun hassas ve doğru bir şekilde tespit edilmesini sağlamıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler

Deneyisel çalışmalarda çeşitli firmalardan temin edilen yüksek saflıkta reaktifler kullanılmıştır. Bu kapsamda; kobalt nitrat heksahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), etilen glikol ve NaOH (Sigma-Aldrich); demir(III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), sodyum asetat (CH_3COONa), üre, asetonitril (ACN), amonyum hidroksit solüsyon %25, amonyum klorür (NH_4Cl), sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4), sodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) ve dimetil sülfoksit (DMSO) (Merck); etanol, metanol ve 2-propanol, hidroklorik asit (HCl) (Isolab); amonyum asetat (Biomatik); ortofosforik asit (H_3PO_4) %85 (Carlo Erba) firmalarından temin edilmiştir. UPLC analizleri için UPLC saflıkta metanol ve asetonitril

(Sigma-Aldrich - Carlo Erba)'dan tedarik edilmiştir. Nanokil (partikül boyutu 30 nm) (Nanografi Nano Teknoloji), tiyoasetamid, amonyum monovanadat (Merck), Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesi (Sigma-Aldrich) firmalarından sağlanmıştır.

Çözelti Hazırlama

İlk çalışmada, 250 mg.L⁻¹ konsantrasyonunda pazopanib stok çözeltisi hazırlamak için 1:1 oranında su ve dimetil sülfoksit (DMSO) karışımı kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözelti +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir ve çalışma süresince deneylerde kullanılmıştır. 20 mM konsantrasyonda ve 500 mL hacminde amonyum asetat çözeltisi hazırlamak için, 0,77 g amonyum asetat tartılarak, 500 mL'lik balon joje içerisine eklenmiştir. Üzerine bir miktar saf su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda, homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti pH'ı 7 olacak şekilde ayarlanmış ve son hacim saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin saflığını artırmak amacıyla filtre edilerek, deneylerde kullanılmak üzere +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Pazopanib analizi için hacim oranı 47:16:37 olan amonyum asetat, metanol ve asetonitrilden oluşan bir mobil faz 0,420 mL.dk⁻¹ akış hızıyla kullanılmıştır.

İkinci çalışmada, 250 mL hacminde 1000 mg.L⁻¹ konsantrasyonunda MM stok çözeltisi hazırlamak için, 250 mg MM ($\pm 0,1$ mg hassasiyetle) tartılmış ve 250 mL balon joje içerisine eklenmiştir. Üzerine bir miktar saf su ilave edilerek ultrasonik banyoda 45 dakika tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Ardından, son hacim 250 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan MM stok çözelti, çalışma süresince deneylerde kullanılmıştır.

Tampon çözeltiler:

Bu çalışmada, farklı pH değerlerine sahip tampon çözeltilerinin hazırlanması amacıyla, Tablo 2.1'de belirtilen kimyasallar kullanılmıştır. Her bir tampon çözeltisi, belirlenen pH seviyelerinin elde edilmesi için belirli oranlarda karıştırılan bileşenlerle hazırlanmış ve son hacim saf su eklenerek 1 litreye tamamlanmıştır.

Tablo 1.1. Tampon çözeltilerde kullanılan bileşenler ve miktarları.

pH	Kullanılan Kimyasallar	Son Hacim
2	6,48 g NaH_2PO_4 + 3,94 mL H_3PO_4	1 L
4	2,03 g CH_3COONa + 4,87 mL HCl	1 L
6	15,92 g Na_2HPO_4 + 129,8 g NaH_2PO_4	1 L
8	50,817 g NH_4Cl + 3,66 mL NH_3	1 L
10	8,02 g NH_4Cl + 57,8 mL NH_3	1 L

Aşağıdaki prosedür doğrultusunda, çözeltilerin pH ayarlamaları için gerekli olan tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

pH 2,0 tampon çözeltisi: 6,48 g NaH_2PO_4 (sodyum dihidrojen fosfat) tartılarak 1000 mL'lik bir behere aktarılmış ve üzerine bir miktar saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 3,94 mL derişik H_3PO_4 (fosforik asit) çözeltisi eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Tampon çözeltinin pH'sı, kalibre edilmiş bir pH metrede 0,1 M NaOH (sodyum hidroksit) ve 0,1 M HCl (hidroklorik asit) çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve son hacim 1 litreye tamamlanmıştır.

pH 4,0 tampon çözeltisi: 2,03 g CH_3COONa (sodyum asetat) tartılarak 1000 mL'lik bir behere aktarılmış, üzerine bir miktar saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 4,87 mL HCl (hidroklorik asit) çözeltisi eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Tampon çözeltinin pH'sı, kalibre edilmiş bir pH metrede 0,1 M NaOH (sodyum hidroksit) ve 0,1 M HCl (hidroklorik asit) çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve son hacim 1 litreye tamamlanmıştır.

pH 6,0 tampon çözeltisi: 15,92 g Na_2HPO_4 (disodyum fosfat) ve 129,8 g NaH_2PO_4 (sodyum dihidrojen fosfat) tartılarak 1000 mL'lik bir behere aktarılmış, üzerine bir miktar saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Tampon çözeltinin pH'sı, kalibre edilmiş bir pH metrede 0,1 M NaOH (sodyum hidroksit) ve 0,1 M HCl (hidroklorik asit) çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve son hacim 1 litreye tamamlanmıştır.

pH 8,0 tampon çözeltisi: 50,817 g NH_4Cl (amonyum klorür) tartılarak 1000 mL'lik bir behere aktarılmış, üzerine bir miktar saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilene

kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 3,66 mL NH_3 (amonyak) çözeltisi eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Tampon çözeltinin pH'sı, kalibre edilmiş bir pH metrede 0,1 M NaOH (sodyum hidroksit) ve 0,1 M HCl (hidroklorik asit) çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve son hacim 1 litreye tamamlanmıştır.

pH 10,0 tampon çözeltisi: 8,02 g NH_4Cl (amonyum klorür) tartılmış ve 57,8 mL NH_3 (amonyak) ile birlikte 1000 mL'lik bir behere aktarılmıştır. Üzerine bir miktar saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Tampon çözeltinin pH'sı, kalibre edilmiş bir pH metrede 0,1 M NaOH (sodyum hidroksit) ve 0,1 M HCl (hidroklorik asit) çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve son hacim 1 litreye tamamlanmıştır.

2.3. Atıksu Numunelerinin Analizleri

Birinci çalışmaya konu olan atıksu numunelerinin temel kirlilik göstergelerinin ortaya konulması amacıyla aşağıda belirtilen parametrelerin analizleri yine alt başlıklarda verilen yöntemler kullanılarak tayin edilmiştir.

Ph, İletkenlik, Çözünmüş oksijen ve Sıcaklık ölçümleri

Atıksu numunelerinin homojen karışımı sağlandıktan sonra Hach Lange HQ40D marka multimetre cihazına monte edilebilir probalar ile pH, iletkenlik, çözünmüş oksijen ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür.

Bulanıklık ve Serbest klor ölçümleri

Bulanıklık ölçümü: Atıksu numuneleri sırasıyla HANNA Instruments HI83414 model bulanıklık ölçüm cihazına yerleştirilmiş ve cihazda bulanıklık okumaları yapılmıştır.

Serbest klor ölçümü: Numunelere HANNA Instruments HI93701-0 Free Chlorine Reaktifi ilave edildikten sonra, numuneler 2 dakika boyunca karıştırılmış ve ardından HANNA Instruments HI83414 model cihaz ile sonuçlar ölçülmüştür.

Toplam çözünmüş katı madde (TÇKM) analizi

Atıksu numunelerinin homojen karışımı sağlandıktan sonra, HACH Sension5 model cihaz kullanılarak numunelerdeki toplam çözünmüş katı değerleri ölçülmüştür.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi

KOİ ölçümleri, HACH LANGE DR 1900 model cihaz da HACH LCK714 KOİ marka kitler kullanılarak ölçülmüştür. KOİ tayinleri, hazır kitler üzerinde belirtilen reçetelere uygun şekilde yapılmıştır. Öncelikle hazır kitler bir miktar sallandıktan sonra üzerine analizi yapılacak numuneden 2 mL alınmıştır. Ardından numune eklenen kit 148 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca HACH LANGE LT 200 model termoreaktörde çözündürülmüştür. İşlem sonrasında, numuneler 15 dakika boyunca soğumaya bırakılmış ve soğuyan numuneler HACH LANGE DR 1900 model spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

Toplam organik karbon (TOK) ve Toplam azot (TN) analizi

Atıksu numunelerinin toplam organik karbon ve toplam azot değerleri, SHIMADZU marka Total Organic Carbon Analyzer TOC-L ve Total Nitrogen Measuring Unit TNM-L cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analizlerde belirli miktar numuneler sırasıyla filtrasyon düzeneğinde süzölmüş ve cihaza ait 20 mL'lik viallere aktarılmıştır. Ardından cihazda spektrofotometrik yöntem ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Amonyum analizi

Atıksu numunelerindeki amonyum miktarı, HACH LANGE DR 6000 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Analiz sırasında, 25 mL kör numune ve 25 mL analiz numunesi mezürlere alınmıştır. Numunelere 3 damla mineral stabilizör ve 3 damla polivinil alkol eklenerek karıştırılmış, ardından 1000 µL nessler reaktifi ilave edilmiştir. Karışımın renk dönüşümü gözlemlenmiş ve renk sarıya döndüğünde ölçüm gerçekleştirilmiştir.

Klorür (Cl⁻) analizi

Atıksu numunelerinin klorür analizi, HANNA Instruments HI83414 model cihaz kullanılarak titrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında, numuneye 2 damla K₂CrO₄ ilave edilip karıştırılmış ve renk sarıya döndüğünde, 0,025 N AgNO₃ çözeltisi ile rengi soğan kırmızısına dönene kadar titre edilmiştir. Ölçüm bu noktada alınarak sonuçlar kaydedilmiştir.

Toplam askıda katı madde (TAKM) analizi

Toplam askıda katı madde analizi Standart Methot 2540 D' ye göre yapılmıştır. Öncelikle filtrasyon düzeneği kurulmuştur. 105 °C'de etüvde 1 saat bekletilmiş, desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartımı alınmış filtre kâğıdı (0.45 µm) filtrasyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Filtre saf su ile ıslatılarak vakum edilmiş ve daha sonra çok iyi karıştırılmış 100 mL numune filtre edilmiştir. Süzme işlemi bittikten sonra huninin cidarları saf su ile iyice yıkanarak filtrasyon tamamlanmıştır. Filtre kâğıdı pens yardımıyla dikkatlice alüminyum veya paslanmaz çelikten bir tabla üzerine alınmış ve 103-105 °C'de etüvde 1 saat kurutulmuştur. Etüvde kurutulan filtre kağıdı desikatörde soğutulmuş ardından tartılmış ve elde edilen veriler üzerinden aşağıdaki formülasyona göre hesaplamaları yapılmıştır (Denklem 7).

$$AKM (mg.L^{-1}) = \frac{(A-B)*1000}{V} \quad (7)$$

A= Filtre kağıdı + kuru kalıntının tartımı (mg),

B= Filtre kağıdının tartımı (mg),

V= Numune hacmi (mL).

Uçucu askıda katı madde (UAKM) analizi

Askıda katı madde (105 °C) için elde edilen filtre kalıntısı sabit tartıma getirilmiş ve ağırlığı alınmış bir kroze içinde 500-550 °C'deki kül fırınında 30 dk yakılmıştır. Soğutma için desikatöre alınmıştır. Kroze denge sıcaklığına gelir gelmez tartılmış ve elde edilen veriler üzerinden aşağıdaki formülasyona göre hesaplamaları yapılmıştır (Denklem 8).

$$UAKM (mg.L^{-1}) = \frac{(C-D)*1000}{V} \quad (8)$$

C= 550 °C'den önceki kalıntı (AKM'de süzülmeden sonra ki filtre) + kapsülün tartımı (mg)

D= 550 °C'den sonraki kalıntı + kapsülün tartımı (mg)

V= Numune hacmi (mL)

2.4. Pazopanib İlaç Etken Maddesinin g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK Üzerinde MKFE Sonrası UPLC-DAD ile Tayini

2.4.1. CoFe₂O₄ ve g-C₃N₄ NP'leri ve g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın Sentezi

CoFe₂O₄ NP sentezi, 0,35 g (yaklaşık 1,0 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O'nun 100 mL'lik bir beher içerisinde tartılarak ve ardından 15 mL etilen glikol eklenerek başlatılmıştır. Karışımın tamamen çözünmesi için 20 dakika boyunca ultrasonik bir banyoda ultrasonik titreşime maruz bırakılmıştır. Daha sonra, 0,4 g ($\cong$ 1,5 mmol) FeCl₃·6H₂O ve 1,6 g ($\cong$ 12,0 mmol) sodyum asetat trihidrat, ikinci bir 100 mL'lik beherde 25 mL etilen glikol içinde karıştırılmış ve 15 dakika boyunca çözünmeleri için ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. Malzemeler 15 dakika süreyle ultrasonik titreşime tabi tutulmuş ve bu süre zarfında çözünmeleri sağlanmıştır. Daha sonra, iki beherdeki malzemeler birleştirilmiş ve 20 dakika daha ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur.

Nihai karışımın hem karıştırma hem de ultrasonikasyona maruz kalmasının ardından, karışıma 15 mL saf su eklenmiş ve böylece toplam hacmi 55 mL'ye çıkarılmıştır. Bu, 40 mL etilen glikol ve 15 mL saf su eklenmesiyle elde edilmiştir. Nihai karışım bir teflon solvotermal sentez kabına aktarılmış ve 180 °C'de 24 saat boyunca bir solvotermal otoklav reaktöründe işlem görmüştür. Sentezin ardından, elde edilen CoFe₂O₄ NP'ler bir neodimyum mıknatıs kullanılarak toplanmıştır. Bu reaksiyonun yan ürünlerinin CoO ve FeO olması muhtemeldir. Elde edilen CoFe₂O₄ NP'leri 5 dakika süreyle 5 mL saf su ve 5 mL etanol ile yıkanmış ve ardından mıknatıs kullanılarak yıkama fazından ayrılmıştır. Bu işlem etanol için iki kez ve saf su için bir kez tekrarlanmıştır. Ardından, CoFe₂O₄ NP'ler 60 °C'de 12 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında, kurutulmuş partiküller, yüzey alanını arttırmak ve optimum homojenizasyonu sağlamak amacıyla bir agat havan kullanılarak en küçük partikül boyutuna indirgenmiştir.

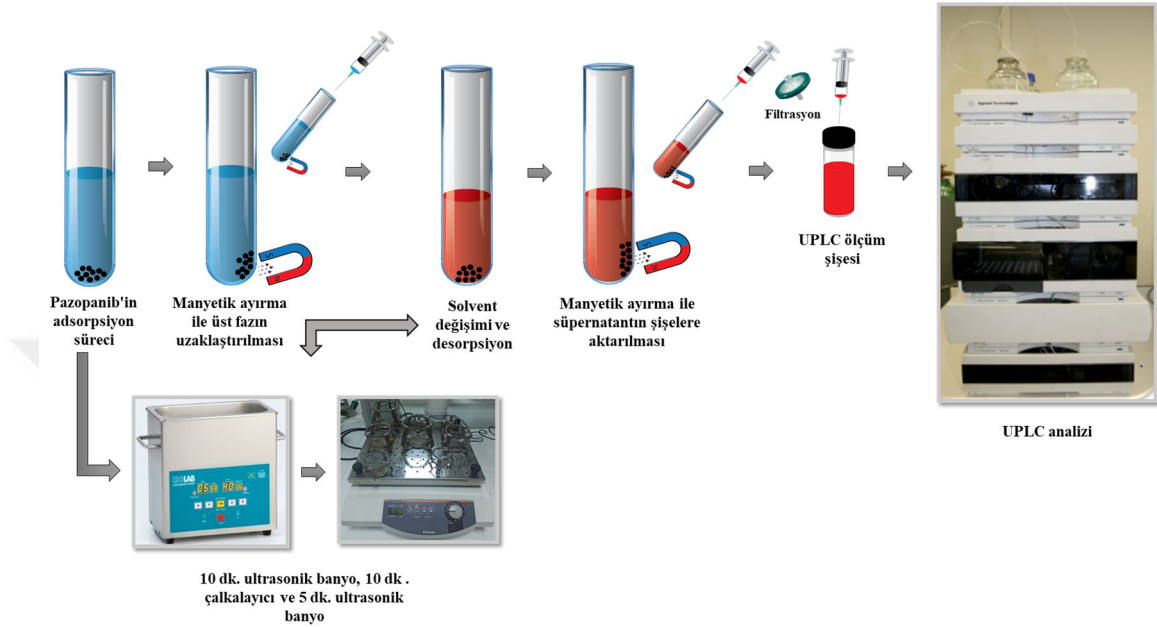
g-C₃N₄ NP'leri sentezlemek için, 10 g üre ısıya dayanıklı bir porselen kroze yerleştirilmiş ve üreye 1 mL saf su eklenerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Karışım bir kül fırınında 450 °C'de 2 saat ve 550 °C'de 2 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuş ve ardından oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen ürünün sarımsı g-C₃N₄ NP'ler olduğu gözlenmiştir. Bu reaksiyonun yan ürünlerinin CO, CO₂, NO ve NO₂ olması muhtemeldir.

g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK sentezlemek için, 0,5 g CoFe₂O₄ NP ve 0,2 g g-C₃N₄ NP iki ayrı beherde tartılmıştır. Bu malzemeler 20 mL etilen glikolde 15 dakika süreyle ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. Sonra, iki beherdeki malzemeler birleştirilmiş ve 20 dakika boyunca ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. Daha sonra karışıma 15 mL saf su eklenmiştir. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK, elde edilen karışımın bir teflon solvothermal sentez kabına aktarılmasıyla sentezlenmiştir. Kap 24 saat boyunca 180 °C'de işleme tabi tutulmuştur. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK partikülleri bir neodimyum mıknatıs ile toplanmış, ilk prosedürde belirtilen metodolojiye uygun olarak etanol ve saf su ile yıkanmış ve 60 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Nihai ürün, bir agat havanda öğütülmüştür. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK sentez verimi, reaksiyona giren toplam g-C₃N₄ ve CoFe₂O₄ NP miktarı ile nihai ürün g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK arasındaki ağırlık farkından hesaplanmıştır. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'sı %89 sentez verimi ile üretilmiştir.

2.4.2. MKFE / UPLC Prosedürü

g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürü optimum deneysel koşullar altında sulu model çözeltilere ve atıksu örneklerine uygulanmıştır. Bu koşullara dayanarak, bir falkon tüpüne pazopanib konsantrasyonu 0,25 µg.mL⁻¹ olacak şekilde 1,5 mL pH 8,0 tamponu içeren 20 mL çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti üzerine 75 mg g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK ilave edilmiştir. Karışım, ultrasonik banyo cihazı kullanılarak 10 dakika ultrasonik titreşime, çalkalayıcı cihazı kullanılarak 10 dakika çalkalamaya ve 5 dakika ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK partikülleri neodimyum mıknatısın harici manyetik alanı kullanılarak çözeltiden izole edilmiştir. Kalan atık faz tüpten tamamen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK partikülleri 0,5 mL metanol içinde dağıtılmış ve analit moleküllerini g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK partiküllerinden desorbe etmek için 10 dakika ultrasonik titreşim, 10 dakika çalkalama ve 5 dakika ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK partikülleri, bir neodimyum mıknatıs kullanılarak harici bir manyetik alan uygulanarak çözeltiden izole edilmiştir. Aynı elüsyon işlemi dört kez tekrarlanmış ve elüentler aynı tüpte toplanmış ve son elüsyon hacmi 2,0 mL olmuştur. Son adımda, elüent fazı bir şırınga kullanılarak toplanmış, 0,22 µm filtreden süzölmüş ve UPLC-DAD kullanılarak analiz edilmiştir. Aynı g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürü hem standart çözeltilere, hem gerçek numunelere hem de kör numunelere uygulanmıştır. Kör numune,

toplam hacim 20 mL olacak şekilde saf suya 1,5 mL pH 8,0 tampon çözeltisi eklenerek hazırlanmıştır. $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürü Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün şematik gösterimi.

2.4.3. Gerçek Örnek Uygulamaları

Erciyes Üniversitesi Hastanesi kanalizasyon sisteminde belirlenen dört farklı noktadan eş zamanlı olarak depolama kaplarına ikişer litrelik atıksu numuneleri alınmıştır (Şekil 2.2). Numuneler laboratuvara getirildikten sonra, atıksuyun karakterizasyon verileri için gerekli olan her bir parametre (pH, iletkenlik, vb.) ölçülmüştür ve Tablo 3.1’de verilmiştir. Numuneler daha sonra +4 °C’de bir buzdolabında saklanmıştır. Numuneler $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürüne tabi tutulmadan önce 0,22 μm filtreden geçirilmiştir.



Şekil 2.2. Hastanenin farklı bölgelerinden alınan atıksu örnekleri.

2.5. MM'nin Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Temelli Gideriminde Çok Fonksiyonlu Nanokil@VS₂ NK'nın Kullanılması

2.5.1. Nanokil@VS₂ NK'nın Sentezi

Nanokil@VS₂ NK'nın sentezi, 50 mg nanokil 100 mL'lik bir beher içerisinde tartılarak ve ardından 10 mL saf su eklenerek başlatılmıştır. Partiküllerin homojen dağılması için 20 dakika boyunca ultrasonik titreşime maruz bırakılmıştır. Daha sonra 3,33 gr tiyoasetamid (yaklaşık 44,31 mmol) ikinci bir 100 mL'lik beherde 12 mL saf su içinde karıştırılmış ve çözünmesi için manyetik karıştırıcıda 70-80 °C sıcaklık boyunca karışım tabi tutulmuştur. Çözündükten sonrada aynı sıcaklıkta karıştırmaya devam edilmiştir. 649,88 mg amonyum monovanadat (yaklaşık 5,56 mmol) üçüncü bir 100 mL'lik beherde 30 mL saf su ve 8 mL amonyum solüsyonu içerisine ilave edilerek manyetik karıştırıcıda malzeme çözünene kadar karışım tabi tutulmuştur. Tüm bu işlemler eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. 2. ve 3. beherdeki malzemeler tamamen çözündüğünde, manyetik karıştırıcıların üzerinde karışımları devam ederken 2. beherdeki çözelti 3. beherde damla damla ilave edilmiştir. Yeni elde edilen çözeltide 15-20 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, 1. beherdeki 50 mg nanokil çözeltisi manyetik karıştırıcıya alınarak içerisine damla damla yeni çözeltinin ilavesi gerçekleştirilmiştir.

