

**FOTOKATALİTİK İLAÇ GİDERİMİ İÇİN *RHEUM*
RIBES (IŞKIN) BİTKİSİNDEN HAZIRLANMIŞ AZOT
KATKILI KARBON KUANTUM NOKTALAR (N-
CQDS) İLE DEKORE EDİLMİŞ ZnO VE TiO₂
HETEROEKLEMLERİN TASARIMI VE
PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ**

Canan KARACA

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Doktora Tezi

Kimya Ana Bilim Dal

2023

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**FOTOKATALİTİK İLAÇ GİDERİMİ İÇİN *RHEUM RIBES* (IŞKIN) BİTKİSİNDEN
HAZIRLANMIŞ AZOT KATKILI KARBON KUANTUM NOKTALAR (N-CQDS)
İLE DEKORE EDİLMİŞ ZnO VE TiO₂ HETEROEKLEMLERİN TASARIMI VE
PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ**

(Design and Performance Evaluation of ZnO and TiO₂ Heterojunctions Decorated with
Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots (N-CQDs) Prepared from *Rheum Ribes* (Iskın) plant
for Photocatalytic Pharmaceutical Removal)

DOKTORA TEZİ

Canan KARACA

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Erzurum
Eylül, 2023

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**FOTOKATALİTİK İLAÇ GİDERİMİ İÇİN *RHEUM RIBES* (IŞKIN) BİTKİSİNDEN
HAZIRLANMIŞ AZOT KATKILI KARBON KUANTUM NOKTALAR (N-CQDS) İLE
DEKORE EDİLMİŞ ZnO VE TiO₂ HETEROEKKLEMLERİN TASARIMI VE
PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ**

tarafından hazırlanan bu çalışma, 07/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Kimya Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oy birliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Semra KARACA <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Elif ÇADIRCI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR <i>Ondokuz Mayıs Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Önder METİN <i>Koç Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu Çalışma Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi (BAP) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: FDK-2021-9506

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Tezi olarak danışmanlığında sunulan “Fotokatalitik İlaç Giderimi İçin *Rheum Ribes* (Işkın) Bitkisinden Hazırlanmış Azot Katkılı Karbon Kuantum Noktalar (N-CQDs) İle Dekore Edilmiş ZnO ve TiO₂ Heteroeklemlerin Tasarımı Ve Performans Değerlendirmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakça da gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	4	30
Kuramsal Temeller	11	30
Materyal ve Metot	12	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	4	20
Sonuçlar ve Öneriler	1	20
Tezin Geneli	8	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Canan KARACA	Prof. Dr. Semra KARACA
7.9.2023	7.9.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu doktora çalışması Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2021-9506 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Lisans döneminden doktora sürecime kadar bu uzun yolda destekleri, yol gösterici önerileri ve engelleri aşmam konusundaki özel çabalarıyla beni cesaretlendiren ve hem akademik hem manevi anlamda kendisini rol model aldığım kıymetli danışmanım Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek düzeydeki bilgi birikimi, zengin deneyimleri ve tez çalışmamı daha derinlemesine anlamamı sağlayan yaklaşımı ile gerçekten benzersiz bir rehber oldu.

Tez izleme komitemde yer alan ve çoğu zaman da yaptığımız toplantılara katılıp değerli görüşleriyle tezimin şekillenmesine katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a, Sayın Prof. Dr. Elif ÇADIRCI'ya çok teşekkür ederim. Yayınlarımda derin bilgi ve birikiminden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e teşekkürlerimi arz ederim.

Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e verdiği desteklerle her zaman yanımda olan Sayın Doç. Dr. Özkan AÇIŞLI'ya, katalizör sentezinde kullandığım boyayı (ETNE4) hazırlayıp veren Sayın Prof. Dr. Esra TANRIVERDİ EÇİK'e, tezimde kullandığım bitki hakkında bilgilendirmeleriyle katkı sağlayan Sayın Doç. Dr. Songül KARAKAYA'ya tezimi inceleyerek değerli görüşlerini sunan tez jüri üyem Sayın Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR'a, ortak çalışmalarımızda yer alarak bizi destekleyen, Sayın Doç. Dr. Melike SEVİM'e ve Sayın Dr. Zafer EROĞLU'na birlikte çalışmaktan çok mutlu olduğum laboratuvar arkadaşım Sayın Dr. Melike KARACA'ya her alanda bana destek olan çok değerli laboratuvar arkadaşlarım Sayın Dr. Solomon BEZZABAH KASSA'ya, Sayın Dr. Diren KILIÇ'a, Sayın Dr. Yılmaz ATEŞ'e, Sayın Dr. Emrah POLAT'a, Sayın Dr. Rüstem EBİRİ'ye teşekkürü borç bilirim.

Doktora yurt içi burs olanaklarından dolayı sağladığı maddi destekten dolayı TÜBİTAK BİDEB (2211C)'ye, YÖK 100/2000 Doktora Burs Programı ile sağladığı maddi destekten dolayı YÖK'e ve çalışmamı destekleyen Atatürk Üniversitesi'ne çok teşekkür ederim.

Bu süreç boyunca, hem maddi hem de manevi anlamda bana sürekli olarak destek olan kıymetli aileme derin bir minnettarlıkla teşekkür etmek isterim.

Son olarak, bu doktora tezimi, varlığını ve desteğini hep içimde hissettiğim rahmetli babam Bedir KARACA'ya ve babamın eksikliğini hissettirmeden beni bu günlere getiren, hakkını asla ödeyemeyeceğim kıymetli abim Mehmet KARACA'ya ithaf ediyorum.

Canan KARACA

ÖZET

DOKTORA TEZİ

FOTOKATALİTİK İLAÇ GİDERİMİ İÇİN *RHEUM RIBES* (IŞKIN) BİTKİSİNDEN HAZIRLANMIŞ AZOT KATKILI KARBON KUANTUM NOKTALAR (N-CQDS) İLE DEKORE EDİLMİŞ ZnO VE TiO₂ HETEROEKLEMLERİN TASARIMI VE PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ

Canan KARACA

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Amaç: Bu tez çalışmasında etkinliği yüksek yeni nesil katalizör sentezlemek için *Rheum Ribes* bitkisinden hidrotermal yöntemle hazırladığımız azot ilave edilmiş karbon kuantum noktaların (N-CQDs) hidrotermal yöntemle sentezi, daha sonra buna ZnO ve TiO₂ gibi yarı iletkenlerin yine hidrotermal yöntemle katkılanmasıyla N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/ZnO katalizörlerinin, arkasından N-CQDs/TiO₂ nanofotokatalizörünün BODIPY türevi ETNE4 boyasıyla katkılanarak N-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörünün sentezi ve hazırladığımız bu katalizörlerin sulu çözeltilerden antibiyotik sınıfından seçilen bazı ilaçların (sülfometoksazol(SMX), tetrasiklin (TC)) gideriminde fotokatalitik aktivitesi değerlendirildi.

Yöntem: Sentezlediğimiz nanokompozitlerin yapısal, optik ve yüzey özellikleri çeşitli ileri analitik teknikler kullanılarak sistematik olarak incelendi. Katalizörlerin yapısı XRD, TEM, BET, XPS, FTIR ve SEM/EDS gibi yöntemlerle analiz edilirken, optik özellikleri UV-Vis ve PL spektroskopisi ile değerlendirildi. Fotokatalitik etkinlikleri ise çeşitli reaksiyon parametreleri (katalizör miktarı, başlangıç konsantrasyonu, pH, ışınlama süresi gibi) incelenerek değerlendirildi. Optimum şartlarda inhibitörler eklenerek deneyler gerçekleştirildi ve etkin reaktif oksidatif türler (ROS) belirlendi. Fotokatalitik oksidasyon için mekanizma önerildi.

Bulgular: Yapılan analitik analizlerden boyutları 10 nm altında olan hidrotermal yöntemle hazırladığımız azot doplanmış karbon kuantum noktaların başarıyla sentezlendiği, sentezlenen N-CQDs'lerin TiO₂ ve ZnO üzerinde immobilize edilmesiyle N-CQDs/ZnO ve N-CQDs/TiO₂ sentezlerinin gerçekleştiği ve ETNE4'ün N-CQDs/TiO₂ yapısına girdiği anlaşıldı. Katalizörlerin ilaç gideriminde göstermiş olduğu fotokatalitik aktivitelerinin tekli ve ikili yapıya göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. UVA ışınması altında 120 dakikalık reaksiyon süresinde N-CQDs/TiO₂ nanokatalizörüyle SMX giderim etkinliğinin % 88,09, TC ile N-CQDs/TiO₂/ETNE4'ün %97, 38, N-CQDs/ZnO nanaokatalizörünün ise %78,33 olarak giderim etkinliği gösterdiği belirlendi.

Sonuç: Hidrotermal prosesle hazırlanan N-CQDs/TiO₂, N-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve N-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin UVA radyasyonu altında yüksek yük hareketliliği sağlayan, elektron boşluk rekombinasyonunu önleyerek redoks kapasitesinin artmasına ve yüksek oranda elektron transfer etme özelliğine sahip olduğu görüldü. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen katalizörlerin oldukça yüksek giderim etkinliği sağladığı ve bu alanda yapılacak çalışmalara rehberlik edeceği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Azot katkılı Karbon kuantum noktalar(N-CQDs), Yeşil sentez, Titanyum dioksit, Çinko oksit, Işkın bitkisi (*Rheum Ribes* L.), Fotokatalizör, Tetrasiklin, Sülfometoksazol, Z-şema heteroeklem, S-şema heteroeklem

Eylül 2023, 154 sayfa

ABSTRACT

Ph. D. THESIS

DESIGN and PERFORMANCE EVALUATION of ZnO and TiO₂ HETEROJUNCTIONS DECORATED with NITROGEN DOPED CARBON QUANTUM DOTS (N-CQDS) PREPARED from *RHEUM RIBES* (ISKIN) PLANT for PHOTOCATALYTIC PHARMACEUTICAL REMOVAL

Canan KARACA

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

Purpose: In this thesis, in order to synthesize a new generation of highly efficient catalysts, we synthesized nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) prepared from the *Rheum Ribes* plant by the hydrothermal method, and then mixed with semiconductors such as ZnO and TiO₂ by hydrothermal method to produce N-CQDs/TiO₂ and N-CQDs/ZnO catalysts. Additionally, N-CQDs/TiO₂ catalyst were decorated with BODIPY derivative ETNE4 dye to yield N-CQDs/TiO₂/ETNE4 catalyst. The photocatalytic activity of these catalysts for the removal of some selected antibiotics (Sulfamethoxazole(SMX) Tetracycline(TC)) from aqueous solutions were evaluated.

Method: The structural, optical and surface properties of the synthesized nanocomposites were systematically investigated using various advanced analytical techniques. The structure of the catalysts was analyzed by XRD, TEM, BET, XPS, FTIR and SEM/EDS, while their optical properties were evaluated by UV-Vis and PL spectroscopy. Photocatalytic activities were evaluated by examining various reaction parameters (such as catalyst amount, initial concentration, pH, irradiation time). Experiments were carried out by adding inhibitors under optimum conditions and active reactive oxidative species (ROS) were determined. The mechanism for photocatalytic oxidation was proposed.

Findings: Analytical analyses revealed that N-CQDs dots prepared by hydrothermal method with dimensions below 10 nm were successfully synthesized, N-CQDs/ZnO and N-CQDs/TiO₂ were synthesized by immobilizing the synthesized N-CQDs on TiO₂ and ZnO, and ETNE4 was incorporated into the N-CQDs/TiO₂ structure. It was observed that the photocatalytic activity of the catalysts in pharmaceutical removal was higher than the single and binary structures. It was determined that the removal efficiency of SMX by N-CQDs/TiO₂ nanocatalyst was 88.09%, N-CQDs/TiO₂/ETNE4 with TC was 97.38%, and N-CQDs/ZnO nanocatalyst was 78.33% in 120 min reaction time under UVA irradiation.

Conclusion: N-CQDs/TiO₂, N-CQDs/TiO₂/ETNE4 and N-CQDs/ZnO nanocatalysts prepared by hydrothermal process were found to provide high charge mobility under UVA radiation, increase redox capacity by preventing electron/hole recombination and have high electron transfer capability. As a result of the experiments, it was seen that the catalysts obtained as a result of the experiments provided very high removal efficiency and will guide the studies to be carried out in this field.

Keywords: Nitrogen doped carbon quantum dots (N-CQDs), Green synthesis, Titanium dioxide, Zinc oxide, Rheum Ribes L., Photocatalyst, Tetracycline(TC), Sulfamethoxazole (SMX), Z-scheme heterojunction, S-scheme heterojunction

September 2023, 154 pages

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
İlaç Kalıntıları ve Genel Özellikleri.....	4
Kimyasal Arıtım Prosesleri.....	7
İOP' lerinin Sınıflandırılması.....	10
Yarı İletkenlerin Bağ Yapısı ve Bant Boşluk Enerjisi	13
Titanyum dioksit nanomateriyaller: Yapısal ve Fotokatalitik Özellikleri.....	13
Çinko Oksit nanomateriyaller: Yapısal ve fotokatalitik özellikleri	15
BODIPY: Yapısal ve Fotokatalitik Özellikleri	15
Fotokataliz.....	16
Bant Mühendisliği.....	18
Katkılama	19
Yüzey ve Kusur Mühendisliği Yaklaşımı	19
Duyarlılaştırıcılar	19
Heteroeklemler Yapılar.....	19
Karbon Kuantum Noktaları ve Özellikleri.....	24
Bitkisel Nanopartikül Sentezi ve Yeşil Nanoteknoloji	30
Kaynak Özeti.....	32
MATERYAL ve METOT	44
Kullanılan Kimyasalların Özellikleri	44
Kullanılan Yardımcı Cihazlar	45
DeneySEL Kısım	45
Bodipy Sentezi	49
Katalizörlerin Karakterizasyonu	54

Fotokataliz Deneyleri	54
Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler	55
UV-Gör. Absorpsiyon Spektroskopisi	58
Floresans Spektroskopisi.....	60
EDS (Enerji Dağılımı X Işını Spektroskopisi).....	62
Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM).....	62
X- Işını Kırınımı (XRD)	63
X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	63
Fourier Dönüştürücü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	64
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	66
Katalizör Karakterizasyonu.....	66
<i>N</i> -CQDs, TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 Katalizörlerinin Karakterizasyonları	66
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 Katalizörleri İle İlaçların Fotokatalitik Oksidasyonu.....	80
<i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO Nanokompozitlerinin Karakterizasyonları	99
SONUÇLAR.....	121
KAYNAKLAR.....	126
ÖZGEÇMİŞ.....	136

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. İleri Oksidasyon Prosesleri ve Reaksiyon Mekanizması.....	9
Tablo 2. Kullanılan Kimyasallar.....	44
Tablo 3. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi	45
Tablo 4. Tetrasiklin (TC) ve Sülfometaksazolün (SMX) Yapısı ve Karakterizasyonu	53
Tablo 5. Sentezlenen Numunelerin Yapısal Özellikleri	77
Tablo 6. TC Gideriminde Uygulanan Prosesler İçin Kinetik Değerler	92
Tablo 7. <i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO Nanokatalizörlerinin Yapısal Özellikleri	107



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Atık su arıtımı için kullanılan ileri oksidasyon prosesleri	10
Şekil 2. Elektromanyetik spektrum	12
Şekil 3. Yarı iletken fotokatalizör üzerinde etkili olan fotokatalitik sürecin şematik diyagramı	13
Şekil 4. TiO_2 'nin üç kristal formu a)Anataz b) Brokit c) Rutil.....	14
Şekil 5. TiO_2 'nin uygulama alanları.....	14
Şekil 6. ZnO ' nun kristal yapısı (Wurtzite).....	15
Şekil 7. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler.....	17
Şekil 8. Yarı iletken ara yüzlerin bant hizalanmalarının gösterimi	21
Şekil 9. Z şema fotokatalitik sistemleri	23
Şekil 10. Karbon nokta boyutları ve karbon noktalarının boyutunu 5 nm civarında gösteren karbon noktalarının TEM görüntüsü.İç metin, ara nokta aralıklı karbon noktalarının HRTEM görüntüsünü gösterir	25
Şekil 11. Kuantum noktaların boyutlarının değişimiyle renklerinin değişimine örnek	25
Şekil 12. “Yukarıdan aşağıya” ve CQD hazırlığının şematik gösterimi ve “Aşağıdan yukarıya” yaklaşımlar	27
Şekil 13. (A) Mikrodalga destekli bir hidrotermal ile GQD'lerin hazırlanması (MAH) yöntemi. GQD'lerin 1 dakika boyunca hazırlanan HRTEM görüntüleri (B), sırasıyla 5 dakika (C) ve 9 dakika (D) mikrodalga ısıtma. ortalama boyut sırasıyla 1.65 nm, 3.39 nm ve 21 nm'dir.	29
Şekil 14. Işgın (<i>Rheum ribes</i> L.)	31
Şekil 15. Ucuz geleneksel tıbbi bitki <i>Cissus quadrangularis</i> 'in basit ve ekonomik yeşil sentez yöntemiyle, karbon kaynağı olarak kullanılarak hidrotermal prosesle elde edilmesi	33
Şekil 16. ZnO/C Nokta Heteroyapısındaki Bant Hizalamasının Şeması.	34
Şekil 17. N-CQDs ile oluşturulmuş TiO_2 NR'larında yüklerin olası ayrılma ve transfer mekanizması.....	35
Şekil 18. Karbon Kuantum Noktalarının karboksil grupları ile ZnO 'nun hidroksil grupları arasındaki esterleşme tepkimesinin şematik gösterimi.	35
Şekil 19. Yarı iletken/karbon malzemeler kullanılarak farmasötik bileşiklerin fotokatalitik olarak uzaklaştırılması	36
Şekil 20. Biyosentez yoluyla üretilen Gümüş Nanoparçacıklarının (AgNPs) akış şemasını göstermektedir.....	37

Şekil 21. Fotosensör oksijen üretimi yoluyla patojenleri öldüren fotoaktif antimikrobiyal yüzeylerin geliştirilmesini gösteren şema.....	38
Şekil 22. Pervane çiçeği (<i>Catharanthus roseus</i> (beyaz)) deney aşaması	39
Şekil 23. Portakal kabuklarından karbon kuantum noktalarının sentez şeması	40
Şekil 24. Ayva kullanılarak elde edilen karbon kuantum noktalarının sentez şeması	41
Şekil 25. Kafesli fotosensitizörlerin GSH aracılı aktivasyonu için çalışma modu	41
Şekil 26. (a) Altıgen farklı karbon kuantum noktaları (CQD) ile karşılaştırıldığında ZnO (0 0 2) yüzeyinin vakum enerjisine göre bant hizalaması ve (b) ZnO ve NCQD arasında Tip-II heteroyapı oluşumunun şematik diyagramı	42
Şekil 27. Erzurum Atatürk Üniversitesi Biyoçeşitlilik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin Biyoçeşitlilik Koleksiyonları Müzesi içerisinde yer alan herbaryum muhafaza deposu.	46
Şekil 28. Deneyde kullanılan <i>Rheum Ribes</i> L. ile hazırlanan N-CQDs/TiO ₂ ve N-CQDs/TiO ₂ /ETNE4 ve Glikoz/TiO ₂ , Glikoz/TiO ₂ /ETNE4 giderim etkinliğinin karşılaştırılması.	47
Şekil 29. N-CQDs/TiO ₂ nanokatalizör sentezinin şematik gösterimi	48
Şekil 30. N-CQDs/TiO ₂ /ETNE4 nanokatalizör sentezinin şematik gösterimi.....	50
Şekil 31. Deneyde kullanılan <i>Rheum Ribes</i> L. ile hazırlanan N-CQDs/ZnO ve Glikoz/ZnO giderim etkinliğinin karşılaştırılması.	51
Şekil 32. N-CQDs/ZnO nano fotokatalizörünün sentezinin akış şeması.....	52
Şekil 33. N-CQDs/TiO ₂ , N-CQDs/TiO ₂ /ETNE4 ve N-CQDs/ZnO için farklı ilaçların giderim etkinliği [İlaç] ₀ = 10 mg/L	53
Şekil 34. Fotokataliz deneylerinde kullanılan reaktörün şematik gösterimi.	55
Şekil 35. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	56
Şekil 36. (A) Fizisorpsiyon izotermi türleri (B) Histerezis döngülerinin türleri.....	57
Şekil 37. Bir UV-Vis spektrofotometresindeki ana bileşenlerin basitleştirilmiş bir şeması	59
Şekil 38. Temel ve uyarılmış hallerin spinleri	60
Şekil 39. Perrin-Jablonski diyagramı ve bir molekülün için fotofiziksel işlemler.....	61
Şekil 40. TEM mikroskobunun ana bileşenleri	62
Şekil 41. XRD sistemi temel bileşenleri ve çalışma mekanizması	63
Şekil 42. XPS sistemi temel bileşenleri ve çalışma mekanizması	64
Şekil 43. FT-IR Cihazı analiz şeması.....	65
Şekil 44. a) N-CQDs, b) TiO ₂ , c) N-CQDs/TiO ₂ ve d) N-CQDs/TiO ₂ /ETNE4 örneklerinin XRD difraktogramı	68

Şekil 45. Sentezlenen <i>N</i> -CQDs (A), TiO ₂ (B), <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ (C) ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 (D) nanokatalizörünün temsili TEM görüntüsü	69
Şekil 46. <i>N</i> -CQDs(A), saf TiO ₂ (B), <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ (C), <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4(D) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ve bu örneklerin karşılık gelen EDS sonuçları (E,F).	71
Şekil 47. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ için genel tarama spektrumu(A), Sentezlenen katalizörlerin; N1s(B), C1s(C), Ti2p(D) ve O1s (E) spektrumları.....	72
Şekil 48. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 ‘ün genel tarama spektrumu (A), N1s(B), F1s(C), O1s(D), C1s(E) ve Ti2p (F) spektrumları	73
Şekil 49. <i>N</i> -CQDs, TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 örneklerinin FT-IR spektrumları	75
Şekil 50. Hazırlanan örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(A) ve por-boyut dağılımları(B).....	76
Şekil 51. Hazırlanan örneklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları(A,B), Tauc eğrileri (C,D) ve Fotoluminesans spektrumları (E)	78
Şekil 52. Farklı proseslerle SMX giderim etkinliğinin değişimi (A), SMX’in fotokatalitik prosesle gideriminde hazırlanan <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ fotokatalizörünün aktivitesi üzerine katkılanan <i>N</i> -CQDs miktarının etkisi(B). Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L, [SMX] ₀ = 10 mg/L ve pH = 5,8.....	81
Şekil 53. SMX’in fotokatalitik prosesle giderimine katalizör konsantrasyonunun etkisi Deneysel koşullar: [SMX] ₀ = 0,4 g/L ve pH = 5,8.	82
Şekil 54. Giderim etkinliğinin süre ve başlangıç SMX konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L ve pH = 5,8.	83
Şekil 55. SMX giderim etkinliğinin çözelti başlangıç pH’ı ile değişimi Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L ve [SMX] ₀ =10 mg/L.....	84
Şekil 56. SMX’ in pH’ a bağlı kimyasal yapıları	85
Şekil 57. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ katalizörü eşliğinde SMX’in fotokatalitik degradasyonu üzerine ortama ilave edilen inhibitörlerin etkisi. Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L, [SMX] ₀ = 10 mg/L, [Tuz] ₀ = 10 mg/L ve pH = 5,8.	87
Şekil 58. SMX’in <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ fotokatalizörü eşliğinde bozunması için önerilen mekanizma A) TipII, B) Z-şema heteroeklem mekanizması	90
Şekil 59. TC giderimine farklı proseslerin katkısı (A) , Her bir proses için kinetik eğrisi (B) Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ = 0.4 g/L, [TC] ₀ = 10 mg/L ve pH = 5.17.	91
Şekil 60. <i>N</i> -CQDs, TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 nanofotokatalizörleri için PL spektrumları.....	93

Şekil 61. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /sulu TC sisteminde TC'nin fotokatalizine ortama ilave edilen inorganik ve organik inhibitörlerin etkisi DeneySEL koşullar: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L, [TC] ₀ = 10 mg/L, [Tuz] ₀ = 10 mg/L ve pH = 5,17.....	94
Şekil 62. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 katalizörü eşliğinde TC'nin fotokatalitik prosesle giderimi için önerilen mekanizma.....	95
Şekil 63. Modifiye TiO ₂ nanokristali üzerinde singlet oksijen üretim mekanizması UV-Vis ışınlama üzerine Nosaka mekanizması (proses 3 ve 4) (Buchalska et al., 2013)...	95
Şekil 64. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4 katalizörü ile UVA ışınları altında TC giderim etkinliğinin çözelti pH'ı ve süreyle değişimi (A), katalizör/su süspansiyon taneciklerinin zeta potansiyelinin çözelti pH'ı ile değişimi (B). DeneySEL şartlar: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L, [TC] ₀ =10 mg/L.	97
Şekil 65. (A) TC giderim etkinliğinin katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimi DeneySEL şartlar: [TC] ₀ =10 mg/L, pH=5,17 (B) DeneySEL şartlar: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L, pH=5,17	98
Şekil 66. <i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO örneklerinin XRD difraktogramı	100
Şekil 67. <i>N</i> -CQDs (a), ZnO (b) ve <i>N</i> -CQDs/ZnO'nun temsili TEM görüntüsü (c,d).....	101
Şekil 68. <i>N</i> -CQDs nanoparçacıklarının (a), ZnO nanoparçacıklarının (b,c), <i>N</i> -CQDs/ZnO nanokompozitinin (d) SEM görüntüsü ve hazırlanan malzemelerin SEM görüntüsü ile ilişkili EDS analizi (e).....	102
Şekil 69. Hazırlanan örneklerin FT-IR spektrumu.....	103
Şekil 70. Hazırlanan <i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanofotokatalizörlerinin genel XPS spektrumu(a), ve aynı katalizörlerin karşılık gelen yüksek çözünürlüklü C1s(B), Zn2p(c) ve O1s(d) spektrumları.....	105
Şekil 71. <i>N</i> -CQDs (A), ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO(B) örneklerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve por-boyut dağılımları (C,D)	107
Şekil 72. <i>N</i> -CQD nanopartiküllerinin (A), ZnO nanoçubuklarının ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanofotokatalizörünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu(B), Örneklerin karşılık gelen bant enerji değerleri(C, D, E) ve fotoluminesans spektrumları (F).....	109
Şekil 73. Fotokatalitik prosesle TC giderim etkinliğine farklı proseslerin etkisi(A), TC giderim etkinliğine hazırlanan <i>N</i> -CQDs/ZnO katalizöründeki <i>N</i> -CQDs miktarının etkisi(B), Farklı proseslerle TC giderimi için kinetik parametreler ve giderim etkinlikleri(C) DeneySEL şartlar: [TC] ₀ : 10 mg/L, [Katalizör] ₀ = 0,5 g/L, pH = 5.17.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 74. <i>N</i> -CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde heterojen fotokatalitik oksidasyonla TC giderim etkinliğinin katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimi(A).	

Deneysel koşullar: $[TC]_0$: 10 mg/L, pH = 5,17 TC konsantrasyonuna bağlı olarak TC giderim etkinliğinin süreyle değişimi	(B) Deneysel koşullar:	
$[N-CQDs/ZnO]_0$: 0,5g/L, pH = 5,17.		113
Şekil 75. A) <i>N-CQDs/ZnO</i> nanokatalizörü beraberliğinde heterojen fotokatalitik oksidasyon ile TC giderimine çözelti başlangıç pH'ının etkisi $[Katalizör]_0 = 0,5$ g/L, $[TC]_0=10$ mg/L, B) pH' a bağlı olarak katalizör/su süspansiyonunda taneciklerin yüzey yükünün değişimi		115
Şekil 76. a) <i>N-CQDs</i> b) <i>ZnO</i> 'nun ve c) <i>N-CQDs</i> ve <i>ZnO</i> ' nun bant dizilimlerinin VB-XPS'si.		116
Şekil 77. a) <i>N-CQDs</i> b) <i>ZnO</i> c) <i>N-CQDs/ZnO</i> için iş fonksiyonları ve d) Yarı iletkenler arasındaki sırasıyla temastan önce, sonra ve UVA radyasyonu altında yüzey elektron yoğunluğu (IEF) ve <i>N-CQDs</i> ve <i>ZnO</i> ' in bant kenarlarının ilgili bükülmesi		117
Şekil 78. Tetrasiklin (TC)'in bozunma verimi üzerine farklı tuzların etkisi .Deneysel koşullar: 120 dakika, : $[TC]_0$: 10 mg/L, $[Katalizör]_0 = 0.5$ g/L $[Tuz] = 0.01$ mg/L		118
Şekil 79. TC için <i>N-CQDs/ZnO</i> ile önerilen fotodegradasyon mekanizması.		120

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_0	Başlangıç absorbans
A_t	t süre sonra absorbans
BET	Brunauer–Emmett–Teller
c	Işığın vakum ortamındaki hızı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
CB	İletkenlik bandı
E	Enerji
e^-	Elektron
e^-/h^+	Elektron/boşluk (eksiton)
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
EDX	Enerji dağılımlı X–ışını spektroskopisi
E_g	Bant enerjisi
eV	Elektron volt
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
g	Gram
GC–MS	Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
h^+	Boşluk
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
$h\nu$	Işının enerjisi
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
J	Joule
L	Litre
LC-MS	Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi
mHz	Megahertz
mL	Mililitre
ng	Nano gram
nm	Nanometre
N_2	Azot
s	Saniye
T	Sıcaklık
TC	Tetrasiklin

TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UV–Vis DRS	Ultraviyole–görünür dağınık yansıma spektroskopisi
V	Volt
VB	Değerlik bandı
XRD	X–ışınları difraktogramı
XRF	X–ışını floresans
ZPC	Sıfır yük noktası
α	Absorpsiyon katsayısı
λ	Dalga boyu
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
μg	Mikrogram



GİRİŞ

Su canlı ekosisteminin en temel ihtiyaçlarından biridir. Hayatın devamı, hijyen ve sağlık, tarım ve gıda üretimi, enerji üretimi, sanayi ve endüstri, taşımacılık ve ticaret gibi birçok alanda hayatımızın temel direği olarak kabul edilir. İçerisinde taşıdığı mineraller vücudumuzda gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için gerekli olan tüm (beslenme, dolaşım, solunum, boşaltım, üreme) hayatsal faaliyetlerini gerçekleştirebilmeleri için temel gereksinim kaynağı olmasının yanı sıra önemli bir yaşam ortamıdır. Varoluşun temel şartlardan biri olmasından dolayı, yaşam ortamının her aşamasında mevcut olan suyun bulunması ve kalitesi büyük önem taşır (Akın vd 2005; Atabey, 2005). Fakat dünyada, her geçen gün farklı sınıflardaki ilaçların reçeteli veya reçetesiz olarak tüketilme oranı giderek artmaktadır. Ülkemizde de nüfusun artışı, sanayi ve endüstrideki büyüme, tarımda gübre ve ilaç kullanımının yaygınlaşması bu tehlikeyi giderek daha vahim hale getirmektedir. Atıksular, birçok farklı kaynaktan gelen çeşitli kirleticiler içerebilir ve bu kirlilikler, bölgeye ve su kaynaklarının türüne bağlı olarak değişebilir. (Baysal 1989; Himes 1991; Benjamin *et al.* 1997, 2005).

Gelişen teknoloji ilaç kullanım oranında ciddi yükselişe sebep olmuştur. Hastalar tarafından kullanılan ilaçların belli bir miktarı metabolizmada tutulurken kalan idrar veya dışkı yoluyla atılır (Kümmerer and Al-Ahmad 1997). Dolayısıyla arıtımdaki temel sorun burada ortaya çıkar. Mevcut kirlilikler arıtma tesislerine ulaştığında biyolojik olarak istenilen oranda bozunmalar gerçekleşmediği ya da arıtma tesislerinde yeterli oranda giderim sağlanamadığı için içme sularına kadar ulaşır. Hem atıksularda, hem de sedimentler de belli oranlarda birikir. Tarım arazilerinde kullanılan arıtma tesisi çıkış suları bitkiler üzerinde de ciddi oranda birikebilir. Bitkiler üzerinde biriken bu organik maddelerin çoğu sentetik değildir. Bu maddeler, inhibe edici özelliklere sahip oldukları için doğal mikroorganizmalar tarafından kolayca parçalanamazlar veya sadece kısmen parçalanabilirler. Doğada kimyasal kararlılıkları nedeniyle uzun yıllar varlıklarını sürdürebilirler (Roefler *et al.* 2000; USEPA 1998). Bu maddelerin sadece insanlar tarafından değil ayrıca veterinerlik ve hayvan yetiştiriciliği gibi diğer alanlarda da tedavi veya büyüme hormonu olarak kullanılması birçok riski de beraberinde getirmektedir (Sorensen *et al.* 1998). Bu nedenle her anlamda arıtımın çok nitelikli yapılması gerekir. Ayrıca bu atıklara uzun süre maruz kalındığında, ciddi olumsuz etkiler ortaya çıkabilir. Örneğin ilaç kalıntıları içeren su kaynaklarından tüketilen su, doğal mikrobiyal dengeleri etkileyerek insanlarda hormonal dengeleri bozabilir ve bağışıklık sistemini zayıflatabilir. Bu durum, çevre sağlığı açısından büyük bir endişe kaynağıdır ve gelecekte daha da ciddi sonuçlar

doğurabilir. Dolayısıyla, ilaçların kullanımı ve atık yönetimi konusunda daha duyarlı ve sürdürülebilir yaklaşımların benimsenmesi gereklidir. Bu, hem insan sağlığını hem de çevreyi koruma açısından hayati öneme sahip bir konudur (Daughton and Ternes, 1999).

Günümüzde bu kirliliklerin uzaklaştırılması en temel sorunlardan biri haline gelmiştir. Alıcı ortamlardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında çoğunlukla çeşitli arıtım yöntemleri (adsorpsiyon, iyon değişimi, filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, ozonlama, Fenton, aerobik, anaerobik arıtım gibi) kullanılmaktadır. Fakat bu bileşiklerin göstermiş oldukları dirençten dolayı alıcı ortamlardan istenilen düzeyde uzaklaştırılamaması büyük bir sorundur (Chelli *et al.*, 2018) (Arabi *et al.*, 2020). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak ve kullanılabilir kalitede su eldesi için daha güvenilir yöntemlerin arayışı ileri oksidasyon prosesleri (İOP) olarak bilinen yöntemlerin gelişmesine yol açmıştır. İleri oksidasyon prosesi (İOP), su ve havanın veya hidrojen peroksit gibi oksidasyon maddelerinin kombinasyonu ile kirlilikleri yok etmek veya azaltmak için kullanılan oldukça etkili bir su arıtma yöntemidir. İleri oksidasyon işlemi (İOP), atık su içerisindeki mevcut kirleticilerin ortadan kaldırılmasına yol açan mekanizmalarda yüksek oksidasyon potansiyeline sahip serbest radikallerin (hidroksi radikalleri gibi) reaksiyon ortamında üretilmesine dayalı sulu faz oksidasyon yöntemlerini ifade eder. İOP son yıllarda ilgili teknolojilerin çeşitliliği ve potansiyel uygulama alanları sayesinde oldukça önemli bir hale gelmiştir (Comninellis *et al.*, 2008). Bu prosesler, sulu çözeltilerde biyolojik olarak parçalanamayan ve dirençli olan bileşiklerin etkili ve hızlı bir şekilde parçalanmasına olanak sağlar. Bu sayede, çevresel etkileri azaltma ve atık su arıtımı konusunda verimli çözümler sunma açısından önemli bir rol oynamaktadır (Khataee *et al.*, 2015). Bunlardan yarı iletken bazlı fotokataliz işlemi, ilaçların, boyaların ve diğer tehlikeli organik bileşiklerin kirli sulardaki uzaklaştırılmasında yaygın olarak uygulanır (Arabi *et al.*, 2020; Khataee *et al.*, 2015). Metal oksitler, metal sülfürler (Z. Li *et al.*, 2018) gibi fotokatalizörler olarak sayısız yarı iletken kullanma çabalarına rağmen, görünür ışığı fazla kullanamama ve etkin bir yük ayrımının gerçekleşemeyişi bunların çevreyi korumak amacıyla yapılan uygulamalarını ciddi şekilde sınırlamıştır (Kamran *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2012).

Nanobiyoteknoloji, nanoteknoloji ile biyoteknolojinin birleştiği bir alan olarak öne çıkar. Bu alandaki odak, nano ölçekteki yapıların sentezlenmesi, geliştirilmesi ve uygulanmasına yönelik olarak ileri düzeyde biyoteknolojik çalışmalara odaklanmaktadır (Atchudan *et al.*, 2019a; Shahshahanipour *et al.*, 2019). Nanoteknolojinin farklı alanlardaki artan talebine bakıldığında, nanopartiküllerin sentezi için lazer uygulaması, bilyalı değirmende öğütme, ark deşarjı, kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, birlikte çöktürme, kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiştir (Kamran

et al., 2019). Bununla birlikte, fiziko-kimyasal yöntemler, bazı toksik kimyasal kullanımını ve enerji tüketimini gerektirir, yani ekonomik değildir. Öte yandan, toksik maddelerin kullanımı ile ilgili çevre sorunlarının dikkate alınması gerekmektedir, neyse ki yeşil teknoloji bu sınırlamaları aşmaktadır (Kamran *et al.*, 2019).

Çevreye duyarlılığın ve biyolojik süreçlere hassasiyetin artırılması, toksik olmayan nanoparçacıkların üretimi için çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesine sebep olmuştur. Canlı bitkiler, bitkisel ürünler, bakteriler ve virüsler de dahil olmak üzere tabiatta bulunan sayısız biyolojik kaynaklar, nanoparçacıkların sentezi aşamasında oldukça etkin rol oynamaktadırlar. Bu yöntemler, çevreye zarar vermeden ve çevresel dengeyi koruyarak atık yönetimi ve çevre koruma çabalarına katkıda bulunur. Aynı zamanda, bu süreçler düşük maliyetli ve enerji verimli olma eğilimindedir, bu da onları çevre açısından daha sürdürülebilir bir tercih yapar. Ek olarak, çoğu biyoproses normal hava basıncı ve sıcaklık altında meydana gelir, bu da büyük enerji tasarrufu, yüksek verim ve düşük maliyetle sonuçlanır (Stan *et al.*, 2015) (Kamran *et al.*, 2019).

Bitkilerden nanopartiküllerin üretimine yönelik son çalışmalar, nanopartikül sentezi için kullanılan biyomoleküllerin çeşitlilik, kolay erişilebilirlik, kullanımı güvenli olmak gibi avantajlara sahip olduğunu ortaya koymuştur. Son yıllarda, nanoyapılı yarı iletkenler birçok araştırma alanında büyük ilgi görmüş, yeşil kimyaya ve diğer biyolojik işlemlere olan ilginin artması nanopartiküllerin sentezi için çevre dostu bir yaklaşım geliştirilmesine yol açmıştır (Stan *et al.*, 2015). Çinko oksit nanoparçacıkları (ZnO NP'ler), eşsiz antibakteriyel, antifungal, UV filtrasyon özellikleri, yüksek katalitik ve fotokimyasal aktiviteleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Stan *et al.*, 2015). Diğer yandan TiO₂, çeşitli yarı iletken fotokatalizörler arasında umut verici bir adaydır ve ayrıca, tipik olarak, TiO₂ nanoparçacıkları, arzu edilen kimyasal özelliklerinin yanı sıra non toksik oluşları ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı su arıtımında yaygın şekilde kullanılır (Arabi *et al.*, 2020).

Bu tez çalışmasında; dünya için çok önemli bir sorun teşkil eden atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılması probleminin çözümüne yönelik, doğal ve yöresel bitki kaynaklardan hazırlanmış etkin, hızlı ve tekrar tekrar kullanılabilen yeşil sentez nanokatalizörlerin geliştirilmesi, arıtım işleminin sistematik olarak yapılabilmesi için proses mekanizmasının aydınlatılması planlanmaktadır. Yapılacak çalışma ile atık sulardan ilaç giderimi alanında yapılacak çalışmalara rehberlik edilecektir.

Bu kapsamda, ilk olarak tezin ilk bölümünde amaçlanan çalışmalar hakkında bilgi vermek amacıyla kuramsal temellere yer verilecektir. Daha sonra yapılan çalışmanın netliği açısından deneyler süresince kullanılan sentez yöntemleri, analiz teknikleri ve deneysel parametreler verilecektir.

KURAMSAL TEMELLER

İlaç Kalıntıları ve Genel Özellikleri

İlaç kalıntıları, insan ve hayvan sağlığı için önemli bir çevre sorunudur. Günümüzde teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesiyle, insanların maruz kalabileceği ve ciddi sağlık risklerine yol açabilecek çok sayıda çevresel kaynak oluşmuştur. Bunlar arasında en riskli olanı kullanılan ilaçların çevreye bilinçsizce bırakılması ya da çok etkin bir arıtım sisteminin kullanılmıyor olmasıdır. İlaçların kullanımı sonrasında doğrudan veya dolaylı olarak çevreye bırakılan aktif bileşenler, metabolitler ve ara ürünler gibi bileşiklerdir. Bu kalıntılar, çeşitli kaynaklardan (hastaneler, evler, çiftlikler, ilaç üretim tesisleri vb.) atık su arıtma tesisleri, arazi erozyonu ve tarımsal uygulamalar gibi yollarla yüzey ve yeraltı su kaynaklarına kadar ulaşabilirler ve burada birikip insan ve hayvan sağlığı açısından ciddi tehdit oluşturabilirler (Daughton and Ternes, 1999).

Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) 2018 yılı son araştırma raporuna göre Türkiye'de en çok kullanılan antibiyotikler aşağıdaki gibidir (DSÖ Araştırma Raporu).

- ✓ Beta-laktamlar
- ✓ Penisilinler
- ✓ Karbapenem
- ✓ Sefalosporin
- ✓ Tetrasiklin
- ✓ Sulfonamid
- ✓ Trimetoprim
- ✓ Makrolid
- ✓ Kinolon

Bu çalışmada sentezlediğimiz katalizörlerle fotokatalitik prosesle Sulfametaksazol (SMX) ve Tetrasiklin(TC)'in giderimi incelendi.

Sulfametaksazol(SMX)

Sülfonamidler ailesine ait olan bu antibiyotik madde, popüler antibiyotiklerden biridir ve etki süresi bakımından orta düzeyde sınıflandırılır. Bakterilerin büyümesini yavaşlatarak çalışır, yani onları öldürmez (bakterisidal) ancak çoğalmalarını engeller (bakteriyostatik). Özellikle idrar yolu enfeksiyonları gibi enfeksiyonların tedavisinde tercih edilir.

Tetrasiklin(TC)

Streptomycesrimosus adlı bakterinin ürettiği bir antibiyotik olan Tetrasiklin, birçok bakteriyel enfeksiyonun tedavisinde kullanılır. Tetrasiklin, orta derecede hassas mikroorganizmaların neden olduğu enfeksiyonları tedavi etmek amacıyla ağızdan alınabilen ve geniş bir etki alanına sahip bir antibiyotiktir. Doğada çabuk bozulabilen ve bakterilerin büyümesini engelleyen bir antibiyotik olarak işlev görür.

Ayrıca Tetrasiklin kullanan hastalarda ışığa karşı hassasiyet geliştiği görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan ilacın ışık hassasiyetinin fotokataliz deneylerinde yüksek oranda giderimine kısmen katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

Kullanılan ilaçlar, uygun saklama koşulları ve kolay bir şekilde yutulabilmeleri için üretim aşaması boyunca oldukça kararlı yapıda üretilirler. Vücuda alındıklarında membranlardan geçebilecek kadar lipofilik yapıda olmaları ve etkin hale gelecekleri noktalara ulaşabilmeleri için ayrıca oral yoldan alınanların enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve asidik veya bazik ortamlarda kararlı olup hidrolize olmaları gerekir. İnsan ve hayvan hastalıklarında kullanılan farmasötik etken maddeler ve transformasyon ürünleri, bütüncül özelliklerinden dolayı kullanıldıkları ve uzaklaştırıldıkları ekosistemler üzerinde önemli etkilere sahip olabilmektedir. (Halling-Sorensen *et al.* 1998; Ternes 1998).

Farmasötik kalıntıların geleneksel arıtma yöntemleriyle uzaklaştırılması zor olduğu için içme sularına karışabilir veya sadece suda değil tortularda da birikebilir. (Ternes, 1998; Kümmerner 2000; Heberer 2002a). Bu nedenle ulaşım ortamında önemli sorunlara neden olan ilaç kalıntılarının uzaklaştırılması için son yıllarda alternatif bertaraf yöntemlerinin geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır. Alıcı ortamlarda bulunan ilaç kalıntıları çevre üzerinde de çeşitli olumsuz etkilere sahiptir:

Biyolojik etkiler

Çevreye bırakılan ilaç kalıntıları, uygulanan tıbbi tedavi veya veterinerlik uygulamaları sonucunda ortaya çıkan ilaçlardan arta kalan maddelerdir. Bu atık maddeler, su kaynakları, toprak, bitkiler ve gıdalar gibi çevresel çoğu materyallerde bulunabilir. Burada biriken ilaç kalıntıları, sucul organizmalar, toprak ve bitki örtüsündeki organizmalar ve diğer canlılar üzerinde toksik etkiler oluşturabilir ve su ekosistemlerinde ekolojik dengeyi bozabilir. (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2008).

Kimyasal etkiler

Alıcı ortamlarda bulunan ilaç kalıntıları, bazı koşulların oluşması durumunda suyun pH değeri, sıcaklık ve organik madde içeriği gibi faktörlerle etkileşime girer yeni zararlı bileşikler oluşturabilir veya diğer kimyasal bileşiklerle reaksiyona girerek riskli bir hale gelir. Böylece bu kimyasal etkiler, sucul ekosistemlerdeki organizmalar ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olabilir. Ayrıca, insanlar için de ciddi sağlık risklerini ortaya çıkarabilir (Özkara and Akyıl, 2018).

Direnç

Çevre mikroorganizmaları ilaç kalıntıları arasında çok fazla miktarda bulunan antibiyotiklerle antibiyotik direnci gibi dirençlerin gelişmesine yol açabilir. Mikroorganizmaların gelişimi ortaya çıkan enfeksiyonların tedavisinde yetersiz kalabilir ve böylece, insan sağlığı için ciddi bir risk oluşturur.

Birikim

Kullanılan bazı ilaç kalıntıları, insan ve hayvan dokularında yeterince metabolize edilemedikleri için birikebilir ve vücuttan istenilen oranda uzaklaştırılamadıklarından uzun süreli etkileri olabilir. İlaç kalıntıları, vücuttan istenilen oranda uzaklaştırılamadıkları için zamanla birikirler ve uzun süreli etkilere neden olabilirler. Uzun süreli maruziyet, ilaçların toksik etkilerinin artmasına ve yan etkilerin ortaya çıkmasına bunun sonucunda ise organlarda ve dokularda ciddi hasara neden olabilirler.(Xiang *et al.*, 2021).

Son zamanlarda mevcut sistemlerdeki farmasötiklerin istenilen oranda uzaklaştırılamaması bazı modifikasyonları gerekli hale getirmiştir.(H. Jones *et al.* 2005). Bu amaçla katının alıcı ortamlardan daha uzun süre alıkonması ve inatçı bileşiklerin uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla membran filtrasyon (ters ozmoz ve nanofiltrasyon) aktif karbon adsorpsiyonu içeren ileri oksidasyon prosesleri oldukça önemli hale gelmiştir (Petrović *et al.* 2003).

İleri oksidasyon yöntemleri, kirleticileri daha basit ve zararsız bileşiklere dönüştürme yeteneğine sahiptir ve çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan ve TiO₂ veya ZnO gibi katalizörlerle beraber UV ışınlarının da kullanılmasıyla etkin arıtım sağlayan fotokataliz, güçlü bir oksidasyon ajanı olan ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kimyasal oksidasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan ozon ve ozon/hidrojen peroksitle kimyasal oksidasyon yöntemi (Zwiener and Frimmel 2000; Ternes *et al.* 2002), atık sularda bulunan organik ve inorganik bileşiklerin ayrıştırılması ve tuzların giderilmesi veya alıcı ortamlarda bulunan organik maddelerin azaltılması gibi işlemler için

kullanılan nanofiltrasyon ve yüksek basınçlı bir sistem olarak kullanılan, suyun membranı geçerken kirleticilerin ve tuzların geride kalmasını sağlayan ve bu sayede, içindeki tuzlar, mineraller, organik bileşikler ve diğer kirleticilerden arındırılmış yüksek kalitede su eldesi sağlayan ters osmoz gibi membran filtrasyonu (Al-Qadami *et al.*, 2020; Hartig *et al.* 2001; Heberer *et al.* 2002; Nghiem *et al.* 2004; Nghiem *et al.* 2005), ve organik bileşiklerin, kimyasal maddelerin, koku ve tat veren maddelerin, pestisitlerin, ağır metallerin ve diğer birçok kirletici maddenin uzaklaştırılmasını etkin bir şekilde sağlayan aktif karbon adsorpsiyonu proseslerini içeren çeşitli ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir (Hartig *et al.* 2001; Heberer *et al.* 2002).

Sonda açıklanan iki proses oldukça yüksek enerji ve yoğun materyal gerektirir (Larsen *et al.* 2004). Bu nedenle, hem uygulanabilirliğinin daha mümkün olması hemde etkinliğinin daha yüksek olması sebebiyle ileri oksidasyon prosesleri (İOP) atık sulardaki ilaç bileşiklerinin arıtımı için daha uygun bir arıtım tercihi olarak düşünülebilir.

Kimyasal Arıtım Prosesleri

Kimyasal arıtma tesislerinde su içerisinde çözünmüş veya askıda bulunan katı maddelerin çökerek veya parçalanarak mevcut ortamlardan uzaklaştırılması için uygun pH aralığı sağlanarak atık su içerisine çökme işlemini sağlayan koagülantlar gibi çeşitli kimyasal maddeler ilave edilir böylece daha kolay çöktürülebilir hale gelirler. Bu işlemler, atıksuyun farklı ünitelerde işlendiği birkaç aşamadan oluşur. İlk olarak, atıksu nötralizasyon bölümünde uygun pH seviyesi oluşturulur. İkinci aşamada, koagülasyon bölümünde çöktürme işleminin sağlanabilmesi için koagülantlar eklenir. Bu sayede katı maddelerin çökmesi kolaylaşır. Son aşamada, flokülasyon bölümünde, koagülant ilave edilmiş atıksu uygun hızda karıştırılarak flokların oluşmasına ve çökmesine olanak tanır. Bu aşamalardan geçen atıksu çevreye zarar vermeden güvenli bir şekilde deşarj edilmiş olur (Öztürk *et al.*, 2005).

İOP'nin su ve atıksu arıtımında uygulamaları

Su canlı ekosisteminin vazgeçilmez ve en önemli temel bileşenlerinden biridir. Canlıların yaşamlarını sağlıklı bir şekilde sürdürebilmeleri için kullandıkları suyun yeteri miktarda arıtılmış olması gerekir. Glaz ve grubu tarafından ileri oksidasyon prosesleri “yüksek verimde su arıtımı için yeterli miktarda hidroksil radikali üretimini içeren, ortam sıcaklığına yakın ve basınçlı su arıtma prosesleri” olarak tanımlanmıştır (Glaze *et al.*, 1987). Bu tanım, suyun temizlenmesini ve sağlıklı bir hale getirilmesini sağlayan su arıtımı için kullanılan gelişmiş teknolojileri ifade eder.

Bu noktada ileri oksidasyon prosesleri kirlilik giderimi için yüksek seviyede arıtım imkanı sağlar ve çok fazla tercih edilir. İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) içerdiği kimyasal

ve fiziksel yöntemlerin kombinasyonu, çeşitli kirleticilerin etkili bir şekilde giderilmesine olanak tanır ve su kaynaklarının daha temiz ve güvenli olmasına katkı sağlar. İleri oksidasyon prosesleri, ortamda bulunan mevcut kirliliklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$) oluşturulması sürecine dayanır (Peyton 1982; Loraine and Glaze, 1992). Bu proseslerde, hidroksil radikalleri gibi güçlü oksidanlar kullanılarak ortamda bulunan kirleticiler uzaklaştırılırlar. Ayrıca hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), ozon ve hidrojen peroksit göre daha kolay ve daha az bir sürede reaksiyona girer ve hem yüksek oranda arıtma maliyetlerini hem de sistem boyutunu azaltarak uygulanabilirliği kolay hale getirir. Arıtım sürecinde $\text{OH}\cdot$ radikali, güçlü ve seçici olmayan bir kimyasal oksidant olduğu için (Loraine and Glaze 1992) diğer yöntemlerle yok edilemeyen ve ciddi tehdit oluşturabilen sentetik ve diğer organik bileşikler etkili bir şekilde oksitleyebilir (Zepp *et al.* 1987). İleri oksidasyon prosesleri için mevcut olan reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

En gelişmiş oksidasyon proseslerinde kullanılan hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), termodinamik açıdan çok yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahiptir. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, vakum-UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (ultrason/ H_2O_2 , ultrason/ O_3 , vb.) , fotokataliz işlemi oksijen etkinliği yüksek radikallerin üretimini sağlayan işlemlerdir (Yalılı Kılıç and Kestioğlu 2008).

Tablo 1. İleri Oksidasyon Prosesleri ve Reaksiyon Mekanizması (Yalılı Kılıç and Kestioğlu 2008).

İLERİ OKSİDASYON PROSESİ	REAKSİYON MEKANİZMASI
UV-Hidrojen peroksit-ozon	$O_3 + OH^- \rightarrow OH^\cdot$ $3O_3 + h\nu \rightarrow 2OH^\cdot$ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\cdot$ $H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2 OH^\cdot$ $H_2O_2 + O_3 + h\nu \rightarrow OH^\cdot$
Fenton reaksiyonu	$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^\cdot + OH^-$
Yarı iletken fotokataliz(TiO₂-yarı iletken)	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2^\cdot + OH^\cdot$ (veya TiO_2) $TiO_2^\cdot + O_2 + H \rightarrow TiO_2 + H_2O$ $TiO_2 + H_2O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O_2 + OH^\cdot$ $TiO_2 + 2H^+ \rightarrow TiO_2 + H^\cdot$ $H^\cdot + H_2O \rightarrow OH^\cdot + H^+$ $H^\cdot + OH \rightarrow OH^\cdot$
Sonoliz	$H_2O +))) \rightarrow OH^\cdot + OH^+$ $H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
Sonofotokataliz (+H₂O₂)	
a)Su sonolizi	$H_2O +))) \rightarrow OH^\cdot + OH^+$ $H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
b)H atomuyla H₂O₂ reaksiyonu	$H_2O_2 + H^\cdot \rightarrow H_2O + OH^\cdot$
c) H₂O₂ fotokatalitik bozunma	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH^\cdot$
d) Süperoksitlerle (TiO₂ ile birlikte UV kullanımı)	$H_2O_2 + O_2^\cdot \rightarrow OH^\cdot + OH^+ + O_2$
H₂O₂ reaksiyonu	
e) Elektronlarla(UV+yarı iletken katalizör	$H_2O_2 + e^\cdot \rightarrow OH^\cdot + OH^+$

İleri oksidasyon proseslerinin avantajları

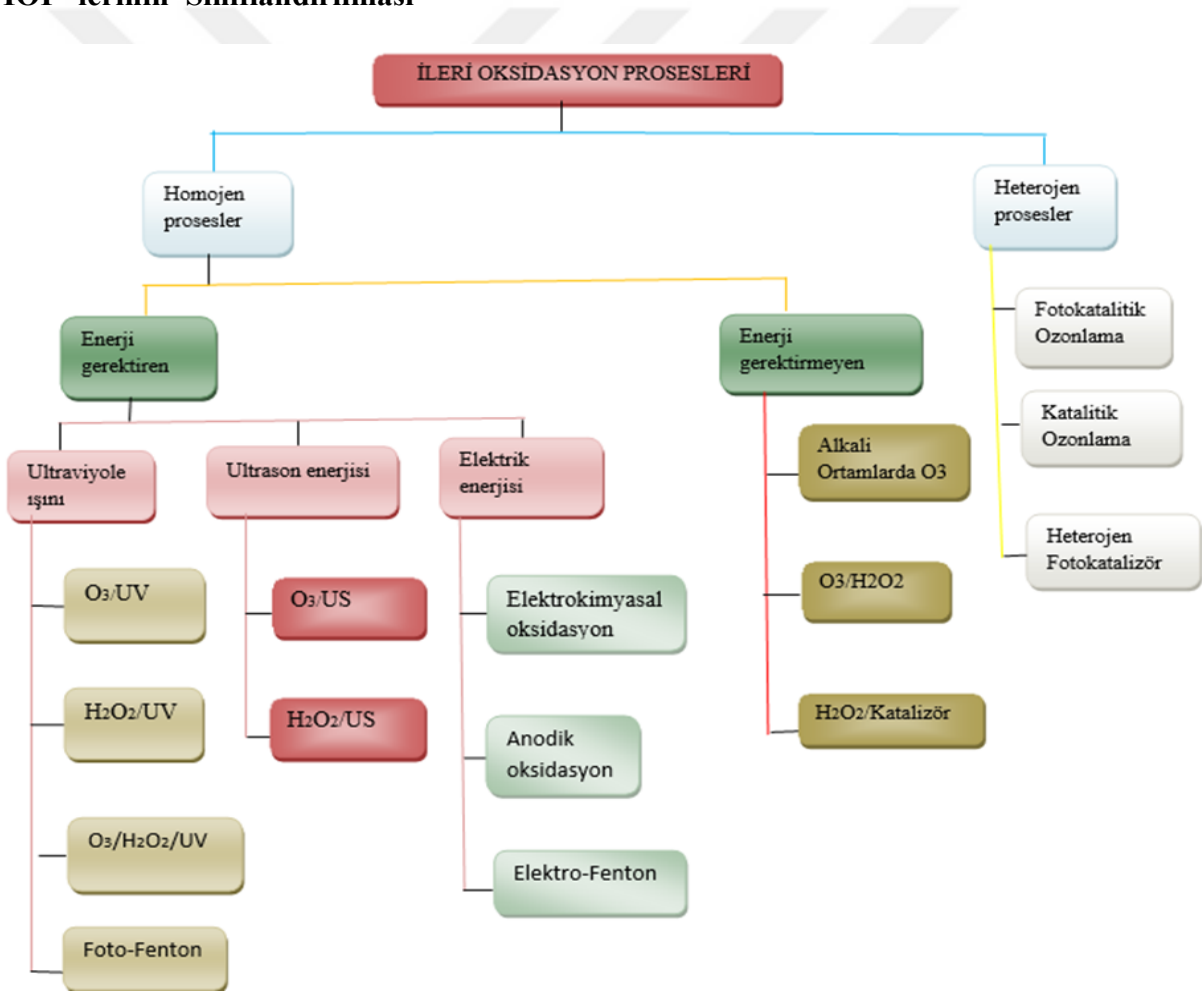
İleri oksidasyon prosesleri, geleneksel kimyasal arıtma yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha kompakt bir tasarıma sahiptir ve daha küçük bir alanda uygulanabilir. Bu özellik, arıtma tesisleri için daha az alan gerektirir ve mevcut alanların daha etkin bir şekilde kullanılmasını sağlar. Bu sayede, arıtma tesisi inşası ve işletmesi için yapılan harcamalar azalır.

Aynı zamanda işletme içerisindeki alanlar daha etkin bir şekilde kullanılır, böylece bu alanda yapılacak çalışmaların maliyeti daha düşük olur (Gogate and Pandit, 2004).

İleri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajı, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme veya uçurma gibi işlemlerde olduğu gibi kirleticileri diğer faz içine aktarmayarak veya biyokimyasal proseslerde olduğu gibi tehlikeli çamur oluşturmayarak çevre dostu uygulamaları olmalarıdır (Ince and Apikyan, 2000).

Bu yöntemler özellikle ilaç atıklarının ortamdaki uzaklaştırılmasında çok tercih edilir (Comninellis *et al.*, 2008). Ancak, mevcut ortamlarda bulunan bütün ilaç kalıntılarının kimyasal yapılarının birbirinden farklı olmasından ve ilaçların birbirleriyle etkileşimleri mümkün olduğundan, bu konuda yapılan analizler daha kapsamlı olarak devam etmektedir.

İOP' lerinin Sınıflandırılması



Şekil 1. Atık su arıtımı için kullanılan ileri oksidasyon prosesleri (Karaca, 2017)

UV ışını ile bağıntılı sistemler

Atık sularındaki kirliliğin giderilmesi için uygulanan geleneksel fizikokimyasal yöntemler ile (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) mevcut

kirleticiler ortamlar arası transfer olduğundan çok fazla tercih edilmemektedir. Bu nedenle, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve UV içeren sistemler mevcut ortamdaki kirliliğin toksisitesini azaltmak ve zararsız ara ürünlere dönüştürmek için daha fazla tercih edilmektedir. UV ışını, oldukça reaktif OH• oluşumuna yol açarak, ortamdaki organik moleküllerin bağlarını kırarak ve serbest radikaller oluşturarak parçalayabilir. Ancak bu reaksiyon genellikle çok yavaş gerçekleşir. Bu nedenle, etkinliği artırmak için ortamda farklı oksidantların da mevcut olması gerekmektedir(Gürtek, 2008).

Ultraviyole (UV) nedir ve türleri

İnsan gözünün göremediği ultraviyole (UV) dalgaları görünür ışıktan daha kısa dalga boyuna sahip olan elektromanyetik dalgalardır. UV spektrumu radyasyonun enerjisine göre üç kısımda incelenebilir. Bunlar yakın UV, uzak UV ve çok uzak UV 'dir.

UV-A ışını

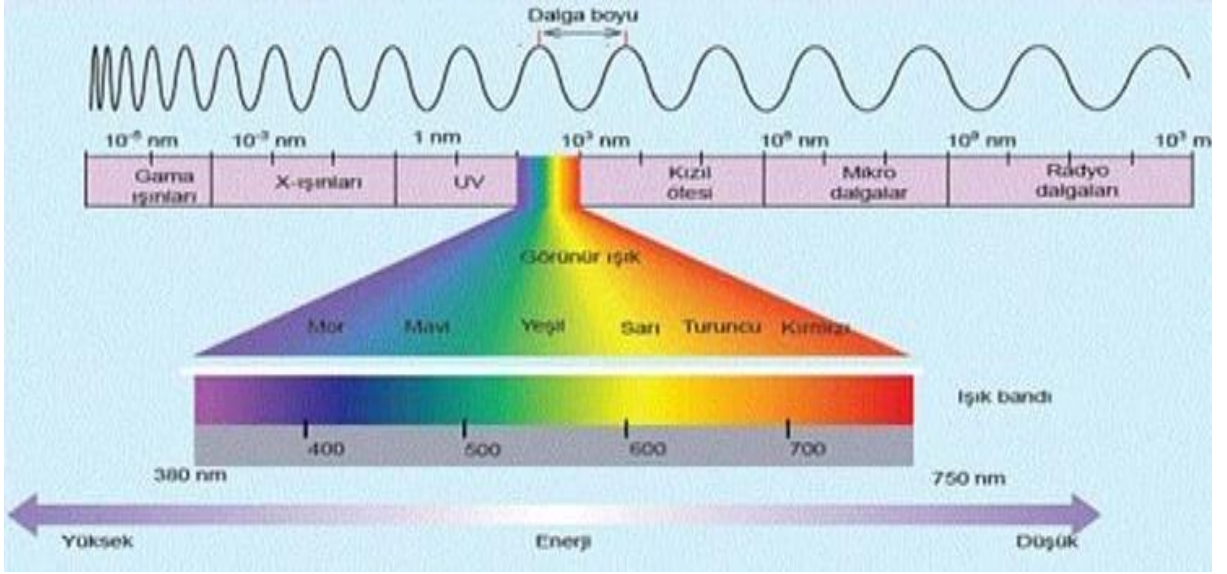
Dalga boyu (320-400) en yüksek enerjisi en az olan ışınlardır. Atmosfer tarafından tam olarak tutulamayan bu ışınlar yoğun maruziyet durumunda cildin ikinci tabakası olarak bilinen dermis tabakasında erken yaşlanma, kırışıklık ve deri kanserinin ilerlemesine yol açmaktadır. UV-A ışınları endüstride ışıklandırma sistemlerinde de kullanılmaktadır (Gugg-Helminger, 2017).

