



**FOTOKATALİTİK İLAÇ OKSİDASYONU İÇİN TiO₂ VE
ZnO YARI İLETKENLERİNİN KİTOSAN
POLİMERİNDEN HAZIRLANAN AZOT KATKILI
KARBON KUANTUM NOKTALARLA (N-CQDs)
DEKORE EDİLMESİ VE PERFORMANSININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yılmaz ATEŞ

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Doktora Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

2023

(Her hakkı saklıdır)

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

**FOTOKATALİTİK İLAÇ OKSİDASYONU İÇİN TiO₂ VE ZnO YARI
İLETKENLERİNİN KİTOSAN POLİMERİNDEN HAZIRLANAN AZOT KATKILI
KARBON KUANTUM NOKTALARLA (N-CQDs) DEKORE EDİLMESİ VE
PERFONMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

(Decorating TiO₂ and ZnO Semiconductors With Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots (N-CQDs) Prepared From Chitosan Polymer For Photocatalytic Pharmaceutical Oxidation And Evaluating Their Performance)

DOKTORA TEZİ

Yılmaz ATEŞ

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Erzurum
Aralık, 2023

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**FOTOKATALİTİK İLAÇ OKSİDASYONU İÇİN TiO₂ VE ZnO YARI İLETKENLERİNİN
KİTOSAN POLİMERİNDEN HAZIRLANAN AZOT KATKILI KARBON KUANTUM
NOKTALARLA (N-CQDS) DEKORE EDİLMESİ VE PERFORMANSININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında, Yılmaz ATEŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 25/12/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Kimya Bilim Dalı'nda doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Semra KARACA Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Yavuz ONGANER Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Önder METİN Koç. Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ Kilis 7 Aralık Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır

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

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü
Aslı Islak İmzalıdır

Bu Çalışma Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi (BAP) projesi ve YÖK 100/2000 Doktora Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: FHD-2021-8950

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında sunulan ‘‘Fotokatalitik İlaç Oksidasyonu İçin TiO₂ ve ZnO Yarı İletkenlerinin Kitosan Polimerinden Hazırlanan Azot Katkılı Karbon Kuantum Noktalarla (N-CQDs) Dekore Edilmesi ve Performansının Değerlendirilmesi’’ başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakça da gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	20	30
Materyal ve Metot	11	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	5	20
Sonuçlar ve Öneriler	18	20
Tezin Geneli	17	25

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

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

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Yılmaz ATEŞ	Prof. Dr. Semra KARACA
28.12.2023	28.12.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

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

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

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

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu eser, Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi (BAP) (FHD-2021-8950) projeleri kapsamında desteklenmiş olup, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Semra **KARACA** yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen ve her an yanımda olan, bilgi ve birikimlerinden her zaman faydalandığım, her zaman hoşgörü ve güler yüz gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Semra **KARACA**'ya derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bilimsel çalışmalarımın her aşamasında katkıda bulunan, karşılaştığım sorunlarla yakından ve içtenlikle ilgilenen Sayın Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN **YURTCAN**'a, Sayın Prof. Dr. Elif **ÇADIRCI**'ya, Doç. Dr. Önder **METİN**'e ve Sayın Doç. Dr. Özkan **AÇIŞLI**'ya derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmaya verdikleri maddi desteklerinden dolayı Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi'ne (BAP) ve bilimsel araştırma için bu nezih ortamın oluşturulmasına katkı sağlayan Atatürk Üniversitesi ve tüm idarecilerimize teşekkür ederim.

Doktora yurt içi burs olanaklarından dolayı sağladığı maddi destekten dolayı YÖK 100/2000 Doktora Burs Programı ile sağladığı maddi destekten dolayı Yüksek Öğretim Kurumu (YÖK)'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bilgi birikimlerinden faydalandığım çalışma arkadaşlarım Sayın Dr. Emrah **POLAT**'a, Sayın Dr. SOLOMON BEZABEH **KASSA**'ya, Sayın Dr. Melike **KARACA**'ya, Sayın Dr. Canan **KARACA**'ya ve ayrıca Kimya Bölümü öğretim üye ve elemanlarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca en büyük destekçilerim olan annem Zive ve babam Ahmet **ATEŞ**'e, ayrıca bu süreç boyunca, manevi anlamda bana sürekli olarak destek olan ve her an yanımda hissettiğim kıymetli eşim Neyran **ATEŞ**'e, oğlum Furkan Said **ATEŞ**'e ve kızım Betül Beren **ATEŞ**'e derin bir minnettarlıkla teşekkür etmek isterim.

Yılmaz ATEŞ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

FOTOKATALİTİK İLAÇ OKSİDASYONU İÇİN TiO₂ VE ZnO YARI İLETKENLERİNİN KİTOSAN POLİMERİNDEN HAZIRLANAN AZOT KATKILI KARBON KUANTUM NOKTALARLA (N-CQDs) DEKORE EDİLMESİ VE PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Yılmaz ATEŞ

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Amaç: Bu tez çalışmasında etkinliği yüksek yeni nesil katalizör sentezlemek için doğal bir polimer olan kitosandan yararlanılarak hidrotermal yöntemle hazırladığımız azot ilave edilmiş karbon kuantum noktaların (N-CQDs) hidrotermal yöntemle sentezi, daha sonra buna ZnO ve TiO₂ gibi yarı iletkenlerin yine hidrotermal yöntemle katkılanmasıyla N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/ZnO katalizörlerinin sentezi ve hazırladığımız bu katalizörlerin sulu çözeltilerden antibiyotik sınıfından bir ilaç olan siprofloksasin gideriminde fotokatalitik aktivitesi değerlendirildi.

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

Bulgular: Yapılan analitik analizlerden boyutları 10 nm altında olan hidrotermal yöntemle hazırladığımız azot doplanmış karbon kuantum noktaların başarıyla sentezlendiği, sentezlenen N-CQDs'lerin TiO₂ ve ZnO üzerinde immobilize edilmesiyle N-CQDs/ZnO ve N-CQDs/TiO₂ sentezlerinin gerçekleştiği anlaşıldı. Katalizörlerin ilaç gideriminde göstermiş olduğu fotokatalitik aktivitelerinin tekli ve ikili yapıya göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. UVA ışınması altında 180 dakikalık reaksiyon süresinde N-CQDs/TiO₂ nanokatalizörüyle SİP giderim etkinliğinin % 83,91, N-CQDs/ZnO nanaokatalizörüyle ise 120 dk sonunda %78,11 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

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

Anahtar Kelimeler: Azot katkılı karbon kuantum noktalar, TiO₂, ZnO, S-şema heteroeklem, Fotokataliz, Siproflaksasin, kitosan

Aralık 2023, 121 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

DECORATING TiO₂ and ZnO SEMİCONDUCTORS with NITROGEN-DOPED CARBON QUANTUM DOTS (N-CQDS) PREPARED FROM CHITOSAN POLYMER FOR PHOTOCATALYTIC PHARMACEUTICAL OXIDATION AND EVALUATING THEIR PERFORMNANCE

Yılmaz ATEŞ

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

Purpose: In this thesis study, we synthesized nitrogen-added carbon quantum dots (N-CQDs), which we prepared by the hydrothermal method, by using chitosan, a natural polymer, to synthesize a new generation catalyst with high efficiency, and then N-CQDs were formed by doping semiconductors such as ZnO and TiO₂ with the hydrothermal method. The synthesis of N-CQDs/TiO₂ and N-CQDs/ZnO catalysts and the photocatalytic activity of these catalysts in the removal of ciprofloxacin, an antibiotic class drug, from aqueous solutions were evaluated.

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

Findings: From the analytical analysis, it was understood that the nitrogen-doped carbon quantum dots prepared by the hydrothermal method with dimensions below 10 nm were successfully synthesized, and N-CQDs/ZnO and N-CQDs/TiO₂ synthesis were realized by immobilizing the synthesized N-CQDs on TiO₂ and ZnO. It was observed that the photocatalytic activities of the catalysts in drug removal were higher than those of single and binary structures. It was determined that the SIP removal efficiency was 83.91% with the N-CQDs/TiO₂ nanocatalyst in a reaction time of 180 minutes under UVA irradiation, and 78.11% with the N-CQDs/ZnO nanocatalyst at the end of 120 minutes.

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

Keywords: Nitrogen-doped carbon quantum dots, TiO₂, S-scheme heterojunction, Chitosan, Photocatalysis, Ciprofloxacin

September 2023, 121 sayfa

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
İlaç Kalıntıları ve Genel Özellikleri.....	4
İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) Su ve Atıksu Arıtımında Uygulamaları	5
Fotoliz	6
Ozonlama	6
Fenton oksidasyonu.....	6
Heterojen fotokataliz.....	7
Elektrokimyasal oksidasyon.....	7
İleri Oksidasyon Proseslerinin Avantajları	7
İleri Oksidasyon Proseslerinin (İOP) Sınıflandırılması	10
Nano Teknoloji.....	10
Karbon Kuantum Noktalarının (CQDs) Tarihçesi	12
Karbon Kuantum Noktalarının (CQDs) Özellikleri.....	13
Karbon Kuantum Noktalarının (CQDs) Sentezi	14
Yukarıdan Aşağıya Sentetik Yol.....	14
Kimyasal Ablasyon Yöntemi İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi	15
Elektrokimyasal Karbonizasyon ile CQD ların Sentezi	15
Kimyasal Oksidasyon Yöntemi ile CQD ların Sentezi	16
Karbon Kuantum Noktalarının Ultrasonik Sentez Yöntemi İle Sentezi	16
Aşağıdan Yukarıya Sentetik Yol.....	16
Mikrodalga Yöntemi İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi	16

Hidrotermal Yöntem İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi	17
Termal Bozunma Yöntemi İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi.....	17
Karbon Kuantum Noktaların Uygulama Alanları	18
Fotokataliz Nedir?.....	18
UV Işını İle Bağlantılı Sistemler.....	20
Ultraviyole (UV) Nedir ve türleri	20
UV-A Işını.....	20
UV-B Işını.....	20
UV-C Işını.....	20
Biyopolimerler	21
Nişasta.....	21
Selüloz.....	21
Kitin ve Kitosan	22
Doğal ve Bitkisel Ürünler Üzerinden Karbon Kuantum Noktalar Elde Etmek Amacıyla Yapılan Bazı Çalışmalar	22
MATERYAL VE METOT.....	40
Kullanılan Kimyasalların Özellikleri	40
Kullanılan yardımcı cihazlar	40
Deneysel Kısım	41
Katalizörlerin sentezi	41
Katalizörlerin Karakterizasyonu	44
Fotokataliz deneyleri.....	45
Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler	46
Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	46
X- ışını kırınımı (XRD).....	47
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	48
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	49
UV-Görünür absorpsiyon spektroskopisi.....	50
Floresans spektrotometresi.....	52
EDS (Enerji dağılımı X ışını spektroskopisi)	53
Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)	53
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	55
<i>N</i> -CQDs, TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve katalizörlerinin Karakterizasyonları	55
XRD analizi.....	55
TEM ve SEM/EDX analizi	57

FT-IR analizi	59
XPS analizi.....	61
BET analizi.....	63
SİP Gideriminde Farklı Proseslerin Karşılaştırılması	66
Operasyonel Parametrelerin, <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ Nanokompozitinin Varlığında Siprofloksasinin Fotokatalitik Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi	70
Katalizör miktarı	70
SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi	70
pH etkisi	71
Bant dizilimleri.....	73
Sönümleyicilerin etkisi.....	75
<i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO Nanokatalizörlerinin Yapısal Karakterizasyonu.....	78
XRD analizi.....	78
TEM ve SEM/EDX analizi	79
FT-IR analizi	81
XPS analizi.....	82
Katalizörlerin optik analizi.....	83
Fotokatalitik Prosesle Siprofloksasin Giderimi.....	85
Farklı Proseslerle SİP Gideriminin Karşılaştırılması	85
<i>N</i> -CQDs/ZnO Miktarının Etkisi.....	86
SİP başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak giderim etkinliğinin incelenmesi	87
SİP giderim etkinliğine pH etkisi	88
SİP giderim etkinliği üzerine farklı tuzların (radikal inhibitörü) etkisi	89
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	104

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. İleri Oksidasyon Prosesleri ve Reaksiyon Mekanizması.....	9
Tablo 2. Fotokataliz Prosesi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar	19
Tablo 3. Numunelerin Pozitron Ömürleri ve Yok Olma Yoğunlukları	27
Tablo 3. Kullanılan Kimyasallar.....	40
Tablo 4. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi	40
Tablo 5. Siprofloksasin Genel Yapısı	44
Tablo 6. Sentezlenen TiO ₂ , N-CQDs, N-CQDs/TiO ₂ Örneklerinin Dokusal Özellikleri.....	64
Tablo 7. SİP Bozunma Verimliliklerinin Bildirilen Farklı Fotokatalizörlerle Karşılaştırılması	77
Tablo 8. N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO Nanokompozitlerinin EDX Verileri (% ağırlık) ...	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Dünya da bulunan içilebilir su miktarı sadece yüzde iki olmasına rağmen, bu oran son yıllarda hızlı bir şekilde azalmaktadır	2
Şekil 2. Atık su arıtımı için kullanılan ileri oksidasyon prosesleri	10
Şekil 3. a. Keşif sıralamasına göre farklı karbon kuantum noktalar b. Karbon kuantum noktalarının yapısal tasviri	12
Şekil 4. Karbon kuantum noktalarının özelliklerinin tablo halinde sunumu	13
Şekil 5. Karbon Kuantum noktaların boyutlarının değişimiyle renklerinin değişimine örnek	14
Şekil 6. “Yukarıdan Aşağıya” ve “Aşağıdan Yukarıya” yöntemlerle karbon kuantum noktalarının sentezinin şema halinde gösterilmesi.....	14
Şekil 7. Optimum fotokatalitik koşullar altında elde edilen NST/CS nano-kompozitinin yeniden kullanılabilirliği	23
Şekil 8. CS-TiO ₂ nanokompozitinin Gram-pozitif bakteriye karşı antimikrobiyal aktivitesi (a) <u>Staphylococcus aureus</u> (MTCC 96) ve (b) <u>Streptococcus pneumonia</u> (MTCC 1936)–(A) Damıtılmış Su 100 µL, (B) Kitosan 10 µg, (C) CS-TiO ₂ nanokompoziti 10 µg, CS-TiO ₂ nanokompoziti 50 µg ve (D) CS-TiO ₂ nanokompoziti 100 µg.....	24
Şekil 9. (a) RB boyasının CTNC-MIP ve Kitosan üzerinde adsorpsiyonu ($C_0 = 50 \text{ mL} (3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$), karıştırma hızı 700 rpm ve $W = 0,02 \text{ g}$, temas süresi 60 dakikaydı. pH 5.0 idi). (b) CTNC MIP'nin yenilenme döngüleri. (c) <u>RB</u> , <u>AR</u> ve <u>MB'nin</u> tekstil atık suyundan uzaklaştırılması için CTNC MIP süreleri.....	25
Şekil 10. Görünür ışık ışınımı altında CS/gC ₃ N ₄ kompozitlerinde yük ayrımı ve transferinin şematik bir gösterimi.....	26
Şekil 11. Pb (II) adsorbe edilmemiş (öncesi) ve adsorbe edilmiş (sonra) numunelerdeki pozitron ömrü	27
Şekil 12. TiO ₂ nanopartikülünün ve sentezi gerçekleştirilen azot katkılı kitosan-TiO ₂ nanokompozitinin X-ışını kırınım gösterimi.....	28
Şekil 13. Karbon kuantum noktaları Ag ₂ S _KitosanAntibakteriyel ajan Nanokompozitler Dirençli bakteriler	29
Şekil 14. PSSMA ile işlevselleştirilmiş manyetik çapraz bağlı kitosan adsorbanın (FO@CC-PM) sentez yolu.....	30

Şekil 15. Farklı deney koşulları altında reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak 15 mg/L MO'nun renginin giderilmesi	31
Şekil 16. CS/MOF-235, MB ve MO'nun yapısı	32
Şekil 17. Farklı antibiyotiklerin varlığında CH-8'in floresan söndürmesi (a) ve AQY (b) (konsantrasyon: 2000 mg/L; pH: 8; söndürme süresi: 5 dakika; sıcaklık: 298 K) (Luo <i>et al.</i> 2022).....	33
Şekil 18. TiO ₂ /kitosan katmanlı cam elyafların EDX spektrumları.....	34
Şekil 19. (A) Farklı boya konsantrasyonlarında MB konsantrasyonundaki (C/Co) normalleştirilmiş değişiklikler: (a) ZnS-CHI/MB = 1,5; (b) ZnS-CHI/MB = 6; (c) ZnS-CHI/MB = 12. (B) ZnS-CHI/MB için C/Co eğrisi ve giderim etkinliği(1-C/Co) = 12; (Ek: MB'nin zamanla renk gidermesi)	35
Şekil 20. CD @ TiO ₂ nanohybrid ile pestisit, benzen ve fenol için fotokatalitik mekanizmaların şematik gösterimi	36
Şekil 21. 10 nm'de CD'nin TEM görüntüleri, parçacık boyutu dağılım histogramı ve kafes saçakları	36
Şekil 22. Hazırlandığı haliyle katalizörlerin (a) XRD difraktogramı; (b) TEM görüntüleri olarak hazırlanmış TiO ₂ ; (c) Cts/TiO ₂ -25; (d) Cts/TiO ₂ -25'in HRTEM görüntüsü (görüntü (d), görüntünün (c) kırmızı daire ile işaretlenmiş konumunun büyütülmesidir)	37
Şekil 23. Görünür ışık ışıması (420 nm < λ < 800 nm) altında hazırlanmış katalizörlerle RhB'nin fotokatalitik bozunması.....	38
Şekil 24. Armut suyundan karbon kuantum noktalarının (CQD) hem tek adımlı sentezinin şeması hem de bunların görünür ışıkla indüklenen boya bozunması ve algılama uygulamalarının şematik gösterimi	39
Şekil 25. N-CQD/TiO ₂ nanokompozitinin sentez akış şeması	42
Şekil 26. N-CQD/ZnO nanokompozitinin sentez akış şeması	44
Şekil 27. Fotokataliz deneylerinde kullanılan reaktörün şematik gösterimi	46
Şekil 28. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).	47
Şekil 29. XRD çalışma yöntemi. Saçılan X ışını yüzeyde parlar ve bir elektronik dedektör saçılan ışının yakalayarak kırınımı oluşturur	48
Şekil 30. TiO ₂ 'nin XRD kırınım grafiği	48
Şekil 31. İşlevselleştirilmiş CNT'lerin deneysel FTIR spektrumu, 400–1800 cm ⁻¹ (ek 2500–4000 cm ⁻¹) aralığında IR sinyalinin iletimindeki değişiklikleri gösterir	49
Şekil 32. XPS sistemi temel bileşenleri ve çalışma mekanizması	50

Şekil 33. UV görünür ışıklı spektrometrelerde kullanım ve çalışma şeması. (A) Tek ışıklı spektrofotometre ve (B) çift ışıklı spektrofotometre.....	51
Şekil 34. Temel hal ve uyarılmış halin spinleri.....	52
Şekil 35. Perrin-Jablonski diyagramı ve bir molekülün için fotofiziksel işlemler.....	53
Şekil 36. Sentez (A)TiO ₂ , (B) <i>N</i> -CQDs ve (C) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanokatalizörlerini X-ışını kırınım analizi	57
Şekil 37. <i>N</i> -CQDs(A) ve(B) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ örneklerinin temsili TEM görüntüleri	58
Şekil 38. Farklı büyütme oranlarına sahip <i>N</i> -CQDs (A,B), saf TiO ₂ (C) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ (D) nanokompozit örneklerinin SEM görüntüleri ve gelen (E) örneklerin karşılık EDX spektrumları	59
Şekil 39. TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanokompozit numunelerinin sentezinin FTIR spektrumu.....	61
Şekil 40. Hazırlanan <i>N</i> -CQDs, TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanokompozitinin (a) XPS survey spektrumları ve (b) <i>N</i> -CQDs için yüksek çözünürlüklü XPS N1s spektrumu.....	62
Şekil 41. (a) <i>N</i> -CQDs ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ 'nin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumları. (b) TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ 'nin yüksek çözünürlüklü Ti 2p XPS spektrumları. (c) <i>N</i> -CQDs, TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ 'nin yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumları.	63
Şekil 42. (A) TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanokompozitleri için N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, (B) Örneklerin karşılık gelen BJH gözenek boyutu dağılımı.	64
Şekil 44. A)Farklı proseslerin SİP giderim etkinliği üzerindeki etkisi, B) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanofotokatalizörünün yapısındaki <i>N</i> -CQD miktarının SİP giderimi üzerindeki etkisi, C. Farklı prosesler yoluyla SİP bozunması için bulunan giderim etkinlikleri ve hesaplanan kinetik parametreler. Deney koşulları: [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L,[SİP] ₀ = 10 mg/L ve pH=5	69
Şekil 45. Farklı <i>N</i> -CQD/TiO ₂ miktarlarıyla SİP giderim etkinliğinin değişimi. Deneysel koşullar: [SİP] ₀ = 10 mg/L ve pH=5.	70
Şekil 47. (A) SİP giderim etkinliğine çözelti başlangıç pH'ının etkisi. Koşullar: [SİP] ₀ = 10 mg/L ve [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L (B) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ için sıfır yük noktası,	72
Şekil 48. (A) <i>N</i> -CQDs VB-XPS analizleri (B) TiO ₂ (C) <i>N</i> -CQDs ve TiO ₂ 'nin bant dizilimleri	73
Şekil 49. a) <i>N</i> -CQDs b) TiO ₂ c) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve d) Yarı iletkenler arasındaki IEF'nin sırasıyla temastan önce, sonra ve ışınlama altında çalışma fonksiyonları; TiO ₂ v e <i>N</i> -CQDs için bant kenarlarının bükülmesiyle sonuçlandı.....	74

Şekil 50. İnhibitörlerin etkisi. Deneysel koşullar: [SİP] ₀ = 10 mg/L ve [Katalizör] ₀ = 0,4 g/L, [İnhibitör] ₀ = 10 mg/L ve pH = 5.	75
Şekil 51. TC'nin fotodegradasyonu için <i>N</i> -CQD/TiO ₂ nanokompozitindeki fotokatalitik mekanizmanın açıklayıcı tasviri.....	77
Şekil 52. Sentezlenen <i>N</i> -CQDs, ZnO nanorodları ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanokompozitlerinin (iç grafikte 35,0-37° aralığındaki) XRD spektrumları	79
Şekil 53. (a) <i>N</i> -CQDs nanopartikülleri ve (b) <i>N</i> -CQDs/ZnO nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	80
Şekil 54. (a,b) <i>N</i> -CQDs nanopartikülleri, (c) ZnO nanorodları, (d) <i>N</i> -CQDs/ZnO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri	81
Şekil 55. <i>N</i> -CQDs, ZnO nanopartiküllerinin ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanokompozitinin FT-IR spektrumları.	82
Şekil 56. (a) <i>N</i> -CQDs/ZnO nanokompoziti için survey spektrumu (b) Zn 2p, (c) O1s ve (d) C1s (e) N1s için karşılık gelen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....	83
Şekil 57. <i>N</i> -CQD nanopartiküllerinin (A), ZnO nanoçubuklarının ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanofotokatalizörünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu(B), Örneklerin karşılık gelen bant enerji değerleri(C, D, E) ve fotoluminesans spektrumları (F).....	85
Şekil 58. SİP giderim etkinliğinin farklı proseslerle karşılaştırması. Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ : 0,2 g/L, [SİP] ₀ :10 mg/L, Süre: 180 dakika, pH:5	86
Şekil 59. SİP giderim etkinliği üzerine katalizör miktarının etkisi, Deneysel koşullar: [SİP] ₀ :10 mg/L, pH:5. Süre:180 dk	87
Şekil 60. SİP başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak giderim etkinliğinin değişimi. Deneysel koşullar: [Katalizör]: 0,2 g/L, pH=5, Süre:180 dakika	88
Şekil 61. SİP giderim etkinliği üzerine çözelti başlangıç pH'ının etkisi. Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ : 0,2 g/L, [SİP] ₀ :10 mg/L, Süre:180 dakika.	89
Şekil 62. SİP giderim etkinliği üzerine inhibitör etkisi. Deneysel koşullar: [Katalizör]: 0,2 g/L, [SİP] ₀ :10 mg/L, pH=5, [Tuz]= 10 mg/L, Süre: 180dakika.....	90

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

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

GİRİŞ

Dünya’da su kirliliği son yıllarda ciddi bir sorun haline gelmektedir. Ağır metaller, organik boyalar, kanser tedavisinde kullanılan radyoaktif elementler, yağlar ve yoğun miktarda antibiyotik içeren farmasötik bileşenler her geçen gün daha hızlı bir şekilde Dünya sularının kirlenmesine sebep olmaktadır (Farhadian *et al.* 2019).

Farmasötik antibiyotikler, insan tedavisinde ve tarım endüstrisinde yaygın kullanımları nedeniyle özellikle son yıllarda endişe uyandıran kirleticilerdendir. 2010 yılında insan tüketiminde 70 milyar standart ünite (yani tablet) antibiyotik kullanımı bildirilmiş ve hayvancılıkta kullanımı 63.000 tonu aşmıştır. Yapılan araştırmalara göre insan vücuduna alınan antibiyotik ilaçların büyük kısmı veteriner tıbbındaki organizmalar tarafından tamamen adsorbe edilmezler. Kullanılan antibiyotik miktarının büyük kısmı (%60-90) dışkı ve idrar yolu ile dışarı atılır. Bu nedenle atık sularda, toprakta, yer altı sularında, akarsularda ve hatta içme suyunda bulunurlar. Ayrıca geleneksel arıtım metotları ile antibiyotiklerin sadece % 60-90 ı sulardan temizlenebilmektedir. Bunun yanı sıra bazı antibiyotiklerin suya sürekli salınması, sularda bulunan bakterilerin direnç kazanması ve çoğalması yoluyla insan sağlığı için ciddi bir tehdit olmaya devam etmektedir. Bu yüzden dolayı direnç kazanan bakterilerin antibiyotiğe dirençli genleri transfer etmeleri ve yaymaları yine insan sağlığı için ciddi bir sorun teşkil edebilmektedir. Bu nedenle, Tetrasikline suda maruz kalıp direnç kazanan antibiyotiklerin varlığı halk sağlığı sorunudur ve bunların uzaklaştırılması bilimsel çevreler için bir zorunluluk halini almaya başlamıştır (Farhadian *et al.* 2019).

Son yıllarda yapılan bir çok araştırmada, bilim insanları akarsulara, göllere, denizlere, yer altı sularına odaklanarak buralara boşaltılan antibiyotik miktarının ölçeğini ve etkisini karakterize etmeye çalışmaktadırlar. Bu farmakolojik maddeler, reçeteli ve reçetesiz insan ilaçlarını, yasa dışı ilaçları ve veteriner ilaçlarıyla birlikte ilaç metabolitlerini ve konjüгатlarını içerir. Farmasötik maddelerin yanı sıra kişisel bakım ürünleride suların kirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Kişisel bakım ürünlerine örnek olarak çamaşır deterjanı ve diş macunu gibi çok çeşitli tüketici ürünlerinin yanı sıra çeşitli kozmetik ürünleride verilebilir.



Şekil 1. Dünya da bulunan içilebilir su miktarı sadece yüzde iki olmasına rağmen, bu oran son yıllarda hızlı bir şekilde azalmaktadır (Ekolojist.net internet sitesinden alınmıştır)

ABD Jeoloji Araştırması (USGS), 1999-2000 döneminde Amerika Birleşik Devletleri'nde, Kolpin ve arkadaşlarının çalışmalarında (Kolpin 2010), farmakolojik olmayan kirleticiler de dahil olmak üzere toplam 95 organik atık su kontaminantını örnekleyerek ilk ülke çapında farmakolojik kirleticilerin çalışmasını üstlenmiştir. 30 eyalette 139 dereden numune alınmıştır. Kontaminasyona duyarlı yerler tercih edilen yerler seçilmiştir. Yapılan bu araştırmalarda, kirletici gruplarının hangi sıklıkta tespit edildiği sunulmuştur. Sekiz reçeteli ilaç %1.2 (w/L;ng/L) (ranitidin ve fluoksetin) ile %14.3 (dehidronifedipin) arasında değişen sıklıkta bulunmuştur. Yedi reçetesiz ilaç %9,5 (ibuprofen) ile %70,6 (kafein) arasında değişen miktarlarda bulunmuştur. Ayrıca % 1,2 oksetetrasiklin, tetrasiklin, sülfametazin, sülfadimetoksin, ile % 27,5 trimetoprin gibi antibiyotiklerden değişik miktarlarda on altı antibiyotik bulunmuştur.

Bu bağlamda farklı özellikteki kirleticilerin sulardan temizlenme çalışmaları son yıllarda bilim dünyası tarafından üzerinde çalışma yapılan önemli konulardan biri haline gelmiştir. Bu kirleticilerin uzaklaştırılmasında çoğunlukla adsorpsiyon, iyon değişimi, filtrasyon, koagülasyon/ flokülasyon, ozonlama, Fenton, aerobik, anaerobik arıtım gibi yöntemler kullanılmakla birlikte bu bileşikler çok dirençli olduklarından alıcı ortamlardan istenilen düzeyde uzaklaştırılmamaktadır (Malato *et al.* 2003; Chen *et al.* 2018) Son zamanlarda, ileri oksidasyon prosesleri, atık su arıtımında, biyolojik olarak parçalanamayan, dirençli bileşiklerin sulu çözeltilerde etkin ve hızlı bir şekilde bozundurulması için yeşil ve sürdürülebilir teknoloji olarak kabul edilmiştir. Bunlardan yarı iletken esaslı fotokataliz işlemi, ilaç, boya ve diğer tehlikeli organik bileşiklerle kirlenmiş olan suların arıtılmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Li *et al.* 2018; Kamran *et al.* 2019).

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle nano boyutlu fotokatalizörlerin sentezinin hem pahalı olması hem de hazırlanmalarında toksik özellikteki kimyasalların kullanılması, araştırmacıları yeşil yöntem dediğimiz ekonomik, etkin, çevre dostu ve güvenli yöntem olan biyojenik yöntemlerle nanopartiküllerin sentezine yönlendirmiş ve bu alanı nanoteknoloji biliminin önemli bir dalı haline gelmiştir (Li *et al.* 2018; He *et al.* 2019).

Bu çalışmada, fotokatalitik prosesle sulu çözeltilerden bazı ilaçların giderimi (Tetrasiklin, Siprofloksasin,) sistematik olarak çalışılacaktır. Fotokatalizör olarak ilk etapta çitosan, nişasta, selüloz, yumurta sarısı gibi polimerik yapıdaki maddelerden yararlanılarak hazırlayacağımız katalizörler kullanılacaktır. Hazırlanan CQD'lar yarı iletken olarak TiO_2 ya da ZnO ile katkılanarak görünür bölgede aktivite göstermeleri sağlanacaktır. 10 nm'nin altında boyuta sahip CQD'ler, düşük maliyet, düşük toksisite, kimyasal inertliği, suda çözünürlük üstünlüğü, fonksiyonel oluşu, kolay sentez yöntemleri nedeniyle fotokataliz uygulamalarında artan ilgi uyandırmaktadırlar (Chen *et al.* 2018).

Kitosan (CS), selülozdan sonra en bol bulunan ikinci polisakkarit olan kitinden (N-deasetile türevi) türetilen, biyolojik olarak bozunabilen bir katyonik amino polisakkarittir. Kitosan, benzersiz biyoyumluluk ve biyoaktiviteleri nedeniyle son yıllarda nanoteknoloji alanında büyük ilgi görmeye başlamıştır. Kitosanın yüksek moleküler ağırlığının CQD'lerin boyutunu artırabileceği düşünüldüğünde, çalışmamızda düşük moleküler ağırlıklı kitosan kullanılacaktır. Kitosan bir çok fonksiyonel gruba sahiptir. Özellikle içerdiği amin ve hidroksil grupları karbon kuantum nokta sentezinde katalizörün fonksiyonelliğini artırmada faydalı olacaktır. Kitosan kaynaklı karbon kuantum noktaların TiO_2 ve ZnO gibi yarı iletkenlerle katkılanarak fotokatalitik uygulamalarda kullanıldığı bir çalışmaya bildiğimiz kadarıyla literatürde rastlanmamıştır.

KURAMSAL TEMELLER

İlaç Kalıntıları ve Genel Özellikleri

Son yıllarda farmasötik kalıntıların su ortamındaki oluşumu ve olumsuz etkileri konusunda giderek artan bir endişe söz konusudur. Yaygın olarak kullanılan ilaçlar arasından antibiyotikler, pestisitlere benzer miktarlarda kullanılır ve bazı ülkelerde ise reçeteye gerek duyulmadan satışı yapılmaktadır. Bu maddeler, başta kanalizasyon suları olmak üzere, yüzey ve yeraltı suları gibi birçok çevresel su örneklerinde, genellikle eser miktardan başlayarak milyarda bir (ppb) seviyelerine kadar değişen miktarlardaki konsantrasyonlarda var olduğu tespit edilmiştir.

Uygulama sonrasında birçok ilaç hastalar tarafından herhangi bir metabolizmaya uğramadan atılır ve sonuç olarak ana veya metabolize formda kanalizasyon sistemleri yoluyla atık suya karışır. Dolayısıyla bu bileşikler, atık su arıtımından sonra, arıtma tesislerinde eksik giderilmeleri veya kısmi mineralizasyonları, atık su deşarjları veya atık suyun yeniden kullanım uygulamaları nedeniyle çevreye karışabilmektedir. (Fatta-Kassinis *et al.* 2011).

Çevreye salınan farmasötik bileşikler, biyolojik hiyerarşinin hemen hemen her seviyesinde (hücreler, organlar, organizmalar, popülasyon, ekosistemler veya ekosfer) toksisite oluşturabilmektedir. Bu değer söz konusu olan spesifik bileşiğe bağlı olarak değişebilmektedir. Meydana gelen toksik etkilere ilaveten, belirli ilaç sınıflarından antibiyotikler, mikroorganizmaların genomunda uzun süreli ve geri dönüşü olmayan değişikliklere sebep olabilmektedir ve bu nedenle antibiyotiklerin düşük konsantrasyonlarda dahi dirençli hale gelmesine sebep olabilmektedir (Klavarioti *et al.* 2009).

Geleneksel su ve atık su arıtma işlemleri bazı dirençli farmasötiklere karşı güvenilir bir bariyer görevi göremediği için, kalıcı bir kirlilik sorununun fark edildiği veya beklendiği alanlarda ek ileri arıtma teknolojilerinin uygulamaya konulması gerekmektedir. Son yıllarda bu amaçla bir çok ileri oksidasyon yöntemi (İOP) kullanılmaktadır (Ikehata *et al.* 2006).

İleri oksidasyon proseslerinde (İOP) birincil oksidanlar hidroksil radikalleridir ($\cdot\text{OH}$). Ek olarak süperoksit radikal anyonları, hidroperoksil radikalleri, üçlü oksijen ve organik peroksil radikalleri ($\text{ROO}\cdot$) gibi diğer radikaller ve aktif oksijen türleri de birincil oksidanlar arasındadır. Su ve atık suyun ozon arıtımında moleküler ozon ve hidroksil radikalleri rol oynar. Hidroksil radikallerinin oluşumunun artması nedeniyle ozonlama yüksek pH (>8) değerlerinde, bir İleri oksidasyon prosesi (İOP) olarak kabul edilmektedir. Oksidasyon potansiyelleri

sırasıyla 2,07 ve 2,80 V değerine sahip olan moleküler ozon ve hidroksil radikalleri, çok güçlü oksidanlar olarak kabul görür. Moleküler ozon reaksiyonları, karbon-karbon çift bağları, aromatik bileşikler ve yapısında oksijen, azot, kükürt, fosfor gibi atomları taşıyan fonksiyonel gruplara sahip organik bileşiklere karşı seçici olmasına rağmen, hidroksil radikal reaksiyonları, çeşitli organik ve inorganik maddelere karşı seçici olarak davranmazlar. Hidrojen çıkarımı, radikal-radikal reaksiyonlar, elektrofilik ekleme ve elektron transfer reaksiyonları üzerinden bileşiklere etki ederek organik bileşiklerin tamamıyla mineralleşmesine yol açarlar (Legrini *et al.* 1993).

İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) Su ve Atıksu Arıtımında Uygulamaları

İleri oksidasyon işlemleri (İOP'ler), yüksek redoks potansiyeli nedeniyle inatçı organik kirleticilerin bozunması için yaygın olarak uygulanmaktadır. Hidroksil radikalleri, geleneksel İOP'lerde oluşan ve dirençli organik kirleticilerin parçalanmasında önemli rol oynayan ana reaktif türlerdir. Hidroksil radikallerine ilaveten süperoksit radikalleri gibi diğer reaktif türler de ileri oksidasyon proseslerinde (İOP) üretilebilirler. Sülfat radikallerine dayalı İleri oksidasyon prosesler (İOP), sülfat radikallerinin yüksek redoks potansiyeline bağlı olarak dirençli organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında önemli bir yere sahiptir. Singlet oksijen gibi diğer reaktif türler de sülfat radikallerine ek olarak, sülfat radikalleri bazlı ileri oksidasyon proseslerinde (İOP) üretilebilirler. Tekli oksijen ve süperoksit radikalleri gibi diğer reaktif türlerin redoks potansiyeli, hidroksil radikalleri ve sülfat radikallerine kıyasla çok daha düşük olmasına rağmen, bazı inatçı organik kirleticileri de parçalayabilmesine rağmen, bu reaktif türlerin organik kirleticiler ile meydana gelen reaksiyon mekanizmaları farklı olduğu bildirilmiştir (Wang *et al.* 2020).

Geleneksel arıtma teknolojilerinin verimsizliği, bilim camiasının diğer yeni süreçlere olan ilk ilgisini ve bunların uygulanabilirliğini ve verimliliğini artırabilecek çalışma koşullarının araştırılmasını haklı çıkardı. Gelişmiş Oksidasyon Süreçleri (İOP'ler), ağırlıklı olarak (fakat yalnızca değil) çok reaktif hidroksil radikallerinin üretimine dayanan, benzer ancak aynı olmayan teknolojilerden oluşan bir aileyi oluşturur (Dewil *et al.* 2017).

Bu noktada ileri oksidasyon prosesleri kirlilik giderimi için yüksek seviyede arıtım imkanı sağlar ve çok fazla tercih edilir. İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) içerdiği kimyasal ve fiziksel yöntemlerin kombinasyonu, çeşitli kirleticilerin etkili bir şekilde giderilmesine olanak tanır ve su kaynaklarının daha temiz ve güvenli olmasına katkı sağlar. İleri oksidasyon prosesleri, ortamda bulunan mevcut kirliliklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (OH•) oluşturulması sürecine dayanır (Peyton 1982; Loraine and Glaze, 1992). Bu proseslerde, hidroksil radikalleri gibi güçlü oksidanlar kullanılarak ortamda bulunan

kirleticiler uzaklaştırılırlar. Ayrıca hidroksil radikali (OH•), ozon ve hidrojen peroksit göre daha kolay ve daha az bir sürede reaksiyona girer ve hem yüksek oranda arıtma maliyetlerini hem de sistem boyutunu azaltarak uygulanabilirliği kolay hale getirir. Arıtım sürecinde hidroksil radikali hem güçlü hem de seçici olmayan bir kimyasal oksidant olduğu için diğer yöntemler üzerinden yok edilemeyen ve ciddi tehdit oluşturabilen sentetik ve diğer organik bileşikler etkili bir şekilde oksitleyebilir (Zepp *et al.* 1987). İleri oksidasyon prosesleri için mevcut olan reaksiyon mekanizmaları Tablo 1’de belirtilmiştir.

En gelişmiş oksidasyon proseslerinde kullanılan hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), termodinamik açıdan oldukça yüksek bir oksitlenme yeteneğine sahip radikal türüdür. (Yalılı Kılıç and Kestioğlu 2008).

Fotoliz

Fotoliz kavramı en temel olarak yapay veya doğal ışığın hedef molekülle etkileşimi sonrasında fotokimyasal reaksiyonların indüklenmesi gerçekleşir ve bu da onun doğrudan ara ürünlere bozunmasına yol açarak, bunların daha fazla ayrışması sonucunda mineral son ürünler elde edilebilir. Doğrudan fotolizin etkinliği genellikle ışınlama, fotolitik ayrışması hidroksil radikalleri veren güçlü bir oksidan olan hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda artar ve bunun sonucunda ise bozunma sürecini kolaylaştırır.

Ozonlama

Ozon, ozonun kendisinden bile daha güçlü olan ve oksitleyici ajanlar olarak hidroksil radikalleri meydana getirmek üzere su içerisinde ayrışarak dolaylı oksidasyon adı verilen oksidasyonu tetikleyen veya elektrofilik bir mekanizma üzerinden seçici olarak organik moleküllerin belirli fonksiyonel gruplarına atak yaparak meydana gelen güçlü bir oksidandır. Ozonlama işlemi en temel olarak başta atık su dezenfeksiyonu olmak üzere içme suyu arıtma işleminde koku, tat kontrolü ve dezenfeksiyon işleminde de önemli bir yere sahiptir (Klavarioti *et al.* 2009).

Fenton oksidasyonu

Fenton reaktifi ile homojen oksidasyon, demir veya demir iyonlarının hidrojen peroksitli ortamda, hidroksil radikalleri oluşturan bir serbest radikal zincir reaksiyonu sonucunda oluşur. Demirin katalizör olarak görev aldığı metal katalize bir oksidasyon reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. Fenton sistemlerinin hem kullanımı hem de çalıştırılması oldukça kolay bir işlemdir. Çalışma koşullarının buna göre ayarlanmasıyla Fenton reaksiyonları, örneğin yüzey sularında ve endüstriyel atıklarda örneğin tehlikeli hastane atıkları veya ilaç üretiminden

kaynaklanan artan organik yüklemeye birlikte farmasötik kalıntılarının neden olduğu mikro kirliliği tedavi etmek için rahatlıkla kullanılabilir.

Heterojen fotokataliz

Fotokatalizör olarak TiO_2 kullanan heterojen yarı iletken fotokataliz, ortam koşullarında çalışmanın yanı sıra katalizörün kendisinin ucuz olması, çeşitli kristal formlarda ve parçacık özelliklerinde ticari olarak bulunabilmesi, toksik olmaması ve fotokimyasal olarak stabil olması gibi önemli avantajlara sahip yeni ortaya çıkan bir teknolojidir. Mekanik açıdan bakıldığı zaman, sulu bir titanyumdioksit (TiO_2) süspansiyonunun, yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden daha büyük bir enerjiye sahip olan bir ışınlamayla aydınlatılması sonucunda valans bant boşlukları ve iletken bant elektronları üretir. Boşluklar ve elektronlar ya istenmeyen bir şekilde serbest kalan ısıyı yeniden birleştirebilir ya da katalizör yüzeyinde adsorbe edilen türlerle reaksiyona girebilecekleri TiO_2 yüzeyine ayrı ayrı yollar açabilirler. Değerlik bandı boşlukları, su ve hidroksit iyonu (yani alkali koşullar altında) ile hidroksil radikalleri meydana getirebilmek için reaksiyona girebilmesine rağmen, elektronlar ise peroksit radikalleri oluşturmak üzere, adsorbe edilmiş moleküler oksijen ile reaksiyona girerek onu süperoksit radikal anyonuna indirgeyebilir ve bunun sonucunda protonlarla reaksiyona girebilir.

Elektrokimyasal oksidasyon

Son zamanlarda uygun bir elektrolit (tipik olarak sodyum klorür ($NaCl$)) varlığında grafit, platin (Pt), titanyumdioksit (TiO_2), IrO_2 , PbO_2 , birkaç titanyum bazlı alaşım ve bor katkılı elmas (BDD) elektrotlardan yapılmış anotlar üzerinde elektrokimyasal oksidasyon gerçekleştirilerek başta farmasötikler olmak üzere çeşitli organik madde içeren atık suların dekontaminasyonu için kullanılmaktadır. Organik yapıların elektrokimyasal bozunmasından iki mekanizma sorumludur: ilk olarak kirleticilerin anot yüzeyinde adsorbe edildiği ve anodik elektron transfer reaksiyonu sonrasında yok edildiği doğrudan anodik oksidasyon ve ikinci olarak sıvı yağda, kirleticilerin meydana getirdiği dolaylı oksidasyon, elektrokimyasal olarak oluşan oksidanlar; bu tür oksidanlar arasında başta ozon ve hidrojen peroksit radikalleri olmak üzere klor, hipoklorit, hidroksil radikalleri yer almaktadır.

İleri Oksidasyon Proseslerinin Avantajları

Farmasötikler başta olmak üzere endokrin bozucu kimyasallar, boyalar ve pestisitler gibi kalıcı organik kirletici maddelerin su ortamında ortaya çıkması, hem insanlar hem de suda yaşayan organizmalar için önemli derecede tehditler oluşturmaktadır. Atık sularda bulunan bu kirletici maddelerin uzaklaştırılması veya dönüştürülmesi son zamanlarda önemli bir yere sahip olmuştur. Başta ultrafiltrasyon olmak üzere adsorpsiyon ve pıhtılaşma gibi arıtma teknikleri, bu

organik kirleticilerin yalnızca fazını değiştirir ve bunları iyi huylu maddelere dönüştürmez. Biyolojik arıtma stratejileri, eser miktardaki organik kirleticilerin biyo-dirençli doğasından dolayı nispeten etkisizdir Bu zorlukların üstesinden gelmek için ileri oksidasyon süreçleri (AOP'ler), atık sudaki toksik kirletici maddelerin hızlı bir şekilde parçalanma potansiyelini ortaya koymuştur.

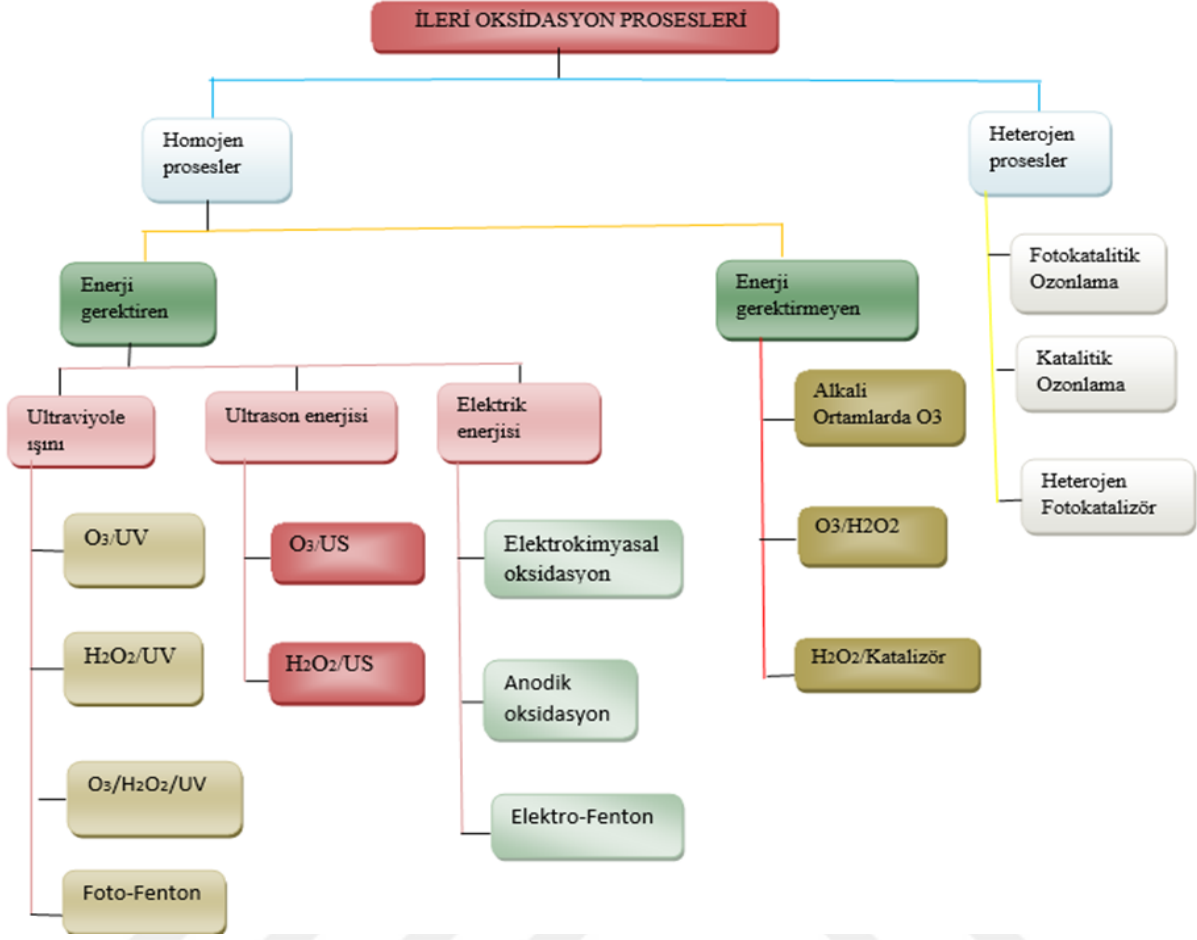
İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) en önemli avantajı başta adsorpsiyon olmak üzere kimyasal çöktürme veya ortamdaki uzaklaştırma (uçurma) gibi işlemlerde olduğu gibi kirleticileri diğer faz içine aktarmayarak veya biyokimyasal proseslerde olduğu gibi tehlikeli çamur oluşturmayarak çevre dostu uygulamaları olmalarıdır

Bu yöntemler özellikle ilaç atıklarının ortamdaki uzaklaştırılmasında çok tercih edilir (Comninellis *et al.* 2008). Ancak, mevcut ortamlarda bulunan bütün ilaç kalıntılarının kimyasal yapılarının birbirinden farklı olmasından ve ilaçların birbirleriyle etkileşimleri mümkün olduğundan, bu konuda yapılan analizler daha kapsamlı olarak devam etmektedir (Priyadarshini *et al.* 2020).