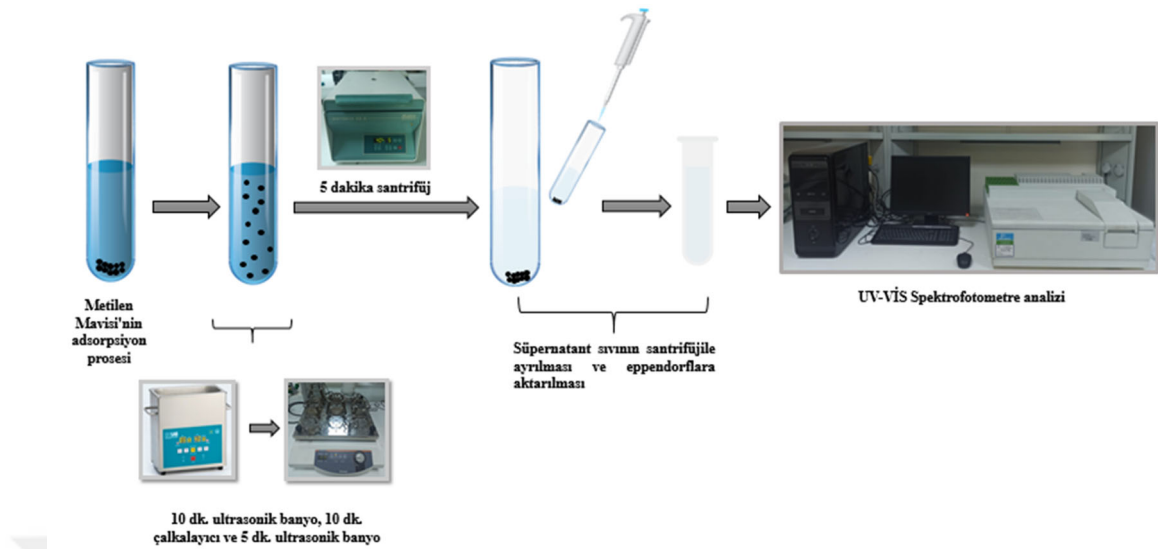
Tüm malzemelerin karıştırılmasıyla elde edilen son karışım, 15-20 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karışıma tabi tutulmuştur. Son aşamada elde edilen karışım, teflon hidrotermal sentez kabına aktarılmış ve 180 °C’de 24 saat boyunca hidrotermal otoklav reaktöründe işlem görmüştür. Elde edilen Nanokil@VS₂ NK, santrifüj kullanılarak toplanmış ve saf su ile yıkanmıştır. Nanokil@VS₂ NK, 200 °C’de 1 saat boyunca kurutulmuş ve ardından bir agat havan kullanılarak homojenize edilmiştir.

2.5.2. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon yönteminin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Yöntemin optimizasyonu için bir falcon tüpüne MM konsantrasyonu 10 mg.L⁻¹ olacak şekilde 1,5 mL pH 6,0 tamponu içeren 10 mL çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti üzerine 15 mg Nanokil@VS₂ NK ilave edilmiştir. Çözeltideki MM’nin Nanokil@VS₂ NK partikülleri üzerine adsorbe edilmesi için karışım, ultrasonik banyo cihazı kullanılarak 10 dakika ultrasonik titreşime, çalkalayıcı cihazı kullanılarak 10 dakika çalkalamaya ve 5 dakika ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. Ardından Nanokil@VS₂ NK 4000 rpm’de 5 dakika santrifüj uygulanarak çözeltiden izole edilmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında dibe çöken Nanokil@VS₂ NK’nın üstünde kalan sıvıdan yaklaşık 1,5-2 mL alınarak UV-Vis spektrofotometrede ve 664 nm dalga boyunda ölçüm için hazırlanmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ve UV-Vis spektrofotometre ölçüm prosedürü Şekil 2.3’te gösterilmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi, aşağıdaki Denklem 9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Adsorpsiyon (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

Burada C₀ (mg.L⁻¹) başlangıç anındaki ve C_t (mg.L⁻¹) ise t zamanındaki MM konsantrasyonlarını ifade etmektedir.



Şekil 2.3. MM boyar maddesinin adsorpsiyon temelli giderim yönteminin şematik gösterimi.

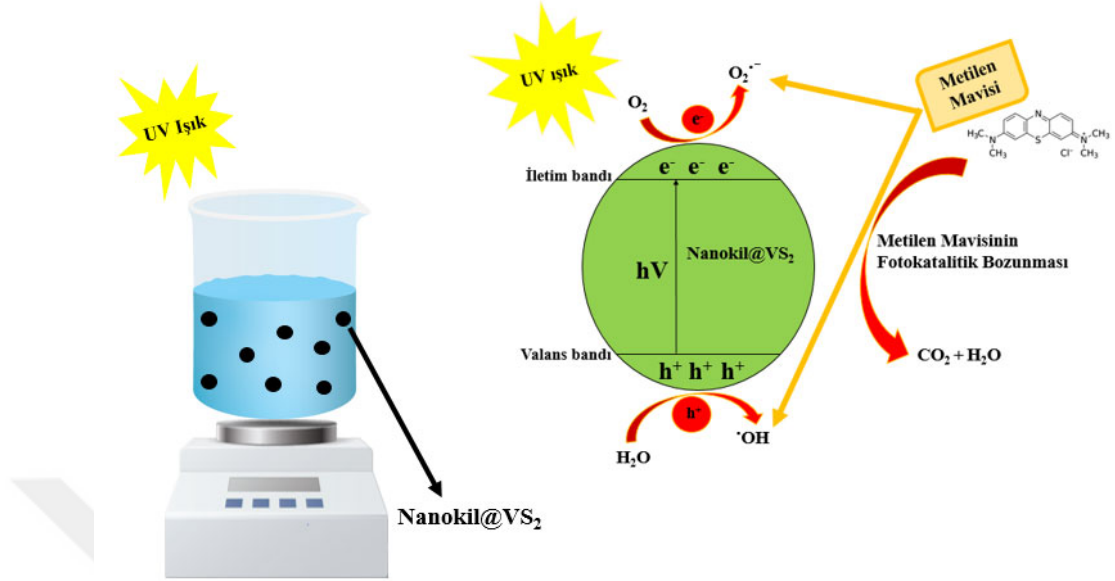
Nanokil@VS₂ NK'nın adsorpsiyon kapasitesi Q_e , aşağıdaki Denklem 10 kullanılarak hesaplanmıştır [160].

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (10)$$

Burada Q_e (mg.g⁻¹) denge adsorpsiyon kapasitesi, C_0 (mg.L⁻¹) ve C_e (mg.L⁻¹) sırasıyla MM'nin başlangıç ve denge konsantrasyonları, V (L) MM çözeltisinin hacmi ve m (g) adsorbanın kütlesidir [147].

2.5.3. MM'nin Fotokatalitik Bozunmaya Dayalı Giderimleri

Nanokil@VS₂ NK'nın fotokatalitik performansı, belirli bir MM konsantrasyonu içeren 150 mL'lik bir model çözeltide incelenmiştir. Çalışmada, 150 mL çözeltinin içine 100 mg Nanokil@VS₂ eklenmiş ve adsorpsiyon dengesinin sağlanması amacıyla karışım, 12 saat boyunca ışık geçirmeyen karanlık bir ortamda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma sürecinin ardından karışım, fotokatalitik reaktöre aktarılmış ve reaktörün merkezine yerleştirilen 400 W UV-halojen lamba ile ışığa maruz bırakılmıştır. Fotokatalitik bozunma oranını izlemek amacıyla, belirli zaman aralıkların da 2,0 mL'lik numuneler alınarak UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. MM'nin fotokatalitik bozunma süreci Şekil 2.4' te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. MM'nin fotokatalitik bozunma süreci.

Fotokatalitik giderim verimi aşağıdaki Denklem 11 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Bozunma oranı (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

Burada C_0 (mg.L^{-1}) model çözeltiyi fotokatalitik reaktöre almadan önce alınan numuneyi, C_t (mg.L^{-1}) ise t (dakika) UV lambaya maruz kaldıktan sonra alınan numuneyi temsil etmektedir.

MM'nin giderim hızı ve kinetiği ise, pseudo sıfırıncı derece, pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir (Denklem 12-14).

$$\text{Pseudo sıfırıncı derece, } Ct = k_0 t + C_0 \quad (12)$$

$$\text{Pseudo birinci derece, } \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_1 t \quad (13)$$

$$\text{Pseudo ikinci derece, } \frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (14)$$

Burada C_0 , MM'nin başlangıç konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t , t anındaki MM konsantrasyonu (mg.L^{-1}), t , saat cinsinden temas süresi ve k_0 , k_1 ve k_2 sırasıyla sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden hız sabitleridir [147].

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Çalışma-1: Pazopanib İlaç Etken Maddesinin g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK Üzerinde MKFE Sonrası UPLC-DAD ile Tayini

3.1.1. Atıksu Numunelerinin Karakterizasyonu

Toplanan atıksu numunelerinin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için fiziksel ve kimyasal içerik analizleri gerçekleştirilmiştir. Dört farklı noktadan alınan atıksu numunelerinin özelliklerini belirlemek için çeşitli parametreler üzerinde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Atıksu numunelerinin karakterizasyonu.

Parametreler	Laboratuvar atıksuyu	Kemik iliği nakli hastanesi atıksuyu	Onkoloji hastanesi atıksuyu	Ana hastane atıksuyu
pH	7,73	7,78	7,41	7,78
İletkenlik (μS.cm ⁻¹)	991	1519	1334	822
Çözülmüş O ₂ (mg.L ⁻¹)	1,72	0,54	0,71	1,39
Sıcaklık (°C)	23,6	24,1	23,6	23,7
Bulanıklık (NTU)	5,9	230	65	4
Toplam Çözülmüş Katılar (TÇK, mg.L ⁻¹)	576	902	699	287
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ, mg.L ⁻¹)	225,2	450,6	232,4	200
Toplam Organik Karbon (TOK, mg.L ⁻¹)	4,71	58,80	26,05	3,36
Toplam Azot (TN, mg.L ⁻¹)	47,92	186,54	91,42	12,36
Amonyum (NH ₄ ⁺ , mg.L ⁻¹)	28	137	86	5

Tablo 3.1.'in devamı. Atıksu numunelerinin karakterizasyonu.

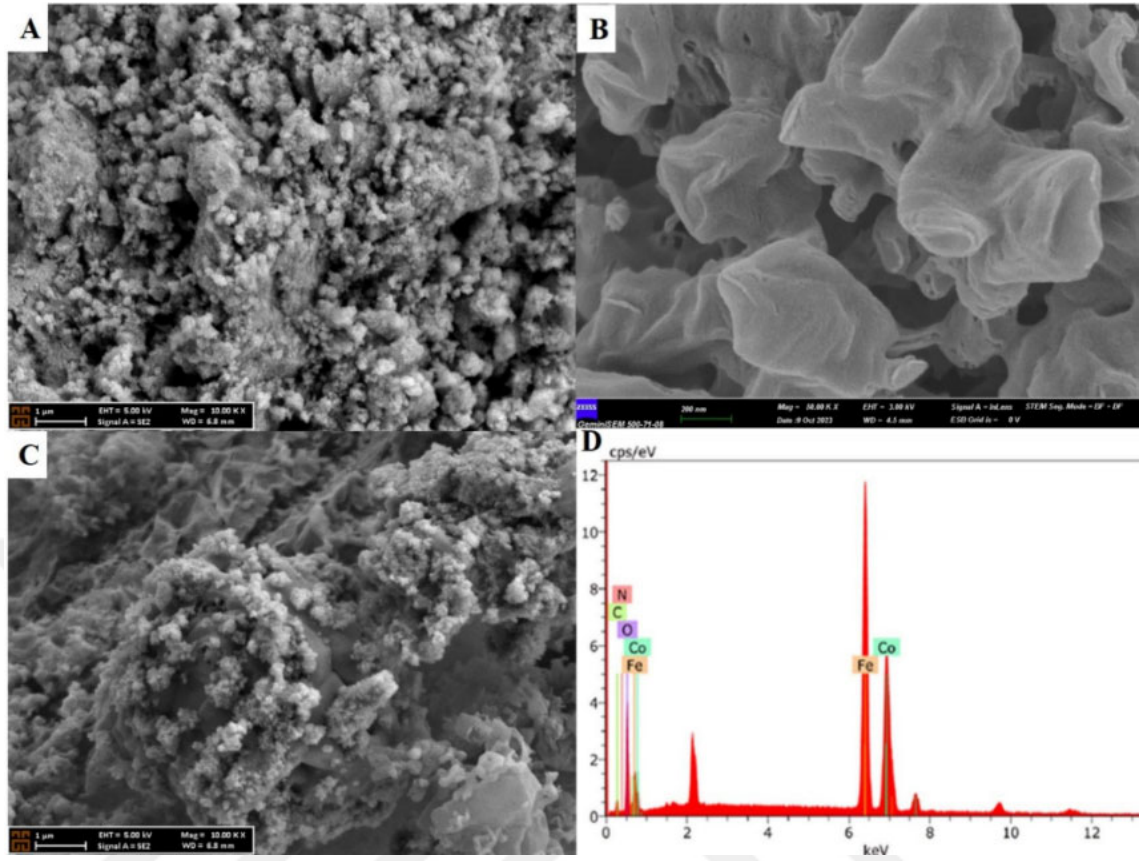
Parametreler	Laboratuvar atıksuyu	Kemik iliği nakli hastanesi atıksuyu	Onkoloji hastanesi atıksuyu	Ana hastane atıksuyu
Toplam Askıda Katı Madde (TAKM, mg.L ⁻¹)	10	147	80	18
Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM, mg.L ⁻¹)	9	122	65	14
Serbest Klor (mg.L ⁻¹)	0,07	0,99	0,24	0,10
Klorür (Cl ⁻ , mg.L ⁻¹)	115,38	168,63	156,80	85,80

3.1.2. CoFe₂O₄ ve g-C₃N₄ NP'leri ile g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın Karakterizasyonu

CoFe₂O₄, g-C₃N₄ NP'leri ve g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın morfolojik özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi amacıyla FE-SEM analizi gerçekleştirilmiştir.

CoFe₂O₄ NP'leri için FE-SEM görüntüleri, CoFe₂O₄ NP'lerinin yaklaşık 20 nm çapında küresel bir görünüme sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.1 (A)). g-C₃N₄ NP'leri ise 550 °C'de kalsinasyondan sonra karmaşık bir tabaka yapısına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.1 (B)). g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın son hali için FE-SEM görüntüleri, g-C₃N₄ NP'lerin yüzeyinin CoFe₂O₄ NP'lerle kaplı olduğunu göstermiştir (Şekil 3.1 (C)).

g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK için EDX analiz spektrumu C, N, Co, Fe ve O atomlarının varlığını göstermiştir (Şekil 3.1 (D)). EDX analizi nanokompoziti temsil eden geniş bir alan taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. FE-SEM ve EDX sonuçları g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NP'lerin başarılı sentezini doğrulamıştır. EDX spektrumunda işaretlenmemiş pik, FE-SEM analizinde uygulanan ölçüm prosedürü kapsamında gerçekleştirilen Au kaplama işleminden kaynaklanmaktadır.



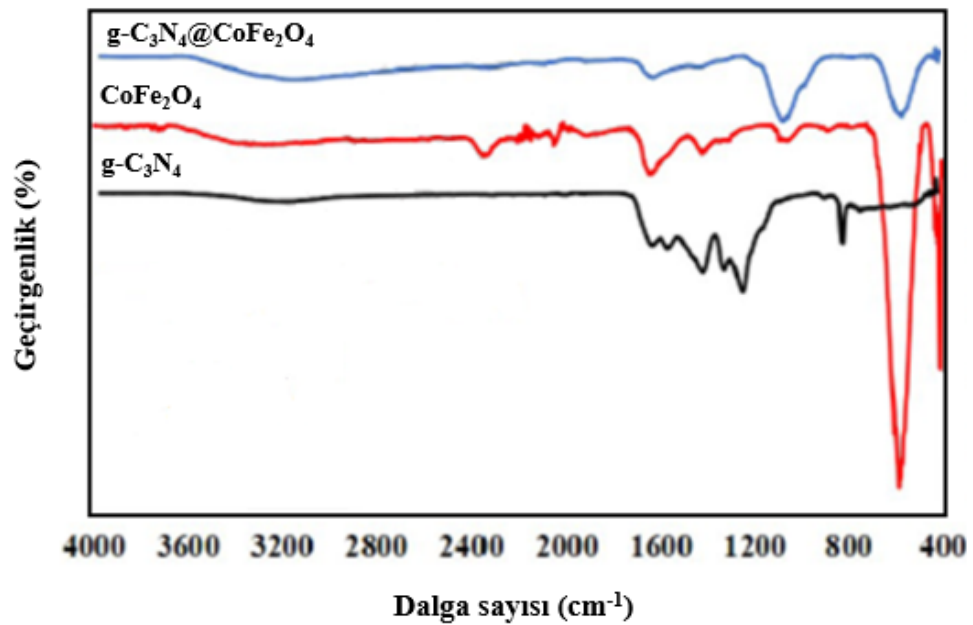
Şekil 3.1. (A) CoFe₂O₄ NP, (B) g-C₃N₄ NP ve (C) g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın FE-SEM görüntüleri ve (D) g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın EDX spektrumu.

FT-IR spektrumu, malzemelerdeki kimyasal yapısal değişiklikleri ve bağ yapısını belirlemek için ideal bir tekniktir [148]. CoFe₂O₄, g-C₃N₄ NP'leri ve g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın 400-4000 cm⁻¹ aralığında ölçülen FT-IR spektrumları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. CoFe₂O₄ için FT-IR analizinde elde edilen spektrumlar, 1630, 1413, 1067 ve 577 cm⁻¹'dir. 1630 cm⁻¹'deki pikin, reaksiyon ortamı veya yüzeydeki hidroksil grupları tarafından yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin O-H eğilme titreşimlerini temsil ettiği düşünülmektedir. 1413 cm⁻¹ bandı, karboksilat (COO⁻) gruplarının asimetrik titreşimlerini gösterir ve yüzeyde karboksilat gruplarının varlığına işaret etmektedir. 1067 cm⁻¹'deki pik, CoFe₂O₄ yüzeyinde karbon bazlı bileşiklerin varlığına işaret eden C-O germe titreşimlerine atfedilir. 575 cm⁻¹'deki pik, CoFe₂O₄ yapısının spinel yapısının tipik özelliğidir ve Co-O ve Fe-O bağlarının temel titreşim bandını göstermektedir [149].

g-C₃N₄ için FT-IR analizinde elde edilen spektrumlar (Şekil 3.2), 1631, 1548, 1403, 1313, 1232, 809 cm⁻¹'dir ve tüm karakteristik bantlarını göstermektedir. 1631 cm⁻¹'de gözlemlenen pik, aromatik C=N bağlarına işaret ederken, 1548 cm⁻¹'deki pik C-N-C

köprülerinin gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. 1403 cm^{-1} 'deki pik, N-CH_3 gruplarının veya aromatik C-N-C bağlarının özellikleri ve karbon-azot ağının varlığı ile desteklenmektedir. 1313 cm^{-1} ve 1232 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün konjuge özelliklerini gösteren C-N-C köprü yapılarının karakteristik piklerini yansıtır. 1232 cm^{-1} 'deki pik triazin türevi aromatik C-N kopmalarına özgüdür ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün üçlü halkası olarak doğrulanabilir. 809 cm^{-1} 'deki pikler, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'nin temel yapı taşlarından olan triazin ve heptazin halkalarına özgü titreşimleri göstermektedir [149,150]. Bu FT-IR desenleri, $450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ kalsinasyon işlemi ile sentezlenen $\text{g-C}_3\text{N}_4$ yapısının literatürde bildirilen tipik spektrumlar ile iyi bir uyum içinde olduğunu ve karakteristik N-C-N bağlarının bölümlerini doğrulayarak başarılı bir sentezi ortaya koymaktadır [151].

$\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), 1650 cm^{-1} 'deki pik, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ yapısına özgü C=N gerilme titreşimlerini doğrularken, 1088 cm^{-1} 'deki pik, Bu pik genellikle C-O gerilim titreşimlerine atfedilir. 561 cm^{-1} 'deki pik CoFe_2O_4 'ün spinel yapısındaki Fe-O ve Co-O bağlarının karakteristik bir göstergesidir [152,153]. Bu sonuçlar, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve CoFe_2O_4 'ün kompozit formda başarılı bir şekilde sentezlendiğini kesin olarak göstermekte ve malzeme içinde karbon-azot ve metal-oksijen bağlarının beklenen varlığını doğrulamaktadır [151].

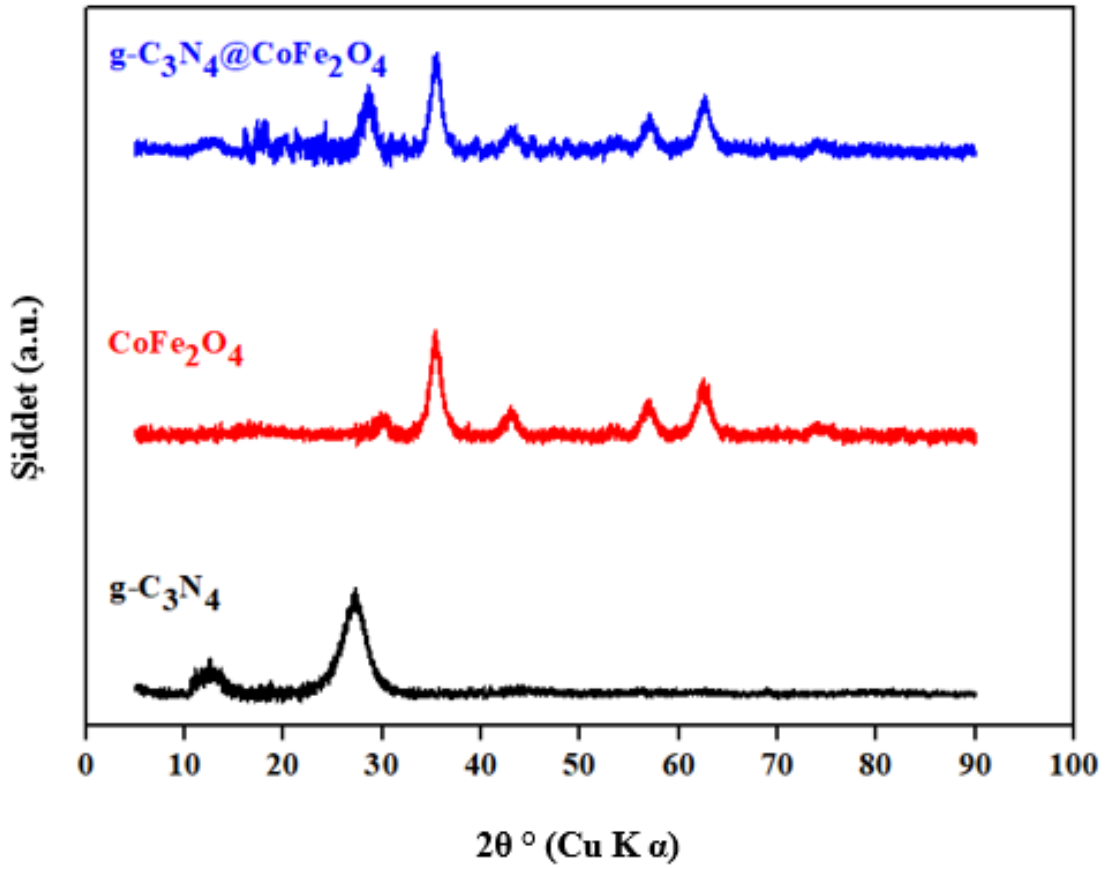


Şekil 3.2. CoFe_2O_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NP'lerin ve $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK'nın FT-IR spektrumları.

