EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

TiO_2 İNCE FİLMLERİ İLE KAPLANMIŞ YÜZEYLERİN *Escherichia coli*'ye KARŞI FOTOKATALİTİK BAKTERİSİDAL ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Figen ÖZYILDIZ

Biyoloji Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 401.05.00
Sunuş Tarihi: 29 / 12 / 2006

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sanver EKMEKÇİ

Bornova-İZMİR

Figen ÖZYILDIZ tarafından DOKTORA TEZİ olarak sunulan geliştirilmiş "**TiO_2 İnce Filmleri İle Kaplanmış Yüzeylerin *Escherichia coli*'ye Karşı Fotokatalitik Bakterisidal Etkilerinin İncelenmesi**" başlıklı bu çalışma E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 29…/12…/2006 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri		**İmza**
Jüri Başkanı	**:**	.....
Raportör Üye	**:**	.....
Üye	**:**	.....
Üye	**:**	.....
Üye	**:**	.....

ÖZET

TiO_2 İNCE FİLMLERİ İLE KAPLANMIŞ YÜZEYLERİN *Escherichia coli*'ye KARŞI FOTOKATALİTİK BAKTERİSİDAL ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZYILDIZ, Figen

Doktora Tezi, Biyoloji Bölümü
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Sanver EKMEKÇİ
Aralık 2006, 206 sayfa

Çalışmamızın amacı, TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesinin, *Escherichia coli*'ye karşı bakterisidal etkisinin incelenmesi ve bunlara dop elamanlarının etki faktörünün belirlenmesidir. TiO_2 ince filmleri sol gel daldırma yöntemi kullanılarak sodyum cam substratlar üzerine uygulanmıştır. TiO_2 ince filmlerinin hazırlanmasında kullanılan prekürsör solüsyonu, titanyum tetraizopropoksidin uygun miktarı, solvent olarak propanol ve katalist olarak nitrik asit kullanılarak hazırlanmıştır. Saf olmayan maddelerin TiO_2 tabakasına diffüzyonunu engellemek amacıyla sodyum cam substratlar öncelikle ince bir silika tabakası ile kaplanmıştır. TiO_2 solü içerisine farklı konsantrasyonlarda demir, bakır ve polietilen glikol (PEG 600) eklenerek filmlerin yüzey yapısı modifiye edilmiştir. Daldırarak kaplama ve 120°C'deki ön-fırınlama işlemi 3 kez tekrar edilmiş ve bunu takiben filmler 500°C'de fırınlanmıştır. Prekürsör solüsyona Fe,

Cu, ve PEG ilavesinin ince filmlerin yüzey yapısına ve fotokatalitik aktiviteye olan etkisi araştırılmıştır.

Filmlerin morfolojik yüzey yapısı ve kompozisyonu, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Taramalı Uç Mikroskobu (AFM) ve X-Işınları Kırınım Cihazı (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Yapılan SEM ölçümleri sonucunda silikasız camlar üzerine kaplanan filmlerin homojen olmadıkları ve birçok yerlerinde çatlaklar içerdikleri buna karşın silika kaplı substratlar üzerine hazırlanan filmlerin homojen ve çatlaksız oldukları saptanmıştır. 500°C'lik ısıl işlemden sonra PEG eklenen filmler poröz yapıda olmuştur. Demir ve bakır ile yapılan doplama, dop edilmeyen TiO_2 örneklerinin düz yüzeyini poröz ve sünger-benzeri bir yapıya dönüştürmüştür. Örneklerin AFM ölçümlerinde homojen bir kümeleşme tespit edilmiştir. PEG içermeyen filmlerin pürüzlülük değerleri 15,579-71,725 nm arasında değişiklik göstermiştir fakat PEG eklendiğinde bu değerler 0,5559 nm'ye kadar düşmüştür. XRD analizleri, 500°C'de fırınlanan bütün filmlerin anataz formda olduklarını göstermiştir.

Uzun dalga boylu UV ışığı (365 nm) ile ışınlanan TiO_2 ince filmlerinin antibakteriyel etkinliği, model olarak *E. coli* ATCC 23999 kullanılarak araştırılmıştır. Bakteriyel solüsyondan 50 µl alınarak TiO_2 kaplı substratlar üzerine pipetlenmiş ve kurumayı engellemek amacıyla hava geçirmeyen ve ışınlanan bir düzeneğe yerleştirilmiştir. Bu düzenek, yaklaşık 360 nm civarında pik veren ve ışık yoğunlu UV radiometer (UVP) ile ölçülerek 1 mW/cm^2'ye ayarlanan 20 W siyah ışık (UVP Upland, CA 91786, Model XX-20 BLB) ile ışınlanmıştır. 30, 60, 90, 120, dakikalık ışınlama periyotlarından sonra fosfat tamponu kullanılarak

hücreler cam yüzeyinden yıkanmıştır. Canlı kalan hücre sayısını tespit etmek için, toplanan hücrelerin uygun bir dilüsyonu Brain Heart Infussion Agar ortamında 37°C'de 48 saat süreyle inkübe edilmiştir.

Yapılan sayısal analizler, filmlerin kompozisyonuna ve karakteristiklerine bağlı olarak 30 dakikalık UVA ışınlaması sonucunda TiO_2 ince filmlerinin gösterdikleri bakteriyel inhibisyonun % 43,47–95,21 arasında değiştiğini göstermiştir. TiO_2 kaplı filmlerin etkinliği, bakteriyel inhibisyon oranı % 17,36–85,21 arasında değişen TiO_2 kaplı olmayan filmlerden belirgin ölçüde yüksek olmuştur. SiO_2 koruyucu filminin, TiO_2 tabakasına Na iyon diffüzyonunu önlemede çok etkili olduğu bulunmuştur. Sodyum cam substratları üzerine kaplanan TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivitesi, Na iyonlarının termal diffüzyonundan dolayı daha düşük olmuştur. TiO_2 ince filmlerinin fotokatalitik aktivitesi Cu ve PEG (600) doplanmasıyla artmış, Fe doplanmasıyla düşmüştür. Fe doplu kaplamalar en düşük antibakteriyel aktiviteyi gösterirken Cu doplu kaplamalar en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Cu/TiO_2 filmi üzerindeki *E. coli* ATCC 23999'nın canlılık oranı 30 dakikalık ışınlama sonucunda belirlenemeyen düzeye inmiştir.

Bu sonuçlar, TiO_2 ince filmlerinin fotoindüklenmiş bakterisidal etkisinin filmlerin karakteristiklerine bağlı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: titanyum dioksit, ince filmler, sol-jel, daldırma-kaplama, fotokatalizis, metal doplama, *Escherichia coli*

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC BACTERICIDAL EFFECTS AGAINST *Escherichia coli* BY TiO_2 THIN FILMS COATED SURFACES

ÖZYILDIZ, Figen

PhD in Biology

Supervisor: Prof. Dr. Sanver EKMEKÇİ

December 2006, 206 p.

The aim of our study is to investigate the photocatalytic activity and bactericidal effects against *Escherichia coli* of TiO_2 thin films and to determine the force of dopants to these effects. In this study,titanium dioxide thin films were prepared using a sol-gel dip-coating tecnique on soda-lime glass substrates. Precursor solution for TiO_2 thin films were prepared using the proper amount of titanium tetraisopropoxide , propanol as a solvent and nitric acid as a catalyst. The soda-lime glass substrates were first coated with a thin layer of silica to prevent impunty diffusion to TiO_2 layer. The surface structures of the films were modified by adding different concentration of iron, copper and polyethylene glycol (PEG 600) into TiO_2 sol. Dip coating and pre-annealing at 120°C were repeated 3 times and then the films were post-annealed at 500°C for 1 hour. The effects of Fe, Cu and PEG addition to the precursor solution on the surface

structure and photocatalytic activity of the resultant thin films were investigated.

The morfology of surface structure and composition of the films were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Diffraction (XRD). The film prepared on soda-lime glass without silica was non-uniform and having cracks at many places whereas the film prepared on silica coated substrates was uniform and without cracks. After PEG was added, porous structures developed in the films and doping with iron and copper changes the flat surfaces in the undoped TiO_2 samples to porous, sponge-like surfaces after thermal treatment at the 500°C. From the AFM images of the samples a uniform agglomeration was observed. The roughness profiles (RMS) of the film surfaces without PEG have been measered in the range of 15.579 to 71.725 nm.but when PEG was added, the values have been decreased to 0.5559 nm. XRD pattern showed that all TiO_2 films displayed the characteristic diffraction peaks of anatase structure annealed at 500°C.

The antibacterial efficiency of longwave UV-irradiated (365 nm) TiO_2 thin films was investigated using *E. coli* ATCC 23999 as a model. A 50 µl of the bacterial solution ($3.0x10^8$ cfu/ml) was pipetted onto TiO_2 coated substrates and placed in an air tight illumination chamber to prevent drying. This chamber was illuminated with 20W black light (UVP Upland, CA 91786, Model XX-20 BLB); the light intensity, which peaks at around 360 nm, was 1.0 mW/cm^2, which was measured using a UV radiometer (UVP). After each illumination time period for 30, 60, 90, 120,

min. the cells were washed from the glass surface in a steril petri dish using phosphate buffer solution (PBS). An appropriate dilution of the collected cells were incubated at 37°C for 48 h in Brain Heart Infussion Agar medium to determine the number of viable cells in terms of cfu.

The quantitative experiments show that bacterial inhibiton of TiO_2 thin films varies between % 43.47-95.21 after 30 min.UVA illumination Depending on the composition and characteristics of the films. The efficiency is remarkably higher than that without a TiO_2 film in which light causes bacterial inhibition between % 17.39–85.21. It was found that SiO_2 film precoating is very effective to prevent Na ion diffusion into TiO_2 layer. TiO_2 thin films coated on soda-lime glass substrates exhibited lower photocatalytic activity due to the thermal diffusion of Na ion. The photocatalytic activity of the TiO_2 thin films increased with Cu and PEG (600) doping and decreased with Fe doping. Fe doped coatings exhibited the lowest antibacterial activity whereas Cu doped coatings exhibited the highest. The survival ratio for *E. coli* ATCC 23999 in the liquid film on the Cu/TiO_2 film under black light illumination decreased to a neglible level within 30 min. The results indicated that the photoinduced bactericidal efficiency of TiO_2 thin film probably depended on the characteristics of the films.

Key words: titanium dioxide, thin films, sol-gel dip-coating, photocatalysis, metal doping, *Escherichia coli*

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince bana destek olan, hiçbir zaman yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Sanver EKMEKÇİ, Sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail KARABOZ ve Sayın Doç. Dr. Mustafa GÜDEN'e, deneyler sırasında gerekli koşulların sağlanmasında, yapılan ölçümlerin yorumlanmasında ve tezin yazım aşamasında yardımcı olan Övünç AKİL'e, İYTE Malzeme Mühendisliği Araş. Gör. Sinan YÜKSEL ve Mücahit SÜTÇÜ İYTE Kimya Mühendisliği Araş. Gör. Özlem ÇAĞLAR'a, İYTE Malzeme Araştırma Merkezi ve Ege Üniversitesi Biyoloji Bölümü Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak yanımda olan ve büyük bir fedakârlık, sabır gösteren sevgili annem Bedriye ÖZYILDIZ'a ve babam Yaşar ÖZYILDIZ'a, her zaman yanımda olan desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kardeşim Bilgen AKİL'e, ablam Çiğdem ÖZYILDIZ'a ve sevgili arkadaşım Hafize EFENDİLER'e tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımı sürdürmem için gerekli desteği esirgemeyen İzmir Fen Lisesi Müdürü Sayın Hülya ERTÜRK KOÇ'a, İzmir Bornova Anadolu Lisesi Müdürü Sayın Sefer AKTAŞ'a, tüm idareci arkadaşlara ve öğretmen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **V**
ABSTRACT ..... **IX**
TEŞEKKÜR ..... **XIII**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **XXI**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **XXVII**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **XXIX**

1.GİRİŞ **1**

2. LİTERATÜR ÖZETİ **8**

2.1. Fotokatalizin Tanımı 8
2.2. Fotokatalist Olarak TiO_2 9
2.3. TiO_2'in Etki Mekanizması 12
2.3.1. Hidroksil Radikali ($^{\bullet}OH$) ve Reaktif Oksijen Türlerinin Reaksiyonları 15
2.3.1.1. Elektron (e^-) ve Pozitif Boşluk (h^+) 15
2.3.1.2. Hidroksil Radikali ($^{\bullet}OH$) ve Süperoksit ($^{\bullet}O_2^-$) 16
2.3.1.3. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) 16
2.4. Hedef Mikroorganizmaların Yapısı 17

İÇİNDEKİLER (Devamı)

Sayfa

2.4.1. Bakteriler 17
2.4.2. Funguslar 19
2.4.3. Virüsler 20
2.4.4. Kanser Hücreleri 21
2.5. TiO_2 ve Fotokatalitik Kimyanın Biyolojik Etkileri 22
2.5.1. TiO_2 PartiküllerininToksisite Çalışmaları 22
2.5.2. Hücre Ölümünün Mekanizması 23
2.5.2.1. CoA'nın Oksidasyonu 23
2.5.2.2. Hücre Çeperi ve Hücre Membranının Hasarı 24
2.5.2.3. Hücresel Moleküllerin Fotokatalitik Hasarı ... 31
2.5.3. Bakteri, Fungus ve Mayalar 32
2.5.4. Dental Uygulamalar 45
2.5.5. Tümör Hücreleri 46
2.5.6. Virüsler 47
2.6. Üretim Yöntemleri 49
2.6.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları 51
2.6.2. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları 52
2.6.3. Kaplama Teknolojileri 53
2.6.3.1. Sol-Jel İle Film Kaplama Yöntemleri 54
2.6.3.1.1. Püskürtme yöntemi 54
2.6.3.1.2. Akıtma yöntemi 55

İÇİNDEKİLER (Devamı)

Sayfa

2.6.3.1.3. Döndürme yöntemi 55
2.6.3.1.4. Sabit Rulo yöntemi 55
2.6.3.1.5. Rulo yöntemi 56
2.6.3.1.6. Baskı yöntemi 56
2.6.3.1.7. Daldırma Kaplama Metodu 56
2.7. TiO_2'in Modifikasyonu..... 58
2.7.1. Demir ve Polietilen Glikol (PEG) İlavesinin Filmlerin Optik Özelliklerine ve Mikroyapısına Olan Etkisi..... 60
2.7.2. Modifiye Edilen Filmlerin Fotokatalitik Aktivitesi..... 61
2.7.3. Fotokatalitik Nanokompozitler Aracılığıyla Bakteriyel Endosporların İnaktivasyonu..... 63
2.7.4. İmplant Kaynaklı Enfeksiyonların Önlenmesinde Kullanılan TiO_2 Kaplamaları..... 64
2.8. Uygulama Alanları..... 67
2.8.1. Kendini Temizleyebilen Yüzeyler..... 67
2.8.1.1. Su Sevmez Yüzeyler..... 68
2.8.1.2. Su Sever Yüzeyler 68
2.8.2. Havanın Temizlenmesi 70
2.8.3. Kokuyu Giderme 71
2.8.4. Suyun Arıtılması..... 71

İÇİNDEKİLER (Devamı)

Sayfa

2.8.5. Su Ürünleri Endüstrisinde 72
2.8.6. Gıda Endüstrisinde 72
2.8.7. Diğer Uygulamalar 72

3. MATERYAL VE METOT 74

3.1. Materyal 74
3.1.1. İnce Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Solüsyonlar 74
3.1.2. Antibakteriyel Testte Kullanılan Besiyerleri 77
3.1.3. Antibakteriyel Testte Kullanılan Çözeltiler ve Tamponlar 79
3.1.4. Bakteri Kültürü 80
3.1.5. İnce Filmlerin Hazırlanmasında ve Karakterizasyonunda Kullanılan Aletler 80
3.1.6. Antibakteriyel Testte Kullanılan Aletler 81
3.2. Metot 83
3.2.1. Kaplanacak Camların Temizlenmesi 83
3.2.2. Camların Silika ile Kaplanması 84
3.2.3. TiO_2 İnce Filmlerinin Hazırlanması 84
3.2.4. TiO_2 İnce Filmlerinin Karakterizasyonu 87
3.2.5. İnce Filmlerin Antibakteriyel Aktivitesinin İncelenmesi 87

İÇİNDEKİLER (Devamı)

Sayfa

3.2.5.1. Bakteri Kültürünün Fotokatalitik İncelemeler İçin Hazırlanması 87
3.2.5.2. Fotokatalitik Dezenfeksiyon 88
3.2.5.3. Canlı Kalan Bakteri Sayısının Tespiti 89

4. BULGULAR 91

4.1. TiO_2 İnce Filmlerin Elde Edilmesi 91
4.2. TiO_2 İnce Filmlerinin Karakterizasyonu 92
4.2.1. SEM Analizleri 92
4.2.2. XRD Sonuçları 98
4.2.3. AFM Sonuçları 106
4.3. Farklı Özellikteki TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 110
4.3.1. TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 110
4.3.2. TiO_2+PEG (600) İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları. 113
4.3.3. SiO_2+TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 115
4.3.4. SiO_2+TiO_2+PEG (600) İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları. 117

İÇİNDEKİLER (Devamı)

Sayfa

4.3.5. TiO_2+Fe İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 119
4.3.6. TiO_2+Fe+PEG (600) İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 121
4.3.7. SiO_2+TiO_2+Fe İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 123
4.3.8. SiO_2+TiO_2+Fe+PEG (600) İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 125
4.3.9. TiO_2+Cu İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 127
4.3.10. TiO_2+Cu+PEG (600) İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları 129

5. TARTIŞMA 132

6. ÖNERİLER 190

KAYNAKLAR DİZİNİ 193

ÖZGEÇMİŞ 206

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. Ultraviyole (UV) ışın tipleri 3

Şekil 2.1. TiO_2'nın kristal yapıları 10

Şekil 2.2. Bir yarı iletken partikül üzerinde meydana gelen temel prosesler 15

Şekil 2.3. (a-c). TiO_2 filmi üzerindeki *E. coli*'nin fotoöldürme prosesinin şematik görünümü 26

Şekil 2.4. Işık ve TiO_2'in *E. coli*'nin lipit peroksidasyonu üzerine olan etkisi 27

Şekil 2.5. Sıcaklık artışının Gram pozitif bakterilerin fotokatalitik dezenfeksiyonu üzerindeki etkisi, TiO_2 (0,5 g/l) 36

Şekil 2.6. Sıcaklık artışının Gram negatif bakterilerin fotokatalitik dezenfeksiyonu üzerindeki etkisi TiO_2 (0,5 g/l) 37

Şekil 2.7. *E. coli*'nin zamana bağlı olarak güneş ışığı aracılığıyla inaktivasyonu. Başlangıç hücre konsantrasyonu 10^7 cfu/ml, TiO_2 (0,75 g/l) 39

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.8. TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun elmalardaki *Penicillium* çürüklüğünün gelişimi üzerine olan etkisi n = 10 örnek.....41

Şekil 2.9. Depolama süresince domateslerde görülen meyve çürüklük gelişiminin boyutu 43

Şekil 2.10. 30 dakika UV ışınlaması ve 1 mg/ml TiO_2 konsantrasyonunda farklı bakterilerin hücre canlılığının kıyaslanması.....45

Şekil 2.11. Daldırma kaplama yönteminin basamakları 57

Şekil 2.12. TiO_2 üzerine dop edilen metalin fotokatalitik prosese olan etkisi 59

Şekil 2.13. Cam üzerine kaplanan Fe^{3+} doplu TiO_2 ince filmlerinde UV ışınlaması sonucunda canlı kalan bakteri sayısı.....63

Şekil 2.14. Bakır iyonunun farklı dilüsyonları ile yapılan büyüme inhibisyon deneyi 65

Şekil 2.15. Kaplanmayan, kaplanan ve supernatant büyüme ortamındaki *S. aureus* ATCC 25923'ün üremesi 66

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. Bakterilerin fotokatalitik inaktivasyonu için kullanılan cam düzenek 82

Şekil 3.2. Fotokatalitik proseste kullanılan UVA (UVP Upland, CA 91786, Model XX – 20 BLB) ışık kaynağı. 82

Şekil 3.3. UV radiometer (UVP)..... 83

Şekil 3.4. TiO_2 ince filmlerinin hazırlanışını gösteren akış şeması 85

Şekil 3.5. Işınlama düzeneğinin şematik görünümü 89

Şekil 3.6. Fotokatalitik işlem boyunca cam düzeneğin görünüşü 89

Şekil 3.7. İnce filmlerin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesinde izlenen yol..... 90

Şekil 4.1. İnce film ile kaplanan (solda), kaplanmayan (sağda) cam örnekleri 92

Şekil 4.2. Farklı ince filmlerin SEM fotoğrafları..... 94

Şekil 4.3. Farklı ince filmlerin X-ışını saçılım spektrumları 100

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Şekil **Sayfa**

Şekil. 4.4 Farklı sıcaklıklarda ısıl işlemden geçirilmiş TiO_2+Cu ince filmlerinin X-ışını saçılım spektrumları 103

Şekil 4.5. Farklı TiO_2 ince filmlerinin yüzey analizini (solda) ve üç boyutlu yapısını (sağda) gösteren AFM fotoğrafları..... 107

Şekil 4.6. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-1 ince filmleri üzerindeki *E. coli'*nin canlılık oranları..... 112

Şekil 4.7. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda TiO_2 ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı..... 112

Şekil 4.8. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-2 ince filmleri üzerindeki *E. coli'*nin canlılık oranları..... 114

Şekil 4.9. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-3 ince filmleri üzerindeki *E. coli'*nin canlılık oranları..... 116

Şekil 4.10. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda SiO_2+TiO_2 ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı. a)sadece ışık b) TiO_2+ışık 117

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.11. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-4 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları. 119

Şekil 4.12. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-5 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları. 121

Şekil 4.13. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-6 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları. 122

Şekil 4.14. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-7 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları. 124

Şekil 4.15. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-8 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları. 126

Şekil 4.16. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda SiO_2+TiO_2+Fe+PEG (600) ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı..... 127

Şekil 4.17. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-9 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları. 129

Şekil 4.18. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2-10 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları. 131

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.19. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda TiO_2+Cu+PEG (600) ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı.....131

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 1.1. Değişik dezenfeksiyon metotlarının mikropları uzaklaştırma ya da öldürme yolları..... 2

Çizelge 2.1. Işınlanmış TiO_2 üzerindeki bir fotokatalitik prosesin mekanizması..... 14

Çizelge 2.2. Fotokatalitik testlerde denenen organizmalar 48

Çizelge 2.3. Su sever yüzey uygulamaları 69

Çizelge 4.1. Elde edilen ince film çeşitleri. 91

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlemden geçirilmiş farklı TiO_2 ince filmlerinin kristal faz sonuçları 99

Çizelge 4.3. Farklı ince filmlerin AFM ölçümleri sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülük (RMS_{rms}) değerleri..... 106

Çizelge 4.4. TiO_2–1 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları..... 111

Çizelge 4.5. TiO_2–2 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları..... 114

Çizelge 4.6. TiO_2–3 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları..... 116

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devamı)

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.7. TiO_2–4 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları. 118

Çizelge 4.8. TiO_2–5 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları. 120

Çizelge 4.9. TiO_2–6 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları. 122

Çizelge 4.10. TiO_2–7 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları. 124

Çizelge 4.11. TiO_2–8 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları. 126

Çizelge 4.12. TiO_2–9 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları. 128

Çizelge 4.13. TiO_2–10 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları. 130

KISALTMALAR DİZİNİ

AFM : Taramalı Uç Mikroskobu

Bİ : Bakteriyel İnhibisyon

cfu : Koloni Oluşturma Birimi

CVD : Kimyasal Buhar Depozisyonu

EDX : Enerji Dağıtan X-Işınları

MDA : Malonaldehit

ONPG : o-nitrofenol β-D-galaktopiranosidaz

PEG : Polietilen Glikol

ROT : Reaktif Oksijen Türleri

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

SiO_2 : Silisyum Dioksit

SOD : Süperoksit Dismutaz

THM : Trihalometan

TiO_2 : Titanyum dioksit

UV : Ultraviyole

XRD : X-Işınları Kırınım Cihazı

1.GİRİŞ

Mikroorganizmalardan korunmak için mikrobiyal populasyonun kontrol alınması gerekmektedir. Suda, havada, yüzeyler üzerinde veya biyolojik bir konukçuda bulunan mikroorganizmaları uzaklaştırmanın veya öldürmenin gerekli olduğu birçok durum bulunmaktadır. Doğal su kaynakları, çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik öğelerden oluşmaktadır. Özellikle tatlı su kaynakları kısıtlı olduğunda, atık suların yeniden kazanılması çok daha fazla önem taşımaktadır. Suyun dezenfeksiyonu, hem insanların direkt olarak tüketimi, hem de insan ve hayvanlar tarafından tüketilen ürünlerin üretilmesi için gereklidir. Tıbbi uygulamalarda, biyolojik kontaminasyonun önlenmesinin gerekli olduğu üretim proseslerinde ve enfeksiyon ajanlarına duyarlı bitki ve hayvanların üretim uygulamalarında, havanın dezenfeksiyonuna gerek duyulmaktadır (Blake ve ark., 1999).

Gelişmiş ülkelerde suyun dezenfeksiyonunda kullanılan en yaygın yöntemler klorlama ve ozonlamadır. Bunun yanısıra germisidal lambalar da (254 nm) geliştirilmiş ve geniş çapta kullanılmaktadır. Havanın dezenfeksiyonu, germisidal lambalar veya filtreler (yüksek etkinlikteki hava taneciği, HEPA) aracılığıyla yapılabilmektedir. Biyositler, soğutma tanklarında ve soğutmalı su sistemlerinde biyofilm gelişmesinin kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzeyler; ozon muamelesi, UV ışığı ile ışınlama, dezenfektanlarla yıkama veya sıcaklık uygulaması ile mikroorganizmalardan arındırılabilmektedir (Blake ve ark., 1999).

Klorlama, ozonlama ve UV ışığı ile parçalama gibi genel dezenfeksiyon metotları çeşitli sınırlamalara sahiptir. Klor ve organik materyallerin etkileşimi sonucu yan ürün olarak kloroorganik bileşikler ile trihalometan (THM) oluşmaktadır. Bu oluşan bileşikler kanserojen kimyasallar oldukları için, alternatif metotlara ilgi son yıllarda artmıştır. İçme suyundaki patojenler, kum filtrasyonu ardından, klor ve ozon filtrasyonu yolu ile uzaklaştırılmaktadır (Blake ve ark., 1999).

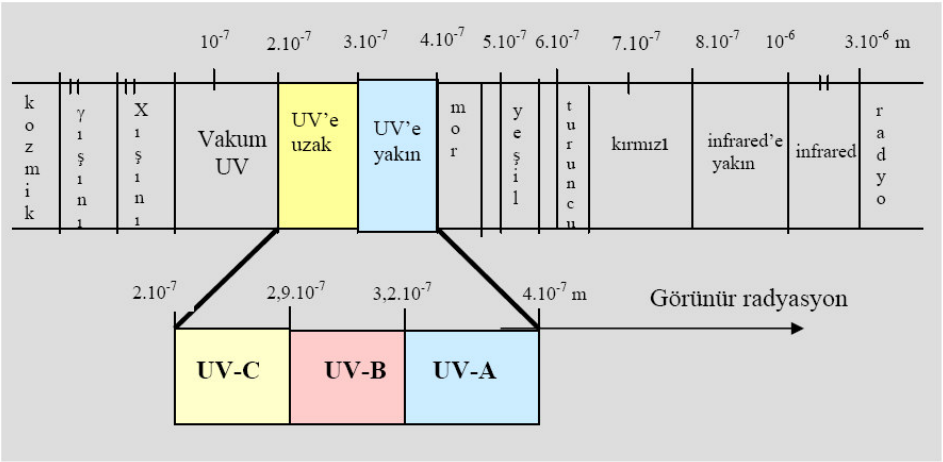
Çeşitli dezenfeksiyon metotları için mikrobiyal uzaklaştırma veya öldürme etkilerinin mekanizması Çizelge1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Değişik dezenfeksiyon metotlarının mikropları uzaklaştırma ya da öldürme yolları; a) Uzun dalga boylu UV ışığı bazı duyarlı organizmalar üzerinde öldürücü etkiye sahip olabilmektedir (Blake ve ark., 1999).

Yöntem	$OH^{\cdot}$	$O_2^{\cdot -}$,H_2O_2	Cl	hv
UV(254 nm)				X
Klor			X	
TiO_2(300-380 nm)	X	X		(a)
TiO_2 (254 nm)	X	X		X

Bu prosesler, içme suyu dağıtım şebekesine patojenlerin girme olasılığını azaltmaktadır. Fakat bu metodun klora dirençli mikroorganizmaları uzaklaştırma yeteneği konusunda şüpheler bulunmaktadır. Klorlama prosesini takiben dezenfeksiyon sağlayan ürünlere ilgi artmıştır. Son yıllarda TiO_2 katalizinin, içme suyu üretim işlemlerinde alternatif ya da tamamlayıcı bir yöntem olduğu düşünülmektedir (Blake ve ark., 1999).

Günümüzde kullanılan dezenfeksiyon metotlarından biri de uygun dalga boylu UV ışığının kullanımıdır. UV ışığı, görünür ışıktan daha kısa fakat X ışınlarından daha uzun dalga boyuna (40-400 nm) sahip bir elektromanyetik radyasyondur. Şekil 1.1'de UV ışın tipleri verilmiştir (Kurumlu,1998).



Şekil 1.1. Ultraviyole (UV) ışın tipleri (Kurumlu, 1998).

UV radyonunun insana sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri düşünüldüğünde UV dalga boyları genellikle üçe ayrılmaktadır:

1. UVA (380–315 nm) ışığı "siyah ışık" veya "uzun dalga boylu ışık" olarak da isimlendirilmektedir. UVA'nın çok az bir kısmı atmosfer tarafından absorbe edilmektedir. UVA ışığı adi camdan geçebilmekte ve UVB ışığına oranla cildin daha derin tabakalarına girerek cilt kırışıklıklarının birincil sebebi olarak düşünülmektedir.

2. UVB (315–280 nm) ışığı "orta dalga boylu" ışık olarak da isimlendirilmektedir. Atmosfer tarafından tamamen absorbe edilemediği için en

fazla hasar oluşturan UV çeşididir. UVB'nin sahip olduğu enerji miktarı hücresel DNA'yı hasara uğratabilmek için yeterli düzeydedir. Hücre nükleusunda bulunan proteinler birçok DNA hasarını tamir edebilmekte fakat tamir edilemeyen genetik hasarlar deri kanserine sebep olabilmektedir.

3. UVC (<280 nm) ışığı "kısa dalga boylu" veya "germisidal ışık" olarak da isimlendirilmektedir. En tehlikeli UV ışık çeşitidir. UVC atmosfer tarafından tamamen absorbe olduğundan doğal çevrede görülmemektedir. UVC ışığının uygulama esnasında sağlık için tehlikeli olmasından, penetrasyon derinliğinin yetersizliğinden ve direk uygulama gerektirmesinden dolayı dezenfeksiyon işlemlerinde pek tercih edilmemektedir (Kuhn ve ark., 2003).

UV ışınları mikroorganizmalar üzerinde mutajenik ve öldürücü etkiye sahiptir. Öldürücü etki, UV ışınlarının dalga boyu şiddetine ve mikroorganizmanın ışınlara maruz kalma süresine bağlıdır. UV ışınlarının mikroorganizmalar üzerinde en etkili olduğu dalga boyu 253,7 nm'dir. Bu dalga boyunda UV absorbansı maksimum düzeydedir. UV ışınları direkt olarak mikroorganizma DNA'sı üzerinde etkilidir. Bu ışınlar, bitişik timin bazları arasında kovalent bağların oluşmasına yol açarak, timidin dimerlerinin üretilmesine sebep olmaktadır. Timidin dimerleri normal olarak eşleşememekte ve bu da DNA heliksinin bozulmasına, replikasyonda hatalara ve protein sentezinin bloke olmasına yol açmaktadır. UV tarafından hasara uğratılan hücrelerin, iki farklı DNA tamir mekanizmaları vardır. Birincisi fotoreaktivasyon veya fototamir olarak bilinmektedir ve 300-500 nm'nin altındaki dalga boyuna maruz bırakılmış hasarlı hücrelerde ortaya çıkmaktadır. Reaktivasyonun 2. mekanizması karanlıkta meydana gelmekte ve kesip-tekrar sentezleme ile postreplikasyon tamir proseslerini içermektedir. Her iki durumda da farklı

enzimler (fotoliyaz, ligazlar, DNA polimeraz, ekzonükleaz, endonüklez vs.) pirimidinlerin fotodimerizasyon UV hasarını, monomerik pirimidin oluşturmak suretiyle geri dönüştürmektedirler (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Kontamine olmuş hava ve sudaki organik bileşikleri parçalamak amacıyla fotokatalistlerin kullanımı son 25 yıldır büyük önem kazanmıştır. Fotokatalizleme, yarı iletken taneciklerle ışığın etkileşimi esasına dayanan bir teknolojidir. Bu işlem yalnızca bakterileri yok etmekle kalmaz, aynı zamanda sudaki kimyasal kirlilikleri de yok eden oksidatif türlerin üretimini gerçekleştirir. Birçok yarı iletken üzerinde yapılan fotokataliz testlerinin sonucunda TiO_2'in UV ışık altındaki güçlü oksidasyon yeteneği, kimyasal stabilitesi ve toksik olmaması sebebi ile fotokataliz için en uygun yarı iletken olarak belirlenmesini sağlamıştır (Seven, 2003).

Bilim ve endüstri çevreleri TiO_2'e dayalı fotokatalizin hava ya da su arıtılması ile ilgili olarak çeşitli alanlarda, çevresel problemleri çözmek için yardımcı olabileceği görüşünde birleşmektedirler. Şimdiye kadar bulunan en iyi heterojen fotokatalizör TiO_2 olmuştur (Seven, 2003).

TiO_2 benzersiz fotoaktif özellikleri nedeniyle, su ve havanın temizlenmesi, antibakteriyel, koku giderici ajan, gıda endüstrisinde katkı maddesi ve koruyucu ajan gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik ve inşaat endüstrisi, TiO_2'in fotobakterisidal etkileri ile özellikle ilgilenmektedir. Çünkü mikrobiyolojik olarak duyarlı çevrelerde (hastane, üretim ya da deney çevreleri gibi) TiO_2'in kullanılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. Buralarda, biyolojik kirliliğin önlenmesi büyük önem taşımaktadır (Seven, 2003).

Yapılan çalışmalarda genellikle toz halindeki TiO_2 kullanılmıştır. Fakat TiO_2 fotokatalisti suya partikül şeklinde eklendiğinde şu problemlerle karşılaşılmıştır:

1. Yüksek maliyetteki ışığa ihtiyaç duyulması.
2. Her reaksiyon sonunda katalistin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması.
3. Reaksiyon boyunca katalistin homojen dağılımının sağlanması.

Bu çalışmada dikkatler, farklı substratlar üzerine kaplanan ve oldukça zayıf UV ışığı altında fotokatalitik reaksiyonlar gösteren TiO_2 ince filmlerinin üzerine odaklanmıştır. Bu filmlerin, tipik yaşam ortamında bulunan UV ışığının absorpsiyonu vasıtası ile kokuyu uzaklaştırma, bakterisidal etki ve kendini temizleyebilme gibi fonksiyonlar gösterebildikleri belirtilmiştir. Kendini temizleyebilen ve bakterisidal özelliklere sahip TiO_2 kaplanmış seramiklerin ticari bir pazar oluşturdukları rapor edilmiştir (Kikuchi ve ark., 1997).

İmmobilize edilmiş TiO_2'in fotokatalitik aktivitesini etkileyen bazı faktörlerlerin olduğu belirtilmiştir. Bu faktörler şöyle özetlenebilir:

1. TiO_2'in daha derindeki tabakalarına O_2 difüzyonu sınırlanmaktadır.
2. İmmobilize edilmiş TiO_2 ışınlama sonucu meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu arttırabilmektedir.
3. Bakterilerle ve ışıkla etkileşen TiO_2'in spesifik yüzey alanı azalmaktadır.

4. Katalizör fiksasyonundan dolayı hücre içi hasara yol açmak amacıyla bakterilerin içine küçük TiO_2 taneciklerinin (30-50 nm) penetrasyonu engellenmektedir.

5. Mikrop ve immobilize TiO_2 arasındaki ortalama mesafenin artması, süspande haldeki TiO_2'ye kıyasla OH^- radikallerinin etki hızının azalmasına sebep olmaktadır.

6. Işığın, bakteriyel süspansiyon ile temas halinde olan TiO_2 tabakalarına ulaşmak için izlediği yol artmaktadır. Bu artışın nedeni, ışık kaynağının sistemin dışında olmasıdır (Rincon ve Pulgarin, 2003).

TiO_2, solar spektrum enerjisinin yalnızca % 5'ni absorbe etmektedir. Bu nedenle yüzey yapısının modifikasyonu aracılığı ile fotokatalitik aktivitenin arttırılması için çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Metal iyonlarının veya organik polimerlerin dop edilmesi ile yapılan yüzey modifikasyonunun TiO_2'in fotokatalitik aktivitesini arttıran bir yol olduğu kanıtlanmıştır (Sonawane, Kale ve Dongare, 2004).

Yapılan çalışmada TiO_2, Fe/TiO_2, Cu/TiO_2 ince filmlerinin sol-jel daldırma yöntemi ile hazırlanması ve PEG (600) ekleyerek yüzeylerin modifikasyonunu gerçekleştirmek hedeflenmiştir. Fe, Cu ve PEG (600) eklemek suretiyle filmlerin yüzey ve optik özelliklerini değiştirmek ve bu filmlerde fotokatalitik aktivite sonucu meydana gelen antibakteriyel etkileri araştırmak amaçlanmıştır. Böylece, elde edilecek TiO_2 ince filmlerinin, mikroorganizmaların kontrolünde alternatif bir yöntem olabileceği düşünülmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Fotokatalizin Tanımı

Başlangıçta fotokimya global enerji krizini çözmek amacı ile geliştirilmiştir. Solar enerjiyi elektrokimyasal enerjiye dönüştürmedeki etkinlikleri, fotokatalitik reaksiyon boyunca stabil olmaları ve değişmemeleri sebebi ile yarı iletkenler fotokatalist olarak kullanılmışlardır (Hsu ve Sheu, 2004).

Yarı iletkenler, elektronlar ile dolu valans bant (VB) ve boş iletkenlik (CB) bandına sahiptirler. Bu bantlar bir enerji boşluğu ile birbirinden ayrılırlar. Valans bandından iletkenlik bandına elektron transferi için, yarı iletken tarafından absorplanan fotonun enerjisi, yarı iletkenin valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bu boşluğun enerji değerinden büyük olmalıdır (Hsu ve Sheu, 2004).

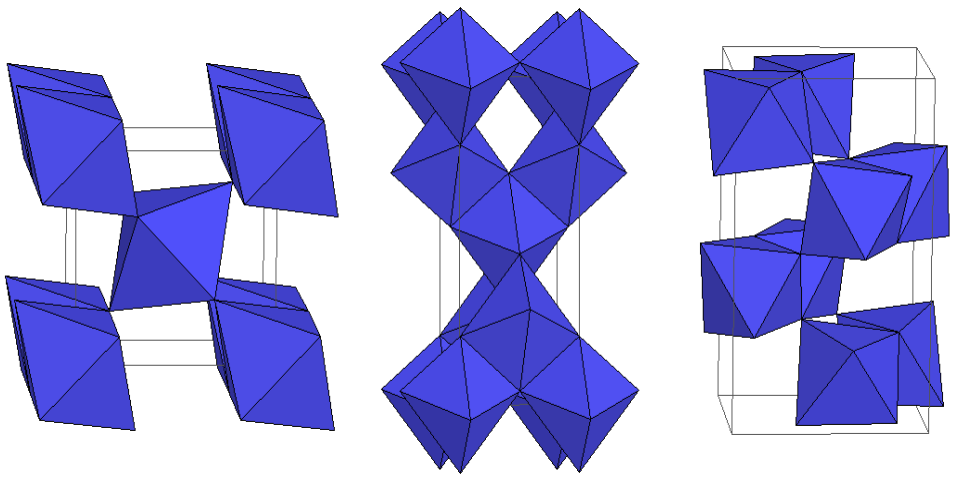
Fotokatalitik reaksiyon; bir katalist aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferidir. Kısaca fotokatalist, ışıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiği bir yarı iletkendir. Fotokatalizin temel fonksiyonu aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını arttırmaktır (Hsu ve Sheu, 2004).

2.2. Fotokatalist Olarak TiO_2

TiO_2'in fotoelektrokimyasal araştırmalarına 1960'ların sonlarında başlanmıştır. Bunu takiben 1972 yılında Fujishima ve arkadaşları TiO_2'in fotokatalitik özelliklerini bulmuşlardır. TiO_2'in yüzeyi ışınlandığı zaman, su hidrolizi meydana gelmekte ve bu olay Honda-Fujishima etkisi olarak adlandırılmaktadır. Bundan sonra kontamine olmuş su ve havadaki organik komponentleri uzaklaştırmak ve organik komponentlerin kısmi oksidasyonunu sağlamak amacıyla, TiO_2'in uygulamaları yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bugün insanlar fotokatalist hakkında konuştuklarında bu genellikle TiO_2 anlamına gelmektedir. TiO_2 günlük yaşamımızın temel materyellerinden biridir. Gıda maddeleri, kozmetikler ve boyalarda beyaz pigment olarak geniş çapta kullanılmaktadır. TiO_2, United States Food and Drug Adminstration (FDA) tarafından onaylanmış ve insan için zararsız, güvenilir bir madde olarak kabul edilmiştir (Hsu ve Sheu, 2004).

TiO_2 üç kristal formda bulunmaktadır: rutil, anataz ve brokit. Şekil 2.1'de TiO_2'nin kristal yapıları gösterilmektedir. Brokitin ortorombik kristal yapıya sahip olmasına karşın rutil ve anataz tetragonal kristal yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda, yaklaşık 915ºC, anataz otomatik olarak rutil'e dönüşmektedir. Rutil bu üç kristal yapının en bilineni olmasına karşın anataz en seyrek rastlananıdır. Birçok özellik bakımından; sertlik, yoğunluk, parlaklık.vs.; anataz rutille benzerlikler göstermektedir. Buna karşın temel farklılıkları, çatlama dayanımı ve kristal yapısındaki küçük farklılıktır. Her ikisi de aynı kristal simetriye (tetragonal) sahip olmalarına karşın farklı yapıdadırlar. Rutilde yapı titanyumdioksit okhedranlarının iki kenarını diğer okhedranlarla paylaşıp

oluşturduğu zincirlere dayanır. Bu zincirler 4 kenar simetrisi ile yerleşmişlerdir. Anatazda ise oktahedranlar 4 kenarı paylaşır ve 4 kenar simetrisini bu şekilde sağlar (Cullity, 1978).



Şekil 2.1. Titanyum dioksitin kristal yapıları a)rutil (b)anataz (c) brokit (Cullity,1978).

Rutil ve brokite oranla anataz en yüksek fotoaktiviteyi göstermektedir. Bu üç kristal formdan fotokatalist olarak anataz ve rutil kullanılmaktadır. Anataz 3,2 eV, rutil ise 3,0 eV bant aralığına sahiptir. 385 nm'nin üzerindeki aktivitede anataz için etki spektrumu keskin bir düşüş göstermektedir. Fakat henüz anlaşılamayan sebeplerden dolayı anataz (% 70-75) ve rutil (% 30-35) karışımının (TiO_2 Degussa P-25) saf anataza oranla daha aktif olduğu vurgulanmıştır (Li ve Sheu, 2004).

Genellikle anataz fazın rutile oranla daha iyi bir fotokatalitik aktivite gösterdiği vurgulanmış olsa da rutil fazın daha iyi bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu gösteren bazı çalışmalar da mevcuttur.

Rincon ve Pulgarin'in (2003) yaptıkları çalışmada immobilize rutilin anataza oranla *E. coli'*nin inaktivasyonunda daha etkili olduğunu saptamışlardır. Bunun sebeplerini de şu şekilde açıklamışlardır:

1. Rutil örneklerindeki ışık dağılımı daha yüksek olmuştur ve bu da ışık ve fotokatalist arasındaki sinerjistik etkiyi arttırmıştır.
2. Rutil (360-400 nm) anataza oranla (<370 nm) UV'ye yakın bölgedeki ışığı daha güçlü bir şekilde absorbe etmiştir.
3. Rutilin daha yüksek bir refraktif indekse sahip olması bakteri süspansiyonunun ışık penetrasyonunu arttırmıştır.
4. Rutile oranla anataz UV ışığını daha çok yansıtmıştır ve bunun neticesinde UV ışık bakterileri daha az etkilemiştir.
5. Rutilin anataza oranla fotokimyasal olarak daha stabil olması oluşturduğu filmin daha dayanıklı olmasını sağlamıştır.
6. Bakterilerin rutil üzerindeki adsorpsiyonu anataza oranla daha iyi olmuştur.
7. Rutilin standart anataz ürünlerinden daha küçük partikül boyutuna sahip olduğu vurgulanmıştır.

TiO_2'in Kullanım Avantajları

1. Suya karşı yüksek affiniteye sahiptir.
2. Organik komponentlerin parçalanmasını sağlar.
3. Ucuz bir materyaldir.
4. Toksik değildir.
5. Kimyasal olarak stabildir.
6. Yüksek miktarlarda kolaylıkla üretilebilir.

7. TiO_2'in birçok moleküle karşı yüksek affinitesi yüzey modifikasyonunun kolaylaştırılmasını sağlar.

8. Yüksek porosite; yüzey alanını arttırır (1000 kez) (Fujishima ve ark., 2000).

2.3. TiO_2'in Etki Mekanizması

1970'lerin başında Fujishima ve Honda tarafından TiO_2 elektrotları üzerinde fotoindüklenmiş su hidrolizinin keşfedilmesinden sonra, su ve havanın pürifikasyonunda TiO_2 fotokatalistlerinin alternatif materyal olarak kullanımları büyük dikkat çekmiştir. TiO_2 fotokatalistleri, 385 nm'den düşük dalga boylu UV ile ışınlandıklarında, güçlü bir oksidasyon yeteneği meydana getirmektedirler. Bunun sonucunda valans bandından iletkenlik bandına bir elektron transferi gerçekleşir ve valans bandında h^+ olarak adlandırılan bir enerji boşluğu oluşur. Böylece e^--h^+ çiftleri üretilmiş olur. İletken metallerde, oluşan yük taşıyıcıları hemen birleşir. Fakat yarı iletken malzemelerde oluşan elektron-boşluk çifti katalist parçacığının yüzeyine diffüz ederek adsorbe olan donör (D) veya akseptör (A) moleküllerinin reaksiyonunda yer alır (Banerjee ve ark., 2006).

$A+e^- \rightarrow A\bullet^-$ Redüksiyon

$D+h^+ \rightarrow D\bullet^+$ Oksidasyon

Ortamda oksijen gibi kolay indirgenebilen bir elektron alıcısı yoksa, elektron-boşluk birleşmesi olabilir. Oksijen varsa, iletkenlik bandındaki elektron, moleküler oksijeni indirgeyerek süperoksit radikal anyonlarını ($O_2^{\bullet -}$)oluşturur (Banerjee ve ark., 2006).

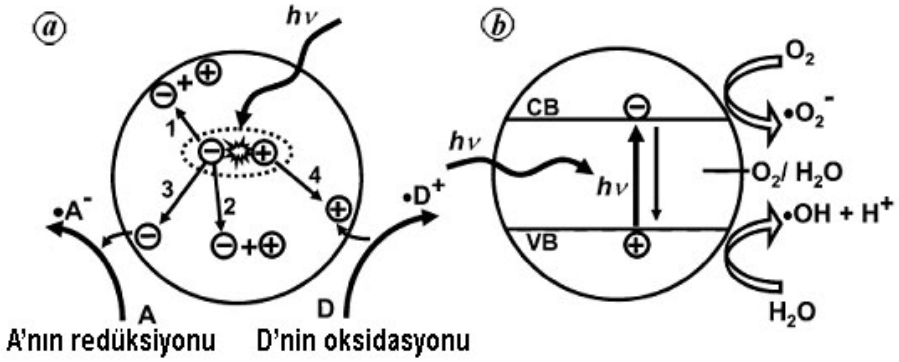
Valans bandındaki pozitif yüklü boşluklar güçlü bir oksidasyon yeteneğine sahiptirler ve su ya da yüzeyde adsorplanan OH^- iyonları ile reaksiyona girerek yüksek aktiviteye sahip hidroksil radikalleri oluştururlar (Banerjee ve ark., 2006).

Süperoksit anyonları ve OH radikalleri çok reaktiftirler ve uygun kimyasal komponentlerle reaksiyona devam ederek biyolojik yapılarda hasarlara neden olabilen kimyasal ürünler oluşturabilirler (Banerjee ve ark., 2006).

TiO_2'in fotokatalitik prosesi, hidroksil radikali hidrojen peroksit ve süperoksit, gibi reaktif oksijen türlerini (ROT) üreten kimyasal basamakları içermektedir. Bu reaktif oksijen türleri, organik komponentlerin dekompozisyonuna ve mikroorganizmaların hasarına sebep olabilmektedirler. Çizelge 2.1'de özetlenen basamaklar aşağıdaki türlerin oluşumunu içermektedir: hidroksil radikali, hidrojen peroksit, süperoksit, iletkenlik bandı elektronları ve valans bandı boşlukları (Banerjee ve ark., 2006). Bir yarı iletken partikül üzerinde meydana gelen temel prosesler Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Banerjee ve ark., 2006).

Çizelge 2.1. Işınlanmış TiO_2 üzerindeki bir fotokatalitik prosesin mekanizması (Banerjee ve ark., 2006).

Elektron-Boşluk Çiftlerinin Oluşumu
$TiO_2+h\nu \rightarrow TiO_2\ (e^- + h^+)$ (iletkenlik band elektronu ve valans band boşluğu)
İletkenlik Bandından Kopan Elektronların Reaksiyonları
$TiO_2(e^-)+O_2 \rightarrow TiO_2+{}^\bullet O_2^-$
$TiO_2(e^-)+{}^\bullet O_2^- + 2H^+ \rightarrow TiO_2+H_2O_2$
$TiO_2(e^-)+H_2O_2 \rightarrow TiO_2+{}^\bullet OH+OH^-$
${}^\bullet O_2^- + H_2O_2 \rightarrow {}^\bullet OH+OH^- + O_2$
${}^\bullet O_2^- + H \rightarrow {}^\bullet HO_2$
$TiO_2(e^-)+{}^\bullet HO_2 \rightarrow TiO_2+HO_2^-$
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$
$2{}^\bullet HO_2 \rightarrow O_2+H_2O_2$
Valans Bandındaki Boşlukların Reaksiyonları
$TiO_2(h^+)+H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2+{}^\bullet OH_{ads}+H^+$
$TiO_2(h^+)+2H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2+2H^+ + H_2O_2$
$TiO_2(h^+)+OH^-_{ads} \rightarrow TiO_2+{}^\bullet OH_{ads}$
Organik Komponentlerin Oksidasyonu
${}^\bullet OH+O_2+C_nO_mH_{(2n-2m+2)} \rightarrow nCO_2+(n-m+1)H_2O$
Ürün Oluşturmayan Radikal Reaksiyonları
$TiO_2^- + {}^\bullet OH+H^+ \rightarrow TiO_2+H_2O$ (rekombinasyon)
$2{}^\bullet OH \rightarrow H_2O_2$
$2HO_2^- \rightarrow H_2O_2+O_2$
${}^\bullet OH+H_2O_2 \rightarrow H_2O+O_2$
$OH^- + HCO_3^- \rightarrow {}^\bullet CO_3+H_2O$



Şekil 2.2. Bir yarı iletken partikül üzerinde meydana gelen temel prosesler. a. Foton enerjisinin absorbsiyonu, elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu ve bunların hareketi: (1) ve (2) elektron-boşluk rekombinasyonunu, (3) akseptörün indirgenmesini ve (4) vericinin yükseltgenmesini göstermektedir. b) elektronların valans bandından (VB) iletkenlik bandına (CB) hareketini, süperoksit iyon radikalleri ($^{\bullet}O_2^-$) oluşturmak üzere elektronların oksijen molekülüne transferini ve hidroksil radikali ($^{\bullet}OH$)oluşturmak üzere elektronların su molekülünden valans band boşluğuna transferini göstermektedir (Banerjee ve ark., 2006).

2.3.1. Hidroksil Radikali ($^{\bullet}OH$) ve Reaktif Oksijen Türlerinin Reaksiyonları

2.3.1.1. Elektron (e^-) ve Pozitif Boşluk (h^+)

Bir hücre veya virüs TiO_2 yüzeyi ile temas ettiğinde ışınlama ile üretilen elektron veya pozitif boşluklar organizmanın komponentlerine doğrudan girebilmekte ve yaşam sistemine hasar veya son verebilmektedirler. Elektronlar veya boşluklar TiO_2 yüzeyinin üzerinde meydana geldiklerinden, sadece organizma bu yüzeye çok yakın olduğunda bir etki görülebilmektedir. Eğer TiO_2 hücre içerisine girecek kadar küçük ise, bu fotokatalitik prosesler hücrenin içerisinde meydana gelebilmektedirler (Kao ve Sheu, 2004).

2.3.1.2. Hidroksil Radikali ($^{\bullet}OH$) ve Süperoksit ($^{\bullet}O_2^-$)

Hidroksil radikali oldukça reaktif ve bu nedenle kısa ömürlüdür. Süperoksit iyonları daha uzun ömürlüdür; fakat onların negatif yükleri hücre membranından geçişlerini engellemektedir. OH radikali ve süperoksit TiO_2 yüzeyinde üretildiklerinden her ikisi de, TiO_2 hücre içerisine girmedikçe hücrenin dış yüzeyi ile reaksiyona girebilmektedir (Kao ve Sheu, 2004).

2.3.1.3. Hidrojen Peroksit (H_2O_2)

H_2O_2 OH radikali ve süperoksite oranla daha az zararlıdır. Fakat H_2O_2 hücre içerisine girebilmekte ve Fenton reaksiyonu üzerinden Fe^{+2} iyonları ile aktive edilebilmektedir:

$$Fe^{+2}+H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH+OH^{-1}+Fe^{+3}$$

Hücrede bulunan demir seviyesi önemlidir ve Fe^{+2} iyonlarının kaynağı olarak hizmet vermektedir. TiO_2 ışık ile muamele edildiğinde H_2O_2 oluşmaktadır. Bu H_2O_2 hücre içerisine girebilmekte ve Fenton reaksiyonu hücre içerisinde de meydana gelerek, daha fazla OH radikalinin oluşumuna sebep olmaktadır (Kao ve Sheu, 2004).

Işık kapatıldığı zaman kalan H_2O_2, Fe^{+2} iyonları ile etkileşime devam etmekte ve daha fazla OH radikali üretilmektedir. Ortamda H_2O_2 ve süperoksit beraber bulundukları zaman, demir-katalizli Haber-Weiss reaksiyonu ilave OH

radikallerinin oluşumu için ikinci bir yol sağlayabilmektedir (Blake ve ark., 1999).

$$Fe+^{3}+O_2^{-} \rightarrow Fe^{+2}+O_2$$

$$Fe^{+2}+H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH+OH^{-1}+Fe^{+3}$$

2.4. Hedef Mikroorganizmaların Yapısı

Kapalı alanlarda ve sularda bulunan genel mikroorganizmalar çok çeşitlidir. Bu nedenle mikrobiyal morfolojinin anlaşılması özel dezenfeksiyon uygulamaları için çok daha etkili fotokatalitik teknolojilerin geliştirilmesine yardımcı olacaktır (Seven, 2003).

