

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**FTALOSİYANİNLERLE DUYARLAŞTIRILMIŞ TiO<sub>2</sub> FOTOKATALİZÖRLERİN SULARDAN  
AMOKSİSİLİN VE Cr(VI)'NİN GİDERİMİNDE KULLANIMI**

**DOKTORA TEZİ**

**Melek KOÇ KEŞİR**

**MAYIS 2019  
TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**FTALOSİYANİNLERLE DUYARLAŞTIRILMIŞ  $TiO_2$  FOTOKATALİZÖRLERİNİN  
SULARDAN AMOKSİSİLİN VE  $Cr(VI)$ 'NİN GİDERİMİNDE KULLANIMI**

**Melek KOÇ KEŞİR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**"DOKTOR (KİMYA)"**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 / 04 / 2019**

**Tezin Savunma Tarihi : 29 / 05 / 2019**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN**

**Trabzon 2019**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında

"Melek KOÇ KEŞİR Tarafından Hazırlanan"

FTALOSİYANİNLERLE DUYARLAŞTIRILMIŞ TiO<sub>2</sub> FOTOKATALİZÖRLERİNİN  
SULARDAN AMOKSİSİLİN VE Cr(VI)'NİN GİDERİMDE KULLANIMI

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 07 /05/2019 gün ve 1803 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
DOKTORA TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

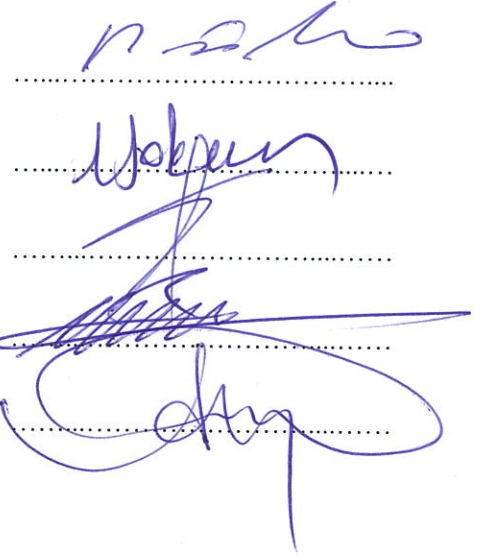
Başkan : Prof. Dr. Ayşegül GÖLCÜ

Üye : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Üye : Prof. Dr. Ersin YARIŞ

Üye : Prof. Dr. Ümmühan OCAK

Üye : Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU



Prof. Dr. Asim KADIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının hazırlanıp sonlanmasına kadar bilimsel ufku, konuya bakış açısı, özverisi ve her açıdan manevi desteği ile hayatımıza güzellik katan bilimsel yetkinliği dışında her zaman destekçimiz olan tez danışmanım Prof. Dr. Münevver SÖKMEN'e çok teşekkür ederim.

TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı tarafından desteklendiğimden ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışması her ne kadar bireysel olsa da bunun arkasında görünmeyen kahramanları da mevcut. Ftalosiyenin türevlerinin sentezlenmesinde kapısı her zaman açık olan Prof. Dr. Zekeriyya BIYIKLIOĞLU'na, standardize edilmiş amoksisilin temininde yardımcı olan DEVA ilaca, HPLC analizlerinin yapılması hususunda yardımlarını esirgemeyen Konya Gıda ve Tarım Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Cumhuri ÇÖKMÜŞ ve SARGEM personeli Osman ALTUNBAŞ'a, LC-MS/MS çalışmalarına katkılarından dolayı Prof. Dr. Durışehvar ÖZER ÜNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu inişli çıkışlı doktora yılları boyunca iyi kötü bütün zamanlarımda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen dünyanın en güzel insanları olan anneciğime ve babacığıma çok teşekkür ederim. Maddi ve manevi desteğini esirgemeyen hayatımı bölüştüğüm eşim Mahmut KEŞİR'e, yılların bana hediye ettiği ve hayatta edindiğim en büyük kazançlarım olan manevi kardeşlerim Sena ATAL ve Vildan SERDAROĞLU'na yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Melek KOÇ KEŞİR  
Trabzon, 2019

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Ftalosiyanimlerle Duyarlaştırılmış TiO<sub>2</sub> Fotokatalizörlerinin Sulardan Amoksisilin ve Cr(VI)’nın Gideriminde Kullanımı’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Münevver SÖKMEN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 29/05/2019

Melek KOÇ KEŞİR

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ .....	XVII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Su Kirliliği ve Arıtma Yöntemleri.....	2
1.3. İleri Yükseltgenme Yöntemleri .....	6
1.4. Heterojen Fotokataliz .....	10
1.5. Titanyum Dioksit (TiO <sub>2</sub> ) .....	15
1.6. TiO <sub>2</sub> Fotokatalizörünün Boyar Maddeler ile Duyarlaştırılması .....	22
1.7. Ftalosiyanimler .....	25
1.8. Model Kirletici Türler .....	31
1.8.1. Cr(VI).....	31
1.8.2. Antibiyotikler .....	36
1.8.2.1. Amoksisilin .....	38
1.9. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	43
2. MATERYAL VE METOT.....	45
2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar .....	45
2.2. Model Kirleticiler.....	46
2.3. AMOX Analizi için Kromatografik Kalibrasyon ve Ölçüm.....	46
2.4. Cr(VI) için Spektrofotometrik Kalibrasyon ve Ölçüm.....	48
2.5. Pc Türevlerinin Hazırlanması.....	50
2.5.1. SiPc'nin Hazırlanması.....	51

2.5.2.	ZnPc'nin Hazırlanması.....	52
2.5.3.	CoPc'nin Hazırlanması.....	53
2.5.4.	CuPc'nin Hazırlanması.....	54
2.6.	TiO <sub>2</sub> -Pc Nanotozlarının Hazırlanması.....	56
2.6.1.	TiO <sub>2</sub> Nanopartiküllerinin Hazırlanılması .....	57
2.6.2.	TiO <sub>2</sub> /Pc Fotokatalizörlerin Hazırlanması .....	57
2.6.3.	TiO <sub>2</sub> /TX-100 Nanopartiküllerinin Hazırlanması.....	57
2.6.4.	TiO <sub>2</sub> /Pc/TX-100 Fotokatalizörlerinin Hazırlanması .....	57
2.7.	Katalizörlerin Yapısal Karakterizasyonları .....	58
2.8.	TiO <sub>2</sub> -Pc Nanotozları ile Cr(VI)'nın Fotokatalitik Giderim Çalışmaları .....	58
2.9.	AMOX'un Fotokatalitik Giderim Çalışmaları .....	59
2.10.	AMOX'un Fotokatalitik Mineralizasyonu .....	60
3.	BULGULAR VE SONUÇLAR .....	62
3.1.	Yüklenen Pc Türevlerinin Spektral Özellikleri.....	62
3.2.	Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	63
3.2.1.	FT-IR Sonuçları.....	63
3.2.2.	Üretilen Kompozitlerin X-Işınları Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları .....	64
3.2.3.	Üretilen Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları.....	66
3.3.	Cr(VI)'nın Fotokatalitik Giderim Bulguları.....	67
3.4.	AMOX'un Fotokatalitik Giderim Çalışmaları .....	75
3.4.1.	AMOX'un Karanlıkta Giderim Çalışmaları.....	80
3.4.2.	AMOX'un Işıktaki Giderim Çalışmaları.....	88
3.4.3.	AMOX'un Giderimi Üzerine Derişimin Etkisi .....	95
3.4.4.	AMOX'un Giderimine Işınlama Süresinin Etkisi .....	98
3.4.5.	AMOX'un Giderimine Fotokatalizör Miktarının Etkisi .....	103
3.4.6.	AMOX'un Fotokatalitik Giderimine pH'ın Etkisi .....	106
3.5.	AMOX'un LC-MS/MS Çalışmaları .....	110
3.6.	AMOX'un Mineralizasyon Bulguları .....	121
4.	SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	123
4.1.	Cr(VI)'nın Fotokataliz Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	123
4.2.	AMOX'un Fotokataliz Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	126
4.3.	AMOX'un LC-MS/MS Çalışmaları ve Mineralizasyon Verilerinin Değerlendirilmesi .....	129

5. KAYNAKLAR.....	132
ÖZGEÇMİŞ	





Doktora Tezi

ÖZET

FTALOSİYANİNLERLE DUYARLAŞTIRILMIŞ  $TiO_2$  FOTOKATALİZÖRLERİNİN  
SULARDAN AMOKSİSİLİN VE  $Cr(VI)$  KALINTILARININ GİDERİLMESİNDE KULLANIMI  
Melek KOÇ KEŞİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Münevver SÖKMEN  
2019, 157 Sayfa

Bu tez çalışmasının amacı; modifiye bir sol-jel yöntemi kullanılarak dört farklı ftalosiyanın (Pc: ZnPc, CuPc, CoPc, SiPc) türevleri ile duyarlaştırılmış  $TiO_2$  fotokatalizörlerinin hazırlanması, yapısal karakterizasyonu ve model kirleticilerin (amoksisilin ve  $Cr(VI)$ ) fotokatalitik gideriminde etkinliğinin araştırılmasıdır.  $TiO_2$ 'e kütlece %1 oranında Pc türevleri yüklenerek hem katalizörün fotokatalitik etkinliğinin artırılması hem de görünür bölgeye kaydırılması amaçlanmıştır. Katalizörlerin homojen ve mezo gözenekli yapıya sahip olması için non-iyonik bir yüzey aktif madde olan Triton X-100 (TX-100) kullanıldı. Yükleme yapılmamış  $TiO_2$  türevleri de dahil olmak üzere toplamda 10 fotokatalizör incelendi. Hazırlanan nano kompozitlerin yüzey analizleri ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için FT-IR, XRD ve SEM analizleri yapıldı. Fotokatalizörlerin indirgeme kapasiteleri  $Cr(VI)$  (10 mg/L), yükseltgeme özellikleri ise antibiyotik amoksisilinin (AMOX; 20 mg/L) sulu çözeltileriyle test edildi. Çözeltideki  $Cr(VI)$  iyonlarının neredeyse tamamı giderildiğinden ZnPc ve SiPc ile duyarlaştırma işlemi başarılı görüldü. Sol-jel sentezinde ortamda TX-100 yüzey aktif maddesinin bulunması tüm katalizörlerin  $Cr(VI)$  giderim etkinliğini artırdığı gözlemlendi (%97,25). Hazırlanan tüm katalizörler AMOX giderimi için de test edildi. Genel olarak tüm katalizörlerin AMOX giderim verimleri düşük olsa da 254 nm'deki ışınlamanın etkin olduğu görüldü (%50,38). Giderim oranlarının iyileştirilmesi amacıyla bir seri optimizasyon çalışması (katalizör kütlesi, AMOX başlangıç derişimi, ışınlama süresi ve pH'ın etkisi) yapıldı. AMOX parçalanma ürünleri ve mineralizasyon oranlarını belirlemek için LC-MS/MS ve toplam organik karbon (TOK) testleri yapıldı. AMOX'un moleküler iyon ve fragment pikleri LC-MS/MS ile belirlendi. AMOX'un fotokatalitik giderimi sonrasında  $TiO_2$  ile 28,94 mg/L toplam organik karbon belirlenirken bu değer  $TiO_2/ZnPc$  ile 32,91 mg/L'dir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokatalitik Giderim, Ftalosiyanın, Titanyum dioksit ( $TiO_2$ ),  $Cr(VI)$ , Amoksisilin

Ph.D Thesis

SUMMARY

THE USE OF PHTHALOCYANINE SENSITIZED TiO<sub>2</sub> PHOTOCATALYSTS FOR REMOVAL OF AMOXICILLIN AND Cr(VI) RESIDUE FROM WATER

Melek KOÇ KEŞİR

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Münevver SÖKMEN  
2019, 157 Pages

The purpose of this thesis is to investigate and characterize the TiO<sub>2</sub> photocatalysts which were prepared by sensitization with four different phthalocyanine derivatives (Pc: ZnPc, CuPc, CoPc, SiPc) using a modified sol-gel method. The catalysts were used for photocatalytic removal of model pollutants (amoxicillin and Cr(VI)). Pc derivatives were loaded on TiO<sub>2</sub> at 1% mass ratio aiming to increase its photocatalytic action and to shift the light absorption to the visible region. Non-ionic surface active compound Triton X-100 (TX-100) was used to obtain homogenous and mesa pore catalyst structure. Total 10 photocatalysts, including neat TiO<sub>2</sub>, were examined. FT-IR, XRD and SEM analyses were carried out to determine the surface structural properties of the prepared catalysts. Photocatalytic reduction capacities were tested for Cr(VI) (10 mg/L) and photocatalytic oxidation capacities were tested for antibiotic amoxicillin (20 mg/L) aqueous solutions. With SiPc and ZnPc sensitization of TiO<sub>2</sub> was determined successful since all Cr(VI) ions in the solution were successfully removed. It was monitored that the presence of surface active compound TX-100 in the sol-gel synthesis increased Cr(VI) removal rate (97.25%). Prepared catalysts were also tested for removal of AMOX. In generally, even if all catalysts exhibited low AMOX removal rates, it was observed that was active under 254 nm light (50.38%). To improve the AMOX removal a series of optimization studies were carried (catalyst mass, initial concentration, irradiation time and pH effect). LC-MS/MS and total organic carbon (TOC) analyses were done to determine the AMOX degradation products and mineralization ratio. It was determined molecular ion and fragment ion peaks of AMOX. After AMOX photocatalytic degradation, while TiO<sub>2</sub> was achieved 28.94% TOC yield, TiO<sub>2</sub>/ZnPc was 32.91% TOC yield.