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

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

İleri Oksidasyon Proseslerinin (İOP) Sınıflandırılması



Şekil 2. Atık su arıtımı için kullanılan ileri oksidasyon prosesleri (Karaca *et al.* 2017)

Nano Teknoloji

İnsanoğlunun hayal gücü genellikle yeni bilim ve teknolojilerin gelişmesine yol açmıştır. 21. yüzyılda yükselen bir yıldız olan nanoteknoloji bu tür hayallerden doğmuştur. Nanoteknoloji terim olarak, bir benzeri olmayan fikirlerin yeni uygulamalara fırsat sunan 1 ile 100 nm arasındaki boyutlarda bulunabilen maddenin hem belirlenmesi hem de kontrolü olarak tanımlanmaktadır. İnsanlık tarihi boyunca nanopartiküllerle insanların teması olmasına rağmen, endüstriyel devrim sonucunda dikkate değer bir derecede önemi artmıştır. Nanoparçacıkların incelenmesi yeni bir olay olmamakla birlikte, “Nanometre” terimi 1925 yılında ilk olarak Nobel Kimya Ödüllü Richard Zsigmondy tarafından ortaya atılmıştır ve nanometre terimini parçacık boyutunu karakterize etmek için açık bir şekilde kullanarak, mikroskop altında altın kolloidler gibi parçacıkların boyutunu ölçen ilk kişi olmuştur (Hulla *et al.* 2015).

Modern nanoteknolojinin temelleri, 1965 yılında Nobel Fizik Ödülü sahibi Richard Feynman'ın yaptığı çalışmalar sonucunda atıldığı kabul edilir. 1959 yılında Amerikan Fizik Derneği toplantısında Richard Feynman Caltech'te, atom seviyesinde manipüle etme kavramını tanıttığı “Altta Çok Oda Var” başlıklı bir konuşmasında hem yeni fikirler hem de yeni düşünme

yollarını göstermiş ve bunun sonucunda Feynman'ın ortaya attığı hipotezlerin birçoğu kanıtlanmıştır. Bu nedenlerden dolayı Richard Feynman Caltech modern nanoteknolojinin kurucusu olarak kabul edilir (Feynman 1959).

Feynman'ın konuşmasından yaklaşık 15 yıl sonra, “nanoteknoloji” terimi bir nanometre düzeninde meydana gelen yarı iletken süreçleri tanımlamak için ilk olarak Japon Bilim İnsanı Norio Taniguchi tarafından kullanılmıştır. Norio Taniguchi, nanoteknoloji kavramının, bir atom veya bir molekül tarafından malzemelerin işlenmesi, ayrılması, konsolidasyonu ve deformasyonundan meydana geldiğini öne sürmüştür. 1980'li yıllarda Kroto, Smalley ve Curl'un fullerenleri keşifleriyle nanoteknolojinin altın çağı başlamıştır. Eric Drexler (Massachusetts Teknoloji Enstitüsü (MIT)) Feynman'ın “Altta Bol Oda Var” adlı konuşması ve Taniguchi'nin nanoteknoloji teriminden de yararlanarak 1986'da yazdığı “Yaratılış Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Dönemi” adlı kitap ile Drexler, nanoteknolojiyle alakalı fikirlerini önermiştir. Drexler'in nanoteknoloji vizyonuna genellikle “moleküler nanoteknoloji” denir. Bir diğer Japon bilim adamı Iijima tarafından karbon nanotüplerin geliştirilmesiyle nanoteknoloji bilimi, daha da ileriye götürülmüştür (Drexler *et al.* 1992).

Nanoteknoloji kavramı günümüzde insan hayatını her gün önemli bir derecede etkilemektedir. Potansiyel açıdan faydaları oldukça çok ve çeşitli bir hale gelmiştir. Başta tıp ve ilaç sektörü olmak üzere gıda ve kozmetik endüstrilerinde de nanoteknolojiden yararlanılmaktadır. Ayrıca üretim aşamasından başlayarak, ambalajlama, raf ömrü ve biyoyararlanımdaki gelişmeler için de nanoteknolojiden oldukça önemli derecede yarar elde edilmektedir. Nano yapıların keşfedilmeleri nano boyutta görüntü alan araçların gelişmesiyle hız kazanmıştır. Yıllar içinde keşfedilen birçok örnek Şekil 3'de gösterilmiştir (Hulla *et al.* 2015).

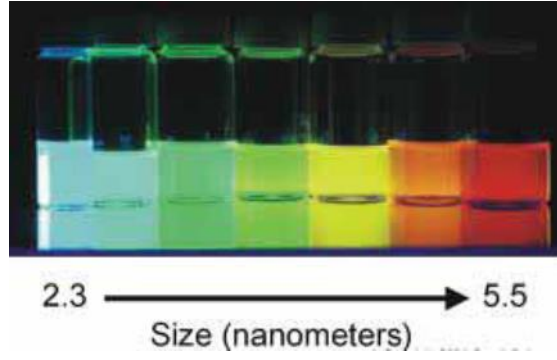
Karbon Kuantum Noktalarının (CQDs) Özellikleri

Karbon kuantum noktaları son yıllarda ortaya çıkmış olmalarına rağmen geleneksel yarı iletken kuantum noktalarına karşı çok iyi bir rakip olarak yeni bir karbon nanometeryali sınıfı olarak bilimdeki yerlerini almışlardır. Karbon kuantum noktalarının bazı özellikleri şu şekilde sıralanabilir: çevre dostu olmaları, ucuz maliyete sahip olmaları hazırlanmalarının kolay olması, yüksek optik özellikler göstermeleri ayrıca düşük toksisiteye sahip olmaları gibi özellikler sıralanabilir. Molekül büyüklüklerinin 10 nm nin altında olması ayrıca barındırdıkları -OH, -COOH, -SH ve -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar sayesinde hem yüzey pasivasyonları hem de fizikokimyasal özelliklerinin kontrol edilmesine izin vermeleri sayesinde bilim dünyasında önemli bir yere sahip olmuşlardır. Karbon kuantum noktaları keşfedildiklerinden beri biyoreseptörler, nanotıp, fotokataliz, elektrokataliz, kimyasal algılama gibi bir çok alanda uygulama alanını bulmuşlardır. (Wang *et al.* 2015). Şekil 4 te karbon kuantum noktalarının özellikleri tablo şeklinde gösterilmiştir. (Dinç and Kara 2018).



Şekil 4. Karbon kuantum noktalarının özelliklerinin tablo halinde sunumu. (Dinç and Kara 2018)

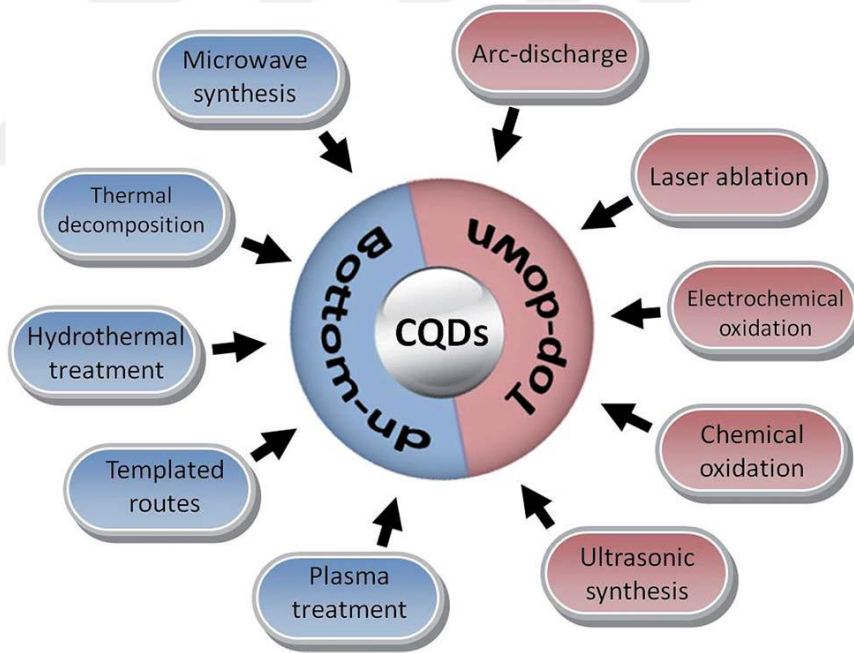
Karbon kuantum noktalarının önemli özelliklerinden bir tanesinde boyutlarındaki değişime bağlı olarak yaptıkları emisyonlarda görülen renk değişimleridir. Karbon kuantum noktalarının en önemli özelliklerinden bir tanesinde boyutlarının kontrol edilebilmesidir. Bu sayede değişik renkte ışınlar elde edilebilmektedir. Bu olay kuantum sınırlanması olarak adlandırılmaktadır. Şekil 5'te de görüldüğü gibi küçük noktalar mavi ışımaya yapmalarına rağmen tanecik boyutu arttıkça renk değişimi kırmızıya doğru kaymaktadır. En küçük noktalar mavi olmasına rağmen, büyük noktalar kırmızı renk ışımaya yapmaktadır (Anonim 2019).



Şekil 5. Karbon Kuantum noktaların boyutlarının değişimiyle renklerinin değişimine örnek

Karbon Kuantum Noktaların (CQDs) Sentezi

CQD lerin sentezlenmesi için çoğunlukla bitkiler olmakla beraber gıda atıkları bazı kimyasal maddeler ve grafen gibi içinde karbon bulunduran herhangi bir maddeden çok kolay bir şekilde elde edilebilirler. (Wang *et al.* 2017) Karbon kuantum noktaları keşfedildiklerinden beri yapılan bir çok çalışmada bir çok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler kolay olmalarının yanında düşük maliyet içerirler. Şekil 6 da bu yöntemler şema şeklinde gösterilmiştir. (Ray *et al.* 2009).



Şekil 6. “Yukarıdan Aşağıya” ve “Aşağıdan Yukarıya” yöntemlerle karbon kuantum noktalarının sentezinin şema halinde gösterilmesi. (Ray *et al.* 2009)

Yukarıdan Aşağıya Sentezik Yol

Karbon kuantum noktalarının sentezinin yapılmasında ilk yol olan yukarıdan aşağıya yönteminde CQD ler büyük boyutlu karbondan elde edilirler. Bu yöntem kısaca büyük boyutlu karbon tabakalarının tabaka tabaka kesilerek 10 nm nin altında bir boyuta yeni bir yapının elde edilmesi esasına dayanır. Büyük yapıda olan grafit, aktif karbon, ve karbon nanotüpler

Kimyasal Oksidasyon Yöntemi, Ultrasonik Sentez Yöntemi, ve Lazer ablasyonu gibi yöntemler kullanılarak çok küçük boyutta nanopartiküller olarak sentezlenirler. (Ray *et al.* 2009).

Kimyasal Ablasyon Yöntemi İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi

Kimyasal ablasyon yönteminde büyük boyuttaki karbon partiküllerinin daha küçük tabakalar halinde kesilebilmesi güçlü oksitleyici asitlere ihtiyaç duyulur. (Peng and Travas-Sejdic 2009, Zhou *et al.* 2007). Peng ve grup arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında konsantre edilmiş sülfirik asit kullanarak karışımda ışına yapabilen karbon kuantum noktalarının hazırlanması için yine bu yöntemi kullanmışlardır. Ayrıca Nitrik asit kullanarak karbonatlı malzemelerden karbon kuantum noktaları elde etmiş son olarak partikülü amin içeren bileşiklerle pasivize etmişlerdir (Li *et al.* 2010). Karbon kuantum noktalarının fotoluminesansı için partikül üzerinde pasivizasyon yapılması gerekli olmaktadır. Bu yöntemde kullanılan asitin konsantrasyonu, emisyon dalga boyu, başlangıç karbon kaynağı gibi işlemlerdeki farklılıklara göre CQD ler hazırlanabilmektedir. Bu yöntemin az kullanılmasının sebepleri arasında yüksek maliyet ve karışık işlem basamaklarının fazla olması gösterilebilir. (Ray *et al.* 2009).

Elektrokimyasal Karbonizasyon ile CQD ların Sentezi

Elektrokimyasal oksidasyon, yüksek saflık, düşük maliyet, yüksek verim, kolay boyut kontrolü ve iyi tekrarlanabilirlik avantajları ile CQD'leri elde etmenin en yaygın yöntemlerinden biridir. Çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWCNT'ler) CQD'ların elektrokimyasal sentezi ilk olarak Zhou ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Liu *et al.* 2016). Ek olarak, Kang ve arkadaşları iyi huylu optik ve elektronik özellikleri olan boyutları kontrol edilebilir CQD'ları hazırlamak için alkali destekli bir elektrokimyasal yöntem bulmuşlardır (Qiao *et al.* 2010). Ek olarak, elektrolitler olarak asitlerin (örneğin, H₂SO₄/EtOH) kullanılması ile gerçekleştirilen deneylerinin sonucunda, alkalın bir ortamın, bu elektrokimyasal oksidasyon işleminde CQD'lerin oluşumu için anahtar faktör olduğunu ortaya koymuştur. Son zamanlarda alkalın alkollerde bir grafit elektrotun elektrokimyasal oksidasyonundan yüksek kristallikte CQD'lar, Liu ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir (Li *et al.* 2012). İlginç bir şekilde, hazırlanan CQD dispersiyonu renksizdir, ancak oda sıcaklığında tutulduğunda dispersiyon yavaş yavaş parlak sarıya dönüşecektir, bu da zaman içinde yüzey türlerinin oksijenlenmesine atfedilebilir. Uygulanan potansiyellerin ve pH değerinin CQD'lerin üretimi üzerinde önemli derecede etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır (Ray *et al.* 2009).

Kimyasal Oksidasyon Yöntemi ile CQD ların Sentezi

Karbon kuantum noktalarının sentezinde ikinci bir yol kimyasal oksidasyon yöntemidir. Bu yöntem karmaşık cihazlar gerektirmeyen bir yöntem olmakla beraber büyük ölçekte sentez yapılabilmesine olanak sağlar. Qiao ve grup arkadaşları bu yöntem sayesinde büyük ölçekte sentez yaparak PL gösteren ve CQD ler sentezleyerek literatüre kazandırmışlardır. Qiao ve grup arkadaşları karbon kaynağı olarak üç çeşit karbon kaynağı kullandılar. Bunlar; Aktif kömür karbonu (CAC), aktif odun karbonu (WAC) ve aktif Hindistan cevizi karbonu (CNAC) olarak belirtilmektedir. Qiao ve grup arkadaşlarının sentezledikleri karbon kuantum noktalarının bütünü 2 ile 6 nanometre boyutlarında olmakla beraber homojen bir dağılım göstermişlerdir. (Ray *et al.* 2009).

Karbon Kuantum Noktalarının Ultrasonik Sentez Yöntemi İle Sentezi

Bu yöntemde karışım içerisine ultrason kullanılarak düşük ve yüksek basınçlı dalgalar yollanarak küçük vakum kabarcıklarının oluşması sağlanması ve çökme ile birlikte ultrasonik dalgalardan gelen enerji büyük karbon pariküllerini bilerek daha küçük boyutta karbon kuantum noktalarının oluşması esasına dayanır(Wang *et al.* 2012). Kang ve grup arkadaşları bu yöntem ile tek adımda ultrasonik dalga enerjisi ve hidrojen peroksit kullanarak CQDların sentezini yapmışlardır. Elde ettikleri bu nanaopartiküller aynı zamanda suda çok iyi çözünme özelliğine sahiptirler.Bu yöntemle elde edilen CQD içeren karışımda bulunan nanopartiküller 6 ay boyunca çökmeden karışım içinde kalabilmişlerdir. Park ve grup arkadaşları ise bu yöntemi kullanarak atık gıdaların karbon kaynağı olarak kullanılmasıyla karbon kuantum nokta sentezi yapmışlardır .Bu yöntem “ yeşil sentez” olmakla beraber büyük ölçekte üretim yapmaya olanak sunmuştur(Molaei 2018). Park ve grup arkadaşlarının sentezledikleri nanopartiküllerin boyutunun 4 ile 6 nanometre arasında ve küresel şekle sahip olduğu HRTEM ve AFM görüntülerinden anlaşılmaktadır. (Ray *et al.* 2009).

Aşağıdan Yukarıya Sentetik Yol

Karbon kuantum nokta sentezinde ikinci bir yol olan aşağıdan yukarıya sentez yönteminde glikoz, sitrik asit ve sükröz gibi karbon kaynaklarından mikrodalga sentezi yöntemi, termal ayrışma yöntemi, hidrotermal yöntem, şablon bazlı rota yöntemi ve plazma işlem yoluyla karbon kuantum noktalar üretir (Wang *et al.* 2017).

Mikrodalga Yöntemi İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi

Mikro dalga yöntemi ile karbon kuantum nokta sentezinde kimyasal bağların kırılması ve maddenin karbonize edilmesi için mikro dalga enerjisine başvurulur. Bu yöntem de 1 mm

ile 1 m arısında geniş bir dalga boyunda yüksek enerji sağlayan mikrodalga sayesinde alt tabakalardaki kimyasal bağlar koparılarak CQDlar noktalar elde edilir. Bu sayede reaksiyon süresi oldukça aza iner ve homojen dağılımlı nanopartiküller elde edilmesine olanak sağlar. (Wang *et al.* 2015). Zhang ve grup arkadaşları bu yöntemi kullanarak 5 dakika boyunca 800-W mikrodalga altında kalsiyum sitrat ve üre karışımı ile N katkılı karbon kuantum noktaları elde etmişlerdir. Elde edilen nanopartiküllerin hem sarı hem de yeşil renkte floresans yaptıklarını belirlemişlerdir. (Ma *et al.* 2015). Huo ve grup arkadaşları ise yapmış oldukları çalışmada sulu sitrik asit ve etilendiamin ortamında 800W da 10 dakika mikrodalga altında bekletilmesi ile karbon kuantum noktalarının sentezini gerçekleştirdiler. Elde edilen CD'ler açık sarı renkteydiler ve tetrasiklin hidroklorürü (bir antibiyotik kirletici) bozmak için kadmiyum selenid (CdSe) fotokatalistini değiştirmek için kullanıldılar. CD'ler ile desteklenen kompozit fotokatalizör daha fazla bozunma verimi gösterdiğini belirtmişlerdir (Namdari *et al.* 2017).

Hidrotermal Yöntem İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, sakkaritler, organik asitler, meyve suyu veya bunların atık kabuklarını kullanarak karbon kaynaklı malzemeler üretmek için düşük maliyetli, çevre dostu ve toksik olmayan bir yoldur (Yin *et al.* 2013). Bu yöntemde genellikle, organik öncü bir çözelti yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı hidrotermal reaktör içinde ağzı kapatılarak reaksiyona sokulur. Örneğin; Mehta ve arkadaşları tarafından, zengin bir karbon kaynağı olarak şeker kamışı suyu kullanılmasıyla elde edilen yüksek derecede floresan CQD'lerin hazırlanması için tek aşamalı bir hidrotermal yaklaşım yöntemi geliştirmişlerdir. Şeker kamışı suyu ve etanol karışımı 3 saat sabit sıcaklıkta (120°C) koyu kahverengi bir çözelti oluşana kadar ısıttılar Daha sonra ileri ekstraksiyon ve santrifüj uygulayarak 3.0 nm büyüklüğünde yüksek mavi floresan CQD'ler elde etmişlerdir (Xu *et al.* 2014). Diğer taraftan Zhang ve arkadaşları, karbon kaynağı olarak L-askorbik asit kullanarak 4 saat boyunca 180°C'de bir reaktör içinde CQD'leri hazırlamak için yeşil tek adımlı bir hidrotermal yol geliştirerek, elde ettikleri bu suda çözünür CQD çözeltilerinin, oda sıcaklığında en az altı ay boyunca oldukça kararlı bir halde olduğunu görmüşlerdir (Huo *et al.* 2017).

Termal Bozunma Yöntemi İle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi

Termal ayrışma daha önce yapılan çalışmalarda farklı yarı iletken ve manyetik nanomalzemeleri sentezlemek amacıyla kullanılmasına rağmen, daha sonra yapılan çalışmalarda dış ısının organik maddelerin dehidrasyonuna ve karbonizasyonuna katkıda bulunabileceğini ve bunları CQD'lara dönüştürebileceğini göstermiştir. Bu yöntem, kolay kullanımı, kısa reaksiyon süresi, düşük maliyeti gibi değişik avantajlar sunmaktadır (Ray *et al.*

2009). Ma ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bir kum banyosunda 260-280°C'de değişen ısı oranlarında ısıtılan etilen diamin tetraasetik asitin (EDTA) doğrudan karbonizasyonu ile grafen benzeri yapılarla *N*-katkılı CQD'ların sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada EDTA'nın dekarboksilasyonu sırasında üretilen türlerin, katı hal reaksiyon koşulları altında grafit benzeri yapılar vermek üzere yavaş yavaş kaynaşp, bununda *N* (azot) içeren bileşiklerin çok daha yüksek piroliz sıcaklıklarında çeşitli grafitik karbon nitrürlere dönüştürülebilmesiyle desteklendiğini belirtmişlerdir (AbdElhady 2012).

Karbon Kuantum Noktaların Uygulama Alanları

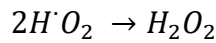
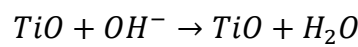
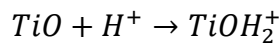
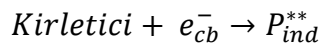
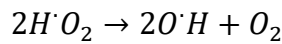
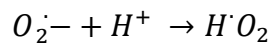
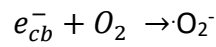
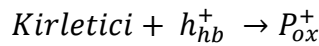
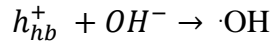
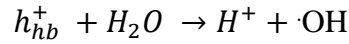
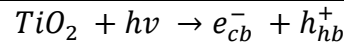
Kuantum noktaların en önemli özelliği olarak boyut değişimi ile bant boşluğunun farklılaşmasıdır. Bant boşluğunda meydana gelen bu daralma karbon kuantum noktalarının optik, kimyasal, elektrokimyasal ve elektronik özelliklerinin iyileşmesini sağlar. Bu değişim CQDs'ların tıp alanından teknolojiye ve oradan ilaç sektörüne kadar birçok alanda kullanılmalarının önünü açmıştır. Günümüzde karbon kuantum noktalarının bazı uygulama alanları şunlardır: Tıpta biyo görüntüleme ve biyo sensör taşıyıcılar ile vucutta ilaç dağıtımı gibi konularda, ayrıca boyaya duyarlı güneş pilleri, Organik güneş pilleri, Işık yayan cihazlar (LED), Kimyasal sensörler ve su arıtımında çeşitli yarı iletkenler yardımıyla Fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu tez çalışmasında da fotokataliz prosesinden yararlanılacaktır.

Fotokataliz Nedir?

Fotokataliz, son yıllarda çeşitli toksik organik bileşiklerin yanısıra içme suyuna karışan birçok kirleticinin fotokatalitik bozunması ve dolayısıyla içme suyunun temizlenmesi için uygun bir işlem olarak önerilmektedir. Çevreyi kirletme etkisinin minimum düzeyde olması ve kolay uygulanabilirliği, fotokatalizi gelecek için umut verici bir proses haline getirmiştir (Robert and Malato 2002). Fotokataliz yöntemi, kimyasal bir reaksiyonun kinetiğini değiştiren veya kolaylaştırmasına rağmen, kendisi tüketilmeden kalan bir substratı (fotokatalizör) aktive etmek için ışık kullanma sürecini yaygın olarak ifade eder. Fotokataliz sırasında, titanyum dioksit gibi bir yarı-iletken metal oksit (TiO_2) ya da çinko oksit (ZnO) (uyarım kaynağının enerji bant boşluk malzemesinin enerjisinden daha yüksek olduğu), ışık ile ışınlanır bu da valans bandından iletim bandına bir elektronun (e^-) foton emilmesi ve uyarılmasıyla sonuçlanır, Böylece valans bandında pozitif bir elektron deliği (h^+) oluşturulur. Elektron deliği şarj taşıyıcıları ($h^+ + VB + e^-CB$) rekombinasyona uğrayabilir ve fazla enerjiyi yayıcı olmayan mekanizmalar yoluyla dağıtabilmektedir (Banerjee *et al.* 2014). Bu işlem, foto-kaynaklı bir işlemin verimliliğini azaltıcı yönde hareket etmektedir. Yük imha işlemine tabi tutulmayan yük taşıyıcıları, katalizörün yüzeyine göç edebilir ve yüzey adsorbe edilmiş malzemelerle ikincil

reaksiyonlar başlatabilir. Örnek vermek gerekirse, iletim bandındaki foto-çıkışlı elektron, süperoksit radikalleri veya hidroperoksit radikalleri meydana getirmek üzere oksijen ile reaksiyona girmesi sonucunda, bu reaktif oksijen türleri (ROS) organik kirleticilerin ayrışmasına katılarak, değerlik bandındaki pozitif boşluklar (h^+) oksidaz yüzeyde emilen su ya da OH^- ve bir hidroksil kökünü oluşturmasıyla ($\cdot OH$) organik kirleticiler oksitlenir ve hedef bileşiklerin bozulmasına sebep olur. Ek olarak, titanyumdioksit (TiO_2) bazlı fotokatalizörler yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık, düşük maliyet, kolay bulunabilirlik, düşük toksisite ve mükemmel fotoaktivite avantajına sahiptirler. Titanyum dioksit (TiO_2), anataz, rutil ve brookit gibi doğal olarak oluşan üç polimorfik formda bulunur, burada rutil, termodinamik olarak kararlı formu temsil eder ve anataz daha yüksek kinetik kararlılık gösterir. Titanyum dioksitin (TiO_2) anataz formunun rutil veya brookite kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Fotokataliz proses verimini etkileyen bazı faktörler vardır. Bu faktörleri sıraladığımızda fotoreaktör geometrisi ilk sırada gelmektedir. Ayrıca ortamdaki katalizörün özellikleri, ortamdaki oksijen miktarı (O_2), ortamın pH koşulları, dalga boyu, ışınım seviyesi ve son olarak sıcaklık seviyesi fotokataliz prosesinin verimini etkileyen faktörlerdendir. Tablo 1’de verilen denklemde fotokataliz prosesi sırasında oluşan reaksiyonlar kısaca özetlenmektedir (Li *et al.* 2012).

Tablo 2. Fotokataliz Prosesi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar



* = Okside Edilen Ürün

** = İndirgenen Ürünler

UV Işını İle Bağıntılı Sistemler

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

Ultraviyole (UV) Nedir ve türleri

Ultraviyole (UV) dalgaları, insan gözünün göremediği ve görünür ışıktan daha kısa dalga boyuna sahip olan elektromanyetik dalgalar olarak adlandırılmaktadır. UV spektrumu radyasyonun enerjisine göre üç kısımda incelenebilir. Bunlar yakın UV, uzak UV ve çok uzak UV'dir.

UV-A Işını

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

UV-B Işını

UV-B ışını dalga boyu spektrumunda 280-320 nm arasında etkinlik göstermektedir. UV-A ışınına göre kıyaslırsak 1000 kez daha güçlüdür (Gugg-Helminger 2017). Uzun süreli UV-B ışını maruziyeti, bağışıklık sistemini zayıflatabilir ve cildin bağışıklık tepkilerini azaltabilir. Bunun sonucunda ise ciddi sağlık sorunlarına sebebiyet verebilir. Örneğin bağışıklık sistemini zayıflatabilir ve ciltte deri kanseri oluşumuna zemin hazırlayabilir. Gözle direk teması halinde göz korneası üzerinde de olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Endüstride de ışıklandırma ve solaryum lambalarında kullanılmaktadır (Başer 1990).

UV-C Işını

200-280 nm arasında dalga boyuna sahip olan UV-C ışını hem dalga boyu en kısa hem de enerjisi en yüksek olan ışındır. UV-A ve UV-B ışınlarına göre deri veya göz ile temasında

kanserle sonuçlanabilecek ciddi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Ayrıca son zamanlarday üzey modifikasyonlarında kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle dezenfeksiyon amaçlı olarak kullanılan UV-C ışınları, bakteri, virüs ve diğer zararlı organizmaların etkisiz hale getirilmesinde oldukça etkili bir yöntemdir. Bu tür uygulamalarda gereken tedbirler alınmadan kesinlikle UV-C ışınına maruz kalınmamalıdır. (Gugg-Helminger 2017).

Biyopolimerler

Biyopolimerler terimi en genel tanımla biyolojik olarak bozunabilecek polimerler, yani belirli bir süre içinde mikroorganizmaların enzimatik etkisi altında karbondioksit (CO₂), su veya metan gibi çevrede bulunan basit moleküllere temiz bir şekilde ayrılabilen polimerler olarak tanımlanmaktadır. Yapılan bu tanıma ilaveten, doğal kaynaklardan türetilen polimerler veya “biyo-kaynaklı” polimerler de biyopolimerler olarak kabul edilmektedir. Biyolojik olarak kaynaklanmak sistematik olarak biyolojik olarak bozunabilir olduğu anlamına gelmez. Bu nedenle, tanımlanan bu farklı kavramları netleştirmek için birbirinden farklı olan biyopolimerlerin detaylı bir şekilde sınıflandırılması gerekmektedir (Armentano *et al.* 2013).

Nişasta

Bitkilerde oldukça bol miktarda bulunan ve iyi bir karbonhidrat rezervi olan nişasta, yapraklar, çiçekler, meyveler, tohumlar, farklı sap ve kök türlerinde oldukça kaydeder bir miktarda bulunmaktadır. Nişastanın bitkilerdeki kullanımı karbon ve enerji kaynağı olmasından kaynaklanmaktadır. Bitki hücreleri tarafından sentezlenen nişasta amilopektin ve amiloz olmak üzere iki tip polimerden meydana gelmektedir. Amilopektin nişastanın yapısında %70-85 oranında bulunmasına rağmen amiloz nişastanın yapısında %15-30 oranında bulunmaktadır (Alcázar-Alay *et al.* 2015).

Selüloz

Bir biyopolimer kaynağı olan selüloz, dünyada oldukça fazla oranda, doğal halde ve yenilenebilen kaynakları olan ağaçlar, bitkiler, tunik ve bakteriler gibi çeşitli biyokütle formlarında yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Bitki hücre duvarlarında, yaklaşık 36 münferit selüloz molekül zinciri, 5-50 nm çapında ve birkaç mikrometre uzunluğunda daha büyük mikrofibriller halinde paketlenmiş temel fibriller olarak bilinen daha büyük birimler oluşturmak için hidrojen bağı yoluyla birbirine bağlanır. Bu mikrofibriller düzensiz (amorf) bölgelere ve yüksek derecede düzenlenmiş (kristalin) bölgelere sahip olmaktadır. Kristalin bölgelerde, selüloz zincirleri güçlü ve oldukça karmaşık bir molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı ağı ile birbirine yakın bir şekilde paketlenmesine rağmen, şekilsiz alanlar ise düzenli bir şekilde mikrofibriller boyunca dağılmaktadır (Zhou and Wu 2012).

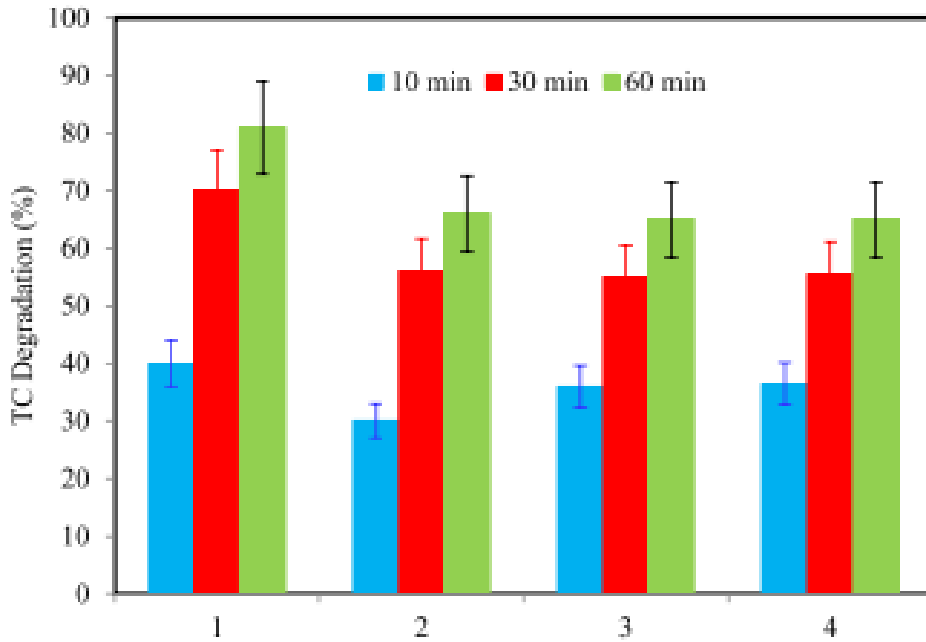
Kitin ve Kitosan

Son zamanlarda, hem kitin hem de kitosanın üretimi, kimyası ve uygulamaları oldukça iyi bilinmektedir. Ticari olarak elde edilebilen, kitin ve kitosan başta yengeçler olmak üzere karidesler gibi kabuklu deniz ürünleri kaynaklarından da elde edilebilmektedir (Khor and Lim 2003). Örneğin; bir polisakarit olan *N*-asetil-D-glukozamin birimleri kitin üzerinden elde edilmektedir ve dünyada miktarı en fazla olan ikinci biyopolimer türüdür ve en temel şekliyle omurgasızlarda, böceklerde, deniz diyatomlarında, alglerde, mantarlarda ve mayalarda oldukça fazla yer almaktadır. Son araştırmalar kitin ve türevlerinin kimya, biyoteknoloji, tıp, veterinerlik, diş hekimliği, tarım, gıda işleme, çevre koruma ve tekstil üretiminde uygunluğunu teyit etmektedir. Kitin türevlerinin kullanımına dayanan teknolojilerin geliştirilmesi, başta antitümör etkisi, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, bakteriyostatik, fungistatik ve biyobozunurluk, olmak üzere polielektrolit özellikleri, reaktif fonksiyonel grupların varlığı, jel oluşturma kabiliyeti en önemli sebepleri arasındadır. Hem kitosan hem de kitin asetamid gruplarının hidrolizi sonucunda elde edilmektedir. Bu olay normal bir şekilde, şeker halkasındaki C2-C3 konumunda bulunan süstitüentlerin trans düzenlemesi ile dayatılan bu tür grupların direncine bağlı olarak şiddetli alkalın hidroliz işlemi sonucunda meydana gelmektedir. Kitosan olarak kabul edilen, kısmen deasetillenmiş kitinin (%30'dan düşük DA) elde edilmesi için, kuvvetli sulu alkali altında kitinin termal muamelelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Genellikle, Sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksitler (KOH), yüksek sıcaklık (100°C) şartlarında ağırlık/hacim olarak %30-50'lik bir konsantrasyonlarda hazırlanması sonucunda kullanılır. Genel olarak, değişen asetilasyon derecesine sahip kitin üzerinden kitosan hazırlamak için iki temel yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında birincisi katı kitinin heterojen deasetilasyonu iken ikincisi ise vakum altında önceden şişmiş kitinin sulu bir ortamda homojen deasetilasyonudur (basıncı azaltarak). Bu yönlemlerde arasında bir endüstriyel uygulama olan heterojen deasetilasyon, polimerin yapısındaki amorf bölgelerde tercihli reaksiyonu meydana getirir ve temel kitinin yapısında var olan katı kristalli doğal bölgeler hemen hemen neredeyse bozulmadan kalabilmektedir (Aranaz *et al.* 2009).

Doğal ve Bitkisel Ürünler Üzerinden Karbon Kuantum Noktalar Elde Etmek Amacıyla Yapılan Bazı Çalışmalar

Farhadian çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada N, S katkılı titanyumdioksit (TiO₂) (NST), N, S katkılı çinko oksit (ZnO) (NSZ) ve bunların kitosan ile kompozitlerini (NST/CS, NSZ/CS) sol jel-hidrotermal yöntem üzerinden sentezini gerçekleştirmişlerdir. XRD, FTIR, TEM ve BET tekniklerini kullanarak hazırladıkları numunelerin karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirdiler. Hazırlanan bu fotokatalizörler

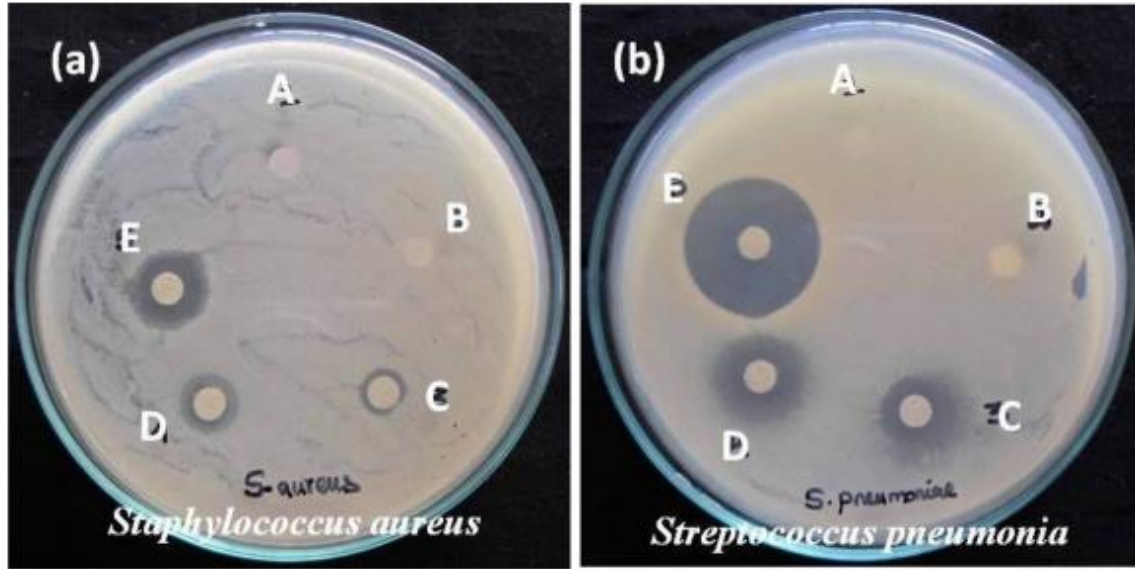
görünür ışık altında tetrasiklinin fotokatalitik bozunması için kullanıldılar. Elde edilen sonuçlar üzerinden yola çıkarak, tarama testinde NST/CS, 20 dakikalık süre sonucunda görünür ışık altında tetrasiklin bozunması oldukça yüksek bir verimle (%91) meydana geldiği belirlendi. Bu çalışma sonucunda kitosanın NST ile karıştırılması ile elde edilen katalizörün, tetrasiklinin fotokatalitik bozunma hızını yaklaşık 2 kat artırmış olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada en aktif fotokatalizör olan NST/CS için HRTEM, SEM, EDS ve DRS'yi içeren detaylı bir karakterizasyon yapılmıştır. Farhadian ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada fotokatalitik aktivite testi, fotokatalitik aktivite için optimum koşulu bulmak amacıyla tepki yüzey metodolojisi kullanılarak tetrasiklin konsantrasyonu, pH, katalizör konsantrasyonu ve ışınlama süresi gibi parametreleri değiştirerek gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri NST/CS'nin yeniden kullanılabilirliğini değerlendirdiler; katalizörün yüksek geri kazanılabilirliği nedeniyle, su ve atık sudaki organik maddelerin, özellikle de farmasötik kirleticiler gibi ortaya çıkan kirleticilerin bozunması için etkili bir katalizör olarak uygulanabilir olduğu kanıtlandı. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, yerel otoriteler ve farmasötik tesisler için farmasötik kirleticilerin arıtılması ve su kaynaklarında tetrasiklin giderimi için umut verici bir malzeme olduğunu göstermektedir (Şekil 7) (Farhadian *et al.* 2019).



Şekil 7. Optimum fotokatalitik koşullar altında elde edilen NST/CS nano-kompozitinin yeniden kullanılabilirliği

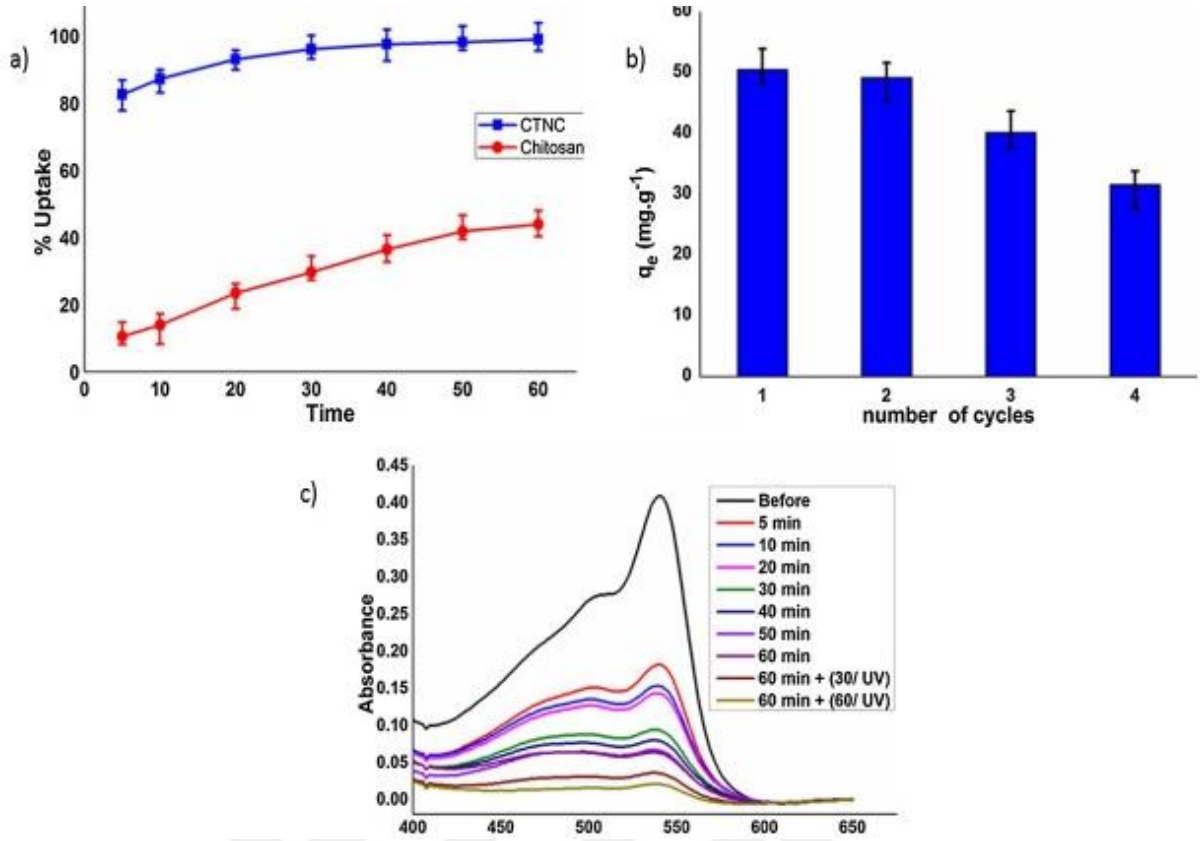
Karhikeyan ve grup arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sonucunda kitosan-titanyum dioksit (CS-TiO₂) nanokompozit yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Hazırladıkları bu katalizörün çeşitli tekniklerle optik, yapısal, spektral, termal, morfolojik ve elementel analizlerini gerçekleştirdiler. Sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen CS-TiO₂ nanokompozitinin parçacık boyutu 90 nm civarında ve TiO₂'nin anataz fazına sahip

kristal bir yapıdan meydana geldiği belirlendi. Sentezi gerçekleştirilen nanokompozit, görünür ışık altında hem rodamin B (RhB) hem de kongo kırmızısı (CR) boyalarının uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak rol almaktadır (Karthikeyan *et al.* 2017).



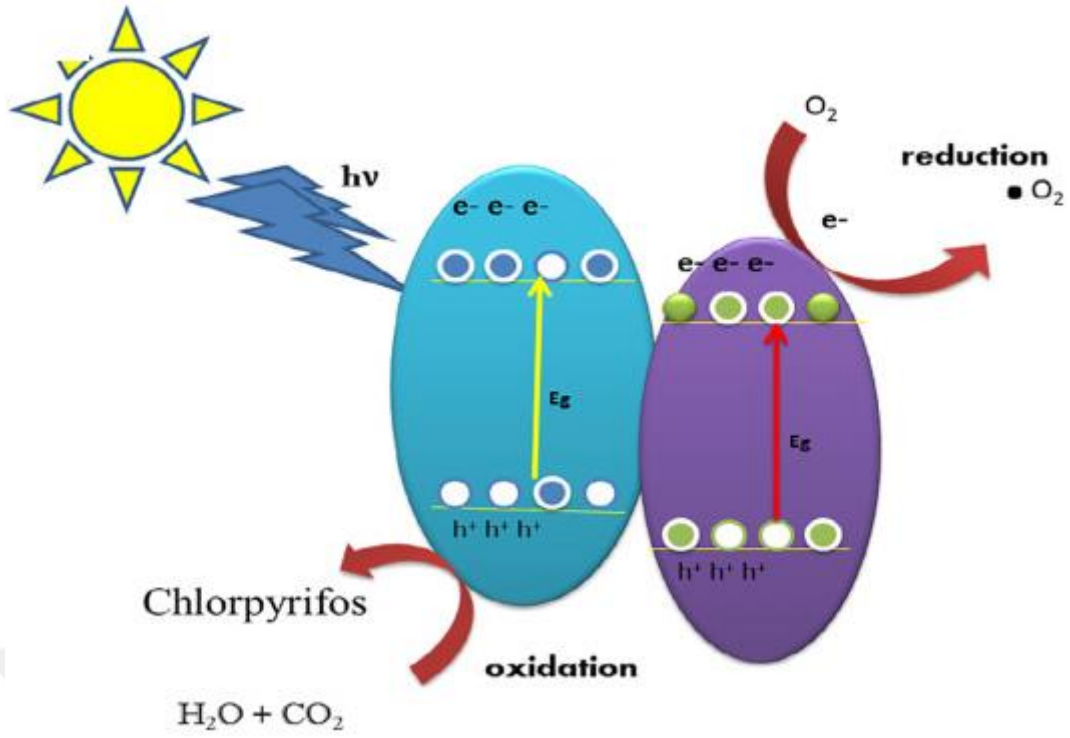
Şekil 8. CS-TiO₂ nanokompozitinin Gram-pozitif bakteriye karşı antimikrobiyal aktivitesi (a) *Staphylococcus aureus* (MTCC 96) ve (b) *Streptococcus pneumoniae* (MTCC 1936)–(A) Damıtılmış Su 100 µL, (B) Kitosan 10 µg, (C) CS-TiO₂ nanokompoziti 10 µg, CS-TiO₂ nanokompoziti 50 µg ve (D) CS-TiO₂ nanokompoziti 100 µg

A.Ahmed çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Rose Bengal boyasının endüstriyel atık sulardan düşük maliyetli bir yöntemle seçici ve etkili bir şekilde uzaklaştırılması için kitosan-TiO₂ nanokompoziti (CTNC) bazlı yeni bir MIP türevi hazırlanmıştır. FTIR, SEM, XRD ve N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi üzerinden hazırladıkları bu MIP nanopartiküllerinin karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Buna ilaveten hazırlanan MIP'in Rose Bengal boyasını atık sudan yakalamadaki etkinliğini spektrofotometrik olarak gözlemladiler. MIP temas süresinin, sıcaklığın, boya konsantrasyonunun ve pH'ın boya alımı üzerindeki etkisi de dahil olmak üzere çeşitli deneysel parametreleri kapsamlı bir şekilde araştırarak optimize etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, kitosan baskılı polimerin, endüstriyel atıklar içerisinde Rose Bengal boyasının etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılabilecek bir malzeme olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yapılan çalışmaya ait elde edilen sonuçlar, CTNC-LMIP'nin, Şekil 9a'da gösterildiği gibi adsorpsiyon verimliliği %53,73 olan saf kitosana göre %98,89'luk adsorpsiyon verimliliği ile tehlikeli Rose Bengal boyasının sulu çözeltiden çıkarılması için önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Ahmed *et al.* 2018).