2.4.1. Bakteriler

Bakteriler, daha yüksek yapılı bitki ve hayvan hücrelerinin (ökaryotik hücreler) nükleus yapısına sahip olmayan prokaryotik mikroorganizmalardır. DNA moleküllerini sitoplâzmadan ayıran nüklus zarları yoktur. Prokaryotik hücrelerin sitoplâzması özel fonksiyonlara ait birimler halinde farklılaşmamaktadır. Boyutları 0,5 ile 5,0 µm arasında değişmektedir. Bakteriler, Gram boyama ile boyanan hücre duvarı bileşenlerinin farklı özelliklerine dayanarak, Gram-pozitif ve Gram-negatif organizmalar şeklinde iki sınıfa ayrılmaktadırlar: Gram (+) bakteriler temel olarak peptidoglikan polimerinden oluşan ve 20–80 nm kalınlıkta klasik bir hücre duvarına sahiptirler. Birçok Gram (+) bakteride kalın peptidoglikan tabakası hücre duvarı bileşenlerinin yaklaşık %

80'ni oluşturmaktadır. Bileşenlerin geri kalan kısmı teikoik asitler (% 10–20), düşük miktarda lipitler, proteinler ve lipopolisakkaritlerden oluşmaktadır. Gram (-) hücrelerin hücre duvarı kimyasal açıdan daha karmaşıktır. Peptidoglikan tabakası daha incedir (2–6 nm kalınlıkta) ve hücre duvarının sadece % 10'nu oluşturmaktadır. Gram (-) bakterilerin en dış tabakası olan dış membran yaklaşık 6–18 nm kalınlıktadır ve hücre duvarının geri kalan kısmını oluşturmaktadır. Dış membran; % 50 lipopolisakkarit, % 35 fosfolipit ve % 15 lipoprotein içermektedir. Peptidoglikan ve dış membran birlikte sağlam hücre morfolojisinin sürdürülmesi için mekanik bir koruma sağlamakta ve Gram (+) hücrelerin fonksiyonlarına benzer şekilde faj enfeksiyonuna duyarlılığı ve antijenisiteyi belirlemektedir. Ayrıca, Gram (-) hücrelerin dış membranı birçok orta ve büyük boyutlu molekülün geçirgenliğini etkilemektedir. Dış membrandan materyal geçişinin ilave zorluğu, belli durumlar altında Gram (-) bakterilerin Gram (+) bakterilere göre birçok kimyasal ajana daha dirençli olmalarının nedenini açıklamaktadır (Blake ve ark., 1999).

Gram (-) hücrelerdeki periplazmik boşluk, Gram (+) bakterilerde daha az belirgin olup sitoplazmik membran ve hücre duvarı arasında uzanmaktadır. Birçok enzim, protein ve elektron aracısı bu dinamik jel benzeri çevrede bulunmaktadır. Dış membrandan geçerek girişe ulaşmış ve hücre membranından geçiş için hala çok büyük olan materyaller, hidrolitik enzimler tarafından kesilmektedirler. Hücre duvarı ve dış membranının bileşenleri de burada dönüşüme uğratılmakta ve yeni oluşan materyaller son varış yerlerine ulaşmadan önce bu boşluk boyunca hareket etmektedirler. Birçok elektron aracısı bu boşlukta yer almakta ve enerji veren reaksiyonlara katılmaktadır. Bu bölge mikrobun dış çevresinden çok çabuk etkilendiğinden, yabancı ajanlara karşı hücrenin savunmasında kritik bir rol oynamaktadır (Blake ve ark., 1999).

2.4.2. Funguslar

Funguslar (küf ve maya) morfolojileri yönünden çok farklıdırlar. Tek hücreli mayalar hariç birçok fungus çok hücreli flamentler şeklinde yaşamını sürdürmektedir. Funguslar ökaryotik canlılardır (genetik materyalleri bir membran ile çevrelenmiş bir nükleus içinde bulunmaktadır). Ökaryotik hücrelerin diğer bir özelliği ise sitoplazmalarının çok sayıda, son derece farklılaşmış ve her biri spesifik bir hücresel fonksiyon gerçekleştiren organeller içermesidir. Funguslar heterotrof olup, parazitler gibi canlı bir konukçuyu enfekte ederek veya ölü organik materyalin çürümesine yol açarak kendi besinlerini elde etmektedirler. En yaygın olarak aseksüel spor oluşturarak çoğalmaktadırlar (Blake ve ark.,1999).

Bakterilere benzer şekilde fungusların sitoplazmik membranı bir hücre duvarı ile çevrelenmiştir. Bakterilerden farklı olarak fungal hücre duvarları çok tabakalıdır ve her bir tabaka birbirine çeşitli yönlerde çapraz bağlanan fibrillerden oluşmaktadır. Fungal hücre duvarının ana bileşenleri küçük miktarlarda lipit ve protein içeren polisakkaritlerdir. Kitin, tüm fungal hücre duvarlarında bulunan genel polisakkarit bileşeni olarak rapor edilmiştir (Blake ve ark., 1999).

Bakterilerin gelişemediği çeşitli stres koşullarında fungusların hayatta kaldıkları bilinmektedir. Funguslar daha dayanıklı hücre duvarı yapılarına sahip olduklarından, yüksek ozmotik basınçlara dayanabilmektedirler. Funguslar geniş bir pH aralığına tolereans gösterebilmekte ve canlılıklarını sürdürebilmek için gerektiğinde, tuz veya şeker konsantrasyonunun yüksek olduğu solüsyonlardan suyu alabilmektedirler (Blake ve ark., 1999).

2.4.3. Virüsler

Virüsler heterojenik ve çok daha basit yapılı organizmaların bir grubunu oluşturmaktadırlar. Boyutları bakterilere kıyasla çok daha küçük olup, 0,01 ile 0,3 µm arasında değişmektedir. Virüslerin bağımsız bir metabolik aktiviteleri yoktur ve sadece canlı konakçıları enfekte ederek çoğalabilmektedirler. Virüsleri diğer canlılardan ayıran özelliklerinden birisi de, genetik materyal olarak DNA veya RNA'dan sadece birini içermeleridir. Çevredeki zararlı ajanlardan korumak amacı ile nükleik materyaller bir protein kılıf ile çevrelenmiştir. Protein kılıf, virüsün konukçusuna bağlanması için gerekli olan spesifik bir bağlanma bölgesi de sağlamaktadır. Bazı virüsler lipitler, polisakkaritler ve protein moleküllerinden oluşan bir dış zarfa da sahiptirler. Lipitler ve polisakkaritler virüsün konukçu hücre ile birleşmesini ve böylece içeri girişini kolaylaştırmaktadır (Blake ve ark., 1999).

Dış zarfa sahip olmayan bir virüs hücreyi tamamen farklı bir tarzda enfekte etmektedir. Enfeksiyon, konukçu hücrenin yüzeyindeki spesifik reseptör bölge üzerine virüsün protein kılıfının yüzeyindeki özelleşmiş bir bölgenin bağlanması ile başlamaktadır. Bu bağlanma bir kez tamamlandıktan sonra virüsler konukçu hücre içine kendi genetik materyallerini bırakabilmekte ve kendi kopyalarını oluşturmak üzere konukçu hücrenin mekanizmasından yararlanabilmektedirler. Bu yeni oluşan virüsler diğer komşu hücreleri enfekte etmeye hazırdırlar. Bu yüzden, virüsleri yok etmenin anahtar proseslerinden birisi yüzey yapılarının, özellikle bağlanma bölgelerinin kontrol edilmesidir. Böylece, virüsler konukçu hücrelerdeki reseptör bölgeleri kolayca tanıyamamaktadırlar. TiO_2 fotokatalitik prosesinin hücre yüzeyi üzerine en etkili biçimde saldırması sebebi ile, virüslerin yüzey yapılarını değiştirerek onların

dezenfeksiyonunda uygulanabilir bir teknoloji olabileceği düşünülmektedir (Blake ve ark., 1999).

2.4.4. Kanser Hücreleri

Kanser hücreleri, sürekli kalıtımsal değişikliğe maruz kalmış tek bir ebeveyn hücreden meydana gelmektedirler. Neoplastik transformasyon olarak adlandırılan bu proses birkaç mekanizma gerektirmektedir: DNA'ya doğrudan hasar (gen mutasyonları, translokasyonlar ve amplifikasyonlar), anormal gen transkripsyonu veya translasyonu (Blake ve ark.,1999).

Genellikle hayvan veya insan orjinli hücreler diğer hücrelerden bağımsız olarak in vitro koşullarda kültüre edilebilmektedir. Bu tip doku kültürü hem normal hem de kanserli hücrelerde doku gelişiminin kontrolünü incelemede en kullanışlı yöntem halini almıştır. Bir hücre kültüründeki normal hücreler bölünme yeteneklerini kaybetmeden önce, sadece sınırlı bir hücre çoğalması geçirmektedirler. Ancak, kanser hücreleri bu kontrolden yoksundur ve sınırsız sayıda hücre bölünmesi yeteneğinde olup temel olarak ölümsüzdürler. Örneğin, başarılı bir şekilde kültüre edilmiş ilk kanser hücreleri 1951 yılında boyundaki epitel yapılarda oluşan kanserden (cervical carcinoma) izole edilmiştir. Bu hücreler Henrita Lacks'in anısına HeLa hücreleri olarak adlandırılmıştır. Bu hücreler 40 yıldan daha fazla bir süre kültüre edilmiş ve azaltıcı bir etki olmaksızın sayısız hücre çoğalması gerçekleştirmiştir. HeLa hücreleri hala güçlü bir biçimde büyümekte ve dünya çapında kullanılmaktadır. Kültürde büyütülen normal hücreler izole edildikleri dokudaki hücrelere tipik olarak benzemekte ve bazı farklılıklar oluşturarak diğer dokulardan izole edilen hücrelerden ayırt edilmektedirler. Fakat kültürde büyütülen

kanser hücreleri oluştukları dokudan tamamen farklı bir görünüş sergilemektedirler. Belli kanser hücreleri orjinlerinin tespit edilmesini sağlayacak ayırt edici farklılıklar göstermemektedirler (Blake ve ark. 1999).

2.5. TiO_2 ve Fotokatalitik Kimyanın Biyolojik Etkileri

2.5.1. TiO_2 Partiküllerinin Toksisite Çalışmaları

TiO_2 genellikle insanlara zarar veren bir toz olarak düşünülmüştür. Solunum hastalıklarının ilk epidemiyolojik araştırması titanyum ile çalışan 209 kişi arasında yapılmıştır. Bu araştırma sonucunda deneklerin % 17'sinde solunum hastalıklarına ait bazı belirtiler görülmüş ve bunların sebebinin titanyum tetraklorid ve TiO_2'e maruz kalma ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Fakat TiO_2 partiküllerine maruz 1576 çalışanın epidemiyolojik çalışması akciğer kanseri ve kronik solunum hastalıkları ile TiO_2'e maruz kalma arasında belirgin bir ilgi olmadığını göstermiştir. TiO_2'e maruz çalışanların arasında pulmonar fibrosisin herhangi bir bulgusuna rastlanmamıştır. TiO_2 sanayiinden 2477 işçinin bir diğer epidemiyolojik çalışmasında Ti tetrakloride maruz kalma ve akciğer kanseri ile kronik solunum hastalıkları riski arasında önemli bir bağlantı olmadığı ortaya çıkmıştır. Fakat pulmonar fibrosis ve deri nekrozları gibi bazı patolojik değişikliklerin yüksek miktarda TiO_2 partiküllerine doğrudan maruz kalma ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. UV'nin veya görünür ışığın bu durumda gerekli olup olmadığı netlik kazanmamıştır (Blake ve ark.,1999).

2.5.2. Hücre Ölümünün Mekanizması

2.5.2.1. CoA'nın Oksidasyonu

TiO_2 fotokatalistlerinin birçok mikroorganizma üzerindeki bakterisidal etkisini tartışan çok sayıda yayın vardır. Fakat TiO_2 etkisinin çeşitli yollarını ortaya koyan sadece birkaç yayın mevcuttur.

Fotokatalitik proses aracılığıyla hücre ölümünü sağlayan birçok olası mekanizma mevcuttur. Bu mekanizmaların ilki Matsunaga ve ark. tarafından ortaya konmuştur. Bu çalışmada *Saccharomyces cerevisiae* platinize edilmiş TiO_2 varlığında ışığa maruz bırakıldığına CoA'nın oksidasyonuna dair kanıtlar elde edilmiştir. TiO_2/Pt varlığında hücreler 120 dk. boyunca bir halojen lamba altında ışınlandıklarında intrasellüler CoA'nın % 97'den fazlasının kaybolduğu, buna kıyasla TiO_2 ortamda bulunmadığında % 42'sinin kaybolduğu ortaya konmuştur. Aynı koşullar altında muamele edilen hücrelerin solunum aktivitesinin de % 42 oranında düştüğü görülmüştür. İntrasellüler CoA düzeyindeki düşüşün solunum aktivitelerindeki düşüşün esas sebebi olduğu ve bunun neticesinde hücre ölümünün gerçekleştiği araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Matsunaga ve ark., 1985).

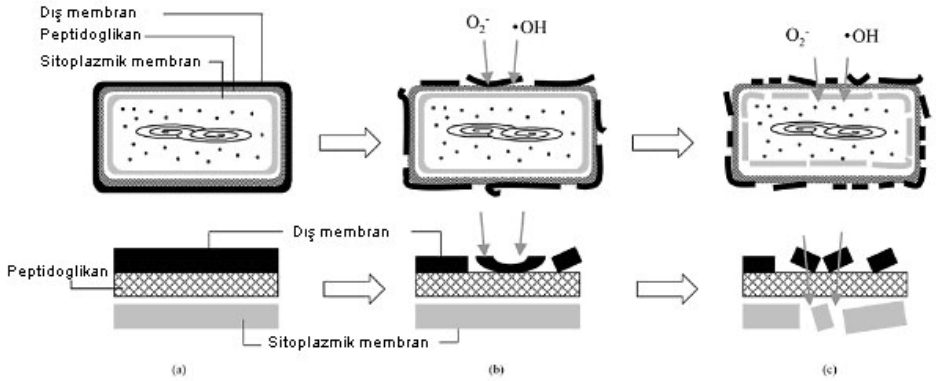
2.5.2.2. Hücre Çeperi ve Hücre Membranının Hasarı

Diğer araştırmacılar hücre çeperi ve hücre membranında hasar ortaya çıktığını ve bunun sonucu olarak hücre içeriğinin dışarıya sızdığına dair kanıtlar bulmuşlardır. Saito ve ark. *Streptococcus sobrinus* ile yapılan bir çalışmada, TiO_2 varlığında 3dk.'lık ışınlama sonucunda K^+ iyonunun hızlı bir şekilde hücre dışına sızdığını ve bunun da hücre ölümüne neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Reaksiyondan sonra yüksek konsantrasyonda K^+ ilavesinin canlılık kaybını engellediği görülmüştür. Bu durum sadece K^+ kaybının direk hücre ölümüne sebep olmadığını düşündürmüştür. 120 dk. ışınlamadan sonra proteinler ve DNA gibi daha büyük molekülerin yavaş bir şekilde hücre dışı fraksiyona geçtikleri görülmüştür. Bu da, daha büyük bir membran hasarının ortaya çıktığını düşündürmüştür. Elektron mikrografları bu basamakta birçok hücrenin parçalandığını göstermiştir. Bu esnada araştırmacılar ortam pH'sında bir düşüşün olduğunu görmüşlerdir. Bu düşüşün birçok asidik hücresel komponentin hücre dışına sızmasından ve bunlardan bazılarının CO_2'e mineralizasyonundan kaynaklanabileceğini düşünmüşlerdir. Elektron mikrografları TiO_2 partiküllerinin peptidoglikan tabakası ile 30 dk.'lık bir reaksiyona girmeden önce hücre membran yüzeyine ulaşamadıklarını göstermişlerdir. Buna karşın, hücre ölümü 1 ila 30 dk. içinde gerçekleşmektedir. Bu araştırmacılar, fotokatalitik koşullar altında muhtemelen reaktif oksijen türlerinin (ROS) ortaya çıktığını ve bu türlerin hücre membranına ulaşarak onun yapısını doğrudan tahrip ettiklerini tahmin etmişlerdir (Saito ve ark., 1992).

Işınlanmış TiO_2 aracılığıyla hücre membran hasarının ileriki aşamadaki kanıtları Sakai ve ark., (1994) tarafından ortaya konmuştur. Bu araştırmacılar

insan malignant hücrelerini (T-24) bir TiO_2 –F12 solüsyonu (TiO_2= 100 veya 10 μg/ml) ile karanlıkta 24 saat inkübe etmişlerdir. Elektron mikrograf verilerine dayanarak, Sakai ve ark., (1994) TiO_2 partiküllerin sadece hücre membranının dış yüzeyinde değil sitoplazma içinde de dağıldıklarını bulmuşlardır. Bu olayın fagositozis yoluyla gerçekleşmesinin olası olduğunu düşünmüşlerdir. TiO_2'in hücre içine girmiş olmasına rağmen bu aşamada hücrelerin % 90'dan fazlasının hala canlı olduğu görülmüştür. Işığın etkisi ile bu hücreler fotokatalitik reaksiyonun ilk 10 dakikasında iki aşamalı Ca^{++} sızıntı kinetikleri göstermişlerdir. Işınlamanın ilk 4. dakikasından sonra hücreler canlılığını sürdürürken intrasellüler Ca^{++} konsantrasyonunda hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Daha sonra Ca^{++} düzeyi kısa bir süre için sabit kalmış ve bunu takip eden ikinci aşamada ortaya çıkan hızlı bir düşüşle birlikte canlılık şiddetle azalmıştır. Araştırmacılar başlangıç artışı, membrandaki Ca'un dışarı akışına mal etmişler ve bu da hücre membranında küçük bir sızıntının meydana geldiğini düşündürmüştür. Onlar, daha ölümcül olan ikinci aşamanın, endoplazmik retikulum gibi organellerde veya Ca-bağlayıcı proteinlerde mevcut olan internal Ca stoklarındaki Ca'un akışından kaynaklandığını vurgulamışlardır. Bu aşamada, hücre membranının büyük hasarı ve organeller gibi hayati intrasellüler komponentlerin dekompozisyonu gerçekleşmiş ve hücre ölümü kaçınılmaz olmuştur. Membran hasarının direk kanıtları Sunada ve ark., (2003b) tarafından yapılan bir çalışmadan ortaya çıkmıştır. Bu araştırmacılar *E. coli* endotoksininin hasarını ölçmek için, ince bir TiO_2 filmi kullanmışlardır. Endotoksin bakteriyel hücre zarfının integral bir bileşenidir ve sadece hücresel yapının bütünlüğü bozulduğu zaman hücre dışına çıkmaktadır. Bu nedenle, endotoksinin ortam içine salınımı dış membran hasarı için iyi bir indikatördür. Bu çalışmanın sonuçları, TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun *E. coli* hücrelerinin dış membranının hasarına ve ölü hücrelerden salınan toksik komponentlerin degradasyonuna

sebep olduğu konseptini desteklemiştir. TiO_2 filmi üzerindeki *E. coli*'nin fotoöldürme prosesinin şematik görünümü Şekil 2.3'de verilmiştir (Sunada ve ark., 2003b).

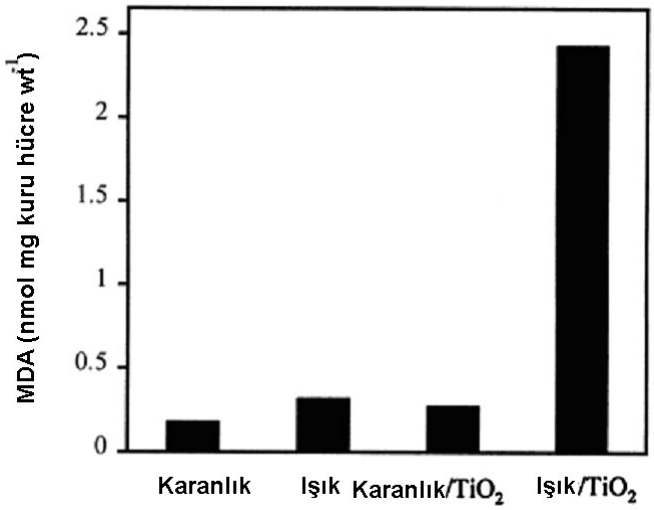


Şekil 2.3. (a-c). TiO_2 filmi üzerindeki *E. coli*'nin fotoöldürme prosesinin şematik görünümü (Sunada ve ark., 2003b).

TiO_2 fotokatalistinin hem antibakteriyel hem de detoksifiye edici ajan olarak görev yapmasından dolayı, araştırmacılar onun çevresel uygulamalarda eşsiz olduğu sonucuna varmışlardır. Bütün *E. coli* hücrelerinin mineralizasyonu da son zamanlarda Jacoby ve ark., (1998) tarafından rapor edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, membrandaki hasarı ölçmek amacı ile *E. coli* hücreleri tarafından üretilen ve lipit peroksidasyonunun bir ürünü olan malonaldehitin (MDA) üretimi araştırılmıştır. Işınlanmış TiO_2'in *E. coli* hücrelerinin MDA üretimi üzerindeki etkisi farklı koşullar altında incelenmiştir. *E. coli* hücreleri ($2{,}5 \times 10^8$ cfu/ml) 0,1 mg/ml TiO_2 varlığında ve sürekli çalkalanmak sureti ile 30 dakika boyunca ışınlanmıştır (8 W/m^2). Bunun sonucunda hücre kütlesinin mg'ı başına 2,4 nmol MDA'nın üretildiği tespit edilmiştir. Fakat TiO_2-hücre kültürü ışınlanmadığında mg başına sadece 0,28

nmol MDA saptanmıştır. TiO_2 yokluğunda karanlık ve ışıktaki kontrol hücrelerinde çok düşük düzeyde MDA tespit edilmiştir. Bu olay lipit peroksidasyon prosesinin hem ışık hem de TiO_2'in varlığına bağlı olduğunu göstermiştir. Oda ışığında saklanmış TiO_2 solüsyonunun kullanıldığı bir fotokataliz denemesinde ise, ışıkta ve karanlıkta daha düşük bir MDA düzeyinin tespit edildiği gösterilmiştir. Yüksek hücre konsantrasyonu ile düşük düzeyde TiO_2 kullanıldığında (0,1 mg/ml) üretilen MDA miktarı, karanlıktaki kontrole oranla 9 kat fazla olmasına rağmen, 30 dakika içinde canlı hücrelerin sadece % 44'ü ölmüştür. Işık ve TiO_2'in *E. coli*'nin lipit peroksidasyonu üzerine olan etkisi Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Maness ve ark., 1999).



Şekil 2.4. Işık ve TiO_2'in *E. coli*'nin lipit peroksidasyonu üzerine olan etkisi. Hücreler ($2,5x10^8$ cfu/ml^{-1}) karanlıkta, sadece UV ışığında, karanlık+TiO_2, ışık+TiO_2 varlığında 30 dk. sürekli karıştırmak suretiyle inkübe edilmişlerdir (Maness ve ark., 1999).

Lipit peroksidasyonunu değerlendirmek için bir indeks olarak MDA miktarının kullanılmasının geçerliliği; MDA miktarının saptanmasının zorluğundan dolayı tartışma konusu olmuştur. MDA'nın fotokatalitik koşullar altında lipit

peroksidasyonunun bir ürünü olduğunu ve zedelenmeyen hücrelerde diğer makromoleküllerin dekompozisyon ürünü olarak ortaya çıkmadığını kanıtlamak amacıyla *E. coli* membran fosfolipidi olan fosfatidiletanolamin model olarak kullanılmış ve onun peroksidasyonu araştırılmıştır. Fosfatidiletanolamin birçok bakteriyel hücre membranının baskın fosfolipitlerinden biri olduğundan bu bileşiğin kullanılması lipit peroksidasyonunun meydana geldiğini doğrulayabilmekte ve TiO_2'in biosidal etkisinde bu yol izinin kullanıldığı hipotezini de desteklemektedir (Maness ve ark., 1999).

Fosfatidiletanolamin (0,2 mg/ml) ve TiO_2 (1,0 mg/ml) 1 saat boyunca UV ile ışınlandıklarında standart MDA-TBA metodu kullanılarak yaklaşık 0,72 µM MDA tespit edilmiştir. Karanlık kontrolden elde edilen MDA konsantrasyonu sadece 0,21 µM olmuş ve bunun da örnekte daha önceden var olan okside olmuş ürünlerin bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Lipit peroksidasyon reaksiyonunu başlatmak için TiO_2 fotokatalistinin etkinliği ve denemede bir indeks bileşik olarak MDA kullanımının geçerliliği, bu deneme aracılığı ile kanıtlanmıştır (Maness ve ark., 1999).

Bakteriyel hücre membranı solunum zincirinin temel bileşenlerini içerdiğinden, TiO_2 fotokatalizisinin hücresel solunum aktiviteleri üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. *E. coli* hücreleri ($1,2x10^8$ cfu/ml) TiO_2 ile birlikte belirli sürelerde ışınlandıklarında, kinetik veriler reaksiyon süresi boyunca solunum aktivitesinde bir düşüşün olduğunu göstermiştir. Bu kinetiklerin hücre canlılığının kaybı ile uyumlu oldukları görülmüştür. Canlılık ve solunum aktivitesinin gittikçe artan kaybı, lipit peroksidasyon kinetikleri ile paralellik göstermiştir (Maness ve ark., 1999).

Lipit peroksidasyon prosesinin bir diğer ciddi etkisi; bu prosesteki birçok ara ürünün önemli biyolojik moleküllerle reaksiyona girebilmesi ve ilave hasarlara sebep olmasıdır. Ayrıca lipit peroksidasyon ürünlerinin mutajenik olabileceği düşünülmüştür. MDA'nın kendisinin oldukça reaktif olduğu ve karbonilasyon yolu ile proteinleri modifiye edebildiği veya protein-MDA çiftleri oluşturabildiği bildirilmiştir (Maness ve ark., 1999).

Yapılan başka bir çalışmada hücresel hasar bölgelerini ve onların hücre ölümüne olan etkilerini ortaya koymak amacı ile prob olarak o-nitrofenol β-D-galaktopiranosidaz (ONPG) ve model hücre olarak *E. coli*'nin kullanıldığı duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir (Huang ve ark., 2000).

E. coli'nin β-D-galaktosidaz enzimi 4 bağlanma bölgesi içeren tetramerik bir enzimdir. Maksimum düzeyde indüklendiğinde *E. coli* β-D-galaktosidaz miktarı toplam hücre protein miktarının % 5'ni oluşturmaktadır (Huang ve ark., 2000).

Geçirgenlik probu olarak kullanılan o-nitrofenol β-D-galaktopiranosidaz (ONPG), intrasellüler β-D-galaktosidaz için sentetik bir kromojenik substrattır. Bu substrat *E. coli*'nin membran bütünlüğünü göstermek için kullanılmıştır. TiO_2 fotokatalitik uygulamasının akışı süresince *E. coli*'nin ONPG'ye karşı geçirgenliği, bu substratın hidroliz oranının ölçümü ile tespit edilmiştir. ONPG substratı intrasellüler β-D-galaktosidaz ile reaksiyona girmeden önce dış membrandan diffüz etmek zorundadır ve bir permaz araçlı prosesle sitoplazmik membrandan geçmelidir. ONPG'ye karşı membran geçirgenliğinin artması veya enzimin hücre dışına sızması ONPG'nin hidrolitik oranının artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle bu eşsiz özellik hücre çeperi ve sitoplazmik membranın

bütünlüğünde meydana gelecek değişiklikler için, bir aracı olarak görev yapabilmektedir (Huang ve ark.,2000).

Zedelenmiş hücreler, sferoblastlar ve lizise uğratılmış hücreler için ONPG deneyleri hazırlanmıştır. TiO_2 muameli hücrelerin ONPG deneyi, hücre duvarı ve sitoplazmik membran hasarlarının düzeyini ölçmek ve hücre ölümü ile bağlantı sağlamak amacı ile kullanılabilmektedir. Işınlamadan 5 dakika sonra düşük oranda da olsa ONPG faaliyetinde belirgin bir artış olduğu görülmüştür. Bu artış, hücre duvarının başlangıç hasarını ortaya koymuştur. Dış membran ve peptidoglikan tabakası tarafından oluşturulan bariyerin fotokatalitik reaksiyonunun 10–20 dakikası arasında güçlü bir şekilde hasara uğradığı görülmüştür. Bunu sitoplazmik membran hasarı takip etmiştir. Bu basamakta hücre, β-D-galaktosidaz gibi büyük moleküllere karşı bile geçirgen hale gelmiştir. TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun 30. dakikasından sonra filtrattan elde edilen önemli ölçüdeki β-D-galaktosidaz miktarı bunu doğrulamıştır. Bu basamakta sitoplazmik membranın şiddetli bir şekilde tahrip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun başlangıç hedefinin mikroorganizmaların hücre zarı olduğunu ve bunun da hücre ölümünün öncelikli sebebi olduğunu doğrulamıştır (Huang ve ark., 2000).

Uzun süreli fotokatalitik reaksiyon, intrasellüler β-D-galaktosidaz aktivitesinde bir düşüşe sebep olmuştur. Kinetik veriler TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun hem hücre zarı hem de intrasellüler komponentler üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Hücre filtratı ve hücre lizatı içinde enzimatik aktivite kaybı belirlenmiş olması, TiO_2 partiküllerinin fotokatalitik reaksiyonunun intrasellüler komponentlerde (protein yapısını değiştirmek gibi) çok önemli hasarlara sebep olabileceğini düşündürmüştür (Huang ve ark., 2000).

Pseudomonas aeruginosa ile yapılan bir seri araştırma sonucunda, hücresel inhibisyon mekanizmasının bazı ipuçları elde edilmiştir: a) bakteride anormal bir hücre bölünmesi görülmüştür. Bölünen hücreleri kesin olarak ayıran bir septumun oluşmadığı, bunun yerine bölünen hücreler arasında ökaryotik hücrelerdeki sitokinezise benzeyen bir "köprünün "oluştuğu tespit edilmiştir, b) daha uzun süren bir ışınlamanın sonucunda (240 dk.) düzensiz şekilli bir hücre duvarına sahip bir bakteri hücresi meydana gelmiştir. Ayrıca birçok hücrede hücre içeriğini dışarıya atan vesiküller görülmüştür. Buna karşın kontrol hücreleri uniform bir duvara sahip iken bu tipte vesikül oluşumu da görülmemiştir (Amezaga ve ark., 2003).

2.5.2.3. Hücresel Moleküllerin Fotokatalitik Hasarı

Yapılan araştırmalarda organik komponentlerin fotokatalitik oksidasyonu gözlenmiştir. Bu nedenle karbonhidratların, lipitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin hasara uğrayabileceği ve bunun da hücre ölümüne sebep olabileceği şaşırtıcı olmamıştır. Sulu solüsyonda L-lisin ve L-arginin gibi temel L-amino asitlerinin adsorpsiyonunda TiO_2 görünür bir aktivite göstermiştir. TiO_2 ayrıca kültür süpernatantından çeşitli bakteriosinlerin absorpsiyonunda ve inaktivasyonunda da etkili olmuştur. 75 W civa lambası ile ışınlanmış 2 mg/ml TiO_2 varlığında çeşitli amino asitlerdeki azot grubunun predominant olarak NH_3'e dönüştüğü tespit edilmiştir. DNA ve RNA bazlarının TiO_2 fotodegredasyonu nitrat, CO_2 ve amonyumun ortaya çıkmasıyla doğrulanmıştır. TiO_2 yüzeylerindeki serbest radikal aktivitesini göstermek amacıyla sentetik supercoil plazmit DNA kullanılmıştır. 37ºC'de 8 saat inkübasyondan sonra konsantrasyonları 0,05-0,15 mg/ml arasında değişen çok küçük ve normal büyüklükteki TiO_2 partiküllerinin

plazmit DNA kırılmasına neden olabilecekleri tespit edilmiştir. Bu tip DNA hasarının UV ışınlaması ile daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Taklit edilmiş güneş ışığında 10 dakikalık ışınlamadan sonra % 0,0125 TiO_2 varlığında doğrudan DNA iplik kırınımı gözlenmiştir. Aynı denemeler anataz formun rutilden daha aktif olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra TiO_2 oksidasyonu aracılığıyla meydana gelen DNA ve RNA hasarı sadece iplik kırılmasına dayandırılmamıştır. Buzağı timus DNA'sında guaninin hidroksilasyonu tespit edilmiştir. Normal insan hücreleri ve kanser hücrelerindeki DNA da ışınlanmış TiO_2 aracılığıyla hasara uğratılabilmiştir. Bu bulgular TiO_2'in endositozisi ile tutarlılık göstermiştir. Hücresel RNA'nın TiO_2 tarafından indüklenen oksidatif hasara DNA'ya oranla daha duyarlı olduğu bulunmuştur. DNA'nın hücre nükleusu ile ayrılması buna olası bir açıklama olmuştur. TiO_2 partiküllerinin adsorpsiyonu ve neticede hücreler tarafından alınımını gösteren kanıtlar akciğer makrofajları için rapor edilmiştir (Blake ve ark., 1999).

2.5.3. Bakteri, Fungus ve Mayalar

Fotokatalitik dezenfeksiyon konusunda ilk çalışma Matsunaga ve ark. tarafından 1985 yılında gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben bu konuya ilgi artmıştır. Fotokatalitik dezenfeksiyon çalışmalarında *E. coli* en fazla çalışılan organizma olmuştur. Çoğu çalışma işlem görmüş ikincil atık sular ve göl suları dışında, laboratuar kültüründe büyüyen organizmalar ile yapılmıştır. Organizmaları geliştirmek için genel prosedür; organizmaları büyütmek, organizmaları kültür ortamından ayırmak, yıkamak ve daha sonra konsantrasyonu bilinen tampon tuz çözeltisi ya da deiyonize suda tekrar

süspande etmektir. Aynı yöntem havanın dezenfeksiyon çalışmalarında da kullanılmıştır (Blake ve ark., 1999).

Rincon tarafından yapılan bir çalışmada *E. coli* bakterisinin fotokatalitik inaktivasyonu üzerine fiziksel parametrelerin etkisi değerlendirilmiştir. Bunlar arasında ışık yoğunluğu, ışınlama süresi, sıcaklık, bulanıklık, süspande edilmiş ve fikse edilmiş katalistin miktarı yer almaktadır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir: Kesikli ışınlama *E. coli* inaktivasyonu için gerek duyulan sürenin artışına yol açmıştır. Işınlamanın kesilmesi boyunca bakterilerin kendi savunma mekanizmalarını geri kazanmak için belli bir süreye sahip oldukları düşünülmüştür. Hücrelerin oksidasyon streslerine karşı temel savunma mekanizmalarından birisi süperoksit dismutaz (SOD) enziminin sentezidir. Bu enzim süperoksit anyonlarının hidrojen peroksit ve moleküler oksijene dönüşümünü katalizlemektedir. Gram negatif bakterilerde ayrıca oksidatif strese yanıt olarak katalaz enzimi üretilmektedir. Bu enzim hidrojen peroksiti suya ve oksijene parçalayarak hücre içi konsantrasyonunu düşürmektedir. Böylece SOD enzimi birçok OH^- radikalini nötralize etmekte, katalaz enzimi ise ışıkla oluşan H_2O_2'yi elimine etmektedir (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Işıkla muamelenin başlangıcında ışınlamanın durdurulması ototamir mekanizmasının devreye girmesini sağlamış ve tam bir dezenfeksiyon için gerek duyulan süreyi arttırdığı görülmüştür. Buna karşın, uzun süreli bir ışınlamadan sonra kısa süreli karanlığın bakterilerin inaktivasyon oranını etkilemediği saptanmıştır. *Bacteriodies fragilis* bakterisinin ışınlanması 6 dakika boyunca kesildiğinde tam bir fotokatalitik dezenfeksiyona ulaşmak için ışınlama süresinin benzer şekilde uzadığı tespit edilmiştir. Ancak, bu duruma her koşulda rastlanmamıştır. Yapılan bir çalışmada kesikli radyasyonun canlı MS2

bakteriyofaj sayısının azalmasında daha etkili olduğu görülmüştür. Pham ve ark., kesikli ışınlamanın sürekli ışınlamaya oranla canlı *Bacillus pumilus* sporlarının sayısını azaltmada daha başarılı olduğunu saptamışlardır. Böylece, mikroorganizmaların ışınlamanın kesilmesine verdikleri yanıtın her organizmaya göre değiştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak ışıkla muamele durdurulduğu zaman geri dönüşümsüz bakteriyel inaktivasyonu arttırmak için ihtiyaç duyulan minimum ışınlama süresinin (kesikli veya sürekli) her bir mikroorganizma için saptanmasının çok önemli olduğu vurgulanmıştır (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Kontamine TiO_2 süspansiyonunun ışınlanmasından sonra bakteriyel büyüme gözlenmemiştir. Buna karşın, katalizör yokluğunda ışınlanmış bakterilerin, karanlıkta 3 saat sonunda başlangıç konsantrasyonuna tekrar ulaştıkları tespit edilmiştir. Katalizör yokluğundaki bakteriyel inaktivasyon katalizör varlığındakine kıyasla, ışık şiddetinin 400 $W/m^{2'}$ den 1000 W/m^2'ye arttırılması durumunda daha etkili olmuştur. 1,0 g/l'den daha yüksek TiO_2 konsantrasyonları her iki ışık şiddeti için de başlangıç inaktivasyon oranında önemli bir artışa yol açmamıştır. Fakat 1000 W/m^2'lik ışık şiddetinde 0,25 ile 1,5 g/l arasında değişen TiO_2 konsantrasyonu toplam inaktivasyon zamanını 400 W/m^2'lik ışık şiddetindeki gibi etkilememiştir (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Süspansiyonların içine TiO_2 partikülleri ilave edildiğinde meydana gelen etki farklı sonuçlarla kendini göstermiştir. *E. coli* ve total koliformların hasarı TiO_2 konsantrasyonu 2 mg/ml olduğunda maksimum seviyede olmuş ve TiO_2 miktarının artışı ile düşüş göstermiştir. Siyah ışığın kullanıldığı çalkalamalı reaktördeki yüzey sularının *E. coli*'den arındırılması için gerekli olan optimum TiO_2 miktarının (P25) 1 mg/ml olduğu saptanmıştır. Işık kaynağı olarak optik fiberlerin kullanıldığı bir reaktörde *Escherichia coli*'nin maksimum inaktivasyonunun 0,0025 mg/ml TiO_2

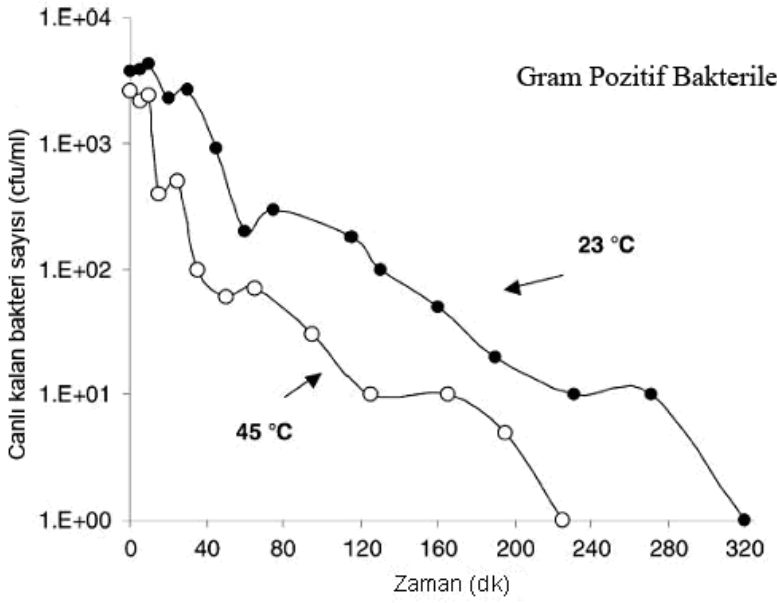
konsantrasyonunda gerçekleştiği ve 0,25 mg/ml'nin üzerinde ölüm oranında hızlı bir düşüşün olduğu görülmüştür. Optimum TiO_2 miktarının; *Serratia marcescens* için 0,1 mg/ml, *Bacillus pumilus* için 2 mg/ml ve *Pseudomonas stutzeri* için 4 mg/ml olduğu belirtilmiştir (Blake ve ark., 1999).

Birçok araştırmada TiO_2'in anataz formu kullanılmıştır. Rutilin *Streptococcus cricetus*'un ölümünde aktif olduğu fakat *Streptococcus rattus*'u öldürmediği rapor edilmiştir. Rutil üzerindeki platin *E. coli* ve *S. aureus*'un ölüm oranını arttırmıştır. Rutil üzerine ilave edilen % 10 oranındaki platin 120 dk.'lık reaksiyon süresince *Saccharomyces cerevisiae*'nin ölümünü % 80'den % 100'e çıkarmıştır (Blake ve ark., 1999).

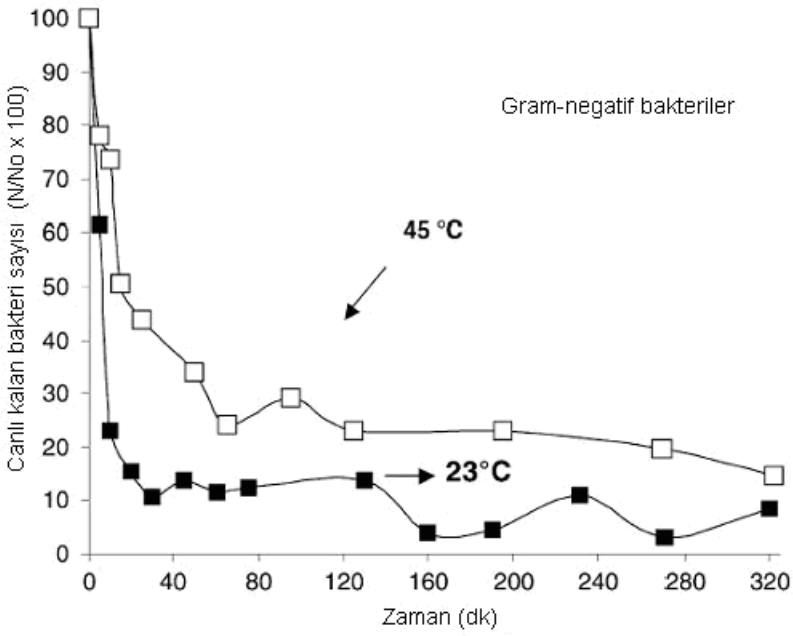
Suyun bulanıklığı bakterilerin fotokatalitik inaktivasyonunu olumsuz yönde etkilemiştir. Nafion membranlar üzerine immobilize edilmiş olan TiO_2'in *E. coli* inaktivasyonu, aynı TiO_2 konsantrasyonuna sahip bakteriyel süspansiyon için tespit edilen değere yakın bir etkinlik düzeyinde saptanmıştır. Cam üzerine fikse edilmiş TiO_2 ile ilgili olarak; total inaktivasyon için gereken doz, fikse edilmiş TiO_2 miktarının artışı ile düşüş göstermiştir. Fikse edilmiş TiO_2 P–25, immobilize rutil ve anataza oranla fotokatalitik inaktivasyon için daha aktif olmuştur. Fakat fikse edilmiş rutil anataza benzer şekilde *E. coli* inaktivasyonunu arttırmıştır (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Sıcaklığın fotokatalitik inaktivasyona olan etkisi şu şekilde açıklanmıştır: Enterokoklar gibi Gram pozitif bakteriler için 23^oC'den 45^oC'ye bir sıcaklık artışının fotokatalitik dezenfeksiyon oranını arttırdığı saptanmıştır. Buna karşın Gram negatif bakterilerde, sıcaklık artışı ile birlikte fotokatalitik dezenfeksiyona olan direncin arttığı belirlenmiştir. Buna ilaveten, sıcaklık artışının koliformların

fotokatalitik inaktivasyonunda pozitif bir etkisinin olduğu bulunmuştur. Denenen sıcaklıklarda 320 dakikalık ışınlamadan sonra, Gram pozitif bakteriler elimine olurken Gram negatif bakteriler olmamıştır. Bu durum fotokatalitik uygulamalara karşın farklı bir direncin oluştuğunu düşündürmüştür. Bu olayın da bu iki grup arasındaki morfolojik farklılıklardan kaynaklanabileceği vurgulanmıştır. *E. coli* bu uygulamadan en çok etkilenen bakteri olmuştur. *E. coli*'nin % 100 inaktivasyonu için gerekli olan süre 23°C'de 120 dakika ve 45°C'de 35 dakika olarak saptanmıştır. Sıcaklık artışının Gram pozitif ve Gram negatif bakterilerin fotokatalitik dezenfeksiyonu üzerindeki etkisi Şekil 2.5 ve 2.6'da gösterilmiştir (Rincon ve Pulgarin, 2003).



Şekil 2.5. Sıcaklık artışının Gram pozitif bakterilerin fotokatalitik dezenfeksiyonu üzerindeki etkisi, TiO_2 (0,5 g/l) (Rincon ve Pulgarin, 2003).



Şekil 2.6. Sıcaklık artışının Gram negatif bakterilerin fotokatalitik dezenfeksiyonu üzerindeki etkisi TiO_2 (0,5 g/l) (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Işık kaynağının ve reaktör konfigürasyonunun seçimi yüksek oranda farklılık göstermektedir. Genellikle yapılan çalışmalar, suda çözünen TiO_2'in karanlıkta, bakterilerin canlılıklarını önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir. Işıkla birlikte TiO_2 kullanıldığında görülen etki sadece ışık kullanıldığında meydana gelen etkiden daha fazla olmuştur. Fakat bazı ışık kaynakları tek başına kullanıldıklarında koloni oluşturma birimlerinde önemli bir azalmaya sebep olmuşlardır. Bu durumun 300 nm'nin altındaki dalga boyuna sahip lambaların kullanılmasından veya reaksiyon düzeneğinin daha kısa dalga boylarına geçirgen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada 380 nm'nin altında bir foton enerjisi veren iki lamba kıyaslanmıştır. 315 nm'nin altında % 41 verim gösteren lamba % 4 verim gösteren lambaya oranla hem TiO_2'in

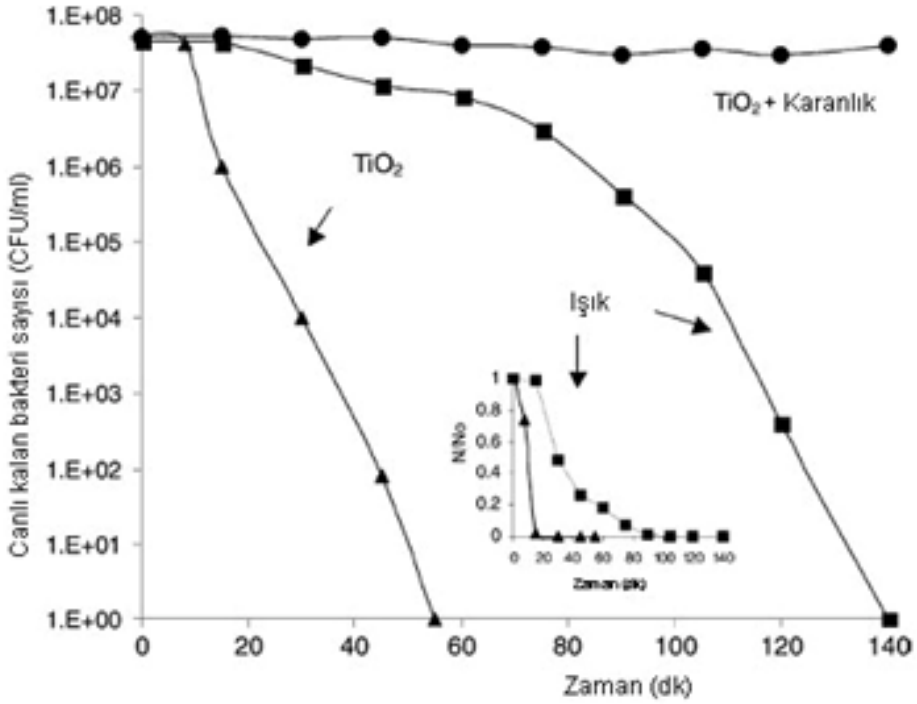
varlığında hem de TiO_2 olmadan daha yüksek öldürme potansiyeli göstermiştir (Blake ve ark., 1999).

Anatazın bant aralığı ile iyi bir eşleşme gösterdikleri için 365 nm'de ışımaya sahip siyah floresan ışık kaynakları en çok kullanılanlardır. Civa ark ve xenon ark lambaları da 290 nm'nin altındaki UV ışığını elemine etmek amacı ile bir pyrex filtre ile birlikte kullanılmaktadırlar. 578 nm'de pik veren beyaz floresan lambaları, metal halojen lambalar ve projektör lambalarının kullanıldığı bazı çalışmalar vardır. Fotokatalist olarak platinize edilmiş TiO_2'nin kullanıldığı bir çalışmada aynı foton akımına sahip metal halojen xenon ve beyaz floresan lambaların *S. cerevisiae* üzerindeki etkileri kıyaslanmıştır. Canlılık oranları sırası ile % 27, % 46 ve % 58 olmuştur (Blake ve ark., 1999).

Güneş ışığının, TiO_2'i aktive etmek için yeterli olan bir ışığa sahip olduğu bildirilmiştir. Dezenfeksiyon uygulamalarında bundan yararlanılmıştır (Blake ve ark.,1999).

Rincon'un yaptığı bir çalışmada, *E. coli* üzerine güneş ışığının bakterisidal etkisi TiO_2 katalistinin varlığında ve yokluğunda araştırılmıştır. TiO_2 yokluğunda, bakteriyel inaktivasyonun ışınlamanın ilk saati boyunca oldukça yavaş olduğu ve giderek artan bir oranda devam ettiği gözlenmiştir. Stres altındaki hücrelerde "kendini-savunma "mekanizmaları UV aracılığıyla indüklenmiştir ve bu durum ışıkla muamelenin ilk basamağı boyunca ışığın etkisinin kısmen azalmasına sebep olmuştur. Buna karşın, TiO_2 varlığında bu olayın gerçekleşmediği görülmüştür. Bunun sebebinin; TiO_2 varlığında fazla miktarda oluşan OH^- radikalinin bakterilerin kendi savunma mekanizmalarını hızlı bir şekilde bloke etmesi ve sonuç olarak 5 dakikalık ışınlamanın ardından,

bakteri konsantrasyonunun hızlı bir şekilde azalmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır. *E. coli*'nin zamana bağlı olarak güneş ışığı aracılığıyla inaktivasyonu Şekil 2.7'de gösterilmiştir (Rincon ve Pulgarin, 2003).



Şekil 2.7. *E. coli*'nin zamana bağlı olarak güneş ışığı aracılığıyla inaktivasyonu. Başlangıç hücre konsantrasyonu 10^7 cfu/ml, TiO_2 (0,75 g/l) (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Bazı araştırmacılar, hücre süspansiyonu titanium diokside eklendiğinde koloni oluşturma birimlerinde bir düşüşün olduğunu rapor etmişlerdir. Bu olayın, hücrelerle TiO_2 partiküllerinin bir araya gelerek kümeleşmesinden ve hücrelerin çökelmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu etki *Streptococcus sobrinus* bakterisi kullanılarak incelenmiştir. Kümelerin boyutunun hem TiO_2 hem de hücre konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. TiO_2 miktarı 0,1 mg/ml'den fazla ve hücre konsantrasyonu 10^8 cfu/ml'den çok olduğunda kümelerin boyutu

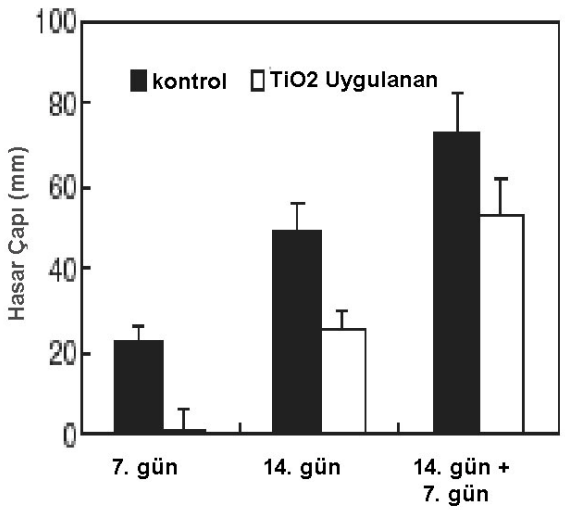
1 mm'den büyük olmuştur. Benzer bir etki virüslerde de saptanmıştır (Blake ve ark., 1999).

Yapılan çalışmalarda başlangıç hücre konsantrasyonunun hücre ölüm oranına etkisinin değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. 10^3 cfu/ml'ye kadar olan konsantrasyonda oran genellikle başlangıç hücre konsantrasyonundan bağımsız olmuştur. Hücre sayısı 10^2'den 10^5 cfu/ml'ye çıktığında canlılık yüzdesi 0'dan % 84'e çıkmıştır. *Bacillus pumilus* sporları için hücre ölümü, 10^4-10^9 cfu/ml arasındaki konsantrasyonlarda artmış bunu takiben 10^{10} cfu/ml'deki konsantrasyonda azalmıştır (Blake ve ark., 1999).

Işık ve ultrasesin kombine edilmesi süspande edilmiş TiO_2 varlığındaki *E. coli'*nin ölüm oranını arttırmıştır. Işınlanmış TiO_2 kaplı elektroda pozitif yüklü voltaj uygulandığında *E. coli* ve *Clostridium perfringens* sporlarının uzaklaştırılması önemli ölçüde artmıştır (Blake ve ark., 1999).

Yapılan bir çalışmada platinize edilmiş TiO_2 ve bir metal halojen lamba kullanılarak fotokatalitik etki aracılığıyla dört farklı organizmanın ölüm oranı karşılaştırılmıştır. Buna göre; *Lactobacillus acidophilus* (G+), *Escherichia coli* (G-), *Saccharomyces cerevisiae* (maya) ve *Chlorella vulgaris* (alg) sırasıyla % 100, % 20, % 54 ve % 45 oranında deaktive edilmiştir. İlk üç organizma 60 dakikada deaktive olurken son organizma için gereken süre 120 dakika olmuştur. Bunun da hücre çeperi kalınlığı ile ilişkili olduğu düşünülmüştür (Blake ve ark., 1999).

