

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**GÜN IŞIĞI ALTINDA FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE ATIK SUDAN
SİPROFLOKSASİN (CIP) GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zozan GÜL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**GÜN IŞIĞI ALTINDA FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE ATIK SUDAN
SİPROFLOKSASİN (CIP) GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zozan GÜL
(506201031)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI

OCAK 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**REMOVAL OF CIPROFLOXACIN (CIP) FROM WASTEWATER BY
PHOTOCATALYTIC METHOD UNDER DAYLIGHT**

M.Sc. THESIS

**Zozan GÜL
(506201031)**

Department of Chemical Engineering

Chemical Engineering Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI

JANUARY 2024

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506201031 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Zozan GÜL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GÜN IŞIĞI ALTINDA FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE ATIK SUDAN SİPROFLOKSASİN (CIP) GİDERİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Nalan ERDÖL AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....
Doç. Dr. Pelin DEMİRÇİVİ BARAN
Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : 03 Ocak 2024
Savunma Tarihi : 24 Ocak 2024





Aileme,



ÖNSÖZ

Tez çalışmamda desteklerini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Gülhayat NASÛN SAYGILI'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Süreç boyu desteklerinden dolayı Doç. Dr. Nalan ERDÖL AYDIN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarından dolayı Araş. Gör. Tuğba HAYRİ ŞENEL ve Araş. Gör. Ebru KAHRAMAN'a teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen sevgili aileme teşekkür ederim.

43702 kodlu projemize verilen destekten ötürü İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2024

Zozan GÜL
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	3
2.1 Siprofloksasin (CIP).....	3
2.2 Grafen Oksit (GO) Ve Hidroksiapatit (HAp).....	4
2.2.1 Grafen oksit (GO)	4
2.2.2 Hidroksiapatit (HAp)	5
2.3 Fotodegradasyon Yöntemi	7
3. DENEYSEL YÖNTEM	11
3.1 Malzeme ve Yöntem	11
3.2 Fotokatalizörün Hazırlanması (HAp-GO üretimi)	11
3.3 Minitab 16 Programı ile Deney Tasarımı.....	13
3.4 Fotokatalitik Deney Aşaması	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	17
4.1 HAp-GO Fotokatalizörüyle CIP Giderim Deney Tasarım Sonuçları	17
4.1.1 pH etkisi	19
4.1.2 CIP başlangıç konsantrasyon etkisi.....	20
4.1.3 Fotokatalizördeki GO miktar etkisi.....	20
4.1.4 Karıştırıcı hızı etkisi.....	21
4.1.5 Fotokatalizör miktarının etkisi	21
4.2 Karakterizasyon.....	22
4.2.1 FTIR analizi	22
4.2.2 Zeta potansiyel analizi	24
4.2.3 SEM analizi.....	25
4.2.4 XRD analizi.....	28
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	29
KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ.....	37



KISALTMALAR

CIP	: Siprofloksasin
C_{Gi}	: Başlangıç ilaç konsantrasyonu
C_{Cf}	: İşlem sonunda ilaç konsantrasyonu
E_{BD}	: Yarı iletkenin bant genişliği
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
HAp	: Hidroksiapatit
HAp-(x GO)	: x mg GO içeren HAp-GO fotokatalizörü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
V_{Karıştırıcı}	: Karıştırıcı hızı
XRD	: X-Işını kırınım yöntemi



SEMBOLLER

°C	: Celcius
g	: Gram
mW	: Miliwatt
mg	: Miligram
mL	: Mililitre





ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Başlıca kalsiyum fosfat bileşikleri ve Ca/P oranları.	6
Çizelge 2.2: HAp sentezleme yöntemleri	7
Çizelge 2.3: Literatür çalışmaları.	9
Çizelge 3.1: Kullanılan cihaz ve model bilgileri	11
Çizelge 3.2: Parametreler.....	13
Çizelge 3.3: Deney tasarımı.....	14
Çizelge 4.1: Minitab varyans tablosu (a)başlangıç, (b)revizeli	17
Çizelge 4.2: Yüksek verim alınan parametre bilgileri	21



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: CIP kimyasal yapısı.	3
Şekil 2.2: GO kimyasal yapısı.	5
Şekil 2.3: HAp (a) kimyasal ve (b) kristal yapısı.	6
Şekil 2.4: Fotokataliz reaksiyon şeması.	8
Şekil 3.1: HAp-GO fotokatalizörünün hazırlama aşamaları.	12
Şekil 4.1: Kontur grafiği (a) CIP konsantrasyonu, fotokatalizördeki GO miktarı, verim yüzdesi (b) pH, fotokatalizördeki GO miktarı, verim yüzdesi (c) CIP konsantrasyonu, karıştırıcı hızı, verim yüzdesi.	19
Şekil 4.2: HAp-150 GO fotokatalizörün giderim verimleri.	22
Şekil 4.3: HAp-100 GO ve GO malzemelerinin FTIR spektrumu.	23
Şekil 4.4: HAp-50 GO, HAp-150 GO ve HAp malzemelerin FTIR spektrumu.	24
Şekil 4.5: Farklı pH ortamlarında HAp-150 GO fotokatalizörün zeta potansiyel grafiği (a)pH=3; (b)pH=7; (c)pH=11.	25
Şekil 4.6: HAp-150 GO fotokatalizörün SEM görüntüleri (a)5000, (b)20000, (c)50000	26
Şekil 4.7: HAp SEM görüntüsü (a)5000, (b)20000, (c)50000.	27
Şekil 4.8: HAp-150 GO fotokatalizörün EDS spektrumu (a)HAp-GO, (b)HAp.	27
Şekil 4.9: HAp-150 GO fotokatalizörün XRD grafiği.	28



GÜN IŞIĞI ALTINDA FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE ATIK SUDAN SİPROFLOKSASİN (CIP) GİDERİLMESİ

ÖZET

Su kirliliği küresel bir sorun olup günümüzde kritik bir noktaya ulaşmıştır. Su kirliliğinin nedenlerinden biri olan farmasötik kirleticilerin sağlık ve çevresel etkileri dikkate alınması gereken su kirleticileridir. Siprofloksasin (CIP), yaygın kullanımı nedeniyle su kaynaklarında en sık tespit edilen antibiyotiklerden biridir. CIP'in çevrede uzun süre kalıcı olması ve ekosistemdeki mikrobiyal topluluklar üzerindeki olumsuz etkileri dikkate alındığında atık sulardan giderilmesi gerekmektedir.

Hidroksiapatit (HAp), $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, asit-baz ayarlanabilirliği, iyon ayarlanabilmesi, iyon değiştirme kapasitesi ve termal kararlılık gibi önemli özellikleri nedeniyle su kirliliği giderimi ile ilgili çalışmalarda sıklıkla kullanılan bir biyomateryaldir. Grafen Oksit (GO), çevresel iyileştirme uygulamaları için tercih edilen bir malzemedir. GO, sudaki kirleticiler için adsorbe edici alanlar sağlayan hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. GO, düşük maliyeti, kolay işlenebilmesi, çevre dostu olması ve biyoyumluluğu açısından karbon bazlı adsorban malzemeler arasında öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, atık sulardan CIP'in giderilmesi için farklı konsantrasyonlarda GO içeren HAp-GO fotokatalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan HAp-GO fotokatalizörleri FTIR kullanılarak karakterize edilmiştir. En uygun koşulların belirlenmesi için başlangıç ilaç konsantrasyonu, HAp-GO fotokatalizöründeki GO miktarı, ortam pH'ı ve çalkalama hızı parametre olarak belirlenmiştir. Deney tasarımı yöntemlerinden biri olan "Box-Behnken" kullanılarak Minitab programı ile deneyler tasarlanıp gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde, 50 mg HAp-GO kullanılarak 50 mL ilaç çözeltisi ile çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar Minitab programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Numuneler arasında 150 mg GO içeren HAp-GO fotokatalizörü en iyi fotokatalitik performansa sahip çıkmıştır. Ortam pH'ı 7, başlangıç CIP konsantrasyonu 10 ppm, 150 mg GO ile hazırlanan HAp-GO fotokatalizörü ve çalkalayıcı hızı 125 rpm koşullarında siprofloksasin giderim verimliliği %94,7 olarak hesaplanmıştır. En yüksek verim alınan fotokatalizörün (HAp-150 GO) FTIR, SEM, XRD, Zeta potansiyel analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışma sonucunda GO ilavesinin HAp'ın fotodegradasyon kapasitesini arttırdığı, HAp-GO'nun CIP degradasyonu için fotokatalizör olma potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir. Fotokatalizör miktarının verime etkisi, optimum koşullarda 25, 50, 75 ve 100 mg HAp-GO fotokatalizörü ilave edilerek araştırılmıştır. 75 ve 100 mg HAp-150 GO fotokatalizörü ilave edilen deneylerde %100 verim elde edilmiştir.



REMOVAL OF CIPROFLOXACIN (CIP) FROM WASTEWATER BY PHOTOCATALYTIC METHOD UNDER DAYLIGHT

SUMMARY

Water pollution is a global problem and has reached a critical point nowadays. Therefore, it is crucial to keep water sources clean and also, develop effective treatment method in addition to be paying attention to water consumption. Pharmaceutical pollutants, which are one of the causes of water pollution, are water pollutants whose health and environmental effects should be taken into account. The presence of antibiotics in water sources causes living things to develop antibiotic resistance. This may cause the ecosystem balance to be disrupted and various infection treatments to be insufficient. In addition, generally used physical and chemical treatment methods are not sufficient for the removal of antibiotics. For this reason, there is a need to develop an environmentally friendly and effective method. The aim of the study was to find an effective situation for the removal of CIP from wastewater. Therefore, a study was conducted on CIP removal by photodegradation method under sunlight. HAp-GO was used as photocatalyst.

CIP is one of the most commonly detected antibiotics in water resources due to its widespread use. Another reason why it is one of the most frequently detected drugs in wastewater is that it has a poor metabolism and dissolves slowly. It is generally used in the treatment of skin infections, typhoid and lower respiratory tract infections. Considering the long-term persistence of CIP in the environment and its negative effects on microbial communities in the ecosystem, it is necessary to remove it from wastewater. CIP is zwitterionic and has two pKa values, 6.2 and 8.8. CIP is cationic below 6.2, anionic above 8.8. Also, it is zwitterionic between 6.2 and 8.8.

Hydroxyapatite (HAp), $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$, is a biomaterial that a frequently preferred material in biomedical applications from past to present due to its chemical similarity to human bone and tooth structures and its bioactive and osteoconductive properties. In addition to biomedical applications, HAp is frequently used in studies in the field of water pollution removal due to its important properties such as high adsorption capacity, acid-base adjustability, ion exchange capacity, and thermal stability, environmentally friendly. $\text{HAp}(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ is a calcium phosphate compound with a hydroxyl group. HAp has a hexagonal and crystal structure. In addition, it has low water solubility and high stability under oxidizing and reducing conditions.

There are differences in various properties of calcium phosphate compounds, such as solubility and crystal structure, depending on the Ca/P ratio. HAp, with its Ca/P ratio of 1.67, stands out from other calcium phosphate compounds because it is a stable material.

Graphene oxide, obtained as a result of the oxidation of graphene. is used in various fields such as electronic applications, energy storage, sensors, composite material studies and biomedical applications due to its properties. GO stands out among carbon-based adsorbent materials in terms of low cost, easy processing, environmental

friendliness, and biocompatibility. Graphene Oxide (GO) is also a preferred material for applications in environmental remediation. GO consists of several functional groups such as hydroxyl, carboxyl, and epoxy groups, which provide adsorbing sites for pollutants in water. Negatively charged GO has a hydrophilic structure. It disperses easily in water. GO contains both aromatic (sp²) and aliphatic domains (sp³) in its structure, allowing an increase in the types of interactions that can occur on its surface.

The basic principle of the photodegradation method is the degradation of the material molecule by the absorption of photons. In this way, photons can break molecules into smaller pieces and change the shape of the molecule, changing it irreversibly. The photocatalytic method is a type of photodegradation. The photodegradation process is stabilized by using a suitable photocatalyst. Photocatalysis, which works with sunlight, stands out because it does not contain pollutants, is abundant in nature and is renewable. In general, antibiotics have a hydrophobic structure. Therefore, it makes removal by sorption method difficult. For this reason, the photocatalytic method has begun to take place in wastewater treatment applications.

In this study, photocatalyst were synthesized by using HAp and GO materials for the removal of CIP from wastewater. The synthesized HAp-GO photocatalyst was successfully characterized using FTIR. In order to determine the most suitable removal conditions, the initial drug concentration, weight of GO in the composite structure, ambient pH, and agitation speed were determined as parameters. The determined parameters are as follows, 3, 7, and 11 for pH; 50, 100 and 150 mg for the amount of GO in the HAp-GO photocatalyst; 50, 125 and 200 rpm for agitation speed; for the initial drug concentration, it is 10, 25 and 40 ppm. Samples were prepared as 50 mg composite and 50 mL drug solution. Experiments were designed and carried out with Minitab program using "Box-Behnken", one of the experimental design methods. 27 experimental plans were created with four parameters and three levels via Minitab. Thanks to the Box-Behnken design used, fewer experiments were performed and less resources were consumed. As a result of the studies, a suitable conditions for removal was searched. The experimental results obtained were evaluated using the Minitab program.