**Key Words:** Photocatalytic Degradation, Phthalocyanine, Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>), Cr(VI), Amoxicillin

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Safya No</u>
Tablo 1. Yükseltgenme işlemlerinde rol oynayan en yaygın yükseltgenlerin standart oksidasyon potansiyelleri .....	5
Tablo 2. Kullanılan İYY'lerin genel sınıflandırılması.....	7
Tablo 3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde farklı anotlar üzerindeki oksijen potansiyelleri.....	9
Tablo 4. TiO <sub>2</sub> 'nin yaygın kristal formlarının özellikleri.....	17
Tablo 5. TiO <sub>2</sub> ve modifiye TiO <sub>2</sub> ile yapılan Cr(VI)'nın giderim çalışmaları için literatür verileri.....	35
Tablo 6. AMOX molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	39
Tablo 7. Kullanılan kimyasallar, kullanım amaçları ve markaları .....	45
Tablo 8. Kullanılan cihazlar, kullanım amaçları ve markaları.....	46
Tablo 9. AMOX gideriminde kullanılacak yöntemin seçiminde analiz şartları .....	47
Tablo 10. Farklı hareketli fazlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon değerlerinin karşılaştırılması.....	48
Tablo 11. AMOX'un giderim ürünlerinin belirlenmesindeki LC-MS/MS şartları .....	61
Tablo 12. Hazırlanan nanokompozitlerin XRD verileri .....	65
Tablo 13. 20 mg/L AMOX çözeltisinin karanlıkta ve ışıktaki molar soğurma katsayısının değişimi .....	80
Tablo 14. AMOX'un parçalanması sonrası dönüştüğü moleküler iyonlar .....	112
Tablo 15. LC-MS/MS öncesi fotokataliz şartları.....	113

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Safya No</u>
Şekil 1. Heterojen fotokatalizin potansiyel uygulama alanları .....	11
Şekil 2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait yasak geçiş aralığı .....	11
Şekil 3. Bir yarı iletken üzerinde meydana gelen fotokatalitik mekanizmalar .....	12
Şekil 4. Fotokatalizde kullanılan oksit olan ve olmayan çeşitli fotokatalizörlerin yasak geçiş enerjileri .....	14
Şekil 5. TiO <sub>2</sub> yarı iletkenlerine ait kristal formları: a) rutil b) anataz c) brokit .....	16
Şekil 6. UV ışınları ile uyarılmış TiO <sub>2</sub> yarı iletken üzerinde meydana gelen fotokatalitik tepkimeleri .....	18
Şekil 7. TiO <sub>2</sub> katalizörünün bir başka yarı iletkenle modifikasyonundaki yük aktarımı .....	21
Şekil 8. Görünür bölge ışınları altında elektron göçünü ve olası birleşme yollarını içeren boya duyarlı fotokatalizin mekanizması .....	23
Şekil 9. Metal yüklü (MPc) ve metalsiz ftalosiyanine (H <sub>2</sub> Pc)'e ait moleküler yapıları .....	26
Şekil 10. H <sub>2</sub> Pc ve MPc (M:Cu) makrosiklik yapıların UV-görünür bölge spektrumlarına ait B ve Q bantları .....	27
Şekil 11. Çözünür Pc moleküllerinin ve türevlerinin kullanım alanları .....	27
Şekil 12. TiO <sub>2</sub> /Pc kompozitindeki ışık duyarlı yük transferinin mekanizması (PS:Foto sensitizer) (A): Görünür bölge ışını, (B): Güneş ışığı, (C): UV bölge ışını .....	28
Şekil 13. Farklı pH'ya sahip sulu sistemlerdeki Cr(VI) türleri .....	32
Şekil 14. Çevrede bulunan ilaçların muhtemel kaynakları ve süreçleri .....	36
Şekil 15. Amoksisilinin molekül yapısı .....	38
Şekil 16. AMOX'un farklı pH'lardaki iyonik türleri .....	40
Şekil 17. AMOX standartlarının (0-100 mg/L) 228 nm'deki kromatografik kalibrasyon eğrisi .....	47
Şekil 18. AMOX standartlarının (0-100 mg/L) 235 nm'deki kromatografik kalibrasyon eğrisi .....	48
Şekil 19. Cr(VI) ile DFK arasında gerçekleşen kompleksin yapısı .....	49
Şekil 20. Cr(VI) standartlarının DFK ile renklendirilmesi .....	50
Şekil 21. Tez çalışmasında kullanılan metalli ftalosiyaninler ve substitüe grupları .....	51
Şekil 22. SiPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları .....	52

Şekil 23. ZnPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları .....	53
Şekil 24. CoPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları .....	54
Şekil 25. CuPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları .....	55
Şekil 26. Ftalosiyanın moleküllerine ait taramalı UV spektrumları .....	62
Şekil 27. Yüzey aktif madde olmaksızın TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /Pc kompozitlerinin FT-IR spektrumları .....	63
Şekil 28. Yüzey aktif madde varlığında TiO <sub>2</sub> /TX-100 ve TiO <sub>2</sub> /Pc /TX-100 kompozitlerinin FT-IR spektrumları .....	63
Şekil 29. Ftalosiyanın yüklenmiş TiO <sub>2</sub> 'nin XRD sonuçları (a: TiO <sub>2</sub> , b: TiO <sub>2</sub> /SiPc, c: TiO <sub>2</sub> /ZnPc, d: TiO <sub>2</sub> /CuPc ve e: TiO <sub>2</sub> /CoPc).....	64
Şekil 30. TX-100 varlığında ftalosiyanın yüklenmiş TiO <sub>2</sub> 'nin XRD sonuçları (a: TiO <sub>2</sub> , b: TiO <sub>2</sub> /SiPc, c: TiO <sub>2</sub> /ZnPc, d: TiO <sub>2</sub> /CuPc ve e: TiO <sub>2</sub> /CoPc).....	65
Şekil 31. Sol-jel yöntemiyle yüzey aktif madde varlığında ve yokluğunda TiO <sub>2</sub> ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (a: TiO <sub>2</sub> , b: TiO <sub>2</sub> /TX-100).....	66
Şekil 32. Ftalosiyanın türevleri ile duyarlaştırılan TiO <sub>2</sub> kompozitlerinin SEM görüntüleri (a: TiO <sub>2</sub> /ZnPc, b: TiO <sub>2</sub> /CuPc, c: TiO <sub>2</sub> /SiPc ve d: TiO <sub>2</sub> /CoPc) .....	66
Şekil 33. Yüzey aktif madde varlığında ftalosiyanın türevleri ile duyarlaştırılan TiO <sub>2</sub> kompozitlerinin SEM görüntüleri (a: TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100, b: TiO <sub>2</sub> /CuPc/TX-100, c: TiO <sub>2</sub> /SiPc/TX-100 ve d: TiO <sub>2</sub> /CoPc/TX-100) .....	67
Şekil 34. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi amacıyla hazırlanan standartların taramalı UV spektrumu .....	68
Şekil 35. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi için standart kalibrasyon eğrisi .....	68
Şekil 36. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Pc katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, karanlık, t= 0 dk.) .....	69
Şekil 37. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, karanlık, t= 0 dk.).....	69
Şekil 38. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, karanlık, t= 150 dk.).....	70
Şekil 39. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, karanlık, t= 150 dk.).....	71
Şekil 40. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler ile Cr(VI)'nın ışın varlığında fotokatalitik indirgenmesi (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, λ= 365 nm).....	71
Şekil 41. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörler varlığında Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, λ= 365 nm) .....	72

Şekil 42. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler ile Cr(VI)'nın ışın varlığında fotokatalitik indirgenmesi (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, λ= 254 nm).....	73
Şekil 43. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörler varlığındaki Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, λ= 254 nm) .....	73
Şekil 44. Yüzey aktif madde varlığında ve yokluğunda sentezlenen TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /SiPc kompozitlerinin LED ışığı altındaki Cr(VI) giderimi (n= 3, [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 10 mg/L, katalizör= 1 g/L, t= 150 dk.).....	75
Şekil 45. AMOX'un fotokatalitik giderimi amaçlı hazırlanan standartların taramalı UV spektrumu .....	76
Şekil 46. AMOX standartlarının fotokatalitik giderimi için standart kalibrasyon eğrisi (Metot-3, λ=235 nm) .....	77
Şekil 47. 20 mg/L AMOX çözeltisinin karanlık şartlarda farklı zamanlardaki UV spektrumu .....	78
Şekil 48. 20 mg/L AMOX çözeltisinin gün ışığı altında farklı zamanlardaki UV spektrumu .....	79
Şekil 49. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler kullanılarak karanlık ortamda parçalanmadan kalan AMOX'un kromatografik olarak izlenmesi (t= 0 dk.) ....	80
Şekil 50. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler ile karanlıkta AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, t=0 dk.) .....	83
Şekil 51. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörler ile karanlıkta AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, t=0 dk.).....	84
Şekil 52. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler kullanılarak karanlık ortamda parçalanmadan kalan AMOX'un kromatografik olarak izlenmesi (t=150 dk.).....	85
Şekil 53. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin karanlıktaki AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.) .....	87
Şekil 54. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin karanlıktaki AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.).....	88
Şekil 55. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, λ=365 nm, t=150 dk.).....	89
Şekil 56. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, λ=365 nm, t=150 dk.) .....	90
Şekil 57. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler ve 254 nm ışın varlığında ortamda parçalanmadan kalan AMOX'un kromatografik olarak izlenmesi (t= 150 dk.) .....	91
Şekil 58. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, λ=254 nm, t=150 dk.).....	93

Şekil 59. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L, λ=254 nm, t=150 dk.) .....	94
Şekil 60. 10 mg/L derişimli AMOX'un katalizör olmaksızın HPLC kromatogramı .....	95
Şekil 61. 10 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0 dk., λ=254 nm).....	96
Şekil 62. 10 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., λ=254 nm).....	96
Şekil 63. 10 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0 dk., λ=254 nm).....	96
Şekil 64. 10 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., λ=254 nm).....	97
Şekil 65. 10 mg/L AMOX derişimdeki giderim oranları (katalizör miktarı=1 g/L, λ=254 nm, t=150 dk.) .....	97
Şekil 66. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0 dk., λ=254 nm).....	98
Şekil 67. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., λ=254 nm).....	99
Şekil 68. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=4 saat, λ=254 nm).....	99
Şekil 69. Şekil 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=6 saat, λ=254 nm).....	99
Şekil 70. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=8 saat, λ=254 nm).....	100
Şekil 71. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0. dk., λ=254 nm).....	100
Şekil 72. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., λ=254 nm).....	100
Şekil 73. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=4 saat, λ=254 nm).....	101
Şekil 74. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=6 saat, λ=254 nm).....	101
Şekil 75. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=8 saat, λ=254 nm).....	101
Şekil 76. AMOX giderimi üzerinde ışınlama süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi .....	102
Şekil 77. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0 dk., katalizör miktarı=1,5 g/L, λ=254 nm).....	103
Şekil 78. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO <sub>2</sub> /ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., katalizör miktarı=1,5 g/L, λ=254 nm).....	103

Şekil 79.	20 mg/L derişimli AMOX'un $TiO_2/ZnPc$ varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t= 0 dk., katalizör miktarı=2,5 g/L, $\lambda=254$ nm).....	104
Şekil 80.	20 mg/L derişimli AMOX'un $TiO_2/ZnPc$ varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., katalizör miktarı=2,5 g/L, $\lambda=254$ nm).....	104
Şekil 81.	20 mg/L derişimli AMOX'un $TiO_2/ZnPc/TX-100$ varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0 dk., katalizör miktarı=1,5 g/L, $\lambda=254$ nm).....	104
Şekil 82.	20 mg/L derişimli AMOX'un $TiO_2/ZnPc/TX-100$ varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., katalizör miktarı=1,5 g/L, $\lambda=254$ nm)....	105
Şekil 83.	20 mg/L derişimli AMOX'un $TiO_2/ZnPc/TX-100$ varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0 dk., katalizör miktarı=2,5 g/L, $\lambda=254$ nm).....	105
Şekil 84.	20 mg/L derişimli AMOX'un $TiO_2/ZnPc/TX-100$ varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., katalizör miktarı=2,5 g/L, $\lambda=254$ nm)....	105
Şekil 85.	Katalizör miktarının AMOX'un fotokatalitik giderimi üzerine etkisi.....	106
Şekil 86.	AMOX'un pH=3'te giderimi (katalizör miktarı= 1,0 g/L, Karanlık).....	107
Şekil 87.	AMOX'un pH=3'te fotokatalitik giderimi (katalizör miktarı=1,0 g/L, $\lambda=365$ nm).....	107
Şekil 88.	AMOX'un pH=3'te fotokatalitik giderimi (katalizör miktarı= 1,0 g/L, $\lambda=254$ nm).....	108
Şekil 89.	AMOX'un pH=11'de giderimi (katalizör miktarı= 1,0 g/L, Karanlık).....	108
Şekil 90.	AMOX'un pH=11'de fotokatalitik giderimi (katalizör miktarı= 1,0 g/L, $\lambda=365$ nm).....	109
Şekil 91.	Sulu ortamda AMOX'un gideriminde önerilen ara ürünler .....	111
Şekil 92.	20 mg/L derişimli AMOX'un LC-MS/MS spektrumu.....	113
Şekil 93.	Normal pH'da $TiO_2/ZnPc$ varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$ mg/L, katalizör miktarı= 1,0 g/L, $\lambda= 254$ nm, t= 150 dk.)....	114
Şekil 94.	Normal pH'da katalizör olmaksızın AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$ mg/L, $\lambda= 254$ nm, t= 150 dk.) .....	115
Şekil 95.	Asidik şartlarda $TiO_2/ZnPc/TX-100$ varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$ mg/L, katalizör miktarı= 1,0 g/L, $\lambda= 365$ nm, pH=3, t= 150 dk.) .....	116
Şekil 96.	Asidik şartlarda katalizör olmaksızın AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$ mg/L, $\lambda= 365$ nm, pH=3, t= 150 dk.) .....	117
Şekil 97.	Asidik şartlarda $TiO_2$ varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$ mg/L, katalizör miktarı= 1,0 g/L, $\lambda= 254$ nm, pH=3, t= 150 dk.).....	118
Şekil 98.	Asidik şartlarda $TiO_2/ZnPc$ varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0= 20$ mg/L, katalizör miktarı= 1,0 g/L, $\lambda= 254$ nm, pH=3, t=150 dk.) .....	119
Şekil 99.	Asidik şartlarda katalizör olmaksızın AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0= 20$ mg/L, $\lambda= 254$ nm, pH=3, t=150 dk.) .....	120



Şekil 100. AMOX'un mineralizasyon değerlerinin karşılaştırılması ( $[AMOX]_0=20$ mg/L, katalizör miktarı=1 g/L, pH=3, $\lambda=254$ nm, t=150 dk.), (TOK:Toplam Organik Karbon, TK:Toplam Karbon ve IK:İnorganik Karbon).....	121
Şekil 101. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler ile Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimlerinin karşılaştırılması ( $[Cr(VI)]_0=10$ mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.) .....	124
Şekil 102. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerin karanlık, 365 nm ve 254 nm dalga boylu ışınlarla fotokatalitik yükseltgenmesi ( $[AMOX]_0=20$ mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.).....	126



## KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

İYY	: İleri Yükseltgenme Yöntemi
HO•	: Hidroksil Radikali
HO <sub>2</sub> •	: Hidroperoksil Radikali
O <sub>2</sub> <sup>-•</sup>	: Süperoksit Radikali
DB	: Değerlik Bandı
İB	: İletkenlik Bandı
$h_{DB}^{+}$	: Pozitif Çukur
$e_{iB}^{-}$	: Elektron Boşluğu
LUMO	: Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
HOMO	: Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
$pH_{pzc}$	: Sıfır Yük Noktasındaki pH
Ru-bdy	: Rutenyum Bipiridil
Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metal Yüklü Ftalosiyenin
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
TİP	: Titanyum İso Propoksit
$K_2Cr_2O_7$	: Potasyum Dikromat
TX-100	: Triton X-100
ACN	: Asetonitril
$KH_2PO_4$	: Potasyum Dihidrojen Fosfat
DFK	: 1,5- Difenil Karbazit
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
AMOX	: Amoksisilin
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
TOK	: Toplam Organik Karbon
TK	: Toplam Karbon
İK	: İnorganik Karbon

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

İnsanoğlunun ve diğer birçok canlı organizmaların yaşamını devam ettirdikleri çevre birbiri ile ilişkili canlı ve cansız çeşitli unsurların bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Hava, toprak ve su kaynaklarından oluşan fiziksel parametreler ile insan, hayvan, bitki ve mikroorganizmalardan oluşan biyolojik parametreler birbirleri ile benzersiz doğal bir denge içerisinde yaşanabilir çevreyi yani ekosistemi oluşturmaktadır.