CoFe_2O_4 , g- C_3N_4 NP'lerinin ve g- $\text{C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK'nın XRD spektrumları Şekil 3.3'te gösterilmiştir. CoFe_2O_4 NP'nin XRD spektrumunda gözlemlenen $2\theta = 30,1^\circ$, $35,4^\circ$, $42,9^\circ$, $56,8^\circ$, $62,5^\circ$ 'deki kırınım açıları tüm kırınım piklerini göstermektedir. Keskin ve belirgin pikler, CoFe_2O_4 'ün spinel yapısını ve yüksek kristallliğini ortaya koymaktadır. $30,1^\circ$ (220), $35,4^\circ$ (311), $42,9^\circ$ (400), $56,7^\circ$ (511) ve $62,5^\circ$ (440) pikleri, karakteristik spinel yapıya karşılık gelir. En yoğun pik $35,4^\circ$ 'te bulunur ve (311) düzlemine karşılık gelir. Bu, CoFe_2O_4 'ün karakteristik kübik spinel yapısının en güçlü özelliğidir [152].

g- C_3N_4 NP'nin karakteristik pikleri $2\theta = 13,07^\circ$ ve $27,3^\circ$ 'dir. $13,07^\circ$ 'deki pik, g- C_3N_4 'ün (100) düzlemiyle ilişkilidir ve katmanlı istifleme yapısını göstermektedir [154]. Bu, karbon nitrürün temel yapı düzlemlerinden birinin varlığını işaret etmektedir ve bu tepe noktası, kristalin yapıdaki nitrür gözeneklerinin mesafesine karşılık gelen s-triazin'in düzlem içi tekrarlamaya periyoduna ilişkin 0,675-0,685 nm'lik bir d aralığına sahip olduğu öngörülmüştür [155,156]. Bu pik, genellikle malzemenin ilk derece uzunlamasına düzenini ve atomik yerleşimini yansıtmaktadır. $2\theta = 27,3^\circ$ 'deki pik, g- C_3N_4 'ün (002) düzlemiyle ilişkilidir, tabaka yapılarındaki aromatik halkaların istiflenmesini temsil eder [154]. Bu pik, malzemenin daha ileri düzeydeki yapısal düzenini ve kristal düzlemleri arasındaki bağları yansıtmaktadır. Bu pik, g- C_3N_4 'ün tipik kristalografik yapısını karakterize eden en önemli piktir. Genel olarak, bu pikin her biri, g- C_3N_4 'ün grafitik yapısındaki katmanlar arası mesafe, düzenlilik ve bağ yapısını anlamamıza yardımcı olur, bu durum malzemenin potansiyel fotokatalitik ve elektronik uygulamalar için önemini ortaya koymaktadır [156].

g- $\text{C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK'nın XRD spektrumu incelendiğinde, CoFe_2O_4 piklerinin $2\theta = 30,6^\circ$, $35,4^\circ$, $42,9^\circ$, $56,8^\circ$ ve $62,5^\circ$ bölgelerinde belirgin bir şekilde mevcut olduğu görülmektedir. Bu da CoFe_2O_4 'ün nanokompozit yapıda baskın bileşen olduğunu göstermektedir. $13,07^\circ$ ve $27,3^\circ$ 'deki g- C_3N_4 piklerinin yoğunluğunda kayda değer bir azalma gözlenmektedir. Bu, g- C_3N_4 'ün oranının CoFe_2O_4 ile etkileşimlerinin bir sonucu olarak kısmen düştüğünü veya alternatif olarak CoFe_2O_4 'ün daha yoğun sinyallerinin bu pikleri gölgelediğini gösterir. Nanokompozit içindeki CoFe_2O_4 'ün sağlam kristal yapısı, kompozit sistemde çok önemli bir rol oynadığını ve nanokompozitin XRD modelindeki en belirgin sinyal kaynağı olduğunu göstermektedir.

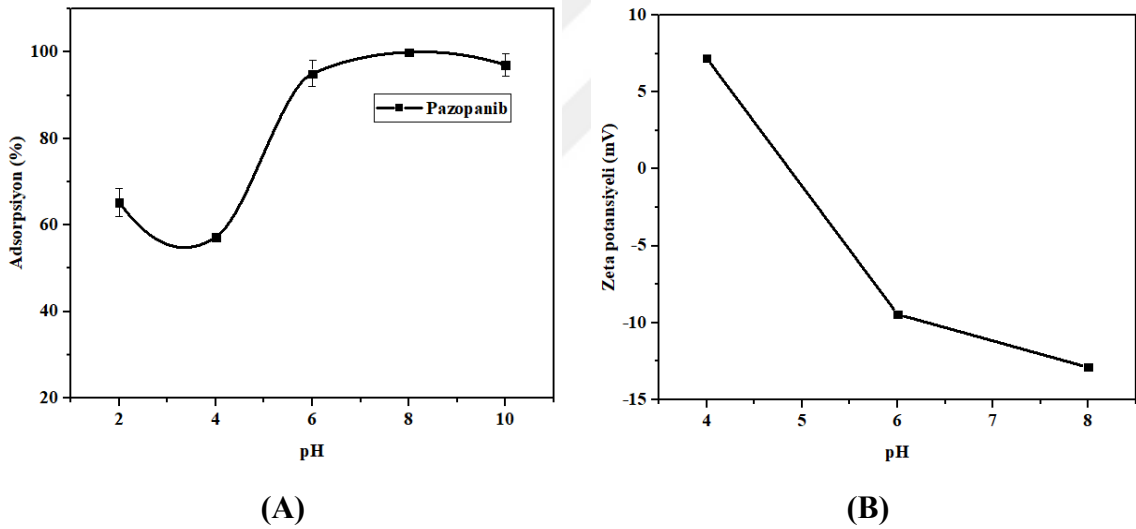


Şekil 3.3. g-C₃N₄, CoFe₂O₄ NP'lerin ve g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın XRD spektrumları.

3.1.3. Örnek Çözelti pH'nın Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi

Adsorban ve analit arasında adsorpsiyonun gerçekleştiği numune çözeltisi ortamının pH'ı, analitin/analitlerin adsorban üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerden biridir. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK manyetik bir nanomalzemedir ve yüzey özellikleri pH değerinden etkilenebilir [152,153] ve pazopanib'in çözünürlüğü de pH'a bağlıdır [157,158]. Numune çözeltisi pH'nın pazopanib adsorpsiyonu üzerindeki etkisini belirlemek için 0,25 µg.mL⁻¹ pazopanib ve 2-10 pH aralığında 1,5 mL tampon çözeltileri içeren 10 mL'lik model çözeltiler kullanılarak deneyler yürütülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları Şekil 3.4(A)'da sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, analitin ekstraksiyon verimliliğinin artan pH değeriyle paralel olarak arttığını, pH 8,0'de maksimuma ulaştığını ve pH 8,0'in üzerinde ekstraksiyon verimliliğinin sabit kaldığını göstermiştir.

Farklı pH'larda $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK için Zeta potansiyeli ölçümleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4(B)). $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK parçacıkları, ultrasonik titreşime tabi tutularak pH 4,0 ile 8,0 aralığında tampon çözelti ortamında dağıtılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri, $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK partiküllerinin yüzeyinin negatif yükünün artan pH değeriyle paralel olarak arttığını göstermiştir. Pazopanib'in 2,1, 6,4 ve 10,2 olmak üzere üç pKa değeri vardır [157]. pH değeri arttıkça pazopanib H^+ iyonlarını kaybeder ve daha negatif yüklü hale gelir. Model çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorpsiyonun artması, pazopanib ve $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK partikülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler yerine moleküller arası etkileşimlerin adsorpsiyonda muhtemel etkili kuvvet olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara dayanarak, optimum pH değeri 8,0 olarak seçilmiştir.

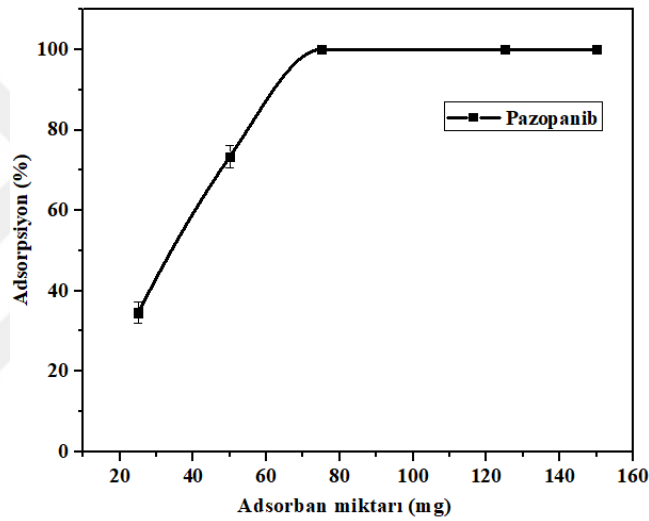


Şekil 3.4. (A) Örnek çözelti pH'nın pazopanib'in ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi, (N=3), (B) $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK partikülleri için Zeta potansiyeli ölçümü sonuçları.

3.1.4. $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK'nın Miktarının Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi

Yüksek adsorpsiyon ve desorpsiyon verimliliği için bir diğer önemli analitik parametre de adsorban miktarıdır. Adsorban miktarındaki artış adsorpsiyon verimliliğinde pozitif bir artışa neden olabilirken, desorpsiyon verimliliğinde bir azalmaya neden olabilir. Bu nedenle, 25-150 mg aralığındaki $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK miktarının pazopanib'in

ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi, pH 8,0'de 10 mL model çözeltiler kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 3.5). Başka bir deyişle, 1,0 mg g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK başına 0,1-0,017µg pazopanib içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Sonuçlar, birim analit konsantrasyonu başına adsorban miktarının artırılmasının ekstraksiyon verimliliğinde bir artışa yol açtığını göstermiştir. Maksimum ekstraksiyon verimi 75 mg g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK ilavesiyle elde edildi ve daha fazla ilave ile ekstraksiyon veriminde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle, optimum g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK miktarının 75 mg olduğu belirlenmiştir.

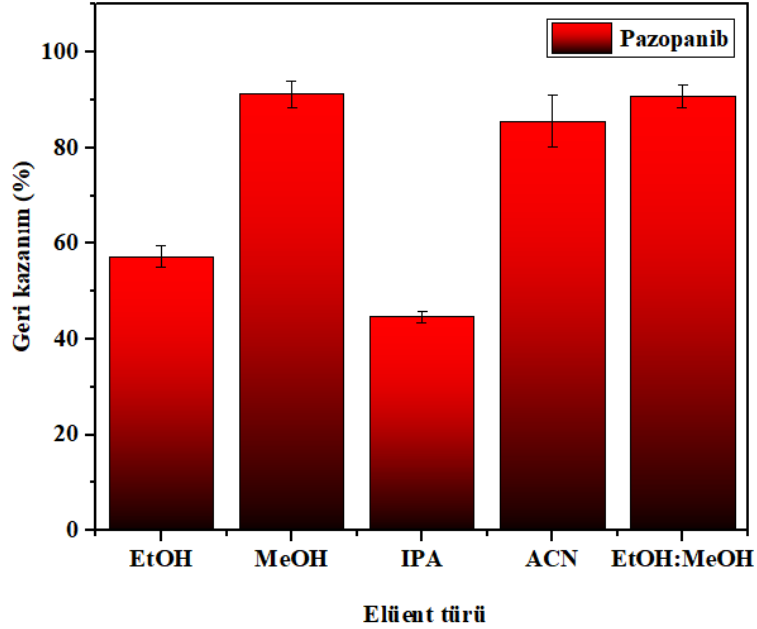


Şekil 3.5. Adsorban miktarının pazopanib'in ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi (N=3).

3.1.5. Elüent Koşullarının Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi

Elüent tipinin belirlenmesine yönelik çalışmaların amacı, analiti nanopartiküllerin yüzeyinden matriks girişiminin olmadığı daha saf bir sıvı faza aktararak UPLC analizlerini gerçekleştirmektir. Tipik olarak, inorganik analitler için inorganik çözeltiler kullanılırken, organik analitler için organik çözücüler kullanılmaktadır. Pazopanib organik bir analit olduğundan, elüsyon sürecinde organik bir çözücü kullanılması uygundur. Manyetik adsorbanların rejenerasyonu ve yeniden kullanımı, adsorbanların yapısına zarar vermeden yüksek oranda adsorbe edilmiş analitin desorbe edilmesi ile mümkün olmaktadır. Bu çalışmada sırasıyla etanol, metanol, 2-propanol, asetonitril ve etanol ve metanol karışımı (%50:%50) gibi elüentler test edilmiştir. Son fazdaki analit konsantrasyonları, elüsyon adımından sonra UPLC ile belirlenmiştir. Pazopanib için en

yüksek geri kazanım değeri metanol ile elde edilmiştir (Şekil 3.6). Bu nedenle, metanol optimum elüent türü olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Elüent türünün pazopanib'in ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi (N=3).

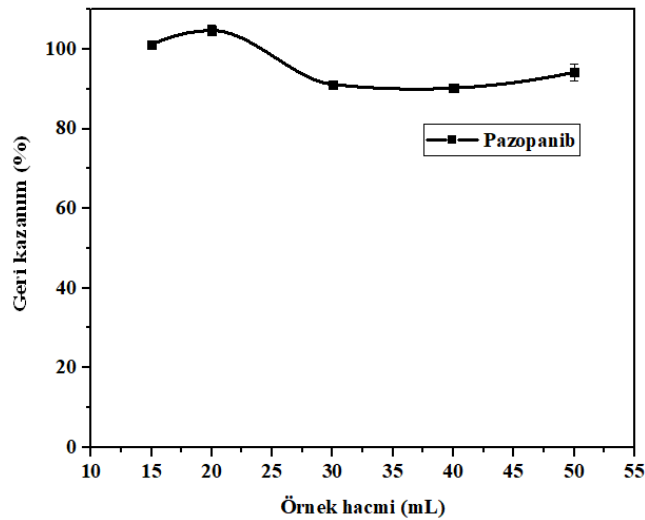
Elüent türü belirlendikten sonra, numune matrisinde daha düşük analit konsantrasyonunun belirlenmesini sağlayan yüksek bir zenginleştirme faktörü elde etmek ve gereken optimum elüent hacmini belirlemek için bir çalışma yapılmıştır. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK partikülleri üzerine adsorbe edilen pazopanib'in desorpsiyonu, 1,0 ile 5,0 mL arasında değişen metanol hacimleri kullanılarak tekrarlanmıştır. Sonuçlar, tüm elüent hacimleri için pazopanib geri kazanımlarının kantitatif olmadığını göstermiştir.

NK gözlenen güçlü adsorpsiyon, bazen ekstraksiyon çözücüsünün gücünün analiti tek bir adımda tamamen desorbe etmek için yetersiz olduğu durumlara yol açabilir. Bu tür senaryolarda, birkaç döngü boyunca tekrarlanan küçük hacimli ekstraksiyon çözücüsünün kullanılmasının, sonuçta geri kazanım değerlerini en üst düzeye çıkararak iyileştirilmiş sonuçlar verdiği gösterilmiştir. Bu nedenle, minimum çözücü kullanımıyla maksimum geri kazanım verimliliği elde etmek için optimize edilmiş bir yöntem olarak sıralı ekstraksiyon kullanılmıştır. Bu amaçla, dört kez 0,5 mL metanol kullanılarak ardışık elüsyon kullanılmış ve son elüent hacmi 2,0 mL olduğunda elüent fazlar aynı tüpte toplanmıştır. UPLC ile analizden sonra, %99 ekstraksiyon verimliliğine ulaşıldığı görülmüştür. Bu nedenle, sonraki deneysel aşamalarda toplam hacmi 2,0 mL olan ardışık

bir elüsyon işlemi kullanılmıştır. $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK partikülleri üzerine adsorbe edilen pazopanib'in kantitatif desorpsiyonu ardışık elüsyon ile elde edilmiş ve bu da pazopanib ile $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK partikülleri arasında güçlü adsorpsiyon etkileşimleri olduğunu göstermiştir.

3.1.6. Örnek Hacminin Pazopanib'in Ekstraksiyon Verimliliği Üzerindeki Etkisi

Örnek hacmindeki artış yüksek zenginleştirme faktörünün artmasına ve daha düşük analit konsantrasyonunun analizine yol açarken, diğer yandan örnek hacmindeki artış, birim adsorban başına örnek çözeltisi hacminde bir artışa ve dolayısıyla analit ile adsorban arasındaki etkileşimde bir azalmaya neden olacağından ekstraksiyon verimliliği üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilir. Bu nedenle, örnek hacmi dikkatlice optimize edilmesi gereken önemli bir parametredir. Çalışmamızda, örnek hacminin pazopanib'in geri kazanım verimliliği üzerindeki etkisi, geliştirilen $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK temelli MKFE'yi 15 ile 50 mL aralığındaki model çözeltilere uygulayarak araştırılmıştır (Şekil 3.7). Deneyler sonucunda, 50 mL örnek çözeltisine kadar %90'ın üzerinde ekstraksiyon verimliliği elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK temelli MKFE yöntem verimliliğinin birim adsorban kütlesi başına örnek hacmindeki değişiklikten etkilenmediğini göstermiştir. Bu, $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK adsorbanının pazopanib moleküllerini yakalama ve adsorbe etme konusunda yüksek bir yeteneğe sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.7. Örnek hacminin pazopanib'in MKFE verimliliği üzerindeki etkisi (örnek çözeltinin pH'ı: 8,0, $g-C_3N_4@CoFe_2O_4$ NK miktarı: 75 mg, elüent hacmi: 2,0 mL, elüent türü: metanol, (N=3)).

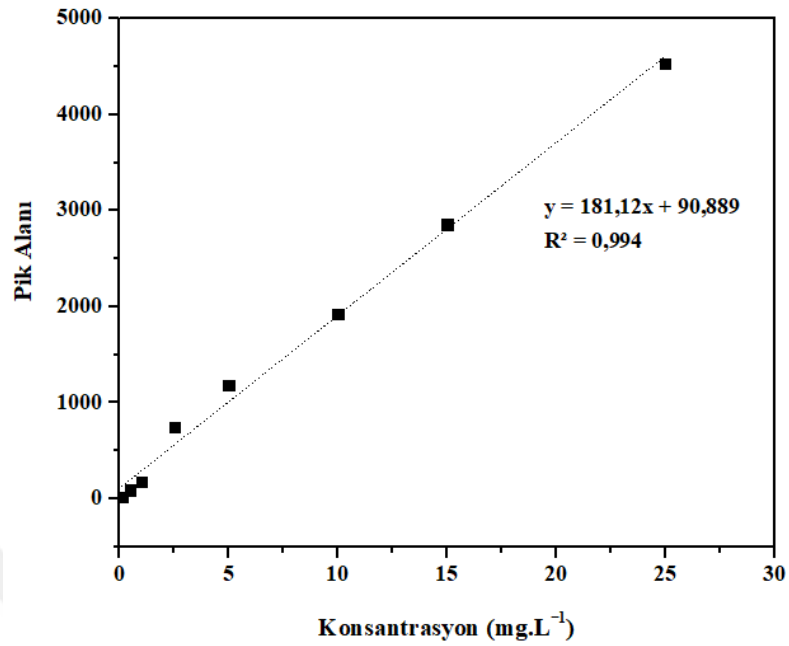
3.1.7. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK Temelli MKFE / UPLC Prosedürü için Analitik Performans Parametreleri

Geliştirilen g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün analitik performans parametreleri ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Pazopanib ilaç etken maddesinin katı faz ekstraksiyonunda 2,0 mL metanol içerisinde artan konsantrasyonlarda hazırlanmış pazopanib standart çözeltilerine ait pik alanlarını kullanarak kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 3.9 (A)). Gözlenebilme sınırı değeri (GS), analitin en düşük konsantrasyonundan elde edilen sinyalin standart sapmasının 3 katının kalibrasyon eğrisinin eğimiyle bölünmesiyle hesaplanırken, Tayin sınırı (TS), analitin en düşük konsantrasyonundan elde edilen sinyalin standart sapmasının 10 katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanmıştır. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün tekrarlanabilirliği, geliştirilen prosedürün 50 µg.L⁻¹ pazopanib içeren 10 standart çözeltinin 50 mL'sine uygulanmasıyla hesaplanan gün içi bağıl standart sapma (% BSS) olarak ifade edilmiştir. Ortalama geri kazanım değerleri, 50 µg.L⁻¹ pazopanib içeren 10 standart çözeltinin 50 mL'sinde g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürü kullanılarak belirlenmiştir. Bu MKFE/UPLC prosedüründe, pazopanib moleküllerini g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK partiküllerini desorbe etmek için 2,0 mL metanol ile ardışık elüsyon yöntemi kullanılmıştır. Eleünt fazları UPLC analizine tabi tutulmuştur. Tablo 3.2, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürü için analitik performans parametrelerini göstermektedir.

Tablo 3.2. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün analitik performans parametreleri.

Parameter	Değer
Kalibrasyon eğrisi denklemi	$y^a = 181,12x^b + 90,889$
Tayin katsayısı (R ²)	0,994
GS (µg·L ⁻¹)	1,2
TS (µg·L ⁻¹)	4,1
Gün İçi BSS (%)	1,5
ZF	25
Ortalama geri kazanım (%)	99,5±0,3

a: UPLC için pik alanı, b: µg.L⁻¹ olarak Pazopanib konsantrasyonu.



Şekil 3.8. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK temelli MKFE/UPLC-DAD prosedürü için kalibrasyon doğrusu grafiği.

3.1.8. g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın gramı başına adsorbe edilen analit miktarının nicel bir ölçüsüdür [159].

Bu çalışmada, adsorban gramı başına adsorbe edilen analit miktarını belirlemek için pazopanib için g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK'nın adsorpsiyon kapasitesini araştırılmıştır. 75 mg adsorban tartılmış ve artan pazopanib konsantrasyonlarıyla (5, 10, 20, 40, 80 ve 100 mg.L⁻¹) 50 mL model çözeltilere eklenmiştir. Bu numunelere optimum deneysel koşullar altında MKFE yöntemi uygulanmıştır. MKFE yöntemi uygulandıktan sonra, tüm numuneler pazopanib için uygun dalga boyunda UPLC-DAD sisteminde ölçülmüştür. Adsorban gramı başına analit miktarı elde edilen pik alanlarından belirlenmiştir. Nanomalzemenin denge adsorpsiyon kapasitesi Q_e, aşağıdaki Denklem (10) kullanılarak hesaplanmıştır [160].

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (10)$$

Burada Q_e (mg.g^{-1}) denge adsorpsiyon kapasitesi, C_o (mg.L^{-1}) başlangıç konsantrasyonu ve C_e (mg.L^{-1}) denge konsantrasyonu, V (L) çözelti hacmi ve m (g) adsorbent miktarıdır [147]. Sonuç olarak, pazopanib için $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK'nın denge adsorpsiyon kapasitesi $52,3 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Adsorbanın pazopanibe karşı bu yüksek adsorpsiyon kapasitesi, gerçek matris ortamında eser seviyelerde bulunan pazopanib'in ayrılması ve zenginleştirilmesinde yüksek ekstraksiyon verimliliğinin önünü açmıştır.