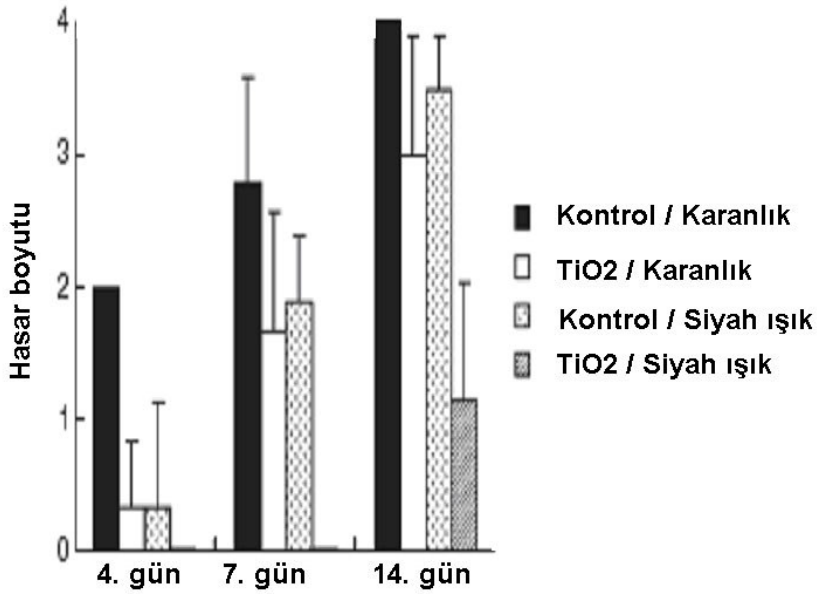
Toz şeklindeki TiO_2'nin ve TiO_2 kaplı plastik filmlerin *Penicillium expansum*'a karşı fotokatalitik aktiviteleri in vitro ve meyve testleri ile araştırılmıştır. İn vitro test için *P. expansum*'un konidial süspansiyonu ve TiO_2 tozunun bir karışımı Patates Dekstroz Agar (PDA) plaklarına eklenmiştir. TiO_2 fotokatalitik reaksiyonu fungal patojenin konidia üretimini azaltmıştır. TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun *P. expansum*'un büyümesini baskılamadaki yeteneğinin, eklenen TiO_2 miktarına bağlı olduğu bulunmuştur. 1,0 ve 10 mg TiO_2/1 ml uygulamaları UVA ışınlaması ile kombine edildiğinde, *P. expansum*'un canlı kolonilerinin sayısında farklılık olduğu görülmüştür. TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun elmalardaki *Penicillium* çürüklüğünün gelişimi üzerine olan etkisi Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Maneerat ve Hayata, 2005).



Şekil 2.8. TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunun elmalardaki *Penicillium* çürüklüğünün gelişimi üzerine olan etkisi n = 10 örnek (Maneerat ve Hayata, 2005).

Elmalardaki *Penicillium* çürüklüğünün gelişimi TiO_2 fotokatalitik reaksiyonu aracılığı ile etkili bir şekilde engellenmiştir. Çapı 20 mm'den büyük

olan lezyonlar kontrol uygulamasında inokülasyondan 7 gün sonra ortaya çıkarken, TiO_2 fotokatalitik reaksiyonunu içeren uygulamada inokülasyondan 14 gün sonra ortaya çıkmıştır. Işınlanan TiO_2 yüzeyinde meydana gelen ROT'nin elmalardaki *P. expansum*'un büyümesini inhibe ettiği düşünülmüştür. Benzer sonuçlar Hur ve ark., (2005) tarafından rapor edilmiştir. Bu araştırmacılar soğukta depolama boyunca kivilerdeki hastalık gelişiminin TiO_2 fotokatalitik ozonasyonu ile engellendiğini tespit etmişlerdir. Işınlanan TiO_2 yüzeyinde üretilen O_2^- ozon ile reaksiyona girerek ozonit iyonu ve neticede OH^- radikali oluşturmaktadır. Ozon gibi güçlü oksidantlar bitki dokuları ile reaksiyona girebilir. Hur ve ark., (2005) çalışmalarında TiO_2 fotokatalitik ozonasyonu aracılığı ile hiç bir meyve hasarına rastlamadıklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada fotokatalitik proses boyunca üretilen ROT'leri ile etkilenen meyve yüzeyinde 1 haftalık depolama süresinde herhangi bir hasar görülmemiştir. Fotokatalitik reaksiyon 2 hafta boyunca devam ettiğinde hafif buruşma noktaları ilk olarak elmalarda tespit edilmiştir. Buna karşılık, domateslerde 2 haftalık depolama boyunca buruşma noktaları veya diğer yüzey bozuklukları görülmemiştir. Diğer yandan, Şekil 2.9'da da görüldüğü gibi inokülasyondan 7 gün sonra TiO_2 ve UVA ışınlamasının (iki adet 20 W'lık siyah ışık) kullanıldığı örnekler hariç bütün domateslerde fungal bozulma tespit edilmiştir (Maneerat ve Hayata, 2005).



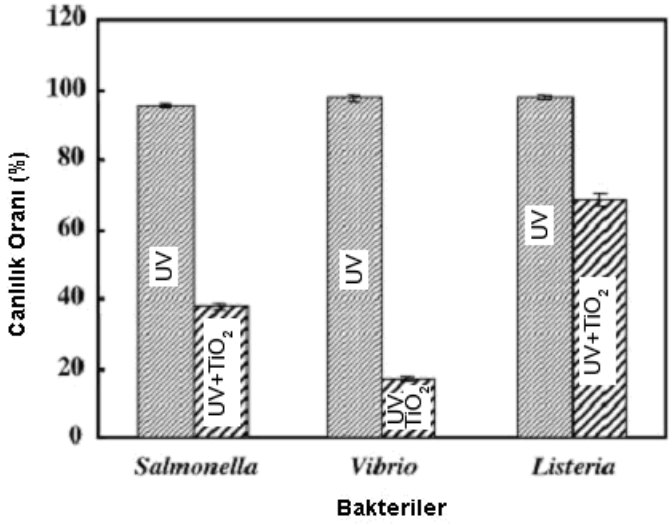
Şekil 2.9. Depolama süresince domateslerde görülen meyve çürüklük gelişiminin boyutu (Hasar boyutu: 0, hiç yok; 1, çok az; 2, tüm meyve yüzeyinin % 25'ten daha azı; 3, tüm meyve yüzeyinin % 50'den daha azı; 4, tüm meyve yüzeyinin % 50'den daha fazlası. n = 10 örnek) (Maneerat ve Hayata, 2005).

Pratik uygulamalar için meyve paketlerinde kullanılmak üzere TiO_2 kaplı plastik bir film geliştirilmiştir. TiO_2 kaplı bir filmin gösterdiği antifungal aktivite, limonlardaki meyve çürüklüğünü kontrol edebilmiştir. Kaplanmayan filmlerde depolanan limonlarda, TiO_2 kaplı filmlerde depolananlara oranla hasat sonrası çürüklük daha fazla olmuştur. Zarara uğrayanların ortalama sayısı kaplanmayan ve TiO_2 kaplanan film için sırasıyla 3,2 ve 1,9 olmuştur. Bu sonuç, plastik film üzerindeki ince bir TiO_2 tabakasının *P. expansum*'a karşı fotokatalitik reaksiyon oluşturduğunu doğrulamıştır. TiO_2 kaplı film limonda herhangi bir yüzey hasarına sebep olmamıştır (Maneerat ve Hayata, 2005) .

Yapılan bir çalışmada hijiyenle ilgili organizmalar olan *Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Enterococcus faecium* ve *Candida albicans,* TiO_2 kaplı plaklar üzerinde test edilmiştir. İndirgenme katsayısı sırasıyla şu şekilde olmuştur; *E. coli > P. aeruginosa > S. aureus > E. faecium > C. albicans*. Hücre çeperinin kompleksliği ve yoğunluğu da aynı sırada artmaktadır. *E. coli* ve *P. aeruginosa* G (-) olmaları nedeniyle ince ve gevşek bir hücre çeperine, *S. aureus* ve *E. faecium* Gram (+) olmaları sebebiyle daha kalın ve daha yoğun bir hücre çeperine sahiptirler. *C. albicans* ise kalın ökaryotik bir hücre çeperine sahiptir (Kuhn ve ark., 2003).

TiO_2 fotokatalistleri gıda ve çevre endüstrisinde de fotokatalitik sterilizasyon için bir materyal olarak büyük dikkat çekmektedirler. Yapılan bir çalışmada, yeni bir fotobiyoreaktör dizayn edilmiş ve gıda orijinli bazı patojenik bakterilerin (*Salmonella choleraesuis* subsp., *Vibrio parahaemolyticus* ve *Listeria monocytogenes*) sterilizasyon uygulamaları açısından test edilmiştir. Fotokatalitik reaksiyon TiO_2'nin farklı konsantrasyonlarında ve farklı UV ışınlama zamanına bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. UV ışınlaması ile birlikte TiO_2 kullanıldığında bir sinerjistik etkinin meydana geldiği görülmüş ve bu durumda bakterisidal etkinin TiO_2 kullanılmadan yapılan ışınlamaya oranla çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 konsantrasyonu 1 mg/ml'ye yükseldiğinde bakterisidal etkinin de yükseldiği görülmüştür. Fakat TiO_2 konsantrasyonu 1,25 mg/ml'nin üzerine çıktığında bütün test edilen bakteriler için bakterisidal etkinin hızlı bir şekilde azaldığı görülmüştür. UV ışınlama zamanı bütün bakterilerin canlılığını önemli ölçüde etkilemiş ve farklı ölüm oranlarının ortaya çıkmasını sağlamıştır. *Salmonella choleraesuis* subsp.,ve *Vibrio parahaemolyticus'*un 3 saat ışınlamadan sonra tamamının öldüğü, buna karşın *Listeria monocytogenes*'in daha dirençli olduğu ve % 87'nin öldüğü

görülmüştür. 30 dakika UV ışınlaması ve 1 mg/ml TiO_2 konsantrasyonunda farklı bakterilerin hücre canlılığının kıyaslanması Şekil 2.10'da verilmiştir (Kim ve ark., 2003).



Şekil 2.10. 30 dakika UV ışınlaması ve 1 mg/ml TiO_2 konsantrasyonunda farklı bakterilerin hücre canlılığının kıyaslanması (Kim ve ark., 2003).

2.5.4. Dental Uygulamalar

Ağız, mikropların çok farklı ve geniş populasyonunu barındıran bir yerdir. En az 37 bakteri cinsini içeren 350'den fazla takson ağzımızda bulunmaktadır. Hücrelerin birbiri ile co-agregasyonu, birçoğu dental plaklardan identifiye edilen 18 genus ile doğrulanmıştır. Temel olarak ağız florasındaki bütün bakteriler hücrelerin birbiri ile interaksiyonunu sağlayan yüzey moleküllerine sahiptirler. Dişlerin profesyonel olarak temizlenmesinden sonraki ilk 4 saat boyunca en erken koloni oluşturanlar ezici bir üstünlükle streptokoklar olmuştur. Bunlar kültüre edilebilen hücrelerin % 47'den % 85'e kadar olan

kısmını oluşturmaktadır. 12 saat boyunca populasyon çeşitlilik göstermekte ve aktinomisetleri, kapnositofajları, provotellaları, propioniobakterleri ve veillonellaları kapsamaktadır. Bazı kariojenik streptokoklar dişe tutunma yeteneklerine yardımcı olan ekstresellüler glükanlar ve bir yüzey proteini salgılamaktadır. Oral bakteriyel yapışma ağız hijiyeni için önemli bir sorundur. Ağızda bulunan bakteriler üzerine fotokatalitik uygulamaların etkisini araştıran bir seri çalışma yapılmıştır. Test edilen bakteriler *Streptococcus sobrinus, Streptococcus mutans, Streptococcus rattus, Streptococcus cricetus, Candida albicans ve Actinomyces viscosus'*u içermektedir. *Porphyromonas endodontalis, Porphyromonas gingivalis, Provotella intermedia, Provotella melaniogenica, Actinomyces actinomycetemcomitans, Actinomyces naeslundii* ve *Actinomyces viscosus* üzerinde yapılan in vivo antibakteriyel testlerinde titanyum metalinin dental metal implantleri içerisinde en aktiflerinden biri olduğu bulunmuştur. Yeni bir diş fırçasının üzerinde birkaç hafta sonra mikropların geniş bir spektrumuna rastlanabilmiştir. Bir dizi seçici büyüme ortamının kullanıldığı bir çalışmada diş fırçasının taşıdığı toplam mikrobiyal yükün 10^4–10^6 cfu/ml olduğu bulunmuştur. *Staphylococlar* ve *streptococlar* en hâkim mikroorganizmalar olmuşlardır. *Candida, corynebacteriumlar, pseudomonaslar* ve *coliformlar* da identifiye edilmiştir. Işıkla aktive edilen fotokatalitik prosese dayalı diş fırçaları test edilmiş ve bunların dental plakları kontrol edebildikleri bulunmuştur (Blake ve ark., 1999).

2.5.5. Tümör Hücreleri

HeLa hücrelerinin (cervical carcinoma) TiO_2 varlığında 500 W'lık civa lambasının ışığına maruz bırakıldıklarında öldükleri saptanmıştır. Hücreler

Minimum Essential Medium (MEM) ortamında TiO_2 varlığında 24 saat kültüre edilmiş ve daha sonra yüksek basınçlı bir civa lambası ışığına maruz bırakılmışlardır. TiO_2 yıkama yoluyla uzaklaştırıldığında bile HeLa hücrelerinin öldüğünün görülmesi, TiO_2 partiküllerinin hücre yüzeyine adsorbe olduklarını veya hücre içine alındıklarını düşündürmüştür. TiO_2 düzeylerinin artan oranları (0-120 μg/ml) ile birlikte hücre ölüm oranı da artmıştır (Blake ve ark., 1999).

2.5.6. Virüsler

Atık sulardaki Polio virüsünün 40 W'lık siyah ışık ile 30 dk. ışınlanmasından sonra % 99,9 oranında öldüğü görülmüştür. Fosfat tamponundaki MS2 fajı TiO_2 (P25) varlığında 15 W siyah ışık ile ışınlandıktan sonra % 90 oranında tahrip olmuştur. *Lactobacillus* faj PL-1'in Cleansand-205 (SiO_2, AlO_3, TiO_2 ve gümüşün 77.1:22.9:3.3:1.7 oranındaki karışımının cam üzerine kaplanması) varlığında Toshiba FLR-40S 36 W'lık bir lamba ile ışınlandığında önemli ölçüde deaktive olduğu görülmüştür. TiO_2 kaplı kiremitlerin üzerindeki Faj Qβ bir siyah ışık kaynağı ile ışınlandığında deaktive olmuştur. Germisidal ışık kullanıldığında, TiO_2 ile kaplanmış ve TiO_2 ile kaplanmamış kiremitlerde bir farklılık bulunmamıştır. Fotokatalitik testlerde denenen organizmalar Çizelge 2.2'de verilmiştir (Blake ve ark., 1999).

Çizelge 2.2. Fotokatalitik testlerde denenen organizmalar (Blake ve ark., 1999).

Organizma	Gram +/-	Şekil/Boyut (µm)
Bakteriler		
Escherichia coli	-	Çomak/1,0x3,0
Pseudomonas aeruginosa	-	Çomak/1,5-3,0x0,5
Pseudomonas stutzeri	-	Çomak/0,5-1,0x1,5-4,0
Porphyromonas endodontalis	-	Çomak/0,5-1,0x1,5-4,0
Porphyromonas gingivalis	-	Çomak/0,5-1,0x1,5-4,0
Provotella intermedia	-	Çomak/0,5-1,0x1,5-4,0
Provotella melaniogenica	-	Çomak/0,5-1,0x1,5-4,0
Serratia marcescens	-	Çomak/0,5-0,8x0,9-2,0
Staphylococcus aureus	+	Küre-0,5-2,0
Enterococcus faecium	+	Küre/0,6-1,0
Clostridium perfringens sporları		Oval, subterminal
Klebsiella pneumoniae	-	Çomak/ 1,0-2,0x0,5-0,8
Salmonella choleraesuis	-	Çomak/0,7-1,5x2,0-5,0
Salmonella typhimurium	-	Çomak/0,7-1,5x2,0-5,0
Vibrio parahaemolyticus	-	Virgül 1,0-4,0x0,3-0,6
Listeria monocytogenes	+	Çomak/0,4-2,0 x0,5
Streptococcus mutans	+	Küre/0,5-2,0
Lactobacillus acidophylus	+	Çomak/0,6-0,9x1,5-6,0
Streptococcus cricetus	+	Küre/<2,0
Streptococcus rattus	+	Küre/<2,0
Actinomyces viscosus	+	Çomak/0,5x1,6-2,0
Bacillus pumilus	+	Çomak/0,6x2-3
Streptococcus sobrinus	+	Küre/<2,0
Bacillus subtilis	+	Çomak/0,7-0,8x2-3
Enterobacter cloacae	-	Çomak/0,6-1,0x1,2-3,0
Mayalar, Funguslar		
Saccharomyces cerevisiae		Oval/3,5-7,0x3,5-9
Candida albicans		Oval/~7,0
Hyphomonas polymorpha		Farklı şekillerde
Penicillium expansum		Misel
Kanser Hücreleri		
HeLa		14-16
T24		30
U937		14-20
Fare limfoma L5178Y		11-12
Virüsler		
Faj Qβ		0,028
Faj MS-2		0,024
Poliovirüs 1		0,028
Lactobacillus faj PL1		0,05
Diğerleri		
İnsan deri fibroblastları		16-18
Alveolar makrofaj		20-30
Çin hamster hücreleri CHL/IU		14-16

2.6. Üretim Yöntemleri

TiO_2 filmlerinin hazırlanması için birçok yöntem vardır. Bunlar; kimyasal buhar depozisyonu (CVD), titanyumun oksidasyonu, elektron bombardımanı ile buharlaştırma, iyon saçılımı ve sol-jel metodudur (Hamid ve ark., 2003).

Optik kaplamaların üretiminde sol-jel tekniği yaklaşık 50 yıldır kullanılmakta ve son yıllarda sol–jel teknolojisindeki gelişmelerden dolayı daha fazla dikkat çekmektedir (Ceylan, 2002).

Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları özellikle son 30–40 yıldan beri sahip olduğu olumlu özelliklerden dolayı sol-jel prosesi üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar (Ceylan, 2002).

Sol-jel malzemelerine duyulan ilginin sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda kolloit durumunun malzeme üretmede ve geliştirmede geniş olasılıklar sunmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Ceylan, 2002).

Sol-jel kavramını açıklamak gerekirse; sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül

çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır (Balaban, 2006).

Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses, bir çözücüde bulunan metalokso polimerlerin büyüyüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edebilen bir yöntemdir. Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar:

1. Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
2. Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
3. Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturarak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak,
4. Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesi ile (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşmaktır (Ceylan, 2002).

Sol-jel prosesinin ilk basamağı bir metal tuzun sulu solüsyonundan veya bir metal alkoksit organik solüsyonundan bir sol hazırlamaktır (örn. Ti isopropoksit kullanılarak). Bu basamağı hidroliz reaksiyonları takip etmektedir. Hidroliz reaksiyonları metal tuz solüsyonlarının pH'ı değiştirilerek veya alkoksit solüsyonlarına su eklenmek suretiyle sonlandırılabilir. Alkoksit solüsyonuna su eklenmesi reaktif M-OH gruplarının oluşmasına yol açmaktadır. Bu gruplar kondensasyon yolu ile metal-oksit-metal bağları ve kondanse olmuş türler, kolloitler, jeller ve/veya presipitatlar oluştururlar (Çağlar,1999).

Hidroliz-kondensasyon prosesleri aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.

$M(OR)_4+H_2O \rightarrow M(OR)_3(OH)+R(OH)$ Hidroliz Reaksiyonu

$M(OR)_4+M(OR)_3(OH) \rightarrow M_2O(OR)_6+R(OH)$ Kondensasyon Reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda M Si; Ti ve Zr gibi bir metali ve R organik grubu temsil etmektedir. Bu reaksiyonlar asidik, bazik ve nötür koşullarda meydana gelebilmektedir. Solün jele dönüşümü jelasyon prosesi olarak isimlendirilmektedir. Bu proseste sol akışkanlığını kaybetmekte ve bir elastik solit görünümün almaktadır. Bu nokta genellikle "jel noktası" olarak isimlendirilmektedir (Çağlar, 1999).

Sol-jel tekniği, uygulaması son derece kolay olan bir tekniktir. Kolay olması yanında malzeme biliminde yeni ufuklar açan, birçok olasılığı sunabilen çokça avantajı vardır (Ceylan, 2002).

2.6.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

1. Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkla elde edilebilmektedir.

2. Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişmelerini ortadan kaldırarak, normalde hazırlanamayan seramiklerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.

3. Kimyayı temel almakta, düşük sıcaklıkta çalışabilmektedir. Gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojileri cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanırlar ve bu da onların hazırlanmalarına sınırlamalar getirmektedir. Yüksek sıcaklık kullanımı ile malzemelerin hazırlanışı sırasında onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da onların istenen teorik yapısal değerlere ulaşmalarını zorlaştırmaktadır.

4. Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.

5. Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit-jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal-organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir.

6. Organik çözücüler kullanılabilmektedir.

7. Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır (Ceylan, 2002).

2.6.2 Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

1. Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelmesi,

2. Oksit ağında çok fazla miktarda gözeneğin bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmeleri,

3. İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen OH ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğu,

4. Çıkış maddelerinin pahalılığıdır (Ceylan, 2002).

2.6.3. Kaplama Teknolojileri

Camlar üzerine yüksek optik kalitede kimyasal kaplamalar elde etmek amacı ile bazı noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir: a) Kaplama işlemlerinin yapıldığı ortamların çok temiz olması, b) Kaplama solüsyonunun filtre edilmesi, c) Kaplama substratlarının çok iyi temizlenmesi (Ceylan, 2002).

Çözeltideki polimerleşmenin derecesini ayarlayarak gerekli viskozite elde edilebilmektedir. Kaplama tabakasının oluşumunda iki etken önemlidir. Bunlar, viskozite ve yüzey gerilimidir. Bu etkenlerin kontrolü ile kaplama kalınlığı ve yüzey kalitesi ayarlanabilir. Kaplama maddesinin başarısı, kaplamanın yüzeye tutunmasına da bağlıdır. Tutunmanın iyi olabilmesi için kimyasal bağlanma olmalıdır. Genelde tutunma dipol-dipol etkileşmesi, Van der Waals kuvvetleri, bazen de H-köprü bağları ile gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu nedenle polar gruplar içeren yüzeyler daha kolay kaplanabilmektedir (Ceylan, 2002).

Oksit bazlı kaplamaların oksit bazlı yüzeylere bağlanmaları da M-O-M' bağları ile olmaktadır. (M ve M', film ve substratın metal iyonlarıdır). Substrat ve kaplamanın temas yüzeyinde ne kadar çok M'-OH ve M-OH grubu bulunursa tutunma o kadar iyi olmaktadır (Ceylan, 2002).

Kaplama maddesinin yüzeye tatbik edilmesinden sonra kuruması ve sertleşmesi gerekmektedir. Bu ise sıcaklık ile veya ışık ile olmaktadır. Sıcaklık veya ışık aslında organik polimerleşmeyi başlatmaktadır (Ceylan, 2002).

Sertleşme için seçilen sıcaklık ve sıcakta kalma süresi çok önemlidir. Her kaplama maddesi ve kaplanacak yüzeyler için bu değerler ayrı ayrı deneyler ile belirlenmelidir (Ceylan, 2002).

2.6.3.1. Sol-Jel İle Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplamalarında sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-jel ile birçok kaplama şekli vardır. Bu kaplama yöntemleri; püskürtme, akıtma, döndürerek, sabit rulo, rulo, baskı, daldırarak, elektroforezis, thermoforezis, yerleştirme ve karışık (Balaban, 2006).

2.6.3.1.1. Püskürtme yöntemi

Sprey kaplama teknikleri organik vernik endüstrisinde halen sıkça kullanılan bir yöntemdir. Düzensiz şekilli cam parçaların, lamba, cam kapların kaplaması da fizibil uygulamalardandır. Philips döndürme kaplama ve sprey kaplama yöntemlerinin kombine ederek televizyon ekranlarında sol gel

yöntemiyle kaplama yapacak bir sistem geliştirmektedir. Ancak bu hibrid kaplama çalışmasıyla büyük ölçekli cam yüzeylerin optik kaplamasının hazırlanması henüz endüstriyel seviyelere ulaşmamıştır (Strawbridge ve James, 1986).

2.6.3.1.2. Akıtma yöntemi

Bu proseste kaplama kalınlığı substratın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve çözücünün buharlaşma oranına bağlıdır. Bu prosesin avantajı düzlemsel olmayan büyük alanların diğer proseslere nazaran daha rahat kaplanabilmesini sağlamasıdır. Bu prosesin bir varyasyonu olarak akıtma yönteminin ardından döndürme işlemi yapılması kaplamanın daha homojen olmasını sağlamaktadır. Eğer bir döndürme işlemi uygulanmazsa kaplama kalınlığında yukarıdan aşağıya doğru bir artış gözlenecektir (Chen ve ark.,2004).

2.6.3.1.3. Döndürme Yöntemi

Bu proseste substrat kaplama alanına dik bir eksende döndürülür. Döndükçe susbstrat üzerine damlatılmış solüsyon merkezkaç kuvvetlerinin etkisi ile homojen bir şekilde dağılır ve 100 nm değerlerinden 10 µm değerlerine kadar değişebilen kalınlıklarda kaplamanın oluşmasını sağlar (Chen ve ark., 2004).

2.6.3.1.4. Sabit Rulo Yöntemi

Bu prosesin en büyük avantajı döndürme prosesinde ve sprey kaplama prosesinde yüksek miktarda ziyan olan solüsyonun bu yöntemde kullanılmasıdır. Hem döndürme hem de sprey kaplama yöntemlerinde solüsyonun tamamı substrat üzerine tutunmamaktadır. Daldırma ve akış

kaplama sistemleri ise temelde kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olarak tekrar kullanılabilmesine karşın hazırlanan solüsyonun sadece %10 ila %20 si gerçekten kaplama amaçlı kullanılabilmektedir. Tüm bunlara karşın sabit rulo kaplama da hazırlanan solüsyonun neredeyse tamamı kaplama amaçlı kullanabilmektedir. Dezavantajı ise kompleks deney düzeneğidir (Chen ve ark.,2004).

2.6.3.1.5. Rulo Yöntemi

Bu proses düz, genelde cam yüzeylerde kullanılan bir tekniktir. Pilot uygulamaları kabul edilebilir sonuçlar vermiştir (Chen ve ark., 2004).

2.6.3.1.6. Baskı Yöntemi

Kaplama sistemlerinde baskı yöntemleri uzun zamandır ticari olarak kullanılan bir yöntemdir (Chen ve ark.,2004).

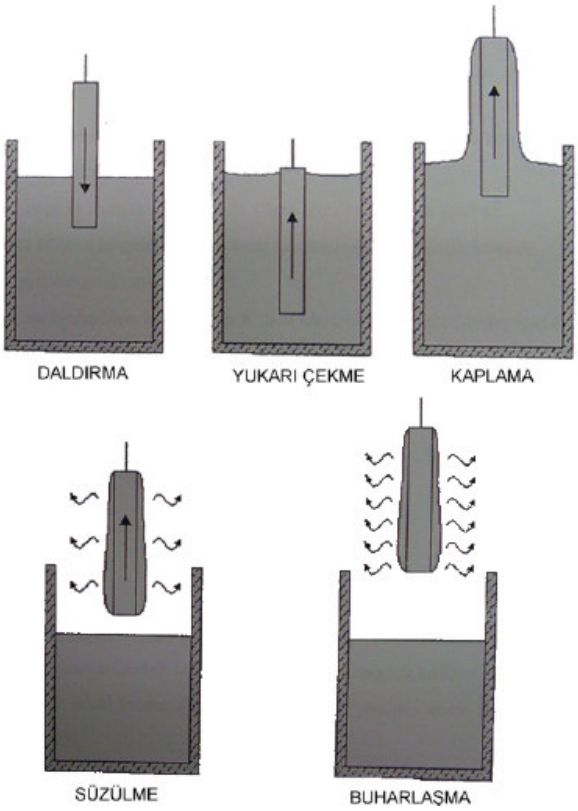
2.6.3.1.7. Daldırma Kaplama Metodu

Hazırlanan sole taşıyıcının belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir.

1. Daldırma
2. Çıkarma
3. Kaplama
4. Akıtma

5. Buharlaştırma

Şekil 2.11'de görüldüğü gibi daldırma yönteminde kaplanacak substrat bir sıvı içerisine daldırılmaktadır ve bunu takiben kontrol edilen sıcaklık ve atmosferik koşullarda iyi belirlenmiş çekme hızı ile geri çekilmektedir (Balaban, 2006).



Şekil.2.11. Daldırma kaplama yönteminin basamakları (Balaban, 2006).

Fakat daldırma yöntemi ile üretilen filmlerde yüzeyde ve film kenarlarında çatlakların oluştuğu gözlenmiştir. Bu yüzden üretimde mümkün oldukça döndürerek kaplama yönteminin tercih edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Döndürerek kaplama yöntemi ve daldırma yöntemi arasında gözle görülür bir

fotokatalitik aktivite farkının olmadığı tespit edilmiştir. Döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanan filmlerin görünen bölgede daha iyi saydamlığa ve düşük absorpsiyona sahip oldukları belirtilmiştir (Balaban, 2006).

2.7. TiO_2'in Modifikasyonu

TiO_2'in fotokatalitik aktivitesini etkileyen birçok faktörün olduğu belirtilmiştir. Bunlar:

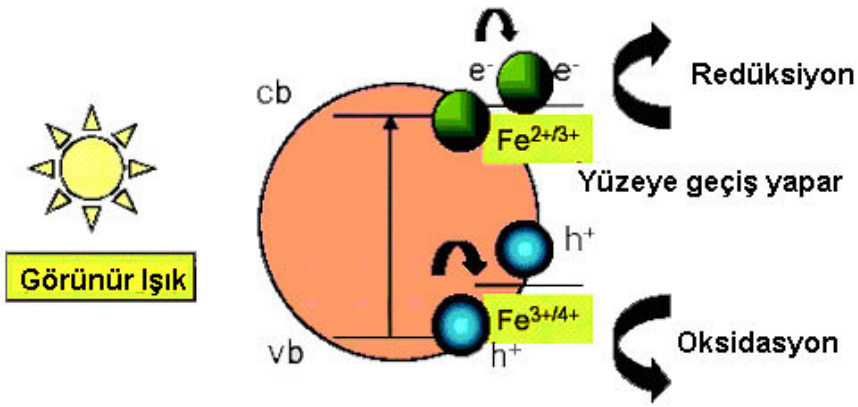
1. Kristal yapı (anataz, rutil),
2. Yüzey alanı,
3. Porosite,
4. Yüzeydeki OH^- gruplarının yoğunluğu,
5. Sentez koşulları,
6. Dop edilen iyonların yokluğu veya varlığı,
7. İlave modifiye ediciler,
9. Aktivatörler veya elektron taşıyıcılarının varlığı,
10. İlave oksitleyici veya indirgeyici uygulamalar vb. gibi faktörlerdir (Song ve ark., 1999).

Bu faktörlerin, yüzeyde meydana gelen elektron-boşluk çiftlerinin üretimini ve redoks prosesini, dolayısıyla da fotokatalitik aktiviteyi etkiledikleri vurgulanmıştır.

TiO_2'in dezavantajlarından biri bant aralığı enerjisinin yaklaşık 3,2 eV olmasıdır. Bu nedenle bu yarı iletkenin fotoaktivasyonu için UV ışınlaması

şarttır. TiO_2'in bir diğer dezavantajı promotorların (Pt veya RuO_2) yokluğunda çok kısa sürede meydana gelen ve fotokatalitik aktivitenin düşmesine sebep olan yük rekombinasyonudur. TiO_2 yüzeyine bazı metallerin dop edilmesi fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunu arttıran başarılı metotlardan biri olmuştur.

Dop edilmiş metalin görevi, fotoindüklenmiş elektronları yakalamak ve neticede onları TiO_2 yüzeyine taşımaktır (Song, 1999). Ayrıca dop edilmiş metaller TiO_2'in özelliklerini etkilemekte ve bant aralık enerjisinin düşmesine yol açarak absorbsiyon açısını görünür ışık spektrumuna doğru kaydırmaktadırlar. Böylece fotokatalitik aktivitenin artışına sebep olmaktadırlar. TiO_2 üzerine dop edilen metalin fotokatalitik prosese olan etkisi Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. TiO_2 üzerine dop edilen metalin fotokatalitik prosese olan etkisi (Chumanov, 2005).

Fakat bütün iletken metaller TiO_2'in fotokatalitik aktivitesini geliştirmede başarılı olamamaktadırlar. Uygun bir çalışma değerine sahip olması, dop edilen metal için en önemli özelliklerden biridir. Dop edilen metalin enerji düzeyi onun

çalışma değeri olarak ifade edilmektedir. Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunun; TiO_2 iletkenlik bandı, dop edilen metal ve TiO_2 yüzeyine adsorbe edilen elektrolitler arasındaki bir elektrokimyasal reaksiyon olduğu düşünülmektedir. TiO_2'in iletkenlik bandından adsorbe edilen elektrolitlere etkili bir şekilde elektron transferinin gerçekleşmesinde çalışma değerinin kritik bir önemi vardır. İkinci olarak, TiO_2 üzerine dop edilen metaller fotokatalitik oksidasyon boyunca veya atmosferik koşullarda depolama esnasında kimyasal olarak stabil olmalıdır. Eğer dop edilen metaller okside olurlarsa iletkenlikleri azalabilir ve sahip oldukları enerji düzeyleri değişebilir. Bu nedenle metaller elektronları başarılı bir şekilde yakalayıp taşıyamadıklarından dolayı fotokatalitik aktivite düşebilir (Song ve ark., 1999).

2.7.1. Demir ve Polietilen Glikol (PEG) İlavesinin Filmlerin Optik Özelliklerine ve Mikroyapısına Olan Etkisi

Yapılan bir çalışmada sol-jel prosesinin uygulanmasında viskozitenin büyük rol oynadığı belirtilmiştir. TiO_2 prekürsör solünün viskozitesinin artması ile birlikte film kalınlığının arttığı tespit edilmiştir. Film kalınlığı sadece ilk kaplama döngüsünde, yüzey belirli viskoziteye sahip sole daldırıldığında ayarlanabilmiştir. İkinci kaplama döngüsünde sol yüzeye eşit oranda tutunamamış, likit filmden ziyade damlacıklar oluşmuş ve bu da kurumadan sonra düzgün olmayan filmlerin oluşmasına sebep olmuştur. Bu problemin üstesinden gelmek için PEG gibi suda çözünebilir bir organik polimer kullanılmıştır. TiO_2 prekürsör solüne 0,6 g veya daha az PEG ilavesi TiO_2 filmlerinin optik özelliklerini değiştirmemiş fakat solün substrat üzerine yapışmasını arttırmıştır. PEG içeren sol kullanılarak tekrar eden

kaplama döngüleriyle istenen kalınlıkta film elde edilebilmiştir (Sonawane, Kale ve Dongare, 2004).

Buna ilaveten görünür bölgedeki absorpsiyon açısını değiştirmek için TiO_2 içerisine çok düşük miktarda Fe dop edilmiştir. Sol içerisine Fe eklenmesi solün jel oluşum süreçlerini etkilemiştir: pH 4'te birkaç saat içerisinde TiO_2 prekürsör solü normal olarak jele dönüşmüş fakat dopant düzeylerde Fe eklenmesi jel oluşumunu engellemiş ve jelden ziyade jelatinöz presipitat içeren sol meydana gelmiştir (Sonawane, Kale ve Dongare, 2004).

Sole PEG eklenmesi sadece jel oluşumunu iyileştirmekle kalmamış, ayrıca poröz filmlerin oluşmasına da yardımcı olmuştur. PEG ilave edilmeksizin hazırlanan % 2 Fe/TiO_2 filminin eşit olmadığı ve birçok yerinde çatlakların olduğu görülürken, 0,3 g PEG ilave edilerek hazırlanmış filmlerin granüler yapısının homojen olduğu ve çatlakların olmadığı görülmüştür. 0,6 g PEG ilave edilen sol ile hazırlanan filmin yüzeyinde porların olduğu görülmüştür. Bunların da PEG'ün 450ºC'de dekompozisyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir (Sonawane, Kale ve Dongare, 2004).

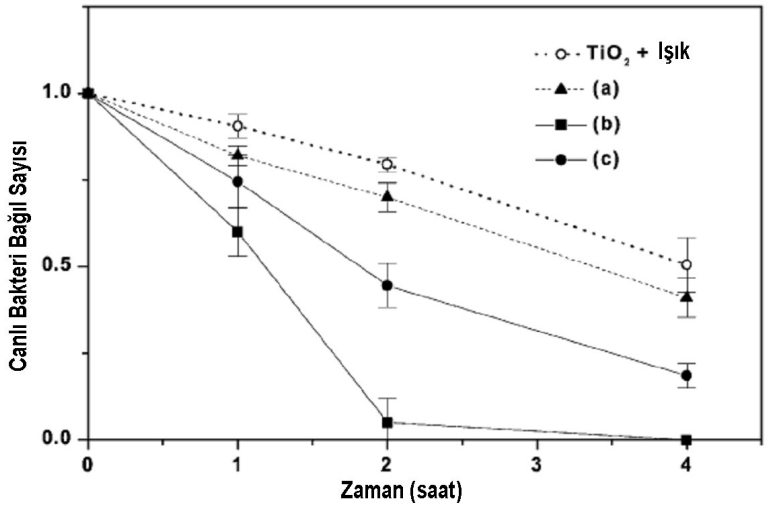
2.7.2. Modifiye Edilen Filmlerin Fotokatalitik Aktivitesi

Sonawane ve ark. Fe ve PEG ile modifiye ettikleri kaplamaların fotokatalitik aktivitesini, metil oranjın dekompozisyon oranını ölçerek saptamışlardır. 7 saat ışınlama sonucunda kaplanmayan örnek üzerindeki metil oranjın sadece % 5'i dekompoze olurken TiO_2 kaplı örneklerin % 50'si dekompoze olmuştur. % 2 Fe/TiO_2 ve % 4 Fe/TiO_2 kullanılınca fotokatalitik

aktivite artmış ve metil oranjın % 50'si sırasıyla 4 ve 5 saatte dekompoze olmuştur. % 2 Fe/TiO_2 ve % 4 Fe/TiO_2 içerisine 0,6 g PEG ilave edilmesi de katalistin fotokatalitik aktivitesini arttırmış ve metil oranjın % 95'i sırasıyla 3,5 ve 3 saatte dekompoze olmuştur. Fe doplanmasıyla fotokatalitik etkinin artması, katalistin görünür bölgedeki optik absorpsiyonu ile ilişkilendirilmiştir. TiO_2 sadece UV enerjisini absorbe ederken, Fe doplu katalist UV ve görünür enerjinin bir bölümünü de absorbe ederek fotokatalitik aktivitenin artmasına sebep olmuştur (Sonawane, Kale ve Dongare, 2004).

Fe/TiO_2 içerisine PEG eklenmesi filmlerin yüzey yapısını değiştirmiştir. Örneğin filmlerin porlu olduğu ve porların sayısının ve büyüklüğünün ilave edilen PEG miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Por sayısının fazla olmasının filmlerin OH^- içeriğini arttırdığı ve OH^- içeriğinin artmasının da fotokatalitik aktivitenin artmasına sebep olduğu bildirilmiştir (Gollwitzer ve ark., 2003).

Yapılan bir çalışmada Fe^{+3} ile dop edilmiş TiO_2 ince filmlerinin antibakteriyel etkisi araştırılmıştır. Ayrıca Fe^{+3} konsantrasyonunun, kaplamanın tabaka sayısının ve kalsinasyon sıcaklığının etkileri de incelenmiştir. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi dop edilen Fe^{+3} miktarına bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin arttığı ve 2 saat ışınlama sonucunda bütün *E. coli* bakterilerinin elimine olduğu tespit edilmiştir. En iyi fotokatalitik aktivite iki tabakalı filmlerde görülmüştür. 500^oC'lik ısı uygulamasının TiO_2'in anataz formunun oluşumunu teşvik ettiği ve dolayısıyla aktiviteyi arttırdığı sonucuna varılmıştır (Trapalis ve ark., 2003).



Şekil 2.13. Cam üzerine kaplanan Fe^{3+} doplu TiO_2 ince filmlerinde UV ışınlaması sonucunda canlı kalan bakteri sayısı: a) tek-tabakalı, b) iki-tabakalı, c) üç tabakalı filmler (Trapalis ve ark., 2003).

2.7.3. Fotokatalitik Nanokompozitler Aracılığıyla Bakteriyel Endosporların İnaktivasyonu

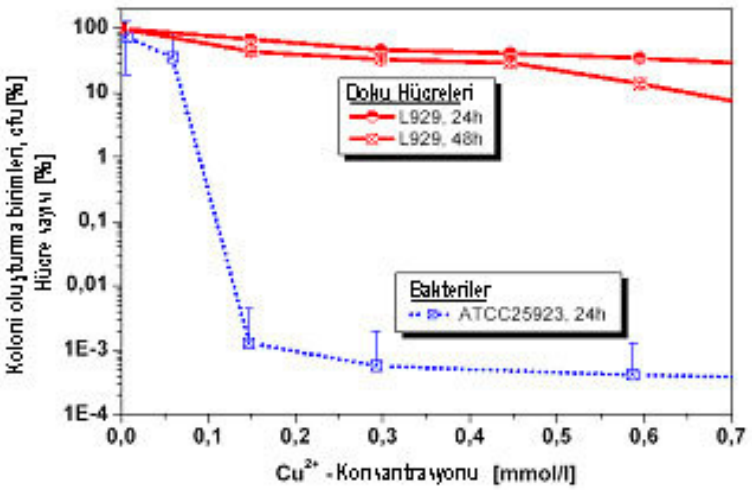
Lee ve arkadaşlarının (2004b) yaptıkları çalışmada, TiO_2 ve çok katmanlı karbon nanotüplerinden (MWNT) oluşan yeni bir biosidal fotokatalitik nanokompozit sentez edilmiştir. MWNT'ler bir ağaç gövdesindeki halkalara benzer şekilde bir araya paketlenmiş, tek duvarlı nanotüplerin bir sırasından meydana gelmektedirler. Aktif olmayan MWNT yüzeyleri kimyasal muamele sonucunda modifiye edilebilmekte ve sonuçta metal oksit tabakaları sol-jel yöntemiyle bu yüzeylere tutunabilmektedirler. MWNT üzerinde birkaç nm kalınlığında homojen anataz kaplamaları başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Nanokompozitin iğne benzeri şekle sahip olması, onun ticari TiO_2 nanopartiküllerine (Degussa P 25) oranla 3 kat daha fazla fotokatalitik spesifik yüzey alanı oluşturmasını sağlamıştır. Böylece güçlü biosit etki gösteren yoğun bir fotokimyasal reaksiyon meydana geleceği düşünülmüştür.

Yeni fotokatalistin varlığında bakteriyel endosporlar (*Bacillus cereus*) solar UV lambaları ile ışınlandıklarında başarılı bir spor inaktivasyonu görülmüştür (% 100'e yakın). Sadece UV lambaları veya UV lambaları ile birlikte Degussa P25 varlığında yapılan ışınlamada, önemli bir inaktivasyon görülmemiştir. Fotokatalitik aktivitedeki artışın TiO_2-MWNT nanokompoziti aracılığıyla ortaya çıkan elektron yakalama mekanizmasının yük rekombinasyonunu geciktirmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. En muhtemel inaktivasyon modunun genetik hasar olduğu ve bu durumda birçok fotoindüklenmiş biyoürünün spor replikasyonunu inhibe ettiği belirtilmiştir. Spor canlılık oranı ve ışınlama zamanı arasındaki pikler tipik bir başlangıç bölgesi, bunu takip eden hızlı bir eksponansiyel azalma bölgesi ve uzama bölgesinin varlığına işaret etmiştir. Bu uzama bölgesinin varlığı, alt populasyondan veya sporların kümeleşmesinden kaynaklanan bir koruyucu etkinin ortaya çıktığını göstermiştir (Lee ve ark., 2004b).

2.7.4. İmplant Kaynaklı Enfeksiyonların Önlenmesinde Kullanılan TiO_2 Kaplamaları

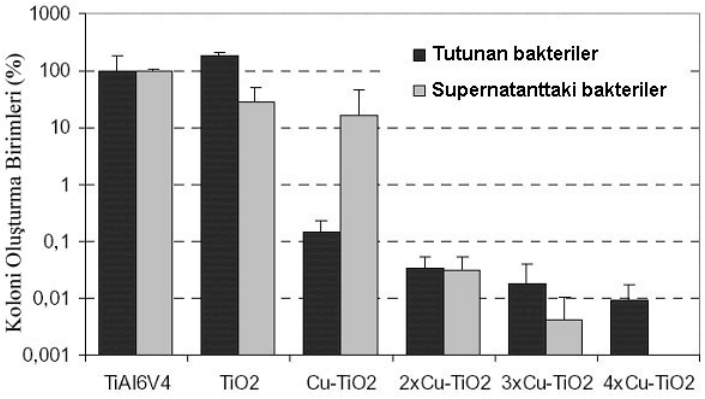
Bakır iyonları ile modifiye edilmiş TiO_2 kaplamaları, implant-kaynaklı enfeksiyonları engellemek amacıyla denenmiştir. İn vitro testler için fare fibroblastları, *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis*'in farklı strainleri kullanılmıştır. Kültür ortamındaki Cu iyonlarının farklı dilüsyonları hazırlanarak büyüme inhibisyon assayleri yapılmıştır. Bakteriler ve doku kültürleri ile ilgili in vitro testleri: kaplanmamış implant (Ti6Al4V), TiO_2 ile kaplanmış implant, Cu-doplu TiO_2 ile kaplanmış implant, farklı oranlarda ($2xCu/TiO_2$, $3xCu/TiO_2$, $4xCu/TiO_2$) Cu/TiO_2 içeren implant örnekleri için yapılmıştır (Gollwitzer ve ark., 2003).

İnhibisyon assayleri, fibroblastların bakterilere oranla daha yüksek miktardaki Cu iyonlarına toleranslı olduklarını göstermiştir. Şekil 2.14'te de anlaşılacağı gibi 0,15 mmol/l Cu konsantrasyonunda bakteri sayısının oldukça azaldığı, buna karşın fibroblastların sayısının sadece yarıya indiği saptanmıştır. Bu sonuç 1,5-3,0 mmol/l arasındaki Cu konsantrasyonunun, implantın iyi entegrasyonu için gerekli olan doku hücrelerinin büyümesini engellemeden bakteriyel enfeksiyon riskini önemli ölçüde düşürdüğünü göstermiştir (Gollwitzer ve ark., 2003).



Şekil 2.14. Bakır iyonunun farklı dilüsyonları ile yapılan büyüme inhibisyon deneyi (Gollwitzer ve ark., 2003).

Şekil 2.15'te görüldüğü gibi, Cu iyonlarının integrasyonu hem implant yüzeyinde hem de çevresindeki büyüme ortamında bakteriyel büyümeyi önemli ölçüde azaltmıştır. Bu sonuçlar, bariz bir şekilde bakırın antibakteriyel miktarlarda kaplanan yüzeyden ortama salındığını göstermektedir. Cu doplu TiO_2 kaplamalarının sayısı arttıkça yüzey üzerinde ve supernatant içerisindeki bakteriyel büyümenin belirlenemeyen düzeylere kadar düştüğü görülmüştür (Gollwitzer ve ark., 2003).



Şekil 2.15. Kaplanmayan, kaplanan ve supernatant büyüme ortamındaki *S. aureus* ATCC 25923'ün üremesi (Gollwitzer ve ark., 2003).

Bakırın biosidal aktivitesini açıklayan birçok mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmalar şöyle özetlenmiştir; nükleik asitlere bağlanarak, helikal yapıları bozarak veya nükleik asit iplikleri arasında çapraz bağların oluşmasına yol açarak onları denature etmek, proteinleri değiştirmek, onların biyolojik bütünlüğünü bozmak, plazma membran permeabilasyonu ve membran lipit peroksidasyonuna yol açmak (Gollwitzer ve ark., 2003).

Virüsler hariç mikroorganizmalar aşırı miktardaki bakırı tolere etmek için birçok mekanizma geliştirmişlerdir. Bunlar; bir geçirgenlik bariyeri aracılığıyla hücre içerisine almama, hücre zarfı aracılığıyla intra veya ekstrasellüler engelleme, membrandaki aktif transport ile dışarı pompalama, hücresel hedeflerin bakır iyonlarına olan duyarlılığını azaltmak ve salgılanan metabolitler aracılığıyla ekstrasellüler selasyon veya presipitasyon şeklinde özetlenebilir. Fakat yüksek bakır konsantrasyonuna uzun süreli maruz kalma mikroorganizmalar için toksik bir etki oluşturmaktadır (Gollwitzer ve ark., 2003).

Gümüşün de TiO_2'in fotokatalitik aktivitesini geliştirmede etkili olduğu belirtilmiştir. % 1,5 mol Ag/TiO_2'in saf TiO_2'e oranla yaklaşık 2,0 kat daha fazla fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Ag/TiO_2'in yüksek etkinliğinin, Ag kümelerinin etkin elektron transfer yeteneğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Gümüşün enerji düzeyi –0,24 volta karşılık gelmektedir. Bu düzey TiO_2'in iletkenlik bandından bariz derecede yüksek bir seviyeye ve solüsyon içerisindeki oksijen redüksiyonunun elektrokimyasal potansiyeline yakın bir seviyeye karşılık gelmektedir. Bu nedenle TiO_2 üzerine dop edilmiş gümüşün, TiO_2 iletkenlik bandı içerisinde suda çözünmüş olan O_2'e doğru elektron transferini kolaylaştırabileceğini düşündürmüştür (He ve ark., 2002).

Yapılan bir çalışmada; TiO_2 filmine uygun oranlarda (% 2–4) gümüşün dop edilmesi daha küçük boyutta anataz partüküllerinin oluşumuna sebep olduğu ve dolayısıyla filmin spesifik yüzey alanını arttırdığı saptanmıştır. Saf TiO_2 45 m^2/g yüzey alanına sahipken, % 2, 4 ve 6 mol Ag ile dop edilen TiO_2'in yüzey alanı sırasıyla 76, 63 ve 58 m^2/g olmuştur (He ve ark., 2002).

2.8. Uygulama Alanları

2.8.1. Kendini Temizleyebilen Yüzeyler

Günlük yaşamda yüzeylere kolay temizlenebilirlik veya kendini temizleme özelliği kazandırılması yaşamı oldukça kolaylaştırmaktadır. Bu tip yüzeylerin oluşturulmasında iki ayrı yöntem kullanılmaktadır (Fujishima, Rao, Tryk, 2000).

2.8.1.1. Su Sevmez Yüzeyler

Su sevmez yüzeylere bitki yüzeyleri örnek gösterilebilir. Bu yüzeyler aynı zamanda kolay temizlenebilme özelliği de gösterirler. Barthlott tarafından Lotus yaprakları kullanılarak mikroyapı-ıslanabilirlik-kirlilik ilişkisinin kanıtlandığı bu etkiye lotus etkisi denmektedir (Fujishima, Rao, Tryk, 2000).

2.8.1.2. Su Sever Yüzeyler

Düşük temas açısına bağlı temizleme işlemine örnek günlük yaşamda sıkça kullanılan deterjanlardır. Deterjan suyun yüzey gerilimini azaltarak temas açısını düşürür. Bu tür yüzeyleri oluşturmanın bir diğer özelliği ise yüzeyleri su sever film tabakaları ile kaplamaktır. İncelenen gözeneksiz yüzeylerin su ile temas açısı genelde yaklaşık 20–30 derece civarında olup 10 derecenin altına inen temas açılarına pek rastlanmamaktadır. TiO_2 kaplandığında da temas açısı 10 derece civarında olup UV altında bu değerler 0 dereceye kadar inmektedir. Anataz TiO_2 filmi UV ışığına maruz bırakıldığında su sever özellik kazanmaktadır (temas açısı<1°). Bu etki UV aydınlatmanın kesilmesinden sonra 2 gün kadar yüzeyde kalabilmektedir. Ayrıca TiO_2 yüzeydeki bakteri, organik ve inorganik kirleri de oksitleyerek bozabilecek reaksiyonların oluşmasına da neden olmaktadır. Su sever yüzeylerin uygulama alanları Çizelge 2.3'te belirtilmiştir (Fujishima, Rao, Tryk, 2000).

Çizelge 2.3. Su sever yüzey uygulamaları (Fujishima, Rao, Tryk, 2000).

Özellik	Kategori	Uygulamaları
Kendini temizleme	Yollar	Tünel ışıklandırması, tünel duvarları trafik işaretleri ve ses geçirmez duvar
	Evler	Mutfak ve banyo fayansları, dış kaplamalar, çatı ve camlar
	Binalar	Alüminyum paneller, bina taşları, kristal camlar ve cam filmleri
		Plastik ve cam limonluklar
	Tarım	Solar hücre kaplamaları ve bilgisayar görüntüleri
	Elektrik ve elektronik ekipmanlar	Boya işleri, pencerelerin dış yüzey kaplamaları, farlar
	Araçlar	Masa ve mutfak araçları, anti-buğulanma spreyleri
	Günlük ihtiyaçlar	Boya ve kaplamaların genel kullanımı
	Boya	
Anti-buğu özelliği	Yollar	Yol aynaları
	Evler	Banyo ve giyinme aynaları
	Dükanlar	Soğutulan vitrinler
	Elektrik ve elektronik ekipmanlar	Klimalar için ısı değiştirgeçleri, yüksek voltaj ekipmanları
	Araçlar	Pencere iç yüzeyleri, cam filmler, oto aynaları, oto ön camları
	Günlük ihtiyaçlar	Anti-buğu spreyleri ve filmleri
	Boya	Boya ve kaplamaların genel kullanımı
	Optik araçlar	Optik lensler
Bio-uyum malzemeleri	Tıbbi araç-gereçler	Kontakt lensler

2.8.2. Havanın Temizlenmesi

Günümüzde hava, arabalar ve diğer kaynaklar tarafından saçılan azot oksitler (NOx) ve sülfür oksitler gibi çevresel kirleticiler tarafından kirletilmektedir. TiO_2 bu çevresel kirleticileri uzaklaştırabilmekte ve onları zararsız olan CO_2 gazına kadar parçalayabilmektedir (Hsu ve Sheu, 2004).

TiO_2, NO'i NO_2'ye ve neticede NO_3'e okside ederek NO'i havadan uzaklaştırmaktadır. Meydana gelen nitrik asit iyonları fotokatalistin yüzeyinde adsorbe olup birikim yaptığından bir süre sonra, miktarında bir artış görülmektedir. Katalistin performans kaybını önlemek amacıyla belli aralıklarla suyla durulama işlemi yapılması gerekmektedir. TiO_2 fotokatalisti dış çevrede kullanıldığında, güneş ışığı ve yağmur sularıyla temizleneceğinden ilave işlemler yapılmaksızın NOx'in uzaklaştırılması garanti altına alınacaktır (Mori, 2005).

NO TiO_2 fotokatalisti ile uzaklaştırıldığında olası bir problem ortaya çıkabilmektedir. Fotokatalist çeşidinin adsorbsiyon gücü düşük olduğunda reaksiyon sadece NO_2 (bir ara ürün) basamağına kadar gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda TiO_2 üzerindeki NO_2 konsantrasyonu adsorbsiyon öncesinden daha yüksek olmaktadır. Bu problemin uzaklaştırılması için bilinen yöntemlerden biri metal veya metal oksit içeren TiO_2 fotokatalist partiküllerinin kullanımını içermektedir. Diğer bir yöntem ise; TiO_2 fotokatalist partiküllerinin aktif karbon gibi adsorblacıyı partiküllerle karıştırılması ya da bir harç oluşturacak şekilde öğütülmesidir (Mori, 2005).

2.8.3. Kokuyu Giderme

Günlük yaşamda evimizde hoşa gitmeyen kokular bulunabilmektedir. Fotokatalistler evimizdeki floresan ışık ve güneş ışığı vasıtası ile bu kokuları kokusuz gazlar şekline dönüştürebilmektedirler. Asetaldehit, amonyum, trimetilamin, hidrojen sülfit, metilmerkaptan gibi beş temel kokunun giderilebileceği düşünülmektedir. Bütün bu kokular organik komponentlerdir, dolayısıyla fotokatalistler aracılığıyla parçalanabilmektedirler (Hsu ve Sheu, 2004).