UV-B ışını

UV-B ışını dalga boyu spektrumunda 280-320 nm arasında etkinlik göstermektedir. UV-A ışınına göre kıyaslısak 1000 kez daha güçlüdür (Gugg-Helminger, 2017). Uzun süreli UV-B ışınına maruz kalma bağışıklık sistemini zayıflatabilir ve ciltte deri kanseri oluşumuna zemin hazırlayabilir. Gözle direk teması halinde göz korneası üzerinde de olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Endüstride de ışıklandırma ve solaryum lambalarında kullanılmaktadır (Başer, 1990).

UV-C ışını

200-280 nm arasında dalga boyuna sahip olan UV-C ışını dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışıdır. UV-A ve UV-B ışınlarına göre deri veya göz ile temasında kanserle sonuçlanabilecek ciddi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Ayrıca son zamanlarda yüzey modifikasyonlarında kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle dezenfeksiyon amaçlı olarak kullanılan UV-C ışınları, bakteri, virüs ve diğer zararlı organizmaların etkisiz hale getirilmesinde oldukça etkili bir yöntemdir. Bu tür uygulamalarda gereken tedbirler alınmadan kesinlikle UV-C ışınına maruz kalınmamalıdır (Gugg-Helminger, 2017).



Şekil 2. Elektromanyetik spektrum (<https://www.google.com/url?sa>)

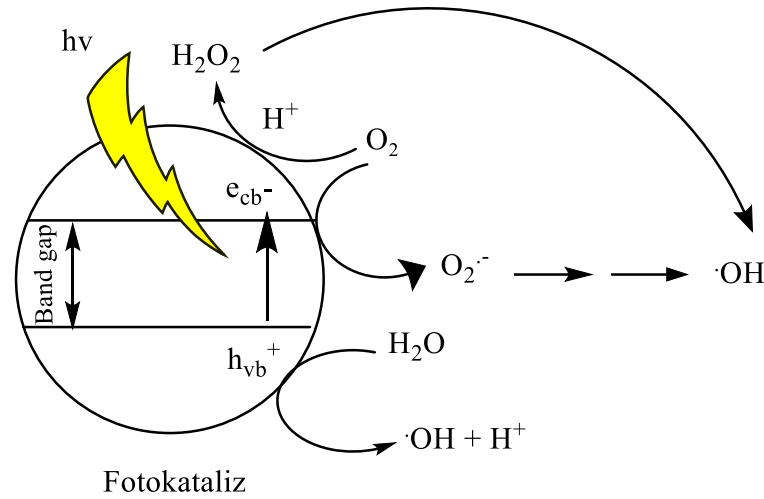
Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

Heterojen fotokataliz

Heterojen fotokatalitik oksidasyon, mevcut ortamlarda bulunan organik kirleticilerin sudan ayrıştırılması için oldukça hayati bir çalışma olarak kabul edilmektedir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için üç ana bileşen gereklidir:

1. Ortama verilen ışının uygun dalga boyuna sahip olması
2. Katalizör yüzeyinin kirleticileri tutabilecek yapıda olması
3. Mevcut ortamda buluna oksitleyicinin oldukça güçlü olması gerekmektedir.

Heterojen fotokatalitik süreç aşağıdaki gibi ilerler. Foton enerjisi fotokatalizörün bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük olduğunda başlar ve moleküllerin uyarılmasına yol açar. Böylece katalizörün yüksek enerjili iletim bandında elektronlar, düşük enerjili valans bandında ise pozitif boşluklar oluşur. Fotokatalitik reaksiyon; birkaç aşamadan oluşan kimyasal reaksiyonlardan meydana gelir ve ilk adım bir elektron-boşluk çiftinin oluşumudur. Böylece, heterojen fotokatalitik oksidasyon, güneş ışığı gibi uygun ışınların etkisiyle fotokatalizör yüzeyinde oluşan elektron-boşluk çiftleri aracılığıyla sudaki organik kirliliklerin giderilmesinde etkin rol oynar. (Gugg-Helminger, 2017).



Şekil 3. Yarı iletken fotokatalizör üzerinde etkili olan fotokatalitik sürecin şematik diyagramı (Linsebigler et al., 1995)

Yarı İletkenlerin Bağ Yapısı ve Bant Boşluk Enerjisi

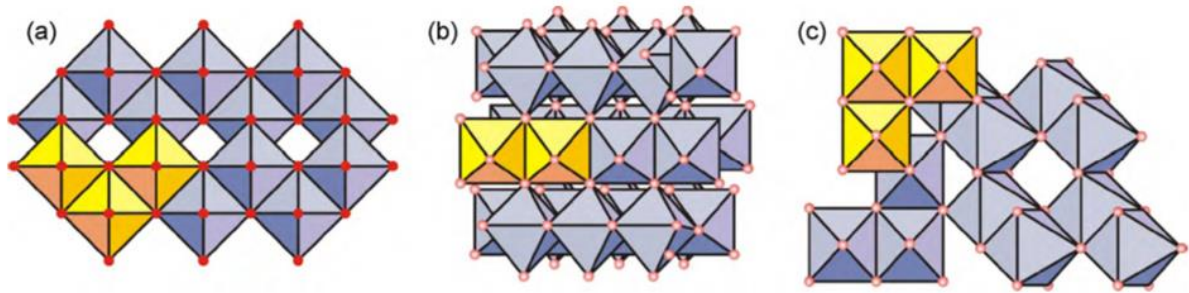
Atomlar, çekirdek etrafında bulunan elektronlarla çevrilidir. En dış kısımda yer alan ve bağ yapmada etkili olan elektronlara "değerlik elektronları" denir. Buradaki değerlik elektronları, atomların kimyasal bağlar oluşturmalarını sağlar. Birden fazla atomun bir araya gelmesiyle, bu atomların yörüngelerindeki elektronlar arasında enerji düzeylerinde bir dağılım oluşur. Katı maddelerde bağ yapan atomların sayısı arttığında bu elektron enerjileri belirli bir enerji aralığı içinde sürekli bir şekilde dağılır. Bu enerji aralığına "enerji bandı" denir. Ayrıca iki enerji bandı arasında, elektronların bulunmadığı ve geçişe izin verilmeyen bir bölge vardır. Bu bölge "yasaklanmış bant" olarak adlandırılır. Bant aralığı, elektronların serbestçe atlayabileceği bir duvar gibidir. Duvardan atlamak için gereken enerji miktarına bant boşluğu enerjisi denir. Sadece bir elektron duvardan seker ve serbestçe hareket ederek iletim bandına girer. Değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına geçer. Aynı zamanda iletim bandından atlayan elektron sayısı kadar pozitif boşluk oluşur (Aydın, 2009).

Bu tez çalışmasında yarı iletken olarak seçilen TiO_2 ve ZnO 'nun yapısal özellikleri daha ayrıntılı olarak aşağıda verildi.

Titanyum dioksit nanomateryaller: Yapısal ve Fotokatalitik Özellikleri

C.I. No. 77891 olan Titanyum dioksit, CAS No. 13463-67-7 ile tanımlanan bir kimyasal bileşiktir. Moleküler ağırlığı 79,87 g/mol olan bu doğal titanyum oksit, TiO_2 kimyasal formülüne sahiptir. Pigment olarak kullanıldığında, genellikle Titanyum Beyazı veya Pigment Beyazı 6 olarak adlandırılır. Kendisine has anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç kristal formu bulunan TiO_2 , arasından anataz formunun fotokatalitik oksidasyon için en elverişli özelliklere sahip olduğu bilinir. Anataz TiO_2 , özellikle rutil TiO_2 'ye kıyasla daha yüksek fotokatalitik

etkinlik sağlama yeteneğine sahiptir. Anataz TiO_2 , rutil TiO_2 'ye göre daha geniş bir bant aralığına sahiptir. Bu, anataz TiO_2 'nin daha geniş bir ışık yelpazesıyla etkileşim kurabilmesi anlamına gelir. Anataz TiO_2 , güneş ışığını daha etkili bir şekilde absorbe eder. Bu ışık absorpsiyonu, elektronların oksidasyon gücünü artırır. Yani anataz TiO_2 , güneş ışığının enerjisini daha iyi yakalayarak elektronların yüksek enerji seviyelerine ulaşmasına olanak tanır (Khataee and Kasiri, 2010).



Şekil 4. TiO_2 'nin üç kristal formu a) Anataz b) Brokit c) Rutil (Khataee and Kasiri, 2010)

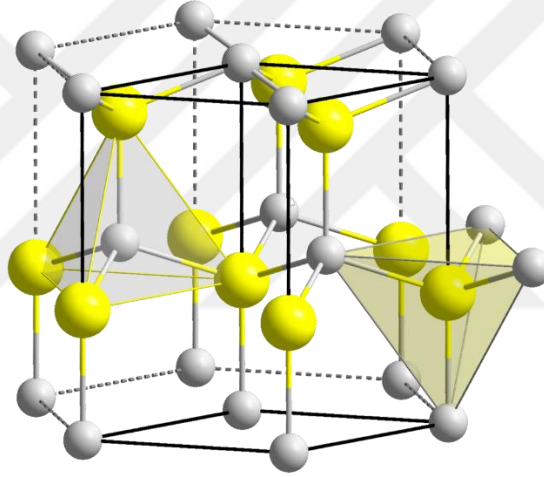
Titanyum dioksit, (TiO_2) birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılan bir madde olarak bilinir. Bu kimyasal bileşiğin ticari üretimi, 20. yüzyılın başlarından bu yana gerçekleştirilmektedir. Başlıca kullanım alanları arasında boya üretimi, güneş kremleri, cilt merhemleri ve diş macunları gibi ürünlerde beyaz renk pigmenti olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, Titanyum dioksit pigmentleri, kaplama endüstrisi, plastik üretimi, kağıt üretimi ve diğer birçok sanayi ve tüketici ürününde kullanılarak, ürünlere beyazlık, parlaklık ve opaklık kazandırmak için önemli bir rol oynamaktadır. TiO_2 , dünya genelinde ekonomilere önemli katkılar sağlayan ve yaşam kalitesini artıran bir ürün olarak kabul edilmektedir.



Şekil 5. TiO_2 'nin uygulama alanları

Çinko Oksit nanomateriyaller: Yapısal ve fotokatalitik özellikleri

Çinko oksit (ZnO), TiO_2 gibi günümüzde çok çeşitli alanlarda kullanılan bir malzemedir. Fiziksel özellikleri arasında yüksek kırılma indisi, iyi ısı iletimi, antibakteriyel özellikler ve özellikle UV ışığıyla etkileşimi yer alır. ZnO'nun geniş bant aralığı (3,2 eV) vardır (Zhang et al. 2009). Bu bileşik, doğada en kararlı haliyle altıgen (hekzagonal) bir yapıya sahiptir ve teknik olarak "wurtzite" kristal yapısı olarak adlandırılır. Ayrıca, çinko sülfürün oluşturduğu kübik bir yapı da mevcuttur, ancak bu yapı sadece özel büyütme süreçleriyle elde edilir ve ZnS ile aynı "Zinc Blende" yapısında kristalleşir (Sansenya *et al.*, 2022). ZnO'nun yapısında, TiO_2 'ye benzer şekilde tipik sp^3 hibridizasyonu ile oluşan kovalent tetrahedral bağlar bulunur. Bu bağlar, polar bir simetriye neden olur. Ancak, IV-A grubu elementlerinin kovalent bağlar oluşturduğu düşünülse de, bu yarı iletkenin bileşiğindeki bağlar tam anlamıyla kovalent değildir. ZnO yapısında ise, belirgin bir şekilde iyonik bağlanma bulunmaktadır.



Şekil 6. ZnO' nun kristal yapısı (Wurtzite) (Kamble et al., 2014)

BODIPY: Yapısal ve Fotokatalitik Özellikleri

BODIPY, geniş bir boya sınıfını temsil eden bileşiklerdir ve IUPAC adı 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen olarak bilinir. Bu boya türü, iki pirol halkasının ortasından bir meten köprüsü ve bir BF_2 birimi ile birleşmesi sonucu meydana gelir. BODIPY'nin temeli ve yapısı, IUPAC sistemine göre farklı şekilde numaralandırılır. BODIPY boya, yüksek kuantum verimleri sayesinde floresan özelliği sergileyen moleküllerdir. Bu boyalar, UV-görünür bölgedeki ışığı absorbe ederler. Ayrıca, yüksek molar absorpsiyon katsayılarına sahip oldukları için absorpsiyon ve emisyon piklerinin yoğunluğu yüksektir. Bu bileşikler, pH ve çözücü BODIPY türevleri, geniş bir görünür bölge spektrumunu kapsayacak şekilde tasarlanmış bileşiklerdir. Bu bileşikler, yüksek kuantum verimine sahip olmaları, uzun singlet uyarılmış yaşam süreleri, farklı çözücülerde çözünübilirlik ve kararlılık, yapılarının kolayca

değiştirilebilmesi gibi özelliklerle öne çıkar. Bu nedenle, anyon-kasyon sensörleri, ilaç dağıtım ajanları, lazer boyaları, floresan anahtarları, elektrolüminesans filmleri, güneş pilleri, biyolojik etiketleme ve fotodinamik terapi gibi çeşitli alanlarda önemli bir boya sınıfı olarak kullanılmaktadır. Polarite gibi çevresel faktörlere karşı duyarsızdır, bu da onları son derece kararlı hale getirir.(Albayrak, 2018)

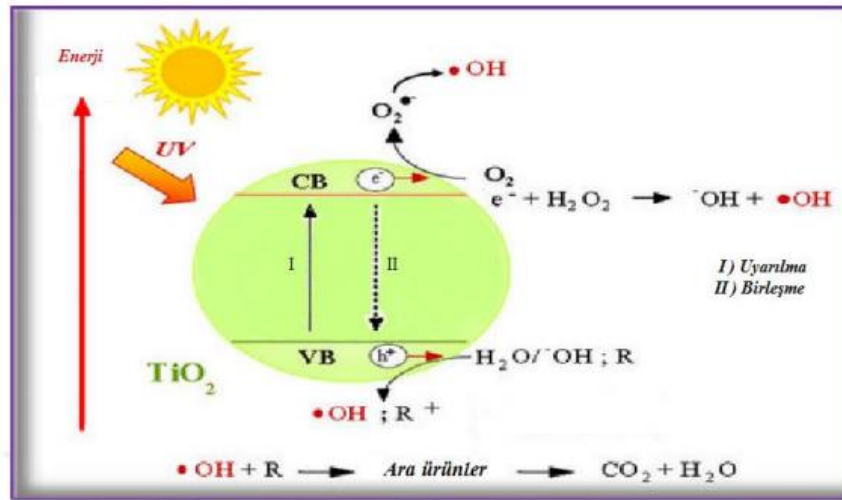
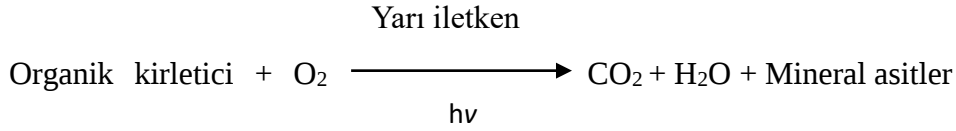
Bu çalışmada kullanılan Bodipy tipi boya ticari boyalara göre daha yüksek performans göstermesi nedeniyle tercih edildi.

Fotokataliz

Çeşitli kimyasal atıklarla kirletilmiş olan su arıtımında, fotokatalitik veya fotokimyasal bozunma yöntemleri tam mineralizasyon (tamamen çözünme) sağlama açısından oldukça önemlidir. Bu yöntemlerde, uygun ortam koşulları altında foto-aktif kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilir. Fotoaktif kimyasal reaksiyonlar, bir fotonun, bir katalizör olsun veya olmasın, çözeltideki kimyasal maddelerin molekülleri ile etkileşimi ile başlatılır ve bir serbest radikal mekanizması ile karakterize edilir. Böylece serbest radikallerin oluşumunu tetikler. Bu fotokimyasal bozunma işlemi, bir katalizör varlığında veya yokluğunda gerçekleştirilebilir. Hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici bileşiklerin homojen fotokimyasal bozunması, UV radyasyonu kullanılarak serbest radikallerin basit bir şekilde üretilmesini sağlar. Oluşan serbest radikaller organik maddelerin parçalanmasını ve bu sayede atık suyun temizlenmesini hızlandırmaya yardımcı olur. Serbest radikalleri elde etmenin alternatif bir yolu, bir yarı iletkenin (örneğin titanyum dioksit) yüzeyinde meydana gelen ve serbest radikallerin oluşum oranını ve dolayısıyla ayrışma oranını önemli ölçüde artıran bir fotokatalitik mekanizmadır. Literatürde açıklanan çeşitli çalışmalarda fotokatalizör olarak çeşitli bileşikler (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS sülfürler vb. oksitler gibi) kullanılmaktadır. (Gogate and Pandit, 2004a, 2004b; Gogate and 2006).

Organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için heterojen fotokatalitik oksidasyon, umut verici yeni bir alternatif yöntemdir. Bu reaksiyonun üç adımda gerçekleşmektedir. İlk olarak, uygun dalga boyundaki fotonların katalizör yüzeyine çarpması ve yeterli enerjiyi sağlamasıdır: Uyarılmış elektronlar (e^-) yüksek enerjili iletim bandına taşınır, pozitif yüklü boşluklar (h^+) ise düşük enerjili valans bandında oluşur. Daha sonra güçlü bir oksitleyici ajan, genellikle oksijen molekülleri (O_2), oluşmuş boşlukları yakalar ve reaksiyonları başlatır. Uyarılmış elektronlar(e^-) ile oksijen radikali iyonları ($\text{O}_2^{\cdot-}$) reaksiyona girerek organik kirleticileri okside eder.

Bu süreçte elektron-elektron-boşluk rekombinasyonu meydana gelirse, işlemin verimi düşer ve fotonun ürettiği enerji boşa gider. Bu nedenle, fotokatalitik prosesin yüksek oranda verim ortaya çıkarabilmesini engelleyen faktörün elektron-boşluk rekombinasyonu olduğu ifade edilir. Organik kirleticilerin heterojen fotokatalitik oksidasyonla uzaklaştırılması aşağıdaki denklemle temsil edilir:



Şekil 7. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler (Ohnishi *et al.* 1989; Mansilla *et al.* 1994).

Günümüzde çevre kirliliğinin azaltılması amacıyla kullanılan gelişmiş oksidasyon süreçleri arasında, UV ve US ışınlarını içeren yöntemler öne çıkmaktadır. Bu süreçler, kirli suların arıtılması ve zararlı kirleticilerin etkisiz hale getirilmesi için etkili ve çevre dostu çözümler sunmaktadır.

1. Fotoliz: Kirli çözeltilerin UV-A, UV-B veya UV-C ışınlarına maruz bırakılarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. Organik kirlilikler tam anlamıyla ayrışmasa da, tehlikeli kirleticilerin oluşumunu engelleyerek çözüm sağlar. Bu sayede zararlı kirleticiler daha az zararlı hale getirilir, ancak tam ayrışma sağlanmaz.
2. Fotokataliz: Fotokataliz yöntemi, TiO_2 , ZnO ya da fotokatalitik etkiye sahip çeşitli katalizörlerin UV ışınlarıyla birleşerek kullanıldığı bir süreçtir. Katalizörlerin etkisiyle UV radyasyonu, organik kirleticilerin etkili bir şekilde parçalanmasını hızlandırır. Fotokataliz, tehlikeli kirleticilerin ayrışmasında da etkilidir.
3. Sonoliz: Sonoliz, ultrases dalgalarının reaksiyon sırasında katalizör olmadan çözelti içinde $\text{OH}\cdot$ (hidroksil) radikalleri üretmesiyle gerçekleşir. Fotoliz gibi dezavantajlara

sahip olmasına rağmen, ultrases dalgalarıyla organik kirleticilerin parçalanma süreci hızlanır.

4. Sonokataliz: Bu yöntemde katalizör, ultrases dalgalarıyla birlikte kullanılır. Fotolizdeki dezavantajları önlerken, katalizörün etkisiyle organik kirleticilerin daha verimli bir şekilde parçalanmasını sağlar.
5. Sonofotoliz: Katalizör kullanmadan ultrases dalgaları ve ultraviyole ışınlarının birleştiği bir yöntemdir. Hem ultrases dalgaları hem de UV ışınları, organik kirleticilerin oksidasyon sürecini hızlandırarak etkili bir ayrışma sağlar.
6. Sonofotokataliz: Bu en kapsamlı yöntemde, UV radyasyonu, ultrases dalgaları ve TiO_2 gibi katalizörler bir arada kullanılır. Organik kirleticilerin hızlı ve etkili bir şekilde parçalanmasını sağlayarak çevre kirliliğinin azaltılmasına büyük katkı sağlar.
7. Fotokatalizör : Bir malzemenin ışık enerjisi kullanarak istemsiz reaksiyonları başlatması durumunda (pozitif Gibbs serbest enerji değişimi, $\Delta G > 0$), bu süreç fotokataliz olarak adlandırılır. Bu süreçte, kullanılan malzeme veya molekül ise fotokatalizör olarak anılır. Fotokataliz, organik dönüşümler, karbondioksit indirgeme ve suyun ayrışması gibi reaksiyonlar yoluyla alternatif enerji kaynakları üretme potansiyeli nedeniyle büyük bir öneme sahiptir. Bu tür reaksiyonların etkin bir şekilde gerçekleştirilmesi, gelişmiş özelliklere sahip fotokatalizörlerin tasarlanmasını gerektirir.

Son yıllarda, fotokatalitik işlemler yeşil ve sürdürülebilir alternatifler olarak organik senteze büyük bir ivme kazandırmaktadır. Bu ivmenin temelinde, güneş ışığının tükenmeyen bir enerji kaynağı olduğunun fark edilmesinin payı büyüktür. Fotokataliz uygulamalarının yakın dönemdeki hedefi, fotokimyasal çözümleri keşfetmeye yöneliktir. Ancak uzun vadeli hedefler, verimliliği artırarak en nihayetinde güneş ışığını kullanarak kimyasal sentezleri gerçekleştirmeyi amaçlamaktadır.

Bant Mühendisliği

Bant mühendisliği, fotokatalizörlerin yüzey özelliklerinin ötesinde, bant aralıklarının ve iletim (iletkenlik) bant minimumu ile valans (yükseltgenme) bant maksimumu potansiyellerinin hedeflenen uygulamalara uygun şekilde ayarlanmasını sağlayan bir bilim dalıdır. İdeal bir fotokatalizör, uygun bant aralığına sahip olmalıdır, böylece görünür ışığın büyük bir kısmını verimli bir şekilde absorbe edebilir. Aynı zamanda, elektron ve boşlukları reaktanlara termodinamik olarak aktarabilecek seviyelerde olmalıdır (Djurišić et al., 2020).

Katkılama

Fotokatalizörlerin ışığı daha uzun dalga boylarına yayma yeteneğini genişletmek için en eski ve yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik, metal veya metal olmayan bileşenlerin kullanımını içerir. Materyal ile katkı maddesi arasında kimyasal veya fiziksel etkileşimler yoluyla öncü malzemenin kimyasal yapısını değiştirmek için itici veya çekici kuvvetler kullanılır. Geçiş metalleri en yaygın olarak kullanılan metal katkılarıdır; bununla birlikte, azot (N), sülfür (S), bor (B), karbon (C) ve flor (F) gibi elementler de ametal katkıları olarak kullanılabilir (Kowalska et al., 2018).

Yüzey ve Kusur Mühendisliği Yaklaşımı

Mevcut bir malzemenin üretim aşamasında kasıtlı olarak kusurlar veya saf olmayan bölgeler oluşturarak malzemeye fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazandırmayı amaçlar. Bu yöntemle, yeni oluşturulan malzemenin fotokatalitik etkisi artırılabilir. Bunun için nanoyapı boyutu, aktif bölgelerin sayısı ve yüzey morfolojisi özel olarak tasarlanır. Ayrıca, malzemenin sentezi sırasında kontrollü bir şekilde atom seviyesinde (örneğin oksijen veya azot gibi) veya yapısal boşluklar oluşturarak, yüklerin daha kolay ayrılmasını sağlayarak aktivite artırılabilir (Xiong et al., 2018).

Duyarlılaştırıcılar

(Sensitizer) kullanarak, örneğin organik boyalar veya metal kompleksleri gibi, artırılmış görünür ışık absorpsiyonu sağlanabilir. Ancak, organik boyaların her uygulamada çözüm olmadığı durumlar da mevcuttur. Bu nedenle, son yıllarda araştırmacılar alternatif yöntemlere odaklanma eğilimindedir, çünkü farklı seçenekler daha etkili çözümler sunabilir.

Heteroeklemler Yapılar

Işık emilimini görünür aralığa yaymak ve yük ayrımını kolaylaştırarak rekombinasyonu engellemek amacıyla, son dönemde en yaygın kullanılan yöntem metal-yarı iletken veya yarı iletken-yarıiletken heteroeklem yapılarının tasarımıdır. Heteroeklem yapının temeli, farklı Fermi seviyelerine sahip iki yarı iletkenin birbirine temas ettiğinde yatar. Daha yüksek Fermi seviyesine sahip yarı iletkenin elektronları, enerjiyi minimize etmek için diğer yarı iletkenin yönüne doğru akma eğilimi gösterir. Bu sonuçta, temas yüzeyindeki net yük birikimine yol açar. Bu da, temas öncesinde daha yüksek olan Fermi seviyesini daha düşük bir seviyeye çekerken, temas öncesinde daha düşük olan Fermi seviyesini (bir katı malzemenin elektrokimyasal denge noktasını gösteren bir tür ölçüdür) yükseltir. Elektron akışı, iki yarı iletkenin elektrokimyasal potansiyeli eşit hale geldiğinde durur. Bu süreçte, temas eden yarı

iletkenin elektronik bant yapısı, Fermi seviyelerinin değişimine tepki olarak değişebilir ve bant hizalaması yeniden şekillenebilir (Wang *et al.*, 2021a). Heteroeklem, farklı bant yapısına sahip iki yarı iletken arasındaki sınır bölge olarak adlandırılabilir. Bu sınır bölgede birinci fotokatalizör tarafından yakalanan enerji, ikinci fotokatalizöre iletilir. Bu durum çeşitli bant hizalama modellerine yol açar (Byrne vd. 2018; Low vd. 2017). Yarı iletkenlerin birleştiği noktadaki enerji bant yapısı hizalamalarına bağlı olarak, yüklerin nasıl hareket edeceği belirlenir. Yarı iletken ara yüzleri, genellikle üç farklı bant hizalama tipiyle tanımlanabilir .

Tip 1 çapraz boşluk (straddling gap)

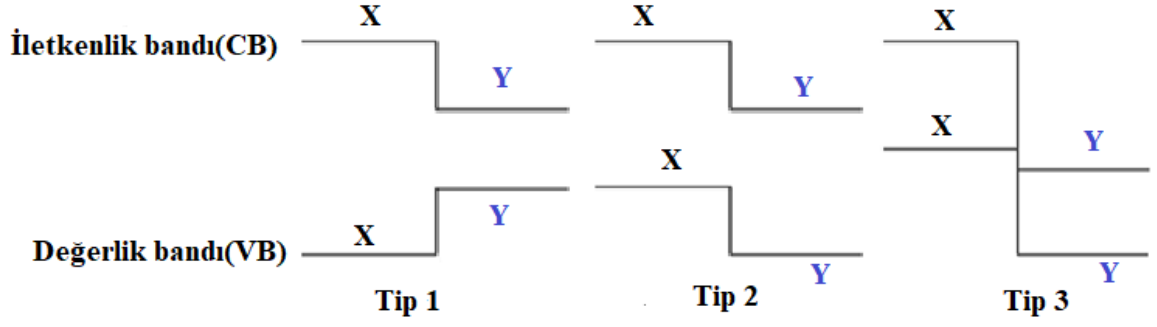
Yapısında, iki farklı yarı iletkenin bant yapıları birbirine tamamen uyumlu değildir. Şekil 4'te görüldüğü gibi, Yarı iletken X'in iletkenlik bandı (CB), Yarı iletken Y'nin iletkenlik bandından daha yüksektir; ancak değerlik bandı (VB), Yarı iletken Y'nin değerlik bandından daha düşüktür. Bu özellik, ışık etkisi altında, elektronların Yarı iletken Y'deki iletkenlik bandına (CB) ve boşlukların değerlik bandına (VB) hareket etmesine neden olur. Fakat, elektronlar ve boşluklar aynı yarı iletken içinde biriktiği için, bunlar etkin bir şekilde ayrıştırılamazlar. Ayrıca, daha düşük redoks potansiyeline sahip olan yarı iletken, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına yatkın hale gelir. Bu da heterojen yapıdaki fotokatalizin redoks yeteneğinin önemli ölçüde azalmasına sebep olur (Hyun et al. 2013).

Tip 2 (Kademeli boşluk tipi) (Staggered gap)

Bant aralıkları birbirine geçiş yapar. Bu, iki farklı yarı iletkenin bir araya gelerek oluşturduğu bir heteroeklem yapısıyla gerçekleşir. Bu yapı, fotonlarla uyarılan elektron-boşluk çiftlerini etkin bir şekilde ayırmak için bant eğrilmelerini kullanır. Her iki yarı iletkenin de iletkenlik bantları ile değerlik bantları, diğer yarı iletkenin benzer bantlarından daha düşük enerjilere sahiptir. Bu nedenle, elektronlar bir yarı iletkenin iletkenlik bandında toplanırken boşluklar diğer yarıiletkenin iletkenlik bandında toplanır. Bu durum, iki yarı iletken arasında uzamsal bir ayırım yaratarak fotokatalitik aktiviteyi artırır (W. Chen et al. 2015).

Tip 3 (Kırık boşluk tipi) (Broken gap)

Farklı bant aralıkları nedeniyle taşıyıcı transferi tamamen örtüşmez. Durum tipi 2 ile taşıyıcı transferinin benzerlik göstermesine rağmen, bant aralıklarının farklı olması sebebiyle iki yarı iletken arasında elektron ve boşluk göçünün gerçekleşmesi mümkün olmaz (Yu et al. 1992).



Şekil 8. Yarı iletken ara yüzlerin bant hizalanmalarının gösterimi

Üç farklı hizalama tipi incelendiğinde, en etkili olanın elektron ve boşlukları uzamsal olarak ayırarak fotokatalitik süreçlerin süresini uzatan Tip 2 kademeli boşluk tipi olduğu açıkça görülmektedir. İki farklı fotokatalizörün bir araya gelmesi, fotokatalitik aktivitede sinerjistik bir artışa yol açar. Yarı iletken arayüzey hizalaması konusunda ise, Tip 2 heteroeklemlili katalizör en etkili yapıya sahip olmakla birlikte, kendi içinde bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

Fotokatalizde, indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları, yarı iletkenler üzerinde meydana gelir. Bu reaksiyonlar, elektron ve boşlukların hareketini içerir. Daha düşük indirgeme potansiyeline sahip yarı iletkenlerde elektronlar, daha yüksek indirgeme potansiyeline sahip yarı iletkenlere doğru hareket eder. Tip 2 hetero yapılarında ise elektron ve boşlukların iletimi farklı bir mekanizma ile gerçekleşir. Elektronlar ve boşluklar, yarı iletkenlerin iletkenlik bantlarından değerlik bantlarına transfer edilir. Ancak bu süreci elektrostatik itme kuvvetleri zorlaştırabilir. Bu dezavantajları aşmak için, Z şeması denilen ve benzer bir bant yapısına sahip ancak daha farklı bir yük taşıma mekanizmasına sahip olan bir yaklaşım geliştirilmiştir (H. Wang et al. 2014).

Z şema heteroyapı

Z-yapılı heterojunction şeması, yük taşınımının Z harfine benzeyen bir yol izlediği bir mekanizmayı temsil eder. Bu yapı, hem ışık uyarılmış elektron ve boşlukların etkin bir biçimde ayrılmasını kolaylaştırır hem de yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını yüksek potansiyelli Valence Band (VB) ve Conduction Band (CB) seviyelerinde gerçekleştirme olanağı sağlar. Bu yöntemde elektrostatik çekim kuvvetleri etkili olduğundan Tip 2 heterojunctionlarda sıkça karşılaşılan itme problemleri aşılar (Jin Yun et al. 2011)

Geleneksel sıvı fazlı Z şema fotokatalitik sistemi

İki ayrı fotokatalizör ve bir alıcı/verici çiftinin etkileşimine dayanan bir yapıdır. Bu sistemde fotokatalizörler arasında doğrudan fiziksel temas gerekmez. Reaksiyon mekanizması, yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri aracılığıyla gerçekleşir, yani elektron ve iyon transferine dayalıdır.

Şekil 9'da gösterildiği üzere, X ve Y fotokatalizörlerinin Valans Bandı'ndaki (VB) elektronlar, ışık Emilimi sonucunda Uyarılmış Durum'a geçerler. Ardından, Y fotokatalizörünün Yüksek Enerjili CB elektronları, yükseltgenme-indirgenme ortamındaki yüksek değerli iyonlar (A) ile reaksiyona girerler ve bu iyonları indirgerler. Diğer yandan, X fotokatalizörünün VB boşlukları, düşük değerli iyonlar (D) ile reaksiyona girerek bu iyonları okside ederler, böylece yüksek değerli iyonların yeniden oluşumuna katkıda bulunurlar. Sonuç olarak, X fotokatalizörünün İletkenlik Bandı'nda kalan elektronlar ve Y fotokatalizörünün Valans Bandı'nda kalan boşluklar, güçlü redoks yeteneklerini sürdürürler. Bu mekanizma sayesinde, fotokatalizörler arasındaki fiziksel temas olmadan da yük ve elektron transferi sağlanarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiş olur (Qi et al. 2017).

Tamamen katı hal Z şema

2006 yılında Tada ve ekibi tarafından geleneksel Z şema fotokatalitik sistemine alternatif olarak geliştirildi (Tanaka 2006) Bu alternatif yaklaşımın en büyük avantajı, geleneksel Z şema mekanizmasının aksine herhangi bir faz ayrımı olmaksızın kullanılabilmesidir. Geleneksel Z şema mekanizmasında, redoks ortamı arayüz yüzeyindeki reaksiyonları içerdiğinden, bu durum ışığın bir kısmının emilmesine neden olur ve sonuç olarak fotokatalizörlerin ışığı absorbe etme yetenekleri azalır. Ancak katı hal Z şema sisteminde, bu sorunun üstesinden gelinmiştir. Bu alternatif yaklaşımda yükler doğrudan katı-katı heterojen arayüzü üzerinden iletilir. Bu, iletim mesafesini önemli ölçüde kısaltır (C. Liu et al. 2013)

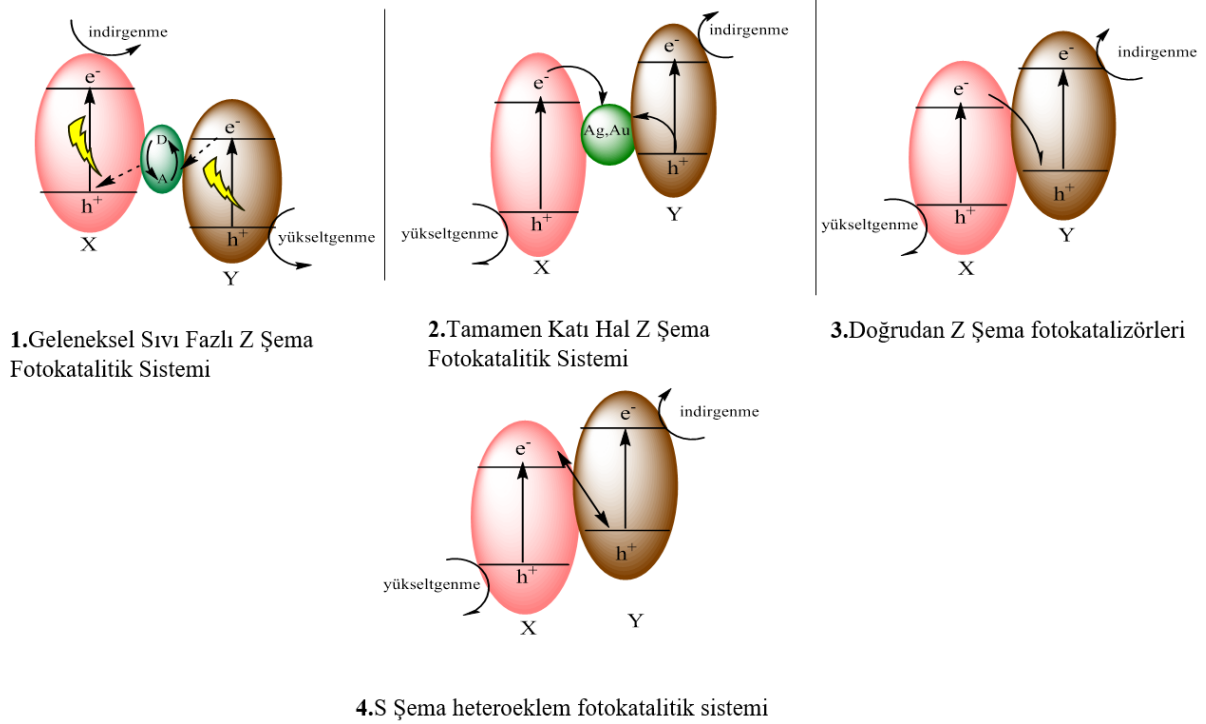
Z Şeması doğrudan fotokatalitik sistemi

Geleneksel tamamen katı hal Z-düzenli hetero-bağlantılı fotokatalizörlerle (Şekil 5.3) aynı temel yapıya sahiptir, yalnızca nadir ve pahalı elektron araçlarına gereksinim duymaz (Byrne et al. 2018).

S-Şema fotokatalitik sistemi

S-şema fotokatalitik sistemi, bir kimyasal reaksiyonun hızlandırılması için kullanılan özel bir sistemdir. Bu sistemde, güneş ışığının etkisiyle ortaya çıkan yüksek enerjili elektronlar ve boşluklar, belirli bileşenlerin enerji seviyelerinde bulunurlar. Elektronlar Y bileşeninin

iletim bandında (CB) yakalanırken, boşluklar X bileşeninin valans bandında (VB) hapsolurlar. Daha düşük enerjili bölgelerde ise foto uyarılmış elektronlar ve boşluklar bir araya gelir, bu da reaksiyonlar için uygun bir enerji düzeyi oluşturur. Bu oluşan enerji seviyesi, reaksiyonlarda elektronların ve boşlukların işbirliği yapabileceği güçlü bir potansiyel oluşturur.



Şekil 9. Z şema fotokatalitik sistemleri

Bu ileri oksidasyon yöntemleri, su ve atık su arıtma tesisleri, endüstriyel arıtma uygulamaları ve çevre kirliliğinin azaltılması gereken diğer alanlarda çevre dostu ve etkili çözümler sunarak önemli bir rol üstlenmektedir (Joseph *et al.* 2009).

Yapılan bu çalışmalarda son zamanların en etkin araştırmalarından biri olan nanoteknolojiden faydalanılmıştır. Bu amaçla nanoboyutlu fotokatalizörlerin sentezlenmesi oldukça önemli hale gelmiştir.

Nanoteknoloji kavramı, "nano" ve "teknoloji" kelimelerinin birleşiminden oluşur. Teknoloji, yararlı ürünler üretmek ve oluşturmak için kullanılan bilgilerden oluşur (Ayhan 2002; Celep 2007). Nanoteknoloji ise en az bir boyutu 1-100 nanometre ölçeğinde olan yapıların daha iyi anlaşılması ve kontrol edilmesine dayanır. Bu ölçekteki yapıların kontrol edilebilmesi, benzersiz ve yeni uygulamalara olanak tanır. Bir nanometre, bir metreküpün milyarda biri kadardır. Örnek olarak, bir kağıt parçasının kalınlığı yaklaşık 100.000 nanometredir. Nanoteknoloji, maddenin temel yapı taşlarını nanometre ölçeğinde manipüle ederek yeni malzemelerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesine imkan sağlar.

Karbon Kuantum Noktaları ve Özellikleri

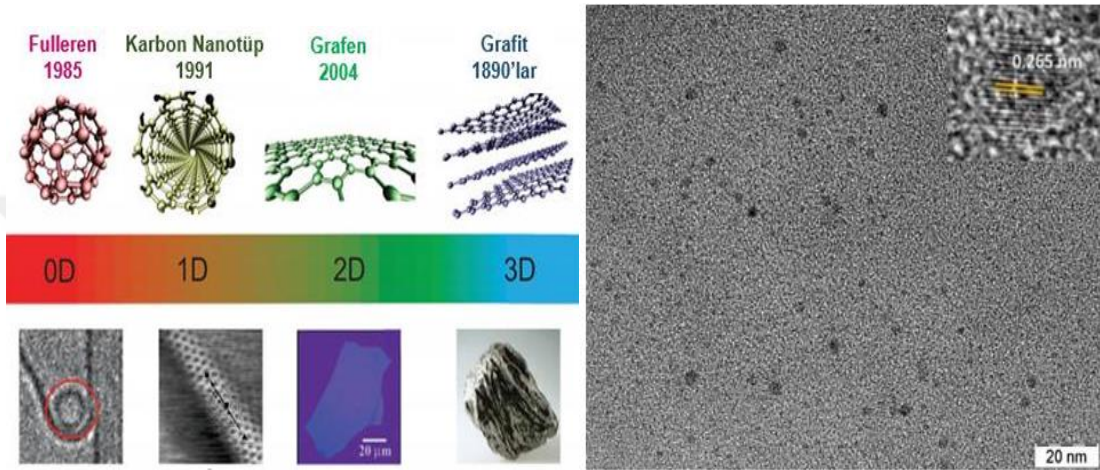
Kuantum noktaları, nano boyutlu karbon kristalleri olup, yarı-iletken özellik gösterirler. Bu luminesans yarıiletken nano kristaller, 1-10 nanometre boyutunda oldukça küçük yapıdadır ve zengin yüzey kimyası ve benzersiz optik özelliklere sahiptir. Bu tür nano kristallere kuantum noktaları (QD'ler) denir. Kuantum noktaları, sadece birkaç atomdan binlerce atoma kadar değişebilen büyüklükte yapay atomlar olarak düşünülebilir. Bu nedenle, kuantum noktaları ve özellikle karbon kuantum noktaları, nanoteknoloji alanında bilim dünyasında büyük ilgi gören önemli malzemelerdir. Karbon kuantum noktaları, genellikle 100 nanometre boyutundan daha küçük olduğunda kuantum mekaniğinin özelliklerini sergilemeye başlarlar. Bu da, kuantum noktalarının daha da önemli hale gelmesini sağlayan önemli bir özelliktir.

Nanomalzemeler, boyutlarına bağlı olarak 0D, 1D, 2D ve 3D olmak üzere dört farklı sınıfa ayrılabilir. 0D nanoyapıları, nano özellikleri tüm boyutlarda olan yapıları içerir, bu da nanopartiküller, nanoküreler, kuantum noktaları, izole moleküller ve atomlar gibi şeyleri içerir. 1D nanoyapılar, sadece bir boyutta nano ölçekli özelliklere sahip olan yapıları ifade eder, bu da nanotüpler ve nanoteller gibi yapıları içerir. 2D nanoyapılar ise bir düzlemdeki nano ölçekli yapıları temsil eder, örneğin nanosheetler, nanoplatlar, nano kemerler ve nanodisc'ler gibi. Son olarak, 3D nanoyapılar, üç boyuttan en az birinde nano özellikler içeren çeşitli yapıları kapsar, örneğin nanotetrapodlar, nanoflowers ve nanocombs gibi.

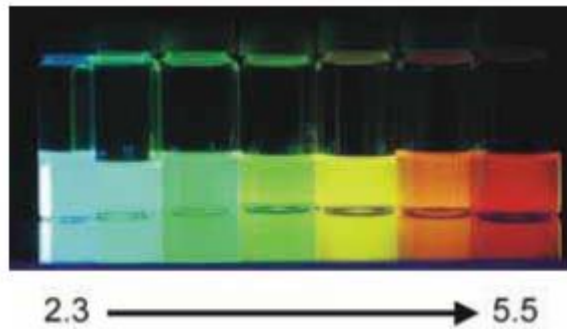
Bu nanomalzemeler, metallere metal oksitlerine, iyonik bileşiklerden seramiklere, yarı iletkenlerden izolatörlere, organiklerden polimerlere, biyolojik materyallere ve biyoorganizmalara kadar çeşitli fonksiyonel malzemelerden oluşabilir. Her fonksiyonel malzeme, farklı nano yapı formlarına sahip olabilir. Örneğin, karbon, 0D fullerene, 1D karbon nanotüpler, 2D grafen ve 3D grafit nano yapıları gibi farklı boyutlarda nano yapıları içeren önemli bir örnektir (Namdari vd., 2017).

Kuantum noktaları, II-VI, III-V gruplarından elde edilen bileşiklerdir ve neredeyse tüm yarı-iletken ve metal bileşiklerinden kuantum nokta üretimi sağlanabilmektedir. Son dönemde, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle sıkça üretilen kuantum noktalar arasında CdSe, InAs, CdS, GaN, InGeAs, CdTe, PbS, PbSe, ve ZnS yer almaktadır. Bu kuantum noktaları yapay atom olarak adlandırılabilir, çünkü boyutları değiştirilerek bant aralığı istenilen şekilde ayarlanabilir. Kuantum noktalarının bir diğer önemli özelliği, boyut kontrolünün mümkün olmasıdır ve bu özellik, "kuantum sınırlaması" etkisiyle birleştiğinde, kuantum noktalarının olağanüstü optik ve elektriksel özellikler kazanmasını sağlar. Kuantum kısıtlaması etkisi, kuantum noktalarının boyutlarının değişmesiyle birlikte yaydıkları ışığın renginin de değişmesine neden olur. En küçük noktalar mavi ışık yayarken büyük noktalar kırmızı ışık

yaymaktadır. Bu nedenle, kuantum noktaları, gözle görülebilen tüm frekansta ışık yayabilir ve hatta kızılötesi ışık yayabilir. Bu kontrol edilebilir özellikleri sayesinde, kuantum noktaları tıbbi görüntüleme, LED'ler, güneş panelleri, elektronik ve bilgisayar uygulamaları gibi alanlarda büyük ilerlemeler sunabilir. Kuantum noktalarının bu özellikleri, nanoteknoloji ve malzeme bilimi alanlarında heyecan verici uygulamaların keşfedilmesine ve geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Potansiyel olarak önemli bir teknolojik gelişme olan kuantum noktaları, birçok alanda yeni fırsatlar sunabilir ve gelecekte daha da yaygın kullanım alanları bulabilir (Aditya *et al.* 2016).



Şekil 10. Karbon nokta boyutları ve karbon noktalarının boyutunu 5 nm civarında gösteren karbon noktalarının TEM görüntüsü. İçerik, ara nokta aralıklı karbon noktalarının HRTEM görüntüsünü gösterir (Aditya *et al.* 2016).



Şekil 11. Kuantum noktaların boyutlarının değişimiyle renklerinin değişimine örnek (Zhu *et al.* 2013).

C noktaları biyoyumluluğun ana öncüsü olarak gösterilmiştir. C-noktaları esas olarak karbondan oluşur, bol ve toksik olmayan bir elementtir ve diğer NP ailelerinden farklı olan yapısal ve elektronik özellikleri onu diğer yapılardan önemli ölçüde ayırt etmektedir (Zhu *et al.* 2013).

Karbon kuantum noktalarının avantajları

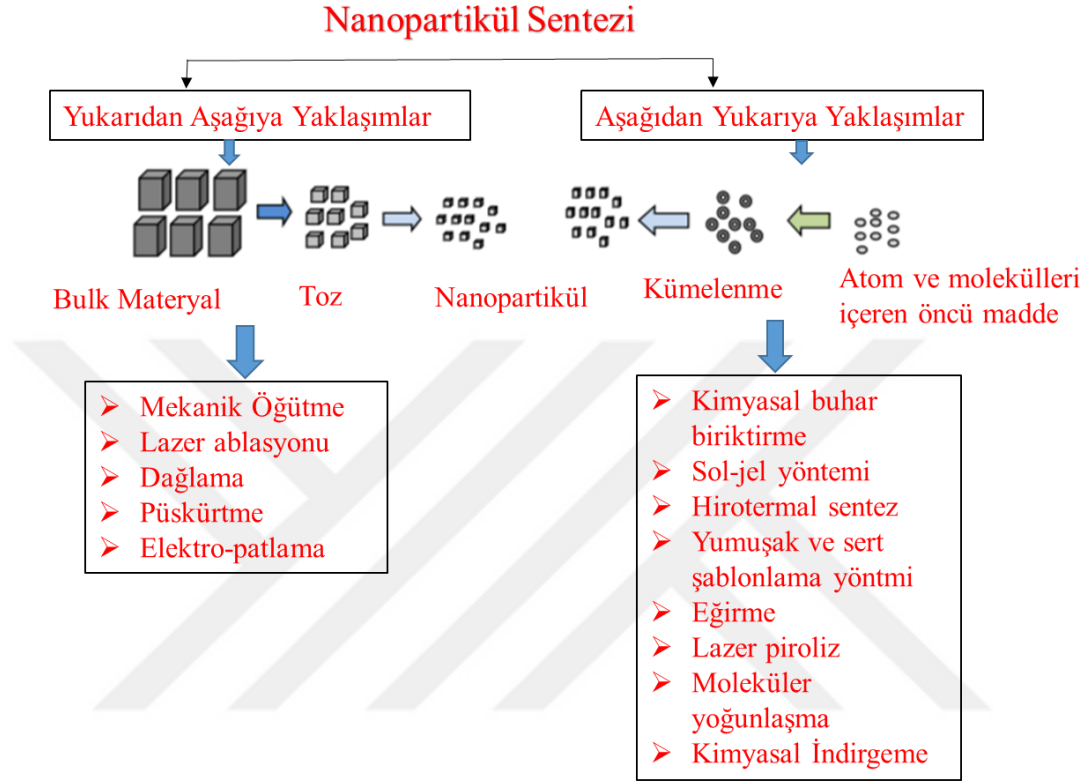
- CQD'ler, düşük maliyetleri ve geniş bulunabilirlikleri nedeniyle nanokarbon ailesinde öne çıkar.
- Fotokararlılık bakımından, CQD'ler organik boyalara ve geleneksel QD'lere göre daha fazla dayanıklılık gösterir.
- CQD'ler, daha geniş bir uyarı spektrumu ve dar bir emisyon tepe noktası sunarak organik boyalardan ve diğer kadmiyum bazlı QD'lerden ayrılır.
- Lüminesans özellikleri, diğer QD'lerle karşılaştırıldığında daha yüksektir.
- Biyolojik özellikler, suya eğilimli olma (hidrofilik), zehir oranının düşük olması, kimyasal dayanıklılık ve biyolojik uyum gibi olumlu özellikler sunarak, biyosensörler, ilaç dağıtımı ve biyomedikal görüntüleme gibi alanlarda büyük umut vadeden uygulamalara olanak tanır.
- Sulu kararlılık bakımından, CQD'ler diğer kadmiyum bazlı QD'ler ve organik boyalara göre daha üstün performans gösterir.
- Elektronik özellikler, karbon tabanlı CQD'lerin olağanüstü elektronik özellikleri sayesinde optik, kataliz ve sensör uygulamalarında büyük bir potansiyele sahiptir.
- Kimyasal kararlılık, CQD'lerin diğer QD'ler (geleneksel veya metalik) ile kıyaslandığında daha fazla dayanıklılık sergilemesini sağlar.

Karbon kuantum noktaların sentez yöntemleri

Karbon kuantum noktalar, ilk olarak Xu ve arkadaşları, tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNT'ler) üretirken boşaltılmış bir fırından geçerken tesadüfen floresan karbon kuantum noktalarını (CQDs) keşfettiler (Xu, *et al.* 2004). Yine Sun ve ekibi argon gazı temelli malzemelerle su buharı varlığında karbon malzemelerin lazer ablasyonu yöntemi ile CQDs sentezini gerçekleştirmiştir (Lim *et al.* 2015). Bu alanda yapılan bütün çalışmalar daha etkin ve yüksek verim elde edilebilecek CQD sentezine yönelik olarak devam etmektedir. Kullanılan malzemelerin büyüklüğü geliştirme sürecine bağlı olarak, CQD üretimi genellikle "yukarıdan aşağıya" ve "aşağıdan yukarıya" yaklaşımları olarak iki ana kategoriye ayrılabilir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımları, istenilen parçacık boyutuna ulaşmaya kadar küçük tabakaların fiziksel, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle küçültülmesi prensibine dayanır. CQD'leri makroskopik karbon yapılarından, örneğin grafit, aktif karbon ve karbon nanotüpleri gibi başlatarak lazer ablasyonu, ark deşarj, elektrokimyasal oksidasyon, kimyasal oksidasyon ve ultrasonik gibi yöntemlerle oluşturmayı hedeflemektedir (Wang *et al.* 2017).

Aşağıdan yukarı yaklaşımlarda ise, atom, iyon veya moleküllerden başlayarak istenilen boyut ve şekli elde etmek için farklı yöntemler kullanılır. CQD'leri moleküler yapılar, örneğin sitrik asit, sukroz ve glukoz gibi başlatarak termal ayrışma, mikrodalga sentezi, hidrotermal işlem, termal dekompozisyon ve plazma işlemi gibi yöntemlerle sentezlemeyi hedefler. CQD'lerin sentez yöntemlerinin daha ayrıntılı bir incelemesi aşağıda verildi (Wang *et al.* 2017).



Şekil 12. “Yukarıdan aşağıya” ve CQD hazırlığının şematik gösterimi ve “Aşağıdan yukarıya” yaklaşımlar (Ru Wang *et al.* 2017)

Yukarıdan aşağıya yaklaşımlar

Bu strateji, istenilen parçacık boyutuna ulaşmaya kadar küçük tabakaların fiziksel, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle kesilmesine dayanır. Her iki durumda da, yüzey işlevselliğini saflaştırmak veya değiştirmek ve parçacıkların performansını artırmak için çeşitli işlemler gerçekleştirilir. Örneğin, kuantum verimi, CQD'lerin yüzey pasifleştirilmesi veya fonksiyonelleştirilmesi sonrasında artar, çünkü parçacık yüzeyindeki tuzaklar etkisiz hale getirilir. Ayrıca, CQD'lerin ve GQD'lerin elektriksel iletkenlik ve çözünürlüğünü artırmak için yarı iletkenlerle (örneğin titanyum oksit, çinko oksit), heteroatomlarla (örneğin azot, fosfor) veya metallerle (örneğin altın, magnezyum) doping yapılması da son zamanlarda çok fazla tercih edilen bir yöntemdir. (Paulo *et al.* 2016).

Lazer ablasyonu

CQD hazırlanmasında morfoloji ve boyut kontrolüne imkan sağlayan lazer ablasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Dezavantajı biraz daha yüksek ve karmaşık işlem gerekliliği olarak açıklanabilir (Wang *et al.* 2017).

Elektrokimyasal yöntem

Karbon nanoyapılarının boyutunu kontrol etmek amacıyla voltaj ve akım düzeylerinin kontrol edildiği bir stratejidir. Bu yöntemle, kontrollü bir ön akım uygulayarak belirli bir miktarda karbon öncüle elektrokimyasal korozyon reaksiyonlarıyla ve ardından karbon nanoyapılarının oluşumuna yol açılır.

Elektrokimyasal oksidasyon, düşük maliyet, yüksek saflık, yüksek verim, kolay boyut kontrolü ve tekrarlanabilirlik gibi avantajlar sunarak CQD elde etmede sıkça kullanılan bir yöntemdir (Namdari *et al.* 2017).

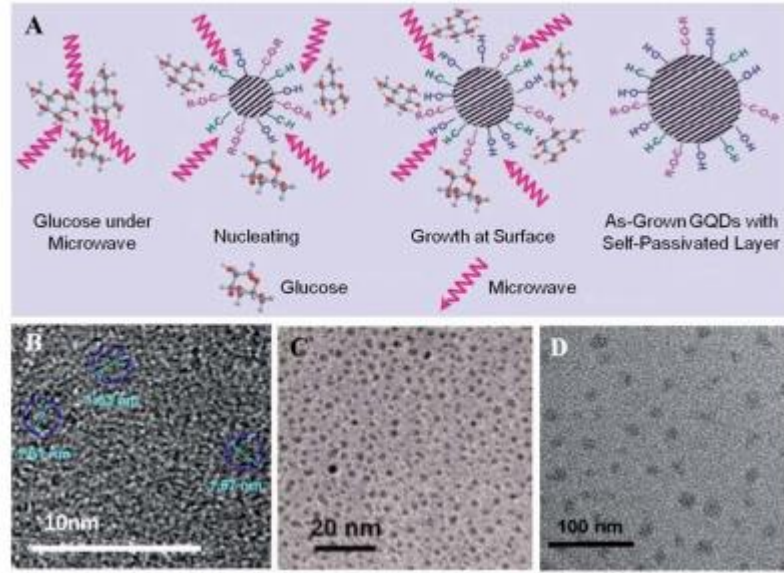
Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar

Aşağıdan yukarıya yaklaşımlarla; karbonhidratlar, sitrat ve polimer-silika nanokompozitler gibi moleküler öncüllerden sentezlenen CQD'leri mikrodalga sentezi, ısıtma ayırma ve Hidrotermal işlem gibi yöntemlerle sentezlenmektedir (Lim *et al.* 2015).

Bu yaklaşım yöntemlerinde, maliyet daha az ve oluşturulması daha kolaydır. Bu yöntemle üretilen CQD'ler, yüksek çözünürlük, kararlılık ve pH duyarlılığı gibi özelliklere sahiptir. Etanol, sitrat, glukosamin, askorbik asit, sakaritler, mum kurumu, karpuz kabuğu, pomelo kabuğu, portakal suyu, çilek suyu, şeker kamışı suyu, tavuk yumurtası, kitosan, gibi diğer ucuz ve biyo-uyumlu başlangıç malzemelerinin kullanımı ile geliştirilmektedir. Aynı zamanda istenilen floresan özellikleri de gösterir. Bu yaklaşım, ucuz ve biyo-uyumlu başlangıç malzemeleri kullanarak geliştirilir. Bu "yeşil" CQD'ler, hücre görüntüleme ve kimyasal sensör uygulamalarında mükemmel performans sergiler. (Lim *et al.* 2015).

Mikrodalga sentezi

CQD'lerin üretiminde organik bileşiklerle mikrodalga ışıınımı hızlı ve ekonomik bir yöntem olarak kullanılır (Wang and Hu 2014; Namdari *et al.* 2017). Mikrodalgalar, 1 mm ile 1 m aralığında dalga boyuna sahip, yüksek enerji içeren bir elektromanyetik dalga tipidir. Bu özelliği sayesinde kimyasal bağları etkili bir şekilde kırabilirler. Bu nedenle, mikrodalga yöntemi reaksiyon sürelerini önemli ölçüde kısaltabilir ve homojen bir şekilde ısıtma işlemi yapabilir. Bu durum, kuantum noktalarının düzgün bir boyut dağılımına ulaşmasına yardımcı olur (Wang *et al.* 2017).



Şekil 13. (A) Mikrodalga destekli bir hidrotermal ile GQD'lerin hazırlanması (MAH) yöntemi. GQD'lerin 1 dakika boyunca hazırlanan HRTEM görüntüleri (B), sırasıyla 5 dakika (C) ve 9 dakika (D) mikrodalga ısıtma. ortalama boyut sırasıyla 1.65 nm, 3.39 nm ve 21 nm'dir. (Ru Wang, *et al.* 2017)

Termal yollar

Son araştırmalar, dış ısının organik yapıların dehidrasyon ve karbonlaşmasına katkı sağlayarak bunları CQD'ler olarak dönüştürebileceğini gösteriyor. Bu yöntem, kolay kullanım, çözücüsüz yaklaşım, geniş prekürsör toleransı, kısa reaksiyon süresi, düşük maliyet ve ölçeklenebilir üretim gibi avantajlar sunuyor. (Wang *et al.* 2017).

Hidrotermal ve sulu bazlı yöntem

Hidrotermal sentez, organik bir öncü maddenin teflon kap içinde ısıtılmasıyla yüksek sıcaklık ve basınçta elde edilen, tek aşamalı bir sentetik yöntemdir. Bu yöntem yaygın olarak kullanılır ve çeşitli organik öncüler ve sıcaklık ayarlamalarıyla kuantum noktaların optoelektronik özellikleri düzenlenebilir. Bu yaklaşım düşük maliyetli ve toksik olmayan bir seçenektir (Paulo *et al.* 2016).

Şablon yöntemi

Nanoboyut C-noktalarının hazırlanması için bu yaklaşım da kullanılmıştır. Bu yaklaşım iki aşama içerir:

- Uygun kalsinasyon yoluyla C-noktalarının geliştirilmesi
- Destekleri silmek ve nano boyutlu C-noktaları oluşturmak için dağlama.

Bitkisel Nanopartikül Sentezi ve Yeşil Nanoteknoloji

Nanopartikül üretiminde uzun süredir kullanılan fiziksel ve kimyasal teknolojiler, yüksek çözünürlüklü ve istenilen boyutta partiküllerin hızlı üretimini sağlayabilirken, bu teknolojilerin yüksek toksik etkilere yol açması, partikül kararlılığının düşük olması ve maliyetli olmaları gibi zorluklar nedeniyle yeni yaklaşımlar araştırılmaktadır (Narayanan ve Sakthivel, 2010). Son zamanlarda, doğada mevcut olan mükemmel biçimde düzenlenmiş nano boyutlu maddelerin ve canlı organizmaların incelenmesi, inorganik maddelerin canlı yapılarla üretimi konusunda ilham kaynağı olmuştur. Bu bağlamda, çevre dostu ve düşük toksik madde içeriğine sahip, canlı hücrelerden türetilen nanopartiküllerin üretimine dayanan Yeşil Nanoteknoloji terimi geliştirilmiştir. Bu terim, atık ürünlerin azaltılmasına, insan sağlığına zarar vermemesine ve kolay uygulanabilir yöntemlere odaklanarak önemli çalışmalara ilham vermiştir (Duncan, 2011).

Öte yandan, bitkiler, nanopartikül sentezinde kimyasal toksisiteden uzak olmaları ve doğal ajanlar sağlamaları bakımından daha güvenilir bir çalışma alanı sunmaktadır. Ayrıca, bitki özütlerinin kullanımı mikroorganizma izolasyon maliyetlerini düşürmektedir. Bitki ekstraktlarının bu alandaki kullanımı, önemli fırsatlar sunmanın yanı sıra gelecekte karşılaşılabileceğimiz sorunları da çözmeye yardımcı olabilir. Bu nedenle, sonraki çalışmaların, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın "Küçük şeylerle yapılacak daha çok şey var" sözünü akılda tutarak bu gizemleri aydınlatmaya daha fazla odaklanması gerektiğini göstermektedir (Bekkaya.M *et al.*2016).