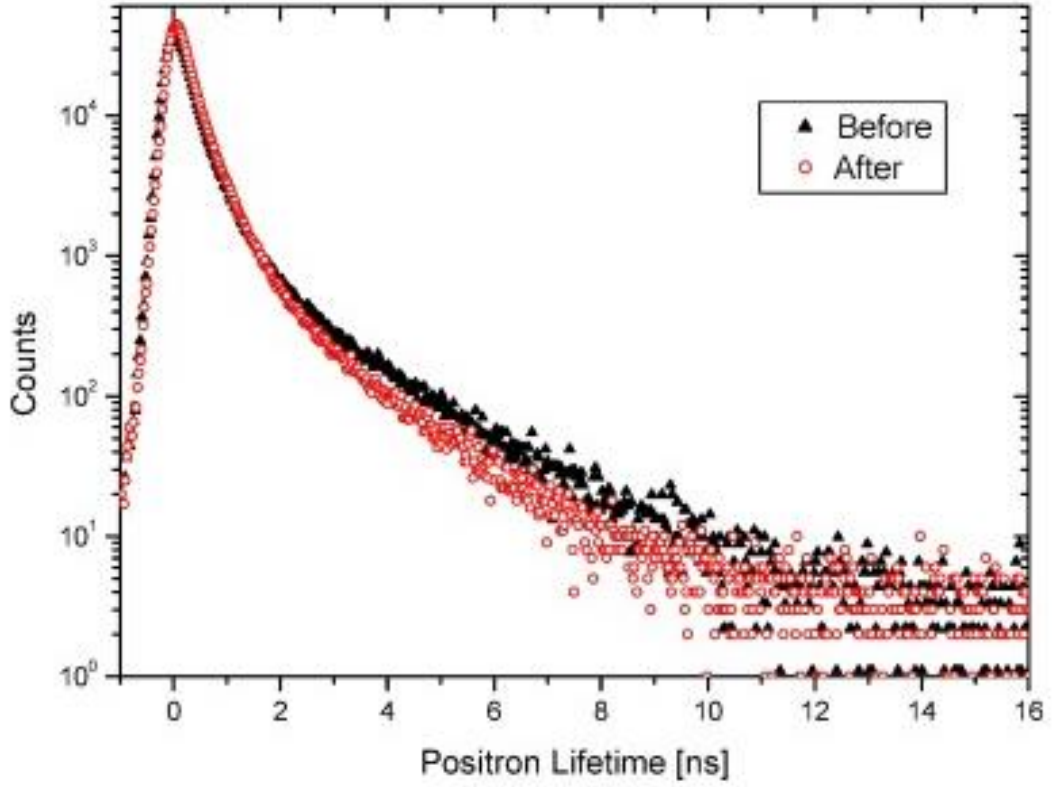
Şekil 9. (a) RB boyasının CTNC-MIP ve Kitosan üzerinde adsorpsiyonu ($C_0 = 50 \text{ mL}$ ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), karıştırma hızı 700 rpm ve $W = 0,02 \text{ g}$, temas süresi 60 dakikaydı. pH 5.0 idi). (b) CTNC MIP'nin yenilenme döngüleri. (c) RB, AR ve MB'nin tekstil atık suyundan uzaklaştırılması için CTNC MIP süreleri

Vigneshwaran ve çalışma arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada, bir böcek ilacı olan klorpirifosun sulu çözeltiden bozunması için Sol-jel yöntemiyle kitosan bazlı CS/gC3N4 kompozitinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada bozulma verimliliği için başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, dozaj, pH ve ko-iyonlar gibi çeşitli önemli parametrelerin incelenmesi gerçekleştirildi. Sentezlenen CS/gC3N4 kompozitleri karakterizasyon işlemleri FTIR, SEM ve EDAX ile haritalama analizi, XRD, ESR, DRS, TGA ve DSC üzerinden gerçekleştirildi. Fotokatalitik davranışın artırılması, adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma arasındaki sinerjistik etki üzerinden açıklanmıştır. Deneysel sonuçları yakalayan aktif türler hem hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) hem de boşlukların (h^+) pestisit parçalanmasında en temel aktif türler olduğu sonucu elde edilmektedir. Yapılan bu çalışmaya göre, organik kirleticilerin parçalanması için etkili bir fotokatalizör elde edilebildiği ortaya koyulmuştur (Vigneshwaran *et al.* 2019).



Şekil 10. Görünür ışık ışınlamı altında CS/gC₃N₄ kompozitlerinde yük ayrımı ve transferinin şematik bir gösterimi

Van-Phuc Dinh ve grup arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Kurşun(II)'nin kitosan yüklü MnO₂ nanopartikülleri tarafından sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda pH, temas süresi ve sorbatın başlangıç konsantrasyonu gibi optimize edilmiş toplu koşullar altında MnO₂/CS üzerinde kurşun(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Buna ilaveten bu çalışmada doğrusal olmayan adsorpsiyon izoterm modellemesi, kinetiği ve adsorpsiyon sürecinin termodinamik özellikleride incelenmiştir. Özellikle, bu MnO₂/CS nanomateryalleri üzerinde kurşun(II) alımının mekanizmasını tartışmak amacıyla, pozitron ömür boyu spektroskopisi kapsamındaki spektroskopik analitik yöntem, teorik model hesaplamalarıyla birlikte uygulandığı belirtilmiştir. Langmuir modeline göre hesaplanan maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesinin 126,1 mg/g olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu değer kitosan veya diğer kompozitlerden üretilenler de dahil olmak üzere diğer bazı malzemeler kullanılarak elde edilen değerlerin çoğundan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Özellikle Pozitron Ömür Boyu Spektroskopisi, kurşun(II)'nin kitosan yüklü MnO₂ nanopartikülleri tarafından uzaklaştırılmasındaki “iyon-boşluklar” mekanizmasını araştırmak amacıyla ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır (Dinh *et al.* 2018).



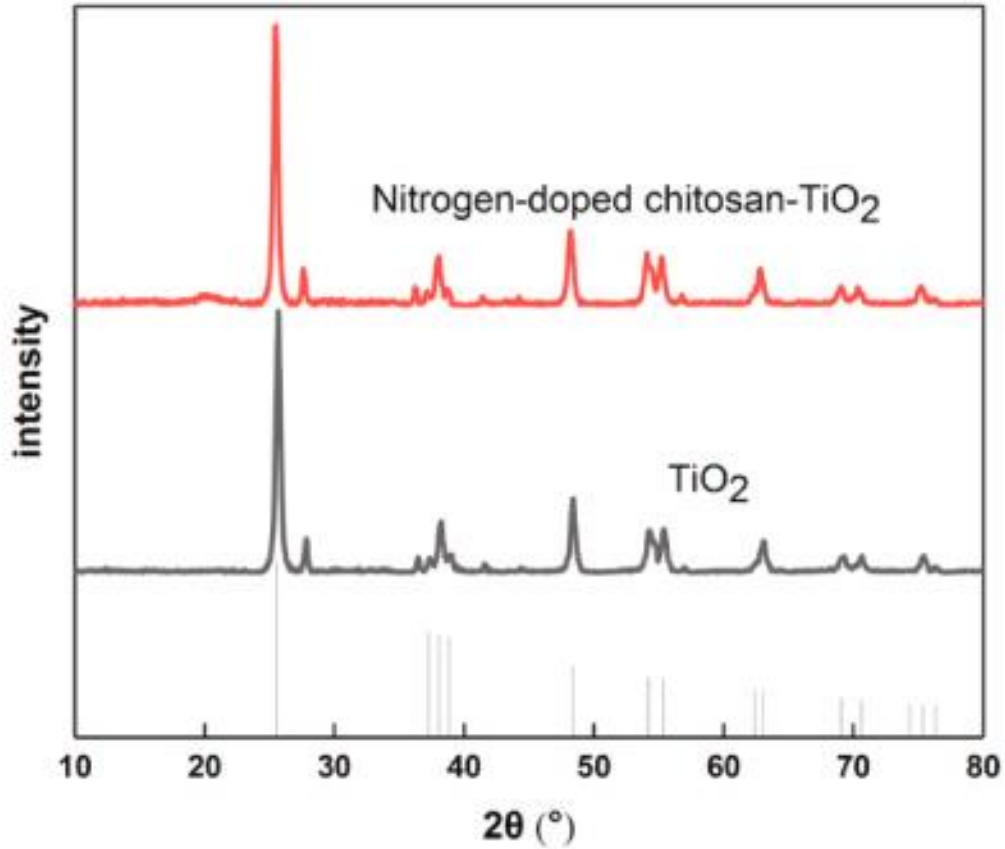
Şekil 11. Pb (II) adsorbe edilmemiş (öncesi) ve adsorbe edilmiş (sonra) numunelerdeki pozitron ömrü

Tablo 3. Numunelerin Pozitron Ömürleri ve Yok Olma Yoğunlukları

Örnek	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	ben ₁ (%)	ben ₂ (%)	ben ₃ (%)
Önce	0,136	0,448	1,79	50,3	39,5	10,2
Sonrasında	0,136	0,401	1,54	39,3	52,6	8,1

Huang ve grup arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, elma suyunda patulin parçalanması için fotokatalizör olarak kullanılacak yüksek performanslı azot katkılı kitosan-TiO₂ nanokompozitinin sentezi, basit çökeltme yöntemiyle başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Patulin (C₇H₆O₄), meyvelerde ve ürünlerinde, özellikle de elmalarda ve ürünlerinde yaygın olarak bulunan bir mikotoksindir. Yapılan bu çalışmada XPS ve UV-Vis analizlerine göre nitrojen, TiO₂ nanopartikül kristallerine başarıyla katılmış ve TiO₂ nanopartiküllerinin bant aralığı enerjisini azaltmıştır. Sentezi gerçekleştirilen nanokompozit, ultraviyole ışınlama altında elma suyundaki patulinin fotokatalitik olarak parçalanmasını başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Azot katkılı kitosan-TiO₂ nanokompoziti, yüksek fotokatalitik aktivitesi ve elma suyunun kalitesi üzerindeki çok az etkisi nedeniyle elma

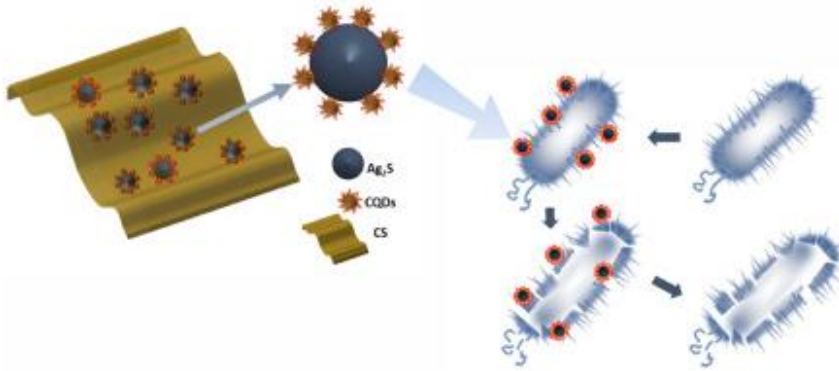
suyunda var olan patulinin bozunması için ideal bir fotokatalizör olduğu belirlenmiştir (Huang *et al.* 2021).



Şekil 12. TiO₂ nanopartikülünün ve sentezi gerçekleştirilen azot katkılı kitosan-TiO₂ nanokompozitinin X-ışını kırınım gösterimi

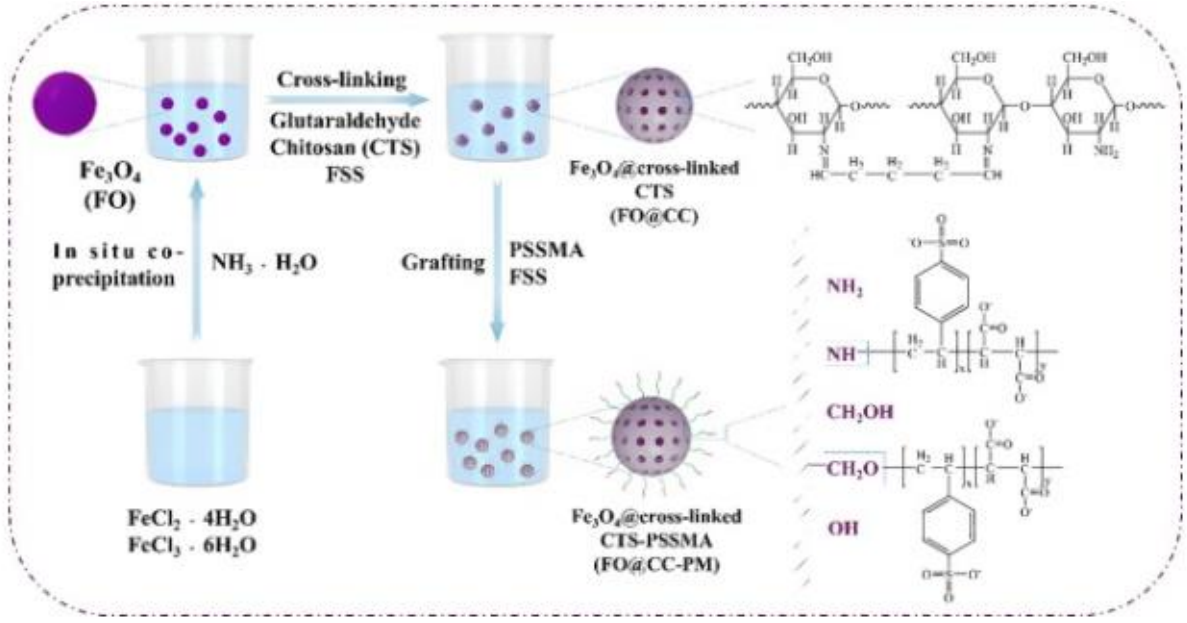
Gao ve grup arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada aseton ve sodyum hidroksitten basit bir yöntemle karbon kuantum noktalarının sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Kitosan substratı üzerinde yerinde büyütülerek CQDs/Ag₂S/CS kompozitleri hazırlanmıştır. CQDs/Ag₂S/CS kompozitlerinin antibakteriyel mekanizması, CQDs/Ag₂S/CS kompozitlerinin uygulanması üzerine bakterilerdeki morfoloji değişimini gözlemek için bir alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak incelenmiştir. Örnek bakteri olarak hem Staphylococcus aureus (Gram pozitif) ve Escherichia coli (Gram negatif) hem de metisiline dirençli Staphylococcus aureus seçilmiştir. CQDs/Ag₂S/CS nanokompozitleri sadece yaygın patojenik bakterilere karşı değil, aynı zamanda iyi bilinen bir ilaca dirençli bakterilere karşı da mükemmel inhibisyon özelliği ortaya koymuştur. Ayrıca, geleneksel antibiyotiklerle karşılaştırıldığında, mevcut çalışmada hazırlanan nanokompozitler muhtemelen bakteriyel ilaç direncine neden olmamakla birlikte, klinik olarak da uygulanabilir yeni bir antibiyotik türü için potansiyel bir aday haline getirmiştir (Gao *et al.* 2021).

Karbon kuantum noktalarıyla değiştirilmiş gümüş sülfür nanokompozitlerinin oluşum mekanizması ve Escherichia coli'nin karbon kuantum noktalarıyla değiştirilmiş gümüş sülfür nanokompozitleri tarafından etkisizleştirilmesinin şematik gösterimi.



Şekil 13. Karbon kuantum noktaları Ag₂S _KitosanAntibakteriyel ajan Nanokompozitler Dirençli bakteriler

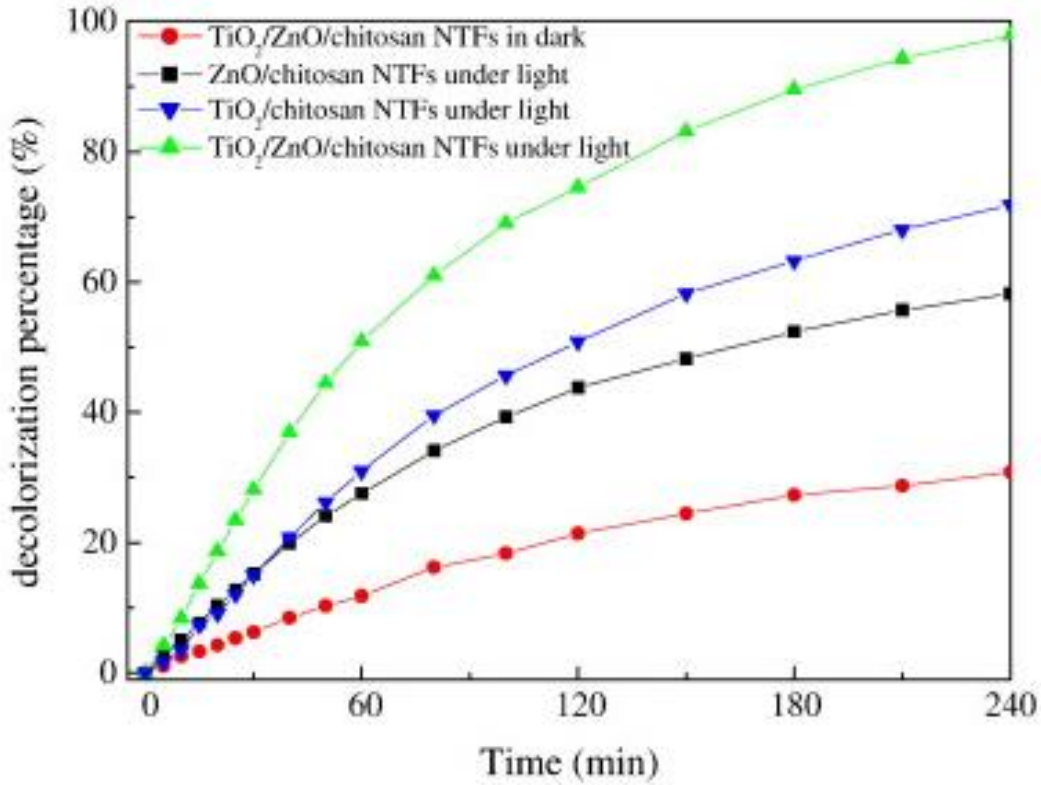
Wang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında kalıcı gözeneklere ve topolojiye sahip yeni bir poli(4-stirensülfonik asit-ko -maleik asit) sodyum tuzu aşılınmış manyetik kitosan bazlı adsorban (FO@CC-PM) hazırladılar. Hazırladıkları FO@CC-PM,yapılan deneylerde geniş bir pH aralığında ağır metalleri ve antibiyotikleri yakalamak için kullanıldı. Yapılan çalışmada model kirletici maddeler olarak, gerçek hayvancılık ve endüstriyel atık sularda bulunan tipik antibiyotikler norfloksasin (NOR) ve sülfadiazin (SD) ile ağır metaller Ni(II) ve Cu(II) seçilmiştir. Yapılan bu çalışmada tekli sistemlerde her bir kirletici üzerinde FO@CC-PM'nin termodinamiğine, pH etkilerine ve adsorpsiyon kinetiğine, izotermlerine ve yenilenebilirliğinin yanı sıra, adsorbanın Cu(II)-NOR, NOR-Cu(II)'deki eş zamanlı adsorpsiyon performansı, Ni(II)-SD ve SD-Ni(II) kompleks sistemleri sistematik olarak da değerlendirilmiştir. Bu çalışma, yapısal ve işlevsel açıdan mükemmel performansa ve yeniden kullanılabilirliğe sahip adsorbanların tasarlanması için yeni bir strateji sunmaktadır (Wang *et al.* 2023).



Şekil 14. PSSMA ile işlevselleştirilmiş manyetik çapraz bağlı kitosan adsorbantın (FO@CC-PM) sentez yolu (Wang *et al.* 2023)

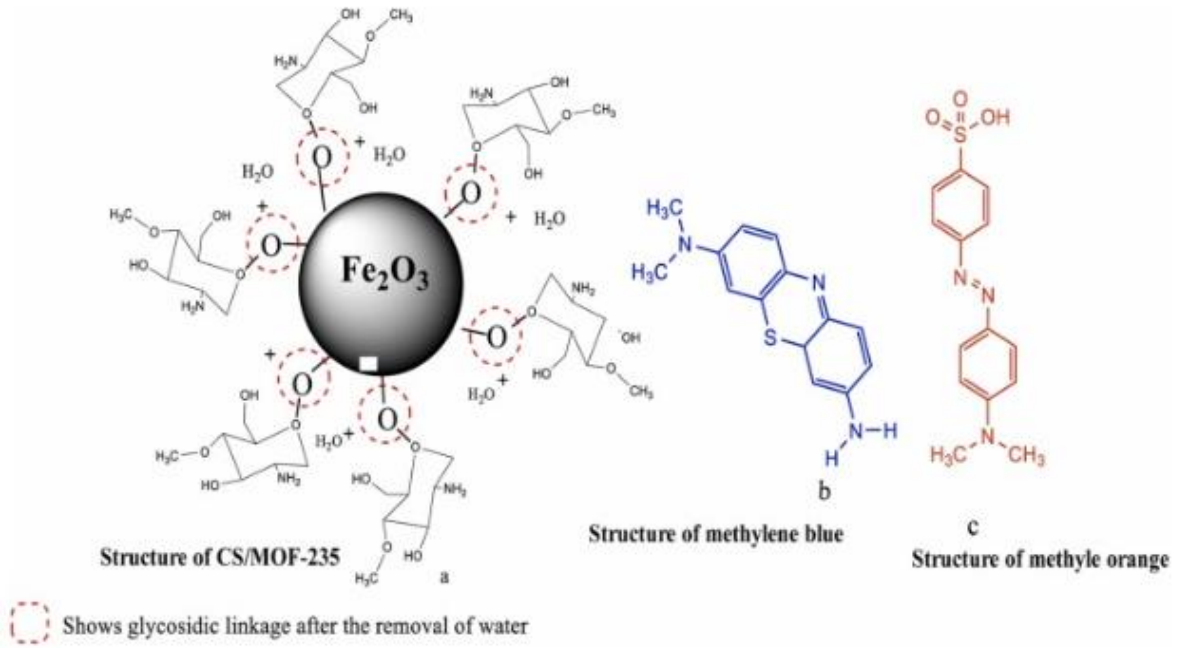
Zhu ve grup arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada TiO_2/ZnO /kitosan nanokompozit ince filmler halinde sentezi gerçekleştirilmiştir. TiO_2/ZnO /kitosan NTF'ler, çinko iyonlarının ve nano boyutlu titanyumdioksitin (TiO_2) ılımlı koşullar altında kitosan ince filmlerine hapsedilmesi sonucunda elde edilmiştir. Zhu ve grup arkadaşları tarafından sentezlenen TiO_2/ZnO /kitosan NTF'lerin karakterizasyon işlemleri, termogravimetrik analiz (TGA), X-ışını kırınımı (XRD), termal özelliği ve yüzey morfolojisi, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. TiO_2/ZnO /kitosan NTF'lerin fotokatalitik aktivitesi, simüle edilmiş güneş ışınımı altında örnek kirletici olarak sulu çözelti içerisinde var olan metil portakalın fotokatalitik renk giderimi üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) sonuçları üzerinden, 5-15 nm çapında, iyi dağılmış ve tekdüze TiO_2/ZnO nanokompozitinin kitosan filmlere gömüldüğü ortaya koyulmuştur. TiO_2/ZnO /kitosan NTF'ler, simüle edilmiş güneş ışınımı altında yüksek fotokatalitik aktivite özelliği göstermiştir. Simüle edilmiş güneş ışığıyla 4 saatlik ışınlamanın ardından, metil turuncu solüsyonunun (15 mg/L) %97'sinden fazlasının rengi, 0,5 g/L fotokatalizör ile giderdiği görülmüştür. Yapılan çalışma sonrasında hazırlanan TiO_2/ZnO /kitosan NTF'ler yeniden kullanılabilir olduğu belirlenmiştir; bu da adsorpsiyon-fotokatalitik renk giderme işleminin nispeten düşük bir maliyetle çalıştırılabileceği anlamına gelir. Zhu ve arkadaşları bu işlem ile hidrojen peroksit ilavesini gerekmeden ve güneş ışığını kullanılarak boya atık suyunun rengini gidermek veya arıtmak için ekonomik olarak

uygulanabilir ve çevre dostu bir yöntem olarak geliştirilebilir olduğunu göstermişlerdir (Zhu *et al.* 2012).



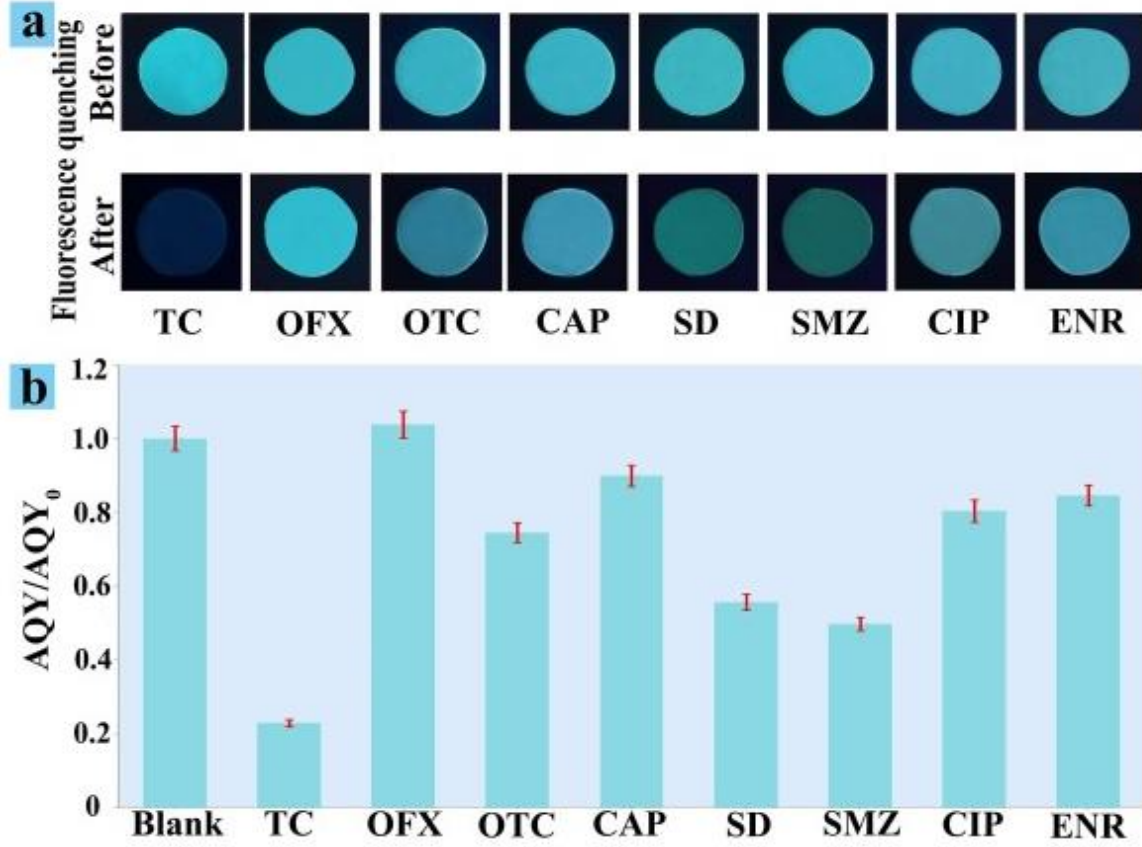
Şekil 15. Farklı deney koşulları altında reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak 15 mg/L MO'nun renginin giderilmesi(Zhu *et al.* 2012).

Saeed ve grup arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, kitosan'ın (CS) fonksiyonel gruplarının (NH₂ ve OH) mevcudiyetinden ve MOF-235'in olağanüstü gözenekliliği ve yüzey alanından yararlanarak, MOF-235'in yeni CS kompoziti üzerinde araştırma yapmışlardır. Son zamanlarda önemli araştırma ilgi alanlarından olan bir, iki ve üç boyutlu metal-organik çerçevelere (MOF'ler) olan ilgi giderek artmaktadır. Mevcut araştırma sırasında, metilen mavisi (MB) ve metil portakal (MO) 'nun CS/MOF-235 üzerine hız kontrol adımını, desorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen parametreleri gözlemlemek için termodinamik, denge, kinetik ve rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Mevcut araştırma, asidik ve bazik boyanın uzaklaştırılmasında MOF-235'ten oluşan kitosan kompozitinin önemini hesaba katmaktadır. Ayrıca, her iki boya için yapılan geri dönüştürülebilirlik çalışmaları sonucunda, CS/MOF-235'in adsorpsiyon verimliliğinin, CS/MOF-235 ile boyanın giderim maliyetini düşüren beş döngüden sonra bile %80-90 aralığındaki oranda bulunduğu belirlenmiştir. Doğası gereği yeşil ve uyarlanabilir olan CS/MOF-235 kompozitinin oksidasyon, fotokatalitik bozunma, elektroliz ve kimyanın diğer alanlarında kullanılması önerilmektedir (Şekil 16) (Saeed *et al.* 2022).



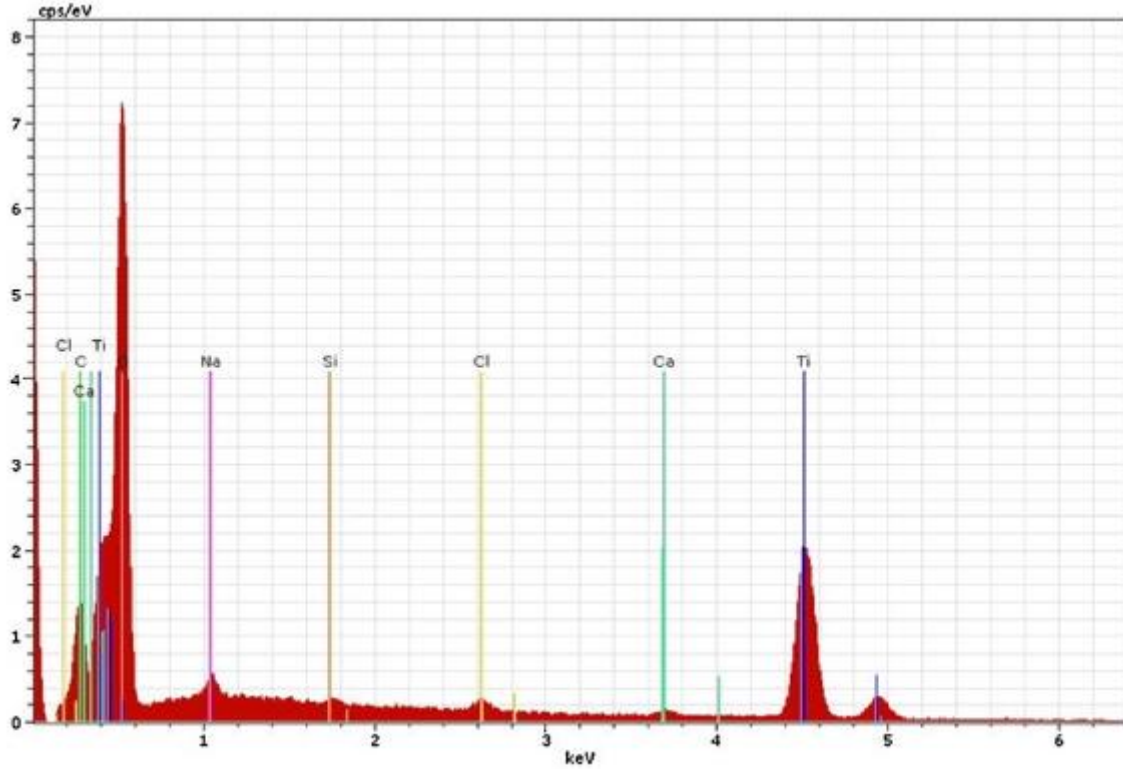
Şekil 16. CS/MOF-235, MB ve MO'nun yapısı

Luo ve grup arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada selüloz nanokristalleri (CN'ler) ve karbon noktaları (CDs) kullanılarak toksik olmayan kitosan bazlı bir hidrojel (CH) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bu hidrojin, güçlü bir emme kabiliyetinin yanısıra (maksimum emme kapasitesi 541,3 mg/g), hassas tespit kabiliyetine (0,2–1,0 µg/L ve 1–200 mg/L doğrusal aralıklar ve 0,12 µg/L tespit limiti) sahip olduğunda belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada tetrasiklin (TC), hidrojellerin hem fiziksel hem de kimyasal yapıları, sitotoksitesisi, TC emilimi ve tespit yetenekleri incelenmiştir. Buna ilaveten hem sorpsiyon hem de tespit mekanizmaları açıklanmıştır. Yapılan çalışmalarda sonucunda, hidrojellerin adsorpsiyon yeteneğini geliştirmek için bir iskelet yapısı ortaya çıkardığı ve CD'lerin yüksek seçicilik ve hassasiyetle TC'yi tespit etmek için dikkate değer floresan probolar olarak hizmet ettiğini ortaya çıkarmıştır. Bu çalışma, antibiyotiklerin hem tespiti hem de uzaklaştırılması için aynı anda uygulanabilecek çok fonksiyonlu kitosan bazlı hidrojellerin tasarımı ve hazırlanması için yeni bir yaklaşım ortaya çıkardığı belirlenmiştir. Böyle çok işlevli bir hidrojin geliştirilmesi, yeni hidrojeller üzerine yapılan araştırmaların gelecekteki yönlerinden biri olacaktır ve daha yeni çok işlevli hidrojellerin geliştirilmesi beklenmektedir (Luo *et al.* 2022).



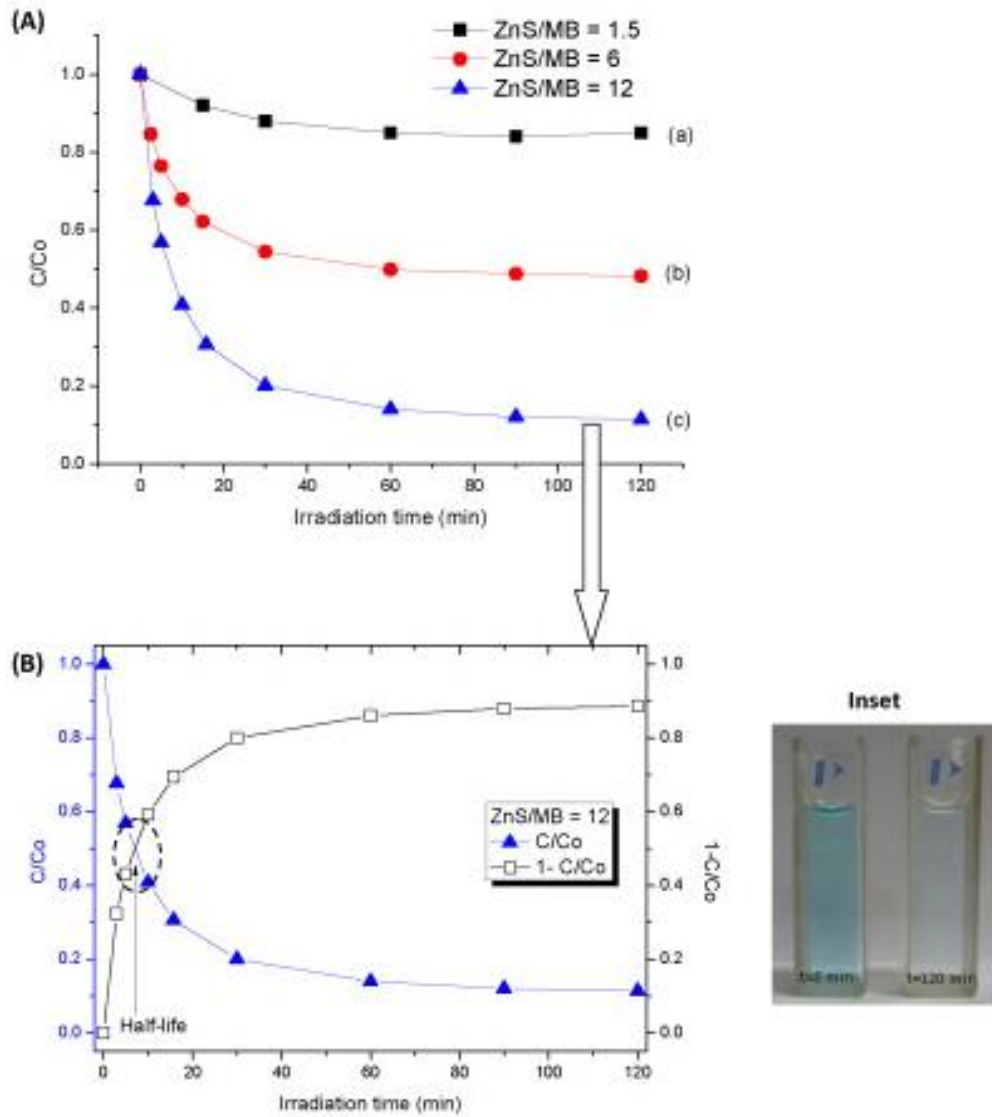
Şekil 17. Farklı antibiyotiklerin varlığında CH-8'in floresan söndürmesi (a) ve AQY (b) (konsantrasyon: 2000 mg/L; pH: 8; söndürme süresi: 5 dakika; sıcaklık: 298 K) (Luo *et al.* 2022)

Cunff ve grup arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli fotoreaktör tasarımlarında potansiyel kullanım için fotokatalitik bir TiO₂ tabakasını uygun bir destek malzemesi üzerine immobilize çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen hareketsizleştirilmiş TiO₂/kitosan ince filmi, atık sudaki temsili zirai kimyasal kirletici madde olarak bir triazin herbisit olan terbütihazinin fotokatalitik arıtımında kullanılmıştır. Yapılan çalışmada hazırlama yöntemi, bağlayıcı olarak kitosan ve destek olarak cam elyaf dokuma fitil malzemesinin kullanılmasını içermektedir. Kullanılan bu yöntemin hem çok basit hem düşük maliyetli hem de oldukça etkili olduğu ortaya koyulmuştur. Hareketsizleştirilmiş TiO₂-kitosan/cam elyaf dokuma fitilin yapısal ve morfolojik özelliklerini ilişkilendirmek için FE-SEM/EDX, AAS, ICP-MS, TOC ve 77 K'de nitrojen adsorpsiyonu/desorpsiyonu gibi fotokatalizör karakterizasyonunun çeşitli yöntemleri kullanıldı ve UV ışınımı altında fotokatalitik özellikleri araştırıldı. Elde edilen fotokatalizörün, son bozunma ürünü olarak siyanürik asit ile terbütihazinin katalitik bozunması için oldukça etkili olduğu ortaya koyulmuştur. Terbütihazinin 254 nm ışığın kendisi tarafından bozunması karşılaştırıldığında, siyanürik asit, fotokatalizörün varlığında çok daha büyük bir verimle bozunduğu görülmüştür (Şekil 18) (Le Cunff *et al.* 2015).



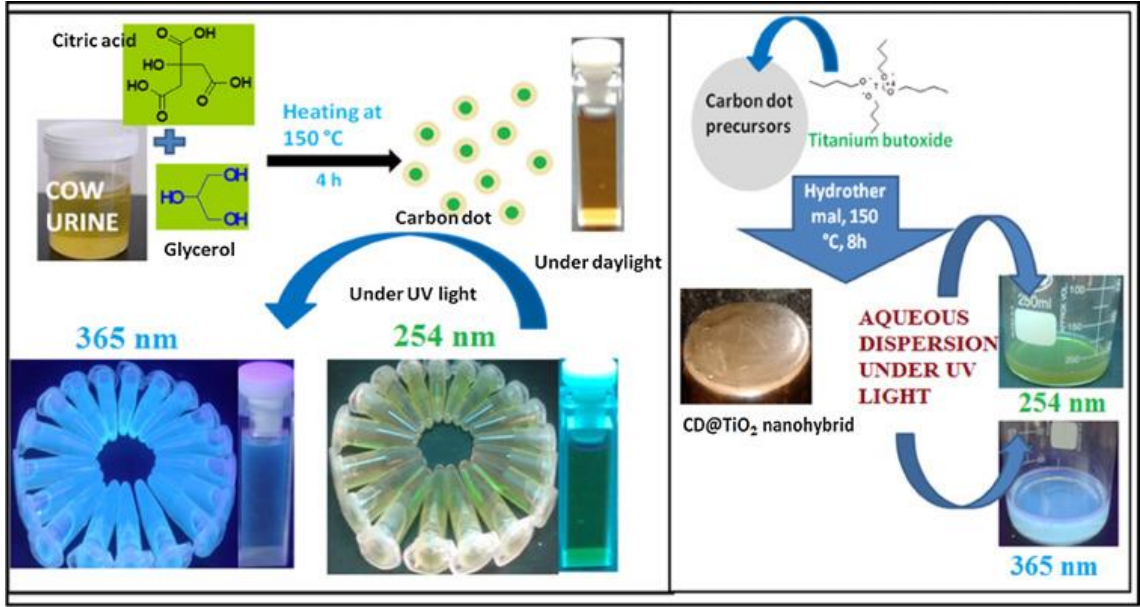
Şekil 18. TiO₂/kitosan katmanlı cam elyafların EDX spektrumları

Mansur ve grup arkadaşları yapmış oldukları bu çalışmada, kitosanla işlevselleştirilmiş ZnS QD'lara dayanan yeni nano-fotokatalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen katalizörler oda sıcaklığı altındaki koşullarda sulu ortamda "yeşil" koloidal kimyasal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen ZnS/kitosan nano-fotokatalizörleri (ZnS-CHI) kapsamlı bir şekilde karakterizasyonu yapılmış, sonucunda kitosanın ortalama 3,8 nm nanokristal boyutuna sahip suda çözünür ZnS QD'ların doğrudan üretimi için etkili bir kapatma ligandı olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada model organik kirleticiler olarak kullanılan metilen mavisi ve metil turuncu boyalar, UV ışınımı altında ZnS/kitosan nanoyapılı sistemlerin fotokatalitik aktivitesi ile etkili bir şekilde oksitlendiği belirlenmiştir. Buna ilaveten, ZnS-CHI nano-konjugatları, ultraviyole uyarım üzerine mavi fotolüminesans davranışı ortaya koyduğu görülmüştür. Bu çalışma sonucunda atık sularda ve diğer bazı çevre dostu uygulamalarda var olan tehlikeli organik kirleticilerin fotodegradasyonu için potansiyel sergileyen, bol miktarda biyoyumlu bir polisakarit kullanılarak floresan nano-fotokatalitik malzemelerin "yeşil" kolay kimyasal sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 19) (Mansur *et al.* 2014).

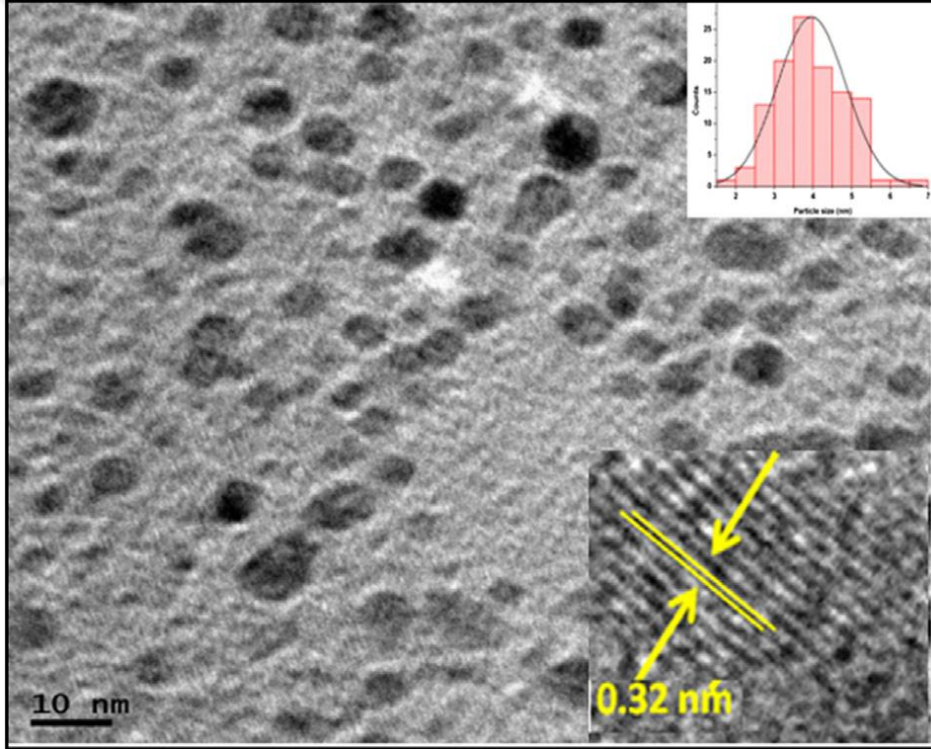


Şekil 19. (A) Farklı boya konsantrasyonlarında MB konsantrasyonundaki (C/C_0) normalize edilmiş değişiklikler: (a) ZnS-CHI/MB = 1,5; (b) ZnS-CHI/MB = 6; (c) ZnS-CHI/MB = 12. (B) ZnS-CHI/MB için C/C_0 eğrisi ve giderim etkinliği ($1 - C/C_0$) = 12; (Ek: MB'nin zamanla renk gidermesi) (Mansur *et al.* 2014).

Hazarika ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, maliyetsiz inek idrarı varlığında biyo bazlı sitrik asit ve gliserol gibi karbon kaynakları kullanarak oldukça verimli sonuçlar veren nitrojen destekli karbon noktaları (CD) sentezlemek için yeni, basit ve çevreci bir yöntem geliştirmişlerdir. Sentezledikleri katalizör kristal yapıda ve küresel bir dağılım gösteren CD/TiO₂ formu, XRD ve TEM çalışmalarıyla doğrulanmıştır. İncelenen nanomalzemes arasında benzen ve fenol gibi organik kirleticilerin umut verici fotokatalitik bozunmasının yanı sıra güneş ışığı altında bir antojenik pestisit özelliği sergilediği gözlenmiştir (Şekil 20) (Şekil 21) (Hazarika *et al.* 2016).