3.1.9. $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK Temelli MKFE / UPLC Prosedürünün Doğruluğu ve Gerçek Örnek Üzerinde Yöntem Doğruluğu Çalışması

Erciyes Üniversitesi hastanesinin kanalizasyon yapıları üzerindeki dört farklı noktadan alınan hastane atıksu örnekleri üzerinde, optimize edilmiş $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK temelli MKFE metodu için doğruluk çalışmaları test edilmiştir. Bilinen analit konsantrasyonları Bölüm 2.4.2'de açıklandığı gibi numunelere eklenmiş ve geliştirilen $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürü daha sonra bu numunelere uygulanmıştır. Ekleme/geri kazanım sonuçları Tablo 3.3'te sunulmuştur. Aynı $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK tabanlı MKFE/UPLC prosedürü hem standart çözeltilere hem de kör numunelere uygulanmıştır. Gerçek numuneler için geri kazanım değerleri, kör sonuçları değerlendirilerek hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarına göre, ham atıksu numunelerinde pazopanib bulunmamıştır. Geliştirilen $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürü uygulandıktan sonra $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ ve $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ pazopanib eklenerek hazırlanan atıksu numunelerindeki pazopanib miktarının %93 - %107 aralığında geri kazanıldığı görülmüştür. Elde edilen geri kazanım sonuçları, geliştirilen $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün bu matris ortamlarında başarılı bir şekilde uygulanabilirliğini göstermiştir. Ancak, pazopanib'in incelenen atıksularda tespit edilememesinin iki ana nedeni olabilir; (1) örneklerdeki pazopanib konsantrasyonu, geliştirilen $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün tespit sınırının altında olması ve (2) pazopanib atıksu ortamında diğer bozunma ürünlerine dönüşmesidir. Bu durumların aydınlatılabilmesi için daha yüksek hassasiyete sahip bir analitik yöntem kullanılmalı ya da analiz aşamasında bozunma ürünlerini kolayca takip edebilen LC-MS/MS gibi ileri analitik cihazlar kullanılmalıdır.

Tablo 3.3. Pazopanib eklenen hastane atıksu örnekleri için standart ekleme/geri kazanım deneyleri (pH: 8,0, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK miktarı: 75 mg, elüent hacmi: 2,0 mL elüent türü: metanol, (N=3)).

Örnek	Eklenen, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Geri kazanım, %
Onkoloji hastanesi atıksuyu	0	TSA ^a	
	40	40,6±1,4	102±3,5 ^b
	80	83,9±0,8	105±1
Ana hastane atıksuyu	0	TSA	
	40	39,2±2,8	98±7
	80	85,6±1,6	107±2
Laboratuvar atıksuyu	0	TSA	
	40	38,0±2,4	95±6
	80	74,3±1,2	93±1,5
Kemik iliği nakli hastanesi atıksuyu	0	TSA	
	40	38,3±0,8	96±2
	80	81,7±2,4	102±3

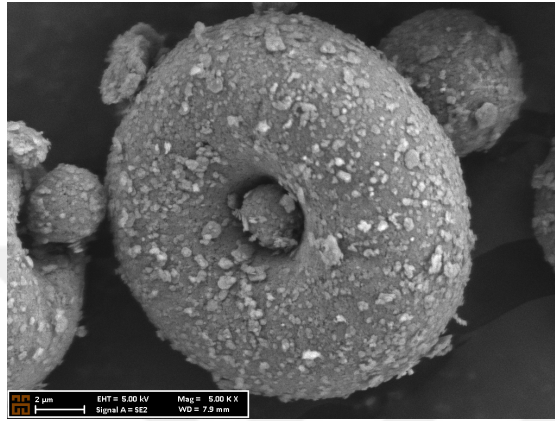
a: Tayin sınırının altında. b: Ortalama ± standart sapma.

3.2. Çalışma-2: MM'nin Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Temelli Gideriminde Çok Fonksiyonlu Nanokil@VS₂ NK'nın Kullanılması

3.2.1. Nanokil @VS₂ NK Malzemesinin Karakterizasyonu

Nanokil ve VS₂ NP'ye ait 5000 kat büyütme ve 2 μm ölçekli FE-SEM görüntüsü Şekil 3.9 (A-B)'de verilmiştir. Nanokil'in 5.000 kat büyütmede ve 2 μm ölçeğinde FE-SEM görüntüsü ile malzemenin belirgin şekilde yuvarlak bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yuvarlak morfolojinin, nanokilin sentez yöntemi ve kullanılan işlem parametrelerine bağlı olarak oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. Yüzeyin pürüzlü bir yapıda olması ve ince partiküllerle kaplanmış olması, nanokilin yüksek yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine katkı sağlamaktadır (Şekil 3.9 (A)). VS₂ NP'nin iki boyutlu tabaka veya pul benzeri yapılara sahip olduğu [161,162] ve morfolojik özelliklerinin "çiçek benzeri" nanoyapılardan oluştuğu gözlenmiştir [163]. Sentezlenen Nanokil@VS₂ NK'nın 10.000 kat büyütme ve 1 μm ölçeğinde FE-SEM görüntüsü Şekil 3.9 (C)'de gösterilmiştir. Nanokil parçalarının, VS₂ katmanlarının yüzeyine homojen ve küçük yapılar halinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Nanokil ile VS₂ nanopartiküllerinin birleştirilmesi ile sentezlenen nanokompozit malzemenin adsorpsiyon ve fotokatalitik

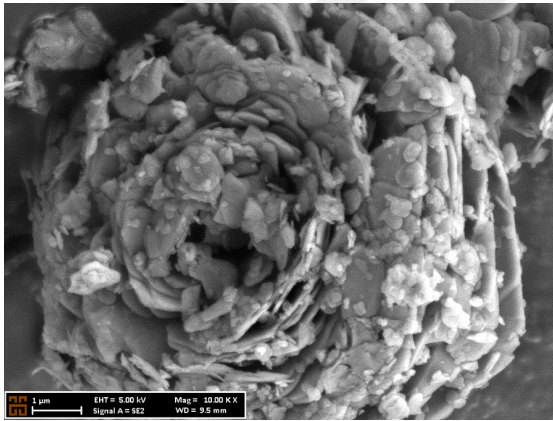
uygulamalarda potansiyel olarak yüksek verim sağlayabileceği düşünülmektedir. Nanokil@VS₂ NK için EDX analiz spektrumunda V, S, C, O, Al, Si, Ca, Fe ve Zn atomlarına ait pikler varlığını göstermiştir (Şekil 3.9 (D)). EDX analizi nanokompoziti temsil eden geniş bir alan taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. FE-SEM ve EDX sonuçları Nanokil@VS₂ NK'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır.



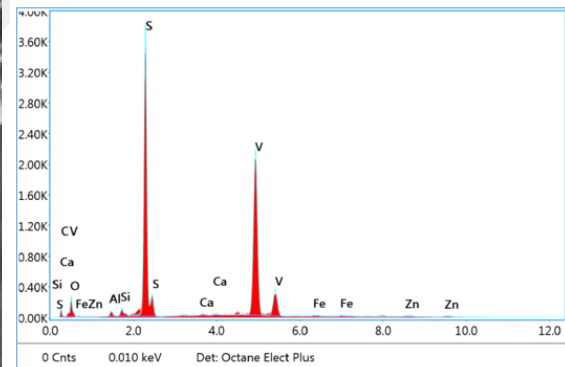
(A)



(B)



(C)



(D)

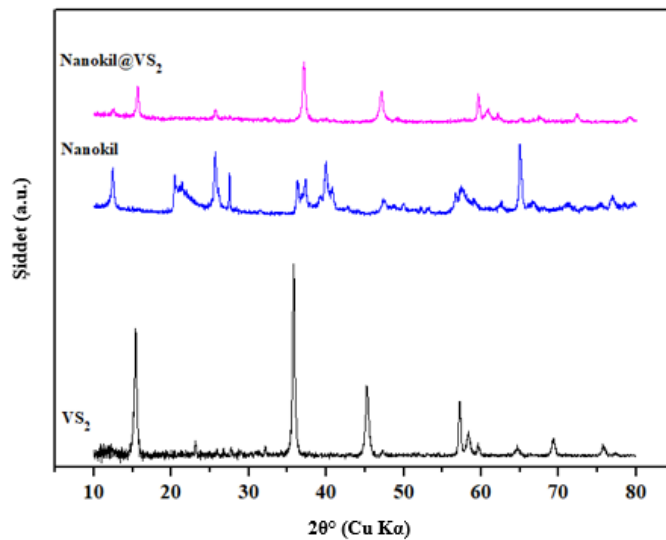
Şekil 3.9. (A) Nanokil, (B) VS₂ NP ve (C) Nanokil@VS₂ NK'nin FE-SEM görüntüleri, (D) Nanokil@VS₂ NK'nin EDX spektrumu.

Nanokil, VS₂ NP ve Nanokil@VS₂ NK'nin XRD spektrumları Şekil 3.10'da gösterilmiştir. VS₂ 2 θ = 15,38°, 35,74°, 45,23°, 57,14°, 58,33°, 59,56°, 69,26°, 75,72°'deki tipik kırınım pikleri hekzagonal tabakalı bir yapıya sahip olduğunu ve sırasıyla (001), (011), (012), (110), (103), (111), (201) ve (202) düzlemlerine karşılık geldiğini göstermektedir [161,164]. (001) miller indisi, VS₂'nin yapısını incelemek için kritik öneme sahip olan S-V-S tabakasının katmanlı istiflenmesini tanımlamaktadır. 15,4°'deki karakteristik (001) kırınımı yığılmış bir lamelli yapıyı gösterir [139]. 2 θ = 15,38°'deki (001) kırınım pikinin şiddetli ve keskin olması, VS₂'nin katmanlı yapısının

yüksek kaliteli ve düzenli tabakalı istiflenmeye sahip olduğunu göstermiştir [162]. Dar ve keskin pikler sentezlenen nanopartikülün yüksek kristalliliğini göstermektedir. Safsızlıklardan kaynaklanan hiçbir pik tespit edilmemiştir, bu da saf VS₂ nanopartikülünün oluşumunu gösterir [161]. 35,74° ve 57,15° açılarında, sırasıyla (011) ve (110) kafes düzlemlerine karşılık gelen düşük yoğunluklu ve genişletilmiş iki kırınım piki gözlemlenmiştir. Bu durum, malzemenin düşük kristallilik seviyesini ortaya koymaktadır [165].

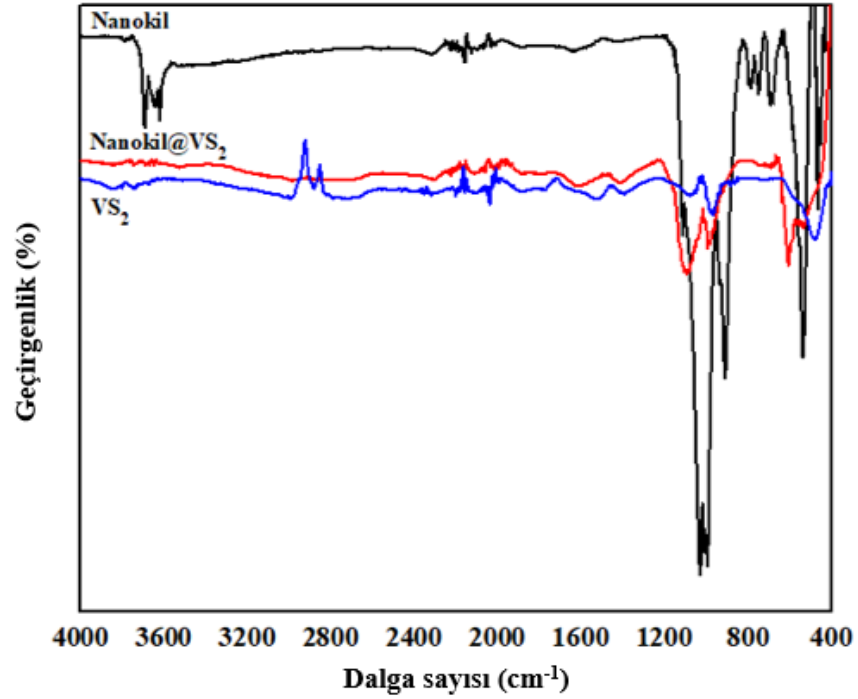
Nanokil'in XRD spektrumu Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Nanokil'in XRD spektrumunda gözlemlenen $2\theta = 12,28^\circ$, $24,78^\circ$ ve $62,26^\circ$ 'deki kırınım pikleri sırasıyla (001), (002) ve (1-52) düzlemlerine karşılık gelmektedir [166,167]. Nanokil'in XRD spektrumunda gözlemlenen (001) ve (002) pikleri, malzemenin katmanlı yapısını doğrularken, yüksek açılı pikleri (1-52) düzenli ve yoğun bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Nanokil XRD verileri literatürle karşılaştırıldığında, kaolinit ile örtüştüğü görülmüştür.

Nanokil@VS₂ NK'nın XRD spektrumunda gözlemlenen $2\theta = 12,28^\circ, 15,38^\circ, 24,78^\circ, 35,74^\circ, 45,23^\circ, 57,14^\circ, 58,33^\circ, 59,56^\circ$ 'deki kırınım pikleri, malzemenin kristal yapısına ait çeşitli düzlemleri işaret etmektedir. Bu kırınım pikleri Nanokil@VS₂ NK'yı temsil etmektedir. Bu kırınım pikleri, Nanokil ve VS₂'nin homojen bir yapıda birleştiğini ve nanokompozitin yüksek kristal düzenini koruduğunu kanıtlamaktadır. Nanokil@VS₂ nanokompozitine ait karakteristik pikleri, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında kırınım piklerinin uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.10. VS₂ NP'nin, Nanokil'in, ve Nanokil@VS₂ NK'nın XRD spektrumları.

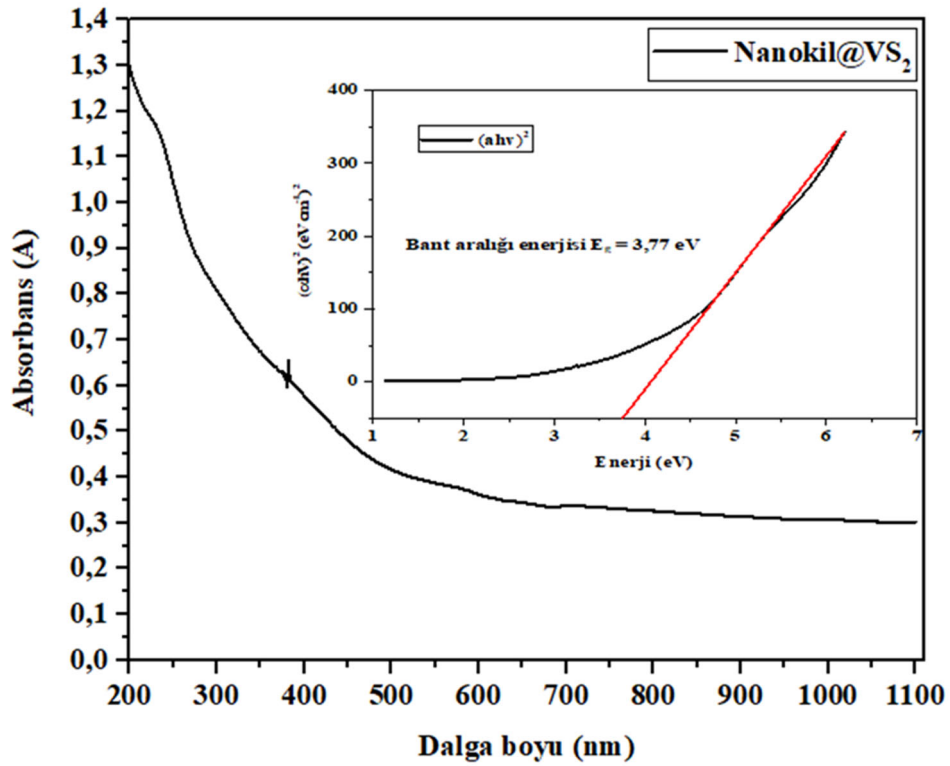
Nanokil@VS₂ NK'nın FT-IR spektrumundaki pikleri, malzemenin kimyasal yapısını ve içerdiği bağları gösteren titreşimlerini yansıtmaktadır. Nanokil NP, VS₂ NP ve Nanokil@VS₂ NK'nın 400 ile 4000 cm⁻¹ aralığında ölçülen FT-IR spektrumları Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Nanokil'in FT-IR spektrumunda, 3692,3 cm⁻¹, 3648,4 cm⁻¹ ve 3617,6 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenen piklerin, kaolinit benzeri kil minerallerine özgü O-H oktahedral gerilme titreşimleri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. 1114,5 cm⁻¹ 1030,7 cm⁻¹ ve 1007,1 cm⁻¹ güçlü bantları, yapıda bulunan Si-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 910,82'deki pik Al-Al-OH gerilmesine karşılık geldiği düşünülmektedir. 794,52 cm⁻¹ pik Al-Mg-OH gerilmesini, 752,88 cm⁻¹ pik Si-O-Al gerilmesini göstermiştir. 693,7 cm⁻¹ pikinin Si-O ve Si-O-Al bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil ettiği tespit edilmiştir. 538,23 cm⁻¹ Si-O-Al ve Si-O gerilmesinden ve 465,49 cm⁻¹ pik ise Si-O gerilmesinden kaynaklanan metal-oksijen (Si-O veya Al-O) titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir [167,169,171]. Bu piklerin, kaolinit gibi kil minerallerine özgü bağ titreşimleri ile uyumlu olduğu ve nanokil malzemesinin kristal yapısının iyi korunduğunu göstermiştir. Nanokil içeriğinde yer alan yüzey hidroksil grupları ya da VS₂ ile kilin etkileşimi sonucu ortaya çıkabilecek fonksiyonel gruplar bu bölgede sinyal verebilir. 999,67 cm⁻¹ ve 1033,5 cm⁻¹ piklerinin, kaolinit yapısına özgü Si-O titreşimlerini yansıttığı tespit edilmiştir [168]. 461,03 ile 601,66 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen pikler ise, S-V-S tabakalarının düzenli yapısına ve metal-sülfür titreşimlerine atfedilmiştir [169,170]. Nanokil@VS₂ NK'ya ait FT-IR spekturumunda, 2973,4 cm⁻¹ pik genellikle alifatik C-H germe titreşimleri ile 2319,1 cm⁻¹ pik ise genellikle C≡N (nitril grupları) veya CO₂'nin asimetric gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. 1596,7 cm⁻¹ ve 1424,2 cm⁻¹ bantlarının, C=C aromatik halka titreşimleri veya O-H bükülme titreşimlerine karşılık geldiği değerlendirilmektedir. Elde edilen piklerin büyük bir bölümü, hem kaolinitin hem de VS₂'nin varlığına işaret eden karakteristik bağ titreşimleriyle uyum göstermektedir. Bu bulgular, FT-IR analizi sonucunda, Nanokil@VS₂ NK'nın başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve bileşenlerine ait fonksiyonel grupların yapıda korunduğunu göstermektedir.



Şekil 3.11. Nanokil, VS₂ NP ve Nanokil@VS₂ NK'ya ait FT-IR spektrumları.

3.2.2. Nanokil@VS₂ NK Malzemesinin Optik Çalışması

Nanokil@VS₂ NK'nın optik özellikleri (absorpsiyon spektrumları ve bant aralığı), 200-1100 nm dalga boyu aralığındaki bir spektrumda UV-Vis spektroskopisi ile elde edilen absorbans ölçümleri kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3.12). Absorbans spektrumunda Nanokil@VS₂ NK'nın 382,08 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu pik, malzemedeki elektronların valens bandından iletim bandına geçişiyle ilişkilendirilebilir. Ayrıca, doğrudan bant aralıklarını hesaplamak için kullanılan Tauc grafiği, Nanokil@VS₂ NK'nın 3,77 eV'lik doğrudan bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.13).

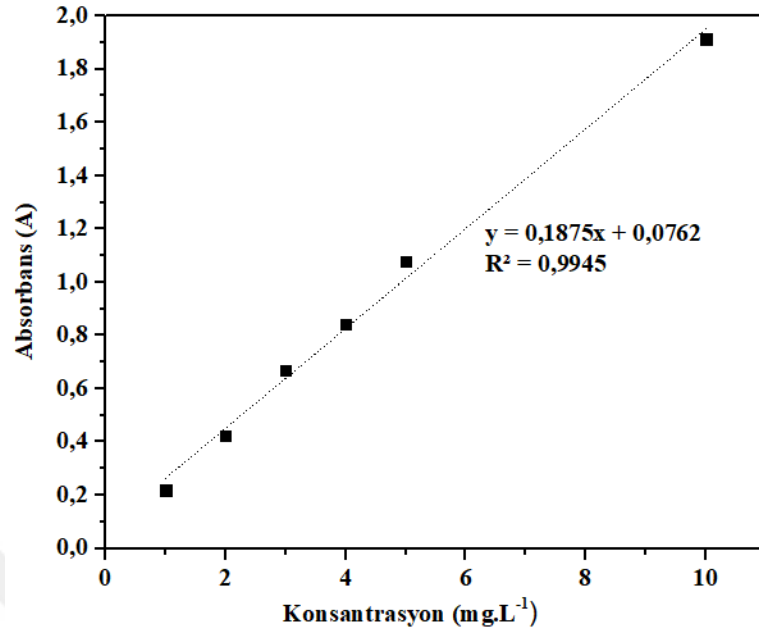


Şekil 3.12. Nanokil@VS₂ NK'nın UV-Vis spektrumu ve Tauc grafiği.

3.2.3. Nanokil@VS₂ NK Üzerinde MM'nin Adsorpsiyon Temelli Giderimi

Nanokil@VS₂ NK'nın üzerinde MM adsorpsiyonuna etki eden pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon kapasitesi ve sıcaklık gibi önemli analitik parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir.

Hedef molekül olarak, farklı sektörlerdeki çok yönlü kullanımı ve geniş uygulama alanlarıyla önemli bir kimyasal bileşik olan ve organik boyar madde olarak da bilinen MM kullanılmıştır. İlk aşamada MM için yöntem öncesi kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışma için 1000 mg.L⁻¹ stok MM standart çözeltisi hazırlanmıştır. Standart çözelti serileri için konsantrasyonlar belirlenmiş ve standart çözeltiden alınması gereken hacimler hesaplanmıştır. Standart çözelti serilerinin ölçümünü UV-Vis spektrofotometrede 664 nm dalga boyunda yapılmıştır. Ölçüm değerleri standartların konsantrasyonuna karşı grafiğe dönüştürülmüştür. Elde edilen bu kalibrasyon doğrusu kullanılarak numunedeki aranan madde miktarı tespit edilmiştir. Ölçüm değerleri ve kalibrasyon doğrusu Şekil 3.13'te verilmiştir.