Işgın (*Rheum ribes* L.) bitkisi

Işgın, Polygoaceae ailesine ait bir bitki türüdür. Özellikle Mayıs ayında çiçek açar ve boyu yaklaşık 150 cm kadar olabilir (Şekil 14). Ülkemizde doğal olarak yetişen tek türü "*Rheum ribes* L."dir (Seçkin, 2014)



Şekil 14. Işgın (*Rheum ribes* L.) (Anonim 2019)

Işgın (*R. ribes*) bitkisi, Polygoaceae ailesine ait bir türdür. Kök kısmında kalp veya böbrek şeklinde olan yapraklar bulunur ve boyutları 3-6 cm arasında değişir. Palmat yapraklı bir bitki türüdür ve çiçeklerinin döllenmesi genellikle böcekler tarafından gerçekleşir. Aynı zamanda yıllarca yaşayan otsu bir bitkidir. Meyveleri nuks tipindedir ve üç kanatlıdır, benzer şekilde Rumex cinsindeki meyvelere benzeyebilir. Fitokimyasal analizler, bu bitkinin gallik asit, galloil glukoz, di-O-galloil glukoz, gluko-piranozil-galloil-glukoz, kumaril-O-galloil-glukoz, kateşin trimeri, kateşin gallat, kateşin-glükopiranozit gibi aktif bileşikler içerdiğini göstermektedir. (Zeybek, 1985) (Seçkin, 2014). Işgın bitkisinin köklerinde bulunan rapontisin maddesi laksatif etki gösterir, ancak aşırı dozlarda purgatif etkisi olabilir. Bu bitki yöre halkı tarafından tıbbi amaçlarla kullanılır ve özellikle mideyi güçlendirmesiyle bilinir. Son çalışmalar, kanser karşıtı etkilerini gösterebilir. Kökleri tanen bakımından zengindir (% 8-10) ve ishali önlemeye yardımcı olabilir. Tanenler aynı zamanda kanın pıhtılaşmasına yardımcı olabilir. Bitkinin taze dış kabuğu soyularak tüketilebilir ve özellikle Erzurum bölgesinde sindirimi kolaylaştırmak için kullanılır. Kökleri hemoroit, diyabet ve ülser tedavilerinde kullanılabilir (Naqishbandi et al., 2009). Aloe emodin, emodin, chrysophanol gibi bileşikler içerdiği için Işgın bitkisi güçlü hipoglisemik etkilere sahip olabilir (Ozbek et al., 2004). Boşaltım sistemi enfeksiyonları için Kars yöresinde kullanılır. Kars'ta bitkinin çiçek sapı taze olarak tüketilirken kökü diyabet tedavisinde kullanılır. Aynı zamanda Kars'ta diyabet, kolesterol ve mide rahatsızlıklarına karşı kullanılır. Tunceli bölgesinde de kökleri diyabet tedavisinde kullanılır (Seçkin, 2014).

R. ribes ticari olarak kullanılan bir bitki türüdür ve bu bitkinin boyar madde olarak kullanılma potansiyeli vardır. Yani, *R. ribes* bitkisi, boyaların üretiminde renklendirici olarak kullanılabilir. Ayrıca *R. ribes* bitkisinin antioksidan aktivitesi üzerine yapılan kimyasal çalışmalarda, içerdiği fenolik bileşiklerin incelendiği birkaç çalışma mevcuttur. Bu bileşikler

arasında, *R. ribes*'e potansiyel bir antioksidan etki sağlayabilecek ana fenolik bileşenlerin olduğu tespit edilmiştir. Bunardan bazıları flavonoidler, antrakınonlardır ve kinonlardır (Yildirim et al., n.d.).

Flavonoidler, bitkilerin sekonder metabolizmalarının bir ürünü olarak sıkça bulunurlar. Bu bileşikler yüksek antioksidan özelliklere sahiptir ve ayrıca antiviral ve antibakteriyel özelliklere sahip olabilirler (Pikulski and Brodbelt, 2003).

Antrakınonlar, dünya genelinde sıkça bulunan bileşiklerdir. Antrakınon içeren maddelerin kullanımı genellikle güvenli kabul edilir ve bağımlılık yapıcı özellikleri bulunmaz. Antrakınonlar, alkali hidroksitlerle karıştığında koyu kırmızı bir renk oluştururlar, bu da Borntrager reaksiyonu olarak adlandırılır. Antioksidan özellikleri oldukça yüksektir ve antrakınonların antioksidan özellikleri, hücresel oksidatif stresi azaltarak hücrelere zarar veren serbest radikalleri etkisiz hale getirme yetenekleri ile ilişkilendirilir (Tanker, 1991).

Kinonlar, Fenol ve anilin maddeleri, oksidasyon süreciyle kinon adı verilen bileşiklere dönüşebilirler. Kinonlar, genellikle renkli olan aromatik olmayan sikloheksadienonlar olarak bilinirler. (Kocaokutgen, 2012).

Yine başka bir çalışmada *R. ribes* bitkisinin kök ve gövdesinden elde edilen örneklerin, kloroform ve metanol ekstraktlarının antioksidan aktivitesi, Öztürk ve ekibi tarafından 2007 yılında araştırılmıştır. Aynı araştırma grubu, bu ekstraktların içerdiği toplam fenolik ve flavonoid bileşiklerini analiz etmiş ve bu bileşiklerin yüksek miktarlarda bulunduğunu tespit etmiştir. Bu sonuçlar, *R. ribes* 'in lipid peroksidasyonunu ve serbest radikal hasarını önlemede kullanılabileceğini göstermektedir (Öztürk vd. 2007)

R. ribes bitkisi yapısında bulundurduğu flavonoid, antrakınon, kinon ve diğer etken maddelerden dolayı yüksek derecede fotokatalitik aktivite gösterdiği için bu tez çalışmasında kullanılmıştır.

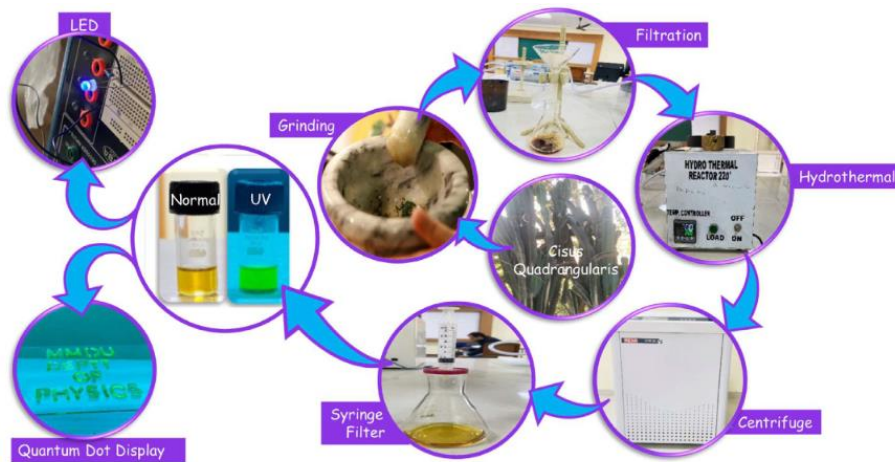
Kaynak Özeti

Tez çalışmasında kuantum noktaların(CQDs) yeşil yöntemle sentezi, TiO₂ ve ZnO ile katkılanması, sentezlenen katalizörlerin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri, ve bu katalizörlerin yeşil yöntem dediğimiz fotokatalitik prosesle çözümlerden çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmalar hakkında bilgi sahibi olmak için bu alanda yapılan çalışmalarla ilgili literatür taraması yapıldı ve bu çalışmalar aşağıda özetlendi.

Li ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, bakır iyonlarını tayin etmek için karbon kuantum noktalarının (CQDs) elektrokemilüminesans (ECL) performansını artırmak amacıyla

azot-doplu karbon kuantum noktaları ve ZnO (N-CQDs/ZnO) kompozitleri hazırlandı. Azot-doplanmış karbon kuantum noktalarının (N-CQDs) sentezinde, glukozamin karbon kaynağı, üre azot kaynağı olarak kullanıldı. Yöntem olarak pirolizden faydalanıldı. Ayrıca, aynı yöntemle çinko asetat kullanılarak N-CQDs/ZnO kompozitleri hazırlandı ve elektrokemilüminesans (ECL) yöntemiyle karakterize edildi. Bu yöntemle N-CQDs/ZnO kompozitleri hazırlandı ve aynı yöntemle hazırlanan N-CQDs ile karşılaştırıldı ve TEM, fotolüminesans ve XPS analizleri ile karakterize edilerek N-CQDs/ZnO kompozitlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği gösterildi. Ardından, kompozit malzeme ile modifiye edilmiş kağıt tabanlı elektrotlar kullanılarak ECL testleri gerçekleştirildi ve sonuçlar ZnO olmadan elde edilen materyalle karşılaştırıldı. Kompozit malzeme, mükemmel bir ECL performansı sergiledi; büyük yüzey alanı ve yüksek elektron hareketliliği sayesinde ZnO ile modifiye edilen elektrotta belirgin bir luminesans yoğunluğu ve kararlılık artışı sağlandı (Li et al., 2022).

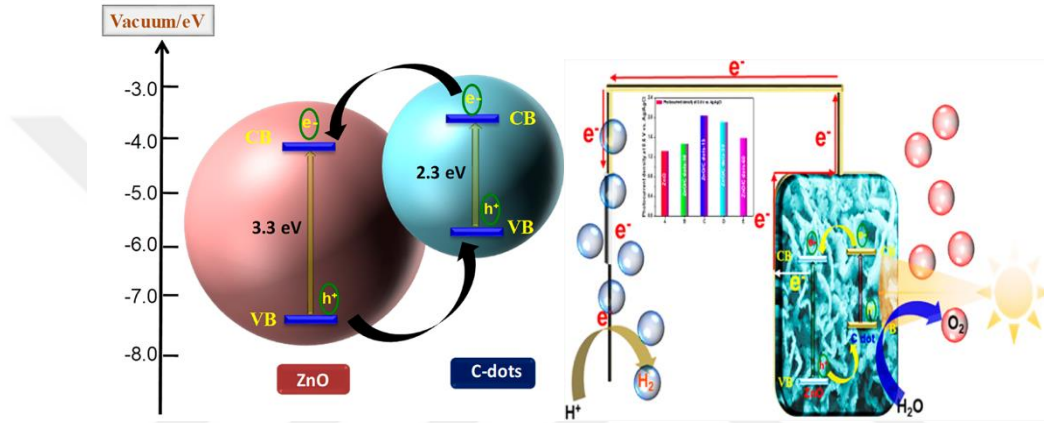
Sharma ve grubu tarafından düşük maliyetli geleneksel bir tıbbi bitki özütü olan *Cissus quadrangularis*'ten yeşil floresan yayan CQDs üretmek için basit, düşük maliyetli, etkin ve çevre dostu bir yöntem geliştirildi. Sentezlenen azot-doplu CQDs nanopartiküllerinin yalnızca sulu çözeltilerde iyi floresan özelliklerini korumakla kalmadığı, aynı zamanda katı formda güçlü floresan özellik sergilediği de görüldü. Azot-doplanmış CQD nanokatalizörlerinin homojen boyut dağılımında (4-9 nm), yeşil floresan yayan, yüksek fotostabiliteye sahip ve yaklaşık %5 kuantum verimine sahip olduğu görüldü. Bunun yanı sıra, NMR, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi, sp^2 ve sp^3 karbon gruplarının yanı sıra sayısız hidrofilik oksijen ve azot içeren grupların varlığını doğruladı. Potansiyel floresans süreçleri de hipotez edildi. Sonuç olarak, *Cissus quadrangularis*'ten üretilen N-CQDs nanokatalizörlerinin QD tabanlı ekranlar ve dönüştürme LED'leri gibi düşük maliyetli uygulamalarda başarılı bir şekilde geliştirildiği deneysel olarak ortaya koyuldu. Ticari UV LED, sarımsı-yeşil bir LED haline getirildi. (Sharma et al., 2022).



Şekil 15. Ucuz geleneksel tıbbi bitki *Cissus quadrangularis*'in basit ve ekonomik yeşil sentez

yöntemiyle, karbon kaynağı olarak kullanılarak hidrotermal prosesle elde edilmesi (Sharma et al., 2022).

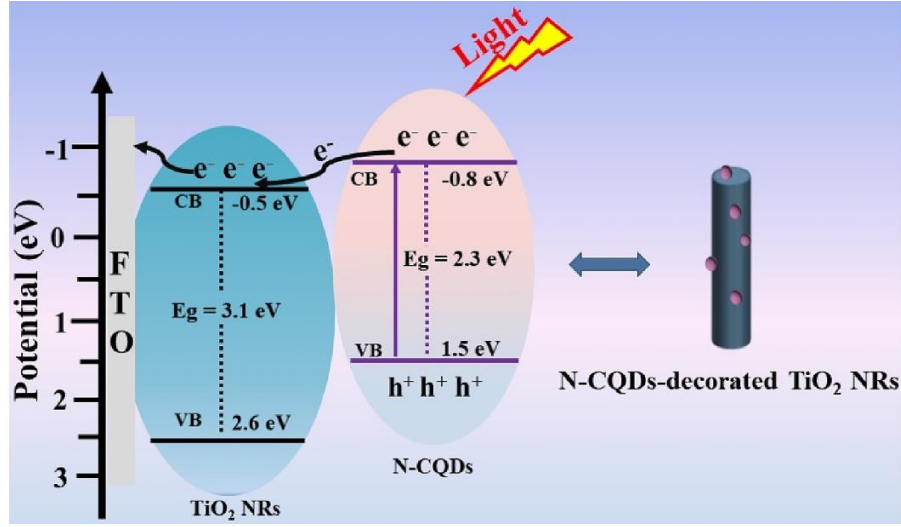
Mahala ve grubu bir çalışmalarında, ZnO ve karbon nokta' nın Tip-II heteroyapısının, fotoelektrokimyasal olarak su bölünmesinde artan fotoanodik performansını değerlendirildi. Çalışma sonucunda ZnO ve C noktalarının bant dizilimlerinden, Tip-II heteroyapının oluştuğu anlaşıldı ve bu yapının C noktaları ile ZnO arasında yük taşıyıcıların rekombinasyonunu engellediği ortaya koyuldu. ZnO ve ZnO/C noktalarının iki boyutlu tabakaları, sırasıyla 1 ve 2 saat boyunca sürekli aydınlatma altında oldukça iyi bir kararlılık sergiledi. Verimli bir fotoelektrot geliştirmek için burada ZnO'nun morfolojisi 0D'den 3D'ye kadar ayarlandı (Mahala et al., 2020).



Şekil 16. ZnO/C Nokta Heteroyapısındaki Bant Hizalamasının Şeması (Mahala et al., 2020).

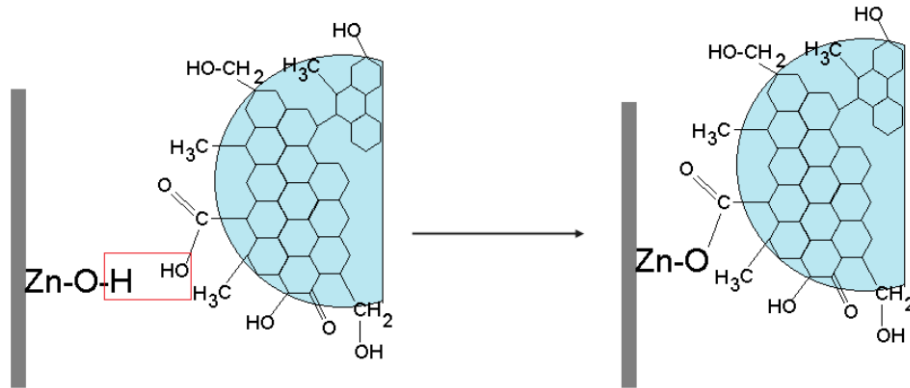
ZnO/C noktalarının tasarlanmış heteroyapısının, saf ZnO'ya göre neredeyse 2 kat daha yüksek bir fotokoruma yoğunluğu gösterdiği ayrıca, ZnO'nun C noktalarıyla duyarlanması, artmış yük taşıyıcı yoğunluğuna ve düşük yük transfer direncine (RCT) sebep olduğu belirlendi..

Yuan ve grubu tarafından, N-doplanmış karbon kuantum noktalarla dekore edilmiş TiO₂ temelli nanoteller, yüksek duyarlılıkla di-2-etilhekzil ftalat (DEHP) tayininde, görünür ışık altında çalışan verimli bir fotoelektrokimyasal (PEC) aptasensörün sentezinde kullanıldı. Kolay bir hidrotermal yöntemle sentezlenen N-CQD dekore TiO₂ NT'lerin, artan görünür ışık adsorplama yeteneğine ve mükemmel PEC performansına sahip olduğu görüldü. Sentezlenen kompozitler, PEC aptasensörünün geliştirilmesi için algılama malzemesi olarak kullanıldı. Amino fonksiyonlu tamamlayıcı zincir (cDNA) önce N-CQD dekore TiO₂ NT'ler üzerine kovalent olarak immobilize edildi, Önerilen PEC aptasensörü, yüksek duyarlılık, seçicilik, kararlılık ve tekrarlanabilirlikle DEHP tespiti için iyi bir tespit performansı gösterdi. Ayrıca, önerilen PEC aptasensörü kullanılarak gerçek çevresel örneklerde DEHP analizleri için tatmin edici sonuçlar elde edildi. Böylece bu yöntemin, çevrede DEHP veya diğer kirleticileri izlemek için yeni bir fikir oluşturduğu belirtildi (Deng et al., 2023).



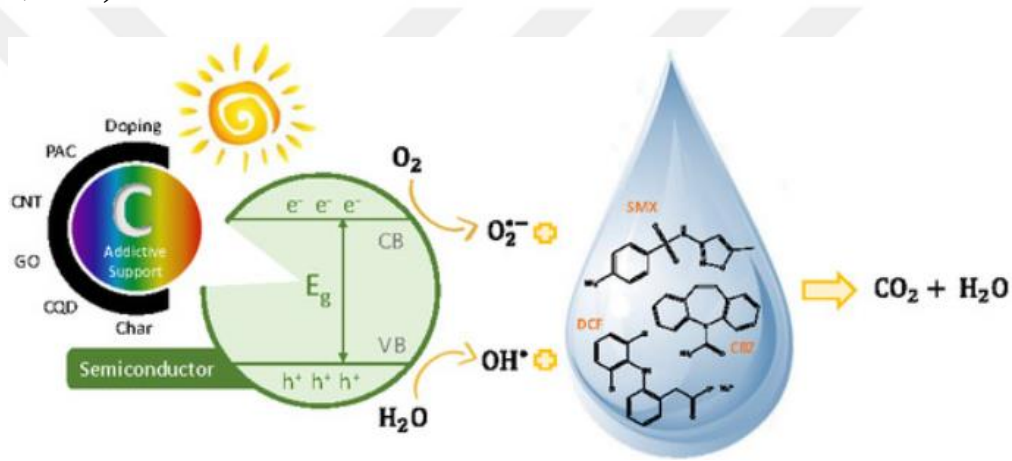
Şekil 17. N-CQDs ile oluşturulmuş TiO_2 NR'larında yüklerin olası ayrılma ve transfer mekanizması (Deng et al., 2023).

Diğer bir çalışmada, Toma ve grubu tarafından karbon kuantum noktalarının (CQDs) çinko oksit ile kombinlendiği hetero yapılar, tek aşamada iki farklı yöntemle hazırlandı: (i) CQD'ların taşıyıcı olarak ticari ZnO'nun kullanıldığı hidrotermal yaklaşım; ve (ii) Çinko asetatın CQD'ların sulu süspansiyonuna eklenmesiyle ZnO/CQD örneklerinin in situ olarak üretildiği bir yaklaşım. İlk olarak, CQD'lar, glukoz dehidrasyonundan kalan humin atıklarının asidik ortamda düşük sıcaklıkta hidrotermal işlemi (LHT) ile hazırlandı. Bu örnekler, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi difüz yansıma (DRIFT) ve UV-görünür spektroskopisi gibi çeşitli tekniklerle karakterize edildi. Bu materyallerin fotokatalitik davranışı metilen mavisi (MB) parçalanması üzerinde araştırıldı. Buna uygun olarak, fotokatalitik aktivite ile ZnO/CQD'ların intrinsik özellikleri arasında bir ilişki bulunduğu kanıtlandı. En yüksek fotokatalitik aktivitenin, dar boyutlu CQD'ların ZnO üzerine çok iyi dispers olduğu heteroyapıyla elde edildiği ve görünür ışık altında ve 180 dakika içinde MB'nin %97.6 oranında parçalandığı rapor edildi (Toma et al., 2022).



Şekil 18. Karbon Kuantum Noktalarının karboksil grupları ile ZnO'nun hidroksil grupları arasındaki esterleşme tepkimesinin şematik gösterimi (Toma et al., 2022).

Karbamazepin, diklofenak ve sülfametoksazol, geleneksel atık su arıtım proseslerinde dirençli davranışları ve çevrede kalıcılıkları nedeniyle önemli hedef bileşiklerdir. Mestre ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, yarı iletken/karbon malzemeler kullanılarak farmasötik bileşiklerin fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasıyla ilgili araştırma yapılmış ve karbonun güneş ışığı altında yarı iletkenin performansını artırmadaki rolü vurgulanmıştır. Yarı iletken/karbon malzemelerinin fotokatalitik olarak karbamazepin, diklofenak ve sülfametoksazol'ü uzaklaştırmada literatür verileri ele alınmış ve karbonun güneş ışığı altındaki yarı iletken performansını nasıl artırdığı vurgulanmıştır. Genel olarak, karbon malzemelerinin kırmızıya kayan emisyonu teşvik ettiği ve daha etkin yük ayrışmasına katkıda bulunduğu, böylece kompozit fotoaktivitesini artırdığı gösterilmiştir. Karbon, katkı maddesi olarak (C-dopant) olarak eklenmiştir ve çoğu durumda TiO_2 test edilen yarı iletken olmuştur. (Mestre and Carvalho, 2019).



Şekil 19. Yarı iletken/karbon malzemeler kullanılarak farmasötik bileşiklerin fotokatalitik olarak uzaklaştırılması (Mestre and Carvalho, 2019).

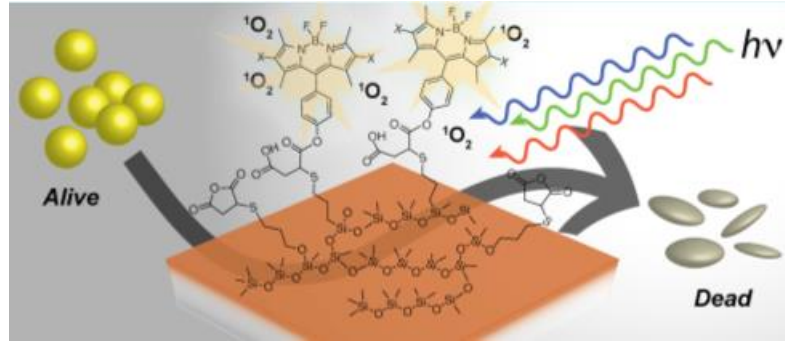
Unal ve grubu tarafından yapılan çalışmada, Rheum ribes bitkisinin taze ve kurutulmuş sap özütlerini kullanarak gümüş nanopartiküllerinin (AgNPs) çevre dostu bir yöntemle sentezi geliştirilmiştir. Bu çalışmada, Türkiye'nin Tunceli bölgesinden toplanan R. ribes bitkisinin özütü kullanılarak "yeşil kimya" yöntemiyle AgNP sentezlendi. Ag NP biosentezi için en uygun koşullar, UV-vis sonuçlarına göre 1 mM AgNO_3 , 1/3 (bitki/ AgNO_3) oranı, pH 3-3,5 ve 37°C olarak belirlendi. AgNPs, kurutulmuş ve taze R. ribes bitki özütleri kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlendi. Bu sentez UV-Vis spektroskopisi ile teyit edildi ve TEM, SEM, XRD, DLS ve FT-IR analizleri ile karakterize edildi. Ayrıca, d-AgNPs'nin sulu ortamda daha az aglomerasyon gösterdiği ve AgCl NP oluşumuna yol açan Cl miktarının f-AgNPs'ye göre daha düşük olduğu gözlemlendi. Kurutulmuş bitki özütü kullanılarak sentezlenen AgNP'ler (d-AgNPs), yüksek kararlılığa ve dar boyut dağılımına sahip olup, HUVEC ve A. salina üzerinde sitotoksik analizlerde kullanıldı. MTT analizi sonuçlarına göre d-AgNP'ler, HUVEC hücreleriyle 100 mg/mL'ye kadar uyumlu olduğu bulundu. Bununla birlikte, sucül toksisitenin

artan konsantrasyon ve maruz kalma süresiyle birlikte arttığı görüldü. En yüksek ölüm oranı 72 saatte 50 ppm'de gözlemlendi. *A. salina* tarafından alınan AgNPs'nin %20-30'u eliminasyon yoluyla uzaklaştırıldı. *A. salina* birikimi, ölüm oranı ve iyon salınım miktarı, kimyasal sentezle elde edilen NP'lere göre daha düşüktü. Sonuç olarak bu çalışmanın, *R. ribes* bitki özütü kullanılarak sentezlenen AgNPs ile tıbbi ve çevresel teknolojiler gibi birçok alanda doğal, ucuz ve çevre dostu bir üretim sağlayabileceği görüldü (Unal and Egri, 2022).



Şekil 20. Biyosentez yoluyla üretilen Gümüş Nanoparçacıklarının (AgNPs) akış şemasını göstermektedir (Unal and Egri, 2022).

Fotosensör oksijen üretimi yoluyla patojenleri öldüren fotoaktif antimikrobiyal yüzeylerin geliştirilmesi, tıbbi cihazlarda ve hastane dokunmatik yüzeylerinde uygulamalarla hasta güvenliğini ve refahını artırmak için son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Ancak, bu tür yüzeyler genellikle fotoaktif maddeleri bir polimer matrise entegre etmek için karmaşık yöntemlere ihtiyaç duyar. Bu da kaynaklar açısından yoğun bir süreç olabilir çünkü sadece yüzeydeki bölümün bakterilere karşı etkili olduğu göz önüne alındığında, bu materyallerin kullanımı daha fazla kaynak gerektirebilir. Ayrıca, bu tür maddelerin polimer matristen sızma riski vardır, bu da biyoyumluluk ve hasta güvenliği sorunlarına yol açabilir. Bu çalışmada, Peveler ve grubu etkili bir yöntemi geliştirdi. Gelişmiş singlet oksijen üretimi ve buna bağlı olarak artan antimikrobiyal etki için ağır atom üçlü hassaslaştırma kullanarak silikon tabanlı bir materyal oluşturuldu. Bu materyal, tek katmanlı fotoaktivasyon ajanını kovalent olarak içerir. Boron-dipirometan adlı bir bileşiği kullanarak, reaktif bir uç grubuna ve poli(dimetilsiloksan) adlı polimer zincire kovalent olarak bağlanan brom (Br) atomları eklendi. BODIPY duyarlılayıcı üzerine ağır atomların eklenmesi, geliştirilmiş singlet oksijen üretimine olanak tanıdı ve antibakteriyel testler, Br içeren BODIPY'nin PDMS'ye bağlı olarak *S. aureus* miktarında büyük ölçüde azalmaya neden olduğunu gösterdi, Br olmadığında ise 5 saat sonra bile az bir etki görüldü. BODIPY-Br örneği etkili antibakteriyel etkinlik elde etti, ölçülemeyen düzeyin altına bakteri miktarını düşürdü.

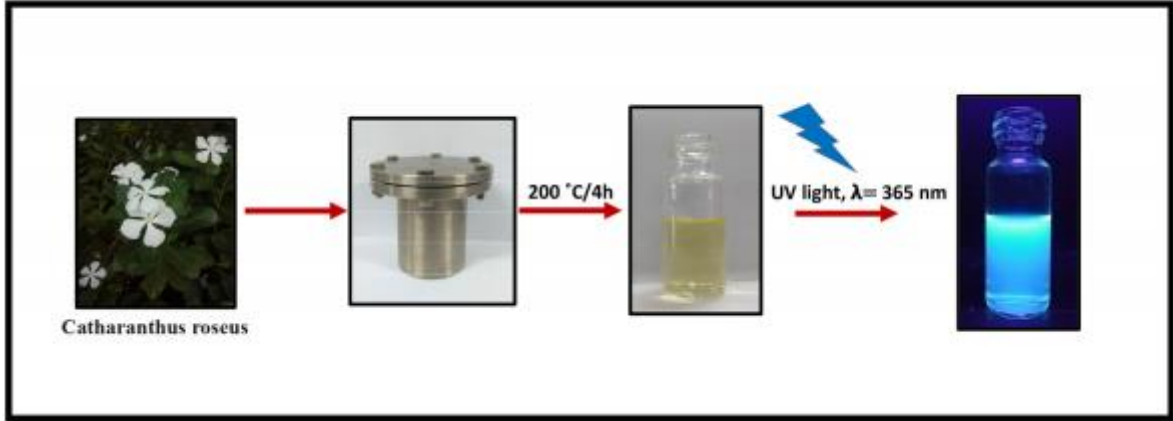


Şekil 21. Fotosensör oksijen üretimi yoluyla patojenleri öldüren fotoaktif antimikrobiyal yüzeylerin geliştirilmesini gösteren şema

Bu malzemenin singlet oksijen üretme ve *Staphylococcus aureus*'u öldürmedeki etkinliği ortaya koyuldu ve gelecekteki antimikrobiyal yüzey gelişimi için nasıl kolayca değiştirilebileceği önerildi. Bu çalışmada, potansiyel olarak hastane kaynaklı enfeksiyonların önlenmesi ve tedavisi için sağlık cihazlarında kullanılabilecek, kovalent bağlı, fotosensitize edilmiş bir antimikrobiyal materyal gösterildi. Br olmadığında ise 5 saat sonra bile az bir etki görüldü. İyotlu bir BODIPY analogu kullanarak daha güçlü $1O_2$ üretebilen bir PDMS sentezlemek mümkün olabilir. Ancak, bu çalışmada, ön denemeler iyodo-BODIPY veriminde düşüklüğe işaret etti ve sonraki kovalent bağlanma adımlarında sentetik komplikasyonları ortaya çıkardığı için bu yöntem takip edilmedi. BODIPY-Br örneği etkili antibakteriyel etkinlik elde etti, ölçülemeyen düzeyin altına bakteri miktarını düşürdü, ancak iyotlu analogların kullanımı daha hızlı antimikrobiyal aktiviteye veya düşük ışık koşullarına sahip bölgelerde etkili olabilir. Bu durum, düşük aydınlatma koşullarına sahip bölgelerde kullanım alanını genişletebilir (Peveler *et al.*, 2018).

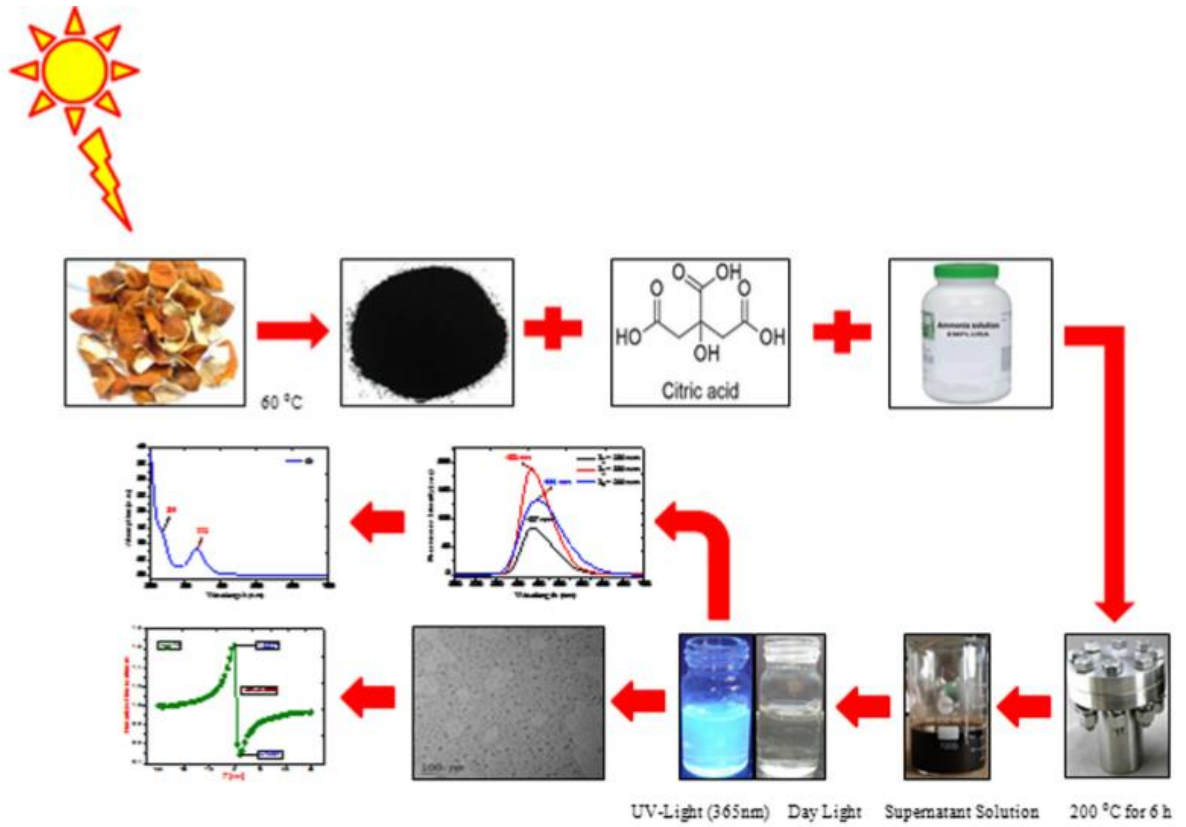
Thanigaivelan Arumugham ve arkadaşları çoklu iyon algılama ve biyo görüntüleme uygulaması için floresan CQD hazırlamak için kolay, etkili ve yeşil yöntem uygun bir strateji sundu. Hidrotermal karbonizasyon tekniği ile CQD hazırlamak için tek potlu sentetik yöntem olarak kabul edilen ve herhangi bir pasifleştirici ve oksitleyici ajan olmadan karbon kaynağı olarak Pervane çiçeği (*Catharanthus roseus* (beyaz)) yaprakları kullanıldı. Sentezlenen karbon yüksek floresans (FL) emisyonu, suda yüksek çözünürlük, kararlılık ve toksik olmama gibi önemli avantajlara sahipti. deney aşamasında yapılan Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX), oksijen ve azot bileşimi ile zenginleştirilmiş CQD yüzeylerini doğruladı. Transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), ortalama CQD boyutunun 5 nm civarında olduğunu ortaya koydu. Hazırlanan CQD'nin maksimum kuantum verimi 330 nm eksitasyon dalga boyunda %28,2 idi. Farklı pH değerinin CQD'nin floresan davranışı üzerindeki etkisi sistematik olarak incelendi. Ek olarak, CQD antioksidan aktivitesini ve MCF-7 hücrelerine karşı biyolojik görüntülemeye kullanılması

potansiyelini sergiledi. MTT analizi iyi biyoyumluluk sonuçları gösterdi. Son olarak, CQD'den türetilen önerilen Pervane çiçeği (*Catharanthus roseus* (beyaz)) yaprakları, kanser teşhisi ve tedavisi için algılama probu ve ayrıca çevresel su analizi alanında iyonlar (Al^{3+} ve Fe^{3+}) olarak umut vaat edebilir olduğunu belirlediler (Thanigaivelan Arumugham *et al.* 2019).



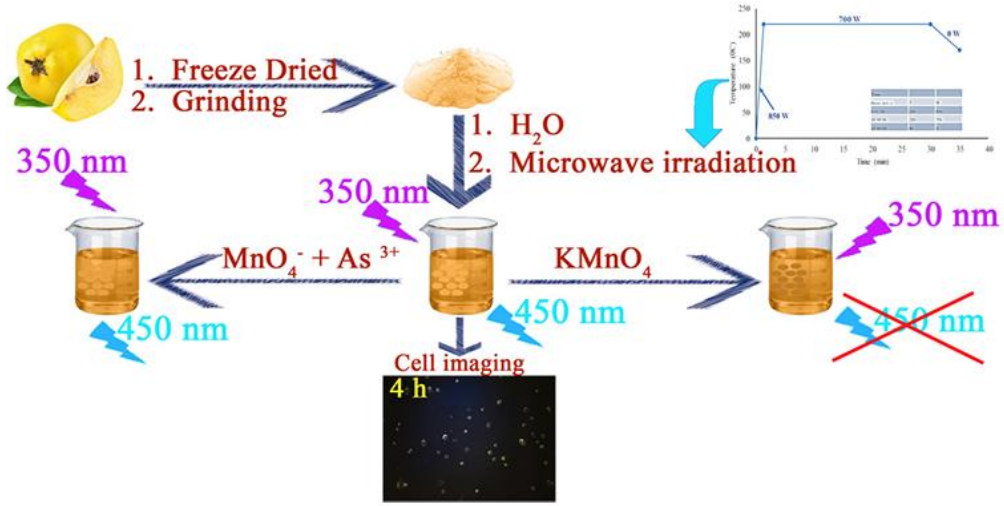
Şekil 22. Pervane çiçeği (*Catharanthus roseus* (beyaz)) deney aşaması Arumugham *et al.* 2019)

Surendran ve grubu tarafından portakal kabukları kullanılarak hidrotermal yöntemle karbon kaynağı olarak CQD sentezi başarıyla gerçekleştirildi. Basit ve çevre dostu bir hidrotermal yöntem, turuncgillerin atık kabukları kullanılarak karbon kuantum noktalarının (CQDs) hazırlanmasında kullanıldı. Elde edilen CQD'ler yüksek çözünürlüklü iletim elektron mikroskopisi, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve toz X-ışını kırınım (PXRD) analizleri ile karakterize edildi. CQD'lerin doğrusal optik özellikleri ultraviyole (UV) - görünür aralıkta incelendi. Bu kolay ve çevre dostu sentez yöntemi, hazırlanan karbon esaslı malzemenin morfolojisi, partikül boyutu ve yüzey alanı üzerine olumlu etkiler sağladığını göstermiştir. FT-IR spektrum analizi, portakal kabuklarının başarıyla karbon kuantum noktalarına dönüştürüldüğünü göstermiştir. Floresan spektrumdan elde edilen verilere göre, bu parçacıklar görünür ışığa %11,37 verimlilikle yanıt verdiler ve floresan görüntüleme alanında kullanılabilecek potansiyele sahip olduğu ve . Z-tarama analizinin olumlu sonuçları, karbon kuantum noktalarının fotonik cihaz uygulamaları için umut vaat eden bir malzeme olduğunu göstermektedir (Surendran *et al.*, 2020).



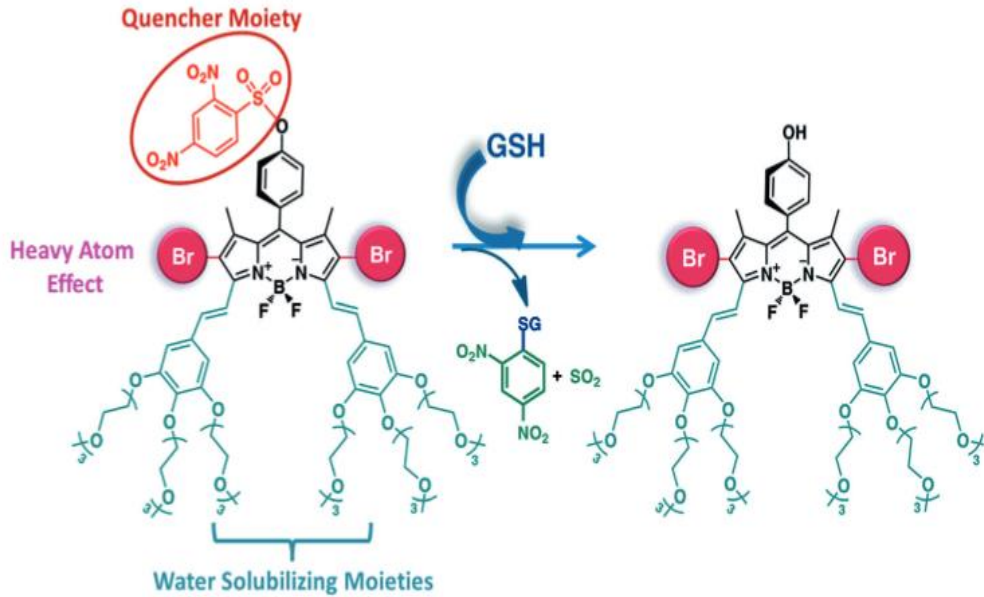
Şekil 23. Portakal kabuklarından karbon kuantum noktalarının sentez şeması

Ramezani ve grubu tarafından yapılan bu çalışmayla yüksek kararlı ve fosforesan özelliklere sahip çok renkli karbon kuantum noktaları (CQD'lar), ayva meyvesi (*Cydonia oblonga*) tozu kullanılarak tek adımda mikrodalga ışımasını kullanarak hazırlandı. Hazırlanan CQD'lar, farklı mikroskopik ve spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edildi. Sonuçlar, hazırlanan parçacıkların ortalama boyutunun 4.85 ± 0.07 nm olduğunu gösterdi. CQD'lar, 350 nm'de uyarıldığında 450 nm'de maksimum emisyon yoğunluğuna ve %8.55 verimine sahipti. Mikrodalga ile 30 dakikada hazırlanan CQD'lar, 200°C'de Teflon kaplamalı paslanmaz çelik gövdeli otoklavda hidrotermal olarak sentezlenenlerle karşılaştırıldı. CQD'ların yüksek performanslı sıvı kromatografik/fotodiyot dizili dedektör değerlendirmesi, karbon noktalarının farklı yüzey işlevselliğini ortaya çıkardı. Katyonlar arasında Fe^{3+} , anyonlar arasında ise MnO_4^- , 450 nm'deki fotoluminesansı güçlü bir şekilde söndürdü. Böylece As^{3+} 'ün MnO_4^- tarafından oksidasyonu, sulu çözeltilerde arsenik analizinin temelini oluşturdu (Ramezani et al., 2018).



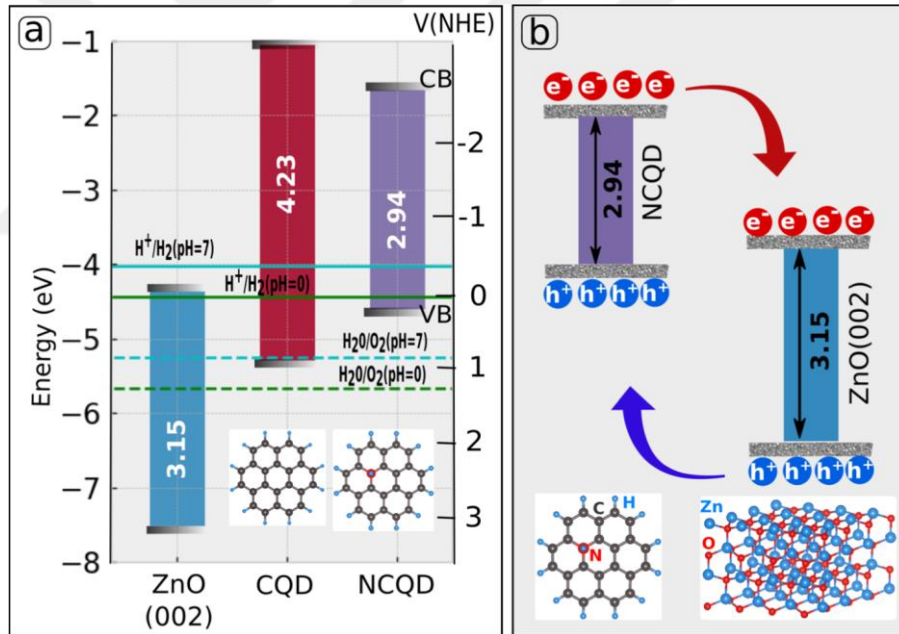
Şekil 24. Ayva kullanılarak elde edilen karbon kuantum noktalarının sentez şeması

Fotodinamik etkinin ilk ortaya çıkmasından bu yana , bir boyanın etkileşimi yoluyla moleküler oksijenin ışığa duyarlılaştırılmasıyla sitotoksik singlet oksijen üretimi büyük ilgi görmeye başladı.Bu, çoğunlukla çeşitli kanserlerin ve kanser dışı endikasyonların foto-dinamik tedavisi (PDT) olan tıbbi uygulamalarından kaynaklanmaktadır.Bu çalışmada Turan ve grubu tarafından kanser hücrelerindeki yüksek hücre içi glutatyon konsantrasyonları göz önünde bulundurularak, sadece elektron alıcı modülünün glutatyon aracılı bölünmesinden sonra sitotoksik singlet oksijen üretebilen bir dizi BODIPY tabanlı duyarlılaştırıcı tasarlandı ve sentezlendi. Hücre kültürü çalışmaları, bu tasarımı doğruladı , aynı zamanda fotosensitizerin hücre içine alınmasında nispeten hidrofobik söndürücü modül için ek bir rolünün olabileceğini önerdi (Turan et al., 2014).



Şekil 25. Kafesli fotosensitizerlerin GSH aracılı aktivasyonu için çalışma modu (Turan et al., 2014).

Mandal ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada nonmetal azot-dopeli karbon noktalarının (NCQD) ZnO nanotüpleri (NR) ile hibridleştirilmesi, mor ötesi (UV) ışımada rodamin B'nin daha iyi fotokatalitik parçalanmasına olanak sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Yapısal karakterizasyon, XRD, XPS, FT-IR ve HRTEM ölçümleri ile doğrulanmış, optik özellikler ise UV-Vis emilim spektroskopisi ve fotoluminesans çalışmaları kullanılarak incelenmiştir. ZnO NR kullanarak boyar madde parçalanması yaklaşık %69 olarak kaydedilirken, ZnO/NCQD'nin performansı, dokuz dakika UV ışması sonrasında yaklaşık %90'a yükselmektedir. Ayrıca, yeniden kullanılabilirlik testi, ZnO/NCQD'nin çıplak ZnO'ya göre fotokorozyon altında daha iyi bir kararlılık sergilediğini öne sürmektedir. Döngüsel voltametri çalışması, fotoindüklenmiş elektron-boşluk çiftlerinin kaynağının NCQD ve ZnO arayüzeyleri arasında kurulan heteroyapıdan geldiğini doğrular niteliktedir. ZnO/NCQD sisteminin fotokatalitik üstünlüğüne dair bir anlayış, yoğunluk fonksiyonel teori çalışmasıyla elde edilmiştir. Bu, heteroyapı bileşenlerinin uygun bant diziliminin, çevresel iyileşme yönündeki bu deneysel çabanın temel faktörü olduğunu göstermektedir (Mandal et al., 2021).



Şekil 26. (a) Altıgen farklı karbon kuantum noktaları (CQD) ile karşılaştırıldığında ZnO (0 0 2) yüzeyinin vakum enerjisine göre bant hizalaması ve (b) ZnO ve NCQD arasında Tip-II heteroyapı oluşumunun şematik diyagramı

Yüksek miktarda su kirliliğine neden olan RhB boyasının parçalanması amacıyla, ekonomik bir kimyasal yöntem kullanılarak ZnO NR, NCQD ve bunların kompozitleri sentezlendi. XRD analizi, NCQD'lerin doğuştan amorf yapısını ortaya çıkardı, aynı zamanda HRTEM görüntüleri ZnO nanorodlarının (002) yönünde $\sim (850 \pm 50)$ nm uzunluğunda ve $\sim (120 \pm 30)$ nm genişliğinde şekillendiğini doğruladı. EDX analizi ile NCQD'lerin ZnO nanorodları üzerinde büyük ölçüde yayıldığı bulundu. Bu ZnO/NCQD heteroyapılarının

oluşumu sayesinde kompozitlerin bant aralıkları etkili bir şekilde azaldı. Kompozitlerdeki fotoluminesans sönümlenmesinin, NCQD'lerin yük transfer sürecinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Yük transfer mekanizması, döngüsel voltammetri çalışması kullanılarak analiz edildi ve ZnO/NCQD-2'nin daha iyi fotokatalitik ve fotoiletken verimliliğine sahip olmasının nedeni olarak artan elektron-boşluk ayrımının etkili olduğu ortaya koyuldu. Ayrıca, geri dönüşüm testi, ZnO/NCQD kompozitlerinin fotokorozyona karşı daha az duyarlı olduğunu ve ZnO yüzeyinin bir kısmının NCQD'lerle kaplandığını gösterdi.

Literatür taramalarına göre, karbon kaynağı olarak çeşitli organik bileşiklerini kullanarak karbon kuantum noktaların hazırlandığı ve bunların fotokatalitik uygulamalarda kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Ancak bitkisel kaynaklı karbon kuantum noktaların yarı iletkenlerle desteklenip fotokatalitik uygulamalarda kullanıldığı çalışmalar az sayıdadır. Özellikle bu tip katalizörlerin boya gidermek için kullanıldığı çalışmalara rastlanırken; ilaç gideriminin kullanıldığı çalışmalar yok denecek kadar azdır. Ayrıca bodipy türevleri olan boyaların yarı iletkenlerle desteklenip fotokataliz prosesinde uygulamalarının yapılması literatüre yeni girmeye başlamıştır. Tasarladığımız tipte bir katalizöre bildiğimiz kadarıyla literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmada yörenizde bol miktarda yetişen doğal bir kaynaktan yola çıkarak **yeşil sentez** dediğimiz yöntemle sentezlenen etkin, yüksek performanslı yeni nesil katalizörü kullanarak **yeşil yöntem** dediğimiz fotokataliz prosesi ile ciddi problemlere yol açan ilaç atıklarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını sağlayarak **sürdürülebilir çevre ve sürdürülebilir enerjiye** katkıda bulunacaktır. Çalışma sonucu elde edilen sonuçlara dayalı olarak daha sonraki aşamalarda hazırlanan katalizörlerin fotodinamik terapideki etkinliğinin değerlendirildiği yeni projeler için zemin oluşturacaktır.

MATERYAL ve METOT

Bu bölümde, tez kapsamında kullanılan materyaller, kimyasallar, çözücüler ve sentez yöntemleri tanımlanmış ve elde edilen yapıların karakterizasyonu ile ilgili bilgi verilmiştir.

Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

Çözücü olarak suyun kullanıldığı bölümlerde saf su kullanıldı. Tüm kimyasallar ve çözücüler, aksi belirtilmedikçe daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.

Tablo 2. Kullanılan Kimyasallar

Madde	Kimyasal Formülü	Üretici Firma
Titanyum (IV) etoksit	TiO ₂ (>%99)	Fluka Analytics
Aseton	Ace (%99,5)	IsoLab
Etil alkol	EtOH (mutlak, %99,9)	Fluka Analytics
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂ (%35 H ₂ O)	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit	HCl (%37)	Fluka Analytics
Nitrik asit	HNO ₃ (%67)	Merck
Tetrasiklin	TC (%≥95)	Sigma-Aldrich
Üre	H ₂ N-CO-NH ₂ (%99)	Fluka Analytics
Sulfametaksazol	SMX (%96)	Alfa Aesar
Çinko asetat dihidrat	ZnCH ₃ COO ₂ H ₂ O (% 99)	Sigma-Aldrich
Hekzametilentetraamin	C ₆ H ₁₂ N ₄ (% 99)	Sigma-Aldrich
Etilendiamin tetraasetik asit EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ (% 99)	Sigma-Aldrich
Potasyum İyodür	KI (% 99)	Sigma-Aldrich
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄ (% 99)	Sigma-Aldrich
IPA	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich
Potasyum iyodat	KIO ₃	Sigma-Aldrich

Kullanılan Yardımcı Cihazlar

Tablo 3. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi

Tür	Model	Üretici Firma, Ülke
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Heidolph	Heidolph, Almanya
Fırın	Mettler Toledo 2736	Köttermann,Almanya
pH- metre	Mettler Toledo	Mettler Toledo-Çin
Kül fırını	Lenton	Lenton-İngiltere
Ultrasonik banyo	Bandeli Sonorex	Panadent,Almanya
Termostatik çalkalayıcı	Julabo SW22	Julabo,Almanya
UV-A lambası (8W-16W)	F8T5 BLB	Philips,Hollanda
UV-B (16W)	29 84 40 Herolab	Herolab,Almanya
UV-C (16 W)	Sylvania	Sylvania,Almanya
Uv-vis spektrofotometre	Varian Cary 100	Varian, Inc.,Avustralya
Zetametre	Zeta Meter 3.0 ⁺	Zeta-Meter, Inc., ABD
Santrifüj	Hettich EBA 20	Hettich, Almanya
Terazi	AS 220.R2	RADWAG, Polonya
Mikropipet	Eppendorf Research Plus®	Eppendorf, Almanya
Mikropipet uçları	Eppendorf epT.I.P.S.® Tip	Eppendorf, Almanya
Kuvars küvet	100-QS Hellma	Hellma analytics,Almanya
Cam malzemeler	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Saf su cihazı	GFL 2012	GFL, Almanya
Puar	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Parafilm	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Plastik şırınga	Genject	Genject, Türkiye
Süzgeç kağıdı	Whatman, 1442 110	Whatman,Inter. Ltd.İngiltere
Fotoreaktör	Borosilikat cam	Çalışkan cam Co.Türkiye

Deneysel Kısım

Katalizörlerin sentezi

N-CQDs, TiO₂, N-CQDsTiO₂ ve N-CQDsTiO₂/ETNE4 katalizörlerinin sentezi

Bu çalışmanın ilk kısmında kullanılacak katalizörler ucuz ve basit bir yöntem olan hidrotermal yöntemle göre hazırlandı. N-CQDs nano partitüküllerinin hazırlanmasında yapsında bol miktarda ışığa karşı duyarlı antrokinon, flovanoid ve kinon bulunan etken maddelerinden dolayı karbon kaynağı olarak kullandığımız Işkın (*Rheum Ribes L.*) bitkisi Eylül ayında Erzurum'un Horasan yöresinden tüm deneylere yetecek kadar çok miktarda toplandı, kurutuldu, öğütüldü ve

deneylerde kullanmak üzere saklandı. Toplanan *Rheum Ribes* L. bitkisinin herbaryum örnekleri Erzurum Atatürk Üniversitesi Biyoçeşitlilik Uygulama ve Araştırma merkezine gönderildi.

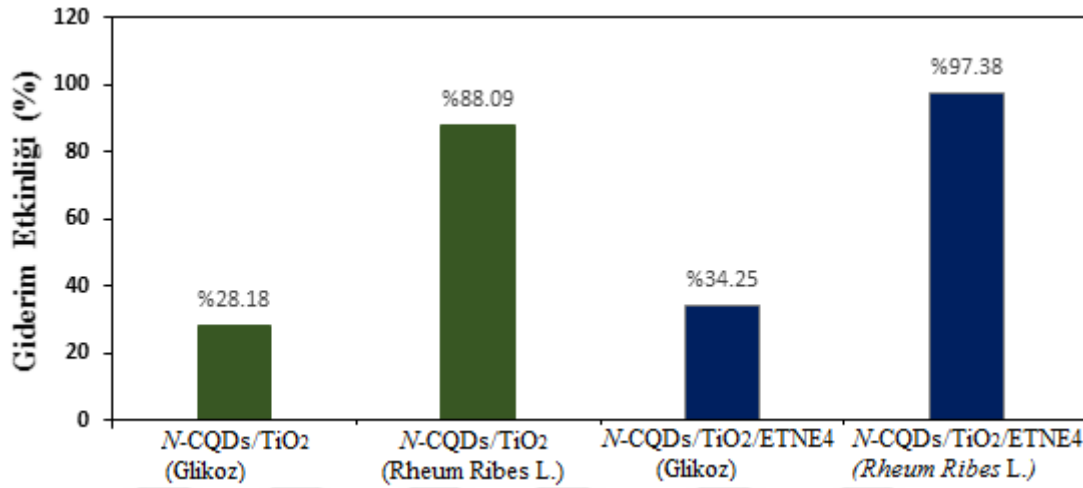


Şekil 27. Erzurum Atatürk Üniversitesi Biyoçeşitlilik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin Biyoçeşitlilik Koleksiyonları Müzesi içerisinde yer alan herbaryum saklama deposu.

İlk olarak bitkinin çeşitli çözücüler(hekzan, etanol, metanol) kullanılarak ekstraksiyonu yapıldı ve bu ekstrakt kullanılarak karbon kuantum noktalar sentezlenip TiO_2 ve ZnO ile katkılındı. Ancak bu şekilde elde edilen katalizörün fotokatalitik göstermediği görüldü. Bu sonuçtan fotokatalitik etkinliği için gerekli olan bileşenlerin ekstrakte edilemediği anlaşıldı. Bu sefer *N*-CQDs sentezinde *Rheum ribes* L. bitkisinin kurutulup toz haline getirilen gövde kısmından *N*-CQDs sentezlenerek TiO_2 ve ZnO ile kombinlendi. Elde edilen katalizörün yüksek etkinlikte fotokatalitik aktivite gösterdiği görüldü. Bu durumda bitkinin gövde kısmı alınarak kurutuldu, öğütüldü ve tüm deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklandı.

Biz *N*-CQDs sentezinde başka bir doğal kaynak kullandığımızda aynı sonuca ulaşım ulaşamayacağımızı merak ettik. Bunun için karbon kaynağı olarak doğal bir materyal olan glikozu kullanarak *Rheum Ribes* bitkisiyle yaptığımız işlemin aynısını glikoz için uygulayıp karbon kuantum noktalar elde ettik. Ve yine aynı prosedürle *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 katalizörlerini sentezledik. Deneylerde kullandığımız ilaçlarla glikozdan hazırladığımız katalizörlerin fotokatalitik etkinliğine baktığımızda *Rheum Ribes* L.'yi kullanarak sentezlediğimiz katalizörlerin daha yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu gördük. Karşılaştırma sonuçları Şekil 28'de özetlendi. Şekilden görüldüğü gibi, glikozdan hazırladığımız *N*-CQDs/ TiO_2 ile %28.18 SMX giderim etkinliğine ulaşılırken, *Rheum Ribes* L.'den hazırladığımız katalizörle %88.09 değerine ulaşıldı. Aynı şekilde glikoz kökenli *N*-

CQDs/TiO₂/ETNE4 ile TC giderim etkinliği % 34.25 olurken, *Rheum Ribes* L. kullanarak hazırladığımız katalizörle bu değer %97.38'e ulaştı. Formülü C₆H₁₂O₆ olan glikoz yapısında hidroksil grupları içermektedir. Fakat *Rheum Ribes* L. bitkisi ise bol miktarda flavonoid, antrokinon ve diğer etken bileşenlerden oluşmaktadır. Buradan karbon kuantum noktalarının sentezinde herhangi bir karbon kaynağının kullanılmasının yeterli olmadığı, kaynağın içerdiği fonksiyonel grupların ve diğer bileşenlerin fotokatalitik etkinlikte yüksek öneme sahip olduğu anlaşıldı. Ve *Rheum Ribes* L bitkisinin içeriğindeki flavonoid ve antrokinon gibi bileşenlerin katalizörün fotokatalitik performansındaki rolü ortaya koyuldu.



Şekil 28. Karbon kaynağı olarak glikoz ve *Rheum Ribes* L.'den hazırlanan N-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂ ve TiO₂/ETNE4 ile oluşturduğu katalizörlerin SMX ve TC gideriminde gösterdiği fotokatalitik performanslarının karşılaştırması

N-CQDs/TiO₂ ve TiO₂ fotokatalizörlerinin sentezi, Hazarika ve grubu tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir (Hazarika and Karak, 2016). N-CQDs/TiO₂ nanokompoziti, Şekil 29'da verilen akış şemasındaki deneysel adımlar izlenerek ucuz ve basit bir yöntem olan hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Saf TiO₂ nanopartikülleri de N-CQDs nanopartikülleri eklenmeden aynı prosedürle sentezlenmiştir.

Azot katkılı karbon kuantum nokta (N-CQDs) sentezi

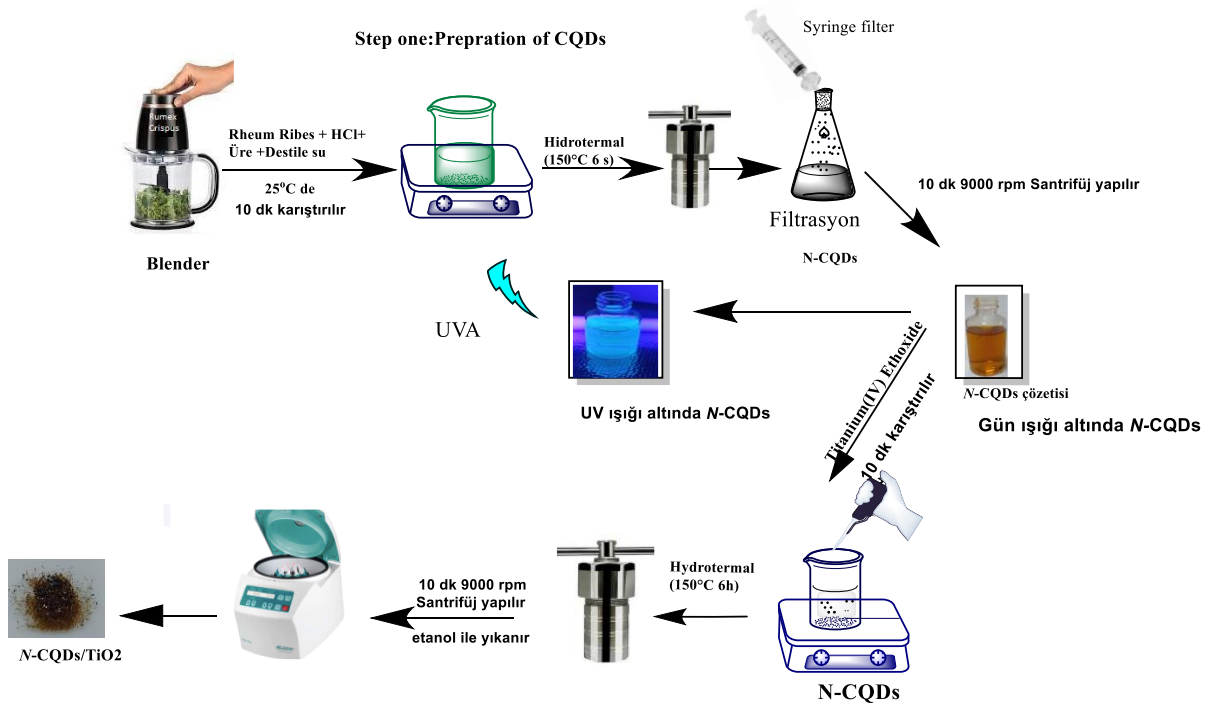
0,5 g *Rheum ribes* L. 25 mL saf su ile karıştırıldı. Bu karışıma 0,3 g üre ile 15 mL HCl eklendi ve 100 mL'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı. 6 saat boyunca 150°C'de sıcaklık kontrollü bir fırında tutuldu. Otoklav oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soluk sarımsı çözelti elde edildi ve reaksiyona girmemiş organik fraksiyonları ve istenmeyen büyük partikülleri uzaklaştırmak için 0,45 µm membran filtreden süzüldü. Son olarak, saflaştırılmış N-CQDs çözeltisi temiz bir cam şişede toplandı ve deneylerde kullanılmak üzere 5 °C'de saklandı (Hazarika and Karak, 2016).

Titanyum oksit (TiO₂) sentezi

Grubumuz tarafından geliştirilen yöntemle, titanyum dioksit (TiO₂) sentezi tek aşamalı hidrotermal bir süreçle gerçekleştirildi. İlk adımda, 15 mL derişik HCl ve 25 mL damıtılmış su karıştırılarak bir çözelti elde edildi. Bu çözeltiye 0,3 g üre eklenerek 10 dakika boyunca homojen bir karışım sağlandı. Ardından, 1,6 mL Ti(IV) etoksit yavaşça eklenerek çözeltiye entegre edildi. Karışım güçlü bir şekilde 15 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra, elde edilen çözelti teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı. Otoklav, 150°C'de sıcaklık kontrollü bir fırında 6 saat boyunca tutuldu. Reaksiyonun sonucunda oluşan süspansiyon, 9000 rpm hızında 10 dakika boyunca santrifüj edildi ve 80°C'de 7-12 saat arasında etüvde kurutuldu.

N-CQDs /TiO₂ sentezi

N-CQDs/TiO₂ katalizörünün sentezi yine hidrotermal prosesle in situ olarak gerçekleştirildi. Bu amaçla, 0,5 g *Rheum ribes* ve yukarıda tarif edildiği gibi hazırlanan N-CQDs çözeltisinden alınan 10 mL çözelti, 40 mL saf su ile karıştırıldı ve karışım 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 1,6 mL titanyum (IV) etoksit damla damla eklendi ve 10 dakika karıştırıldı. Karışım 100 mL iç hacme sahip Teflon donanımlı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 6 saat boyunca 150 °C'de sıcaklık kontrollü bir kül fırınında tutuldu. Otoklav oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaksiyondan sonra elde edilen süspansiyon 9000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve ardından 80°C'de 7-12 saat boyunca etüvde kurutuldu (Hazarika and Karak, 2016). Elde edilen N-CQDs/TiO₂ katalizörü deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklandı.