2.8.4. Suyun Arıtılması

Hava gibi su da bizim için çok değerlidir. Bakterilerin üremesini engellemek amacı ile çeşme suyuna fazla miktarda klor eklendiğinde trihalometan gibi kanserojen bileşikler meydana gelmekte veya klor kalıntılarını uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır. Fakat katalistler güneş ışığında bu bileşikleri parçalayabilmektedirler. Sudaki birçok kimyasal bileşiğin fotokataliz yolu ile sudan uzaklaştırıldığı veya parçalandığı kanıtlanmıştır. Bunlar; alkanlar, PCB'ler, alkenler, PAH'lar, alkinler, dioksinler, eterler, furanlar, aldehitler, pestisitler, ketonlar, herbisitler, alkoller, fenoller, aminler, siyanitler, amitler ve esterlerdir. Suların temizlenmesinde TiO_2, muamele edilecek suya toz halinde eklenebilmekte veya bir substrat üzerine immobilize edilebilmektedir. TiO_2 solüsyon halinde eklenirse, muamele sonunda katalistin ortamdan uzaklaştırılması için ilave işlemlere gereksinim duyulmaktadır. Atık suların işlenmesinde uygulanan yöntemlerden biri de TiO_2 aerojellerinin kullanımıdır. Aerojeller, sol jel yöntemi ve çok kritik kurutma aracılığıyla üretilen son derece

poröz materyallerdir. Bunlar düşük yoğunluğa, geniş yüzey alanına, düşük ısı iletkenliğine ve görünür ışıkta yarı saydam veya saydam özelliklere sahip materyallerdir. Bu özelliklerinden dolayı katalitik uygulamalarda tercih edilmektedirler (Mori, 2005).

2.8.5. Su Ürünleri Endüstrisinde

TiO_2, balık üretim havuzlarındaki bakteri ve algleri öldürmek amacı ile kullanılmaktadır (Hsu ve Sheu, 2004).

2.8.6. Gıda Endüstrisinde

TiO_2 gıda prosesinde beyaz renkli katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Buzdolaplarında ve soğuk depolama arabalarında asetaldehit birikimini etkili bir şekilde engellemektedir. Böylece meyve ve sebzelerin çabuk olgunlaşmasını ve çürümesini önleyerek uzun süre taze kalmalarını sağlayabilmektedir (Hsu ve Sheu, 2004).

2.8.7. Diğer Uygulamalar

TiO_2 ayrıca kozmetik ve ilaç endüstrisinde, tıbbi malzemelerde, mutfak araç-gereçlerinde, bina içi-dışı uygulamalarda, tarihi eserleri korumada kullanılmaktadır. Fotokatalistler için diğer uygulama alanları; metal katotlar aracılığıyla korozyonun önlenmesi ve boya-ışığa duyarlı solar hücrelerdeki

kullanımınıdır. Boya-ışığa duyarlı solar hücreler (Graetzel hücreleri) TiO_2 gibi boyayı adsorbe etme yeteneğine sahip fotokatalist partiküllerini içeren elektrotları kullanan ıslak-tipte hücrelerdir. Bu hücreler, yüksek etkinlikte ve düşük maliyette olduklarından geliştirilmişlerdir (Mori, 2005).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. İnce Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Solüsyonlar

Solüsyon 1: Temizleme solüsyonu

Nitrik asit (HNO_3)	10,8 ml
Distile su	89,2 ml

% 6,5'lik asit solüsyonu elde etmek amacıyla belirtilen oranlarda su ve asit karıştırılmıştır. Bu solüsyon kaplanacak camların temizlenmesinde kullanılmıştır (Chan, Porter, Barford, 2002).

Solüsyon 2: SiO_2 solüsyonu

TEOS (tetrametil ortosilikat % 99) (Acros)	19,81 ml
Etanol	84,67 ml
Nitrik asit	5,24 ml
Distile su	5,27 ml

TEOS ile etanol manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Su ve asit karıştırılarak bir asit solüsyonu (1,44 M) hazırlanmıştır. TEOS-etanol karışımının bulunduğu erlen içerisinde buzlu su bulunan başka bir kabın içerisine yerleştirilmiştir. Bu karışıma asit solüsyonu damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen solüsyon oda ısısına gelinceye kadar 15-20 dakika beklenmiştir. Bunu takiben 3 saat 60^{o}C'de karıştırılmıştır. Elde edilen solüsyon saydam bir görünümde olup pH'ı 1,2 olarak saptanmıştır. Viskozitesi oldukça düşük olduğundan +4°C'de uzun bir süre jele dönüşmeden kalabilmiştir. Bu solüsyon silika ince filmleri elde etmek amacı ile kullanılmıştır.Cam substratların silika ince filmi ile kaplanmasının amacı sodyum iyonlarını uzaklaştırarak fotokatalitik aktiviteyi artırmaktır (Negishi, Takeuchi, Ibusuki, 1999).

Solüsyon 3: TiO_2 Solüsyonu

Titanyum (IV) izopropoksit (% 97) (Aldrich)	12 ml
2-Propanol	170 ml
2M Hidroklorik asit çözeltisi	0,4 ml

Titanyum izopropoksit, propanol çözeltisine sürekli karıştırma işlemi yapılarak eklenmiştir. Karıştırma işlemi devam ederken bu solüsyona 2 M HCl çözeltisinden 0,4 ml damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen sol kaplamadan önce 2 saat oda ısısında karıştırılmıştır. Elde edilen solüsyon saydam bir görünümde olup presipitat içermemiştir. Viskozitesi oldukça düşük olduğundan +4°C'de uzun bir süre jele dönüşmeden kalabilmiştir. Solün pH'ı 5,5 olarak ölçülmüştür. Bu sol TiO_2 ince filmleri elde etmek amacı ile kullanılmıştır (Prassas, 1984).

Solüsyon 4: Fe ile Dop Edilmiş TiO_2 Solüsyonu

Titanyum izopropoksit (% 97) (Aldrich)	12 ml
2-Propanol	170 ml
2M Hidroklorik asit çözeltisi	0,4 ml
Demir (III) nitrat nonahidrat ($FeN_3O_9\,9H_2O$) (% 98)	0,5 g

$FeN_3O_9\,9H_2O$ (Aldrich) 120 ^oC'lik etüvde 10 saat bekletilerek suyu uçurulmuştur. TiO_2 solüsyonuna 0,5 g FeN_3O_9 eklenerek % 4 (wt)'lük Fe içeren bir sol elde edilmiştir. Demirin sol içerisinde iyi çözünmediği görülmüştür. Süspande olan demiri uzaklaştırmak ve daha homojen bir sol elde etmek amacıyla filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Buna rağmen, sol bekletildiğinde bir çökeltinin oluştuğu ve iki ayrı fazın ortaya çıktığı görülmüştür. Solün rengi kahverengi olmuştur ve pH'ı 2,2 olarak ölçülmüştür. Bu sol Fe/TiO_2 ince filmleri elde etmek amacı ile kullanılmıştır.Fe ile modifikasyonunun amacı filmlerin fotokatalitik aktivitesini artırmaktır (Sonawane ve ark., 2004).

Solüsyon 5: Cu ile Dop Edilmiş TiO_2 Solüsyonu

Titanyum izopropoksit (% 97) (Aldrich)	12 ml
2-Propanol	170 ml
2M Hidroklorik asit çözeltisi	0,4 ml
Bakır (II) klorit dehidrat ($CuCl_2 2H_2O$) (Merck)	0,13 g

$CuCl_2 2H_2O$ 100^oC'lik etüvde 10 saat bekletilerek suyu uçurulmuştur. TiO_2 solüsyonuna 0,13 g $CuCl_2$ eklenerek % 2 wt'lik Cu içeren bir sol elde

edilmiştir. Bakır sol içerisinde çok iyi çözünmüş ve yeşil renkli saydam bir sol elde edilmiştir. Solde presipitasyon olmamış ve pH'ı 3,4 olarak ölçülmüştür. Solün viskozitesi oldukça düşük olduğundan +4°C'de uzun bir süre stabil kalabilmiştir. Bu sol Cu/TiO_2 ince filmleri elde etmek amacı ile kullanılmıştır. Cu ile modifikasyonunun amacı filmlerin fotokatalitik aktivitesini artırmaktır (Sunada ve ark., 2003a).

Solüsyon 6: PEG (600) ile Modifiye Edilen TiO_2 Solüsyonları

Hazırlanan TiO_2, Fe/TiO_2, Cu/TiO_2 solüsyonlarına 7,0 g PEG (polietilen glikol(Aldrich) MA=600) eklenerek, PEG ile modifiye edilmiş TiO_2 solüsyonları elde edilmişlerdir. Bu solüsyonlar PEG ile modifiye edilmiş filmler elde etmek amacı ile kullanılmıştır.Yüzey alanını artırmak, çatlak olmayan ve poroz bir yapı elde etmek amacıyla TiO_2 solüsyonlarına PEG (600) ilave edilmiştir (Sonawane ve ark., 2004).

3.1.2. Antibakteriyel Testte Kullanılan Besiyerleri

Besiyeri 1: Nutrient Agar (Criterion)

Agar	15,0 g
Jelatin Pepton	5,0 g
Sığır ekstraktı	3,0 g

Hazır besiyeri içeriği 1000 ml distile suda 23 g olacak şekilde eritilmiş ve çözünene kadar kaynatılmıştır. Çözündükten sonra tüplere dökülmüş ve

otoklavda 121°C'de 20 dk. tutularak steril edilmiştir. Sterilizasyondan sonra tüpler yatay durumda bekletilerek besiyerinin donması sağlanmıştır. Bu besiyeri, *E. coli* hücrelerinin stok kültürünü elde etmek amacıyla kullanılmıştır (Tamer ve ark., 1989).

Besiyeri 2: Nutrient Broth (Criterion)

Jelatin Pepton	5,0 g
Sığır ekstraktı	3,0 g

Hazır besiyeri içeriği 1000 ml distile suda 8,0 g olacak şekilde eritilmiş ve çözünene kadar kaynatılmıştır. Çözündükten sonra tüplere dökülmüş ve otoklavda 121°C'de 20 dk. tutularak steril edilmiştir. Bu besiyeri, antibakteriyel testte kullanılacak bakteri süspansiyonunu hazırlamak amacıyla kullanılmıştır (Tamer ve ark., 1989).

Besiyeri 3: Brain Heart Infussion Agar(Criterion)

Agar	13,5 g
Kazein Pepton	16 g
Brain Heart Infussion	10 g
Hayvan Doku Peptonu	5,0 g
Sodyum Klorür	3,0 g
Disodyum Fosfat	2,5 g
Dekstroz	2,0 g

Hazır besiyeri içeriği 1000 ml distile suda 52 g olacak şekilde eritilmiş ve çözünene kadar kaynatılmıştır. Çözündükten sonra otoklavda 121°C'de 20 dk. tutularak steril edilmiştir. Sterilizasyondan sonra 45°C'ye kadar soğultup petri kaplarına dökülmüştür. Bu besiyeri, yapılan antibakteriyel testlerde bakterilerin genel canlı sayımını yapmak amacıyla kullanılmıştır (Tamer ve ark., 1989).

3.1.3. Antibakteriyel Testte Kullanılan Çözeltiler ve Tamponlar

Fosfat tamponu (PBS) (Sigma-Aldrich)

Ticari olarak satılan hazır tabletler kullanılmıştır. Tabletlerden her biri 200 ml distile suda eritilmiş ve pH'ı 7,4 olan 0,01 M'lık fosfat tamponu elde edilmiştir. Bu çözelti 121°C'de 20 dk. otoklavda tutularak steril edilmiş ve ışınlamadan sonra bakteri hücrelerini cam üzerinden yıkamak amacı ile kullanılmıştır (Sunada ve ark., 2003).

NaCl çözeltisi (J.T.Baker)

Sodyum klorür (NaCl)	8,7 g
Distile su	1000 ml

Bu bileşenler karıştırılarak 0,15 M NaCl çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözelti 121°C'de 20 dk. otoklavda tutularak steril edildikten sonra bakterilerin genel canlı sayımında seyreltme suyu olarak kullanılmıştır (Tamer ve ark., 1989).

3.1.4. Bakteri Kültürü

TiO_2 ince filmlerinin *Escherichia coli* karşı gösterdikleri antibakteriyel aktiviteyi tespit etmek amacıyla bakteri kültürü olarak *Escherichia coli* ATCC 23999 straini kullanılmıştır. Bu bakteri straini Ege Üniversitesi Biyoloji Bölümü Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim Dalı'nın stok kültürlerinden temin edilmiştir.

3.1.5. İnce Filmlerin Hazırlanmasında ve Karakterizasyonunda Kullanılan Aletler

X-Işınları Kırınım Cihazı (XRD) (Phillips X'Pert Pro)

Bu cihaz ile katı ve toz örneklerin yapılarındaki kristal formlar, bu tür malzemelerin içerdiği fazlar, bu fazların miktarı ve kristal boyu hakkında bilgi edinilmektedir. Kristal formlar, cihazın bilgi bankasında bulunan 100000'nin üzerindeki referans paternleriyle karşılaştırılarak belirlenebilmektedir (Hamid, Rahman, 2003).

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Phillips XL-30S FEG)

Bu cihaz ile malzemelerin mikro ve nano boyuttaki yapıları görüntülenebilmektedir. Cihazdaki SE (ikincil elektron) dedektörü ile topografik üç boyutlu görüntü, BSE dedektörü ile atomik kontrasta bağlı iki boyutlu görüntü elde edilmektedir. EDX (enerji dağıtan X-ışınları) dedektörü ile yapıların elementel

içeriği nitel ve nicel olarak belirlenebilmektedir. Ayrıca haritalama yöntemi ile resim üzerinde elementlerin dağılımı izlenebilmektedir (Hamid ve Rahman, 2003).

Taramalı Uç Mikroskobu (Digital Instruments Nanoscope-IV)

Atomik seviyede yüzey özelliklerini incelemek için kullanılır. Yüzey ile probun etkileşmesi sonucu atomik seviyede üç boyutlu yüzey topografyası görüntülenir. Taramalı tünelleme (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) içermektedir. AFM ile örneğin iletken olmasına ihtiyaç duyulmadan malzemelerin yüzey etkileşim, manyetik, hidrofilik özellikleri ile kaplama, elektriksel yük, cilalama, korozyon, sertlik, sürtünme gibi nanomekanik özellikleri incelenebilmektedir (Hamid ve Rahman, 2003).

Seramik Fırın (Protherm ABB Commander 100)

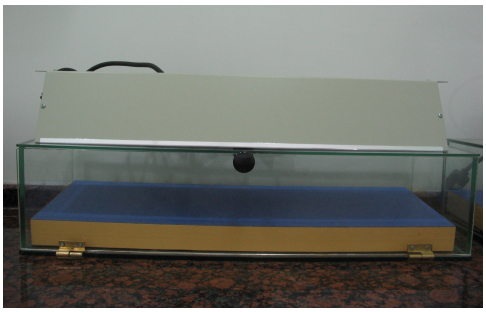
Bu fırın 1200^{o}C'ye çıkabilmekte ve malzeme teknolojisinde ince filmlerin ısısal işleminde kullanılmaktadır (Hamid, Rahman, 2003).

3.1.6. Antibakteriyel Testte Kullanılan Aletler

Cam düzenek

Bakterilerin fotokatalitik inaktivasyonunu test etmek amacıyla 70x25x10 cm boyutlarında bir cam düzenek tasarlanmıştır. Bu düzenek havanın nemini dengede tutmak, bakterilerin kurumasını ve kontaminasyonu engellemek

amacıyla kullanılmıştır. Fotokatalitik inaktivasyonda kullanılan cam düzenek Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Bakterilerin fotokatalitik inaktivasyonu için kullanılan cam düzenek.

UV lambası

Cam düzenek, yaklaşık 365 nm'de pik veren 20 W'lık siyah ışık (UVP Upland, CA 91786, Model XX – 20 BLB) ile ışınlanmıştır. Işık kaynağı ile örnek arasındaki mesafe uygun ışık yoğunluğu (1 mW/cm^2) elde etmek için UV radiometer ile ayarlanmıştır. Fotokatalitik proseste kullanılan UVA ışık kaynağı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Şekil 3.2. Fotokatalitik proseste kullanılan UVA (UVP Upland, CA 91786, Model XX – 20 BLB) ışık kaynağı.

UV radiometer

UV radiometer (UVP) UV lambasının ışık yoğunluğunu 1,0 mW/cm^2 olacak şekilde ayarlamak amacıyla kullanılmıştır. Fotokatalitik proseste kullanılan UVA radiometer Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Şekil 3.3. UV radiometer (UVP).

3.2. Metot

3.2.1. Kaplanacak Camların Temizlenmesi

Deneylerde kullanılacak cam substratlar kaplanmadan önce deterjanlı solüsyonda 15 dakika bekletilmiştir. Bunu takiben camlar distile su ile durulanmıştır. % 6,5'lik nitrik asit çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonra distile su ile tekrar yıkanmış ve 70^{o}C'lik etüvde kurutulmuştur. Yıkama işlemi sonrasında cam yüzeyi aktive olmuş ve kaplamaya hazır hale gelmiştir. Cam substratlar kullanılana kadar desikatörde saklanmıştır (Chan, Porter, Barford, 2002).

3.2.2. Camların Silika ile Kaplanması

Kaplama işleminde sol jel daldırma kaplama yöntemi kullanılmıştır. Düz cam plaklar (25,4 x 76,2 mm) hazırlanan SiO_2 çözeltisine daldırılmış ve 76,2 mm/dk.'lık geriye çekme hızı ile çekilmiştir. Kurutma işlemi 50^oC'de 1 saatte yapılmıştır. Kurutulan cam plaklar 400^oC'de 3 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Böylece silika ince filmi ile kaplı camlar elde edilmiştir. Bu işlem, cam içerisindeki Na iyonlarının TiO_2 tabakasına geçişini engellemek ve dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi arttırmak amacı ile yapılmıştır (Negishi, Takeuchi, Ibusuki, 1999).

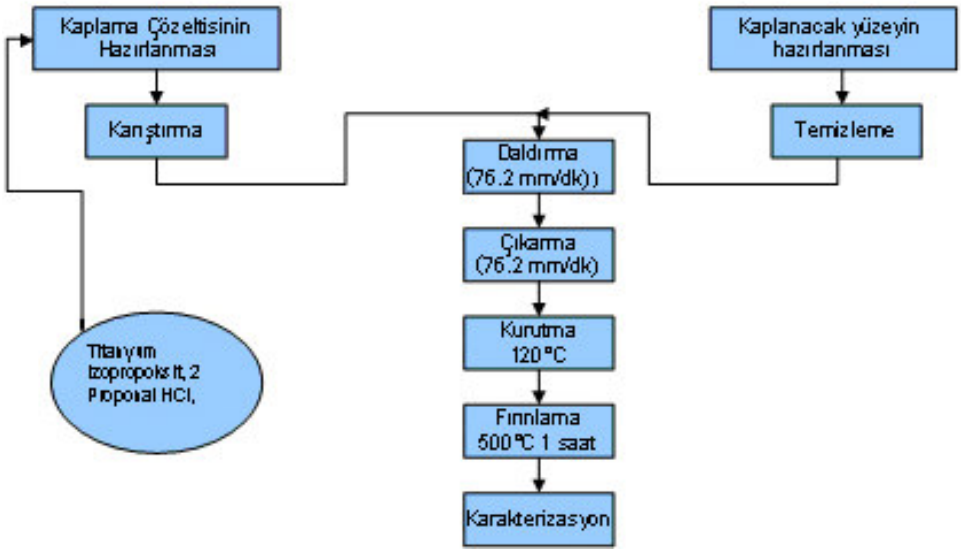
3.2.3. TiO_2 İnce Filmlerinin Hazırlanması

Denemelerde hazırlanan ince filmler temel olarak 4 grup oluşturmaktadır:

1. Grup: TiO_2 ince filmleri

Kaplama işleminde sol jel daldırma kaplama yöntemi kullanılmıştır. İnce filmlerin hazırlanması için silika kaplı ve silika kaplı olmayan cam substratlar TiO_2 solüne daldırılmış ve homojen bir dağılım sağlamak için yaklaşık 76,2 mm/dk.'lık bir hızla geri çekilmiştir. İnce filmlerin yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla substratlar 120^oC'de 1 saat etüvde (Nüve FN 500) kurutulmuştur. Film kalınlığını arttırmak amacı ile bu işlem 3 kez tekrar

edilmiştir. Kristal yapıda TiO_2 filmleri elde etmek için 500°C'de, 2°C/dk. ısıtma oranında 1 saat kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Böylece cam plaklar üzerinde TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir. İnce filmlerin hazırlanmasında izlenen işlem basamakları Şekil 3.4'te özetlenmiştir (Hamid ve Rahman, 2003).



Şekil 3.4. TiO_2 ince filmlerinin hazırlanışını gösteren akış şeması (Hamid ve Rahman, 2003).

2. Grup: Fe/TiO_2 ince filmleri

Kaplama işleminde sol jel daldırma kaplama yöntemi kullanılmıştır. Fe dop edilmiş TiO_2 ince filmlerinin hazırlanması için silika kaplı ve silika kaplı olmayan cam sübstratlar % 4 Fe içeren TiO_2 solüsyonuna daldırılmış ve 76,2 mm/dk.'lık hızla geri çekilmiştir. Bunu takiben, TiO_2 ince filmlerinin hazırlanmasında uygulanan kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Neticede cam plaklar üzerinde Fe/TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir (Sonawane ve ark, 2004).

3.Grup: Cu/TiO_2 ince filmleri

Kaplama işleminde sol jel daldırma kaplama yöntemi kullanılmıştır. Cu dop edilmiş TiO_2 ince filmlerinin elde edilmesi için silika kaplı olmayan cam sübstratlar % 2'lik bakır içeren TiO_2 solüsyonuna daldırılmıştır. Bunu takiben TiO_2 ince filmlerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemin aynısı uygulanmıştır. Anataz kristal yapıda TiO_2 filmleri elde etmek için uygulanacak kalsinasyon işlemini belirlemek için farklı sıcaklıklar denenmiştir. Bunun için 300 ^oC'de, 350^oC'de, 400^oC'de, 450^oC'de, 500^oC'de, 2^oC/dk. ısıtma oranında 1 saat kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Sonuçta cam plaklar üzerinde Cu/TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir (Sunada ve ark., 2003a).

4.Grup: PEG ile modifiye edilmiş ince filmler

Kaplama işleminde sol jel daldırma kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu tipte filmler elde etmek amacıyla silika kaplı ve silika kaplı olmayan cam plaklar PEG ile modifiye edilmiş farklı özellikteki (TiO_2/PEG, Fe/TiO_2/PEG, Cu/TiO_2/PEG) solüsyonlara daldırılmıştır. Cam substratlar 120^oC'de 1 saat etüvde kurutulmuştur. PEG dekompozisyonunu sağlamak ve kristalin yapıda TiO_2 filmleri elde etmek için 500^oC'de, 2^oC/dk. ısıtma oranında 1 saat kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Böylece cam plaklar üzerinde PEG ile modifiye edilmiş TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir (Sonawane ve ark., 2004).

3.2.4. TiO_2 İnce Filmlerinin Karakterizasyonu

TiO_2 ince filmleri elde edildikten sonra bu filmlerin karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir. TiO_2 ince filmlerinde artan sıcaklıklarda oluşan kristalleşmeler ve kristal dönüşümleri, X-ışınları kırınım cihazı (XRD) ile ölçülmüştür. Cam üzerine kaplanan filmler için XRD modeli GIA (sıyırma gelen açı tekniği) ile çıkarılmıştır. Dağılan yoğunluk 0,5° geliş açısında, 2θ alanda 5° ve 85°'de 0,01°'lik bir step boyutu ile iki saatlik uygulama ile ölçülmüştür. İnce filmlerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak tespit edilmiştir. Filmlerin yüzey özelliklerini incelemek, atomik seviyede üç boyutlu yüzey topografisi görüntülerini elde etmek amacı ile taramalı uç mikroskobu (AFM) kullanılmıştır (Hamid ve Rahman, 2003).

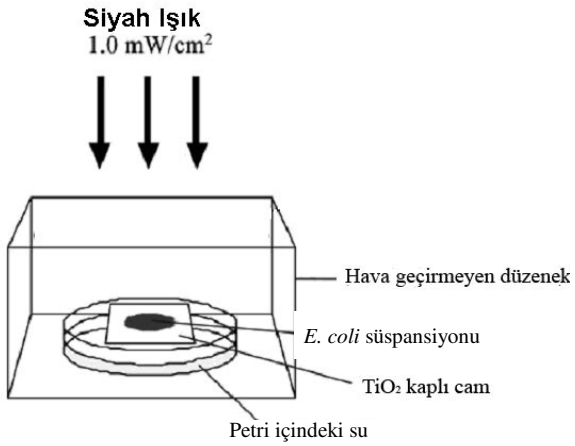
3.2.5. İnce Filmlerin Antibakteriyel Aktivitesinin İncelenmesi

3.2.5.1. Bakteri Kültürünün Fotokatalitik İncelemeler İçin Hazırlanması

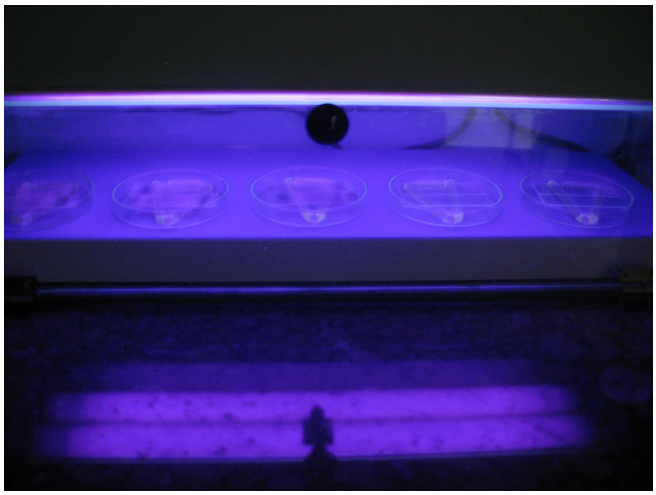
Stok kültürden alınan *Escherichia coli* ATCC 23999 hücreleri 2,5 ml nutrient broth içerisinde 37^{o}C'de 18 saat inkübe edilmiştir. Elde edilen kültür 10 000 rpm'de 10 dk. santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminin amacı, hücreleri kültür ortamından ayırıp onların çoğalmasını önlemektir. Supernatant atıldıktan sonra bakteri konsantrasyonunun Mc Farland 1'e karşılık gelebilmesi için hücreler 10 ml 0,15 M NaCl çözeltisinde süspande edilmiştir. Hazırlanan bu taze bakteriyel süspansiyon fotokatalitik çalışmada kullanılmıştır (Sunada ve ark., 2003b).

3.2.5.2. Fotokatalitik Dezenfeksiyon

Hazırlanan taze süspansiyondan uygun bakteriyel konsantrasyonu elde etmek amacı ile bir dizi seyreltme hazırlanmıştır. Seyreltme plaka yöntemi kullanılarak genel canlı sayımı yapılmıştır. Antibakteriyel aktivitede kullanılacak cam plaklar uygulamadan önce 180°C'de 1 saat süre ile steril edilmiştir. Ortalama 10^7 cfu/ml bakteri içeren dilüsyondan 50 µl alınarak, farklı ince filmler ile kaplanan (500^oC kalsinasyon işleminden sonra anataz kristal yapı oluşturan filmler) ve kaplanmayan camlar üzerindeki 1 cm^2'lik alana aktarılmıştır. Cam plaklar kurumayı önlemek amacıyla hava geçirmeyen ve ışınlanabilen bir cam düzeneğinin içine yerleştirilmiştir. Fotokatalitik aktiviteyi belirlemek amacı ile iki farklı tipte kontrol örneği kullanılmıştır; kontrol 1 (kaplanan cam+karanlık), kontrol 2 (kaplanmayan cam+UV ışınlaması). Cam düzenek 1,0 mW/cm^2 ışık yoğunluğuna sahip (~ 11cm uzaklıkta) 20 W'lık siyah ışık veren bir UV lambası ile ışınlanmıştır. Işık yoğunluğu UV radiometer (UVP) kullanılarak ayarlanmıştır. Örnekler 30, 60, 90, 120 dakika süresince oda sıcaklığında ışınlanmıştır (Sunada ve ark., 2003b). Işınlama düzeneğinin şematik görünümü Şekil 3.5'te, çalışmamızda kullanılan düzenek Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Işınlama düzeneğinin şematik görünümü (Sunada ve ark., 2003b).



Şekil 3.6. Fotokatalitik işlem boyunca cam düzeneğin görünüşü.

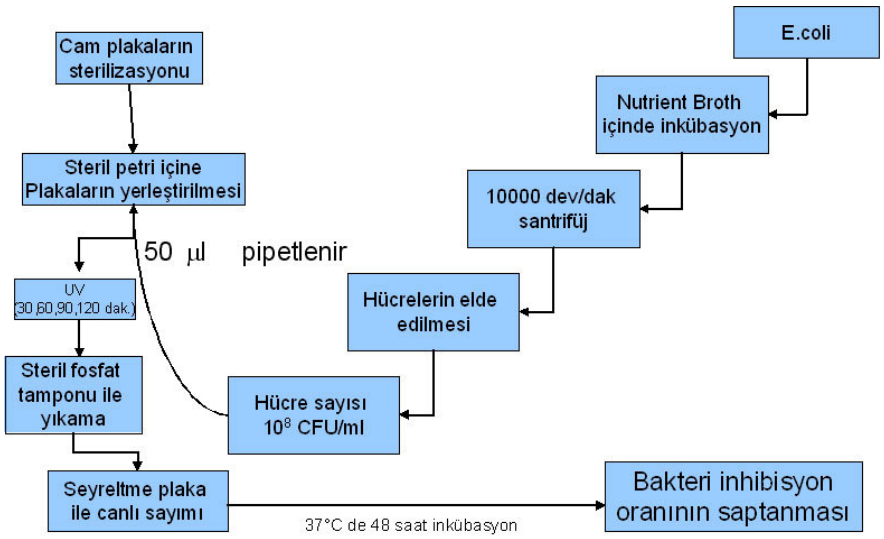
3.2.5.3. Canlı Kalan Bakteri Sayısının Tespiti

Her bir ışınlama peryodundan sonra cam yüzeyindeki bakteriler 5,0 ml fosfat tamponu ile steril petri içerisine yıkanmıştır. Canlı kalan hücrelerin

sayısını tespit etmek amacı ile uygun dilüsyonlar hazırlanarak bakteriler 36°C'de 48 saat Brain Heart Infussion Agar'da inkübe edilmiştir. Bakteriyel inhibisyon (Bİ) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ (Bİ)} = C_0 - C_F / C_0$$

C_0, ışınlamadan önceki başlangıç bakteri konsantrasyonunu, C_F, ışınlamadan sonra kalan bakteri konsantrasyonunu ifade etmektedir (Amezaga ve ark., 2002). İnce filmlerin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesinde izlenen yol Şekil 3.7'de özetlenmiştir (Sunada ve ark., 2003b).



Şekil 3.7. İnce filmlerin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesinde izlenen yol (Sunada ve ark., 2003b).

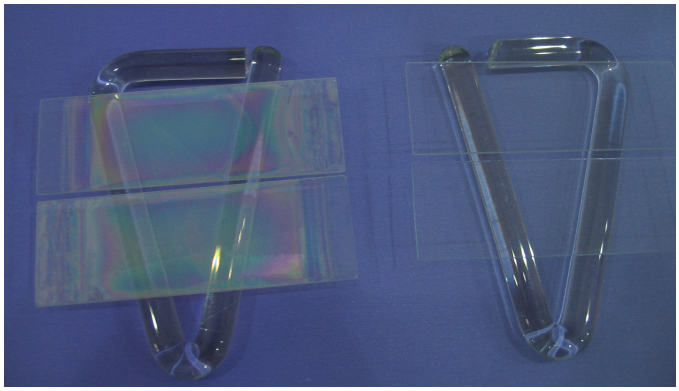
4. BULGULAR

4.1. TiO_2 İnce Filmlerin Elde Edilmesi

Çalışmanın ilk basamağında yaklaşık 160 tane cam örneği SiO_2 (silika) ile kaplanmıştır. Bunu takiben silika ile kaplanan (silikalı) ve silika ile kaplanmayan (240 tane, silikasız) cam örnekleri farklı özelliklere sahip TiO_2 ince filmleri ile kaplanmıştır. Elde edilen kaplama çeşitleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Elde edilen ince film çeşitleri.

Film Kodu	Film çeşidi	Örnek sayısı
TiO_2-1	TiO_2	40
TiO_2-2	TiO_2+PEG (600)	40
TiO_2-3	TiO_2+SiO_2	40
TiO_2-4	TiO_2+SiO_2+PEG (600)	40
TiO_2-5	TiO_2+% 4 wt Fe	40
TiO_2-6	TiO_2+% 4 wt Fe+PEG (600)	40
TiO_2-7	TiO_2+SiO_2+% 4wt Fe	40
TiO_2-8	TiO_2+SiO_2+% 4wt Fe+PEG (600)	40
TiO_2-9	TiO_2+ % 2 wt Cu	40
TiO_2-10	TiO_2+% 2 wt Cu+PEG (600)	40



Şekil 4.1. İnce film ile kaplanan (solda), kaplanmayan (sağda) cam örnekleri.

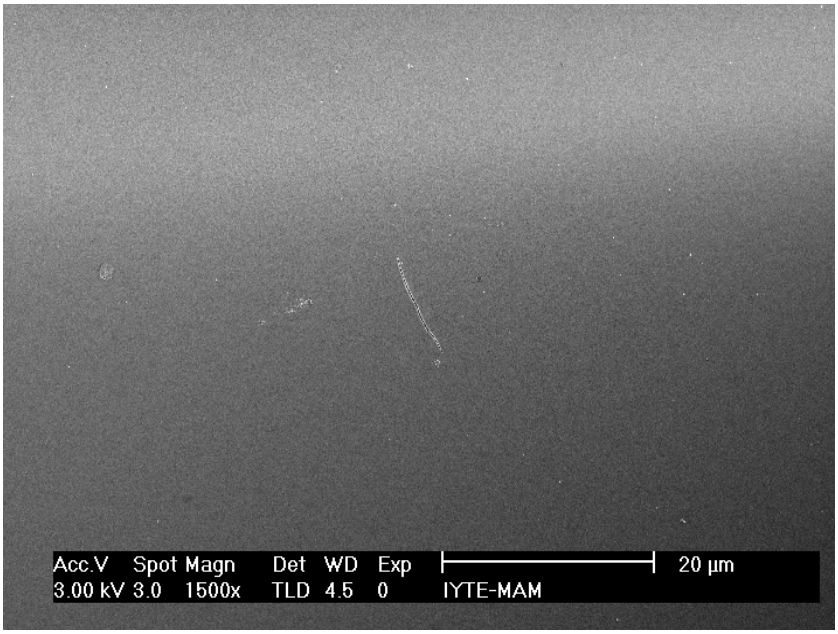
4.2. TiO_2 İnce Filmlerinin Karakterizasyonu

Sol jel yöntemi kullanılarak elde edilen farklı özellikteki TiO_2 ince filmlerinin yapısı ve yüzey karakteristikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Artan sıcaklıklarda oluşan kristalleşmeler ve kristal dönüşümleri X-ışınları kırınım cihazı (XRD) ile ölçülmüştür. Taramalı uç mikroskobu (AFM) kullanılarak filmlerin yüzey pürüzlülükleri ve morfolojileri araştırılmış atomik seviyede üç boyutlu yüzey topografisi görüntüleri elde edilmiştir.

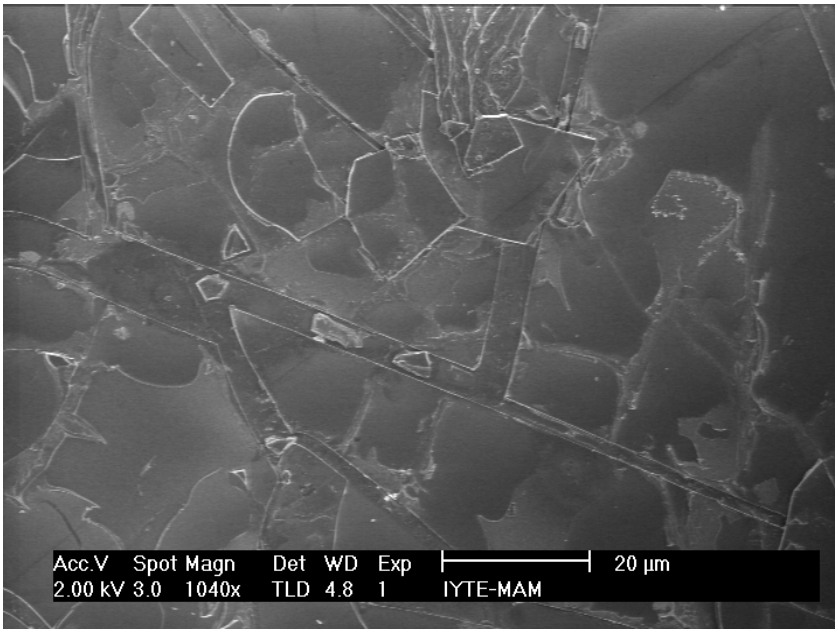
4.2.1. SEM Analizleri

Yapılan SEM ölçümleri sonucunda farklı içerikteki sollerle kaplanan filmlerin farklı yüzey özelliklerine sahip oldukları görülmüştür. SiO_2 filmi homojen yapıdadır ve çatlak içermemektedir. Silika tabakası ile kaplanmayan ince filmlerde (TiO_2–1) 500°C'lik ısısal işlemden sonra çatlaklar meydana

gelmiştir. SiO_2 ince filmi içermeyen fakat PEG (600) ile modifiye edilen filmlerde (TiO_2–2) ise çatlakların oluşmadığı ve oldukça homojen ve gözenekli bir kaplamanın elde edildiği tespit edilmiştir. Fe ve Cu ile dop edilen ince filmlerin de homojen yapıda oldukları ve ısısal işlemden sonra yüzeyde çatlakların meydana gelmediği görülmüştür. Farklı ince filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

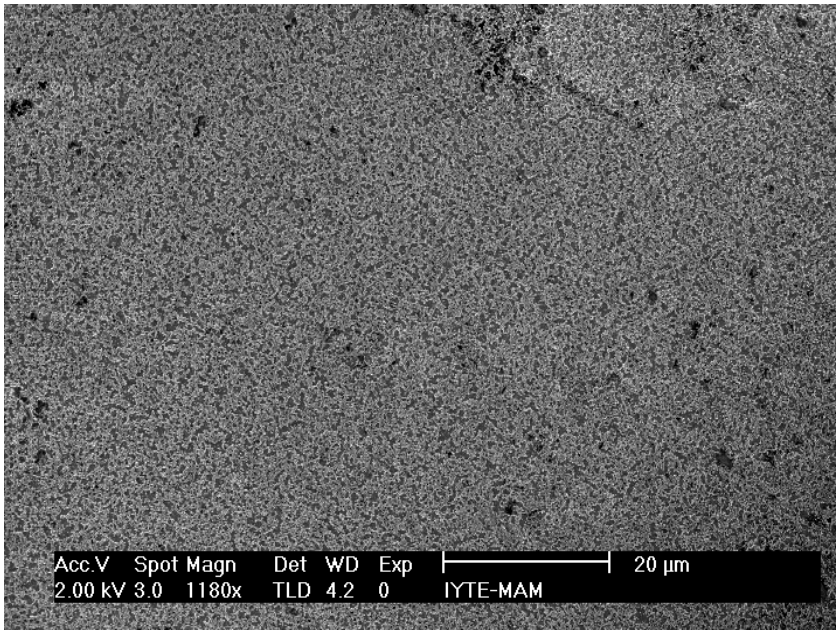


a

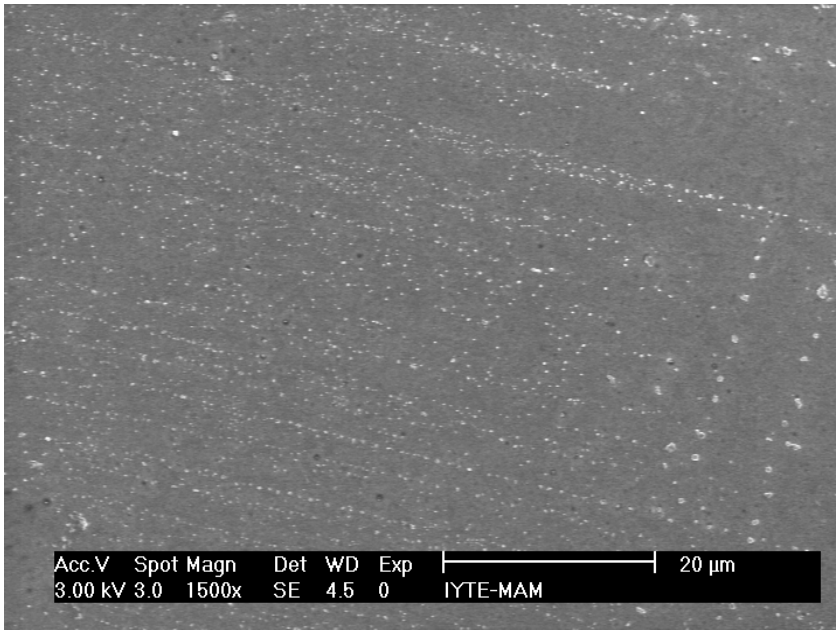


b

Şekil 4.2. Farklı ince filmlerin SEM fotoğrafları. a) SiO_2 b) TiO_2-1 c) TiO_2-2 d) TiO_2-4 e) TiO_2-7 f) TiO_2-8 g) TiO_2-9 h) TiO_2-10

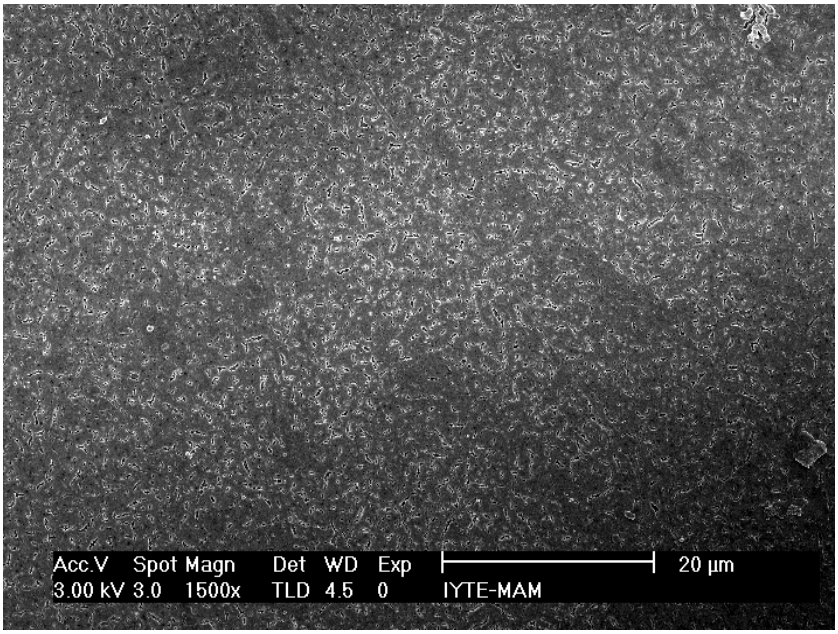


c

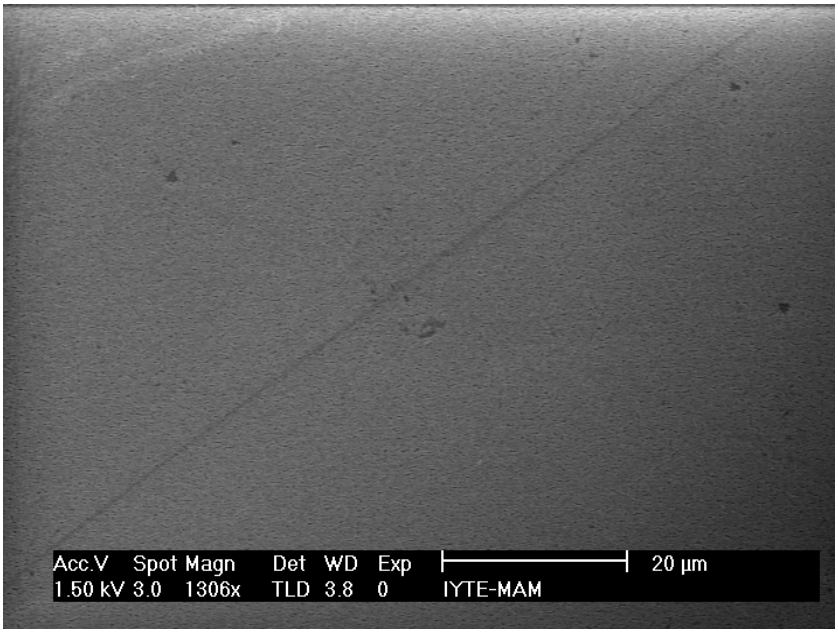


d

Şekil 4.2. (Devamı)

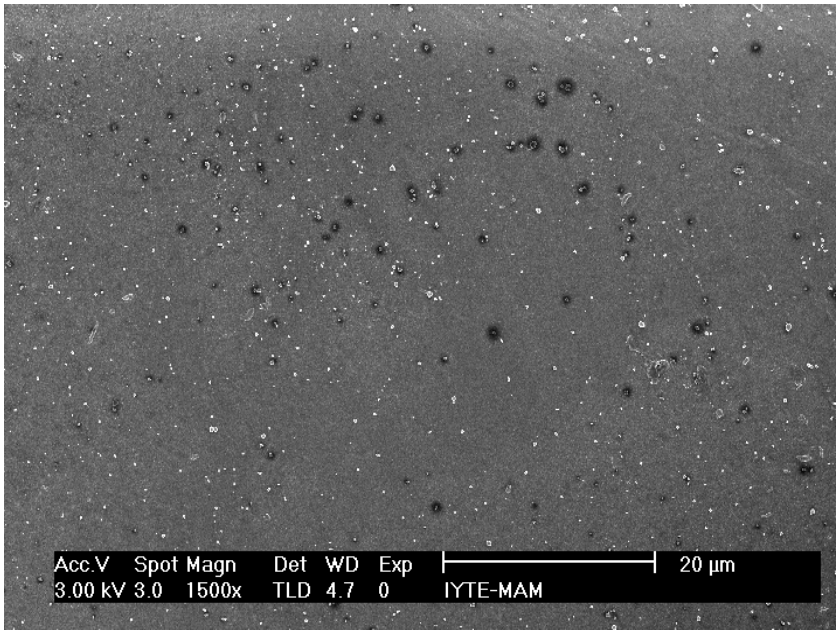


e

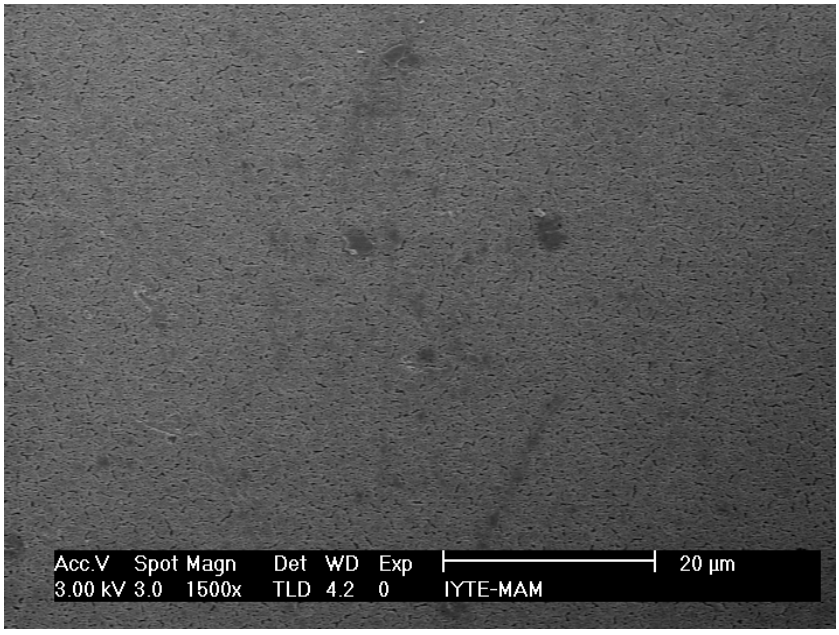


f

Şekil 4.2. (Devamı)



g



h

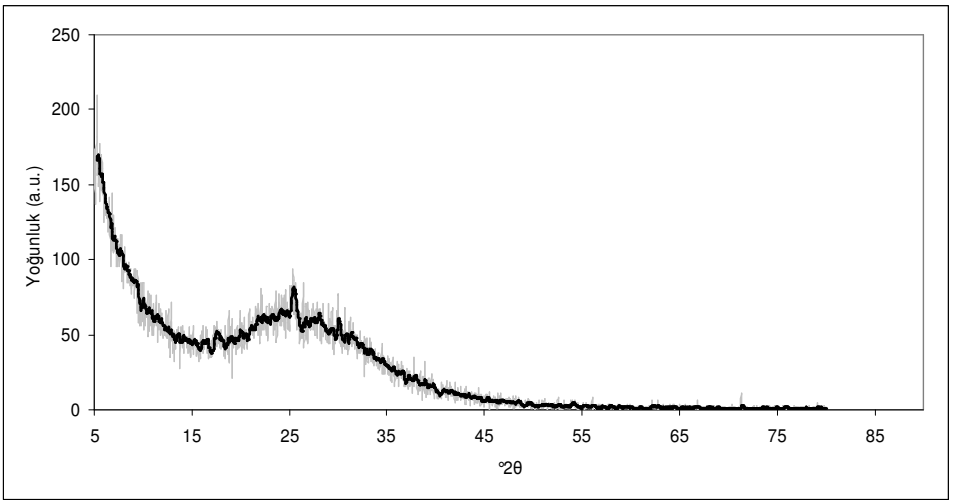
Şekil 4.2. (Devamı)

4.2.2. XRD Sonuçları

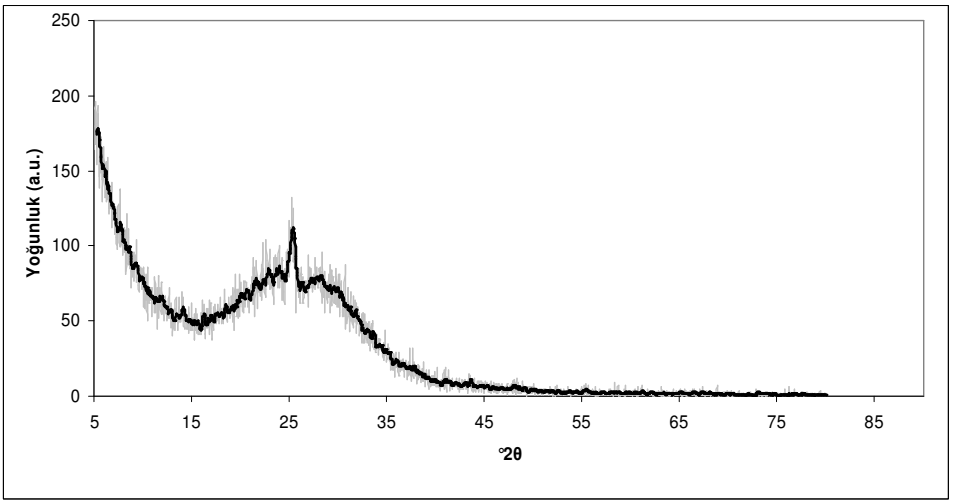
TiO_2 ince filmleri farklı sıcaklıklarda ısıl işlemlerden geçirildikten sonra X-ışını analizleri yapılmış ve TiO_2'in kristalleşme davranışları hakkında detaylı bilgi elde edilmiştir. Taramalar sonucunda 5–85° arasındaki 2θ değerleri incelenmiştir. Yapılan XRD ölçümleri sonucunda, 500°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulan bütün filmlerin tepe noktasının 2θ değeri 25,38° olmuştur. Referanslar göz önüne alındığında (2θ=25,38°, 37,98°, 47,66° ve 54,82° değerleri anataz faz pikidir) bu pikin anataz fazın varlığını işaret ettiği görülmüştür. Cu ile dop edilen TiO_2 ince filmlerinden 450°C'de ısıl işleme tabi tutulanlar anataz fazı oluştururken 300, 350, 400°C'de ısıl işleme tabi tutulanlar amorf yapı meydana getirmişlerdir. Silika kaplaması ve filmlerin PEG (600) ile modifikasyonu anataz fazın pik yoğunluğunu arttırmıştır. TiO_2 ince filmlerinin kalsinasyon sıcaklığı, süresi ve kristal fazı Çizelge 4.2'de, filmlerin X-ışını saçılım spektrumları Şekil 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlemden geçirilmiş farklı TiO_2 ince filmlerinin kristal faz sonuçları

Film Kodu	Materyal	T (°C)	t (dk.)	Faz (XRD)
TiO_2-1	TiO_2	500	60	Anataz
TiO_2-2	TiO_2+PEG (600)	500	60	Anataz
TiO_2-3	TiO_2+SiO_2	500	60	Anataz
TiO_2-4	TiO_2+SiO_2+PEG (600)	500	60	Anataz
TiO_2-5	TiO_2+% 4 wt Fe	500	60	Anataz
TiO_2-6	TiO_2+% 4 wt Fe+PEG (600)	500	60	Anataz
TiO_2-7	TiO_2+SiO_2+% 4 wtFe	500	60	Anataz
TiO_2-8	TiO_2+SiO_2+% 4wt Fe+PEG (600)	500	60	Anataz
TiO_2-9	TiO_2+% 2 wt Cu	500	60	Anataz
TiO_2-9-1	TiO_2+% 2 wt Cu	300	60	Amorf
TiO_2-9-2	TiO_2+% 2 wt Cu	350	60	Amorf
TiO_2-9-3	TiO_2+% 2 wt Cu	400	60	Amorf
TiO_2-9-4	TiO_2+% 2 wt Cu	450	60	Anataz
TiO_2-10	TiO_2+% 2wt Cu+PEG (600)	500	60	Anataz
TiO_2-10-1	TiO_2+% 2wt Cu+PEG (600)	300	60	Amorf
TiO_2-10-2	TiO_2+% 2wt Cu+PEG (600)	350	60	Amorf
TiO_2-10-3	TiO_2+% 2wt Cu+PEG (600)	400	60	Amorf
TiO_2-10-4	TiO_2+% 2wt Cu+PEG (600)	450	60	Anataz