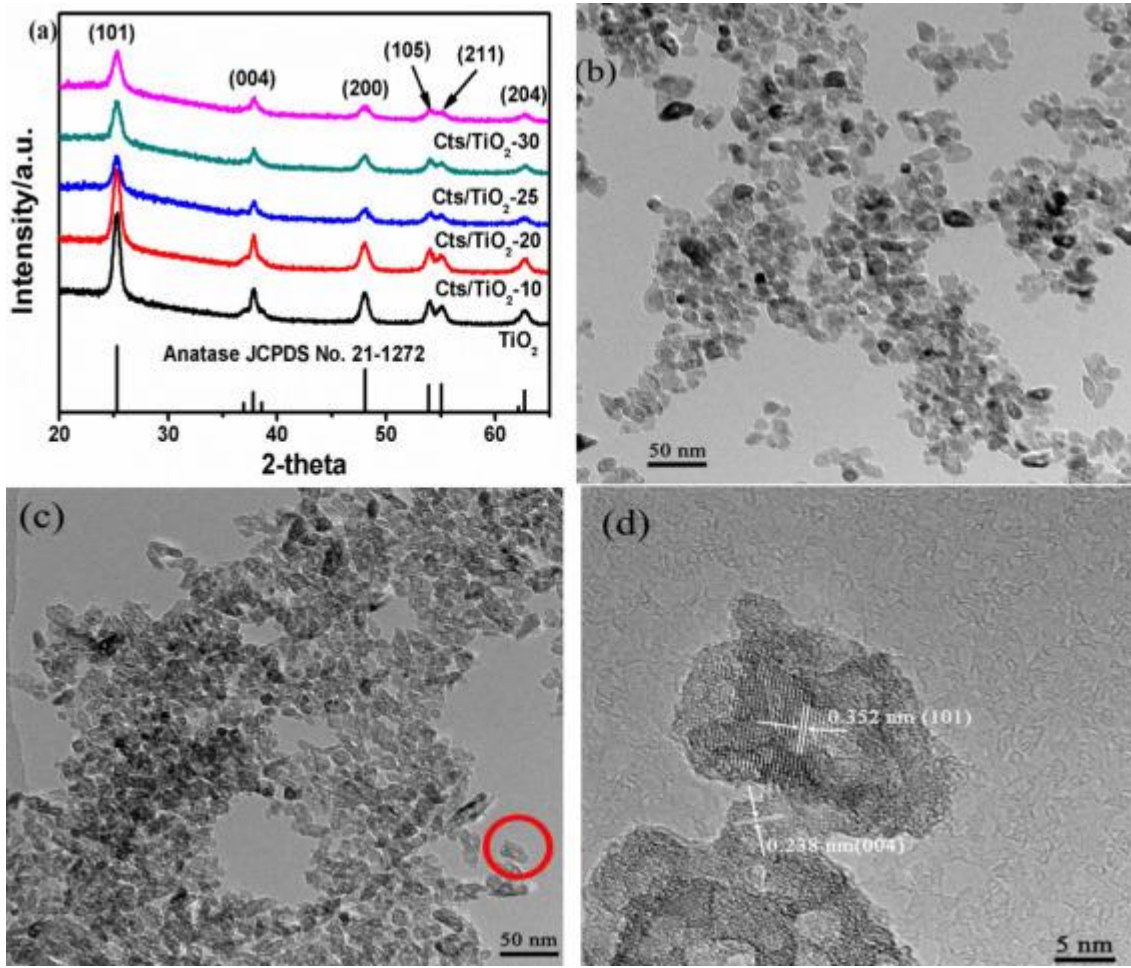
Şekil 20. CD @ TiO₂ nanohybrid ile pestisit, benzen ve fenol için fotokatalitik mekanizmaların şematik gösterimi



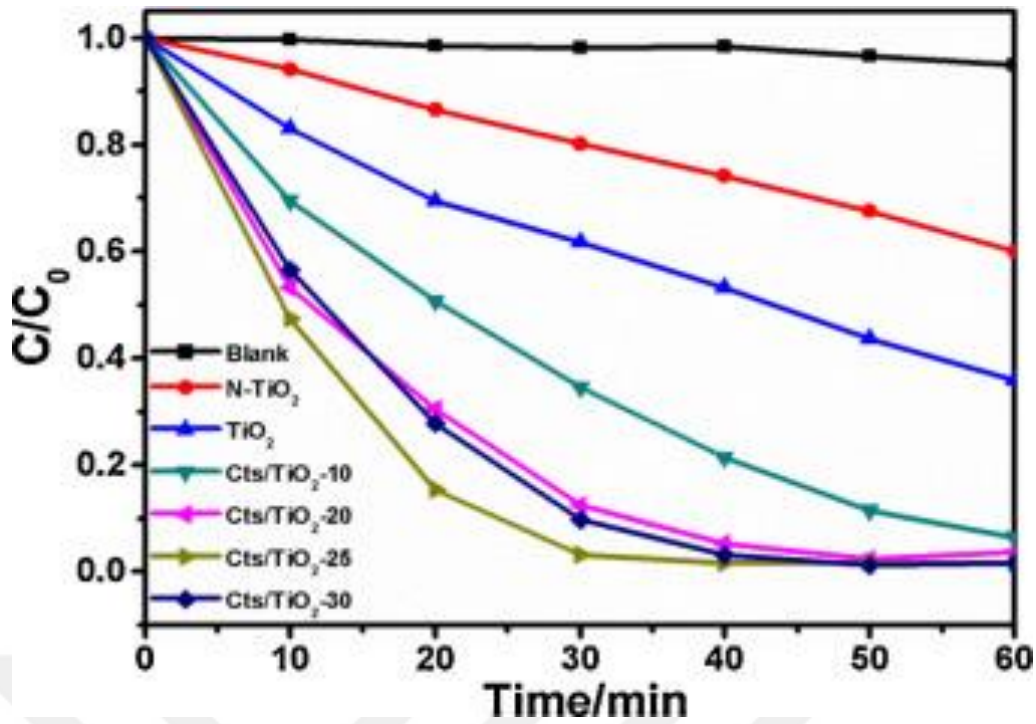
Şekil 21. 10 nm'de CD'nin TEM görüntüleri, parçacık boyutu dağılım histogramı ve kafes saçakları

Yu Shao ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, karbon kaynağı olarak kitosan kullanarak azot katkılı TiO₂ kompozitleri (Cts/TiO₂) sentezlediler. Bir tür polisakkarit türeviden olan kitosan (Cts), tamamen veya kısmen kitinin deasetilasyonundan türetilir. Molekül yapılarında var olan çok sayıda reaktif hidroksil grubu ve amino grubunun varlığı, TiO₂ yüzeyinde çok sayıda kimyasal reaksiyon için alanlar sağlayabilir. Shao ve arkadaşları elde ettikleri katalizörün yüksek floresansa emisyonuna sahip ve Rodamin B' nin (RhB)

bozunması için yüksek fotokatalitik aktivite ve stabilite gösterdiğini gözlemlemiştir. Elde edilen kompozitlerin göstermiş oldukları fotokatalitik aktiviteleri, ortam sıcaklığında RhB çözeltisinin bozunmasıyla değerlendirilebilmektedir. Kullanılan örnekler arasında en iyi performansı Cts/TiO₂-25'in gösterdiği belirlenmiştir. Cts/TiO₂-25'in iletim bandı ve değerlik bandı değerleri sırasıyla -0.53 eV ve 2.33 eV olarak belirlenmiştir. Hazırlanan diğer örneklerle karşılaştırıldığında, Cts/TiO₂-25 en büyük BET spesifik yüzey alanı değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (189.09 m².g⁻¹). Daha geniş yüzey alanı daha iyi fotokatalitik aktiviteye yol açabilmektedir. Bu nedenle, RhB'nin dönüşüm oranı 30 dakikalık ışınlamadan sonra %96,8'e ulaşabildiği gözlenmiştir (Şekil 22) (Şekil 23) (Yu Shau *et al.* 2015).



Şekil 22. Hazırlandığı haliyle katalizörlerin (a) XRD difraktogramı; (b) TEM görüntüleri olarak hazırlanmış TiO₂; (c) Cts/TiO₂-25; (d) Cts/TiO₂-25'in HRTEM görüntüsü (görüntü (d), görüntünün (c) kırmızı daire ile işaretlenmiş konumunun büyütülmesidir)

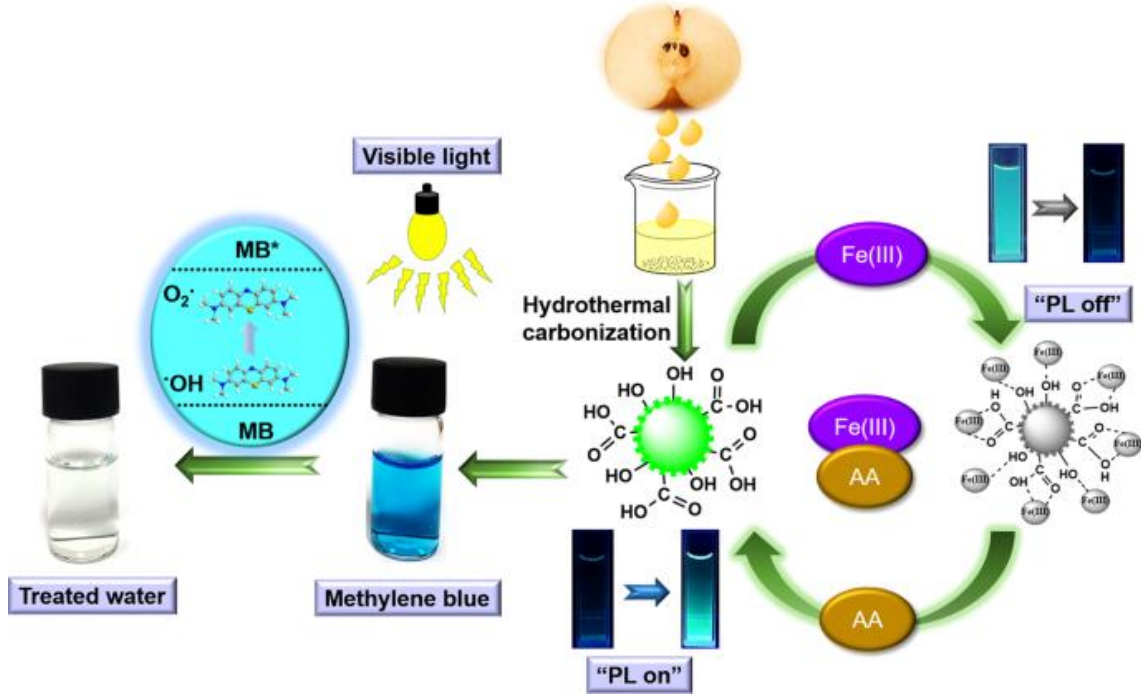


Şekil 23. Görünür ışık ışınması ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) altında hazırlanmış katalizörlerle RhB'nin fotokatalitik bozunması

Das ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, günümüzde sürekli artan su kirlenmesi sorunlarını çözmek için gerekli olan ve görünür ışıkla çalışan bir fotokatalizör geliştirmişlerdir. Yeşil floresan CQD'lar, armut suyunun hidrotermal muamelesi üzerinden tek aşamalı bir işlem sonucunda sentezlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda çeşitli karışan iyonların varlığında bile, CQD'ların mükemmel fotostabilite ortaya çıkardığı belirlenmiştir (Das *et al.* 2019).

Organik boyalar hem oksijenin çözünmesini, güneş ışığının nüfuz etmesini ve suyun şeffaflığını etkileyebilir hem de çok düşük konsantrasyonlarda ($\sim 10 \text{ ppm}$) bile su kütlelerinde fotosentezi azaltma etkisine sahiptir. İlâveten, bazı boyalar başta insanlar olmak üzere canlı organizmalar için son derece mutajenik ve kanserojen olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, endüstriyel atık sudan toksik boyaların uzaklaştırılması için verimli ve düşük maliyetli teknikler tasarlanmalı ve geliştirilmelidir. Sentezlendiği haliyle CQD'ların, 130 dakika içinde MB'nin % 99.5 bozunmasına ulaşarak, boya bozunmasına karşı mükemmel görünür ışıkla indüklenen fotokatalitik aktiviteye sahip oldukları belirlendi (Das *et al.* 2019). Çok daha önemli olarak Das ve arkadaşları CQD'ların Fe(III) ve askorbik asidin (AA) seçici tespiti için fotoluminesan (PL) "nanoproblar" olarak kullanılabileceğini ortaya çıkarmışlardır. Metal iyonları hem yaşam hem de çevre için oldukça önemli olmasına rağmen, başta insanlar olmak üzere canlı organizmalar içinde yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptir. Bu yüzden metal iyonlarının tespiti oldukça önemli bir yere sahiptir. Fe(III)'ün seçici tespiti hem biyolojik süreçler hem de canlı organizmalar için hayati önem taşımaktadır. Das ve arkadaşları yaptıkları bu çalışma sonucunda CQD'ların hem PL "açma" hem de "açma" mekanizmalarına dayalı Fe(III) ve AA'nın seçici

tespiti için floresan "nanoprobalar" olarak kullanılabilceğini ortaya çıkarmış ve aynı zamanda CQD'ların PL emisyonunun Fe(III) tarafından güçlü bir şekilde bastırıldığını ve 1.27 μM 'lik bir tespit limiti ile AA tarafından seçici olarak geri yüklenebildiğini ortaya çıkarmışlardır (Şekil 24) (Das *et al.* 2019).



Şekil 24. Armut suyundan karbon kuantum noktalarının (CQD) hem tek adımlı sentezinin şeması hem de bunların görünür ışıkla indüklenen boya bozunması ve algılama uygulamalarının şematik gösterimi

Das ve arkadaşları yaptıkları bu çalışma sonucunda, CQD'ların hem morfolojisi hem de mikro yapılarını transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) analizi kullanılarak incelediklerinde, CQD'ların neredeyse hem tek dağılımlı hem de küresel olduğunu ortaya çıkarmışlardır ve bunun sonucunda CQD'ların, 100 CQD'nin istatistiksel analizinden hesaplandığı üzere 3-6 nm aralığında dar bir boyut dağılımı sergiledikleri ve 0.24 nm d- aralığı ile son derece kristalize olduklarını gözlemlemişlerdir (Das *et al.* 2019).

MATERYAL VE METOT

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

Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

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

Tablo 3. Kullanılan Kimyasallar

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

Kullanılan yardımcı cihazlar

Tablo 4. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi

Tür	Model	Üretici Firma, Ülke
Isıtıcı manyetik karıştırıcı	Heidolph	Heidolph, Almanya
Fırın	Mettler Toledo 2736	Köttermann,Almanya
pH- metre	Mettler Toledo	Mettler Toledo-Çin
Kül fırını	Lenton	Lenton-İngiltere
Ultrasonik banyo	Bandeli Sonorex	Panadent,Almanya

Tablo 4. (devamı)

Termostatik çalkalayıcı	Julabo SW22	Julabo,Almanya
UV-A lambası (8W-16W)	F8T5 BLB	Philips,Hollanda
Uv-vis spektrofotometre	Varian Cary 100	Varian, Inc.,Avustralya
Zetametre	Zeta Meter 3.0 ⁺	Zeta-Meter, Inc., ABD
Santrifüj	Hettich EBA 20	Hettich, Almanya
Terazi	AS 220.R2	RADWAG, Polonya
Mikropipet	Eppendorf Research Plus®	Eppendorf, Almanya
Mikropipet uçları	Eppendorf epT.I.P.S.® Tip	Eppendorf, Almanya
Kuvars küvet	100-QS Hellma	Hellma analytics,Almanya
Cam malzemeler	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Saf su cihazı	GFL 2012	GFL, Almanya
Puar	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Parafilm	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Plastik şırınga	Genject	Genject, Türkiye
Süzgeç kağıdı	Whatman, 1442 110	Whatman,Inter. Ltd.İngiltere
Fotoreaktör	Borosilikat cam	Çalışkan cam Co.Türkiye

Deneysel Kısım

Katalizörlerin sentezi

N-CQDs, TiO₂, N-CQDsTiO₂ katalizörlerinin sentezi

Bu çalışmanın ilk kısmında kullanacağımız katalizörler ucuz ve basit bir yöntem olan hidrotermal yöntemle hazırlandı. *N-CQDs* nano partitüküllerinin hazırlanmasında karbon kaynağı olarak kitosan kullanıldı.

N-CQDs/TiO₂ ve *TiO₂* fotokatalizörlerinin sentezi, Hazarika ve grubu tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir (Hazarika and Karak, 2016). *N-CQDs/TiO₂* nanokompozitleri, akış şemasında (Şekil 25) gösterilen deneysel adımlar izlenerek ucuz ve basit bir yöntem olan hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Saf *TiO₂* nanopartikülleri de *N-CQDs* nanopartikülleri eklenmeden aynı prosedürle sentezlenmiştir.

Azot katkılı karbon kuantum nokta (N-CQDs) sentezi

Kitosan bazlı *N-CQDs* sentezi, Hazarika ve arkadaşlarının kullandığı yöntem revize edilerek kullanıldı. 0,5 g kitosan, 50 mL 1M asetik asit içerisinde şeffaf bir sol elde edilene kadar karıştırıldı Daha sonra üzerine 0,3 g üre ilave edildi ve karışım 30 dakika sonikasyona tabi tutuldu. Reaksiyon karışımına ilk olarak 0,4 mL gliserol eklenerek 15 dakika karıştırıldıktan sonra 15 mL 1M HCl eklenerek bir saat daha karıştırıldı. Çözelti paslanmaz teflon reaktöre

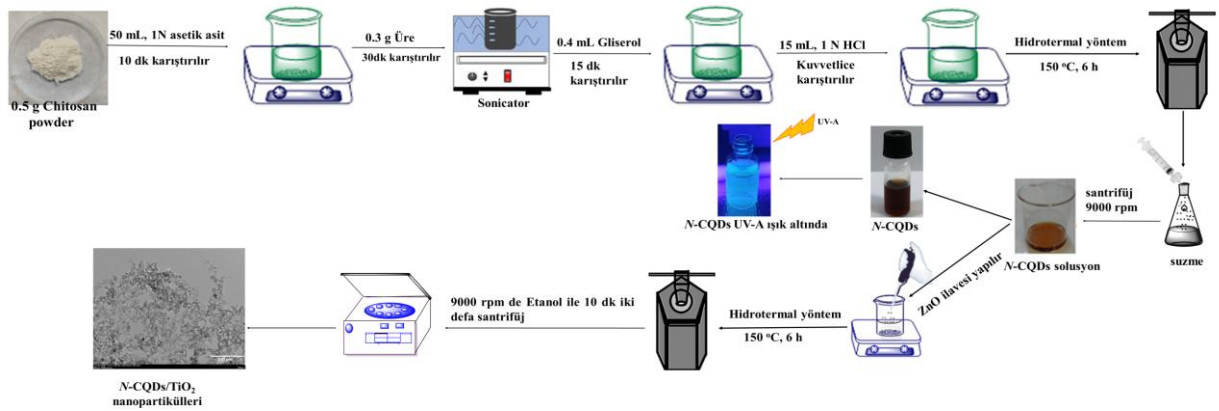
alındı ve 150°C'de saat fırında tutuldu. Karbonizasyondan sonra reaktör ortam sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaktörden çıkan karışım 0,45 µm membran filtreden süzülerek katı kısmından ayrıştırılmıştır. Daha sonra deneylerde kullanılmak üzere 5°C'de temiz bir cam şişede saklandı.

Titanyum oksit (TiO₂) sentezi

Grubumuz tarafından geliştirilen yöntemle, titanyum dioksit (TiO₂) sentezi tek aşamalı hidrotermal bir süreçle gerçekleştirildi. İlk adımda, 15 mL konsantre HCl ve 25 mL damıtılmış su karıştırılarak bir çözelti elde edildi. Bu çözeltilere 0,3 g üre eklenerek 10 dakika boyunca homojen bir karışım sağlandı. Ardından, 1,6 mL Ti(IV) etoksit yavaşça eklenerek çözeltilere ilave edildi. Elde edilen süspansiyon karıştırıcıda 15 dk süresince karıştırıldıktan sonra teflon kaplı çelik reaktöre alındı. Otoklav, 150°C'de sıcaklık kontrollü bir fırında 6 saat boyunca tutuldu. Reaksiyonun sonucunda oluşan süspansiyon, 9000 rpm hızında 10 dakika boyunca santrifüj edildi ve ardından 80°C'de 7-12 saat arasında fırınlanarak kurutuldu.

N-CQDs /TiO₂ sentezi

N-CQDs/TiO₂ nanokatalizörü aşağıdaki protokol kullanılarak hazırlandı: Adım 1- Yukarıda açıklandığı gibi hazırlanan 10 mL N-CQD çözeltisine 40 mL su eklenmesi ve manyetik bir karıştırıcıda 15 dakika karıştırılması. Adım 2- Birinci aşamada hazırlanan çözeltilere 1,6 mL titanyum (IV) etoksit damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırma. Adım 3- Teflon kaplı paslanmaz çelik reaktöre alınan karışımın kül fırınında 150°C'de 6 saat karbonizasyonu. Adım 4- Reaktörden alınan N-CQDs/TiO₂ nanopartiküllerinin 5000 rpm'de santrifüj edilerek sulu çözeltilerden ayrılması. Adım 5- Adım 4'te elde edilen nanopartiküllerin 50°C'de 8 saat ısıtılarak kurutulması ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı bir kapta saklanması. Katalizör sentezlenirken izlenen yol Şekil 25'de şematize edildi.



Şekil 25. N-CQD/TiO₂ nanokompozitinin sentez akış şeması

Hazırlanan N-CQDs/TiO₂ katalizörünün aktivitesi sulu çözeltilerdeki Siprofloksasin (SİP) gideriminde incelendi.

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

Çalışmanın bu kısmında katalizör sentezi aşağıda belirtilen yöntemle kitosan kullanılarak hazırlandı. *N-CQDs/ZnO* fotokatalizörünün sentezi, Yanning ve grubu tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir (Qu *et al.* 2020).

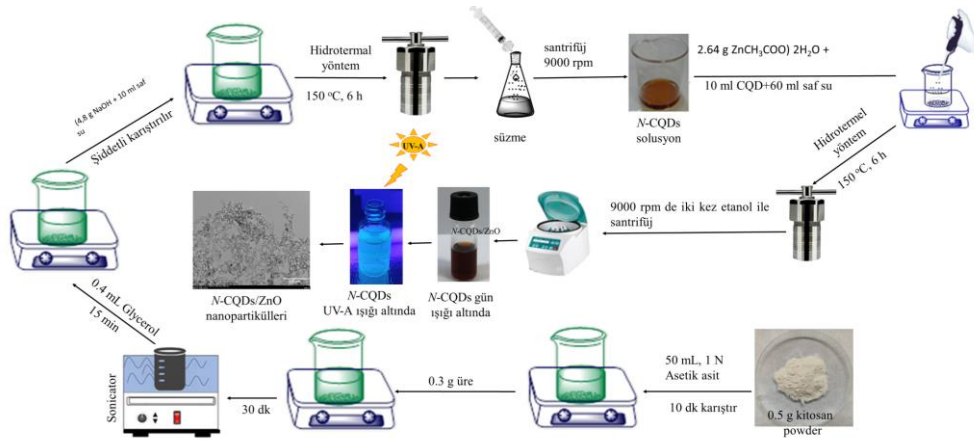
Azot doplanmış karbon kuantum noktaların (*N-CQDs*) sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirildi. 0,5 g kitosan, 50 mL 1N asetik asit içerisinde şeffaf bir sol elde edilene kadar karıştırıldı. Daha sonra üzerine 0,3 g üre ilave edildi ve karışım 30 dakika sonikasyona tabi tutuldu. Reaksiyon karışımına ilk olarak 0,4 mL gliserol eklenerek 15 dakika karıştırıldıktan sonra 15 mL 1M HCl eklenerek bir saat daha karıştırıldı. Çelik otoklav daha sonra oda sıcaklığına soğutulmaya bırakıldı ve 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Elde edilen çözümden reaksiyona girmemiş organik fraksiyonları ve istenmeyen büyük partikülleri uzaklaştırmak için 0,45 µm membran filtreden süzülde. Son olarak, saflaştırılmış *N-CQDs* temiz bir cam şişede toplandı ve 75°C'de yaklaşık 5 saat kurutuldu ve deneylerde kullanılmak üzere 5°C'de saklandı (Qu *et al.* 2020).

ZnO Sentezi

2,64g Zn (CH₃COO)₂·2H₂O 60 mL saf su içinde çözüldü ve çözelti 10 dakika karıştırıldı. 4.8 g NaOH 10 mL deiyonize su içerisinde çözüldü ve damla damla ilave edildi 10 dk magnetik karıştırıcıda karışması sağlandı. Elde edilen çözelti, teflon astarlı paslanmaz bir otoklava aktarıldı ve 150°C'de 6 saat ısıtıldı. Nihai ürün, süzme ve 60°C'de kurutma yoluyla elde edildi (Qu *et al.* 2020).

N-CQDs/ZnO katalizör sentezi

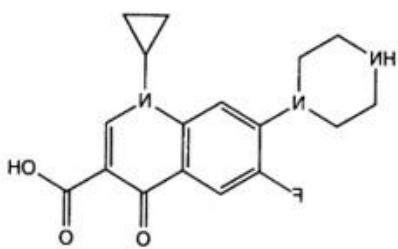
Hidrotermal yöntem kullanılarak, *N-CQDs/ZnO* katalizörü sentezlendi. İlk adımda, 0,2 M çinko asetat (ZnCH₃COO)₂·H₂O 60 mL saf su içinde çözüldürüldü. Ayrıca, 0,315 gr HMTA (Heksametilentetramin) ve 2 M NaOH 10 mL saf su içinde hazırlandı. 5 mL *N-CQDs* çözeltisi, ve ardından 5 mL su eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Bu karışım daha sonra çinko içeren çözüme eklenip 10 dakika boyunca karıştırıldı. Elde edilen karışım, 100 mL iç hacimli Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. 150 °C'de 6 saat boyunca sıcaklık kontrollü bir küll fırınında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonrası süspansiyon, 9000 rpm hızında 10 dakika boyunca santrifüj edildi. Elde edilen çözelti, 80 °C'de 7-12 saat boyunca bir etüvde kurutuldu (Qu *et al.* 2020). Son olarak, elde edilen *N-CQDs/ZnO* katalizörü, kapalı kaplarda saklanmak üzere muhafaza edildi. Uygulanan proses Şekil 26'da şematize edildi.



Şekil 26. *N*-CQD/ZnO nanokompozitinin sentez akış şeması

Çalışmamızda kirletici olarak antibiyotik sınıfından bir ilaç olan Siprofloksasin (SİP) kullanıldı. İlacın özellikleri Tablo 5 te verildi.

Tablo 5. Siprofloksasin Genel Yapısı

Kimyasal Yapısı CAS No	Mw (g/mol)	Molekül Formülü	λ_{max} (nm)
	331.346	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	276

Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/ZnO ve ZnO örneklerinin XRD spektrumları 30 kV ve 30 mA'de çalışan Rigaku Advance Powder X-ray Diffraction ölçüm cihazında CuK α radyasyonu ile 2θ 10-90° aralığında (1,54051 Å) kaydedildi. Siprofloksasin giderim etkinliği ölçümleri Varian Cary 100 UV-VIS Spektrofotometre cihazı (Varian Cary 100, Avustralya) ile gerçekleştirildi. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) Tensor 27 Bruker spektrometre (Almanya) ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında KBr peletleri kullanılarak çalışıldı. *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/ZnO ve ZnO nanokompozitlerinin yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış bir Zeiss Sigma 300 cihazı tarafından incelenen taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile

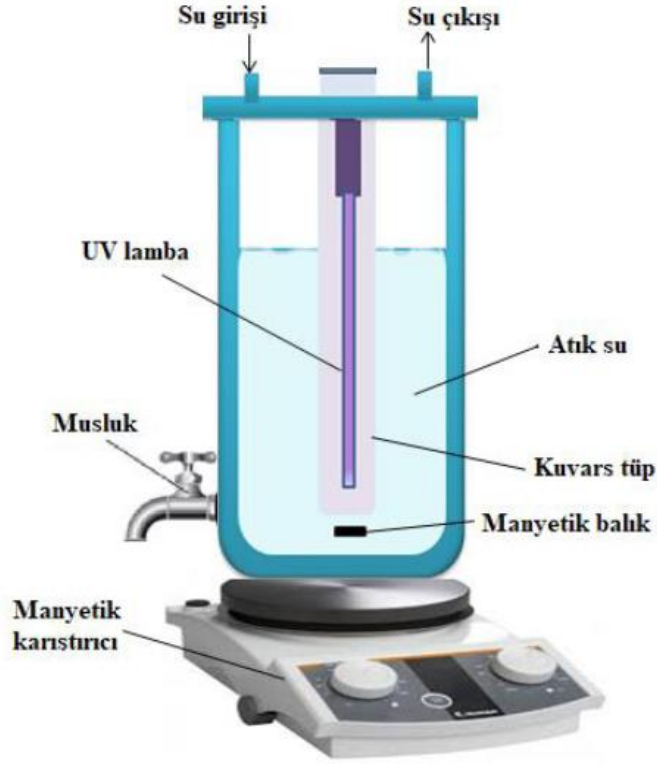
incelendi. Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri, 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine dayanan Micromeritics 3 Flex cihazında azot çok katmanlı adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımlarının analizine izin verir. 120 kV'de çalıştırılan geçirimli elektron mikroskobu görüntülerini kaydetmek için EXA-LENS ile donatılmış Hitachi HT7700 TEM (Japonya) cihazı kullanıldı. Örneklerin morfolojisi, Zeiss Sigma 300 (Zeiss, Almanya) cihazı (Almanya) kullanılarak enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) dedektörü ile donatılmış yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (HRSEM) ile belirlendi. Örneklerin fotoluminesans (PL) spektrumları, uyarma kaynağı olarak 150 W Xe lamba kullanan bir Shimadzu RF-5301PC spektrofluorofotometre ile elde edildi. *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin sıfır yük noktasını (zpc) ölçmek için Malvern Zetasizer Nano ZSP (Malvern Inst. Ltd., UK) kullanıldı.

Fotokataliz deneyleri

Fotokatalitik prosesle gidermek için antibiyotik sınıfından seçtiğimiz siproflaksazin (SİP)'in sentezlediğimiz katalizörlerle fotokataliz deneyleri 500 mL çalışma hacmine sahip kuvars silindirik bir reaktörde (reaktör boyutları 50.0 mm × 250.0 mm, Çalışkan cam, Türkiye) gerçekleştirildi ve deneyler sırasında kullanılan UV lambasından maksimum verim elde etmek için reaktör alüminyum folyo ile kaplandı. Işık kaynağı olarak 16W UV-A lamba (Sylvania, Japonya) kullanıldı. İlaç konsantrasyonu, *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/ZnO dozu, başlangıç pH'ı ve farklı scavengerların ilavesinde SİP giderim etkinliğindeki değişimler değerlendirildi. Optimum katalizör ve ilaç konsantrasyonunu belirlemek için reaksiyon kabına sırasıyla 0,1-0,8 g/L arasında değişen *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/ZnO nanokompozitleri ve 5-50 mg /L aralığında değişen ilaç konsantrasyonları ile 500 mL'lik hacim çözelti içerisinde fotokataliz deneyleri yapıldı. İlk olarak ilaçların katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonunun dengeye gelmesi için reaktör ve içeriği 1 saat süreyle ışık göndermeksizin karıştırıldı. Daha sonra UVA ışın kaynağının sisteme gönderilmesiyle birlikte fotokataliz reaksiyonları başlatıldı. Süspansiyondan farklı zaman aralıklarında yaklaşık 7 mL çözelti alındı ve reaksiyonun istenilen süreyi aşmaması için ortama Na₂SO₃ ilave edilerek parçalanma reaksiyonu durduruldu. Daha sonra alınan örnekler 6000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Çözeltide giderilmeden kalan ilaç konsantrasyonu, her bir ilaç için λ_{max} dalga boyunu daha önceden belirlediğimiz dalga boyundaki absorbans değeri Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometre (Avustralya) ölçülerek hesaplandı. SİP çözeltisinin λ_{max} değeri, her bir ilaç çözeltisinin 200 nm'den 800 nm aralığıdaki spektrumu alınarak kaydedildi ve maksimum absorbans SİP için 276 nm olarak belirlendi. Zamana karşı SİP konsantrasyonu belirlendikten sonra, parametrelerin giderim etkinliği üzerindeki etkileri değerlendirildi ve giderim verimliliği Eşitlik 1 kullanılarak hesaplandı.

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

Burada A_0 kullanılan ilacın başlangıç konsantrasyonu, A_t ise t süresinden sonraki konsantrasyondur.

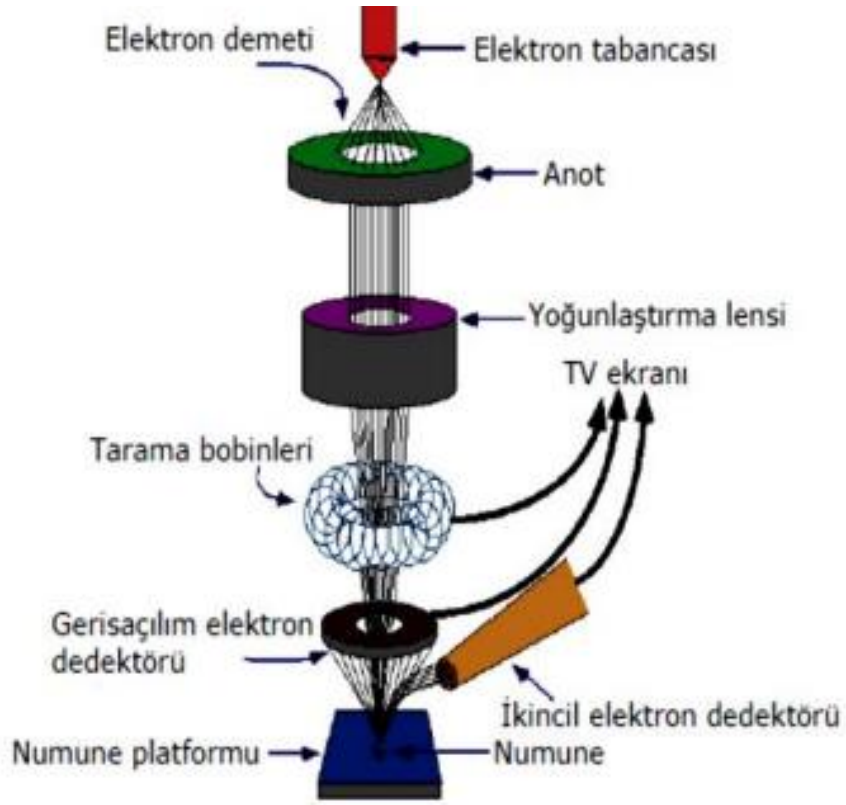


Şekil 27. Fotokataliz deneylerinde kullanılan reaktörün şematik gösterimi (Kılıç *et al.* 2021)

Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler

Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

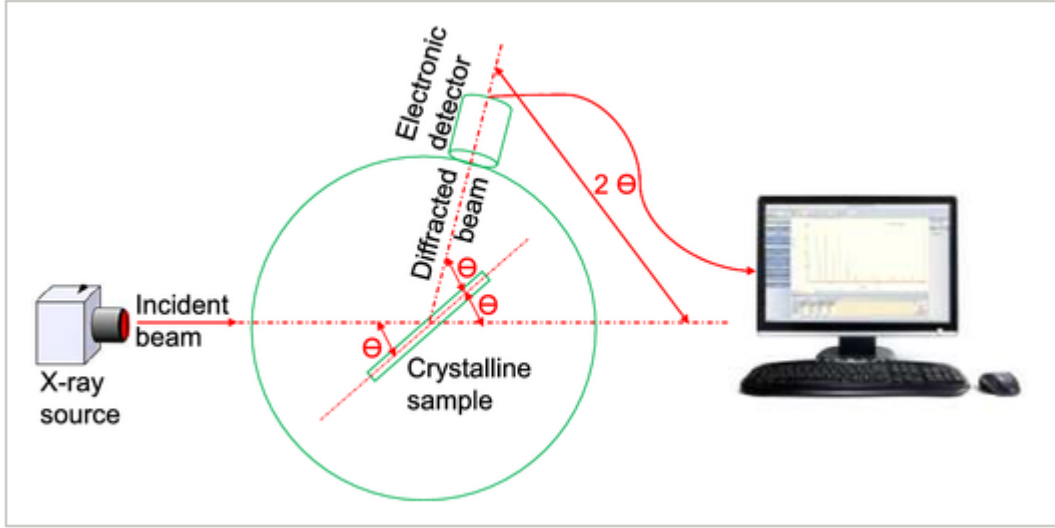
Sem, bir yüzey görüntüleme yöntemidir. Numune yüzeyine gönderilen elektron ışını numunenin yüzeyini tarar ve numune yüzeyinin atomik bileşimi ve topografik detayları hakkında bilgi veren sinyaller üretir. Numune yüzeyine gelen elektronlar, geri saçılan elektronlara göre düşük enerjili ve elastik olmayan saçılımlar yaparak numune yüzeyi ve yüzeye yakın bölgedeki malzemeler hakkında bilgi verirler. Sem görüntülerinde 1 nanometreden daha küçük görüntüler fotoğraflanabilmektedir. Sem elektron mikroskopuna göre kısa dalga boylarını kullanarak görüntü kalitesi daha yüksek görüntüleme sağlanmasına olanak tanır. (Lin *et al.* 2014).



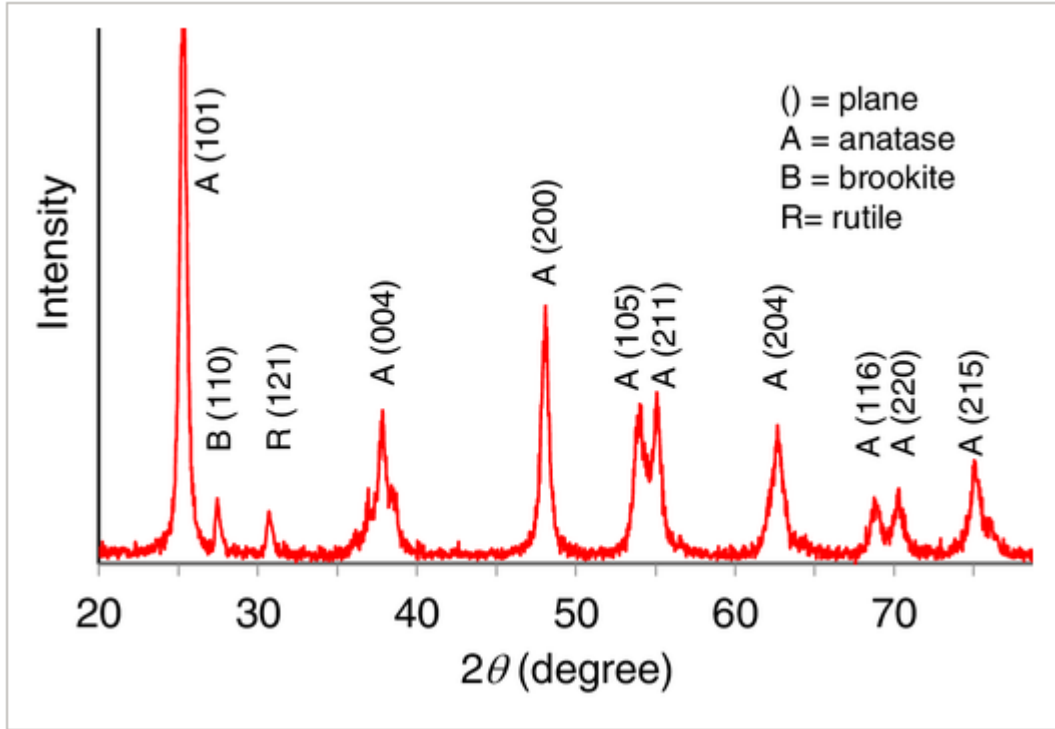
Şekil 28. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Pathak Thassu 2009).

X- ışını kırınımı (XRD)

XRD analizi kristal yapısındaki malzemelerin yapısı hakkında bilgi verir. Kristalik malzemenin kafes yapısını, tanecik boyutunu, kristallik derecesini, ve malzemin kristallik kusurlarını bildirir. Yeni teknoloji XRD cihazları kristalin gerinim, elektron yoğunluğu, dokusu ve simetrisi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Malzemeye gönderilen X ışınları kristale çarptığında periyodik olarak saçılmaya uğrarlar. Bu saçılmalar tek kristalli malzemelerde nokta deseni ve çok kristalli malzemede ise halka desenleri üreten saçılımlarla sonuçlanır. Desen, kırınım maksimumlarının yoğunlukları (tepe noktaları veya çizgiler) ve konumları (Bragg açısı θ veya düzlemler arası aralık d_{hkl}), spesifik bir kristal yapıyla ilişkilidir. Malzemeye gönderilen X ışını kristalin fizikokimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayan kırınım desenleri oluşmasına sebep olur. Bu kırınımlar kristalin atom ağırlığını, kristal fazını, kantitatif oranını ve yapının izomerf ikamelerini belirler (Khan *et al.* 2020).



Şekil 29. XRD çalışma yöntemi. Saçılan X ışını yüzeyde parlar ve bir elektronik dedektör saçılan ışının yakalayarak kırınımı oluşturur. (Khan *et al.* 2020)

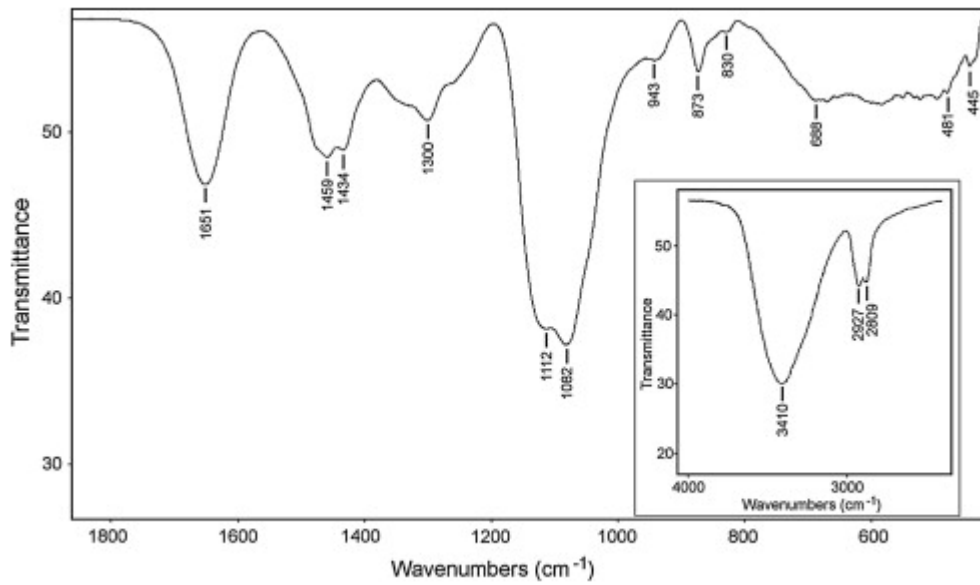


Şekil 30. TiO₂'nin XRD kırınım grafiği (Khan *et al.* 2020)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi cihazı , malzemenin moleküler yapısını karakterize etmek için çok kullanılan önemli bir araçtır. Moleküler iç bağlar, fonksiyonel gruplar, molekül yapısı ve bileşen miktarları gibi bilgileri elde etmek için kullanılır. Belirli bir molekül, kimliğini ortaya çıkarabilecek parmak izine eşdeğer benzersiz bir kızılötesi spektrografta sahip olduğundan, ters işlem de kullanılır. FTIR spektroskopi yöntemi son yıllarda nano boyutlu malzemelerin incelenmesinde oldukça büyük oranda kullanım alanı bulmaktadır.

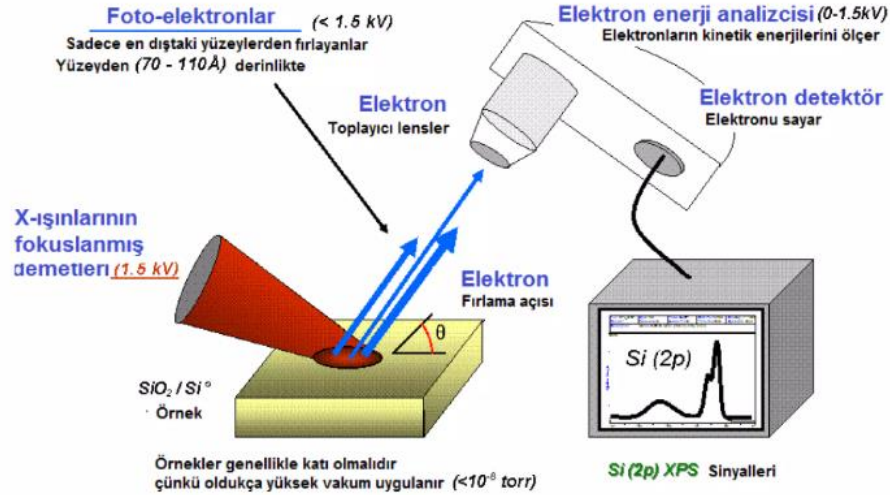
Numuneler, toz halindeki az miktarda karbon nanotüplere alınarak birkaç ince ve yarı şeffaf disk oluşturmak üzere potasyum bromür ile karıştırılmasıyla hazırlanır. Diskler ortam koşulları dikkate alınarak farklı dalga sayıları ile analiz edilerek yapı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Başlangıç olarak malzemenin 4 cm^{-1} lik bir çıkış noktasıyla 400 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} aralığında geniş bir taraması yapılır. Bu sayede malzemenin taşıdığı fonksiyonel grupları tanımamıza olanak sağlar. (Baudot *et al.* 2010).



Şekil 31. İşlevselleştirilmiş CNT'lerin deneysel FTIR spektrumu, $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ (ek $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) aralığında IR sinyalinin iletimindeki değişiklikleri gösterir (Baudot *et al.* 2010)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS, son yıllarda numunenin yüzeyi hakkında atomik ve moleküler yapısı ile ilgili olarak bilgi sahibi olmamızı sağlayan çok güvenilir sayısal analiz tekniklerinden biridir. Çekirdek seviyelerinin incelenmesi ve bunu takiben yayılan çekirdek fotoelektronların analiz edilmesiyle numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik seviyesi hakkında bilgi verir. XPS cihazı numunenin yaklaşık olarak 10 nm üst yüzey alanının elementel analizini yapar. Bu yüzden dolayı son derece hassas bir yüzey modifikasyon ölçüm cihazıdır. XPS cihazı numunenin yüzey ligandı farklı elementler barındırdığında oldukça kullanışlı bir ölçüm tekniğidir. XPS Spektroskopisi numunenin ligand kalınlığını tespit etmek içinde kullanılabilir. (Jayawardena *et al.* 2021).



Şekil 32. XPS sistemi temel bileşenleri ve çalışma mekanizması (Hues and Lovejoy 2018)

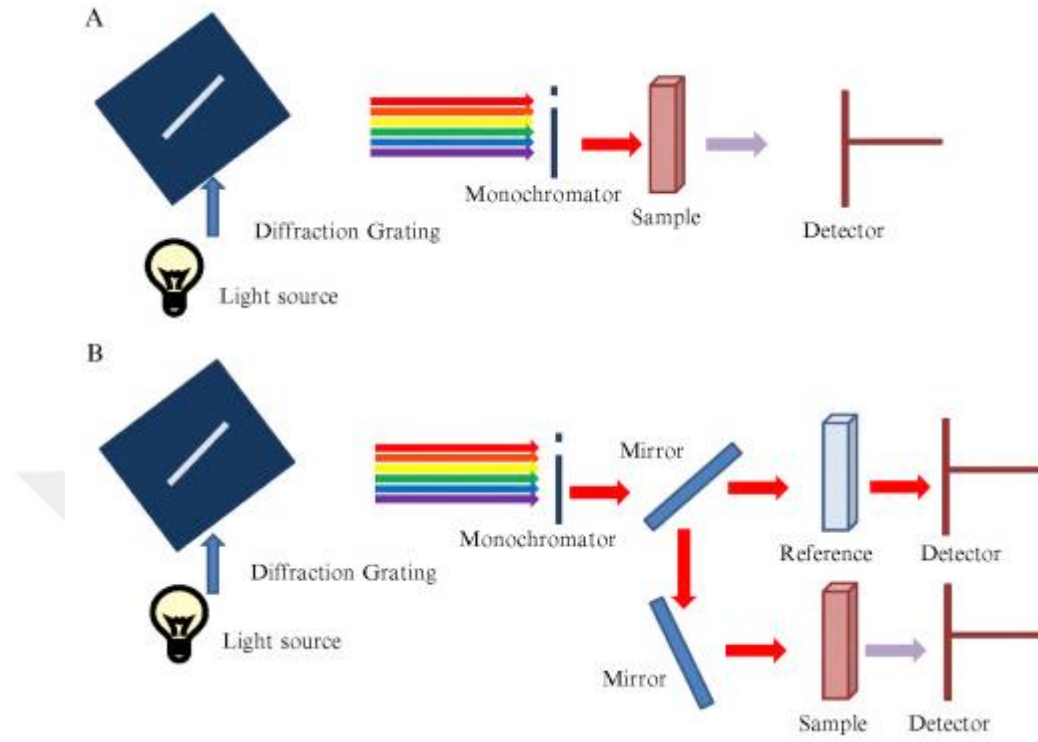
UV-Görünür absorpsiyon spektroskopisi

UV-Görünür absorpsiyon spektroskopisi, numune tarafından ışık miktarını dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçmekte kullanılan cihazdır. UV spektroskopisinde görünür bir ışık kaynağından gelen bir ışık demeti, bir prizma veya kırınım ızgaralı monokromatörden geçirilir. Işık demeti, detektöre ulaşmadan önce malzemenin içinden geçer. Bu cihazın beş ana unsuru bulunmaktadır. Bunlar: monokromatör, numune tutucu, ışık kaynağı, dedektör ve en son yorumlayıcıdır. Görünür ışık kaynağı, bir tungsten filaman lambasından (330-800 nm) ve 190-800 nm spektral aralıkta bir ışık huzmesi üreten bir döteryum arkı (190-330 nm) dan meydana gelir. Bu iki bileşen, monokromatör kompakt bir optik yol üretir ve optik sapmaları azaltır.

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

Günümüzde iki çeşit UV spektroskopisi kullanılmaktadır. Bunlar tek ışın ve çift ışın spektrofotometreleridir. Tek ışın spektrometresinde bileşenler tek ışın dizilimindedirler. Bu cihazın kullanımı ve bakımı kolay olmakla beraber fiyatıda daha ucuzdur. Bu cihaz test edilecek malzemenin yanısıra ayrı bir referans malzemeninde ölçülmesini gerekli kılar. Çift ışınlı cihazlarda ise ışık kaynağından gelen ışık demeti monokromatörden geçtikten sonra iki ayrı ışık demetine ayrılır (Şekil 32).Gelen ışınlardan birincisi numune için kullanılırken ikinci ışın referans malzeme için kullanılır. Bu yöntem oldukça kullanışlı olmakla beraber numune ve malzemenin aynı anda okunması sağlanabilir. Bunun sonucunda yapılan ölçüm ışık kaynağının yoğunluk ve spektral bileşimindeki değişikliklerden bağımsız hale gelir. Cihaz doğru bir ölçüm yapılabilmesi için tek ışınlı cihazlarda lambanın sabit sıcaklığa gelebilmesi için kullanımdan

bir süre önce açılmalıdır. Bazı çift ışınlı spektrofotometreler, bir kerede bir ışının bloke edilmesiyle, örnek ve referans ışınlarının tek bir fotomultiplikatör tarafından esas olarak aynı anda ölçülmesinin mümkün olduğu bir ışın kıyıcı kullanır (Nilapwar *et al.* 2011).