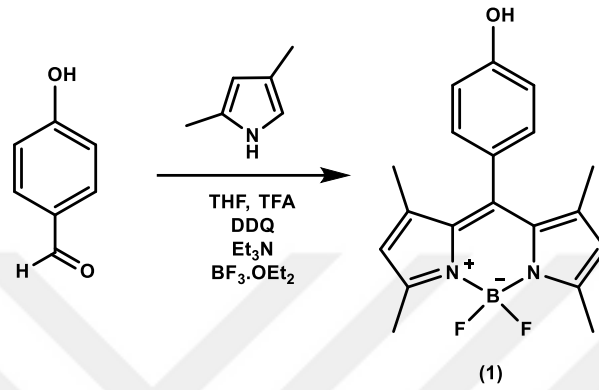


Şekil 29. N-CQDs/TiO₂ nanokatalizör sentezinin şematik gösterimi

Deneyin ikinci basamağında hazırlanan *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü fotoduyarlayıcı özelliği yüksek olan bodipy türevi bir boyayla(ETNE4) etkileştirildi ve ternary *N*-CQDs/TiO₂/bodipy katalizörü hazırlandı. Hazırlanan bu katalizörün aktivitesi sulu çözeltideki Tetrasiklin (TC) gideriminde incelendi.

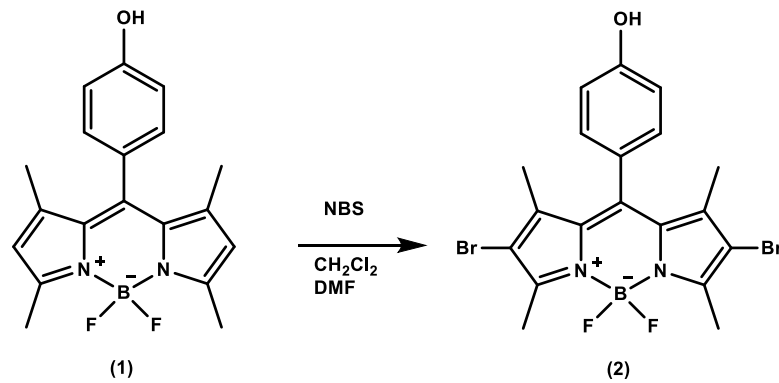
ETNE4 Bodipy Boyasının Sentezi

1 Bileşiğinin Sentezi



1 Bileşiğinin sentezi iki aşamalı olup, ilk olarak 4-hidroksibenzaldehit bileşiğinin 2,4-dimetil pirol ile argon atmosferinde tetrahidrofuran içerisinde ve trifloroasetik asit varlığında etkileştirilmesi ile başlamıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldıktan sonra ortama sırasıyla uygun mol oranlarında 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ), trietilamin ve BF₃.OEt₂ ilave edilerek ve 1 bileşiğinin sentezi tamamlanmıştır. 1 Bileşiğinin saflaştırma işlemi kolon kromatografisi tekniği (silikajel dolgu kolonda, uygun çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla) ile yapılmıştır (Peveler et al., 2018).

2 Bileşiğinin Sentezi

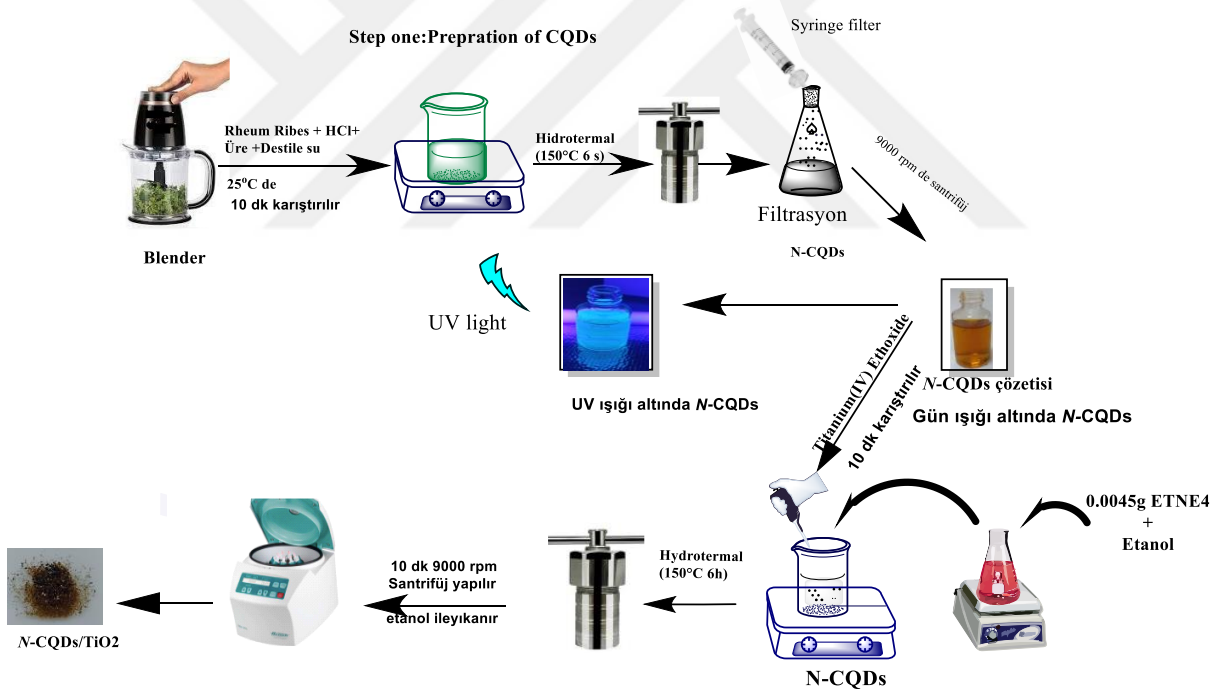


1 Bileşiğinin *N*-bromosüksinimid ile 1:2 mol oranında ve diklorometan ve *N,N*-dimetilformamid içerisinde reaksiyonundan 2 bileşiği sentezlenmiştir. 2 Bileşiğinin saflaştırma

işlemi kolon kromatografisi tekniği (silikajel dolgulu kolonda, uygun çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla) ile yapılmıştır (Peveler et al., 2018).

N-CQDs/TiO₂/Bodipy katalizör sentezi

N-CQDs/TiO₂/Bodipy katalizörünün sentezi in situ olarak gerçekleştirildi. Bunun için 0,5 g *Rheum ribes*(ışkın) ile üstte anlatıldığı şekilde hazırladığımız 10 mL *N*-CQDs çözeltisi, 40 mL su ile karıştırıldı, karışım 10 dakika süre ile karıştırıldı. Bu karışıma 1,6 mL titanium (IV) ethoxide damla damla ilave edildi ve 10 dakika daha karıştırıldı. Bu karışıma, 0,0045 g Bodipy boyanın 2,5 mL etanol içinde çözündürülmesiyle elde edilen çözelti ilave edildi. Yarım saat sonikatörde sonike edildikten sonra 100 mL iç hacme sahip Teflon donanımlı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı, 6 saat 150 °C' de sıcaklığı kontrol edilebilen kül fırınında tutuldu. Otoklav, oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon sonrası elde edilen süspansiyon 10 dakika 9000 rpm'de santrifüj edildi ve daha sonra etüvde 80 °C'de 7-12 saat süreyle kurutuldu (Peveler et al.,2018). Elde edilen *N*-CQDs/TiO₂/Bodipy katalizörü 5° C de saklandı.



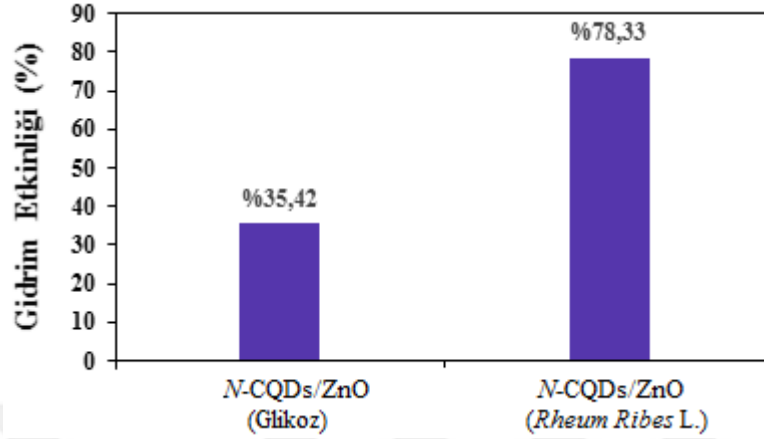
Şekil 30. *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanokatalizör sentezinin şematik gösterimi

N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nano fotokatalizörlerinin sentezi

Çalışmanın bu kısmında katalizör sentezi aşağıda belirtilen yöntemle *Rheum Ribes* L. (ışkın) bitkisinden yola çıkarak hazırlandı. *N*-CQDs/ZnO fotokatalizörünün sentezi, Yanning ve grubu tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir (Qu et al., 2020).

Rheum Ribes L. bitkisinin, hazırlanan fotokatalizörün performansında gösterdiği etkin rolü ortaya koymak için yine aynı şartlarda Glikoz ve *Rheum Ribes* L. 'den hazırlanan *N*-

CQDs/ZnO katalizörleri kullanılarak TC'in fotokatalitik oksidasyonu incelendi ve sonuçlar Şekil 31'de verildi. Ve *Rheum Ribes* L.'den hazırlanan N-CQDs/ZnO katalizörünün içerisinde fotokatalitik aktiviteyi arttıran daha fazla etken madde bulundurması sebebiyle yüksek aktivite sergilediği ortaya koyuldu.



Şekil 31. Glikoz ve *Rheum Ribes* L. ile hazırlanan N-CQDs/ZnO katalizörlerinin TC gideriminde gösterdiği fotokatalitik performansın karşılaştırması

N-CQDs Sentezi

Azot doplanmış karbon kuantum noktaların (N-CQDs) sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirildi. Bunun için 6,25 mL HNO₃ (%68 w), 14,75 mL saf su ve 9 mL etilen glikol, 0,315 g HMTA(Heksametilentetramin) manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldı. 0,5 g *Rheum Ribes* (ışkın) ilave edildi. 15 dakika daha manyetik karıştırma işleminden sonra çözelti teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı ve 6 saat boyunca 150°C'de sıcaklık kontrollü bir fırında tutuldu. Otoklav daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 9000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendi. Elde edilen çözeltiden reaksiyona girmemiş organik fraksiyonları ve istenmeyen büyük partikülleri uzaklaştırmak için 0,45 µm membran filtreden süzüldü. Son olarak, saflaştırılmış N-CQDs temiz bir cam şişede toplandı ve 75°C'de yaklaşık 5 saat kurutuldu ve deneylerde kullanılmak üzere 5°C'de saklandı. (Qu et al., 2020)

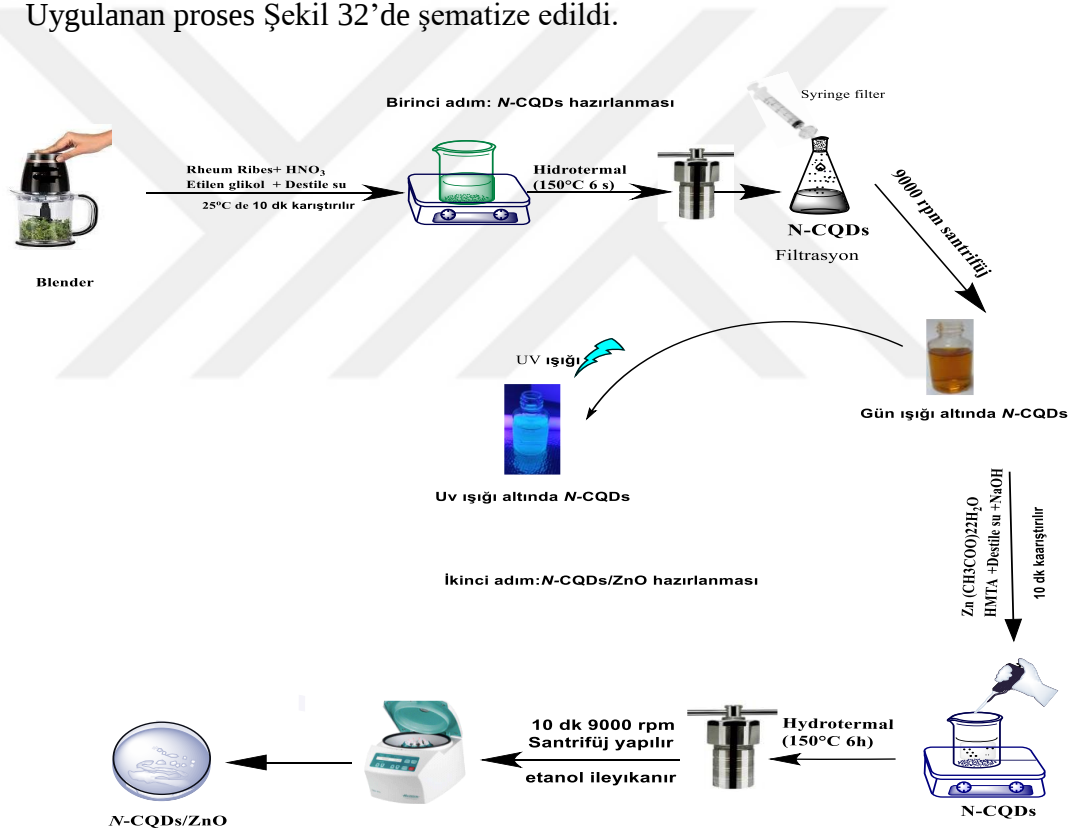
ZnO sentezi

2.64g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 60 mL saf su içinde çözüldü ve çözelti 10 dakika karıştırıldı. 4.8 g NaOH 10 mL deiyonize su içerisinde çözüldü ve damla damla ilave edildi 10 dakika manyetik karıştırıcıda karışması sağlandı. Elde edilen çözelti, Teflon astarlı paslanmaz bir otoklava aktarıldı ve 150 ° C'de 6 saat ısıtıldı. Nihai ürün, süzme ve 60 °C'de kurutma yoluyla elde edildi (Qu et al.2020).

N-CQDs/ZnO katalizör sentezi

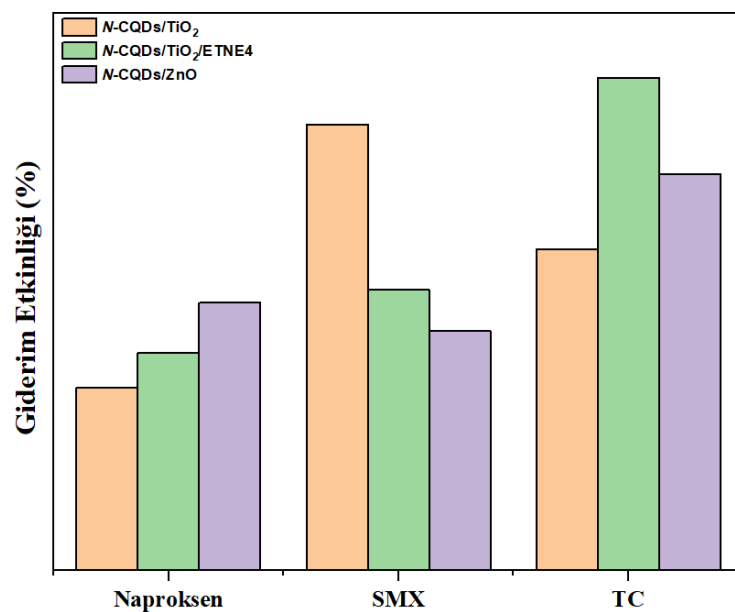
Hidrotermal yöntem kullanılarak, *N-CQDs/ZnO* katalizörü sentezlendi. İlk adımda, 0,2 M çinko asetat (ZnCH_3COO) $2\text{H}_2\text{O}$ 60 mL saf su içinde çözündürüldü. Ayrıca, 0,315 gr HMTA ve 2 M NaOH çözümleri 10 mL saf su içinde hazırlandı. 5 mL *N-CQDs* çözeltisi, 0,5 g *Rheum Ribes* L. (ışkın) ile karıştırıldı ve ardından 5 mL su eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Bu karışım daha sonra çinko içeren çözeltiye eklenip 10 dakika boyunca karıştırıldı. Elde edilen karışım, 100 mL iç hacimli Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. 150 °C'de 6 saat boyunca sıcaklık kontrollü bir kül fırınında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonrası süspansiyon, 9000 rpm hızında 10 dakika boyunca santrifüj edildi. Elde edilen çözelti, 80 °C'de 7-12 saat boyunca bir etüvde kurutuldu. Son olarak, elde edilen *N-CQDs/ZnO* katalizörü, deneylerde kullanmak üzere kapalı kaplarda saklandı (Qu et al., 2020).

Uygulanan proses Şekil 32'de şematize edildi.



Şekil 32. *N-CQDs/ZnO* nanofotokatalizörünün sentezinin akış şeması

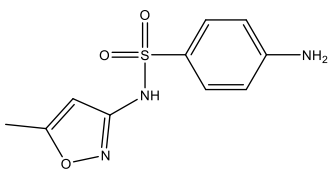
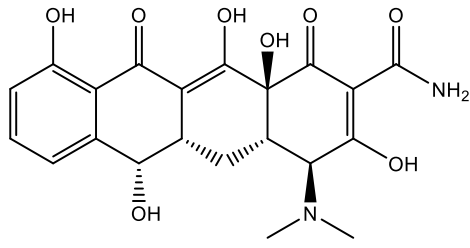
Çalışmada kirletici olarak üç farklı ilaç denendi ve her bir katalizör için en yüksek giderim etkinliğinin görüldüğü ilaç belirlendi (Şekil 33).



Şekil 33. N-CQDs/TiO₂, N-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve N-CQDs/ZnO için farklı ilaçların giderim etkinliği [*İlaç*]₀ = 10 mg/L

Çalışmamızda kirletici olarak antibiyotik sınıfından bir ilaç olan Tetrasiklin (TC) ve Sülfametaksazol (SMX) kullanıldı. İlaçların özellikleri Tablo 4 te verildi.

Tablo 4. Tetrasiklin (TC) ve Sülfometaksazolün (SMX) Yapısı ve Karakterizasyonu

Kimyasal Yapı CAS No	M (g/mol)	Molekül Formülü	λ _{mak} (nm)
723-46-6 	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,28 g·mol ⁻¹	256 nm
Sülfametaksazol (SMX)			
60-54-8 	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444.44 g·mol ⁻¹	357 nm
Tetrasiklin (TC)			

Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve *N*-CQDs/ZnO ve ZnO örneklerinin XRD spektrumları 30 kV ve 30 mA'de çalışan Rigaku Advance Powder X-ray difraksiyon ölçüm cihazında CuK α radyasyonu ile 2 θ 10-70° aralığında (1,54051 Å) kaydedildi. Sulfametaksazol giderim etkinliği ölçümleri Varian Cary 100 UV-Vis Spektrofotometre cihazı (Varian Cary 100, Avustralya) ile gerçekleştirildi. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) Tensor 27 Bruker spektrometre (Almanya) ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında KBr peletleri kullanılarak çalışıldı. *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve *N*-CQDs/ZnO ve ZnO nanokompozitlerinin yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış Zeiss Sigma 300 markalı (Zeiss, Almanya) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Örneklerin Micromeritics 3 Flex cihazında alınan 77 K'de çok noktalı azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri kullanılarak yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları belirlendi. Geçirimli elektron mikroskobu(TEM) görüntülerini kaydetmek için 120 kV'de çalıştırılan EXA- LENS ile donatılmış Hitachi HT7700 TEM (Japonya) cihazı kullanıldı. Örneklerin fotoluminesans (PL) spektrumları, uyarma kaynağı olarak 150 W Xe lamba kullanan bir Shimadzu RF-5301PC spektrofotometre ile elde edildi. *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin sıfır yük noktasını (zpc) ölçmek için Malvern Zetasizer Nano ZSP (Malvern Inst. Ltd., UK) kullanıldı.

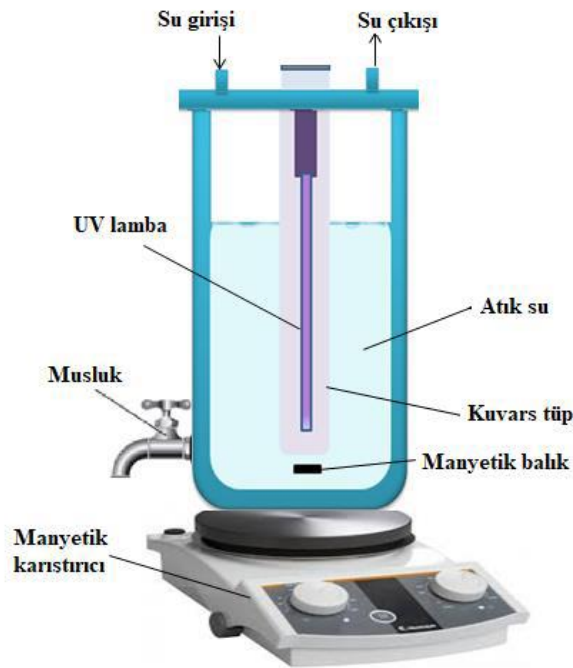
Fotokataliz Deneyleri

Sentezlediğimiz katalizörleri kullanarak seçtiğimiz ilaçların (SMX ve TC) giderimini incelemek için yaptığımız fotokataliz deneyleri 500 mL çalışma hacmine sahip kuvars silindirik bir reaktörde (reaktör boyutları 50,0 mm × 250,0 mm, Çalışkan cam, Türkiye) gerçekleştirildi ve deneyler sırasında kullanılan UV lambasından maksimum verim elde etmek için reaktör alüminyum folyo ile kaplandı(Şekil 34). Işık kaynağı olarak 16W UV-A lamba (Sylvania, Japonya) kullanıldı. İlaç(TC ve SMX) konsantrasyonu, katalizör (*N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve *N*-CQDs/ZnO) dozu, başlangıç çözelti pH'ı ve farklı inhibitörlerin ilavesiyle SMX ve TC giderim etkinliğindeki değişimler değerlendirildi. Optimum katalizör ve ilaç konsantrasyonunu belirlemek için reaksiyon kabına sırasıyla 0.1-0,6 g/L arasında değişen *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozitleri ve 5-50 mg /L aralığında değişen ilaç konsantrasyonları ile 500 mL'lik hacim çözelti içerisinde fotokataliz deneyleri yapıldı. İlk olarak ilaçların katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonunun dengeye gelmesi için reaktör ve içeriği 1 saat süreyle ışık göndermeksizin karıştırıldı. Daha sonra UVA ışın kaynağının sisteme gönderilmesiyle birlikte fotokataliz reaksiyonları başlatıldı. Süspansiyondan farklı zaman aralıklarında yaklaşık 7 mL çözelti alındı ve reaksiyonun istenilen

süreyi aşmaması için ortama Na_2SO_3 ilave edilerek parçalanma reaksiyonu durduruldu. Daha sonra alınan örnekler 6000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Çözeltide giderilmeden kalan ilaç konsantrasyonu, her bir ilaç için λ_{max} dalga boyunu daha önceden belirlediğimiz dalga boyundaki absorbans değeri Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometre (Avustralya) ölçülerek belirlendi. SMX ve TC çözeltisinin λ_{max} değeri, her bir ilaç çözeltisinin 200 nm'den 800 nm aralığıdaki spektrumu alınarak kaydedildi ve maksimum absorbans SMX için 254 nm TC için 357 nm olarak belirlendi. Zamana karşı SMX ve TC konsantrasyonu belirlendikten sonra, parametrelerin bozunma verimliliği üzerindeki etkileri değerlendirildi ve giderim etkinliği Eşitlik 1 kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Giderim etkinliği (\%)} = \left[\frac{A_t - A_0}{A_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

Burada A_0 kullanılan ilacın başlangıç absorbansını, A_t ise t süre sonraki absorbansını göstermektedir.



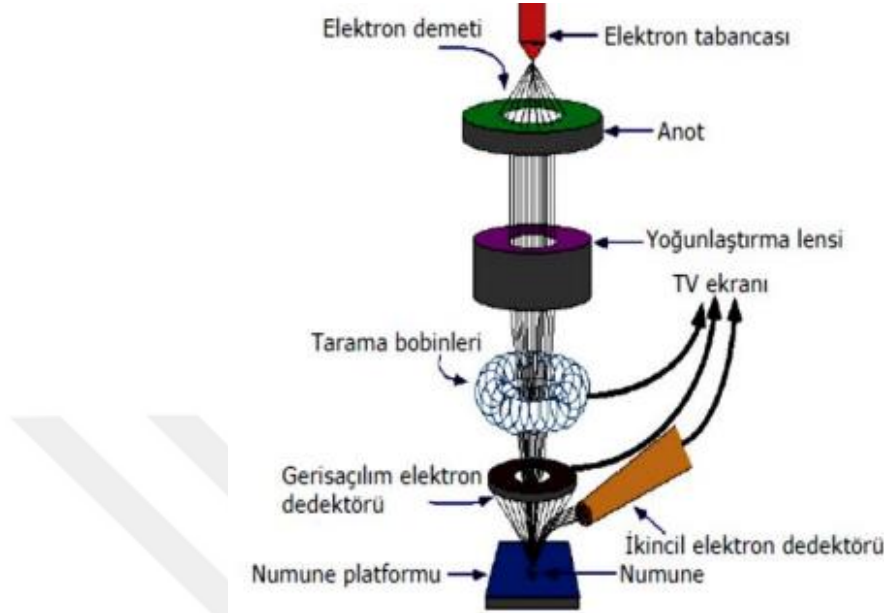
Şekil 34. Fotokataliz deneylerinde kullanılan reaktörün şematik gösterimi (Kılıç et al., 2021).

Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler

Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu veya SEM, katı numunelerin yüzeylerini incelemek için kullanılan bir tür elektron mikroskobudur. Bu mikroskop, çok küçük bir alana odaklanmış elektron ışınları kullanarak numune yüzeyini tarar ve detaylı görüntüler elde eder. SEM, özellikle mikro ve nano boyutlardaki yapıların incelenmesinde yaygın olarak kullanılır.

SEM'in kullanılmasının temel nedenlerinden biri, farklı materyallerin detaylı görüntülerini 10 nanometreye kadar çözünürlükle üç boyutlu olarak oluşturabilmesidir. Bu özelliği, partikül boyut analizinde büyük bir avantaj sağlar. Hatta daha gelişmiş SEM cihazları, çözünürlüğü 2,5 nanometreye kadar düşürebilir (Yan 2010).



Şekil 35. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Pathak Thassu 2009).

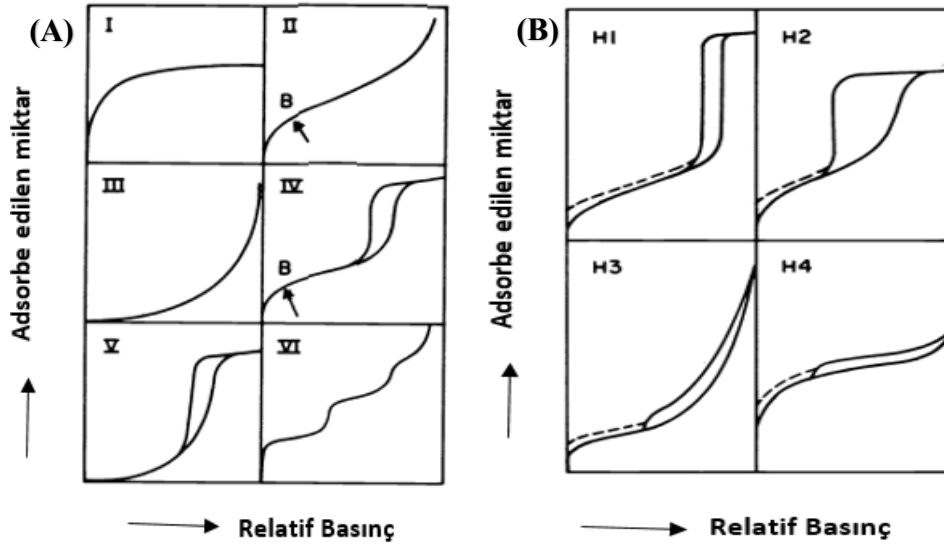
Bu cihazda, tungsten flaman veya alan emisyon kaynağıyla elektronlar üretilir. Bu elektronlar, numunenin üzerine hızlandırılmak için yüksek voltaj uygulanan bir anot kullanılarak hızlandırılır. Daha sonra yoğunlaştırıcı mercekler kullanılarak elektron demeti inceltir ve numuneye odaklanır. Elektron demeti, numune yüzeyini taramak için tarama bobinleri aracılığıyla raster düzeninde hareket ettirilir. Numune ile elektron demeti etkileşimi sonucu oluşan sinyaller, çeşitli detektörlerle yakalanır. Bu sinyaller daha sonra güçlendirilir ve veri çıkış biriminde işlenerek üç boyutlu görüntüler haline getirilir. Bu süreç vakum ortamında gerçekleştirilir, böylece salınan elektronların çevredeki gazlarla etkileşimi engellenir ve temiz bir çalışma ortamı sağlanır (Pathak Thassu 2009).

BET analizi

BET (Brunauer-Emmett-Teller) teorisi, katı yüzeylere gaz moleküllerinin fiziksel olarak bağlanmasını inceleyen bir teoridir. Bu teori, özellikle gazların yüzeylerine nasıl adsorbe olduğunu anlamak için kullanılır. Bu adsorpsiyon, gaz moleküllerinin yüzey üzerindeki zayıf kuvvetlerle (van der Waals kuvvetleri gibi) bağlanmasıyla gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyonu incelemek için genellikle kimyasal etkileşimlere girmeyen N_2 gazı gibi gazlar kullanılır ve bu işlem düşük sıcaklıkta (örneğin 77 K) yapılır.

BET teorisi, çok katmanlı adsorpsiyon sistemlerini anlamamıza yardımcı olur. Bu teori, tek tabakalı moleküler adsorpsiyon teorisini çok katmanlı sistemlere uygular. Bu sayede katmanlı adsorpsiyon hakkında bilgi verir. Bu bilgileri kullanarak, numunenin özelliklerini belirlenir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın yüzeyine ne kadar gazın bağlandığını gösteren bir grafikdir. IUPAC, altı farklı tip adsorpsiyon izotermi tanımlamıştır. Bu izoterm tipleri, adsorbanın porozitesi hakkında fikir edinmemize yardımcı olur. Örneğin, mikroporoz adsorbanlar Tip I izotermi, poroz olmayan veya makroporoz adsorbanlar ise Tip II, III ve VI izotermi gösterebilir. Buharın yoğunlaşması, gazın yüzeyde yoğunlaşarak bağlandığı olayı ifade eder. Mikroporöz adsorbanlarda bu yoğunlaşma, normalden daha düşük bir basınçta gerçekleşebilir. Bu basınç farkı, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin miktarlarının farklı olmasına neden olur ve bu da dengeden sapmaya yol açar. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin izotermi birbirine uymadığında, histerizis eğrileri meydana gelir. Bu, özellikle Tip IV ve V izotermi türlerinde görülür. Histerizis eğrilerinin şekli, numunenin por boyut dağılımı, por geometrisi ve bağlanabilirliği gibi özelliklerle ilişkilidir. IUPAC tarafından yapılan sınıflandırma, bu izotermi türlerinin anlaşılmasına ve farklı numune özelliklerini belirlemeye yardımcı olur (Dane and Lenhard 2005).

Fizisorpsiyon izotermi türlerinin büyük çoğunluğu, Şekil 36'da gösterilen altı tip içinde gruplandırılabilir. Genellikle yüzey kaplamasının yeterince düşük olduğu durumlarda, izoterm lineer bir forma dönüşür (yani a/p), bu genellikle Henry Kanunu bölgesi olarak adlandırılır.



Şekil 36. (A) Fizisorpsiyon izotermi türleri (B) Histerizis döngülerinin türleri (Lykiema et al., 1984).

Tip I izoterm p/p° eksenine göre konkav bir yapıya sahiptir ve $a, p/p^\circ \rightarrow 1$ olarak yaklaşan bir sınırlama değerine ulaşır. Tip I izotermi türleri, göreceli küçük dış yüzeylere sahip

mikroporöz katılar tarafından verilir (örneğin aktif karbonlar, moleküler elek zeolitleri ve belli poröz oksitler), sınırlayıcı alım mikropor hacminin erişilebilirliğine göre değil iç yüzey alanına göre belirlenir.

Tip II. izoterm, gözeneksiz veya makrogözenekli bir adsorbent ile elde edilen normal izoterm şeklindedir. Tip II izotermi sınırsız bir tek tabaka-çok tabakalı adsorpsiyonunu temsil eder. B noktası, izotermde neredeyse lineer orta bölümün başlangıcını temsil eder; genellikle tek tabaka kaplanmanın tamamlandığı ve çoklu tabaka adsorpsiyonunun başlayacağı aşamayı belirtmek için kullanılır.

Tip III. izoterm, p/p° eksenine göre tüm aralığında konkav bir yapıya sahiptir ve dolayısıyla B noktası sergilemez. Bu tür izotermeler yaygın değildir, ancak nitrojen polietilen gibi birkaç sistem (örneğin) yavaş eğrilik ve belirsiz bir B noktası ile izoterm verir. Bu tür durumlarda, adsorbat-adsorbat etkileşimleri önemli bir rol oynar.

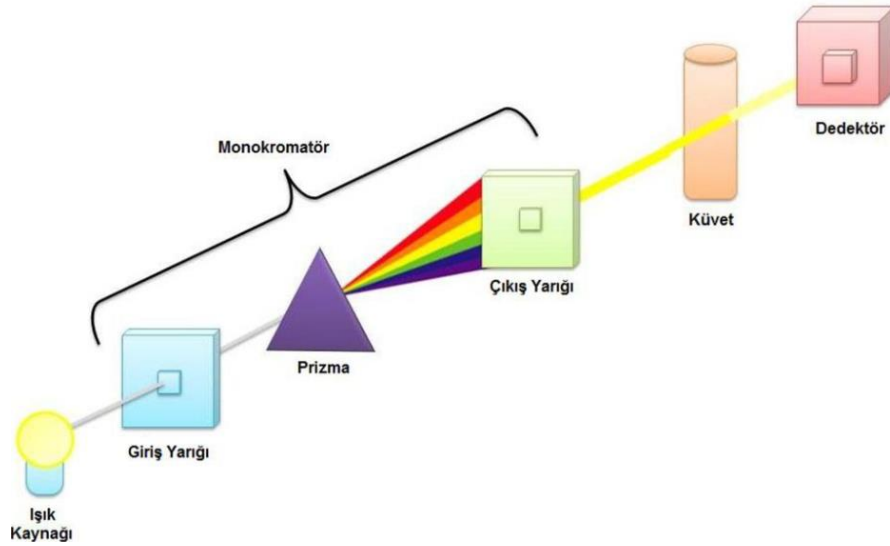
Tip IV izotermi'nin karakteristik özellikleri, mezogözeneklerde kapiller kondensasyonla ilişkilendirilen histerezis döngüsü ve yüksek p/p° aralığında sınırlayıcı alımdır. Tip IV izotermnin ilk kısmı, aynı yüzey alanına sahip gözeneksiz bir adsorbentin verildiği durumda elde edilen Tip II izotermine karşılık gelen kısmı izler; tek tabaka-çoklu tabaka adsorpsiyonu olarak atfedilir. Tip IV izotermi, birçok mezogözenekli endüstriyel adsorbent tarafından sağlanır.

Tip V izotermi nadirdir; adsorbent-adsorbat etkileşimi zayıftır, ancak belirli gözenekli adsorbentlerde elde edilir.

Tip VI izotermi, adımlı çok tabakalı adsorpsiyonunu homojen gözeneksiz bir yüzeyde temsil eder; adım yüksekliği şimdi her adsorplanmış tabaka için tek tabaka kapasitesini temsil eder ve en basit durumda iki veya üç adsorplanmış tabaka için neredeyse sabit kalır. Tip VI izotermi, en iyi örnekleri, sıvı azot sıcaklığında grafitleştirilmiş karbon siyahları üzerinde argon veya kripton ile elde edilenlerdir (Lykiema et al., 1984).

UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, bir numunenin, UV (ultraviyole) ve görünür ışık aralığında ne kadar ışığı emdiğini veya geçirdiğini ölçen bir analitik yöntemdir. Bu yöntemde, numuneden geçen veya emilen ışığın farklı dalga boylarındaki miktarları ölçülerek analiz yapılır. Bu spektroskopi tekniği, numunenin kimyasal veya fiziksel özelliklerini anlamak, bileşenleri belirlemek veya konsantrasyonları hesaplamak için kullanılır. Burada kullanılan cihazlara spektrofotometre adı verilir.



Şekil 37. Bir UV-Vis spektrofotometresindeki ana bileşenlerin basitleştirilmiş bir şeması (Skoog et al. 2016).

Bu yöntemde, mor ötesi ve görünür bölge ışınları kullanılarak molekülün bağ elektronları uyarılır. Molekül, bu ışınları absorbe ederek enerji alır. Bu enerji alımı sonucunda bağ elektronları daha yüksek enerji seviyelere geçer. Bu durum, molekülün absorpsiyon spektrumunda belirgin pikler olarak gözlenir. UV-Vis absorpsiyon spektrumları, molekülün içerdiği fonksiyonel grupların nitel analizi için kullanılabilir. Ancak bu yöntem daha çok miktar analizi amacıyla kullanılır.

Sonuç olarak, mor ötesi ve görünür bölge ışınlarının absorpsiyon spektrumları, molekülün bağ elektronlarının uyarılması ve bu uyarma sonucunda elde edilen piklerin analizi ile molekülün içerdiği fonksiyonel grupların incelenmesine ve miktar analizlerine olanak sağlar.

Absorbans (A), numunenin ışığın yoğunluğunu (I_0) ne kadar söndürdüğünü ifade eden bir ölçüdür. I_0 'dan geçen ışığın bir kısmı numuneden geçtikten sonra yoğunluğu (I) olarak ölçülür. Bu iki değer arasındaki oran, numunenin geçirgenliği (T) olarak adlandırılır. Bu kavramları ifade eden matematiksel ilişki Beer-Lambert yasasına dayanır.

$$A = \epsilon c l = \log_{10} (I_0/I) = \log_{10} (1/T) = -\log(T)$$

Burada, A absorbans veya optik yoğunluk, I_0 gelen ışığın yoğunluğu, I geçen ışığın yoğunluğu, L ortamın kalınlığı (cm), C derişim (mol/L) ve ϵ molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm) olarak adlandırılır. Sonuç olarak, $A = \epsilon LC$ ilişkisi elde edilir.

UV-Görünür absorpsiyon spektrofotometrelerinde, tungsten (W) ve halojen lambaları görünür bölge ışık kaynağı olarak kullanılır. Mor ötesi ışın kaynakları arasında hidrojen veya boşalım lambaları bulunur. Bunun yanı sıra Xe-ark lambalar da tercih edilir.

Spektrofotometrelerde dalga boyu seçici monokromatörler kullanılır. Numuneler plastik kaplar içinde görünür bölgede test edilebilirken, mor ötesini içeren spektrum taramaları için kuvars kaplar tercih edilir. Dedektörler arasında fotovoltaiik piller, fototüpler, fotokatlandırıcılar, fotoiletken piller ve silikon diyotlar yer alır (Skoog et al. 2016).

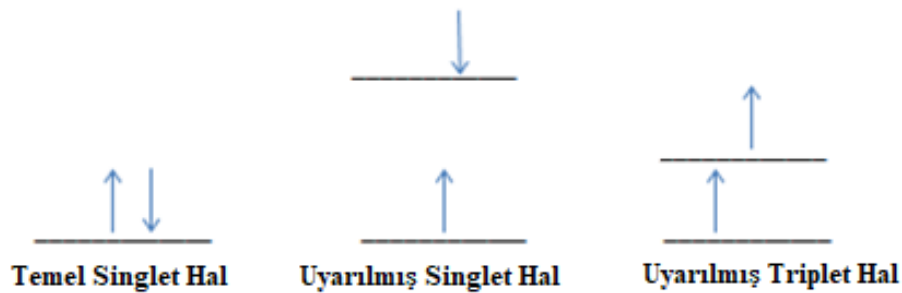
Floresans Spektroskopisi

Floresans spektroskopisi, moleküllerin ışık emisyon özelliklerini inceleyen bir tekniktir. Bir moleküle enerji verildiğinde (genellikle ışıkla uyarıldığında), bu enerjiyi absorplayarak yüksek enerji seviyelerine geçebilir. Ardından, molekül bu yüksek enerji seviyelerinden daha düşük enerji seviyelere geri dönerken ışık yayarak radyasyon yayımlar. İşte bu yayımlanan ışığa "floresans" denir.

Bir molekülün enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki geçişler Jablonski diyagramıyla gösterilir. Bu diyagram, molekülün farklı enerji durumlarını gösteren bir çizimdir. Başlangıçta molekül temel enerji seviyesinde (S_0) bulunur. Enerji verildiğinde, elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine (S_1 , S_2 , vb.) geçebilir.

Bir molekül, ultraviyole ve görünür ışık gibi enerji taşıyan ışığı aldığıında, içinde bulunan elektronlar bu enerjiyi alarak hareketlenir. Düşük enerjili bir yerde bulunan elektronlar, daha yüksek enerjili bir yere taşınmış olurlar. Bir elektronun enerjisi, onun bulunduğu "orbital" adı verilen bölgelerle ilişkilidir (Limpouchová & Procházka, 2016).

Elektronlar, iki farklı şekilde düzenlenebilirler: "Singlet" ve "triplet" olarak adlandırılan durumlar. Singlet durumunda, elektronların dönme yönleri zıt yönlerde doğru hizalanır. Triplet durumunda ise, elektronların dönme yönleri aynı yönde paralel olarak hizalanır.



Şekil 38. Temel ve uyarılmış hallerin spinleri

Jablonski diyagramı, bir molekülün farklı enerji seviyeleri arasındaki geçişleri gösterir.

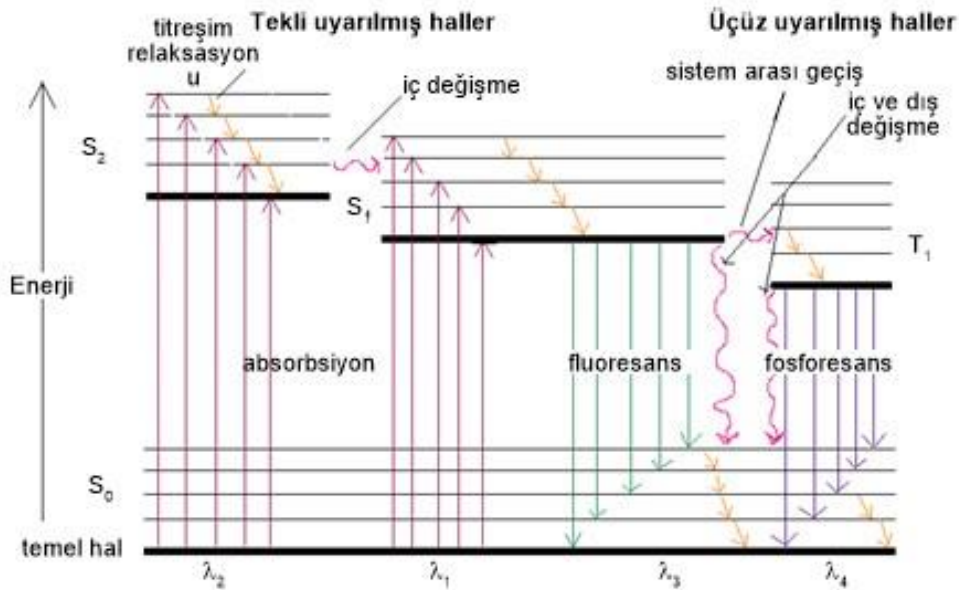
- 1. Işık Emilimi (Absorpsiyon):** Bir molekül, enerji seviyelerine göre düşük enerjili (S_0) ve yüksek enerjili (örneğin, S_1 veya S_2) durumları arasında geçiş yapabilir. Işık absorpsiyonu, molekülün düşük enerjili durumdan yüksek enerjili bir duruma

geçmesini sağlar. Bu durum, Jablonski diyagramında yukarı doğru bir ok ile gösterilir.

2. Singlet ve Triplet Durumlar: Molekül, yüksek enerjili durumdan (örneğin, S_1) daha düşük enerjili bir duruma (örneğin, S_0) düşerken iki yol izleyebilir: içsel dönüşüm (intersystem crossing) ve ışıma (emisyon).

- **İçsel Dönüşüm:** Molekül, hızla daha düşük enerjili bir seviyeye geçer. Bu sırada ışık yayılmaz ve enerji kaybedilir. Bu süreç çok hızlıdır ve genellikle ışık yayılmadan gerçekleşir. Bu durum Jablonski diyagramında yatay bir çizgi ile temsil edilir.
- **Işık Yayılması (Emisyon):** Molekül, yüksek enerjili durumdan (örneğin, S_1) daha düşük enerjili bir duruma (örneğin, S_0) geçerken ışık yayabilir. Bu yayılan ışık floresans veya fosforesans olarak adlandırılır. Floresans, hızlı ve hemen gerçekleşirken, fosforesans daha uzun bir süre alabilir.

3. Stokes Kayması: Absorpsiyon ve emisyon enerjileri arasında bir fark vardır. Emisyon enerjisi, absorpsiyon enerjisinden daha düşüktür. Bu nedenle emisyon spektrumu, absorpsiyon spektrumundan daha uzun dalga boylarında görünür. Bu fenomene "Stokes Kayması" denir.



Şekil 39. Perrin-Jablonski diyagramı ve bir molekülün için fotofiziksel işlemler

Floresans ölçümleri için kullanılan cihazlara Spektroflorofotometre denir. Bu cihazlar, temelde ışığın örnek tarafından absorbe edilmesi ve yayılması yerine, örneğin uyarılmış hale gelerek yaydığı floresan ışığının ölçülmesine dayanır. Absorpsiyon spektrofotometreleri, örneğin bir maddenin belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe etme yeteneğini ölçer. Bu cihazlar,

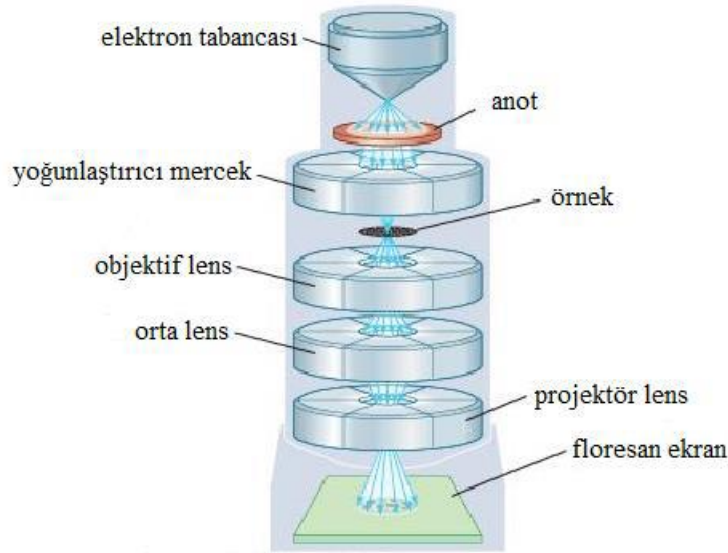
örneğin bir çözeltinin içinden geçen ışığın belirli dalga boylarında ne kadarının emildiğini ölçer (Limpouchová & Procházka, 2016)

EDS (Enerji Dağılımı X Işını Spektroskopisi)

Numune içerisindeki farklı elementleri tanımlamak ve miktarlarını belirlemek için EDS, SEM ve TEM cihazları bir arada çalışır. Bu cihazlar yüksek enerjili radyasyon yayarak örnekle etkileşir. Bu radyasyon, örnek içindeki atomlardan bazı iç elektronları koparır. Bu eksik iç elektronlar, dışarıdaki daha yüksek enerjili elektronlar tarafından doldurulur. Bu sırada, dışarıdaki elektronlar daha yüksek enerji seviyelerinden iç boşlukları doldurmak için geçerken, X-ışınları şeklinde enerji yayılır. Bu X-ışınları, her element için benzersiz olan karakteristik enerji seviyelerine sahiptir. Dolayısıyla, her elementin X-ışını yayımı farklıdır. Bu süreçte her elementin yaydığı X-ışınlarının enerji düzeylerini analiz edilir.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), çok küçük nesneleri büyük bir yakınlıkla görülmesini sağlayan özel bir mikroskop türüdür. Bu mikroskop, nesneden geçen elektron demetini kullanarak bir görüntü oluşturur. TEM'de, yüksek enerjili bir elektron demeti numuneye gönderilir. Bu elektron demeti numunenin içinden geçerken, numuneden gelen elektronlar toplanarak görüntü oluşturulur.

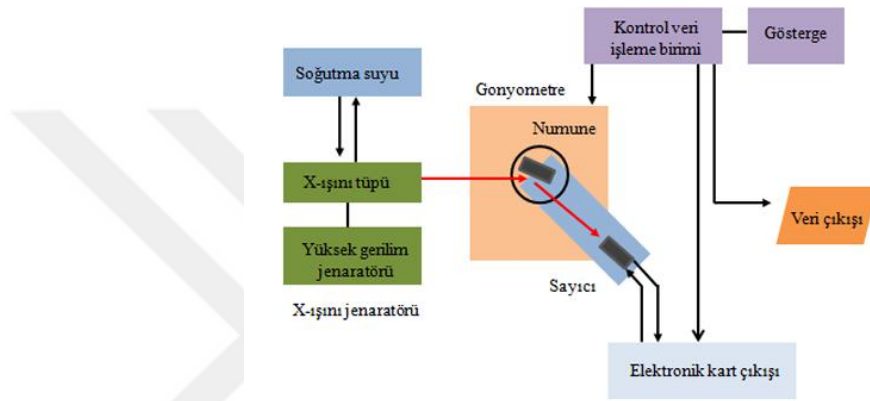


Şekil 40. TEM mikroskobunun ana bileşenleri (Bradbury et al. 2023)

Bu yöntem sayesinde, çok ince örnekler veya atomik düzeyde detaylar incelenebilir. Elektronlar numuneyle etkileşime girdikten sonra, numuneden gelen elektron ışınları bir dizi lens aracılığıyla yakalanır. Bu lensler, elektron ışınlarını büyütür ve odaklayarak son görüntüyü oluştururlar (Bradbury et al. 2023).

X- Işını Kırınımı (XRD)

XRD numune içindeki atomların düzenini ve kristal yapıları analiz eder. Tek kristal veya polikristalin malzemelerde XRD kullanarak malzemelerin kristal yapıları ve fiziksel özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilir. XRD'nin temel amacı, malzemelerin atom düzenini anlamak ve bu düzenin özelliklerine nasıl etki ettiğini anlamaktır. Diğer bir ifadeyle numunenin içindeki atomların nasıl düzenlendiğini ve bu düzenin malzemenin özelliklerini nasıl etkilediğini inceler. Bu sayede, malzemenin hangi kristal yapıya sahip olduğu (örneğin rutil veya anataz gibi) belirlenebilir. Ayrıca, numunenin uzay grubu, atomlar arası uzaklıklar, kristalit boyutu gibi özellikler de tespit edilir.

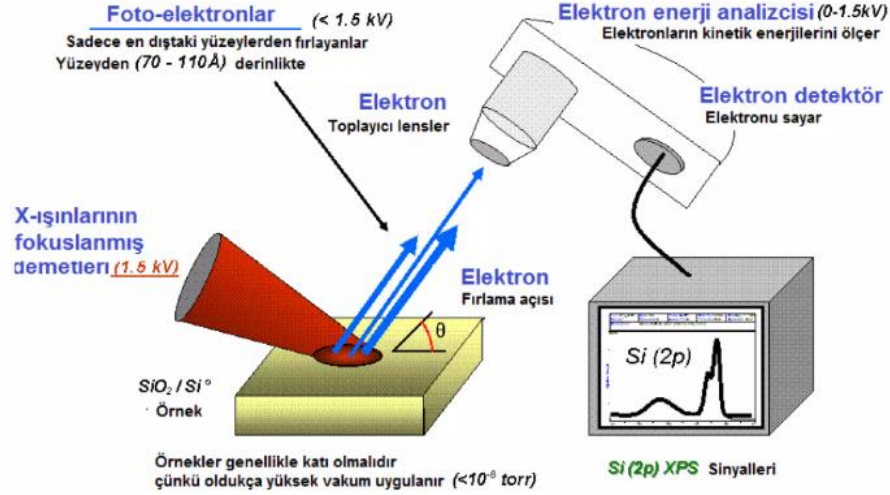


Şekil 41. XRD sistemi temel bileşenleri ve çalışma mekanizması (<https://www.google.com>)

Elde edilen XRD spektroskopisi verileri, 10^{-5} ile 10^2 Å arasındaki uzunluk ölçeklerindeki malzemelerin yapısını incelemek için kullanılır. Bu spektroskopi türü, monokromatik X-ışınları kullanılarak gerçekleştirilir. X-ışınları, genellikle tungsten gibi bir filamanın voltajla ısıtılmasıyla üretilen elektronlar sayesinde oluşturulur. Oluşan elektronlar daha sonra hedef bir anota (örneğin Cu, Co, Fe gibi elementler) yönlendirilerek hızlandırılır. Hedef anot üzerindeki elektron çarpışmaları sonucunda X-ışınları üretilir. Bu süreçte, yeterli enerjiye sahip elektronlar hedef anot malzemesinin iç kabuk elektronlarını çarpıştırarak çıkarır. Bu çıkan iç kabuk elektronlarının yerine, dış kabuktaki bir elektron düşer. Bu elektron geçişleri sırasında karakteristik X-ışını spektrumları oluşur (Wiley and Kauffman 2009).

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), maddelerin içinde bulunan elementleri analiz etmek için kullanılan bir spektroskopik yöntemdir. Bu yöntem, malzemenin yüzeyine X-ışınları göndererek ve bu X-ışınlarına maruz kalan elektronların enerji seviyelerini ölçerek çalışır. Bu sayede, malzemenin hangi elementleri içerdiği, bu elementlerin bileşimi, kimyasal durumu ve elektronik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.



Şekil 42. XPS sistemi temel bileşenleri ve çalışma mekanizması (Hues and Lovejoy 2018).

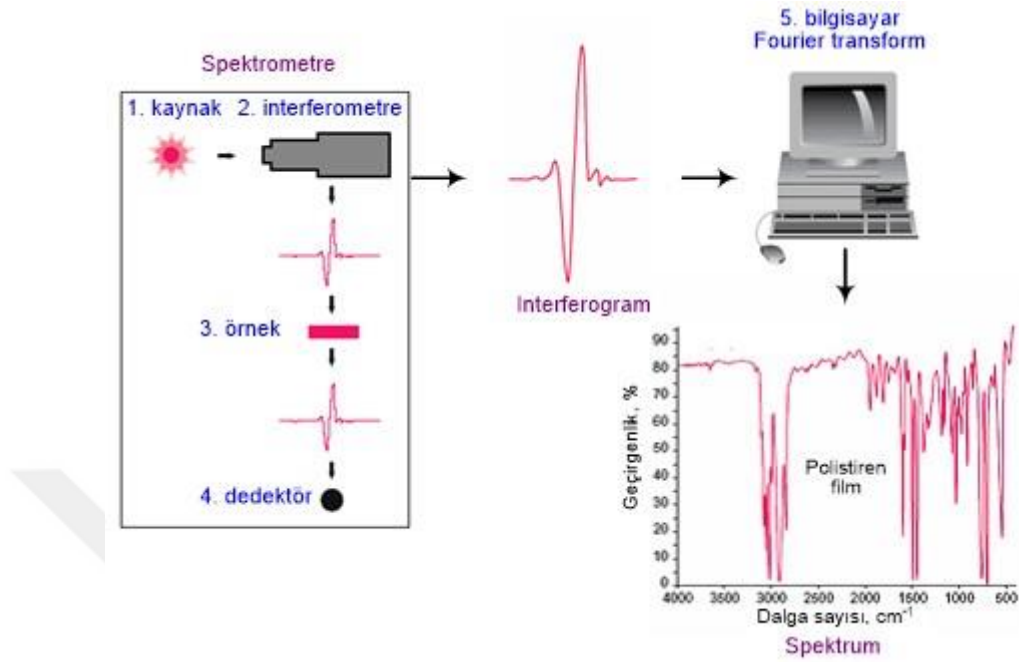
XPS, örnekteki farklı elementlerin tespit edilmesinin yanı sıra bu elementlerin nasıl bağlandığına dair bilgi sunabilen güçlü bir analiz yöntemidir. Teknik, örneğin yüzey boyunca hangi elementlerin bulunduğunu göstermek için kullanılabileceği gibi, malzeme yüzeyinin altındaki derinlik profilini oluşturmak için de kullanılabilir. Bu sayede, malzemelerin doğal durumlarındaki kimyasal reaksiyonları veya dönüşümleri incelemek için geniş bir kullanım alanı oluşturur. Örneğin, malzemelerin ısı işlemleri, aşındırma, ışınlanma veya kimyasal reaksiyonlar sonrasındaki değişimleri incelenirken sıkça başvurulan bir yöntemdir (Hues and Lovejoy 2018).

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR, organik ve bazı inorganik bileşikleri tanımak için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu teknik, bilinmeyen bir madde içinde bulunan bileşenleri belirlemek ve katılar, sıvılar veya gazlar gibi farklı maddeleri incelemek için kullanılabilir. FT-IR spektroskopisi, bir maddenin ne kadar kızılötesi ışığı emdiğini ölçerek çalışır. Bu emilim deseni, farklı bileşenlerin varlığı ve yapısal özellikleri hakkında bilgi sağlar. FT-IR spektroskopisinde, dedektör tarafından kaydedilen zamana bağlı sinyaller matematiksel Fourier dönüşümü kullanılarak frekansla ilişkilendirilir. Bu süreç, anlaşılması daha kolay olan frekansta emilim piklerinin elde edilmesini sağlar.

Elde edilen emilim pikleri, moleküler iç bağların titreşim frekanslarına karşılık gelir. Bu titreşim frekansları, belirli moleküllerin iç bağları için tipik sabit değerlerdir. Bu nedenle

FT-IR spektroskopisi, bir malzemenin karakteristik özelliklerini parmak izi gibi tanımlayabilen bir yöntemdir. Moleküler iç bağlar, fonksiyonel gruplar, molekül yapısı ve bileşen miktarları gibi bilgileri elde etmek için kullanılır.



Şekil 43. FT-IR Cihazı analiz şeması

Emilim bantları yorumlandığında, karakteristik bantlarda değişiklikler gözlemlenirse, malzeme bileşiminde değişiklikler olduğu anlaşılır. Bu sayede kirleticiler, ek maddeler, bozunma ve oksidasyon gibi durumlar tespit edilebilir. Kısacası, kızılötesi spektroskopisi, katı, sıvı veya gaz örneklerin emilim, yayılma ve fotoiletkenlik özelliklerini incelemek için kullanılır. Ayrıca, bilinmeyen yapıların tanımlanması, kirleticilerin ve ek maddelerin tespiti, bozunma ve oksidasyon durumlarının belirlenmesi gibi amaçlarla kullanılır (Song 2017).

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Katalizör Karakterizasyonu

Çalışmada karbon kaynağı olarak Işkın (*Rheum ribes* L.) bitkisinden yola çıkarak hidrotermal yöntemle deneysel bölümde anlatıldığı şekilde hidrotermal yöntemle azot katkılı karbon kuantum noktalar (N-CQDs) hazırlandı ve yarı iletken olarak seçtiğimiz TiO₂ ve ZnO ile katkılılandı. Daha sonra hazırlanan N-CQDs/TiO₂ nanokatalizörü ticari boyalara daha yüksek performansa sahip bodipy türünden bir boya (ETNE4) ile katkılılandırıldı. Hazırlanan katalizörler XRD, TEM, SEM/EDS, FT-IR, XPS, BET azot adsorpsiyon desorpsiyon yöntemiyle yapısal olarak karakterize edildi. UV-vis-NIR spektrofotometre ve fotolimünesans spektrofotometresi kullanılarak hazırlanan örneklerin optik özellikleri incelendi. Daha sonra hazırlanan katalizörlerin, sulu çözeltilerden antibiyotik sınıfından seçilen bazı ilaçların giderimindeki aktiviteleri sistematik olarak incelendi.

N-CQDs, TiO₂, N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂/ETNE4 Katalizörlerinin Karakterizasyonları

XRD analizi

XRD analizi örneklerin kristal yapısının belirlenmesinde önemlidir. Bu nedenle çalışmamızda hazırlanmış olan N-CQDs, TiO₂, N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanokompozitlerinin toz XRD analizi yapıldı ve kaydedilen XRD kırınimleri Şekil 44'te verildi. N-CQDs' e ait olan XRD difraktogramında, $2\theta = 22,93^\circ$ de yer alan ve N-CQDs'in tabakalar arasında istiflenmiş hegzagonal grafit yapısındaki düzensiz karbon atomlarından kaynaklanan kırınım piki 002 düzlemine karşılık gelirken (JCPDS No. 26–1076) (Sharma *et al.*, 2022), $2\theta = 40,26^\circ$ 'deki 100 düzlemine karşılık gelen pikin N-CQDs partiküllerinin kısmen grafitleşmesinden kaynaklandığı söylenebilir (Kansay *et al.*, 2023). $2\theta = 28,03^\circ$ 'deki zayıf pik amorf karbon fazını gösterirken, $32,57^\circ$ 'deki keskin ve yüksek şiddetteki pik yüzeyde yer alan fonksiyonel gruplar ve grafitleşmiş karbon atomlardan dolayı kısmi kristallenmiş N-CQDs partiküllerini göstermektedir(Wu *et al.*, 2017). $52,79^\circ$ 'deki pik yine sp² hibritleşmiş grafitik karbon yapılarının varlığına işaret etmektedir(Naik *et al.*, 2020). $58,33$ ve $68,39^\circ$ 'de yer alan iki pik sp³ hibritleşmiş diamond karbon yapısından kaynaklanmakta ve 103 ve 220 düzlemlerine karşılık gelmektedir (Architha *et al.*, 2021; Naik *et al.*, 2020). Bu sonuçlar N-CQDs partiküllerinin, düşük miktarda bulunan amorf yapıların yanında, ağırlıklı olarak kısmen kristallenmiş yapıda oluştuğunu göstermektedir. Tabakalar arası mesafe (d-space) Bragg bağıntısından yararlanarak hesaplandı ve $2\theta = 22,93^\circ$ (002) ve $2\theta = 40,26^\circ$ (100) pikleri için

sırasıyla 0,395 nm ve 0,238 nm bulundu. Bu değerler, grafenin düzlem içi kafesindeki mesafe değerleri olan 0,34 nm ve 0,21 nm değerlerinden biraz daha büyük olup, bu durumun hem yapıdaki amorf yapılara hem de hidrotermal işlem esnasında oluşan oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile amin gruplarının bir arada bulunmasına bağlanabilir(Atchudan *et al.*, 2019b).

Saf TiO₂'nin XRD difraktogramında 2θ=25,33°, 37,24°, 48,09°, 54,29°, 55,39°, 62,77°, 69,02° ve 69,88°'de yer alan pikler sırasıyla anataz fazının (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) ve (220) düzlemlerine aitken (JCPDS 21-1272) (Kaur *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2017), 2θ=27,34°, 36,06°, 41,26°, 44,07°, 56,59° ve 64,13° 'de yer alan pikler rutil fazının (110), (200), (111), (211), (220) ve (002) düzlemlerini göstermektedir (Heltina *et al.*, 2023; Joni *et al.*, 2018). Diğer yandan 30,81°'deki pik brookit fazının (121) kristal düzlemine karşılık gelmektedir(Li *et al.*, 2020).