Efficiency was calculated with data of the initial drug concentration and the drug concentration amounts at the 300th minute. The highest efficiency, with 94.73%, is the condition in which the HAp-150 GO photocatalyst is used, the pH value is 7, the initial drug concentration is 10 ppm, and the agitation speed is 125 rpm. Also, contour graphs show that the parameters pH, initial drug concentration and amount of GO in the HAp-GO photocatalyst are effective for this study, while the agitation speed is not effective. As drug concentration increases, efficiency decreases. This may be due to the decrease in the amount of interacting photons with increasing drug concentration. The surface area of the HAp-GO photocatalyst was increased with the change in the amount of GO, thereby increasing the exposure and allowing light absorption to increase. The catalytic activity of the photocatalyst increased.

Among the samples, the HAp-GO composite consisting of 150 mg GO has the best photocatalytic performance. As a result of the study, it was observed that GO addition increased the photodegradation capacity of HAp, and HAp-GO has a potential as a photocatalyst for CIP degradation. The effect of the amount of composite on the efficiency was investigated by adding 25, 50, 75, and 100 mg of the HAp-GO composite under the experimental conditions with the highest efficiency. In experiments with 75, and 100 mg HAp/150GO composite added, 100% yield was

obtained. As the amount of photocatalyst increased, the removal efficiency increased. HAp-50 GO, HAp-100 GO, HAp-150 GO, GO and HAp were characterized by using FTIR. In addition, HAp-150 GO was characterized by using XRD, SEM, Zeta potential.





1. GİRİŞ VE AMAÇ

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve çeşitli alanlarda su tüketimi sonrasında temiz su kaynaklarına çeşitli kimyasalların karışmasıyla atık su oluşmaktadır. Artan nüfus ile beraber su kaynaklarının kontrollü kullanımı ve kullanım sonrasında uygun arıtma yöntemleriyle tekrar kullanılmasının sağlanması önem arz etmektedir. Bu nedenle kullanılan suların doğaya geri kazandırılması üzerine klasik ve konvansiyonel yöntemler üzerine çalışmalar yapılmaktadır [1-3].

Atık sularda yaygın olarak tespit edilen zararlı kimyasallardan biri de ilaç atıklarıdır [4]. Antibiyotikler, canlılarda enfeksiyon tedavilerinde sıkça tercih edilmektedir. Yaygın kullanımı sonrasında insanların tamamıyla metabolize edememesinden kaynaklı idrar ve dışkı yoluyla ilaç atıkları kanalizasyon sistemlerine atılmaktadır. Ek olarak son kullanma tarihi geçmiş, kullanılmamış ilaçlar ve ambalajlarda kalmış kontamine olmuş atık ilaçlar da kanalizasyona ve atık su arıtım tesislerine atılmaktadır. Su kıtlığının önüne geçebilmek için atık suların arıtılıp tekrar kullanılması sağlanmalıdır. Ancak antibiyotiklerin yavaş parçalanması nedeniyle mevcut olan atık su arıtım yöntemleri sudaki ilaç kalıntılarının uzaklaştırılmasında yeterli değildir. Su kaynaklarına karışan antibiyotikler zamanla canlıların antibiyotik direnci geliştirmesine, ekosistem dengesinin bozulmasına ve çeşitli enfeksiyon tedavilerinde olumsuz sonuçlara neden olabilir [5-7]. Atık sularda en sık bulunan antibiyotiklerden biri siprofloksasin (CIP)'dir [8,9].

Bu çalışmada, siprofloksasinin çevreye verdiği zararı önleyebilmek için HAp-GO fotokatalizörü kullanılarak CIP'in atık sudan giderimi üzerine çalışma yürütülmüştür. Bu kapsamda Minitab programıyla deney seti oluşturup pH, CIP başlangıç konsantrasyonu, fotokatalizördeki GO miktarı ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca HAp,GO, HAp-50 GO ve HAp-100 GO FTIR ile, HAp-150 GO fotokatalizörü ise SEM, XRD, FTIR ve Zeta potansiyeli analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

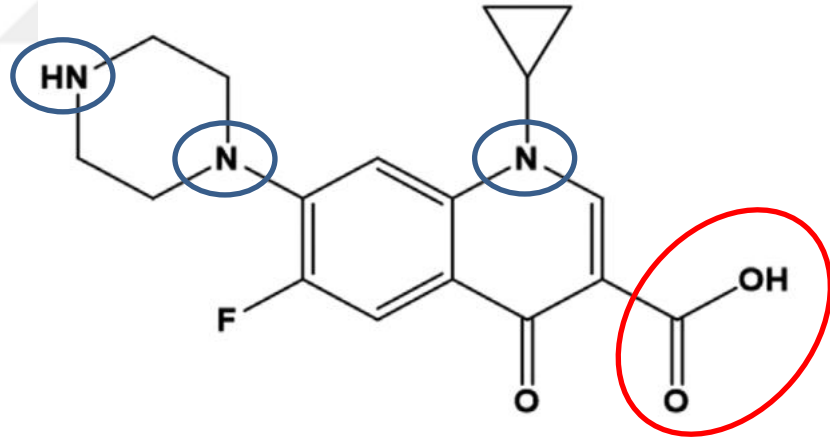


2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Siprofloksasin (CIP)

Genel olarak cilt enfeksiyonları, tifo ve alt solunum tedavisinde tercih edilen siprofloksasin, florokinolon ailesinden bakterisidal ajandır. *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella pneumoniae* bakterilerin yanında osteomyelit patojenleri üzerinde de etkili olması sebebiyle halk arasında kemik iltihabı olarak bilinen osteomyelit tedavisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [10-12].

Şekil 2.1’de yapı formülü [13] belirtilen CIP, asidik ve bazik gruplar içermektedir. Şekilde mavi renk bazik grubu, kırmızı renk ise asidik grubu belirtmektedir. CIP zwitteriyonik (çift kutuplu) olup 6,2 ve 8,8 olmak üzere iki pKa değerine sahiptir [13].



Şekil 2.1: CIP kimyasal yapısı.

Sağlık sektöründe yaygın kullanımı ile beraber atık sularda en sık karşılaşılan ilaçlardan biri olmuştur [14]. Atık sularda en çok karşılaşılan ilaçlardan biri olmasının bir diğer sebebi ise zayıf metabolizmaya sahip olup yavaş çözünmesidir [15]. Su kaynaklarına karışmasıyla çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkilere sebep olmuştur [10,15]. İnsan vücudu, aldığı siprofloksasin dozunun %45-62 oranında metabolize edemeyerek idrar yolu ile atmaktadır [16]. Bu şekilde kanalizasyonlar, kanalizasyon arıtım tesislerine karışmaktadır. Ayrıca, ilaç endüstrisinin atıkları da kanalizasyona

karişabilir. Bu şekilde de yeraltı su kaynaklarında ilaç atığıyla karişılaşılabilir. Gübre ve ilaçtan uzaklaştırılamamış atık suların tarım arazilerinde kullanılmasıyla kirlilik çevreye yayılmaktadır [17].

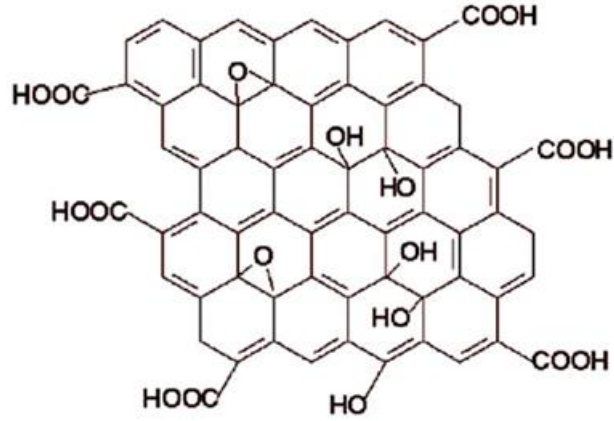
Su kıtlığı tehlikesi yaşanılan günümüzde, siprofloksasinin insan sağlığı ve evre üzerinde sebep olduğu yan etkileri önlemek için atık sulardan ilacın giderilmesi ve çevreye kazandırılması gereklidir. Siprofloksasin giderimi için membran, oksidasyon, biyobozunma gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler üzerine çalışmalar yapılmaktadır [15,18]. İlacın kararlı kimyasal yapıya sahip olması nedeniyle kullanılan geleneksel yöntemler ile tam anlamıyla ilacın uzaklaştırılması zordur [19]. Bu nedenle etkili yöntemler geliştirilmeye çalışılmalıdır.

2.2 Grafen Oksit (GO) Ve Hidroksiapatit (HAp)

2.2.1 Grafen oksit (GO)

Grafen, sahip olduğu yüksek Young modülü, termal iletkenliği, elektrik iletkenliği, optik geçirgenlik gibi özellikler sebebiyle uygulama alanı geniş bir malzemedir [20]. Grafen malzemesi enerji depolama cihazları, biyomedikal cihazlar, yakıt pilleri, biyosensörler ve atık su arıtım çalışmalarında kullanılmaktadır. Tek bir karbon atomu kalınlığında olup petek şeklinde yapıya sahiptir. Yüksek kristallik, mekanik dayanıklılık, biyoyumluluk ve hidrofobik özelliklerine sahiptir [21]. Sahip olduğu avantajların yanı sıra suda çözünürlüğünün düşük olması, dar bant aralığına sahip olması gibi dezavantajları nedeniyle türevleri çalışılmıştır [22].

Grafenin oksidasyonu sonucunda elde edilen grafen oksit sahip olduğu özelliklerinden dolayı elektronik uygulamalar, enerji depolama, sensörler, kompozit malzeme çalışmaları, biyomedikal uygulamalar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. GO, karboksil, epoksit, karbonik fonksiyonel gruplar gibi birden fazla oksijen grubu içermektedir. Negatif yüklü olan GO, hidrofilik yapıya sahiptir. Suda kolayca dağılmaktadır [22]. şekil 2.2’de gösterildiği üzere, GO yapısında hem aromatik (sp²) hem de alifatik etki alanı (sp³) içermektedir. Bu sayede yüzeyinde olabilecek etkileşim türlerinin artmasına olanak sağlamaktadır [23]. Ayrıca karbon temelli malzemeler arasında düşük maliyet, kolay üretebilme ve toksik olmama özellikleri sayesinde evre uygulamalarında bir adım ne çıkmaktadır [24].

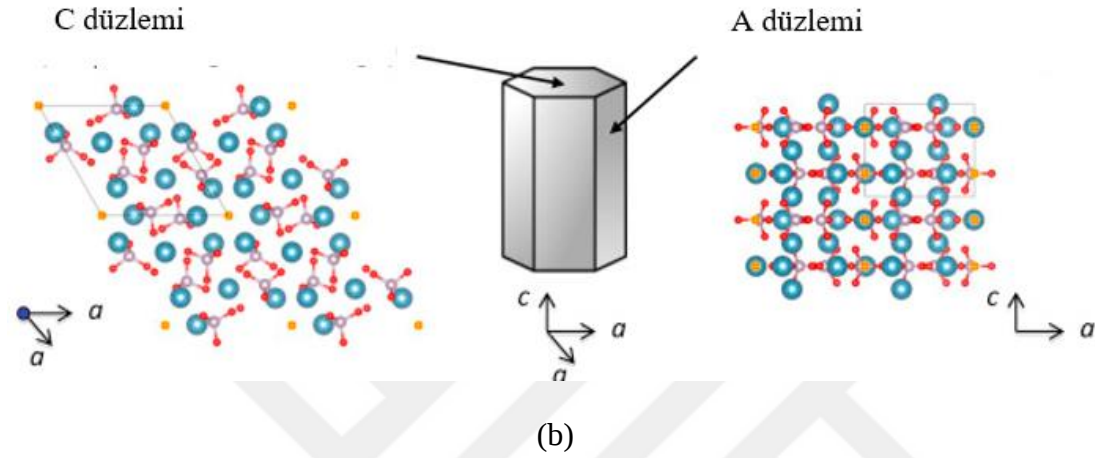
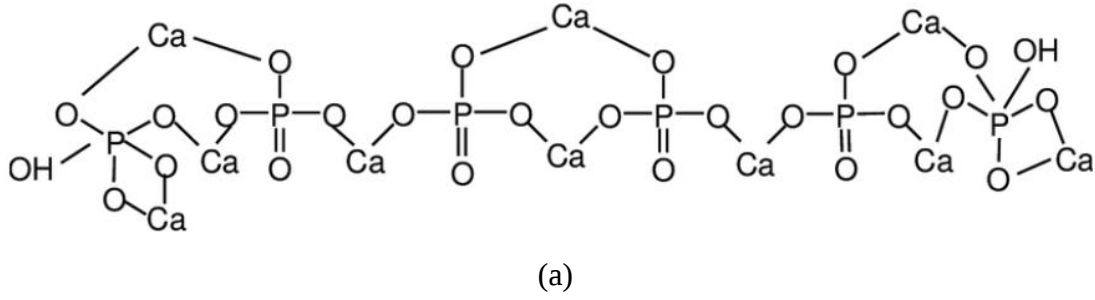


Şekil 2.2: GO kimyasal yapısı.