Şekil 33. UV görünür ışınli spektrometrelerde kullanım ve çalışma şeması. (A) Tek ışınli spektrofotometre ve (B) çift ışınli spektrofotometre

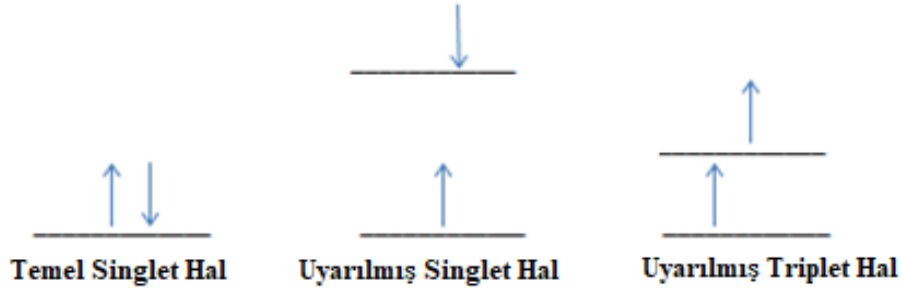
Absorbsiyon spektroskopisinde, Beer yasası veya Beer-Lambert-Bouguer yasası olarak da bilinen Beer-Lambert yasası, ışığın soğurulmasını ışığın içinden geçtiği malzemenin özellikleriyle ilişkilendirir. Beer yasası, homojen bir izotropik ortamda paralelleştirilmiş monokromatik radyasyon ışınının absorbansının, soğurma yolu uzunluğu l ve konsantrasyon c ile veya gaz fazında soğuran türlerin basıncıyla orantılı olduğunu belirtir. Beer yasası şu şekilde ifade edilebilir:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (2)$$

burada I_0 ve I sırasıyla gelen ve iletilen ışığın yoğunluklarıdır. Kısmilik sabiti ϵ molar soğurma katsayısı olarak adlandırılır. cm cinsinden l ve mol/dm³ cinsinden c veya mol/L cinsinden M için, ϵ dm³/mol/cm ile sonuçlanacaktır veya yaygın olarak kullanılan birim M/cm'dir. ϵ 'nin SI birimi m²/mol olmasına rağmen Beer-Lambert yasası yalnızca ışığın spektral bant genişliğinin spektral çizgi genişliklerine kıyasla dar olması durumunda geçerlidir, aksi takdirde radyasyonun bant genişliği arttıkça etkin ϵ azalır (Nilapwar *et al.* 2011).

Floresans spektrotometresi

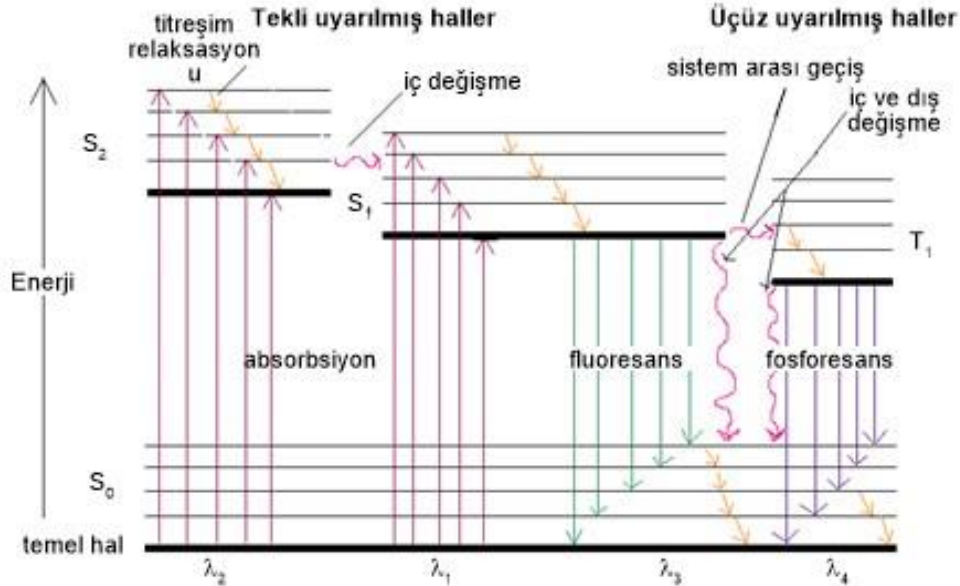
Floresan spektroskopisi son yıllarda sıkça kullanılmasının yanı sıra çabuk sonuç alınabilen basit ve detaylı bir analiz tekniğidir. Floresan spektroskopisi numuneye monokromatik bir ışık gönderilmesinin ardından uyarılması ve sonrasında dalga boyunun bir fonksiyonu olarak malzemede bulunan floroforlardan yayılan fotonların analiz edilmesi ile yapılan bir ölçüm tekniğidir. Her floroforun maksimum floresans gösterdiği karakteristik bir uyarılma ve emisyon dalga boyu çifti vardır. Bu teknik floresans spektrometresinde malzemenin yapısı hakkında belli bir seçicilik sunar. Floroforlar çevreye karşı hassastırlar. Fakat hassasiyetin içeriği floforların subjektif bir unsurudur. Malzemenin analizinde sıcaklık, basınç, viskozite, polarite, pH, hidrojen bağı veya iyonik potansiyel gibi parametreler analizin sonuçlarının değişmesinde rol oynayabilir. Bu değişiklikler kısaca (i) floresans yoğunluğunda azalma , (ii) floresans yoğunluğunda artış, (iii) floresans emisyonunda maviye kayma veya (iv) floresans emisyonunda kırmızıya kayma şeklinde gözlemlenebilir. Çoğu durumlarda ise floresans yoğunluklarındaki artışa veya azalmaya bağlı olarak floresans maksimumlarında mavi veya kırmızıya kayma görülebilir. Bazı durumlarda ise tam tersi bir durum görülebilir. (Kumar *et al.* 2017).



Şekil 34. Temel hal ve uyarılmış halin spinleri

Optik spektroskopi diğer özelliklerinin yanısıra emisyon, absorpsiyon ve ışık saçılması gibi madde ve ışık arasındaki ilişkilerin araştırılmasını inceler. Floresan spektroskopisi ise ışık demetinin absorpsiyonu sonrasında malzemeden saçılan fotonların emisyon yapmasına dayanır. Moleküller titreşim enerji seviyeleri nedeniyle emilen ışıktan daha düşük enerjili (daha uzun dalga boylu) ışık yayarlar. Buna Stokes kayması adı verilir ve ışınımsal olmayan bozunmadaki enerji kaybından kaynaklanır. Şekil 35' de görüldüğü gibi Jablonski diyagramında numune temel seviyede iken yeterli enerjiye sahip bir ışık demetini soğurduğunda bir elektron fotonun enerjisine sahip daha yüksek enerjili seviyeye yükseltilir. Bu elektron tekrar eski temel haline dönerken emisyon yapar buna fotoluminesans denir. Fotoluminesansın iki çeşiti vardır. Bunlar floresans ve fosforesanstır. Floresans, tekli uyarılmış seviyedeki elektronun 10^{-10} s ile 10^{-7} s düzeyindeki karakteristik bir bozunma süresi içinde ışınımsal olarak temel tekli durumuna

bozunması anlamına gelir. Fosforesans, elektronun tekli uyarılmış durumdan üçlü duruma geçişinden sonra ışınımsal olarak temel tekli duruma dönmesiyle meydana gelir. Son durumda elektron spin değiştirdiğinden fosforesans süresi elektron spininin değişimini içerdiğinden, fosforesans süresi 10^{-6} saniyelere kadar düşebilir.(Zacharioudaki *et al.* 2022).



Şekil 35. Perrin-Jablonski diyagramı ve bir molekülün için fotofiziksel işlemler

EDS (Enerji dağılımı X ışını spektroskopisi)

Enerji dağılımı X ışını spektroskopisi (EDS), SEM ve TEM birlikte elementlerin enerjilerinden faydalanarak kantitatif kimyasal analiz yapmakta kullanılır. EDS de çalışma prensibi şu şekildedir Molekülün yüksek enerjili fotonlar çarptığında molekülün yüzeyinden bazı elektronlar kopar.Kopan bu elektronlar düşük enerjili orbitallerden olursa atomlar kararsız hale gelir.Atomlar tekrar kararlı hale gelebilmek için yüksek enerjili elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Çekirdeğe uzak elektronların enerjileri çekirdeğe yakın elektronların enerjilerinden yüksek olduğundan yüksek enerjili elektronlar iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek durumunda olurlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Dedektör tarafından algılanan X ışınları sinyal haline dönüştürülerek belirli şiddetlere sahip piklerden oluşan X ışını enerji histogramı ile malzemedeki her bir elementin tipi ve miktarı belirlenebilir. EDS spektrometreleri genellikle elektron kolonuna sahip cihazlara bağlanmış şekilde bulunurlar.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), organik ve inorganik malzemelerin nano ve mikro boyutta kristal yapılarının belirlenmesi kullanılan için hassas bir analiz tekniğidir. TEM mikroskopunda 40-200 kV aralığında hızlanma voltajı altında çalışan lantan hekzaborür (LaB₆)

elektron tabancasına sahip cihazlar, özellikle biyolojik, polimerik ve nano yapılı malzemelerin yüksek çözünürlük (HR) veya yüksek kontrast (HC) modunda görüntülenmesi için uygundur. TEM cihazının kullanımı bir düğmeye basarak ekran kamerası modundan ana kamera moduna geçilmesine imkan sunar. Bu da cihazın molekülün hızlı ve anlık fotoğraflarının alınmasına olanak sağlar. Cihaz, yüksek çözünürlük modundan yüksek kontrast moduna çok hızlı bir şekilde geçebildiğinden çok yönlü kullanıma uygundur ve hem malzemelerin hem de çeşitli biyolojik örneklerin incelenmesi ve analiz edilmesi için uygundur (Orhan 2021).



ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmamızda karbon kaynağı olarak deniz kabuklularından elde edilen kitosandan yola çıkılarak, deneysel bölümde anlatıldığı şekilde hidrotermal yöntemle azotlu karbon quantum noktalar (*N*-CQDs) hazırlandı ve yarı iletken olarak seçtiğimiz TiO₂ ve ZnO ile katkılandı. Sentezlenen katalizörler XRD, TEM, SEM/EDS, FTIR, XPS, BET azot adsorpsiyon desorpsiyon yöntemiyle yapısal olarak karakterize edildi. UV-vis-NIR spektrofotometre ve fotolimünesans spektrofotometresi kullanılarak hazırlanan örneklerin optik özellikleri incelendi. Daha sonra hazırlanan katalizörlerin, sulu çözeltilerden antibiyotik sınıfından seçilen siprofloksasin (SİP) giderimindeki aktiviteleri sistematik olarak incelendi.

***N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂ ve katalizörlerinin Karakterizasyonları**

XRD analizi

Gliserol, üre, su ve konsantre HCl varlığında 150°C'de 6 saat süreyle doğal karbon kaynağı olarak kitosan biyopolimerinin hidrotermal karbonizasyonu ile hazırlanan *N*-CQDs nanopartiküllerinin yine hidrotermal yöntemle TiO₂ yüzeyine katılanmasıyla elde edilen katalizör örneklerinin toz XRD difraktogramları Şekil 36'da görülmektedir.

Şekil 36A'da görüldüğü gibi, *N*-CQDs nanopartiküllerine ait XRD difraktogramında $2\theta = 22.91^\circ$ 'de merkezlenen keskin pik, grafitin (002) kafes düzlemine aittir ve belirlenen 0,387 nm'lik katmanlar arası aralık, grafit ara katman mesafesinden (0,32 nm) daha geniştir (Qiu *et al.* 2023). Katmanlar arası mesafedeki genişleme, hidrotermal işlem sırasında *N*-CQD nanopartiküllerinin yüzeyinde ve kenarlarında -COOH, -OH ve amin grupları gibi daha fazla oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşmasından kaynaklanmaktadır (Zhang *et al.* 2018). Ayrıca $2\theta = 32,62^\circ$ 'daki keskin pik, *N*-CQD's düzensiz grafit benzeri türlerine atfedilir (Harismah, *et al.* (2023). $2\theta = 40.24^\circ(100)$ 'deki göze çarpan pik grafitik sp² karbon kümeleri olabilirken, $58,23^\circ(103)$ ve $68.37^\circ(220)$ 'deki diğer pikler elmas benzeri sp³ hibritleşmiş karbon yapısını belirtir (Naik *et al.* 2020). Ayrıca $2\theta = 46.81^\circ(101)$ ve $52.72^\circ(102)$ 'deki pikler, büyük ölçüde karbon çekirdeklerindeki konjuge sp²'yi temsil eden grafitik karbonun kırınım modeline aittir (Qiu *et al.* 2023 and Naik *et al.* 2020 and Jiang *et al.* 2015). Bu sonuçlar daha önce CQD's için yayınlanmış literatür ile uyumludur.

TiO₂'nin XRD kırınım grafiğinden (Şekil 36B), sentezlediğimiz numunenin Wang ve arkadaşlarının bildirdiği sonuçlara paralel olarak hem rutil hem de anataz fazlarını içerdiği

belirlenmiştir (Wang *et al.* 2021). TiO₂ nanokatalizörünün 25,32 °(101), 37,39 °(004), 48,03 °(200), 54,32 °(105), 62,75 °(204), 68,88 °(116) ve 77,01(215) pozisyonlarında yerleşmiş ayırt edici kırınım desenleri tetragonal kristal yapıdaki anataz fazının spesifik kırınım modeli konumlarıyla örtüşmektedir (JCPDS No. 21-1272)(Huang *et al.* 2021). TiO₂'ye ait XRD difraktogramında 2θ =27,53 °(110), 36,05 °(101), 41,31 °(111), 57,12 °(220) ve 69,79 ° (301)'de bulunan kırınım pikleri, rutil fazının varlığını doğrulamaktadır(JCPDS kartı 00-21-1276) (Shafique *et al.* 2021 and Teng, *et al.* 2014). Ek olarak, 2θ = 30,80 °'da gözlenen pik, TiO₂'nin brookite fazını gösterir (JCPDS No.84-1750 (Karaca *et al.* 2023)).

N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin XRD grafiğinde, sadece TiO₂'nin anataz fazına ait pikler gözlenmiştir. *N*-CQD/TiO₂ nanokompozitinde rutil fazın bulunmaması, karbon içeriğinin, TiO₂'nin kristal fazının rutil fazı oluşturmak üzere kristal dönüşümünü engellemesine bağlanabilir. XRD verileri, *N*-CQD nanopartiküllerinin TiO₂ ile başarılı bir şekilde bir araya getirilerek *N*-CQD/TiO₂ nanokompozitini oluşturduğunu ve sergilenen yapının TEM sonuçlarıyla tutarlı olduğunu ortaya çıkardı. *N*-CQDs/TiO₂ nanofotokatalizörünün XRD difraktogramında *N*-CQD'ye ait piklerinin kaybolması, *N*-CQDs nanokompozit yapısındaki zayıf kristalliği, az miktarı ve düzgün dağılımı ile açıklanabilir (Zhang *et al.* 2021).

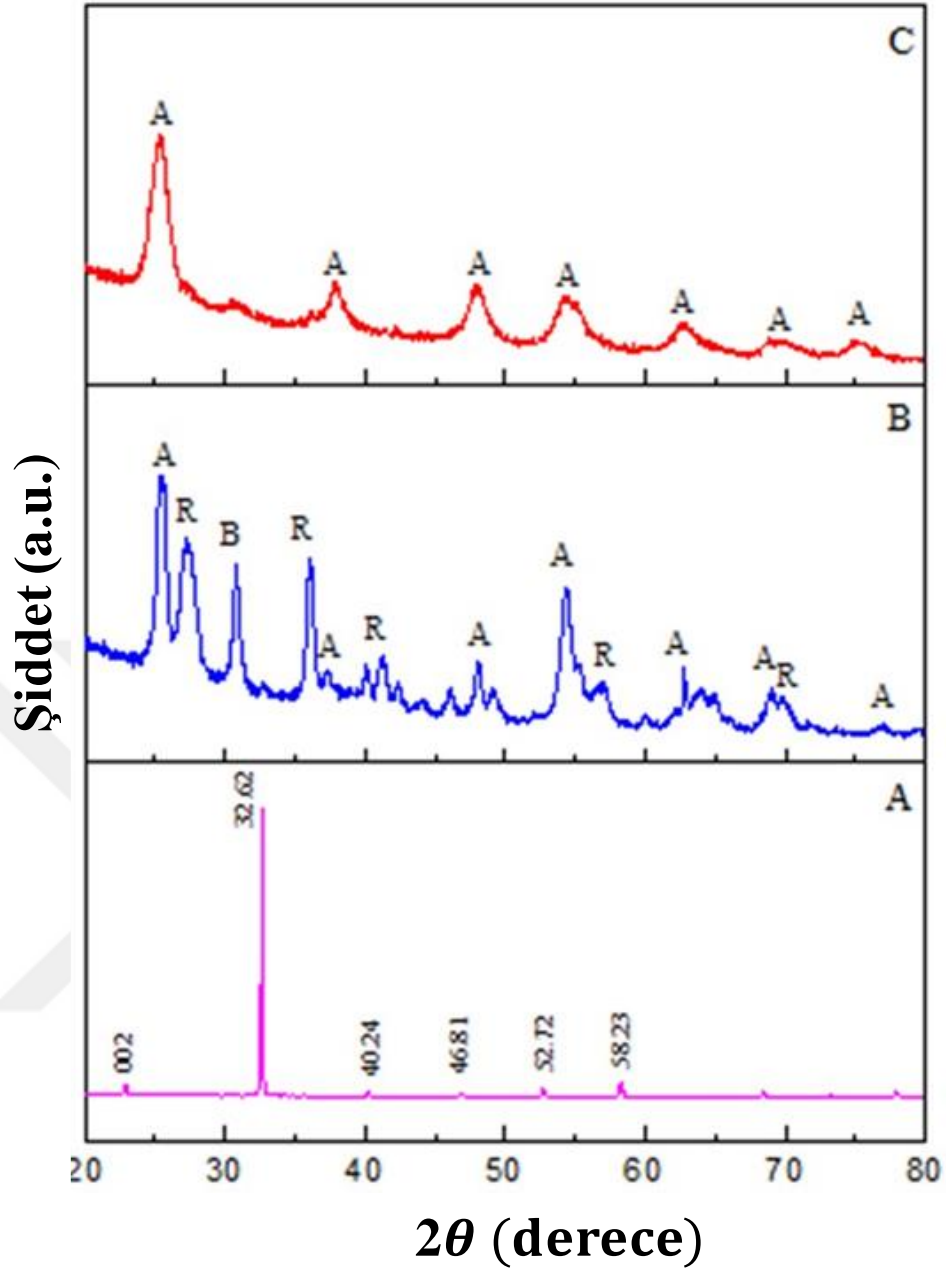
Hem saf TiO₂ hem de *N*-CQDs/TiO₂'nin yapısındaki TiO₂'nin ortalama kristal boyutu Debye Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Burada;

D, ortalama kristal boyutunu gösterir. *K*, sabit bir değer (0.89) ve λ , CuK α radyasyonunun dalga boyunu ifade eder (0,154056 nm). β , (101) kristal düzlemini gösteren pik için yarı maksimumdaki genişliği temsil eder. θ , kırınım açısı ölçüsüdür.

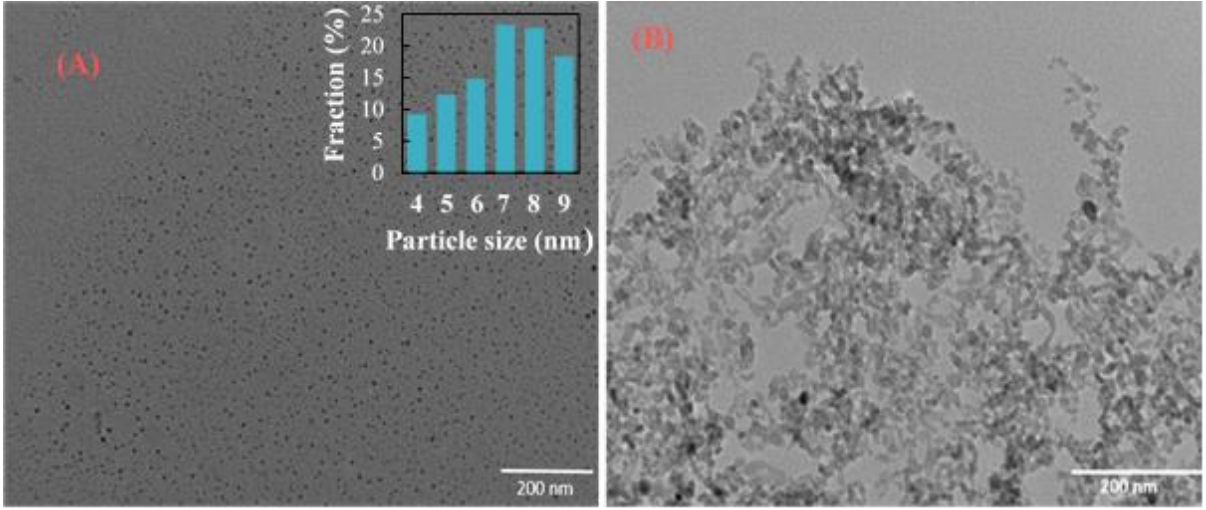
Hesaplama sonucunda saf TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ örnekleri için ortalama kristal boyutları sırasıyla 14,88 nm ve 8,09 nm olarak bulundu. Tetragonal anataz TiO₂'nin yine aynı kristal düzlemi (101) kullanılarak tabakalar arası mesafe Bragg bağıntısından literatür değeriyle uyumlu şekilde 0,36 nm bulundu(Liu *et al.* 2019).



Şekil 36. Sentez (A)TiO₂, (B) N-CQDs ve (C) N-CQDs/TiO₂ nanokatalizörlerini X-ışını kırınım analizi

TEM ve SEM/EDX analizi

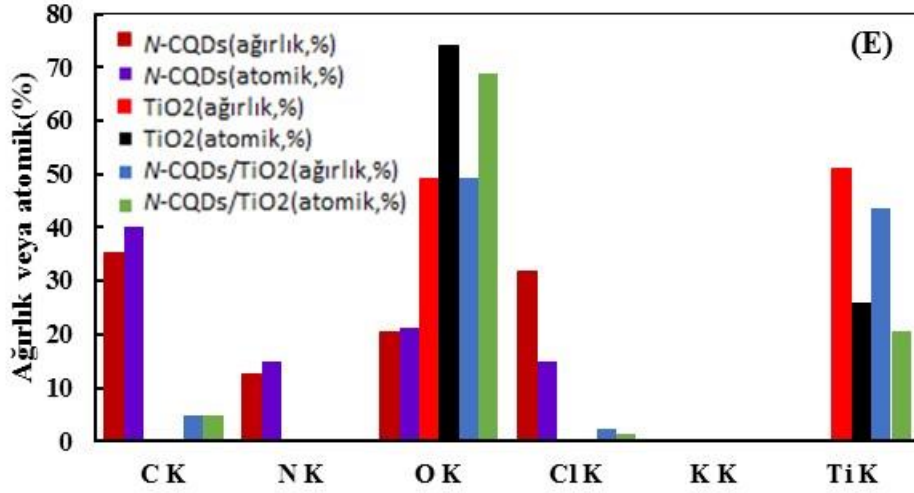
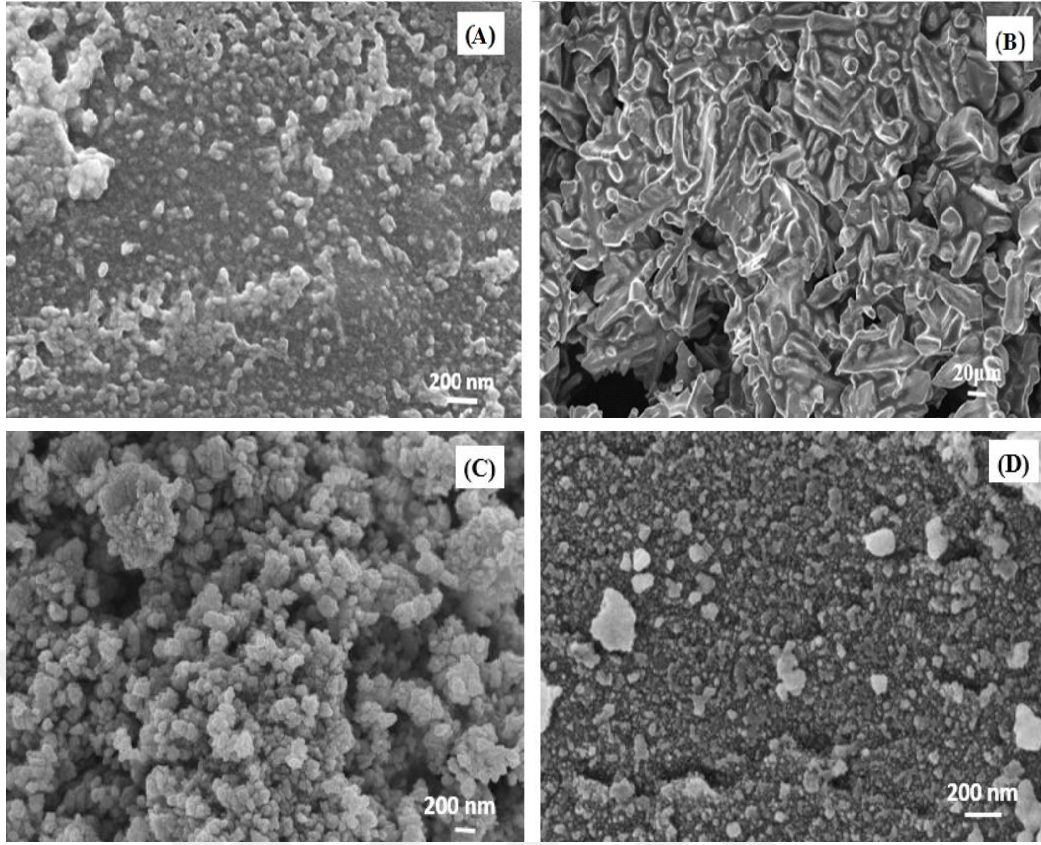
N-CQDs ve N-CQDs/TiO₂ nanokatalizör örneklerinin morfolojik analizleri TEM analitik tekniği ile incelendi. Şekil 37A'daki N-CQDs nanopartiküllerine ait TEM görüntüsünde ortalama boyutu 7-8 nm olan küresel nanopartiküllerin varlığı, N-CQD nanopartiküllerinin kitosandan hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentzlendiğini doğrulamaktadır. Şekil 37B, yaklaşık 7-8 nm boyutundaki N-CQDs nanoparçacıklarının yaklaşık 8,09 nm boyutundaki TiO₂ parçacıklarının yüzeyinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 37. *N*-CQDs(A) ve(B) *N*-CQDs/TiO₂ örneklerinin temsili TEM görüntüleri

N-CQDs, saf TiO₂ nanopartiküllerinin ve *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitlerinin yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizi yapıldı (Şekil 38). *N*-CQDs nanopartiküllerinin SEM görüntüsünden, nanopartiküllerin kısmen tek olduğu ve çoğunlukla agregatlar halinde ayrı fazlar oluşturduğu dikkat çekicidir (Şekil 38A ve B). Şekil 38C'de küresel benzeri toplanmış TiO₂ nanopartiküllerinin olduğu görülmektedir. Ve *N*-CQD nanopartiküllerinin TiO₂ yapısına dahil edilmesiyle tipik TiO₂ morfolojisinin değişmediği ancak boyutunun küçüldüğü açıkça görülmektedir (Şekil 38D). Bu, katalizör yüzeyinin artmasına olanak imkanı sunar ve daha reaktif bir alan sunar, bu da fotokatalitik bozunmada faydalıdır.

Hazırlanan örneklerin element bileşimleri EDX verilerinden belirlendi (Şekil 38E). EDX ölçümlerinden *N*-CQD numunesinin ağırlıkça %35,39C, %20,31 O ve %12,57 N'den, TiO₂ numunesinin ise %51,02 Ti, %48,98 O'dan oluştuğu anlaşılmaktadır. *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozit numunesi ağırlıkça %4,87 C, %49,14 O, %43,63 Ti ve %0,06 N'den oluşmaktadır. Bu sonuçlar, *N*-CQD nanoparçacıklarının TiO₂ yüzeyindeki dağılımını ve *N*-CQDs/TiO₂ 'in sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

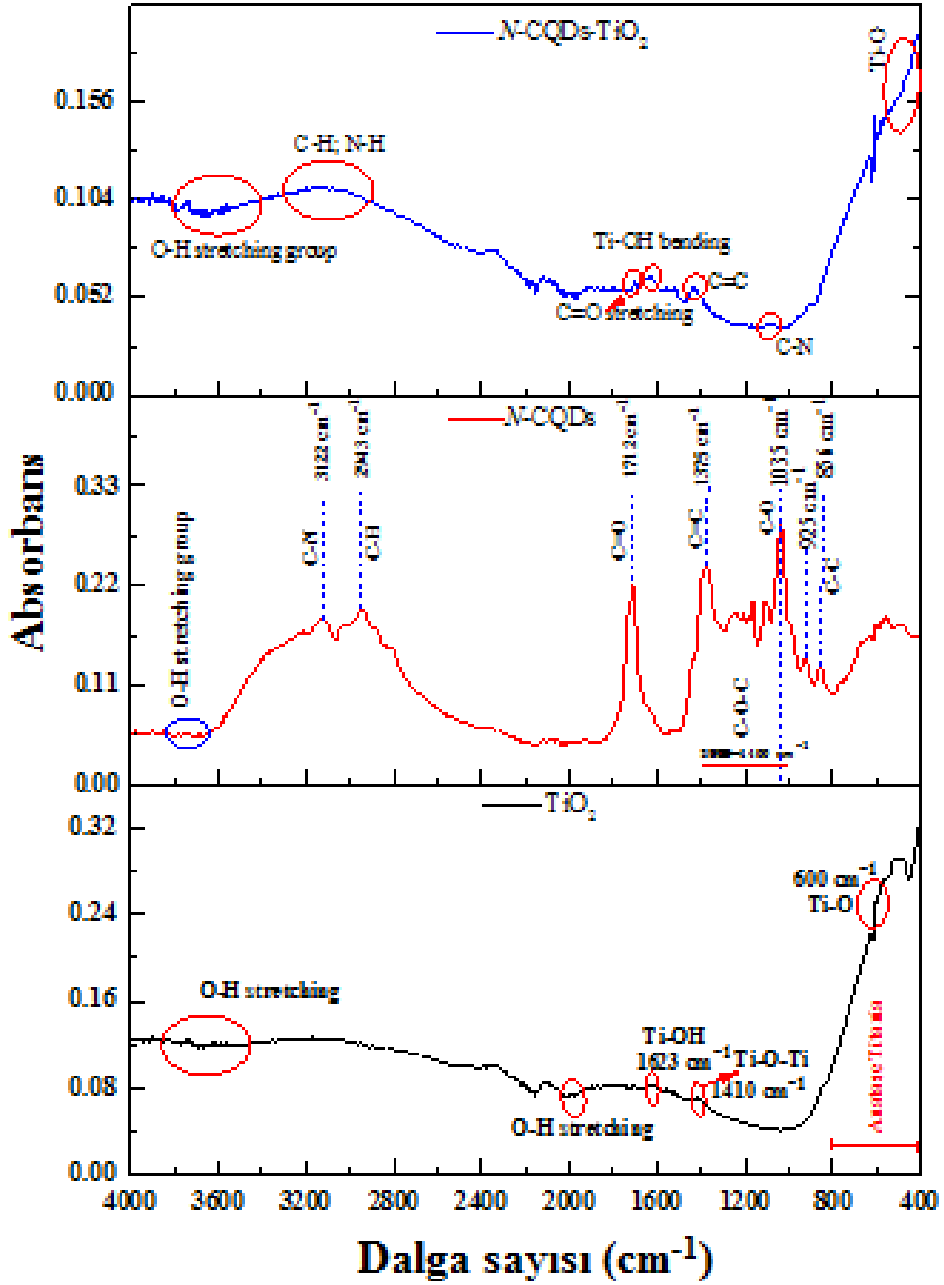


Şekil 38. Farklı büyütme oranlarına sahip *N*-CQDs (A,B), saf TiO₂ (C) *N*-CQDs/TiO₂ (D) nanokompozit örneklerinin SEM görüntüleri ve gelen (E) örneklerin karşılık EDX spektrumları

FT-IR analizi

Şekil 39’da sentezlenen TiO₂, *N*-CQDs ve *N*-CQDs/TiO₂ nanokatalizör örneklerinin FT-IR spektrumlarını görülmektedir. TiO₂’nin FT-IR spektrumunda simetrik ve asimetrik hidroksil (Ti-OH) gerilme titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik pik 1623 cm⁻¹’de yer almaktadır. 400-1000 cm⁻¹ aralığındaki geniş absorpsiyon bandının Ti-O gerilmesine ve Ti-O-Ti köprü gerilim modlarına atfedildiği (Praveen *et al.* 2014) ve 1410 cm⁻¹’deki bandın Ti-O-Ti gerilim titreşiminden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Sentezlenen TiO₂ için, 416 cm⁻¹, 563 cm⁻¹ ve 626

cm^{-1} deki $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin, anataz TiO_2 'den kaynaklandığı söylenebilir. 600 cm^{-1} 'de gözlenen pik TiO_2 'nin Ti-O gerilme titreşimine aittir (Karthikeyan *et al.* 2017). N-CQDs'in FTIR spektrumunda, O-H gerilim titreşiminden kaynaklanan geniş pik $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır; bu, N-CQDs yüzeyinde olduğu gibi bol miktarda hidroksil gruplarının varlığını gösterir (Ding *et al.* 2014). 3122 cm^{-1} deki bant C-N gruplarının bükülme titreşimlerine (Andrade *et al.* 2017), 2943 cm^{-1} deki bant, C-H grubunun gerilme titreşimine (Li *et al.* 2016), 1712 cm^{-1} deki soğurma bandı ise simetrik C-H gerilim titreşimlerine atfedilebilir (Hazarika *et al.* 2016). $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki karakteristik bantlar C-O-C'nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden, 925 cm^{-1} deki bant ise epoksi grubunun varlığından, 1035 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise C-O bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Wang *et al.* 2017). 1375 cm^{-1} deki pik C=C gerilim titreşimlerine atfedilebilir (R. Wang *et al.* (2017). Ayrıca 856 cm^{-1} deki bant da C-C grubunun gerilim titreşimine bağlanabilir. Sentezlenen N-CQDs/ TiO_2 nanokompozitinin $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bandı, titanyumun anataz formunun yapıya katkısını doğrulamaktadır. Ayrıca Ti-O ve Ti-O-Ti dahil olmak üzere TiO_2 'nin tüm absorpsiyon bantları aynı aralıkta görülmekte olup ayrıca 1410 cm^{-1} 'de Ti-O-Ti absorpsiyon bandı da gözlenmektedir (Kepić *et al.* (2014). Kompozit malzemede $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ 'deki soğurma bandı C=O titreşimlerinden gelir. N-CQDs'in C=C gerilim titreşiminden kaynaklanan 1375 cm^{-1} deki pik, yeni nanokompozit malzemede 1400 cm^{-1} 'e kaymıştır (Malmir *et al.* 2020). Adsorplanan su moleküllerinin hidroksil grubunun O-H gerilme modu, yeni nanokompozit malzemede $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ ve 1988 cm^{-1} aralığında görülmektedir.



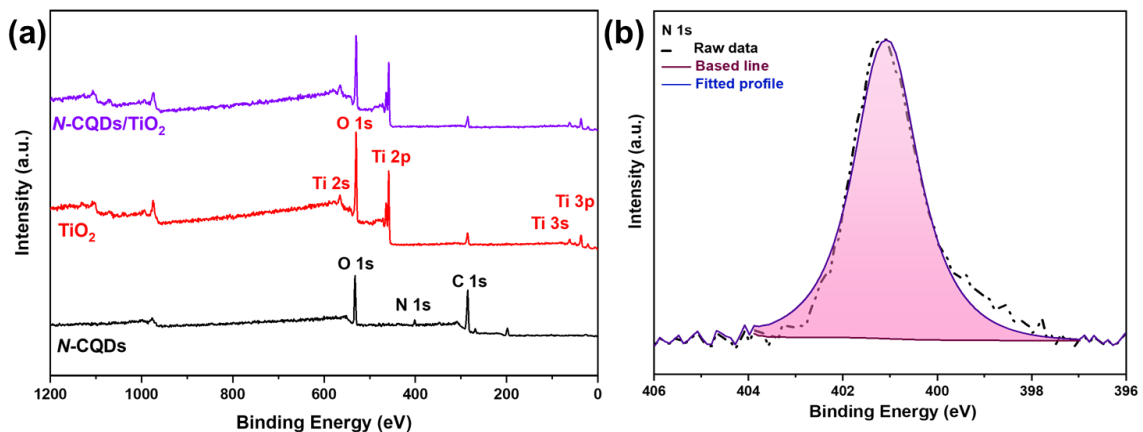
Şekil 39. TiO_2 , $N\text{-CQDs}$ ve $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ nanokompozit numunelerinin sentezinin FTIR spektrumu

XPS analizi

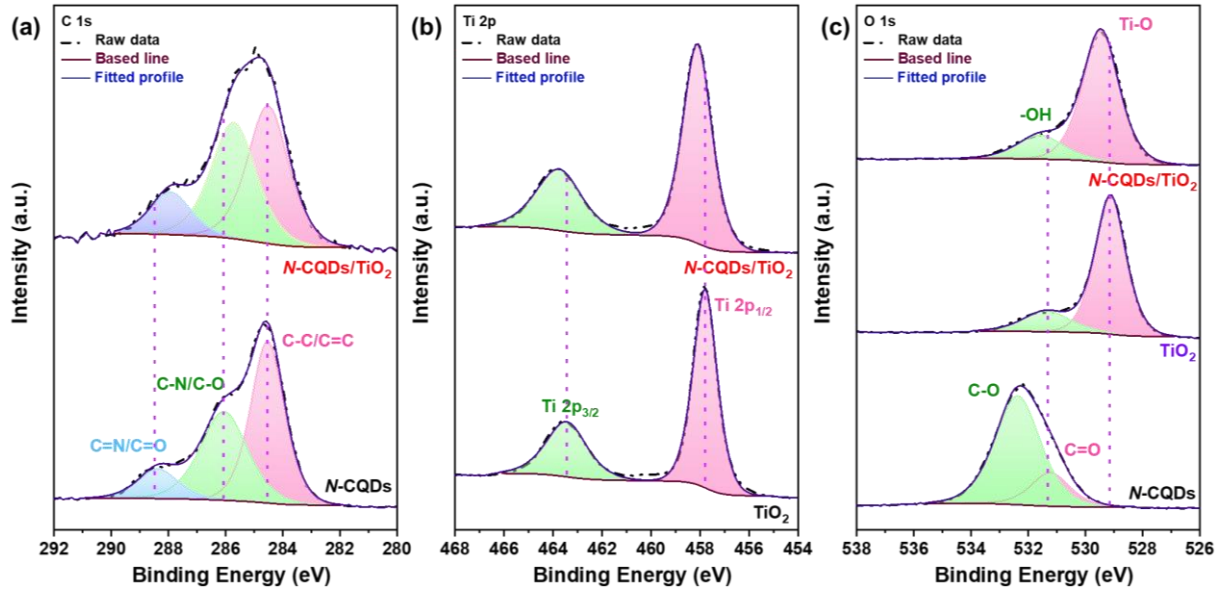
Hazırlanan $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin yüzey kimyasal bileşimi ve $N\text{-CQDs}$ ile TiO_2 arasındaki etkileşim, Şekil 40a,b ve Şekil 40a-c'de gösterildiği gibi XPS yöntemiyle analiz edildi. Şekil 40'a'da gösterilen XPS survey spektrumuna göre, $N\text{-CQD}$ numunesi için sırasıyla 285,08eV, 532,08eV ve 401,05eV'de görülen pikler C, O ve N elementlerinin varlığını gösterir ve $N\text{-CQDs}$ 'in hidrotermal yöntemle başarılı sentezlendiğini ortaya koyar. $N\text{-CQDs}/\text{TiO}_2$ 'nin XPS araştırma spektrumunda (Şekil 40a), C1s, N1s, Ti2p ve O1s'e ait 285,07, 398,08, 458,08 ve 530,09 eV'deki pikler bu da $N\text{-CQDs}$ 'in TiO_2 yapısına girdiğini doğrulamaktadır. Yüksek çözünürlüklü N1s spektrumunda 401.05 eV'deki pik (Şekil 40b), güçlü elektron verme

potansiyeline sahip olan ve redoks reaksiyonlarında mükemmel katalitik performans sağlayan piridin gruplarına atfedilebilir (Wei *et al.* 2023).

N-CQDs'in yüksek çözünürlüklü C1s spektrumlarında (Şekil 41a), 284,5eV, 286,1eV ve 288,4 eV'deki pikler sırasıyla C-C/C=C, C-N/C-O ve C=N/C=O bağlarına atfedilebilir. Şekil 41a'da verilen *N*-CQDs/TiO₂'nin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumunda bu piklerin konumlarının 284,5eV, 285,7eV ve 287,9eV olarak değiştiği görüldü. Bağlanma enerjilerindeki bu değişiklik, TiO₂ ve *N*-CQD molekülleri arasındaki bağlanmanın, *N*-CQD'lerdeki C=O bağları ve TiO₂'deki Ti-O bağları yoluyla Ti-O-C bağları oluşturarak gerçekleştiğini gösterebilir. Ek olarak, *N*-CQD'lerin yüksek çözünürlüklü O1 spektrumunda (Şekil 41c), 531.2eV ve 532.4eV'de bulunan iki pik, C=O ve C-O bağlarının varlığını gösterir. Yüksek çözünürlüklü Ti2p spektrumunda (Şekil 41c), Ti2p_{3/2} için 457,8 eV'ta ve Ti 2p_{1/2} için 463,7 eV'ta yerleşmiş iki pik mevcuttur. İki pikin bağlanma enerjileri arasındaki 5,7 eV fark, titanyumun +4 oksidasyon basamağını(Ti⁴⁺) doğrulamaktadır. *N*-CQD/TiO₂ nanokompozitinde bu bağlanma enerjilerinin 458,2 eV ve 463,9 eV'ye yükseldiği gözlenmiştir. Bu kırmızıya kayma TiO₂ ile *N*-CQD arasında kimyasal bağ olduğunu ve Ti-O-C bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Şekil 41c'deki saf TiO₂'nin O1s spektrumu, sırasıyla Ti-O ve C-O-H'ye atfedilebilen, 529,1eV ve 531,4 eV'de konumlandırılmış iki belirgin pik vermiştir (Y. Jin *et al.* 2023). Bu bağlara karşılık gelen bağlanma enerjileri, *N*-CQD's/TiO₂ için sırasıyla 529,45eV ve 531,59 eV'ye, yani daha yüksek enerji bölgesine kaymıştır. Saf TiO₂ ile karşılaştırıldığında, *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitindeki Ti-O bağının bağlanma enerjisi kırmızı bölgeye doğru kayar, bu da TiO₂ ve *N*-CQDs arasında yük transferinin olduğunu onaylar(Şekil 41c) (Tong *et al.* 2022).



Şekil 40. Hazırlanan *N*-CQDs, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin (a) XPS survey spektrumları ve (b) *N*-CQDs için yüksek çözünürlüklü XPS N1s spektrumu

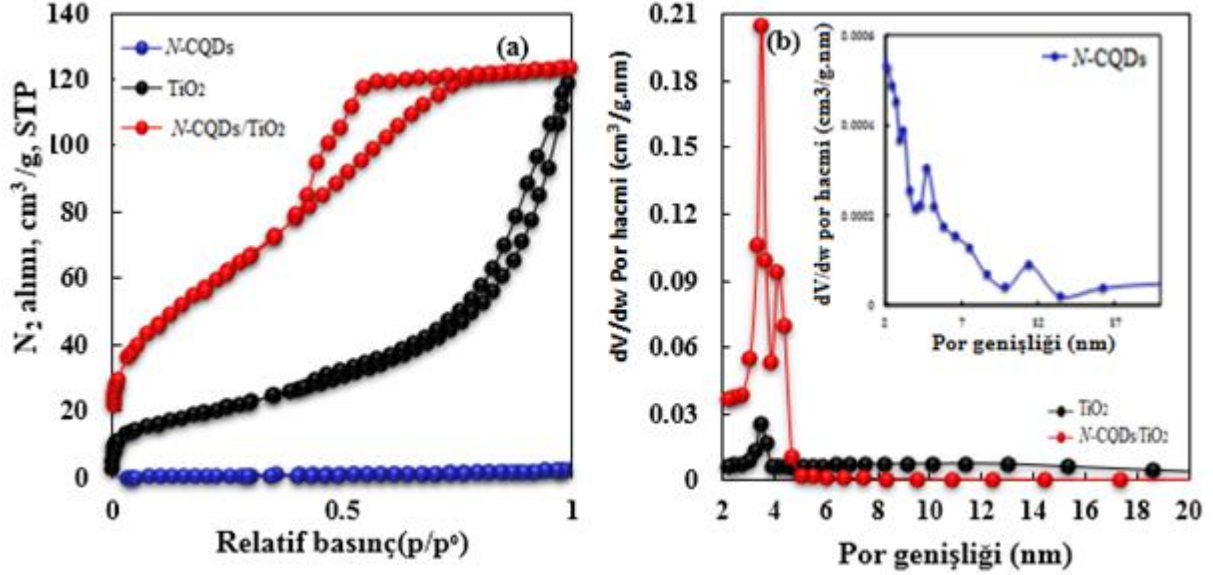


Şekil 41. (a) *N*-CQDs ve *N*-CQDs/TiO₂'nin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumları. (b) TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ nin yüksek çözünürlüklü Ti 2p XPS spektrumları. (c) *N*-CQDs, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂'nin yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumları.

BET analizi

Hazırlanan *N*-CQDs, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ örneklerinin yapısal özellikleri ve gözenekliliği BET yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 42A, *N*-CQDs, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiğini ve Şekil 41B'de bu örneklerin karşılık gelen BJH gözenek boyutu dağılım eğrilerini görülmektedir. Tablo 6, katalizörlerin ayrıntılı yapısal özelliklerini özetlemektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermelerinin tümü mezogözenekli karakter sergileyen tip IV izotermdir. Bu arada, *N*-CQDs/TiO₂, 0,4-0,80 p/p⁰ aralığındaki H₂ tipi histerezis döngüsü gösterdi; bu, geniş gözenek boyutu dağılımına veya mürekkep şişesi gözenekleri olarak adlandırılan dar boyunlu ve geniş gövdeli gözeneklere karşılık gelir. TiO₂ ve *N*-CQD nanokatalizör örneklerine ait izotermeler, yüksek p/p⁰ değerlerinde sınırlayıcı adsorpsiyonlar göstermeyen H3 tipi bir histerezis döngüsü vermesi yarık şekilli gözeneklerin varlığına işaret etmektedir (Wei *et al.* 2007). TiO₂'ye kıyasla *N*-CQDs/TiO₂ için bükülme noktasının daha düşük basınçlara kayması, *N*-CQDs' in TiO₂ yapısına dahil edilmesinin bir sonucu olarak gözenek boyutunda bir daralma olduğu anlamına gelir. Bu sonuç, BJH grafiğinde boyut dağılımı ile ve Tablo 7'de aynı örneklerin elde edilen verilerle desteklenmektedir. Bu, *N*-CQDs ve TiO₂ nano parçacıkları arasında güçlü etkileşimlerin olduğu anlamına gelir. Tablo 7'den görebileceğimiz gibi, TiO₂, *N*-CQDs ve *N*-CQD/TiO₂ nanofotokatalizörlerinin BET yüzey alanlarının 71,798, 1,091 ve 213.792 m²/g olduğu tahmin edilmiştir. Katalizörlerin gözenek hacimleri aynı sırayla 0,186, 0,003 ve 0,203 cm³/g olarak bulunmuştur. *N*-CQDs/TiO₂'nin (3,210 nm) ortalama gözenek çapı ise TiO₂ (9,524 nm) ve *N*-CQDs' inkinden(5,171 nm) çok daha dardı. TiO₂' ye kıyasla *N*-

CQDs/TiO₂'nin gözenek hacmi ve yüzey alanındaki artış, daha fazla aktif merkez varlığı anlamına gelir, *N*-CQDs/TiO₂ yüzeyinde adsorplanan türlerin konsantrasyonunun artmasına yardımcı olur ve ROS türleri ile SİP molekülleri ve onunparçalanma ürünleri arasındaki reaksiyonu kolaylaştırır. Çünkü fotokatalitik işlemlerde adsorpsiyon bozunmadan önce gerçekleşir ve bu da yüksek yüzey alanı gerektirir. Ancak artan fotokatalitik verim ile yüzey alanı arasında doğrudan bir ilişkinin olduğu söylenemez.



Şekil 42. (A) TiO₂, *N*-CQDs ve *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitleri için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, (B) Örneklerin karşılık gelen BJH gözenek boyutu dağılımı.