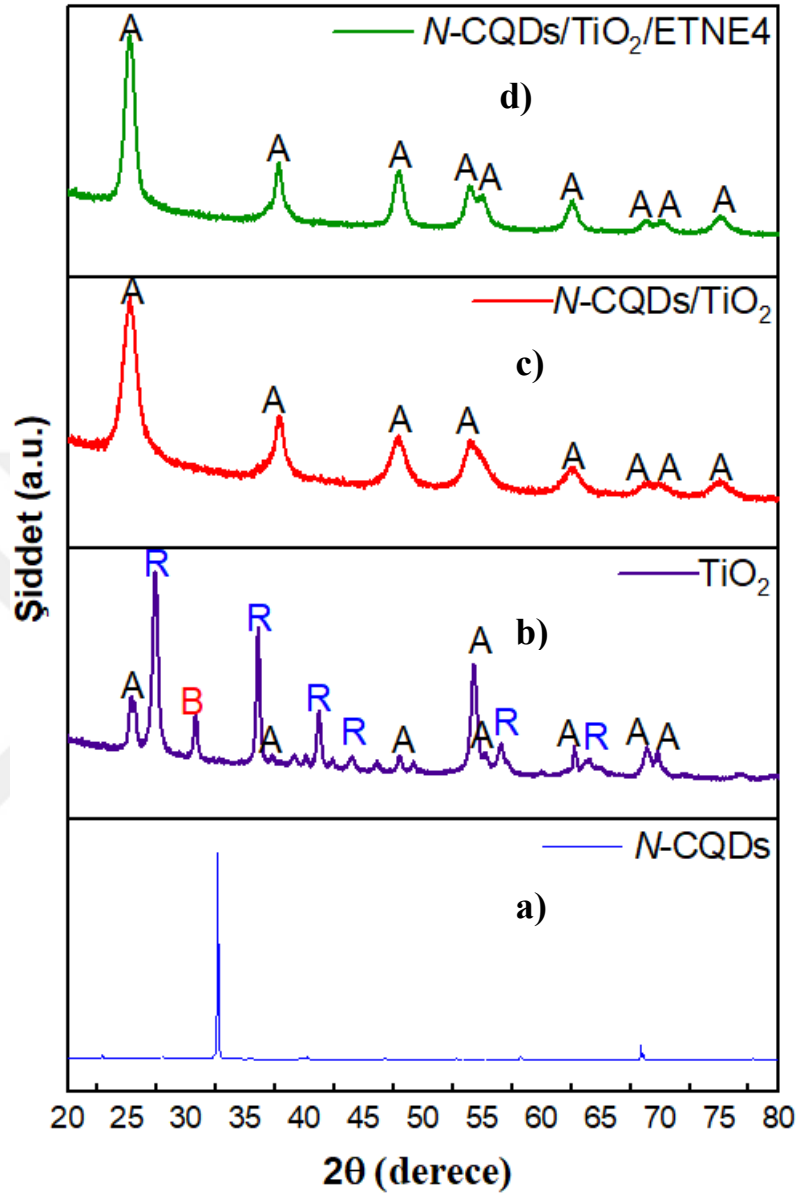
TiO₂ nanopartiküllerinin N-CQDs partikülleri ile katkılanmasından sonra oluşan N-CQDs/TiO₂ nanokompozitine ait XRD difraktogramında TiO₂'nin rutil ve brookit fazlarına ait piklerin görülmediği, yalnızca anataz fazına ait piklerin 2θ=25,21°, 37,84°, 47,97°, 54,14°, 62,69°, 69,06°, 69,98° ve 75,11°'de yerleştiği anlaşıldı. Hazırlanan N-CQDs/TiO₂ nanokompozitine ETNE4 boyasının eklenmesinden sonra 2θ=25,21°, 37,79°, 47,94°, 53,89°, 54,84°, 62,55°, 68,79°, 70,028° ve 75,01° 'de gözlenen pikler, pik pozisyonlarında kayda değer bir değişimin olmadığını gösterdi. Oluşan kompozitteki TiO₂'in yalnız anataz fazından oluştuğu belirlendi. Benzer sonuçlar TiO₂'i grafenle kombinleyen Alamelu(Alamelu *et al.*, 2018) ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir. Araştırmacılar, hidrotermal yöntemle sentezledikleri TiO₂ bileşiğinin hem anataz hem de rutil fazını içerirken grafenle katkıladıktan sonra yalnızca anataz fazını içerdiğini bulmuşlardır. Bu durumun sentezlenen kompozitte karbon muhtevasının rutil faz oluşumunu engelleyerek kristal faz dönüşümünü etkilenmesinden kaynaklanabileceği söylenebilir(Oseghe and Ofomaja, 2018). N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin XRD difraktogramında N-CQDs partiküllerine ait piklerin görülmemesi, bu partiküllerin TiO₂ yüzeyinde çok iyi dağılım olmasına veya miktarının düşük olmasına bağlanabilir.

Hem saf TiO₂'nin hem de N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂/ETNE4 yapısındaki TiO₂'nin ortalama kristal boyutu, 101 kristal düzlemi için Debye Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Burada;

D, ortalama kristal boyutu, K, sabit (0.89), λ , Cu K α radyasyonunun dalga boyu (0,154056 nm), β , kristal düzlemini gösteren pik(101) için yarı maksimumdaki tam genişlik ve θ , kırınım açısı ölçüsüdür.

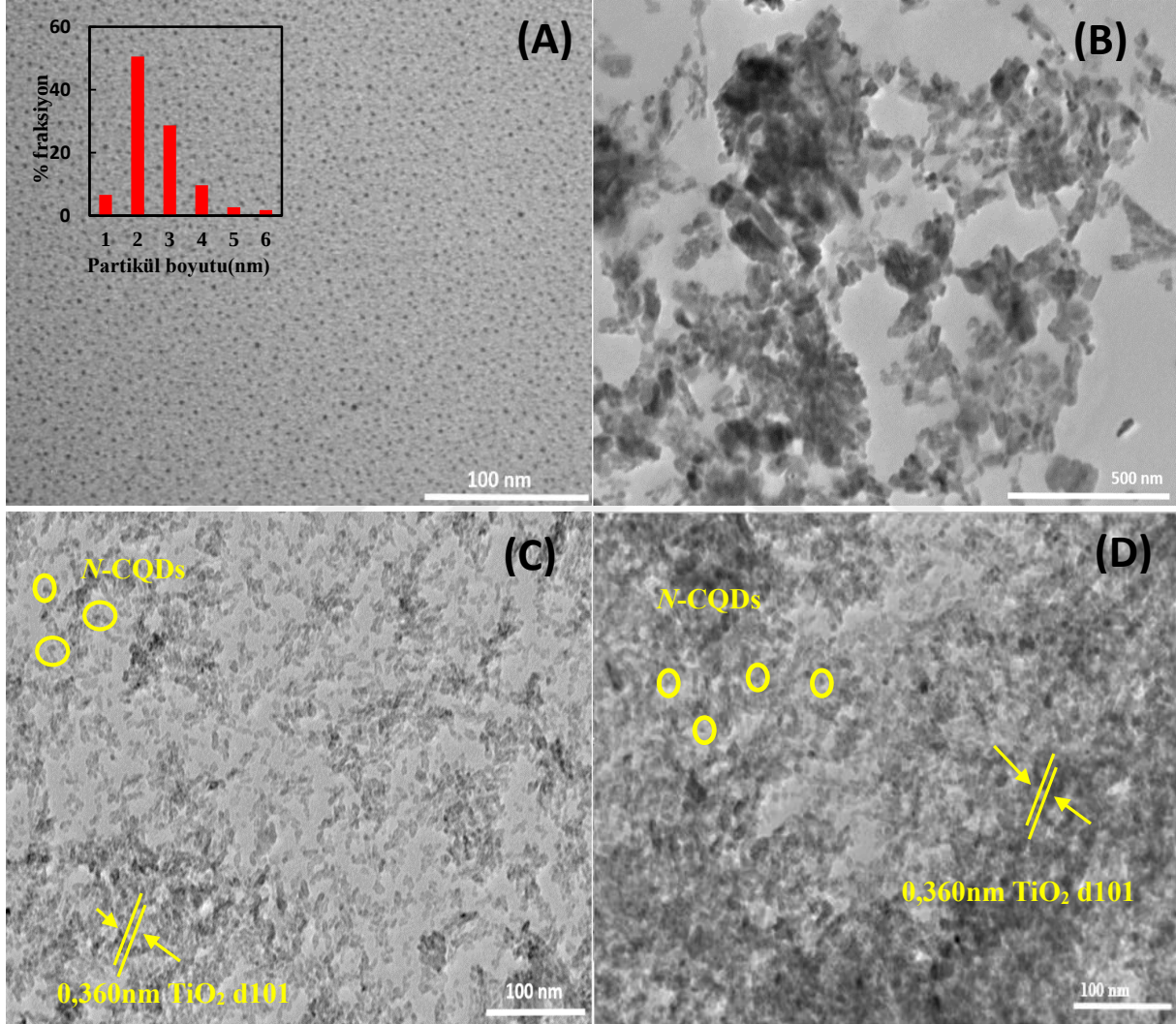


Şekil 44. a) *N*-CQDs, b) TiO_2 , c) *N*-CQDs/ TiO_2 ve d) *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 örneklerinin XRD difraktogramı

Saf TiO_2 için 101 düzlemine karşılık gelen $2\theta=25,33^\circ$ 'deki, *N*-CQDs/ TiO_2 nanokompoziti için $2\theta=25,28^\circ$ 'deki ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanokompoziti için de $2\theta=25,31^\circ$ 'deki pik kullanılarak Debye-Scherrer denkleminde ortalama kristal boyutu sırasıyla 17,41 nm, 8,05 ve 12,85 nm olarak belirlendi. Bragg eşitliğinden 101 düzlemine karşılık gelen tetragonal anataz faz kristal kafesi için d-aralık değeri hem saf TiO_2 hem de *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanokompozitleri için 0,36 nm olarak bulundu. Bulunan bu değer tetragonal anataz fazı için literatürde verilen değerle uyum içerisindedir(Liu and Fu, 2020).

TEM ve SEM/EDX analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlemiş olduğumuz *N*-CQDs, TiO_2 , *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanokompozitlerinin yüzey morfolojilerini incelemek için, örnekler geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edildi. Ayrıca bu örneklerin EDS analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 45 ve Şekil 46’da verildi.

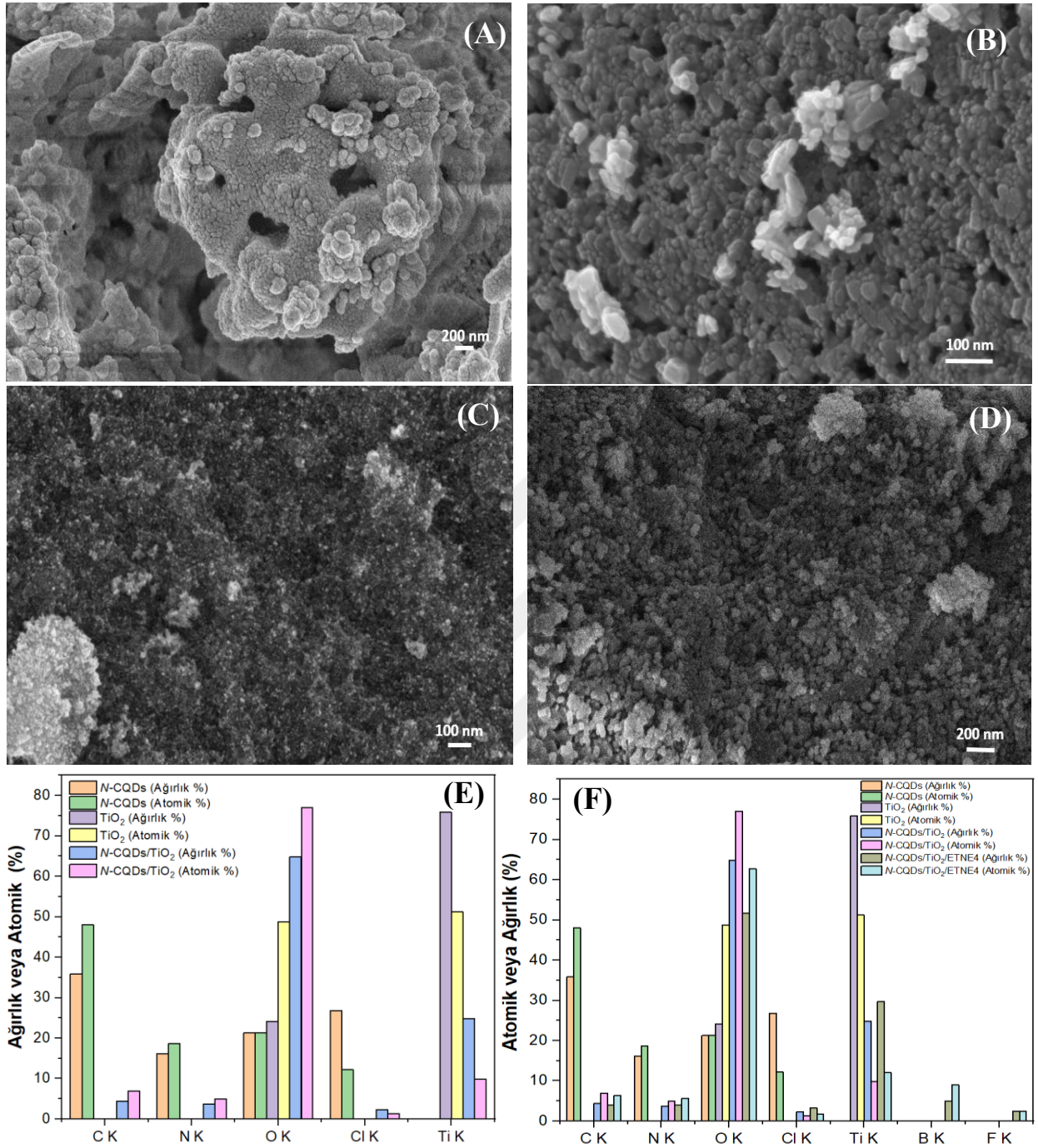


Şekil 45. Sentezlenen *N*-CQDs (A), TiO_2 (B), *N*-CQDs/ TiO_2 (C) ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 (D) nanokatalizörünün temsili TEM görüntüsü

Şekil 45A’da *N*-CQDs örneğine ait TEM görüntüsünde homojen olarak dağılmış, küresel şekle sahip, boyutları ağırlıklı olarak 2 nm olmak üzere 1-6 nm arasında değişen düzenli partiküllerin olduğu görülmektedir. Şekil 44B’deki TEM görüntüsünde küresel şekle sahip, bazı bölgelerde agregatlar oluşturmuş TiO_2 nanopartikülleri görülmektedir. Şekil 44C’de TiO_2 partiküllerinin şekilsel olarak değilde boyutlarının küçüldüğü, oluşan agregat miktarının azaldığı anlaşılmaktadır. *N*-CQDs nanopartiküllerinin 8 nm boyutundaki TiO_2 nanopartikülleri

yüzeyine homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Benzer görüntüler Şekil 45D'deki *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanokompoziti için de gözlenmiştir. Ancak burada ETNE4 bodipy boyasının ilavesinden sonra TiO₂ nanopartiküllerinin boyutlarının boyasız (*N*-CQDs/TiO₂) duruma göre arttığı gözden kaçmamaktadır. *N*-CQDs nanoprtikülleri 13 nm'ye yakın boyuttaki TiO₂ nanopartikülleri yüzeyinde dağılım olmuştur. XRD difraktogramından, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ örneklerinin d (101) pikinin d aralığı 0,360 nm olup tetragonal anatase yapısı ile uyumludur (Du, Z., *et al* 2021).

Hazırlanan örneklerin SEM fotoğrafları ve karşılık gelen EDS analizleri Şekil 45(A-F)'de topluca verilmiştir. Şekil 45A'da *N*-CQDs nanopartiküllerinin aglomerasyonundan dolayı yapıda yarıkların varlığı göze çarpmaktadır. TiO₂ nanopartiküllerinin kısmen aglomera olmuş, düzensiz küresel şekilleri Şekil 45B'de görülmektedir. *N*-CQDs partiküllerinin TiO₂ ile kombinlenmesinden sonra şekilsel olarak bir değişime uğramazken boyutsal olarak küçüldüğü açıkça görülmektedir. ETNE4 katkılanmasından sonra oluşan yapının *N*-CQDs/TiO₂ yapısıyla benzerlik göstermesi dikkat çekicidir. EDS analiz sonuçlarına göre C, N, O miktarı ağırlık olarak *N*-CQDs örneğinde %35,84, %16,21 ve %21,24 iken bu oran *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitinde sırasıyla %4,38, %3,17, %64,8 ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanokompozitinde %3,96, %4,05 ve %51,7 olarak değişim göstermiştir. TiO₂ nanokatalizöründeki Ti miktarı ise ağırlık olarak %75,87 'den *N*-CQDs/TiO₂ nanokopmpozitinde %24,85'e ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanokompozitinde ise %29,65'e düşmüştür. *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin C,N,O ve Ti elementlerini içermesi kompozitin oluştuğunu göstermektedir. *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanokompozitinin ise C, N ve O elementleri yanında B ve F elementlerini içermesi ETNE4'ün *N*-CQDs/TiO₂ yapısına girdiğini doğrulamaktadır.

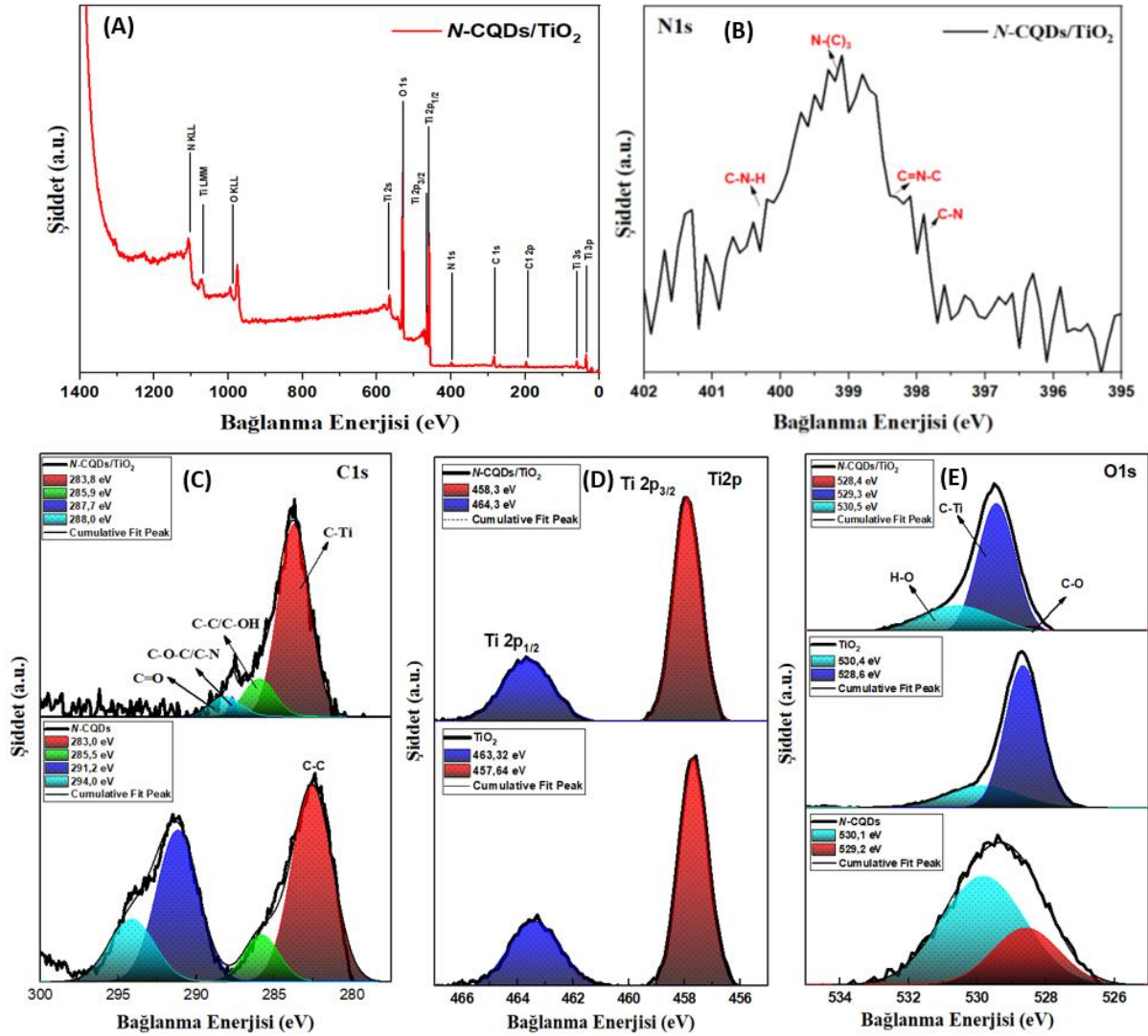


Şekil 46. *N*-CQDs(A), saf TiO₂(B), *N*-CQDs/TiO₂(C), *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4(D) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ve bu örneklerin karşılık gelen EDS sonuçları (E,F).

XPS analizi

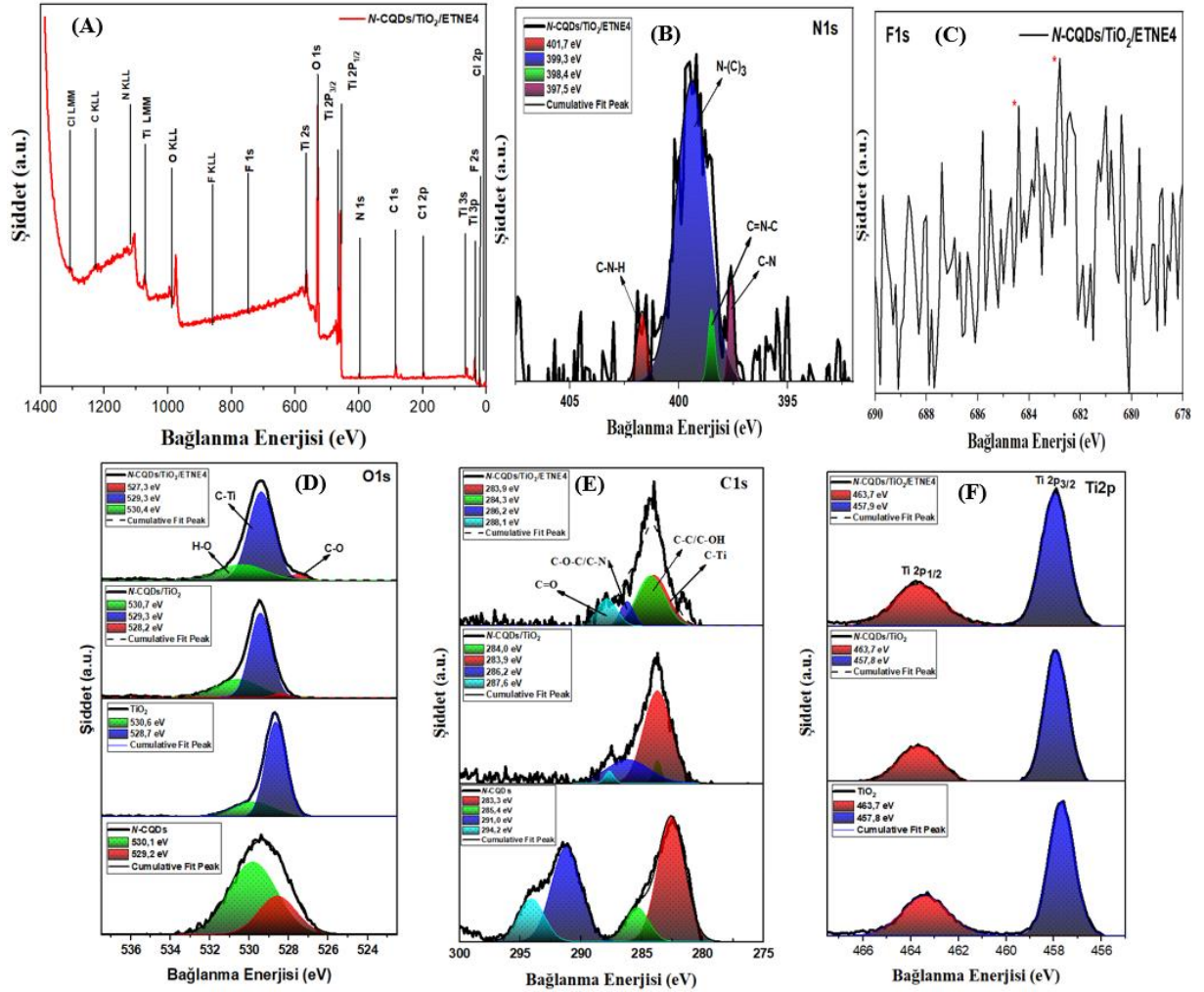
N-CQDs/TiO₂'nin ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4'ün kimyasal bileşenlerini belirlemek ve elementler arasındaki etkileşimleri tanımlamak için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapıldı. Sonuçlar Şekil 47 ve 48'de verildi. XPS survey spektrumundan (Şekil 47A) *N*-

CQDs/TiO₂ nanokompozitinin C(15,86), N(%2,37), O(%57,94) ve Ti(%21,24) elementlerinden oluştuğu belirlendi.



Şekil 47. N-CQDs/TiO₂ için genel tarama spektrumu(A), Sentezlenen katalizörlerin; N1s(B), C1s(C), Ti2p(D) ve O1s (E) spektrumları

N-CQDs/TiO₂'nin C1s' e ait XPS spektrumundan C-Ti, C-C/C-OH, C-O-C/C-N, C=O bağlarına karşılık gelen ve sırasıyla, 283,8, 285,9, 287,7 ve 288,0 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen pikler N-CQDs partiküllerinin TiO₂ yapısına girdiğini ortaya koymaktadır. Ti2p 'ye ait olan yüksek çözünürlük spektrumunda 457.9eV'da Ti2p_{3/2}' ye ve 463,6eV'da Ti2p_{1/2}' ye ait olan iki pik gözlenmektedir. Bağlanma enerjileri arasındaki 0,7 eV'luk fark Ti⁺⁴ pozisyonuna işaret etmektedir. O1s için alınan spektrumda 528.4 529,3 eV ve 530,5 eV' ta gözlenen pikler C-O,C-Ti ve H-O bağlanmalarına karşılık gelir ve N-CQDs ile TiO₂ arasındaki Ti-O-C kimyasal bağı gösterir. N1s spektrumunda 397.3, 398.1, 399.1 ve 401.2 eV' ta gözlenen 4 pik C-N, C=N, N-(C)₃ ve C-N-H bağlanmalarına karşılık gelir ve azotun CQDs yapısına girdiğini gösterir(Gong et al., 2022; Hassan et al., 2014; Sharma et al., 2020a).



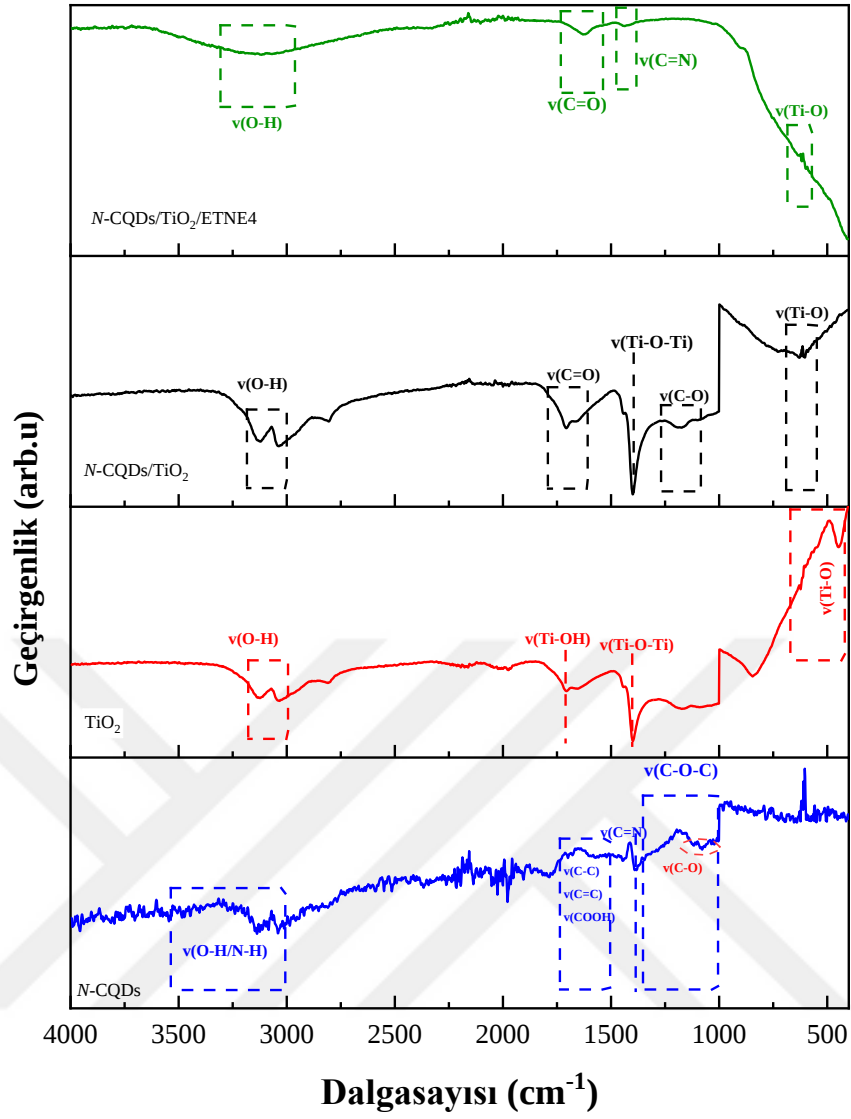
Şekil 48. N-CQDs/TiO₂/ETNE4 ‘ün genel tarama spektrumu (A), N1s(B), F1s(C), O1s(D), C1s(E) ve Ti2p (F) spektrumları

N-CQDs/TiO₂/ETNE4 için alınan XPS değerleri incelendiğinde O1s yapısında görüldüğü üzere üç adet pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla 527,3 eV, 529,3 eV ve 530,4 eV pikleridir. Bu pikler C-O, Ti-O ve H-O bağlarına karşılık gelmektedir. C1s de 288,3 eV, 284,3 eV, 286,2 eV ve 288,1 eV pikleridir. Ve bu pikler sırasıyla C-Ti, C-C/C-OH, C-O-C/C-N ve C=O bağlarını ifade etmektedir (Li et al., 2005). Ti2p’de 463, 3 eV ve 457,9 eV ‘de iki pik gözlenmiştir. Bu pikler Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} bağlarını ifade etmektedir ve yapıda Ti-O-C bağlarının olduğunu ifade etmektedir. N1s e ait 397,5 eV 398,4 eV 399,3 eV ve 401,7 eV olmak üzere dört pik gözlemlendi. Yapıda oluşan kaymalar eklenen ETNE 4 ün katkısı ile açıklanabilir. Bunlar sırasıyla C-N, C=N-C, N(C)₃, C-N-H bağlarını ifade etmektedir (Stucchi et al., 2018). F1s yapısı incelendiğinde 690 eV ve 670 eV’ aralığında F pikleri görülmektedir. Bu pikler C-F bağlarına karşılık gelmektedir ve modifikasyondan sonra, kovalent C-F bağlarının bazı kısımlarının yarı iyonik olanlara dönüştüğünü ifade etmektedir (Dai et al., 2014).

FT-IR analizi

Yüzey fonksiyonel gruplarını değerlendirmek için, Şekil 49'da *N*-CQDs, TiO_2 , *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanokatalizör örnekleri üzerinden alınan FT-IR spektrumları görülmektedir. Literatür raporları incelendiğinde, *N*-CQDs, TiO_2 , *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanokatalizörlerinde yüzeye adsorbe edilen suyun yapısındaki hidroksil ($-\text{OH}^-$) anyonlarından kaynaklanan piklerin 3600 cm^{-1} 'de ve N-H gerilme titreşimlerinin de 3000 cm^{-1} ' band civarlarında gözlemlendiğini görülmektedir (Zhao et al., 2021). Ayrıca spektruma bakıldığında, *N*-CQDs'lerin ilgili band aralığının diğerlerine göre daha belirgin spektrum vermesinin yapısındaki çok sayıda kalıntı hidroksil grublarının bulunmasından kaynaklandığı söylenebilir (Feng et al., 2016; Sharma et al., 2020b). *N*-CQDs spektrumuna bakıldığında $1500\text{--}1702\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler sırasıyla C-C, C=C ve 1702 cm^{-1} 'de gözlemlenen küçük ama keskin pikin, karbonil grubunun varlığındaki C=O absorpsiyon gerilimlerine atfedilebilir (Hu et al., 2020; Karaca et al., 2023). Ayrıca TiO_2 hariç *N*-CQDs ve diğer karbonlu yapılarda görülen 1386 cm^{-1} 'daki pik C=N bağının titreşimlerine atfedilebilir (Li et al., 2016). TiO_2 'ye ait FTIR spektrumunda 400 ve 600 cm^{-1} arasındaki piklerin TiO_2 'nin Ti-O gerilim titreşiminden, 1398 cm^{-1} 'deki bandın Ti-O-Ti gerilim titreşiminden, 1697 cm^{-1} de gözlemlenen yumuşak pikin Ti-OH gerilim titreşiminden ve $3040\text{--}3127\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın O-H gerilim titreşiminden kaynaklandığı söylenebilir (Sharma et al., 2020b). *N*-CQDs/ TiO_2 örneğinin spektrumuna bakıldığında 1398 cm^{-1} 'de görülen keskin ve belirgin pikin saf titanyum dioksitin yapısında bulunan Ti-O-Ti gerilim titreşimlerine atfedildiği ve ayrıca 449 cm^{-1} 'de titanyuma ait olan Ti-O titreşiminden kaynaklanan pikin gözlemlenen tepe noktasının *N*-CQDs/ TiO_2 'de 611 cm^{-1} 'e kayması, titanyumlu yapının karbonlu grupların yüzeyinde ortaya çıktığını açıkça ortaya koymaktadır (Karaca et al., 2023).

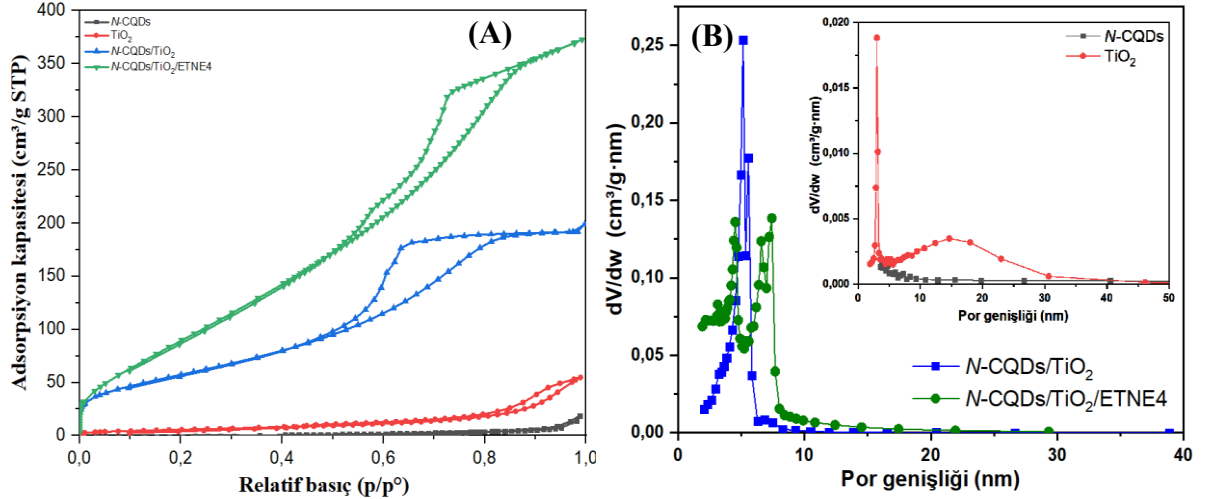
Bu sonuçlar, çok sayıda amin, hidroksil ve karboksilik fonksiyonel grup içeren *N*-CQD nanopartiküllerinin suda yüksek çözünürlüğünü ve diğer bileşenlerle yüksek reaksiyona girme yeteneklerini açıklar (Rani et al., 2021; Sargin et al., 2019; Venkateswarlu et al., 2018).



Şekil 49. *N*-CQDs, TiO_2 , *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 örneklerinin FT-IR spektrumları

BET analizi

Sentezlediğimiz *N*-CQDs, TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanokompozitlerinin spesifik yüzey alanları ve yapısal (tekstural) özellikleri örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınarak incelendi. Örneklerin izoterm eğrileri Şekil 50 A’da verildi. Örneklerin yüzey alanları ve gözenek-boyut dağılımları sırasıyla BET(Brunauer-Emmett-Teller ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemleri kullanılarak belirlendi. Gözenek-boyut dağılımları Şekil 50B’de ve porozite özellikleri Tablo 5’de sergilendi.



Şekil 50. Hazırlanan örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(A) ve por-boyut dağılımları(B)

Şekil 50A'dan, IUPAC sınıflandırmasına göre *N*-CQDs ve TiO₂ örneklerinin H3 loplu Tip II izotermi verdiği, *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/ETNE4 örneklerinin ise H2 loplu Tip IV izotermine sahip olduğu görüldü (Rosen et al., 2012). Bu izoterm ve histerezis tiplerinden katalizörlerin mezoporoz yapıda olduğu anlaşılmaktadır. H3 tipi histerezis oluşumunun, yarık şeklindeki gözeneklerin varlığına ve bu gözenek yapısının yapıyı daha kompakt hale getirdiğine işaret ettiği literatürde bildirilmektedir (Li et al., 2023). H2 histerezis tipi ise dar boyunlu ve geniş gövdeli gözeneklerin varlığını göstermektedir (Zhang et al., 2016). Büküm noktasındaki p/p^0 değeri, *N*-CQDs örneği için 0,82 atm değerine karşılık gelirken, bu değer TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/ETNE4 örnekleri için sırasıyla 0,44, 0,476 ve 0,58 atm değerlerine kaymıştır. Daha düşük relatif basınçlarda gözlenen büküm noktası örneklerin por yarıçaplarının *N*-CQDs'e göre azaldığını ortaya koymaktadır (Idris et al., 2018). Bu sonucu Şekil 50A ve Tablo 5'deki veriler de desteklemektedir.

İzoterm eğrilerinin desorpsiyon koluna BJH yöntemi uygulanarak örneklerin gözenek-boyut dağılımları belirlendi. Tablo 5'de görüldüğü gibi *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörlerinin BET yüzey alanları sırasıyla; 1,93, 18,66, 194,02, 160,04 m²/g olarak bulundu ve immobilizasyon sonrası TiO₂'nin yüzey alanının dikkate değer ölçüde arttığı anlaşıldı. Bu durum, *N*-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂ yapısında dispers olması sonucunda por yarıçapında bir azalmanın gerçekleşmesiyle ilişkilendirilebilir. Gerçekten de TiO₂'nin 10,33nm'lik por yarıçapının, *N*-CQDs nanopartikülleriyle kombinlenmesinden sonra 4,57 nm'ye, yapıya ETNE4 bodipy boyasının girmesinden sonra ise 5,38nm'ye azaldığı gözlemlendi (Tablo 5). Azalan por yarıçapı katalizörün yüzey alanının genişlemesi yanında por hacminin de artmasına neden oldu. TiO₂'nin 0,084 cm³/g'lık por hacmi, *N*-CQDs/TiO₂ için

0,305 cm³/g' a, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 için ise 0,303 cm³/g'a arttı. Diğer yandan, kristal boyutunun daha küçük olması ve baskılanmış boşlukların bulunmasından dolayı *N*-CQDs/TiO₂'nin yüzey alanının (194,02 m²/g), TiO₂'nin yüzey alanına(18,66 m²/g) göre daha yüksek olduğu söylenebilir. ETNE4 ilavesinden sonra *N*-CQDs/TiO₂'in bazı porlarının yıkılmasından dolayı *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4'ün yüzey alanının (160,04 m²/g) azaldığı düşünülebilir.

Artan yüzey alanı ve por hacminin katalizörün fotokatalitik etkinliği için pozitif etki yaptığı görüldü. Bilindiği gibi, heterojen katalitik oksidasyon reaksiyonlarının ilk basamağı adsorpsiyondur ve bunu kirleticinin fotokatalitik oksidasyonu takip eder. Artan yüzey alanı, katalizöre hem kirletici moleküllerinin hem de oksidatif türlerin adsorpsiyonu için daha fazla aktif merkeze sahip olma imkanı sağlar. Bu da daha fazla kirletici molekülünün giderimiyle sonuçlanır(Idris et al., 2018; Kılıç et al., 2021).

Tablo 5. Sentezlenen Numunelerin Yapısal Özellikleri

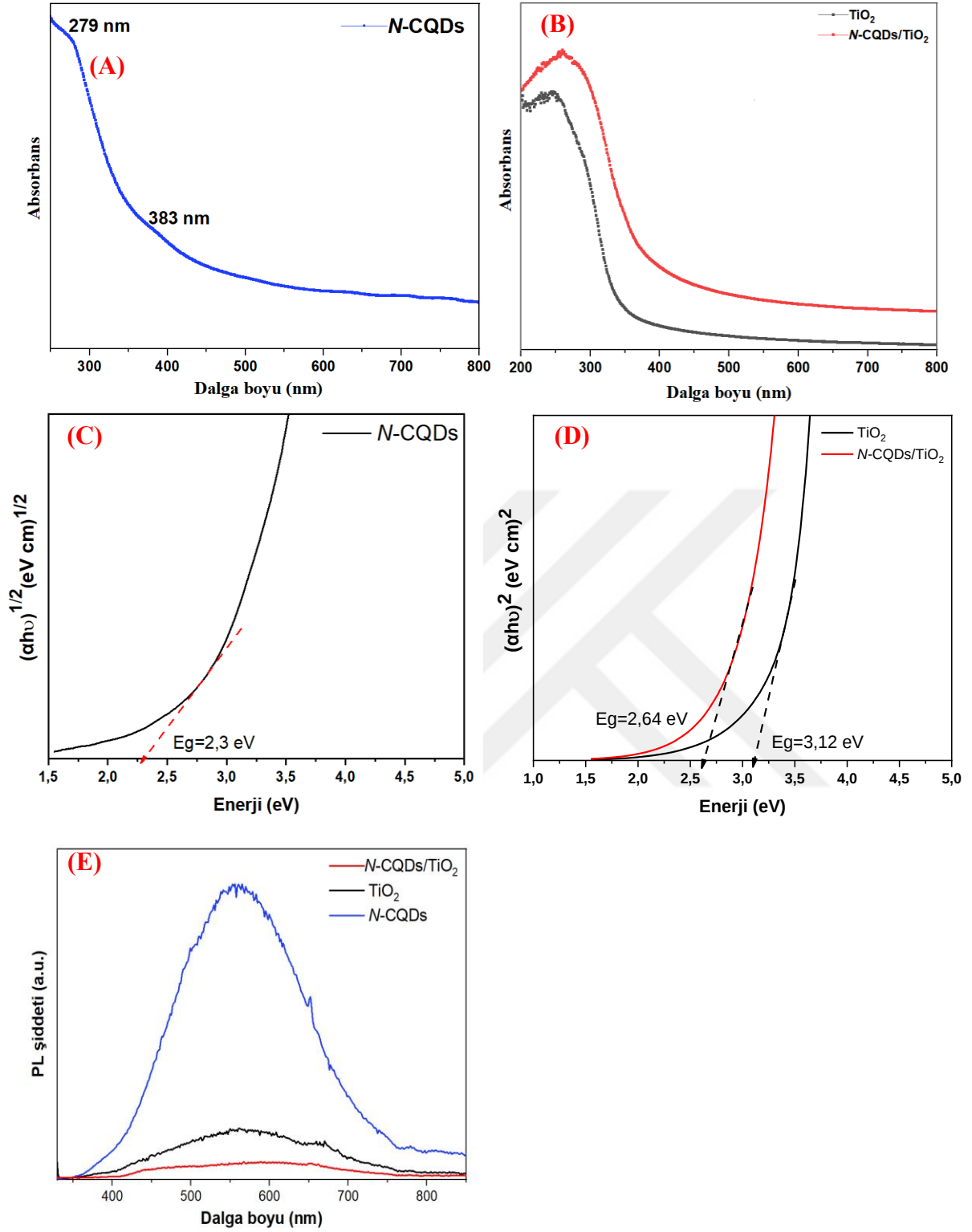
Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)	Gözenek hacmi ^b (cm ³ /g)
<i>N</i> -CQDs	1,93	17,85	0,029
TiO ₂	18,66	10,33	0,084
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂	194,02	4,57	0,305
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /ETNE4	160,04	5,38	0,303

^a N₂ adsorpsiyon izotermi kullanılarak BJH (desorpsiyon) yöntemi ile hesaplanmıştır.

^b BJH yöntemi ile elde edilmiştir.

Katalizörlerin optik analizi

N-CQDs ve ETNE4 moleküllerinin TiO₂ ile kombinlenmesinden sonra katalizörlerin optik özelliklerindeki değişimi değerlendirebilmek için *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanokatalizörlerinin UV–Vis DRS analizi yapıldı, fotoluminesans spektrumları alındı ve sonuçlar Şekil 51(A-E)'de verildi.



Şekil 51. Hazırlanan örneklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları(A,B), Tauc eğrileri (C,D) ve Fotoluminesans spektrumları (E)

Şekil 51A'da N-CQDs'e ait olan absorpsiyon spektrumunda 279 nm'de ve 383 nm'deki iki pik sırasıyla aromatik yapıdan($\text{C}=\text{C } sp^2$) gelen tipik $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ fonksiyonel gruplarından kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Elde edilen bu spektrum N-CQDs nanopartiküllerinin oluşumunu doğrulamaktadır (Oseghe and Ofomaja, 2018).

Şekil 51 B'deki TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂ için verilen absorpsiyon spektrumunda TiO₂'nin karakterine uygun olarak sadece UV bölgesinde absorpsiyon yaptığı, N-CQDs/TiO₂'nin ise TiO₂'ye kıyasla daha yüksek şiddette olmak üzere hem UV bölgesinde hem de 400 nm'nin üzerinde, yani görünür bölgede absorpsiyon yaptığı açıkça görülmektedir. Yani, N-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂'nin yapısına girişi katalizörün ışık absorpsiyon performansının etkin şekilde iyileşmesine neden olmuştur. Bu durum, N-CQD nanopartiküllerinin ışığa karşı duyarlı oluşları ile ilişkilendirilebilir (M. Li et al., 2018, p. 231). Bu sonuç, XPS sonuçlarının da ortaya koyduğu N-CQDs nanopartikülleri ile TiO₂ molekülleri arasındaki Ti-O-C bağlarının oluşumuyla güçlü bir etkileşimin meydana geldiği düşüncesini desteklemektedir (Yu et al., 2014). UV-Vis NIR DRS spektrumundan sentezlediğimiz örneklerin karşılık gelen optik bant boşluk enerjileri (E_g), aşağıda verilen Tauc denkleminde yararlanılarak tahmin edildi.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Burada; α , A ve $h\nu$ sırasıyla absorpsiyon katsayısını, korelasyon sabitini ve fotonun enerjisini gösterir. $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ değerlerini kullanarak çizilen grafiğin doğrusal kısmından ekstrapolasyon yoluyla N-CQDs, TiO₂, N-CQDs/TiO₂ örnekleri için bandgap değerleri, sırasıyla 2,32eV, 3,12eV ve 2,64eV olarak belirlendi(Şekil 51C ve 51D). TiO₂ moleküllerinin N-CQDs nanomolekülleri ile dekore edilmesiyle band gap enerjisinin 3,12 eV' dan 2,64 eV' a azalıp N-CQDs/TiO₂'nin ışık absorpsiyon bandının kırmızıya kayması, katalizörün hem UV bölgesinde hem de görünür bölgede ışığı absorplamasıyla sonuçlanır ve N-CQDs/TiO₂'nin ultraviyole bölgesinde absorpladığı ışığın şiddeti TiO₂'ninkine göre daha fazladır. Sonuçlar, N-CQD nanopartiküllerinin TiO₂'nin optik aktivitesini iyileştirdiğini göstermektedir (Tong et al., 2022). Fotoluminesans spektrumları, bir fotokatalizördeki elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hareketliliği hakkında bilgi verir. N-CQD nanopartiküllerinin eksitonları etkili bir şekilde kabul ettiğini ve fotokatalitik proses esnasında katalizör yüzeyindeki e^-/h^+ çiftinin rekombinasyonunu önleyerek onların ömrünü uzattığını ortaya koymak için hazırlanan örneklerin fotoluminesans analizi yapıldı. Çünkü fotokatalitik parçalanma reaksiyonlarında yük taşıyıcıların ömrünün uzun olması anahtar rol oynamaktadır (Zhang et al., 2022).

Hazırlanan örneklerin 325 nm dalga boyunda uyarmayla alınan fotoluminesans spektrumları Şekil 51E'de verildi. Elektron-boşluk çiftinin rekombinasyonundan kaynaklanan foton emisyonu, indirgenmiş yük taşıyıcı rekombinasyonuna karşılık gelen daha düşük PL yoğunluğuna sahip fotoluminesans spektrumları verir. Şekil 51E'den N-CQD nanopartiküllerinin TiO₂ ile katılanmasıyla PL şiddetinin önemli ölçüde azaldığı görülebilir. Bu, sentezlenen fotokatalizörlerin artan kuantum verimine yol açar. N-CQD için gözlenen yüksek fotoluminesans şiddeti hazırlanan N-CQDs/TiO₂ katalizörününki ile karşılaştırıldığında

e^-/h^+ çiftinin rekombinasyonunun eklenen *N*-CQD partikülleriyle engellendiğini açıkça göstermektedir. Bu nedenle, yük taşıyıcıların rekombinasyonu büyük ölçüde azalır ve bu da artan fotokatalitik aktivite ile sonuçlanır (Architha et al., 2021; Oseghe and Ofomaja, 2018).

***N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 Katalizörleri İle İlaçların Fotokatalitik Oksidasyonu**

N-CQD nanopartiküllerinin TiO₂ nanofotokatalizörünün fotokatalitik özelliğinde yaptığı değişimi görmek için hazırlanan *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörlerinin antibiyotik sınıfından seçilen sulfometoksazol(SMX) ve Tetrasiklin (TC) ilaçlarının UVA ışınları altındaki fotokatalitik oksidasyonunda performansları değerlendirildi.

***N*-CQDs/TiO₂ ile yapılan fotokatalitik SMX fotooksidasyon deneyleri**

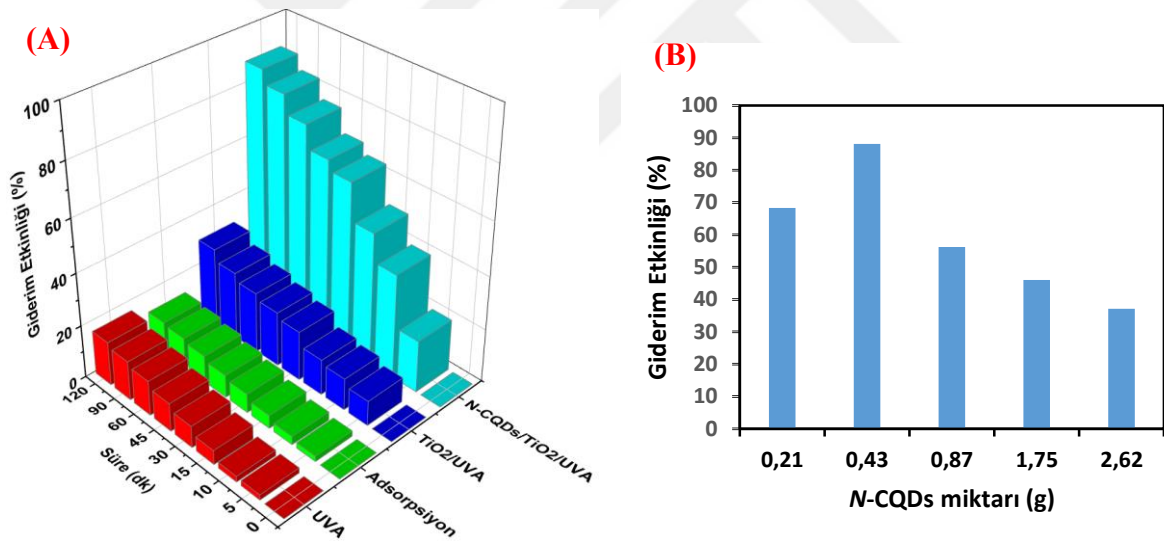
Farklı proseslerin SMX giderim etkinliğine katkısı

N-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂'nin fotokatalitik etkinliğinde yaptığı iyileşmeyi değerlendirmek için adsorpsiyon (*N*-CQDs/TiO₂), fotoliz(UVA), fotokataliz (TiO₂/UVA ve *N*-CQDs/TiO₂/UVA) deneyleri yapıldı. Deneyler, daha önceden 10 mg/L başlangıç SMX konsantrasyonu, 0,4 g/L katalizör dozu ve 5,17 pH (doğal pH) olarak belirlenmiş optimum şartlarda yapıldı. Sonuçlar Şekil 52A' da verildi.

Şekilden, 120 dakika sonra SMX moleküllerinin *N*-CQDs/TiO₂ yüzeyine %12,43 oranında adsorplandığı görülmektedir. Bu bize SMX gideriminde adsorpsiyonun rolünün önemsiz olduğunu göstermektedir. UVA ışığı altında fotoliz sonucunda %16,64 olarak gerçekleşen SMX giderimi, UVA ışın enerjisinin SMX moleküllerin bağlarını kırmak için yetersiz olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 52A). UVA ışınlarının TiO₂ katalizörü ile birlikte kullanıldığı fotokatalitik proseste, SMX giderimi TiO₂ 'nin katalitik etkisinden dolayı fotoliz prosesine kıyasla önemli ölçüde artarak %22.11 değerine ulaşmıştır. *N*-CQDs/TiO₂'nin katalizör olarak kullanılması durumunda, %88.09 değerine ulaşan SMX giderimi, *N*-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂'nin UVA ışınları altındaki fotokatalitik aktivitesini artırmada olumlu bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu mükemmel giderim etkinliği, *N*-CQDs ve TiO₂ arasında Z-şema heteroeklem oluşumu yanında *N*-CQDs nanopartiküllerinin eşsiz foton dönüştürme ve yük transferi özelliklerine bağlanabilir. Çok iyi elektron alıcı ve taşıyıcı özellikleri nedeniyle, *N*-CQDs nanoparçacıkları TiO₂' nin uyarılmasıyla iletkenlik bandına geçen elektronları yakalayarak e^-/h^+ rekombinasyonunu önler. Bu, e^-/h^+ çiftlerine kirleticilerin oksidasyonunda rol oynayan reaktif oksitleyici türleri (ROS) üretmeleri için yeterli zamanı verecektir. Diğer taraftan, *N*-CQDs/TiO₂ nano fotokatalizörü hem UV hem de görünür bölge aralığındaki ışığı TiO₂ 'ye kıyasla daha fazla hasat eder ve absorbe edilen uzun dalga boylu ışık *N*-CQDs nanopartikülleri tarafından daha yüksek enerjili ve daha kısa dalga boylu fotonlara dönüştürülür. Bu

yüksek enerjili fotonlar TiO_2 'yi daha etkin bir şekilde aktive ederek TiO_2 fotokatalizörünün foto aktivitesinin artmasına yardımcı olur (Wang et al., 2015; Xu et al., 2019).

Şekil 52B’de $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ katalizörü hazırlanırken, $N\text{-CQDs}$ ve TiO_2 arasındaki uygun oranı belirlemek için TiO_2 miktarı sabit tutularak katkılanan $N\text{-CQDs}$ miktarı 0,21, 0,43, 0,87, 1,75 ve 2,62 g olarak değiştirildi ve SMX giderim etkinliğinin sırasıyla %68,25, %88,09, %56,23 , %46,04, %37,14 olarak değiştiği görüldü. $N\text{-CQDs}$ miktarının 0,43 g’ a artan miktarıyla SMX giderim etkinliğinde gözlenen artma katalizörün artan ışık absorpsiyonuna ve oluşan yük taşıyıcı çiftlerinin (e^-/h^+) rekombinasyonundaki azalmaya atfedilirken, 0,43 g’dan itibaren $N\text{-CQDs}$ miktarındaki artışla giderim etkinliğindeki azalmanın $N\text{-CQD}$ partiküllerinin yaptığı perdeleme etkisinden kaynaklandığı söylenebilir. Yüksek $N\text{-CQDs}$ oranı, katalizörün artan yüzey alanı nedeniyle bir taraftan daha fazla SMX molekülünün yüzeye adsorpsiyonuna imkan tanırken diğer yandan yüzeyin daha fazla $N\text{-CQDs}$ partikülleriyle kaplanması perdeleme etkisi yaparak hem TiO_2 partiküllerinin UVA ışınlarıyla ile temas yüzeyini düşürür hem de ışığın saçılmasına yol açarak foto oksidatif türlerin oluşumunu azaltır bu da fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olur (Wang et al., 2015).



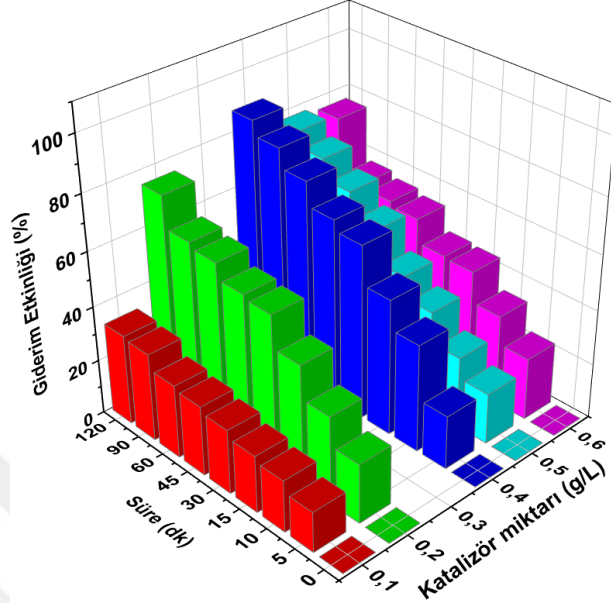
Şekil 52. Farklı proseslerle SMX giderim etkinliğinin değişimi (A), SMX’in fotokatalitik prosesle gideriminde hazırlanan $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün aktivitesi üzerine katkılanan $N\text{-CQDs}$ miktarının etkisi(B). Deneysel koşullar: $[\text{Katalizör}]_0 = 0,4 \text{ g/L}$, $[\text{SMX}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ve $\text{pH} = 5,8$.

Operasyonel parametrelerin $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ nanokompozitleri varlığında sulfametaksazolün fotokatalitik bozunması üzerindeki etkisi

Katalizör konsantrasyonu, başlangıç SMX konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH’ı gibi parametrelerin SMX’nin fotokatalitik degradasyonu üzerindeki etkisi optimum şartlarda çalışılmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

N-CQDs/TiO₂ konsantrasyonunun etkisi

Optimum katalizör konsantrasyonunun belirlenmesi, etkili foton emilimini sağlamak ve ışık saçılımını azaltmak için pratik uygulamalarda önemli bir parametredir. Şekil 53, katalizör konsantrasyonunun SMX'nin giderim etkinliği üzerindeki etkisini göstermektedir.



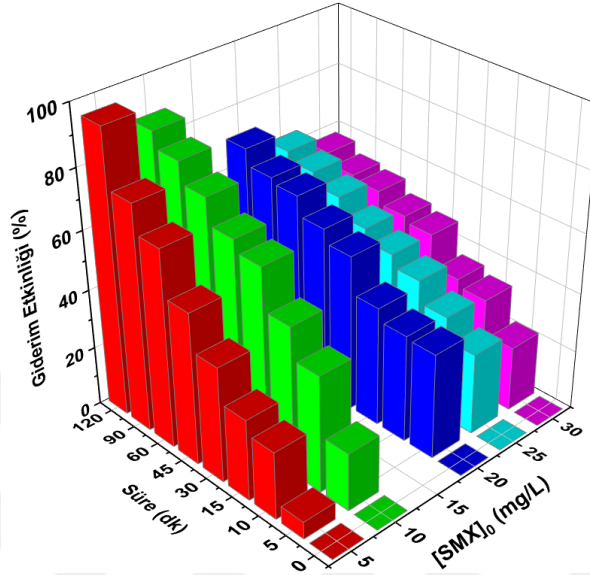
Şekil 53. SMX'in fotokatalitik prosesle giderimine katalizör konsantrasyonunun etkisi
Deneysel koşullar: [SMX]₀ = 0,4 g/L ve pH = 5,8.

Deneyler, diğer tüm deneysel parametreler sabit tutularak (10 mg/L SMX ve doğal pH) 0,1 g/L ila 0,6 g/L arasında değişen konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. 0,1, 0,2 0,4 0,5 ve 0,6 g/L olarak seçilen katalizör konsantrasyonları için 120 dakikalık fotokatalitik işlem sonunda giderim etkinlikleri sırasıyla %33,05, %75,57, %88,09, %77,77 ve %76,07 olarak bulunmuştur. Artan katalizör konsantrasyonu ile fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyona elverişli daha fazla aktif bölge bulunması nedeniyle giderim etkinliği artmıştır. Ancak, katalizör konsantrasyonunun 0,4g/L'den daha fazla artırılması durumunda SMX'nin degradasyon etkinliğinin azaldığı görülmüştür. Yüksek katalizör konsantrasyonlarında SMX bozunmasındaki düşüşe; katalizör partiküllerinin agregasyona uğraması ve/veya gelen ışığın katalizör partikülleri tarafından absorplanması yerine saçılması gibi olayların sebep olduğu söylenebilir (Madihi-Bidgoli et al., 2021). Bu sonuçlara dayanarak, tüm deneylerde *N*-CQDs/TiO₂ konsantrasyonu 0,4 g/L olarak sabit tutuldu.

SMX konsantrasyonunun etkisi

Şekil 54'de gösterildiği gibi, *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin SMX bozunmasındaki fotokatalitik performansı başlangıçtaki SMX konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenmiştir. SMX konsantrasyonu 5 mg/L'den 30 mg/L'ye çıkarıldığında, giderim etkinliği belirgin bir şekilde %95,33' den %57,30'a düşmüştür. SMX molekülleri ve reaktif türler arasındaki

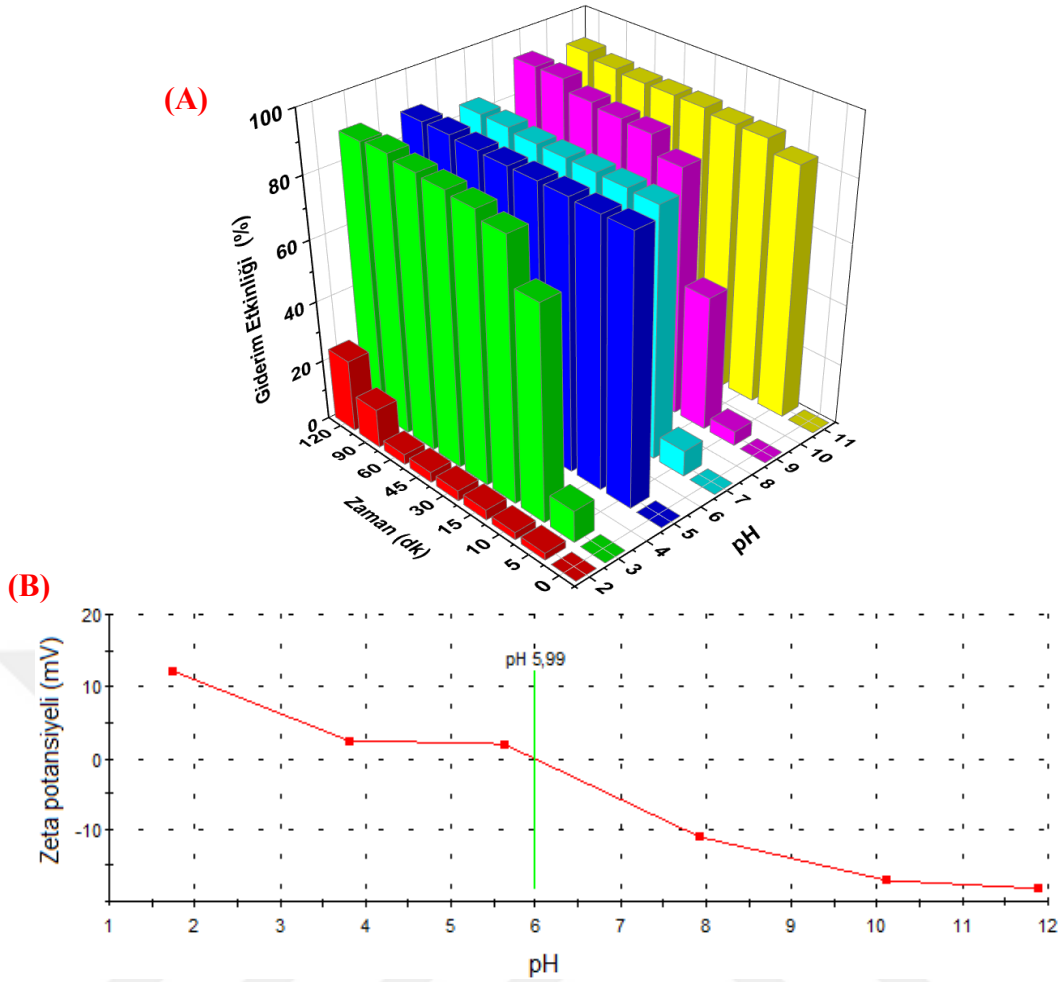
reaksiyon ihtimali tanecik sayısı artması nedeniyle başlangıçtaki SMX konsantrasyonu arttıkça artmalıdır. Ancak bu durum farklı bir olumsuz gelişmeye neden olur. Sabit miktardaki katalizör tarafından üretilen reaktif türler, artan SMX molekülleri için yetersiz kalır ve sabit miktardaki katalizörün yüzey alanında adsorplanmak için yarışan daha fazla SMX, ara ürünler ve foto üretilen türlerin olduğu unutulmamalıdır. Bu da artan SMX konsantrasyonu ile giderim etkinliğinin azalmasıyla sonuçlanır.