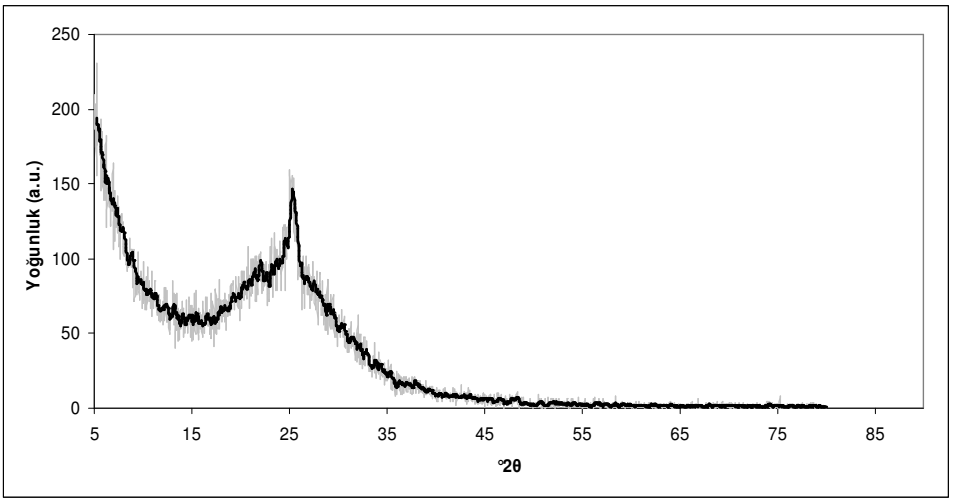


a

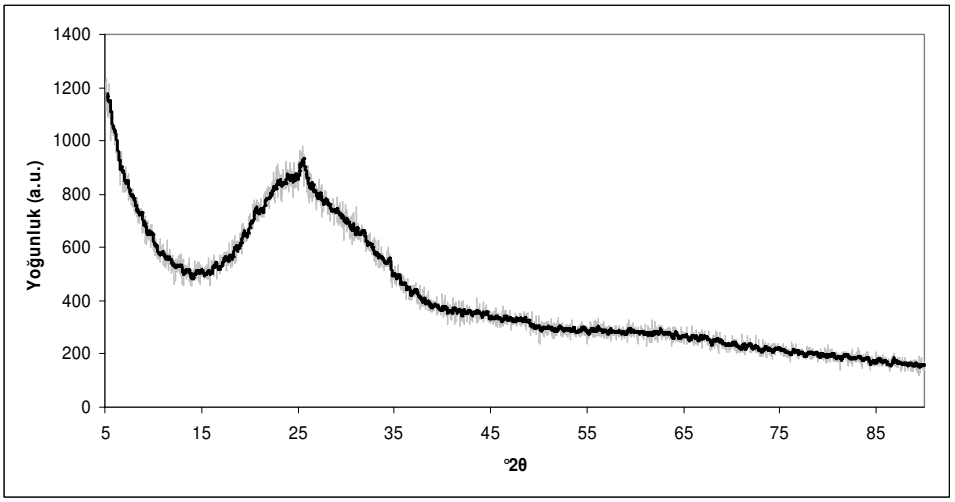


b

Şekil 4.3. Farklı ince filmlerin X-ışını saçılım spektrumları. a) TiO_2-1 b) TiO_2-3 c) TiO_2-4 d) TiO_2-7 e) TiO_2-8

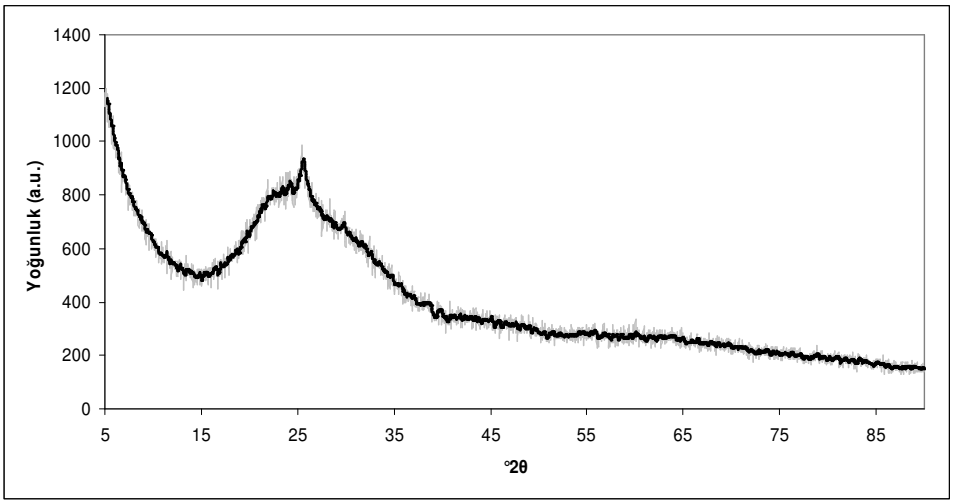


c



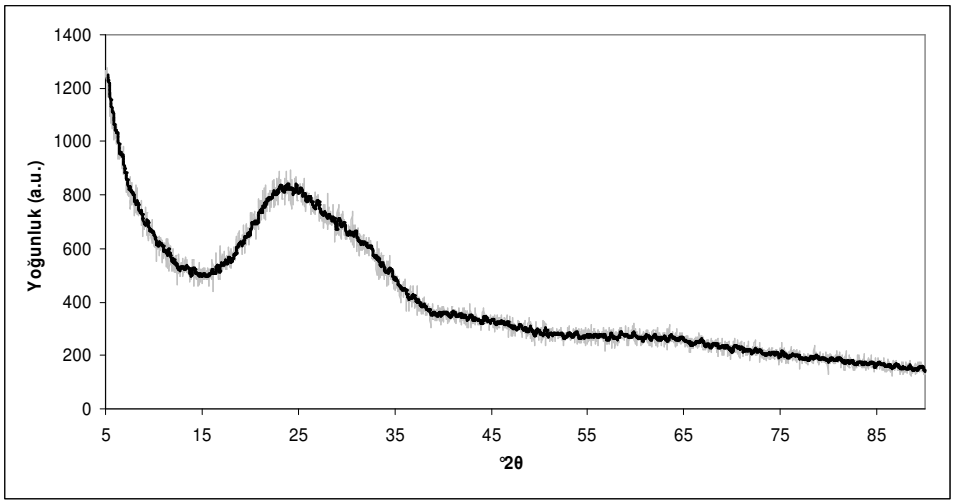
d

Şekil 4.3. (Devamı)

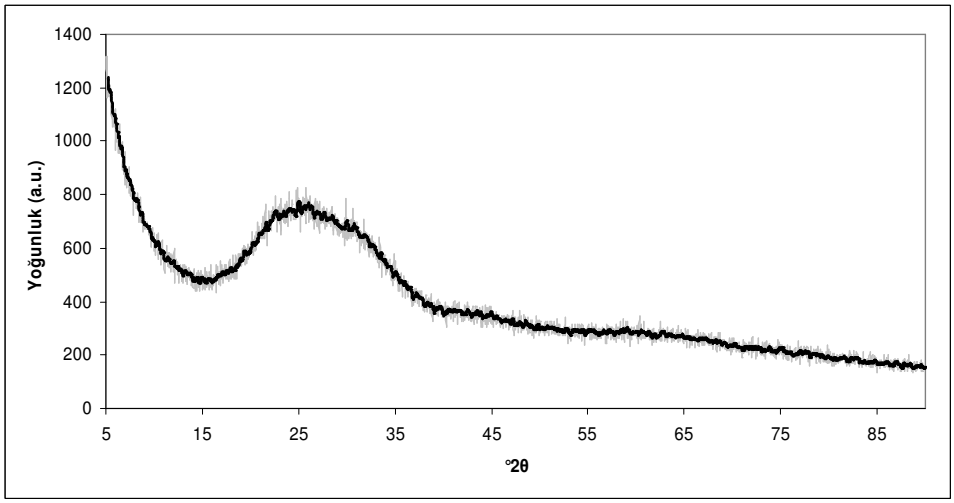


e

Şekil 4.3. (Devamı)

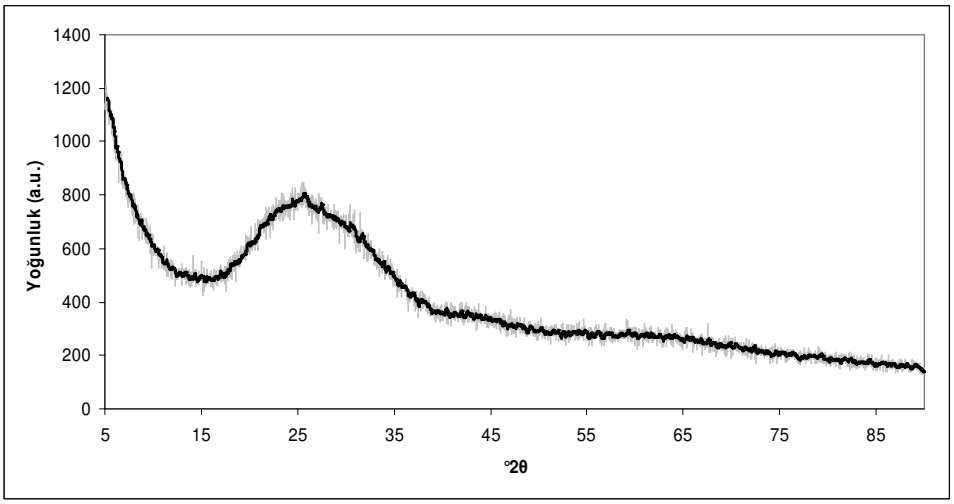


a

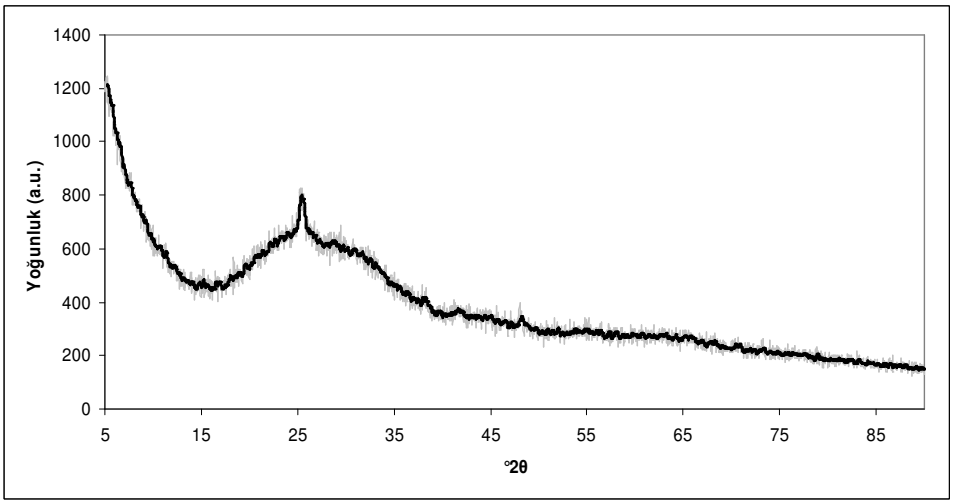


b

Şekil. 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlemden geçirilmiş TiO_2+Cu ince filmlerinin X-ışını saçılım spektrumları. a) $TiO_2$10-1 b) $TiO_2$10-2 c) $TiO_2$10-3 d) $TiO_2$10-4 e) TiO_2-9 f) TiO_2-10

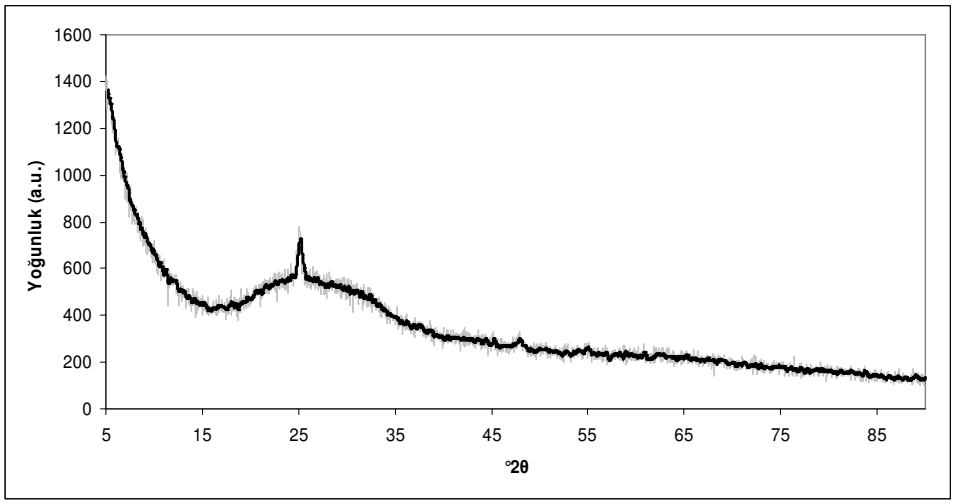


c

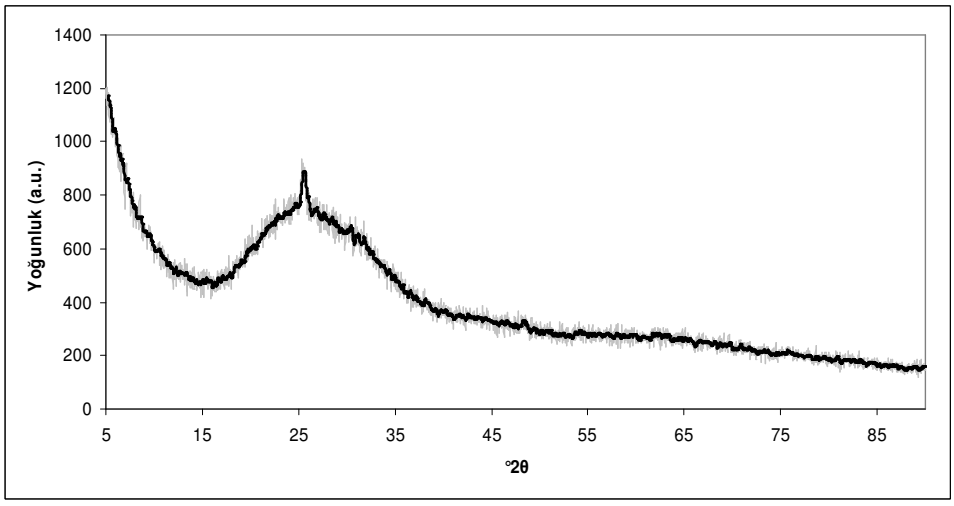


d

Şekil 4.4. (Devamı)



e



f

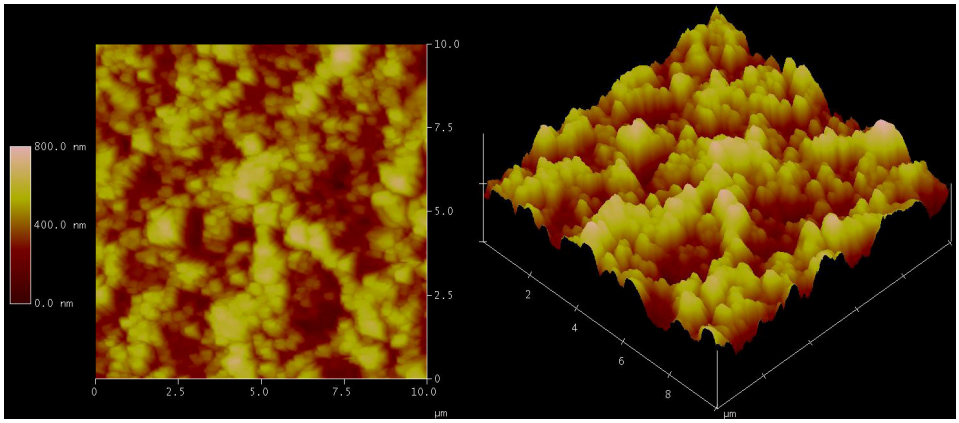
Şekil 4.4. (Devamı)

4.2.3. AFM Sonuçları

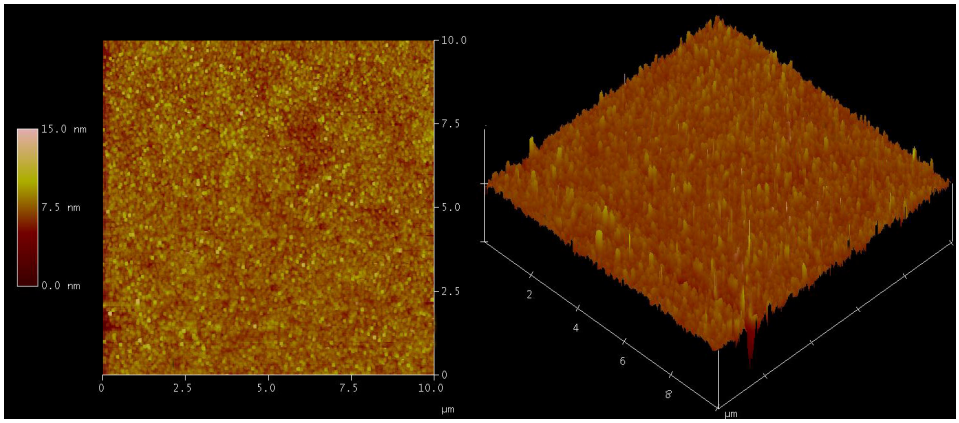
AFM ile yapılan ölçümler sonucunda filmlerin yüzey morfolojileri ve pürüzlülüklerinin farklılıklar gösterdikleri tespit edilmiştir. PEG (600) ile modifiye edilmeyen filmler granüler yapıda olmuş ve pürüzlülük değerleri (RMS_{rms}) 15,579–71,725 nm arasında değişiklik göstermiştir. Özellikle saf TiO_2 filmi çok sayıda çatlak içermesinden dolayı pürüzlülük değeri çok yüksek olmuştur. PEG ilavesi filmlerin daha düz bir yapıda olmasına yol açmış ve pürüzlülük değerlerini düşürerek 0,559–2,288 nm arasında olmasını sağlamıştır. Farklı ince filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS_{rms}) değerleri Çizelge 4.3.'te, filmlerin yüzey analizini ve üç boyutlu yapısını gösteren AFM fotoğrafları Şekil 4.5.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı ince filmlerin AFM ölçümleri sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülük (RMS_{rms}) değerleri

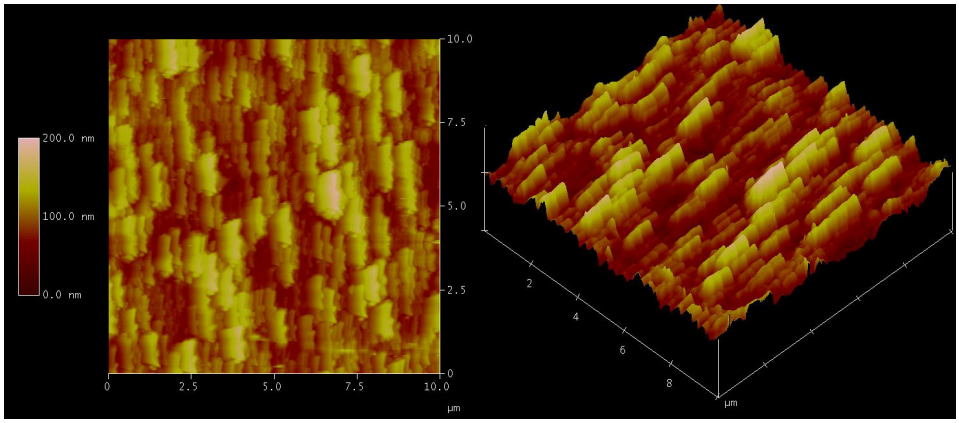
Film Kodu	Film çeşidi	RMS_{rms} pürüzlülük (nm)
TiO_2-1	TiO_2	71,729
TiO_2-2	TiO_2+PEG(600)	0,588
TiO_2-5	TiO_2+% 4 wt Fe	15,579
TiO_2-6	TiO_2+% 4 wt Fe+PEG(600)	2,288
TiO_2-7	TiO_2+SiO_2+% 4 wtFe	19,197
TiO_2-8	TiO_2+SiO_2+% 4 wt Fe+PEG (600)	1,235
TiO_2-9	TiO_2+% 2 wt Cu	20,019
TiO_2-10	TiO_2+% 2 wt Cu+PEG(600)	0,559
SiO_2	Silika	0,534



a

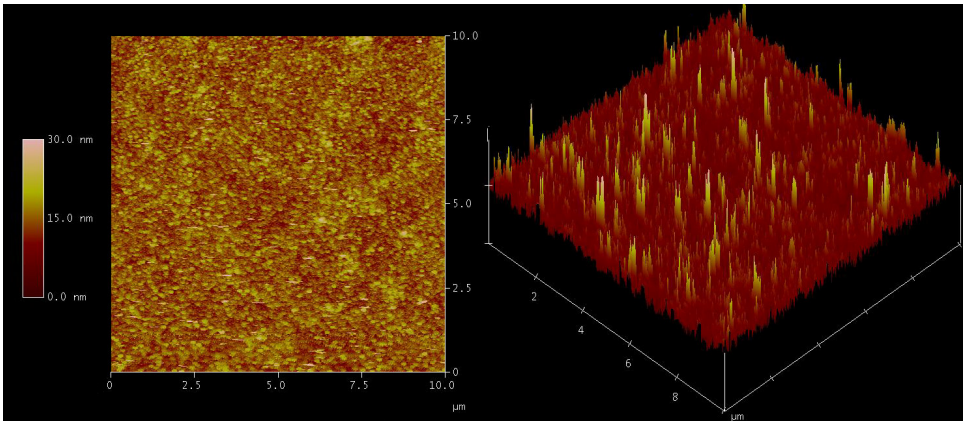


b

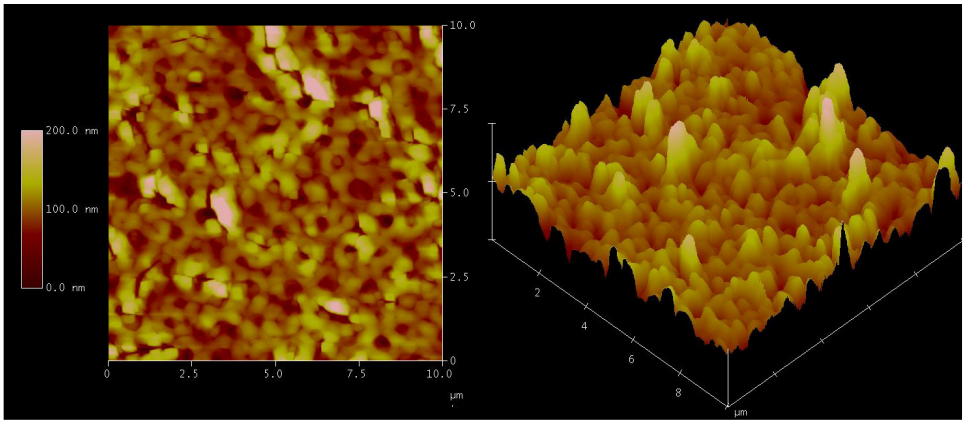


c

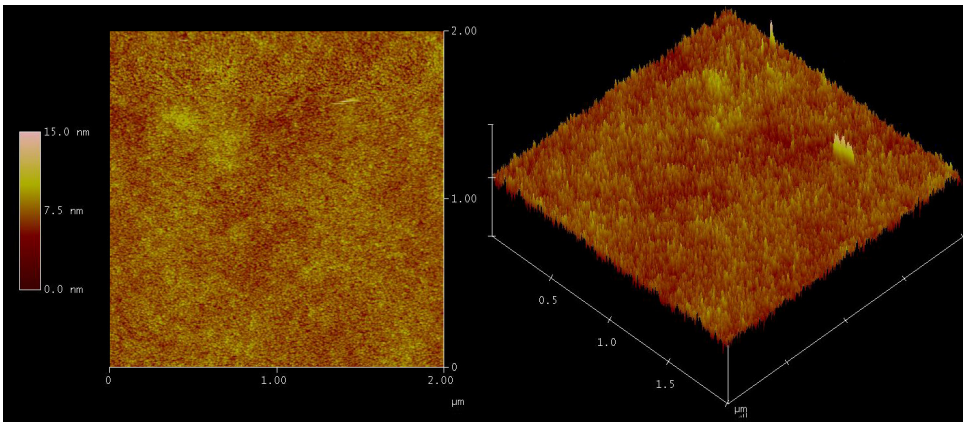
Şekil 4.5. Farklı TiO_2 ince filmlerinin yüzey analizini (solda) ve üç boyutlu yapısını (sağda) gösteren AFM fotoğrafları: a)TiO_2–1 b)TiO_2–2 c)TiO_2–5 d)TiO_2–6 e)TiO_2–7 f)TiO_2–8 g)TiO_2–9 h)TiO_2–10 ı)SiO_2



d

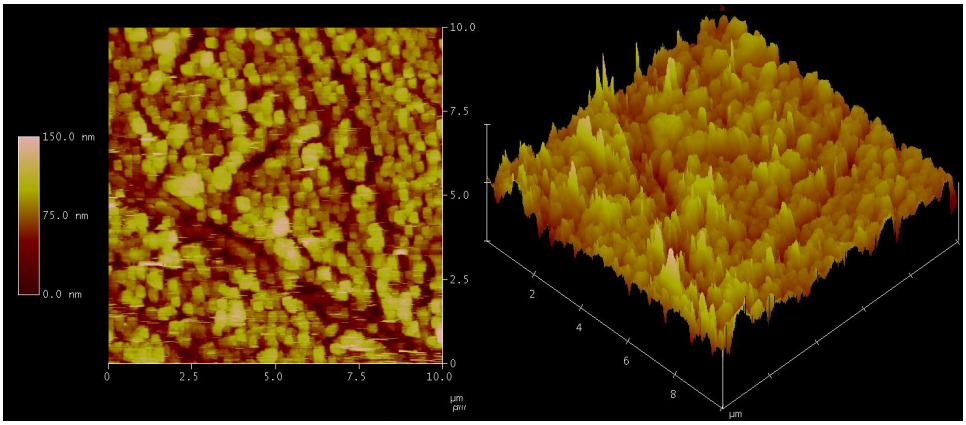


e

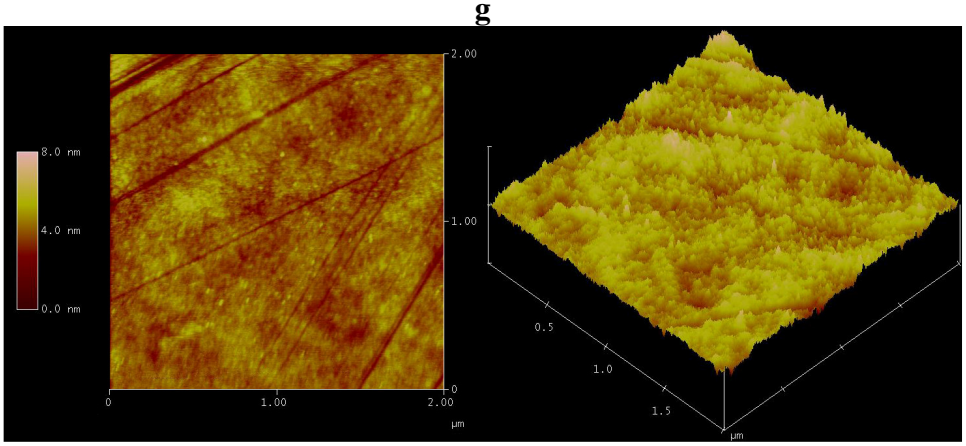


f

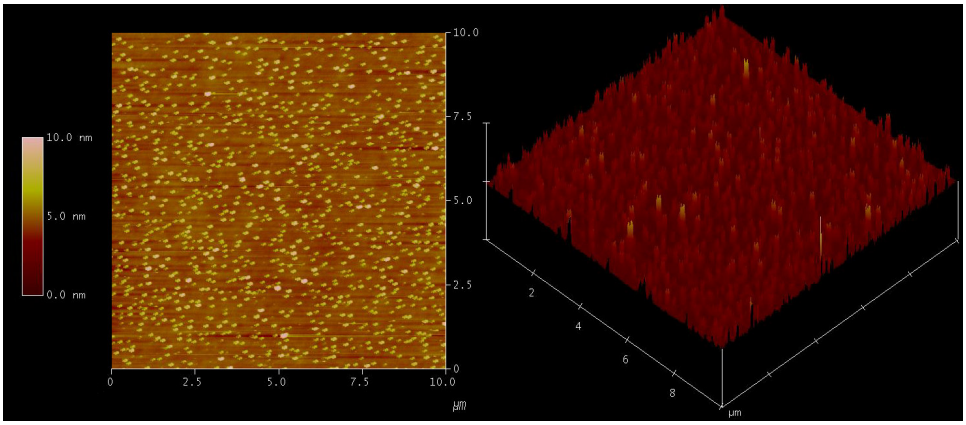
Şekil 4.5. (Devamı)



g



h



I

Şekil 4.5. (Devamı)

4.3. Farklı Özellikteki TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

UV ışınlaması sonucu TiO_2, Fe/TiO_2, Cu/TiO_2, PEG(600) ile modifiye edilmiş TiO_2 ince filmlerinin *E. coli* üzerindeki antibakteriyel aktivitesini araştırmak için seyreltme plaka yöntemi kullanılarak genel canlı sayımı yapılmıştır. Yapılan çalışmada $1,5x10^8$ cfU/ml–$2,6x10^8$ cfU/ml arasında değişen başlangıç bakteri konsantrasyonu kullanılmıştır. Farklı özellikteki her cam plak grubu için; kaplanmamış cam plaklar UV ışınlaması (kontrol), kaplanmış cam plaklar karanlıkta bekletme(kontrol), kaplanmış cam plaklar UV ile ışınlama olmak üzere üç seri oluşturulmuştur. Farklı özelliklere sahip kaplama örneklerinin antibakteriyel aktivitesi 10 grup altında incelenmiştir.

4.3.1. TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

Grup 1

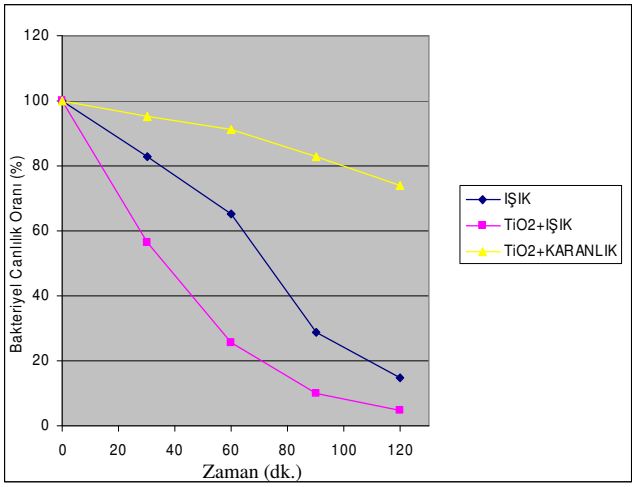
Bu grupta sadece TiO_2 ile kaplanan cam plakların antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. TiO_2–1 kaplanan camda; UV ışınlaması sonucunda (30, 60, 90, 120 dk.) başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($2,3x10^8$cfu/ml) 30. dakikada % 43,47'sı, 60. dakikada % 74,34'ü, 90. dakikada % 90'ı,120. dakikada % 95,21'nın öldüğü saptanmıştır. Kaplanmayan camda; aynı ışınlama aralıkları ve başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre 30. dakikada % 17,39'u, 60. dakikada % 34,78'ı, 90. dakikada % 71,30'u, 120. dakikada % 85,21'nın öldüğü görülmüştür. Kaplanmış örnekler kontrolden daha yüksek bir bakterisidal aktivite göstermiştir.60 dk. ışınlama sonucunda kontrol örneğindeki

(kaplanmamış cam+UV) *E. coli* bakterilerinin % 34,78'sı ölürken TiO_2 ince filmindeki hücrelerin % 74,34'ü ölmüştür. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 4,76-% 26,08 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyal aktivite sonuçları Çizelge 4.4'de *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.6.'da ve filmler üzerinde kalan canlı bakteri sayısı Şekil 4.7'de verilmiştir.

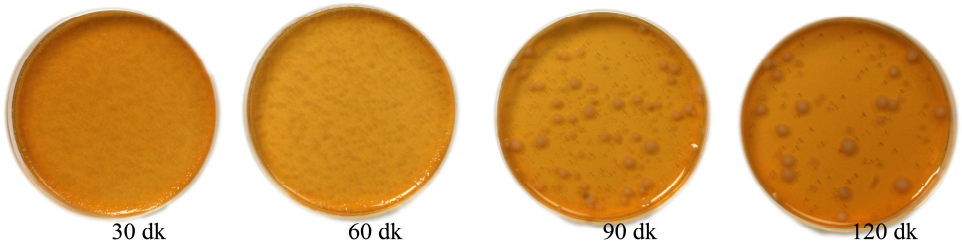
Çizelge 4.4. TiO_2–1 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–1						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$2,3x10^8$						
30		$1,9x10^8$	17,39	$1,3x10^8$	43,47	$2,2x10^8$	4,76
60		$1,5x10^8$	34,78	$5,9x10^7$	74,34	$2,1x10^8$	8,69
90		$6,6x10^7$	71,30	$2,3x10^7$	90,00	$1,9x10^8$	17,39
120		$3,4x10^7$	85,21	$1,1x10^6$	95,21	$1,7x10^8$	26,08

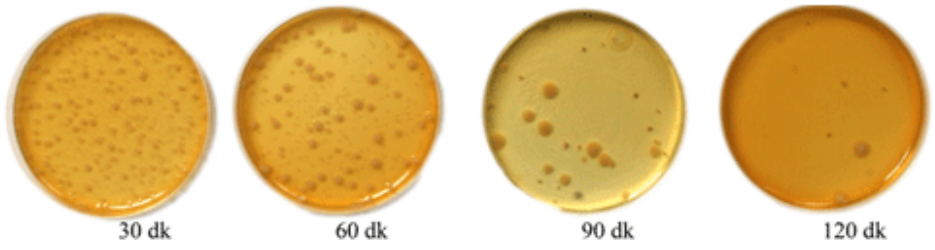
t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.6. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -1 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.



a



b

Şekil 4.7. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda TiO_2 ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı a) ışık b) TiO_2+ ışık.

4.3.2 PEG (600) /TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

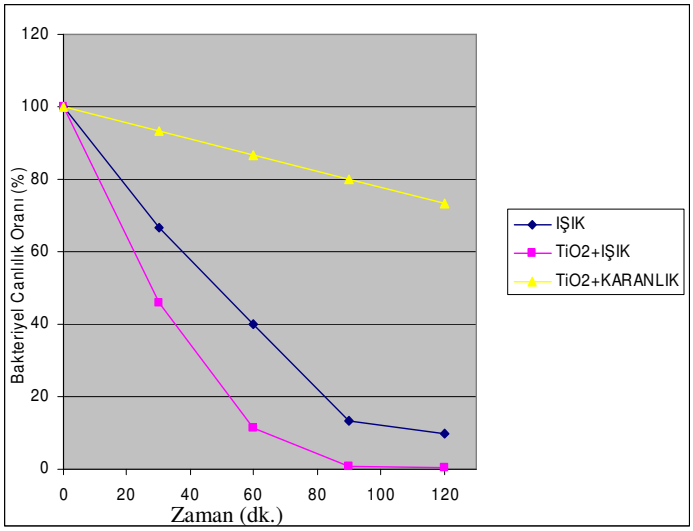
Grup 2

Bu grupta PEG (600) ile modifiye edilen TiO_2 ince filmlerinin antibakteriyel aktivitesi araştırılmıştır. Işınlamanın 30., 60., 90., 120., dakikasındaki bakteriyel inhibisyon oranları kaplanmayan ışınlanan örnekler için sırasıyla % 33,33, % 60, % 86,66, % 90 iken TiO_2 /PEG (600) ile kaplanan ve ışınlanan örnekler için sırasıyla % 54, % 88,66, % 99,06, % 99,66 olarak saptanmıştır. PEG (600) ile modifiye edilmiş ince filmlerde bakteriyel inhibisyon oranının arttığı görülmüştür. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 6,66-% 26,66 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyal aktivite sonuçları Çizelge 4.5'de ve *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. TiO_2–2 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–2						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$1,5x10^8$						
30		$1,0x10^8$	33,33	$6,9x10^7$	54,00	$1,4x10^8$	6,66
60		$6,0x10^7$	60,00	$1,7x10^7$	88,66	$1,3x10^8$	13,33
90		$2,0x10^7$	86,66	$1,4x10^6$	99,06	$1,2x10^8$	20,00
120		$1,5x10^7$	90,00	$5,0x10^5$	99,66	$1,1x10^8$	26,66

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.8. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -2 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.

4.3.3. SiO_2 / TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

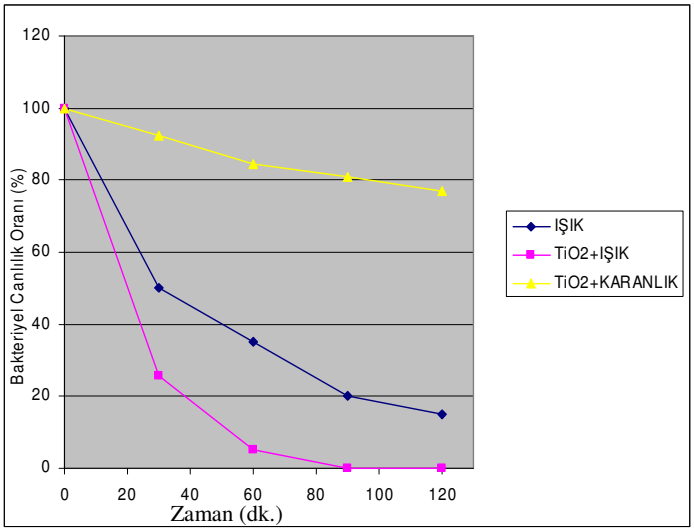
Grup 3

Bu grupta ince bir silika tabakası üzerinde kaplanan TiO_2 ince filmlerinin antibakteriyel aktivitesi araştırılmıştır. TiO_2-3 kaplanan camda; 90 dakika UV ışınlaması uygulandığında başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($2,6x10^8$ cfu/ml) tüm bakterilerin öldüğü buna karşın TiO_2 içermeyen yüzeye 120 dakika UV uygulandığında, % 85'nın öldüğü görülmüştür. Cam plakların silika ile kaplanmasının bakterisidal etkiyi artırdığı gözlemlenmiştir. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 7,69-% 23,07 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.6'de *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.9.'da ve filmler üzerinde kalan canlı bakteri sayısı şekil 4.10'da verilmiştir.

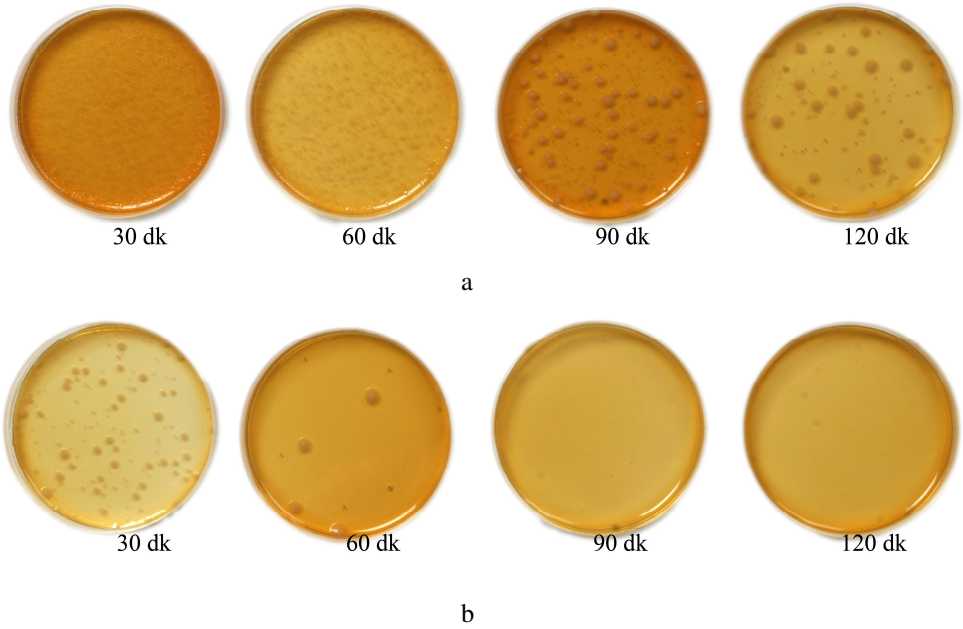
Çizelge 4.6 TiO_2–3 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–3						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$2,6x10^8$						
30		$1,3x10^8$	50,00	$6,7x10^7$	74,23	$2,4x10^8$	7,69
60		$9,1x10^7$	65,00	$1,3x10^7$	95,00	$2,2x10^8$	15,38
90		$5,2x10^7$	80,00	<1	100	$2,1x10^8$	19,23
120		$3,9x10^7$	85,00	<1	100	$2,0x10^8$	23,07

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı, n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.9. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -3 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.



Şekil 4.10. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda SiO_2 /TiO_2 ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı a) ışık b) TiO_2+ ışık.

4.3.4. SiO_2 / PEG (600) /TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

Grup 4

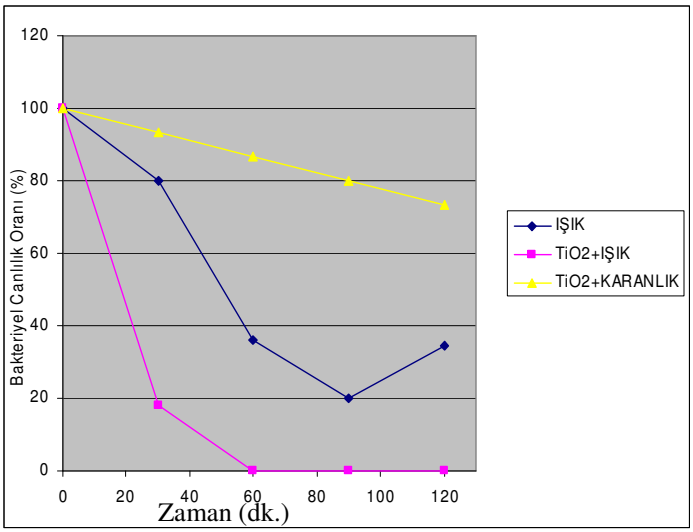
Bu grupta ince bir silika tabakası üzerinde kaplanan PEG (600) ile modifiye edilmiş TiO_2 ince filmlerinin antibakteriyel aktivitesi araştırılmıştır. 60 dakika UV ışınlaması sonucunda TiO_2–4 kaplanan cam üzerindeki *E. coli*'nin başlangıç konsantrasyonuna göre ($1,5x10^8$ cfu/ml) bakteriyel inhibisyon oranı % 100 olarak saptanmıştır. Kaplanmayan camda ise aynı UV ışınlaması sonucunda bu oranın % 64 olduğu görülmüştür. Silika üzerine kaplanan PEG modifiye

edilmiş TiO_2 ince filmlerinde 30 dakika UV ışınlaması sonucunda antibakteriyal aktivitede önemli ölçüde artış olmuştur. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 6,66-% 26,66 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.7'de ve *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. TiO_2–4 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–4						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$1,5x10^8$						
30		$1,2x10^8$	20,00	$2,7x10^7$	82,00	$1,4x10^8$	6,66
60		$5,4x10^7$	64,00	<1	100	$1,3x10^8$	13,33
90		$3,0x10^7$	80,00	<1	100	$1,2x10^8$	20,00
120		$5,2x10^7$	65,33	<1	100	$1,1x10^8$	26,66

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.11. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -4 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.

4.3.5 Fe / TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

Grup 5

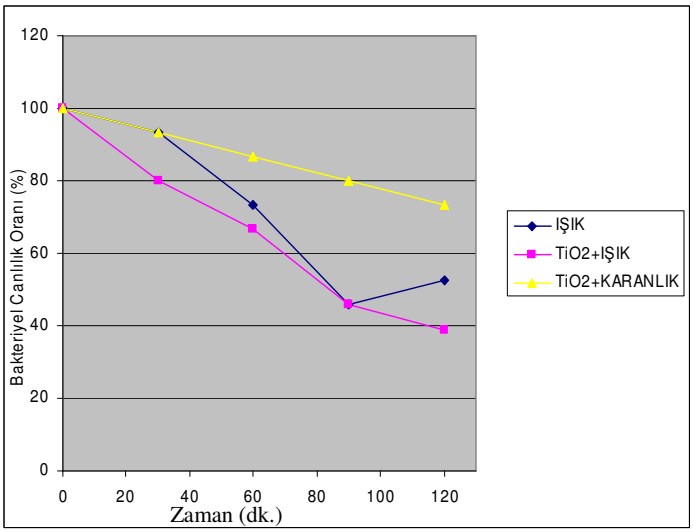
Bu grupta Fe ile dop edilen TiO_2 ince filmlerinin antibakteriyel aktivitesi araştırılmıştır. TiO_2/Fe ince filmlerinin bakteriyel inhibisyon oranı TiO_2 kaplanmayan filmlere kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır. TiO_2–5 kaplanan camda; 30, 60, 90, 120 dk.'lık UV ışınlama aralıkları sonucunda başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($1,5x10^8$ cfu/ml) % 20 ve 61,33 arasında değişen bakteriyel inhibisyon oranı gözlenmiştir. Kaplanmayan cam üzerindeki *E. coli*'de ise aynı UV ışınlama periyotlarında bu oranın % 6,66 ile % 47,33 arasında değiştiği görülmüştür. Fe dop edilen TiO_2 ince filmlerin dop edilmeyenlere göre daha düşük bakterisidal etki gösterdiği görülmüştür. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 6,66-%

26,66 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.8'de ve *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. TiO_2–5 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–5						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$1,5x10^8$						
30		$1,4x10^8$	6,66	$1,2x10^8$	20,00	$1,4x10^8$	6,66
60		$1,1x10^8$	26,66	$1.0x10^8$	33,33	$1,3x10^8$	13,33
90		$6,9x10^7$	54,00	$6,9x10^7$	54,00	$1,2x10^8$	20,00
120		$7,9x10^7$	47,33	$5,8x10^7$	61,33	$1,1x10^8$	26,66

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.12. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -5 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.

4.3.6. Fe /PEG (600) /TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

Grup 6

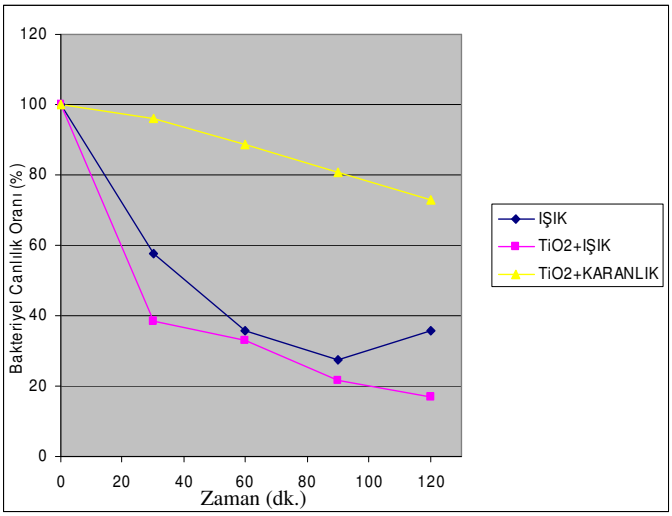
Bu grupta Fe ile dop edilip PEG (600) ile modifiye edilen TiO_2 ince filmlerinin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir. 2 saatlik ışınlama sonucunda kaplanmış filmlerin bakteriyel inhibisyon oranı kontrolden % 18,84 oranında daha yüksek olmuştur. Şekil 4.13'de gösterildiği gibi TiO_2–6 kaplanan camda; başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($2{,}6x10^8$ cfu/ml) 120 dakikada UV uygulanması sonucunda bakteriyel canlılık oranı % 16,93, kaplanmayan camda ise aynı işlemin ardından bu oran % 35,77 olarak saptanmıştır. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 3,84-% 26,92 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika

aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. TiO_2–6 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–6						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$2,6 \times 10^8$						
30		$1,5 \times 10^8$	42,30	$1,0 \times 10^8$	61,53	$2,5 \times 10^8$	3,84
60		$9,3 \times 10^7$	64,23	$8,6 \times 10^7$	66,92	$2,3 \times 10^8$	11,53
90		$7,1 \times 10^7$	72,69	$5,6 \times 10^7$	78,46	$2,1 \times 10^8$	19,23
120		$9,3 \times 10^7$	64,23	$4,4 \times 10^7$	83,07	$1,9 \times 10^8$	26,92

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.13. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -6 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.

4.3.7. SiO_2 / Fe / TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

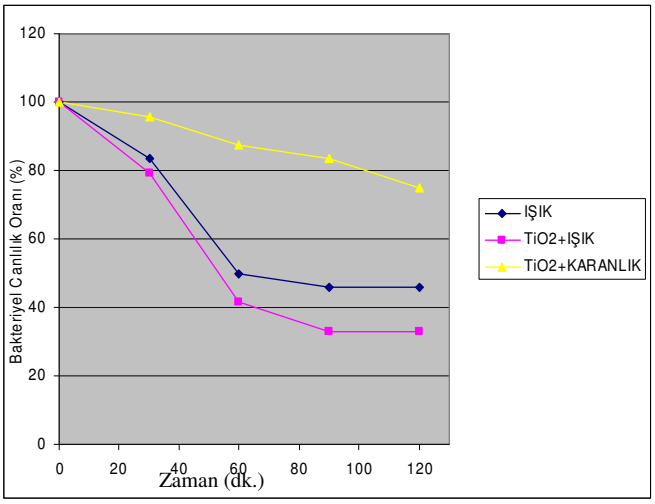
Grup 7

Bu grupta ince bir silika tabakası üzerine kaplanan Fe ile dop edilen TiO_2 ince filmlerinin antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır. TiO_2–7 kaplanan camda; 60 dakika UV ışınlaması sonucunda başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($2,4x10^8$ cfu/ml) % 50'sinden fazlasının öldüğü görülmüştür. Kaplanmayan camda; aynı UV ışınlaması sonucunda % 50'sının inhibe olduğu saptanmıştır. Kaplanan filmlerin bakterisidal etkisi kontrolden daha yüksek olmuştur. Silika tabakası ince filmlerin bakterisidal aktivitesini önemli oranda değiştirmediği saptanmıştır. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 4,16-% 25,00 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.10'da ve *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. TiO_2–7 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–7						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$2,4 \times 10^8$						
30		$2,0 \times 10^8$	16,66	$1,9 \times 10^8$	20,83	$2,3 \times 10^8$	4,16
60		$1,2 \times 10^8$	50,00	$1,0 \times 10^8$	58,33	$2,1 \times 10^8$	12,5
90		$1,1 \times 10^8$	54,16	$7,9 \times 10^7$	67,08	$2,0 \times 10^8$	16,66
120		$1,1 \times 10^8$	54,16	$7,9 \times 10^7$	67,08	$1,8 \times 10^8$	25,00

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.14. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -7 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.

4.3.8. SiO_2 / Fe /PEG (600) /TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

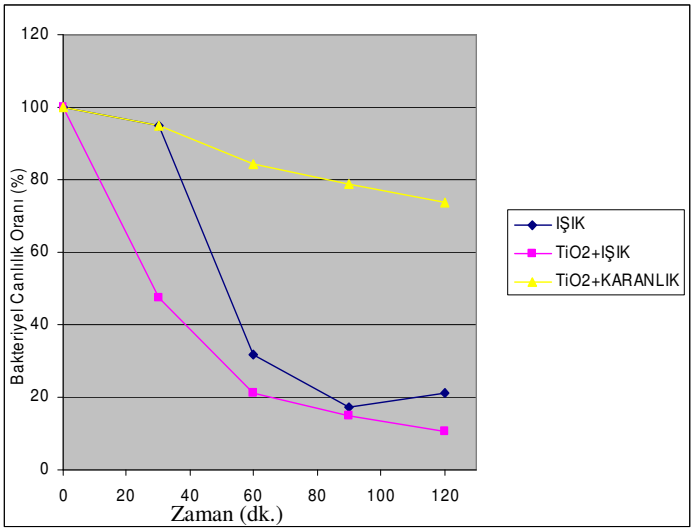
Grup 8

Bu grupta ince bir silika tabakası üzerine kaplanan Fe ile dop edilip PEG ile modifiye edilen TiO_2 ince filmlerinin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir. Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere TiO_2–8 kaplanan camda; 30, 60, 90, 120 dk. 'lık UV ışınlama periyotları sonucunda başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($1,9x10^8$ cfu/ml) bakteriyel inhibisyon oranın % 52,63 ile % 89,47 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Kaplanmayan camda aynı ışınlaması sonucunda bu oranın % 5,26 ile % 78,94 arasında olduğu görülmüştür. İnce filmlerin PEG ile modifiye edilmesi bakteriyel inhibisyon oranını % 22,39 kadar artırmıştır. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 5,26-% 26,31 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.15'de ve filmler üzerinde kalan canlı bakteri sayısı Şekil 4.16'da verilmiştir.

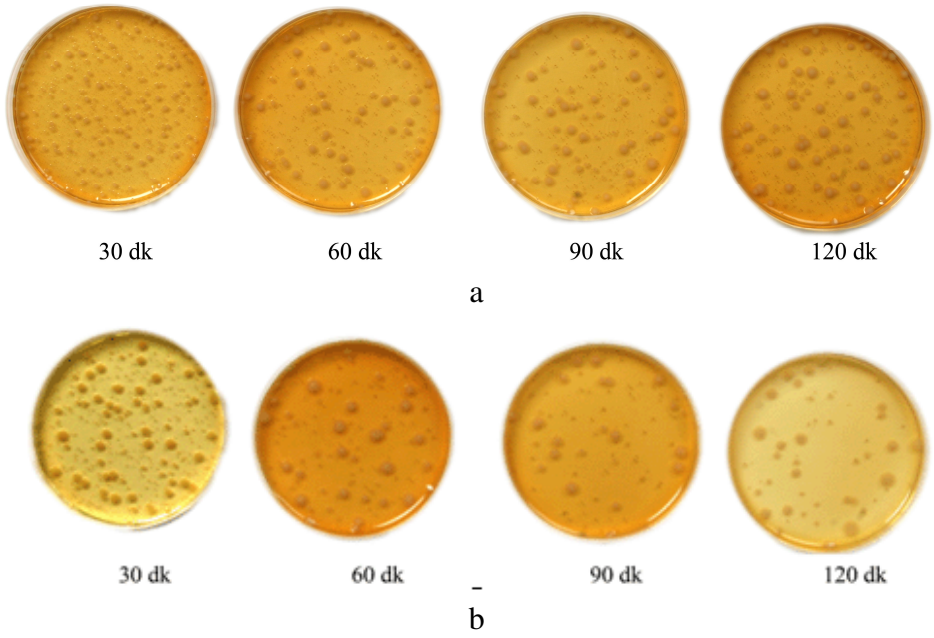
Çizelge 4.11. TiO_2–8 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–8						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$1,9x10^8$						
30		$1,8x10^8$	5,26	$9,0x10^7$	52,63	$1,8x10^8$	5,26
60		$6,0x10^7$	68,42	$4,0 x10^7$	78,94	$1,6x10^8$	15,78
90		$3,3x10^7$	82,63	$2,8x10^7$	85,26	$1,5x10^8$	21,05
120		$4,0x10^7$	78,94	$2,0 x10^7$	89,47	$1,4x10^8$	26,31

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.15. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -8 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.



Şekil 4.16. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda SiO_2 / Fe / PEG (600) /TiO_2 ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı a) ışık b) TiO_2+ ışık.