Tablo 6. Sentezlenen TiO₂, *N*-CQDs, *N*-CQDs/TiO₂ Örneklerinin Dokusal Özellikleri

Parameter	TiO ₂	<i>N</i> -CQDs	<i>N</i> -CQDs/TiO ₂
BET yüzey alanı (m ² /g)	71,798	1,091	213,792
BJH kümülatif yüzey alanı (m ² /g)	78,025	2,367	252,690
Toplam por hacmi (cm ³ /g) ^(a)	0,186	0,003	0,203
BJH desorpsiyon ortalama por genişliği (nm) ^b	9,524	5,171	3,210

a) BJH yöntemiyle bulundu.

b) N₂ adsorpsiyon izotermi kullanılarak BJH (desorpsiyon) yöntemiyle hesaplanır.

Katalizörlerin optik analizi

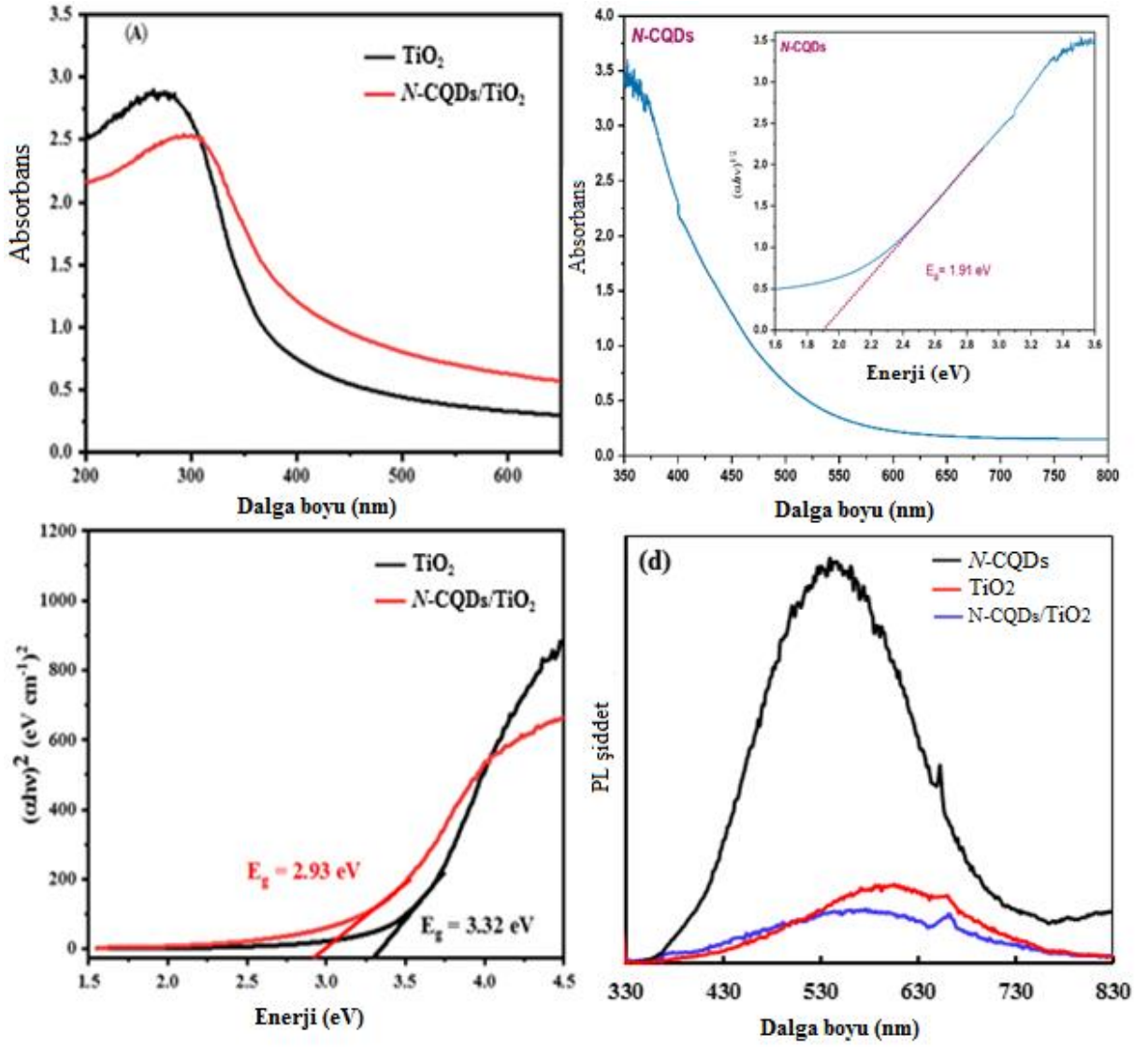
Bir fotokatalizörün etkinliği önemli ölçüde ışığı toplama ve yük rekombinasyonunu önleme yeteneğine ve yük ayırmadaki etkinliğine bağlıdır. Bu nedenle, *N*-CQDs, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂'nin UV-Vis-NIR DRS ölçümleri yapıldı, bant aralık değerleri hesaplandı ve TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinde *N*-CQDs eklenmesiyle meydana gelen iyileşmeyi değerlendirmek için fotoluminesans spektrumları elde edildi. Sonuçlar toplu olarak Şekil 43'de verildi. Şekil 43A'da gösterildiği gibi, TiO₂ yalnızca UV bölgesinde ışık absorplar, *N*-CQDs/TiO₂'nin absorpsiyon bandı *N*-CQDs varlığı nedeniyle kırmızıya kayar ve hem UV hem de görünür bölgede ışık absorplar. *N*-CQD/TiO₂'nin (423 nm) soğurma kenarının TiO₂'ninkine

(373 nm) göre daha görünür bölgeye kayması, TiO₂ ve N-CQD parçacıkları arasındaki Ti-O-C bağlarının kimyasal etkileşimlerine atfedilebilir. N-CQDs/TiO₂ nanokompozitindeki olası etkileşimler, e-/h⁺ çiftlerinin arayüzey taşıma hızını etkiler ve bu, katalizör aktivitesi için oldukça faydalıdır (Sharma *at al* 2020). Şekil 43B, N-CQDs absorpsiyon spektrumunu ve bant boşluk enerjisini göstermektedir (içteki grafik). C=O bağının ve diğer fonksiyonel grupların n → π* geçişinden kaynaklanan 350 nm'deki tipik pik, N-CQD nanoparçacıklarının sentezinin başarıyla elde edildiğini ortaya koymaktadır(Singh *at al* 2022).

N-CQDs, TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂ nanokompozitlerinin bant boşluk enerjisi Tauc formülü (Denk.4) kullanılarak tahmin edildi.

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (4)$$

Burada; h, v, α, E_g ve A sırasıyla Planck sabitini, titreşim frekansını, soğurma katsayısını, bant aralığını ve orantısal sabiti simgelemektedir. Örneklerin tahmini bant aralığı değerleri Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 42B ve 42C'de Tauc denkleminde yararlanılarak, N-CQDs, saf TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂ örneklerinin E_g değerleri sırasıyla 1,91, 3,32 ve 2,93 eV olarak hesaplandı. Bant boşluk enerjisi değerinin 3,32 eV'den 2,93 eV'a düşmesi, N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin tüm dalga boylarındaki ışığı etkili bir şekilde absorplayabildiğini ve buna bağlı olarak fotokatalitik aktivitesinin TiO₂'den daha yüksek olacağını ortaya koymaktadır. N-CQD nanoparçacıklarının, N-CQD/TiO₂ nanofotokatalizöründe etkili yük taşıma ve ayırma kapasitesi üzerindeki rolünün daha iyi anlaşılması için, oda sıcaklığında 325 nm'lik bir uyarma dalga boyu ile N-CQDs, TiO₂ ve N-CQD/TiO₂ nanokompozitlerinin PL spektrumları alındı. N-CQD katalizörü için maksimum değeri 539,5 nm'de en güçlü PL emisyon spektrumu elde edilirken, TiO₂ nanopartikülleri ile birleştikten sonra, pik şiddetinin N-CQDs/TiO₂ için en zayıf olması (Şekil 43D), bu N-CQDs ile TiO₂ arasında ikili heteroeklem oluşumu nedeniyle fotoindüklenmiş e-/h⁺ çiftlerinin sınırlı rekombinasyonuna atfedilir (Bian *at al* 2017).



Şekil 43. (a) TiO_2 ve $N\text{-CQDs/TiO}_2$ 'nin, (b) $N\text{-CQDs}$ 'in UV-Vis DRS spektrumları (içteki grafik $N\text{-CQDs}$ için Tauc eğrisi) (C) TiO_2 ve $N\text{-CQDs/TiO}_2$ nanokatalizörlerinin Tauc eğrisi, (D) hazırlanan $N\text{-CQDs}$, TiO_2 ve $N\text{-CQDs/TiO}_2$ nanofotokatalizör örneklerinin 325 nm'lik uyarma dalga boyu altında uyarımla elde edilen PL emisyon spektrumları

SİP Gideriminde Farklı Proseslerin Karşılaştırılması

$N\text{-CQDs/TiO}_2$ /sulu SİP çözelti sisteminde her bir prosesin SİP giderimine katkısını değerlendirmek amacıyla, 10 mg/L SİP, 0,4 g/L katalizör ve doğal pH 5 gibi önceden belirlenmiş optimum koşullar altında deneyler gerçekleştirildi elde edilen sonuçlar Şekil 43'de grafik olarak verildi. Şekil 44, SİP'in giderimine ilişkin karşılaştırmalı bir çalışmanın sonuçlarını göstermektedir. Şekil 44'den görülebileceği gibi, adsorpsiyon ve fotoliz (UVA) işlemlerinin tek başına uygulanması durumunda 120 dakika reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %3,38 ve %10,58 oranında SİP giderimi ile sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar, $N\text{-CQDs/TiO}_2$ nanokatalizörü eşliğinde adsorpsiyonla SİP gideriminin ihmal edilir düzeyde olması veya UVA ışınlarının etkisiyle yetersiz serbest radikal üretimi nedeniyle SİP'nin giderilmesinde yetersiz

kalması şeklinde açıklanabilir. Öte yandan, TiO₂/UVA sisteminin performansı, fotoliz prosesine göre daha yüksek oldu ve %41,14 SİP giderimine ulaşıldı. Bu sonuç, TiO₂'nin fotokataliz işlemi yoluyla serbest radikallerin üretimine katkıda bulunan bir katalizör olarak etkili rolünü ortaya çıkardı. TiO₂, *N*-CQDs ile birleştirildiğinde, %83,91 SİP giderimi elde edildi. TiO₂ katalizörüne kıyasla *N*-CQD/TiO₂ nanofotokatalizörü kullanılarak SİP' in daha yüksek giderimi, TiO₂'nin *N*-CQD nanopartikülleri ile kombinasyonunun UVA ışınımı altında fotokatalitik aktiviteyi iyileştirdiğini göstermektedir. *N*-CQDs ve TiO₂ arasındaki arayüzde meydana gelen yük transferine atfedilen *N*-CQDs nanopartiküllerinin varlığındaki bu gelişme, *N*-CQDs/TiO₂ nanofotokatalizörünün gelişmiş fotokatalitik etkinliğine yol açar ve SİP giderimini artırır (Kumar *at al* 2015).

Sentezlenen katalizördeki karbon içeriği, *N*-CQDs nanopartikülleriyle katılanmış yarı iletkenlerin fotokatalitik performansında önemlidir. *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü için uygun karbon miktarı, TiO₂ oranı sabit tutularak ve *N*-CQDs miktarları değiştirilerek bulunmuştur. Şekil 44(B) deneylerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi 0, 0,09, 0,12, 0,18 ve 0,25 g *N*-CQDs miktarları için giderim etkinlikleri sırasıyla %41,14, %59,12, %83,91, %71,27 ve %50,24 olarak bulundu.. Sonuçlardan en iyi yük aktarımının 0,18 g *N*-CQD miktarında elde edildiği anlaşılmaktadır. Kompozitte uygun oranda *N*-CQD bulunduğunda, TiO₂ yüzeyinde eşit olarak dağıtılan *N*-CQD nanopartikülleri, yeni bir elektrik alanı oluşturmak için hem alıcı hem de verici olarak hareket eder. Bu şekilde yük taşıyıcıları ayrılır, rekombinasyon eğilimi azalır, nanokompozitin redoks reaksiyonları e⁻/h⁺ çiftleri tarafından uyarılır, dolayısıyla ROS türlerinin artmasına neden olur ve bu da SİP giderimini artırır. Öte yandan *N*-CQD nanopartikülleri, spektral özelliklerinden dolayı TiO₂'nin ışık absorpsiyonunu artırır, bu da SİP giderim etkinliğinde artışa neden olur. Ayrıca, *N*-CQD nanopartikülleri adsorpsiyon için uygun aktif merkezler sağlayarak adsorbe edilen türlerin miktarında artışa neden olur [57,58]. *N*-CQD miktarının 0,12 g'ın üzerine çıkarılması giderim etkinliğinin düşmesine neden olmuştur. Bu durumda, fazla *N*-CQD nanopartikülleri gelen ışığı absorbe etmek için TiO₂ ile rekabet eder. Ayrıca TiO₂ yüzeyinin büyük bir kısmının *N*-CQD parçacıkları altına gömülmesiyle TiO₂'nin foto uyarılması azalır ve yük taşıyıcı miktarı azaldığından katalizörün fotokatalitik etkinliği azalır. Ayrıca, *N*-CQD nanoparçacıklarının fazlalığı ışık saçılımına neden olur. Öte yandan, *N*-CQDs bolluğu, ışıkla indüklenen e⁻/h⁺ çiftleri için rekombinasyon merkezleri görevi görür. Bütün bunlar, fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olur (Xu *at al* 2019).

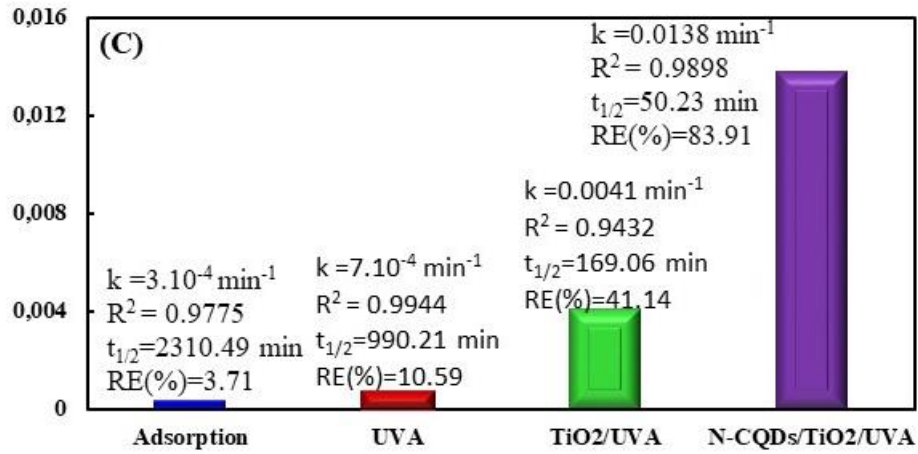
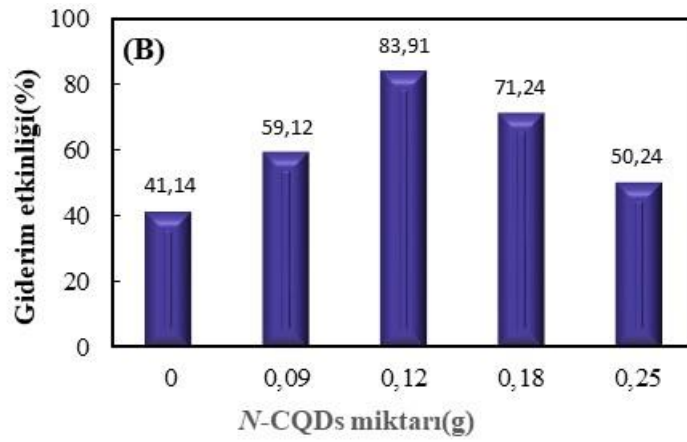
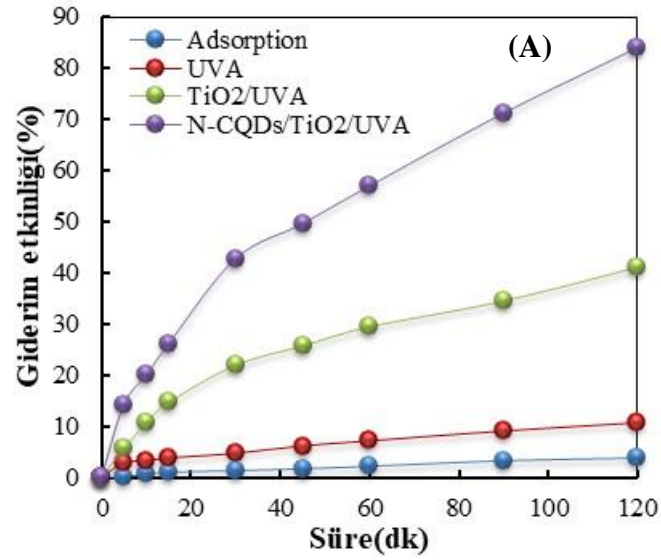
Her proses için elde edilen deneysel veriler, aşağıdaki denklem kullanılarak yalancı birinci dereceden kinetik modele uygulandı.

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_{app} t \quad (5)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (6)$$

Burada; A_0 ve A_t , sırasıyla fotokatalitik oksidasyondan önce ve belirli bir süre sonra (dakika) SİP absorbands değerini belirtir; k_{app} , görünür reaksiyon hızı sabitidir ve t , deney için reaksiyon süresidir. Deneysel verilere ait birinci dereceden denklemlerle ilişkili kinetik parametreler, yani k (dk^{-1}) ve R^2 , hesaplanan $t_{1/2}$ (dk) ile birlikte Şekil 44C'de gösterilmektedir. Analiz sonuçları, SİP gideriminin tüm prosesler için yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu gösterdi. En yüksek k_{app} ($0,0138 dk^{-1}$) ve en düşük $t_{1/2}$ ($50,23 dk$) ile N -CQDs/TiO₂ kullanan fotokatalitik proses en iyi performans gösteren proses olarak kabul edilir (Oseghe *et al* 2018).

N -CQDs ile katkı yapmanın, N -CQDs/TiO₂ katalizörünün SİP giderimindeki performansında önemli bir rol oynadığı açıktır. Ancak karbon kaynağının N -CQDs performansı üzerindeki etkisini görmek için, kitosan hazırladığımızla aynı koşulları kullanarak N -CQD katalizörünü glikozdan hazırladık. Aynı koşullar altında SİP giderimini incelediğimizde glikozdan hazırlanan katalizör ile 120 dakikada %39 giderim verimine ulaştık. Kitosandan elde edilen N -CQDs nanopartikülleri ile hazırlanan N -CQDs/TiO₂ katalizörünün, glikozdan hazırlanan katalizöre göre çok daha yüksek performans göstermesi, iki kaynağın sahip olduğu farklı fonksiyonel gruplardan, zincir uzunluğundan kaynaklanabilir (Shen *et al* 2018). Bu sonuç bize kitosanın N -CQDs sentezi için uygun bir kaynak olduğunu göstermektedir.

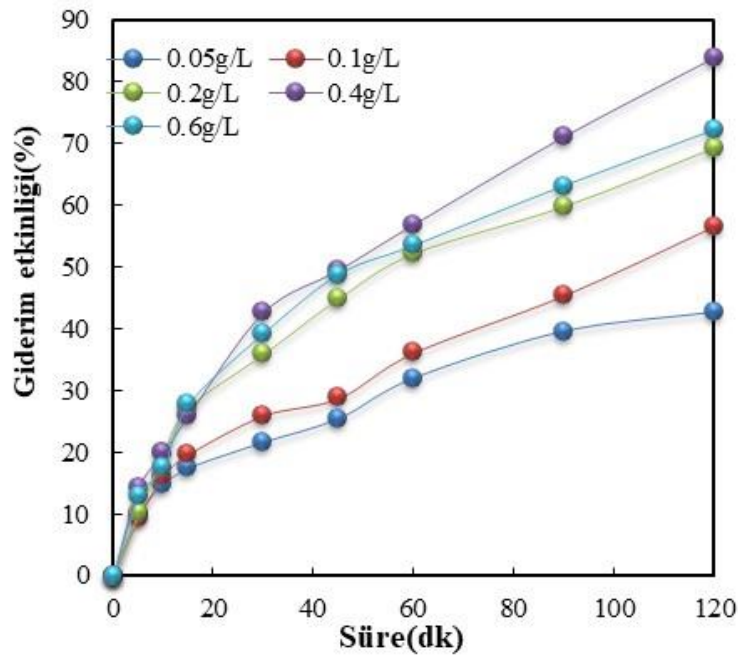


Şekil 44. A) Farklı proseslerin SİP giderim etkinliği üzerindeki etkisi, B) *N*-CQDs/TiO₂ nanofotokatalizörünün yapısındaki *N*-CQD miktarının SİP giderimi üzerindeki etkisi, C. Farklı prosesler yoluyla SİP bozunması için bulunan giderim etkinlikleri ve hesaplanan kinetik parametreler. Deney koşulları: [Katalizör]₀ = 0,4 g/L, [SİP]₀ = 10 mg/L ve pH=5

Operasyonel Parametrelerin, N-CQDs/TiO₂ Nanokompozitinin Varlığında Sipprofloksasinin Fotokatalitik Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi

Katalizör miktarı

SİP'in fotokatalitik oksidasyonunda optimum katalizör dozaj değerini bulmak için, diğer operasyonel parametreler sabit kalırken (SİP konsantrasyonu 10 mg/L ve pH 5) katalizör miktarı değiştirildi. Şekil 45'de görüldüğü gibi, katalizör konsantrasyonunun 0,05 g/L'den 0,40 g/L'ye çıkarılmasıyla SİP giderim etkinliği 120 dakikada %42,58'den %83,91'e yükseldi ve daha sonra azaldı. Giderim etkinliğindeki artış, N-CQDs/TiO₂ yüzeyindeki daha yüksek erişilebilir reaksiyon merkezleri ve SİP bozunması için mevcut olan daha fazla üretilen serbest radikaller ile açıklanabilir. 0,4 g/L'lik katalizör konsantrasyonunun üzerinde, çözeltideki katalizörün aktif bölgelerinin azalmasına neden olan olası bir katalizör aglomerasyonunun, fotokatalitik aktivitede bir azalmaya yol açtığı söylenebilir. Ayrıca katalizörün aşırı dozajında çözeltinin bulanıklığının artması, ışığın çözeltiden nüfuzunun azalmasına neden olur ve bu da daha düşük fotokatalitik bozunmaya neden olur (Meng *et al.* 2023). Yukarıda belirtilen sonuçlara dayanarak, bu çalışmanın geri kalan tüm adımlarında 0,4 g/L N-CQD/TiO₂ katalizör konsantrasyonu seçildi.

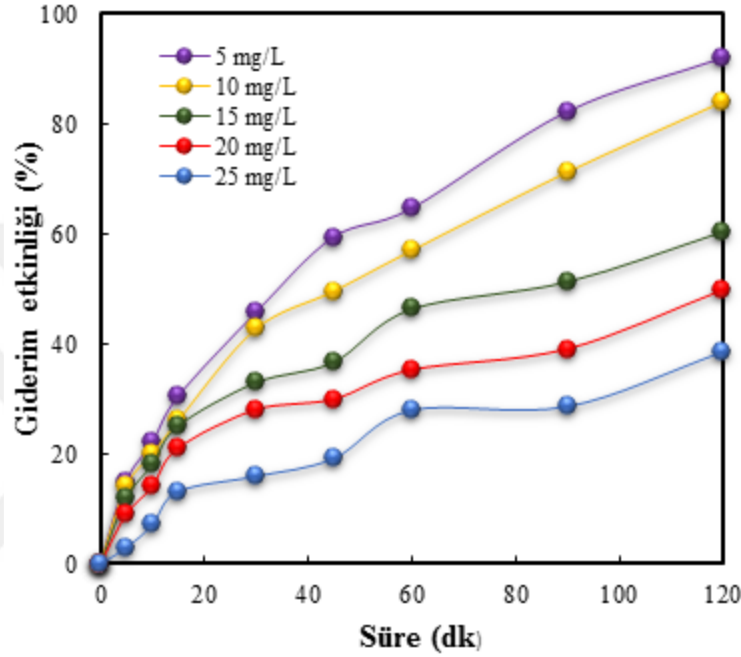


Şekil 45. Farklı N-CQD/TiO₂ miktarlarıyla SİP giderim etkinliğinin değişimi. Deneysel koşullar: [SİP]₀ = 10 mg/L ve pH=5.

SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalitik proseste antibiyotiklerle kirlenmiş atık suyun konsantrasyonu kirliliğin giderilmesinde önemli bir parametredir. SİP konsantrasyonunun etkisini incelemek için 5-25 mg/L aralığında çalışıldı (Şekil 4). Tüm konsantrasyonlarda, SİP giderim etkinliğinin artan

zamanla arttığı bulundu. Şekil 46'ya göre 120 dakikalık reaksiyon süresi için, başlangıç SİP konsantrasyonunun 25 mg/L'den 5mg/L'ye düşürülmesiyle giderim etkinliği %38,44'ten %91,8'e yükseldi. SİP konsantrasyonu arttıkça giderim etkinliğindeki azalma aşağıdaki nedenlere bağlanabilir. Birincisi, birim miktardaki katalizör tarafından üretilen sabit miktarda ROS türünün artan SİP konsantrasyonunu parçalamak için yeterli olmamasıdır. İkincisi, konsantre kirletici çözelti, *N*-CQD/TiO₂ parçacıklarının UVA ışınlarını absorplamasını engelleyebilir (Martínez *et al* 2013).

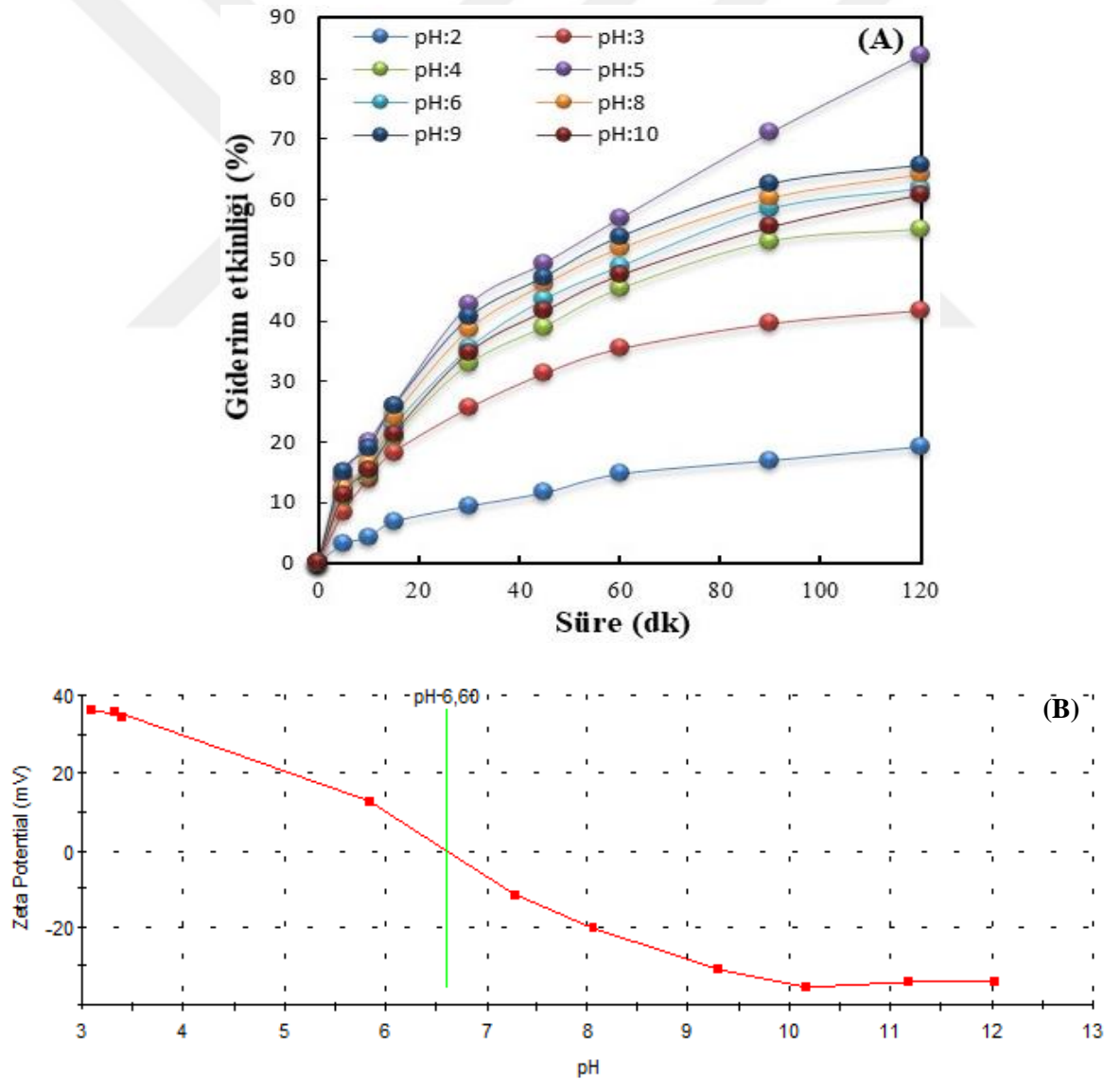


Şekil 46. SİP gideriminin başlangıç SİP konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimi. Deney koşulları: [*N*-CQDs/TiO₂]₀ = 0,4 g/L ve pH=5.

pH etkisi

Başlangıç çözelti pH'ı, kirleticinin iyonizasyon derecesi, katalizörün yüzey yükü, radikal üretimi ve İOP'lerdeki arayüzey potansiyeli üzerinde etkisi olan önemli bir parametredir. Bu nedenle, *N*-CQD/TiO₂ nanofotokatalizörü eşliğinde çözelti pH'ındaki değişimin SİP giderim etkinliği üzerindeki etkisi araştırıldı ve katalizör/su süspansiyonlarındaki katı parçacıkların zeta potansiyelleri farklı başlangıç pH değerlerinde (2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 ve 10) ölçüldü. Sonuçlar Şekil 47A ve 47B'de verildi. Şekil 47A'da görüldüğü gibi, pH 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 ve 10 değerleri için 120 dk sonra sırasıyla %19,28, %41,75, %55,02, %83,91, %61,93, %64,28, %65,71 ve %60,92'lik SİP giderim etkinliğine ulaşıldı. *N*-CQD/TiO₂ nanofotokatalizörü için pH_{SYN} (sıfır yük noktası) değeri 6,6 olarak belirlendi (Şekil 13B). Yani pH_{SYN} 'nin altında ve üstünde katalizörün yüzeyi sırasıyla pozitif ve negatif yüklüdür. SİP iki pKa değerine (5,9 ve 8,89) sahiptir ve sulu çözeltide pH 5,9'un altında katyon (SİP^{0,+}), pH 5,9 ile pH 8,89 arasında zwitter

iyonu (SiP^{2+}) ve pH 8,89'un üzerinde anyon(SiP^{-0}) olarak bulunur. Şekil 46'den anlaşılacağı gibi, SiP'nin en yüksek bozunma yüzdesi pH 5'te (SiP'in doğal pH'ı) elde edildi ve daha sonra azaldı. pH 5'in altındaki değerlerde gözlenen düşük giderim etkinliği, her ikisi de pozitif yüklü olan SiP molekülleri ile katalizör partikülleri arasındaki itici kuvvetlere ve pH'ı ayarlamak için kullanılan HCl'den gelen Cl^- iyonlarının inhibitör etkisine bağlanabilir. Hem katalizör hem de SiP molekülleri pH 5'te pozitif yüklü olmasına rağmen, gözlenen yüksek giderim etkinliği, SiP moleküllerinin karboksil, keton, amin ve F grupları ile katalizör molekülleri arasındaki hidrojen bağları aracılığıyla SiP adsorpsiyonuna bağlanabilir. Yüzeyi negatif hale gelen katalizör tanecikleri ile SiP molekülleri arasında itici kuvvetlerin varlığının, pH 5'ten sonra SiP bozunmasında kademeli bir azalmaya neden olduğu ve düşük fotokatalitik aktiviteye neden olduğu söylenebilir. Yukarıda açıklanan nedenler dikkate alınarak bu çalışmadaki tüm deneyler SiP çözeltisinin doğal pH değeri olan pH 5'te gerçekleştirilmiştir.



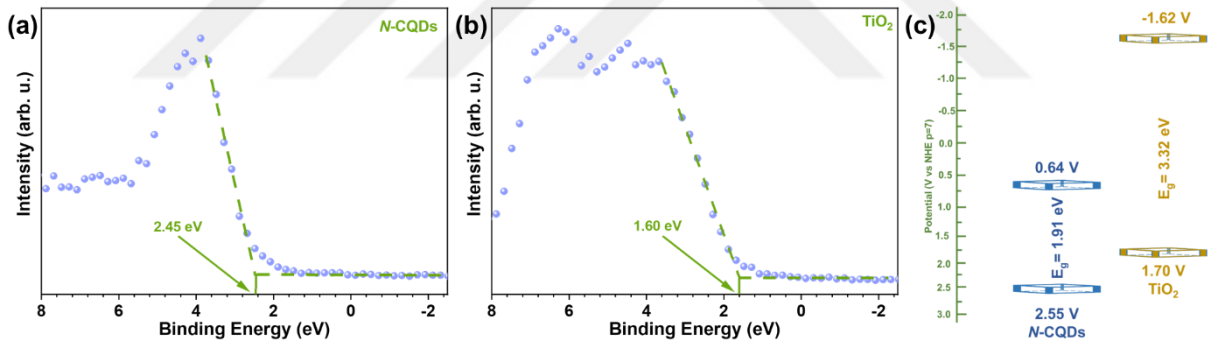
Şekil 47. (A) SiP giderim etkinliğine çözelti başlangıç pH'ının etkisi. Koşullar: $[\text{SiP}]_0 = 10$ mg/L ve $[\text{Katalizör}]_0 = 0,4$ g/L (B) N-CQDs/TiO₂ için sıfır yük noktası,

Bant dizilimleri

SİP'in fotokatalitik degradasyonu için makul bir mekanizma önermeden önce, nanokompozit içindeki bileşenlerin bant kenarlarının titizlikle tanımlanması zorunludur. Değerlik bandı (VB) - XPS analizleri ve Tauc grafikleri gibi analitik yöntemler, bant kenarlarının hassas şekilde belirlenmesini sağlayabilir. Şekil 48a-b'de gösterildiği gibi VB-XPS ile ölçülen değerlik bandı potansiyelleri, X ekseninin yakınındaki teğet ve eğik çizgiler arasındaki kesişme noktasında tanımlanır. Bu kritik bulguların kesişiminden *N*-CQDs için 2,45 eV ve TiO₂ için 1,60 eV enerji seviyeleri çıkarıldı. Bu değerler daha sonra iyi bilinen formül (Ozer *et al* 2021) kullanılarak standart hidrojen elektrot potansiyeline (E_{VB-NHE}) göre standardize edildi.

$$E_{VB-NHE} = \Phi + E_{VB-XPS} - 4.44 \quad (7)$$

(Burada E_{NHE} , Φ ve E_{VB-XPS} sırasıyla standart elektrot potansiyeline, burada kullanılan XPS analizörünün elektron iş fonksiyonuna ve VB-XPS analizinden elde edilen VB değerine karşılık gelir) (Eroglu *et al.*,2022; Ozer *et al.*, 2022). Bu formül kullanılarak *N*-CQDs için 2,55 V ve TiO₂ için 1,70 V VB değerleri belirlendi. VB-XPS ve Tauc grafiği sonuçları birleştirildiğinde, *N*-CQDs ve TiO₂'nin iletkenlik bantlarının (CB), Şekil 48c'de grafiksel olarak gösterildiği gibi sırasıyla 0,64 V ve -1,62 V'de konumlandığı açıktır.



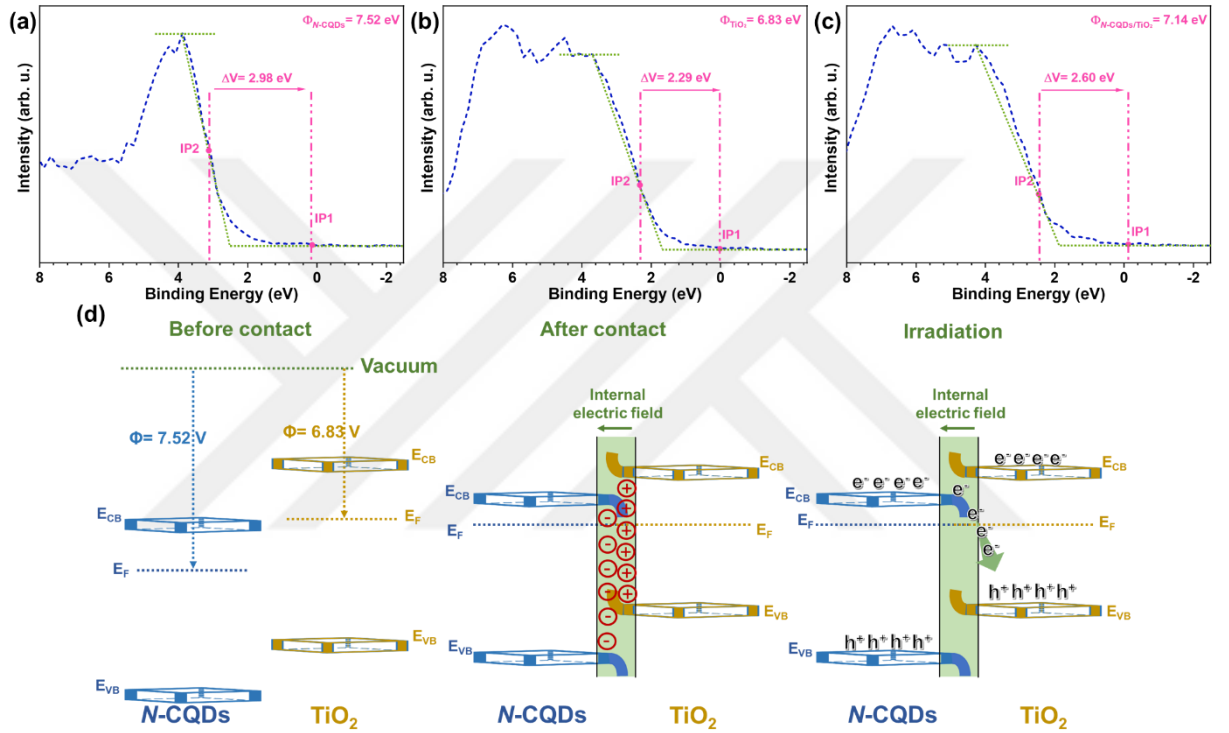
Şekil 48. (A) *N*-CQDs VB-XPS analizleri (B) TiO₂ (C) *N*-CQDs ve TiO₂'nin bant dizilimleri

SİP'in fotodegradasyon mekanizmasının araştırılması, bant hizalamalarının yanı sıra çok önemli bir parametre olan bileşenlerinin arayüzlerindeki yük transfer dinamiklerinin derinlemesine araştırılmasını gerektirir. Bu bant kenarlarının fonksiyonel rolleri, *N*-CQDs ve TiO₂'nin iş fonksiyonlarının hem deneysel hem de teorik analizleri yoluyla daha net hale gelmektedir. VB-XPS kullanarak, Şekil 48a-c'de gösterildiği gibi *N*-CQDs, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ nanokompoziti için çalışma fonksiyonu değerlerini belirledik. Malzemeler arayüzlerinde bulunduğu anda, iş fonksiyonunun büyüklüğü büyük ölçüde yük akışının yönünü belirler. Daha yüksek bir iş fonksiyonu değeri, Fermi seviyesinin vakum seviyesinden daha uzakta olduğu anlamına gelir ve bu da daha düşük iş fonksiyonuna sahip bir malzemenin elektronları kabul etmesini kolaylaştırır. Sonuç olarak, bu yük aktarımı sırasında bir bileşenin

yüzeyi pozitif yüklenirken diğzerinin yüzeyi negatif olarak yüklenir. Denklemi kullanarak her bileşenin iş fonksiyonunu hesapladık

$$\Delta V = \Phi - \varphi \quad (8)$$

Φ malzemenin iş fonksiyonudur ve φ cihaz için 4,543 eV'dir. Büküm noktaları (IP1 ve IP2) arasındaki mesafe aracılığıyla ΔV hesaplanabilir. (IP1; bağlanma enerjisindeki değişimin başladığı nokta IP2; Fermi Enerji dağılımının orta noktası)(Li at al 2022). Sonuç olarak, *N*-CQDs, TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂ için sırasıyla 7,52, 6,83 ve 7,14 eV değerleri elde ettik (Şekil 49a-c).



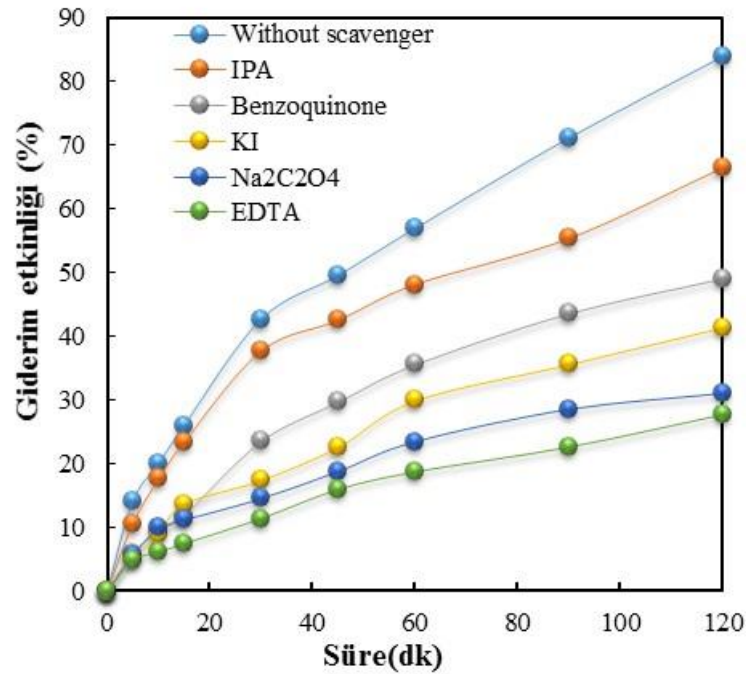
Şekil 49. a) *N*-CQDs b) TiO₂ c) *N*-CQDs/TiO₂ ve d) Yarı iletkenler arasındaki IEF'nin sırasıyla temastan önce, sonra ve ışınlama altında çalışma fonksiyonları; TiO₂ ve *N*-CQDs için bant kenarlarının bükülmesiyle sonuçlandı

Arayüz oluşumu üzerine, *N*-CQDs'e kıyasla daha düşük iş fonksiyonuna sahip TiO₂, elektron bağışına yardımcı olur. Sonuç olarak, *N*-CQDs Fermi seviyesi dengeye ulaşana kadar elektronları kabul eder. Arayüzlerdeki bu yük dağılımı, Şekil 49d'de gösterildiği gibi TiO₂'nin bant kenarlarının yukarı doğru bükülmesine ve *N*-CQDs bant kenarlarının aşağı doğru bükülmesine yol açan bir iç elektrik alanı (IEF) oluşturur . Bu uzaysal uyumsuzluk, *N*-CQDs ve TiO₂ arasında CB ve VB'de bir farka neden olur ve gerekli yük ayrımını kolaylaştırır . UV-A ışınları altında, *N*-CQDs'in CB'sindeki foto-oluşturulan elektronların ve TiO₂'nin VB'sindeki boşlukların rekombinasyonu, IEF ve bant bükülmesi ile kolaylaştırılır. Bu, TiO₂'nin VB'sindeki elektronların ve *N*-CQDs CB'sindeki boşlukların kolayca göç etmesini sağlayarak arayüzey bağlantısını güçlendirir. Sonuç olarak, yük taşıyıcılarının heterojen arayüz etrafında dinamik

olarak yeniden dağıtıldığı yük ayrımına ve transferine yardımcı olan tipik bir S-düzeni heteroeklem oluşur . Bu bulgular, *N*-CQDs/TiO₂'nin üstün fotokatalitik aktivitesiyle uyumludur ve olağanüstü yük ayırma (Li *at al* 2021) özelliklerini vurgulamaktadır.

Sönümleyicilerin etkisi

Fotoüretilmiş boşlukler (h^+), hidroksil radikalleri (OH^\bullet) ve süperoksit radikalleri O_2^- kirleticilerin fotokatalitik bozunmasında rol oynayan ana reaktif oksijen türleridir (ROS). Bu ROS türlerinin, *N*-CQDs/TiO₂/SİP çözelti sisteminde SİP'nin fotokatalitik bozunmasına katkısını belirlemek için, seçilen bazı inhibitörlerle optimum koşullar altında deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 50'de verildi. Deneylerde SİP/scavenger oranı 1:1 olarak sabit tutuldu. Bu amaçla reaksiyon çözeltisine h^+ ve $OH_{serbest}^\bullet$ inhibitörü olarak izopropanol (IPA), O_2^- radikali inhibitörü olarak benzokinon (BQ), $OH_{serbest}^\bullet$ and OH_{ads}^\bullet radikal inhibitörü olarak potasyum iyodür (KI), ve h^+ inhibitörü olarak sodyum oksalat Na₂C₂O₄ ve EDTA-Na₂ gibi maddeler ilave edildi (Kılıç *at al* 2021). Şekil 50'den görüldüğü gibi, 120 dakika sonra, IPA, BQ, KI, Na₂C₂O₄, and EDTA-Na₂ eklenmesiyle SİP'nin giderim etkinliği %83,91'den sırasıyla %66,04, %49,07, %41,40, %31,04 ve %27,59'a düştü. Deneylerden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında SİP gideriminde etkili olan ROS sırasının $h^+ > OH_{surfaceads}^\bullet > O_2^-$ şeklinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 50. İnhibitörlerin etkisi. Deneysel koşullar: [SİP]₀ = 10 mg/L ve [Katalizör]₀ = 0,4 g/L, [İnhibitör]₀ = 10 mg/L ve pH = 5.

Şu ana kadar yapılan deneylerin sonuçları göz önüne alındığında, *N*-CQD/TiO₂ nanofotokatalizörünün iyileşen yük ayrımı ve artan fotokatalitik aktivitesi için önerilen

mekanizma Şekil 51de sunulmaktadır. TiO₂'nin iletim bandının *N*-CQDs π elektronları ile hibridizasyonu ile oluşan bağlanma, oluşan kompozitin bant aralığı enerjisini TiO₂'ye göre azaltır ve yeni geliştirilen enerji seviyeleri nedeniyle TiO₂'den daha fazla ışık absorpsiyonu sağlar. Bu enerji seviyeleri *N*-CQD'nin çok iyi bir elektron alıcısı olarak hareket etmesine izin verir. Işık soğurma kapasitesinin artırılmasının yanı sıra nanokompozitin S-şema mekanizması ile maksimum bant potansiyelinin kullanılması, etkin yük ayrımı sağlayarak gerekli redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlar. Şekil 48'de görüldüğü gibi, *N*-CQDs'in UVA ışınlarıyla ürettiği elektronlar, TiO₂'nin fotoüretmiş boşluklarıyla yeniden birleşir. Böylece, *N*-CQDs VB'sinde foto oksidasyon reaksiyonları meydana gelirken, TiO₂'nin CB'sinde foto indirgenme reaksiyonları meydana gelir (A. Mahmood *et al* 2021)

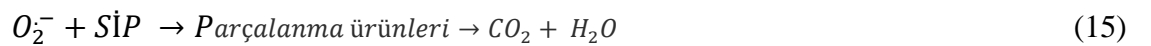
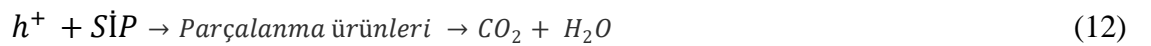
SİP bozulması sırasında olası reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

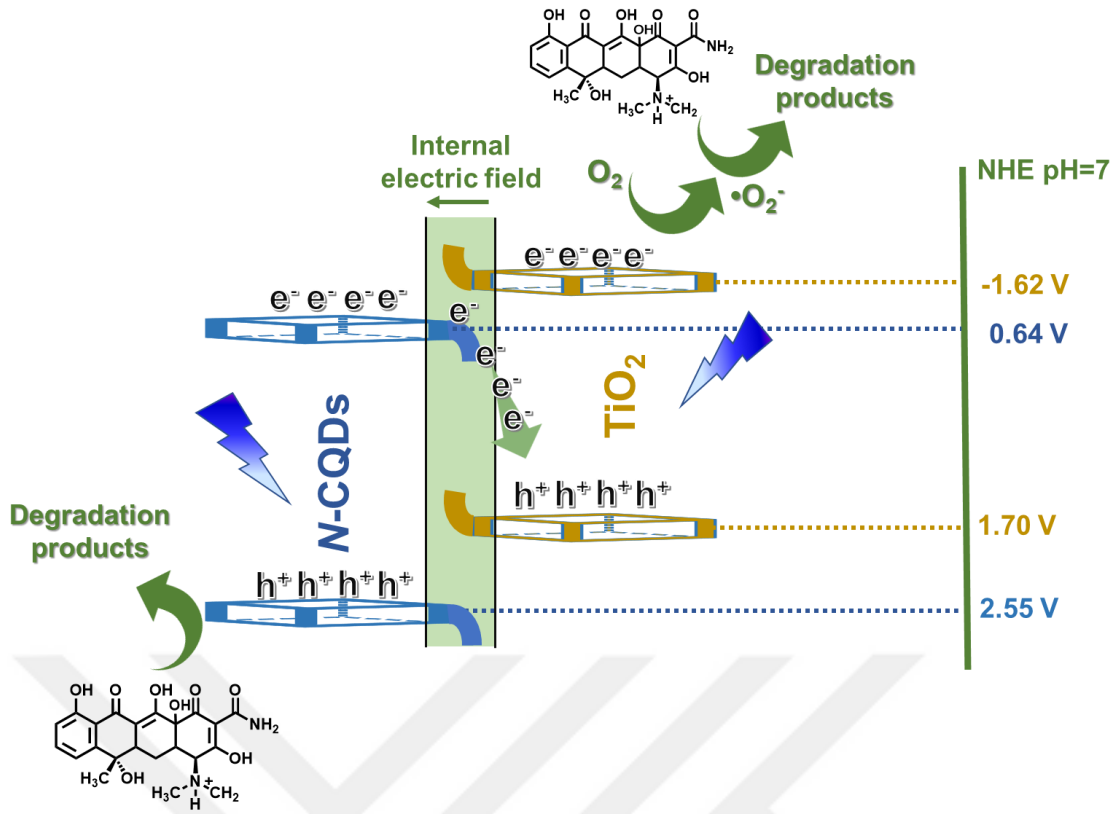


Fotoüretilen e⁻/h⁺ çiftinin oluşumundan sonra, TiO₂'nin CB'sinde adsorbe edilen O₂ molekülleri, fotojenlenmiş elektronları yakalar ve süperoksit radikallerini (O₂⁻) oluşturur.