Canlı varlıkların hayatını sürdürdüğü bir sistemin varlığı, yaşamını sürdüren canlı nesnelerin sayısının sürekli bir şekilde artışı, insanoğlunun daha konforlu ve rahat yaşaması için yapılan teknolojik modifikasyonlar, sanayileşme, tarımsal atıklar, fosil yakıtların kullanımı, araçlar, katı atıkların boşaltımı gibi birçok faktör ekosistem içerisine girerek dengeleri bozar ve çevre kirliliğini meydana getirir. Çevre kirliliğine sebep olan her türlü materyal floranın ve faunanın zarar görmesine ve yavaş yavaş yok olma tehlikesi ile karşı karşıya gelmesine yol açmaktadır. Yaklaşan bu tehlike basit bir mikroorganizmadan en karmaşık varlık olan insana doğru olumsuz sinyaller oluşturmaktadır. Çünkü bu dünya üzerinde yaşayan her varlık birbirleri ile ilişki içerisinde yaşamını devam ettirmektedir. Çevresel kirliliğin kalıntıları hava, su ve toprakta biriktiğinden deniz yaşamı, bitkiler ve insan sağlığı üzerinde yıkıcı etkileri olabilmektedir. Bu nedenle çevre kirliliği dünya üzerindeki canlı varlıklarının yaşamını negatif yönde etkiler. Yaşamı kolaylaştırması amacıyla yapılan her teşebbüs negatif bir sonuç şeklinde karşımıza çıkabilmektedir. Sanayileşme, bilim ve teknoloji alanlarındaki kazanımların neredeyse tamamı insan sağlığını tehdit etmektedir. Soluduğu havaya ya da yediği besine ve önemlisi yaşamına değer veren insanların yaşadığı birçok ülkede, çeşitli kirlilik türlerini düzenlemek ve kirliliğin olumsuz etkilerini azaltmak için yasalar getirilmiştir. Güvenli, sağlıklı ve canlı bir şekilde çevrenin korunması için kirlilik düzeyleri sürekli kontrol altında tutulmalıdır. İhtiyaç duyulan kirlilik kontrolleri yapılmadığında, çevre kısa sürede ölü hale gelir ve hiçbir şey onun içinde yaşayamaz. Kirleticilerin çevreye girişinin önlenmesi ya da yasalarca belirlenen düzeylere indirilmesi kirliliğe karşı çevreyi korumanın en iyi yoludur. Bunu başarabilmek için toplulukların ekolojik vicdanını geliştirmek ve kirleticilerin zararlarını azaltacak yöntemlerin yasallaştırılması oldukça önemlidir. Sağlıklı bir çevre,

sağlıklı yaşamın ön şartıdır ve çevre temizliğinin kontrolü, çevrenin sağlıklı kalmasının en iyi yoludur.

Bilim insanları çevre kirliliğinin temelinde yer alan gıda katkı maddeleri, koruyucular, kimyasallar, sanayi atıkları, tarımsal atıklar, radyoaktif atıklar gibi birçok çevresel faktörler üzerinde durmaktadırlar. Toprak, su ve atmosferde bulunan toksinlerin içme sularından, besinlerden havadan emilip canlı biyokimyasına girmesi doğum kusurları, organ rahatsızlıkları, kanser ve diğer birçok kronik hastalıklar dahil olmak üzere bir dizi önemli sağlık sorununa sebep olmaktadır.

Hava, toprak ve su kirliliği arasında en çok dikkati su kirliliği çekmektedir. Havada ve topraktaki kirleticilerin yağmurlar aracılığı ile en son su ortamında birikmesi bütün dikkati su kirliliği üzerin çekmektedir. Yaşamın temel bileşeni olması ve artan insan sayısının suya bağlı olması yüzünden su kirliliği bilim insanları tarafından önem verilen bir konu haline gelmiştir. Suyun kullanım için uygun olmamasına sebep olan ya da yaşayan organizmaları olumsuz etkileyen fiziksel, biyolojik ve kimyasal türlerin su içerisinde bulunması halinde suyun kirlendiği söylenebilir. Dokuma, tekstil ve deri sanayisi, kağıt sektörü, maden işletmeleri, gıda fabrikaları, kozmetik, ilaç, boya, gübre ve kimya sanayisi gibi birçok endüstride çeşitli kimyasallar kullanılmakta ve işlem sonrası meydana gelen atıklar ya da prosesler arasında meydana gelen kirleticiler doğaya salınmaktadır. Kirletici materyallerin doğrudan ya da dolaylı bir şekilde dere, göl, nehir gibi herhangi bir su kaynağına önlem alınmaksızın salınması kirliliğin başlangıcıdır. Meydana gelen bu toksik maddeler sularda ciddi kimyasal değişime yol açmakla birlikte su kaynaklarının doğal yapısını bozmakta, çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir.

## **1.2. Su Kirliliği ve Arıtma Yöntemleri**

Endüstriyel atıklar çevreye zarar verebilecek zehirli kimyasalları ve kirleticileri içeren büyük miktarlarda atık üretirler. Birçok sanayinin uygun atık sisteminin olmaması zararlı materyallerin nehirlere ve kanallara karışarak ardından tatlı su kaynaklarında birikmesine neden olmaktadır. Zehirlenen suyun rengi, pH'sı, içerdiği mineraller farklılaşır ve sucul canlıların yaşamı için ciddi tehlike haline gelir. Özellikle fosfat ya da nitrat içeren türlerin suya girişi ötrofikasyona yol açarak sudaki bitkilerin aşırı büyümesine sebep olur. Aşırı büyüyen bitkiler ışığın olmadığı zamanlarda daha fazla oksijen tüketeceği için diğer canlıların ölümüne sebep verecektir. Suyun kirlenmesinde ikinci sırada kimyasal gübreler

ve pestisitler gelmektedir. Kimyasal gübreler ve böcek ilaçları, çiftçiler tarafından tarım alanlarını böcek ve bakterilerden korumak ve onların çoğalmasını engellemek için kullanılır. Ancak, toprakta ya da bitki yaprakları üzerinde bulunan bu kimyasallar yağmur suyu ile birleştiğinde sucul sistemlerdeki canlılara ciddi zararlar verebilecek potansiyele sahiptirler. Kanalizasyon ve atık sularından kaynaklı su kirliliği üçüncü sıraya alınabilir. Birçok kurum ve konut tarafından üretilen atık sular ya da kanalizasyon atıkları arıtılmadan denize boşaltılmaktadır. Özellikle kanalizasyon suları ciddi sağlık sorunlarına neden olabilecek patojenleri bünyesinde barındırmaktadır. Şehir kanalizasyonları çeşitli patojen türlerine ve hastalıklara ev sahipliği yapmaktadır ve ölümcül bazı hastalıklara bu patojenlerin neden olduğu da bilinmektedir. Bu üç madde dışında tıbbi/hastane atıkları, madencilik faaliyetleri, yağ sızıntıları, fosil yakıtlar, radyoaktif atıklar, küresel ısınma, depolama alanlarındaki sızıntılar organik ve inorganik bütün türler su kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Sucul ortama yukarıda bahsedilen kirletici kaynakları nüfuz ettiğinde suda homojen/heterojen bir karışım oluşturarak risk oluşturmaktadırlar. Bu kirletici türleri aşağıda gösterilmiştir.

<p><b>Kimyasal</b></p> <p>Ham petrol ve petrol ürünleri, gübreler, petrol solventleri, organik yada inorganik çözücüler antibiyotikler ve diğer farmasötikler, perklorat, trihalometanlar, pestisit ve herbisitler</p>
<p><b>Biyolojik</b></p> <p>Bakteriler, virüsler, her türlü hastalık yapan mikroorganizmalar, hayvan ve insan atıkları</p>
<p><b>Nükleer</b></p> <p>Nükleer enerji reaktörlerinden açığa çıkan düşük, orta ve yüksek seviyeli atıklar</p>
<p><b>Isısal</b></p> <p>Üretim proseslerinde kullanılan soğutma suyunun sıcak bir şekilde salınması</p>

Suyun kirleticileri başlığı altındaki türlerden birinin veya birkaçının suda bulunması canlıların kaliteli ve sağlıklı yaşaması için tehdit oluşturmaktadır. Su kaynaklarındaki kirletici türlerin bertaraf edilmesi, toksik etkilerinin azaltılması ya da toksisitesi az başka bir türe dönüştürülmesi temel araştırma konuları arasındadır. Organik, inorganik, kimyasal ve biyolojik ayrıştırılabilirliği ya da uzaklaştırılması zor kalıcı kirleticileri sularından uzaklaştırmak ayrıca onların sudaki çözünürlüğünden ve dirençli olmalarından dolayı

zordur (Boczka ve Fernandes, 2017). Kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla gravitasyonel ayırma, santrifüj, çöktürme, yüzdürme, adsorpsiyon, biyolojik yöntemler, filtrasyon yöntemleri, termal oksidasyon gibi birçok geleneksel ve klasik arıtma teknolojileri kullanılmaktadır (Poyatos, vd., 2010). Ne yazık ki biyolojik işlemlere dayalı bu ayırma yöntemleri toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin parçalanması için yeterince etkili olmadığı gibi temelinde adsorpsiyon olan yöntemlerde ise kirleticinin sadece bir ortamdan diğer bir ortama geçişi söz konusudur. Adsorpsiyon ve membran sistemleri tarafından yapılan arıtma sistemleri pahalı olmasına rağmen fiziksel ayırma işlemi oldukça basittir. Fakat burada kirleticiler mineralize olmak yerine sulu fazdan diğer faza toksisitesi değişmeden geçişi söz konusudur (Méndez-Arriaga, vd., 2009). Çöktürme ve yüzdürme gibi geleneksel su arıtma yöntemleri, askıda katı maddeleri çamur haline getirmek için kimyasalların ilavesini içerir ve ikincil atık kirliliği sorunlarına yol açabilen önemli miktarlarda katı atık üretir (Leong, vd., 2014). Ayrıca, bir sulu ortam içerisinde kirleticilerin düşük konsantrasyonda olması ve kimyasal yapıları yüzünden koagülasyon ve yüzdürme gibi işlemler zayıf ayırma sağlar (Chen vd., 2018). Fizikokimyasal teknikler maliyeti yüksek teçhizat gerektirir. Ayrıca boyalar ve farmasötikler üzerinde düşük etkinlik gösterdiklerinden kullanımı kısıtlıdır. Biyolojik arıtmalar daha az çamur üretir ve nispeten daha ucuzdur. Aynı zamanda atık su arıtımı için büyük bir alan gerektiren biyolojik sistemler belirli kimyasallara karşı daha hassastır ve işlem süresi oldukça uzun olduğundan kullanım alanı kısıtlıdır (Segura ve Brillas, 2017). Geleneksel atık su arıtma teknolojileri, kirlilik derişimlerini istenen düzeye indirememesi, kendinden hariç farklı bir kirletici ortaya çıkarması, çok düşük konsantrasyondaki kirleticilerde istenen verimi sağlamaması ve yöntemlerin pahalı olmasından dolayı mevcut zorlukların üstesinden gelmek için daha verimli bir atık su arıtma sistemine ihtiyaç vardır (Tony vd., 2012).

Uluslararası standartlarda kaliteli suyu temin etmek için kirleticinin tamamen eliminasyonundan ziyade mineralizasyonu ve toksik olmayan ürünlere dönüşmesini sağlamak için yeni yöntemler önerilmiştir (Hammami vd., 2012). Su kalitesini kontrol altında tutmak ya da canlı yaşamını tehdit eden her türlü kimyasal, biyolojik ve nükleer atıkları parçalamak amacı ile yüksek verimliliğe sahip ileri arıtma teknolojileri geliştirilmiştir (Descorme, 2017). Sulardaki kirleticileri uzaklaştırmak amacı ile uygulanan bu farklı teknikler arasında hem yükseltgenme hem de indirgenme prosesleri yer almaktadır. Bunlar; fotokatalitik giderim (Wysocka, vd., 2018; Ivanov, vd., 2016; Fagan, vd., 2016; Joubani, vd., 2015); süperkritik su oksidasyonu (Xu, vd., 2017; Lin, vd., 2017;

Liu, vd., 2016(a); Lia, vd., 2015) Fenton prosesleri (Wang, vd., 2015), ozonlama (Maa, vd., 2014), mikrodalga ışınlama (Lee, vd., 2015), sonokimyasal parçalanma (Milne, vd., 2013) (ultrasonik ses dalgalarına dayalı giderim), sulu hava oksidasyonu (Zhou, vd., 2018; Sriprom, vd., 2015; Li, vd., 2013(a)) yöntemleridir.