2.2.2 Hidroksiapatit (HAp)

Hidroksiapatit (HAp), insanların kemik ve diş yapılarına kimyasal olarak benzerliği bioaktif ve osteokondüktif özellikleri sayesinde biyomedikal uygulamalarda geçmişten günümüze sıkça tercih edilen bir malzemedir [25-28]. Sahip olduğu yüksek biyoyumluluk özelliği haricinde vücut sıvısındaki termodinamik kararlılığı sebebiyle ilaç salınımı uygulamalarında kullanılmaktadır [28,29]. HAp biomedikal uygulamalar haricinde yüksek adsorpsiyon kapasitesi, iyon değişikliği kapasitesi, iyi termal stabiliteye sahip olması, sağladığı maliyet avantajı ve çevre dostu oluşu sayesinde organik ve inorganik gibi atık sularda bulunan çeşitli kirleticileri uzaklaştırmak için de önemli bir malzeme haline gelmiştir [30-32].

HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), hidroksil grubu bulunan bir kalsiyum fosfat bileşiğidir. Ayrıca suda çözünürlüğü düşük olup oksitleyici ve indirgeyici koşullar altında yüksek stabilite özelliği göstermektedir [32]. HAp'ın mikro yapısı, kafes şekli, anyon ve katyonlarının dağılımı ve kristallliği HAp'ın biyoaktivitesi ve mekanik gücünü etkilemektedir [33]. HAp hekzagonal ve kristal yapıya sahiptir. Şekil 2.3'de kimyasal yapısı gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda HAp'ın 2 ana kristal düzlemi olduğu. A düzlemi Ca iyonları ile C düzlemi ise fosfat ve hidroksit iyonları açısından zengindir. Bu nedenle A düzlemi pozitif iyon yüklü iken C düzlemi ise negative iyon yüklü olduğuna inanılmaktadır [34].



Şekil 2.3: HAp (a) kimyasal ve (b) kristal yapısı.

Çizelge 2.1’de kalsiyum fosfat oranları ile elde edilen bileşikler [36,37] gösterilmektedir. Ca/P oranına göre bileşiklerin çözünürlük, kristal yapısı gibi çeşitli özelliklerinde farklılıklar bulunmaktadır. Ca/P oranı 1,67 olan HAp, diğer kalsiyum fosfat bileşiklerinden kararlı bir malzeme olması sebebiyle öne çıkmaktadır. Ayrıca HAp, kemik minerallerine kimyasal benzerliği sahiptir.

Çizelge 2.1: Başlıca kalsiyum fosfat bileşikleri ve Ca/P oranları.

Ca/P	Bileşik ismi	Kimyasal formülü
1	Dikalsiyum fosfat dihidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	Dikalsiyum fosfat	CaHPO_4
1	Kalsiyum pirofosfat dihidrat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
1	Kalsiyum pirofosfat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,33	Oktakalsiyum fosfat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,5	Tri-kalsiyum fosfat	$(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$
1,67	Hidroksiapatit	$(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$
2	Tetrakalsiyum fosfat	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

Sentetik HAp sentezlemek için kullanılan yöntemler [29,38] Çizelge 2.2’de belirtilmiştir. Belirtilen her yöntemde, sıcaklık, kimyasalların mol oranı ve mol gibi çeşitli parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Ek olarak stokiometrik olarak HAp elde edilmesi için kullanılan kalsiyum ve fosfat kimyasallarının mol oranı dengeli olmalıdır [38].

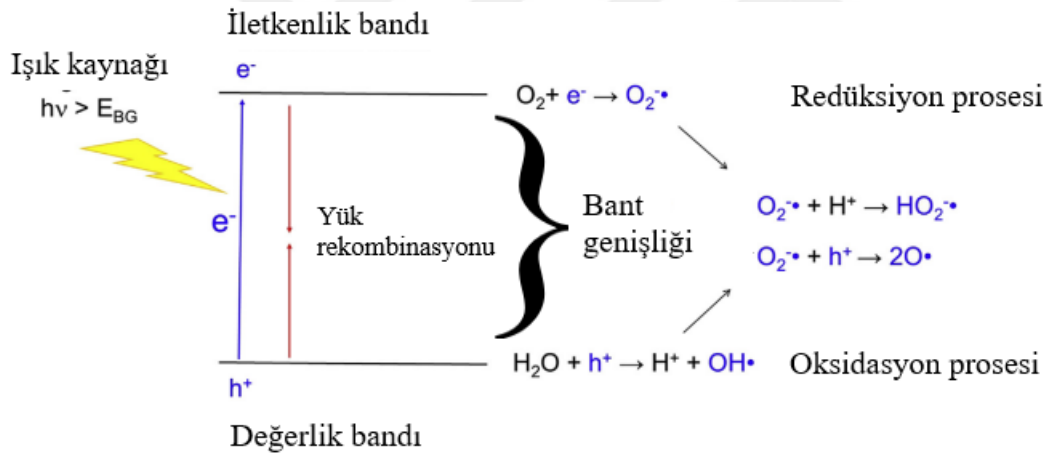
Çizelge 2.2: HAp sentezleme yöntemleri.

Sentezleme Yöntemi	Kaynak	Alt Başlıklar
Islak Kimyasal Metodu	Sentetik	• Kimyasal Çöktürme • Hidrotermal • Sol-gel
Kuru Kimyasal Metodu	Sentetik	• Katı Hal
Kuru Kimyasal Metodu	Sentetik	• Mekanokimyasal
Yüksek Sıcaklık Metodu	Sentetik	• Yanma
Yüksek Sıcaklık Metodu	Sentetik	• Piroliz
Biyojenik Kaynaklı	Biyolojik	-

2.3 Fotodegradasyon Yöntemi

Fotodegradasyon, fotonların soğurması ile molekülün bozulmasıdır. Fotodegradasyon ile fotonlar ile moleküllerin daha küçük parçalara ayrılmasını sağlayabilir ve molekülün şeklini değiştirerek onu geri dönülemez şekilde değiştirebilir. Fotokatalitik yöntem ise fotodegradasyonun bir türüdür. Çalışmaya uygun fotokatalizör kullanılarak fotodegradasyon sürecinin stabil hale gelmesi sağlanmaktadır [39]. Güneş ışığı ile çalışan fotokataliz ise kirletici içermemesi, doğada bol bulunması ve yenilenebilir olmasıyla öne çıkmaktadır [40]. Atık sularda bulunan antibiyotik kalıntılarının giderilmesi için denenen çeşitli yöntemler yeterli gelmemektedir [18,41]. Genel olarak antibiyotikler hidrofobik yapıdadır. Bu nedenle sorpsiyon yöntemiyle giderilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle fotokatalitik yöntem atık su arıtımı uygulamalarında da yer almaya başlamıştır [18].

Fotokatalitik metotta giderilmesi hedeflenen kirleticiye bağlı olarak değişen reaksiyon basamakları bulunmaktadır. Genel olarak reaksiyon basamakları Şekil 2.4’de gösterilmektedir. Elektronlar, kullanılan yarı iletkenin bant genişliği enerjisinden (E_{BG}) daha yüksek enerjiye sahip foton maruziyeti sonucu, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru ilerlemektedir. Foton etkisiyle oluşan değerlik bandı boşluk yapıları ise fotokatalizör yüzeyine adsorplanmış su ve hidroksil iyonları ile reaksiyona gitmektedir. Reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşturmaktadır. Elektronlara kıyasla partikül ara yüzünde boşluk yapılar daha hızlı reaksiyon vermektedir. Bu nedenle UV ışığı altında fazladan elektron birikmesine neden olmaktadır. Bu elektronlar fotokatalizör yüzeyindeki boşluk yapılar ile rekombinasyon reaksiyonuna girerek oksidasyon özelliğini kaybedip yalnızca ısı üretmektedir. Bu da enerjinin verimsiz kullanılması anlamına gelmektedir. Rekombinasyonu engellemek için, su gibi redoks aktif bir çözücünün elektron verme veya alma özelliği göstermesi yeterlidir [30].



Şekil 2.4: Fotokataliz reaksiyon şeması.

Tez çalışmasında atık sulardan CIP giderilmesi için HAp-GO katalizörü kullanılmıştır. GO sahip olduğu avantajlar nedeniyle başta ZnO ve TiO₂ [42] olmak üzere çeşitli malzemelerle birlikte fotokatalizör olarak çalışmaları yapılmıştır. GO elektron transfer sürecini kolaylaştırması ve yarı iletken fotokatalizörlerde e^-h^+ yük rekombinasyon olasılığını azaltması nedeniyle fotokatalizör olarak tercih edilmektedir. GO ile birlikte fotokatalizör geliştirilmesinin bir başka sebebi ise fotokatalizörün yüzey alanını arttırmakta ve ışık emiliminde de artışı sağlamaktadır. Bu sayede fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi artmaktadır. GO, çeşitli kimyasallar ile birleştirilerek

morfolojileri, boyut, gözenekleri ve bant aralıkları ayarlanabilir heterojen yapılı fotokatalizörlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır [43].

HAp, biyomedikal uygulamalarda öne çıkan bir malzeme olması rağmen fotokatalizör yönü ile ilgili çalışmaları bulunmaktadır. Yüksek metal iyon tutma kapasitesi ve antibiyotiklere ve belirli organik kirleticilere karışı iyi absorpsiyon özellikleri göstermektedir. Düşük katalitik verimliliği nedeniyle fotokatalizde tek başına tercih edilmemektedir. Beraberinde kullanılacak ikinci bir fotokatalizör ile HAp'ın bant aralığı azaltılabilir ve bu şekilde fotokatalitik aktivitesi arttırılabilir [30,44,45].

Atık sulardan antibiyotik giderimi için çeşitli fotokatalizörler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Fotokatalitik yöntemle atık sularda CIP giderimi için yapılan çalışmalardan bazıları Çizelge 2.3 listelenmiştir.

Çizelge 2.3: Literatür çalışmaları.

Fotokatalizör	Referanslar
TiO ₂ -HAp	[18]
ZnO-HAp	[45]
GO-BiVO ₄ -ZnO	[46]
TiO ₂ -GO	[47]
TiO ₂ -SnO ₂	[48]
Fe katkılı ZnO	[49]
Zn katkılı Cu ₂ O	[50]



3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Malzeme ve Yöntem

Bu çalışmada HAp-GO fotokatalizörü hazırlayarak atık sulardan CIP uzaklaştırmak amaçlanmıştır. HAp elde etmek için Ca kaynağı olarak kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Merck,%96, P kaynağı olarak ortofosforik asit (H_3PO_4) Merck, %85 ve sodyum hidroksit (NaOH, Riedel-de) kullanılmıştır. Belirlenen parametreler ile Minitab 16 üzerinden deney seti oluşturup en yüksek verim alınan koşullar araştırılmıştır. Aşağıda isimleri belirtilen cihazlar deneysel süreçte kullanılmıştır.

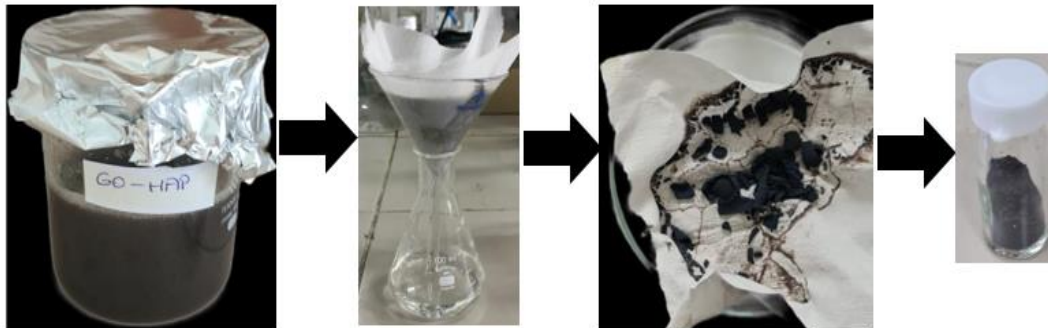
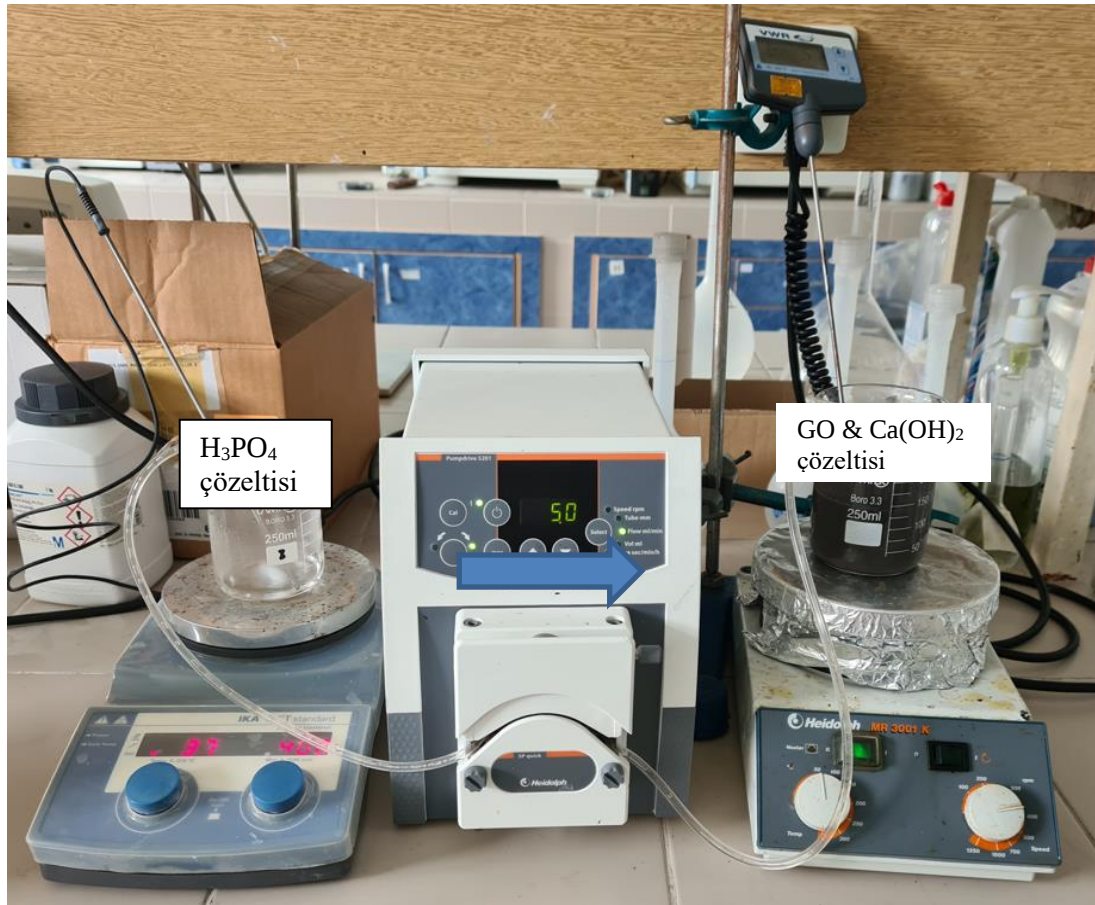
Çizelge 3.1: Kullanılan cihaz ve model bilgileri.