Şekil 54. Giderim etkinliğinin süre ve başlangıç SMX konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi
Deneyel koşullar: [Katalizör]₀ = 0,4 g/L ve pH = 5,8.

Başlangıç çözelti pH'ının SMX degradasyonu üzerindeki etkisi

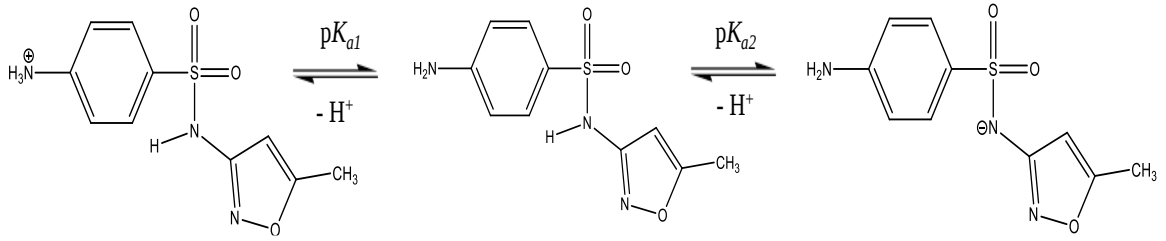
Fotokatalitik proseslerde çözelti pH'ı hem katalizörün yüzey yükünü hem de kirleticinin valens durumunu etkilediğinden incelenmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, SMX'in *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle giderimi üzerine çözelti başlangıç pH'ının etkisi 0,4 g/L'lik katalizör konsantrasyonu, 10 mg/L'lik SMX başlangıç konsantrasyonu ve çeşitli sürelerde pH=2, 3, 5, 5.8, 7, 9 ve 11 değerleri için incelendi. *N*-CQDs/TiO₂/su süspansiyonunda pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli ölçümleri yapıldı ve katalizör için yükün sıfır noktası pH_{SYN} değeri 5,99 olarak belirlendi. Sonuçlar Şekil 55 A ve B'de verildi.



Şekil 55. SMX giderim etkinliğinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi Deneysel koşullar: $[Katalizör]_0 = 0,4 \text{ g/L}$ ve $[SMX]_0 = 10 \text{ mg/L}$

SMX giderim etkinliği pH 2 için %23,86 olarak gerçekleşirken, pH'ın 3, 5, 5,8 7, 9 ve 11 değerleri için sırasıyla %87,58, %89,58, %88,09, %84,05, %92,34 ve %90,67 olarak gerçekleşmiştir.

Katalizörün 5,99 olarak belirlenen pH_{SYN} değerinden (Şekil 55B), bu pH değerinin altındaki değerlerde katalizörün yüzey yükünün pozitif, üstündeki değerlerde ise negatif olduğu anlaşılmalıdır. Diğer yandan SMX 1,85 ve 5,60 olmak üzere sırasıyla anilin NH_2 'nin protonasyonuna ve sülfonamid NH 'nin deprotonasyonuna karşılık gelen iki pK_a değerine sahiptir (Wang et al., 2020). Buna göre pH 1,8' in altında pozitif yüke ($SMX^{0,+}$) sahip olan SMX molekülleri pH 5,6'nın üzerinde anyon ($SMX^{-,0}$) formunda olup pH 1,8-5,6 arasında zwitter iyonu ($SMX^{-,+}$) formundadır. SMX'in pH değerine bağlı olarak yapısal değişimi aşağıdaki şekilde verilmiştir (Oliveira et al., 2019).



Şekil 56. SMX' in pH' a bağlı kimyasal yapıları

pH 2'de katalizör pozitif yüzey yüküne sahip ve SMX molekülleri ise zwitter iyonu formunda iken gözlenen %23,86'lık düşük giderim etkinliği şu sebeplere bağlanabilir. Aslında bu pH'ta bir elektrostatik çekimden dolayı yüksek giderim etkinliği olabilirdi. Ancak; birincisi, hidrojen iyonlarının SMX moleküllerine göre daha küçük olması, yüzeye hidrojen iyonlarının adsorpsiyonunu favori kılar. İkincisi pH ayarlamada kullanılan HCl'den gelen Cl⁻ iyonu ·OH radikallerini ve h⁺'ları aşağıdaki reaksiyonlara göre inhibe ederek SMX moleküllerinin fotokatalitik oksidasyonunun düşmesine neden olabilir (Özyürk et al., 2021;Oliveira et al., 2019).



pH 3, pH 5 ve pH 5,8'de %87,58, 89,58ve %88,09 olarak gerçekleşen giderim etkinlikleri pozitif yüklü katalizör ile zwitter iyonu halindeki SMX molekülleri arasındaki yüksek elektrostatik etkileşim güçlerine ve/veya hidrojen bağları üzerinden yapılan etkileşimlere dayandırılabilir. pH 7'de %84,05 olarak gözlenen düşük giderim etkinliği negatif yüklü katalizör molekülleri ile anyon formundaki SMX molekülleri arasındaki itme kuvvetlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, UV ışınlarının en yüksek absorpsiyonunun pH 5'te en düşük absorpsiyonunun ise pH 8'de meydana geldiği literatürde bildirilmektedir (Oliveira et al., 2019). pH 7'deki düşük giderim etkinliğinin bir sebebi olarak bu pH değerinde düşük miktarda absorplanan ışın miktarı gösterilebilir. pH 9 ve pH 11'de hem katalizör yüzeyi hem de SMX molekülleri negatif yüklü oldukları için aralarında bir itme kuvvetinin olmasından dolayı düşük giderim etkinliği olması beklenirdi. Bu pH değerlerinde gözlenen yüksek giderim etkinliği, alkali şartlarda aşağıdaki reaksiyona göre yüksek miktarda oluşan radikallerin sebep olarak söylenebilir (Martínez et al., 2013).

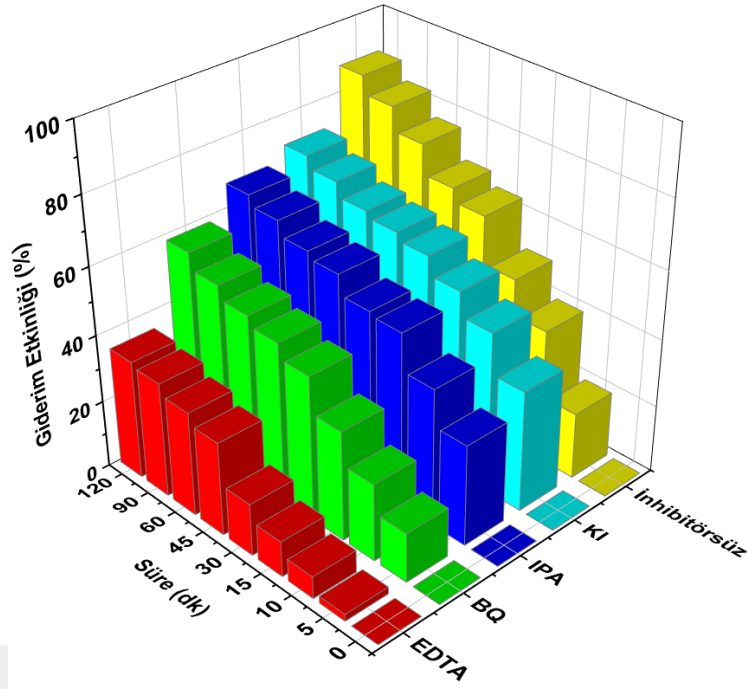


Tüm bu sonuçlar dikkate alınarak *N*-CQDs/TiO₂' nin fotokatalizör olarak kullanıldığı değerlerde doğal pH değeri olan 5,8 değeri optimum değer olarak seçildi ve tüm deneyler bu pH değerinde yapıldı. pH ayarlamak için asit ya da baz kullanılmadığından bu pH değerinde çalışmanın yapılması, prosesin ekonomik olması açısından da önemlidir.

Inhibitor etkisi

SMX'nin fotokatalitik prosesle gideriminde etkin olan reaktif türlerin katkısını belirlemek için çeşitli sönmüleyici bileşikler *N*-CQDs/TiO₂/sulu SMX çözelti sistemine eklenerek optimum şartlarda deneyler yapıldı ve sonuçlar Şekil 57'de verildi. Deneylerde SMX konsantrasyonu ve inhibitör konsantrasyonu 10 mg/L olarak sabit tutuldu. Sönmüleyici bileşik olarak ortama serbest ve adsorplanmış $\cdot\text{OH}$ radikali sönmüleyicisi olarak KI, h^+ ve serbest $\cdot\text{OH}$ radikal inhibitörü olarak izopropanol (IPA), süperoksit($\text{O}_2^{\cdot-}$) anyon radikal sönmüleyicisi olarak p-benzokininon (p-BQ) ve h^+ yakalayıcısı olarak etilendiamin tetra asetik asit ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) ilave edildi (Miao et al., 2020) Kılıç et al., 2021; Tong et al., 2022).

KI ilavesinden sonra 120 dakikalık deney sonrasında SMX giderim etkinliğinin %88,09'dan %71,79' a azalması SMX gideriminde $\cdot\text{OH}_{ads}$ ve $\cdot\text{OH}_{serbest}$ radikallerinin rol oynadığını, IPA ilavesinden sonra %67,75'e gerileyen giderim etkinliği $\cdot\text{OH}_{serbest}$ radikallerinin rolünün daha baskın olduğunu ortaya koymaktadır. p-BQ eklenince giderim etkinliğindeki %58,12'ye anlamlı düşüş, süperoksit ($\text{O}_2^{\cdot-}$) radikallerinin SMX oksidasyonunda baskın olduğunu göstermekte ve $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ilavesiyle %35,29'a gerileyen giderim etkinliği degradasyonda en büyük katkının boşluk (h^+) lara ait olduğunu sergilemektedir. Buna göre *N*-CQDs/TiO₂/sulu SMX/UVA fotokataliz sisteminde SMX gideriminde etkin olan ROS türleri $\text{h}^+ > \text{O}_2^{\cdot-} > \cdot\text{OH}_{serbest} > \cdot\text{OH}_{ads}$ şeklinde sıralanabilir.



Şekil 57. *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü eşliğinde SMX'in fotokatalitik degradasyonu üzerine ortama ilave edilen inhibitörlerin etkisi. Deneysel koşullar: [Katalizör]₀ = 0,4 g/L, [SMX]₀ = 10 mg/L, [Tuz]₀ = 10 mg/L ve pH = 5,8.

N-CQDs/TiO₂ nanofotokatalizörü ile SMX'in fotokatalitik oksidasyonuna olası bir mekanizma önerebilmek, katalizör yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonların gösterebilmek için katalizörü oluşturan her bir bileşenin değerlik ve iletkenlik bandının kenar potansiyellerinin bilinmesi önem arz etmektedir.

TiO₂'nin değerlik bandı (VB) ve iletim bandı (CB) potansiyelleri aşağıdaki ampirik formülle hesaplandı (Lv et al., 2019).

$$E_{CB} = X - E^e - \frac{1}{2} E_g \quad (9)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (10)$$

Burada; E_g yarı iletkenin bant enerjisini, E^e , hidrojen skalasında elektronların serbest enerjisi (4.5 eV) ve X yarı iletkenin mutlak elektronegatifliğini gösterir ve bileşen atomların mutlak elektronegativitelerinin geometrik ortalaması olarak ifade edilir. TiO₂ için X değeri 5,81 eV'dir (Lv et al., 2019). UV-Vis spektrumlarından *N*-CQDs ve TiO₂'nin bant enerjileri sırasıyla 2,3 ve 3,12 eV olarak bulunmuştu. Buna göre bu denklemlerden yararlanarak TiO₂'nin iletkenlik bandı kenar potansiyeli, E_{CB} = -0,25 iken, valans bandı kenar potansiyeli 2,87 eV olarak tahmin edildi. Diğer yandan literatürden bant enerjisi yaklaşık 2,30 eV olan *N*-CQD nanopartikülleri için valans bant potansiyeli (E_{VB}) 1,5 eV olup iletkenlik bandı potansiyeli $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ denkleminde -0,8 eV olarak hesaplandı (Deng et al., 2023).

Şimdiye kadar elde edilen bulgulara dayanarak SMX moleküllerinin *N*-CQDs/TiO₂ sistemindeki degradasyonu için mekanizma önerildi. Şekil 58 A ve B’de şematize edildi. Bunlardan biri, *N*-CQDs ile TiO₂ yarı iletkenleri arasında Tip II hetero eklem yapısının oluşabileceği düşünüldü. Bu mekanizmada katalizör yüzeyine gelen UVA ışınları hem *N*-CQDs hem de TiO₂ moleküllerinin değerlik bantlarındaki elektronların uyarılmasına yol açarak e^-/h^+ çiftlerinin oluşmasına sağlar. *N*-CQDs moleküllerinin iletkenlik bant potansiyeli (-0.8eV) TiO₂ ‘nin iletkenlik bant potansiyeli (-0,25eV)’ne göre daha negatif olduğu için elektronların akış yönü *N*-CQDs’ten TiO₂’ye doğrudur. Değerlik bandında oluşan boşlukların yönü ise TiO₂’den *N*-CQDs’e doğrudur. İnhibisyon deneylerinin sonuçlarına göre SMX degradasyonunda $\cdot OH$ radikallerinin katkısı olmakla birlikte h^+ ve $O_2^{\cdot -}$ türleri daha fazla katkıya sahiptir. Buna göre TiO₂’nin iletkenlik bandındaki elektronların süperoksit radikallerini ($O_2^{\cdot -}$) oluşturarak SMX moleküllerini parçalaması beklenir. Ancak TiO₂’nin -0,25eV’luk değerlik bandı potansiyeli -0,33eV’ luk $O_2/O_2^{\cdot -}$ potansiyeline göre daha pozitif olduğundan O_2 ’yi $O_2^{\cdot -}$ ‘ye indirgemesi mümkün değildir (Liu, 2016). Aynı şekilde *N*-CQD nanopartiküllerinin değerlik bandının kenar potansiyeli 1,5 V olup, H₂O’nun $\cdot OH$ radikallerine oksitlenme potansiyelinden ($\cdot OH/H_2O=2,27V$) daha düşüktür (Liu, 2016). O nedenle *N*-CQD’nin değerlik bandındaki oluşan boşluklar (h^+) tarafından suyun hidroksil radikallerine dönüştürülmesi mümkün değildir. O nedenle bu prosesin Tip II heteroeklem oluşumuyla açıklanması uygun değildir.

SMX’ in *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü eşliğinde fotokatalitik bozunması için diğer olası mekanizma olarak Z-şema heteroeklem oluşumudur (Şekil 58). Bu mekanizmada da önce UVA ışınları altında katalizör uyarılır değerlik bandında boşluklar, iletkenlik bandında elektronlar birikir.



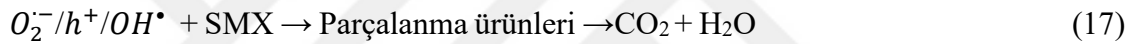
TiO₂’nin değerlik bandındaki boşluklar (h^+) yüksek oksidasyon potansiyeline sahip iken, *N*-CQDs’in iletkenlik bandındaki elektronlar yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu durumda SMX’in etkin şekilde parçalanması için gerekli yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilebilir, e^-/h^+ rekombinasyonu engellenerek yüksek fotokatalitik aktiviteye ulaşılır. TiO₂’nin iletkenlik bandındaki elektronlar *N*-CQDs/TiO₂ ara yüzeyinde hareket ederek azot atomları üzerinden *N*-CQDs’in değerlik bandına sürekli aktarılır yine rekombinasyon önlenmiş olur. *N*-CQDs’in iletkenlik bant potansiyeli -0,8V’dur ve bu değer elektronlarla O_2 ’nin süperoksit radikallerine ($O_2^{\cdot -}$) indirgenme reaksiyonu için gerekli potansiyelden ($E_{O_2/O_2^{\cdot -}} = -0.33eV$) daha negatif olduğundan, *N*-CQDs’in iletkenlik bandındaki elektronlarla aşağıdaki reaksiyona göre $O_2^{\cdot -}$ radikalleri oluşturulur (Liu, 2016).



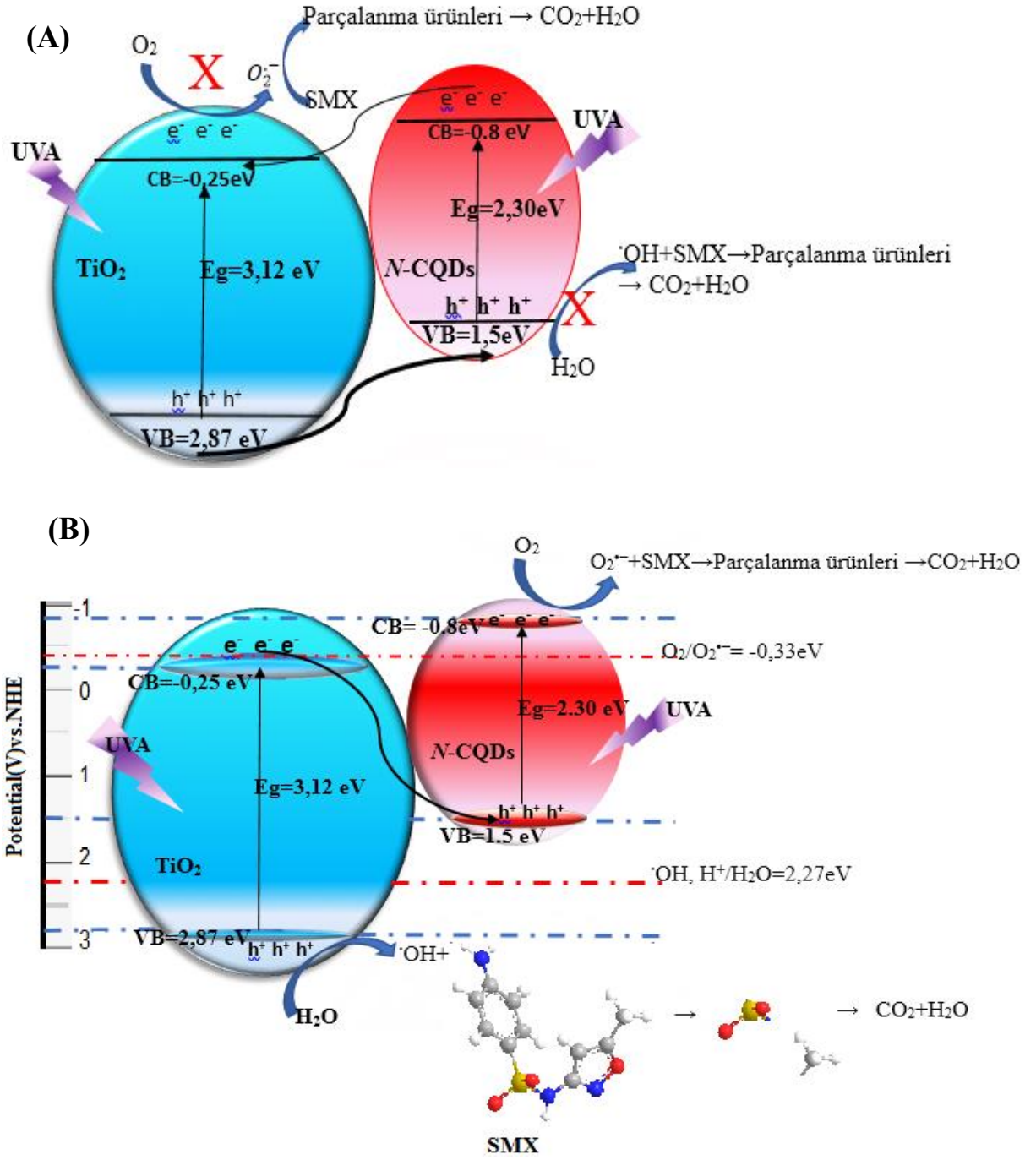
Son derece aktif olan $O_2^{\cdot-}$ radikalleri bir taraftan SMX moleküllerini parçalarken diğer taraftan aşağıdaki reaksiyonlara göre hidroksil radikallerine ($\cdot OH$) dönüştürülür (Kılıç et al., 2021).



İnhibitör ilavesi sonuçlarından bu sistemde h^+ 'ların major role sahip olduğu ortaya koyulmuştur. TiO_2 'nin değerlik bandında h^+ 'lar ya direk olarak SMX moleküllerini oksitlerler ya da H_2O ile reaksiyona girdikten sonra $\cdot OH$ radikallerini oluşturarak SMX moleküllerinin parçalanmasına yardım ederler. TiO_2 'nin değerlik bant potansiyeli 2,87 V 'tur ve bu potansiyel 2,27 V'ta meydana gelen aşağıdaki reaksiyonun ($OH^{\cdot}$, H^+/H_2O (2.72 V vs. NHE (Liu, 2016) gerçekleşmesi için yeterlidir.



Tüm bu sonuçlara dayanarak, SMX'in N -CQDs/ TiO_2 fotokatalizörü eşliğinde bozunmasının Z-şema heteroeklem oluşumu üzerinden gerçekleştiği söylenebilir.



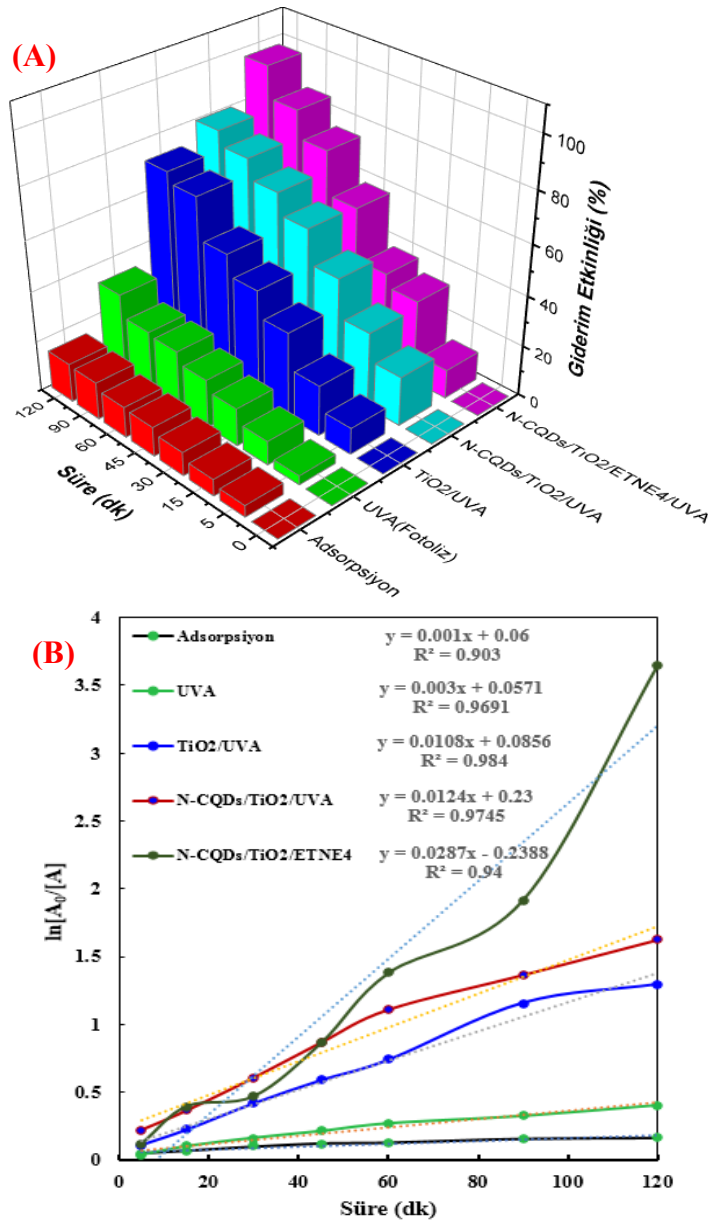
Şekil 58. SMX'in $\text{N-CQDs}/\text{TiO}_2$ fotokatalizörü eşliğinde bozunması için önerilen mekanizma A) TipII, B) Z-şema heteroeklem mekanizması

$\text{N-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{ETNE4}$ fotokatalitik prosesiyle sulu çözeltilerden TC giderim deneyleri

Çalışmanın bu bölümünde, sentezlenen $\text{N-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{ETNE4}$ katalizörüyle atık sulardan Tetrasiklinin(TC) fotokatalitik gideriminde gösterdiği katalitik aktivitesi değerlendirildi. Bu aşamada, TC'nin fotokatalitik giderimi için en iyi koşullar belirlendi. Başlangıç TC konsantrasyonu, katalizör miktarı gibi parametrelerin prosese etkileri incelendi. Ayrıca, farklı yöntemlerle TC giderimi gerçekleştirilerek fotokataliz prosesinin etkinliği değerlendirildi.

Farklı proseslerin TC giderim etkinliğine katkısı

N -CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanofotokatalizörünün iyileşen fotokatalitik etkisini ortaya koymak ve N -CQDs/ TiO_2 /ETNE4/ UVA/ sulu TC sistemiyle TC gideriminde her bir prosesin katkısını ortaya koymak için adsorpsiyon(N -CQDs/ TiO_2 /ETNE4),fotoliz (UVA) ve her bir bileşenle ayrı ayrı fotokataliz (TiO_2 /UVA, N -CQDs/ TiO_2 /UVA, N -CQDs/ TiO_2 /ETNE4/UVA) prosesleriyle optimum şartlarda TC giderimi çalışıldı. Deneylerde, katalizör konsantrasyonu 0,4 g/L, TC konsantrasyonu 10 mg/L ve pH 5,17 olarak sabit tutuldu. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 59’da verildi. Deneyler sonucunda, 120 dk içerisinde TC giderim etkinliğinin adsorpsiyon, fotoliz(UVA), TiO_2 /UVA, N -CQDs/ TiO_2 /UVA ve N -CQDs/ TiO_2 /ETNE4/UVA sistemlerinde sırasıyla %15,36, %33,25, %72,77, %80,20 ve %97,38 olarak gerçekleştiği bulundu.



Şekil 59. TC giderimine farklı proseslerin katkısı (A) , Her bir proses için kinetik eğrisi (B) Deneysel koşullar: $[Katalizör]_0 = 0.4$ g/L, $[TC]_0 = 10$ mg/L ve pH = 5.17.

Tablo 6. TC Gideriminde Uygulanan Prosesler İçin Kinetik Değerler

	Adsorpsiyon	Fotoliz (UVA)	TiO ₂ /UVA	N- CQDs/TiO ₂ /UVA	N- CQDs/TiO ₂ /ETNE4/UVA
k_{app}(1/d)	0,001	0,003	0,011	0,012	0,029
R²	0,903	0,969	0,984	0,974	0,940
t_{1/2}(d)	693	231	63	57,76	23,90

Adsorpsiyonla %15,36 giderim etkinliği bu prosesin TC gideriminde etkin olmadığını ortaya koymaktadır. Aslında Tablo 6'dan görüldüğü gibi katalizörün yüksek yüzey alanı (160m²/g) ve por hacmine (0,003 cm³/g) rağmen giderim etkinliğinin düşük olması, adsorpsiyon hızının diğer proses hızlarına göre daha düşük olduğunu gösterebilir. Heterojen oksidasyon reaksiyonları, kirletici moleküllerin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu ile başlar, bunu katalizör yüzeyinde adsorplanmış •OH radikalleri ile TC molekülleri ve/veya onun parçalanma ürünleri arasındaki oksidasyon reaksiyonu takip eder. •OH radikalleri çok reaktif olduklarından yüzeyde adsorplanmış kirletici molekülleriyle çok hızlı reaksiyona girerler ve reaksiyon hızı çok yüksektir (Kılıç et al., 2021). Bu nedenle yüzeyde fazla birikme olmadığı için mevcut yüzey alanının yüksek fotokatalitik verim elde etmede çok fazla öneme sahip olmadığı söylenebilir.

Fotokatalitik oksidasyonda hızın etkisini doğrulamak için TC'yi gidermede kullandığımız tüm proseslerin kinetiği aşağıdaki denklemler kullanılarak incelendi (Oseghe and Ofomaja, 2018)

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_{app} t \quad (18)$$

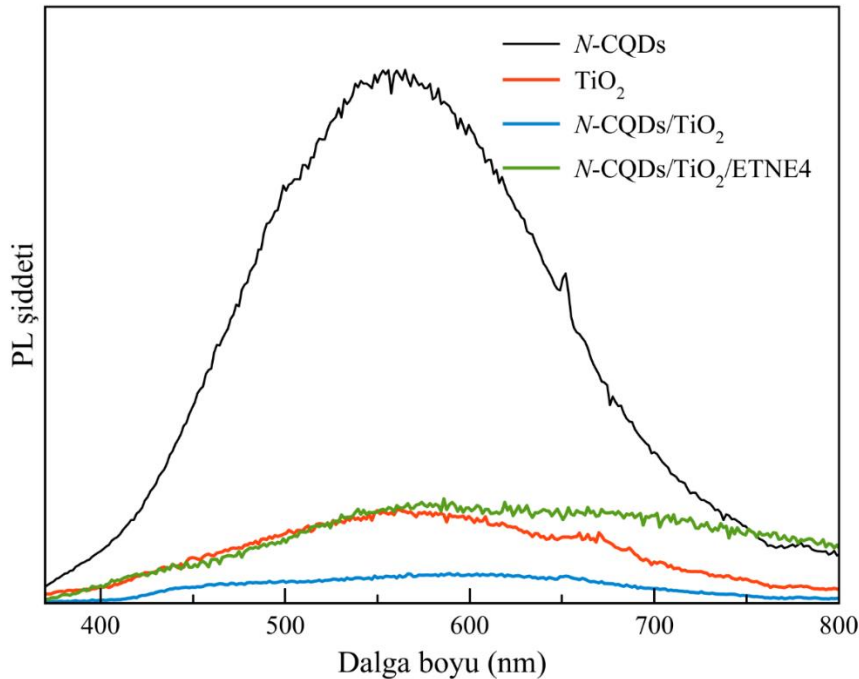
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (19)$$

Burada; A₀ ve A_t, TC'nin başlangıçtaki ve t süre sonraki absorbans değerlerini, k_{app}, görünen hız sabitini ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 59'da verildi, Tablo 7 'de özetlendi. Tablodan görüldüğü gibi t_{1/2} değerleri N-CQDs/TiO₂/ETNE4/UVA(Adsorpsiyon), UVA(Fotoliz), TiO₂/UVA, N-CQDs/TiO₂/UVA, N-CQDs/TiO₂/ETNE4/UVA sistemleri için sırasıyla 693d, 231d, 63d, 57,76d ve 23.9 d olarak belirlendi. K_{app} değeri ne kadar yüksek ve t_{1/2} değeri ne kadar kısaysa yük transferi o kadar hızlı olur, elektron/boşluk rekombinasyonu o kadar düşük olur (Oseghe and Ofomaja, 2018). Bulunan değerlerden, hem yüksek hız sabitine (0,287 1/d) hem de düşük t_{1/2} değerine sahip olan N-CQDs/TiO₂/ETNE4/UVA sisteminin TC gideriminde en etkin sistem olduğunu söyleyebiliriz.

Fotolizle %33,25 olarak gerçekleşen giderim etkinliği diğer proseslerde giderek arttı. Fotolizle gerçekleşen düşük giderim etkinliği, UVA ışınları enerjisinin TC moleküllerinin bağlarını kırmada yetersiz kalmasıyla açıklanabilir.

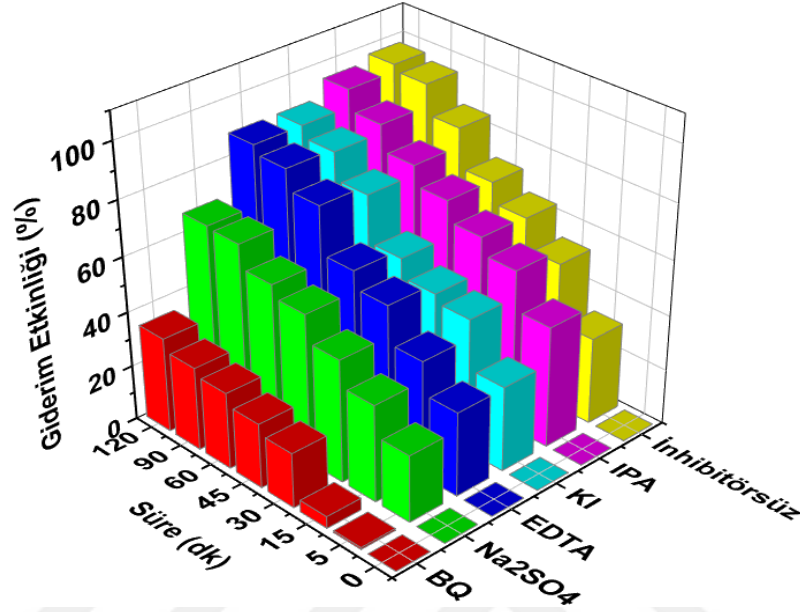
Fotokatalitik proseslerin etkinliği katalizör molekülleri tarafından absorplanan ışık miktarına, absorplanan ışıkla oluşan elektron/boşluk çiftinin rekombinasyonuna, üretilen oksitleyici türlerin miktarına önemli ölçüde bağlıdır (Karaca et al., 2023). TiO_2/UVA , $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{UVA}$ ve $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{ETNE4}/\text{UVA}$ sistemlerinde giderek artan TC degradasyonu, bu sistemlerde fotokataliz prosesinin işleyiş farklarına atfedilebilir. $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{UVA}$ sisteminde TC giderim etkinliğinin(%80.20) TiO_2 'ye göre (%72,77) yüksek olması yapıya giren $N\text{-CQDs}$ moleküllerinin eşsiz yük transfer özelliklerine ve Z-şema oluşum mekanizmasına atfedilebilir. $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ nanokatalizörünün ETNE4 molekülleriyle kombinlenmesinden sonra $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{ETNE4}/\text{UVA}$ sisteminde %97,38 olarak gerçekleşen giderim etkinliği, fotoduyarlastırıcı özellik gösteren ETNE4 moleküllerinin yük ayrımında ve üretilen reaktif oksitleyici tür miktarındaki rolünü açıkça göstermektedir.

Hazırladığımız örneklerin 325 nm dalga boyunda uyarmayla elde edilen PL emisyon spektrumları Şekil 60'da yer almaktadır. Şekilden görüldüğü gibi, $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{ETNE4}$ nanokatalizörü için en yüksek giderim etkinliği gözlenmesine rağmen, PL emisyon spektrumunun şiddeti $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ 'ninkinden daha yüksek, TiO_2 'ninki ile ise 550 nm'ye kadar paralel giderken, bu dalga boyunun üzerinde biraz daha yüksektir. Bu sonucun yapıdaki ETNE4 moleküllerinin fotoduyarlastırıcı özelliğinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 60. $N\text{-CQDs}$, TiO_2 , $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ ve $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2/\text{ETNE4}$ nanofotokatalizörleri için PL spektrumları

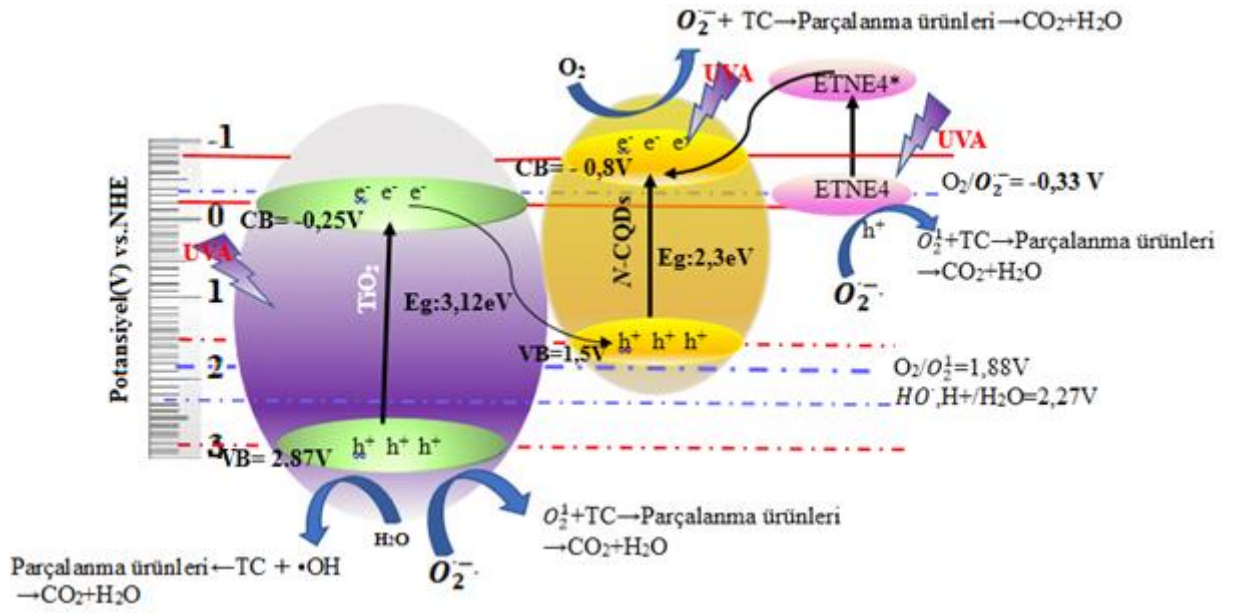
N-CQDs/TiO₂/ETNE4/sulu TC sisteminde fotokatalitik oksidasyonda etkin olan türleri belirleyebilmek ve bir mekanizma önerebilmek için sisteme p-benzokinon(p-BQ), Na₂SO₄, etilendiamin tetra asetik asit(EDTA), KI, izopropanol (IPA) gibi inhibitörler TC konsantrasyonu ile eşdeğer yani 10 mg/L olmak üzere eklendi ve optimum şartlarda deneyler yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 61’de verildi.



Şekil 61. *N*-CQDs/TiO₂/sulu TC sisteminde TC’nin fotokatalizine ortama ilave edilen inorganik ve organik inhibitörlerin etkisi Deneysel koşullar: [Katalizör]₀ = 0,4 g/L, [TC]₀ = 10 mg/L, [Tuz]₀ = 10 mg/L ve pH = 5,17.

Bir süperoksit radikal yakalayıcısı olarak davranan BQ’un ortama ilavesiyle TC giderim etkinliğinin %97,38’ den %34,59’ a düşmesi, bu sistemde O₂⁻radikallerinin dikkate değer rollerini ortaya koymaktadır. Na₂SO₄ ilavesinden sonra giderim etkinliğinin %67,5’ a azalması, h⁺ ve HO[•] radikallerinin TC degradasyonundaki etkinliklerini göstermektedir. Boşluk (h⁺)’ların TC degradasyonundaki rolünü, Na₂-EDTA ilavesinden sonra %88,73’ e düşen giderim etkinliği doğrulamaktadır. Serbest ve yüzeye adsorplanmış HO[•] radikal inhibitörü olarak davranan KI ilavesinden sonra %88.75’e düşen ve serbest HO[•] radikal inhibitörü özelliği gösteren izopropanol (IPA) ilavesinden sonra giderim etkinliğinin %94,32’ ye azalması HO[•] radikallerinin bu sistemde TC degradasyonundaki zayıf rollerini göstermektedir (Miao et al., 2020). Buna göre bu sistemde TC degradasyonunda etkin olan türlerin rolü O₂⁻ > h⁺ > OH_{ads}[•] > OH_{serbest}[•] şeklinde sıralanabilir.

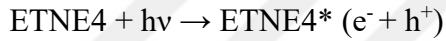
Ancak *N*-CQDs/TiO₂ sistemine ışığa duyarlı ETNE4 moleküllerinin girişinden sonra giderim etkinliğinin %80,20’ den %97,38’ e çıkması, e⁻/h⁺ rekombinasyonunun önlenmesi etkili olmakla beraber(PL sonuçlarından) bu sistemde üretilen singlet oksijen(O₂¹) türlerinin önemli katkısının olduğu düşünülebilir.



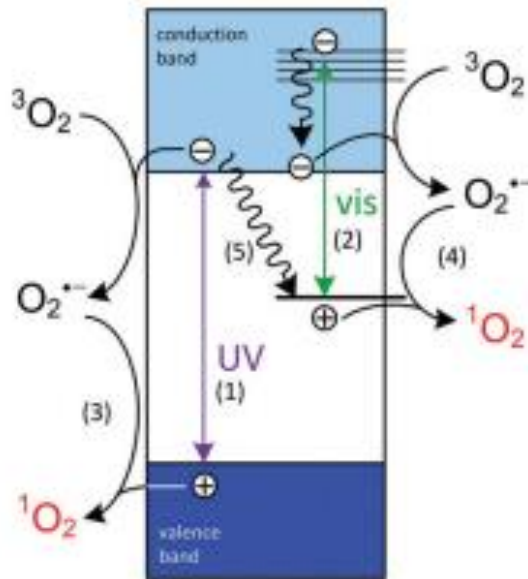
Şekil 62. *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörü eşliğinde TC'nin fotokatalitik prosesle giderimi için önerilen mekanizma

Daha önceki bölümde verilen *N*-CQDs/TiO₂ nanofotokatalizörü ile SMX giderimi için önerilen mekanizmaya ilaveten aşağıdaki ifadeler eklenebilir.

UVA ışınlarının etkisiyle uyarılan ETNE4 moleküllerinde e⁻/h⁺ çiftleri oluşur.



ETNE4 moleküllerinin iletkenlik bandında oluşan elektronlar ya *N*-CQDs moleküllerinin iletkenlik bandına aktarılır ve Nosaka mekanizması' na göre (Şekil 63) burada O₂ molekülleriyle birleşerek süperoksit radikallerini (O₂^{•-}) oluşturur (Buchalska et al., 2013).



Şekil 63. Modifiye TiO₂ nanokristali üzerinde singlet oksijen üretim mekanizması UV-Vis ışınlatma üzerine Nosaka mekanizması (proses 3 ve 4) (Buchalska et al., 2013).

İnhibitör deneylerinden ortaya koyulduğu gibi, $O_2^{\cdot-}$ radikalleri TC degradasyonunda çok etkindir. Burda oluşan $O_2^{\cdot-}$ radikal miktarının artması giderim etkinliğinde artışa yol açar. Aşağıdaki reaksiyonlarda $O_2^{\cdot-}$ ve H_2O_2 üzerinden hidroksil radikallerinin oluşumu verilmiştir.



Singlet oksijen oluşum reaksiyonunun standart potansiyeli (E_{O_2/O_2^1}) 1,88 V 'tur (Li et al., 2023). Bu reaksiyon *N*-CQDs tarafında olamaz. Çünkü *N*-CQDs'in valens bandı potansiyeli 1,5 olup, bu değer 1,88V değerinden düşük olduğu için O_2^1 'yi oksitleyemez. O nedenle bu reaksiyon TiO_2 'nin valens bandındaki boşluklar yardımıyla gerçekleşir. Çünkü TiO_2 'nin valens bandı potansiyeli (2,87 V) , O_2/O_2^1 dönüşüm reaksiyonunun standart potansiyelinden daha yüksektir. Buna göre *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 katalizörü eşliğinde TC'nin fotokatalitik oksidasyonu için aşağıdaki reaksiyonları yazabiliriz.



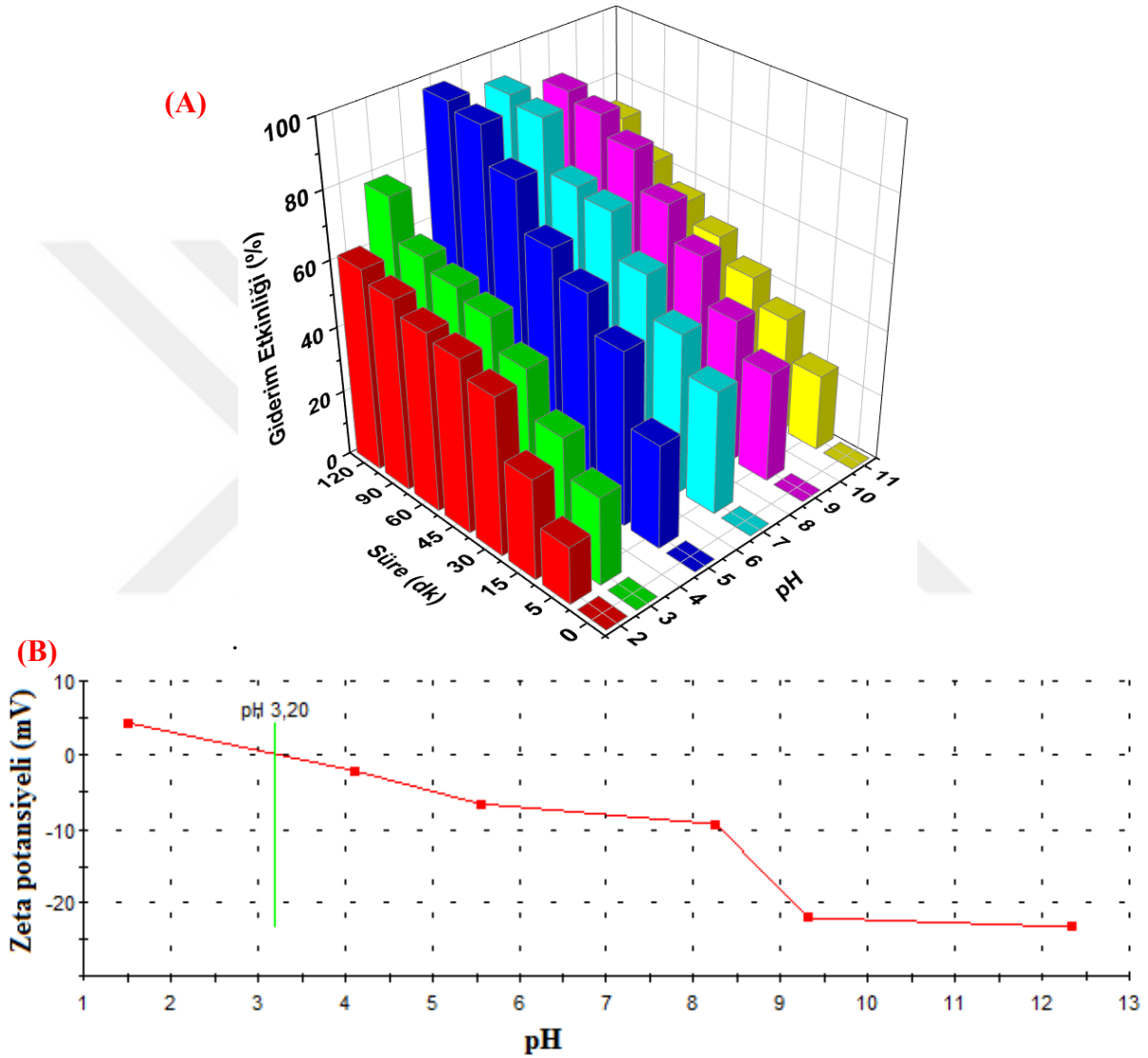
***N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 katalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle TC degradasyonuna deneysel parametrelerin etkisi**

N-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 katalizörü kullanılarak UVA ışınları altında TC'nin fotokatalitik oksidasyon prosesini optimize etmek için başlangıç çözelti pH'ı, katalizör ve ilaç konsantrasyonu gibi parametrelerin TC degradasyonu üzerine etkisi incelendi.

pH etkisi

Çözelti pH'ı hem katalizörün yüzey yükünü hem de TC moleküllerinin iyonlaşmasını etkilediği için çözelti pH'ının fotokatalitik oksidasyondaki rolü önemlidir (Karaca et al., 2023). *N*-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 katalizörü eşliğinde sulu çözeltilerden TC giderimi üzerine pH değişiminin etkisini incelemek için 0,4 g/L katalizör, 10 mg/L TC kullanılarak 2-11 arasında değişen pH değerleri için çeşitli sürelerde TC 'nin fotokatalizi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 64'de verildi. Katalizörün yüzey yükünün sıfır olduğu noktayı pH_{SYN} bulmak için çeşitli pH değerleri için katalizör/su sisteminin zeta potansiyel değerleri ölçüldü (Şekil 64B). Çözelti pH'ının 2, 3, 5, 7, 9 ve 11 değerleri için TC giderim etkinliği sırasıyla %61,29, %78,02, %97,38, %92, 62, %87,17 ve %72,53 olarak belirlendi (Şekil 63). pH_{SYN} değeri *N*-

CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörü için 3,20 olarak bulundu. Bu değer, katalizörün yüzey yükünün pH 3,20' den düşük değerlerde pozitif, 3,20' den büyük pH değerlerinde ise negatif olduğu anlamına gelir. Öte yandan amfiprotik bir molekül olan TC, 3,32, 7,78 ve 9,7 olmak üzere üç pKa sabitine (pKa = 3,32, 7,78 ve 9,7) sahiptir. Yani, TC, pH 3,32'nin altında bir katyon yapısında olan (TCH₃⁺) TC, pH 3,32 ile 7,78 arasında bir zwitter iyon (TCH₂[±]) ve pH 7,68–9,68 arasında ise bir mono anyon (TCH⁻) yapısındadır. pH 9,58'den büyük olduğu durumda ise iki negatif yüklü gruplu TC²⁻ formu baskın hale gelir) (Lin et al., 2023)



Şekil 64. N-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörü ile UVA ışınları altında TC giderim etkinliğinin çözelti pH'ı ve süreyle değişimi (A), katalizör/su süspansiyon taneciklerinin zeta potansiyelinin çözelti pH'ı ile değişimi (B). Deneysel şartlar: [Katalizör]₀ = 0,4 g/L, [TC]₀ = 10 mg/L.

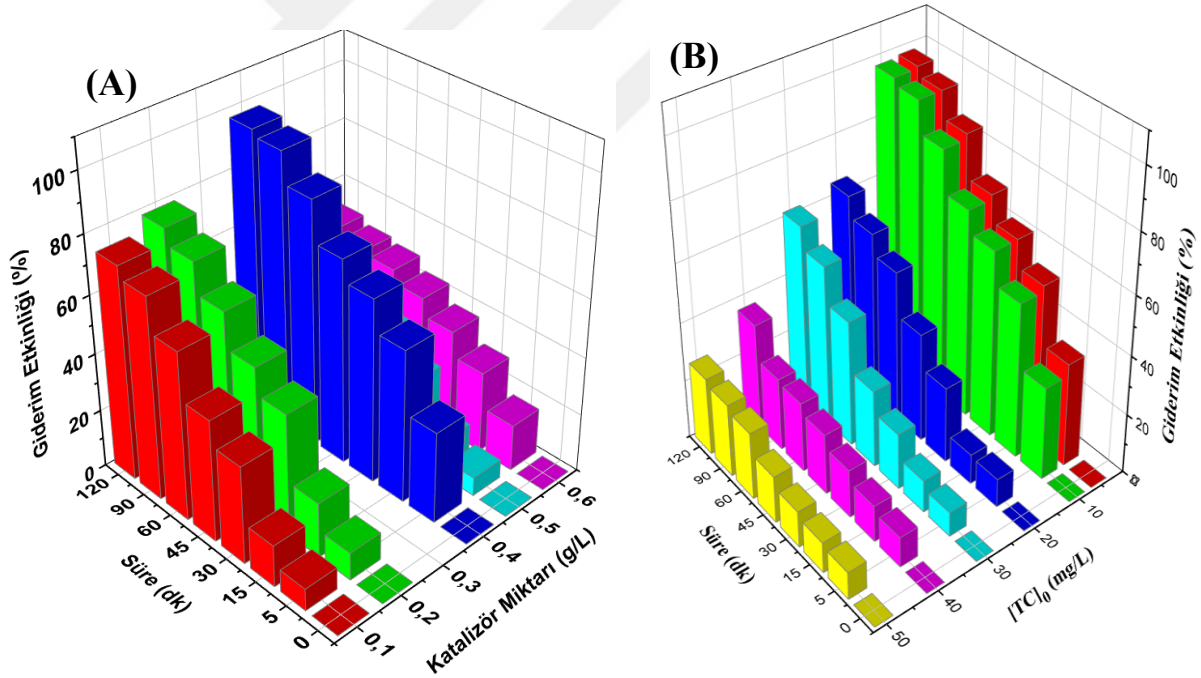
pH 2'de hem katalizör hem de TCH₃⁺ formunda olan TC molekülleri arasında bir itme kuvveti olduğundan TC giderim etkinliği (%61,29) düşüktür. Aynı eğilim pH 3 değeri için de geçerlidir ve giderim etkinliği (%78,02) bu pH değerinde de düşüktür. Bu pH değerinde giderim etkinliğindeki nispi artma, TC moleküllerinin katalizör yüzeyine hidrojen bağları üzerinden adsorplanmasından dolayı olabilir. pH 5,17'de (doğal pH) %97,38 olarak gözlenen yüksek

giderim etkinliği negatif yüklü katalizör yüzeyi ile zwitter iyonu halindeki $TCH_2^{\pm}$ iyonları arasında hem kısmen elektrostatik etkileşmelerle hem de hidrojen bağları üzerinden adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda pH 5'te UVA ışını absorpsiyonunun en fazla olduğu bilgisi literatürde mevcuttur (Oliveira et al., 2019).

pH 7'de yine % 92,62 olarak gözlenen TC giderim etkinliği, katalizör ve $TCH_2^{\pm}$ molekülleri arasındaki yüksek etkileşim kuvvetlerine dayandırılabilir. pH 9 ve pH 11'de giderim etkinliğinde %87,17 ve %72,53'e düşen giderim etkinliği, negatif yüklü katalizör partikülleri ile negative yüklü TC iyonları (TCH^- ve TC^{2-}) arasındaki itme kuvvetlerine atfedilebilir. pH etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlara dayanarak tüm deneyler doğal pH değeri olan 5.17' de yapıldı.

N-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve TC konsantrasyonunun Etkisi

TC' nin fotokatalitik prosesle giderim etkinliği üzerine katalizör konsantrasyonu (g/L) ve TC konsantrasyonu çalışılarak optimum değerler belirlendi. Sonuçlar Şekil 65 A ve B'de verildi.



Şekil 65. (A) TC giderim etkinliğinin katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimi
Deneysel şartlar: $[TC]_0 = 10$ mg/L, pH=5,17 **(B)** Deneysel şartlar: $[Katalizör]_0 = 0,4$ g/L, pH=5,17

Optimum katalizör konsantrasyonunu belirlemek için *N-CQDs/TiO₂/ETNE4* katalizörünün 0,1 g/L ile 0,6 g/L arasında değişen değerleri için 10 mg/L'lik TC konsantrasyonu için pH 5,17'de deneyler yapıldı. Katalizörün 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, ve 0,6 g/L'lik değerleri için 120 d sonra giderim etkinlikleri sırasıyla %73,68, %78,69, %97,38, %55,5 ve %50,71 olarak

gerçekleşti. Katalizörün 0,4 g/L değerine kadar artan giderim etkinliğinin artan yüzey alanı ile artan, 0,4 g/L'den sonra ise azalan giderim etkinliği katalizör yüzeyine gelen ışığın saçılmasına ve/veya yüzey alanının azalmasına yol açan katalizör partiküllerinin aglomerasyon eğilimine atfedilebilir (Xu *et al.* 2013). Elde edilen sonuçlara dayanarak en yüksek giderim etkinliğinin gözlemlendiği 0,4 g/L'lik katalizör konsantrasyonu tüm deneylerde sabit tutuldu.

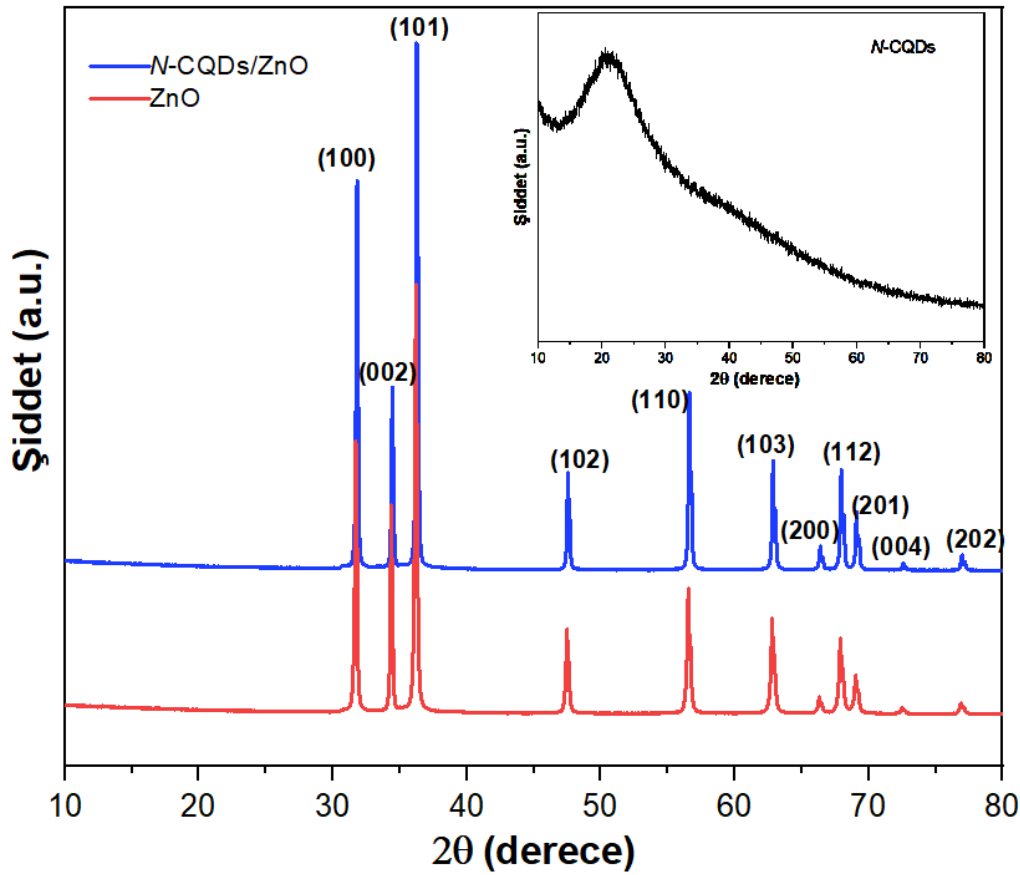
Şekil 65B'de, katalizör konsantrasyonu 0,4 g/L alınarak pH 5,17'de değişen TC konsantrasyonları için heterojen fotokatalitik prosesle TC giderim etkinliğinin değişimi görülmektedir. TC' nin 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L'lik değerleri için 120 dakika sonraki TC giderim etkinlikleri sırasıyla %98,11, %97,38, %65,06, %62,15, %36,40 ve % 26, 30 olarak bulundu. Düşük konsantrasyonlarda hem adsorplanmak için yüksek katalizör yüzeyi, hem de ortamdaki TC moleküllerini parçalamaya yetecek miktardaki ROS türleri nedeniyle yüksek olan giderim etkinliği, TC konsantrasyonunun 10 mg/L'nin üzerine çıkmasıyla azalmaya başlamıştır. TC giderim etkinliği artışa sebeplerin etkisinin negatife dönmesiyle açıklanabilir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak tüm deneylerde TC konsantrasyonu 10 mg/L olarak sabit tutuldu.

N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO Nanokompozitlerinin Karakterizasyonları

XRD Analizi

Sentezlenen N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanofotokatalizör örneklerinin kristalografik yapıları XRD ile analiz edildi ve elde edilen XRD difraktogramları Şekil 66'da verildi. N-CQDs örneğine ait XRD difraktogramında gözlenen $2\theta=20,91^\circ$ merkezli geniş bir kırınım piki, oldukça polikristal (amorfl) bir karbon yapısına karşılık gelip, hidrotermal prosesin N-CQDs nanokatalizörünün yüzeyinde zengin aktif merkezlerin oluşumuna yol açtığını ima etmektedir (Li *et al.*, 2011; Thyda *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2020). ZnO nanokatalizörü için hekzagonal wurtzit yapısına karşılık gelen ve $2\theta = 31,81^\circ, 34,44^\circ, 36,27^\circ, 47,57^\circ, 56,62^\circ, 62,88^\circ, 66,39^\circ, 67,97^\circ, 69,10^\circ, 72,57^\circ$ ve $77, 03^\circ$ 'de yer alan pikler, sırasıyla (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (200), (1 1 2), (2 0 1), (004) ve (202) kristal düzlemlerinde yer alırlar ((JCPD36-1451) (Bozetine *et al.*, 2016; Toma *et al.*, 2022). N-CQDs/ZnO'nun XRD difraktogramındaki pik pozisyonlarında bir değişiklik olmaması, N-CQDs ilavesinin ZnO nanokatalizörünün kristallliği ve faz saflığı üzerinde önemli bir etkisi olmadığını ortaya koymaktadır (Thyda *et al.*, 2023).

Saf ZnO ile karşılaştırıldığında, *N*-CQDs/ZnO kompozitinin XRD difraktogramlarında pik şiddetlerinin konumlarında belirgin bir değişiklik olmaksızın azalması, *N*-CQD partiküllerinin ZnO matrisine girmeyip tercihen yüksek enerjiye sahip (100) ve (101) düzlem yönelimi boyunca ZnO kristallerinin tane sınırlarında adsorplanmasına bağlanabilir (Dasi et al., 2020; Thyda et al., 2023). *N*-CQDs/ZnO'nun XRD difraktogramında, muhtemelen az miktarda olması veya amorf yapısı nedeniyle *N*-CQDs piki gözlenmemiştir (Bozetine et al., 2016). Parçacık boyutu Debye-Scherrer denklemi (Dasi et al., 2020) kullanılarak d100 düzlemine karşılık gelen pikten hesaplanmış ve ZnO nanoparçacıkları ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozitindeki ZnO için sırasıyla 26,91 nm ve 26,88 nm olarak tanımlanmıştır.