Görüleceği üzere pek çok yeni teknoloji önerilmiş ve test edilmiş olmasına rağmen hala umulan beklentileri karşılamamıştır. Arıtma işlemleri su kalitesini uluslararası standartları karşılayacak şekilde sulardaki kirleticileri yeterince bertaraf edemediği ve mineralizasyonu sağlayamadığı anlaşılmaktadır. Ancak bu yöntemler arasında ileri yükseltgenme teknikleri (İYY) dikkati üzerine çekmektedir (Hammami, vd., 2012). İleri Yükseltgenme Yöntemleri reaktivitesi yüksek olan oksijen türlerinin oluşumuna dayanan sulu faz reaksiyonları olarak tanımlanabilir (Comminellis, vd., 2008). İYY'nin etkili oluşu, hedefe yönelik bir şekilde seçici çalışması, mali olarak tasarruflu ve basit yöntemler oluşu atık su artımında popüler kullanımına yol açmıştır. Literatürde ileri oksidasyon yöntemlerinde kullanılmak üzere birbirinden farklı birçok güçlü yükseltgenler üzerine çalışmalar mevcuttur. Kullanılan bazı yükseltgenlere ait yükseltgeme potansiyelleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Yükseltgenme işlemlerinde rol oynayan en yaygın yükseltgenlerin standart oksidasyon potansiyelleri (Descorme, 2017)

Yükseltgen	Standart Yükseltgeme Potansiyelleri	
	V	kJ.mol <sup>-1</sup>
HO•	2,80	270
O <sub>3</sub>	2,07	200
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77	171
KMnO <sub>4</sub>	1,67	161
HClO	1,49	144
ClO <sub>2</sub>	1,27	123
O <sub>2</sub>	1,23	119

İleri yükseltgenme yöntemleri boya atıkları, pestisit ürünleri, farmasötikler gibi birçok organik ve inorganik kimyasal atıkların giderimi için elverişli yöntemlerdir. Bu yöntemlerde kullanılan yükseltgenler arasında hidroksil radikali (HO•) standart yükseltgeme potansiyeli bakımından oldukça iyi bir adaydır. Hidroksil radikali yükseltgeme potansiyeli yaygın referans elektrot olarak kullanılan kalomel elektrota karşı

2,80 (pH=0) ile 1,95 (pH=14) arasında olan güçlü reaktiviteye sahip ve atık su arıtımında faydalanılan yükseltgen bir türdür (Tchobanoglous, vd., 2003). Çevreye zarar vermeyen hemen hemen her kimyasal molekülü CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi toksik olmayan moleküllere kadar parçalar ve ikincil yan ürün oluşturmaz (Wols ve Hofman-Caris, 2012). Radikal bir yapıda olduğundan kısa bir yarılanma ömrüne sahiptir ve oldukça reaktiftir. Kirleticilerin uzaklaştırılmasında hidroksil radikali hedef türe radikal ekleme, hidrojen atomu girişi, elektron transferi ve radikal kombinasyon olmak üzere dört mekanizma üzerinden saldırır (Ameta, vd., 2013). Ayrıca HO• radikali yapıda azot, kükürt ve klor gibi atomların yer alması durumunda İYY sonucunda tuzların oluşumunu sağlayan, mineral iyonlara oksitleyebilen ve mineralleştirebilen güçlü bir yükseltgendir (Boczkaj ve Fernandes, 2017). Hidroksil radikalının reaktivitesinin yüksek olması, seçici olmaması, üretimin basit oluşu, kısa ömürlü ve zararsız özelliğe sahip oluşu ayrıca kontrol hızının kontrol edilebilir oluşu İYY yöntemlerine büyük bir avantaj kazandırmıştır (Buthiyappan, vd., 2016). Bu yöntemler kolayca modifiye edilebilir ve pek çok sistem ile birleştirilebilir. Bu nedenle aşağıda daha detaylı olarak tartışılmıştır.

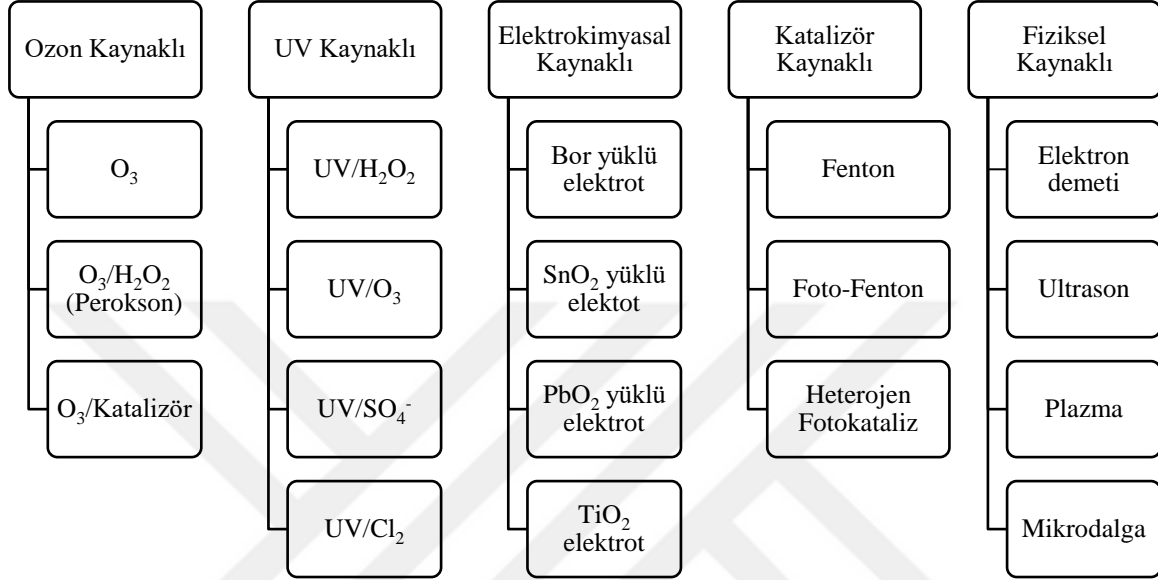
### 1.3. İleri Yükseltgenme Yöntemleri

Yeteri miktarda su kalitesini sağlamak amacıyla HO• radikalleri üretimini içeren ileri yükseltgenme yöntemleri ilk olarak 1980'lerde içme suyunun arıtımı için önerilmiştir (Glaze, 1987). İlerleyen zamanlarda ise dezenfeksiyon ve dekontaminasyon özelliklerine sahip klor, ozon, peroksit, permanganat, hipokloröz ve sülfat radikalleri gibi yükseltgenlerin ilavesi ile yükseltgenme yöntemleri zenginleştirilerek su ve sudaki atık organik ve inorganik kirleticilerin giderimde kullanılmıştır (Deng ve Zhao, 2015; Koç, 2013). Canlı yaşamının hayati fonksiyonlarını yerine getiremez hale gelmesine sebep olan birçok toksik materyalin sulardan gideriminde sınır değer altına düşmelerini sağlamak ya da tamamen yok etmek amacı ile günümüzde alternatif birçok İYY'lerden faydalanılmaktadır. Çeşitli İYY'ler arasında ozon, UV, elektrokimyasal, katalizör ve fiziksel kaynaklı olmak üzere literatürde birçok çalışma mevcuttur. İYY'ler kaynak ve alt grupları bakımından Tablo 2'de gösterilmiştir. Yıllardır yükseltgen ve dezenfektan olarak kullanılan ozon molekülü oldukça seçicidir ve özellikle atık sularda bulunan amin türevi bileşikler ya da fenol gibi elektronca zengin halkalara ve fonksiyonel gruplara saldırır (Merenyi, vd., 2010). Ozon molekülü sulu çözeltilerde HO• oluşumunu sağladığından

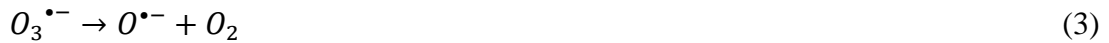


İYY'lerden biri olarak kabul edilir (Yao, vd., 2018; Bai, vd., 2018; Phattarapattamawong, vd., 2018; Wang, vd., 2014).

Tablo 2. Kullanılan İYY'lerin genel sınıflandırılması (Miklos, vd., 2018).



Ozon molekülünün yarılanma ömrü ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için sabit tabanlı gözenekli cam veya metaller, katı katalizörler, karıştırma, dağıtıcı ya da büyük balon kolonlar tarafından ozonun tutulma süresinin artışı gibi birçok teknik araştırılmıştır (Shahidi, vd., 2015). Oksijen ya da havanın elektrik deşarjı ile üretilen ozon alkali şartlarda kullanıldığından İYY'lerden biri olarak sınıflandırılır. Asidik ve bazik ortamlarda ozonun davranışı Eşitlik 1-3'deki gibidir (Shahidi, vd., 2015).



Yukarıdaki eşitliklerde görüldüğü üzere bazik pH'da ozon doğrudan hidroksil iyonuna (HO<sup>-</sup>) saldırarak hidroksil radikalini (HO<sup>•</sup>) oluşturur. Ozonun bulunduğu ortama katalizör ilavesi ile HO<sup>•</sup> üretimi hızlandırılır. Ozon ile katalizörün birleşmesi hem sıvı

fazda  $O_3$  adsorpsiyonunu hem de  $O_3$ 'den  $HO\bullet$  radikali üretimini artırmasını sağlar. Fe(II), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Cr(III) gibi geçiş metalleri, ZnO,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO_2$ , ve FeOOH gibi metal oksitler yanında  $ZrO_2/Al_2O_3$ ,  $Cu-Al_2O_3$ ,  $CeO_2/TiO_2$ ,  $TiO_2/Al_2O_3$ ,  $Cu-TiO_2$ , and  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  gibi metal oksit destekleri katalizör olarak kullanılmıştır (Khuntia, vd., 2016; Wang ve Chen, 2014; Nawrocki ve Kasprzyk-Hordern, 2010). Hidroksil ( $HO\bullet$ ), sülfat ( $SO_4^{\bullet-}$ ), klor ( $Cl\bullet$ ,  $Cl_2^{\bullet-}$ ,  $ClO\bullet$ ) ve amino radikali gibi reaktif radikallerin üretimi esaslı UV kaynaklı İYY'ler çeşitli kirleticilerin giderimi için kullanılmış çevre dostu ve verimli yöntemlerdir (Wu, vd., 2012). UV/ $H_2O_2$  ve UV/ $O_3$  yöntemleri literatürde atık su ve içme suyu arıtımında başarılı bir şekilde uygulandığı çok sayıda örnekleri mevcuttur (Zhong, vd., 2018; Li, vd., 2017(a); Kadir, vd., 2016; Qin, vd., 2015; Zhang, vd., 2015). Ozon ve hidrojen peroksit dışında  $SO_4^{\bullet-}$  ve  $Cl\bullet$  radikali oluşturmak için kullanılan diğer radikal öncüleri ayrıca literatürde yavaş yavaş kullanılmaya başlanmıştır. Klasik İYY'e alternatif olarak kullanılan  $SO_4^{\bullet-}$  radikali esaslı çalışmalar son zamanlarda çalışılmaya başlanmıştır. Yükseltgeme potansiyeli 2,6 V olan  $SO_4^{\bullet-}$  radikalinin yarılanma ömrünün  $HO\bullet$  radikalinin ömründen daha uzun olduğu literatürde bildirilmiştir (Khan, vd., 2016). Çünkü  $HO\bullet$  radikali hidrojen atomları ile reaksiyona girerken  $SO_4^{\bullet-}$  radikali ise elektron transfer reaksiyonlarını tercih eder (Olmez-Hanci ve Arslan-Alaton., 2013; Rastogi, vd., 2009). Sülfat radikalinin yükseltgeme özelliği kullanılarak farmasötikler (Yang, vd., 2016), nitrobenzen (Perez-Sicairoz, vd., 2015), sülfalon (Izadifard, vd., 2017), mantar sporları (Wen, vd., 2017) ve triton X-45 (Arslan-Alaton, vd., 2017) gibi birçok atık suda bulunan kirleticiler üzerinde yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur.

Bulunduğu ortamdaki hedef kirletici molekülleri yükseltgeyerek parçalayan UV aktif klor radikallerinin ( $Cl\bullet$ ,  $Cl_2^{\bullet-}$ ,  $ClO\bullet$  ve  $HO\bullet$ ) meydana gelmesini sağlayan UV/ $Cl_2$  umut vaat eden diğer bir İYY'dir. UV/Klor proseslerinde hem  $HO\bullet$  hem de reaktif klor türleri olan  $Cl\bullet$ ,  $Cl_2^{\bullet-}$  ve  $ClO\bullet$  radikalleri oluşur. Seçici olmayan hidroksil radikali ile karşılaştırıldığında 2,4-2,0 V standart indirgenme potansiyeline sahip bu klor radikalleri organik maddelere karşı seçici bir şekilde reaksiyona girer (Zhu, vd., 2018; Xiang, vd., 2016). Reaktif klor türleri  $HO\bullet$ 'den daha seçicidir ve bu yüzden daha çok elektronca zengin kirleticiler ile reaksiyona girmektedir (Fang, vd., 2014).

Fiziksel kaynaklı yükseltgenme teknikleri arasında, ultrason (Panda, vd., 2017; Eren, 2012; Pang, vd., 2011; Mahamuni, vd., 2010), plazma (Stratton, vd., 2015; Jiang, vd., 2014; Krause, vd., 2011), elektron demeti (Shao, vd., 2018; Sun, vd., 2016) ve mikrodalga yöntemleri (Lo, vd., 2018; Milh, vd., 2018; Lo, vd., 2017; More, vd., 2017; Yi, vd., 2014)

sayılabilir. Su arıtımında kullanılan diğer bir teknik ise elektrokimyasal yöntemlerdir. Yöntemin temelinde kullanılan bazı elektrotlar sınıflarına ve oksijen potansiyeline göre Tablo 3'te listelenmiştir.

Tablo 3. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde farklı anotlar üzerindeki oksijen potansiyelleri (Panizza ve Cerisola, 2009).