4.3.9. Cu /TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

Grup 9

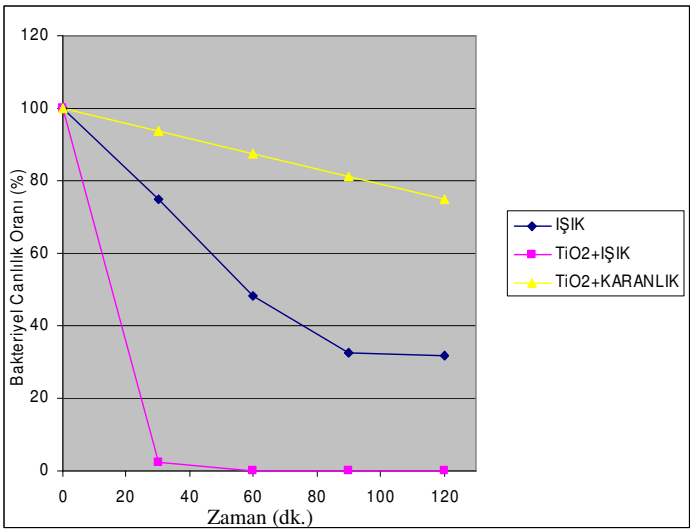
Bu grupta Cu ile dop edilen TiO_2 ince filmlerinin antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır. Şekil 4.17'de görüldüğü üzere TiO_2–9 kaplanan camda; 30 dk., 60 dk. UV ışınlaması sonucunda başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($1,6x10^8$ cfu/ml) bakteriyel canlılık oranı sırasıyla % 2,5 ve % 0, kaplanmayan camda; 30, 60, 90, 120 dk. ışınlama periyotları sonucunda 30. dakikada % 75, 60. dakikada % 48,13, 90. dakikada % 32,5, 120. dakikada % 31,88 olarak saptanmıştır. Cu ile dop edilen TiO_2 ince filmlerinin bakterisidal etkisi belirgin bir şekilde artmıştır. 60 dakika

ışınlama sonucunda TiO_2–9 kaplanan cam üzerindeki *E. coli*'nin hepsinin öldüğü, kaplanmayan camdaki *E. coli*'nin % 51,87'sinin öldüğü görülmüştür. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde % 6,25-% 25 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. TiO_2–9 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–9						
t /dk.	C_o(cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$1,6x10^8$						
30		$1,2x10^8$	25,00	$4.0x10^6$	97,50	$1,5x10^8$	6,25
60		$7,7x10^7$	51,87	<1	100	$1,4x10^8$	12,50
90		$5,2x10^7$	67,50	<1	100	$1,3x10^8$	18,75
120		$5,1x10^7$	68,12	<1	100	$1,2x10^8$	25,00

t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.17. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -9 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.

4.3.10. Cu /PEG (600)/ TiO_2 İnce Filmlerinin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

Grup 10

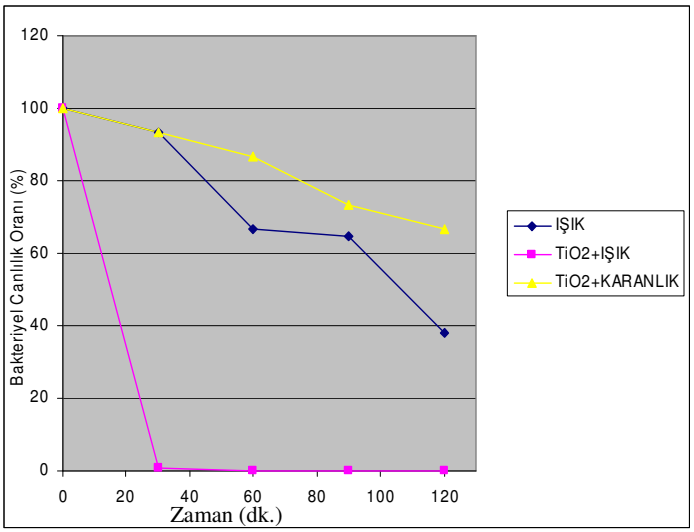
Bu grupta Cu ile dop edilip PEG ile modifiye edilen TiO_2 ince filmlerinin antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır. TiO_2–10 kaplanan camda; UV ışınlaması sonucunda (30, 60, 90, 120 dk.) başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre ($1,5x10^8$cfu/ml) 30 dakikada % 99,20'sının 60 dakikada % 100'nün öldüğü saptanmıştır. Kaplanmayan camda; aynı ışınlama aralıkları ve başlangıç *E. coli* konsantrasyonuna göre 30. dakikada % 6,66'sının, 60. dakikada % 33,33'nün, 90. dakikada % 35,33'nün, 120. dakida % 62'sının öldüğü görülmüştür. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta bekletilen Cu/PEG /TiO_2 ince filmi ile

kaplanan substratlarda % 6,66-% 26,66 arasında bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. 30 dakika aralıklarla olmak üzere 2 saat boyunca yapılan UV ışınlaması sonucunda ince filmlerin meydana getirdikleri antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.13'de *E. coli*'nın canlılık oranlarındaki değişkenlik Şekil 4.18'de ve filmler üzerinde kalan canlı bakteri sayısı Şekil 4.19'da verilmiştir.

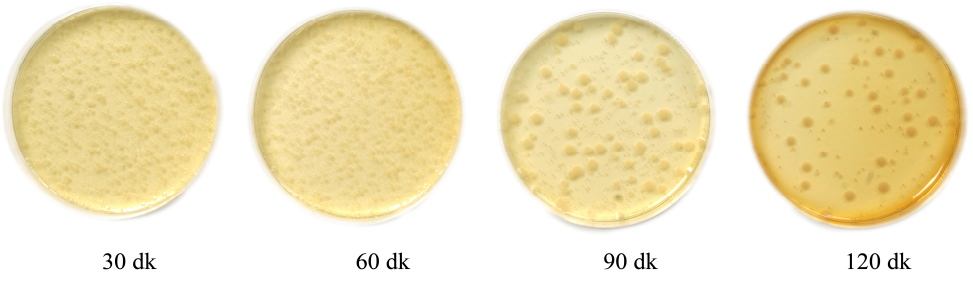
Çizelge 4.13. TiO_2–10 ince filmlerinin antibakteriyel aktivite sonuçları

Film Kodu	TiO_2–10						
t /dk.	C_o (cfu/ml)	CI (cfu/ml)	% Bİ	CT (cfu/ml)	% Bİ	CK (cfu/ml)	% Bİ
0	$1,5x10^8$						
30		$1,4x10^8$	6,66	$1,2x10^6$	99,20	$1,4x10^8$	6,66
60		$1,0x10^8$	33,33	<1	100	$1,3x10^8$	13,33
90		$9,7x10^7$	35,33	<1	100	$1,2x10^8$	20,00
120		$5,7x10^7$	62,00	<1	100	$1,1x10^8$	26,66

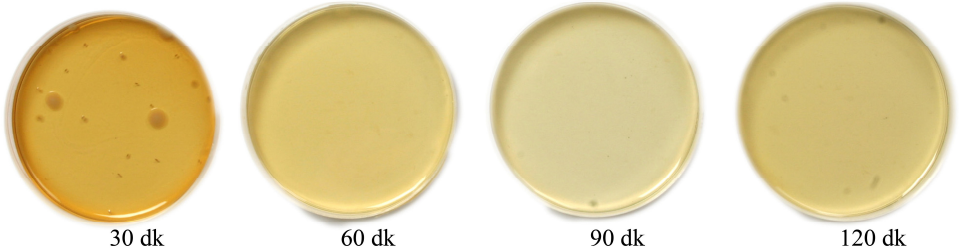
t, örnekleri ışınlama süresi; C_o, başlangıç bakteri konsantrasyonu; CI, ince film ile kaplanmayan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CT, ince film ile kaplanan camda UV ışınlaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu; CK, ince film ile kaplanan camda karanlık uygulaması sonucunda kalan bakteri konsantrasyonu Bİ, bakteriyel inhibisyon oranı n, deneme sayısı n=4.



Şekil 4.18. 2 saatlik ışınlama süresince TiO_2 -10 ince filmleri üzerindeki *E. coli*'nin canlılık oranları.



a



b

Şekil 4.19. 30 dakika aralıklarla yapılan ışınlama sonucunda Cu / PEG (600)/ TiO_2 ince filmleri üzerinde kalan canlı bakteri sayısı a) ışık b) TiO_2+ ışık.

5.TARTIŞMA

Antibakteriyel ürünlerin ve seramik cam gibi malzemelerin üzerine kaplanan ince film TiO_2'nın bilinen fotokatalitik etkisi günlük hayatta antibakteriyel reaksiyon, kimyasal ve biyokimyasal teknolojilerin bakterisidal uygulamaları için iyi bir potansiyel oluşturmaktadır (Miao ve ark.,2004).

Farklı kimyasalların çevresel riskleri arttırması daha etkin kirlilik azaltma metotlarının aranması yönündeki ilgiyi yoğunlaştırmıştır. Bununla birlikte bu çevresel riskleri oluşturan kimyasalların oksitlenmesinde ümit verici tekniklerden biri fotokatalitik yol kullanımıdır. Yarı iletken oksitlerin kullanımıyla gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyonlar üzerine yapılan çalışmalar Fujishima (2000) ve Honda'nın çalışmalarından sonra kayda değer bir destek görmüştür. Bundan sonra TiO_2 kullanılan heterojen fotokatalistler üzerinde daha çok çalışma yapılmaya başlanmıştır. Buna karşın TiO_2'den daha etkin bir fotokatalist henüz bulunamamıştır. TiO_2 UV ışınlaması altında sulu solüsyonlardaki kimyasal stabilitesi ve yüksek fotokatalitik aktivitesi nedeniyle diğer materyallerden daha üstündür (Sonawane ve ark.; 2002).

Son zamanlarda TiO_2'nin organik kimyasallar üzerindeki fotokatalitik aktivitesini esas alan pek çok çalışma yapılmaktadır. Genel olarak TiO_2'in fotokataliz uygulamalarında iki metot kullanılmaktadır. Bunlardan biri gözenekli destek malzemelerinde ince partiküllerin iyice dağıtılması ve sıvı ortamda akışkanın asılı kalması, diğeri ise bunların filmleridir. Organik bileşiklerin foto degradasyonu için TiO_2 süspansiyonu kullanıldığında asılı TiO_2'nin her

reaksiyon sonrasında ayrılması gerekmektedir. Bu problem farklı substratlar üzerinde TiO_2 filmlerinin kullanımıyla önlenebilir (Sonawane ve ark.;2002). Çalışmamızda TiO_2'in fotokatalitik etkisini gözleyebilmek için cam substrat üzerine titanyum dioksit filmi uygulanmıştır. TiO_2 ince filmler substratın kimyasal buhar deposizyonu, kimyasal sprey pirolizi, elektrodeposizyon ve sol-jel metodu gibi farklı teknikler kullanımıyla hazırlanabilir. Her metodun kendine özgü avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Camlara yapılan kaplamalarda ise etkilerine ve kullanılan malzemeye bağlı olarak gaz fazı, vakum ya da ıslak kaplama teknikleri kullanılabilir. Vakum kaplama gibi yöntemlerde ekipmanların bir satıcıdan doğrudan alınıp kullanılabilmesine karşın ıslak kaplama için belli bir standart olmadığından ticari olarak kolay bulunabilen bir sistem değildir ve kullanıcının kendisi tarafından geliştirilmektedir. Benzer bir durum kaplama malzemelerinde de gözlenmektedir. Ticari bir şekilde bulunan organik polimer malzemeler içeren kaplamaların küçük bir kullanım alanı bulunmaktadır. Fakat kaplama sistemlerinin birçoğunda ıslak kaplama kullanılmaktadır. İlk kez Edelman'ın $SiCl_4$ alkol karışımının atmosfere maruz kaldığında jelleştiğini bulmasıyla başladığını kabul edebileceğimiz Sol-jel tekniği neredeyse bir yüzyıl kimyacılar dışında pek ilgi çekmemiştir. Sol-jel metodu sade ve kolay bir işlemdir, filmler substrat yüzeyine kolayca bağlanabilir. Kompleks ya da geniş yüzey alanı olan substratların depozisyonunda kullanılabilir. Bu metot aynı zamanda paslanmaz çelik tabakalar, alüminyum plakalar, silika/cam ve cam yünü gibi substratlar üzerinde depozisyon için de uygundur (Sonawane ve ark.;2002). Sonawane ve arkadaşları (2002) TiO_2 anataz ince filmlerin çeşitli substratlarda depozisyonunu titanyum peroksit (titanyum perokso kompleksi) kullanımıyla oldukça basit, etkin ve masrafsız bir metot olan sol jel yöntemiyle gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Filmlerin saydam, homojen ve düzgün yapıda olduğu görülmüştür. Substrata adezyonlarının çok iyi olduğu

saptanmıştır. Film kalınlığının sol içindeki titanyumun konsantrasyonu ve solün viskozitesine bağlı olduğuna dikkat çekilmiştir. Viskozite aralığı 4000 ile 12000 cps aralığında bulunan filmlerin düzgün olduğu ve adezyonun bu değerlerin altında ya da üstünde oluşturulan filmlerden daha iyi olduğu bulunmuştur. 12000 cps üzerinde bulunan filmlerin kalın ve düzgün olmadığı görülmüştür. 100°C'de kurutulduğunda kaplanan titanyumdioksit ayrılabileceği ya da substrat üzerinden soyularak çıkabileceği bulunmuştur. Bunun da daha düşük viskozitelerde bulunan filmlerle kıyaslandığında 12000 cps üzerinde bulunan filmlerin adezyon kuvvetinin çok zayıf olmasından dolayı gerçekleştiği belirtilmiştir. Çalışmamızda TiO_2'nin fotokatalitik etkilerinin ve dolayısıyla bakterisidal etkisinin belirlenmesi amacıyla ince film kaplamaları ekipmanların kendimiz tarafından daha uygun bir maliyetle temin edilebilmesi, cam yüzeylere yapılan kaplamada bakterisidal etki için gerekli olan kristal yapının kolaylıkla elde edilebilmesini sağlayan, sol- jel metodu ile üretilmiştir. Buna karşın her ne kadar küçük substratlar için sol-jel yöntemi en uygun yöntem olarak kabul edilse de henüz büyük alanlar için uygun olmadığı gözlemlenmiştir. Bessekhouad ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada ise, fotokatalitik testte temsilci organik kirletici olarak malaşit yeşili oksalatı, 4-hidroksibenzoik asit ve benzamit kullanılmıştır. Belirli bir alkali konsantrasyonunda emdirme tekniği ile hazırlanan katalistlerin sol-jel tekniği ile hazırlananlara nazaran daha etkin olduğu görülmüştür. Malaşit yeşili indirgenmesi için elde edilen sonuçların en iyisi emdirme tekniği ile hazırlanan % 5 Li-yüklü TiO_2'de elde edilmiştir. Sonuçlar emdirme tekniği ile hazırlanan katalistin etkinliğinin kullanılan alkalinin türü ne olursa olsun, düşük konsantrasyonda bile TiO_2-P25'den yüksek olduğunu göstermiştir. Bu nedenle düşük konsantrasyonda alkalin yüklü TiO_2 organik kirleticilerin yıkımı için umut verici bir materyal olarak kabul edilmiştir. Çalışmamızda TiO_2 kaplamalarının hazırlanmasında Bessekhouad ve

arkadaşlarının (2004) kullandığı emdirme tekniği yerine sol jel yöntemi kullanılmıştır.

Sol-jel yöntemiyle yapılan çeşitli kaplama yöntemlerinden (Sprey yöntemi, Akıtma yöntemi, Döndürme yöntemi, Sabit rulo yöntemi, Rulo yöntemi, Baskı yöntemi, Kimyasal yöntem, Kurutma ve Düzeltme yöntemi) daldırma yöntemi diğer temel yöntemlere nazaran daha yoğun şekilde kullanılmaktadır. Daldırma yöntemi kontrol altında tutulan çevre koşulları ve ortam sıcaklığında substratın önceden belirlenen sabit bir hızda sıvıya daldırılması prosesidir (Strawbridge ve ark.,1986). Landau ve arkadaşlarının (1942) çalışmasında kaplama kalınlığının temel olarak daldırma hızı ve solüsyonun viskozitesi ile değiştiğini gözlemlenmiştir. Bunu göz önüne alarak yaptığımız çalışmada 76,2 mm/dk. sabit daldırma hızını kullanılmıştır. Kaplama stabilitesinin sağlanması, yüzey boyunca sabit bir kalınlık elde etmek, yüzeyde oluşabilecek çatlakları minimize etmek, için daldırma ve çıkarma hızları aynı değerde tutulmuştur. Substrat solüsyondan çıkar çıkmaz solüsyonun içinde bulunan alkolün (bazı durumlarda su) buharlaşarak jelleşmeye başladığı belirtilmiştir (Brinker ve ark.,1988). Bu yüzden de denemelerimizle belirlemiş olduğumuz sabit daldırma ve çıkarma hızlarıyla, kaplama kalınlığının her noktada aynı olması ve çatlakların minimize edilmesi amaçlanmıştır.

Alternatif kaplama yöntemlerinin (püskürtme, döndürme, sabit rulo) çalışmamızda kullandığımız daldırma yöntemine karşı dezavantajı ise deney düzeneklerinin oluşturulmasının zorluğudur. Diğer yöntemlerden akıtma yöntemi ile düzlemsel olmayan büyük alanlar diğer proseslere nazaran daha rahat kaplanabilmesi bir avantaj olarak sunulmaktadır. Fakat kaplama esnasında bir döndürme işlemi uygulanmazsa kaplama kalınlığında yukarıdan aşağıya

doğru bir artış gözlenecektir. Buda bölgesel olarak fotokatalitik etkide farklılıklar yaratacağından daldırma yönteminin daha başarılı olduğu nettir (Chen ve ark.,1983).

Sol jel prosesini basitçe özetlersek saf çıkış maddelerinin homojen çözeltileri hazırlandıktan sonra sol durumuna geçmek için gerekli maddeler eklenir, ardından kondesasyon reaksiyonları yardımı ile karışım jel durumuna geçer ve ısıl işlem sonrası tasarlanan fiziksel-kimyasal özelliklere ulaşılır (Ceylan, 2002). Kullanılan solüsyonun içeriği incelenecek olursa titanyumdioksit solüsyon hazırlanmasında genel olarak iki tip prekürsör kullanılır; biri titanyum alkosit ya da başka organometalik titanyum kompleksleri gibi organik prekürsörler, diğeri ise titanyum klorid ve titanyum sülfat gibi inorganik prekürsörlerdir. Organik preküresörler TiO_2 oluşumunu oda sıcaklığında olan hidroliz yardımıyla kolayca gerçekleştirecek kadar reaktiftir. Diğer yandan titanyum klörür gibi inorganik prekürsörlerin bir avantajı organik prekürsörlere göre daha ucuz olmasıdır, ancak inorganik prekürsörlerle sol-jel reaksiyonunun kontrolü oldukça zordur. Solüsyonun sentezinde hızlı hidroliz, yoğunluğa ve prekürsörün polimerize olmasından dolayı çökeltilerin toplanması gerçekleşmektedir. Asitlerin çökeltileri elektrostatik olarak uzaklaştırmasından dolayı bazı asitlerin; örneğin nitrik asit, klorik asit gibi; eklenmesi solüsyonda çökelti oluşumunu engeller. Ancak asidik olan solüsyonlarla korozif etkilerinden dolayı metalik yüzeylere uygulanamazlar. Aslında nötür veya hafif asidik solüsyonlar her tür yüzeye kaplama yapılabilmektedir (Park ve Kim, 2002). Çalışmamızda Park ve Kim (2002), bulgularına paralel olarak sol-jel reaksiyonunu kontrol altında tutabilmek amacıyla organik bir prekürsör olan titanyum izo propoksit içeren organik bir sol kullanılmıştır. Çökeltileri önlemek

için kullanılabilecek asit olarak da kullandığımız hidroliz reaksiyonuna uygun olacak olan HCl tercih edilmiştir.

Sol jel ile çalışmada hazırlanan solüsyonun pH değeri jelleşmeye etki edeceğinden kontrolü önem kazanmaktadır. Bizim çalışmamızda ölçülen solüsyon pH değerleri TiO_2 ve Fe/ TiO_2, Cu/ TiO_2 için sırasıyla 5 ila 6, 2 ila 3 ve 3 ila 4 arasında değişmektedir. Piera ve arkadaşları (2003) Fe(III) iyonlarının TiO_2 nano partiküllerinin yüzeyine yüklenmesini incelemiştir. Uygun deneysel durumlarda oksit yüzeyinde düzgün dağılımlı tek katmanlı bir yüzey oluşturmasının beklendiği belirtilmiştir. Solüsyonun pH'sı sistemin temel kontrol değişkeni olarak belirlenmiştir. TiO_2 solüsyonunun pH'sı 2,5'tan fazla olan Fe(III) ile yüklenmesinin TiO_2 sollerinin jelasyonuna neden olduğu saptanmıştır. Bunun da kaplama olarak kullanımı engellediği belirtilmiştir. Denemelerimizde Fe doplu TiO_2 solunün pH'sı 2,2 olarak ölçülmüş ve bu solun kaplama için uygun bir sol olduğu görülmüştür. Bu sonuç Piera ve arkadaşlarının (2003) çalışmalarındaki pH değerleri ile benzerlik göstermektedir.

Çalışmamızdaki cam yüzey üzerine yapılan kaplamaların SEM çalışmaları önceki bölümde verilmiştir (Şekil 4.2). Şekil 4.2.a'da SiO_2 kaplı yüzey gösterilmiş ve 1500 büyütmede yüzeyde gözle görülen bir çatlağa rastlanmamıştır. Lee ve arkadaşları (2003) yüzeye öncelikle ince silika kaplaması yapılmasının soda lime camlardaki alkali iyonlarının, solüsyon içine dop edilen malzemelere etkisini ortadan kaldırdığı ve bunun çok kullanılan bir uygulama olduğunu belirtmiştir. Negishi ve arkadaşları (1999) titanyum dioksitin fotokatalitik etkisinin TiO_2 tabakası içinde Na iyonlarının bulunmasıyla azaldığını belirtmiştir. Bu nedenle çalışmalarında soda-lime cam substratı TiO_2 tabakası içine katışıkların yayılmasını önlemek amacıyla ilk olarak ince bir silika

tabaka ile kaplanmıştır. Çalışmamızda da silika tabakasının Na iyonlarını uzaklaştırmada etkili bir bariyer olarak rol işlediği görülmüştür. Yapılan bu işlem basamağı Lee ve arkadaşları (2003), Negishi ve arkadaşları (1999) bilgilerini destekler niteliktedir.

Hamid ve Rahman tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada sol jel daldırma yöntemi kullanılmıştır. Sol solüsyonu 5 dakika boyunca çalkalanmış 50 ml buzlu asetik asit ve etanol karışımı içeren bir behere 5 ml tetraisopropil-ortotitanatın (TIP) katılmasıyla hazırlanmıştır. Karışım ekleme işlemi süresince ve oda sıcaklığında öncü eklenmesi işleminden sonraki 60 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli olarak karıştırılmıştır.TiO_2 ince filmleri film yapısının ve yüzey karakteristiklerinin anlaşılabilmesi için altınla kaplanmış ve SEM'de incelenmiştir. Kaplamanın geniş bir alan üzerinde gözle görülür bir çatlak içermediği, homojen ve saydam olduğu gözlenmiştir. Buna karşın çalışmamızda şekil 4.2.b'de görüldüğü gibi kaplama yüzeyinde çatlaklar gayet belirgin şekilde gözlenmektedir. Bu çatlakları şekil 4.2.c'de görmememizin ve gözenekli bir yapı ile karşılaşmamızın nedeni olarak bu solüsyona eklenen PEG düşünülmüştür.

Yu ve arkadaşları tarafından 2000 yılında gözenekli TiO_2 kaplamaların hazırlanması konusunda yapılan çalışmada, fazla miktar ve yüksek moleküler ağırlıkta PEG'in ısıl işlemi sırasında yıkımı ile daha büyük ve daha çok gözenek içeren kaplama oluşumunu sağladığını gözlemişlerdir. 2,0 g 2000 PEG ve 1 g 4000 PEG içeren öncü solüsyonlarından hazırlanan TiO_2 kaplamalarının 0,5 g 2000 PEG ya da 0,5 g 4000 PEG içeren kaplamalara göre daha büyük boyutlara ve daha fazla gözeneğe sahip olduğu bulunmuştur. Bağıl olarak daha geniş yüzeye sahip olan TiO_2 gözenekli ince filmlerin birçok uygulamada özellikle

fotokataliz şeffaf iletkenler, elektrokromotik filmler ve kendini temizleyen yüzeylerde aranan bir özellik olduğu belirtilmiştir. TiO_2 ince filmlerde gözenekli yapı oluşumunun, kullanılan PEG tipi ve miktarına kuvvetlice bağlı olduğu saptanmıştır. Yu ve arkadaşları (2000), Bu ve arkadaşları (2004), Kajıhara ve Yao (1998), Bu ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmalarda da denemelerimizde gözlediğimiz gibi PEG'siz üretilen filmlerde gözenekli bir yapı gözlenmediği PEG (600) içeren filmlerde ise gözenekli bir yapının oluştuğu görülmüştür.

Negishi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılan çalışmada havayı temizlemek amacıyla kullandığı TiO_2 ince film uygulamalarında yüzey alanını artırmak için değişik oran ve özellikte PEG kullanılmıştır. TiO_2 ince filmin yüzey alanının kontrolünün titanyum alkoksit solüsyonuna polimerin yüklenmesi ile gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir. İnce filmlerin yüzey yapısının yüklenen polimere göre değiştiği gözlemlenmiştir. Titanyum alkoksitin hidroliz hızındaki değişimlerin yüklenen polimer boyutundaki değişiklere bağlı olduğunu, bunun da titanyum alkoksit ve polimer arasındaki ilişki nedeniyle gerçekleştiğini belirtilmiştir. İnce filmlerin fotokatalitik aktivitesinin film kalınlığına da bağlı olduğu saptanmıştır. Geniş yüzey alanına sahip ince film katalistlerin daha yüksek NO eliminasyon aktivitesi göstereceği sonucu bulunmuştur. Yapılan çalışmada; TiO_2-PEG (300), TiO_2-PEG (600) ve TiO_2-PEG (1000) tarafından ortalama NO dönüşümünün sırasıyla % 65, 70 ve 81 olduğu bulunmuştur. Çalışmamızda da ilave edilen PEG (600)'ün yüzey yapısını değiştirmesine bağlı olarak daha geniş yüzey alanına sahip filmler elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bulgular Negishi ve arkadaşlarının (1998) sonuçlarına uygunluk göstermektedir.

Negishi ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları başka bir çalışmada PEG'in moleküler ağırlığının artması ile kaplamanın daha hidrofobik bir hal aldığı tespit edilmiştir. İnce filmin çekilme işlemi esnasında daha büyük moleküler ağırlığa sahip PEG'in (PEG 1000 ve PEG 1500) adsorbe edilmiş suyu kabul edemediği belirtilmiştir. Suyun hızlıca TPOT'u (tetra propil orto titanyum dioksit) hidrolize ettiği, organik ve inorganik fazların birbirinden ayrıldığı saptanmıştır. Son olarak büyük TiO_2 partikül adaları oluştuğu belirtilmiştir. Diğer yandan düşük moleküler ağırlığa sahip PEG (PEG 600 ve PEG 300) güçlü hidrofobik olmadığı ve TPOT hidrolizinin çekilme işleminden sonra sadece ılımlı bir biçimde ilerlediği açıklanmıştır. Ayrıca elde edilen ince filmlerin yüklenen polimerin moleküler ağırlığına bağlı olarak opak veya saydam olduğu görülmüştür. Küçük boyutlara sahip polimer (TiO_2-P0, TiO_2-PEG 300 ve TiO_2-PEG 600) ile yüklenen ince filmlerin saydam PEG 1000 ve PEG 1500 yüklenen filmlerin ise opak olduğu tespit edilmiştir. Kaplama sayısı artırılsa bile bu filmlerin saydamlığının azalmadığı ve bu filmlerin görünür sahadaki geçirgenliğinin % 80 civarında olduğu saptanmıştır. Bu ince filmlerin geçirgenlik spektrumunda bir karışma dalgası yarattığı ve karışma piklerinin kaplama süresinin artması ile arttığı belirtilmiştir. Oluşan karışma piklerinin sayısındaki artışın film kalınlığı ile yakından ilişkili olduğu açıklanmıştır. Çalışmamızda PEG (600) ilavesi ile yaptığımız kaplamalarda PEG'in saydamlığa etkisi gözlemlenmiş olup bununda çalışmamızda büyük moleküler ağırlığa sahip PEG kullanmamızın nedeni olduğu açıkça görülmüştür.

Oluşan TiO_2 filmin fotokatalitik aktivitesi filmin gözenekli yapısına, kristal faz yapılarına, kalınlığa ve diğer faktörlere bağlıdır. Bu faktörler içinde yüksek miktarda gözenekli yüzey yapısı oldukça gereklidir, çünkü yoğun bir yüzeye nazaran çok daha fazla sayıda fotokatalitik alan sağlamaktadır. Bu

gözeneklerin boyutlarının kontrolü ve ince filmin çatlaksız, verimli olarak hazırlanması çok zor olsa da teknik olarak zorunludur. Djaoued ve arkadaşları (2002) nano kristal titanyumdioksit kaplanmış yüzeyi sol jel daldırma metodu kullanılarak hazırlamış ve karıştırılan asetilaseton, dietanolamin ve PEG gibi ajanların sol jel prosesini etkilediğini belirtmiştir. Vong ve arkadaşları (1997) polimerin yüksek sıcaklık uygulamasında eliminasyonunun uygun şekilde gözenek içeren filmlerin oluşumunu sağladığını bildirmiştir. Daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip, kalın TiO_2 filmler PVP (polivinilpirrolidon) içeren titanyum alkoksit solüsyonu kullanımı ile oluşturulmuştur. Sol jel sürecine PEG eklenmesinin TiO_2 filmin mikro yapısını ve morfolojisini düzenleyebildiği bilinmektedir. Djaoued ve arkadaşları (2002), Vong ve arkadaşları (1997), Segawa ve arkadaşları (2003), Kajihara ve Yao (2000), Yu ve arkadaşları (2002), Zhang ve arkadaşlarının (2003) çalışmalarında da gözlendiği gibi yüzey alanının arttırılması ve çatlakların minimize edilmesinin uygun PEG katkısı ile gerçekleştiği çalışmamızda da gözlemlenmiştir.

Guo ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı çalışmada cam lamlar üzerine kaplanan saydam, nano gözenekli ve çatlaksız TiO_2 ince filmlerin hazırlanması için basit bir sol jel metodu geliştirilmiştir. PEG yardımıyla sol jel işlemi ile hazırlanan filmlerin, oluşturulan koloidal dağılımın çok stabil olmasına paralel görsel olarak da saydam olduğu bulunmuştur. PEG yardımıyla hazırlanan filmlerde çatlaklar ve kalsinasyon sonrasında petriden pul pul ayrılma gözlenmezken PEG içermeyen filmlerin çatlaklarla dolu olduğu gözlemlenmiştir. Filmlerin yüzeyinin PEG'in moleküler ağırlığının değişmesiyle daha sert ya da daha az yoğun hale geldiği bildirilmiştir. PEG ile modifiye edilmiş filmlerde pek çok ince gözenek bulunduğu görülmüştür. Bunun da sol-jel kaplama filmlerindeki PEG'ın 550°C'de tamamen parçalanmasından kaynaklandığı

düşünülmüştür. Bu çalışmada aynı zamanda filmlerdeki gözeneklerin boyutlarının PEG'in moleküler ağırlığının artmasıyla arttığı da gösterilmiştir. Kaplama yüzeyinde çatlak oluşmasının temel nedenlerinden biride sol'un yüzeye düzgün biçimde yapışmaması ve sıvı bir film oluşturmaktan ziyade damlacıklar oluşturması olduğu belirtilmiştir. Bunun da kuruma sonrasında düzgün olmayan filmlerin oluşmasına neden olduğu açıklanmıştır. Sonawane ve arkadaşları (2004) bu problemi ortadan kaldırmak için polietilen glikol gibi bir çözünür organik bileşik kullanmıştır. TiO_2 içine 0,6 g ya da daha az polietilen glikol eklenmesinin TiO_2'nin optik özelliklerini değiştirmediği fakat solün substrata adhezyonunu geliştirdiği ve PEG içeren sol kullanımı ile gerekli kalınlıktaki filmlerin birkaç kaplama döngüsü sonrasında elde edilebildiği belirtilmiştir. Guo ve arkadaşları (2005), Sonawane ve arkadaşları (2004) bulgularına paralel olarak, çalışmamız boyunca yaptığımız denemelerde PEG'in çatlakları önlediğini ve gözenekli bir yapının oluşmasını sağladığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.2'd ve 4.2.e'de de SiO_2 kaplanmış yüzeylere yapılan TiO_2 kaplamalarında PEG ilavesinin etkisi incelenmiştir. Her iki resimde de gözle görülür çatlağa rastlanmış olmamasının yanında PEG katkılı kaplamada gözenekli yapı gözlemlenmiştir.

Guo ve arkadaşları (2005) TiO_2 hidroliz karışımına PEG ile beraber su da eklemiştir. Su moleküllerinin bir kısmı PEG zincirlerine hidrojen bağı ile bağlanmıştır. Geri kalan su serbest kalmıştır. TTIP (titanyum tetra izo proposit) bu serbest su tarafından hızlıca hidrolize edilmiş ve geri kalan TTIP PEG'e bağlı su ile reaksiyona girebilmek için bükülmüş PEG zincirine göç etmiştir. PEG ilavesinin sol-jel sistemindeki serbest su oranını azaltması yolu ile TTIP'nin hidroliz hızını yavaşlattığı saptanmıştır. Oluşan partiküller PEG zincirleri tarafından kaplanarak bir inorganik/polimer bileşiği oluşturmuştur. Yüksek

sıcaklıkta kalsine edildikten sonra PEG bileşikten ayrılarak gözenekli bir ağ bırakmıştır. PEG'in moleküler ağırlığının artmasıyla PEG zinciri daha fazla bükülmüş fakat su miktarı değişmemiştir. Zincirler üzerinde daha fazla su dağılmış ve serbest su miktarı azalmıştır. TTIP bağlı su ile reaksiyona girebilmek için bükülmüştür. PEG zincirine göç edebilmesi için daha yüksek bir difüzyon direncini alt etmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu nedenle daha büyük PEG parçaları oluşmuştur. Kalsinasyon sonrasında daha geniş gözenekler açığa çıkmıştır. Oluşan TiO_2 filmin büyük topaklar oluşturamadığı görülmüştür. Buna ek olarak PEG yıkımının filmlerde porlar oluşturduğu ve bu porların TiO_2 kristallerinin büyümesini engelleyebildiği belirtilmiştir. Guo ve arkadaşlarının (2005) bu çalışmasına karşın çalışmamızda hidroliz karışımının alkol ile hazırlanmış olması daha uygun bir kaplama yüzeyi elde etmemizi sağlamıştır.

Sonawane ve arkadaşları tarafından 2004 yılında Fe ve PEG eklenmesinin filmlerin optik özellikleri ve mikro yapısı üzerine etkisi üzerine yaptıkları çalışmada PEG eklenmesinin filmin yüzey mikro yapısına etkisi SEM kullanımı ile araştırılmıştır. PEG eklenmeden hazırlanmış % 2 Fe-TiO_2 filmlerin kalınlığının düzgün olmadığı ve pek çok noktada çatlaklar içerdiği saptanmıştır. Fakat sole 0,3 g PEG eklenmesiyle düzgün, çatlak içermeyen, granüler dokuda filmler oluştuğu görülmüştür. Sole 0,6 g PEG eklenmesiyle hazırlanan filmlerde PEG'nin 450°C'de parçalanmasından sonra film yüzeyinde porlar oluştuğu saptanmıştır. Bu nedenle PEG eklenerek hazırlanan filmlerin doğal olarak porlu yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4,2.f'de SiO_2 kaplı yüzeye demir dop edilmiş ve PEG eklenmiş TiO_2 kaplamasının resmi verilmiştir. Bu resimde de açıkça gördüğümüz üzere kaplamanın üzerinde herhangi bir çatlak bulunmamaktadır. Çalışmamızda elde ettiğimiz bu sonuç Sonawane ve arkadaşları (2004) bulgularını desteklemektedir.

Şekil 4,2.g ve 4.2h'ta ise sırası ile Cu dop edilmiş solüsyon ve PEG katkılı Cu dop edilmiş solüsyon kullanılmış kaplamaların resimleri incelenmiştir. Bu şekillerde kaplamaların çatlaksız olduğu bunun yanında PEG ilave edilmiş solüsyonla yapılan kaplamada küçük boyutlu gözeneklerin oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir.

TiO_2 doğada üç ayrı kristal yapıda bulunabilmektedir. Bunlar sırasıyla rutil, anataz ve brokittir. TiO_2'nin fotokatalitik etkisinin, önceki bölümlerde belirtilmiş olduğu şekilde, anataz fazında en kuvvetli olduğu bilinen bir gerçektir. Anataz fotokatalizde rutilden daha etkindir. Anatazın fotokatalitik aktivitesinin daha fazla olması anatazın bant aralığının rutilden yaklaşık 0,1 eV daha büyük olmasına bağlanır. Fotokatalizin etkinliği elektron uyarılması ile oluşturulan elektron-delik çiftlerinin ömrüne bağlıdır. Rekombinasyon olasılığının bant aralığının büyüklüğü ile ters orantılı olmasından ötürü elektron-delik çiftlerinin ömrü uzatılır ve böylece anatazda daha yüksek bir fotokatalitik aktivite oluşur. Bu nedenle ilk amaç TiO_2 ince filmin anataz fazının eldesi olmalıdır. Sol jel yöntemiyle yapılan kaplamalarda kristal yapının belirlenmesindeki en önemli etken kalsinasyon sıcaklığıdır. Yapılan çalışmalarda değişik kalsinasyon sıcaklıklarında yapılmış olan kaplamaların Cu $K\alpha$ radyasyonu kullanan XRD cihazı ile kristal yapıları belirlenmiş olup anataz fazı elde edilmiş sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine devam edilmiştir (Fujishima ve ark.,2000). Çalışmamızda elde edilen ince filmlerin kristal yapıları XRD cihazı ile saptanmıştır. İnce filmlerin kalsinasyon sıcaklığı anataz kristal yapısını oluşturması dikkate alınarak belirlenmiştir. Sunada ve arkadaşları, Kikuchi ve arkadaşlarının (1997) çalışmaları ile karşılaştırdığımızda bulduğumuz kalsinasyon sıcaklığı (500°C) uygunluk göstermektedir.

Yu ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan çalışmada daldırma tekniği kullanılarak PEG içeren alkoksit solüsyonlarından gözenekli TiO_2 anataz kaplamalar hazırlanmıştır. Öncü solüsyona PEG eklenmesinin fotokatalitik aktivite ve oluşan kaplamanın mikro yapısı üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan fotokatalitik degradasyon deneyleri ile gözenekli TiO_2 kaplamaları varlığında, organofosforöz bir insektisit olan DDVP (Di metil 2–2 diklorovinilfosfat) solüsyonunun güneşe maruz bırakılmasıyla etkin olarak parçalandığını gösterilmiştir. Kaplamaların XRD ölçümlerinin tek bir anataz fazı gösterdiği belirtilmiştir. Guo ve arkadaşları tarafından 2004 yılında sol jel yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada, TiO_2/PEG filmlerinin XRD modellerini gösterilmiştir. Buna göre 60°C'de kurutulmuş TiO_2/P0 filminde ne anataz fazı için ne de başka bir faz için pik gözlenmemiştir. Filmin amorf formda olduğu saptanmıştır. Fakat filmler 550°C'de bir saat kalsine edildikten sonra anataz formun karakteristiği olarak $2\theta = 25,8$'de bir pik oluşmuş olduğu görülmüştür. Bundan kalsinasyonun TiO_2 kristalinin oluşumu için gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. PEG eklenmiş filmlerden farklı olarak TiO_2/P0 filminde 27,5°'de zayıf bir rutil pik oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu da PEG ilavesinin rutil fazın oluşumunu inhibe ettiği düşündürmüştür. PEG'nin aynı kalsinasyon prosedüründe filmlerin kristalleşmesi üzerine belirgin bir etkisi olmadığı bulunmuştur. Tüm piklerin geniş olduğu bunun da ortalama kristal boyutunun küçük olduğunun göstergesi olduğu belirtilmiştir. Denemelerimizde PEG içeren TiO_2 ince filmlerinde 500 °C'de kalsinasyon işleminden sonra yapılan XRD analizlerinde TiO_2'ın anataz kristal formu saptanmıştır. Bu sonuç Yu ve arkadaşları (2000), Guo ve arkadaşlarının (2005) bulgularına paralellik göstermektedir.

Fotokatalitik etkiyi arttırmak amacıyla kullandığımız Fe ve Cu iyonlarına alternatif olarak, değişik çalışmalarda birçok farklı madde dop edilmiştir. 2004 yılında Bessekhouad ve arkadaşları tarafından TiO_2 içine emdirme ve sol jel yöntemleri ile alkali metaller (Li, Na, K) dop edilmiş ve modifiyeli titanyum dioksit nanopartikülleri hazırlanmıştır. XRD analizleri katalistin kristalleşme seviyesinin kullanılan alkalinin hem doğal yapısına hem de konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. En iyi kristalleşme Li-yüklü TiO_2 için, en düşük kristalleşme ise K-yüklü TiO_2'de elde edilmiştir. Genel olarak anataz fazın alkalin sayesinde stabilize edildiği ve yüklenmemiş TiO_2'nin pH aralığının 6,6–7,9 olduğu bulunmuştur. Çalışmamızda yapılan kaplamaların çeşitleri Tablo 4.1'de belirtilmiştir. Denemelerimizde de Fe, Cu dop edilmiş TiO_2 ince filmlerinde XRD ölçümlerinde anataz fazı gözlenmesi Bessekhouad ve arkadaşları (2004), Vujıcıc ve arkadaşlarının (2004) bulgularıyla paralellik göstermiştir.

Zhang ve çalışma arkadaşları (2004) ise doğru akım manyetik damlatma tekniği kullanılarak Cu-yüklü TiO_2 ince film hazırlamışlardır. XPS (X ışığı fotoelektron spektrumu) spektrumları TiO_2 ve CuO içindeki titanyumun Ti^{4+} oksidasyon seviyesinde olduğunu ve oksijenin O^{2-} formunda olduğunu göstermiştir. Ana Cu 2p piklerindeki belirgin yüksek-yoğunluklu hareketli uydular Cu-yüklü TiO_2 filmlerde tamamıyla oksitlenmiş CuO varlığını kanıtlamıştır. Bakır konsantrasyonu düşük olduğunda Cu-yüklü TiO_2 film saf TiO_2 ile benzer anataz faza sahip olmuştur. Örnekler bakır konsantrasyonu % 15,17 at'den yüksek olduğunda amorf hale gelmiştir. Bakır oksitlerin tüm filmlerde amorf halde oldukları görülmüştür. Azalan bakır konsantrasyonu sekansında yüzey morfolojileri düzgünden nano-boyutlu porlara sahip nano-kristalinlere kadar değişmiştir. Cu-yüklü örneklerin absorbsiyon sınırları daha

uzun dalga boyu sahasına kaymıştır ve bu filmlerin optik geçirgenliği artan bakır konsantrasyonu ile ani olarak azalmıştır. Cu-yüklü TiO_2 filmler yüklenen bakır miktarı ile uyumlu olarak farklı fotokatalitik davranışlar göstermiştir. En etkin fotokatalitik aktivite ile ilişkili olarak en iyi bakır yükleme konsantrasyonu % 1,45 at. ile görülmüştür. Çalışmamızda kullandığımız bakır konsantrasyonunun (% 2,52 at) % 15 at değerinden düşük olduğu için elde ettiğimiz ince filmler anataz kristal formu oluşturmuştur. Bu da Zhang ve çalışma arkadaşlarının (2004) sonuçlarına paralellik göstermektedir.

Sen ve arkadaşlarının 2005 yılındaki çalışmasında sol-jel prosesi ile yüklenmemiş TiO_2 ve Ag - TiO_2 (% 23 at. Ag'ye kadar) ince filmler ve polikristal tozlar hazırlanmıştır. Ag'nin TiO_2 ile katı solüsyon oluşturmadığı zamanlarda anatazdan rutil faz dönüşümünü teşvik ettiği gözlenmiştir. Dönüşüm sıcaklığı yüklenmemiş TiO_2 için olan 827°C'den % 23 at. Ag-yüklü TiO_2 için 650°C'ye kadar düşmüştür. SIMS (ikinci iyon kütle spektrometresi) analizleri filmlerin yüzeyinde Ag'nin çoğunlukla mevcut olduğunu göstermiştir. XPS çalışmaları bu Ag'lerin Ag^0 halinde olduğunu doğrulamıştır. Optik analizler Ag içeriğinin artmasıyla refraktif indeksin (*n*) arttığını ve filmlerin absorbsiyon davranışın değiştiğini; fakat TiO_2 anatazın bant aralığının etkilenmediğini göstermiştir. Denemelerimizde dop edilen Cu, Fe metallerinin Sen ve arkadaşlarının (2005) ilave ettiği Ag iyonlarına karşın anatazdan rutile geçişi teşfik etmediği saptanmıştır. Cu-Fe dop edilen TiO_2 ince filmlerinde anataz fazının elde edilebilmesi için uygulanan kalsinasyon sıcaklığında bir değişim gözlenmemiştir.

Liqiang ve arkadaşları 2004 yılındaki çalışmalarında saf ve farklı La içeriğine sahip La-yüklü nano-partikülleri $Ti(OC_4H_9)_4$'ü ham materyal olarak

kullanılarak bir sol-jel prosesi hazırlamışlardır. XRD ve fotoluminesens (PL) spektrumları ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada temel olarak kalsinasyon sıcaklığı ve La içeriğinin hazırlanan TiO_2 örneklerinin fenolü indirgemesindeki fotokatalitik aktivitesi ve özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır ve aynı zamanda PL spektrumları ile fotokatalitik aktivite arasındaki ilişki ve TiO_2 faz değişiminde La yüklemesinin mekanizmaları tartışılmıştır. TiO_2 ince filmlerin kalsinasyon sıcaklıkları 500ºC'ın üstünde rutil fazlar oluşturmasına karşın % 5 mol La dop edilmiş TiO_2 ince filmlerin kalsinasyon işleminde anataz fazı 800ºC değerinde en uygun kristal yapı olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalardan yola çıkarak değişik dop malzemelerinin fotokatalitik etkisi yanında kalsinasyon sıcaklıklarına da etkide bulunduğu gözlenmiştir. Feng ve arkadaşları 2004 yılındaki çalışmalarında cam seramikler üzerine sol-jel dip-kaplama metodu ile $LiNO_3$-yüklü % 10 SiO_2 - % 90 TiO_2 kompozit ince filmler hazırlamıştır. Diferansiyel termal analizler ve XRD sonuçları % 10 SiO_2 - % 90 TiO_2 sol-jel sistemine % 5 $LiNO_3$ eklendiğinde non-kristalinden anataza fazına dönüşüm sıcaklığının 560°C'den 380°C'ye düştüğü ve anatazdan rutile faz değişiminin ise 960°C'den 590°C'ye düştüğünü göstermiştir. Partikül boyutlarının 600°C'de tavlanan $LiNO_3$-yüklü % 10 SiO_2 - % 90 TiO_2 filmler için 40 nm civarında olduğu bulunmuştur. Denemelerimizde de Liqiang ve arkadaşları (2004), Feng ve arkadaşları (2004) bulguları dikkate alınarak Cu dop edilmiş ince filmlere 300ºC, 350ºC, 400ºC, 450ºC, 500ºC'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. 450ºC ve 500ºC'de ısıl işlem gören ince filmlerde anataz fazı gözlenmiş olmasına karşın yoğunluğu daha yüksek olan piklerin belirlendiği 500 ^{0}C' de ısıl işlem görmüş filmlerin bakterisidal etkileri araştırılmıştır.

2004 yılındaki çalışmalarında ise Wang ve arkadaşları Zirkonyum (Zr^{4+})-yüklü titanyum dioksit (TiO_2) nanokristalleri, sol-jel metodu ile hazırlamıştır.

Örneklerin yüzey morfolojisi ve yapısı XRD, IR spektra (kızıl ötesi spektrum) ve TAM (yaklaşım-dönüştürme yöntemi) ile karakterize edilmiştir. Örneklerin spesifik yüzey alanı Brunauer-Emett-Teller (BET) metodu ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda Zr eklenmesinin kristal yapıya etkisi artan Zr miktarı ile anataz piklerinin yoğunluğunun artması ile gözlenmiştir. Bu çalışmada dikkati çeken bir başka husus ise Cu dop edilmiş ince filmelerdekine benzer bir şekilde kalsinasyon sıcaklığının TiO_2 ince filmlerde de kullandığımız 500°C olarak kullanılmış olmasıdır. Çalışmamızda Wang ve arkadaşlarının (2004) belirtiği gibi Cu/TiO_2 ince filmlerinde 500 ^{0}C'de anataz piki gözlenmiştir.

Vujıcıc ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada Fe/Ti molar oranı 0,01 olan TiO_2 partiküllerine 500ºC'de kalsinasyon işlemi uygulamıştır. Sonuçta dominat faz olarak anataz fazı bulunmuştur. Fe/Ti molar oranı 0,15 olan sistemde aynı sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işlemlerinde ana faz olarak anataz, alt faz olarak rutil ve çok az bilinmeyen bir faza rastlanmıştır. Zheng ve arkadaşları tarafından (2002) saydam ve renksiz TiO_2 ince filmler çalışma gazları olarak Ar ve O_2 kullanarak doğru akım manyetik damlatma metodu ile cam mikroskop lamları üzerine işlenmiştir. TiO_2 ince filmlerine fotokatalitik aktiviteye etkisinin ölçülmesi amacıyla Fe implante eklenmiştir. Filmlerin karakterizasyonunda XRD ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi teknolojileri kullanılmıştır. Örneklerin fotokatalitik aktiviteleri Rodamin B boyasının yıkımı ile ölçülmüştür. Fe iyonu implantasyonunun TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesinin azalması üzerindeki etkileri tartışılmıştır. İnce film kristalin mikro yapısı XRD ile karakterize edilmiştir. TiO_2 ince film fazı anataz olarak bulunmuştur. Fe: TiO_2 ince filmin yapısı tam bir anataz olarak kalmıştır. Fakat Fe: TiO_2 ince filmin pik yoğunluğu TiO_2 ince filmden daha zayıf olarak saptanmıştır. Bunun nedeninin Fe implantasyonu ile yüzeyde oluşan amorf

tabaka olduğu açıklanmıştır. Denemelerimizde Fe ilave edilen titanyum dioksit solüsyonu ile kaplanan filmlerde anataz kristal yapısı saptanmıştır. Bu sonuç Vujıcıc ve arkadaşları (2004), Zheng ve arkadaşlarının (2002) bulgularına uygunluk göstermektedir.

Negishi ve arkadaşlarının (1998) hava kirleticilerini ortadan kaldırmak amacıyla daldırma yöntemi ile yaptıkları TiO_2 kaplama çalışmasında XRD yöntemi ile opak filmlerdeki büyük TiO_2 kristallerinin polikristal; saydam filmdeki ince TiO_2 kristallerinin ise tek kristal olduğunu belirlenmiştir. İki örnek arasındaki bu büyük farklılık titanyum alkoksitin hidroliz hızı ile açıklanmıştır. Titanyum dioksit için ligandın etkinliğinin TiO_2 kristalizasyon sıcaklığına bağlı olduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlardan TiO_2 ince filmin organik bileşiklerin ayrılmasından sonra kristalleştiği düşüncesi ortaya atılmıştır. 430°C'de küçük bir ekzotermik pik gözlenmiş ve bu küçük pik amorf fazın anataz faza dönüşümü ile ilişkilendirilmiştir. İnce filmlerin 430°C altındaki kalsinasyon işleminde anataz pikleri gözlenememiştir. Çalışmamızda da 400°C kalsinasyon işlemi yapılan ince filmlerde anataz fazı gözlenmemiştir. Bu sonuç Negishi ve arkadaşlarının (1998) bulgularına uygunluk göstermektedir.

Sonawane ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada filmleri kuru jel tozunun farklı sıcaklık derecelerinde ısıl işlem görmesi ile oluşmuş ve XRD sonuçlarına göre irdelemişlerdir. 100°C'de kurutulan örneğin, XRD şemasının anataz faza göre çok güçsüz pikler gösterdiği ve bunun da Fe-TiO_2 filmlerle beraber kurutulmuş jelin de doğal olarak amorf olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. 200 ile 500°C arasında değişen sıcaklıklarda üç saatlik bir sürede ısıl işlem sonrasında şemada anataz fazın düzlemi ile ilişkili bir difraksiyon piki oluşmuştur. Isıl işlem görmüş tüm örneklerin (500°C'de işlem gören dışında)

kristalin fazlarının baskın olarak anataz olduğu bulunmuştur. 500°C'de işlem görmüş örnek rutil fazın karakteristiği olan güçsüz pikler göstermiştir. Bu durumun yapılan çalışmada anataz fazın 500°C altında stabil olduğu ve daha sonra rutil fazın oluşmaya başladığını gösterdiği belirtilmiştir. Denemelerimizde ince filmlere 500°C'de kalsinasyon yapılmıştır. Çalışmamızda kullanılan kalsinasyon sıcaklığı Sonawane ve arkadaşlarının (2004) uygulamalarına paralellik göstermemiştir.

Abdulhamid ve Rahman (2003) ince film ve kuru solüsyonun (toz) kristal yapısını Bruker D8 Advance XRD ile araştırmıştır. Kuru toz temel sol-jel solüsyonundan üretilmiş ve bir saat boyunca 500°C'ye kadar kalsinasyona tabi tutulmuş ve Cu Kα radyasyonu ile X-ışını toz difraksiyon modeliyle (Bragg Brentano tekniği) ölçülmüştür. Bu metotta kristal yapı hakkındaki bilginin çoğunun substrat yüzeyine paralel olan kafes düzlemlerinden geldiği açıklanmıştır. Titanyum dioksit tozu temel solüsyondan üretilmiştir, 200°C'ye kadar ısıtılmıştır ve amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. 500°C'de bir saatlik termal işlem sonucu başka bir faz içermeyen iyi kristalize olmuş anataz tip TiO_2 oluşumunu sağlanmıştır. Cam üzerine kaplanan filmler için XRD modeli GIA (sıyırma gelen açı tekniği) ile çıkarılmıştır. Dağılan yoğunluk 0,5° geliş açısında, 2θ alanda 20° ve 90°'de 0,01°'lik bir step boyutu ile iki saatlik uygulama ile ölçülmüştür. GIA tekniğinde kristal yapı hakkındaki bilgi substrat yüzeyine paralel olan düzlemlerin yanı sıra dikey düzlemlerden edinilmiştir. Fiske edilmiş sıyırma geliş geometrisi, X-ışınlarının tabakalara daha az nüfuz etmesi nedeniyle substrat difraksiyon pik yoğunluğunu limitleme avantajına sahip olduğu belirtilmiştir. 500°C'de bir saat kalsinasyon sonrasında ITO cam üzerine kaplanmış TiO_2 filminin XRD sonuçları filmlerde anataz TiO_2 var olduğunu kanıtlamıştır. Çalışmamızda da cam plaklar üzerine kaplanan TiO_2 ince

filmlerinin XRD analizleri GIA tekniği ile saptanmıştır. XRD ölçümlerinde kullanılan yöntem ve elde edilen sonuçlar, Abdulhamid ve Rahman (2003) bulgularına uygunluk göstermektedir.