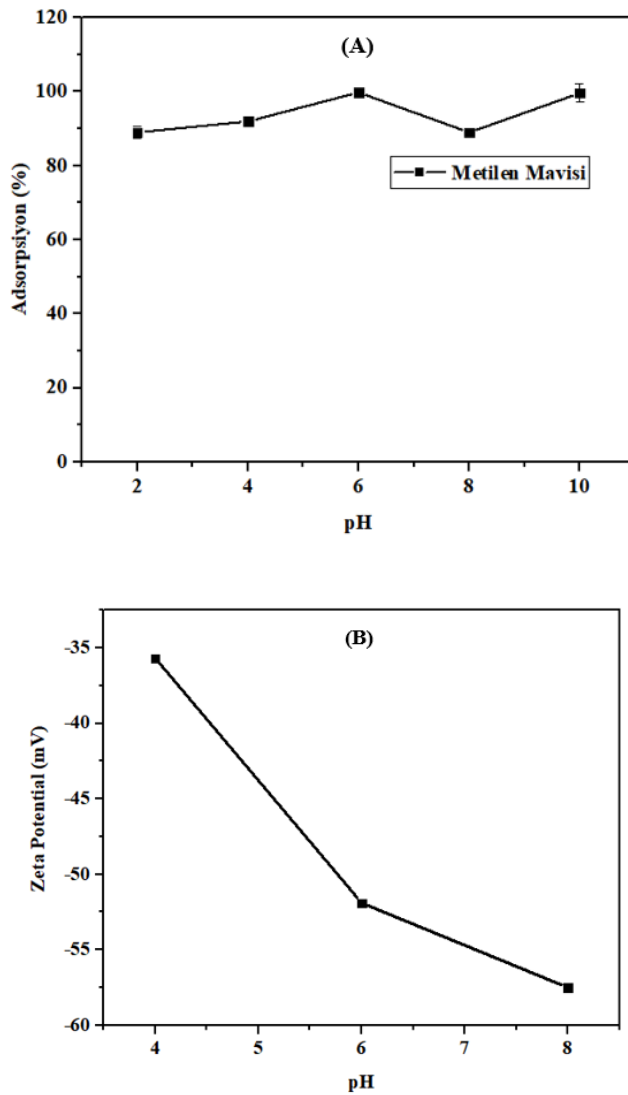
Şekil 3.13. MM boyar maddesine ait kalibrasyon doğrusu grafiği.

3.2.4. Nanokil@VS₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde pH'nın Etkisi

Adsorpsiyon ile pH arasındaki ilişki, hem adsorbanın yüzey özelliklerini hem de analitin kimyasal yapısını önemli ölçüde etkiler. pH seviyesi, Nanokil@VS₂ NK'nın yüzey yükünü değiştirir ve bu durum adsorpsiyon etkinliğini doğrudan etkilemektedir. Yüzey yükündeki bu değişimin, analit ile adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimleri güçlendirebileceği veya zayıflatabileceği, dolayısıyla adsorpsiyon verimini artırabileceği ya da azaltabileceği öngörülmektedir.

Örnek çözeltinin pH'nın MM'nin adsorpsiyon verimliliğine etkisini belirlemek için 10 µg.mL⁻¹ MM içeren pH'ı 2-10 aralığında 1,5 mL tampon çözeltileri içeren model çözeltiler kullanılarak deneyler yürütülmüştür (Şekil 3.14 (A)). Tüm pH aralıklarında elde edilen sonuçların kantitatif olduğu, en yüksek geri kazanım oranının ise pH 6,0'da gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, deneylerin devamında optimum pH 6,0 olarak seçilmiş ve adsorpsiyon yönteminin sonraki aşamaları bu pH değeri ile sürdürülmüştür. Sentezlenen Nanokil@VS₂ NK'nın yüzey yükünü belirlemek için Zeta Potansiyel analizi yapılmış ve sonuçları Şekil 3.14 (B)'de verilmiştir. Nanokil@VS₂ NK partikülleri ultrasonik titreşime tabi tutularak pH 4,0 ile 8,0 aralığında tampon çözelti ortamında dağıtılmıştır. Nanokil@VS₂ NK yüzeyinin, sulu çözeltinin pH 4,0 ile 8,0 arasında negatif

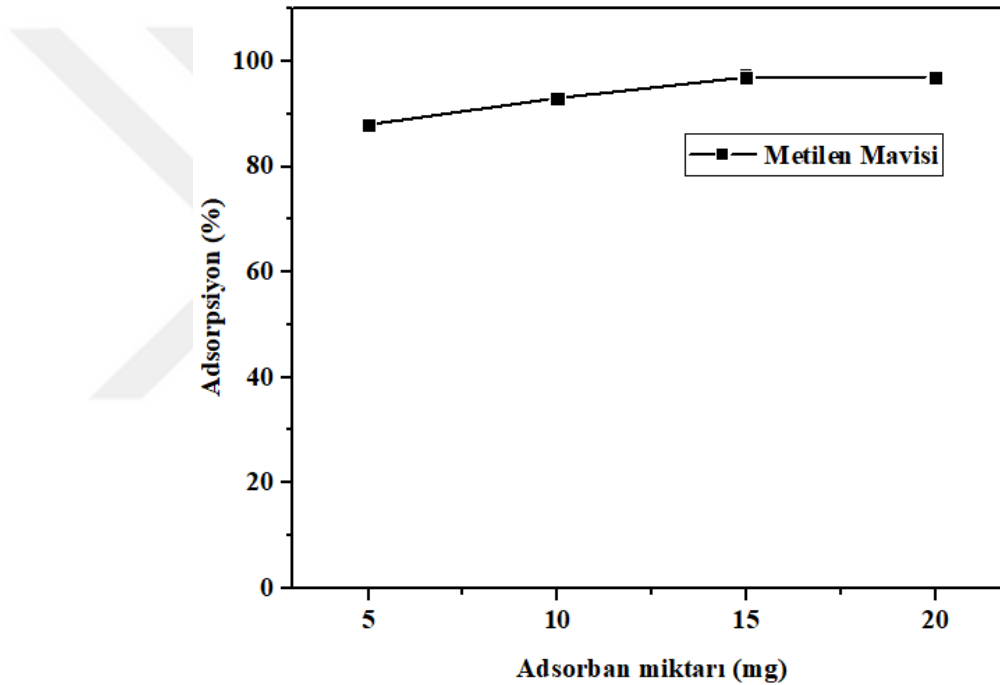
yüklü olduğu görülmüştür. MM'nin pKa değeri 3,8'dir. Nanokil@VS₂ NK yüzeyinin, pH arttıkça daha negatif yüklü hale geldiği gözlenmiştir. Stabilitesi ve yüzey özelliklerini artırmak için zeta potansiyeli genellikle negatif olabilir, bu durum negatif yüklerin birbirini takip etmesini sağlar ve bu da aglomerasyonun önüne geçmektedir. Zeta potansiyelinin -30 mV'nin üzerinde olması, partiküller arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin güçlü olduğunu ve bu durum dispersiyonun stabil olmasını sağlamaktadır. pH değerinin artması Nanokil@VS₂ NK'nın yüzey yükünün daha fazla negatif olmasına neden olmaktadır. Bu durum pozitif yüklü MM ile Nanokil@VS₂ arasındaki elektrostatik etkileşimlerin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.14. (A) MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine numune çözeltisi pH'nın etkisi (N=3). (B) Nanokil@VS₂ NK partikülleri için Zeta potansiyeli ölçümü sonuçları.

3.2.5. Nanokil@VS₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi

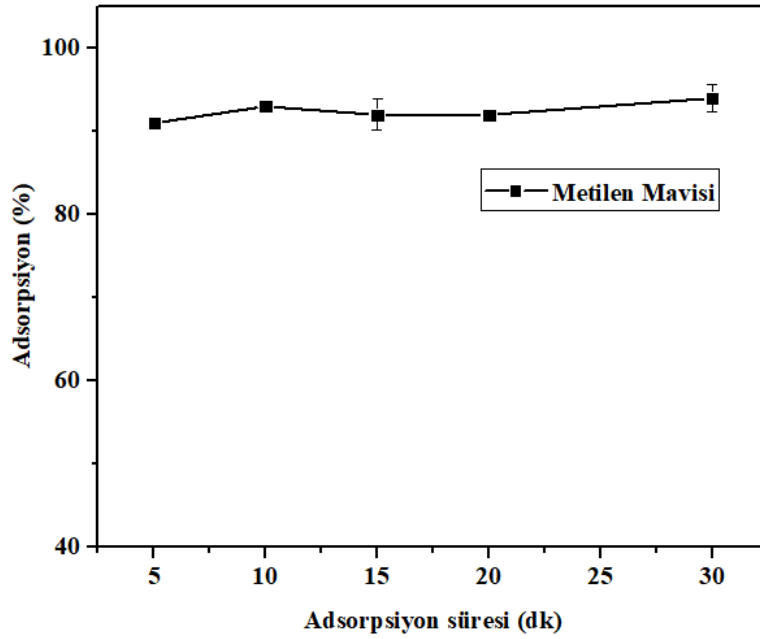
Nanokil@VS₂ NK'nın miktarının adsorpsiyona verimine olan etkisi 5-20 mg arasında adsorban kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 3.15). Elde edilen sonuçlar, adsorban miktarındaki artışın adsorpsiyon veriminde artışa neden olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon verimine 15 mg Nanokil@VS₂ NK'nın ilavesiyle ulaşıldığı görülmüştür. Bu nedenle, adsorpsiyon yönteminin sonraki aşamalarında 15 mg Nanokil@VS₂ NK kullanılmıştır.



Şekil 3.15. MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine Nanokil@VS₂ NK miktarının etkisi (N=3).

3.2.6. Nanokil@VS₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon prosesinin verimliliğini ve etkinliğini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Adsorpsiyon süresinin optimize edilmesi, prosesin verimliliğini artırmak için kritik bir adımdır. Optimum adsorpsiyon süresini belirlemek için ise model çözeltiler 5 dk ile 30 dk arasında karışıma tabi tutulmuştur. Optimum süre 10 dk olarak belirlenmiştir (Şekil 3.16).



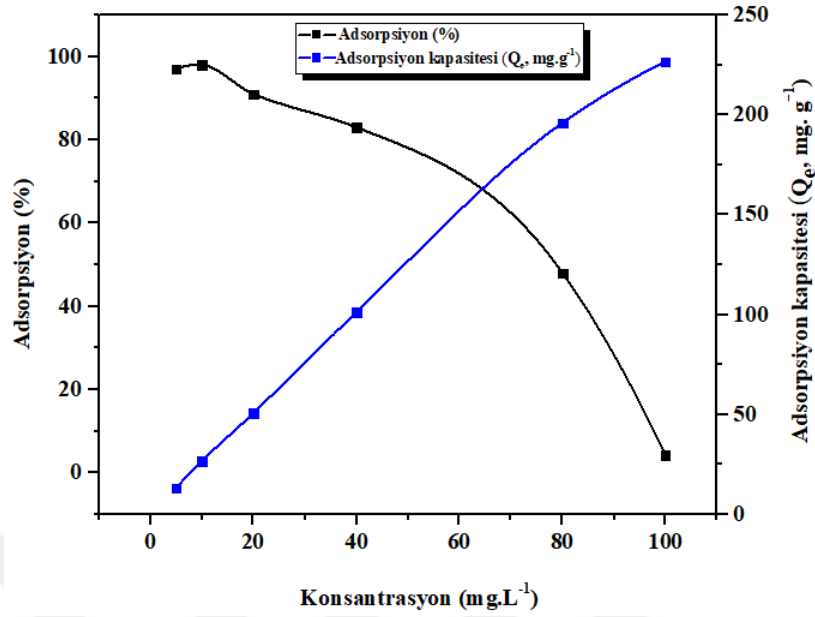
Şekil 3.16. MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine adsorpsiyon süresinin etkisi (N=3).

3.2.7. Nanokil@VS₂ NK'nın Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon kapasitesi, bir adsorbanın belirli bir analiti ne kadar etkili bir şekilde adsorplayabileceğini belirten önemli bir özelliktir. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorban başına adsorbe edilen analit miktarının nicel bir ölçüsüdür. Bu çalışmada, MM için Nanokil@VS₂ NK'nın adsorpsiyon kapasitesini incelemek üzere, 15 mg adsorban kullanılmış ve adsorpsiyon yöntemi ile artan MM konsantrasyonları (5, 10, 20, 40, 80 ve 100 mg.L⁻¹) içeren 40 mL model çözelti ortamında uygulanmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra, tüm örnekler MM için 664 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Adsorban başına analit miktarı, elde edilen absorbans değerleri ile belirlenmiştir. Nanomalzemenin denge adsorpsiyon kapasitesi Q_e , aşağıdaki denklem 10 kullanılarak hesaplanmıştır [160]:

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (10)$$

Burada Q_e (mg.g⁻¹) denge adsorpsiyon kapasitesini, C_0 (mg.L⁻¹) başlangıç konsantrasyonunu, C_e (mg.L⁻¹) denge konsantrasyonunu, V (L) çözeltinin hacmini ve m (g) adsorban miktarını ifade eder [147]. Sonuç olarak, MM'nin denge adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde grafiği Şekil 3.17'de verilmiştir.



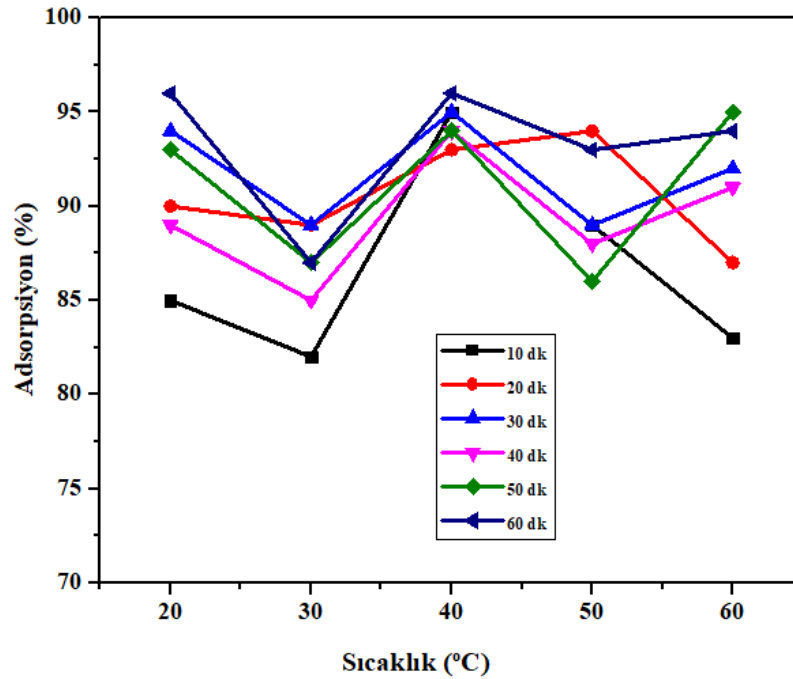
Şekil 3.17. Nanokil@VS₂ NK ile MM'nin adsorpsiyon verimliliği üzerine adsorpsiyon kapasitesi-adsorpsiyon yüzdesi etkisi (N=3).

Şekil 3.17'de farklı konsantrasyonlarda MM'ye sahip Nanokil@VS₂ NK'nın adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi incelenmiştir. Dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin MM konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon yüzdesi daha düşük konsantrasyonlarda daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 40 mg.L⁻¹ konsantrasyondan sonra malzemenin adsorpsiyon bölgelerinin tamamen MM molekülleri tarafından doldurulduğu öngörülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi 232 mg.g⁻¹ bulunmuştur.

3.2.8. Nanokil@VS₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Gideriminde Sıcaklığın Etkisi

Bu çalışmada, pH, adsorban miktarı ve kirletici konsantrasyonu sabit tutulmuş ve farklı süre ve sıcaklık koşulları altında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.18). Adsorpsiyon çalışmasında sıcaklık etkisini incelemek amacıyla, 15 mg Nanokil@VS₂ NK adsorbanı, 30 mg.L⁻¹ MM çözeltisi, 1,5 mL pH 6 tampon çözeltisi ve 40 mL örnek hacmi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık koşulları (20, 30, 40, 50 ve 60 °C) için hazırlanan numuneler, manyetik karıştırıcı üzerinde eş zamanlı olarak işleme alınmıştır. Deney süresince numune alma zamanları 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika olarak belirlenmiş, her bir sıcaklık için belirlenen sürelerde alınan numuneler eppendorf tüplerine aktarılmıştır. Toplanan numuneler, UV-Vis spektrofotometrede analiz

edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verimleri Tablo 3.4'te verilmiştir. Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonunda önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 3.18. Farklı sıcaklık ve temas sürelerinin adsorpsiyon verimine etkisi.

Tablo 3.4. MM çözeltisinin belirli sıcaklık ve temas sürelerinde adsorpsiyon verimi.

Adsorpsiyon (%)					
Süre (dk)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
10	85	82	95	89	83
20	90	89	93	94	87
30	94	89	95	89	92
40	89	85	94	88	91
50	93	87	94	86	95
60	96	87	96	93	94

3.2.9. Nanokil@VS₂ NK ile MM'nin Adsorpsiyon Yoluyla Giderimi: Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi

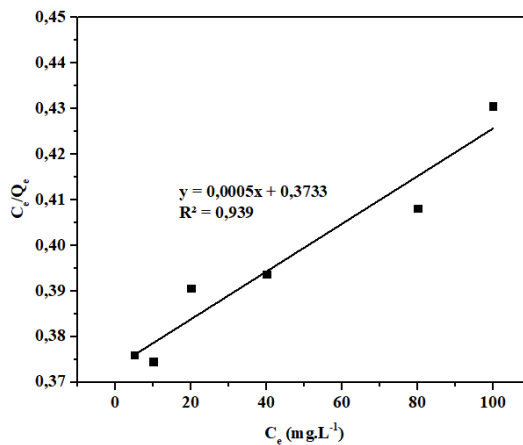
İzoterm modelleri, adsorban yüzey özellikleri ile çözeltideki kirletici miktarı arasındaki ilişkiyi açıklar. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun homojen yüzeylerde tek tabakalı

olarak gerçekleştiğini varsayar. Freundlich izotermi ise, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde birkaç katman halinde gerçekleştiğini kabul eder [172]. MM ile Nanokil@VS₂ NK arasındaki adsorpsiyon süreci, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak modellenmiştir. Nanokil@VS₂ NK Langmuir izotermi R² değerleri 0,939 ve Freundlich izoterm R² değeri 0,9997 olarak bulunması adsorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeliyle uyum sağladığını göstermiştir. Bu durum, adsorpsiyon mekanizmasının heterojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ve yüzeydeki adsorpsiyon bölgelerinin eşit enerjiye sahip olmadığını göstermiştir.

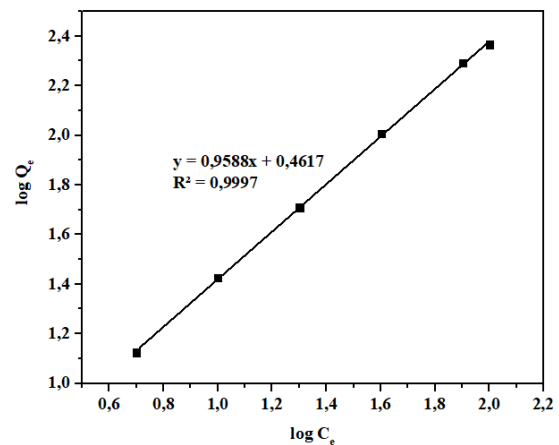
MM'nin Nanokil@VS₂ NK üzerine adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ilişkin çizilen grafikler sırasıyla Şekil 3.19 (A-B)'de sunulmuştur. Bu modellere ait izoterm sabitlerine ise Tablo 3.5'te yer verilmiştir.

Tablo 3.5. Nanokil@VS₂ NK üzerinde MM'nin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

Langmuir İzoterm Modeli			Freundlich İzoterm Modeli		
q _m	K _L	R ²	K _f	n	R ²
2000	0,00134	0,939	2,9	1,043	0,9997



(A)



(B)

Şekil 3.19. Nanokil@VS₂ NK'nın (A) Langmuir izoterm grafiği, (B) Freundlich izoterm grafiği.

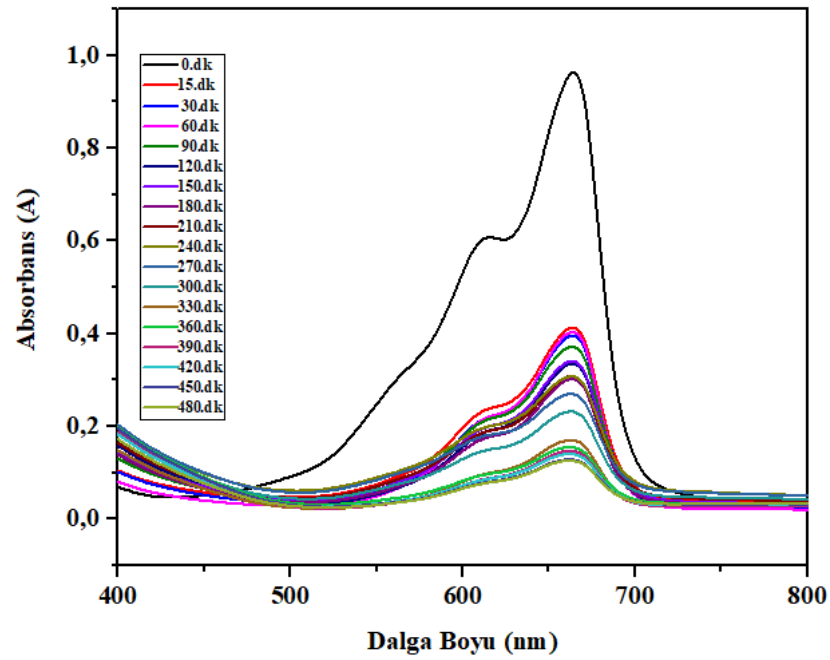
3.2.10. Nanokil@VS₂ Nanofotokatalizörü ile MM'nin Fotokatalitik Giderimi

Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörünün fotokatalitik bozunma deneylerindeki performansını belirlemek için metilen mavisi (MM) içeren model çözelti hazırlanmıştır.

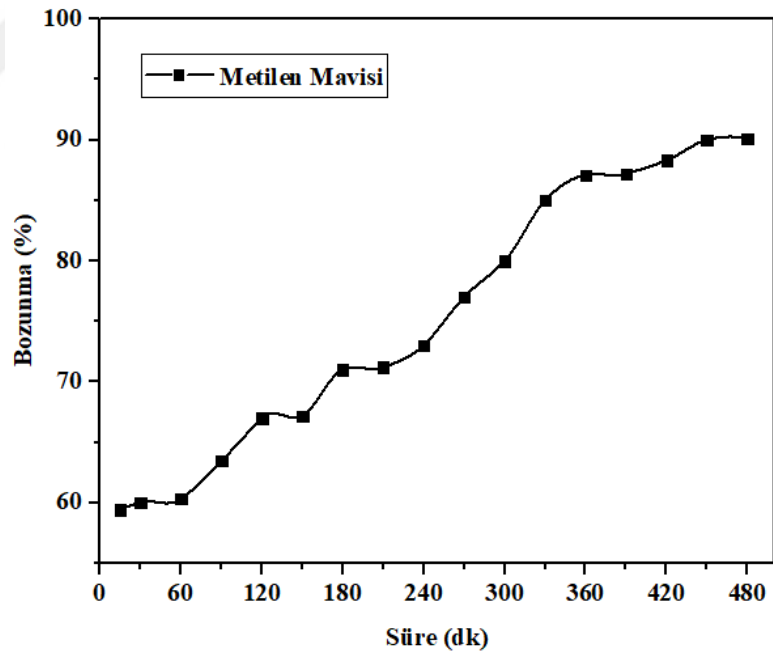
Fotokatalitik reaktör merkezine kuvars bir kılıf içinde 400 W'lık UV-halojen lamba yerleştirilmiştir. UV ışığına maruz bırakılan model çözeltinin hacmi 150 mL olarak belirlenmiştir ve hazırlanan model çözelti fotokatalitik reaktör içerisinde UV-halojen lamba altına yaklaşık 5-7 cm uzaklıkta yerleştirilmiştir ve sürekli manyetik karıştırıcı ile karıştırılması sağlanmıştır.