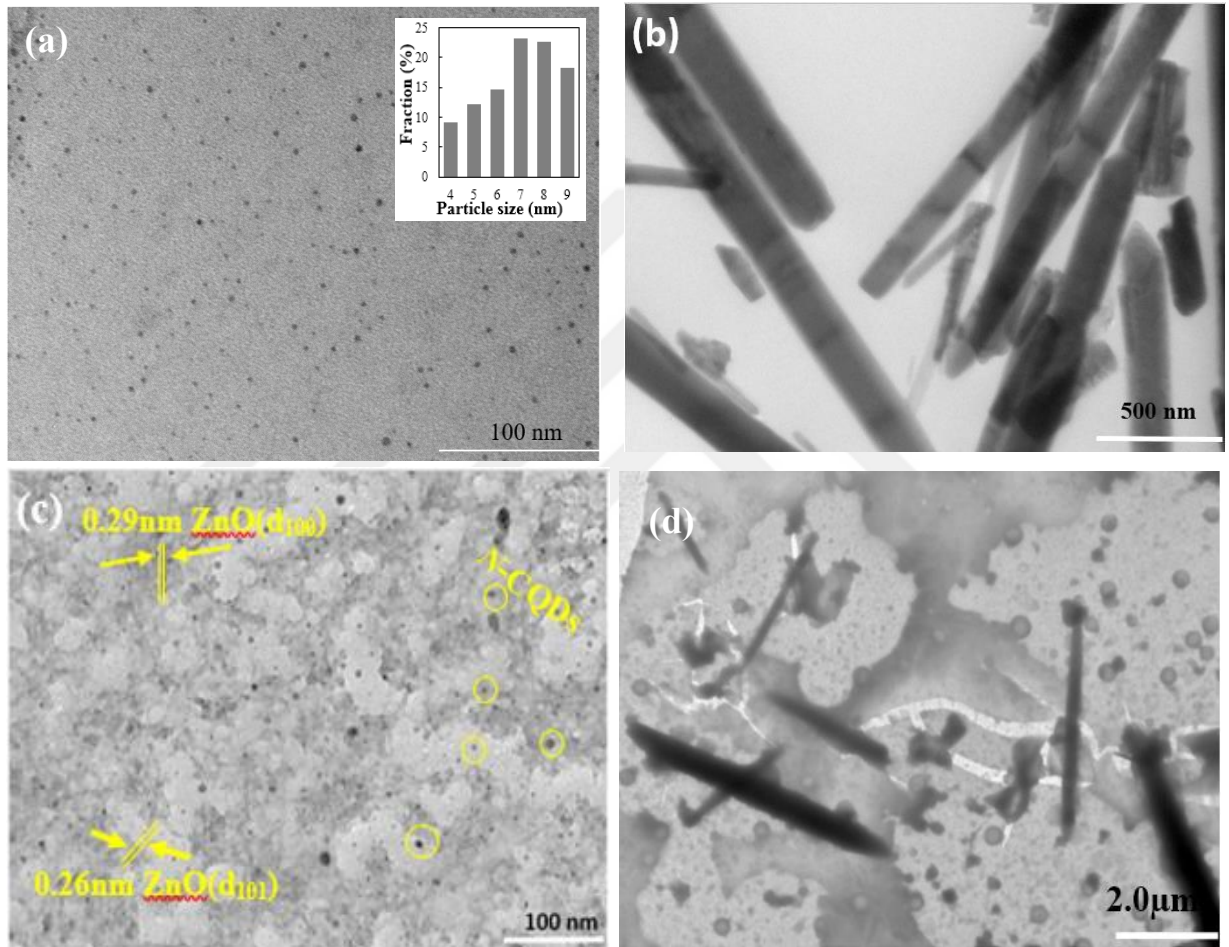


Şekil 66. *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO örneklerinin XRD difraktogramı

TEM ve SEM/EDX analizi

Hazırlanan numunelerin morfolojik ve bileşimsel özellikleri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birleşik EDS element haritalaması kullanılarak incelendi. Şekil 67a'daki *N*-CQD'lerin TEM görüntüsü, *N*-CQD nanopartiküllerinin neredeyse küresel bir şekle sahip olduğunu, ortalama boyutlarının 4-9 nm aralığında olduğunu ve monodispers dağılım gösterdiklerini ortaya koymaktadır. Şekil 67b'de sentezlenen yöntemle farklı uzunluklarda oluşturulan ZnO nanorodların varlığı açıkça görülmektedir. Bu nanorodlar, *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinde de şekil ve boyutlarını

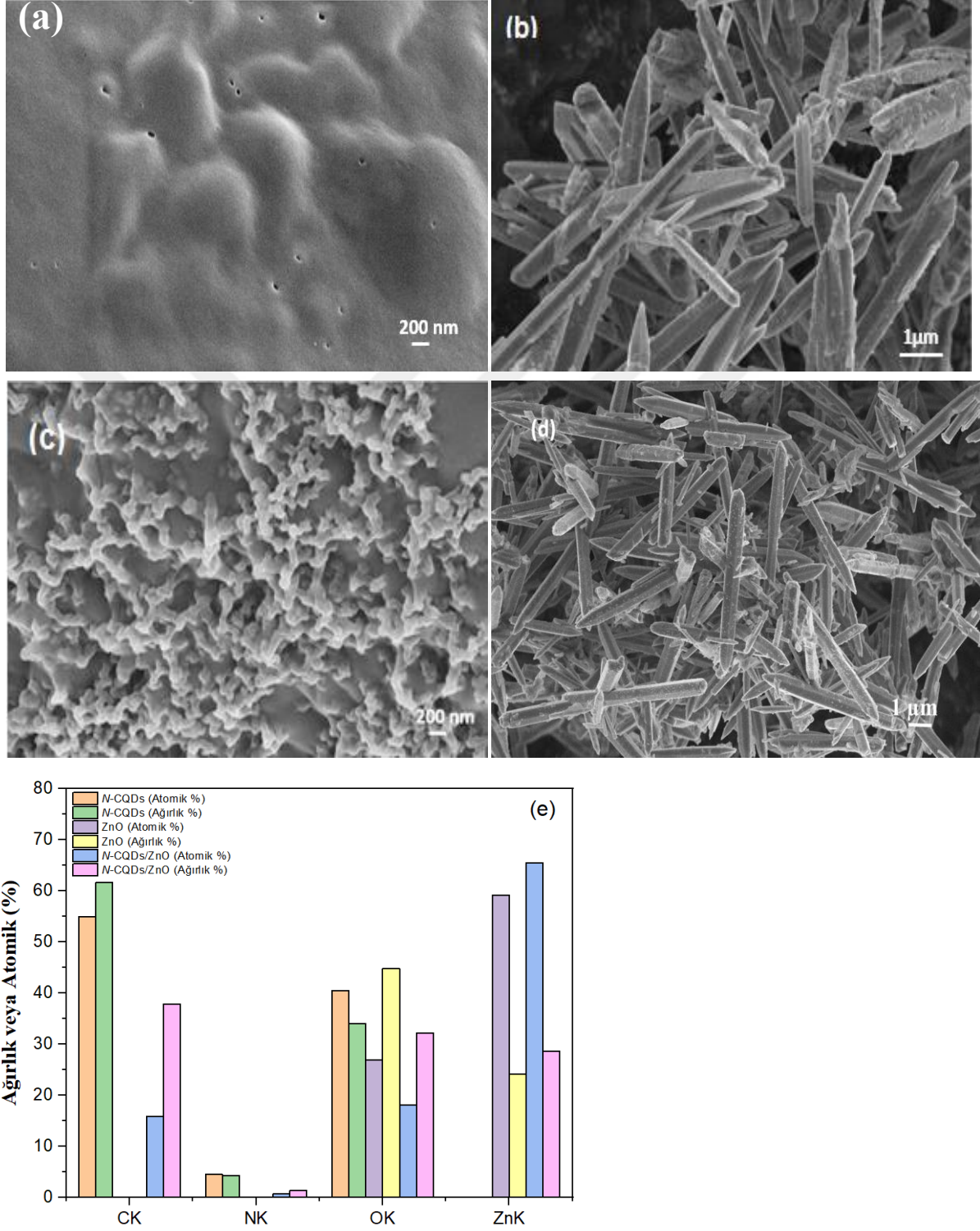
değiştirmeden kendilerini göstermektedir (Şekil 67d). XRD difraktogramında, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO örneklerinin 31,7°deki (100) pikinin d aralığı 0,29 nm olup hekzagonal wurtzit yapısından (0,28 nm) biraz daha yüksektir ve 36,19°deki 101 pikinin d aralığı 0,26 nm olup wurtzite kristal yapısı ile uyumludur (Kalpana et al., 2023). Şekil 67c ve 67d, hidrotermal yöntemle sentezlenen *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yüzeyine başarıyla immobilize olduğunu göstermekte ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozit sentezinin gerçekleştirildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 67. *N*-CQDs (a), ZnO (b) ve *N*-CQDs/ZnO'nun temsili TEM görüntüsü (c,d)

Hazırlanan örneklerin yüzey morfolojileri farklı büyütmelemlerle SEM analizi yapılarak incelenmiştir. Şekil 68'de *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 68 a'da *N*-CQDs nanopartiküllerine ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 68b ve 68c, çeşitli uzunluklarda çubuk veya sütun ZnO kristallerini gösteren sentezlenmiş ZnO nanopartiküllerinin farklı büyütmelemlerdeki SEM görüntüleridir. Şekil 68d'den, *N*-CQD nanopartikülleriyle modifikasyondan sonra ZnO kristallerinin, XRD verileriyle de doğrulandığı üzere, ne şekil ne de parçacık boyutu açısından değişmediği açıkça görülmektedir.

Elementlerin dağılımını belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını (EDS) analizi kullanılmıştır (Şekil 68e). EDS analizi *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin C, O, Zn ve N'den oluştuğunu göstermiştir. C, O, Zn ve N kütle yüzdeleri sırasıyla %15,87, %18,03, 65,46 ve 0,65 olup *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermektedir.

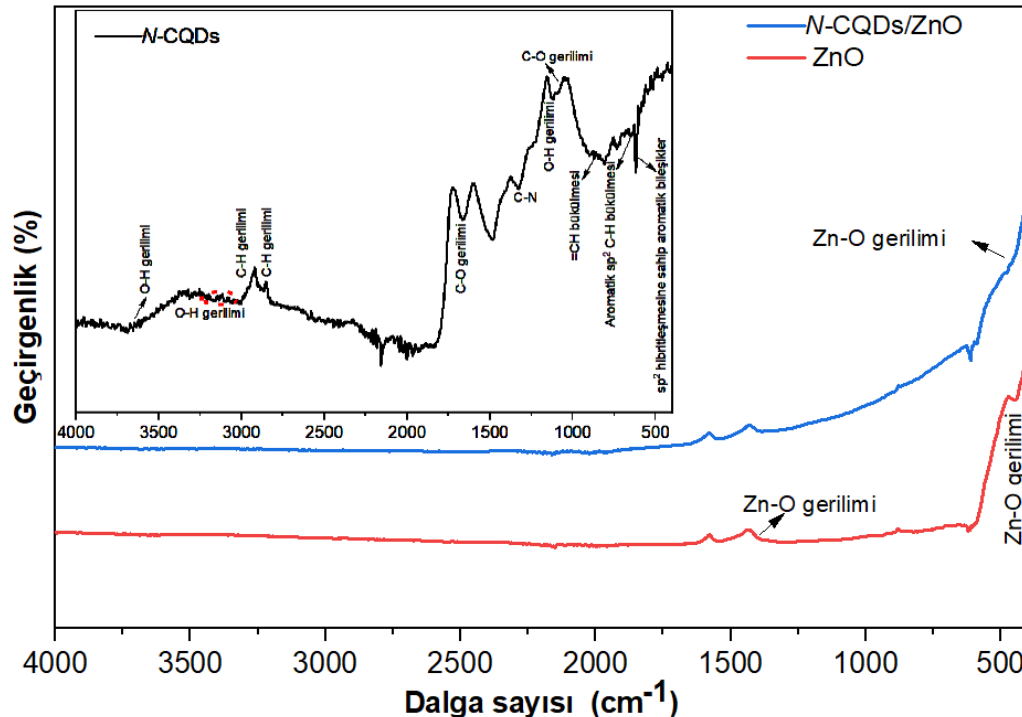


Şekil 68. *N*-CQDs nanoparçacıklarının (a), ZnO nanoparçacıklarının (b,c), *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin (d) SEM görüntüsü ve hazırlanan malzemelerin SEM görüntüsü ile ilişkili EDS analizi (e)

FT-IR analizi

N-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yapısına girişini doğrulamak için sentezlenen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin FT-IR analizi yapıldı ve sonuçlar Şekil 69'da verildi. *N*-CQDs nanopartikülleri için elde edilen spektrumda (içteki spektrum), 1093 cm⁻¹, 3654 cm⁻¹ ve 3002-3203 cm⁻¹ aralığındaki karakteristik absorpsiyon pikleri, *N*-CQD yüzeyinde bulunan O-H gruplarının gerilim titreşimine atfedilebilir (Kalpana et al., 2023). Yine aynı molekül için 2865 cm⁻¹, 2958 cm⁻¹ ve 1326 cm⁻¹'de yer alan absorpsiyon bantlarının, C-H gerilim ve C-N titreşim modu ile ilgili olduğu söylenebilir (Chauhan vd., 2020; Venkateswarlu vd., 2018). 1080 cm⁻¹ ve 1664 cm⁻¹'deki pikler C-O gerilim moduna karşılık gelmektedir (Genc vd., 2020; Venkateswarlu vd., 2018). 619 cm⁻¹, 869 cm⁻¹ ve 653 cm⁻¹'de ki absorpsiyon bantları sırasıyla sp² hibritleşmiş aromatik bileşiklere, güçlü = C-H bükülme titreşimine ve aromatik sp² C-H bükülme titreşimli aromatik bileşiklere atfedilebilir (Castañeda-Serna et al., 2022; Chauhan et al., 2020). Saf ZnO fotokatalizörün FT-IR spektrumu (Şekil 69) 445 ve 1394 cm⁻¹'de sırasıyla Zn-O germe titreşimine ve ZnO yüzeyindeki köprü hidroksilin bükülme titreşimine atanan iki pik sergilemiştir (Xu et al., 2023).

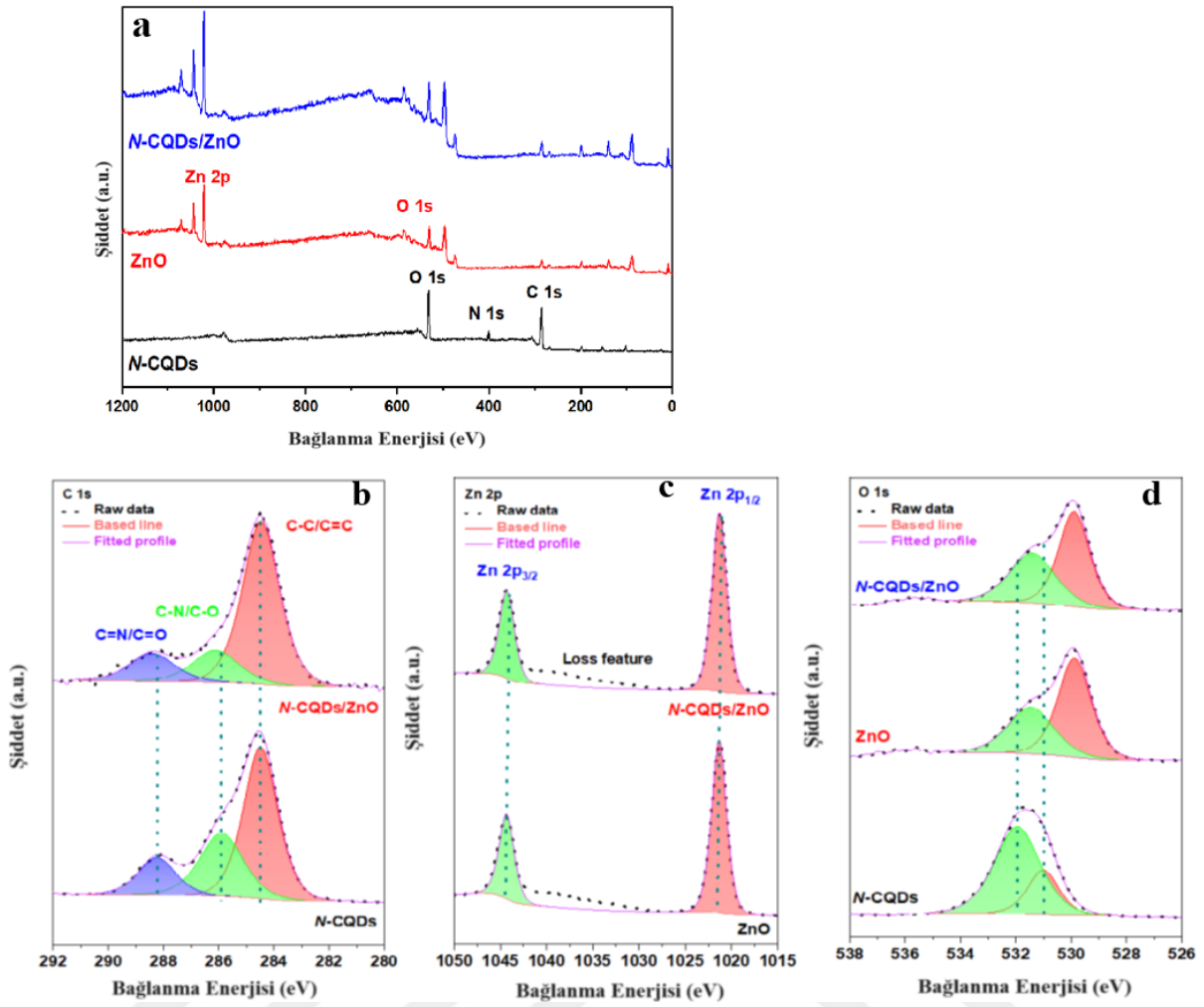
N-CQDs/ZnO kompozitinin FT-IR spektrumunda, kombinasyondan sonra 445 cm⁻¹'deki Zn-O titreşim bandının belirgin bir şekilde 459 cm⁻¹'e kayması, *N*-CQDs'deki karboksil grubu ile ZnO yüzeyindeki hidroksil grubu arasındaki reaksiyondan kaynaklanmış olabilir. Bu sonuç, *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yapısına başarılı bir şekilde immobilize olduğunu ortaya koymaktadır (Jin et al., 2022).



Şekil 69. Hazırlanan örneklerin FT-IR spektrumu

XPS analizi

N-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin kimyasal yapısını doğrulamak için XPS analizi yapıldı. İlgili sonuçlar Şekil 70 (a-d)'de verildi. Şekil 70a'da verilen genel XPS spektrumuna göre, *N*-CQDs/ZnO kompoziti C, O, Zn ve N elementlerini içermektedir ve bu da *N*-CQD nanopartiküllerinin ZnO yüzeyine başarılı bir şekilde katkıldığını doğrulamaktadır. *N*-CQDs nanopartiküllerinin genel spektrumunda (Şekil 70a) 285,08eV, 400,09eV ve 532,07eV'de gözlenen pikler sırasıyla C 1s, N 1s ve O 1s' e ait olan piklerdir. *N*-CQDs nanopartiküllerinin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumunda (Şekil 70b), 284,48 eV, 285,89 eV ve 288,23 eV' deki pikler sırasıyla C-C/C=C, C-N/C-O, C=N/C=O bağlarına karşılık gelirken yüksek çözünürlüklü O1s spektrumunda (Şekil 70d) 531,01 eV ve 531,95eV'deki pikler C-OH/C-O-C ve C=O bağlarına atfedilebilir, bu da hazırlanan *N*-CQD nanopartiküllerinin yüzeyinde bol miktarda hidrofilik grubun varlığını ortaya koymaktadır (Atchudan et al., 2018; Yuan et al., 2016). Şekil 70c'de saf ZnO nanoparçacıklarının 1021,38 eV ve 1044,39 eV 'deki Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}' den kaynaklanan Zn 2p pikleri, sentezlenen ZnO katalizöründe Zn²⁺ formunun varlığını ortaya koymaktadır. ZnO' nun 529,88 eV ve 531,48 eV bağlanma enerjisine sahip iki O1s piki (Şekil 70d), sırasıyla wurtzit yapılı ZnO' daki O²⁻ iyonlarına ve ZnO kafesindeki oksijen eksikliği olan bölgeye (O kusuru) atfedilebilir (Kuang et al., 2019). *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin genel spektrumunda(Şekil 70a) 529,9 eV ve 531,41eV merkezli pikler *N*-CQDs/ZnO heteroeklem bileşiğinin O1s piklerine, 1021,31 eV ve 1044,38eV merkezli pikler Zn2p piklerine, 284,46, 286,12 ve 288,42 eV merkezli pikler ise C1s piklerine atfedilebilir. Şekil 70b'deki *N*-CQDs/ZnO heteroekleminin C1s spektrumunda 284,46 eV, 286,12 eV ve 288,42 eV bağlanma enerjisine sahip üç pik gözlenirken, yüksek çözünürlüklü O1s spektrumu(Şekil 70d), 529,9 eV ve 531,41 eV 'da konumlanmış iki pike sahiptir. *N*-CQDs/ZnO numunesi için Zn 2p çiftlerinin bağlanma enerjisi pikleri 1021.30 eV (Zn2p_{3/2}) ve 1044.28eV (Zn2p_{1/2}) olarak konumlanmıştır. Kompozit numunenin O1s bağlanma enerjisi, hem *N*-CQDs hem de ZnO' daki O1s bağlanma enerjileri ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjiye doğru bir kayma olduğu görülmektedir. Öte yandan, ZnO örneğine kıyasla kompozit örnekte Zn2p bağlanma enerjilerinin daha düşük enerji bölgelerine kaydığı gözlemlendi.



Şekil 70. Hazırlanan *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanofotokatalizörlerinin genel XPS spektrumu(a), ve aynı katalizörlerin karşılık gelen yüksek çözünürlüklü C1s(b), Zn2p(c) ve O1s(d) spektrumları

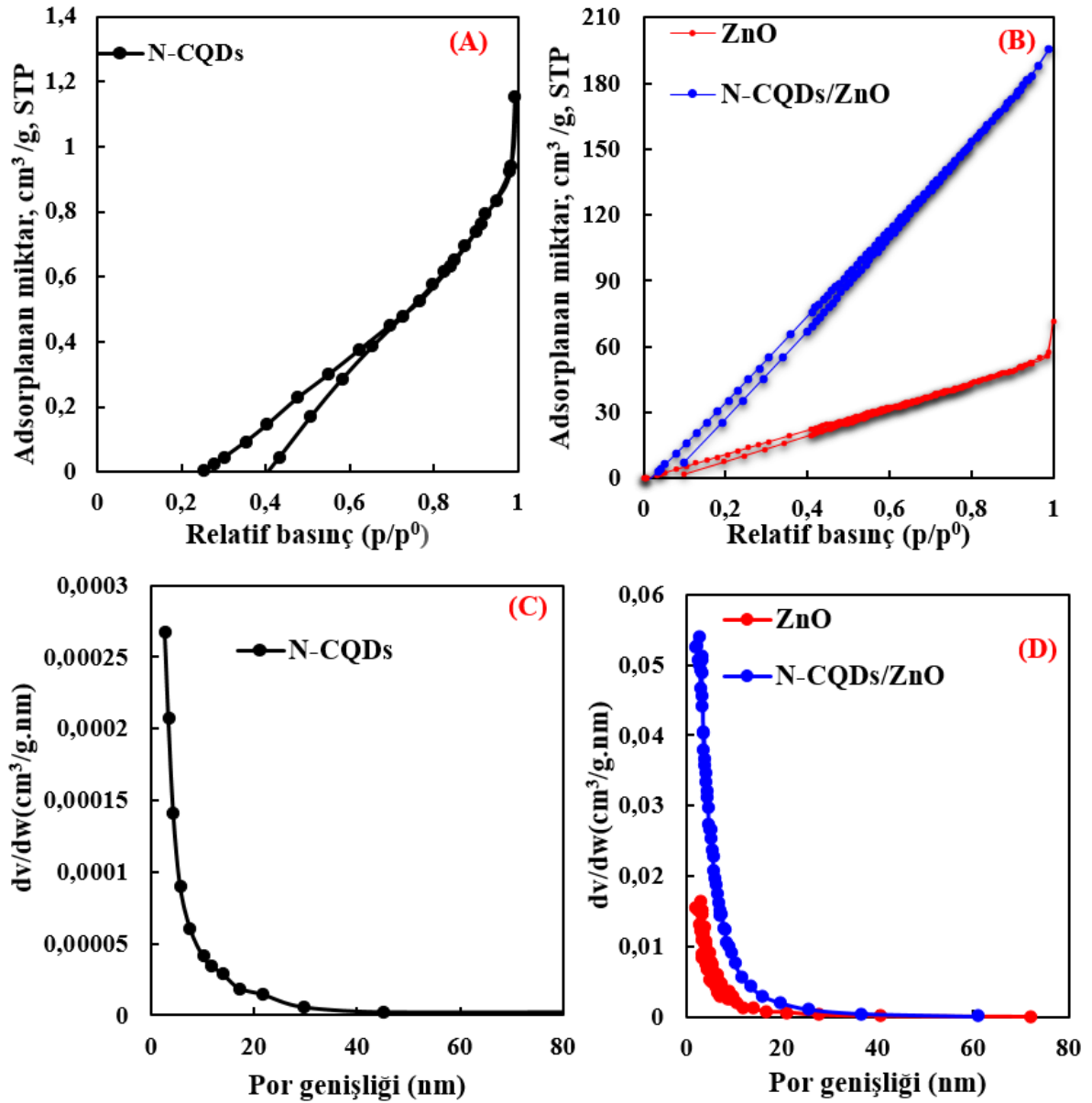
Hazırlanan örneklerin karşılık gelen pik şiddetlerindeki değişim de bize sentezin başarılı olup olmadığı konusunda bilgi verebilir. Bu anlamda bir kıyaslama yapıldığında, *N*-CQDs/ZnO nanofotokatalizörünün O1s bağlanma enerjisine ait pik şiddetinin *N*-CQD nanopartiküllerinin O1s bağlanma enerjisi pik şiddetine göre arttığı, C1s bağlanma enerjisi şiddetinin azaldığı ve Zn2p bağlanma enerjisi pik şiddetinin ise ZnO'ya ait Zn2p pik şiddetine göre artış gösterdiği anlaşılmıştır. Pik şiddetleri ve bağlanma enerjilerindeki değişimler göz önüne alındığında, *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize edildiği söylenebilir.

BET analizi

Elde edilen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin yapısal özelliklerini belirlemek için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak analiz yapıldı. Örneklerin izoterm verileri Şekil 71A ve 71B'de verildi. Ayrıca, örneklerin yüzey alanlarını ve gözenek boyut dağılımlarını hesaplamak için BET (Brunauer-Emmett-Teller) ve BJH (Barrett-

Joyner-Halenda) yöntemleri kullanıldı. Gözenek-boyut dağılımları Şekil 71C ve 71D’de ve porozite özellikleri Tablo 7’de sergilendi.

Şekil 71A ve 71B’den, IUPAC sınıflandırmasına göre *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO örneklerinin H3 loplu Tip II izotermi verdiği görülmektedir (Rosen et al .,2012). Bu izoterm ve histerezis tiplerinden katalizörlerin mezoporoz yapıda olduğu anlaşılmaktadır. H3 tipi histerezis oluşumunun, yarık şeklindeki gözeneklerin varlığına ve bu gözenek yapısının yapıyı daha kompakt hale getirdiğine işaret ettiği literatürde bildirilmektedir (Li et al., 2023). Her üç örnek için de histerezis döngüsünün tam olarak kapanmadığı görüldü. Bu durumun şişme etkisinden kaynaklandığı rapor edilmektedir (Liu et al., 2015). İzoterm eğrilerinin desorpsiyon koluna BJH yöntemi uygulanarak örneklerin gözenek-boyut dağılımları belirlendi. Tablo 7’de görüldüğü gibi *N*-CQDs, ZnO, *N*-CQDs/ZnO katalizörlerinin BET yüzey alanları sırasıyla; 0,05, 52,35 ve 189,38 m²/g olarak bulundu ve immobilizasyon sonrası ZnO’in yüzey alanının dikkate değer ölçüde arttığı anlaşıldı. Bu durum, *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yapısında dispers olması sonucunda por yarıçapında bir azalmanın gerçekleşmesiyle ilişkilendirilebilir. Gerçekten de ZnO’in 4,74 nm’lik por yarıçapının, *N*-CQDs nanopartikülleriyle kombinlenmesinden sonra 4,58 nm’ye azaldığı gözlemlendi (Tablo 7). Azalan por yarıçapı katalizörün yüzey alanının genişlemesi yanında por hacminin de artmasına neden oldu. ZnO’in 0,086 cm³/g’lık por hacmi, *N*-CQDs/ZnO için 0,291 cm³/g’a, arttı. Artan yüzey alanı ve por hacmi katalizörün fotokatalitik etkinliği için pozitif etki yaptığı görüldü.



Şekil 71. N-CQDs (A), ZnO ve N-CQDs/ZnO(B) örneklerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve por-boyut dağılımları (C,D)

Tablo 7. N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO Nanokatalizörlerinin Yapısal Özellikleri

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek ^a Çapı (nm)	Gözenek hacmi ^b (cm ³ /g)
N-CQDs	0,05	7,59	0,0018
ZnO	52,35	4,74	0,086
N-CQDs/ZnO	189,38	4,58	0,291

^a N₂ adsorpsiyon izotermi kullanılarak BJH(desorpsiyon) metodu ile hesaplandı

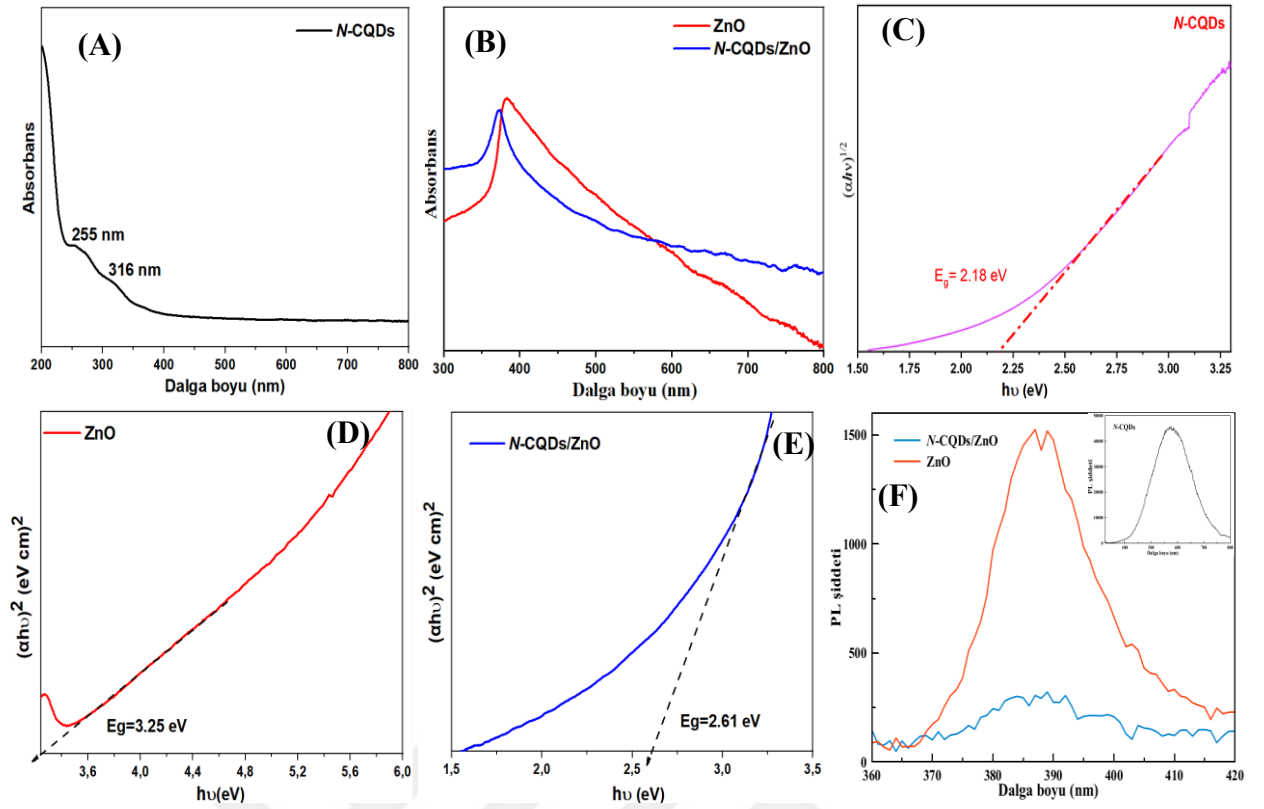
^b BJH metodu ile belirlendi

Katalizörlerin optik analizi

Sentezlenen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin bant boşluk enerjilerini belirlemek, heteroyapı oluşumuna bağlı bant aralığındaki değişimi inceleyerek muhtemel bir fotokatalitik oksidasyon mekanizması önermek ve malzemelerin fotoaktivasyon enerjisini tahmin etmek için, UV-Vis-NIR difüze yansımaya spektrumu (DRS) kullanılarak optik özellikleri incelendi (Mandal *et al.*, 2021). Örneklerin fotoluminesans spektrumları alındı. Sonuçlar Şekil 72’ de topluca verildi.

Şekil 72A ve B, *N*-CQDs nanopartiküllerinin, ZnO nanorodların ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizör örneklerinin UV-vis absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Saf *N*-CQDs çözeltisinin absorpsiyon spektrumu (Şekil 72A), 255 nm ve 316 nm’de sırasıyla aromatik karbonun (sp^2) π - π^* geçişine ve C=C, C=O ve C-N bağlarının n - π^* geçişine ait iki geniş pik sergileyerek *N*-CQDs nanopartiküllerinin oluşumunu doğrulamaktadır (Kuang *et al.*, 2019; Mahala *et al.*, 2020).

Şekil 72 B’den görüldüğü gibi saf ZnO nanoçubuk örnekleri 382 nm’de keskin pik gösterdi. Her iki örnekte UV bölgesinde absorpsiyon gözlemlendi, ancak *N*-CQD nanomoleküllerinin ZnO ile kombinlenmesiyle elde edilen *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin optik bant absorpsiyon köşesi iki molekül arasındaki etkileşimden dolayı ZnO’ye kıyasla bir miktar kırmızıya kayma gösterdi. Yani, ZnO nano çubuklarının karbon tabakasıyla kaplanması, ZnO’nun optik absorpsiyonunun görünür bölgeye genişlemesine yol açar. Bu da, katalizörün daha fazla foton absorplaması ve daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesiyle sonuçlanır (Guo *et al.*, 2009). Ayrıca, *N*-CQDs/ZnO nanokompoziti için görünür bölgedeki absorpsiyon şiddetinin ZnO’ den daha yüksek olması, hem *N*-CQDs nanopartiküllerinin ışığı absorplama kabiliyetine, hem de karbon ve metal oksit fazları arasında bir elektronik etkileşimin oluşmasına atfedilebilir (Abdulrahman *et al.*, 2023; Mandal *et al.*, 2021; Sampaio *et al.*, 2015). Sentezlenen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanofotokatalizör örneklerinin bant boşluk enerjileri Tauc denkleminde (Denklemler 3) yararlanılarak hesaplandı. $(ah\nu)^2$ ’nin foton enerjisine (E_g) karşı çizilen grafiğinin doğrusal kısmının ekstrapolasyonu ile bant boşluk enerjileri, *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO örnekleri için sırasıyla 2,18eV, 3,25eV ve 2,61 eV olarak belirlendi (Şekil 72 C,D,E). *N*-CQDs ilavesi ile bant boşluk enerjisinin 3,25eV’tan 2,61 eV’a düşmesi, hem *N*-CQDs moleküllerinin fotoduyarlılık özelliğine, hem de *N*-CQDs ve ZnO arasında heteroeklem oluşumuna dayandırılabilir. Ayrıca, yüzeydeki kusurlar ve/veya bazı fonksiyonel grupların varlığı, hem ZnO nanoçubukları hem de *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinde görünür bölgeye de kayarak geniş bir absorpsiyon spektrumunun ortaya çıkmasına neden olan bant içi boşlukların oluşumuna neden olabilir (Mandal *et al.*, 2021).



Şekil 72. *N*-CQD nanopartiküllerinin (A), ZnO nanoçubuklarının ve *N*-CQDs/ZnO nanofotokatalizörünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu(B), Örneklerin karşılık gelen bant enerji değerleri(C, D, E) ve fotolüminesans spektrumları (F).

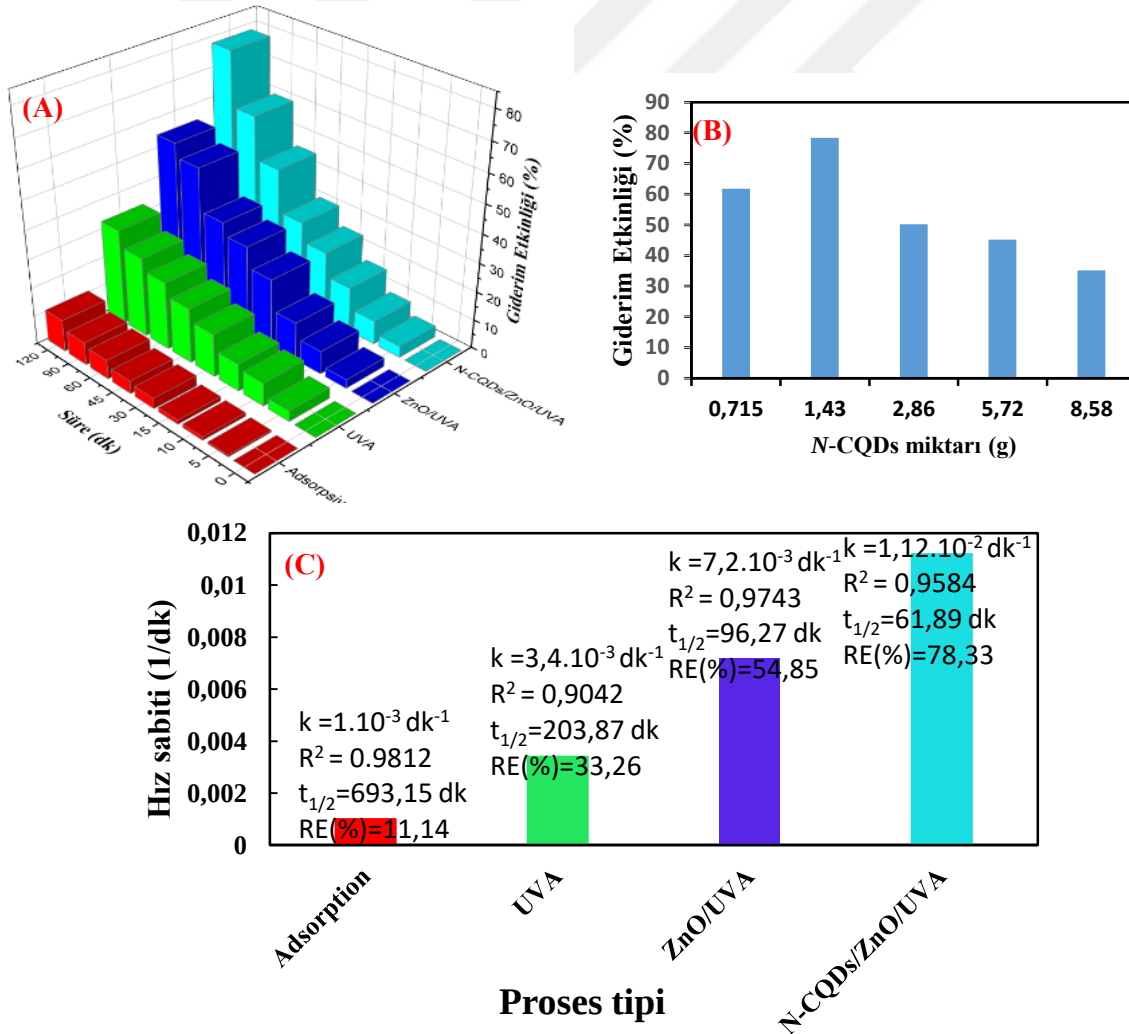
Fotokataliz prosesinde, e^-/h^+ çifti rekombinasyonu ve yük transferi gibi yük dinamikleri hakkında bilgi sahibi olmak için fotolüminesans (PL) çalışması, tamamlayıcı ve önemli bir araçtır (Mandal *et al.*, 2021). Bu nedenle, *N*-CQDs, ZnO nanoçubukları ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin 325nm'de uyarımla fotolüminesans spektrumları alındı ve şekil 72F'de verildi. ZnO nanoçubukları için yakın bant köşe emisyonu 387 nm'de görülürken, *N*-CQDs/ZnO nanokompoziti için hafif kırmızıya kayarak 389 nm'de gözlemlendi. Diğer yandan emisyon şiddeti kompozit numune için saf ZnO'ya göre önemli ölçüde azaldı. Bu azalma ZnO ile *N*-CQDs molekülleri arasında elektronik bir etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Azalan PL şiddeti aynı zamanda S-şema bir heteroeklem yapı oluşturmalarından dolayı, *N*-CQDs ile ZnO arasında ara yüzeyde etkin yük transferinin olduğuna ve elektron/boşluk rekombinasyonunun azaldığına işaret etmektedir (Mandal *et al.*, 2021; Sampaio *et al.*, 2015). Bu da, katalizörün fotokatalitik etkinliğinde iyileşmeyle sonuçlanır. Literatürde, ZnO yapısına giren karbonun yeni boş elektronik durumlara yol açtığı ve foto-elektronların ZnO'nun iletim bandından bu yeni enerji seviyelerine ışınlımsız bozunma yoluyla transfer edildiği, buna bağlı olarak elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonunda gecikmeye yol açarak nanokompozitin fotokatalitik performansında iyileşmeye sebep olduğu rapor edilmektedir (Akir *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2009).

N-CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle sulu çözeltilerden tetrasiklin (TC) giderimi

Sentezlenen *N-CQDs/ZnO* nanokatalizörünün fotokatalitik aktivitesi, atık sularda yaygın olarak bulunan antibiyotik sınıfından bir ilaç olan TC'nin fotokataliz prosesi ile giderimi incelenerek değerlendirildi. Katalizörün fotokatalitik proseslerdeki performansı açığa çıkarıldı ve TC'nin *N-CQDs/ZnO* katalizörü eşliğinde fotokatalitik giderimi için bir proses mekanizması öne sürüldü.

Farklı proseslerin TC giderim etkinliğine katkısı

ZnO yapısına *N-CQDs* nanopartiküllerinin girişinin, ZnO'nun UVA ışınları altındaki fotokatalitik performansında yaptığı iyileşmeyi ortaya koymak için, daha önceden deneylerle belirlemiş olduğumuz optimum şartlarda (10 mg/L TC, 0,5 g/L katalizör ve 5,17 pH (doğal pH)) adsorpsiyon (*N-CQDs/ZnO*), fotoliz(UVA), fotokataliz (*ZnO/UVA* ve *N-CQDs/ZnO/UVA*) deneyleri yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 73'de verildi.



Şekil 73. Fotokatalitik prosesle TC giderim etkinliğine farklı proseslerin etkisi(A), TC giderim etkinliğine hazırlanan *N-CQDs/ZnO* katalizöründeki *N-CQDs* miktarının etkisi(B), Farklı proseslerle TC giderimi için kinetik parametreler ve giderim etkinlikleri(C) Deneysel şartlar: [TC]₀: 10 mg/L, [Katalizör]₀ = 0,5 g/L, pH = 5.17

Şekil 73A'dan görüldüğü gibi UVA ışını göndermeden *N*-CQDs/ZnO katalizörü yüzeyine TC'nin adsorpsiyonuyla yalnızca 120 dakika sonunda %11,14 giderim gerçekleşti. Buradan bu proseste TC'nin gideriminde adsorpsiyonun bir öneme sahip olmadığı anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon, heterojen fotokatalitik başlaması için ilk basamak olarak bir önem arz etmektedir. UVA ışınını katalizör olmadan TC/su sistemine gönderdiğimizde 120 dakika içerisinde %33,26 olarak gerçekleşen giderim etkinliği, UVA ışınları aracılığıyla sisteme verilen enerjinin TC bağlarını yüksek etkinlikte kırmada yetersiz kalışına ve/veya UVA ışınlarıyla degradasyonun son derece yavaş gerçekleşmesine atfedilebilir (Akir et al., 2017).

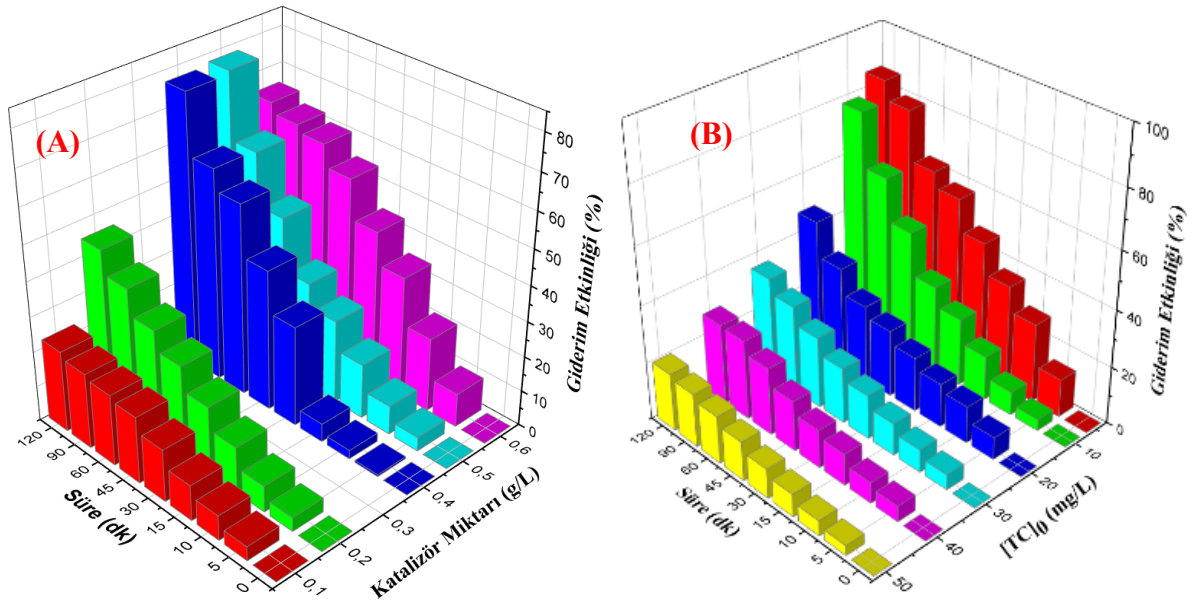
UVA ışınları ZnO nanoçubukları eşliğinde gönderildiğinde 120 dakikada %54,85'e yükselen giderim etkinliği, *N*-CQDs/ZnO durumunda aynı sürede %78,33'e çıktı. Literatürde karbon/ZnO kompozit fotokatalizörlerde, karbon malzemelerin varlığının fotokatalitik aktiviteyi artırdığı rapor edilmekte ve fotokatalitik etkinlikteki artış genel olarak şu sebeplere bağlanmaktadır. Bunlardan biri karbon kuantum noktalar, foto duyarlaştırıcı olarak davranarak hem UV hem de görünür bölgedeki absorpsiyon aralığını genişletirler. Diğer, *N*-CQDs nanopartikülleri ZnO ile bir araya gelince metal oksit fazın dağılımının artmasına neden olurlar. Ayrıca, karbon kuantum noktalar, foto üretilen elektronları yarı iletkenin depolamak ve taşımak için bir fotoelektron rezervuarı görevi olarak görev yaparlar. Bu, fotoüretilen e^-/h^+ çiftinin rekombinasyonunu baskılayıp fotoindüklenmiş yük taşıyıcıların ömrünü uzatarak katalizörün fotokatalitik performansının artmasına neden olur (Gao et al., 2022; Han et al., 2014; Sampaio et al., 2015). Çalışmada, *N*-CQDs nanopartikülleri ile kombinlenen ZnO 'in TC degradasyonunda göstermiş olduğu yüksek aktivitenin iki bileşen arasında oluşan S-şema hetero eklem yapıdan kaynaklandığı söylenebilir. Oluşan hetero eklem yapı foto-uyarılmış elektron ve boşlukların arayüzler boyunca geçişini kolaylaştırarak yük rekombinasyonun yavaşlamasını ve yük ayırma süresinin artmasını sağlar (Barman et al., 2017). Diğer yandan, *N*-CQD nanopartiküllerinin yapısında bulunan azot gruplarının sağladığı elektronlar, karbon materyallerin yüzey polaritesini artırarak sulu ortamda daha iyi dispers olmasını sağlar ve bu elektronlar diğer yandan yüzeyde adsorplanmış oksijenle etkileşerek fotokatalitik oksidasyonda etkin olan ROS türlerine dönüşürler. Ayrıca azot dopingi yük ayrımını kolaylaştırarak fotokatalitik aktivitenin artmasına yardımcı olur (Shinde et al., 2014). CQD nanopartikülleri ile donatılmış yarı iletkenlerin fotokatalitik performanslarında kompozitin içerdiği karbon muhtevası önemlidir. *N*-CQDs/ZnO katalizörü için uygun karbon miktarı, ZnO oranı sabit tutulup, bitki miktarlarını değiştirerek bulundu. Şekil 73(B)'de deneylerden elde edilen sonuçlar görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, *N*-CQDs' in 0,715, 1,43, 2,86, 5,72 ve 8,75 g'ı için giderim etkinlikleri sırasıyla %61,78, %78,33, %50,24, %45,21 ve % 35,12 olarak bulundu. Sonuçlardan en iyi yük transferinin 0,03 g *N*-CQD miktarı için elde edildiği

anlaşılmaktadır. 0,03 g'lık *N*-CQD miktarı ZnO' e en iyi yük ayrımını sağlarken bu miktarın üzerinde giderim etkinliğindeki azalma için fazla miktarda *N*-CQD ile dekore edilen ZnO yüzeyinde heterojen fotokatalitik oksidasyonun ilk basamağı olarak TC'nin adsorpsiyonun azalması bir sebep olarak ileri sürülebilir. *N*-CQD miktarı fazla olduğunda ZnO nanorodları ve *N*-CQD partiküllerinin ışık absorpsiyon kapasiteleri arasında fotokatalitik performansın azalmasına sebep olan bir yarışma meydana gelir. Ayrıca gelen ışık, ZnO yüzeyinde adsorplanmış *N*-CQD nanopartikülleri tarafından saçılmaya uğratılabilir. Yüzeyde adsorplanmış *N*-CQD partikülleri yük taşıyıcılar için bir rekombinasyon merkezi olarak hareket ederek fotokatalitik etkinliğin azalmasına neden olur (Mandal et al., 2021).

Farklı proseslerle TC giderim deneylerinden elde edilen veriler lineer yalancı 1. dereceden mertebe kinetik modeline uygulandı. Elde edilen veriler Şekil 73(C)'de özetlendi. Şekilden görüldüğü gibi, R^2 değerleri tüm prosesler için 0,9'un üzerindedir, yani, tüm veriler yalancı 1. mertebe kinetik modeli ile uyum içerisindedir. Görünen hız sabiti değerleri giderim etkinlikleri ile paralel olarak adsorpsiyon $< \text{UVA} < \text{ZnO/UVA} < \text{N-CQDs/ZnO/UVA}$ sırasına göre arttı, $t_{1/2}$ değerleri ise azaldı. Bu sonuçlar *N*-CQDs/ZnO katalizörünün TC'nin fotokatalitik oksidasyonunda en etkin katalizör olduğunu ispatlamaktadır.

Katalizör ve TC konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalizör miktarının giderim etkinliği üzerine etkisi sistematik çalışmalarda önemlidir ve optimum değerinin bilinmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, optimum katalizör miktarını belirlemek için 10 mg/L 'lik TC başlangıç konsantrasyonu ile doğal pH değerinde (doğal pH=5,17), *N*-CQDs/ZnO'nun 0,1 ile 0,6 g/L arasında değişen değerleri için, süreye bağlı olarak deneyler yapıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 74A'da verildi. Katalizörün 0,1, 0,2, 0,4, 0,5 ve 0,6 g/L'lik değerleri için giderim etkinlikleri sırasıyla %23,14, %45,56, %77,46, %78,33 ve 65,25 olarak bulundu. Sonuçlardan görüleceği üzere, başlangıçta fotokatalizör konsantrasyonunun 0,5 g/L' ye kadar artırılmasıyla reaksiyon yüzey alanının, dolayısıyla aktif merkezlerin sayısının artması nedeniyle giderim etkinliği artmaktadır. Belirli bir ışık şiddeti altında serbest elektron miktarı sabittir ve katalizör miktarının 0,5g/L'nin üstüne çıkması durumunda artan katalizör miktarıyla büyük bir değişim göstermez ve giderim etkinliğinde artış gözlenmez. Diğer yandan, katalizör moleküllerinin bir araya birikerek gelen ışığın absorpsiyonunu engellemesi giderim etkinliğinin azalmasında rol oynamaktadır (Gao et al., 2022). Bu sonuçlara dayanarak optimum katalizör miktarı 0,5g/L olarak belirlendi ve tüm deneylerde bu miktar sabit tutuldu.



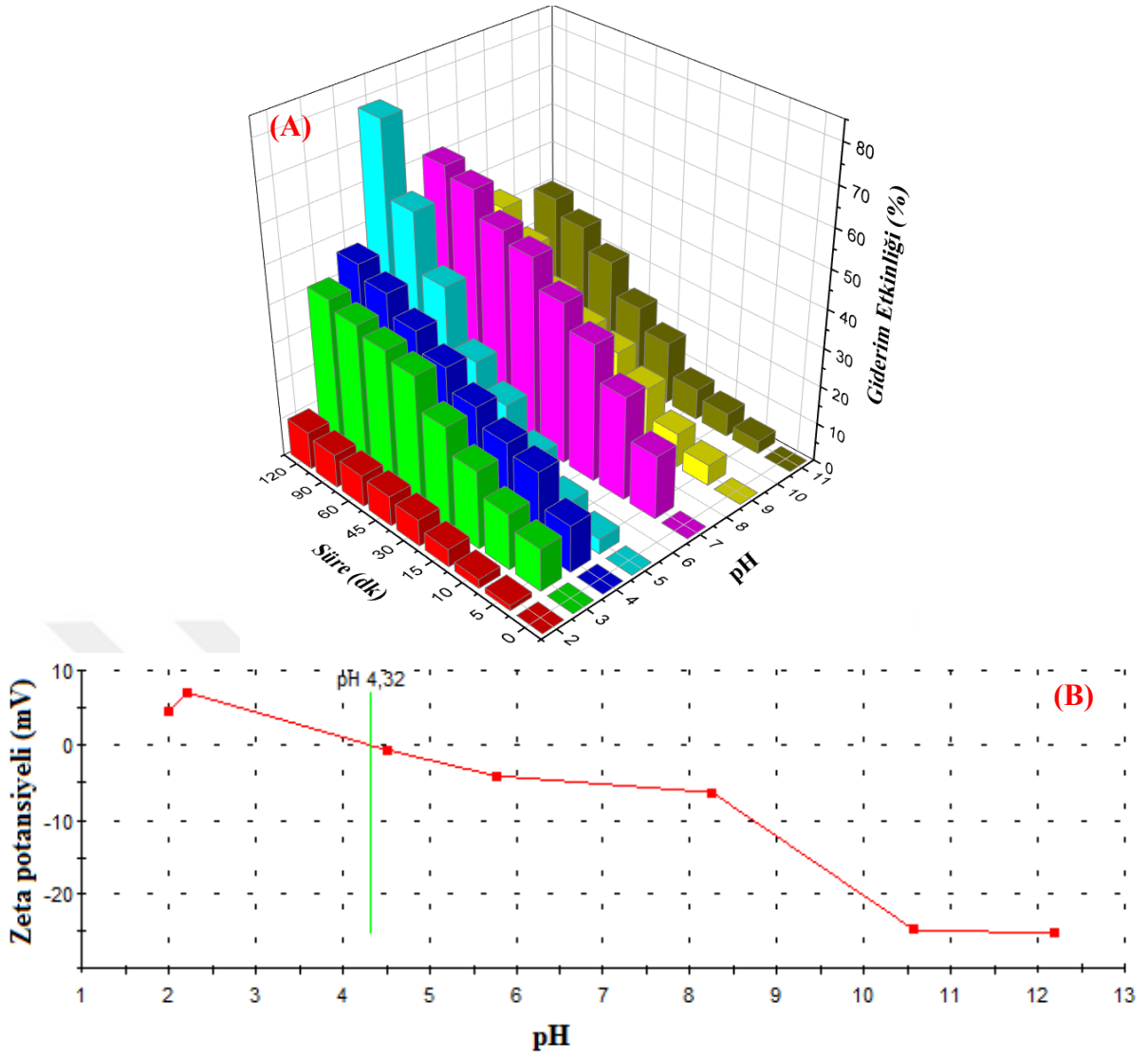
Şekil 74. *N*-CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde heterojen fotokatalitik oksidasyonla TC giderim etkinliğinin katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimi(A). Deneysel koşullar: [TC]₀: 10 mg/L, pH = 5,17 TC konsantrasyonuna bağlı olarak TC giderim etkinliğinin süreyle değişimi(B) Deneysel koşullar: [*N*-CQDs/ZnO]₀: 0,5g/L, pH = 5,17.

Heterojen fotokatalitik oksidasyon deneylerinde kirletici konsantrasyonu önemlidir. UVA ışınları altında *N*-CQDs/ZnO nano fotokatalizörünü kullanarak TC'nin fotokatalitik oksidasyonunun sistematik olarak incelendiği bu çalışmada optimum TC konsantrasyonunu belirlemek için 0,5 g/L'lik sabit katalizör konsantrasyonu ile doğal pH değerinde değişen reaksiyon sürelerinde 5-50 mg/L arasında değişen TC konsantrasyonları için fotokataliz deneyleri yapıldı.(Şekil 74B). TC konsantrasyonunun 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L'lik değerleri için giderim etkinlikleri sırasıyla %85,31, %78,33, %47,70, %35,84, %28,14 ve %20,14 olarak bulundu. Görüldüğü gibi, TC konsantrasyonunun 5 mg/L'den 50 mg/L'ye çıkarılmasıyla giderim etkinlikleri azalmaktadır. Katalizörün sabit miktarı için TC konsantrasyonu artırıldığında başlangıçta yeterli olan katalizör yüzey alanı kirletici moleküllerinin adsorpsiyon için yetersiz kalır. Sabit katalizör miktarı ile oluşan ROS türlerinin sayısı sabit kalırken kirletici molekülleri veya onun parçalanma ürünleri yüzeye adsorplanmak ve ROS türleri ile yarışma haline girerler. Fakat artan TC konsantrasyonu için hem katalizör miktarı hem de oluşan sabit ROS sayısı yetersiz kalarak fotokatalitik giderim etkinliğinin azalmasına yol açar. Ayrıca yüksek TC konsantrasyonlarında agrega olmalarından dolayı TC moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonu zayıflar. Ayrıca, kirletici konsantrasyonu arttıkça çözeltinin ışık geçirgenliği azalır bu da ışık absorpsiyonunun azalmasına neden olur. Sonuç olarak giderim etkinliği azalır (Gao *et al.*, 2022). Elde edilen sonuçlara dayanarak bu çalışmada, TC konsantrasyonu 10 mg/L olarak sabit tutuldu.

Başlangıç pH'ının TC giderimi üzerine etkisi

pH değeri, fotokatalitik proseslerin performansını etkileyen en kritik faktörlerden biridir. Bu bağlamda, *N*-CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle TC giderimi, farklı başlangıç pH değerlerindeki (pH=2, 3, 4, 5, 7, 9 ve 11) çözeltiler hazırlanarak incelendi. pH ayarlamalarında 0,1N NaOH veya 0,1 N HCl kullanıldı. pH etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 75(A)'da grafik olarak verildi. Ayrıca pH'a bağlı olarak katalizör/su süspansiyonunda taneciklerin yüzey yükü zeta potansiyeli kullanılarak incelendi. Taneciklerin yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri pH_{SYN} *N*-CQDs/ZnO katalizörü için 4,32 olarak belirlendi(Şekil 75B).

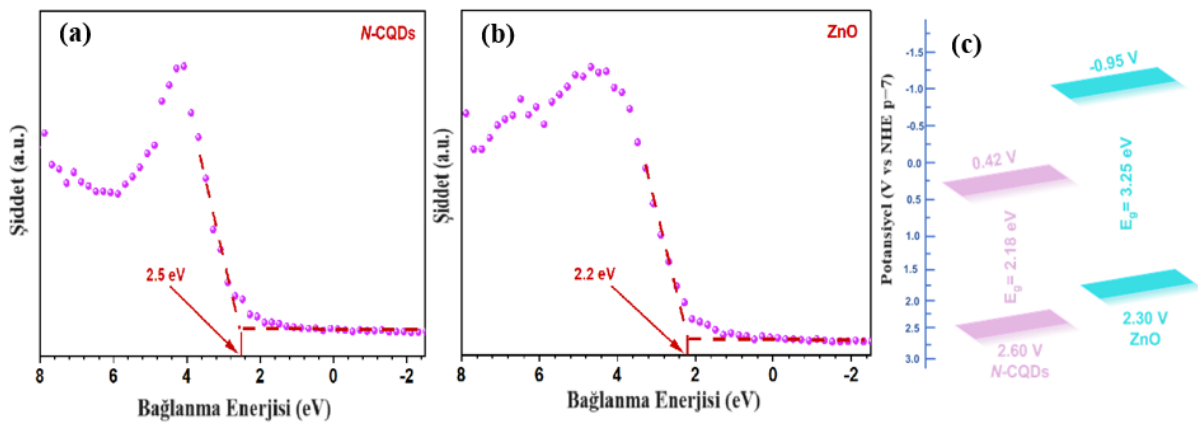
pH değerinin 2, 3, 4, 5, 7, 9 ve 11 olarak değiştirildiği deneylerden TC giderim etkinliğinin sırasıyla %9,80, %40,90, %46,28, %78,33, %61,16, %44,08 ve %40,05 olarak değiştiği görüldü (Şekil 75(A)). Şekil 75 B'de katalizörün pH_{SYN} değerinin 4,32 olduğu görülmektedir. Bu, katalizörün yüzey yükünün pH 4,322 nin altındaki değerlerde pozitif, üzerindeki değerlerde ise negatif olduğu anlamına gelmektedir. Öte yandan, TC'nin, 3,32, 7,78 ve 9,7 olmak üzere üç pKa sabitine ($pK_a = 3,32, 7,78$ ve $9,7$) değerine sahip olduğu daha önceki bölümde verilmişti. Buna göre pH=2 'de hem katalizör hem de TC molekülleri (TCH_3^+) pozitif yüklü olduğundan aralarında bir itmenin olduğu açıktır. pH 3 'te yine itme olmakla birlikte TC moleküllerinin deprotonasyonu ile yüzeyde negatif yüklü merkezlerin ortaya çıkmasıyla giderim etkinliğinin %9,80'den %40,90'a çıkmasını sağlayan bir elektrostatik etkileşimin varlığından söz edilebilir. pH 5,17'de %78,33'e yükselen giderim etkinliği, nötral yüklü TC (TCH_2^+) molekülleri ile negatif yüklü katalizör molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının oluşumundan söz edilebilir. pH'ın 5,17'den 7, 9 ve 11'e artmasıyla giderim etkinliğinin azalması hem katalizör yüzeyinin hem de TC moleküllerinin negatif yüklü olması aralarında bir itme kuvvetinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. pH etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak tüm deneyler doğal pH değeri olan 5,17' de yapıldı.



Burada; E_{NHE} , standart elektrot potansiyelini göstermektedir. Φ , XPS cihazının elektron çalışma fonksiyonudur (cihaz için 4,543 olarak ölçülmüştür) (Ozer, M. S *et al.*, 2022). *N*-CQDs ve ZnO yapıları için VB potansiyelleri sırasıyla 2,60 V ve 2,30 V olarak bulundu. Şekil 76 a ve 76b'den *N*-CQDs ve ZnO'nun bant aralığı dikkate alındıktan sonra (Tauc grafikleri), iyi bilinen formül

$$E_{CB}=E_{VB}-E_g \quad (26)$$

kullanılarak, iki yarı iletkenin CB potansiyelleri sırasıyla 0,42 eV ve -0,95 eV olarak hesaplandı. Genel olarak, Şekil 76c yarı iletkenlerin enerji bantı dizilimlerini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 76. a) *N*-CQDs b) ZnO'nun ve c) *N*-CQDs ve ZnO' nun bant dizilimlerinin VB-XPS'si.