Cihaz	Kullanılan Model
pH metre	InoLab WTW Series pH720i
Analitik Terazı	Shimadzu Libror AEG-220
Mekanik Karıştırıcı	IKA RCT Basic
Çalkalayıcı	WiseShake SHO 2D
UV-VIS Spektrofotometre	HACH LANGE DR 6000 Spektrofotometre
Peristaltik Pompa	Heidolph Pumpdrive 5201
Ultasonik Homojenizatör	Bandelin Sonopuls HD 3200

3.2 Fotokatalizörün Hazırlanması (HAp-GO üretimi)

Hummers metodu [51] ile sentezlenen GO hazır olarak kullanılmıştır. HAp elde etmek için Ca kaynağı olarak kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve P kaynağı olarak ortofosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. HAp-GO fotokatalizörü hazırlamak için belirlenen parametrelere (50,100 ve 150 mg) göre GO tartımı yapıp 25 mL distile su içerisine eklenmiştir. Homojen karışım elde etmek için 30 dakika ultasonikasyona konulmuştur. Ayrı bir cam beherde 100 mL su içerisine 1,475 gram $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklenmiştir. Homojen haldeki GO çözeltisi CaOH_2 çözeltisine eklenmiştir. Ayrı bir cam beher içerisine 1,17 gram H_3PO_4 ve 100 mL su eklenmiştir. 1 saat boyunca 37 °C’de çözeltiler manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. H_3PO_4 sulu çözeltisi peristaltik pompa kullanılarak GO-

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sulu çözeltisine 5 mL/min hacimsel debi ile eklenmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra gerekli ise 1 M HCl ve 1 M NaOH kullanılarak çözeltinin pH değeri 9-10 olarak ayarlanmıştır. Hidroksiapatit elde edilmesi için 1 gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çözelti süzülüp kurumaya bırakılmıştır. 250 mikronluk elekten geçirilmiştir. İşlem sonunda HAp-50 GO, HAp-100 GO, HAp-150 GO fotokatalizörleri hazırlanmıştır. HAp-x GO, ifadesinde x fotokatalizör içerisindeki mg cinsinden GO miktarını ifade etmektedir.



Şekil 3.1: HAp-GO fotokatalizörünün hazırlama aşamaları.

3.3 Minitab 16 Programı ile Deney Tasarımı

Bu çalışmada Minitab 16 istatistiksel analiz programı kullanılarak bir yüzey yanıt yöntemi olan Box-Behnken deney tasarım şartları altında 3 seviyeli 4 faktör olacak şekilde deney seti hazırlanmıştır. Çalışma daha az deneme sayısı ile daha hızlı ve daha az malzeme tüketimi ile tamamlanmıştır. Program ayrıca sonuçlar üzerine yapılacak analizi de kolaylaştırmıştır. Normal faktör tekniği ile kıyaslandığında daha az sayıda deneyle yüksek dereceli yanıt sağlamaktadır. Deney tasarım (DOE) ile seçilen parametrelerin etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalardan en uygun koşulun bulunması için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri dikkate alınmıştır. R^2 değeri en fazla 100 olabilir. Değer ne kadar yüksek ise parametrelerin anlamlılık derecesi artmaktadır. Ayarlanmış R^2 değeri varyans tablosunda yer alan p değerine göre yapılan revizeler sonucu program tarafından hesaplanmıştır. p değeri istatistiksel olarak anlamlılık anlamına gelmektedir. Deney tasarım analizi yapılırken belirlenen güven derecesi 95 olduğu için 0,05 değerinden küçük p değerlerine sahip parametrelerin anlamlı olduğu düşünülürken 0,05 değerinden yüksek p değerine sahip parametrelerin ise anlamlı olmadığı çıkarımı yapılmaktadır [52,53]

Belirlenen 4 parametre programa eklenmiştir. Belirlenen parametreler pH (3, 7, 11), başlangıç CIP konsantrasyonu (10, 25, 40 ppm), fotokatalizördeki GO miktarı (50, 100, 150 mg) ve çalkalayıcı hızıdır (50, 125, 200 rpm). Çizelge 3.2, Box-Behnken tasarımından türetilen deney seti göstermektedir. Her parametre için üç seviye seçildi; -1, 0 ve 1. Çalışma 27 çalıştırmayı içermektedir.

Çizelge 3.2: Parametreler.

	pH	Başlangıç CIP konsantrasyonu (ppm)	GO Miktarı (mg)	Karıştırıcı Hızı (rpm)
Düşük	3	10	50	50
Orta	7	25	100	125
Yüksek	11	40	150	200

Çizelge 3.3’de yüzey yanıt yöntemine göre Box-Behnken deney tasarım şartları altında hazırlanan deney tasarımı belirtilmiştir.

Çizelge 3.3: Deney tasarımı.

Deney No	pH	Başlangıç CIP konsantrasyonu (ppm)	HAp-GO Fotokatalizöründe GO miktarı (mg)	Karıştırıcı Hızı (rpm)
1	3	10	100	125
2	11	10	100	125
3	3	40	100	125
4	11	40	100	125
5	7	25	50	50
6	7	25	150	50
7	7	25	50	200
8	7	25	150	200
9	3	25	100	50
10	11	25	100	50
11	3	25	100	200
12	11	25	100	200
13	7	10	50	125
14	7	40	50	125
15	7	10	150	125
16	7	40	150	125
17	3	25	50	125
18	11	25	50	125
19	3	25	150	125
20	11	25	150	125
21	7	10	100	50
22	7	40	100	50
23	7	10	50	200
24	7	40	100	200
25	7	25	100	125
26	7	25	100	125
27	7	25	100	125

3.4 Fotokatalitik Deney Aşaması

Her numune deney setine uygun olarak 50 mg HAp-GO kompozit ve 50 mL ilaç solüsyonu ile hazırlanmıştır. Deney ilk 30 dakika karanlıkta sürdürülmüştür, ardından görünür ışık açılmıştır. Fotodegradasyon analizi için deneyin 30., 60., 120., 180., 240., 300. ve 330. dakikalarında numuneler alınarak 277 nm dalga boyunda absorbans değerleri okundu. Absorbans değerlerinden, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile

konsantrasyon değerleri hesaplandı. En son yapılan ölçümün konsatrasyon değeri ile başlangıç ilaç konsatrasyon değeri kullanılarak giderim verimlilik hesaplaması yapılmıştır. Giderim verimliliği denklem 3.1 ile hesaplandı. C_{Ci} , C_{Cf} ifadeleri sırasıyla başlangıç ilaç konsantrasyonunu ve 330. dakika sonundaki ilaç konsantrasyonunu ifade etmektedir.

$$Verimlilik(\%) = \frac{C_{Ci}-C_{Cf}}{C_{Ci}} * 100 \quad (3.1)$$



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 HAp-GO Fotokatalizörüyle CIP Giderim Deney Tasarım Sonuçları

HAp-GO fotokatalizörü ile atık sulardan CIP giderimi çalışması için belirlenen 4 faktör ile 3 seviyeli Box-Behnken deney seti oluşturulmuştur. Deney setinde 27 deney bulunmaktadır. Her deney için başlangıç ilaç konsantrasyon ve 300. Dakika sonunda çözeltideki ilaç konsantrasyon değerleri kullanılarak verimlilik hesabı yapılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Minitab 16 programına işlenip analiz edilmiştir. Değişkenlerin anlamlılık seviyesi incelenmiştir. Varyans analiz tablosunda yer alan p değerinin 0,05'den küçük olması istatistiksel olarak anlamlılığı ifade etmektedir. P değeri 0,05 değerinden yüksek çıkan parametreler analiz verilerinden ayıklanmıştır. P değerlerinin tümü 0,05 değerinden düşük olduğu durum sonucunda ayarlanmış R^2 verisi elde edilmiştir. Parametrelerin uygunluk kontrolü R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri ile sağlanmıştır. Ayrıca bağımlı ve bağımsız değişkenlerin birbiri ile etkileşimini değerlendirebilmek için kontur grafikleri Minitab 16 üzerinden oluşturulmuştur. Çizelge 4.1 (a)'da başlangıç, (b)'de ise eliminasyon yapıldıktan sonraki programın hazırlamış olduğu varyans tablosu yer almaktadır.

Çizelge 4.1: Minitab varyans tablosu (a)başlangıç, (b)revizeli.

Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regrasyon	14	14552,6	14552,6	1039,47	19,25	0,000
Liner	4	12125	12125	3031,25	56,15	0,000
pH	1	2250,7	2250,7	2250,75	41,69	0,000
C_{ci}	1	8885,4	8885,4	8885,42	164,58	0,000
GO Miktarı	1	988,5	988,5	988,53	18,31	0,001
$V_{Karıştırıcı}$	1	0,3	0,3	0,28	0,01	0,944
Kare	4	2118,8	2118,8	529,71	9,81	0,001
pH*pH	1	1152,5	1152,5	1029,99	19,08	0,001
$C_{ci} * C_{ci}$	1	693,9	693,9	306,57	5,68	0,035
GO Miktarı*GO Miktarı	1	156,3	156,3	236,52	4,38	0,058
$V_{Karıştırıcı} * V_{Karıştırıcı}$	1	116,3	116,3	116,04	2,15	0,168
Etkileşim	6	308,8	308,8	51,47	0,95	0,494
pH* C_{ci}	1	173,7	173,7	173,66	3,22	0,098
pH*GO miktarı	1	86,5	86,5	86,55	1,6	0,23

Çizelge 4.2 (devamı): Minitab varyans tablosu (a)başlangıç, (b)revizeli.