Model çözelti için öncelikle 93 mg.L⁻¹ konsantrasyonda MM üzerine 30 mL hacimde tampon çözelti ilave edilmiş ve son hacim 150 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan 150 mL model çözelti üzerine 100 mg Nanokil@VS₂ ilave edilmiş ve karışım karanlık bir ortamda organik molekülün adsorpsiyon dengesi tamamlanana kadar devam etmiştir. Daha sonra karışım fotokatalitik reaktöre aktarılarak 400 W UV-halojen lambaya maruz bırakılmıştır. UV lamba altında geçen süre 480 dakika olarak belirlenmiştir. Zamana karşı fotokatalitik bozunma oranını belirlemek için, belirlenen zaman aralıkların da (30 dakika/örnek) analiz için yaklaşık 2,0 mL örnekler alınarak eppendorflara aktarılmıştır. UV-Vis spektrofotometrede 664 nm dalga boyunda ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.20 (A)'da Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörünün UV ışığına maruz kalma süresinin bir etkisi olarak MM bozunmasını göstermektedir. Aynı zamanda absorbans değerindeki azalma da MM'nin bozunmasını göstermiştir. Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör kullanımıyla gerçekleştirilen çalışmada, MM bozunma oranının %90 olduğu tespit edilmiştir. MM'nin fotokatalitik olarak bozunmasının zamana göre grafiği Şekil 3.20 (B)'de gösterilmiştir.



(A)



(B)

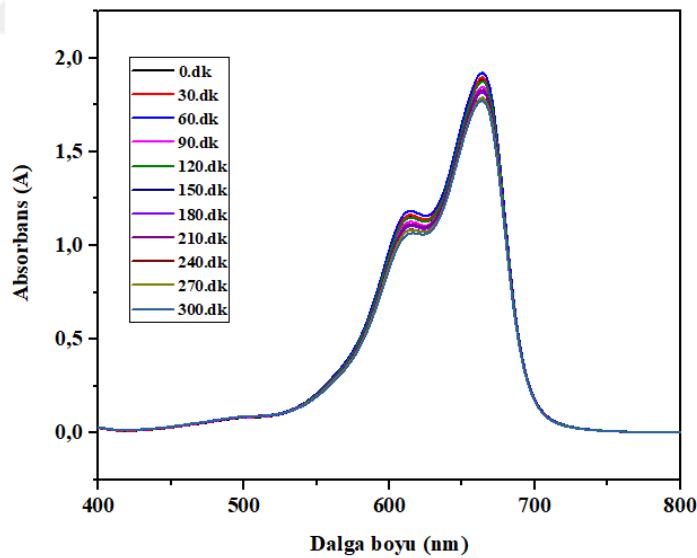
Şekil 3.20. (A) Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörü üzerinde fotokatalitik bozunma ile MM'nin absorbands spektrumu değişiklikleri, (B) UV ışığına maruz kalma süresinin bir fonksiyonu olarak Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörü tarafından MM'nin bozunması.

Fotokatalitik giderim verimi denklem 11 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Bozunma oranı (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

Burada C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) model çözeltiyi fotokatalitik reaktöre almadan önce alınan numuneyi, C_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ise t (dakika) UV lambaya maruz kaldıktan sonra alınan numuneyi temsil etmektedir.

$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ konsantrasyonda MM'si çözeltisine 150 mL saf su ilave edilerek kör numune analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.21'de fotokatalizör bulunmayan bir ortamda MM'nin UV ışığına maruz kalma süresinin bir etkisi olarak MM bozunmasını göstermektedir. Analiz sonucunda, başlangıç numunesinin absorbans değeri 1,88 olarak ölçülmüş ve 300 dakika sonunda bu değer 1,77'ye düşmüştür. Bu veriler, 300 dakika sonunda %5 oranında bir bozunmanın gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar, fotokatalizör kullanılmayan koşullarda MM'nin bozunma veriminin son derece düşük olduğunu göstermiştir.

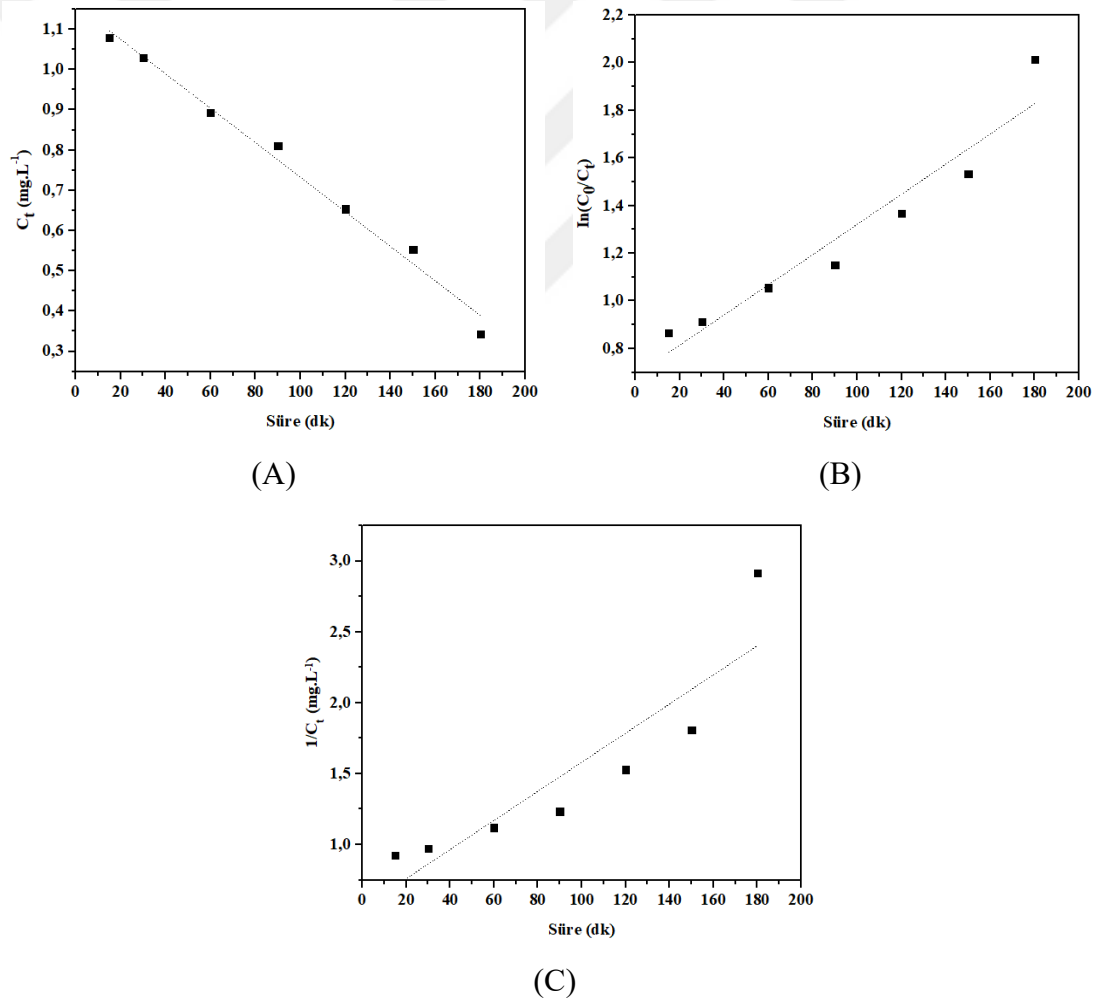


Şekil 3.21. Fotokatalizör bulunmayan bir ortamda MM'nin zamanla bozunmasına ait absorbans spektrumları.

Sonuç olarak, fotokatalizör kullanılmadığında MM'nin bozunma veriminin sınırlı olduğunu, özellikle yüksek başlangıç konsantrasyonlarında bu etkinin daha da belirgin hale geleceğini göstermiştir. Bu durum, fotokatalizör kullanımının bozunma süreçlerinde kritik bir rol oynadığını ve daha yüksek konsantrasyonlarda etkinliği artırmada kritik bir faktör olduğunu açıkça ortaya koymuştur.

3.2.11. MM'nin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği

Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör kullanılarak gerçekleştirilen MM fotokatalitik bozunma çalışmasında, pseudo sıfırıncı, birinci ve ikinci mertebe kinetik modelleri incelenmiş ve bu modelleri temsil eden grafikler Şekil 3.23'te verilmiştir. Tablo 3.6, hız sabitleri k ve onun korelasyon katsayılarını (R^2) özetlemektedir. Korelasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde pseudo sıfırıncı mertebe modeli, pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe modellere kıyasla en iyi uyumu sağlamıştır. Bu nedenle, sentezlenen Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörü kullanılarak MM'nin giderim oranı sıfırıncı mertebe kinetik modeli (Şekil 3.23 (A)) olarak belirlenmiştir.



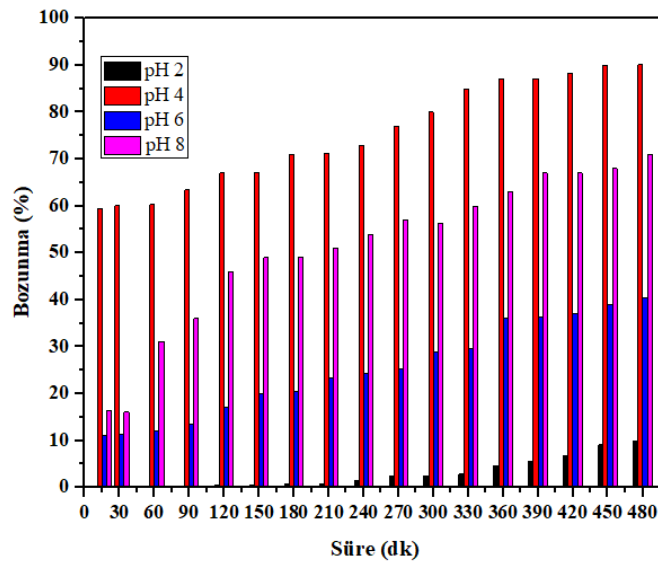
Şekil 3.22. MM fotokatalitik bozunması için kinetik çizim. (A) Pseudo sıfırıncı mertebe model, (B) Pseudo birinci mertebe model ve (C) Pseudo ikinci mertebe model.

Tablo 3.6. MM'nin fotokatalitik bozunma kinetiği parametreleri.

Örnek	Pseudo sıfırıncı derece		Pseudo birinci derece		Pseudo ikinci derece	
	k_0 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	k_1 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	k_2 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
Nanokil@VS ₂	0,0043	0,9879	0,0063	0,928	0,0103	0,8176

3.2.12. Nanokil@VS₂ Nanofotokatalizörü ile MM'nin Fotokatalitik Giderimine pH'nın Etkisi

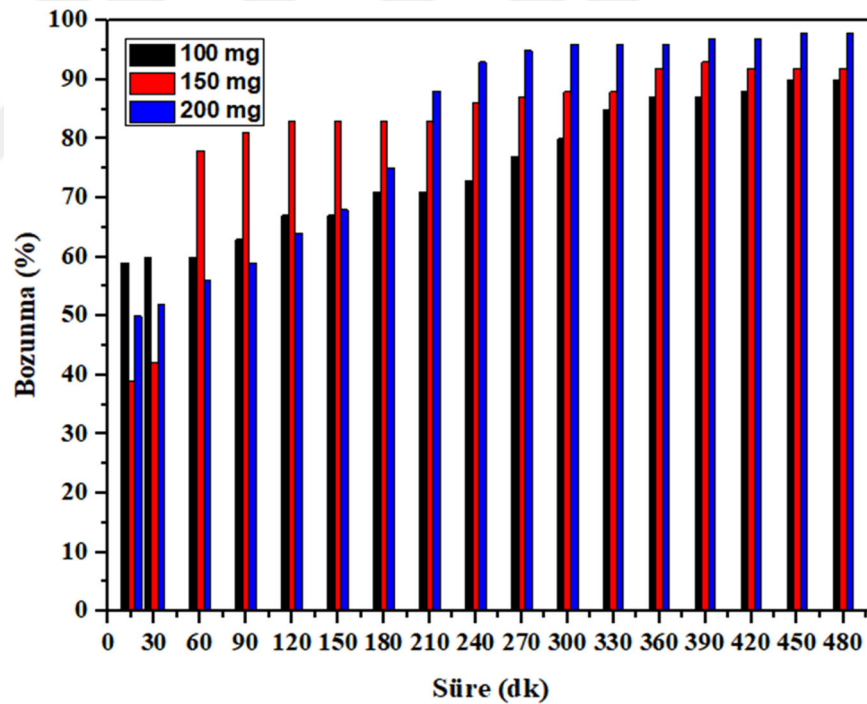
Fotokatalitik proseslerin verimliliği büyük ölçüde reaksiyon çözeltisinin pH'ına bağlıdır [173]. pH, fotokatalizördeki yüzey yükünü ve dolayısıyla adsorpsiyonunu etkileyebilir [94]. Çözelti pH'ının fotokatalitik bozunmaya olan etkisini değerlendirmek için, MM boyar maddesi ve Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörü kullanılarak farklı pH değerlerinde (2-8) fotokatalitik deneyler yapılmıştır (Şekil 3.23). Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörünün en yüksek fotokatalitik bozunma verimleri pH 4'te elde edilmiştir ve MM'nin UV ışını altında 480 dakikada bozunduğu gözlenmiştir. Fotokatalitik bozunma Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle, yüzeydeki adsorplanan malzeme miktarı arttıkça fotokatalitik verimlilik de artar. Fotokatalitik süreçlerde reaksiyonun ilk aşaması adsorpsiyon ile başlamaktadır. Yüzeye adsorplanan moleküller, katalizör yüzeyinde reaksiyona girme olasılığına sahip olmaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyon miktarının artması, katalizör yüzeyine daha fazla maddenin erişmesini sağlamakta ve buna bağlı olarak fotokatalitik verimlilik artmaktadır.



Şekil 3.23. Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörü kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozunma süreci üzerine pH'nın etkisi.

3.2.13. Nanokil@VS₂ Nanofotokatalizörünün Madde Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörünün miktarının MM'nin fotokatalitik bozunma üzerine olan etkisi araştırılmıştır (Şekil 3.24). Çözeltideki nanofotokatalizör miktarının fotokatalitik bozunmaya olan etkisini belirlemek için 100, 150 ve 200 mg Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör kullanılarak fotokatalitik deneyler gerçekleştirilmiştir. 100 mg Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör ilavesi ile yapılan fotokatalitik deneyde 480 dk'da %90 verim elde edilmiştir. 150 mg ve 200 mg Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör ilavesi ile yapılan çalışmalarda ise sırasıyla 390 ve 270 dk'da %90 ve %95 verim elde edilmiştir. Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör için 200 mg'da en yüksek fotokatalitik bozunma veriminin elde edildiği gözlenmiştir. Bu sebeple ilerleyen çalışmalarda nanofotokatalizör miktarı olarak 200 mg Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörü ile devam edilmiştir.

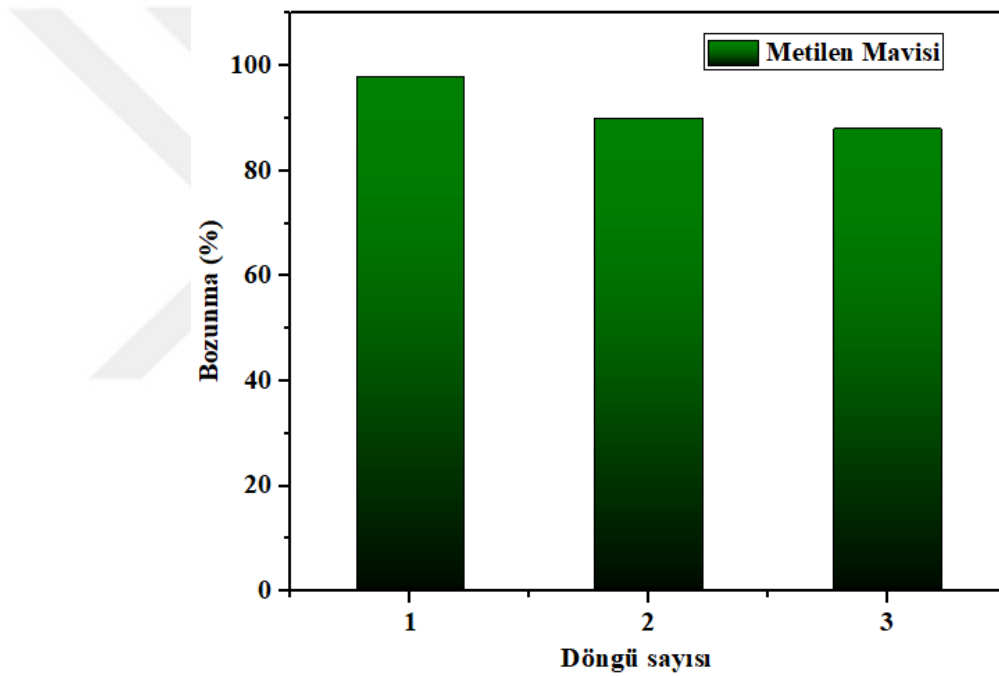


Şekil 3.24. MM'nin fotokatalitik bozunma süreci üzerine Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör miktarının etkisi.

3.2.14. Nanokil@VS₂ Nanofotokatalizörünün Yeniden Kullanılabilirliği

Fotokatalitik reaksiyonlarda, fotokatalizörlerin etkinliklerini sürdürebilmeleri ve performanslarını koruyarak yeniden kullanılabilme özellikleri büyük bir önem taşımaktadır. Ekonomik açıdan değerlendirildiğinde, Nanokil@VS₂

nanofotokatalizörünün yeniden kullanılabilirliği önemli bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle, Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörünün yeniden kullanılabilirliği, hem adsorpsiyona dayalı giderim hem de MM'nin fotokatalitik bozunmaya dayalı giderimi için optimum koşullarda test edilmiştir. Şekil 3.25'da yeniden kullanılabilirlik döngüsüne bakıldığında, MM'nin ilk döngüde fotokatalitik bozunma yüzdesi %98 ile oldukça yüksek bir değere ulaşmışken, ikinci döngüde bu oran %90'a, üçüncü döngüde ise %88'e düşmüştür. Bu azalma, nanofotokatalizörün fotokatalitik etkinliğinin zamanla kaybolduğunu ve performansının azaldığını, bu süreçte malzemenin yüzeyinin doymuş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.25. MM'nin fotokatalitik bozunma süreci üzerine Nanokil@VS₂ nanofotokatalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin etkisi.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA - SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Tartışma

Bu çalışmada, iki özgün NK malzemenin pazopanib tayini ve MM'nin giderimi için uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışma-1'de, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK sentezlenmiş ve kanser tedavisinde kullanılan pazopanib ilaç etken maddesinin yüksek doğruluk ve hassasiyetle tayini için MKFE/UPLC prosedüründe adsorban olarak kullanılmıştır. g-C₃N₄ NP'lerinin grafen benzeri katmanlı yapısına bağlı yüksek adsorpsiyon özellikleri ile CoFe₂O₄ NP'lerinin manyetik özelliklerini birleştiren bu yaklaşım, karmaşık bileşime sahip hastane atıksularında pazopanib'in seçici ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için etkin bir şekilde kullanılmıştır. Pazopanib analizleri, UPLC-DAD sistemi kullanılarak 260 nm dalga boyunda ve C18 kısa kolon (50 mm x 2,1 mm x 2,0 µm) ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, pazopanib'in tespiti ve izlenmesinde yüksek doğruluk ve güvenilirlik sağlanması açısından kritik bir öneme sahiptir. Geliştirilen MKFE yöntemi, pH:8, adsorban miktarı 75 mg, metanol elüenti ve 2 mL elüent hacmi ile optimum koşullarda kantitatif olarak uygulanmıştır. Ekleme-geri kazanım çalışmaları sonucunda, atıksu örneklerindeki pazopanib konsantrasyonunun %93 ile %107 arasında bir geri kazanım oranı ile başarıyla elde edildiği gözlemlenmiştir. Pazopanib ve benzer etki mekanizmalarına sahip antikanser ilaçların farklı teknikler kullanılarak yapılan literatür çalışmaları incelenmiştir. Çalışmamızın ve literatürdeki diğer çalışmaların analitik performans parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Geliştirilen yöntemin ZF ve GS literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha iyi veya benzer analitik performans gözlenmiştir.

Tablo 4.1. $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NK temelli MKFE/UPLC prosedürünün daha önce yayınlanmış yöntemlerle karşılaştırılması.

Örnek hazırlama yöntemi	Analit(ler)	Ölçüm sistemi	GS, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	TS, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	R^2	ZF	Kaynak
Sıvı-sıvı ekstraksiyon	Pazopanib	HPLC-UV	200	500	$\geq 0,96$	25	[174]
KFE	Palbociclib, ribociclib, abemaciclib, anastrozole, letrozole, ve fulvestrant	LC-MS/MS	10-2800	33-9240	$\geq 0,98$	-	[175]
İnce-film katı-faz mikro-ekstraksiyon	Sorafenib, dasatinib, erlotinib hydrochloride	HPLC-UV	0,03-0,20	0,1-0,66	0,999	24,2-37,1	[176]
-	Tofacitinib, cabozantinib ve afatinib	LC-MS/MS	0,27-0,38	0,91-1,24	0,999	-	[177]
KFE	Pazopanib	UPLC-DAD	1,2	4,1	0,994	25	Bu çalışma

Çalışma-2’de, çok fonksiyonlu Nanokil@VS₂ NK’nın sentezi gerçekleştirilmiş ve organik bir kirletici olan MM’nin adsorpsiyon ve fotokatalitik yöntemler ile giderilmesinde başarılı bir materyal olarak etkin bir şekilde kullanılmıştır. Nanokil@VS₂ NK, yüksek yüzey alanı ve iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip nanokil ile yüksek fotokatalitik özellik ve güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip VS₂ malzemesinin birleşiminden oluşan bir NK malzemedir. Nanokil, organik kirleticinin adsorpsiyonunda etkin bir rol oynarken, VS₂ fotokataliz uygulamasında üstün performans göstermiştir. Bu NK, kirleticilerin giderimi, su arıtma, fotokataliz gibi çeşitli alanlarda yüksek verimlilik sağlamak amacıyla kullanılır ve her iki malzemenin özelliklerinin sinerjik etkilerini birleştirmiştir. Adsorpsiyon yönteminde, optimum parametre koşulları pH:6, adsorban miktarı 15 mg ve adsorpsiyon süresi 10 dakika olarak belirlenmiş olup, adsorpsiyon verimleri %93 ile %99 arasında değişmiştir. Fotokatalitik deneyler sonucunda metilen mavisinin gideriminde Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör olarak kullanılmış ve 400 Watt UV lamba altında MM’nin %88 ile %98 arasında değişen bir bozunma verimiyle etkin şekilde bozunduğu tespit edilmiştir. Fotokatalitik deneyler sonucunda, optimum koşullar pH 4 ve 200 mg nanofotokatalizör miktarı olarak belirlenmiştir. Yeniden kullanılabilirlik testleri, malzemenin üç döngü boyunca etkinliğini

koruduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular, geliştirilen fotokatalitik sistemin oldukça başarılı olduğunu ortaya koymuş ve sentezlenen çok fonksiyonlu NK'nın tekrar kullanılabilirliği açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. MM'nin gideriminde farklı teknikler kullanılarak yapılan literatür çalışmaları incelenmiştir. Çalışmamızın ve literatürdeki diğer çalışmaların performans parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha iyi veya benzer analitik performans gözlenmiştir.