Elektrot	Sınıf	Oksijen Potansiyeli(V)	Ortam
RuO <sub>2</sub>	1	1,47	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
IrO <sub>2</sub>	1	1,52	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pt	1	1,60	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Grafit	1	1,70	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	2	1,90	0,25 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PbO <sub>2</sub>	2	1,90	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bor yüklü elmas	2	2,30	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

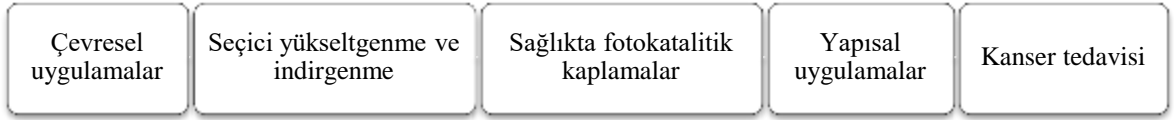
Aktif elektrotlar olarak 1.sınıf elektrotlarda hidroksil radikalleri transfer olmaksızın elektrottan elektronların göçü gerçekleşerek elektrot yüzeyi ile hidroksil radikali reaksiyona girerek moleküllerin yükseltgenmesi gerçekleşir. İkinci sınıf elektrotlar ise; aktif olmayan elektrotlardır ve hidroksil radikalleri elektrot yüzeyi ile etkileşmez, sadece yüzeye oldukça yakın moleküller ile doğrudan etkileşir (Barrera-Díaz, vd., 2014). Atık su arıtımı uygulamaları için elektrokimyasal ileri yükseltgenme yöntemleri son zamanlarda Chaplin ve arkadaşları (2014) tarafından detaylandırılmıştır. Temel elektrotlar olarak ikinci sınıf elektrotlar SnO<sub>2</sub> (Zhuo, vd., 2011), PbO<sub>2</sub> (Fernandes, vd., 2014), RuO<sub>2</sub> (Quan, vd., 2013), bor yüklü elmas (Chaplin, vd., 2013), TiO<sub>2</sub> yüklü (Bejan, vd., 2009) tercih edilmiştir. Bununla birlikte bor yüklü elmas elektrotları, diğer elektrotlara kıyasla nispeten düşük üretim maliyetleri ve anodik polarizasyon altında elmas tabakanın yüksek kararlılığı nedeniyle en çok uygulanan elektrokimyasal yükseltgenme metodudur.

Literatürde atık su arıtımı üzerine bu kadar çeşitli yöntemler ve çalışmalar mevcut olmasının yanı sıra katalizör kaynaklı İYY en çok araştırılanlarıdır. Bunlar Fenton, Foto-Fenton ve UV/katalizör sistemleridir. Katalizör olarak demir destekli metalik demir (Fe<sup>0</sup>), goethit ( $\alpha$ - FeOOH, demir oksit hidroksit), hematit ( $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kullanılır (Koç, 2013). Fe tuzlarının kullanıldığı Fenton prosesi kirletici maddeleri CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve inorganik tuzlar gibi toksik olmayan bileşiklere kadar

parçalayabilir (Rivas, vd., 2003). Bu işlem  $Fe^{2+}$  (ferröz) tuzunun ve  $H_2O_2$ 'in asitli ortamda reaksiyonu ile son derece reaktif ve kısa ömürlü  $HO\bullet$  üretimine dayanmaktadır (Buthiyappan, vd., 2016; Lucas ve Peres, 2007). Ayrıca ferröz iyonun hidrojen peroksit ile reaksiyonundan ferrik iyon ( $Fe^{3+}$ ) açığa çıkar. Fenton yönteminde ferröz iyonun yerini ferrik iyon aldığı Fenton benzeri sistemler olarak adlandırılır.  $Fe^{2+}$  düşük peroksit derişimlerinde daha verimli iken  $Fe^{3+}$  içeren reaksiyonlar daha yüksek derişimlerde tercih edilir (Watts ve Teel, 2005). Foto-Fenton reaksiyonlarında ise katalizör olarak  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$ 'nin bulunduğu ortamın asit olmaksızın UV ışın yardımı ile ışınlanması sonucunda oluşan  $HO\bullet$  radikalleri üzerine kurulu bir tekniktir (Kortangsakul ve Hunsom, 2010). Foto-Fenton ve Fenton benzeri işlemlerin organik bileşiklere doğrudan saldıran yüksek değerlikli demir ara maddelerinin üretimi yoluyla reaksiyon hızını arttırdığı kanıtlanmıştır (Buthiyappan, vd., 2016). Fenton reaksiyonları; atık su, tekstil boyası, ilaç, petrol, zeytinyağı işleme atıkları, kağıt ve deri endüstrileri gibi farklı kaynaklardan gelen atık suları kısa sürede tamamen mineralize etme yeteneğine sahiptir (Buthiyappan, vd., 2016). Atık su arıtımında kullanılan yükseltgenme yöntemlerinden biri de ışınlama kaynağı beraberinde fotoaktif katalizörün kullanılarak reaktif  $HO\bullet$  radikallerinin oluştuğu Heterojen Fotokataliz'dir. Bu tez konusuyla doğrudan bağlantılı olan bu yöntem bir sonraki bölümde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

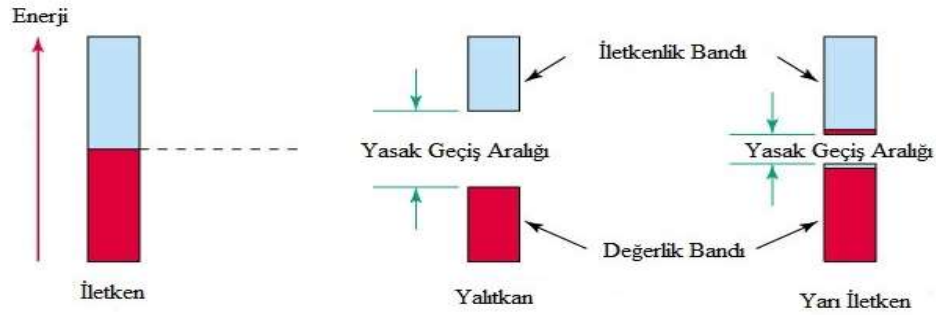
#### **1.4. Heterojen Fotokataliz**

Heterojen fotokataliz, bir yarı iletken varlığında fotokimyasal reaksiyonların hızlandırılması olarak tanımlanabilir. Fotoaktif yarı iletken ve UV (400-200 nm) ışının birlikte çalışmasına bağlı olarak sudaki toksik, inatçı, giderimi zor klorlu bileşenlerin ve organik/inorganik materyallerin parçalanması için geliştirilmiş popüler bir yöntem olarak literatürde bulunmaktadır. Heterojen fotokataliz çevresel, tıbbi ve yapısal uygulamalarda sıklıkla yer almaktadır. Ayrıca su arıtımının yanı sıra gaz fazı kirleticilerin gideriminde de kullanılan çevre dostu bir yöntemdir (Byrne, vd., 2015; Spasiano, vd., 2015). Şekil 1'de heterojen fotokatalizin uygulama alanları yer almaktadır.



Şekil 1. Heterojen fotokatalizin potansiyel uygulama alanları (Ahmed ve Haider, 2018).

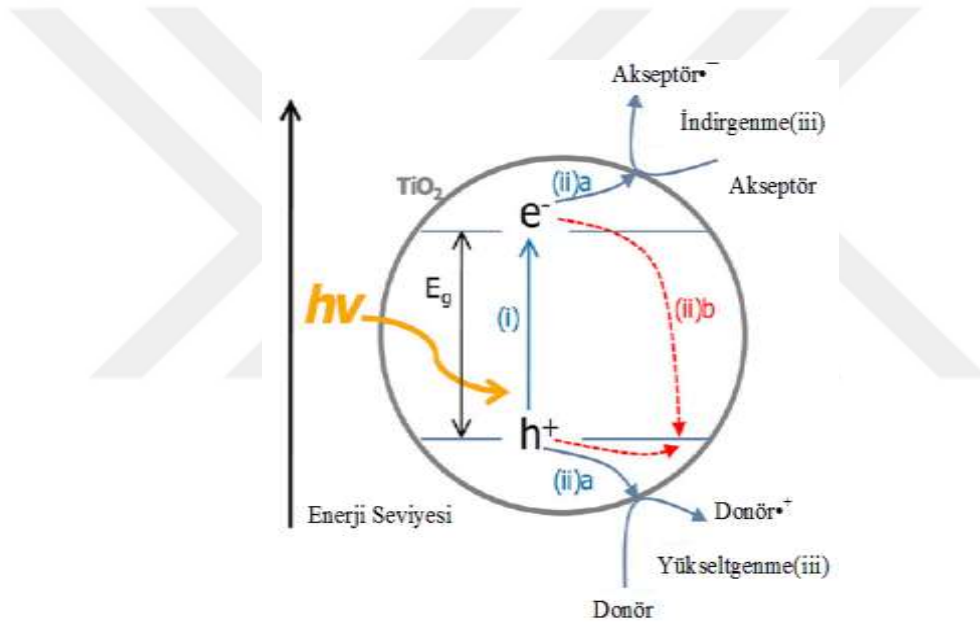
Heterojen fotokatalizin işlevini tam olarak yerine getirebilmesi için yarı iletken bir materyale ihtiyaç duyulur. Bunun için uyarıcı bir etken olmaksızın yalıtkan özellik gösteren ısı, ışık, magnetik etki, gerilim gibi enerji kaynakları ile temas ettiğinde değerlik bandındaki elektronları iletkenlik bandına geçen yarı iletken maddeler tercih edilir. Elektriksel anlamda iletken olması istenen materyale dış bir güç uyguladığında üç tür enerji bandı gözlemlenir (Koç, 2013). Şekil 2’de geçişler gösterilmiştir.



Şekil 2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait yasak geçiş aralığı.

TiO<sub>2</sub> polimorflarının kristal yapısı, her bir Ti<sup>4+</sup> iyonunun altı tane O<sup>2-</sup> iyon oktahedronu ile çevrelenmesiyle oluşmuş TiO<sub>6</sub> oktahedral zincirleri şeklindedir (Etacheri vd., 2015). TiO<sub>2</sub>'nin valans bandı oksijenin 2p orbitalinden iletkenlik bandı ise Ti 3d orbitalinden oluşmaktadır (Daghrir, vd., 2013). Heterojen fotokatalizde etkili olan yarı iletken katalizörlerde elektronik geçişler "Band Teorisi" ile ifade edilmektedir. Band teorisine göre, yarı iletkende düşük enerjili band ve yüksek enerjili band E<sub>B<sub>G</sub></sub> ile ifade edilen yasak geçiş ile birbirinden ayrılmış durumdadır. Bu yasak geçiş enerjisine eşit ya da ondan daha büyük bir enerjiye sahip ışın ile yarı iletken yüzeyi ışınlandığında değerlik bandında (DB) bulunan elektronlar uyarılır ve oldukça kısa bir süre içerisinde iletkenlik bandına (İB) göçü gerçekleşir. Bu geçiş esnasında DB’de pozitif çukur (h<sup>+</sup><sub>DB</sub>) oluşur iken İB’de elektronca zengin bölgeler (e<sub>IB</sub><sup>-</sup>) meydana gelir ve elektron-çukur çifti olarak tanımlanır. Bu h<sup>+</sup> ve e<sup>-</sup> çifti oldukça kararsız olduğundan yeniden birleşerek kararlı yapıya

geçerler. Yarı iletkenin yüzeyi belirli enerjiye sahip ışına maruz bırakıldığında bu aktif iki boşluk yüzeydeki su ve oksijen ile reaksiyona girer iken HO•, hidroperoksil radikali (HO<sub>2</sub>•), süperoksit (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>) gibi farklı yükseltgeyici türleri oluşturur (Descorme, 2017). Bir yarı iletken üzerinde meydana gelen süreçler Şekil 3'de gösterilmiştir. Belirli bir enerjiye sahip ışın ile yarı iletken uyarıldığında değerlik bandından bir elektronun iletkenlik bandına geçişi yani h<sup>+</sup> ve e<sup>-</sup> çiftinin oluşumu (i), meydana gelen fotoaktif bölgelerin yüzeyden ayrılması ve göçü (ii-a), yüzeyde gerçekleşecek reaksiyonlar (iii), 10<sup>-15</sup> s gibi kısa bir süre içerisinde yüklerin yeniden birleşmesi olarak (ii-b) fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar sıralanabilir (Ahmed ve Haider, 2018; Leary ve Westwood, 2011).



Şekil 3. Bir yarı iletken üzerinde meydana gelen fotokatalitik mekanizmalar (Leary ve Westwood, 2011).

Yarı iletken materyal yüzeyinin ışın ile uyarılması ile oluşan h<sup>+</sup> ve e<sup>-</sup> çukurlarının yeniden birleşmesi bir şekilde engellenir ya da katalizör yüzeyinde tutulursa bir seri zincir reaksiyonlarını başlatır. Bu reaksiyonlar sıralanırsa;



Öncelikle yarı iletken fotokatalizör yüzeyinin bir foton kaynağı ile uyarılıp elektronlarla dolu değerlik bandından elektronların boş iletkenlik bandına göçü sonrasında arkasında  $h^+$  ve  $e^-$  boşluklarını bırakması ile zincir reaksiyonları başlatılır (4).



İlerleyen zincir reaksiyonlarında oluşan bu pozitif ve negatif çukurlarda indirgenme yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşerek toksik kirleticilerin parçalanmasında önemli aktif türler olan  $HO^\bullet$  ve  $O_2^{\bullet-}$  radikallerinin üretimi gerçekleşir. Değerlik bandında oluşmuş  $h^+$ , ortamda mevcut olan  $H_2O$  molekülünü yükseltgeyerek  $HO^\bullet$  radikali oluştururken eş zamanlı bir şekilde iletkenlik bandındaki  $e_{iB}^-$  ise katalizör yüzeyindeki adsorplanmış olan moleküler oksijeni indirgeyerek  $O_2^{\bullet-}$  radikalini oluşturur (5, 6). Bu radikaller fotokatalitik olarak su kirliliğine sebep olabilecek her türlü materyali parçalamakta görevlidir.