Trapalis ve arkadaşları (2003) cam substratlar üzerine Fe-katkılı TiO_2 filmleri sol-jel yöntemi kullanarak hazırlamışlardır. Tabakalar XRD ve spektroelipsometrik yöntemler aracılığıyla karakterize edilmiştir. 300 ve 500ºC'de 1 saat boyunca kalsinasyon işlemine maruz bırakılmış ve tüm kaplamaların XRD sonuçlarında amorf bir yapı gözlenmiştir. 450'den 500ºC'ye kadar 3 saatlik kalsinasyon işleminin ardından, çok tabakalı kaplamalarda kaplamaların kristalize olmasının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Tek tabaka ile kaplanan cam örneklerin hiç anataz piki göstermediği, çift tabakalı kaplamalarda ise anatazın önemli düzeyde kristalizasyonunun kaydedildiği belirtilmiştir. Üç tabakalı kaplamalarda rutil kristal oluşumu kaydedilmiş, anataz pik şiddetinin düşüşünün devam ettiği gözlemlenmiş ve uzun kalsinasyon işlemi boyunca anatazın rutil kristal fazına geri dönüşümü için bir kanıt olduğu açıklanmıştır. Böyle bir rutil oluşumun, benzer termal işlem geçirmiş SiO_2'lı karbonat – kireç cam üzerine çöktürülmüş TiO_2 kaplamalarında gözlenmemiştir. Termal işlem boyunca substrattan sodyum iyonlarının difüzyonu anatazın rutile geri dönüşümünü teşvik edebileceği ve kaplamaların fotokatalitik aktivitesini etkileyebileceği belirtilmiştir. Araştırmacılar tek tabakalı kaplamaların daha düşük antibakteriyel aktivite sahip olduklarını saptamıştır. İkinci tabakanın çöktürülmesi sonucu film kalınlığının artmasıyla antibakteriyel aktivitenin arttığı görülmüştür. Bunun da fotokatalitik reaksiyona katılan TiO_2 miktarındaki artıştan ve anatazın yüksek fotokatalitik etkisinden kaynaklandığı açıklanmıştır. Çalışmamızda Trapalis ve arkadaşlarının (2003) sonuçlarına da uygun olması açısından, 500ºC'de kalsinasyonu yapılan Cu/TiO_2, Fe/TiO_2 ince filmlerin

fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Hazırlanan bütün ince filmlerde kaplama katı olarak tek kat yerine üç kat kaplama yapılmıştır. Bu yöntemle, titanyum dioksit miktarı artırılmış ve istenen anataz kristalizasyonu sağlanmıştır. Araştırmacılar iki kat kaplama yapılan TiO_2 ince filmlerinde anataz fazını tespit etmişlerdir. Üç kat kaplama yapılan ince filmlerde ise rutil fazı saptamışlardır. Böylece Trapalis ve arkadaşlarının (2003) bulgularıyla paralellik sağlanmamıştır. Ayrıca yapılan çalışmada cam plakların bir kısmı silika ince filmi ile kaplanmıştır. Silika ince filmi ile kaplama yapılarak sodyum iyonlarının uzaklaşması sağlanmış ve daha yüksek fotokatalitik aktivite saptanmıştır. Silika ince filmi üzerine TiO_2 kaplanan cam plaklarda XRD ölçümleri sonucu anataz fazı görülmüştür. Bu da Trapalis ve arkadaşlarının (2003) bilgilerini destekler niteliktedir.

Denemelerimizde elde edilen XRD sonuçlarına göre Çizelge 4.2'de verilen filmlerde anataz fazına rastlanan film kodları verilmiştir. Şekil 4.3.a'da 500ºC kalsinasyon sıcaklığında TiO_2 filminde anataz piki rahatça gözlenebilmektedir. Sırası ile şekil 4.3 b,c,d,e'de silika kaplı yüzeye yapılan kaplamada, silika kaplı yüzeye yapılan PEG katkılı kaplamada, silika kaplı yüzeye yapılan Fe dop edilmiş kaplamada ve silika kaplı yüzeye yapılan Fe dop edilmiş PEG katkılı kaplamada da 500ºC kalsinasyon sıcaklığında anataz fazı gözlenmektedir.

Bunun yanında Cu dop edilmiş numunelerin XRD grafikleri Şekil 4.4'te incelenmiş olup, sırasıyla Şekil 4.4 a ,b, c, d, e, f , 300ºC Cu+PEG, 350ºC Cu+PEG, 400ºC Cu+PEG, 450ºC Cu+PEG, 500ºC Cu, 500ºC Cu+PEG sıcaklıklarında kalsinasyon yapılmış olan numunelerden 450ºC'de zayıf anataz pikleri gözlemlenmiş ve 500ºC'de asıl anataz pikleri görülmüştür.

Çalışmamızda kaplamanın yüzey kalitesini belirlemek için AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopu) kullanılmıştır. AFM ile yapılan incelemelerde temel olarak yüzey pürüzlülüğü ölçülmüş ve değişik kaplamaların pürüzlülük değerleri çizelge 4.3'te verilmiştir. AFM incelemelerinde PEG (600) katkısının, yapılan kaplamalara, gözle görülür bir iyileştirme sağladığı belirlenmiştir. PEG (600) katkılı kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri (RMS) 0,5 ila 2 nm arasında değişirken PEG katkısı olmayan filmlerde yüzey pürüzlülük değerleri 15 ila 71 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

PEG katkısının incelendiği bir başka çalışmada Negishi ve arkadaşları (1998) değişik moleküler ağırlıklardaki PEG ekledikleri solüsyonlarla daldırma yöntemi ile cam üzerinde ince TiO_2 filmler oluşturmuşlardır. PEG (300) ve PEG (600) ile yapılan kaplamalarda saydam yüzeyler elde etmelerine karşın PEG (1000) ve PEG (1500) ile yapılan kaplamalarda opak yüzeyler elde etmişlerdir. AFM ile yapılan çalışmalar sonucu opak ve saydam filmler için oldukça farklı yüzey yapılarının olduğu gözlenmiştir. Saydam ince filmlerin nanometrik boyutlarda, düzgün olarak çökelmiş, yüzey yapılarının pürüzsüz olduğu, tek TiO_2 kristallerinden oluşan opak ince filmlerin ise mikron boyutlarında kübik TiO_2 kristalleri içerdiği görülmüştür. Saydam ince filmlerdeki bu istenen yapının kaplama sayısının artmasıyla değişmediği saptanmıştır. Opak ince filmlerin oluşumunun saydam filmlerin oluşumundan tamamen farklı olduğu tespit edilmiştir. İlk daldırma sonrasında film yüzeyinin hem ince hem de daha büyük boyutlarda TiO_2 kristalleri içerdiği görülmüştür. Denemelerimizde de PEG (600) içeren titanyum dioksit solüsyonuyla kaplanan ince filmlerin yüzey yapılarının saydam ve pürüzsüz olduğu saptanmıştır. Bu bulgu, Negishi ve arkadaşlarının (1998) sonuçlarına uygunluk göstermektedir.

Hamid ve Rahman tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada ise sol jel daldırma yöntemi kullanılarak stabil bir yapıda ince filmler elde edilmiştir. AFM çalışmalarından film oluşumu sırasında solüsyonlardan substrat çekilmesi yönünde tanecikler oluştuğu, küçük partiküller görüldüğü ve düzgün bir dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Tanecik boyutlarının eşdeğer çaplarının 20 nm civarında olduğu görülmüştür. Film yüzeylerinin pürüzlülük profillerinin (Rms) 1,41–1,45 nm arasında değiştiği saptanmıştır. Çalışmamızda da PEG içeren TiO_2 ince filmlerinin AFM yardımı ile ölçtüğümüz pürüzlülük değerlerinin 5 nm'den az olduğu bulunmuştur. Bu da filmlerin optik olarak pürüzsüz bir yapı gösterdiğinin belirtisi olduğu kabul edilmiştir.

Choi ve arkadaşlarının 2004 yılındaki çalışmalarında cam yüzeye kaplanan TiO_2'in karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan AFM incelemelerinde dairesel taneciklerin 11 ila 28 nm boyutları arasında olduğu gözlenmiş olup yüzey pürüzlülük faktörü 0,5 ila 1,1 nm arasında belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarında ortalama yüzey pürüzlülüğünün artan substrat kalsinasyon sıcaklığıyla düştüğü gözlenmiştir. Choi ve arkadaşlarına göre küçük tane boyutu ve ısıtılmaya bağlı olarak partikül oluşumunun yeniden yapılanmasının anataz ince filmde oluşan düzgün yüzeyin nedeni olduğu belirtilmiştir. Denemelerimizde benzer bir şekilde 500 ºC'de kalsinasyon işlemine tabi tuttuğumuz filmlerimizde de düzgün bir yüzey elde etmemizin sebebinin ısıl işleme bağlı olarak taneciklerin yeniden yapılanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu da Choi ve arkadaşlarının (2004) bilgilerini destekler niteliktedir.

Wang ve Zhang 2001 yılındaki çalışmalarında ince film titanyum dioksitin morfolojisini AFM yardımı ile incelemişlerdir. Yaptıkları

incelemelerde yüzey pürüzlülük faktörünü 0,15 ila 0,8 nm arasında bulmalarının yanı sıra film kalınlığını 20 ila 75 nm arasında tespit etmişlerdir. Kaplamada kullanılan yöntemin $3x10^{-9}$ Torr vakum altında olması çalışmamızda karşılaştığımız 15 ila 71 nm'lik yüzey pürüzlülük faktörü değerlerinden çok düşük değerlerde yüzey pürüzlülüğü elde etmelerini açıklamıştır.

Çalışmamızda silika ile kaplı olan-olmayan TiO_2, PEG/TiO_2, $PEG/Fe/TiO_2$, $PEG/Cu/TiO_2$ ince filmlerinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi için stok kültürden alınan *E. coli* hücreleri (ATCC 23999) 2,5 ml Nutrient Brot içerisinde 18 saat süreyle aerobik olarak büyütülmüştür. Hücreler 100 000 rpm'de santrifüj edilmiş ve uygun dilüsyonlu 0,15 M NaCl çözeltisinde süspande edilmiştir. *E. coli* hücre süspansiyonundan uygun bakteri konsantrasyonu bulabilmek için seyreltmeler yapılmıştır. Başlangıç bakteri konsantrasyonunu saptamak için seyreltme plaka yöntemi kullanılmıştır. 18 saat 37ºC Brain Heart Infussiyon Agar'da inkübe edilmiş, başlangıç bakteri konsantrasyonu saptanmıştır. *E. coli* hücre süspansiyonu (50 µl, yaklaşık 10^7 cfu/ml bakteri içeren süspansiyon) farklı şekilde modifiye edilerek hazırlanmış TiO_2 solüsyonu ile kaplanmış ve kaplanmamış cam plaklar üzerine aktarılmış yaklaşık 1 cm çapında sıvı bir film oluşturmak için yayılmış ve kurumayı engellemek için hava geçirmez bir aydınlatma çemberine yerleştirilmiştir. Bu çember 20 W'lık siyah ışıkla aydınlatılmıştır.360 nm civarında pik veren ışık yoğunluğunu 1,0 mW cm^{-2} olarak UV radyometre ile ölçülmüştür. Kühn ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptığı çalışmada örneklerin 60 dakika UV ışınlamasından ardından sıcaklık artışı 4ºC olarak saptanmıştır. Denemelerimizde TiO_2 cam plakların 120 dakika UV ışınlaması sonucunda sıcaklık artışının 3ºC olduğu saptanmıştır. Sıcaklık artışından dolayı nem oranının ayarlanabilmesi için cam plaklar içinde 10 ml su bulunan petriler içine yerleştirilerek UV ışınlamasına maruz bırakılmıştır. Her

aydınlatma periyodundan sonra, hücreler steril petri içine fosfat tamponuyla yıkanmıştır. Kalan canlı bakteri sayısını tespit etmek için seyreltme plaka yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen uygun solüsyon steril petriye aktarılmış 36ºC 48 saat Brain Heard Infussiyon Agar'da inkübe edilmiştir. Karanlıkta tutulan kaplanan camlar ve ışıkta tutulan kaplanmayan camlar kontrol grubu olarak kullanılmıştır. Çalışmamızda cam plakların antibakteriyel etkilerini saptamak için uygulanan yöntem Sunada ve arkadaşlarının (2003) kullandığı yönteme uygunluk göstermektedir.

Bakterilerde oksidatif stres sonucu tüm makro molekülleri etkileyen zararlı süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluştuğu belirtilmiştir. Bu yüksek derecede reaktif oksijen ajanlarının biyolojik hedeflerinin DNA, RNA, proteinler olduğu saptanmıştır. Hasarın büyük kısmının fenton reaksiyonu yoluyla H_2O_2'den üretilen hidroksil radikalleri tarafından oluştuğu açıklanmıştır. Organizmaların, aerobik çevrede yaşamalarını ve güneş ışığında bulunan düşük düzeydeki UV radyasyonuna dayanmalarını sağlayan fotokimyasal ve oksidatif hasarı önleyen savunma ve onarım mekanizmaları geliştirdikleri belirtilmiştir. Tüm yaşam formlarının DNA makro moleküllerindeki hasara duyarlı oldukları ve hücrelerin çeşitli savunma mekanizmalarıyla donatıldığı saptanmıştır. Tüm aerobik yaşam formlarının bir süperoksid dismutaz (SOD) enzimine ve H_2O_2'yi zararsız son ürünler olarak H_2O ve ilave O_2'ne dönüştüren bir katalaz enzimine sahip olduğu açıklanmıştır. *E. coli* dahil çeşitli prokaryotların normal metabolizmalarından kaynaklanan herhangi bir oksidatif hasardan hücrelerini korumak için hücre içinde stratejik olarak yayılan farklı SOD formları oluşturmak üzere gelişmiş olduğu belirtilmiştir. *E. coli*'de, Fe-SOD aerobik solunum yol izlerinden üretilen her bir radikali yok etmek amacıyla iç membrana çok yakın olan sitoplâzma çevresi boyunca yayılmıştır. İkinci sitoplazmik Mn-

SOD'un, oksidantlar tarafından oluşturulan hasardan DNA'yı korumak amacıyla nükleoid'in bulunduğu merkezi hücre bölgesinde daha çok olduğu açıklanmıştır. Sadece periplazmada bulunan üçüncü Cu, Zn-SOD'nin; konukçu çevreden veya diğer fagositik hücreler tarafından üretilen herhangi bir ekzogenik O_2^- kaynağından hücreleri koruduğu ileri sürülmüştür. *S.aureus*'ta ise sod(A) ve sod(M) genleri tarafından kodlanan 3 farklı SOD enzimine sahip olduğu belirtilmiştir. Bunların SOD A, SOD M ve her ikisinin hibriti olan SOD enzimi olduğu vurgulanmıştır (Cabiscol ve ark., 2000). Kao ve Sheu (2004) tarafından yapılan TiO_2'nin bakterisidal etkinlikleri incelemek için yapılan çalışmada test organizması olarak *E. coli, S. aureus, P. aeruginosa* ve *C. albicans* kullanılmıştır. *E. coli*'nin ölüm oranları %10 reçine kaplı lamlar ve kontrol için ölüm oranları sırasıyla % 90,9 ve % 55,3 olarak bulunmuştur**.** *E. coli*'nin TiO_2 kaplı lamlardaki ölüm oranları % 80'den yüksek, kontroldeki ölüm oranının ise yaklaşık olarak % 60 olduğu tespit edilmiştir. Kontrol deneyinde *S. aureus*'un ölüm oranı % 67,8 olarak saptanmıştır. Kaplamalı lamların bakterisidal etkinliklerinin *S.aureus* için % 71,1 ile % 91,8 arasında değiştiği bulunmuştur. Tuz solüsyonunda süspande edilmiş *S. aureus*'un hem kaplamalı lamlarda hem de kontrol lamlarındaki ölüm oranlarının % 88'in üzerinde olduğu görülmüştür. Tuz solüsyonunda süspande edilmiş *S. aureus*'un diğer süspande kültür ortamlarına nazaran daha yüksek bakterisidal etkinlik gösterdiği saptanmıştır. Yaptığımız çalışmada TiO_2 kaplı cam substratların 120 dakika ışınlanması sonucu bakteriyel inhibisyon oranının % 95,21 olduğu görülmüştür. *E. coli*'nin ölüm süresinin uzadığı görülmüştür. *E. coli*'nin dirençli olmasının Cu, Zn-SOD'un olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. *S. aureus*'un Cu, Zn-SOD içermemesinin bakteriyel inhibisyon oranının düşmesine neden olduğu düşünülmüştür. Denemelerimizdeki *E. coli*'nin dirençli olması Kao ve Sheu (2004) bulduğu sonuçları desteklemektedir.

Kikuchi ve arkadaşları 1997 yılında aktif oksijen türlerinin fotokatalitik bakterisidal etkideki rollerini araştırmışlardır. Bunun için daha önceden silika kaplanmış cam plaklar, TiO_2 kaplanarak TiO_2 ince filmleri oluşturulmuştur. Bu ince filmlerin fotokatalitik aktivite gösterdikleri açıklanmıştır. 60 dakika ışığa maruz bırakılmış SiO_2/TiO_2 filmi üzerinde *E. coli*'nin hücrelerinin tamamının öldüğü saptanmıştır. *E. coli* hücreleri, TiO_2 yüzeyinden 50 µm'lık gözenekli bir membran ile ayrıldıklarında bile bakterisidal etki gözlemlenmiştir.TiO_2 filmi üzerine konan sıvı filmdeki *E. coli* hücrelerinin canlılık oranının, ışınlama siyah ışık ile yapıldığında, önemli sayılayacak bir düzeyde azaldığı tespit edilmiştir. TiO_2 filmin kullanılmadığında ve UV ışığı (300–400 nm) ile yapıldığında 4 saat içerisinde sadece % 50 sterilizasyon görülmüştür. Karanlıkta bekletilen filmlerin canlılık oranını etkilenmediği belirtilmiştir. Bundan da filmin kendisinin toksik olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle bakterisidal etkinin sebebi olarak TiO_2 filminin fotokatalitik reaksiyondan kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. Işığa maruz bırakılmış TiO_2 filmler üzerinde *E. coli*'nin fotokatalitik bakterisidal etkisiyle ilgili olarak, hem oksidasyon hem de redüksiyon bölgelerinin sırasıyla OH^- ve O_2^- üretimine katıldıkları doğrulanmıştır. Ancak, gerçek öldürücü ajanın özellikle geniş aralıklı bakterisidal etkiye sahip olan, OH^- ve O_2^-'den oluşan H_2O_2 olduğu belirtilmiştir. Denemelerimizde silika ile kaplı olan ve olmayan cam plaklar TiO_2 ile sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanmıştır. Başlangıç bakteri konsantrasyonu $2{,}3 \times 10^8$ cfu/ml olarak saptanmıştır. 30 dakika aralıklarla 120 dakika UV ışınlamasına tutulması sonucunda elde edilen antibakteriyel aktivite sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Buna göre 90 dakika ışınlanmış SiO_2/TiO_2 filmi üzerindeki *E. coli* hücrelerinin tamamının inhibisyona uğradığı saptanmıştır. 30 dakika aralıklarla 2 saat karanlıkta tutulan SiO_2/TiO_2 kaplanmış cam plaklarda % 7,69- % 23,07 arasında hücre ölümü gerçekleşmiştir. Bunun hücrelerin yüzeye adsorpsiyonu, besin yetersizliği ve dehidratasyondan

kaynaklanabileceği düşünülmüştür. 60 dakika ışınlanmış SiO_2/TiO_2 ile kaplanan cam plaklarda bakteriyel inhibisyon oranı % 95 iken aynı süre ışınlanmış kaplanmayan camda bu oran % 65 olarak tespit edilmiştir. Elde ettiğimiz bu sonuçlar Kikuchi ve arkadaşlarının (1997) bilgileriyle uygunluk göstermektedir.

Seven (2003) yılında yaptığı çalışmada sodyum lambası ışığı altında TiO_2'in antibakteriyel özelliği incelemiştir. Sonuç olarak TiO_2'in çalışılan bakteri kökenleri üzerinde bakterisidal etkiye sahip olduğu görülmüştür.10^5 cfu/ml olan başlangıç *E. coli* konsantrasyonun 40 dakika ışınlama sonucunda 0 olduğu görülmüştür. Çalışmamızda 60 dakika ışınlanmış SiO_2/TiO_2 ile kaplanan cam plaklarda % 5 oranında *E. coli* hücrelerinin canlı kaldığı görülmüştür. Bu da TiO_2'ın etkili fotokatalizör olduğunu ortaya koymuştur. TiO_2'nin fotokatalitik etkisi Seven (2003), Kikuchi ve arkadaşlarının (1997) literatür bilgileriyle de desteklenmiştir.

Huang ve arkadaşları tarafından da 1998 yılında yapılan çalışmada, uzun dalga boyuyla aktivite edilmiş TiO_2 solüsyonunda *E. coli* dezenfeksiyonu ve kinetik mekanizmaları gözlenmiştir. Homojen ince film kaplamalarda bakteride foto ölüm etkileri saptanmıştır. TiO_2 kaplı yüzeylerde yaklaşık 30 dakika UV ışık altında hücrelerin tamamına yakınının öldüğü saptanmıştır. Denemelerimizde SiO_2/TiO_2 kaplı camlarda *E. coli* hücrelerin tamamına yakınının inhibisyonu 90 dakika UV ışına maruz kalma sonucu gerçekleşmiştir. Elde ettiğimiz bu sonuç Huang ve arkadaşlarının (1998) bilgilerine uygunluk göstermemektedir.

Huang ve arkadaşları (2000) TiO_2 fotokatatalitik reaksiyonunun öldürme mekanizmasını ortaya koymak için başka bir çalışma yapmıştır. Yaptıkları bu

çalışmada amaçlarının, hücresel hasar bölgelerini ve onların hücre ölümüne olan etkilerini ortaya koymak olduğu bildirilmiştir. Elde ettikleri verilerden, hücre hasarının 20 dakikadan az bir sürede gerçekleştiği ve sitoplazmik mebran ile intrasellüler kompenentlerin hasarının bunu takip ettiği belirtilmiştir. SiO_2/TiO_2 uygulanan hücrelerin canlılığı 24 saat inkübasyondan sonra koloni sayımı ile tespit edilmiştir.1 mg/ml'lık TiO_2 varlığında *E. coli* hücreleri 15 dakika süreyle ışınlandıklarında neredeyse bütün hücrelerin canlı oldukları tespit edilmiştir. Fakat uygulamadan 20 dakika sonra hücrelerin sadece % 12'sinin canlılığını koruduğu saptanmıştır. 30 dakika ışınlamanın sonunda *E. coli* hücrelerinin % 96'dan fazlasının canlılıklarını kaybettikleri görülmüştür. 60 dakika ışınlamadan sonra tüm hücrelerin ölümünün gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca 30 dakika ışınlamadan sonra ışık kapatılmış ve bunu takiben karanlıkta da 30 dakika inkübasyon sağlanmıştır. Bu 60 dakika içerisinde canlı kalan hücre sayısının 60 dakika boyunca sürekli ışınlama yapılan örnekteki hücrelerin sayısı ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamızda, $2{,}3x10^8$ cfu/ml başlangıç konsatrasyonunda 30 dakika UV ışınlaması sonucunda SiO_2 /TiO_2 ince filmlerindeki *E. coli* hücrelerinin % 74,23'nün inhibe olduğu görülmüştür. 30 dakika UV ışınlamasına maruz kalmış TiO_2 kaplanmayan camlarda bakteriyel inhibisyon oranı % 50 olarak saptanmıştır. 2 saat karanlıkta tutulan SiO_2/ TiO_2 kaplanan camlarda ise % 23,07 oranında hücre ölümü görülmüştür. 90 dakika UV ışınlaması sonucu SiO_2 /TiO_2 ince filmlerinde *E. coli* hücrelerinin tamamının öldüğü görülmüştür. Huang ve arkadaşlarının (2000) bulduğu sonuçlara göre *E. coli* hücrelerinin tamamı SiO_2 /TiO_2 ince filmlerinde 60 dakika UV ışınlaması sonucu ölürken çalışmamızda bu süre 90 dakikaya uzamıştır. Bunun test organizması olarak kullanılan farklı bakteri strainine ve bakterilerin farklı büyüme periyotlarında inoküle edilmesi bağlı olabileceği düşünülmüştür.

Sunada ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada, ince parlak titanyum dioksit filme ait antibakteriyel etkinin özelliklerini incelemek amacıyla *E. coli'*nin bir unsuru olan endotoksinin fotokatalitik parçalanması ve onun bakterisidal aktivitesi araştırılmıştır. *E. coli* hücrelerinin bakterisidal aktivitesi Nutrient Agar üzerinde koloni oluşturan canlı hücre sayısına göre tespit edilmiştir. Daha önceden ince silika filmi ile kaplanmış cam plaklar titanyum izopropoksitle kaplanmıştır.TiO_2 ince filmi 1 saat süreyle UV ışığa bırakıldığında üzerinde bulunan *E. coli* hücrelerinin ($2x10^5$ cfu/ml) tamamının öldüğü saptanmıştır.TiO_2 kaplı olmayan yüzeye aynı UV etki uygulandığında 4 saat içinde bakterilerin sadece yarısının öldüğü görülmüştür. *E. coli* hücreleri UV radyasyonu altında TiO_2 fotokatalisti aracılığıyla öldükleri zaman, hücrelerdeki endotoksinin de yüksek oranda parçalandığı görülmüştür. Çalışmamızda TiO_2 ince filmlerinin 60 dakika ışınlaması sonucunda kaplanmayan aynı ışınlamaya maruz kalmış örneklere nazaran % 30,00 oranında daha yüksek bakteriyel inhibisyona sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu da TiO_2 ile kaplanan ince filmlerin daha yüksek antibakteriyel etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Sunada ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 60 dakika UV ışınlaması sonucunda TiO_2 ile kaplı olan filmlerdeki bütün *E. coli* hücreleri ölürken, denemelerimizde sadece % 5 oranında *E. coli* hücresi canlı kalmıştır. Elde edilen sonuçlar, Sunada ve arkadaşlarının (1998) sonuçlarını destekler niteliktedir.

Sunada ve arkadaşları tarafından 2003b yılında yapılan başka bir çalışmada ise TiO_2 ince filmi üzerindeki *E. coli* hücrelerinin fotoöldürme mekanizmasını aydınlatmak amacıyla zedelenmemiş hücreler ve sferoblastların canlı kalma durumları foto-ışınlama zamanının fonksiyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada TiO_2 filmi kullanılmıştır. Toz olarak kullanıldığı zaman basit bir hücrenin TiO_2 partikülleriyle kümeleşebileceği belirtilmiştir.

TiO_2 kaplı substrat karanlıkta bekletildiğinde veya kaplanmamış bir soda lime cam substrat olarak kullanılıp UV ile ışınlandığında canlılıkta belirgin ölçüde değişiklikler görülmediği saptanmıştır. Buna karşın, ışınlanmış silika kaplı cam plaklar üzerine kaplanan TiO_2 ince filmi üzerindeki canlı hücrelerin sayısında önemli bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum TiO_2 filminin fotoöldürme aktivitesine sahip olduğunu doğrulanmıştır. Başlangıç hücre konsantrasyonu $2x10^5$ cfu/ml olduğunda, hücre ölümünün mevcut deney koşullarında sadece 90 dakikada tamamlandığı tespit edilmiştir. Bu amaçla canlı hücrelerin bir fotokatalitik reaksiyon aracılığıyla sadece hücrenin dışında gerçekleşen bir hasar yoluyla etkilendiği belirtilmiştir. Canlılık eğrisinin ışınlama zamanına bağlı olarak basit ve tek bir eksponansiyel düşüş prosesi şeklinde takip etmediği vurgulanmıştır. Bu eğrinin çok yavaş bir fotoöldürme başlangıç basamağı ve bunu takiben daha hızlı olan bir basamak olmak üzere iki aşama içerdiği belirtilmiştir. Başlangıç hücre konsantrasyonuna bağlı olmaksızın bu iki basamaklı azalma dinamiklerinin $2x10^5$–$2x10^8$ cfu/ml hücre aralığında görüldüğü saptanmıştır. Çalışmamızda da $2{,}3x10^8$ cfu/ml başlangıç konsatrasyonunda 90 dakika UV ışınlaması sonucunda SiO_2/TiO_2 ince filmleri üzerindeki *E. coli* bakterilerinin tamamının inhibe olduğu bulunmuştur. 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ile kaplanmış camlarda % 23,07 oranında hücre ölümü gözlemlenmiştir. TiO_2 toz olarak kullanılmamıştır.TiO_2 ince filmlerinin kullanılması da TiO_2 partiküllerinin kümeleşmesini engellemiş gerçek bir foto öldürme prosesi yaratmıştır. Denemelerimizde kullandığımız *E. coli* hücrelerinin başlangıç konsantrasyonu, silika ile kaplanan cam plakların TiO_2 ince filmleri şeklinde hazırlanması ve UV ışınlaması sonucu filmlere konan *E. coli* hücrelerinin inhibe olma süresi yönlerinden incelendiğinde Sunada ve arkadaşlarının (2003b) bilgilerine oldukça uygunluk gösterdiği görülmüştür.

Gram pozitif bakteriler esasen peptidoglikan polimerinden oluşan ve 20–80 nm kalınlıkta klasik bir hücre duvarına sahiptir. Birçok Gram-pozitif bakteride kalın peptidoglikan tabakası hücre duvarı bileşenlerinin yaklaşık %80'inden sorumludur. Bileşimin geriye kalan kısmı (%20'lık) teikhoik asitler ve düşük miktarda lipitler, proteinler ve lipopolisakkariler'den oluşmaktadır. Gram negatif hücrelerin hücre duvarı kimyasal açıdan daha komplekstir. Peptidoglikan tabakası daha incedir (2-6 nm) ve hücre duvarının sadece %10'nu oluşturmaktadır.Gram negatif bakterilerin en dış tabakası olan dış membran yaklaşık 6-18 nm kalınlıktadır ve hücre duvarının geriye kalan kısmını oluşturur.Dış membran % 50 lipopolisakkarit, %35 fosfolipit ve %15 lipoprotein'den oluşur. Kao ve Sheu (2004) tarafından yapılan çalışmada test organizması olarak *E. coli*, *S. aureus, P. aureginosa* ve *C. albicans* kulanılmıştır.Yapılan çalışmada *E. coli*'nin, *S.aureus*'a göre daha dirençli olduğu görülmüştür.*E. coli*'nin *S. aureus*'a göre daha dirençli olmasının dış mebrana sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Denemelerimizde de *E. coli*'nin TiO_2 kaplı yüzeylerde 120 dakika ışınlama sonucunda % 5'nin canlı kaldığı ve dirençli olduğu görülmüştür.

Lee ve arkadaşları tarafından 2004a yılında yapılan çalışmada sıvı solüsyonda *Giardia lamblia*'yı steril etmek için titanyum dioksidin fotokatalitik özelliğinden yararlanılmıştır. Film için kullanılan titanyum dioksit kollaidal solüsyonu, modifiye hidrotermal yöntemi ile hazırlanmıştır. Laboratuvarlarında hazırlanan fotoreaktörde bulunan UV lambasının üzerine kaplanmıştır. Zamanla optikal mikroskopta *Giardia lamblia'*nın hücrelerinin küçüldüğü gözlemlenmiştir. Çalışmamızda da TiO_2 ince filmleri üzerinde bulunan *E. coli* hücrelerinin UV ışınlaması sonucu sayısının zaman içinde azaldığı saptanmıştır. Elde edilen sonuç Lee ve arkadaşlarının (2004a) bilgilerini desteklemektedir.

Kühn ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada yüzeylerin titanyum dioksit ve UVA ışıklı fotokatalitik oksidasyon yoluyla dezenfeksiyonunu araştırmışlardır. Su ve oksijen varlığında, son derece reaktif OH^- radikallerinin TiO_2 ve orta şiddette ultraviyole A (UVA) tarafından oluşturulabileceği belirtilmiştir. Bu radikallerin bakterileri yok etme kapasitesinde olduğu ve bakteriyel kontanminasyonu azaltmada etkili olabileceği açıklanmıştır. Yöntemin etkinliği *Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus ve Enterecoccus faecium* gibi hijyenle ilişkili bakteriler kullanılarak kanıtlanmıştır. Azalma veriminin (log_{10}(ışınlamadan sonraki kontrol mikroorganizma sayısı- ışınlamadan sonraki örnek mikroorganizma sayısı)) en yüksek olan bakteriden en düşük olana doğru *E. coli, P. aeruginosa, S. auerus, E. faecium, Candida albicans* şeklinde sıralandığı belirtilmiştir. *E. coli* ve *P. aeruginosa*'nın ince ve gevşek hücre duvarına sahipken *S. aureus* ve *E. faecium*'un daha kalın yoğun hücre duvarına sahip olduğu açıklanmıştır. *C. albicans*'ın daha kalın ve yoğun hücre duvarına sahip olduğu da belirtilmiştir. Bunun fotokatalitik parçalamadaki yapılan ilk adımın hücre duvarındaki OH^- radikalleri olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. *E. coli* ve *P. aeruginosa'*nın bu yönteme en iyi yanıt veren bakteriler olduğu belirtilmiştir. *E. coli* ve *P. aeruginosa* için 1 saat içinde 5 log_{10} katlık azalma veriminin saptandığı belirtilmiştir. Tamamen sterilizasyonla kıyaslandığında 3–5 log_{10}'un % 99,900–99,999'a karşılık geldiği açıklanmıştır. Bu da *E. coli* ve *P. aeruginosa*'nın 1 saat içinde istenilen düzeyde inaktivasyona uğradığının işareti olduğu belirtilmiştir. TiO_2 ile kaplanmayan kontrol örneklerinin ise yaklaşık 60 dakikadan sonra *E. coli* hücrelerinde azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamızda silika ile kaplanmış cam plaklar kullanılarak TiO_2 ince filmleri hazırlanmıştır. Elde edilen ince filmlerde *E. coli* hücrelerinin bakteriyel inhibisyon oranı 60 dk. UV ışınlaması sonucunda % 95 olarak saptanmıştır. TiO_2

kaplı olmayan ince filmlerde 60 dakika UV ışınlaması sonucunda *E. coli* hücrelerinin bakteriyel inhibisyon oranı % 65 olarak tespit edilmiştir. *E. coli* hücrelerinin ölüm süresi göz önüne alındığında bulduğumuz sonuçlar Kühn ve arkadaşlarının (2003) çalışma sonuçlarına paralellik göstermektedir.

Hsu ve Sheu (2004) tarafından yapılan çalışmada floresan ışıkla uyarılmış TiO_2'nin fotokatalitik dezenfeksiyon yeteneğini ölçmek için patojenik bakteriler olan *Staphylococcus aureus* CCRC 10451*, Enterococcus faecium* CCRC 10067, *Pseudomonas aeruginosa* CCRC 12450, *E. coli* CCRC 11634 ve *Candida albicans* CCRC 20511 kullanılmıştır. TiO_2-içeren bir kaplama ile kaplanmış ve yüzeyine bakteri kültürü yayılmış bir lam kısa mesafede bir floresan lamba ile aydınlatılmıştır. Lamlardaki *S. aureus, E. faecium, P. aeruginosa* ve *E. coli* hücrelerinin TiO_2 varlığında 1 saatlik ışığa maruz bırakılması sonrasındaki bakterisidal etkinliği araştırılmıştır. *S. aureus* ve *E. faecium* fotokatalitik yıkıma *P. aeruginosa* ve *E. coli*'ye nazaran daha yüksek dayanıklılık gösterdiği tespit edilmiştir. *E. coli* hücrelerinin TiO_2 varlığında 1 saat ışınlama sonucu kalan canlı sayısının % 20'den düşük olduğu saptanmıştır. Denemelerimizde SiO_2/TiO_2 ince filmlerinde 60 dakika UV ışınlaması sonucunda canlı kalan *E. coli* sayısı % 5 olarak saptanmıştır. Bulduğumuz sonuçlar Hsu ve Sheu (2004) bulgularını ile uygunluk göstermektedir.

Li ve Sheu (2004) tarafından yapılan çalışmada TiO_2 fotokatalitik reaksiyonu süresince canlılık kaybı, *E. faecium, S. aureus, P. aeruginosa, E. coli* ve *C. albicans* test organizmaları kullanılarak tespit edilmiştir Bu metoda en iyi yanıtları *P. aeruginosa, C. albicans* ve *E. coli* test organizmaları vermiştir. 30 dakikalık yakın-UV ışınlaması sonrasında *E. coli* hücrelerinde bakteriyel indirgenme gözlemlenmiştir. TiO_2 kaplanmayan kontrol *C. albicans*'ta 90 dakika

sonrasında *E. coli* ve *S. aureus* test organizmalarında ise 60 dakika sonrasında bakteriyel indirgenmeyi gösterdikleri belirtilmiştir. Bu olay, Bock ve ark. 1998 tarafından nispeten düşük enerjisi ile UVA'nın hücrelere, hücre içindeki oksijen radikalleri tarafından oluşturulan oksidatif stres yolu ile hasar verdiği gerçeği ile açıklanmıştır. Denemelerimizde $2,3x10^8$ cfu/ml olan başlangıç *E. coli* hücreleri TiO_2 ince filmlerinde 30 dakika UV ışınlaması sonucunda $1,3x10^8$ cfu/ml'ye düşmüştür. % 43,47 oranında bir bakteriyel indirgenme saptanmıştır. Bu sonuçlar Li ve Sheu'nun (2004) bulgularını desteklemektedir.

Titanyum dioksit fotokatalistler gıda ve çevresel endüstrilerde fotokatalitik sterilizasyon için bir materyal olarak oldukça dikkat çekmişlerdir. Kim ve arkadaşlarının (2003) yaptığı çalışmada, yeni bir fotobiyoreaktör tasarlaması amaçlanmış ve uygulaması *Salmonella choleraesuis* subsp., *Vibrio parahaemolyticus* ve *Listeria monocytogenes* olarak seçilmiş gıda kaynaklı patojenlerin sterilizasyonu için kullanılmıştır. Fotokatalitik reaksiyon farklı TiO_2 konsantrasyonları ve farklı ultraviyole (UV) ışıma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm bakteri süspansiyonları üzerinde bakterisidal etkinin TiO_2 varlığında UV ışığına maruz bırakılmasının TiO_2 bulunmadığı durumdan daha yüksek olduğu bulunduktan sonra TiO_2'nin sinerjistik etkisi mantıklı bulunmuştur. TiO_2 konsantrasyonu 1,0 mg/ml'ye kadar artırıldığında bakterisidal etki artmıştır. Fakat TiO_2 konsantrasyonu 1,25 mg/ml'nin üzerine çıktığında seçilmiş tüm bakteriler için bakterisidal etki hızla azalmıştır. UV'ye maruz kalma süresi farklı ölüm oranları ile tüm bakterilerin canlılığını şiddetli olarak etkilemiştir. *Salmonella choleraesuis* subsp. ve *Vibrio parahaemolyticus* için benzer eğilimler elde edilmiş, tam ölüm üç saatlik UV maruz kalma sonrasında gerçekleşmiştir. Oysa *Listeria monocytogenes* daha dayanıklı olarak bulunmuştur ve ölüm oranı aynı süre için % 87 olarak tespit edilmiştir. TiO_2

varlığında bakteri süspansiyonların UV ışığına maruz bırakıldığında etkili olarak azaldığının araştırmacılar tarafından gösterilmesi bulgularımızla paralellik göstermektedir.

Amezaga-Madrid ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptığı başka bir çalışmada, *Pseudomonas aeruginisa* model olarak kullanılarak uzun dalga boylu UV ile ışınlanmış TiO_2 filmlerinin antibakteriyel etkinliği ve bakteri hücreleri üzerindeki hasarı incelenmiştir. Işınlamanın farklı zamanlarında sayısal antibakteriyel etkinlik asseyleri % 32–72 arasında değişen bir bakteriyel inhibisyon oranı gösterdiği belirtilmiştir. Işınlamanın 40. dakikasında hücre sayısında % 60–72 oranında değişen belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Fakat 80. dakikada inhibisyon oranının % 38–49 arasında olduğu saptanmıştır. 120. dakikada inhibisyon oranının % 32, 240. dakikada ise inhibisyon oranının % 59–69 arasında olduğu görülmüştür. 40. dakikada TiO_2 filmleri üzerine ışınlanan bakterilerin zedelenmesinden dolayı inoküle edilen orijinal populasyonda belirgin bir düşüş saptanmıştır. Bunun sebebi olarak orjinal populasyonun ikiye bölünmemesi gösterilmiştir. 80. ve 120. dakikada ölümcül oranda zedelenmeyen hücrelerin ikiye bölünmesiyle inhibisyon oranının düştüğü tespit edilmiştir. 240. dakikada bakteri hücre populasyonun büyüme oranının tekrar düştüğü inhibisyon yüzdesinin buna bağlı olarak yükseldiği saptanmıştır. Bu nedenle bu çalışmada yüksek bakteri konsantrasyonu kullanıldığında ışınlanan TiO_2 filmi üzerinde ölümcül oranda zedelenmeyen bakteri hücrelerin bölünmesi sonucunda TiO_2 fotokatalistinin antibakteriyel etkisinin gölgelendiği belirtilmiştir. Çalışmamızda, $2{,}3x10^8$ cfu/ml başlangıç konsantrasyonunda 30 dakika aralıklarla yapılan UV ışınlaması sonucunda bakteriyel inhibisyon oranı sırasıyla % 43,47, % 74,34, % 90, % 95,21 olarak saptanmıştır. Bakteriyel inhibisyon oranının UV ışınlama zamanına bağlı olarak düzenli bir şekilde arttığı görülmüştür.TiO_2

fotokatalistinin antibakteriyel aktivitesindeki dalgalanma görülmemesinin bu prosesin etkinliği açısından önemli olduğu düşünülmüştür.

Sol jel işlemi ile TiO_2 kaplamalarının yapılması ve bunların fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesi Yu ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada çeşitli miktarlarda PEG olan ve PEG olmayan öncü solüsyonlar kullanılarak hazırlanan TiO_2 kaplamaları için DDVP'nin fotodegradasyon oranı fotokatalitik ölçümlerin sonucu gösterilmiştir. Organofosforöz insektisit (DDVP) solüsyonun güneş ışığına maruz bırakılmasıyla poröz TiO_2 kaplamaların yüzeyindeki fotokatalitik reaksiyonla tamamen mineralize olduğu görülmüştür. Fotokatalitik degradasyon hızının, ışığın TiO_2 kaplama içindeki elektron-delik çiftlerini uyarması için ışıma mesafeleri ve reaktanın TiO_2 kaplama içinde oluşan delik ya da elektronları yakalayabilmesi için ulaşabileceği mesafe, reaktanın temas edeceği yüzey alanı, TiO_2 kaplama içindeki hidroksil miktarı gibi pek çok faktöre bağlı olduğu belirtilmiştir. DDVP'nin fotodegradasyon oranının PEG 2000 miktarının artışıyla arttığı gözlemlenmiştir. Fakat PEG 2000 miktarının 2,0 g bulmasıyla fotodegradasyonun belirgin derecede azaldığı saptanmıştır. 2,0 g 2000 PEG ve 1 g 4000 PEG içeren öncü solüsyonlardan hazırlanan TiO_2 kaplamaların, diğerlerine nazaran daha büyük boyutlu ve daha fazla pora sahip oldukları görülmüştür. Böylece reaktanın ulaştığı mesafe, temas edebileceği yüzey alanı ve TiO_2 kaplamalar içindeki hidroksil miktarının diğer kaplamalardan daha fazla olacağı belirtilmiştir. Fakat ışığın geniş boyut ve TiO_2 kaplamalar içinde homojen olarak dağılmış çok sayıda por varlığı nedeniyle daha çok dağılacağı ve ışığın yeterince ışıyamayacağında dikkat edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. DDVP, 0,5 g ya da 1,0 g PEG 2000, ya da 0,5 g PEG 4000 içeren öncü solüsyonlardan hazırlanan TiO_2 kaplamalarının yüzeyindeki gün

ışığı ile etkin biçimde parçalanabildiği görülmüştür. 0,5 g PEG 2000 içeren öncü solüsyondan hazırlanan TiO_2 kaplamaların, 1,0 g ve 2,0 g PEG 2000 içeren solüsyonlar ile neredeyse aynı hidroksil içeriğe sahip olduğu belirtilmiştir. Fakat 0,5 g PEG 2000 içerenlerin geçirgenliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Böylece, ışığın kaplama içine etkin olarak ışıyabilmesi sayesinde, fotokatalitik yıkım oranının diğerlerine göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Diğer yandan PEG içermeyen öncü solüsyondan hazırlanan TiO_2 kaplamasının hidroksil içeriğinin en düşük olduğu ve reaktanın elektron ve delikleri yakalayabilmek için kaplamanın iç kısmına erişemediği saptanmıştır. Bu nedenle geçirgenliğinin diğer kaplamalara nazaran daha yüksek olmasına rağmen en düşük fotodegradasyon oranına sahip olduğu belirtilmiştir. Çalışmamızda PEG (600) katkılı TiO_2 ince filmlerin PEG içermeyen TiO_2 ince filmlerine göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. 90 dakika UV ışınlaması yapılmış TiO_2 ince filmlerinde Bİ oranı % 90 iken aynı ışınlama süresinde PEG (600) ilaveli TiO_2 ince filmlerinde bu oran % 99,06 olarak saptanmıştır. UV ışığına maruz kalmış PEG ilaveli TiO_2 ince filmlerde *E. coli* bakterisinin inhibisyonun TiO_2 ince filmlerine kıyasla daha kısa sürede gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar Yu ve arkadaşlarının (2000) bulguları ile oldukça uygunluk göstermektedir.

Guo ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise öncü olarak titanyum alkoksit içeren sol-jel solüsyonundan üretilmiş saydam, poröz TiO_2 ince film cam substratlar üzerine döndürme olarak kaplanmıştır. TiO_2 filmlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesinde model reaksiyon olarak metil orange oksidasyonu kullanılmış ve filmlerin mükemmel derecede fotokatalitik oksidasyon aktivitesi gösterdiği görülmüştür. Film yüzeyinin kaplanmamış cam ile karşılaştırıldığında hidrofilik olduğu görülmüştür. PEG'nin

moleküler ağırlığının artmasıyla PEG ilaveli filmlerdeki su için temas açısının azaldığı görülmüştür. Bunun hidrofilik özelliğin geliştiğinin göstergesi olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda daha yüksek moleküler ağırlığa sahip PEG içeren solüsyonlardan hazırlanmış kaplama filmlerinin daha büyük porlar ve daha yüksek sertlik derecesine sahip olduğu saptanmıştır. Suyun sert yüzeyde daha kolay dağılmasının daha düşük temas açısı oluşumunu sağladığı açıklanmıştır. PEG'nin moleküler ağırlığındaki artışla temas açısının düşmesindeki diğer bir nedenin de spesifik yüzey alanı olduğu belirtilmiştir. Daha geniş yüzey alanına sahip kaplama filmlerin su buharı için daha kolay bir hedef olduğu ve adsorbe edilen suyun TiO_2 ile reaksiyona girerek Ti-OH oluşturduğu açıklanmıştır. Bunun yüzeydeki su ve –OH arasındaki hidrojen bağlarını arttırdığı belirtilmiştir. Suyun yüzeye kolayca yayılması ve hidrofilik özelliğin artmasıyla temas açıları düştüğü sonucuna varılmıştır. Çeşitli TiO_2/PEG filmleri ve PEG içermeyen TiO_2 filmlerinin zamana bağlı fotokatalitik reaktivite profilleri, TiO_2/PEG 6000'nın en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonucun pek çok nedenleri şu şekilde özetlenmiştir. Birinci neden poröz yapının filmin iç kısmına giren hedef metil orange için difüzyon direncini azaltmasıdır. İkinci neden; düşük temas açısı ya da daha hidrofilik yüzeyin sulu solüsyonun yüzeye daha kolay dağılmasını ve böylece film içine daha çok girebilmesini sağlamasıdır. Son olarak; filmlerin spesifik yüzey alanının daha çok olmasının da film içindeki ulaşılabilir reaktif alanların sayısını artırmasıdır**.** Çalışmamızda molekül ağırlığı 600 olan PEG'le modifiye edilen TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. TiO_2 ince filmlerinde 30 dakika aralıklarla 2 saat uygulanan UV ışınlamasında bakteriyel inhibisyon sırasıyla % 43,47, % 74,34, % 90, % 95,21 olurken PEG (600) / TiO_2 ince filmlerinde aynı UV ışınlama aralıkları sonucunda ise % 54, % 88,66, % 99,06, % 99,66 olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar PEG (600) / TiO_2 ince filmlerinin daha yüksek fotokatalitik aktivite

gösterdiğini işaret etmektedir. Elde ettiğimiz bulgular Guo ve arkadaşlarının (2005) sonuçlarıyla uygunluk sağlamaktadır.

Ming-fang ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada nano yapılı TiO_2 ince filminin fotokatalitik etkisi araştırılmıştır. Farklı kalınlıkta TiO_2 ince film kaplamalar sol jel yöntemiyle üretilmiştir. Sonuçlarda, TiO_2 ince film B'nın (8,18 nm kalınlıkta) TiO_2 ince film A'ya (12,17 nm kalınlıkta) göre daha homojen dağılımlı granüler nano yapılı ve ince düz yüzeye sahip olduğu saptanmıştır A ve B filmlerinde *P.aureginosa* ve *B. subtilis* için bakteriyel inaktivasyon çalışılmıştır. B filmlerinde 70–80 dk. UV ışık altında *P. aureginosa*'da % 95'ten *B.subtilis*'te % 75'ten fazla bakteriyel inhibisyon gözlenmiştir. Bu sonuçlarla bakteriyel fotoinhibisyonun etkinliğinin filmlerin karekteristiğine bağlı olduğu belirtilmiştir. Çalışmamızda da TiO_2 ince filmlerin PEG ile modifiye edilerek hazırlanması yüzey yapısının düz ve uniform dağılımlı olmasını sağlamıştır. PEG/TiO_2 ince filmlerde *E. coli* bakterisinin inhibisyonun TiO_2 filmlerindeki kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar Ming-fang ve arkadaşlarının (2006) bulgularına paralellik göstermektedir.

TiO_2, solar spektrum enerjisinin yalnızca % 5'ni absorbe etmektedir. Bu nedenle yüzey yapısının modifikasyonu aracılığıyla fotokatalitik aktivitenin artırılması için çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Metal iyonlarının veya organik polimerlerin dop edilmesi ile yapılan yüzey modifikasyonun TiO_2'nın fotokatalitik aktivitesini arttıran bir yol olduğu kanıtlanmıştır. Dop edilmiş metalin görevinin fotoindüklenmiş elektronları yakalamak ve onları TiO_2 yüzeyine taşımak olduğu açıklanmıştır.TiO_2'in fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu için Ag, Pd'un etkili fakat Pt ve Ru'un zararlı olduğu bildirilmiştir.

Uygun bir çalışma değerine sahip olmasının dop edilen metalin en önemli özelliklerinden biri olduğu belirtilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunun; TiO_2 iletkenlik bandı dop edilen metal ve TiO_2 yüzeyine adsorbe edilen elektronlar arasında bir elektrokimyasal reaksiyon olduğu düşünülmüştür. Fakat dop edilen bütün iletken metallerin TiO_2'in fotokatalitik aktivitesini geliştirmede başarılı olmadığı belirtilmiştir (Sonawane ve ark.,2004).

Suda ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada ultra viyola ışığın yanı sıra görünür ışık ile de aktive olabilen azot yüklü titanyum oksit ($TiO_2 -_xN_x$) fotokatalistler palslı lazer depozisyon yöntemi (PLD) ile TiN'nin azot/oksijen gaz karışıma hedef olarak kullanılması amacıyla hazırlanmıştır. Materyaller TiO_2 oksijen alanlarına azot yüklenmesi ile anataz yapı göstermiştir. Denemelerde $TiO_2 -_xN_x$ ve TiO_2 filmlerin fotokatalitik etkisini belirleyebilmek için metilen mavisinin dekompozisyonu gözlemlenmiştir. $TiO_2 -_xN_x$ filmlerinin hem UV ışığında hem de görünür ışıkta fotokatalitik aktivite gösterdikleri saptanmıştır. Görünür ışık altında $TiO_2 -_xN_x$ filmlerin fotokatalitik aktivitesinin TiO_2 filmlere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Liqiang ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmada, sol-jel prosesi ile hazırlanan saf ve farklı La içeriğine sahip La-yüklü nano-partiküller $Ti(OC_4H_9)_4$'ün fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Denemelerde fotokatalitik aktivitesini saptamak için fenolün degredasyonu temel alınmıştır. Sonuçlar La^{3+}'nın TiO_2 üzerine küçük boyutlu La_2O_3 partikülleri formunda düzgün olarak dağıldığını göstermiştir. Araştırmacılar 600°C'de kalsine edilen La-yüklü TiO_2 nano-partiküllerinin daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiğini saptamışlardır. Denemelerde fotolüminisense (PL) yoğunluğu güçlendikçe fotokatalitik aktivitenin arttığı görülmüştür. Bu da PL spektrumları ile fotokatalitik aktivite arasında ilişki olduğunun göstergesi olarak açıklanmıştır. Wang ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada

ise Zirkonyum (Zr^{4+})-doplu titanyum dioksit (TiO_2) nanokristalleri sol-jel metodu ile hazırlanmıştır. TiO_2 ve doplu TiO_2'nin anti-inaktivasyon stabilitesi ve fotokatalitik etkinliği metil orange'ın dekolorizasyonu ve nitrobenzen solüsyonun parçalanması ile test edilmiştir. Sonuçlar, Zr^{4+}'nın düşük miktarda bulunmasının doplanmış TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesinin yükselmesi ile sonuçlanacak şekilde TiO_2 tanelerinin büyümesini baskıladığını, yüzey alanını artırdığını ve yüzey hidroksilasyonunu hızlandırdığını göstermiştir. Doplu örneklerin ilk degradasyon sonuçları saf TiO_2 ve TiO_2 Degussa P_{25}'ten yüksek olarak saptanmıştır. Spektrofotometre ve gaz kromatografisi çalışma sonuçlarına göre Zr^{4+} konsantrasyonu % 6 molden fazla olduğunda $Ti_{0.94}Zr_{0.006}O_2$'nin fotokatalitik etkinliğinin TiO_2'den 1,5 kat yüksek olduğu saptanmıştır. Çalışmamızda da fotokatalitik aktiviteyi artırmak amacıyla TiO_2 kaplama solüsyonuna Fe ve Cu metalleri dop edilmiştir. Cu dop edilen TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktiviteyi belirgin şekilde arttırdığı görülmüştür. Fe dop edilmesi ise beklenenin aksine fotokatalitik aktiviteyi düşürmüştür. Cu dop edilen TiO_2 ince filmlerinde fotokatalitik aktivitenin artması Suda ve arkadaşları (2004), Liqiang ve arkadaşları(2004), Wang ve arkadaşları (2004) bulgularına uygunluk göstermektedir.