Yakalama deneyleri sonuçlarına göre adsorbe edilen (OH[•]) radikalleri SİP bozunmasında daha etkili olduğundan, oluşan (OH[•]) radikalleri katalizör yüzeyinde adsorbe edilerek SİP moleküllerini bozar. Öte yandan *N*-CQDs değerlik bandındaki boşlukler (h⁺) doğrudan SİP moleküllerini yok eder veya H₂O ile birleşerek (OH[•]) radikallerine dönüşür.





Şekil 51. TC'nin fotodegradasyonu için *N*-CQD/TiO₂ nanokompozitindeki fotokatalitik mekanizmanın açıklayıcı tasviri

Sentezlediğimiz *N*-CQDs/TiO₂ nanokatalizörünün fotokatalitik aktivitesi, atık sularda yaygın olarak bulunan antibiyotik sınıftan bir ilaç olan SİP'in fotokataliz prosesi ile giderimi incelenerek değerlendirildi. Katalizörün fotokatalitik proseslerdeki performansı açığa çıkarıldı ve SİP'in *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü eşliğinde fotokatalitik giderimi için bir proses mekanizması öne sürüldü.

Tablo 7. SİP Bozunma Verimliliklerinin Bildirilen Farklı Fotokatalizörlerle Karşılaştırılması

Fotokatalizör	Katalizör konsantrasyonu (g /L)	SİP konsantrasyonunun (mg/L)	Reaksiyon süresi (dk)	Giderim etkinliği (%)	Referans
MIL-100(Fe)@DPANI@CeIF	0.25	32	180	82.78	[79]
ZnO	0.02	5	60	48	[80]
NiS/MoS ₂ /C ₃ N ₄	1.0	10	120	71.3	[81]
BiOCl	0.25	10	240	74	[82]
Sepiolite/g-C ₃ N ₄ /Pd	0.4	10	60	64	[83]
Co-BiOCl/CQDs	0.5	20	100	79.6	[84]
CQDs/PbBiO ₂ Cl	0.3	10	75	78.9	[85]
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanokompziti	0.4	10	120	83.91	This work

Mevcut çalışmanın sonuçlarını, çeşitli katalizörler kullanılarak yapılan önceki SİP bozunma çalışmaları ile karşılaştırmak için, bulgular konsantrasyon, reaksiyon süresi ve SİP giderim etkinliği dikkate alınarak Tablo 7'te verildi. Tablo 7'te bildirilen çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, sentezlediğimiz katalizörün, çalışılan koşullar altında SİP gideriminde gözle görülür derecede iyi performans gösterdiği anlaşılmaktadır.

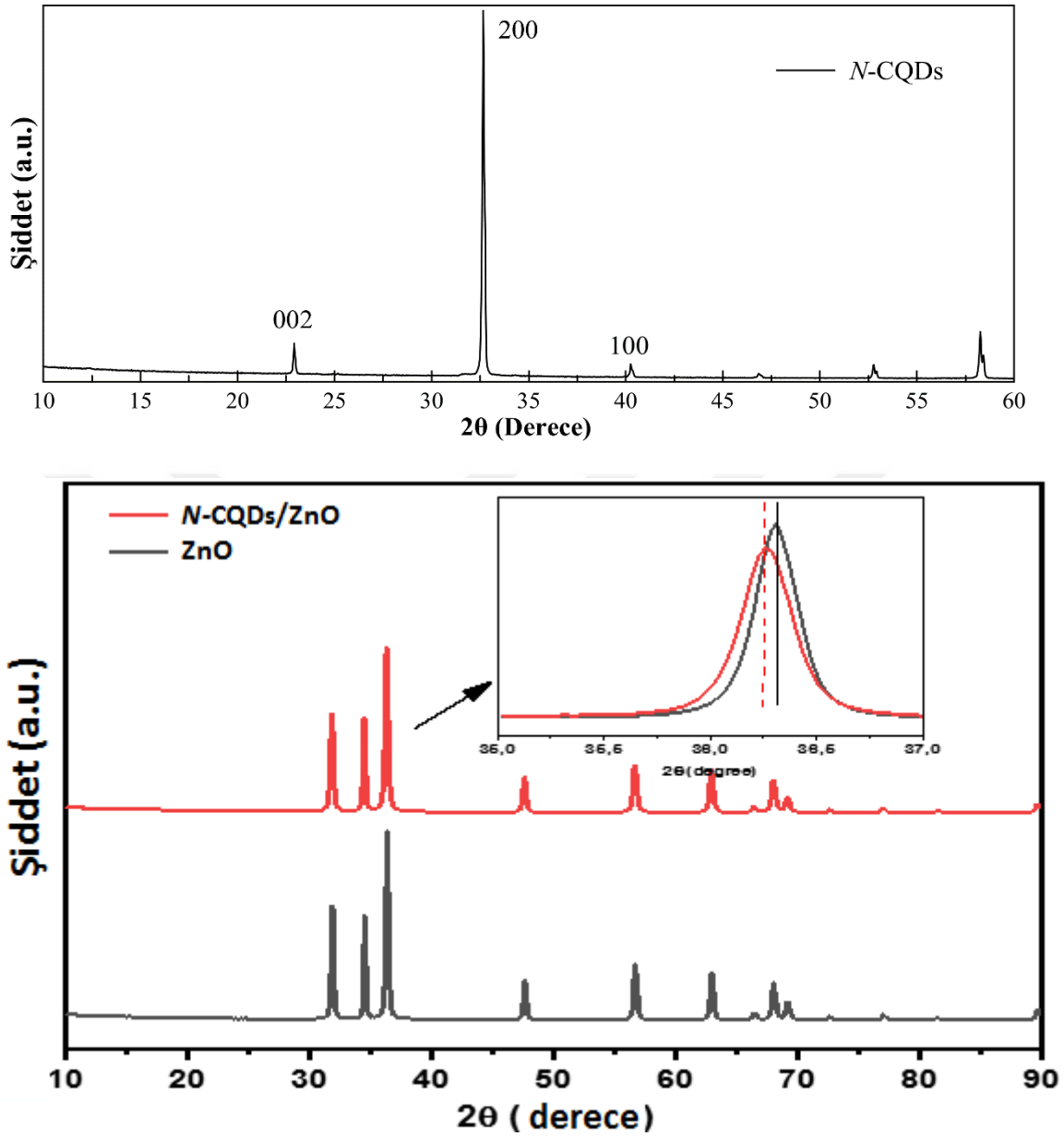
***N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO Nanokatalizörlerinin Yapısal Karakterizasyonu**

XRD analizi

Sentezlenen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO kompozitlerinin XRD spektrumları Şekil 52'de verilmiştir. *N*-CQDs'e ait XRD grafiğinde, $2\theta=22,92^\circ$ 'de görülen ve 002 düzlemine karşılık gelen ($d_{002} = 0,395$ nm), sp^2 hibritleşmiş grafitik karbon yapılarını göstermektedir (<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112042> *N*-CQDs nanopartikülleri için kafes alanının tipik grafitinkinden (0,34 nm) daha büyük olması kısmi kristalleşme/orta derecede grafitleşme derecesini gösterir. *N*-CQDs nanopartiküllerinin kısmi kristalleşme/grafitleşme derecesi, kısmi turbostratik karbon yapısından ve ayrıca *N*-CQDs yüzeyinde yoğun şekilde yer alan oksijen ve azot taşıyan fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır (Atchudan *et al.* 2019). $2\theta=40,28^\circ$ deki 100 düzlemine karşılık gelen ($d_{100}= 0,24$ nm) ve $2\theta=46,8^\circ$ deki 101 düzlemine karşılık gelen zayıf pik sp^2 hibritleşmiş grafitik karbon yapılarını göstermektedir (Wu *et al.*,2017; Safardoust-Hojaghan *et al.*, 2020; Architha *et al.*,2021). $2\theta = 32.66^\circ$ 'deki pik *N*-CQDs'in grafit benzeri yapılarına atfedilebilir (Harismah *at al* 2023)

Şekil 57'de ZnO nanorod ve *N*-CQDs/ZnO örneklerinin XRD spektrumları incelendiğinde, $2\theta = 31.8^\circ, 34.5^\circ, 36.3^\circ, 47.4^\circ, 56.7^\circ, 63.0^\circ, 66.5^\circ, 68.1^\circ$ ve 69.2° 'de görülen pikler, ZnO NP ve kompozitlerinin (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) kristal düzlemlerine karşılık gelip (JCPDS: 36-1451) hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO (JCPDS 36-1451) kristal pikleriyle oldukça iyi bir uyum içerisindedir. Ayrıca, spektrumların net ve keskin olması kompozitlerin mükemmel bir ürün saflığına ve yüksek kristalliğe sahip olduğunu da göstermektedir. ZnO NP ile *N*-CQDs/ZnO kompozitlerinin XRD spektrumları kıyaslandığında, ZnO NP'larının kristalin yapısının *N*-CQD'ların ilavesinden etkilenmediği görülür. Bu durum, ZnO NP'ların yüzeyindeki *N*-CQD'ların miktarının az olmasından ve homojen bir şekilde dağılmasından kaynaklanmaktadır. Dahası, ZnO NP'larına göre *N*-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin kırınım pik şiddetleri azalmaktadır. Bu durum, *N*-CQD ile yüklü ZnO nanorodların XRD ışınlarını absorblamasından kaynaklanır. Şekil 56'da iç grafikte $35-37^\circ\text{C}$ aralığında numunelerin XRD spektrumları verilmiştir. Burada ZnO NP'ların (101) kristal düzleminin daha yüksek bir açıya doğru kaydığını görülmektedir. Bu da, *N*-CQD'ların

ZnO NP'larına başarılı bir şekilde bağlandığını gösterir (Rahimi *et al.* 2018; Song *et al.* 2019; Mandal *et al.* 2021).

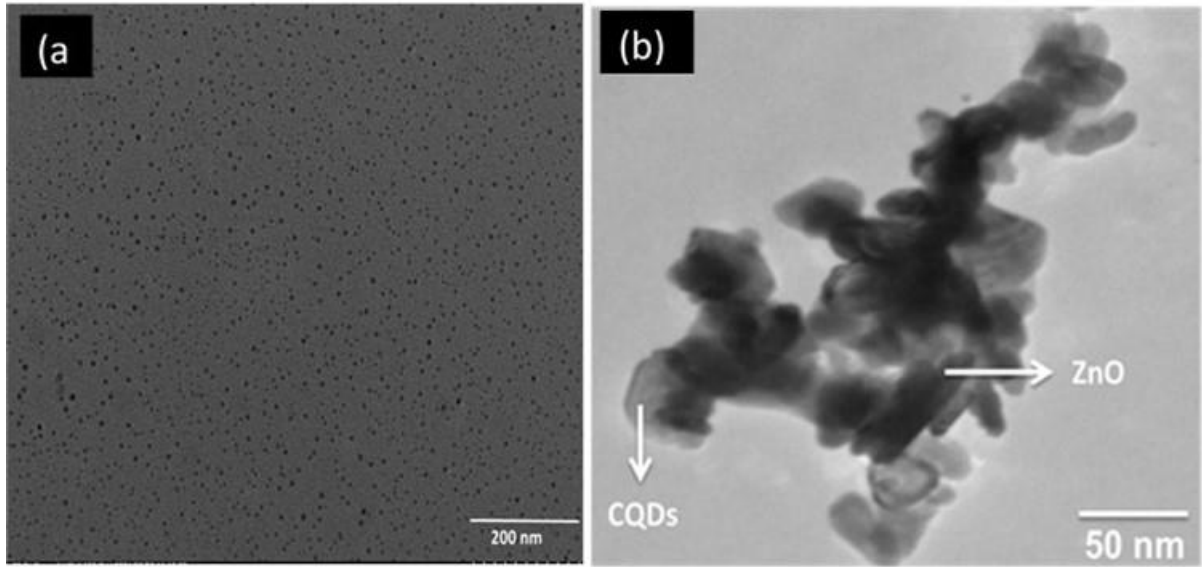


Şekil 52. Sentezlenen N-CQDs, ZnO nanorodları ve N-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin (iç grafikte 35,0-37° aralığındaki) XRD spektrumları

TEM ve SEM/EDX analizi

TEM görüntüleri alınırken hazırlanan N-CQD ve N-CQDs/ZnO numunelerinin oldukça seyreltik dispersiyonu hazırlanarak bir damla bakır grid üzerine damlatılmış ve bir müddet beklenerek kuruması sağlanmıştır (Şekil 53a,b). Şekil 53 a ve b'de N-CQDs için farklı büyütmeyle alınmış TEM görüntülerinden, kitosanın karbonizasyonu sonucunda ağırlıklı olarak 5 nm'nin altında olmak üzere boyutları 10 nm altında olan karbon kuantum noktalarının olduğu görülmektedir. N-CQDs/ZnO nanokompozitinin yer aldığı Şekil 58b'den N-CQDs

nanopartiküllerinin ZnO nanopartiküllerinin yapısına girdiği ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

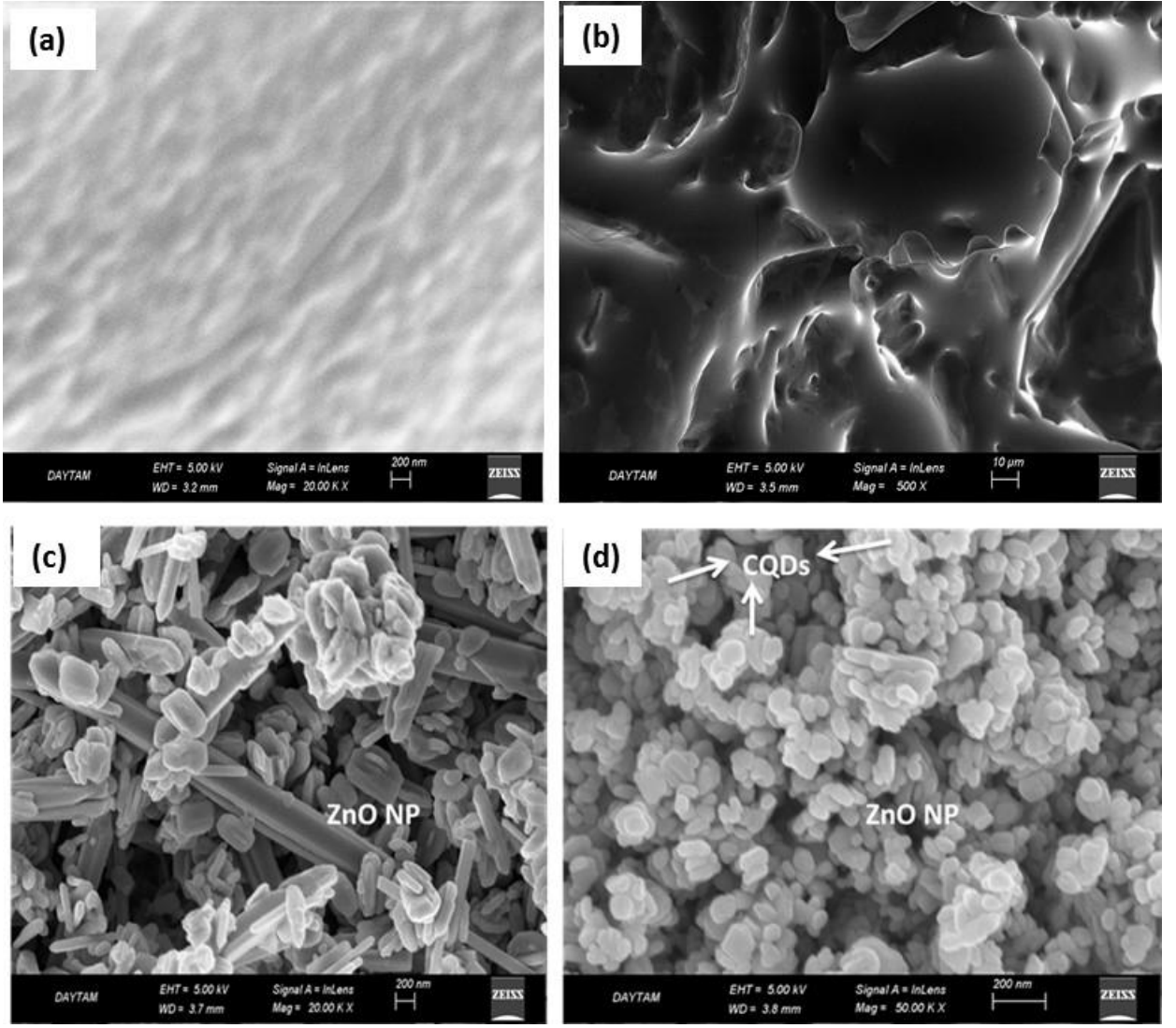


Şekil 53. (a) *N*-CQDs nanopartikülleri ve (b) *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin TEM görüntüleri

SEM analizleri, sentezlenen maddelerin yapısal morfolojilerini belirlemek ve nanokompozit oluşumunu göstermek için oldukça önemlidir. *N*-CQDs nanopartiküllerinin, ZnO NP'ların ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 54 a-d'de verilmiştir. Şekil 54 a ve b'de farklı büyütmeyle alınmış *N*-CQDs'e ait TEM görüntülerinde grafit benzeri sürekli ve katlanmış katman yapılar görülmektedir. Şekil 54c'de ZnO NP'ların SEM görüntüleri incelendiğinde, çiçeğe benzer yapıda hekzagonal ZnO kristallerinin varlığı görülmekte, Şekil 54d'de ise ZnO ve *N*-CQDs yapılarının bir arada yer aldığı yapılar dikkat çekmektedir. EDX verileri de bu oluşumları onaylamaktadır. Aşağıdaki Tablo-8'da EDX analizleri sonucu belirlenen elementler ve bu elementlerin ağırlıkça % bileşimleri verilmiştir. Sonuçlar, *N*-CQDs yapısında bulunan karbon, azot ve oksijen elementlerinin yüzdesinin katkılama işleminden sonra önemli oranda azaldığı ve ZnO'in yapıya girdiği açıkça anlaşılmaktadır.

Tablo 8. *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO Nanokompozitlerinin EDX Verileri (% ağırlık)

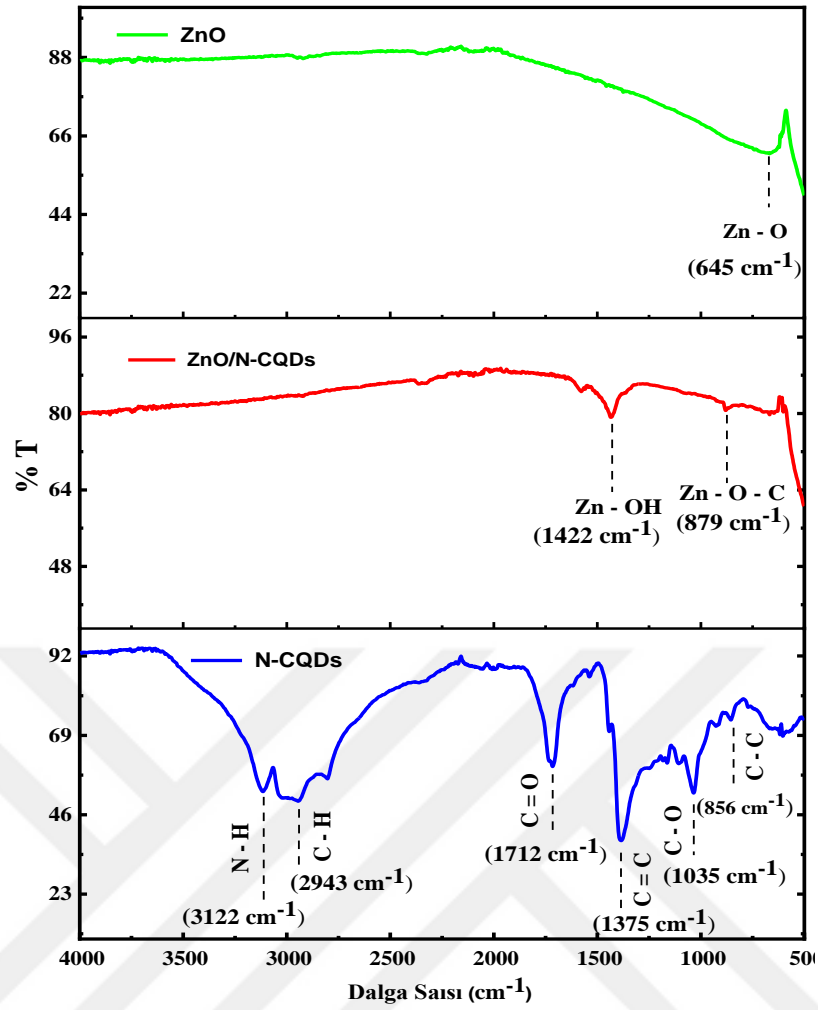
Elementler	<i>N</i> -CQDs	ZnO	<i>N</i> -CQDs/ZnO
C	54,86	-	35,16
N	8,97	-	0,16
O	26,40	51,84	26,93
Zn	-	48,16	37,58



Şekil 54. (a,b) *N*-CQDs nanopartikülleri, (c) ZnO nanorodları, (d) *N*-CQDs/ZnO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri

FT-IR analizi

Sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin, *N*-CQD'lerin (ZnO olmadan) ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin FT-IR spektrumları Şekil 55'da gösterilmektedir. 3122 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1035 ve 856 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları, *N*-CQD'lerdeki sırasıyla N-H, C=O, C=C, C-O ve C-C gerilme titreşim modlarına atfedilebilir. Yaklaşık 645 cm^{-1} 'deki FTIR absorpsiyon piki, hem ZnO NP'lerin hem de *N*-CQDs/ZnO 'lerin Zn-O gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Şekil 55). *N*-CQDs/ZnO spektrumunda 879 cm^{-1} 'de yeni bir pikin varlığı büyük olasılıkla Zn-O-C titreşim moduyla ilgiliydi. Yukarıdaki FTIR verilerinin tümü, *N*-CQD'lerden gelen karboksil grubunun, reaksiyon süreci sırasında ZnO'dan gelen hidroksil grubuyla başarılı bir şekilde reaksiyona girdiğini ileri sürdü (Li *et al.* 2013).

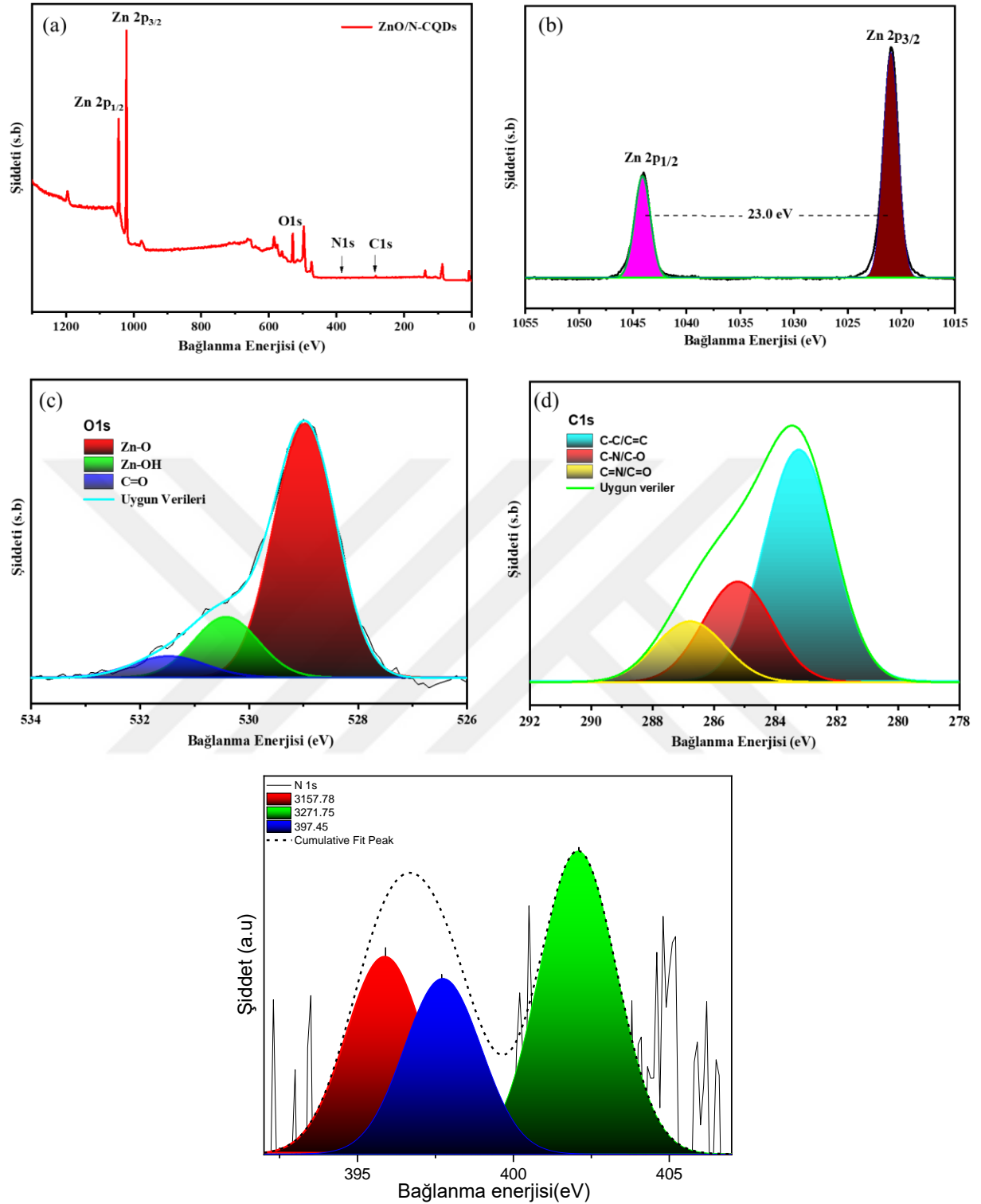


Şekil 55. N-CQDs, ZnO nanopartiküllerinin ve N-CQDs/ZnO nanokompozitinin FT-IR spektrumları.

XPS analizi

N-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin kimyasal bileşimi XPS kullanılarak araştırıldı (Şekil 56a-d). Şekil 56a'daki tam araştırma spektrumuna göre, N-CQDs/ZnO kompozitleri Zn, O ve C elementlerini içerir. Şekil 61b'de görüldüğü gibi, spin yörüngesel bölünmesi N-CQDs/ZnO kompozitinin 1020,88 ve 1044,09 eV'deki Zn 2p'den kaynaklanan pikleri, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}'ye atfedilir. Bu, numunede Zn²⁺'nin varlığını gösterir. Şekil 56c'de görüldüğü gibi, N-CQDs/ZnO kompozitlerindeki O1s 'e ait spektrum iki pike bölünmüştür; 529,1 ve 530,4 eV'de gözlenen pik, kafes oksijenine ve yüzey adsorbe edilmiş oksijene veya ZnO' lu O-H türlerine atfedilir. 531,46 eV'deki pik ise karboksil grubundaki oksijen boşlukları/kusurları ile ilişkilidir. N-CQDs/ZnO kompoziti için, 285,2 ve 286,8 eV deki C1s pikleri (Şekil 56d), C-N/C-O ve C=N/C=O gruplarına atfedilir. 283,6 eV'deki büyük pik, C-C bağlarına ve aromatik bağlardan sp²-hibritlenmiş karbona atanabilir bu da bileşikte N-CQDs varlığını ima etmektedir (Xu et al. 2023). Şekil 61e'de N1s çekirdek spektrumunda N1s e ait 397,45 eV, 395,75 eV ve 402.02 eV olmak üzere üç pik gözlemlendi.. Bunlar kompozit yapısında sırasıyla C-N, C=N-C ve C-N-H

bağlarının varlığını göstermektedir(Stucchi et al. 2018).



Şekil 56. (a) *N*-CQDs/ZnO nanokompoziti için survey spektrumu (b) Zn 2p, (c) O1s ve (d) C1s (e) N1s için karşılık gelen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Katalizörlerin optik analizi

Hazırlanan *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanofotokatalizör örneklerinin optik özellikleri UV-Vis-NIR difüze yansımaya spektrumu (DRS) kullanılarak incelendi ve sonuçlar Şekil 57(a-f)'de topluca verildi. Şekil 57a'da *N*-CQDs! e ait absorpsiyon spektrumunda 272 ve

380 nm'de gözlenen iki geniş absorpsiyon bandı sırasıyla konjuge C=C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ve C=O ve C=N bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir (Wang *et al.* (2022)). Geniş absorpsiyon bantları N-CQDs nanopartiküllerinin karmaşık bant yapısına ve rastgele enerji seviyelerine atfedilebilir. UV-vis spektroskopi sonuçları, N-CQDs nanopartiküllerinin oksijen/azot içeren fonksiyonel grupların ve C=C sp² hibritleşmiş karbon yapıların varlığını göstermektedir (Atchudan *et al.* (2019)).

ZnO nanorod ve N-CQDs/ZnO nanokompzitelere ait spektrumlara bakıldığında; UV bölgesinde her iki bileşenin absorpsiyon yaptığı ve kompozit halinde optik bant boşluk enerjisinin (381 nm) ZnO' e göre (374 nm) kırmızıya kaydığı görüldü. Bu, ZnO ve N-CQDs nanopartikülleri arasındaki kimyasal etkileşimi gösterir. Üstelik N-CQDs/ZnO nanokompzitinin 417 nm'den sonra görünür bölgedeki absorpsiyonunun arttığı görülmektedir. Bu bize N-CQDs ve ZnO arasındaki elektronik etkileşimi gösterir. Buna bağlı olarak fotokatalitik reaksiyonlarda gerekli ve önemli olan daha fazla foton absorpsiyonuna yol açar. Bu N-CQDs nanopartiküllerinin yapıya girişinin görünür ışık absorpsiyonunun iyileştirmesi ve görünür ışık fotokatalitik aktivitesinin artmasıyla sonuçlanır (Akir *et al.* 2017; Bozetine *et al.* 2016)

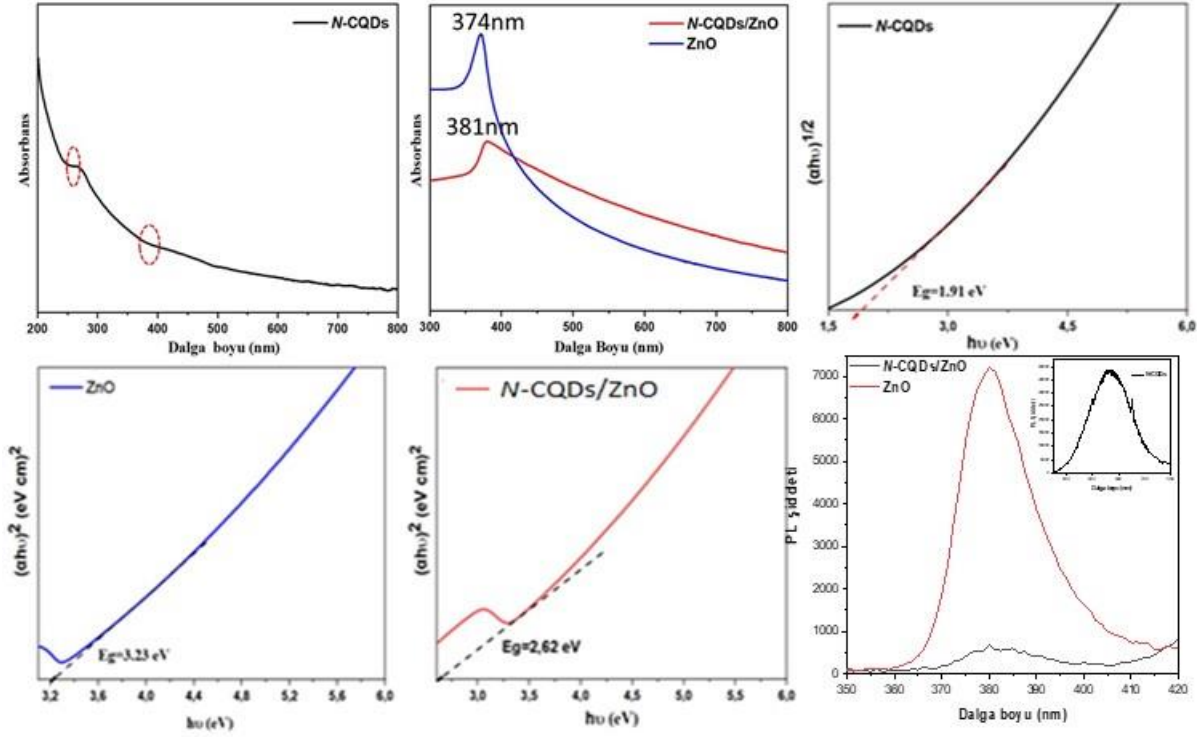
Sentezlenen N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanofotokatalizör örneklerinin bant boşluk enerjileri Tauc denklemi kullanılarak hesaplandı.

$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g) \quad (16)$$

Burada; α , A ve hv sırasıyla absorpsiyon katsayısını, korelasyon sabitini ve fotonun enerjisini gösterir. Foton enerjisine (E_g) karşı çizilen $(\alpha hv)^2$ grafiğinin doğrusal kısmının ekstrapolasyonu ile bant boşluğu enerjileri, sırasıyla N-CQDs için 1,91 eV, ZnO için 3,23 eV ve N-CQDs/ZnO için 2,62 eV olarak belirlendi (Şekil57). N-CQDs eklenmesinin bant boşluk enerjisini 3,23 eV'den 2,62 eV'a düşürmesi, N-CQDs moleküllerinin fotoduyarlılık özelliği ile N-CQDs ve ZnO arasında heteroeklem oluşumuyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca, yüzeydeki kusurlar ve/veya bazı fonksiyonel grupların varlığı, ZnO NP ve N-CQDs/ZnO nanokompzitinde görünür bölgeye kayarak geniş bir absorpsiyon spektrumunun oluşmasına neden olabilir (Mandal *et al.* 2021).

Şekil 57 e'de hazırlanan örneklerin 325 nm'de oda sıcaklığında uyarmayla alınan fotoluminesans spektrumları görülmektedir. Şekilden N-CQDs için elde edilen yüksek spektrum şiddetinin N-CQDs/ZnO nanokompzitinde çok önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu azalma, ZnO yapısına N-CQDs girişinin, elektron-boşluk çiftlerini ayırma etkinliğini önemli ölçüde arttırdığını ve elektronların fotokatalizör üzerinde transferini

kolaylaştırdığını gösterir. Aynı zamanda N-CQDs varlığının, taşıyıcı rekombinasyonunu etkili bir şekilde bastırdığını ve fotoüretilen yük taşıyıcılarının daha verimli kullanılmasına imkan sağladığını ileri sürer. Ayrıca, ZnO yüzeyindeki yüzey kusurları ve oksijen boşlukları, oksijeni etkili bir şekilde adsorbe edebilir ve oksidatif bozulmaya katkıda bulunan oldukça aktif parçalayıcı olan süperoksit iyonlarını üretebilir. Bu giderim etkinliğinde artışla sonuçlanır(Liu *at al* 2023)



Şekil 57. N-CQD nanopartiküllerinin (A), ZnO nanoçubuklarının ve N-CQDs/ZnO nanofotokatalizörünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu(B), Örneklerin karşılık gelen bant enerji değerleri(C, D, E) ve fotoluminesans spektrumları (F).

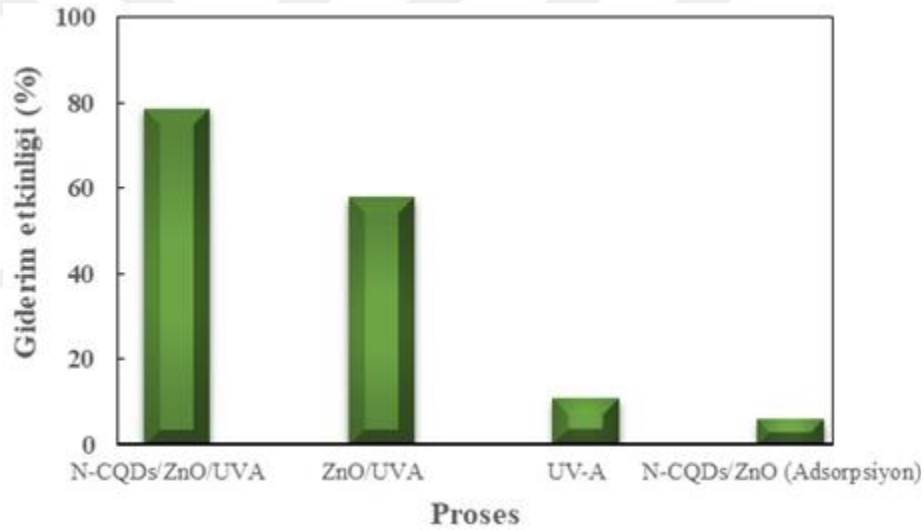
Fotokatalitik Prosesle Siprofloksasin Giderimi

Kitosan temelli N-CQDs/ZnO katalizörü sentezlendikten sonra katalizörlerin etkinliğini değerlendirmek için fotokatalitik yöntemle SİP giderimi incelendi. İlk olarak fotokatalitik bozunma prosesi için optimum parametreler belirlendi. Optimum şartları belirlemek için, SİP giderim etkinliği üzerine katalizör miktarının, SİP başlangıç konsantrasyonunun, çözelti başlangıç pH'nın etkisi incelendi. Belirlenen optimum şartlarda SİP giderim etkinliği üzerine farklı proseslerin, ve ortama ilave edilen inorganik ve organik inhibitörlerin etkisi incelendi.

Farklı Proseslerle SİP Gideriminin Karşılaştırılması

SİP'in fotokatalitik bozunması üzerine farklı proseslerin etkisi daha önce belirlenen optimum şartlarda incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 58'de gösterildi. Çalışmada SİP başlangıç konsantrasyonu olarak 10 mg/L alındı. Yapılan deneylerde UVA radyasyonu altında

direk fotolizle %10,5 oranında bir giderim görüldü. Bu değer SİP'in sadece fotolizle yeterli miktarda uzaklaştırılmayacağını göstermektedir. UV/ZnO ile %57,8'e artış ZnO'in fotokatalitik etkisinden kaynaklanmaktadır (Hassani *et al.* 2015). ZnO' e N-CQDs nanopartiküllerinin katılmasıyla sentezlenen N-CQDs/ZnO katalizörü ile SİP giderimi %78,6 değerine ulaştı. Bu sonuç, N-CQDs'in eşsiz foton dönüştürme ve spektral özellikleriyle katalizörün absorpladığı ışık miktarının artmasına, iki bileşen arasında oluşan heteroeklem yapının yük transferini artırmasına ve redoks reaksiyonlarının daha fazla ve daha hızlı meydana gelmesine atfedilebilir. İki bileşenin kombinasyonundan sonra, bant boşluk enerjisinin N-CQDs/ZnO fotokatalizörü için 3,23 eV'den 2,62 eV'a düşmesi, değerlik bandındaki (VB) elektronların, düşük enerjili fotonlar tarafından daha kolay uyarılabileceğini ve bunların iletkenlik bandına (CB) geçişine imkan sağladığını göstermektedir. (Liu *et al.* 2009; Li *et al.* 2012). Sonuçta daha fazla uyarılmayla oluşan fazla miktardaki e⁻/h⁺ çifti katalizör yüzeyinde daha fazla ROS türlerinin oluşumuyla sonuçlanır bu da SİP gideriminde artış sağlar.

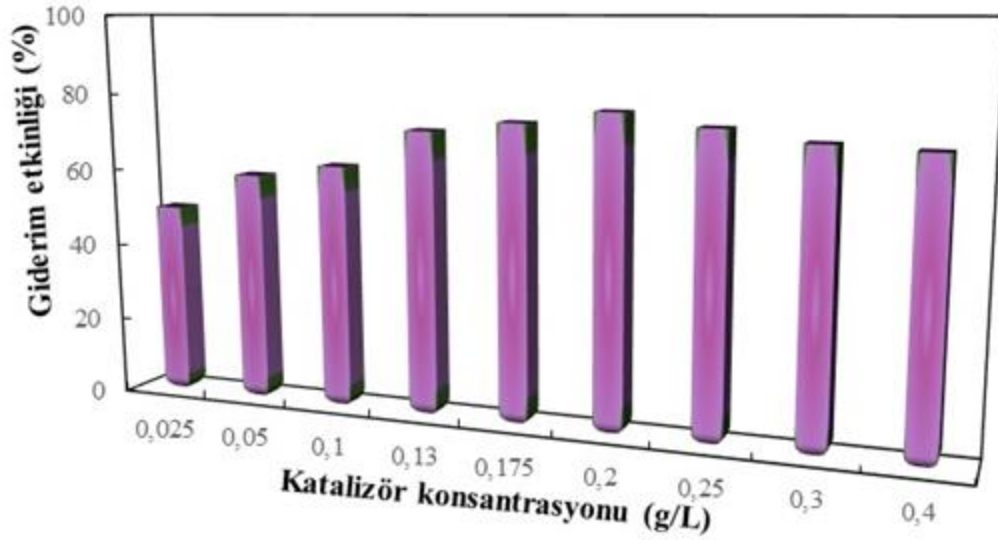


Şekil 58. SİP giderim etkinliğinin farklı proseslerle karşılaştırması. Deneysel koşullar: [Katalizör]₀: 0,2 g/L, [SİP]₀:10 mg/L, Süre: 180 dakika, pH:5

N-CQDs/ZnO Miktarının Etkisi

Fotokataliz reaksiyonlarında kullanılan katalizör miktarı önemli parametrelerden biridir (Pirhashemi and Habibi-Yangjeh 2014). Katalizör miktarının etkisini incelemek için, 0,025–0,4 g/L aralığında değişen miktarlarda N-CQDs/ZnO katalizörü kullanılarak UVA radyasyonu altında deneyler yapıldı. Sonuçlar Şekil 59'da verildi. SİP giderim etkinliği N-CQDs/ZnO miktarının 0,025 g/L'den 0,2 g/L'ye kadar artırılmasıyla arttı sonra azaldı. Katalizör miktarının 0,025 g/L' den 0,2 g/L'ye artırılmasıyla SİP giderim etkinliği 180 dakikalık süre sonunda %78,11'e yükseldi daha sonra katalizör konsantrasyonunun 0,4 g/L'ye artmasıyla %71,29'a düştü. Katalizör miktarının artırılması ile giderim etkinliğindeki artışın sebebi olarak yüzey

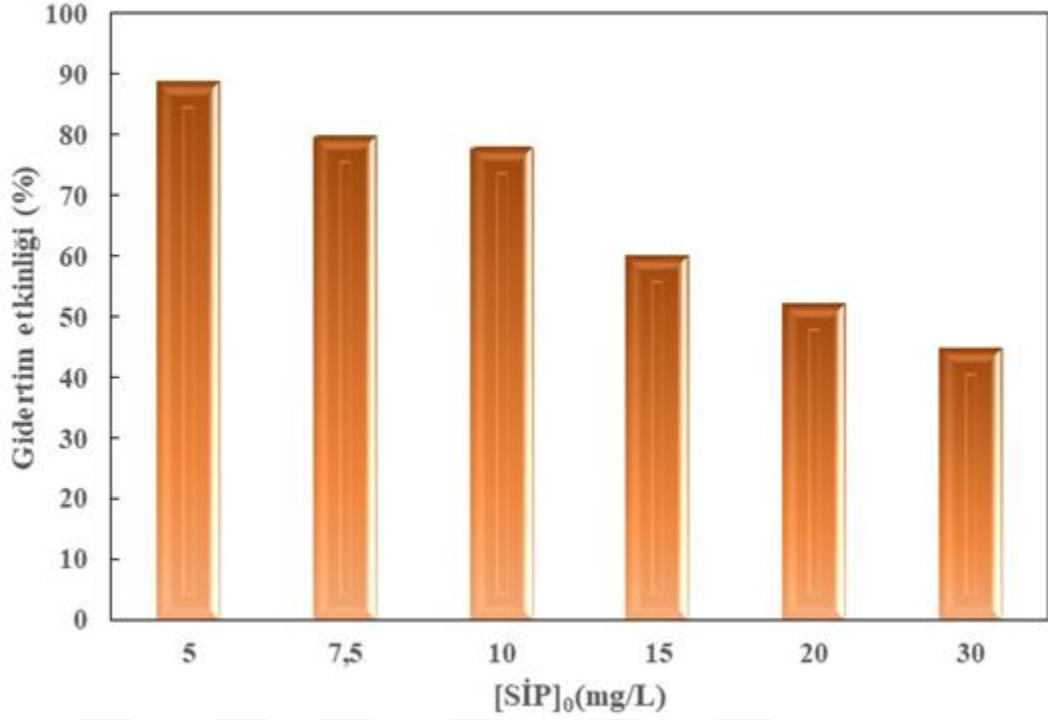
alanındaki artış görülebilir. Yüzey alanındaki artış SİP'in bozunması için gereken aktif merkezlerin artmasına ve dolayısıyla SİP'in bozunma veriminin artmasına yol açar (Nakata and Fujishima 2012; Pelaez *et al.* 2012). Fakat katalizör miktarının daha da artırılmasıyla giderim etkinliğinde düşme görüldü. Buna sebep olarak katalizör miktarının artması ile artan partikül miktarıyla doğru orantılı olarak çözeltinin artan yoğunluğu ve türbitiditesinin UV ışınlarının etkisinin azalması ve reaksiyonun gerçekleşmesinin engellenmesine yol açtığı düşünülebilir (Daneshvar *et al.* 2004; Modirshahla *et al.* 2011). Tüm bu sonuçlar dikkate alınarak çalışmanın kalan kısımlarında katalizör miktarı olarak 0,2 g/L sabit tutuldu.