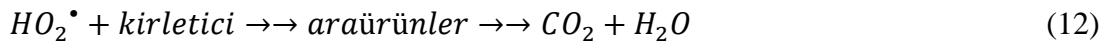
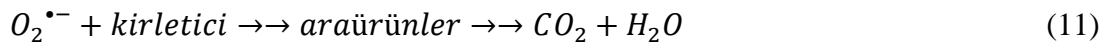
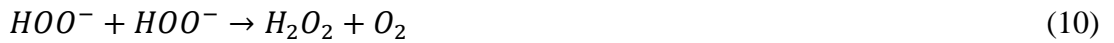
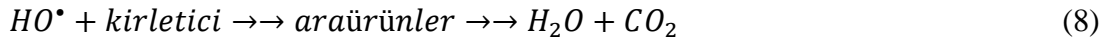
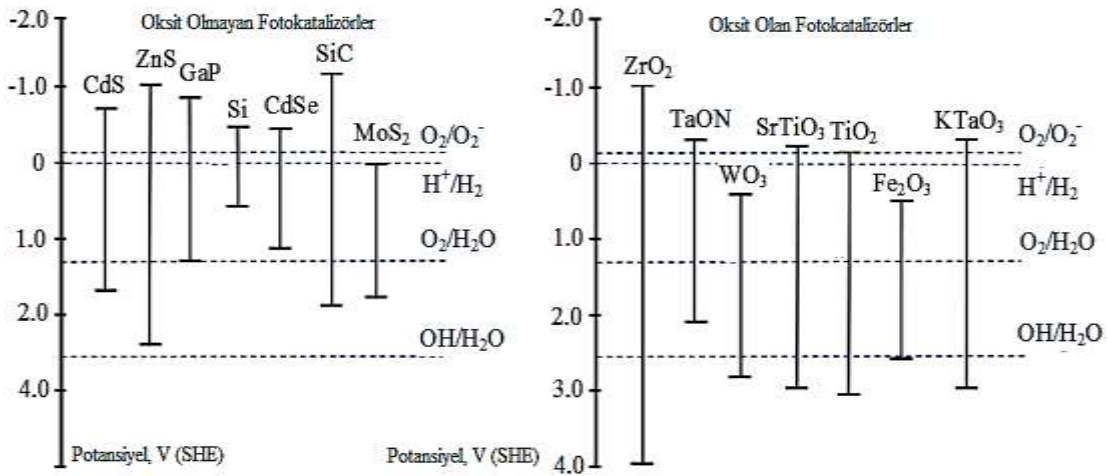


Foto uyarılma sonucu oluşan elektron boşlukları yüzeydeki su molekülünü parçalayarak pozitif hidrojen katyonunu ve hidroksil iyonlarını oluşturur. Bu iyonlar ardından yüksek yükseltgeme gücüne sahip hidroksil radikallerin oluşmasına neden olur (7). Tepkime (9)'da görüldüğü gibi açığa çıkan  $O_2^{\bullet-}$  radikali ayrıca  $H^+$  iyonları ile tepkimeye girerek  $HO_2^\bullet$  oluşumuna katkıda bulunur ve oluşan bu radikalik tür tepkime 12 üzerinden fotokatalitik giderimi güçlendirir. Yüksek enerjiye sahip reaktif radikal türleri

sonunda kirleticiler ile reaksiyona girerek ara ürünler üzerinden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , halojenürler, mineral asitler ve tuzlara kadar ayrıştırır (eşitlik 8, 11, 12) (Carp, vd., 2014).

Heterojen fotokataliz yönteminde ana unsur katalizör olup üzerine gönderilen ışığı bünyesinde hapsederek yüksek enerjili aktif bir duruma dönüşür. Literatürde mevcut oksit olan ya da olmayan katalizörler Şekil 4’de gösterilmiştir. Bu kadar çok katalizör arasında yaygın olarak  $\text{TiO}_2$  (Copete-Pertuz, vd., 2018),  $\text{ZnO}$  (Behnajady, vd., 2007),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Jaafarzadeh, vd., 2018),  $\text{SnO}_2$  (Enesca, vd., 2016),  $\text{WO}_3$  (Sudrajat ve Babel, 2016),  $\text{ZrO}_2$  (Moradi, vd., 2016) gibi metal oksit katalizörleri  $\text{CdS}$  (Makama, vd., 2017) ve  $\text{ZnS}$  (Zhou ve Guzman, vd., 2016) öne çıkmaktadır (Ahmed ve Haider, 2018; Gogate ve Pandit, 2014). Kullanılacak katalizör; bulunduğu ortamda kalıcı bir şekilde bozunmadan kalmalı, aktivitesini korumalı, yüzey alanı büyük olmalı, yüzeyinde kirleticileri tutabilme özelliği olmalı ve fotokatalizde açığa çıkan güçlü yükseltgen türlere karşı dirençli olmalıdır (Srikanth, vd., 2017). Bahsedilen fotokatalizör yanında fotokataliz sınıfının çok değerli bir diğer materyali grafen oksittir. Doğada grafen oksitin hidrofilik yapıda oluşu ile sayısız uygulamalarının dışında fotokataliz özelliğinin bir arada işleyişi su arıtım yöntemlerinde yüksek verimlilik göstermesini sağlar (Kochameshki, vd., 2017). Son yıllarda ise fotokatalizör malzemeler geliştirilerek boyut özelliklerine göre çeşitli nanopartiküller, kuantum dotlar (Chan, vd., 2017) yer alırken tek boyutlularda nanoçubuklar (Liu ve Aydil, 2009), nanotüpler (Li, vd., 2014), nanoşeritler (Shaban, vd, 2018) üretilmiştir. Bütün bu özelliklere rağmen yarı iletkenler arasında stabilite, oksidatif güç, çevresel uygulamalar ve enerji dönüşüm süreçleri açısından en iyi yarı iletkenin  $\text{TiO}_2$  olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 4. Fotokatalizde kullanılan oksit olan ve olmayan çeşitli fotokatalizörlerin yasak geçiş enerjileri (Waldmann ve Paz, 2016).



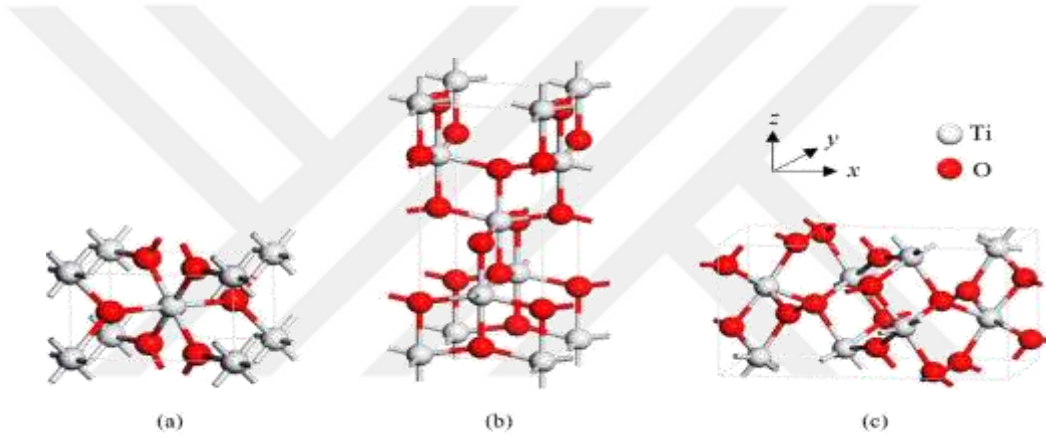
Çevre dostu oluşu, toksik olmama, termal ve foto kararlılığının yüksek olması, laboratuvar şartlarında kolaylıkla sentezlenebilmesi, hidrofilik bir yüzeye sahip oluşu, dayanıklılığı, kimyasal ve biyolojik olarak inert oluşu ve ucuz oluşu açısından  $TiO_2$  özel bir yere sahiptir.

### 1.5. Titanyum Dioksit ( $TiO_2$ )

Doğada saf olarak bulunan ve genellikle demir titanyum oksit cevherlerinden ( $Fe_3TiO_3$ ) elde edilen titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) yaygın olarak gıda sektöründe E171 gıda katkı maddesi olarak nem tutucu ve pigment olarak kullanılmaktadır. Geçiş metal oksit ailesine ait doğal mineral  $TiO_2$  boya endüstrisinde parlak beyaz pigment olarak kullanılmasının yanı sıra kozmetik sektöründe (ruj, krem, diş macunu, merhem) güneş kremlerinde UV-A ve UV-B ışınlarını engellemek için jelatin kapsüller, tablet kaplama ve şurup gibi farmasötik ürünlerde de yerini almaktadır. Yüksek refraktif indekse ( $n=2,4$ ) sahip olan  $TiO_2$  pigmentleri opak hale getirmek için endüstride opaklaştırıcı olarak tercih edilmektedir.  $TiO_2$ , yükseltgen ve hidroliz özelliklerinden dolayı fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Fotokatalizör olarak suyu hidrojen ve oksijene elektrolitik olarak ayrışma verimini artırabilir ve nanopartikül formunda elektrik üretebilir. Işık yayan diyotlar, sıvı kristal ekranlar ve plazmalar için elektrot olarak kullanılır. Titanyum dioksit ultraviyole ışınlar ile temas edildiğinde kendi yüzeyini temizleyen ve dezenfekte edici özellikler gösteren ince kaplamalarda da kullanılır. Bu denli çeşitli alanlarda kullanılmasının yanı sıra enerji sektöründe, havacılık ve uzay aracı kaplamalarında da yer almaktadır. Ayrıca verimli foto iletkenliği, kolay elde edilebilmesi, pahalı olmaması, kimyasal yapısının kararlılığı, biyo uyumluluğu, fiziksel, optik ve elektrik iletkenliğinden dolayı çalışmalarda sıklıkla tercih edilen bir yarı iletkendir.  $TiO_2$  temelli fotokatalitik sistemler istenmeyen toksik organik kirleticilerin parçalanmasında, kirlenmiş hava ve sudan zararlı materyallerin uzaklaştırılmasında, tehlikeli mikroorganizmaların ve kanserli hücrelerin öldürülmesinde kullanılmaktadır (Macwan, vd., 2011).

Titanyum dioksitin yaygın olarak bilinen anataz (tetragonal), rutil (tetragonal) ve brokit (ortorombik) olmak üzere üç kristal yapısı bulunmaktadır (Mital ve Manoj, 2011). Şekil 5’de titanyum dioksitin kristal fazlarına ait yapılar gösterilmiştir. Bu yaygın formlar haricinde  $TiO_2$  (B)(monoklinik) ve rutil fazdan sentezlenmiş yüksek basınç formları mevcuttur. Bunlar  $PbO_2$  yapısına sahip  $TiO_2$  (II) ve hollandit yapıları  $TiO_2$

(H)(monoklinik)'dir (Mital ve Manoj, 2011).  $\text{TiO}_2$  kristal yapılarının ayırt edici fizikokimyasal özellikleri, şekilleri, boyutları ve kendi içsel elektronik yapılarının farklı oluşu kristal yapıların farklı oluşuna sebep olmuştur (Ghosh ve Das, 2015). Fotokataliz çalışmalarının çoğunda fotokatalitik aktivitesinin yüksek oluşundan dolayı anataz formu tercih edilmektedir. Negatif iletkenlik bandı potansiyelinin yüksek oluşu, yüzey alanının büyük oluşu, toksisitesinin olmaması ve fotokimyasal olarak kararlı oluşu popülaritesini artırmaktadır (Macwan, vd., 2011). Işık altında yüksek uyarılma gücüne sahip anataz  $\text{TiO}_2$  atık su giderimi yanında havanın, suyun saflaştırılması ve ayrıştırılması gibi birçok çevresel uygulamalar ve enerji üretiminde fotokatalitik materyal olarak üstünlük sağlamaktadır.



Şekil 5.  $\text{TiO}_2$  yarı iletkenlerine ait kristal formları:a) rutil b) anataz c) brokit (Samatad, vd., 2016).

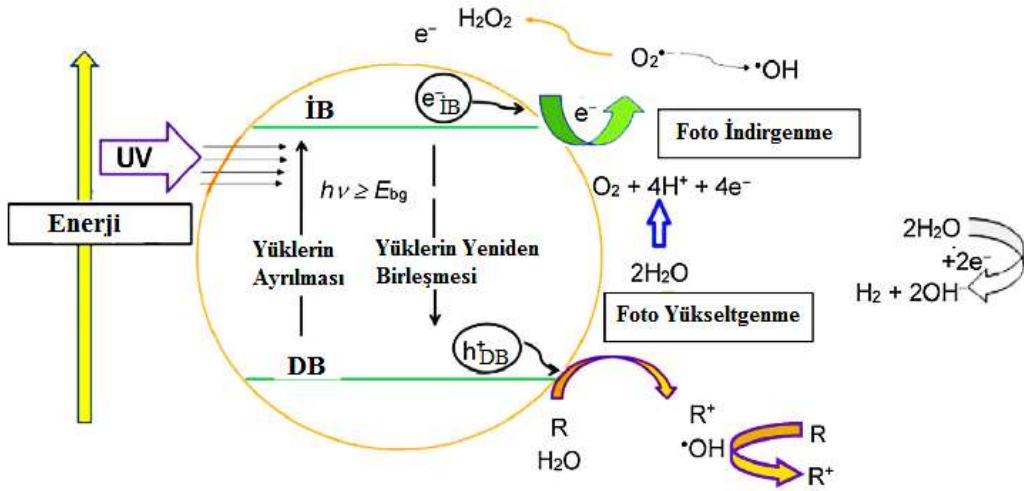
Rutil termodinamik olarak en kararlı fazdır. Yarı kararlı anataz ve brokit 600-800 °C civarında tavlandığında daha kararlı rutile dönüşebilir (Segura ve Brillas, 2017). Ayrıca anataz ve brokit yapıların belirli partikül boyutuna sahip olduğunda rutil faza dönüştüğü rapor edilmiştir (Zhang, vd., 2000). Anataz ve rutil faz arasında çok küçük enerji farklılıkları olmasına rağmen (~2-10 kJ/mol) 0 °K'de anataz faz rutil fazdan çok daha aktiftir. Anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin artan foto reaktivitesi hidroksilasyon seviyesinin yüksek, oksijen adsorplama kapasitesinin düşük ve hafif yüksek Fermi enerji seviyesi yüzündendir (Tanaka, vd., 1991). Ayrıca anataz yapı elektron mobilitesi, düşük dielektrik sabiti ve düşük yoğunluğu sebebiyle fotokatalitik ve güneş pilleri gibi uygulamalarda da tercih edilir (Carp, vd, 2004). Yapılan birçok fotokataliz çalışmalarında anataz fazın rutil faza kıyasla daha uygun kafes yapısının oluşu ile etkin olduğu görülmüştür. Ticari olarak kullanılan

Degussa P25 (evonik, aeroxide)  $\text{TiO}_2$  anataz ve rutil karışımından oluşmaktadır (70:30, 80:20, anataz:rutil).