Sonawane ve arkadaşları(2004) tarafından sol-jel daldırma yöntemiyle PEG katkılı Fe-TiO_2 ince filmleri hazırlanmıştır. Fe-TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Işınlama süresi ile metil orange konsantrasyonundaki değişim, katalist kaplama olmayan silika halkaların (kontrol) kullanımı ile 7 saat içinde metil orange'ın sadece % 5'inin parçalandığını fakat aynı zaman aralığında TiO_2 kaplı katalistlerin metil orange'ın % 50'sini parçalayabildiğini göstermiştir. % 2 Fe-TiO_2 ve % 4 Fe-TiO_2 kullanımı ile fotokatalitik etki artırılmış ve metil orange'ın % 50'si

sırasıyla 4–5 saatte parçalanmıştır. % 2 Fe-TiO_2 ve % 4 Fe-TiO_2'ye 0,6 g PEG ilavesi katalistin fotokatalitik aktivitesini daha da artırmış ve metil orange'ın % 95'i sırasıyla 3,5 ve 3 saatte parçalanmıştır. Elde edilen sonuçlardan Fe katkılı TiO_2 ince filmlerin yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun nedeninin saptanabilmesi için çeşitli konsantrasyonlarda PEG kullanımı ile kaplanan filmlerin görünür-UV spektrumunları incelenmiştir. Buna göre sol içindeki PEG konsantrasyonundaki artışın filmlerin 350–800 nm UV aralığında filmlerin geçirgenliğini azalttığını saptanmıştır. Bu olayın ışığın porlar tarafından dağıtılmasına bağlanabileceği belirtilmiştir. Böylece geçirgenlikteki değişimlerin por sayısı ve boyutundaki değişimlerle alakalı olduğunu gösterilmiştir. Absorbsiyon sınırını görünür sahaya çekebilmek için TiO_2 içine çok düşük seviyede (% 1-4) demir (Fe) eklenmiştir. Fe iyonlarının sole eklenmesinin solün jel oluşumu gidişatını değiştirdiği saptanmıştır. Normalde pH 4'te birkaç saat içinde TiO_2 öncü solünün jele dönüştüğü, fakat dopant seviyede Fe iyonu eklenmesinin jel oluşumunu engelleyerek jelden ziyade sol içeren jelatin yapısında bir çökelti oluşumuna neden olduğu tespit edilmiştir. Bu çökeltinin birkaç saat içerisinde üst tabaka çözgen, alt tabaka jelatin çökelti olacak şekilde iki tabakaya ayrıldığı görülmüştür. Bunun nedenin demir iyonlarının jel ağını sınırlayarak daha küçük ağlar oluşmasına sebep olması olabileceği açıklanmıştır. Sole PEG eklenmesinin sadece jel gidişatını geliştirmediği, aynı zamanda poröz filmlerin oluşumuna yardımcı olduğu belirtilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda Fe (% 1-4) ve PEG içeren (0,6 g) sol kullanılarak kaplanan filmlerin görünür UV spektrumlarını gösterilmiştir. Bu spektrumlarda saf TiO_2 filmlerinin absorbsiyonunun 340 nm civarında olduğu ve PEG eklenmesinin absorbsiyon sınırını değiştirmediği görülmüştür. Fakat farklı konsantrasyonlarda Fe içeren TiO_2 sol kullanılarak oluşturulan filmlerde absorbsiyonun görülür sahaya kaydığı saptanmıştır. Dop edilen metal iyonlarının birçoğunun TiO_2'nin kafesi içerisine

girdiği belirtilmiştir. Bunun da görünür bölgedeki optik absorpsiyon açısında değişikliğe neden olduğu açıklanmıştır. Dopant konsantrasyonundaki artışla absorbsiyon sınırının görülür sahaya kaymasının yanında, TiO_2'nin absorbsiyonuda tüm görünür sahada (400-800 nm) artmıştır. Fe ilavesi ile fotokatalitik etkinin artışının katalistin optik absorbsiyonunun görünür sahaya kayması ile bağlantılı olduğu belirtilmiştir. TiO_2 sadece UV enerjisini (400 nm altı) absorblarken demir ilaveli katalistin UV ve görünür enerjinin bir kısmı da absorbladığı böylece fotokatalitik aktivitede artış gözlendiği saptanmıştır. Fe-TiO_2 solüne PEG ilave edilmesinin filmin yüzey yapısını değiştirdiği gözlemlenmiştir. Por sayısı ve boyutunun eklenen PEG miktarına bağlı olduğu açıklanmıştır. Por sayısı arttıkça filmin hidroksil içeriği arttığı görülmüştür. Heterojen fotokatalizde, yarı iletkenin ışınlanması elektron (e^-) ve delikler (h^+) oluşturmuştur. Delikler (h+) OH^- iyonları ile birleşerek hidroksil radikalleri meydana gelmiştir ($h^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH$). Fotokatalistin yüzeyinde oluşan bu hidroksil radikallerinin oksitlenen türde olduğu ve fotokatalitik aktiviteyi etkilediği belirtilmiştir. Bu da filmin hidroksil içeriğindeki artışın fotokatalitik etkiyi artırdığını göstermiştir. PEG ilaveli Fe-TiO_2 katalistinin fotokatalitik aktivitesinin dopsuz TiO_2'e oranla 2-2,5 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Çalışmamızda Sonawane ve arkadaşlarının (2004) bulgularının aksine Fe dop edilen TiO_2 ince filmlerin antibakteriyel etkisinde azalma saptanmıştır. Fe dop edilen TiO_2 ince filmlerin diğer filmlere (TiO_2, PEG/TiO_2, Cu/TiO_2) göre bakterisidal etkisinin en düşük olduğu gözlemlenmiştir. Dop edilen Fe'nın yüzeyde gölgelenmeler oluşturduğu ve bunun da ışığın absorsiyonunu engellediği düşünülmüştür.

Shah ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmada, TiO_2 nano partiküllerinin fotoaktivasyonuna Nd^{+3}, Pb^{+4}, Pt^{+4}, Fe^{+3}, doplanmasının etkilerini

incelemişlerdir. TiO_2'e geçiş metallerinin dop edilmesinin fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı saptanmıştır. Kaplama ömrünü uzattığı belirtilmiştir. Geçiş metali dop edilmiş ve edilmemiş anataz formundaki TiO_2 partiküllere 600ºC kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Birbirine yakın konsantrasyondaki Nd^{+3}, Pb^{+4}, Pt^{+4} ve Fe^{+3}doplanmış TiO_2'nın fotokatalitik verimliği UV ışık altında incelenmiştir. Sonuçlar Nd ve Pb'nın fotokatalitik verimliği belirgin bir şekilde arttırdığı göstermiştir. Örneğin Nd dop edilmiş TiO_2'de 2 klorofenonolun parçalanma zamanının 60 dk.'dan 25 dk.'ya indiği görülmüştür. Diğer taraftan Pt'nın 2 klorofenonolun oksidasyon zamanında oldukça küçük düşüş sağladığı ve Fe'nın ise herhangi bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun olası açıklaması olarak dop edilen maddelerin TiO_2 kafes yapısı içinde değişik enerji basamaklarında yer alması olabileceği belirtilmiştir. Denemelerimizde UV ışığına maruz kalmış Cu dop edilen TiO_2 ince filmlerinde, TiO_2 ince filmlerine nazaran oldukça yüksek fotokatalitik aktivite saptanmıştır. Fe dop edilen TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktiviteyi düşürdüğü görülmüştür. Bu sonucumuz, Shah ve arkadaşlarının (2002) bulgularıyla uygunluk göstermemektedir.

Kobasa tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada, Zn ile dop edildikten sonra TiO_2'ın fotokatalitik aktivitesi Cu^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2} ile ilave modifikasyon yapılarak UV ışığı altında araştırılmıştır. % 0,01 Cu tuzu ilavesinin fotokatalitik aktivitede önemli bir artış için yeterli bir miktar olduğu bulunmuştur. Bu değerin üzerindeki Cu ilavesinin fotokatalitik aktiviteyi düşürdüğü belirtilmiştir. Fe ilavesinde ise % 0,5 Fe oranının fotokatalitik aktivitenin yüksek olması için uygun miktar olduğu açıklanmıştır. Denemelerimizde % 4 Fe dop edilerek elde edilen filmlerin fotokatalitik aktivitesinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Yaptığımız diğer doplama işleminde ise % 2 oranında Cu titanyum dioksit solüsyonuna ilave edilmiştir. Elde edilen Cu/TiO_2 ince filmlerinin fotokatalitik

aktivitesinin oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. İlave edilen Cu oranına göre elde edilen bu sonuç Kobasa tarafından (2004) bulgularına uygunluk göstermemektedir.

Trapalis ve arkadaşları (2003) TiO_2 tabanlı nano yapıdaki Fe^{+3}-kaplı tabakaları, cam substratlar üzerine sol-jel yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu cam plakların *E. coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. *E. coli* hücrelerinin bakterisidal aktivitesi Nutrient Agar üzerinde koloni oluşturan, canlılığını sürdüren bakteri sayısına dayanılarak yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre TiO_2 filmine demir katılmasının Eg'yi (optik aralık) düşürdüğü saptanmıştır. Fe ilaveli kaplama, UV aracılığıyla yarı iletken maddelerin fotoaktivasyonunu artırdığı açıklanmıştır. Demir katkılı TiO_2 kaplamaların, UV radyasyonuyla 2 saatlik aydınlatmanın ardından *E. coli* bakterilerini elemine etmede yüksek antibakteriyel aktivite sergilediği belirtilmiştir. Çalışmamızda ise TiO_2 solüsyonuna Fe dop edilmesinin fotoaktivasyonu düşürdüğü saptanmıştır. Fe/TiO_2 ince filmlerin antibakteriyel etkisinin düşük olduğu görülmüştür. Bunun dop edilen Fe'ın TiO_2 yüzeyinde gölgelenmeler oluşturması nedeniyle ışığın absorbsiyonunu engellemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca dop edilen Fe'ın fazla miktarda olmasının da gölgelenmeyi daha da artırdığı fikri de belirmiştir.

Kirleticilerin indirgenmesinin TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesine yüksek derecede bağlı olduğu yapılan birçok çalışma ile gösterilmiştir. TiO_2'ye iyon ya da oksitlerin yüklenmesinin TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılmasında etkin yollardan biri olduğu kanıtlanmıştır. Liu ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada $ZnFe_2O_4$-yüklü TiO_2 nanopartikülleri sol-jel metodu ile hazırlanmıştır. Sonuçların TiO_2'nin $ZnFe_2O_4$ yüklü olması durumunda partikül boyutunun azalacağını ve kristal yapısının kısmen anatazdan rutile döneceğini

gösterdiği açıklanmıştır. $ZnFe_2O_4$-yüklü TiO_2 nano partiküllerinin fotokatalitik aktivitesi Rodamin B boyasının parçalanması ile belirlenmiştir. Bulguların TiO_2'ye $ZnFe_2O_4$ yüklenmesinin TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı ve $ZnFe_2O_4$-yüklü TiO_2'de anataz ve rutil fazların bir arada bulunmasının Rodamin B boyasının degradasyonunda sadece anataz faza oranla daha etkin olduğunu gösterdiği bildirilmiştir. Denemelerimizde ise $ZnFe_2O_4$ yerine $Fe(NO_3)_3$ bileşiği prekürsör olarak titanyum izoproksit bulunan kaplama solüsyonuna ilave edilmiştir. Hazırlanan bu Fe ilaveli TiO_2 ince filmlerinin UV ışınlaması sonucunda fotokatalitik aktivitesinin beklenilenin aksine Fe içermeyen TiO_2 filmlerine göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlar Liu ve arkadaşlarının (2004) bulgularıyla uygunluk göstermemektedir.

Arana ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada, ise Fe, Pd ve Cu-yüklü TiO_2 ile gaz fazındaki etanolün fotokatalitik olarak indirgenmesi incelenmiştir. Fe, Pd ve Cu-yüklü TiO_2 ile gaz fazındaki etanolün degredasyonu gözlemlenmiştir. TiO_2 ve Fe-TiO_2 ile etanol ilişkisi katalist yüzeyinde etoksitlerin oluşumuna neden olduğu bunların da $O_2^{\bullet-}$ ve •OH radikalleri ile asetata oksitlenebildiği saptanmıştır. Bu deneylerde saf-TiO_2 ve Fe-TiO_2'nin etanolü sadece asetaldehit sağlamak için indirgediği ve katalitik aktivitelerinin zamanla kademeli olarak zayıfladığı gözlemlenmiştir. Pd-TiO_2 ve Cu-TiO_2'ın asetaldehitin yanı sıra etilen glikol ürettiği saptanmıştır. Deneyin zaman aralığı (6 saat) boyunca katalistlerin deaktivasyonu gözlenmemiştir. Çalışmamızda Cu/TiO_2, Fe/TiO_2 ince filmlerinin fotokatalitik etkinliği *E. coli* hücrelerinin inhibisyonuna göre değerlendirilmiştir. Cu/TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik olarak *E. coli* hücrelerinin indirgenmesinde etkili olduğu görülmüştür. Bu sonuç, Arana ve arkadaşlarının (2004) bulgularını destekler niteliktedir.

Zheng ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan çalışmada ise TiO_2 ince filmleri hazırlanmıştır. Bu TiO_2 ince filmlerine fotokatalitik aktivitesinin geliştirilmesi için Fe bir iyon implantasyon metodu ile implante edilmiştir. Bu fotokatalitik etkiyi değerlendirmek için Rodomin B boyasının yıkımı ölçüt olarak alınmıştır. TiO_2 ve Fe:TiO_2 ince filmleri 500°C'de kalsinasyona tabii tutulmuştur. Fe:TiO_2 ince filminde daha yüksek bir fotokatalitik aktivite beklenmiştir. Rodomin B solüsyonu TiO_2 ve Fe:TiO_2 ile sırasıyla % 72 ve % 60 oranında degrade olmuştur. TiO_2 ince filmler daha yüksek fotokatalitik etki gösterirken Fe:TiO_2 ince filmler daha düşük fotokatalitik aktivite göstermiştir. Bunun nedenini açığa çıkarmak için Fe:TiO_2 ince film içindeki Fe'nin kimyasal durumu Ar^+ saçılma zamanının fonksiyonu olarak XPS (X ışığı fotoelektron spektrumu) ile incelenmiştir. Bu ölçüme göre filmin Ti^{4+}, O^{2-}, C^{4+} ve Fe^{3+}'dan oluştuğu bulunmuştur. Ti:Fe oranı 64:36 olarak saptanmış ve bu oran Ti_{2p} ve Fe_{2p} piklerinin altındaki toplam alandan hesaplanmıştır. Bu sonuç yüklenen Fe iyonlarının çok büyük olduğunu ve bunun da fotokatalitik aktivitedeki azalmanın nedenlerinden biri olduğunu açığa çıkarmıştır. İnce filmlerdeki karbonun atmosferden kaynaklanan bir kirlilik olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle daha sonra yapılacak çalışmalarda eklenen Fe oranının düşürülmesi ve ışınlama kaynağı olarak görünür ışık kullanılması planlanmıştır. Bunlara ek olarak kalsinasyon sıcaklığının da dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir. Daha düşük dozda iyon implantasyonu ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarının fotokatalitik aktiviteye etkisi üzerine çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca TiO_2 içine implante edilen Fe iyonlarının XPS ölçümlerinde farklı bağlanma durumları gösterdiği saptanmıştır. Bu da Fe, Ti ve O bileşiminin belirli derinlikteki bir TiO_2 ince film içinde yeni bir faz oluşturabileceğini göstermiştir. Film içindeki yeni fazın miktarı çok düşük olduğundan bu yeni fazın XRD ile tespit edilemediği belirtilmiştir.

Fotokatalitik aktivitenin düşme nedenlerini şu şekilde özetlenmiştir.

(1) implantasyon dozunun çok yüksek olması ve Fe'in Fe^{3+} olarak bulunması elektron-delik çiftinin rekombinasyon merkezi olarak çalışmasına neden olmuş fotokatalitik aktiviteyi azaltmıştır;

(2) yüzeye yakın olarak amorf faz tabakası oluşmuştur ve bu amorf faz anatazın kristalin fazından daha az aktiftir;

(3) filmin belirli bir derinliğinde bilinmeyen yeni bir faz oluşmuştur ve bu faz fotokatalitik aktivitenin azalmasına yol açmıştır**.**

Çalışmamızda da Fe katkılı TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesinin TiO_2 ince filmlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Fe katkısı TiO_2 ince filmlerin bakterisidal etkisini düşürmüştür. TiO_2 ince filmlerinde 90 dakika UV ışınlaması sonucunda *E. coli* bakterilerinde % 90 oranında bakteriyel inhibisyon görülürken, Fe katkılı TiO_2 ince filmlerinde aynı ışınlama süresinde bu oran % 54 olarak saptanmıştır. Fe katkılı ince filmlerde antibakteriyel etkinin düşük olmasının yüksek miktarda Fe ilave edilmesi ve bu iyonların çok büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüzeyde bulunan Fe iyonlarının TiO_2 ince filmlerinde UV ışığın absorblanmasını azaltmış bu da fotokatalitik etkiyi olumsuz etkileyebileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlar Zheng ve arkadaşlarının(2002) bulgularına uygunluk göstermektedir.

Smırnova ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan çalışma konsantre, stabil TiO_2- ve Fe^{3+}/TiO_2-sol ve filmlerin sentezi, yapısal ve optik

karakterizasyonu üzerine yapılmıştır. Bunlara ek olarak desteklenmiş TiO_2- ve Fe^{3+}/TiO_2-membranları üzerinde DCA (dikloroasetik asit) fotomineralizasyonu gösterilmiştir. Hem TiO_2 hem de demir içeren TiO_2 filmlerin dikoloroasetik asidin fotomineralizasyon sürecinde fotokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. DCA'nın fotokatalitik yıkımının dört farklı fotokatalist film örneği için foto-ışınlama süresine karşı sodyum hidroksitin tüketimi belirtilmiştir. Sonuçlardan oksijen ve DCA varlığında tüm $FeTiO_3$ ve TiO_2 filmlerin ışınlanmasının organik moleküllerin yıkımına bağlı olarak proton salışına neden olduğu tespit edilmiştir. H^+ görünümü için üst limite 2,5 saatlik ışınlama sonrasında ulaşılmıştır. Belirtilen deneysel koşullarda, ince titanyum ve Fe/Ti filmleri, iki ya da daha çok batırarak-kaplama işlemi geçirmiş kaplamalara nazaran daha etkin fotokatalistler olduğu görülmüştür. Bunlara ek olarak demir içeren örneklerin yalın ve kalın titanyum filmlerden görülür spektral sahadaki optik absorbsiyonun daha yüksek olmasından ötürü daha aktif olduğu saptanmıştır. Ayrıca, tek kat kaplamalı filmlerin, daha ince olmalarına rağmen, çift katlı örneklerden biraz daha fazla etkiliği olduğu görülmüştür. Bunun nedenin iki tabaka arasında yoğun bir ara birim bölgesi oluşması olabileceği belirtilmiştir. Yine de çift katlı, kalın tabakaların aktivitesinin düşük olmasının nedeninin açığa çıkarılması için detaylı morfolojik çalışmalar yapılması önerilmiştir. Çalışmamızda Fe katkılı TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesini saptamak amacıyla yaptığımız denemelerde elde edilen sonuçlar Smırnova ve arkadaşlarının (2001) bulgularına uygunluk göstermemektedir Denemelerimizde üç katlı Fe katkılı TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Beklenenin aksine Fe doplu TiO_2 ince filmler düşük aktivite göstermiştir. Kaplama kat sayısının fazla olmasının yüzeyde Fe birikimini artırdığı ve bununda fotokatalitik aktiviteyi düşürmede etkili olduğu düşünülmüştür.

Gollwitzer ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan çalışmada, TiO_2 kaplı medikal implantlara Cu iyonlarının eklenmesinin *S. aureus* ve *S. epidermis* organizmalarına karşı olan etkisi araştırılmıştır. Kaplama malzemesi olarak Ti6 AL4V plakları kullanılmıştır.TiO_2 kaplamalarında çatlak olmadığı görülmüştür. 1,5-3 mmol/l Cu konsantrasyonu; eklenmesinin TiO_2 kaplı medikal implantlarda doku hücrelerinin gelişmesine etki etmediği saptanmıştır. Bu işlemin yapılması ile bakteri sayısının düştüğü görülmüştür. Cu iyonlarının eklenmesinin hem implant yüzeyinde hem de çevresindeki büyüme ortamında bakteriyel büyümeyi önemli ölçüde azalttığı bildirilmiştir. Bunun da implant bağlantılı enfeksiyonların azalmasını sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca 0,15 mmol/l Cu konsantrasyonunda bakteri sayısının oldukça azaldığı, buna karşın fibroblastların sayısının sadece yarıya indiği saptanmıştır. Bu sonuçların, bakırın antibakteriyel etki yaratacak miktarlarda kaplanan yüzeyden ortama salındığını gösterdiği belirtilmiştir. Denemelerimiz sonucu 30 dakika ışınlamaya maruz kalmış TiO_2 ince filmlerinde bakteriyel inhibisyon oranı % 43,47 olurken Cu/TiO_2 ince filmlerinde aynı ışınlama süresinde bu oran % 97,50 olarak tespit edilmiştir. Cu iyonu dop etmenin antibakteriyel aktiviteyi artırdığı gözlemlenmesi, Gollwitzer ve arkadaşlarının (2003) bilgilerini desteklemektedir.

Reaktif radikaller (OH radikali, H_2O_2, süper oksit) TiO_2 fotokatalitik reaksiyonlarının ana gücünü oluşturur. Cai ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan başka bir çalışmada Cu iyonlarının TiO_2 fotokatalitik reaksiyonlarında H_2O_2 oluşumu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Oksijen alıcı solüsyonda H_2O_2 oluşumunun az miktarda Cu iyonu yardımıyla yaklaşık 20 kat arttığı belirtilmiştir. Fenton reaksiyonu kullanılarak oluşan H_2O_2'nın OH radikaline dönüşebileceği saptanmıştır. Bu sonuçlarla fotokatalitik etkinin artırılmasında H_2O_2'nın etkileri açıkça gösterilmiştir. H_2O_2 oluşumunun da Cu iyonu

yardımıyla yükseldiği belirtilmiştir. Denemelerimizde Cu/TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Fakat Cu iyonlarının fotokatalitik aktiviteyi artırmada nasıl bir etki oluşturduğu üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Cu/TiO_2 filmlerinde saptadığımız yüksek fotokatalitik etki Cai ve arkadaşlarının (2003) bulgularını destekler niteliktedir.

Amezaga-Madrid ve arkadaşları tarafından 2002 yılında TiO_2 tabanlı filmlerin fotoindüklenmiş bakterisidal kapasitesi; model organizma olarak *Pseudomonas aeruginosa* kullanılarak değerlendirilmiştir. Bakterisidal aktivite bakteriyel inhibisyon yüzdesi ve kuvantum verimi (birim zamanda bakteri ölüm sayısının birim zamanda absorblanmış fotonların sayısına oranı) dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Buna göre ışığa maruz bırakılmış ve kaplanmış plaklarda Bİ değeri % 28 ile % 65 arasında değiştiği görülmüştür. Işığa maruz kalmış kaplanmamış tüpte BI oranı % 14 olarak bulunmuştur. Tüp içeren ve ışığa maruz kalmış TiO_2 tabanlı filmin Bİ'nun % 51 ile % 96 arasında değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Kuvantum veriminin absorblanmış fotonları ve inhibe olmuş bakterileri dikkate alması açısından önemli olduğu belirtilmiştir. Kuvantum verimi CuTi–201 Ti–824 Ti–826 filmleri için sırasıyla 4,28, 3,08, 2,24 olarak saptanmıştır. Buna göre CuTi–201 filminin Ti–824, Ti–826 filmlerinden daha etkili antibakteriyel etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Denemelerimizde kaplanmayan 60 dakika UV ışığına maruz kalmış cam plaklarda bakteriyel inhibisyon oranı % 51,87 olarak saptanmıştır. Cu/TiO_2 ince filmlerinde aynı ışınlama sonucunda *E. coli* hücrelerinin tamamının inhibe olduğu görülmüştür. 60 dakika UV ışığına maruz kalmış Cu içeren TiO_2 ile kaplı ince filmlerin aynı UV ışınlama zamanında TiO_2 ile kaplı ince filmlere kıyasla % 25,66 oranında daha yüksek bakteriyel inhibisyon oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Amezaga-Madrid ve arkadaşlarının 2002 yılında belirtilen Cu dop

metalinin fotokatalitik antibakteriyel etkiyi arttırdığı bulgusuna paralellik göstermektedir.

Kao ve Sheu tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada TiO_2/Ag kaplı lamların bakterisidal etkinlikleri araştırılmıştır. Bunun için tuz solüsyonunda süspande edilmiş *S. aureus* kullanılmıştır Işıklı koşullardaki lamlar karanlık koşullarda inkübe edilen lamlara nazaran daha etkili olduğu bulunmuştur. Her bir farklı kaplama için ışık reaksiyonunun ölüm oranı karanlık reaksiyondan % 7'den fazla olacak şekilde yüksek olduğu bulunmuştur. Diğer yandan, kontrolün ışıklı ve karanlık koşullardaki ölüm oranları çok büyük bir farklılık göstermemiştir. TiO_2/Ag'nin fotokatalitik koşullar altında daha etkili olduğunu bulunmuştur. Lamlardan Mk-3 diğerlerinden daha etkili olduğu saptanmıştır. Bu grubun ışığa tutulma oranının diğerlerinden daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Bunun da TiO_2/Ag filmlerindeki *S. aureus* üzerindeki bakterisidal etkinliğin diğer gruplardan daha yüksek olmasını sağladığı tahmin edilmiştir. Denemelerimiz sonucu Cu/TiO_2 ince filmlerinin üzerine konan *E. coli* hücrelerinin (50µl, $1{,}6x10^8$ cfu/ml) 60 dakika UV ışınlaması sonucu tamamının öldüğü görülmüştür. 60 dakika UV ışığında tutulan kaplanmayan cam plaklarda bakteriyel inhibisyon oranı % 51,87 olarak tespit edilmiştir. Aynı sürede karanlıkta tutulan Cu/TiO_2 ince filmlerinde % 6,25-% 25 arasında değişen hücre ölümü gerçekleşmiştir. Böylece Cu katkılı TiO_2 ince filmlerinin güçlü antibakteriyel etki göstermesi için UV ışığının gerekliliği deneme sonuçlarımızla gözlemlenmiştir.

Anataz faza sahip titanyum dioksit fotokatalistler her ne kadar su ve havadaki kirleticiler için umut veren substratlar olsa da fotokatalitik aktiviteleri sadece UV ışığı altında gerçekleşmektedir. TiO_2 ince film kaplı yüzeylerde

fotokatalitik etkiyi sağlayan asıl faktör ortamdaki UV ışık kaynağıdır. UV (ultra violet) ışık kaynağının çevreye ve insan sağlığına olan etkileri incelendiğinde UV dalga boyuna göre üç gruba ayırabiliriz. UVA (380-315 nm) uzun dalga ve siyah ışık, UVB (315-280 nm) orta dalga ve UVC (<280 nm) kısa dalga olarak da adlandırılır. Güneş ışığı gibi geniş alana sahip doğal bir ışığın kullanılması, görünür ışık altında faaliyet gösteren fotokatalistlerin geliştirilmesi en önemli stratejilerden biridir. Ohno ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada, S (S^{4+}) kullanılarak ile kimyasal olarak modifiye edilmiş titanyum dioksit fotokatalistler hazırlanmıştır. Bunların görünür ışıkta güçlü absorbsiyon gösterdiği ve sulu solüsyonlar içindeki metilen mavisi, 2-propanol gibi bileşiklerin indirgenmesinde yüksek aktiviteler gösterdiği bildirilmiştir. Cheng ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan başka bir çalışmada, görünür ışığa yanıt veren çinko ferrit-yüklü titanyum fotokatalistler ($TiO_2(ZnFe_2O_4)$) sol-jel metodu ile hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. DRS (yayılmış yansıma spektrokopi cihazı) sonuçlarıyla $TiO_2(ZnFe_2O_4)$'ün absorbsiyon sınırının yüklenmemiş titanyuma kıyasla görünür spektrum alanına kaydığını gösterilmiştir. Fotokatalitik çalışmaların sonuçlarının $TiO_2(ZnFe_2O_4)$ tozunun metil orange'ı (MO) görünür ışık ışınlaması altında etkin biçimde foto-indirgeyebildiğini gösterdiği bildirilmiştir. Xie ve Yuan (2004) tarafından yapılan çalışmada ise kimyasal çöktürme yöntemiyle TiO_2 solüsyonlarına Nd^{+3} iyonları dop edilmiştir. AFM analizleri sonucunda sol partiküllerinin düzgün bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Nd^{+3}'un fotokatalitik etkisinin görünür ışıkta solüsyondaki fenolün fotoindirgenmesiyle oluştuğu saptanmıştır.100 mg fenol konsantrasyonun 2 saat fotokatalizi sonucunda 5,29 mg/lt'ye düştüğü bulunmuştur. Bu sonuç Nd^{+3} nanopartiküllerinin görünür ışıkta fotokatalitik etki göstermesinin nedeni olarak açıklanmıştır. Çalışmamızda ise TiO_2 ince filmleri üzerindeki *E. coli* bakterilerine karşı fotokatalitik aktivite oluşturmak için UVA

(365 nm 20 W'lık siyah ışık) kullanılmıştır. Görünür ışık altında TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmemiştir. Elde edilen sonuçlardan ışığın fotokatalitik etkinin oluşması için gerekli olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç Ohno ve arkadaşları (2004), Cheng ve arkadaşları, (2004) Xie ve Yuan (2004) bulgularını desteklemektedir.

Li ve Logan tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, cam ve kuvars yüzeylerin biyolojik kirlenmesinin, bu yüzeylerin TiO_2 veya SnO_2 gibi fotokatalitik olarak aktif metal oksitlerle kaplandığında azaldığını gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada 8 bakteri strainin 254 nm dalga boyundaki (UVC) ya da 340 nm'deki UVA ışığına maruz bırakıldığı belirtilmiştir. Daha sonra bu iki metal oksitin ve UV ışığının bakteri adhezyonuna olan etkisi araştırılmıştır.TiO_2 kaplı yüzeylerin, hem 254 nm'de ve 340 nm'de fotokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Suyun temas açısının $59^{\circ} \pm$ <2'den <5°'ye düşmesi bu aktivitenin kanıtı olarak gösterilmiştir.SnO_2 ile kaplanmış yüzeylerin su temas açısının 254 nm'de bir azalma gösterdiği buna karşılık kaplanmayan yüzeylerde herhangi bir etkinin oluşmadığı gözlemlenmiştir. TiO_2 ve SnO_2 yüzeylerine UV ışığının öncelikli etkisinin hidrofobik olan yüzeyleri hidrofilik yapması olduğu belirtilmiştir. UVA (340 nm) veya UVC (254 nm) ışığı TiO_2 yüzeyini hidrofilik yaparken SnO_2 yüzeyini sadece UVC ışığı hidrofilik yaptığı gözlemlenmiştir. UVA ışığının hidrofobisiteyi azaltmasıyla, TiO_2 yüzeyindeki 8 bakteri strainin adezyonunu % 10'dan % 43'e kadar düşürdüğü belirtilmiştir. UVC ışığının TiO_2 ve SnO_2 yüzeylerindeki bakteriyel adezyonu % 10'dan % 50'ye kadar azalttığı saptanmıştır. Araştırmacıların elde ettiği sonuçlarla, UV ışığı aracılığıyla fotokatalizin yüzey hidrofobisitesinin değiştirebileceği ve böylece de yüzeye tutunan bakteri sayısının azaltılabileceği gösterilmiştir. Kullanılan 8 bakteri

strainin yüzeye adezyonundaki azalmasının UV ışığına maruz kalmasına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. UVA ışığı ile muamele sonucunda *Bacillus subtilis* 7003'un % 40, *E. coli* JM 109'un % 17'sı, *E. coli* D21F2'nın % 50'sı, *P. aureginosa* PA0300'un % 29'u elemine olduğu saptanmıştır. Genel olarak daha az yapışan bakterilerde daha çok tutunma kaybı saptanmıştır**.** Çalışmamızda, farklı TiO_2 ince filmleri 30 dk. aralıklarla 2 saat UVA (365 nm) ışığa maruz bırakılmıştır. 2 saat karanlıkta bekletilen TiO_2 ince filmlerinde bakteriyel inhibisyon oranı % 26,08 iken, 2 saat UVA ışığına maruz kalmış TiO_2 ince filmlerinde bu oran % 95,21 olarak saptanmıştır. Bu da antibakteriyel etkinin oluşabilmesi için UV ışığın gerekli olduğunu göstermiştir. Kontrol olarak kaplanmayan camlar 60 dakika UVA ışığına bırakıldığında bakteriyel inhibisyon oranı % 34,78 saptanırken aynı ışınlama süresinde kaplanan camlarda bu oran % 74,34 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Li ve Logan (2005) bilgilerini de doğrulamıştır.

Rincon ve Pulgarin'ın 2003 yılında yaptıkları çalışmada, TiO_2 varlığında veya yokluğunda *E. coli* üzerine güneş ışığının bakterisidal etkisinde iki bağımsız kinetik adım gözlemlemişlerdir. TiO_2 yokluğunda, bakteriyel yıkımın ışıklandırmanın ilk saati boyunca oldukça yavaş olduğu ve inaktivasyonun oranının arttığı görülmüştür. Stres altındaki hücrelerde, UV ile teşviklenen bakterinin savunma mekanizmasının ışıkla muamelenin ilk adımı boyunca ışığın etkisini azalttığı belirtilmiştir. Bakterilerde bulunan enzimlerin pirimidinlerin zararlı UV ışığı nedeniyle fotodimerizasyonunu monomerik pirimidinleri yeniden oluşturmak suretiyle giderdiği açıklanmıştır. Buna karşılık bu durumun TiO_2 varlığında gerçekleşmediği saptanmıştır. TiO_2 varlığında oluşan $^{\cdot}OH$ radikalinin bakterilerin kendi savunma mekanizmasını hızlı bir şekilde bloke ettiği saptanmıştır. Denemelerimizde TiO_2 ile kaplanmayan kontrol amacıyla 30 dakika

aralıklarla 2 saat UV ışığına maruz bırakılmış cam plaklarda ise bakteriyel inhibisyon oranında önce belirli oranlarda artış gözlemlenmiştir. Fakat 2 saat UV ışınlamasından sonra bakteriyel inhibisyon oranında azalma saptanmıştır. UV ışığına maruz kalmış TiO_2 ile kaplanmayan bazı cam plaklarda saptanan bakteriyel inbisyondaki belirli orandaki artışın ardından azalmasının bakterilerin kendi savunma mekanizmasının kaynaklandığı düşünülmüştür. Bulduğumuz sonuçlar Rincon ve Pulgarin'ın (2003) bulgularına uygunluk göstermektedir.

6. ÖNERİLER

Son zamanlarda TiO_2 fotokatalistleri çevrenin temizlenmesinde yardımcı olmaları açısından işlevsel materyal olarak dikkat çekmişlerdir. Işınlamış TiO_2 fotokatalistleri oksidasyon aracılığıyla organik komponentleri dekompoze etmişlerdir. Bu tip bir fotokatalitik oksidasyon kompenetlerden meydana gelen mikroorganizmaların zarar görmesine sebep olmaktadır (Kikuchi ve ark.,2003). Bu nedenle fotokatalistlerin antibakteriyel özelliklere sahip materyallerin yapımında uygulama bulacakları umulmaktadır. Bu bilgilerin ışığında; TiO_2, PEG/TiO_2, Fe/TiO_2, Fe/PEG/TiO_2, Cu/TiO_2, Cu/PEG/TiO_2 olacak şekilde farklı ince filmlerin *E. coli'*ye karşı antibakteriyel etkisi incelenmiştir. Çalışmamızda aşağıdaki önerilerin uygulanmasıyla verimlilik düzeyinin daha da artacağı düşünülmektedir.

1) Cam plakların iyi bir temizleme işleminden geçmesi sağlanabilir. Kaplama solüsyonuna stabilize edici ajanlar konularak stabile olması sağlanabilir.

2) Sol jel daldırma yönteminde prekürsör maddeler değiştirilerek farklı sol içerikleri hazırlanabilir. Bu soller kullanılarak elde edilen ince filmlerin antibakteriyel etkisi incelenerek karşılaştırma yapılabilir.

3) Sol jelde kaplama yöntemi değiştirilerek daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Sabit rulo daldırma yöntemiyle solün tamamı kullanılabilir.Döndürme yöntemi ile çatlak içermeyen düzgün ince filmler elde

edilebilir. Böylece daldırma yönteminde karşılaşılan cam plakların kenarlarında görülen çatlaklar ve sol kayıpları engellenebilir.

4) Kaplama sayısı değiştirilerek elde edilen TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitesi karşılaştırılabilir.

5) Bu çalışmanın UV ışığı yerine gün ışığı kullanılarak yapılması antibakteriyel ajan olarak kullanılma alanlarını artırması açısından önemlidir. Bunun için TiO_2 ince filmlerinin fotokatalitik aktivitesi gün ışığına maruz bırakılarak değerlendirilebilir.

6) Metal dop edilen TiO_2 ince filmlerinin kalsinasyon sıcaklıkları 50ºC aralıklarla rutil piki elde edilene kadar artırılarak en yüksek anataz pik yoğunluğa sahip ince filmler seçilebilir.

7) PEG'ın farklı molekül ağırlıkları ve miktarları kaplama solüsyuna ilave edilerek fotokatalitik aktivitenin en yüksek olduğu PEG seçilebilir. Bulunan PEG molekül ağırlığı ve miktarı kullanılarak fotokatalitik aktivite daha da artırılabilir.

8) Fe doplu kaplama solüsyonuna stabilize edici ajanlar konularak TiO_2 kafesi içinde kalması sağlanarak fotokatalitik aktivite arttırılabilir.

9) Elde edilen ince filmlerin farklı mikroorganizmalara karşı antibakteriyel etkisi değerlendirilebilir.

10) Elde edilen TiO_2 ince filmler defalarca mikrobiyal testlere tabii tutularak mekanizmanın sürekliliği denebilir.

11) Elde edilen TiO_2 ince filmler defalarca yıkanarak XRD analizleri yapılarak filmlerin bozulma durumu tespit edilebilir. Daha sonra bu filmlerin SEM ve AFM ölçümleri yapılarak yüzey yapılarındaki değişim gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Amezaga-Madrid, P., Nevarez-Moorillon, G.V., Orrantia-Borunda, E., Miki-Yoshida, M., 2002, Photoinduced Bactericidal Activity Against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO_2 Based Thin Films, FEMS Microbiolgy Letters 211, 183-188.

Amezaga-Madrid, P., Silveyra –Morales, Cordoba-Fierro, L., Nevarez-Moorillon, G.V., Miki-Yoshida, M., Orrant, a-Borunda, E., Solis, F.J., 2003, TEM Evidence of Ultrastructural Alteration on *Pseudomonas aeruginosa* by Photocatalytic TiO_2 Thin Films, Journal of Photochemistry and Photobiology B: 70, 45-50.

Arana, J., Dona-Rodriguez, J. M., Gonzalez-Diaz, O., Tello Rendon, E., Herrera Melian, J. A., Colon, G., Navio, J. A., Perez Pena, J., 2004, Gas-phase Ethanol Photocatalytic Degradation Study with TiO_2 Doped with Fe, Pd and Cu, Journal of Molecular Catalysis A; Chemical 215, 153-160.

Balaban, M., 2006, ZrO_2 İnce Filmlerinin Elde Edilmesi, Daldırma-Kaplama Yöntemi İle Biriktirilmesi ve Karakterizasyonu, Bitirme Çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K., Raj, B., 2006, Physics and Chemistry of Photocatalytic Titanium dioxide: Visualization of Bactericidal Activity Using Atomic Force Microscopy, Current Science, Vol. 90, NO.10, 1378–1383.

Bessekhouad, Y., Robert, D., Weber, J. V; Chaoui, N., 2004, Effect of Alkaline-Doped TiO_2 on Photocatalytic Efficiency, Journal of Photochemistry and Photochemistry and Photobiology A; Chemistry 167, 49-57.

Blake, D.M., Maness, P.C., Huang, Z., Wolfrum, E.J. and Huang, J., 1999, Application of The Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and The Killing of Cancer Cells, Separation and Purification Methods, Volume 28 (1), 1-50.

Brinker, J. C., Hurd, K.J. 1988, Ward in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, eds. J.D. Mackenzie and D.R. 4 Ulrich, Wiley, New York, 223.

Bu, S., Jin Z., Liu X., Du, H., Cheng, Z. J., 2004, Preparation and Formation Mechanism of Porous TiO_2 Films Using PEG and Alcohol Solvent as Double-Templates, Journal of Sol-Gel Science and Techonology 30, 239-248.

Bu, S.J., Jin, Z.G., Liu, X.X., Yang, L.R., Cheng, Z.J., 2005, Synthesis of TiO_2 Porous Thin Films By Polyethylene Glycol Templating and Chemistry of the Process, Journal of the European Ceramic Society 25, 673-679.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Cabiscol, E., Tamarit, J., Ros, J., 2000, Oxidative Stress in Bacteria and Protein Damage by Reactive Oxygen Species, Internatlion Microbioloy, 3 , 3-8.

Cai, R., Kubota, Y., Fujishima, A., 2003, Effect of Copper Ions on the Formation of Hydrogen Peroxide From Photocatalytic Titanium Dioxide Particles, Journal of Catalysis 219, 214-218.

Ceylan, Z., 2002, Güneş Işınımlı Fotooksidasyonlar ve İnce Film Teknolojisi Çalışmaları, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güneş Enerjisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Bornova-İzmir.

Chan, A.H.C., Porter, J.F., Barford, J.P. and Chan, C.K., 2002, Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity of TiO_2 Coatings for Photocatalytic Oxidation of Benzoic Acid, Journal Materials Research, Vol.17, No.7, 1758-1764.

Chen, B.T., 2004, Investigation of the Solvent-evaporation Effect on Spin Coating of Thin Films, Polymer Engineering and Science, Vol.23, 399-403.

Cheng, P., Li, W., Zhou, T., Jin, Y., Gu, M., 2004, Physical and Photocatalytic Properties of Zinc Ferrite Doped Titania Under Visible Light Irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry 168, 97-101.

Choi, Y., Yamamoto, S., Umebayashi, T., Yoshikawa, M., 2004, Fabrication and Characterization of Anatase TiO_2 Thin Film on Glass Substrate Grown by Pulsed Laser Deposition, Solid State Ionics 172, 105-108.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Chumanov, G., 2005, Plasmon Sensitized TiO_2 Nanoparticles as a Novel Photocatalyst for Solar Applications, Department of Chemistry, Clemson University, Clemson, SC 29634.

Cullity, 1978, Elements of X Ray Dıffraction Second Edition Addısıon-Wesley Publishing Company, 35.

Çağlar, Ö., 1999, The Preparation, Characterization and Sintering of Nanocrystalline Ceramics, Master of Science, Izmir Institute of Technology, Materials Science and Engineering Department, Izmir, Turkey.

Feng, Z., Kaiming, L, Guoliang, W., Hua, S., Anmin, H., 2004, Crystallization Behavior of Li^+–doped SiO_2–TiO_2 Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating, Journal of Crystal Growth 264, 297-301.

Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000, Titanium dioxide Photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1-21.

Gollwitzer, H., Heidenau, F., Stenzel, F., Haenle, M., Zeigler, G., Mittelmeier, W., 2003, Abiocompatible Sol*Gel Derived Titania Coating for Medical Implants with Antibacterial Properties, 18th European Conference on Biomaterials, Stuttgart, Germany, 1-4.

Guo, B., Liu, Z., Hong, L., Jiang, H., 2005, Sol-Gel Derived Photocatalytic Porous TiO_2 Thin Films, Surface and Coatings Technology 198, 24-29.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Hamid, M.A. and Rahman, I.A., 2003, Preparation of Titaniun Dioxide (TiO_2) Thin Films by Sol Gel Dip Coating Method, Malaysian Journal of Chemistry, Vol.5, No.1, 086-091.

He, C., Yu, Y., Hu, X., Larbot, A., 2002, Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films, Applied Surface Science 200, 239-247.

Hsu, C.L., Sheu, D.C., 2004, Disinfection Ability of TiO_2-Containing Coating, Thesis for Master of Science Department of Bioengineering, Tatung University, Taipei, Taiwan.

Huang, N., Xiao, Z., Huang, D., Yuan, C., 1998, Photochemical Disingection of *Escherichia coli* with a TiO_2 Colloid Solution and a Self-Assembled TiO_2 Thin Film, Supramolecular Science Volume 5 Numbers 5-6, 559-564.

Huang, Z., Maness, P.C., Blake, D:M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L., Jacoby, W.A., 2000, Bactericidal Mode of Titanium dioxide Photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry 130, 163-170.

Jacoby, W.A., Maness, P.C., Wolfrum, E.J., Blake, D.M., and Fennel, J.A., 1998, Mineralization of Bacterial Cell Mass on a Photocatalytic Surface in Air, Environmental Science Technology 32, 2650-2653.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Kajihara, K., Yao, T., 1998, Macroporous Morphology of the Titania Films Prepared by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly (Ethylene Glycol). J. Effect of Humidity, Journal of Sol-Gel Science and Technology 12, 185-192.

Kao, W.H., Sheu, D.C., 2004, Bacterial Inactivation By Titanium Oxide Contained Coating Under Household Fluorescent Light Irradiation, Thesis for Master of Science Department of Bioengineering, Tatung University, Taipei, Taiwan,1-35.

Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., 1997, Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO_2 Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible for the Effect, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 106, 51-56.

Kim, B., Kim, D., Cho, D., Cho, S., 2003, Bactericidal Effect of TiO_2 Photocatalyst on Selected Food-Borne Pathogenic Bacteria, Chemosphere 52, 277-281.

Kobasa, I.M., 2004, Semi-Conductive Materials Based on the Titanium Dioxide Doped with Zinc: Catalytic Activity for Copper Deposition and Effect of UV-Irradiation, Polish Journal Chemistry, 78, 553-560.

Kuhn, K.P., Chaberny, I.F., Massholder, K., Stickler, M., Benz, V.W., Sonntag, H.G., Erdinger, L., 2003, Disinfection of Surfaces by Photocatalytic Oxidation with Titanium Dioxide and UVA Light, Chemosphere 53(1):71-77.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Kurumlu, Z., 1998, Ultraviyole ve Ultraviyoleden Korunma, Türkiye Klinik Kozmetoloji 1, 75-82.

Landau, D., Levich, G., 1942, Acta Physiochim, 117, 42-54.

Lee, H. J., Kang, M., Choung, S. J., Ogino, K., Miyata, S., Kim, M. S., Park, Y. J., Kim, J. B., 2004a, The Preparation of TiO_2 Nanometer Photocatalyst Film by a Hydrothermal Method and its Sterilization Performance For *Giardia Lamblia*, Water Research 38, 713-719.

Lee, S.H., Pumprueg, S., Modgil, B., Sigmund, W., 2004b, Inactivation of Bacterial Endospores by Photocatalytic Nanocomposites, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1-6.

Lee, Y.C., Hong, P.Y., Lee, H.Y., Kim, H., Jung, J. Y., Ko, H. K., Jung, S.H, Hong, K. S., 2003, Journal of Colloid and Interface Science 267, 127-131.

Li, B., Logan, B. E., 2005, The İmpact of Ultraviolet Light on Bacterial Adhesion to Glass and Metal oxide-Coated Surface, Colloids and Surfaces B; Biointerfaces 41, 153-161.

Li, M., Sheu, D. C., 2004, Influences of Preparatıon Conditions on Bactericidal Efficacy of TiO_2 Containing Coating, Thesis for Master of Science Department of Bioengineering Tatung University, 1-55.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Liqiang, J., Xiaojun, S., Baifu, X., Baiqi, W., Weimn, C., Honggang, F., 2004, The Preparation and Charecterization of La Doped TiO_2 Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity, Journal of Solid Chemistry 177, 3375-3382.

Liu, G., Zhang, X., Xu, Y., Niu, X., Zheng, L., Ding, X., 2004, Effect of $ZnFe_2O_4$ Doping on the Photocatalytic Activity of TiO_2, Chemosophere 55, 1287-1291.

Maneerat, C., Hayata, Y., 2005, Antifungal Activity of TiO_2 Photocatalysis Against *Penicillium expansum* in Vitro and in Fruit Tests, International Journal of Food Microbiology, 250-255.

Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Jacoby, W.A., 1999, Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO_2 Reaction: Toward an Understanding of Its Killing Mechanism, Applied and Environmental Microbiology, Sept. 4094-4098.

Matsunaga, T., Tomada, R, Nakajima, T., ande Wake, H., 1985, Photochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders, FEMS Microbiology Letters 29, 211-214.

Miao, L., Tanemura, S., Kondo, Y., Iwata, M., Shoichi, T., Kaneko, K., 2004, Microstructure and Bactericidal Ability of Photocatalytic TiO_2 Thin Films Prepared by rf Helicon Magnetron Sputtering, Applied Surface Science 238, 125-131.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Ming-fang, X., Shan, L., Xin-man, C., Yan-zhi, P., 2006, Studies on Characteristics of Nanostructure of N-TiO_2 thin Films and Photo-Bactericidal Action, Xu et.al, J Zhejiang University Science B 7(7): 586-590.

Mori, K., 2005, Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis, KONA No. 23, 205-214.

Negishi, N., Takeuchi, K., Ibusuki, T., 1998, Preparation of the TiO_2 Thin Film Photocatalyst by the Dip-Coating Process, Journal of Sol-Gel Science and Technology 12, 691-694.

Negishi, N., Takeuchi, K., Ibusuki, T., 1998, Surface Structure of the TiO_2 Thin Film Photocatalyst, Journal of Materials Science 33, 5789-5794.

Negishi, N., Teakeuchi, T., Ibusuki, T., 1999, The Microstructure of TiO_2 Photocatalyst Thin Films .Journal of Materials Science Letters 18, 515-518.

Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K, Mitsui, T., Matsumura, M., 2004, Preparation of S-doped TiO_2 Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light, 2004, Applied Catalysis A: General 265, 115-121.

Park, J. K., Kim, H. K., 2002, Preparation and Characterization of Hydrophilic TiO_2 Film, Bulletin Korean Chemical Society, Vol. 23, No.5, 745-748.

Piera, E., Tejeder, I. M., Zorn, E.M. Anderson, A.M., 2003, Applied Catalysis B: Environmental 46, 671-685.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Prassas, M., Hench, L.L., 1984: Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites; eds. L.L Hench and D.R. Ulrich, (John Wiley & Sons: New York), 100-125.

Rincon, A.G., Pulgarin, C., 2003, Photocatalytic Inactivation of *E. coli*: Effect of (Continuous-Intermittent) Light Intensiti and of (Suspended-Fixed) TiO_2 Concentration, Applied Catalysis B: Environmental 44, 263-284.

Saito, T., Iwase, T., Morioka,T.,1992, Mode of Photocatalytic Bactericidal Action of Powdered Semiconductor TiO_2 on Mutans Streptococci, Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology 14**:**369-379.

Sen, S., Mahanty, S., Roy, S., Heintz, O., Bourgeois, S., Chaumont, D., 2005, Investigation on Sol-Gel Synthesized Ag-doped TiO_2 Cermet Thin Films, The Solid Films 474, 245-249.

Seven, Ö., 2003, Sulu Ortamda İşık ile Organik ve Mikrobiyolojik Materyallerin Fotooksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsu, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, Bornova.

Shah, S. I., Li, W., Huang, C. P., Jung, O., Ni, C., 2002, Study of Nd^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{4+} and Fe^{3+} Dopant Effect on Photoreactivity of TiO_2 Nanoparticles, Pnas April 30 Vol. 99. supp.2, 6482-6486.

Smırnova, N., Eremenko, A., Rusına, O., 2001, Synthesis and Characterization of Photocatalytic Porous Fe^{3+} / TiO_2 Layers and Glass, Journal of Sol-Gel Science and Technology 21, 109-113.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Sonawane, R.S., Hegde, S.G., Dongare, M.K., 2002, Preparation of Titanium (IV) Oxide Thin Film Photocatalyst By Sol-Gel Dip Coating, Materials Chemistry and Physics 77, 744-750.

Sonawane, R.S., Kale, B.B., Dongare, M.K., 2004, Preparation and Photo-Catalytic Activity of Fe-TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating, Materials Chemistry and Physics 85, 52-57.

Song, K.Y., Kwon, Y.T., Choi, G.J. and Lee, W.I., 1999, Photocatalytic Activity of Cu/TiO_2 with Oxidation State of Surface-Loaded Copper, Bulletin Korean Chemistry Society, Vol. 20, No.8, 957-960.

Strawbridge, P., James, F., 1986, Thin Silica Films Prepared By Dip Coating, Journal of Non-Crystalline Solids, 82, 366-372.

Suda, Y., Kawasa, H., Ueda, T., Ohshima, T., 2004, Preparation of High Quality Nitrogen Doped TiO_2 Thin Film as a Photocatalyst Using a Pulsed Laser Deposition Method, The Solid Films 453-454, 162-166.

Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2003a, Bactericidal Activity of Copper-Deposited TiO_2 Thin Film under Weak UV Light Illumination, Environmental Science Technology Oct. 15; 37 (20), 4785-4790.

Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., 1998, Bactericidal and Detoxification Effects of TiO_2 Thin Film Pohotocatalysts, Environmental Science and Technology Vol. 32, No 5, 726-728.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2003b, Studies of Photokilling on Bacteria on TiO_2 Thin Film, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156, 227-233.

Tamer, A. Ü., Uçar, F., Ünver, E., Karaboz, İ., Bursalıoğlu, M., Oğultekin, R., 1989, 3. ve 4. Sınıf Mikrobiyoloji Laboratuar Kılavuzu, Anadolu Üniversitesi Eğitim Sağlık ve Bilimsel Araştırma Çalışmaları Vakfı Yayınları No. 74.

Trapalis, C.C., Kevanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., A.Szatvanyi, Gartner, M., 2003, TiO_2 (Fe^{3+}) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties, Thin Solid Films 433, 186-190.

Vujıcıc S. N., Musıc, S., Gotıc, M., Ivanda, M., Popovıc, S., 2004, Synthesis and Microstructural Properties of Fe-TiO_2 Nanocrytalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method, Journal of Sol-Gel Science and Technology 30, 5-19.

Wang, Y. L., Zhang, K. Y., 2001, Study of Growth Morphology of TiO_2 Thin films by AFM and TEM, Surface and Coating Technology 140, 155-160.

Wang, Y. M., Liu, S. W., Wang, S. F., Gu, F., Gai, X. Z., Cui, P. X., Pan, J., 2004, Preparation and Photocatalytic Properties of Zr^{4+}–Doped TiO_2 Nanocrystals, Journal of Molecular Catalysis A; Chemical 215, 137-142.

Xie, Y., Yuan, C., 2004, Photocatalysis of Neodymium Ion Modified TiO_2 sol Under Visible Light Irradiation, Applied Surface Science 221, 17-24.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

Yu, J., Zhao, X., Du, J., Chen, W., 2000, Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO_2 Anatase Coating by Sol-Gel Processing, Journal of Sol-Gel Science and Technology 17, 163-171.

Zhang, W., Li, Y., Zhu, S., Wang, F., 2004, Copper Doping in Titanium Oxide Catalyst Film Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering, Catalysis Today, 93-95, 589-594.

Zheng, S. K., Wang, T. M., Wang, C., Xiang, G., 2002, Photocatalytic Activity Study of TiO_2 Thin Films with and without Fe Ion Implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 187, 479-484.

ÖZGEÇMİŞ

Figen Özyıldız, 21.03.1974 yılında Mardin'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmir'de tamamladı. 1996 yılında Biyoloji Bölümünün Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim Dalından birincilikle mezun olup, Biyolog ünvanını aldı. 1996-2001 yılları arasında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji bölümü Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim dalındaki yüksek lisans eğitimini "Turşunun Olgunlaştırılmasında Kullanılan *Lactobacillus plantarum*'un En İyi Gelişim Or+amının Saptanması" konulu tez ile tamamladı. 1996 yılında Ordu'da sınıf öğretmeni olarak göreve başladı. Halen Bornova Anadolu Lisesinde Biyoloji Öğretmeni olarak görevine devam etmektedir.