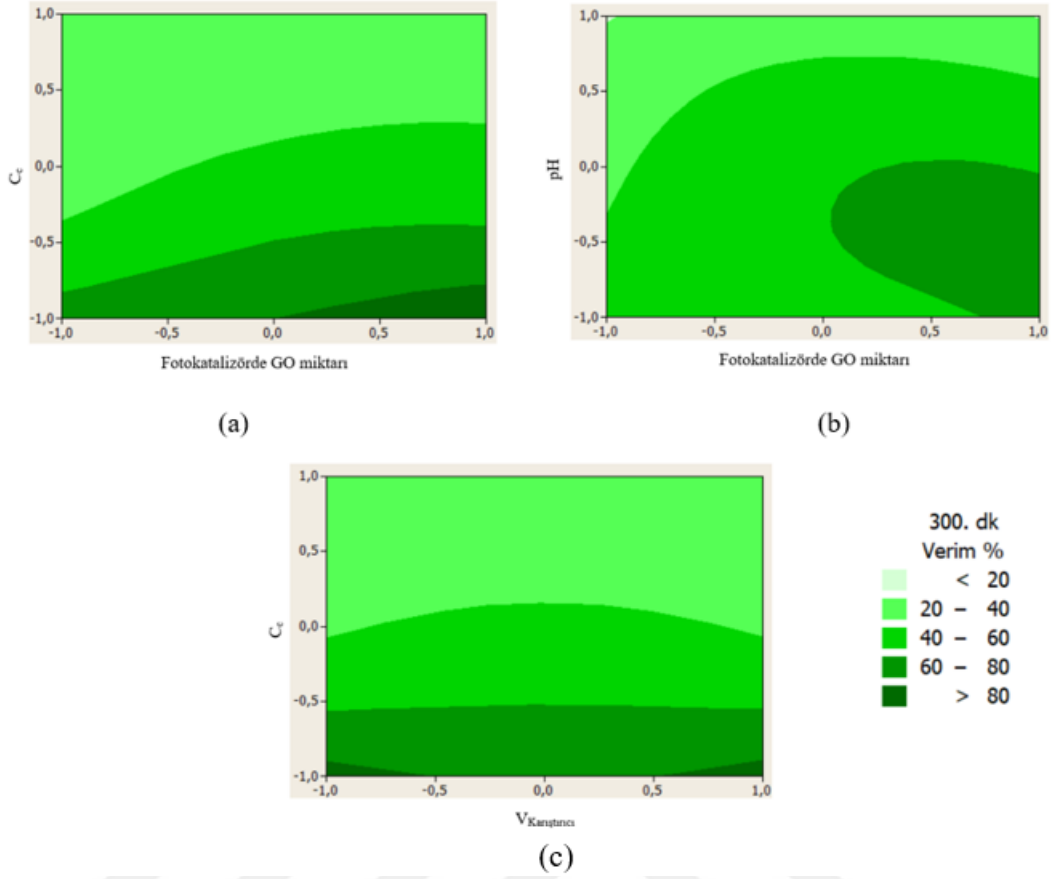
Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH* V _{Karıştırıcı}	1	26,7	26,7	26,66	0,49	0,496
C _{ci} *GO miktarı	1	17,6	17,6	17,62	0,33	0,578
C _{ci} * V _{Karıştırıcı}	1	2	2	2,04	0,04	0,849
GO* V _{Karıştırıcı}	1	2,3	2,3	2,31	0,04	0,84
Kalan Hatası	12	647,9	647,9	53,99		
Uygunsuzluk	10	644,6	644,6	64,46	39,28	0,025
Saf Hata	2	3,3	3,3	1,64		
Toplam	26	15200,5	15200,5			

(a)

Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regrasyon	6	13971,4	13971,4	2328,57	37,89	0,000
Liner	4	12125	12125	3031,25	49,33	0,000
pH	1	2250,7	2250,7	2250,75	36,62	0,000
C _{ci}	1	8885,4	8885,4	8885,42	144,59	0,000
GO Miktarı	1	988,5	988,5	955,53	16,09	0,001
Karıştırıcı						
Hızı	1	0,3	0,3	0,28	0	0,947
Kare	2	1846,5	1846,5	923,23	15,02	0,000
pH*pH	1	783,7	783,7	783,71	12,75	0,002
C _{ci} *C _{ci}	1	693,9	693,9	693,91	11,29	0,003
Kalan Hatası	20	1229,1	1229,1	61,45		-
Uygunsuzluk	18	1225,8	1225,8	68,1	41,5	0,024
Saf Hata	2	3,3	3,3	1,64		
Toplam	26	15200,5				

(b)

Çalışma sonucu olarak, başlangıç R^2 değeri % 95,74 , ayarlanmış R^2 değeri ise %91,91 olarak bulunmuştur. P değeri 0,05’den büyük değere sahip parametreler analizden çıkartıldıktan sonra kontür grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.1’de ise kontur grafikleri yer almaktadır. Her grafik verimlilik ve belirlenen 2 parametre ile hazırlanmıştır.



Şekil 4.2: Kontur grafiği (a) CIP konsantrasyonu, fotokatalizördeki GO miktarı, verim yüzdesi (b) pH, fotokatalizördeki GO miktarı, verim yüzdesi (c) CIP konsantrasyonu, karıştırıcı hızı, verim yüzdesi.

4.1.1 pH etkisi

Fotokatalitik yöntemde en etkili parametrelerden biri çözeltinin başlangıç pH değeridir. Çünkü ortam pH değeri, kullanılan katalizörün yüzey yükünü etkilemektedir. Bu etkileşim doğrudan kirleticinin bozunmasını etkilemektedir. pH parametreleri CIP'in pK_a değerleri gözönüne alınarak belirlenmiştir. İlaç, karboksilik asit grubu ve amin grubu içermektedir. Bu nedenle 6,2 ve 8,8 olmak üzere iki adet pK_a değerine sahiptir. $pH < 6,2$ ortamında katyonik, $pH > 8,8$ ortamında anyonik, 6,2-8,8 pH değerleri arasında ise zwitteriyonik formdadır. Bu nedenle katyonik, anyonik ve zwitteriyonik formlarında giderim üzerine etkisini görmek için pH parametreleri 3,7,11 olarak belirlenmiştir.

Varyans tablosunda p değerinin 0,05'den küçük olması pH parametresinin CIP giderimi üzerinde etkisi olduğunu göstermektedir. Deneyler arası en yüksek verim, %94,73 ile HAp-150 GO fotokatalizörünün kullanıldığı pH değerinin 7'ye ayarlandığı koşuldan alınmıştır. Hazırlanan kontur grafiklerinde ise giderimde en verimli pH

aralığı CIP'in pK_a değerleri arasında göstermektedir. Ayrıca HAp-150 GO fotokatalizörü için zeta potansiyel analizi yapılmıştır. Analiz sonucuna göre, pH 3 ve 7 değerlerinde fotokatalizör pozitif yüklü iken pH 11'de negatif yüklüdür. İlacın da pH 3 ortamında katyonik, pH 11 ortamında ise anyonik olduğu bilinmektedir. Bu nedenle pH 3 ve pH 11 ortamlarında birbirini iterler. Sonuç olarak, pH 7'de en uygun sonucun alındığı ifade edilebilir. Yapılan çalışmalarda bu bilgiyi doğrular niteliktedir [54,55]. Bazik ortama kıyasla, asidik ortamda yüksek verim alınmıştır.

4.1.2 CIP başlangıç konsantrasyon etkisi

Fotokatalitik yöntemde bir diğer etkiye sahip parametre ise başlangıç ilaç konsantrasyonudur. Fotodegradasyon üzerinde etkisini gözlemlemek için başlangıç ilaç konsantrasyonları 10,25 ve 40 ppm olarak belirlenmiştir.

Minitab programında oluşturulan varyans tablosunda ilaç başlangıç konsantrasyonu için p değeri 0,05'den küçük olması fotodegradasyonu etkileyen bir parametre olduğunu göstermektedir. Ayrıca kontur grafiklerinde en yüksek verimin düşük ilaç konsantrasyonunda olduğu gözlenmiştir. Deney setinde en yüksek giderim verimi alınan deneylerde ilaç konsantrasyonu 10 ppm'dir. İlaç konsantrasyonu arttırça verim düşmektedir. Bunun sebebi artan ilaç konsantrasyonu ile etkileşime girilen foton miktarının azalması olabilir. Bu nedenle fotokatalizörün katalitik etkisi azalmıştır. Yapılan çalışmalarda bu çıkarımı desteklemektedir [54,55].

4.1.3 Fotokatalizördeki GO miktar etkisi

Her bir deneyde eklenen fotokatalizör miktarı sabit tutularak 50 mg HAp-GO fotokatalizörü hazırlanan ilaç çözeltilerine eklenmiştir. GO sahip olduğu katalitik özelliği sebebiye öne çıkan bir malzemedir. Bu nedenle GO'nin fotokatalitik etkisini gözlemlemek için 50,100 ve 150 mg GO içeren üç farklı HAp-GO fotokatalizörü hazırlanmıştır. Her bir katalizör 2 gram HAp içermektedir.

Deney verilerine göre program üzerinden hazırlanan varyans tablosunda fotokatalizördeki GO miktarı için p değeri 0,05 değerinin altında olması bu parametrenin çalışma için anlamlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca kontur grafiklerinde de görüldüğü üzere katalizördeki GO miktarının artması ile giderim verimi artmıştır. Giderim verim hesaplamalarına göre de en yüksek verim HAp-150 GO fotokatalizörü kullanımında alınmıştır. GO miktarındaki değişiklik ile HAp-GO

fotokatalizörünün yüzey alanı artırılmış ve bu sayede maruziyeti arttırarak ışık emiliminin artmasına olanak sağlanmıştır. Fotokatalizörün katalitik aktivitesi artmıştır.

4.1.4 Karıştırıcı hızı etkisi

Literatürde yer alan çalışmada ise çalkalayıcı hızı ile çarpışma hızının artacağı ve bu sayede adsorpsiyon olasılığının artacağı belirtilmiştir. Sonuç olarak, giderim verimini arttıracak çıkarımı yapılmıştır [54]. Karıştırıcı hızının fotodegradasyon üzerindeki etkisini incelemek için görünür ışık altında hazırlanılan çözeltiler 50, 125 ve 200 rpm olmak üzere üç farklı hızda karıştırılmıştır. Hem Minitab varyans tablosundan hem de kontur grafiklerinden anlaşılabacağı üzerine bu çalışmada karıştırıcı hızı etkin bir parametre olarak bulunmamıştır. Ayrıca, giderim verim sonuçlarına göre de pH, C_{ci} ve katalizördeki GO miktarındaki değişiklikler kadar verim değerleri üzerinde belirgin bir etkisi bulunmamaktadır. En yüksek verim alınan üç şartta da üç farklı karıştırma hızıyla çözeltiler karıştırılmıştır.

4.1.5 Fotokatalizör miktarının etkisi

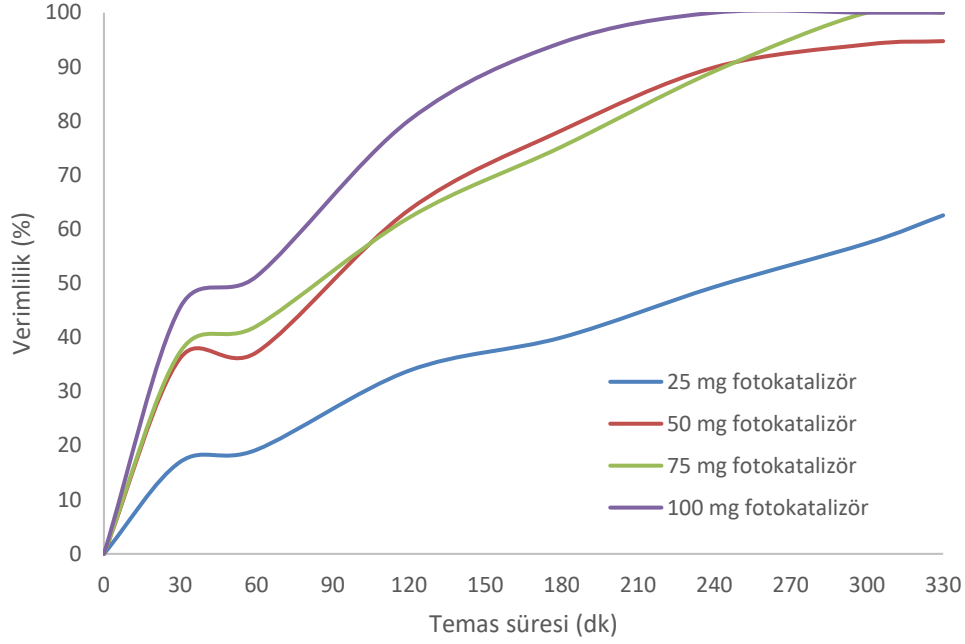
Deney tasarımı üç seviyeli 4 faktör ile hazırlanıp Çizelge 4.2’de belirtilen koşullarda %94,73 ile en yüksek verim alınmıştır.

Çizelge 4.3: Yüksek verim alınan parametre bilgileri.

Parametre	Seviye
pH	7
C _{ci} (ppm)	10
Katalizörde GO miktarı (mg)	HAp-150 GO
Karıştırıcı hızı (rpm)	125

Hazırlanılan HAp-GO fotokatalizörün fotodegradasyon üzerine etkisini incelemek için 27 adet deney içeren deney setinden en yüksek verim alınan şartlarda 25, 50, 75, 100 ve 150 mg HAp-150 GO fotokatalizörü ilaç çözeltisine eklenmiştir. Farklı katalizör miktarının giderim verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. 25, 50, 75 ve 100 mg HAp-150 GO fotokatalizörü kullanıldığında sırasıyla %62,5, %94,7, %100 ve

%100 verim alınmıştır. En yüksek giderim verimi alınan fotokatalizör miktarı 75 ve 100 mg'dır. Fotokatalizör miktarı fotodegradasyon için önemli bir parametredir. Buna karşın fotokatalizör miktarı arttıkça fotokatalitik aktivite artar önerisi tamamıyla doğru olmayacaktır. Belirli bir doygunluk noktası geçildiği durumda fotokatalizör miktarının artışı olumlu olarak etkilemeyebilir.



Şekil 4.3: HAp-150 GO fotokatalizörün giderim verimleri.