Şekil 59. SİP giderim etkinliği üzerine katalizör miktarının etkisi, Deneysel koşullar: [SİP]₀:10 mg/L, pH:5. Süre:180 dk

SİP başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak giderim etkinliğinin incelenmesi

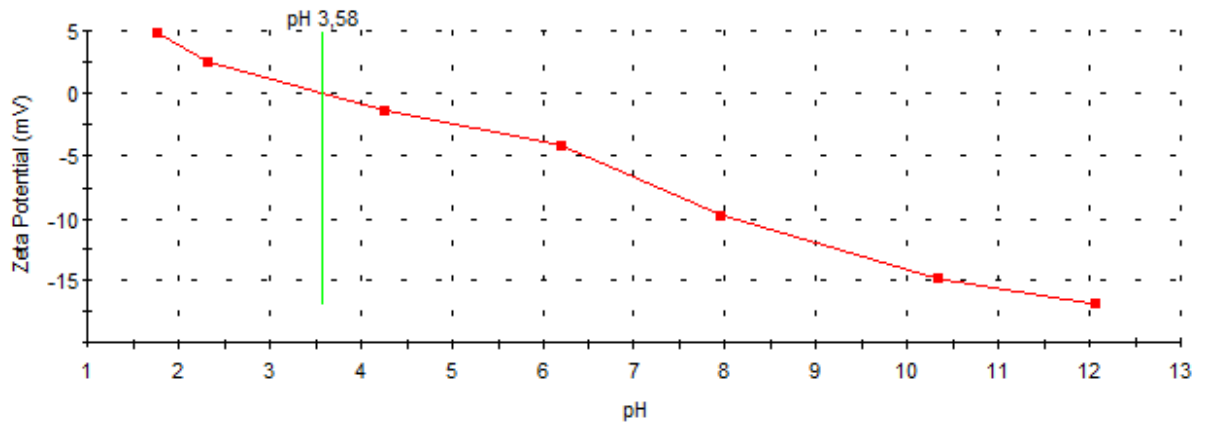
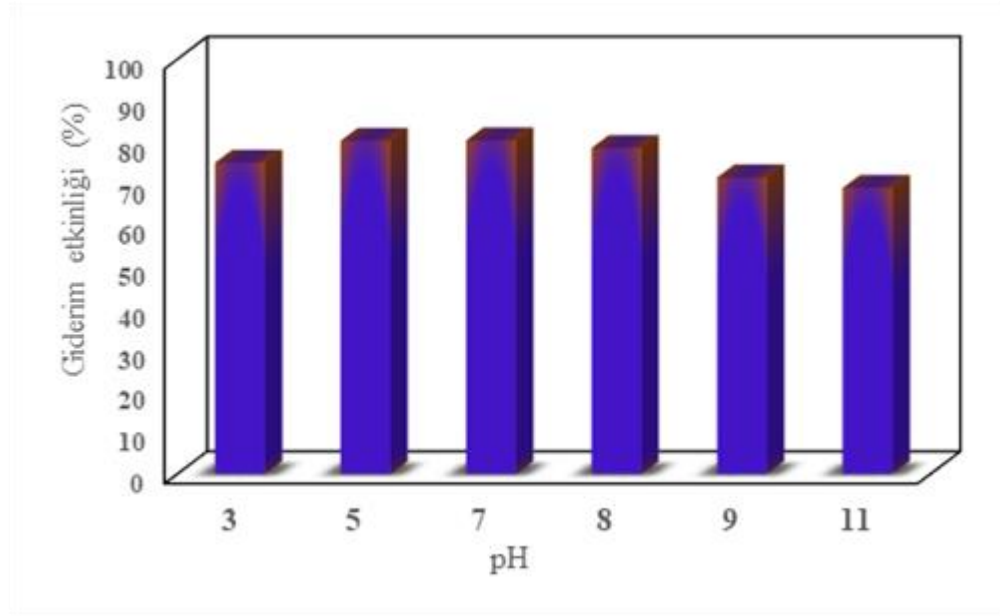
Antibiyotik ilaç ile kirlenmiş sularda fotokatalitik yöntemle ilaç gideriminde konsantrasyon etkisinin incelenmesi önemli bir parametredir (Ochuma *et al.* 2007; Chong *et al.* 2010). Bu çalışmada başlangıç SİP konsantrasyonu 5 mg/L ile 25mg/L aralığında incelendi ve sonuçlar şekil 59'da verildi. Şekil 59'dan görüldüğü gibi artan SİP konsantrasyonu ile fotokatalitik giderim etkinliğinde kademeli olarak azalma gözlemlendi. SİP konsantrasyonunun 5 mg/L den 25 mg/L' ye çıkarılmasıyla bozunma veriminin %88,69 den % 44,85 ye azaldığı görüldü. SİP konsantrasyonunun artmasıyla giderim etkinliğinin düşmesi az miktardaki katalizör miktarının çok miktardaki SİP molekülleriyle yeterli etkileşime girememesi ve dolayısıyla verimin düşmesine neden olduğu şeklinde yorumlanabilir. Sonuç olarak, başlangıç konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda giderim etkinliği düşer. İlave olarak; Beer–Lambert kanununa göre, SİP başlangıç konsantrasyonu artırıldıkça fotonların çözeltiliye giriş mesafesi kısalmır. Buna bağlı olarak bu durum, katalizör partikülleri üzerinde düşük foton adsorpsiyonu ve sonuç olarak düşük hidroksil radikali üretimine yol açar (Khataee *et al.* 2015a; Khataee *et al.* 2015b).



Şekil 60. SİP başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak giderim etkinliğinin değişimi. Deneysel koşullar: [Katalizör]: 0,2 g/L, pH=5, Süre:180 dakika

SİP giderim etkinliğine pH etkisi

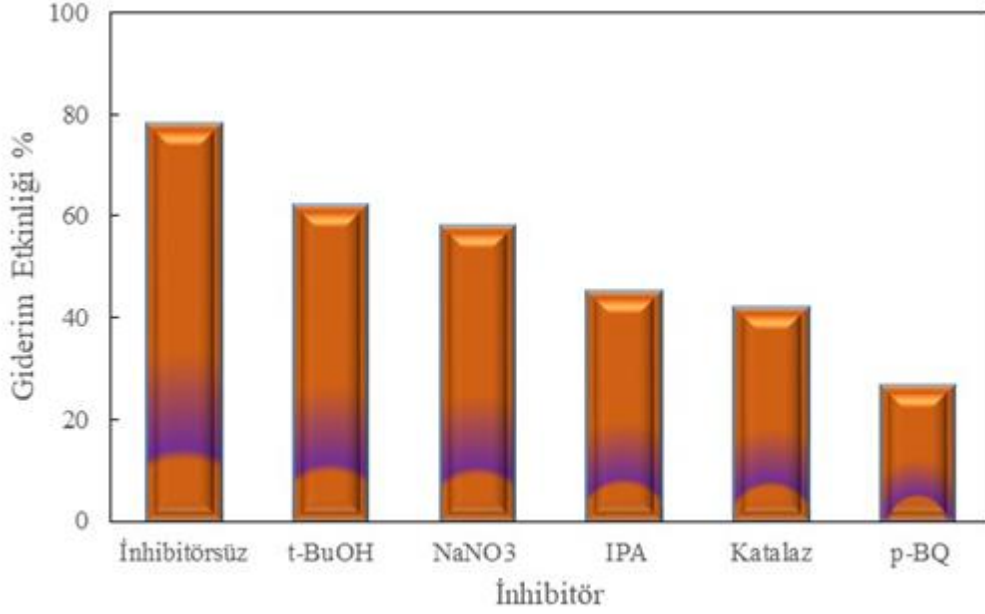
Fotokatalitik yöntemlerle yapılan ilaç gideriminde, çözeltinin pH değişimi giderim etkinliğinde önemli rol oynar. Bundan dolayı SİP bozunması üzerine pH etkisini incelemek için pH=3-11 aralığında, 10 mg/L SİP başlangıç miktarı ve 0,2 g/L katalizör miktarıyla 180 dakika süreyle deneyler yapıldı. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 61’de verildi. Şekil 61’den de anlaşılacağı üzere SİP bozunma verimi pH=7’ye kadar artırılmasıyla artarken pH=10’a artmasıyla verimin azaldığı görüldü. Çok asidik pH’ta, örneğin pH 3’te gözlenen düşük giderim etkinliği, asidik ortamda katalizörün korozyon ve dekompozisyonu ile ilgili olabilir (Daneshvar *et al.* 2007). Zeta potansiyeli ölçümlerinden *N*-CQDs/ZnO katalizörünün sıfır yük noktası (pH_{SYN}) değeri 3,58 olarak bulundu. Bu, katalizörün yüzey yükünün pH 3,58’in altındaki değerlerde pozitif, üstündeki değerlerde ise negatif yüklü olduğunu göstermektedir. pH 3 ve gözlenen nispeten düşük giderim etkinliği aynı yüklü tanecikler arasındaki itme kuvvetleriyle ilişkilendirilebilir. pH 5’de katalizörün yüzeyi negatif SİP molekülleri ise pozitif yüklü olduğundan elektrostatik etkileşmeye bağlı olarak SİP giderim etkinliği artmıştır. pH 7 ve 8’de negatif yüklü olan katalizör yüzeyi ile SİP molekülleri arasındaki etkileşme hidrojen bağları üzerinden gerçekleşir. pH 9 ve 11’deki azalan SİP giderim etkinliği iki molekül arasındaki itme kuvvetlerinden kaynaklanıyor olabilir. Bu sistemde SİP gideriminin pH’tan çok fazla etkilenmemesi katalizör ve SİP molekülleri arasındaki etkileşimin ağırlıklı olarak hidrojen bağları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 61. SİP giderim etkinliği üzerine çözelti başlangıç pH'mın etkisi. Deneysel koşullar: [Katalizör]₀: 0,2 g/L, [SİP]₀:10 mg/L, Süre:180 dakika.

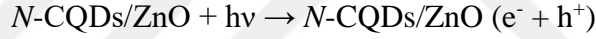
SİP giderim etkinliği üzerine farklı tuzların (radikal inhibitörü) etkisi

SİP'in fotokatalitik bozunması üzerine radikal inhibitörlerin etkisi izopropanol (IPA),($OH_{serbest}^{\bullet}$) benzokinon ($O_2^{\bullet-}$), sodyum nitrat ($NaNO_3$)(OH^{\bullet}), katalaz(H_2O_2) ve tersiyer bütanol (OH_{ads}^{\bullet}) gibi inhibitörlerin varlığında incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 62'de verildi. Şekil 62'den görüldüğü gibi, 180 dakikalık süre sonunda SİP giderim etkinliğinin %78,11 den sırasıyla, t- Bütanol, $NaNO_3$, IPA, Katalaz enzimi ve benzokinon ilavesiyle %78,11'den sırasıyla %62,15, %58,12, %45,07, %42,04 ve % 26,62 değerlerine azaldığı görüldü. Buna göre bu sistemde ROS türlerinin $OH_{ads}^{\bullet} > h^+ > OH_{serbest}^{\bullet} > H_2O_2 > O_2^{\bullet-}$ sırasına göre SİP gideriminde etkili olduğu söylenebilir.

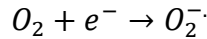


Şekil 62. SİP giderim etkinliği üzerine inhibitör etkisi. Deneysel koşullar: [Katalizör]: 0,2 g/L, [SİP] o:10 mg/L, pH=5, [Tuz]= 10 mg/L, Süre: 180dakika

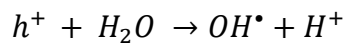
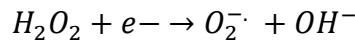
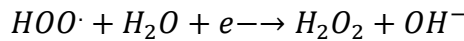
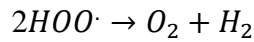
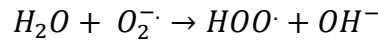
Tüm bu sonuçlar dikkate alınarak N-CQDs/ZnO sisteminde SİP'in fotokatalitik oksidasyonu esnasında gerçekleşen reaksiyonları yazarsak; UVA ışınlarının etkisiyle hem N-CQDs hem de ZnO'nun değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçer.



Uyarılan elektronlar yüzeyde adsorplanmış oksijenle etkileşerek süperoksit, O_2^- radikallerini oluşturur.



O_2^- Radikalleri H_2O ile H_2O_2 üzerinden hidroksil, OH^\bullet radikallerini oluşturur. Katalaz enzimiyle giderim etkinliğinin azalması O_2^- radikallerinin SİP moleküllerini parçalamadan aşağıdaki reaksiyonlara göre hidroksil radikalleri oluşturduğunu göstermektedir.



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamızda karbon kaynağı olarak deniz kabuklularından elde edilen kitosandan yola çıkarak hidrotermal yöntemle deneysel bölümde anlatıldığı şekilde azotlu karbon quantum noktalar (*N*-CQDs) hazırlandı ve yarı iletken olarak seçtiğimiz TiO₂ ve ZnO ile katkılandı. Sentezlenen kitosan kökenli katalizörlerin yapısı yüksek çözünürlükte TEM (HRTEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınımı (XRD), FTIR, Raman, UV-görünür bölge spektroskopisi gibi ileri analitik teknikler kullanılarak tanımlandı. Nanopartiküllerin detaylı tanımlanma işlemlerinden sonra sulu çözeltiden antibiyotik giderim uygulamaları gerçekleştirildi. Bunun için ekstraksiyon çözücüsü olarak su ve etanol kullanıldı. Bu ekstraktların TiO₂ ve ZnO ile katılanması ve daha sonra fotokatalitik aktivite değerlendirmelerinin ardından yapısal analize gidilerek aktivite gösteren yapı tespit edildi.

Basit bir yeşil hidrotermal teknikle hazırlanan nitrojen katkılı karbon kuantum noktaları (*N*-CQD'ler), TiO₂'nin fotokatalitik performansını geliştirmek için TiO₂'ye katkılandı. Sentezlenen *N*-CQD'ler/TiO₂ hetero ikili bağlantı katalizörü, SİP'nin fotoeliminasyonunda iyi bir performans sergiledi. UVA radyasyonu altında sulu çözelti. Kapsamlı karakterizasyon çalışmalarından ortalama boyutu 7 nm olan *N*-CQD nanopartiküllerinin TiO₂ yapısına başarılı bir şekilde dahil edildiği görülmüştür. Ayrıntılı çalışmalar, *N*-CQD/TiO₂ nanokompozitindeki *N*-CQD miktarının fotokatalitik SİP oksidasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu, en iyi seçilen kombinasyonun pH=5 (doğal SİP pH), 0,4 g/L katalizör dozu ve 10 mg olduğunu ortaya çıkardı. Fotokataliz sırasında üretilen ROS türlerinin h⁺ > (OH)[•] > O₂⁻ dizisindeki SİP bozunması için aktif bir rol oynadığı belirlendi. Önceden belirlenen optimum koşullar altında 120 dakikada %83,91 SİP giderimi elde edildi. Kinetik analiz sonuçları, SİP gideriminin yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu gösterdi. S-düzeni heteroeklem yapısının oluşumu sayesinde *N*-CQDs/TiO₂'nin TiO₂'ye kıyasla artan fotokatalitik aktivitesi, *N*- arasında oluşan arayüzün oluşmasına izin verir. Elektron taşınımını destekleyen CQD'ler ve TiO₂ sayesinde, kuantum boyutu etkisinden kaynaklanan ışık emme yeteneğinin artması ve yük transferine karşı direncin azalmasına bağlanabilir.

Çalışmanın fotokatalitik deneyler bölümünde, sentezlenen *N*-CQDs/TiO₂ katalizörüyle atık sulardan SIP ilacının, fotokataliz yöntemiyle katalitik aktivitesi değerlendirildi. Bu aşamada, SIP 'in fotokatalitik giderimi için en iyi koşullar belirlendi. Başlangıç SİP konsantrasyonu, katalizör miktarı gibi parametrelerin prosese etkileri incelendi. Ayrıca, farklı

yöntemlerle SİP giderimi gerçekleştirilerek fotokataliz prosesinin etkinliği değerlendirildi. Optimum katalizör konsantrasyonunu belirlemek için *N*-CQDs/TiO₂ katalizörünün değişen değerleri için 10 mg/L'lik SİP konsantrasyonu için pH 5'de deneyler yapıldı. SİP'nin fotokatalitik oksidasyonunda optimum katalizör dozaj değerini bulmak için, diğer operasyonel parametreler sabit kalırken (SİP konsantrasyonu 10 mg/L ve pH 5) katalizör konsantrasyonunun 0,05 g/L'den 0,40 g/L'ye çıkarılmasıyla SİP giderim etkinliği 120 dakikada %42,58'den %83,91'e yükseldi ve daha sonra azaldı. Bozunma verimliliğindeki artış, *N*-CQD's/TiO₂ yüzeyindeki daha yüksek erişilebilir reaksiyon merkezleri ve SİP bozunması için mevcut olan daha fazla üretilen serbest radikaller ile doğru orantılı olduğu görüldü. 0,4 g/L'lik katalizör konsantrasyonunun üzerinde, çözeltideki katalizörün aktif bölgelerinin azalmasına neden olan olası bir katalizör aglomerasyonunun, fotokatalitik aktivitede bir azalmaya yol açtığı söylenebilir . Ayrıca katalizörün aşırı dozajında çözeltinin bulanıklığının artması, ışığın çözeltiden nüfuzunun azalmasına neden olur ve bu da daha düşük fotokatalitik bozunmaya neden olur .Aynı zamanda pH 5'te UVA ışını absorpsiyonunun en fazla olduğu bilgisi literatür bilgisi ilede desteklendi. Çalışmada SİP konsantrasyonunun etkisini incelemek için 5-25 mg/L aralığında alındı. Tüm konsantrasyonlarda, SİP'nin bozunma etkinliğinin artan zamanla arttığı bulundu.

N-CQD/TiO₂ nanofotokatalizör varlığında çözelti pH'ındaki değişimin SİP giderim etkinliği üzerindeki etkisi araştırıldı ve katalizör/su süspansiyonlarındaki katı parçacıkların zeta potansiyelleri farklı başlangıç pH'larında ölçüldü (2, 3, 4,5, 6, 8, 9 ve 10) . Sırasıyla %19,28, %41,75, %55,02, %83,91, %61,93, %64,28, %65,71 ve %60,92'lik SİP bozunma verimlilikleri elde edildi. 120 dakikalık geçen süre boyunca 5, 6, 8, 9 ve 10. *N*-CQD/TiO₂ nanofotokatalist için pHzpc (sıfır şarj noktası) değeri 6,6 olarak belirlendi. Deneylerde SİP/scavenger oranı 1:1 olarak sabit tutuldu. Bu amaçla reaksiyon çözeltisine h⁺ ve (OH)⁻ görevi görecektek şekilde izopropanol (IPA), benzokinon (BQ), potasyum iyodür (KI), sodyum oksalat (Na₂C₂O₄) ve EDTA-Na₂ gibi çeşitli temizleyici maddeler ilave edildi. 120 dakika sonra, IPA, BQ, KI, Na₂C₂O₄ ve EDTA- varlığında SİP'nin bozunma yüzdesi %83,91'den %66,04'e, %49,07, %41,40, %31,04 ve %27,59'a düştüğü görüldü. Ayrıca SİP bozunması üzerine pH etkisini incelemek için Ph=3-11 aralığında , 20 mg L⁻¹ SİP başlangıç miktarı ve 0,4 g L⁻¹ katalizör miktarıyla 120 dakika süreyle deneyler yapıldı. Deneylerde elde edilen sonuçlardan anlaşılacağı üzere SİP bozunma verimi pH=8'e kadar artırılmasıyla artarken pH=10'a doğru artmasıyla verimin azaldığı görüldü. Çok asidik pH'ta, örneğin pH=3'te gözlenen düşük bozunma verimi, asidik ortamda katalizörün korozyon ve dekompozisyonuyla ilgili olabileceği öngörüldü.

Siprofloksasinin fotokatalitik olarak bozunması üzerine yapılan çalışmamızda ilk olarak farklı proseslerin bozunma verimine katkısı incelendi. Çalışmada SİP başlangıç konsantrasyonu olarak 20 mg L^{-1} alındı.Yapılan deneylerde UVA radyasyonu altında direk fotolizle %10,5 oranında bir giderim görüldü.Bu değer SİP'in sadece fotolizle yeterli miktarda uzaklaştırılmayacağını göstermektedir. Ayrıca CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂ ile sadece adsorbsiyonla bozunmanın fotolize göre daha az olduğunu gösterdi (%2 ve %3). UV /TiO₂ ile bir miktar artma görüldü. Yapılan çalışmada en yüksek verim N-CQDs/TiO₂ ile elde edildi (%83,91). Bu nedenle yapılan bütün deneylerde N-CQDs/TiO₂ fotokatalizörü kullanıldı.

Çalışmada ikinci bir katalizör olarak N-CQDs/ZnO katalizörü sentezlendi.Sentezlenen N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin spesifik yüzey alanları ve yapısal (tekstural) özellikleri örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınarak incelendi. Örneklerin yüzey alanları ve gözenek-boyut dağılımları sırasıyla BET(Brunauer-Emmett-Teller ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemleri kullanılarak belirlendi. IUPAC sınıflandırmasına göre N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO örneklerinin H3 loplu Tip II izotermi verdiği görüldü.

Kitosan temelli N-CQDs/ZnO katalizörü sentezlendikten sonra katalizörlerin etkinliğini değerlendirmek için fotokatalitik yöntemle Siprofloksasin (SİP) giderimi incelendi. Optimum şartları belirlemek için, SİP giderim etkinliği üzerine katalizör miktarının, SİP başlangıç konsantrasyonunun, çözelti başlangıç pH'ının etkisi incelendi. Belirlenen optimum şartlarda SİP giderim etkinliği üzerine farklı proseslerin, ve ortama ilave edilen inorganik ve organik inhibitörlerin etkisi incelendi.

Katalizör miktarının etkisini incelemek için, 0.025 g L^{-1} – 0.4 g L^{-1} aralığında değişen miktarlarda CQDs/ZnO katalizörü kullanılarak UVA radyasyonu altında deneyler yapıldı. Fotobozunma verimi CQDs/ZnO miktarının 0.4 g L^{-1} 'ye kadar artırılmasıyla arttı sonra azaldı. Katalizör miktarının 0.4 g L^{-1} den 0.6 g L^{-1} 'ye çıkarılmasıyla fotobozunma verimi 180 dakikalık süre sonunda %78.11'den %71.29'a azaldı. Katalizör miktarının artırılması ile bozunma veriminin belli bir orana kadar doğru orantılı olduğu görüldü. Bunun sebebi olarak yüzey alanındaki artış görülebilir. SİP konsantrasyonunun 5 mg L^{-1} den 25 mg L^{-1} e çıkarılmasıyla bozunma veriminin %88,69 den % 44,85 ye azaldığı görüldü. SİP konsantrasyonu arttığında ise giderim etkinliği düşer. Bu ise az miktardaki katalizör miktarının çok miktardaki SİP molekülleriyle yeterli etkileşime girememesi ve dolayısıyla verimin düşmesine neden olduğu şeklinde yorumlanabilir. SİP bozunması üzerine pH etkisini incelemek için pH=3-11 aralığında, 10 mg L^{-1} SİP başlangıç miktarı ve $0,4 \text{ g L}^{-1}$ katalizör miktarıyla 180 dakika süreyle deneyler yapıldı. SİP bozunma verimi pH=7'ye kadar artırılmasıyla artarken pH=10'a doğru artmasıyla verimin azaldığı görüldü. Çok asidik pH'ta, örneğin pH 3'te

gözlenen düşük bozunma verimi, asidik ortamda katalizörün korozyon ve dekompozisyonuyla ilgili olduğu düşünüldü.

Son olarak SİP'in fotokatalitik bozunması üzerine radikal inhibitörlerin etkisi izopropanol (IPA), benzokinon, potasyum iyodür (KBr), sodyum nitrat (NaNO_3) ve t-BuOH gibi inhibitör tuzların iyonlarının yanısıra katalaz enziminin varlığında incelendi ve 180 dakikalık süre sonunda ilaç giderim etkinliğinin, inhibitör olmadan, t- Bütanol, NaNO_3 , IPA , Katalaz enzimi, benzokinon ilavesiyle sırasıyla %78,11'den sırasıyla %58,12, %45,07 %42,04 ve % 26,62 değerlerine azaldı.

Bu çalışma, yüksek performansa sahip güçlü bağlı S-düzeni heteroekleminin üretimi için uygulanabilir bir yaklaşım önermekte ve son olarak SİP ve benzeri organik kirletici maddelerin uzaklaştırılması için verimli fotokatalizörlerin tasarımına yeni bir ışık tutmaktadır.

KAYNAKLAR

- A. Hassani, P. Eghbali, B. Kakavandi, K.Y.A. Lin, F. Ghanbari, Acetaminophen removal from aqueous solutions through peroxymonosulfate activation by CoFe₂O₄/mpg-C₃N₄ nanocomposite: Insight into the performance and degradation kinetics, *Environmental Technology and Innovation*. 20 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101127>.
- A. Mahmood, G. Shi, Z. Wang, Z. Rao, W. Xiao, X. Xie, J. Sun, Carbon quantum dots-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for the photodegradation of aromatic ring-containing mixed VOCs: An experimental and DFT studies of adsorption and electronic structure of the interface, *Journal of Hazardous Materials*. 401 (2021).
- AbdElhady, M. M. (2012). Preparation and characterization of chitosan/zinc oxide nanoparticles for imparting antimicrobial and UV protection to cotton fabric. *International journal of carbohydrate chemistry*, 2012.
- Ahmed, M. A., Abdelbar, N. M., & Mohamed, A. A. (2018). Molecular imprinted chitosan-TiO₂ nanocomposite for the selective removal of Rose Bengal from wastewater. *International journal of biological macromolecules*, 107, 1046-1053.
- Alcázar-Alay, S. C., Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35(2), 215-236.
- Aranaz, I., Mengíbar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., ... & Heras, Á. (2009). Functional characterization of chitin and chitosan. *Current chemical biology*, 3(2), 203-230.
- Armentano, I, N Bitinis, E Fortunati, S Mattioli, N Rescignano, R Verdejo, MA Lopez-Manchado, and JM Kenny. 2013. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38: 1720-47.
- Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Perumal, S., Selvam, N. C. S., & Lee, Y. R. (2019). Green synthesized multiple fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots as an efficient label-free optical nanoprobe for in vivo live-cell imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 372, 99-107.
- B. Li, Y. Zhang, Y. Yang, W. Qiu, X. Wang, B. Liu, Y. Wang, G. Sun, Synthesis, characterization, and antibacterial activity of chitosan/TiO₂ nanocomposite against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*, *Carbohydrate Polymers*. 152 (2016) 825–831. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.070>.
- Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'shea, K. E., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15), 2543-2554.
- Baudot, C., Tan, C. M., & Kong, J. C. (2010). FTIR spectroscopy as a tool for nano-material characterization. *Infrared Physics & Technology*, 53(6), 434-438.
- Bozetine, H., Wang, Q., Barras, A., Li, M., Hadjersi, T., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2016). Green chemistry approach for the synthesis of ZnO-carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 286-294.
- C. Huang, B. Peng, Photocatalytic degradation of patulin in apple juice based on nitrogen-doped

- chitosan-TiO₂ nanocomposite prepared by a new approach, *LWT*. 140 (2021) 110726. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110726>.
- Chen, F., Yang, Q., Wang, D., Yao, F., Ma, Y., Li, X., Yu, H. (2018). Highly-efficient degradation of amiloride by sulfate radicals-based photocatalytic processes: reactive kinetics, degradation products and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 354, 983-994.
- D. Kević, Z. Marković, S. Jovanović, I.H. Antunović, D. Kleut, B.T. Marković, Novel method for graphene functionalization, *Physica Scripta*. 2014 (2014) 14024.
- D. Kılıç, M. Sevim, Z. Eroğlu, Ö. Metin, S. Karaca, Strontium oxide modified mesoporous graphitic carbon nitride/titanium dioxide nanocomposites (SrO-mpg-CN/TiO₂) as efficient heterojunction photocatalysts for the degradation of tetracycline in water, *Advanced Powder Technology*. 32 (2021).
- D. Kılıç, M. Sevim, Z. Eroğlu, Ö. Metin, S. Karaca, Strontium oxide modified mesoporous graphitic carbon nitride/titanium dioxide nanocomposites (SrO-mpg-CN/TiO₂) as efficient heterojunction photocatalysts for the degradation of tetracycline in water, *Advanced Powder Technology*. 32 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.043>.
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I. ve Rodrigo, MA (2017). Gelişmiş oksidasyon işlemleri için yeni bakış açıları. *Çevre yönetimi dergisi* ,
- Diñç, S., Kara, M. (2018). Synthesis and Applications of Carbon Dots from Food and Natural Products. *Apiterapi ve Doğa Dergisi*, 1(1), 33-37.
- Dinh, V. P., Le, N. C., Tuyen, L. A., Hung, N. Q., Nguyen, V. D., & Nguyen, N. T. (2018). Insight into adsorption mechanism of lead (II) from aqueous solution by chitosan loaded MnO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 207, 294-302.
- Drexler, H., Riede, U., Münzel, T., König, H., Funke, E. Just, H. (1992). Alterations of skeletal muscle in chronic heart failure. *Circulation*, 85(5), 1751-1759.
- E.O. Oseghe, A.E. Ofomaja, Facile microwave synthesis of pine cone derived C-doped TiO₂ for the photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible-LED light, *Journal of Environmental Management*. 223 (2018) 860–867.
- F. Teng, G. Zhang, Y. Wang, C. Gao, L. Chen, P. Zhang, Z. Zhang, E. Xie, The role of carbon in the photocatalytic reaction of carbon/TiO₂ photocatalysts, *Applied Surface Science*. 320 (2014) 703–709. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.153>.
- Farhadian, N., Akbarzadeh, R., Pirsaeheb, M., Jen, T. C., Fakhri, Y., Asadi, A. (2019). Chitosan modified N, S-doped TiO₂ and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *International journal of biological macromolecules*, 132, 360-373.
- Farhadian, N., Akbarzadeh, R., Pirsaeheb, M., Jen, T. C., Fakhri, Y., & Asadi, A. (2019). Chitosan modified N, S-doped TiO₂ and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *International journal of biological macromolecules*, 132, 360-373.
- Fatta-Kassinos, D., Meriç, S. ve Nikolaou, A. (2011). Çevresel sularda ve atık sularda farmasötik kalıntılar: mevcut bilgi durumu ve gelecekteki araştırmalar. *Analitik ve biyoanalitik kimya*, 399 , 251-275.
- Feynman, R. P. (1959). Plenty of Room at the Bottom. In APS annual meeting.
- G. Jiang, T. Jiang, H. Zhou, J. Yao, X. Kong, Preparation of N-doped carbon quantum dots for highly sensitive detection of dopamine by an electrochemical method, *RSC Advances*. 5 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4ra16773b>.

- G.G. Naik, M.B. Alam, V. Pandey, D. Mohapatra, P.K. Dubey, A.S. Parmar, A.N. Sahu, Multi-Functional Carbon Dots from an Ayurvedic Medicinal Plant for Cancer Cell Bioimaging Applications, *Journal of Fluorescence*. 30 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02515-0>.
- G.G. Naik, M.B. Alam, V. Pandey, D. Mohapatra, P.K. Dubey, A.S. Parmar, A.N. Sahu, Multi-Functional Carbon Dots from an Ayurvedic Medicinal Plant for Cancer Cell Bioimaging Applications, *Journal of Fluorescence*. 30 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02515-0>.
- Gao, X., Li, H., Niu, X., Zhang, D., Wang, Y., Fan, H., & Wang, K. (2021). Carbon quantum dots modified Ag₂S/CS nanocomposite as effective antibacterial agents. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 220, 111456.
- Gugg-Helminger, A. (2017). CIE 220: 2016-UV Radyometrelerin Karakterizasyonu ve Kalibrasyon Yöntemi. *IUVA Haberleri* , 19 , 18-23.
- Gurkan, Y. Y., Turkten, N., Hatipoglu, A., Cinar, Z. (2012). Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, 184, 113-124.
- H. Ding, J.S. Wei, H.M. Xiong, Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with strong blue luminescence, *Nanoscale*. 6 (2014) 13817–13823.
- H. Singh, S. Singh, S.K. Bhardwaj, G. Kaur, M. Khatri, A. Deep, N. Bhardwaj, Development of carbon quantum dot-based lateral flow immunoassay for sensitive detection of aflatoxin M₁ in milk, *Food Chemistry*. 393 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133374>.
- Harismah, K. ve Mirzaei, M. (2023). Kuantum işleme ile birlikte favipiravir ve BeO ile dekore edilmiş karbon nanokonlarının karmaşık oluşumları. *Biyoarayüz Arş. Başvuru Kimya* , 13 , 508.
- Hazarika, D., Karak, N. (2016). Photocatalytic degradation of organic contaminants under solar light using carbon dot/titanium dioxide nanohybrid, obtained through a facile approach. *Applied Surface Science*, 376, 276-285.
- He, J., Zeng, X., Lan, S., Lo, I. M. (2019). Reusable magnetic Ag/Fe, N-TiO₂/Fe₃O₄@ SiO₂ composite for simultaneous photocatalytic disinfection of E. coli and degradation of bisphenol A in sewage under visible light. *Chemosphere*, 217, 869-878.
- Huang, C., & Peng, B. (2021). Photocatalytic degradation of patulin in apple juice based on nitrogen-doped chitosan-TiO₂ nanocomposite prepared by a new approach. *Lwt*, 140, 110726.
- Hulla, J. E., Sahu, S. C., & Hayes, A. W. (2015). Nanotechnology: History and future. *Human & experimental toxicology*, 34(12), 1318-1321.
- Huo, P., Guan, J., Zhou, M., Ma, C., Liu, X., Yan, Y., Yuan, S. (2017). Carbon quantum dots modified CdSe loaded reduced graphene oxide for enhancing photocatalytic activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, 147-154.
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N. ve Gamal El-Din, M. (2006). Sulu farmasötiklerin ozonlama ve ileri oksidasyon işlemleriyle bozunması: bir inceleme. *Ozon: Bilim ve Mühendislik* ,
- J. Zhang, Q. Liu, J. Wang, H. He, F. Shi, B. Xing, J. Jia, G. Huang, C. Zhang, Facile preparation of carbon quantum dots/TiO₂ composites at room temperature with improved visible-light photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*. 869 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159389>.

- Jayawardena, HSN, Liyanage, SH, Rathnayake, K., Patel, U. ve Yan, M. (2021). Nanomalzeme yüzeylerinin karakterizasyonu için analitik yöntemler. *Analitik kimya*, 93 (4), 1889-1911.
- K.T. Karthikeyan, A. Nithya, K. Jothivenkatachalam, Photocatalytic and antimicrobial activities of chitosan-TiO₂ nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 104 (2017) 1762–1773. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.121>.
- Kamran, U., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Jamil, S., Zahid, M. (2019). Biogenic synthesis, characterization and investigation of photocatalytic and antimicrobial activity of manganese nanoparticles synthesized from *Cinnamomum verum* bark extract. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 532-539.
- Kaplan, S. (2013). Pharmacological pollution in water. *Critical reviews in environmental science and technology*, 43(10), 1074-1116.
- Karaca C., Hassani A., Açışlı Ö., Karaca S., Yılmaz B., Synergy of Coupling Ultrasound and Heterogeneous Fenton Processes using Magnetite Nanoparticles Prepared by High Energy Planetary Ball Mill in the Degradation of Basic Violet 10 from Aqueous Solutions, 3 rd International Multidisciplinary Symposium on Drug Research and Development
- Karthikeyan, K. T., Nithya, A., & Jothivenkatachalam, K. (2017). Photocatalytic and antimicrobial activities of chitosan-TiO₂ nanocomposite. *International journal of biological macromolecules*, 104, 1762-1773.
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian journal of chemical engineering*, 98(6), 1255-1266.
- Khor, E., & Lim, L. Y. (2003). Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, 24(13), 2339-2349.
- Kılıç, M. Y., & Kestioğlu, K. (2008). Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması.
- Kılıç, M. Y., & Kestioğlu, K. (2008). Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D. (2009). Artık farmasötiklerin sulu sistemlerden gelişmiş oksidasyon işlemleriyle çıkarılması. *Çevre uluslararası*, 35 (2), 402-417.
- Kolpin, D. W (2010). U.S. Geological Survey. Personal communication. November 23.
- Kumar, K., Tarai, M., & Mishra, A. K. (2017). Unconventional steady-state fluorescence spectroscopy as an analytical technique for analyses of complex-multifluorophoric mixtures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 216-243.
- L. Meng, C. Zhao, T. Wang, H. Chu, C.C. Wang, Efficient ciprofloxacin removal over Z-scheme ZIF-67/V-BiOIO₃ heterojunctions: Insight into synergistic effect between adsorption and photocatalysis, *Separation and Purification Technology*. 313 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123511>.
- L. Wang, N. Zuo, M. Sun, Y. Ma, N. Mominou, W. Jiang, S. Li, C. Jing, Deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel over Ir/Pr-N-CQDs-TiO₂ under ultraviolet radiation, *Separation and Purification Technology*. 272 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118861>.
- L. Xu, X. Bai, L. Guo, S. Yang, P. Jin, L. Yang, Facial fabrication of carbon quantum dots

- (CDs)-modified N-TiO₂-x nanocomposite for the efficient photoreduction of Cr(VI) under visible light, *Chemical Engineering Journal*. 357 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.172>.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, AM (1993). Su arıtımı için fotokimyasal işlemler. *Kimyasal incelemeler*, 93 (2), 671-698.
- Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., Lee, S. T. (2010). Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(26), 4430-4434.
- Li, H., Kang, Z., Liu, Y., Lee, S. T. (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of materials chemistry*, 22(46), 24230-24253.
- Li, H., Kang, Z., Liu, Y., Lee, S. T. (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of materials chemistry*, 22(46), 24230-24253.
- Li, S., Hu, S., Jiang, W., Liu, Y., Zhou, Y., Liu, Y., Mo, L. (2018). Hierarchical architectures of bismuth molybdate nanosheets onto nickel titanate nanofibers: facile synthesis and efficient photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride. *Journal of colloid and interface science*, 521, 42-49.
- Li, S., Hu, S., Jiang, W., Liu, Y., Zhou, Y., Liu, Y., Mo, L. (2018). Hierarchical architectures of bismuth molybdate nanosheets onto nickel titanate nanofibers: facile synthesis and efficient photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride. *Journal of colloid and interface science*, 521, 42-49.
- Lim, S. Y., Shen, W., Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362-381.
- Lin, PC, Lin, S., Wang, PC ve Sridhar, R. (2014). Nanomalzemelerin fizikokimyasal karakterizasyonu için teknikler. *Biyoteknoloji ilerlemeleri*, 32 (4), 711-726.
- Liu, M., Xu, Y., Niu, F., Gooding, J. J., Liu, J. (2016). Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst*, 141(9), 2657-2664.
- Luo, Q., Ren, T., Lei, Z., Huang, Y., Huang, Y., Xu, D., ... & Wu, Y. (2022). Non-toxic chitosan-based hydrogel with strong adsorption and sensitive detection abilities for tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131738.
- M. He, J. Zhang, H. Wang, Y. Kong, Y. Xiao, W. Xu, Material and Optical Properties of Fluorescent Carbon Quantum Dots Fabricated from Lemon Juice via Hydrothermal Reaction, *Nanoscale Research Letters*. 13 (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2581-7>.
- M. Karaca, Z. Eroğlu, Ö. Açıslı, Ö. Metin, S. Karaca, Boosting Tetracycline Degradation with an S-Scheme Heterojunction of N-Doped Carbon Quantum Dots-Decorated TiO₂, *ACS Omega*. 8 (2023) 26597–26609. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03532>.
- M. Shafique, M.S. Mahr, M. Yaseen, H.N. Bhatti, CQD/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for efficient visible light-driven purification of wastewater containing methyl orange dye, *Materials Chemistry and Physics*. 278 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125583>.
- M.S. Kumar, K.Y. Yasoda, D. Kumaresan, N.K. Kothurkar, S.K. Batabyal, TiO₂-carbon quantum dots (CQD) nanohybrid: enhanced photocatalytic activity, *Materials Research Express*. 5 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acbb9>.
- M.S. Ozer, Z. Eroğlu, A.S. Yalin, M. Kılıç, U. Rothlisberger, O. Metin, Bismuthene as a

- versatile photocatalyst operating under variable conditions for the photoredox C[sbnd]H bond functionalization, *Applied Catalysis B: Environmental*. 304 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120957>.
- Ma, C. B., Zhu, Z. T., Wang, H. X., Huang, X., Zhang, X., Qi, X., Han, Y. (2015). A general solid-state synthesis of chemically-doped fluorescent graphene quantum dots for bioimaging and optoelectronic applications. *Nanoscale*, 7(22), 10162-10169.
- Mansur, A. A., Mansur, H. S., Ramanery, F. P., Oliveira, L. C., & Souza, P. P. (2014). “Green” colloidal ZnS quantum dots/chitosan nano-photocatalysts for advanced oxidation processes: study of the photodegradation of organic dye pollutants. *Applied catalysis B: environmental*, 158, 269-279.
- Mehta, V. N., Jha, S., Kailasa, S. K. (2014). One-pot green synthesis of carbon dots by using *Saccharum officinarum* juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells. *Materials Science and Engineering: C*, 38, 20-27.
- Molaei, M. J. (2019). A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence. *Talanta*, 196, 456-478.
- N. Wei, J. Yang, J. Miao, R. Jia, Z. Qin, Production of the protein-based nitrogen-doped carbon quantum dots/TiO₂ nanoparticles with rapid and efficient photocatalytic degradation of hexavalent chromium, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 444 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114947>.
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 87, 209-222.
- Nilapwar, SM, Nardelli, M., Westerhoff, HV ve Verma, M. (2011). Absorbsiyon spektroskopisi. *Enzimolojide Yöntemler (Cilt 500, s. 59-75)*. Akademik Basın.
- Orhan, Z. (2021). TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE (TEM). *The World of Biomedical Technology*, 1(1), 11-13.
- P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, N. Shanmugam, Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles - Synthesized via sol-gel route, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 117 (2014) 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.037>.
- P.F. Andrade, G. Nakazato, N. Durán, Additive interaction of carbon dots extracted from soluble coffee and biogenic silver nanoparticles against bacteria, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2017: p. 12028.
- Park, S. Y., Lee, H. U., Park, E. S., Lee, S. C., Lee, J. W., Jeong, S. W., Lee, J. (2014). Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(5), 3365-3370.
- Peng, H., Travas-Sejdic, J. (2009). Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. *Chemistry of Materials*, 21(23), 5563-5565.
- Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M. M., & Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental Management*, 316, 115295.
- Priyadarshini, P., & Abhilash, P. C. (2020). Policy recommendations for enabling transition towards sustainable agriculture in India. *Land Use Policy*, 96, 104718.

- Qiao, Z. A., Wang, Y., Gao, Y., Li, H., Dai, T., Liu, Y., Huo, Q. (2010). Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chemical Communications*, 46(46), 8812-8814.
- R. Wang, K.-Q. Lu, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis, *Journal of Materials Chemistry A*. 5 (2017) 3717–3734. <https://doi.org/10.1039/c6ta08660h>.
- Ray, S. C., Saha, A., Jana, N. R., Sarkar, R. (2009). Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18546-18551. L. Shen, L. Zhang, M. Chen, X. Chen and J. Wang, *Carbon*, 2013, 55, 343
- Robert, D., & Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of the Total Environment*, 291(1-3), 85-97. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of the Total Environment*, 291(1-3), 85-97.
- S. Bian, C. Zhou, P. Li, J. Liu, X. Dong, F. Xi, Graphene Quantum Dots Decorated Titania Nanosheets Heterojunction: Efficient Charge Separation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance, *ChemCatChem*. 9 (2017). <https://doi.org/10.1002/cctc.201601594>.
- S. Malmir, A. Karbalaei, M. Pourmadadi, J. Hamedi, F. Yazdian, M. Navaee, Antibacterial properties of a bacterial cellulose CQD-TiO₂ nanocomposite, *Carbohydr Polym*. 234 (2020) 115835. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115835>.
- Saeed, T., Naeem, A., Din, I. U., Farooq, M., Khan, I. W., Hamayun, M., & Malik, T. (2022). Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 127902.
- Singh, V. K., Singh, V., Yadav, P. K., Chandra, S., Bano, D., Koch, B., ... & Hasan, S. H. (2019). Nitrogen doped fluorescent carbon quantum dots for on-off-on detection of Hg²⁺ and glutathione in aqueous medium: Live cell imaging and IMPLICATION logic gate operation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 384, 112042.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (2000). *Enstrümantal analiz ilkeleri*. Bilim Yayıncılık.
- Synowiecki, Józef, and Nadia Ali Al-Khateeb. (2003). Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives.
- T. Shen, Q. Wang, Z. Guo, J. Kuang, W. Cao, Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots using different precursors and their combination with TiO₂ for enhanced photocatalytic activity, *Ceramics International*. 44 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.271>.
- T.Y. Wei, C.Y. Kuo, Y.J. Hsu, S.Y. Lu, Y.C. Chang, Tin oxide nanocrystals embedded in silica aerogel: Photoluminescence and photocatalysis, *Microporous and Mesoporous Materials*. 112 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.040>.
- Vigneshwaran, S., Preethi, J., & Meenakshi, S. (2019). Removal of chlorpyrifos, an insecticide using metal free heterogeneous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) incorporated chitosan as catalyst: Photocatalytic and adsorption studies. *International journal of biological macromolecules*, 132, 289-299.
- Wang, G., Zhang, S., Cui, J., Gao, W., Rong, X., Lu, Y. ve Gao, C. (2022). Şelatlama maddesinden nitrojen katkılı karbon kuantum noktalarının hazırlanması ve ClO⁻ ve Cr'nin (VI) doğru tespiti için floresan problemler olarak kullanılması. *Analytica Chimica*

- Wang, M., & You, X. Y. (2023). Efficient adsorption of antibiotics and heavy metals from aqueous solution by structural designed PSSMA-functionalized-chitosan magnetic composite. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140417.
- Wang, Q., Liu, X., Zhang, L., Lv, Y. (2012). Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application. *Analyst*, 137(22), 5392-5397.
- Wang, R., Lu, K. Q., Tang, Z. R., Xu, Y. J. (2017). Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(8), 3717-3734.
- Wang, W., Ni, Y., Xu, Z. (2015). One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 303-308.
- X. Li, B. Kang, F. Dong, Z. Zhang, X. Luo, L. Han, J. Huang, Z. Feng, Z. Chen, J. Xu, B. Peng, Z.L. Wang, Enhanced photocatalytic degradation and H₂/H₂O₂ production performance of S-pCN/WO_{2.72} S-scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies, *Nano Energy*. 81 (2021).
- X. Li, Q. Luo, L. Han, F. Deng, Y. Yang, F. Dong, Enhanced photocatalytic degradation and H₂ evolution performance of 0D/2D N-CDs/S-C₃N₄ S-scheme heterojunction constructed by π - π conjugate self-assembly, *Journal of Materials Science & Technology*. 114 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.10.030>.
- Xu, M., He, G., Li, Z., He, F., Gao, F., Su, Y., Zhang, Y. (2014). A green heterogeneous synthesis of N-doped carbon dots and their photoluminescence applications in solid and aqueous states. *Nanoscale*, 6(17), 10307-10315.
- Y. Jin, W. Tang, J. Wang, F. Ren, Z. Chen, Z. Sun, P.G. Ren, Construction of biomass derived carbon quantum dots modified TiO₂ photocatalysts with superior photocatalytic activity for methylene blue degradation, *Journal of Alloys and Compounds*. 932 (2023).
- Y. Qiu, F. Wang, X. Ma, F. Yin, D. Li, J. Li, Carbon quantum dots derived from cassava stems via acid/alkali-assisted hydrothermal carbonization: formation, mechanism and application in drug release, *Industrial Crops and Products*. 204 (2023) 117243. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117243>.
- Y. Qiu, F. Wang, X. Ma, F. Yin, D. Li, J. Li, Carbon quantum dots derived from cassava stems via acid/alkali-assisted hydrothermal carbonization: formation, mechanism and application in drug release, *Industrial Crops and Products*. 204 (2023) 117243. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117243>.
- Yin, B., Deng, J., Peng, X., Long, Q., Zhao, J., Lu, Q., Yao, S. (2013). Green synthesis of carbon dots with down-and up-conversion fluorescent properties for sensitive detection of hypochlorite with a dual-readout assay. *Analyst*, 138(21), 6551-6557.
- Zacharioudaki, D. E., Fitis, I., & Kotti, M. (2022). Review of fluorescence spectroscopy in environmental quality applications. *Molecules*, 27(15), 4801.
- Zepp, RG, Hoigne, J. ve Bader, H. (1987). Sudaki eser organik kimyasalların nitrat kaynaklı fotooksidasyonu. *Çevre bilimi ve teknolojisi* , 21 (5), 443-450.
- Zhou, C., Wu, Q. (2012). Recent development in applications of cellulose nanocrystals for advanced polymer-based nanocomposites by novel fabrication strategies. In *Nanocrystals-synthesis, characterization and applications*. IntechOpen.

- Zhou, J., Booker, C., Li, R., Zhou, X., Sham, T. K., Sun, X., Ding, Z. (2007). An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society*, 129(4), 744-745.
- Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., & Zeng, G. (2012). Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination*, 286, 41-48.
- Zhu, X. D., Wang, Y. J., Sun, R. J., Zhou, D. M. (2013). Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂. *Chemosphere*, 92(8), 925-932.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı :	Yılmaz ATEŞ
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri :	
Adres :	
Tel :	
E-mail :	
Eğitim	
Lise :	Bingöl Lisesi
Lisans :	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (1999)
Yüksek lisans:	Bingöl Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Bilim dalı (2013)
Doktora :	Atatürk Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Kimya Bilimdali (2023)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce :	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
Makaleler	
Yılmaz Ateş, Zafer Eroğlu, Özkan Açıslı, Önder Metin, Semra Karaca, Exploring the Efficiency of Nitrogenated Carbon Quantum Dots/TiO ₂ S-Scheme Heterojunction in Photodegrading Ciprofloxacin in Aqueous Environments, Turkish Journal of Chemistry, 2024 (Revised form)	
Bildiri	
Ateş Y., Karaca C., Karaca M., Dulkadir H., Açıslı Ö., Karaca S., <i>et al.</i> Enhanced sonocatalytic degradation of metronidazole over chitosan based carbon quantum dots decorated TiO ₂ nanocomposite in aqueous solution, 10th Drug Chemistry Conference, Antalya, Türkiye, 10 Nisan 2022, ss.74.	