Tablo 4.2. Çok fonksiyonlu Nanokil@VS₂ NK'nın daha önce yayınlanmış yöntemlerle karşılaştırılması.

Nanomalzeme	Optimum pH	Başlangıç MM konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g ⁻¹)	Analit	Kaynak
CMMT	9,5	-	158,79	MM	[178]
Molibden Disülfür (MoS ₂)	6-12	20	200	MM	[179]
Nanokil	8	500	338,15	MM	[180]
MMT@HTAB@PEG	8-12	100	190,81-237,22	MM	[181]
Nanokil@ TiO ₂ @PNVP	10	20	3,3	MM	[147]
Nanokil@VS ₂	6	10	232	MM	Bu çalışma

4.2. Sonuç ve Öneriler

Çalışma 1'de, g-C₃N₄@CoFe₂O₄ NK, pazopanib ilaç etken maddesinin yüksek doğruluk ve hassasiyetle belirlenmesi için MKFE/UPLC prosedüründe adsorban olarak sentezlenmiş ve kullanılmıştır. g-C₃N₄ NP'lerinin grafen benzeri katmanlı yapısına bağlı yüksek adsorpsiyon özellikleri ile CoFe₂O₄ NP'lerinin manyetik özelliklerini birleştiren bu yaklaşım, karmaşık bileşime sahip hastane atıksularında pazopanib'in seçici ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için etkin bir şekilde kullanılmıştır. UPLC ile entegre edilen MKFE yöntemi için hazırlanan NK, 1,2 µg.L⁻¹'lik düşük GS ve 25 katlık yüksek ZF değerleri ile hastane atıksuyu örneklerinde pazopanib'in izlenmesi amacıyla geliştirilmiştir. Çalışma 1 sonucunda elde edilen optimum koşullar; pH:8, adsorban miktarı 75 mg, metanol elüenti ve 2 mL elüent hacmi olarak belirlenmiştir. Ayrıca, nanokompozit %93-%107 arasında değişen geri kazanım oranlarıyla 15 defaya kadar yeniden kullanılabilmiştir. Atıksu örneklerinde pazopanib tespit edilememesinin

nedenleri şunlardır: örneklerdeki pazopanib konsantrasyonunun geliştirilen prosedürün tayin sınırının altında olması, pazopanib'in atıksu ortamında başka bozunma ürünlerine dönüşmüş olması, atıksu örneklerinin alındığı an itibariyle pazopanib etken maddesi kullanılarak yürütülen bir tedavinin olmaması, numunelerin anlık alınmış olması nedeniyle daha geniş bir aralık boyunca kanalizasyon yapısından geçen atıksuların tam olarak temsil edilememiş olmasıdır. Bu nedenle, daha yüksek hassasiyete ulaşmak ve gelecekte pazopanib'in bozunma ürünlerini izlemek için örneklerin toplanıp analizlerin daha uzun süreler tekrarlanması veya LC-MS/MS gibi analitik cihazların kullanılması önerilebilir, numunelerin, 2 saatlik ya da 24 saatlik olacak şekilde alınması ve analizlerin tekrarlanması halinde ham atıksu içeriğinde pazopanib tespit edilebileceği öngörülmekte ve çalışmanın kompozit numuneler ile tekrarlanması önerilmektedir.

Çalışma 2'de, MM'nin sulardan giderilmesinde Nanokil@VS₂ NK'nın adsorban olarak kullanılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemiyle yapılan uygulamalarda, Nanokil@VS₂ NK'nın yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi sayesinde MM gibi organik kirleticilerin su ortamından etkin bir şekilde uzaklaştırılması sağlanmış ve yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon temelli giderim yönteminde, optimum parametre koşulları pH:6, adsorban miktarı 15 mg ve adsorpsiyon süresi 10 dakika olarak belirlenmiş olup, adsorpsiyon verimleri %93 ile %99 arasında değişmiştir. Fotokatalitik yöntemle MM'nin gideriminde ise Nanokil@VS₂ nanofotokatalizör olarak kullanılmış ve 400 Watt UV lamba altında 270-480 dakika süresince MM'nin %88 ile %95'in üzerinde bir bozunma verimiyle etkin şekilde parçalandığı belirlenmiştir. Yeniden kullanılabilirlik testleri, malzemenin üç döngü boyunca etkinliğini koruduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular, geliştirilen fotokatalitik sistemin oldukça başarılı olduğunu ortaya koymuş ve sentezlenen multifonksiyonel NK tekrar kullanılabilirliği açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, Nanokil@VS₂ NK'nın, hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik süreçlerde etkin bir performans sergileyerek MM gibi toksik organik kirleticilerin su ortamından verimli bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma süreçlerinin entegre olarak birlikte kullanılması, su kirliliğiyle mücadelede potansiyel bir çözüm sunmakta olup, ileri düzey su arıtma teknolojileri için önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

KAYNAKÇA

1. Harikishore Kumar Reddy, D., Lee, S.M., 2012. Water pollution and treatment Technologies. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, **2**(5):2.
2. Amin, M. T., Alazba, A. A., Manzoor, U., 2014. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. **Advances in Materials Science and Engineering**, **24**.
3. Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P.R., Reshma, B., 2021. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. **Chemosphere**, **280**: 130595.
4. Palani, G., Arputhalatha, A., Kannan, K., Lakkaboyana, S. K., Hanafiah, M. M., Kumar, V., Marella, K. R., 2021. Current Trends in the Application of Nanomaterials for the Removal of Pollutants from Industrial Wastewater Treatment-A Review. **Molecules**, **26**(9): 2799.
5. Lu, F., Astruc, D., 2020. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, **408**: 213180.
6. Ojha, A., Tiwary, D., Oraon, R., Singh, P., 2021. Degradations of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceutical compounds in wastewater with carbon-based nanomaterials: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, **28**: 30573-30594.
7. Ewis, D., Ba-Abbad, M. M., Benamor, A., El-Naas, M. H., 2022. Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. **Applied Clay Science**, **229**: 106686.
8. Xue, X., Cheng, R., Shi, L., Ma, Z., Zheng, X., 2017. Nanomaterials for water pollution monitoring and remediation. **Environmental Chemistry Letters**, **15**: 23-27.
9. Singh, S., Kumar, V., Anil, A.G., Kapoor, D., Khasnabis, S., Shekar, S., Pavithra, N., Samuel, J., Subramanian, S., Singh, J., 2021. Adsorption and detoxification of pharmaceutical compounds from wastewater using nanomaterials: a review on

mechanism, kinetics, valorization and circular economy. **Journal of Environmental Management**, **300**: 113569.

10. Yakut, Ş., M., Karataş, M., 2021. Nanosentezde yeşil mühendislik kavramı ve çevre mühendisliğindeki yeri. **Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi**, **9**: 1267-1281.
11. Liu, Y., Su, G., Zhang, B., Jiangb, G., Yan, B., 2011. Nanoparticle-based strategies for detection and remediation of environmental pollutants. **Analyst**, **136**: 872.
12. Esmeray, E., Özata, O., 2019. Nanopartiküllerin çevre mühendisliği alanında kullanımı ve temel laboratuvar malzemeleri ile gümüş nanopartikül (AgNPs) sentezi. **Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi**, **16**: 521-527.
13. Agboola, O., Fayomi, O. S. I., Ayodeji, A., Ayeni, A. O., Alagbe, E. E., Sanni, S. E., Okoro, E. E., Moropeng, L., Sadiku, R., Kehinde Williams Kupolati, K., W., Oni, B., A., 2021. A review on polymer nanocomposites and their effective applications in membranes and adsorbents for water treatment and gas separation. **Membranes**, **11**(2): 139.
14. Sharma, H., Rana, N., Sarwan, J., Bose, J.C., Devi, M., Chugh, R., 2023. Nano-material for waste water treatment. **Materials Today: Proceedings**, **6**.
15. Arslan, Develioğlu, A., 2016. Un ve Unlu Mamullerde L-Sistein Tespitine Yönelik Kromatografik ve Spektroskopik Metotların Geliştirilmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 62 s.
16. Konak, Ü. İ., Turhan, İ., Certel, M., 2014. Proteinlerin kromatografik yöntemlerle saflaştırılması. **Academic Food Journal**, **12**(2): 79-87.
17. Coskun, O., 2016. Separation techniques: chromatography. **North Clin Istanbul (nci)**, **3**(2): 156–60.
18. Eser, B., Sepici, Dinçel, A., 2018. Kromatografiye giriş, yüksek performanslı sıvı kromatografi kullanımında basit ipuçları. **Journal of Health Services and Education**, **2**(2): 51-57.

19. Sandıkçioğlu, S., 2017. Kromatografik teknikler. (Web sayfası: <https://kimya.balikesir.edu.tr/Seminerler/dokuman/201710105004SibelSandikcioglu.pdf>), (Erişim tarihi: Aralık 2024).
20. Gaikwad, V. A., Varhadi, S. D., Gade, N. R., Gowekar, N. M., 2020. A short review on: principle, instrumentation and application of ultra performance liquid chromatography. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Research**, **19**(2): 7.
21. Narwate, B. M., Ghule P. J., Ghule, A.V., Darandale, A. S., Wagh, J. G., 2014. Ultra performance liquid chromatography: a new revolution in liquid chromatography. **International Journal of Pharmaceutics and Drug Analysis**, **2**(1): 10.
22. Kumar, A., Sami, G., Nair, A., Sharma, R., 2012. UPLC: A preeminent technique in pharmaceutical analysis. **Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research**, **69**(3): 371-380.
23. Basharat, R., Kotra, V., Loong, L.Y., Mathews, A., Kanakal1, M. M., Devi, CH B P., Nyamathulla, S., Varala, R., Ming, L. C., KRS Sambasiva Rao, KRS S., Babu, B H., Alam, M. M., 2021. Ultra performance liquid chromatography (mini-review). **Oriental Journal Of Chemistry**, **37**(4): 847-857.
24. Taleuzzaman, M., Ali, S., Gi lani, S. J., Imam, S. S., Hafeez, A., 2015. Ultra performance liquid chromatography (uplc) - a review. **Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry**, **2**(6): 1056.
25. Chandraman, K., 2016. An updated review on ultra performance liquid chromatography. **Analytical Chemistry: An Indian Journal**, **6**(15): 114.
26. Sağ, E., 2014. Protein Ayırma Teknolojisi İçin Hplc Kolon Dolgu Materyali Tasarımı. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 79 s.
27. Yuvalı, D., 2014. Sülfaklorpridazin ve Trimetoprim'in Veteriner Formülasyonlarda Hplc ile Eş Zamanlı Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 65 s.

28. Sarp, G., 2024. İlaç Etken Maddelerinin Tayini ve Fotokatalitik Giderimi İçin Çok Fonksiyonlu Hibrit Nanomateryallerin Geliştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 137 s.
29. Işık, Ç., 2024. Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat Moleküllerini İçeren Farmasötik Pomad Preparatların Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (Hplc) ile Miktar Tayini Analiz Yönteminin Geliştirilmesi. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 69 s.
30. Yuvalı, D., 2019. Deksketoprofen ve İbuprofen'in İnsan Plazmasında Yeni Nesil Ekstraksiyon Teknikleri İle Ayrılması ve Hplc İle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 128 s.
31. Bhardwaj, S.K., Dwivedia, K., Agarwala, D.D., 2015. A Review: HPLC method development and validation. **International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 5(4): 76-81.
32. Singh, R., 2013. HPLC method development and validation- an overview. **Journal of Pharmaceutical Education & Research**, 4(1): 1-9.
33. Vidushi, Y., Meenakshi, B., 2017. A review on hplc method development and validation. **Research Journal of Life Sciences, Bioinformatics, Pharmaceutical and Chemical Sciences**, 2(6): 166.
34. Lavanya Chowdary, G., Ravisankar, P., Akhil Kumar, G., Mounika, K., Srinivasa Babu, P., 2020. Analytical method validation parameters: an updated review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, 61(2): 1-7.
35. Güngör, A., Karataş, A., 2020. Fitozom formülasyonundan berberin miktar tayini için HPLC yönteminin geliştirilmesi ve analitik validasyonu. **Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences**, 3(2): 154-159.
36. Arslan, T., 2013. Değerli Metal İyonlarının Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayinleri. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli 65 s.

37. Seyfi, M., 2014. Çevresel Ortamlardaki Eser Kromun Zenginleştirme Şartlarının Belirlenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırşehir, 70 s.
38. Batt, A.L., Kostich, M.S., Lazorchak, J.M., 2008. Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS. **Analytical Chemistry**, **80**: 5021-5030.
39. Hoi, B.V., Vu, C.T., Phung-Thi, L.A., Nguyen, T.T., Nguyen, P.T., Mai, H., Le, P.T., Nguyen, T.H., Duong, D.T., Thi, H.N., Le-Van, D., Dinh Binh Chu, D.B., 2021. Determination of pharmaceutical residues by UPLC-MS/MS method: validation and application on surface water and hospital wastewater. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, 12.
40. Zhu, B., Ben, W., Yuan, X., Zhang, Y., Yang, M., Qiang, Z., 2015. Simultaneous detection of endocrine disrupting chemicals including conjugates in municipal wastewater and sludge with enhanced sample pretreatment and UPLC-MS/MS. **The Royal Society of Chemistry-Environmental Science Processes & Impacts**, 9.
41. Youngmin HonG, Y., Sharma, V.K., Chiang, P.C., Kim, H., 2015. Fast-target analysis and hourly variation of 60 pharmaceuticals in wastewater using UPLC-high resolution mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, **69**: 525-534.
42. Yassine, M.M., Suski, M., Dabek-Zlotorzynska, E., 2020. Characterization of benzene polycarboxylic acids and polar nitroaromatic compounds in atmospheric aerosols using UPLC-MS/MS. **Journal of Chromatography A**, **1630**: 461507.
43. Ducup de Saint Paul, L., Ravier, S., Wortham, H., Maupetit, F., Mélanie Nicolas, M., Quivet, E., 2021. Development and validation of a UPLC-MS/MS method for the quantification of isothiazolinones in the composition and emissions from consumer products. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **413**: 6617-6626.
44. Sun, Q., Wang, Y., Tian, C., Gui, W., Guo, Y., Zhu, G., 2016. Residue analysis of benzobicyclon in soil and sediment samples by ultra high-performance liquid

chromatography- tandem mass spectrometry. **A Journal of Analytical Chemistry and Microbiology International**, **99**: 6.

45. Zhi, H., Cheng, H., 2022. Development and validation of a solid phase extraction-UPLC-MS/MS method for the determination of fifty-nine antimicrobials in commercial organic fertilizers and amended soils. **Microchemical Journal**, **183**: 108007.
46. Otasevic, B., Milovanovic, S., Zecevic, M., Golubovic, J., Protic, A., 2014. UPLC method for determination of moxonidine and its degradation products in active pharmaceutical ingredient and pharmaceutical dosage form. **Chromatographia**, **77**: 109-118.
47. Selimoğlu, F., 2013. Parasetamol İçeren Kombine Farmasötik Preparatların UPLC Yöntemi ile Kantitatif Analizi. Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, 263.
48. Koçak, Ö.F., Atila, A., 2022. Determination of ibuprofen in pharmaceutical preparations by UPLC-MS/MS method. **Turkish Journal of Nature and Science**, **11**(2): 58-63.
49. Selimoğlu, F., Kadioğlu, Y., Dinç, E., 2016. Simultaneous determination of ascorbic acid, paracetamol, aspirin in tablets using UPLC. **Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy**, **36**(2): 135-149.
50. Chung, S.W.C., Lam, C.H., 2018. Development of an analytical method for analyzing pyrrolizidine alkaloids in different groups of food by UPLC-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **66**: 3009-3018.
51. Dadakova, E., Krizek, M., Pelikanova, T., 2009. Determination of biogenic amines in foods using ultra-performance liquid chromatography (UPLC). **Food Chemistry**, **116**: 365-370.
52. Fenga, C., Xua, Q., Qiua, X., Jina, Y., Jib, J., Lina, Y., Lea, S., Wanga, G., Lua, D., 2020. Comprehensive strategy for analysis of pesticide multi-residues in food by GC-MS/MS and UPLC-Q-Orbitrap. **Food Chemistry**, **320**: 126576.

53. Melough, M.M., Lee, S.G., Cho, E., Kim, K., Provatas, A.A., Perkins, C., Park, M.K., Qureshi, A., Chun, O.K., 2017. Identification and quantitation of furocoumarins in popularly consumed foods in the u.s. using quechers extraction coupled with UPLC-MS/MS Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **65**: 5049-5055.
54. Jandric, Z., Roberts, D., Rathor, M.N., Abraham, A., Islam, M., Cannavan, A., 2014. Assessment of fruit juice authenticity using UPLC–QToF MS: A metabolomics approach. **Food Chemistry**, **148**: 7-17.
55. Jasim, S., Suman, V.J., Jimenez, C., Harris, P., Sideras, K., Burton, J.K., Worden, F.P., Auchus, R.J., Bible, K.C., 2017. Phase II trial of pazopanib in advanced/progressive malignant pheochromocytoma and paraganglioma. **Endocrine**, **57**: 220-225.
56. Koca, S., Beşiroğlu, M., Özçelik, M., Karaca, M., Bilici, M., Hacıoğlu, B., Doğu, G.G., Nihal B Kaplan, B.N., Oruç, Z., Aydın, D., Dane, F., 2021. Pazopanib for metastatic soft-tissue sarcoma: A multicenter retrospective study. **Journal of Oncology Pharmacy Practice**, **27**(3): 541-546.
57. Miyamoto, S., Kakutani, S., Sato, Y., Hanashi, A., Kinoshita, Y., Ishikawa, A., 2018. Drug review: Pazopanib. **Japanese Journal of Clinical Oncology**, **48**(6): 503-513.
58. Hongwei Shi, H., Xie, Y., Xu, J., Zhu, J., Wang, C., Wang, H., 2021. Solubility enhancement, solvent effect and thermodynamic analysis of pazopanib in co-solvent mixtures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, **155**: 106343.
59. Kobat, G.S., 2014. Deneysel Glokom Filtrasyon Cerrahisinde Pazopanib ve Bevacizumabın Yara İyileşmesi Üzerine Etkisinin Steroid İle Karşılaştırılması. Fırat Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Uzmanlık Tezi, Elazığ, 108 s.
60. Bilge, S., Doğan-Topal, B., Atici, B.E., Sınağ, A., Özkan, A.S., 2021. Rod-like CuO nanoparticles/waste masks carbon modified glassy carbon electrode as a voltammetric nanosensor for the sensitive determination of anti-cancer drug

pazopanib in biological and pharmaceutical samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **343**: 130109.

61. Demirtaş, B., 2013. Küçük Hücreli Olmayan Akciğer Kanseri Hücre Hattında (A549) Yeni Bir Tirozin Kinaz İnhibitörü Olan Pazopanibin (Gw786034) Antianjiyojenik Etkilerinin Araştırılması. Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 86 s.
62. Smith, M.R., 2003. Before the injection-modern methods of sample preparation for separation techniques. **Journal of Chromatography A**, **1000**: 3-27.
63. Chena, Y., Guoa, Z., Wang, X., Qiu, C., 2008. Sample preparation. **Journal of Chromatography A**, **1184**: 191-219.
64. Demirkan, İ., 2007. Kromatografik Gıda Analizlerinde, Örnek Hazırlama Aşamasına Yönelik Ters Faz Polimerik Katı Faz Ekstraksiyon Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 76 s.
65. Poole, F.C., 2003. New trends in solid-phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, **22**(6): 362-373.
66. Buszewski, B., Szultka, M., 2012. Past, present, and future of solid phase extraction: a review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, **42**(3): 198-213.
67. Hennion, C.M., 1999. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, **856**(1-2): 3-54.
68. Aurea, Andrade-Eiroa, A., Canle, M., Valérie Leroy-Cancellieri, V., Cerda, V., 2016. Solid-phase extraction of organic compounds: a critical review. part ii. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **80**: 655-667.
69. Mirka Safarikova, M., Safarik, I., 1999. Magnetic solid-phase extraction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, **194**: 108-112.

70. Herrero-Latorre, C., Barciela-Garcia, J., Garcia-Martin, S., Pena-Crecente, R.M., Otarola-Jimenez, J., 2015. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review. **Analytica Chimica Acta**, **892**: 10-26.
71. Dabrowski, A., 2001. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, **93**: 135-224.
72. Senthil Rathi, B., Senthil Kumar, P., 2021. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, **280**: 116995.
73. Pourhakkak, P., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., Ghaedi, M., 2021. Chapter 2- Adsorbent. **Interface Science and Technology**, **33**: 71-210.
74. De Gisi, S., Giusy Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, **9**: 10-40.
75. Selimoğlu, S., 2016. Fluoride Adsorption Onto Alumina Loaded Natural Zeolite From Aqueous Solution. Yıldız Technical University, Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Msc. Thesis, İstanbul, 110 p.
76. Elmas, E., 2014. Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 95 s.
77. Sipahi, K., 2019. Tetraetilen Penta Amin(Tepa) Poliüre-Poliamin Polimeri ile Pd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 48 s.
78. Özer, Ç., 2014. Yeni Fonksiyonel Polimerlerle Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya, 141 s.
79. Zeybek, Z., 2019. Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar ile Giderimi. Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 186 s.

80. Aksoy, S.M., 2009. Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Van, 78 s.
81. Chen, X., Hossain, F., Duan, C., Lu, J., Tsang, F.Y., Shoffikul Islam, Md., Zhou, Y., 2022. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-a review. **Chemosphere**, **307**: 135545.
82. Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, **156**: 2-10.
83. Majd, M.M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., Mika Sillanpaa, M., 2022. Adsorption isotherm models: a comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of the Total Environment**, **812**: 151334.
84. Verma, G., Mishra, M., 2018. Development and optimization of UV-Vis spectroscopy-a review. **World Journal of Pharmaceutical Research**, **7(11)**: 1170-1180.
85. Khorale, S., Lulla, J., Borse, L., 2024. A review of the uv-visible spectroscopy's method development and validation. **International Journal Of Pharmaceutical Sciences**, **2(6)**: 527-538.
86. Guo , Y., Liu, C., Ye, R., Duan, Q., 2020. Advances on water quality detection by UV-VİS spectroscopy. **Applied Sciences**, **10**: 6874.
87. Aslan, E.E., 2023. Azo boyarmaddeler ve özellikleri. (Web sayfası: <https://tr.linkedin.com/pulse/azo-boyarmaddeler-veözellikleri-efe-eren-aslan>), (Erişim tarihi: Aralık 2024).
88. Özmetin, E., 2007. İllitin Elektrokinetik Özellikleri ve Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Giderimi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, 153 s.