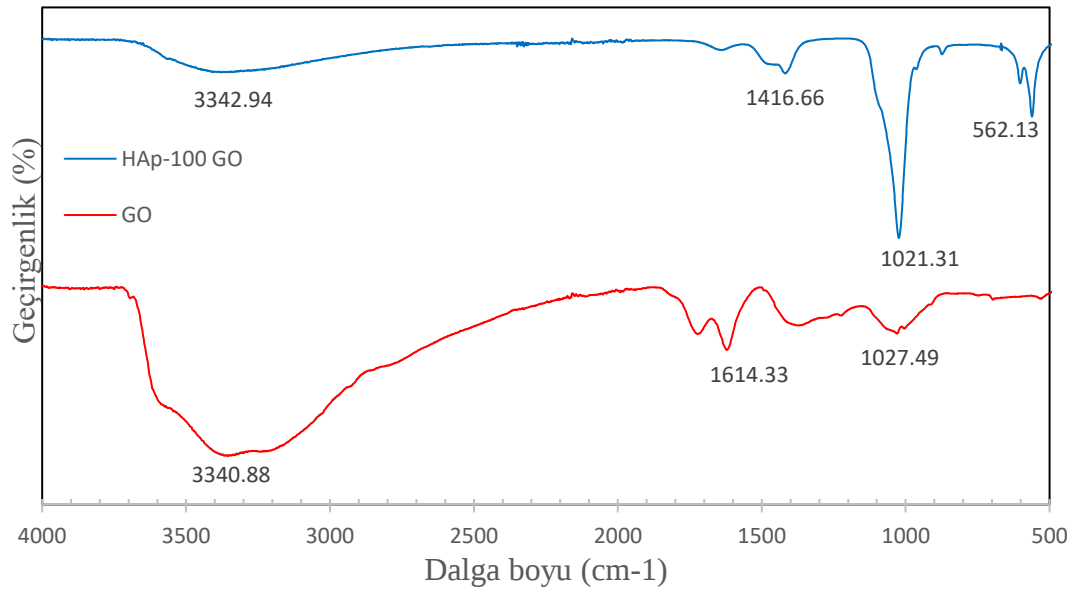
4.2 Karakterizasyon

Çalışmada, HAp-GO fotokatalizörü 50, 100, 150 mg GO içeren varyantları ile hazırlanmıştır. Hazırlanan fotokatalizörlerin ve HAp malzemesinin karakterizasyonu FTIR analizi ile yapılmıştır. Ayrıca en yüksek verim alınan HAp-150 GO fotokatalizörü için FTIR analizine ek olarak SEM, Zeta potansiyel ve XRD analizleri yapılmıştır.

4.2.1 FTIR analizi

FTIR, kızılötesi radyasyonu kullanılarak moleküler düzeyde malzemedeki fonksiyonel grupları tanımlamaya yararmaktadır. Bu analiz yönteminde, malzeme molekülünde bulunan her bir bağ tarafından yapılan kızılötesi radyasyonun Emilimini ölçüp dalga sayısına karşı geçirgenlik yüzdesi verisi oluşturulmaktadır. Grafikteki pik noktaları belirlenerek malzemenin fonksiyonel grupları belirlenir ve hazırlanan malzemenin oluşturulup oluşturulmadığı değerlendirilebilir [57].

Deney parametreleri belirlenmeden önce HAp-50 GO ve GO malzemelerinin FTIR analizi yapılmıştır. Yapılan analizle HAp-GO fotokatalizörünün elde edilebildiği sorgulanmıştır. Şekil 4.3’de gösterildiği üzere HAp-100 GO ile GO FTIR spektrumlarında belirgin üç ortak pik bulunmaktadır. Bu değerler, 3340-3342 ; 1416-1614;1021-1027 cm^{-1} ’dir. 3340 ve 3342 cm^{-1} pik noktaları O-H bağını, 1416-1614 cm^{-1} ve 1021-1027 cm^{-1} ’deki pik noktaları ise GO’nin C=O ve C=C bağlarının bulunduğunu göstermektedir. FTIR spektrumunda karboksil grupları(C=O), hidroksil grupları(O-H) gibi oksijen fonksiyon gruplarının absorbans bantlarına sahip olması GO varlığını göstermektedir. GO malzemesinin FTIR spektrumunda, HAp-100 GO’den farklı olarak 562 cm^{-1} ’de pik yapmaktadır. Bu değer PO_4^{3-} varlığını göstermektedir. FTIR spektrumunda fosfat grupları(PO_4^{3-}), hidroksil grupları(OH-) ve karboksil grupları gibi apatit kristal yapısına özgü karakteristik absorbans bantlarına sahip olması ise HAp varlığını göstermektedir [58].

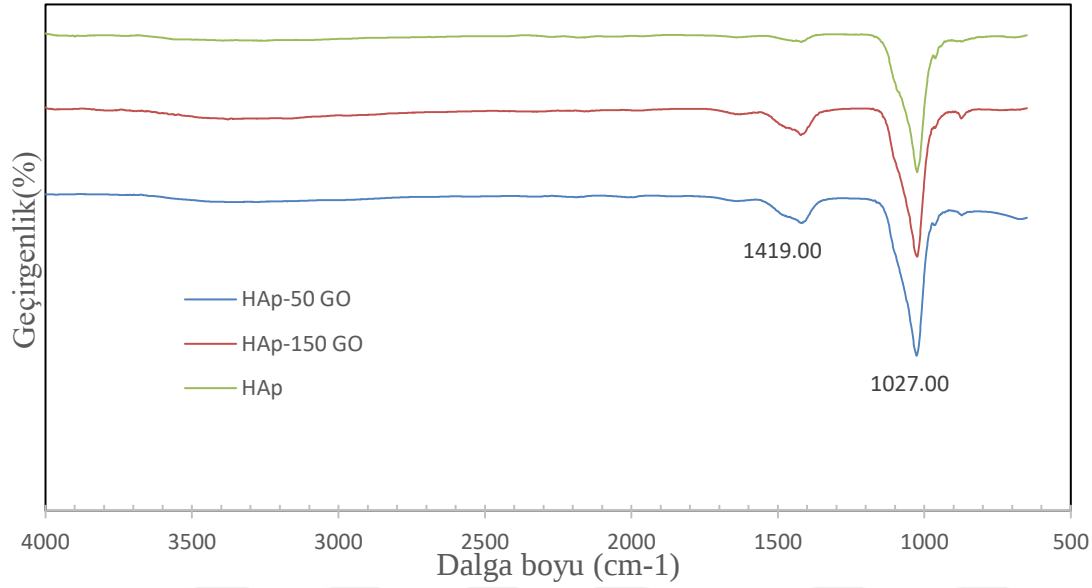


Şekil 4.4: HAp-100 GO ve GO malzemelerinin FTIR spektrumu.

HAp-GO fotokatalizörlerinin 50 ve 150 mg GO içeren versiyonları ve HAp için FTIR spektrumu Şekil 4.4’de gösterilmektedir. Spektrumlarda 1027 ve 1419 cm^{-1} olmak üzere belirgin olarak iki noktada pik bulunmaktadır. Bu iki nokta sırasıyla hidroksil grubu(OH-) ve C=O varlığını göstermektedir. FTIR spektrumu 650-4000 cm^{-1} aralığında çalıştığı için HAp varlığını gösteren PO_4^{3-} piki spektrumda yer

almamaktadır. HAp-GO fotokatalizörlerinde HAp oluşumu hidroksil grupları (OH-) ve karboksil gruplarının pik değerlerinden dolayı doğrulanmaktadır.

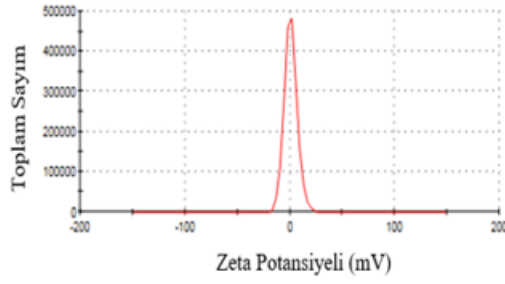
Bu veriler, HAp-50 GO, HAp-100 GO, HAp-150 GO fotokatalizörleerin oluşumunu doğrulayıp başka hiçbir safsızlığın tespit edilmediğini göstermektedir.



Şekil 4.5: HAp-50 GO, HAp-150 GO ve HAp malzemelerin FTIR spektrumu.

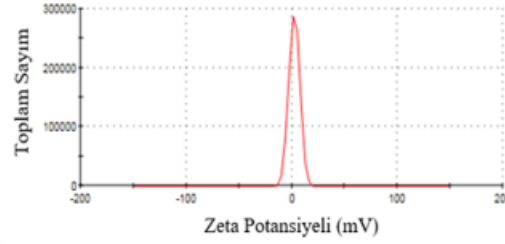
4.2.2 Zeta potansiyel analizi

Zeta potansiyeli, süspansiyon içerisindeki parçacıkların birbirleri arasındaki çekim derecesinin mW cinsinden göstergesidir. Her bir parçacığın çevresinde iç ve dış bölge olmak üzere iki adet bölümden oluşan elektriksel çift katman bulunmaktadır. Dış bölgede parçacığın tek bir parça gibi olduğu varsayılan bir katman bulunmaktadır ve burada bulunan potansiyel zeta potansiyelidir. Zeta potansiyeli malzemenin adsorpsiyon özelliğini etkilemektedir. Ayrıca pH değeri zeta potansiyeli etkileyen önemli bir parametredir [59,60]. Bu nedenle en yüksek verim alınan HAp-150 GO fotokatalizörünün özelliklerini incelemek için deney parametreleri olan pH 3, 7, 11'e ayarlanmış çözeltiler içerisinde zeta potansiyel analizi yapılmış ve Şekil 4.5 'de gösterilmiştir. pH 3,7 ve 11 koşullarında zeta potansiyel değeri sırasıyla 0,855, 2,35, -30,2 mW'dır. Bu veriler ışığında, fotokatalizör nötr ortamda diğer iki koşuldan pozitif olarak daha yüksek değere sahiptir. Düşük zeta potansiyeli sonucunda parçacıklar arası itme kuvveti azalmaktadır. Deney sonuçlarında en yüksek verimin pH 7 koşulunda olmasını bu veri de doğrulamaktadır.



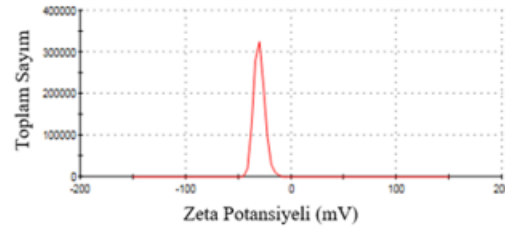
(a)

Sonuçlar			Ortalama (mV)	Alan (%)	Genişlik (mV)
Zeta Potansiyeli (mV)	0,855	Pik 1	0,907	100,0	6,24
Zeta Sapma (mV)	7	Pik 2	0,0	0,0	0,0
İletkenlik (mS/cm)	0,354	Pik 3	0,0	0,0	0,0
Sonuç Kalitesi	İyi				



(b)

Sonuçlar			Ortalama (mV)	Alan (%)	Genişlik (mV)
Zeta Potansiyeli (mV)	2,35	Pik 1	2,36	100,0	5,14
Zeta Sapma (mV)	4,88	Pik 2	0,0	0,0	0,0
İletkenlik (mS/cm)	0,465	Pik 3	0,0	0,0	0,0
Sonuç Kalitesi	İyi				



(c)

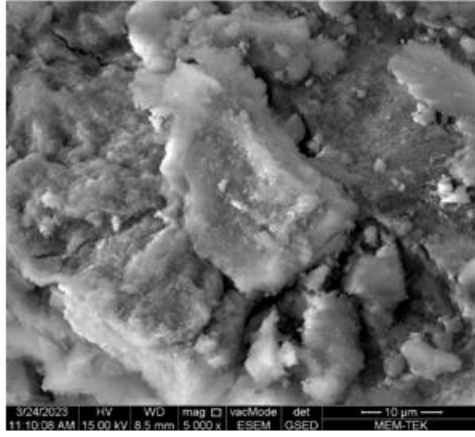
Sonuçlar			Ortalama (mV)	Alan (%)	Genişlik (mV)
Zeta Potansiyeli (mV)	-30,2	Pik 1	-30,2	100,0	5,19
Zeta Sapma (mV)	4,86	Pik 2	0,0	0,0	0,0
İletkenlik (mS/cm)	0,47	Pik 3	0,0	0,0	0,0
Sonuç Kalitesi	İyi				

Şekil 4.6: Farklı pH ortamlarında HAp-150 GO fotokatalizörün zeta potansiyel grafiği (a)pH=3; (b)pH=7; (c)pH=11.

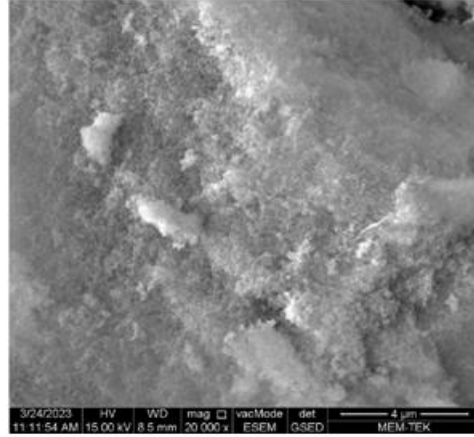
4.2.3 SEM analizi

SEM malzemelerin yüzey özelliklerini incelemek için kullanılan bir analiz metodudur. Bu çalışmada HAp-150 GO fotokatalizörünün ve HAp malzemesinin yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizi yapılmıştır.