Hazırlanan yarı iletkenlerin ara yüzeyindeki yük aktarım yönünün anlaşılması, iş fonksiyonundan (Φ) önemli ölçüde etkilenir (Eroglu and Metin, 2023). Şekil 77, VB-XPS ölçümleri yoluyla elde edilen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin çalışma fonksiyonu grafiklerini göstermektedir. Bu ilişki aşağıda verilen denklemle açıklanabilir.

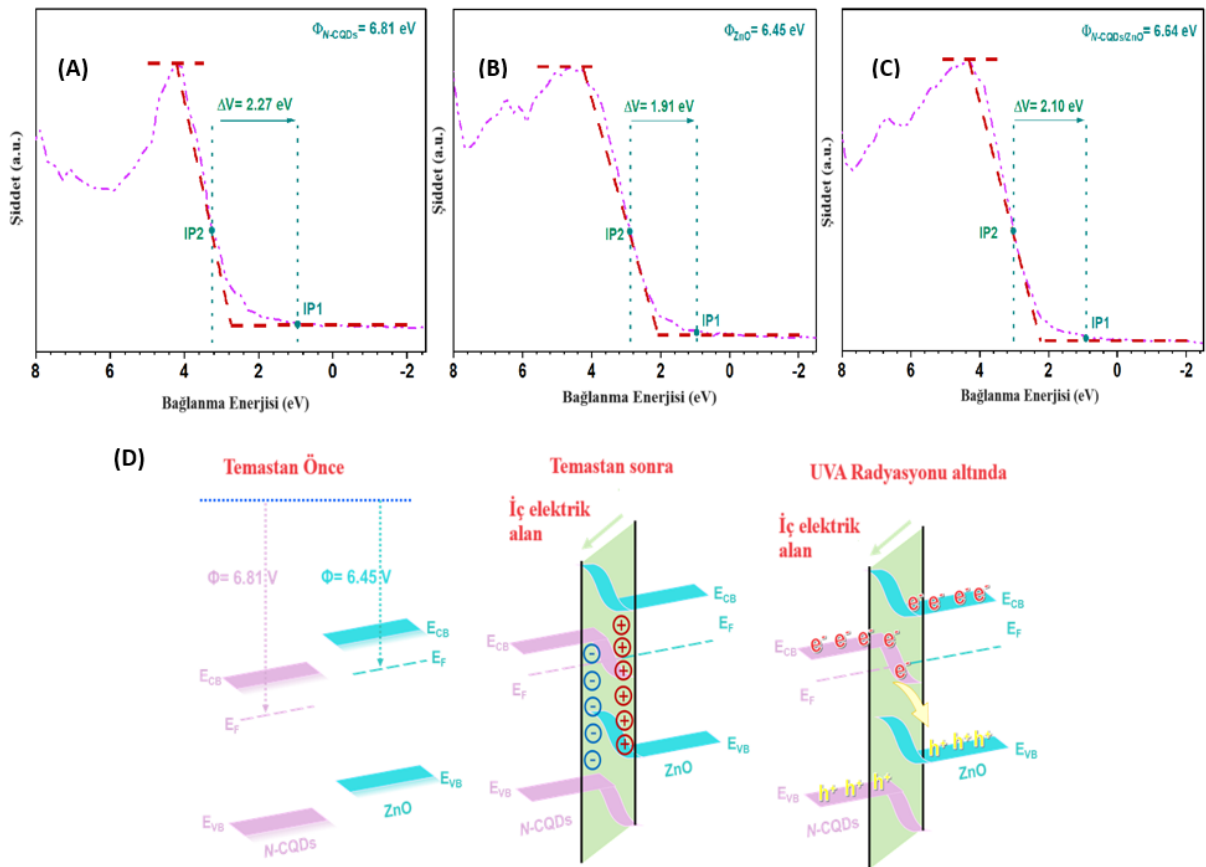
$$h\nu = E_K + E_B + \phi \quad (27)$$

Burada; $h\nu$ gelen foton enerjisini, E_K fotoelektronun kinetik enerjisini, E_B elektron bağlanma enerjisini ve ϕ , XPS ile ölçülen cihazın iş fonksiyonunu temsil etmektedir. Temas potansiyeli farkı (ΔV),

$$\Delta V = \Phi - \phi \quad (28)$$

fomülü kullanılarak belirlenebilir (Zafer Eroglu et al., 2023; Z. Eroglu et al., 2023). Serbest elektronların bağlanma enerjilerindeki değişim noktaları (Büküm noktası-IP1) ile Fermi enerji dağılımına karşılık gelen eğrinin orta noktası (Büküm noktası-IP2) arasındaki mesafeden türetilir. Cihazın çalışma fonksiyonu (4,543 eV olarak ölçüldü) kullanılarak, *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanoyapılarının iş fonksiyonları sırasıyla 6,81 eV, 6,45 eV ve

6,64 eV olarak hesaplandı (Şekil 77a-c). *N*-CQDs nanopartiküllerinin Fermi enerji seviyeleri ZnO'inki ile karşılaştırıldığında, *N*-CQDs nanopartiküllerinin düşük Fermi seviyesi nedeniyle termodinamik olarak ZnO'dan elektron kazanma eğiliminde olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, bir iç elektrik alanı (IEF) oluşur ve bu alanın elektron akış yönüne karşı çıkarak, elektronu ZnO'dan *N*-CQD nanopartiküllerine yönlendirmesi beklenir. *N*-CQDs ve ZnO arayüzleri temas ettiğinde, *N*-CQD nanopartiküllerinin bant kenarları yukarı doğru bükülür ve ZnO'nun bant kenarları ise Fermi seviyeleri arasında dengeyi sağlamak için aşağı doğru bükülür. (Şekil 77d). Bu teorik hesaplamalara dayanarak, *N*-CQDs'in CB'si ile ZnO'nun VB'si arasındaki bant kenarlarının uzaysal bükülmesinin uygun olduğu ve yük akışını kolaylaştırdığı tahmin edilebilir. UV-A ışınları altında, *N*-CQDs'in CB'sindeki fotoüretilmiş elektronlar ve ZnO'nun VB'sindeki fotoüretilmiş boşluklar, iç elektrik alanı (IEF) tarafından indüklenerek teşvik edilir. Sonuç olarak, ZnO'nun VB'sindeki boşluklar ve *N*-CQDs'in CB'sindeki elektronlar, malzeme etkileşimini meydana getirmek için kolayca arayüz oluşturarak tipik bir S-şema tipinde heteroeklem oluşumunu sağlar. Oluşan S şeması mekanizması, *N*-CQDs/ZnO'nun fotokatalitik aktivitesini artırarak yük ayrımını ve transferini kolaylaştırır (Şekil 77d).

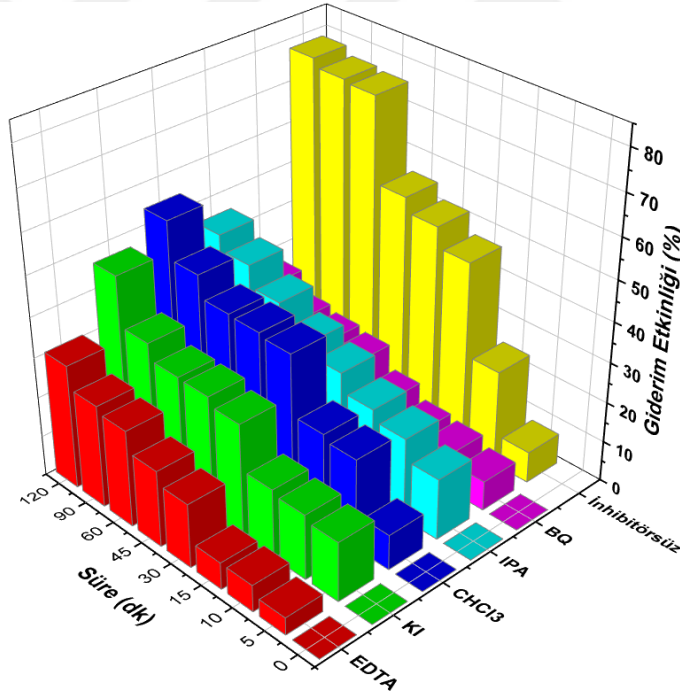


Şekil 77. a) *N*-CQDs b) ZnO c) *N*-CQDs/ZnO için iş fonksiyonları ve d) Yarı iletkenler arasındaki sırasıyla temastan önce, sonra ve UVA radyasyonu altında yüzey elektron yoğunluğu (IEF) ve *N*-CQDs ve ZnO' in bant kenarlarının ilgili bükülmesi

Radikal yakalayıcıların TC giderimi üzerine etkisi

TC'nin fotokatalitik oksidasyonunda etkin olan ROS türlerini belirleyebilmek ve proses mekanizması önerebilmek için radikal yakalayıcılarla optimum şartlarda deneyler yapıldı. Deneylerde [TC]/[tuz] oranı 1:1 olarak sabit tutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 78'de verildi. Radikal yakalayıcı olarak benzokinin (BQ), izopropanol(IPA), NaF, CHCl₃, KI, Na₂EDTA ve Na₂CO₃ ortama eklendi. Şekil 77'den görüldüğü gibi ortama BQ, IPA, NaF, CHCl₃, KI ve Na₂EDTA ortama eklendiğinde giderim etkinliği %78,33'den sırasıyla %27,11, %30,97, %42,37, %45,57, %46,85 ve %54,49'a azaldı.

O₂⁻(süperoksit radikali) yakalayıcı etkisine sahip BQ'un (Ma et al., 2023) ortama ilave edilmesiyle giderim etkinliğinin %78,33'den %27,11'e düşmesi, N-CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde UVA ışınları altında TC bozunmasında süperoksit radikallerinin en baskın role sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, TC oksidasyonunda boşlukların da (h^+) dikkate değer role sahip olduğu ortama EDTA ilavesinden sonra %30,97'ye düşen giderim etkinliği doğrulamaktadır (Karaca et al., 2023).



Şekil 78. Tetrasiklin (TC)'in bozunma verimi üzerine farklı tuzların etkisi .Deneysel koşullar: 120 dakika, : [TC]₀: 10 mg/L, [Katalizör]₀ = 0.5 g/L [Tuz] = 0.01mg/L

Çözeltilerde serbest halde bulunan hidroksil radikallerini ($^{\bullet}\text{OH}_{\text{serbest}}$) ve boşlukları (h^+) inhibe ederek giderim etkinliğinin %78,33'den %45,57'ye düşüren IPA, TC 'nin parçalanmasında $^{\bullet}\text{OH}_{\text{serbest}}$ radikallerinin rolünün az olduğunu, yani parçalanma reaksiyonunun homojen fotokataliz yoluyla değil, heterojen fotokatalitik oksidasyon üzerinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Kılıç et al., 2021). Çünkü EDTA ilavesiyle boşlukların

etkin rolünü ortaya koyan sonuç IPA'nın yaptığı etkide boşlukların etkisinin baskın olduğunu göstermektedir. Bu sonucu KI ve CHCl₃ ilavesiyle elde edilen sonuçlar doğrulamaktadır. Çözeltide serbest halde ve katalizör yüzeyinde adsorplanmış halde bulunan hidroksil radikali ($\text{OH}_{\text{serbest}}^{\bullet}$ ve $\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$) inhibitörü olarak etkin olan KI (Kılıç et al., 2021) ilavesiyle %46,85'e düşen giderim etkinliği ($\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$) radikallerinin rolünü baskın olduğunu, yani katalitik parçalanmanın heterojen fotokatalitik reaksiyonlar üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorplanmış $\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$ radikallerinin baskın rolünü CHCl₃ ilavesinden sonra %54,49'a düşen giderim etkinliği doğrulamaktadır (Karaca S., et al 2021). Ortama ilave edilen CHCl₃ $\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$ radikalleri ile aşağıdaki reaksiyona göre daha az reaktif olan CCl₃ radikalini oluşturarak giderim etkinliğinin azalmasına yol açar.



Buna göre N-CQDs/ZnO fotokatalizörünü kullanarak UVA ışınları altında TC'nin fotokatalitik oksidasyonunda süperoksit ve boşlukların ağırlıklı role sahip olmakla birlikte yüzey hidroksil radikallerinin de parçalanmada etkin oldukları söylenebilir. Yani, TC oksidasyonunda ROS türlerinin etkinliği $\text{O}_2^{\bullet-} > \text{h}^+ > \text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$ şeklinde sıralanabilir.

İnhibitör deneyleri ve bant dizilim sonuçlarına dayanarak TC'nin N-CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde fotokatalitik oksidasyonu için Şekil 78'de şematize edilen mekanizma önerilebilir. Oluşan S-şema heteroeklem yapısı elektron-boşluk rekombinasyonunu engelleyerek daha fazla ROS türlerinin üretilmesini sağlar. Şekil 79'da görüldüğü gibi, UVA ışını altında N-CQDs'in fotoüretilen elektronları ZnO'nun fotoüretilen boşluklarıyla rekombine olur; böylece N-CQDs'in iletkenlik bandı(CB) fotoindirgenme reaksiyonları için, ZnO'nin ise değerlik bandı fotooksidasyon reaksiyonları için favorili hale gelir.

UVA ışınları altında N-CQDs/ZnO'nun uyarılmasıyla e^-/h^+ çiftleri oluşur.



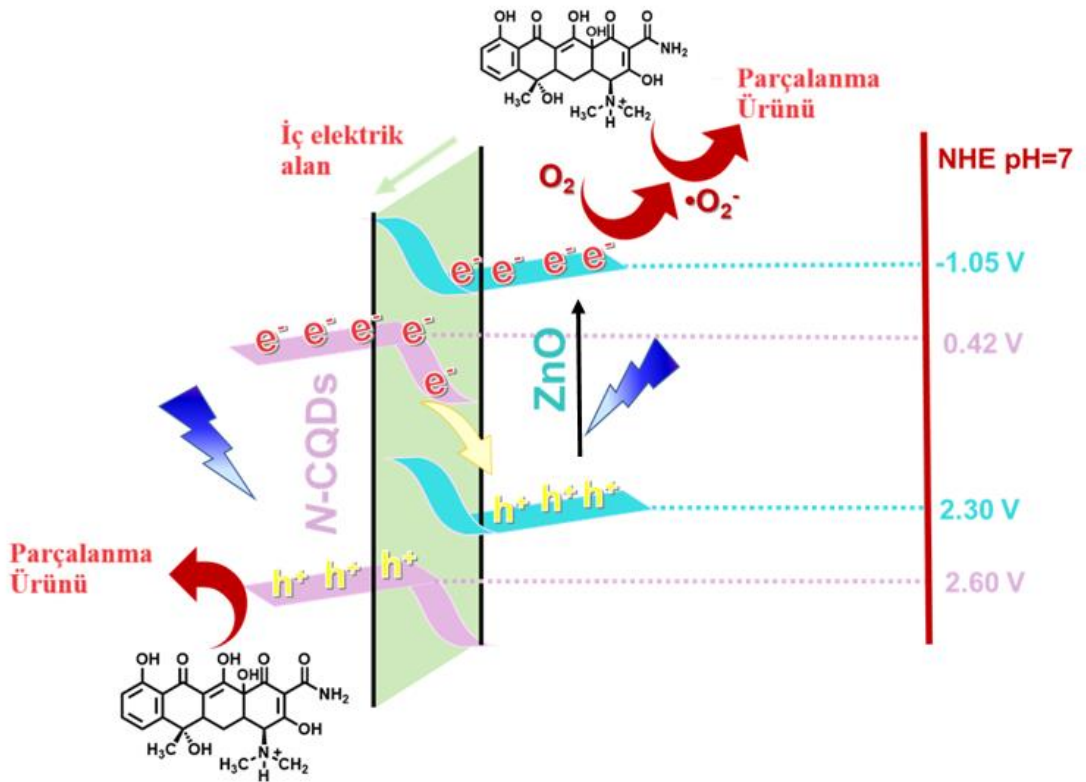
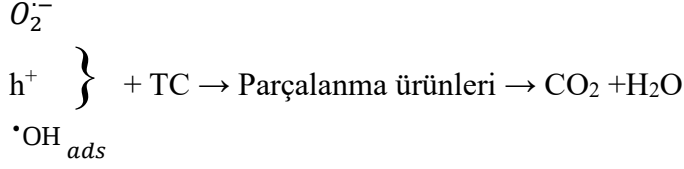
Oluşan elektronlar moleküler oksijene transfer olarak ZnO'nin iletkenlik bandında süperoksit anyon radikallerini oluşturur.



Bunun paralelinde N-CQDs'in değerlik bandındaki boşluklar H₂O ile hidroksil radikallerini oluşturur.



İnhibitör deney sonuçlarına göre, $O_2^{\cdot-}$ ve $OH^{\cdot}$ radikalleri TC moleküllerini parçalayarak küçük moleküllere dönüştürür. Veya CO_2 ve H_2O 'ya kadar parçalar. Oluşan boşluklar ise ya doğrudan TC molekülleriyle etkileşir ya da $OH^{\cdot}$ radikallerine dönüşerek TC moleküllerini parçalar.



Şekil 79. TC için N-CQDs/ZnO ile önerilen fotodegradasyon mekanizması.

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında etkinliği yüksek yeni nesil katalizör sentezlemek için *Rheum Ribes* bitkisinden hidrotermal yöntemle hazırlanan azot ilave edilmiş karbon kuantum noktaların (*N*-CQDs) hidrotermal yöntemle sentezi, daha sonra buna ZnO ve TiO₂ gibi yarı iletkenlerin yine hidrotermal yöntemle katkılanmasıyla *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/ZnO katalizörlerinin, arkasından *N*-CQDs/TiO₂ nanofatokatalizörünün bodipy türevi ETNE4 boyasıyla katkılanarak *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörünün sentezi ve hazırladığımız bu katalizörlerin sulu çözeltilerden antibiyotik sınıfından seçilen bazı ilaçların gideriminde fotokatalitik aktivitesi elde edilen sonuçlara göre değerlendirildi.

1. Hazırlanan nanokatalizörlerin yapısal, optik ve yüzey özellikleri çeşitli ileri analitik teknikler kullanılarak sistematik olarak incelendi. Katalizörlerin yapısı XRD, TEM, BET, XPS, FT-IR ve SEM/EDS gibi yöntemlerle analiz edilirken, optik özellikleri UV-Vis ve PL spektroskopisi ile değerlendirildi. Karakterizasyon sonuçlarından boyutları 10 nm altında olan *N*-CQDs nanopartiküllerinin başarıyla sentezlendiği, bu partiküllerin TiO₂, TiO₂/ETNE4 ve ZnO katalizörleriyle heteroeklem yapılar oluşturduğu anlaşıldı.

2. Hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik performansları çeşitli reaksiyon parametreleri (Farklı ilaçlar, katalizör miktarı, başlangıç konsantrasyonu, pH, ışınlama süresi gibi) incelenerek değerlendirildi. Optimum şartlarda inhibitörler eklenerek deneyler gerçekleştirildi ve etkin reaktif oksidatif türler (ROS) belirlendi. Fotokatalitik oksidasyon için mekanizma önerildi. Yapılan deneyler sonucunda *N*-CQDs/TiO₂ katalizörünün SMX degradasyonu üzerinde, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin ise TC degradasyonu üzerinde etkili olduğu anlaşıldı.

3. *N*-CQDs/TiO₂ için SMX giderim etkinliği için çeşitli çalışma parametreleri altında deneyler yapılarak bunların proses üzerine etkisi incelendi. İlk olarak bozunma veriminin artan SMX başlangıç konsantrasyonu ile giderek azaldığı *N*-CQDs/TiO₂ miktarının 0,1 g ile başlanıp 0,6 g 'a kadar arttırıldığında 0,4 g da en yüksek giderimin olduğu sonra giderimin azaldığı görülmüştür. Artan katalizör konsantrasyonu ile fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyona elverişli daha fazla aktif bulunması nedeniyle giderim etkinliği artmıştır. Ancak katalizör konsantrasyonunun 0,4g/L'den daha fazla artırılması durumunda SMX'in degradasyon etkinliğinin azaldığı görülmüştür. SMX'in *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle giderimi üzerine çözelti başlangıç pH'ının etkisi 0,4 g/L'lik katalizör konsantrasyonu,

10 mg/L’lik SMX başlangıç konsantrasyonu ve çeşitli sürelerde pH=2, 3, 5,11, 7, 9 ve 11 değerleri için incelendi. Tüm bu sonuçlar dikkate alınarak *N*-CQDs/TiO₂’ nin fotokatalizör olarak kullanıldığı değerlerde doğal pH değeri olan 5,8 değeri optimum değer olarak seçildi ve tüm deneyler bu pH değerinde yapıldı. pH ayarlamak için asit ya da baz kullanılmadığından bu pH değerinde çalışmanın yapılması, prosesin ekonomik olması açısından önemini göstermektedir. Ayrıca son olarak SMX'nin fotokatalitik prosesle gideriminde etkin olan reaktif türlerin katkısını belirlemek için çeşitli sönümleyici bileşikler *N*-CQDs/TiO₂/sulu SMX çözelti sistemine eklenerek optimum şartlarda deneyler yapıldı ve sonuçları değerlendirildi. Optimum deneysel şartlar altında 120 dakikada %88,09 SMX bozunma sağlanmasıyla yüksek bir verim elde edildi. SMX’ in *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü eşliğinde fotokatalitik bozunması için mekanizma olarak Z-şema heteroeklem oluşumu önerildi.

3. Çalışmanın bu bölümünde, sentezlenen *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörüyle atık sulardan Tetrasiklin(TC) ilacının, fotokataliz yöntemiyle katalitik aktivitesi değerlendirildi. Bu aşamada, TC'nin fotokatalitik giderimi için en iyi koşullar belirlendi. Başlangıç TC konsantrasyonu, katalizör miktarı gibi parametrelerin prosese etkileri incelendi. Ayrıca, farklı yöntemlerle TC giderimi gerçekleştirilerek fotokataliz prosesinin etkinliği değerlendirildi. Optimum katalizör konsantrasyonunu belirlemek için *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörünün 0,1 g/L ile 0,6 g/L arasında değişen değerleri için 10 mg/L’lik TC konsantrasyonu için pH 5.17’de deneyler yapıldı. Katalizörün 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, ve 0,6 g/L’lik değerleri için 120 d sonra giderim etkinlikleri sırasıyla %73.68, %78,69, %97,38, %55,5 ve %50,71 olarak gerçekleşti. Katalizörün 0,4 g/L değerine kadar artan giderim etkinliğinin artan yüzey alanı ile artan, 0,4 g/L’den sonra ise azalan giderim etkinliği katalizör yüzeyine gelen ışığın saçılmasına ve/veya yüzey alanının azalmasına yol açan katalizör partiküllerinin aglomerasyon eğilimine atfedildi. pH 5,17’de (doğal pH) %97,38 olarak gözlenen yüksek giderim etkinliği negatif yüklü katalizör yüzeyi ile zwitter iyonu halindeki TCH₂[±] iyonları arasında hem kısmen elektrostatik etkileşmelerle hem de hidrojen bağları üzerinden adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda pH 5’te UVA ışını adsorpsiyonunun en fazla olduğu bilgisi literatür bilgisi ilede desteklendi. Katalizör konsantrasyonu 0,4 g/L alınarak pH 5,17’de değişen TC konsantrasyonları için heterojen fotokatalitik prosesle TC giderim etkinliğinin değişimi incelendi. TC’ nin 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L’lik değerleri için 120 d sonraki TC giderim etkinlikleri sırasıyla %98,11, %97,38, %65,06, %62,15, %36,40 ve % 26, 30 olarak bulundu. *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 nanofotokatalizörünün iyileşen fotokatalitik etkisini ortaya koymak ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4/ UVA/sulu TC sistemiyle TC gideriminde her bir prosesin katkısını ortaya koymak için adsorpsiyon(*N*-CQDs/TiO₂/ETNE4),fotoliz (UVA) ve her bir bileşenle ayrı ayrı fotokataliz (TiO₂/UVA, *N*-CQDs/TiO₂/UVA, *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4/UVA) prosesleriyle

optimum şartlarda TC giderimi çalışıldı. Deneylerde, katalizör konsantrasyonu 0,4 g/L, TC konsantrasyonu 10 mg/L ve pH 5,17 olarak sabit tutuldu. Deneyler sonucunda, 120 d içerisinde TC giderim etkinliğinin adsorpsiyon, fotoliz(UVA), TiO₂/UVA, *N*-CQDs/TiO₂/UVA ve *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4/UVA sistemlerinde sırasıyla %15,36, %33,25, %72,77, %80,20 ve %97,38 olarak gerçekleştiği bulundu. Ayrıca *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4/sulu TC sisteminde fotokatalitik oksidasyonda etkin olan türleri belirleyebilmek ve bir mekanizma önerebilmek için sisteme p-benzokinon(p-BQ), Na₂SO₄, etilendiamin tetra asetik asit(EDTA), KI, izopropanol (IPA) gibi inhibitörler TC konsantrasyonu ile eşdeğer yani 10 mg/L olmak üzere eklendi ve optimum şartlarda deneyler yapıldı. Yapılan deneyler sonucunda TC' nin *N*-CQDs/TiO₂/ETNE4 katalizörü eşliğinde fotokatalitik bozunması için mekanizma olarak Z-şema heteroeklem oluşumu önerildi.

4. Çalışmanın son basamağında sentezlenen *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörünün fotokatalitik aktivitesi, atık sularda yaygın olarak bulunan antibiyotik sınıfından bir ilaç olan TC'nin fotokataliz prosesi ile giderimi incelenerek değerlendirildi. Katalizörün fotokatalitik proseslerdeki performansı açığa çıkarıldı ve TC'nin *N*-CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde fotokatalitik giderimi için bir proses mekanizması öne sürüldü. İlk olarak optimum katalizör miktarını belirlemek için 10 mg/L 'lik TC başlangıç konsantrasyonu ile doğal pH değerinde (doğal pH=5,17), *N*-CQDs/ZnO'nun 0,1 ile 0,6 g/L arasında değişen değerleri için, süreye bağlı olarak deneyler yapıldı. Katalizör miktarının artmasıyla moleküllerinin bir araya birikerek gelen ışığın absorpsiyonunu engellemesi giderim etkinliğinin azalmasında rol oynamaktadır Bu sonuçlara dayanarak optimum katalizör miktarı 0,5g/L olarak belirlendi ve tüm deneylerde bu miktar sabit tutuldu. *N*-CQDs/ZnO nano fotokatalizörünü kullanarak TC'nin fotokatalitik oksidasyonunun sistematik olarak incelendiği bu çalışmada optimum TC konsantrasyonunu belirlemek için 0,5 g/L'lik sabit katalizör konsantrasyonu ile doğal pH değerinde değişen reaksiyon sürelerinde 5-50 mg/L arasında değişen TC konsantrasyonları için fotokataliz deneyleri yapıldı. Elde edilen sonuçlara dayanarak bu çalışmada, %78,33 en yüksek giderim etkinliği ile TC konsantrasyonu 10 mg/L olarak sabit tutuldu. pH etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak tüm deneyler doğal pH değeri olan 5,17' de yapıldı. Tetrasiklin (TC) molekülünün bozunması üzerine radikal inhibitörlerinin etkisi, EDTA, NaF, KI, CHCl₃, Na₂CO₃ gibi inhibitör tuzlarının iyonlarının varlığında incelendi. Bu sonuçlar, *N*-CQDs/ZnO katalizörünün eşliğinde UVA ışın kaynağı altında yapılan TC degradasyonunda, tüm reaktif oksitleyici türlerin etkisinin yanı sıra h⁺ ve süperoksit radikallerinin baskın bir rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca farklı proseslerle TC giderim deneylerinden elde edilen veriler lineer yalancı 1. dereceden merteye kinetik modeline uygulandı. Elde edilen verilerden R² değerleri tüm prosesler için 0,9'un üzerinde bulundu, yani, tüm veriler yalancı 1. merteye

kinetik modeli ile uyum içerisinde. Görünen hız sabiti değerleri giderim etkinlikleri ile paralel olarak adsorpsiyon $< \text{UVA} < \text{ZnO/UVA} < \text{N-CQDs/ZnO/UVA}$ sırasına göre arttı, $t_{1/2}$ değerleri ise azaldı. Bu sonuçlar N-CQDs/ZnO katalizörünün TC'nin fotokatalitik oksidasyonunda etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Çalışmada, N-CQDs nanopartikülleri ile kombinlenen ZnO 'in TC degradasyonunda göstermiş olduğu yüksek aktivitenin iki bileşen arasında oluşan S-şema hetero eklem yapıdan kaynaklandığı söylenebilir. Oluşan hetero eklem yapı foto-uyarılmış elektron ve boşlukların arayüzler boyunca geçişini kolaylaştırarak yük rekombinasyonun yavaşlamasını ve yük ayırma süresinin artmasını sağlamıştır.

5. N-CQDs ile diğer yarı iletkenler (TiO_2 , ZnO) arasında oluşan heteroeklem yapıların yük ayrımını artırarak oksidatif türlerin oluşumunu artırdığı, bağlı olarak katalizörlerin fotokatalitik performansını iyileştirdiği sonucuna ulaşıldı.

6. Sonuçları karşılaştırmak için N-CQDs örneği bir başka doğal karbon kaynağı olan glikoz kullanılarak aynı şartlarda ve aynı yöntemle sentezlendi. *Rheum Ribes* L.'den hazırlanan fotokatalizörlerin daha etkin olduğu görüldü.

7. Hazırlanan N-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 nanofotokatalizörü ile bol miktarda singlet oksijen üretildiği anlaşıldığından, bu katalizörün daha sonraki aşamalarda fotodinamik terapideki etkinliği değerlendirilecektir.

8. Daha sonraki çalışmalarda hazırlanan katalizörlerin ilaçların metabolitleri üzerindeki etkinliği değerlendirilecektir.

Bu tez çalışmasında, atık sulardan kaynaklanan ilaç kirleticilerinin etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında, flavonoid ve antrokinon bakımından zengin *Rheum Ribes* L. bitkisinden etkinliği yüksek yeni bir fotokatalizör sentezlenmiş ve katalizörün yüksek performansındaki pozitif rolü ortaya koyulmuştur. Böylece hem doğal bir materyal olan bitkiden katalizör hazırlanmıştır, hem de sentez yöntemi olarak basit ve ucuz bir yöntem olan hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Böylece bitkisel kökenli fotokatalizörlerin içerdikleri ışığa duyarlı bileşenlerden dolayı fotokatalitik prosesle ilaç atıklarını gidermede başarıyla kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Bütün bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara dayanarak, ZnO ve TiO_2 'nin bol miktarda bulunan, doğal ve çevre dostu bir materyal olan ışıktan hazırlanan N-CQDs nanopartikülleri ile kombinlenmesiyle elde edilen N-CQDs/ TiO_2 , N-CQDs/ TiO_2 /ETNE4 ve N-CQDs/ZnO fotokatalizörlerinin, atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında son derece etkin bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir. Katalizörlerin biyoyumlu toksik olmayan ve yenilenebilir katalizörler oluşturma sahasına önemli derecede katkı sağlaması kirlenen dünyamızın geleceği açısından önemlidir. Sonuç olarak, bu tez kapsamında hazırlanan katalizörler antibiyotik

direnci ve ilaç kirleticileriyle mücadelede bu alanda çalışmayı düşünen araştırmacılar için rehberlik edecektir.



KAYNAKLAR

- Abdulrahman, A.F., Abd-Alghafour, N.M., Almessiere, M.A., 2023. A high responsivity, fast response time of ZnO nanorods UV photodetector with annealing time process. *Opt. Mater.* 141, 113869. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113869>
- Akir, S., Hamdi, A., Addad, A., Coffinier, Y., Boukherroub, R., Dakhlaoui Omrani, A., 2017. Facile synthesis of carbon-ZnO nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* 400, 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.212>
- Alamelu, K., Raja, V., Shiamala, L., Jaffar Ali, B.M., 2018. Biphasic TiO₂ nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. *Appl. Surf. Sci.* 430, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.054>
- Al-Qadami, E., Ahsan, A., Mustaffa, Z., Abdurrasheed, A., Wan Yusof, K., Shah, S., 2020. Nanofiltration membrane technology and its applications in surface water treatment: A review. *J. Desalination Water Purif.* 18, 3–9.
- Arabi, N., Kianvash, A., Hajalilou, A., Abouzari-Lotf, E., Abbasi-Chianeh, V., 2020. A facile and green synthetic approach toward fabrication of Alcea- and Thyme-stabilized TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications. *Arab. J. Chem.* 13, 2132–2141. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.03.014>
- Architha, N., Ragupathi, M., Shobana, C., Selvankumar, T., Kumar, P., Lee, Y.S., Kalai Selvan, R., 2021. Microwave-assisted green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Mexican Mint extract for Fe³⁺ detection and bio-imaging applications. *Environ. Res.* 199, 111263. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111263>
- Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Aseer, K.R., Perumal, S., Karthik, N., Lee, Y.R., 2018. Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots derived from *Phyllanthus acidus* utilized as a fluorescent probe for label-free selective detection of Fe³⁺ ions, live cell imaging and fluorescent ink. *Biosens. Bioelectron.* 99, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.076>
- Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Perumal, S., Clament Sagaya Selvam, N., Lee, Y.R., 2019a. Green synthesized multiple fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots as an efficient label-free optical nanoprobe for in vivo live-cell imaging. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 372, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.12.011>
- Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Perumal, S., Clament Sagaya Selvam, N., Lee, Y.R., 2019b. Green synthesized multiple fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots as an efficient label-free optical nanoprobe for in vivo live-cell imaging. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 372, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.12.011>
- Barman, M.K., Mitra, P., Bera, R., Das, S., Pramanik, A., Parta, A., 2017. An efficient charge separation and photocurrent generation in the carbon dot–zinc oxide nanoparticle composite. *Nanoscale* 9, 6791–6799. <https://doi.org/10.1039/C7NR01663H>
- Başer, İ., 1990. Boyarmadde kimyası.
- Bozetine, H., Wang, Q., Barras, A., Li, M., Hadjersi, T., Szunerits, S., Boukherroub, R., 2016. Green chemistry approach for the synthesis of ZnO–carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light. *J. Colloid Interface Sci.* 465, 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.001>

- Buchalska, M., Łabuz, P., Bujak, Ł., Szewczyk, G., Sarna, T., Maćkowski, S., Macyk, W., 2013. New insight into singlet oxygen generation at surface modified nanocrystalline TiO₂ – the effect of near-infrared irradiation. *Dalton Trans.* 42, 9468. <https://doi.org/10.1039/c3dt50399b>
- Castañeda-Serna, H.U., Calderón-Domínguez, G., García-Bórquez, A., Salgado-Cruz, M.D.L.P., Farrera Rebollo, R.R., 2022. Structural and luminescent properties of CQDs produced by microwave and conventional hydrothermal methods using pelagic *Sargassum* as carbon source. *Opt. Mater.* 126, 112156. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112156>
- Chauhan, P., Dogra, S., Chaudhary, S., Kumar, R., 2020. Usage of coconut coir for sustainable production of high-valued carbon dots with discriminatory sensing aptitude toward metal ions. *Mater. Today Chem.* 16, 100247. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100247>
- Chelli, V.R., Chakraborty, S., Golder, A.K., 2018. Ag-doping on TiO₂ using plant-based glycosidic compounds for high photonic efficiency degradative oxidation under visible light. *J. Mol. Liq.* 271, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.140>
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I., Mantzavinos, D., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 769–776. <https://doi.org/10.1002/jctb.1873>
- Dai, Y., Cai, S., Wu, L., Yang, W., Xie, J., Wen, W., Zheng, J.-C., Zhu, Y., 2014. Surface modified CF_x cathode material for ultrafast discharge and high energy density. *J Mater Chem A* 2, 20896–20901. <https://doi.org/10.1039/C4TA05492J>
- Dasi, G., Ramarajan, R., Joseph, D.P., Vijayakumar, S., Shim, J.-J., Arivananthan, M., Jayavel, R., Thangaraju, K., 2020. Enhanced UV emission of solution processed highly transparent Alq₃/ZnO hybrid thin films. *Thin Solid Films* 710, 138265. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138265>
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907–938.
- Deng, Y., He, R., Lu, H., Guo, Y., Wang, Q., Xiao, Y., Dong, C., Fan, L., 2023. Visible-light driven and efficient photoelectrochemical aptasensor constructed with N-doped carbon quantum dots-decorated TiO₂ nanorods for determination of di-2-ethylhexyl phthalate. *Chem. Eng. J.* 468, 143583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143583>
- Djurišić, A.B., He, Y., Ng, A.M.C., 2020. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Mater.* 8, 030903. <https://doi.org/10.1063/1.5140497>
- Eroglu, Z., Metin, O., 2023. Internal Interactions within the Complex Type-II Heterojunction of a Graphitic Carbon Nitride/Black Phosphorus Hybrid Decorated with Graphene Quantum Dots: Implications for Photooxidation Performance. *ACS Appl. Nano Mater.* 6, 7960–7974. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01187>
- Eroglu, Zafer, Ozer, M.S., Metin, O., 2023. Black Phosphorus Quantum Dots/Carbon Nitride-Reduced Graphene Oxide Ternary Heterojunction as a Multifunctional Metal-Free Photocatalyst for Photooxidation Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 11, 7560–7572. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01055>
- Eroglu, Z., Sündü, B., Metin, O., 2023. Tailoring the redox ability of carbon nitride quantum dots/reduced graphene oxide-black phosphorus (CNQDs@rGOBP) ternary heterojunctions for photodegradation of organic pollutants. *Mater. Today Sustain.* 23, 100418. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100418>

- Feng, L., Sun, H., Ren, J., Qu, X., 2016. Carbon-dot-decorated TiO₂ nanotube arrays used for photo/voltage-induced organic pollutant degradation and the inactivation of bacteria. *Nanotechnology* 27. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/11/115301>
- Gao, W., Zhang, S., Wang, G., Cui, J., Lu, Y., Rong, X., Gao, C., 2022. A review on mechanism, applications and influencing factors of carbon quantum dots based photocatalysis. *Ceram. Int.* 48, 35986–35999. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.116>
- Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Gong, J., Guo, Y., Lu, J., Cheng, Y., Wang, H., 2022. TEMPO oxidized nanofiber carbon quantum dots/TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. *Chem. Phys. Lett.* 788, 139297. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139297>
- Gugg-Helminger, A., 2017. 2 CIE 220 : 2016 – Characterization and Calibration Method of UV Radiometers.
- Guo, Y., Wang, H., He, C., Qiu, L., Cao, X., 2009. Uniform Carbon-Coated ZnO Nanorods: Microwave-Assisted Preparation, Cytotoxicity, and Photocatalytic Activity. *Langmuir* 25, 4678–4684. <https://doi.org/10.1021/la803530h>
- Gürtek, E., 2008. BİR İLERİ OKSİDASYON PROSESİ : FENTON PROSES. *J. Eng. Sci.*
- Han, C., Yang, M.-Q., Weng, B., Xu, Y.-J., 2014. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 16891. <https://doi.org/10.1039/C4CP02189D>
- Hassan, M.E., Cong, L., Liu, G., Zhu, D., Cai, J., 2014. Synthesis and characterization of C-doped TiO₂ thin films for visible-light-induced photocatalytic degradation of methyl orange. *Appl. Surf. Sci.* 294, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.069>
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., 2015. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. *J. Mol. Catal. Chem.* 409, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.020>
- Hazarika, D., Karak, N., 2016. Photocatalytic degradation of organic contaminants under solar light using carbon dot/titanium dioxide nanohybrid, obtained through a facile approach. *Appl. Surf. Sci.* 376, 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.165>
- Heltina, D., Imamatul Mastura, D., Amri, A., Peratenta Sembiring, M., Komalasari, 2023. Comparison of synthesis methods on TiO₂-graphene composites for photodegradation of compound waste. *Mater. Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.284>
- Hu, Y., Guan, R., Zhang, C., Zhang, K., Liu, W., Shao, X., Xue, Q., Yue, Q., 2020. Fluorescence and photocatalytic activity of metal-free nitrogen-doped carbon quantum dots with varying nitrogen contents. *Appl. Surf. Sci.* 531. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147344>
- Idris, M.B., Sakthivel, G., Devaraj, S., 2018. Textural properties dependent supercapacitive performances of mesoporous graphitic carbon nitride. *Mater. Today Energy* 10, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.012>
- Joni, I.M., Nulhakim, L., Panatarani, C., 2018. Characteristics of TiO₂ particles prepared by simple solution method using TiCl₃ precursor. *J. Phys. Conf. Ser.* 1080, 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1080/1/012042>

- Kalpana, R., Sakthi Vignesh, N., Vinothini, K., Rajan, M., Ashokkumar, B., Brindhadevi, K., Thuy Lan Chi, N., Pugazhendhi, A., Varalakshmi, P., 2023. Carbon quantum dots (CQD) fabricated from *Exiguobacterium* sp. VK2 exopolysaccharide (EPS) using hydrothermal reaction and its biodiesel applications. *Fuel* 333, 126426. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126426>
- Kamble, Archana.S., Sinha, Bhavesh.B., Chung, K., Gil, M.G., Burungale, V., Park, C.-J., Kim, J.H., Patil, P.S., 2014. Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays. *Electrochimica Acta* 149, 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.049>
- Kamran, U., Bhatti, H.N., Iqbal, M., Jamil, S., Zahid, M., 2019. Biogenic synthesis, characterization and investigation of photocatalytic and antimicrobial activity of manganese nanoparticles synthesized from *Cinnamomum verum* bark extract. *J. Mol. Struct.* 1179, 532–539. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.006>
- Kansay, V., Sharma, V.D., Chandan, G., Sharma, I., Chakrabarti, S., Bera, M.K., 2023. Sustainable synthesis of nitrogen-doped fluorescent carbon quantum dots derived from *Cissus quadrangularis* for biomarker applications. *Mater. Chem. Phys.* 296, 127237. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127237>
- Karaca, M., Eroğlu, Z., Açıslı, Ö., Metin, Ö., Karaca, S., 2023. Boosting Tetracycline Degradation with an S-Scheme Heterojunction of N-Doped Carbon Quantum Dots-Decorated TiO₂. *ACS Omega* 8, 26597–26609. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03532>
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2008. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 1293–1308. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1854-x>
- Kaur, A., Umar, A., Kansal, S.K., 2015. Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on TiO₂ quantum dots. *J. Colloid Interface Sci.* 459, 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.010>
- Khataee, A., Arefi-Oskoui, S., Fathinia, M., Fazli, A., Shahedi Hojaghan, A., Hanifehpour, Y., Joo, S.W., 2015. Photocatalysis of sulfasalazine using Gd-doped PbSe nanoparticles under visible light irradiation: Kinetics, intermediate identification and phytotoxicological studies. *J. Ind. Eng. Chem.* 30, 134–146. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.014>
- Khataee, A.R., Kasiri, M.B., 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *J. Mol. Catal. Chem.* 328, 8–26. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.023>
- Kılıç, D., Sevim, M., Eroğlu, Z., Metin, Ö., Karaca, S., 2021. Strontium oxide modified mesoporous graphitic carbon nitride/titanium dioxide nanocomposites (SrO-mpg-CN/TiO₂) as efficient heterojunction photocatalysts for the degradation of tetracycline in water. *Adv. Powder Technol.* 32, 2743–2757. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.043>
- Kocaokutgen, H., 2013, *Organik Kimya*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Yayın No:2
- Kowalska, E., Wei, Z., Janczarek, M., 2018. Band-gap Engineering of Photocatalysts: Surface Modification versus Doping. *Visible Light-Act. Photocatal.* 447–484. <https://doi.org/10.1002/9783527808175.CH16>

- Kuang, W., Zhong, Q., Ye, X., Yan, Y., Yang, Y., Zhang, J., Huang, L., Tan, S., Shi, Q., 2019. Antibacterial Nanorods Made of Carbon Quantum Dots-ZnO Under Visible Light Irradiation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19, 3982–3990. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16320>
- Li, G., Zou, B., Feng, S., Shi, H., Liao, K., Wang, Y., Wang, W., Zhang, G., 2020. Synthesis of N-Doped TiO₂ with good photocatalytic property. *Phys. B Condens. Matter* 588, 412184. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412184>
- Li, H., Liu, R., Liu, Y., Huang, H., Yu, H., Ming, H., Lian, S., Lee, S.-T., Kang, Z., 2012. Carbon quantum dots/Cu₂O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior. *J. Mater. Chem.* 22, 17470. <https://doi.org/10.1039/c2jm32827e>
- Li, H., Shao, F.Q., Huang, H., Feng, J.J., Wang, A.J., 2016. Eco-friendly and rapid microwave synthesis of green fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots for vitro bioimaging. *Sens. Actuators B Chem.* 226. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.018>
- Li, J., Zhang, B., Lu, J., Guo, Z., Zhang, M., Li, D., Zhao, Z., Song, S., Liu, Y., Qin, L., 2023. A CQD/CdS/g-C₃N₄ photocatalyst for dye and antibiotic degradation: Dual carrier driving force and tunable electron transfer pathway. *Sep. Purif. Technol.* 305, 122333. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122333>
- Li, M., Wang, M., Zhu, L., Li, Y., Yan, Z., Shen, Z., Cao, X., 2018. Facile microwave assisted synthesis of N-rich carbon quantum dots/dual-phase TiO₂ heterostructured nanocomposites with high activity in CO₂ photoreduction. *Appl. Catal. B Environ.* 231, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.027>
- Li, Y., Hu, Y., Zhao, Y., Shi, G., Deng, L., Hou, Y., Qu, L., 2011. An Electrochemical Avenue to Green-Luminescent Graphene Quantum Dots as Potential Electron-Acceptors for Photovoltaics. *Adv. Mater.* 23, 776–780. <https://doi.org/10.1002/adma.201003819>
- Li, Y., Hwang, D.-S., Lee, N.H., Kim, S.-J., 2005. Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. *Chem. Phys. Lett.* 404, 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.062>
- Li, Y., Li, R., Zhu, Z., Liu, J., Pan, P., Qi, Y., Yang, Z., 2022. Electrochemiluminescence detection of Cu²⁺ ions by nitrogen-doped carbon quantum dots and zinc oxide composites. *Microchem. J.* 183, 108073. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108073>
- Li, Z., Chen, M., Ai, Z., Wu, L., Zhang, Q., 2018. Mechanochemical synthesis of CdS/MgAl LDH-precursor as improved visible-light driven photocatalyst for organic dye. *Appl. Clay Sci.* 163, 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.037>
- Lin, Z., Chen, Y., Li, G., Wei, T., Li, H., Huang, F., Wu, W., Zhang, W., Ren, L., Liang, Y., Zhen, Z., Zhang, D., 2023. Change of tetracycline speciation and its impacts on tetracycline removal efficiency in vermicomposting with epigeic and endogeic earthworms. *Sci. Total Environ.* 881, 163410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163410>
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
- Liu, J., 2016. Effect of phosphorus doping on electronic structure and photocatalytic performance of g-C₃N₄: Insights from hybrid density functional calculation. *J. Alloys Compd.* 672, 271–276. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.094>
- Liu, R., Li, H., Duan, L., Shen, H., Zhang, Y., Zhao, X., 2017. In situ synthesis and enhanced visible light photocatalytic activity of C-TiO₂ microspheres/carbon quantum dots. *Ceram. Int.* 43, 8648–8654. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.184>

- Liu, X., Fu, J., 2020. Electronic and elastic properties of the tetragonal anatase TiO₂ structure from first principle calculation. *Optik* 206, 164342. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164342>
- Liu, X., Xiong, J., Liang, L., 2015. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 22, 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.11.020>
- Lv, Y.-R., Liu, C.-J., He, R.-K., Li, X., Xu, Y.-H., 2019. BiVO₄/TiO₂ heterojunction with enhanced photocatalytic activities and photoelectrochemistry performances under visible light illumination. *Mater. Res. Bull.* 117, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.032>
- Lykiema, J., Sing, K.S.W., Haber, J., Kerker, M., Wolfram, E., Block, J.H., Churaev, N.V., Everett, D.H., Hansen, R.S., Haul, R.A.W., Hightower, J.W., Hunter, R.J., 1984. Prepared for publication by the Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data Consisting of K. S. W. SING (UK, Chairman); D. H. EVERETT (UK); R. A. W. HAUL (FRG); L. MOSCOU (Netherlands); R. A. PIEROTTI (USA); J. ROUQUEROL (France); T. SIEMIENIEWSKA (Poland).
- Ma, C., Shi, F., Liu, Jingxiao, Li, T., Zhu, K., Liu, Junyan, Cui, G., Yang, D., Xiao, J., 2023. Construction of a novel Ag/AgBr/AgI@SiO₂ composite aerogel with controlled pore structure: Efficient removal of tetracycline by adsorption/photocatalysis synergism under visible light irradiation. *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 110157. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110157>
- Madihi-Bidgoli, S., Asadnezhad, S., Yaghoot-Nezhad, A., Hassani, A., 2021. Azurobine degradation using Fe₂O₃@multi-walled carbon nanotube activated peroxy monosulfate (PMS) under UVA-LED irradiation: performance, mechanism and environmental application. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106660. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106660>
- Mahala, C., Sharma, M.D., Basu, M., 2020. Type-II Heterostructure of ZnO and Carbon Dots Demonstrates Enhanced Photoanodic Performance in Photoelectrochemical Water Splitting. *Inorg. Chem.* 59, 6988–6999. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00479>
- Mandal, S.K., Paul, S., Datta, S., Jana, D., 2021. Nitrogenated CQD decorated ZnO nanorods towards rapid photodegradation of rhodamine B: A combined experimental and theoretical approach. *Appl. Surf. Sci.* 563, 150315. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150315>
- Martínez, C., Vilariño, S., Fernández, M.I., Faria, J., L., M.C., Santaballa, J.A., 2013. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* 142–143, 633–646. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.018>
- Mestre, A.S., Carvalho, A.P., 2019. Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, and Sulfamethoxazole by Semiconductor and Carbon Materials: A Review. *Molecules* 24, 3702. <https://doi.org/10.3390/molecules24203702>
- Miao, Z., Wang, G., Zhang, X., Dong, X., 2020. Oxygen vacancies modified TiO₂/Ti₃C₂ derived from MXenes for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants: The crucial role of oxygen vacancy to schottky junction. *Appl. Surf. Sci.* 528, 146929. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146929>
- Naik, G.G., Alam, Md.B., Pandey, V., Mohapatra, D., Dubey, P.K., Parmar, A.S., Sahu, A.N., 2020. Multi-Functional Carbon Dots from an Ayurvedic Medicinal Plant for Cancer Cell

- Bioimaging Applications. *J. Fluoresc.* 30, 407–418. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02515-0>
- Namdari, P., Negahdari, B., Eatemadi, A., 2017. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomed. Pharmacother.* 87, 209–222. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.108>
- Oliveira, C., Lima, D.L.D., Silva, C.P., Calisto, V., Otero, M., Esteves, V.I., 2019. Photodegradation of sulfamethoxazole in environmental samples: The role of pH, organic matter and salinity. *Sci. Total Environ.* 648, 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.235>
- Oseghe, E.O., Ofomaja, A.E., 2018. Facile microwave synthesis of pine cone derived C-doped TiO₂ for the photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible-LED light. *J. Environ. Manage.* 223, 860–867. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.003>
- Özkara, A., Akyıl, D., 2018. Environmental Pollution and Pollutants on the Ecosystem: A Review.
- Peveler, W.J., Noimark, S., Al-Azawi, H., Hwang, G.B., Crick, C.R., Allan, E., Edel, J.B., Ivanov, A.P., MacRobert, A.J., Parkin, I.P., 2018. Covalently Attached Antimicrobial Surfaces Using BODIPY: Improving Efficiency and Effectiveness. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 98–104. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13273>
- Pikulski, M. and Brodbelt, J. S., 2003, Differentiation of flavonoid glycoside isomers by using metal complexation and electrospray ionization mass spectrometry. *Elsevier* 14(12):1437-1453 pp
- Qu, Y., Xu, X., Huang, R., Qi, W., Su, R., He, Z., 2020. Enhanced photocatalytic degradation of antibiotics in water over functionalized N,S-doped carbon quantum dots embedded ZnO nanoflowers under sunlight irradiation. *Chem. Eng. J.* 382, 123016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123016>
- Ramezani, Z., Qorbanpour, M., Rahbar, N., 2018. Green synthesis of carbon quantum dots using quince fruit (*Cydonia oblonga*) powder as carbon precursor: Application in cell imaging and As³⁺ determination. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 549, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.006>
- Rani, U.A., Ng, L.Y., Ng, C.Y., Mahmoudi, E., Ng, Y.-S., Mohammad, A.W., 2021. Sustainable production of nitrogen-doped carbon quantum dots for photocatalytic degradation of methylene blue and malachite green. *J. Water Process Eng.* 40, 101816. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101816>
- Sampaio, M.J., Bacsá, R.R., Benyounes, A., Axet, R., Serp, P., Silva, C.G., Silva, A.M.T., Faria, J.L., 2015. Synergistic effect between carbon nanomaterials and ZnO for photocatalytic water decontamination. *J. Catal.* 331, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.011>
- Sansenya, T., Masri, N., Chankhanittha, T., Senasu, T., Piriyanon, J., Mukdasai, S., Nanan, S., 2022. Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic. *J. Phys. Chem. Solids* 160, 110353. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110353>
- Sargin, I., Yanalak, G., Arslan, G., Patir, I.H., 2019. Green synthesized carbon quantum dots as TiO₂ sensitizers for photocatalytic hydrogen evolution. *Int. J. Hydrog. Energy* 44, 21781–21789. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.06.168>
- Shahshahanipour, M., Rezaei, B., Ensafi, A.A., Etemadifar, Z., 2019. An ancient plant for the synthesis of a novel carbon dot and its applications as an antibacterial agent and probe

- for sensing of an anti-cancer drug. *Mater. Sci. Eng. C* 98, 826–833. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.041>
- Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, S.M., Elumalai, S., 2020a. Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. *Appl. Catal. Gen.* 602, 117730. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117730>
- Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, S.M., Elumalai, S., 2020b. Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. *Appl. Catal. Gen.* 602. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117730>
- Sharma, V.D., Vishal, V., Chandan, G., Bhatia, A., Chakrabarti, S., Bera, M.K., 2022. Green, sustainable, and economical synthesis of fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots for applications in optical displays and light-emitting diodes. *Mater. Today Sustain.* 19, 100184. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100184>
- Shinde, S.S., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y., Lee, J.H., 2014. Remediation of wastewater: Role of hydroxyl radicals. *J. Photochem. Photobiol. B* 141, 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.10.015>
- Stan, M., Popa, A., Toloman, D., Dehelean, A., Lung, I., Katona, G., 2015. Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.038>
- Stucchi, M., Bianchi, C.L., Argiris, C., Pifferi, V., Neppolian, B., Cerrato, G., Boffito, D.C., 2018. Ultrasound assisted synthesis of Ag-decorated TiO₂ active in visible light. *Ultrason. Sonochem.* 40, 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.016>
- Surendran, P., Lakshmanan, A., Vinitha, G., Ramalingam, G., Rameshkumar, P., 2020. Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications. *Luminescence* 35, 196–202. <https://doi.org/10.1002/bio.3713>
- Tanker, M. ve Tanker, N., 1991, *Farmakognozi Cilt:1. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları* No: 66
- Thyda, L., Dasi, G., Abdul Azeez, M.S., Naresh, K., Suneetha, S., Amaladass, P., Vijayakumar, S., Hussain, I., Jayavel, R., Thangaraju, K., 2023. Solution processed highly transparent nitrogen-doped carbon quantum dots/ZnO hybrid thin films: A study on structural and enhanced UV emission. *Appl. Surf. Sci.* 611, 155664. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155664>
- Toma, E.E., Stoian, G., Cojocaru, B., Parvulescu, V.I., Coman, S.M., 2022. ZnO/CQDs Nanocomposites for Visible Light Photodegradation of Organic Pollutants. *Catalysts* 12, 952. <https://doi.org/10.3390/catal12090952>
- Tong, S., Zhou, J., Ding, L., Zhou, C., Liu, Y., Li, S., Meng, J., Zhu, S., Chatterjee, S., Liang, F., 2022. Preparation of carbon quantum dots/TiO₂ composite and application for enhanced photodegradation of rhodamine B. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 648, 129342. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129342>
- Turan, I.S., Cakmak, F.P., Yildirim, D.C., Cetin-Atalay, R., Akkaya, E.U., 2014. Near-IR Absorbing BODIPY Derivatives as Glutathione-Activated Photosensitizers for Selective Photodynamic Action. *Chem. - Eur. J.* 20, 16088–16092. <https://doi.org/10.1002/chem.201405450>

- Unal, İ., Egri, S., 2022. Biosynthesis of silver nanoparticles using the aqueous extract of *Rheum ribes*, characterization and the evaluation of its toxicity on HUVECs and *Artemia salina*. Inorg. Nano-Met. Chem. 1–14. <https://doi.org/10.1080/24701556.2022.2081201>
- Venkateswarlu, S., Viswanath, B., Reddy, A.S., Yoon, M., 2018. Fungus-derived photoluminescent carbon nanodots for ultrasensitive detection of Hg²⁺ ions and photoinduced bactericidal activity. Sens. Actuators B Chem. 258, 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.044>
- Wang, J., Gong, Q., Ali, J., Shen, M., Cai, J., Zhou, X., Liao, Z., Wang, S., Chen, Z., 2020. pH-dependent transformation products and residual toxicity evaluation of sulfamethoxazole degradation through non-radical oxygen species involved process. Chem. Eng. J. 390, 124512. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124512>
- Wang, W., Ni, Y., Xu, Z., 2015. One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application. J. Alloys Compd. 622, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.076>
- Wu, P., Li, W., Wu, Q., Liu, Y., Liu, S., 2017. Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe³⁺ ions in an acidic environment. RSC Adv. 7, 44144–44153. <https://doi.org/10.1039/C7RA08400E>
- Xiang, Y., Wu, H., Li, L., Ren, M., Qie, H., Lin, A., 2021. A review of distribution and risk of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China. Ecotoxicol. Environ. Saf. 213, 112044. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112044>
- Xiong, Jun, Di, Jun, Xia, Jiexiang, Zhu, Wenshuai, Li, Huaming, Xiong, J, Di, J, Xia, J, Zhu, W, Li, H, 2018. Surface Defect Engineering in 2D Nanomaterials for Photocatalysis. Adv. Funct. Mater. 28, 1801983. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201801983>
- Xu, J.-J., Lu, Y.-N., Tao, F.-F., Liang, P.-F., Zhang, P.-A., 2023. ZnO Nanoparticles Modified by Carbon Quantum Dots for the Photocatalytic Removal of Synthetic Pigment Pollutants. ACS Omega 8, 7845–7857. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07591>
- Xu, L., Bai, X., Guo, L., Yang, S., Jin, P., Yang, L., 2019. Facial fabrication of carbon quantum dots (CDs)-modified N-TiO₂-x nanocomposite for the efficient photoreduction of Cr(VI) under visible light. Chem. Eng. J. 357, 473–486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.172>
- Yildirim, M., Değirmenci, U., Akkapulu, M., Berköz, M., n.d. Rheum ribes L. Ekstraktının Diyabetik Sıçanların Kalp Dokusundaki Oksidatif Stres Üzerine Etkisi.
- Yu, H., Zhao, Y., Zhou, C., Shang, L., Peng, Y., Cao, Y., Wu, L.-Z., Tung, C.-H., Zhang, T., 2014. Carbon quantum dots/TiO₂ composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. J. Mater. Chem. A 2, 3344. <https://doi.org/10.1039/c3ta14108j>
- Yu, Z., Zhang, L., Wang, X., He, D., Suo, H., Zhao, C., 2020. Fabrication of ZnO/Carbon Quantum Dots Composite Sensor for Detecting NO Gas. Sensors 20, 4961. <https://doi.org/10.3390/s20174961>
- Yuan, H., Yu, J., Feng, S., Gong, Y., 2016. Highly photoluminescent pH-independent nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective sensing of p-nitrophenol. RSC Adv. 6, 15192–15200. <https://doi.org/10.1039/C5RA26870B>
- Zhang, L., Tu, J., Lyu, L., Hu, C., 2016. Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin over Ce-doped OMS-2 microspheres. Appl. Catal. B Environ. 181, 561–569. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.029>
- Zhang, Z., Wang, Y., Gao, P., Feng, L., Zhang, L., Liu, Y., Du, Z., 2022. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin by BiOBr nanocomposite modified with oxygen

vacancies and N-doped CQDs: Enhanced photodegradation performance and mechanism. Chemosphere 307, 135976.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135976>

Zhao, P., Jin, B., Zhang, Q., Peng, R., 2021. Facile synthesis of quantum dots/TiO₂ photocatalyst with superior photocatalytic activity: the effect of carbon nitride quantum dots and N-doped carbon dots. Res. Chem. Intermed. 47.
<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04595-4>



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Canan KARACA
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Horasan Anadolu Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2014)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kimya Anabilimdalı, Fizikokimya Bilimdalı (2017)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Kimya Anabilimdalı, Kimya Bilimdalı (2023)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Tezden çıkan yayınlar	
1.	Karaca C., Karaca S., Açıslı Ö., Green synthesis of TiO ₂ supported carbon quantum dots from Rheum Ribes L.(Işkın) plant as efficient photocatalysts for the degradation of sulfamethoxazole in water, 9.International Drug Chemistry Conference, Antalya, Türkiye, 08 Nisan 2021
Yayınlar	
Makaleler	
1.	Melike Karaca; Canan Karaca; Zafer Eroğlu; Melike Sevim; Semra Karaca, Usage of MnFe ₂ O ₄ -rGO Nanocomposite as efficient Fenton catalyst for Tetracycline removal by heterogeneous sono Fenton process: Characterizations, catalytic performance assessment, and mechanism, Materials Chemistry and Physics 309 (2023) 128379. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128379
2.	Hassani, A; Karaca, C; Karaca, S; Khataee, A; Acisli, O; Yilmaz, B, Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles, Ultrasonics - Sonochemistry 42 (2018) 390–402 https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.036
3.	Hassani,A; Soltani,RDC; Kiransan,M; Karaca,S; Karaca,C; Khataee AR, Ultrasound-assisted adsorption of textile dyes using modified nanoclay: Central composite design optimization, Korean J. Chem. Eng., 33(1), 178-188 (2016). DOI: 10.1007/s11814-015-0106-y
4.	Hassani,A ;Khataee,A ;Karaca,S; Karaca,C; Gholami,P, Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO ₂ nanoparticles on montmorillonite, Ultrasonics Sonochemistry 35 (2017) 251–262 https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.027
Konferans ve toplantılar	
1.	Hassani A, Khataee A., Karaca C., Karaca S., Gholami P., Synthesis of TiO ₂ /Montmorillonite nanocomposite for efficient sonocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin, International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation (NaNoNG), Antalya, Türkiye, 20 - 22 Ekim 2016, ss.75

2. Karaca C., Hassani A., Açışlı Ö., Karaca S., Yılmaz B., Synergy of Coupling Ultrasound and Heterogeneous Fenton Processes using Magnetite Nanoparticles Prepared by High Energy Planetary Ball Mill in the Degradation of Basic Violet 10 from Aqueous Solutions, 3 rd International Multidisciplinary Symposium on Drug Research and Development - DRD 2017, Erzurum, Türkiye, 5 - 07 Ekim 2017
3. Sevim M., Eroğlu Z., Karaca C., Karaca S., Magnetic ZnFe₂O₄/rGO Nanocatalyst for the removal of organic dyes from aqueous solution, 47th IUPAC WORLD CHEMISTRY CONGRESS, Paris, Fransa, 07 Haziran 2019, ss.1715
4. Ateş Y., Karaca C., Karaca M., Dulkadir H., Açışlı Ö., Karaca S., et al. Enhanced sonocatalytic degradation of metronidazole over chitosan based carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous solution, 10th Drug Chemistry Conference, Antalya, Türkiye, 10 Nisan 2022, ss.74.1