89. Sawafta, R., Shahwan, T., 2019. A comparative study of the removal of methylene blue by iron nanoparticles from water and water-ethanol solutions. **Journal of Molecular Liquids**, **273**: 274-281.
90. Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, H.A., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L.A., Shah, T., Khan, I., 2022. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. **Water**, **14**: 242.
91. Kaymaz, A., 2024. ZnO@BD-g-C₃N₄ Nanokompozitin Hazırlanması ve Metilen Mavisi Bozunmasında Fotokatalitik Etkinliğinin İncelenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 79 s.
92. Rajabi, M., Mahanpoor, K., Moradi, O., 2019. Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe₃O₄ nanocomposites for malachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. **Composites Part B: Engineering**, **167**: 544-555.
93. Abdelmaksoud, M., Mohamed, A., Sayed, A., Khairy, S., 2021. Physical properties of PVDF-GO/black-TiO₂ nanofibers and its photocatalytic degradation of methylene blue and malachite green dyes. **Environmental Science and Pollution Research**, **28**: 30613-30625.
94. Bhatkhande, S.D., Pangarkar, G.V., Beenackers, ACM.A., 2001. Photocatalytic degradation for environmental applications-a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, **77**: 102-116.
95. Mills, A., Davies, H.R., Worsley, D., 1993. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, **6**: 417-425.
96. Natarajan, S., Bajaj, C.H., Tayade, J.R., 2018. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, **65**: 201-222.
97. Gerven, V.T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., 2007. A review of intensification of photocatalytic processes. **Chemical Engineering and Processing**, **46**: 781-789.

98. Kim, P.S., Choi, Y.M., Choi, C.H., 2016. Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation. **Materials Research Bulletin**, **74**: 85-89.
99. Houas, A., Lachheb, H., Ksib, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, **31**: 145-157.
100. Önal, İ.H., 2022. Farklı Destek Maddeleri Yüzeyine Dekore Edilmiş Metal Nanokümelerin Fotokatalitik Performanslarının Cr(VI) İyonun İndirgenme ve Metilen Mavisinin Bozunma Reaksiyonlarında İncelenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Diyarbakır, 148 s.
101. Seloğlu, M., 2019. Sulu Çözeltilerden Fenol Ve Metilen Mavisinin Gideriminin Fotokatalitik Degradasyon Yöntemi İle İncelenmesi. Fırat Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 99 s.
102. Orhan, H.M., 2020. SnO₂ Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Boyası ile Zehirli Krom(VI) Ağır Metali Gideriminde Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi. Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 68 s.
103. El-Sharkawy, E.A., Solimanb, Y.A., Al-Amer, M.K., 2007. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, **310**: 498-508.
104. Rauf, A.M., Meetani, A.M., Khaleel, A., Ahmed, A., 2010. Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, **157**: 373-378.
105. El-sayed, E.A.M., 2020. Nanoadsorbents for water and wastewater remediation. **Science of the Total Environment**, **739**: 139903.
106. Chakravarty, R., Dash, A., 2014. Nanomaterial-based adsorbents: the prospect of developing new generation radionuclide generators to meet future research and

- clinical demands. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, **299**: 741-757.
107. Ali, E.M., Hoque, E.M., Safdar Hossain, S.K., Biswas, M.C., 2020. Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, **17**: 4095-4132.
 108. Tram, P.T.L., Ha, N.T., Hoang, D.T.P., Huy, N.M., Minh, N.N., Phuong, D.T.L., Phuong, T.T.T., Nghia, N.T., Thanh, H.T.M., Linh, B.T.N., Thien, N.D., Hoan, N.T.V., 2022. Study on the synthesis of g-C₃N₄/CoFe₂O₄/Reduced graphene oxide material and its application as photocatalyst. **Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption**, **11**(2): 89-97.
 109. Hassanzadeh, S., Farhadi, S., Moradifard, F., 2023. Synthesis of magnetic graphene-like carbon nitride-cobalt ferrite (g-C₃N₄/CoFe₂O₄) nanocomposite for sonocatalytic remediation of toxic organic dyes. **Royal Society of Chemistry**, **13**: 10940-10955.
 110. Ajami, A., Sheibani, S., 2022. Photocatalytic degradation of methylene blue dye from waste water by g-C₃N₄/CoFe₂O₄ nanocomposite, pp. 1-7. *2nd International Conference on Industrial Application of Advanced Materials and Manufacturing* July 20th to 21th, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
 111. Ajami, A., Sheibani, S., Ataie, A., 2024. S-scheme CoFe₂O₄/g-C₃N₄ nanocomposite with high photocatalytic activity and antibacterial capability under visible light irradiation. **Journal of Materials Research and Technology**, **30**: 2168-2185.
 112. Dharani, S., Gnanasekaran, L., Arunachalam, S.V., Zielinska-Jure, A., Almoallim, H.S., Soto-Moscoso, M., 2024. Photodegrading rhodamine B dye with cobalt ferrite-graphitic carbon nitride (CoFe₂O₄/g-C₃N₄) composite. **Environmental Research**, **258**: 119484.
 113. Weldekirstos, H.D., Mengist, T., Belachew, N., Mekonnen, M.L., 2024. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using fascily synthesized g-

C₃N₄/CoFe₂O₄ composite under sun light irradiation. **Results in Chemistry**, **7**: 101306.

114. Türkyılmaz, A., 2018. Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği. **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **20**(2): 413-424.
115. Kryuchkova, M., Batasheva, S., Akhatova, F., Babaev, V., Buzyurova, D. Vikulina, A., Volodkin, D., Fakhrullin, R., Rozhina, E., 2021. Pharmaceuticals removal by adsorption with montmorillonite nanoclay. **International Journal of Molecular Sciences**, **22**: 9670.
116. El Haouti, R., Ouachtak, H., El Guerdaoui, A., Amedlous, A., Amaterz, E., Haounati, R., Addi, A.A., Akbal, F., El Alema, N., Taha, M.L., 2019. Cationic dyes adsorption by na-montmorillonite nano clay: experimental study combined with a theoretical investigation using dft based descriptors and molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, **290**: 111139.
117. Shirsath, S.R., Hage, A.P., Zhou, M., Sonawane, S.H., Ashokkumar, M., 2011. Ultrasound assisted preparation of nanoclay Bentonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water. **Desalination**, **281**: 429-437.
118. Salam, M.A., Kosa, S.A., Al-Beladi, A.A., 2017. Application of nanoclay for the adsorptive removal of Orange G dye from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, **241**: 469-477.
119. Joseph, A., Aneesh, P.M., 2022. Efficient degradation of methylene blue: A comparative study using hydrothermally synthesised SnS₂, WS₂ and VS₂ nanostructures. **Materials Research Bulletin**, **146**: 111623.
120. Niu, M., Cao, L., Feng, L., He, D., Li, X., Chen, Q., Fu, C., Huang, J., 2022. CdS/VS₂ heterostructured nanoparticles as efficient visible-light- driven photocatalysts for boosting hydrogen evolution. **Chemistry of Nanomaterials**, **8**: 1-8.

121. Zi, Z., Sun, Y., Zhu, X., Yang, Z., Dai, J., Song, W., 2009. Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, **321**: 1251-1255.
122. Zabielaite, A., Eicher-Lorka, O., Kuodis, Z., Levinas, R., Simkunaite, D., Tamasauskaite-Tamasiunaite, L., Norkus, E., 2023. Synthesis of silver nanocubes@cobalt ferrite/graphitic carbon nitride for electrochemical water splitting. **Crystals**, **13**: 1342.
123. Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S.K., Ceylan, A., 2007. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, **308**: 289-295.
124. He, W., Liu, L., Ma, T., Han, H., Zhu, J., Liu, Y., Fang, Z., Yang, Z., Guo, K., 2022. Controllable morphology $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ p-n heterojunction photocatalysts with built-in electric field enhance photocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, **306**: 121107.
125. Muhy, M.H., 2017. CoFe_2O_4 Nanopartiküllerinin Biyoosentezi, Karakterizasyonu ve Petrol Sızıntılarının Uzaklaştırılmasında Kullanım Etkinliğinin Belirlenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 73 s.
126. Kim, Y., Kim, D., Lee, C.S., 2003. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Physica B: Condensed Matter**, **337**: 42-51.
127. Cote, J.L., Teja, S.A., Wilkinson, P.A., Zhang, Z.J., 2003. Continuous hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles. **Fluid Phase Equilibria**, **210**: 307-317.
128. Chen, Z., Zhang, S., Liub, Y., Alharbi, N.S., Samar Omar Rabah, S.O., Wang, S., Wang, X., 2020. Synthesis and fabrication of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based materials and their application in elimination of pollutants. **Science of the Total Environment**, **731**: 139054.

129. Ismael, M., 2020. A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: synthesis, categories, and their application in photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, **846**: 156446.
130. Huang, S., Xua, Y., Xieb, M., Xua, H., Hea, M., Xiaa, J., Huang, L., Li, H., 2015. Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **478**: 71-80.
131. Rafiee, R., Shahzadi, R., 2019. Mechanical properties of nanoclay and nanoclay reinforced polymers: a review. **Polymer Composites**, **40**: 431-445.
132. Yang, L., Yang, X., Xia, F., Gong, Y., Li, F., Yu, J., Gao, T., Li, Y., 2023. Recent progress on natural clay minerals for lithium-sulfur batteries. **Chemical An Asian Journal**, **18**: 2-17.
133. Farukhi, Ş.H., Koosha, M., Nasirizadeh, N., Salari, M., Abdouss, M., Li, T., Gong, Y., 2024. The effect of nanoclay type on the mechanical properties and antibacterial activity of chitosan/pva nanocomposite films. **Journal of Composites Science**, **8**(7): 255.
134. Langaroudi, M.A.M., Mohammadi, Y., 2018. Effect of nano-clay on workability, mechanical, and durability properties of self-consolidating concrete containing mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, **191**: 619-634.
135. Das, P., Manna, S., Behera, A.K., Shee, M., Basak, P., Sharma, K.A., 2022. Current synthesis and characterization techniques for clay-based polymer nanocomposites and its biomedical applications: a review. **Environmental Research**, **212**: 113534.
136. Alahmadi, M., Mohamed, W.S., Zhukov, A., Salaheldeen, M., Alsaedi, W.H., Alhashmialameer, D., Al-Ghamdi, K., Abu-Dief, A.M., 2023. One-step hydrothermal synthesis of flower-like MoS₂/VS₂ nanocomposite for biomedical applications. **Inorganic Chemistry Communications**, **157**: 111336.

137. Zhong, M., Li, Y., Xia, Q., Meng, X., Wu, F., Jingbo Li, J., 2014. Ferromagnetism in VS₂ nanostructures: nanoflowers versus ultrathin nanosheets. **Materials Letters**, **124**: 282-285.
138. Joseph, A., Aneesh, P.M., 2022. Efficient degradation of methylene blue: A comparative study using hydrothermally synthesised SnS₂, WS₂ and VS₂ nanostructures. **Materials Research Bulletin**, **146**: 111623.
139. Fang, W., Zhao, H., Xie, Y., Fang, J., Xu, J., Chen, Z., 2015. Facile hydrothermal synthesis of VS₂/graphene nanocomposites with superior high-rate capability as lithium-ion battery cathodes. **ACS Applied Materials Interfaces**, **7**(23): 13044-13052.
140. Patil, S.A., Shrestha, K.N., Bui, H.T., Chavan, V.D., Kim, D., Shaikh, S.F., Ubaidullah, M., Kim, H., Im, H., 2021. Solvent modulated self-assembled VS₂ layered microstructure for electrocatalytic water and urea decomposition. **International Journal of Energy Research**, **46**: 8413-8423.
141. Huo, Y., Xiu, S., Meng, L-Y., Quan, B., 2023. Solvothermal synthesis and applications of micro/nano carbons: A review. **Chemical Engineering Journal**, **451**(2): 138572.
142. Gersten, B., 2005. Solvothermal synthesis of nanoparticles. (Web page: sigmaaldrich.com). (Erişim tarihi: Ocak 2025).
143. Lai, J., Niu, W., Luque, R., Xu, G., 2015. Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications. **Nano Today**, **10**(2): 240-267.
144. Rabenau, A., 1985. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, **24**: 1026-1040.
145. Hachem, K., Ansari, M.J., Saleh, R.O., Kzar, H.H., Al-Gazally, M.E., Altimari, U.S., Hussein, S.A., Mohammed, H.T., Ali Thaeer Hammid, A.T., Kianfar, E., 2022. Methods of chemical synthesis in the synthesis of nanomaterial and nanoparticles by the chemical deposition method: a review. **BioNanoScience**, **12**: 1032-1057.

146. Feng, S., Xu, R., 2001. New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts Of Chemical Research*, **34**(3): 239-247.
147. Marouch, S., Benbellat, N., Duran, A., Yılmaz, E., 2022. Nanoclay- and TiO₂ nanoparticle-modified poly(N-vinyl pyrrolidone) hydrogels: a multifunctional material for application in photocatalytic degradation and adsorption-based removal of organic contaminants. *ACS Omega*, **7**: 35256-35268.
148. Kalam, A., Al-Sehemi, G.A., Assiri, M., Du, G., Ahmad, T., Ahmad, I., Pannipara, M., 2018. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. *Results in Physics*, **8**: 1046-1053.
149. Guo, X., Ai, S., Yang, D., Zhao, L., Ding, H., 2019. Synergistic photocatalytic and Fenton-like degradation of organic contaminants using peroxymonosulfate activated by CoFe₂O₄@g-C₃N₄ composite. *Environmental Technology*, **42**(14): 2240-2253.
150. Negro, P., Cesano, F., Casassa, S., Scarano, D., 2023. Combined dft-d3 computational and experimental studies on g-C₃N₄: new insight into structure, optical, and vibrational properties. *Materials*, **16**(10): 3644.
151. Huang, S., Xua, Y., Xieb, M., Xua, H., Hea, M., Xiaa, J., Huang, L., Li, H., 2015. Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **478**: 71-80.
152. Malinowska, I., Ryzynska, Z., Mrotek, E., Klimczuk, T., Zielinska-Jurek, A., 2020. Synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles: the effect of ionic strength, concentration, and precursor type on morphology and magnetic properties. *Journal of Nanomaterials*, **2020**: 12.
153. Zhang, Y., Li, X., Li, Y., 2021. Effect of precursor pH on structural, magnetic and catalytic properties of CoFe₂O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*, **47**(1): 1-16.

154. Zhang, J., Zhao, Y., Zhang, K., Zada, A., Qi, K., 2023. Sonocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite. **Ultrasonics Sonochemistry**, **94**: 106325.
155. Ajami, A., Sheibani, S., Ataie, A., 2024. S-scheme $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite with high photocatalytic activity and antibacterial capability under visible light irradiation. **Journal of Materials Research and Technology**, **30**: 2168-2185.
156. Xu, J., Wang, Y., Zhu, Y., 2013. Nanoporous Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Performance. **Langmuir**, **29**: 10566-10572.
157. Verheijen, B. R., Beijnen, H. J., Schellens, M. H. J., Alwin D. R. Huitema, R. D. A., Steeghs, N., 2017. Clinical pharmacokinetics and pharmacodynamics of pazopanib: towards optimized dosing. **Clin Pharmacokinet**, **56**: 987-997.
158. Tan, R.A., Gibbon, G.D., Stein, N.M., Lindquist, D., Edenfield, W.J., Martin, C.J., Gregory, C., Suttle, A.B., Tada, H., Botbyl, J., Stephenson, J.J., 2013. Effects of ketoconazole and esomeprazole on the pharmacokinetics of pazopanib in patients with solid tumors. **Cancer Chemother Pharmacol**, **71**: 1635-1643.
159. Sarp, G., Yilmaz, E., 2022. $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Multifunctional nanomaterial for magnetic solid-phase extraction and photocatalytic degradation-based removal of trimethoprim and isoniazid. **ACS Omega**, **7**: 23223-23233.
160. Hou, Y., Sun, J., Zhang, D., Qi, D., Jiang, J., 2016. Porphyrin-alkaline earth MOFs with the highest adsorption capacity for methylene blue. **Chemistry A European Journal**, **22**: 6345-6352.
161. Joseph, A., Aneesh, P.M., 2022. Efficient degradation of methylene blue: A comparative study using hydrothermally synthesised SnS_2 , WS_2 and VS_2 nanostructures. **Materials Research Bulletin**, **146**: 111623.
162. Feng, J., Sun, X., Wu, C., Peng, L., Lin, C., Hu, S., Yang, J., Xie, Y., 2011. Metallic few-layered vs_2 ultrathin nanosheets: high two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors. **Journal of the American Chemical Society**, **133**(44): 17832-17838.

163. Yu, D., Pang, Q., Gao, Y., Wei, Y., Wang, C., Chen, G., Du, F., 2018. Hierarchical flower-like VS₂ nanosheets – A high rate-capacity and stable anode material for sodium-ion battery. **Energy Storage Materials**, **11**: 1-7.
164. Archana B., Kottam, N., Chandra Sekhar, K.B., 2021. Synthesis, characterization and supercapacitor electrode performances of VS₂ nanosheets. **Materials Today: Proceedings**, **46**: 545-549.
165. Cai, L., Zhang, Q., Mwizerwa, J.P., Wan, H., Yang, X., Xu, X.X., Yao, X., 2018. Highly crystalline layered VS₂ nanosheets for all-solid-state lithium batteries with enhanced electrochemical performances. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **10**(12): 10053-10063.
166. Dewi, R., Agusnar, H., Alfian, Z., Tamrin, 2018. Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials, **Journal of Physics: Conference Series**, **1116**(4): 7.
167. Saeeda, K.A.H., Kassima, K.A., Yunus, N.M.Z., Nur, H., 2014. Physico-chemical characterization of lime stabilized tropical kaolin clay. **Jurnal Teknologi**, **72**(3): 83-90.
168. Kumar, A., Lingfa, P., 2020. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. **Materials Today: Proceedings**, **22**(3): 737-742.
169. Pandit, B., Karade, S.S., Sankapa, R.B., 2017. Hexagonal VS₂ anchored MWCNTs: first approach to design flexible solid-state symmetric supercapacitor device. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **9**(51): 44880-44891.
170. Chen, Y., Ren, J., Yin, X., Li, Y., Shu, R., Wang, J., Zhang, D., 2022. Vanadium disulfide nanosheet boosts optical signal brightness as a superior enzyme label to improve the sensitivity of lateral flow immunoassay. **Analytical Chemistry**, **94**(24): 8693-8703.
171. Worasith, N., Goodman, B.A., Neampan, J., Jeyachoke, N., Thiravetyan, P., 2018. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. **Clay Minerals**, **46**: 539-559.

172. Aras, A., 2024. Manyetik Biyokompozit Adsorbentlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu: Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 136 s.
173. Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z., Wong, P.K., 2003. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, **46**(1): 35-47.
174. Escudero-Ortiz, V., Perez-Ruixo, J.J., Valenzuela, B., 2014. Development and validation of an hplc-uv method for pazopanib quantification in human plasma and application to patients with cancer in routine clinical practice. **Ther Drug Monit**, **37**(2): 172-179.
175. Turkovic, L., Pavlovic, M.D., Mlinaric, Z., Skenderovic, A., Silovski, T., Sertic, M., 2023. Optimisation of solid-phase extraction and LC-MS/MS analysis of six breast cancer drugs in patient plasma samples. **Pharmaceuticals**, **16**(10): 1445.
176. Khodayari, P., Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H., Amini, S., 2021. Trace-level monitoring of anti-cancer drug residues in wastewater and biological samples by thin-film solid-phase micro-extraction using electrospun polyfam/Co-MOF-74 composite nanofibers prior to liquid chromatography analysis. **Journal of Chromatography A**, **1655**: 462484.
177. Kadi, A.A., Abdelhameed, A.S., Darwish, W.H., Attwa, M.W., Bakheit, A.H., 2016. Liquid chromatographic-tandem mass spectrometric assay for simultaneous quantitation of tofacitinib, cabozantinib and afatinib in human plasma and urine. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, **15**(12): 2683-2692.
178. Zhang, L.L., Zaoui, A., Sekkal, W., 2024. Adsorption efficiency of highly methylene blue dye concentrations with multilayer chitosan-modified clays for a precise nanofiltration performance of polluted water. **Journal of Water Process Engineering**, **57**: 104651.

179. Wang, X., Zhang, P., Xu, F., Sun, B., Hong, G., Bao, L., 2022. Adsorption of methylene blue on azo dye wastewater by molybdenum disulfide nanomaterials. **Sustainability**, **14**(13): 7585.
180. Bayar, S., 2018. Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu. **Güfbed/Gustij**, **8**(2): 264-272.
181. Sardi, A., Bounaceur, B., Mokhtar, A., Boukoussa, B., Abbes, M.T., Chaibi, W., Nacer, A., Khadidja, K.B., Issam, I., Iqbal, J., Patole, P.S., Abboud, M., 2023. Kinetics and thermodynamic studies for removal of trypan blue and methylene blue from water using nano clay filled composite of htab and peg and its antibacterial activity. **Journal of Polymers and the Environment**, **31**: 5065-5088.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Fulya SÜTÇÜ GÜNEY

Uyruğu: Türkiye (T.C)

Doğum Tarihi ve Yeri:

Medeni Durum:

e-mail:

Yazışma Adresi:

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü	2025
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü - <i>Fen Bilimleri Enstitü 1. 'liği Derecesi</i>	2013
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü - <i>Bölüm 1. 'liği ve Mühendislik Fakültesi 3. 'lüğü Dereceleri</i>	2010

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2015-2017	Bilim Mühendislik AR-GE Limited Şirketi	Çevre Mühendisi
2010-2013	Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü	Asistan Öğrenci

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

Sütçü Güney, F., Özkan, O., Sarp, G., Yılmaz, E., 2025. A magnetic solid phase extraction based on g-C₃N₄@CoFe₂O₄ nanocomposite coupled with UPLC for the trace analysis of pazopanib in hospital wastewaters. *Microchemical Journal*, 211: 113059.

Karagözoğlu M. B., Guney F., 2024. Assessment of treatment performance in COD, TOC and AOX removal from landfill leachate by electro-Fenton technique. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(5): 4751-4772.

KONFERANSLAR

Sütçü Güney F., Özkan O., Sarp G., Yılmaz E. Investigation of the Removal of Pazopanib from Wastewater by Solid Phase Extraction Method by Using the Synthesized Multifunctional CoFe₂O₄@g-C₃N₄ Nanomaterial as Adsorbent. *10th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2023)*, 27-29 September 2023 / TÜRKİYE, Kayseri, Türkiye, 27 - 29 Eylül 2023, ss.69-70, (Özet Bildiri).