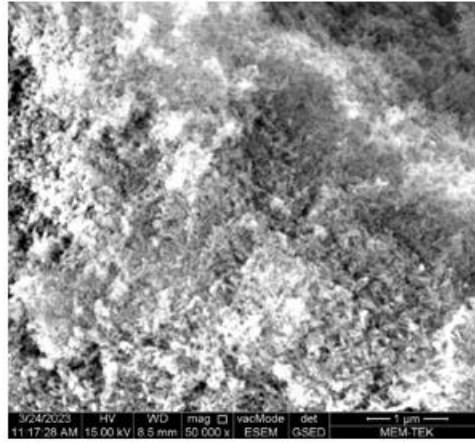
Şekil 4.6'de HAp-150 GO, Şekil 4.7'de ise HAp malzemelerinin SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında gösterilmektedir. Bu iki görüntü karşılaştırıldığında HAp-150 GO fotokatalizöründe kaba ve süngerimsi yapı gözlenmektedir. Bu süngerimsi ve kaba yapının sebebi HAp içerisinde bulunan H_3PO_4 olabilir. Ayrıca Şekil 4.8'de yer alan EDS spektrumlarında malzemelerde Ca, P elementlerinin bulunduğunu göstermektedir. Bu çıkarımlar GO levhaları üzerinde iyi kristallenmiş hegzagonal yapıda HAp oluşumunu doğrulamaktadır.



(a)

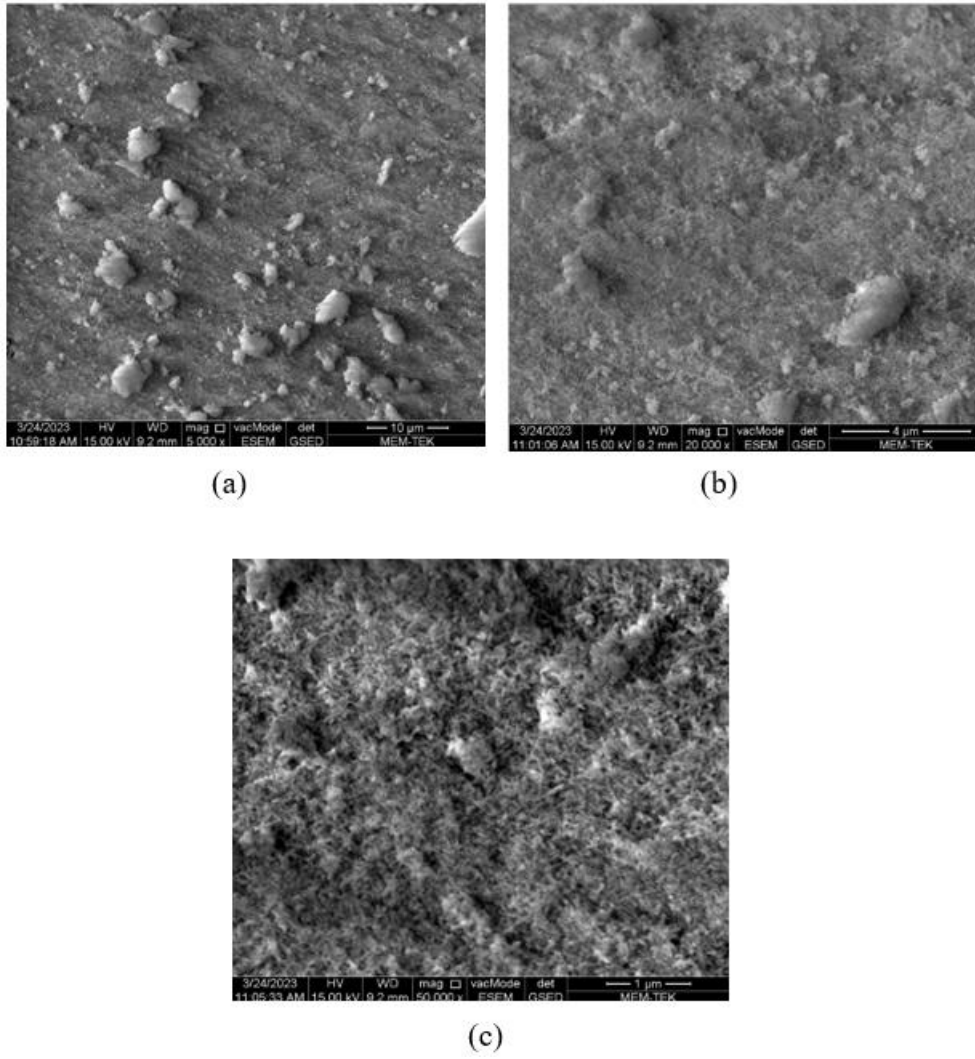


(b)

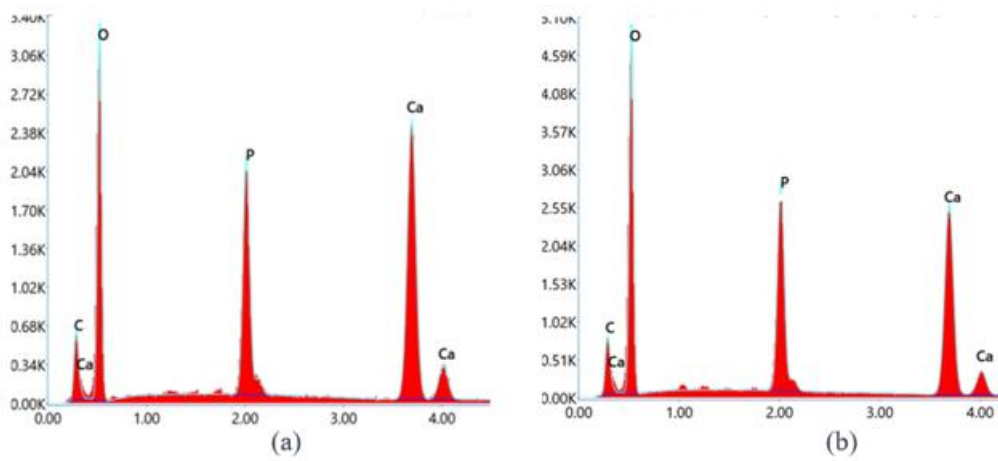


(c)

Şekil 4.7: HAp-150 GO fotokatalizörün SEM görüntüleri (a)5000, (b)20000, (c)50000.



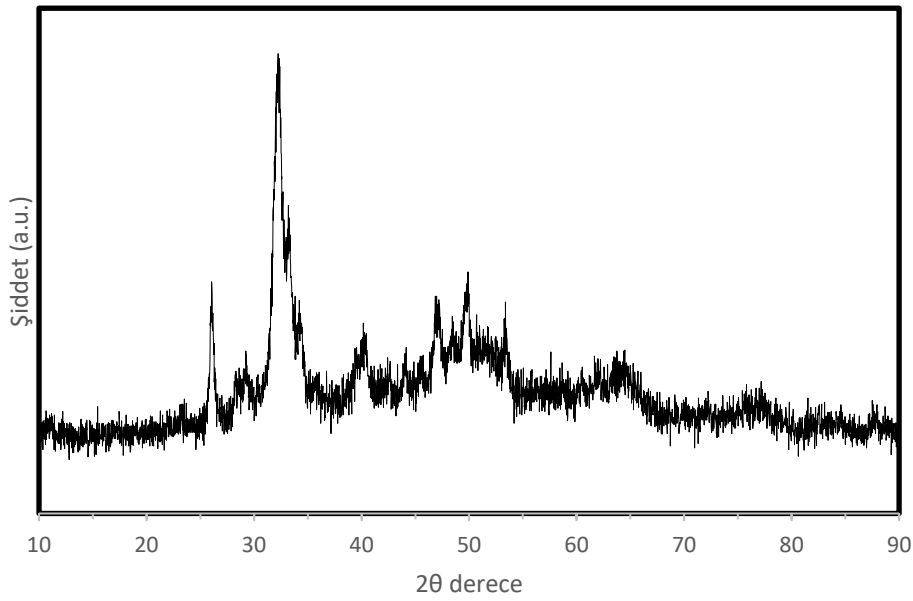
Şekil 4.8: HAp SEM görüntüsü (a)5000, (b)20000, (c)50000.



Şekil 4.9: HAp-150 GO fotokatalizörün EDS spektrumu (a)HAp-GO, (b)HAp.

4.2.4 XRD analizi

Çalışmada en yüksek verim alınan koşullarda HAp-150 GO fotokatalizörü kullanıldığı için XRD analizi ile fotokatalizörün kristal ve kimyasal yapısı incelenmiştir. Şekil 4.9'de HAp-150 GO fotokatalizörün grafiğinde belirgin olarak iki pik noktası bulunmaktadır. Bu değerler, $2\theta=26,08$ ve $2\theta=32,21$ 'dir. Bu değerler literatürde belirtilen HAp-GO fotokatalizörünün karakteristik pikleri ile uyuşmaktadır. Bu nedenle hazırlanılan HAp-150 GO fotokatalizöründe GO levhaları üzerinde iyi kristallenmiş hegzagonal yapıda HAp oluşumu doğrulanmıştır [58].



Şekil 4.10: HAp-150 GO fotokatalizörün XRD grafiği.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Nüfus artışı ile birlikte su ihtiyacı artmaktadır. Bu nedenle su tüketimine dikkat etmek haricinde su kaynaklarının temiz tutulması, etkin arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Atık sularda bulunan kirleticilerden biri de antibiyotiklerdir. Antibiyotiklerin suya karışması, canlıların antibiyotik direnci geliştirmesine neden olmaktadır. Bu durum ekosistem dengesinin bozulmasına ve çeşitli enfeksiyon tedavilerinin yetersiz kalmasına sebep olabilir. Ayrıca antibiyotiklerin giderimi için genel olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri yeterli gelmemektedir. Bu sebeple çevre dostu etkin bir yöntemin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada atık sularda en sık bulunan antibiyotiklerden biri olan CIP üzerine çalışmalar yapılmıştır. CIP giderimi HAp-GO fotokatalizörü ile gün ışığı altında fotodegradasyon yöntemi çalışılmıştır. Gün ışığında fotodegradasyon yöntemi çevreci oluşu ve yenilebilir enerji kaynağı kullanımı sebebiyle avantajlı bir giderim yöntemidir. Yapılan çalışmalar sonucu giderim için uygun koşullar araştırılmıştır. Belirlenen parametreler ile birlikte Minitab programı kullanılarak deney seti hazırlanmıştır. Deney seti hazırlanırken bir yüzey yanıt yöntemi olan Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. pH(3,7,11), başlangıç ilaç konsantrasyonu(10,25,40 ppm), fotokatalizördeki GO miktarı(50,100,150 mg) ve karıştırıcı hızı parametreleri(50,125,200 rpm) üç seviyeli olarak 27 adet deney ile deney seti oluşturulmuştur. Kullanılan yöntem sayesinde daha az sayıda deney yapılması sağlanmış olup daha az kaynak tüketimi yapılmıştır. Çalışmalar sonucu giderim için uygun koşullar araştırılmıştır. Bu veriler ışığında en yüksek verim %94,73 ile HAp-150 GO fotokatalizörün kullanıldığı pH değerinin 7, başlangıç ilaç konsantrasyonunun 10 ppm, karıştırıcı hızının ise 125 ppm olduğu koşuldur. Ayrıca Minitab programı kullanılarak parametrelerin etkinliği araştırılmıştır. Minitab programı üzerinden varyans tablosu ile R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri hazırlanmıştır. Ayrıca parametreler ile verimlilik verileri kullanılarak kontur grafikleri hazırlanmıştır. Bu veriler sayesinde, pH, başlangıç ilaç konsantrasyonu ve HAp-GO fotokatalizöründeki GO miktarı parametrelerinin bu çalışma için etkili olduğu, karıştırıcı hızının ise etkili

olmadığı ortaya çıkmaktadır. CIP ilacı zwitteriyonik olması nedeniyle asidik, nötral ve bazik ortamda giderim üzerinde etkisini görebilmek için üç pH değeri belirlenmiştir. İlacın yapısı nedeniyle pH nötral ortamda giderimde en yüksek verim alınmıştır. Başlangıç ilaç konsantrasyonu ise en düşüğe iken yüksek verim alınmıştır. Bu durum ise ilaç miktarı nedeniyle ilaç ile foton etkileşiminin azalması ile ilişkilidir. Bu nedenle HAp-GO fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi azalmıştır. Bir diğer parametre ise fotokatalizördeki GO miktarıdır. GO miktarı arttıkça giderimde verim artmıştır. GO'nin fotodegradasyon yöntemi için uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir. Son olarak belirlenen karıştırıcı hızı parametresi ise bu çalışma için etkisiz bulunmuştur.

Deneyisel tasarımda belirlenen 27 deneyde, hazırlanan ilaç çözeltisine 50 mg HAp-GO fotokatalizörü eklenmiştir. Optimum parametreler (pH:7, C_{ci} :10 ppm, HAp-150 GO, $V_{karıştırıcı}$:125 rpm) üzerinden fotokatalizör miktarının giderim üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 25,50,75 ve 100 mg HAp-150 GO fotokatalizör kullanılarak deneyler tekrarlanmıştır. Yapılan çalışma sonucu en yüksek giderim verimi 75 ve 100 mg HAp-150 GO eklendiği durumda alınmıştır.

Fotodegradasyon için hazırlanan HAp-GO fotokatalizörlerin karakterizasyonu için HAp-50 GO, HAp-100 GO, HAp-150 GO, GO ve HAp malzemelerinin FTIR spektrumu incelenmiştir. Ayrıca en yüksek giderim verimi alınan HAp-150 GO fotokatalizörün karakterizasyonu için FTIR haricinde XRD, Zeta potansiyel ve SEM analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmalar, HAp-GO fotokatalizörü atık sulardan CIP giderimi için umut verici bir fotokatalizör görevi gördüğünü göstermektedir.

Yapılan çalışmayı geliştirmek için aşağıda belirtilen konular üzerinde iyileştirmeler yapılabilir.

- Farklı ışık kaynağı ile çalışmalar tekrarlanabilir.
- CIP konsantrasyonunun yüksek olduğu çözeltilerde hazırlanan HAp-GO fotokatalizöründe iyileştirmeler yapılabilir.
- Çalışılan HAp-GO fotokatalizörün atık su tesislerinde de çalışılarak gerçek ortam koşulundaki etkisi gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sonune, A., & Ghate, R.** (2004). Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55-63.
- [2] **Crini, G., & Lichtfouse, E.** (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145-155.
- [3] **Mishra, S., & Sundaram, B.** (2023). A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings*.
- [4] **Agoro, M. A., Adeniji, A. O., Adefisoye, M. A., & Okoh, O. O.** (2020). Heavy metals in wastewater and sewage sludge from selected municipal treatment plants in Eastern Cape Province, South Africa. *Water*, 12(10), 2746.
- [5] **Samrot, A. V., Wilson, S., Sanjay Preeth, R. S., Prakash, P., Sathiyasree, M., Saigeetha, S., ... & Rajesh, V. V.** (2023). Sources of Antibiotic Contamination in Wastewater and Approaches to Their Removal—An Overview. *Sustainability*, 15(16), 12639.
- [6] **Phoon, B. L., Ong, C. C., Saheed, M. S. M., Show, P. L., Chang, J. S., Ling, T. C., ... & Juan, J. C.** (2020). Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 122961.
- [7] **Sosa-Hernández, J. E., Rodas-Zuluaga, L. I., López-Pacheco, I. Y., Melchor-Martínez, E. M., Aghalari, Z., Limón, D. S., ... & Parra-Saldívar, R.** (2021). Sources of antibiotics pollutants in the aquatic environment under SARS-CoV-2 pandemic situation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100127.
- [8] **Mutuku, C., Gazdag, Z., & Melegh, S.** (2022). Occurrence of antibiotics and bacterial resistance genes in wastewater: resistance mechanisms and antimicrobial resistance control approaches. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 38(9), 152.
- [9] **Al-Riyami, I. M., Ahmed, M., Al-Busaidi, A., & Choudri, B. S.** (2018). Antibiotics in wastewaters: a review with focus on Oman. *Applied Water Science*, 8, 1-10.
- [10] **Ali, S., & Hassanin, H. A.** (2021). Adsorptive removal of vitamin B6 and ciprofloxacin using polyurethane foam in pure and pharmaceutical preparations: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5), 878-887.

- [11] **Ciocilteu, M. V., Mocanu, A. G., Mocanu, A., Ducu, C., Nicolaescu, O. E., Manda, V. C., ... & Neamtu, J.** (2018). Hydroxyapatite-ciprofloxacin delivery system: Synthesis, characterisation and antibacterial activity. *Acta Pharmaceutica*, 68(2), 129-144.
- [12] **Geuli, O., Metoki, N., Zada, T., Reches, M., Eliaz, N., & Mandler, D.** (2017). Synthesis, coating, and drug-release of hydroxyapatite nanoparticles loaded with antibiotics. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(38), 7819-7830.
- [13] **Kümmerer, K.** (2009). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- [14] **Chen, H., Gao, B., & Li, H.** (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 201-207.
- [15] **Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., ... & Xia, L.** (2013). Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemical Engineering Journal*, 230, 389-395.
- [16] **Wu, M., Atchley, D., Greer, L., Janssen, S., Rosenberg, D., & Sass, J.** (2009). Dosed without Prescription: Preventing Pharmaceutical. *Natural Resources Defense Council (NRDC), Inc.*
- [17] **Manyi-Loh, C., Mamphweli, S., Meyer, E., & Okoh, A.** (2018). Antibiotic use in agriculture and its consequential resistance in environmental sources: potential public health implications. *Molecules*, 23(4), 795.
- [18] **Bouyarmene, H., El Bekkali, C., Labrag, J., Es-Saidi, I., Bouhnik, O., Abdelmoumen, H., ... & Robert, D.** (2021). Photocatalytic degradation of emerging antibiotic pollutants in waters by TiO₂/Hydroxyapatite nanocomposite materials. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101155.
- [19] **Ma, X., & Wang, Z.** (2022). Removal of ciprofloxacin from wastewater by ultrasound/electric field/sodium persulfate (US/E/PS). *Processes*, 10(1), 124.
- [20] **Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S.** (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924.
- [21] **Thakur, K., & Kandasubramanian, B.** (2019). Graphene and graphene oxide-based composites for removal of organic pollutants: a review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(3), 833-867.
- [22] **Catania, F., Marras, E., Giorcelli, M., Jagdale, P., Lavagna, L., Tagliaferro, A., & Bartoli, M.** (2021). A review on recent advancements of graphene and graphene-related materials in biological applications. *Applied Sciences*, 11(2), 614.
- [23] **Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L.** (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC Advances*, 10(26), 15328-15345.

- [24] **Sirajudheen, P., Karthikeyan, P., Ramkumar, K., & Meenakshi, S.** (2020). Effective removal of organic pollutants by adsorption onto chitosan supported graphene oxide-hydroxyapatite composite: A novel reusable adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 114200.
- [25] **DileepKumar, V. G., Sridhar, M. S., Aramwit, P., Krut'ko, V. K., Musskaya, O. N., Glazov, I. E., & Reddy, N.** (2022). A review on the synthesis and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 33(2), 229-261.
- [26] **Lin, K., & Chang, J.** (2015). Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. In *Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications* (pp. 3-19). Woodhead Publishing.
- [27] **Balasubramanian, S., Gurumurthy, B., & Balasubramanian, A.** (2017). Biomedical applications of ceramic nanomaterials: a review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 8(12), 4950-9.
- [28] **Singh, G., Singh, R. P., & Jolly, S. S.** (2020). Customized hydroxyapatites for bone-tissue engineering and drug delivery applications: A review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 94, 505-530.
- [29] **Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., & Menezes, R. R.** (2019). A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica*, 65, 282-302.
- [30] **Piccirillo, C., & Castro, P. M. L.** (2017). Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: Characteristics, performances and future perspectives. *Journal of Environmental Management*, 193, 79-91.
- [31] **Varadavenkatesan, T., Vinayagam, R., Pai, S., Kathirvel, B., Pugazhendhi, A., & Selvaraj, R.** (2021). Synthesis, biological and environmental applications of hydroxyapatite and its composites with organic and inorganic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106056.
- [32] **Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J. M., & Lamonier, J. F.** (2020). Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121139.
- [33] **Pramanik, S., Agarwal, A. K., Rai, K. N., & Garg, A.** (2007). Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process. *Ceramics International*, 33(3), 419-426.
- [34] **Okada, M., & Matsumoto, T.** (2015). Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications. *Japanese Dental Science Review*, 51(4), 85-95.
- [35] **Ylinen, P.** (2006). Applications of coralline hydroxyapatite with bioabsorbable containment and reinforcement as bone graft substitute. *Dissertation, Helsinkin University*.
- [36] **Sassoni, E.** (2018). Hydroxyapatite and other calcium phosphates for the conservation of cultural heritage: a review. *Materials*, 11(4), 557.

- [37] **Kalita, S. J., Bhardwaj, A., & Bhatt, H. A.** (2007). Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 27(3), 441-449.
- [38] **Pu'ad, N. M., Haq, R. A., Noh, H. M., Abdullah, H. Z., Idris, M. I., & Lee, T. C.** (2020). Synthesis method of hydroxyapatite: A review. *Materials Today: Proceedings*, 29, 233-239.
- [39] **Yousif, E., & Haddad, R.** (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. *SpringerPlus*, 2(1), 1-32.
- [40] **Neelgund, G. M., & Oki, A.** (2022). Photocatalytic activity of hydroxyapatite deposited graphene nanosheets under illumination to sunlight. *Materials Research Bulletin*, 146, 111593.
- [41] **Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L. P., ... & Hernandez, F.** (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment*, 642, 842-853.
- [42] **An, X., & Jimmy, C. Y.** (2011). Graphene-based photocatalytic composites. *RSC Advances*, 1(8), 1426-1434.
- [43] **Al Kausor, M., & Chakraborty, D.** (2021). Graphene oxide based semiconductor photocatalysts for degradation of organic dye in waste water: A review on fabrication, performance enhancement and challenges. *Inorganic Chemistry Communications*, 129, 108630.
- [44] **Neelgund, G. M., & Oki, A.** (2022). Photocatalytic activity of hydroxyapatite deposited graphene nanosheets under illumination to sunlight. *Materials Research Bulletin*, 146, 111593.
- [45] **El Bekkali, C., Bouyarmene, H., El Karbane, M., Masse, S., Saoiabi, A., Coradin, T., & Laghzizil, A.** (2018). Zinc oxide-hydroxyapatite nanocomposite photocatalysts for the degradation of ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 364-370.
- [46] **Raja, A., Rajasekaran, P., Selvakumar, K., Arunpandian, M., Kaviyarasu, K., Bahadur, S. A., & Swaminathan, M.** (2020). Visible active reduced graphene oxide-BiVO₄-ZnO ternary photocatalyst for efficient removal of ciprofloxacin. *Separation and Purification Technology*, 233, 115996.
- [47] **Khan, S. A., Arshad, Z., Shahid, S., Arshad, I., Rizwan, K., Sher, M., & Fatima, U.** (2019). Synthesis of TiO₂/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107120.
- [48] **Costa, L. N., Nobre, F. X., Lobo, A. O., & de Matos, J. M. E.** (2021). Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme TiO₂/SnO₂ nanostructures as photocatalyst. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100466.

- [49] Das, S., Ghosh, S., Misra, A. J., Tamhankar, A. J., Mishra, A., Lundborg, C. S., & Tripathy, S. K. (2018). Sunlight assisted photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water using Fe doped ZnO nanoparticles for potential public health applications. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(11), 2440.
- [50] Yu, X., Zhang, J., Zhang, J., Niu, J., Zhao, J., Wei, Y., & Yao, B. (2019). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped Cu₂O particles: analysis of degradation pathways and intermediates. *Chemical Engineering Journal*, 374, 316-327.
- [51] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- [52] Kahraman, E., Aydin, N. E., & Nasun-Saygili, G. (2023). Optimization of 5-FU adsorption on gelatin incorporated graphene oxide nanocarrier and application for antitumor activity. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 80, 104153.
- [53] Dizaj, S. M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., & Adibkia, K. (2015). Box-Behnken experimental design for preparation and optimization of ciprofloxacin hydrochloride-loaded CaCO₃ nanoparticles. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 29, 125-131.
- [54] Vasconcelos, T. G., Henriques, D. M., König, A., Martins, A. F., & Kümmerer, K. (2009). Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: identification and biodegradability assessment of the primary by-products. *Chemosphere*, 76(4), 487-493.
- [55] Gad-Allah, T. A., Ali, M. E., & Badawy, M. I. (2011). Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 751-755.
- [56] Al-Musawi, T. J., Mahvi, A. H., Khatibi, A. D., & Balarak, D. (2021). Effective adsorption of ciprofloxacin antibiotic using powdered activated carbon magnetized by iron (III) oxide magnetic nanoparticles. *Journal of Porous Materials*, 28, 835-852.
- [57] Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018). Fourier transform infrared spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. *Handbook of Materials Characterization*, 317-344.
- [58] Ramadas, M., Bharath, G., Ponpandian, N., & Ballamurugan, A. M. (2017). Investigation on biophysical properties of Hydroxyapatite/Graphene oxide (HAp/GO) based binary nanocomposite for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 199, 179-184.
- [59] Hiremath, P.G., Rajashekhara, S., Binnal, P., & Théodore, T. (2021). Fluoride Contamination in Underground Water and Its Treatment. *Management of Contaminants of Emerging Concern (CEC) in Environment*, 249-280.

- [60] **Beiranvand, M., Farhadi, S., & Mohammadi-Gholami, A.** (2022). Adsorptive removal of tetracycline and ciprofloxacin drugs from water by using a magnetic rod-like hydroxyapatite and MIL-101 (Fe) metal–organic framework nanocomposite. *RSC Advances*, 12(53), 34438-34453.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Zozan GÜL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Eczacıbaşı Tüketim Ürünleri - Ürün Geliştirme Uzman Yardımcısı Ağustos 2022 - Halen
- BASF – Uzun Dönem Stajyer Haziran 2021 – Temmuz 2022

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Gül Z.**, Hayri Şenel T., Kahraman E., Erdöl Aydın N., Nasün Saygılı G., 2022. Photocatalytic Activity of Hydroxyapatite/Graphene Oxide Composite for Degradation of Ciprofloxacin in Aqueous Solution. *International Graduate Research Symposium - IGRS'22*, June 1-3, 2022 Istanbul, Turkey.