Tablo 4.  $\text{TiO}_2$ 'nin yaygın kristal formlarının özellikleri

Özellikler	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Kafes sabiti (Å)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
Uzay grubu	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Molekül/hücre	2	2	4
Hacim/molekül (Å <sup>3</sup> )	32,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	4,13	3,79	3,99
Ti-O band uzunluğu(Å)	1,949 (4) 1,980 (2)	1,937 (4) 1,965 (2)	1,87-2,04
O-Ti-O band açısı	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0°-105°

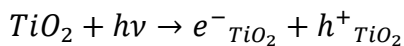
n-Tipi bir yarı iletken olan  $\text{TiO}_2$ 'nin yasak enerji aralığının (anataz:3,23 eV, rutil:3,02 eV, brokit:3,14 eV) birçok katalizörler ile karşılaştırıldığında uygun enerji farkına sahip olması fotokatalitik araştırmalarda güneş ışığının UV bölgesinden etkilenmesine neden olur. Bu sebepten 3,2 eV enerji seviyesine sahip anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin yakın UV bölgesine denk gelen <385-388 nm'den daha düşük dalga boylu ışınlar ile rutilin ise < 415 nm foto uyarılabilmesi demektir (Ahmed ve Haider, 2018; Pelaez, vd., 2012). Sahip olduğu yasak geçiş enerjine eşit ya da daha büyük bir ışın kaynağının  $\text{TiO}_2$  yarı iletkeninin üzerine düşürülmesi ile fotokatalitik süreç başlar ve bu reaksiyonlarda aktif rol alan  $h^+$  ve  $e^-$  boşlukları oluşması ile katalizör yüzeyine ulaşarak giderimde etkin görev almaya başlar (Şekil 6).



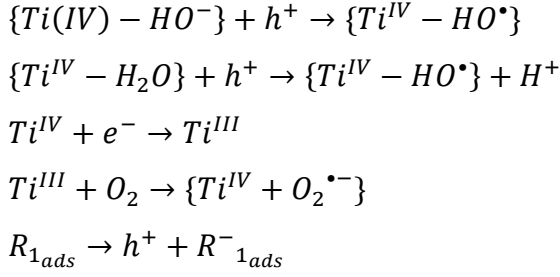
Şekil 6. UV ışınları ile uyarılmış  $TiO_2$  yarı iletken üzerinde meydana gelen fotokatalitik tepkimeler (Daghrir, vd., 2012)

$TiO_2$  kaynaklı fotokatalizde yarı iletkenin yaklaşık olarak 387 nm'den daha düşük ışının düşürülmesi absorpsiyonu değerlik bandında  $h^+_{DB}$  çukurlarının oluşumuna sebep olan bir elektronun iletkenlik bandında  $e^-_{İB}$  çukurlarının üretilmesini sağlar. Yük taşıyıcıları olarak tanımlanan çukurlar  $TiO_2$  kafesindeki  $Ti^{3+}$  ve  $O^-$  boşluklarında tutulabilir ya yeniden birleşerek kararlı hale geçer ya da enerjiyi yayabilir. Fotokatalizde bu yük taşıyıcılarının yüzeye göç etmesi ve redoks tepkimelerini başlatması beklenir. Bir hayli güçlü yükseltgen olan pozitif çukurlar yüzeydeki suyu  $HO^-$  iyonuna ya da  $HO\cdot$  radikale yükseltgeyerek oluşan radikaller organik/inorganik türlerin zararsız su, karbon dioksit, tuzlar gibi ürünlere parçalanmasını sağlar. Aynı zamanda iletkenlik bandındaki elektronlar ise  $TiO_2$  yüzeyinde adsorplanmış oksijen molekülü tarafından tutulur ve süperoksit anyonunun ( $O_2\cdot^-$ ) oluşması için indirgenir. Bu süperoksit anyonu ayrıca  $H_2O_2$  ve  $HO_2\cdot$  radikallerinin oluşumu aracılığıyla  $HO\cdot$  radikallerinin oluşumuna katkıda bulunur.  $TiO_2$  üzerinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir (Teh, vd., 2017).

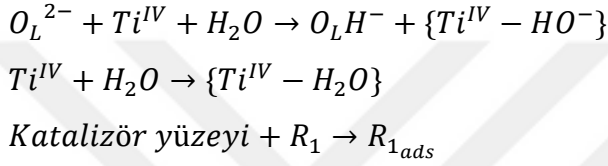
(i) Işın kaynağı ile  $TiO_2$ 'nin uyarılması



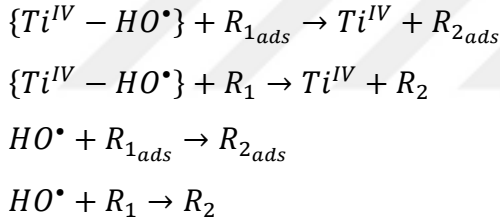
(ii) Yüklerin Ayrılması



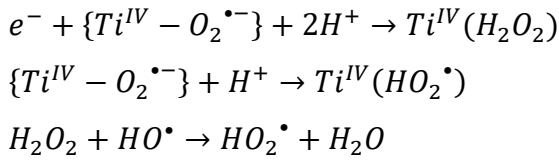
(iii) Katalizör yüzeyinde oksijen, su ve organik kirletici gibi türlerin adsorplanması



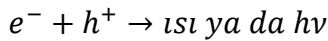
(iv) Hidroksil radikalleri ile reaksiyon



(v) Diğer radikaller ile reaksiyon



(vi) Yüklerin yeniden birleşmesi



Reaksiyonlarda  $R_1$  kirleticiyi  $R_{1ads}$  ise adsorplanan kirleticiyi ifade etmektedir.

Nano boyutlu  $TiO_2$  birçok avantaja sahip olmasına rağmen pratik uygulamalarda bulunduğu ortamdan katalizörü uzaklaştırmak oldukça zordur. Bu ayırma zorluğunu

çözmek için araştırmacılar TiO<sub>2</sub> katalizörünü cam (Shen, vd., 2012), toprak (He, vd., 2016), polimer (Gilja, vd., 2017), aktif karbon (Ruliza, vd., 2018), kil (Szczepanik, 2017), grafen, (Liu, vd., 2016), zeolit (Ihos, vd., 2018) ve seramik (Lv, vd., 2017) gibi destek madde üzerine tutturmayı denemişlerdir. TiO<sub>2</sub>'nin yasak geçiş aralığının 3,2 eV olması değerlik bandında bulunan elektronları uyaracak ışın kaynağının yüksek enerjili olması bu uyarılmanın  $\lambda < 387$  nm'den daha küçük ışınlar ile gerçekleşebileceği anlamına gelir. (Ibhadon ve Fitzpatrick, 2013). Bu dalga boyu aralığındaki ışınlar dünyaya ulaşan ışınların %2,5-3,5'unun arasında olduğundan katalizör bundan fazlasını kullanamaz (Waldmann ve Paz, 2016) ve dolayısıyla UV ışınları üretmek oldukça maliyetlidir. Ayrıca fotokataliz boyunca e<sup>-</sup> ve h<sup>+</sup> birleşme oldukça kısa sürede gerçekleştiğinden birçok katalizöre kıyasla üstünlük göstermesine rağmen çevresel uygulamalarda kirleticilerin fotokatalitik giderimi oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesini etkileyen bu dezavantajları bertaraf edilmesi için birbirinden farklı modifikasyon teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikler yüzey alanını ve gözenek sayısını artırma gibi ya morfolojik modifikasyonlar ya da herhangi bir katkı materyalin TiO<sub>2</sub> yapısını eklenerek kimyasal modifikasyon yapma şeklinde özetlenebilir. Bu teknikler maddeler halinde aşağıda sıralanmaktadır.

a) N, F, C, S, I, P, F ve B gibi ametal ile modifikasyon:Katkı maddesi olarak bu türlerin (Fang, vd., 2017; Islam, vd., 2017; Chen, vd., 2015) p orbitalleri ile oksijenin 2p orbitalleri karışarak değerlik bandını hafifçe yukarıya kaydırıp yasak geçişin düşmesini sağlar (Park, vd., 2006). Metal katyonlarının aksine elektron çukur bölgelerin birleşme bölgelerin oluşumu muhtemel olarak daha küçük olduğu için TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesinin zenginleşmesi daha fazladır (Meng, vd., 2007).

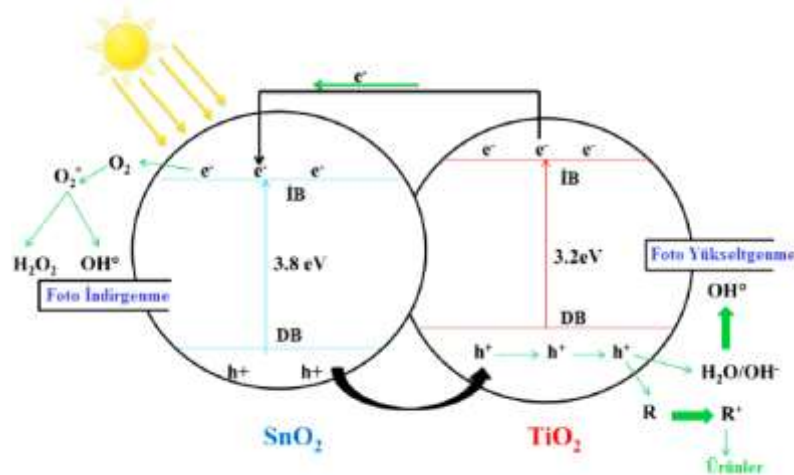
b) Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> gibi geçiş metalleri (Venkataswamy, vd., 2018; Prasoporn, vd., 2018; Nasserı, vd., 2018; Wu, vd., 2018(a)) ile modifikasyon:Geçiş metali iyonları bir yarı iletkenin bant aralığı içinde ek enerji seviyeleri sağlayabilir. Bu enerji seviyelerinin birinden iletkenlik bandına elektron transferi modifiye olmamiş yarı iletkenden daha düşük enerjili ışın gerektirir (Mital ve Manoj, 2011). Geçiş metalleri ile TiO<sub>2</sub>'nin yüklenmesi TiO<sub>2</sub>'nin absorsiyon bandını UV bölgeden görünür bölgeye (kırmızıya) kaydırmaktadır. Bunun güneş ışığı altında fotokatalizör verimliliğinde büyük bir artış sağladığı rapor edilmiştir (Ibhadon ve Fitzpatrick, 2013).

c) Pt, Pd, Ag, Au ve Ni gibi soy metaller ile modifikasyon:Bu soy metallerin Fermi düzeyleri TiO<sub>2</sub> yarı iletkeninkinden daha düşük olduğundan foto uyarılan elektronlar yarı

iletkenin iletkenlik bandından üzerinde tutunan metal partiküle göç ederken  $h^+$  çukurlar  $TiO_2$  üzerinde kalır. Bu durum elektron çukur birleşmesini büyük oranda azaltarak yüksek fotokatalitik aktivite ve ayırmada verim sağlar. Bu metal partiküllerin boyutu 2,0 nm'den daha düşük olduğunda metal yüklenmiş  $TiO_2$  istisnai katalitik davranışlar sergilemektedir (Turner, vd., 2008). Diğer taraftan çok yüksek konsantrasyonda metal yüklemesinin  $TiO_2$ 'in ışın absorpsiyonunu azalttığı, metal partikülleri elektron-çukur birleşme merkezi haline geldiği ve bunun sonucu olarak düşük bir fotokatalitik verim ile sonuçlandığı belirtilmiştir (Sakthivel, vd., 2004).

d) Birden fazla metal atomunun yüklenmesi:  $TiO_2$ 'in birden fazla metal atomları ile yüklenmesi "codoped" yüklerin efektif bir şekilde ayrılması için tercih edilen bir yöntemdir (Benjwal, vd., 2018; Nyamukamba, vd., 2018; Wan, vd., 2018; Huang, vd., 2017). Bu tür yüklemelerde metal atomlarından biri  $h^+$  için tuzak olarak görev yaparken diğer metal atomu ise  $e^-$  için tuzak görevi yaparak yüzeyler arası yük transferini geliştirir ve redoks tepkimelerinin hızını artırır (Chen, vd, 2009).

e) Başka bir yarı iletkenin  $TiO_2$ 'e eklenmesi: Bu yöntemle katalizörün etkinliğinin artırılması yönünde birçok çalışma mevcuttur. Birden fazla yarı iletken bir arada bulunmasına dayalı yarı iletken sistemler yüklerin ayrılmasını hem kolaylaştırdığından hem de foto uyarılma için gerekli enerji aralığını artırdığından hem gaz hem de sıvı fazlarda oldukça iyi fotokatalitik aktivite göstermektedir (Şekil 7).



Şekil 7.  $TiO_2$  katalizörünün bir başka yarı iletkenle modifikasyonundaki yük aktarımı (Daghrir, vd., 2013).

Kullanılan yarı iletken partiküllerin geometrisi, yüzey yapısı, partikül boyutu elektron transferinde ayrıca büyük bir rol oynar. Literatürde ZnO (Gholami, vd., 2016), CdS (Zhou, vd., 2017), WO<sub>3</sub> (Macias-Tamez, vd., 2017), SnO<sub>2</sub> (Zhou, vd., 2014), MoO<sub>3</sub> (Bai, vd., 2015), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chang, vd., 2017) gibi birçok yarı iletken katkılı TiO<sub>2</sub> kompozitleri ile yapılan çalışmalar rapor edilmiştir.

Konjuge materyaller ile yüzey hibridizasyonu ise fotokatalizde yük taşıyıcılarının göçünü hızlandırdığından TiO<sub>2</sub> modifikasyonunda mükemmel bir adaydır. Modifikasyon materyalleri olarak hidroksi apatit (Ono, vd., 2011), C<sub>60</sub> (Mu, vd., 2010), grafit (Wu, vd., 2015), ve konjuge polimerler (Petroff, vd., 2017) üzerinde çalışmalar da yapılmıştır.

TiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün görünür bölge ışınlarından daha fazla faydalanabilmesi için metal, ametal, soy metal, çoklu metal yüklenmesi, kompozit yarı iletkenler gibi modifikasyon teknikleri literatürde çokça çalışılmasının yanı sıra son zamanlarda katalizör yüzeyinin organik/inorganik boyalar vasıtasıyla modifikasyonu ile TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesi artırmak adına yenilikçi yöntemler yer almaktadır. TiO<sub>2</sub>'nin daha uzun dalga boylu ışınlara duyarlı hale gelmesinde duyarlaştırıcı (sensitizer) olarak adlandırılan bu boyalar yasak geçiş aralığını düşürerek boya üzerinden elektron aktarımı aracılığı ile TiO<sub>2</sub> katalizörünün kuantum verimini artırmaktadır.

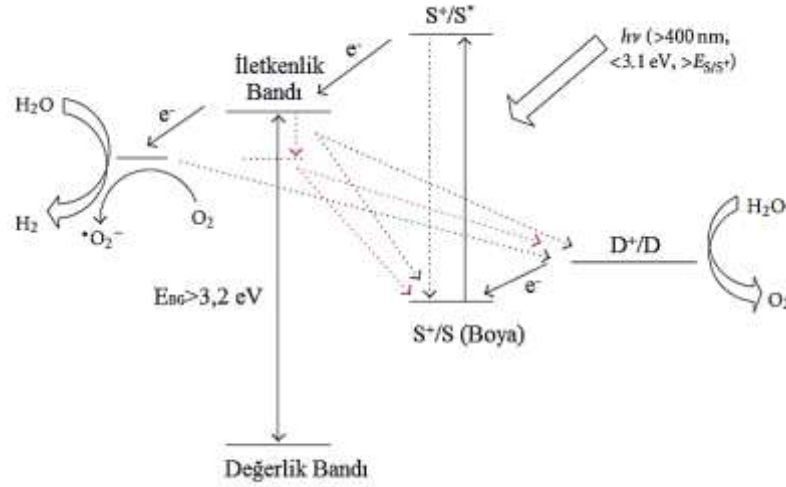
### **1.6. TiO<sub>2</sub> Fotokatalizörünün Boyar Maddeler ile Duyarlaştırılması**

Dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınlarının ve TiO<sub>2</sub> katalizörünü uyaracak ışının enerjisi gün ışığının tamamının yaklaşık %5'inden daha da küçüktür. Ayrıca foto uyarılmış elektron ve çukurların birleşme hızının yüksek oluşu fotokatalitik uygulamaları kısıtlayan iki engeldir. Fotokatalitik çalışmalar sırasında ucuz, bol görünür bölge ışınlarından faydalanmak ve enerji dönüşüm verimi artırmak için boyar madde temelli foto duyarlaştırma alternatif ve yenilikçi bir seçenektir. Yarı iletken üzerinde elektrostatik, hidrofobik ya da kimyasal etkileşimler ile adsorbe olan boyar maddenin uyarılması ile TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandına elektron aktarabilir (Kathiravan, vd., 2009). Duyarlaştırıcı olarak yaygın bir şekilde organik, inorganik, koordinasyon metal kompleksleri kullanılmıştır. Ru(II), Fe(II) ve Os(II) gibi d<sup>6</sup> kompleksleri oluşturan geçiş metalleri görünür bölge boyunca yük aktarımı gerçekleştirir (Polo, vd., 2004). Kumarin (Athanas, vd., 2018; Elangovan ve Venkatachalam, 2015), porfirin ve antresenin karboksilat türevleri (Reddy, vd., 2018; Birel, vd., 2017) ksantan türevi boyalar (Chowdhury, vd., 2017; Bai ve



Liu, 2017; Borysiewicz, vd., 2016) eosin Y, rhodamin B, fluoresein, rose bengal (Hashim, vd., 2017; Baviskar, vd., 2016; Guillen, vd., 2008) ve katyonik organik boyalar (triazole orange, methylene blue, safranin O, eritrosin yellowfish) duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı çalışmaları literatürde bulmak mümkündür (Kamegawa, vd., 2013; Maia, vd., 2012).

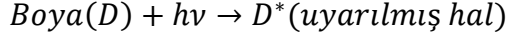
Elektron transferini kolaylaştırmak ve fotokatalitik davranışın kırmızı bölgeye kaymasını sağlamak için  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandı seviyesi modifikasyonda değerlendirilecek olan boyanın düşük enerjili boş molekül orbitalinin (LUMO) altında olmalıdır. Çünkü boya duyarlı fotokatalitik sistemlerin verimli bir şekilde çalışabilmesi için iki şart vardır. Bunlarda ilki duyarlaştırıcı olarak kullanılan boyanın bant aralığı güneş ışınlarından optimum faydalanabilecek uygun bir değere sahip olmalıdır. İkincisi ise elektron transferinin kolay gerçekleşebilmesi için duyarlaştırıcının iletkenlik bandı seviyesi  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandı seviyesinden yüksek olmalıdır (Jing ve Guo, 2007). Boya ile duyarlaştırılan  $\text{TiO}_2$  yarı iletkenindeki elektron geçişleri Şekil 8'de görülmektedir.



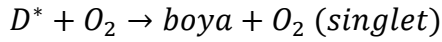
Şekil 8. Görünür bölge ışınları altında elektron göçünü ve olası birleşme yollarını içeren boya duyarlı fotokatalizin mekanizması (Pei ve Luan, 2012).

Görünür bölge ışınları altında uyarılan boya maddenin LUMO enerji seviyesinden bir elektron  $\text{TiO}_2$  yarı iletkeninin iletkenlik bandına transfer edebilir ve pozitif çukurlar  $\text{TiO}_2$ 'nin değerlik bandından boya maddenin yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) düzeyine göç edebilir. Bu sayede boya madde ile duyarlaştırılmış  $\text{TiO}_2$  üzerinde hem uyarılma verimi artar hem de yüklerin birleşmesi engellenmiş olur. Sonuç olarak fotokatalitik etkinliğin artması sağlanır (Jing, vd. 2011). Boya madde ile  $\text{TiO}_2$  arasındaki

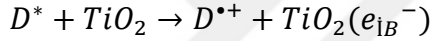
fotokatalitik tepkimeler aşağıdaki gibidir (Li ve Leng, 2013; Sarkar, vd., 2012; Hagfeldt, vd., 2010).



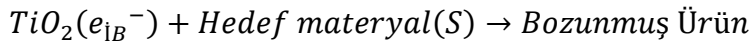
Işın tarafından uyarılmış boya, enerji transferi yoluyla ve elektron aktarımı ile ortamdaki moleküler oksijeni oldukça aktif olan singlet moleküler oksijene dönüştürür.



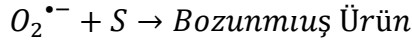
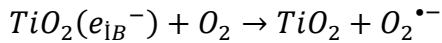
Diğer bir yol ise uyarılmış boya elektron aktarımı yoluyla bir elektronunu  $TiO_2$ 'in boş iletkenlik tabakasına aktarır. Bu aktarım sonucu boya katyon radikaline dönüşürken yarı iletken  $TiO_2$  iletken hale gelir.



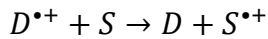
Bu tepkimelere göre iletkenlik bandında bulunan elektron fotokatalitik sistemde indirgeme tepkimesi için kullanılabilir



ya da oksijen tarafından kullanılarak süperoksit radikalinin üretilmesi için kullanılabilir.



Diğer taraftan oluşan boya katyon radikali temasta bulunduğu molekülleri radikalik yolla parçalar.



Bu sayede  $TiO_2$ 'in boyar madde yardımı ile duyarlaştırılması, etkili fotoaktif sistemlerin üretimini, fotokatalitik süreç boyunca daha düşük enerjili ışınlar ile çalışma

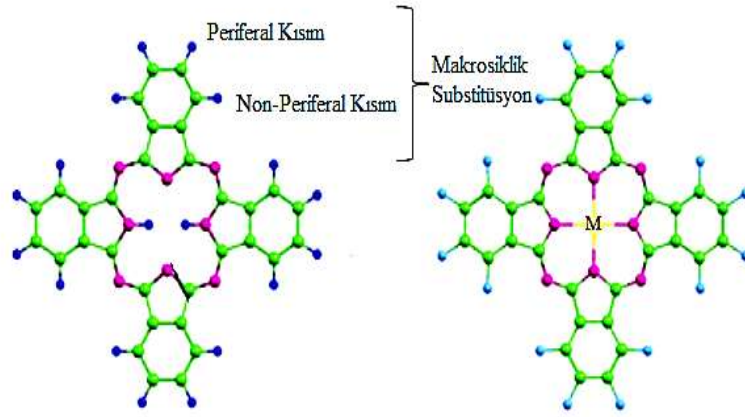
fırsatını ve elektron aktarımını kolaylaştırarak verimli güneş pillerinin üretimini olanaklı kılar.  $TiO_2$ 'nin görünür bölge altında fotokatalitik etkinliğini artırmak için kullanılan boya maddelerin yüzeye kuvvetli bağlanabilmesi için boya molekülünün karboksil, fosfat, sulfonat, asetil ve silil fonksiyonel gruplarının olması katalizör yüzeyine sağlam bir köprü yapmasını sağlar. Bu grupların stabilitesi belirli çözücüler içerisinde ve geniş pH aralığında değişebilir (Pei ve Luan, 2012).  $TiO_2$ 'nin sıfır yük noktası değeri yaklaşık 6,2-6,5 ( $pH_{pzc}$ ) dir. Bu değer altında yüzey pozitif yüklenir karboksil fonksiyonel grubu içeren boyar maddeler yüzeyde çok etkin tutulurken bu pH değerinin üzerinde yüzey negatif yüklenmekte ve anyonik boyar maddeler elektrostatik etkileşimden ötürü yüzeyden itilmektedir. Bu yüzden geniş bir pH aralığında karboksil grupları fosfat grupları ile yer değiştirebilir. Fosfat grupları içeren Ru-bpy kompleksleri ile duyarlaştırılan  $TiO_2$  fotokatalizörü pH=9'da aktivite göstermiştir. Ayrıca boyar maddenin yapısındaki bu fonksiyonel grupların sayısı boya duyarlı  $TiO_2$ 'nin kararlılığını ve foto verimliliğini de etkilemektedir (Park, vd., 2016).

Son yıllarda ftalosiyanin olarak adlandırılan büyük makrosiklik gruplara sahip boyar madde özelliği gösteren moleküllerin duyarlaştırıcı olarak kullanılabileceğini gösteren çalışmalar literatürde yer almaya başlamıştır. Bu moleküller  $e^-$  ve  $h^+$  çukurların birleşmesini engelleme ve ışının absorplanma dalga boyu aralığını genişletme özelliğinden dolayı  $TiO_2$ 'in duyarlaştırılmasında önemli katkı sağlamaktadır.

## 1.7. Ftalosiyaninler

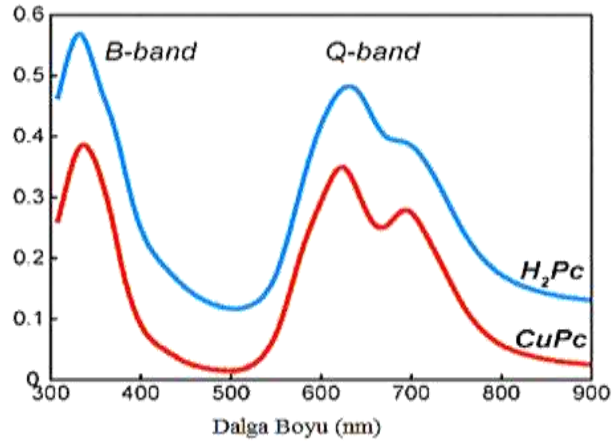
Porfirinlerin yapısal analogu olan ftalosiyanin (Pc) türevleri dört isoindol biriminden oluşan düzlemsel makrosiklik yapılardır. Moleküler yapısından sahip olduğu 18  $\pi$  elektron sisteminden dolayı elektron transferine dayalı birçok alanda fonksiyonel materyal olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanin halkasının merkezi boşluğunun bir metal atomu ile doldurulması ile metal yüklü ftalosiyaninler (MPc) elde edilir. Ligand özelliği gösterdiklerinden dolayı metal tuzları ile şelatlar oluşturmak üzere reaksiyon verirler. Kare düzlemsel yapıya sahip olduklarından MPc türevleri  $D_{4h}$  simetrisinde olup metalsiz ftalosiyanin ( $H_2Pc$ ) türevleri ise  $D_{2h}$  simetrisine sahiptirler.  $H_2Pc$  molekülünün merkezine bir metal atomunun girmesi ile oluşan MPc molekülünün kararlılığı kavitenin çapı ile metal atomunun çapının uyumluluğuna, metal atomunun yükü ve cinsine ayrıca sterik

engellemeye bağılı olarak değişebilmektedir. Şekil 9’da MPc ve H<sub>2</sub>Pc makro molekülleri görölmektedir.



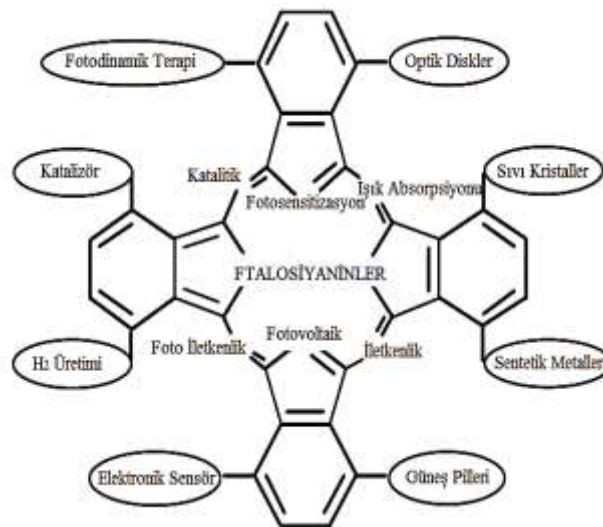
Şekil 9. Metal yüklü (MPc) ve metallsiz ftalosiyanine (H<sub>2</sub>Pc) ait moleküler yapıları (Arokiyanathana ve Lakshmipathi, 2018).

Ftalosiyaninler maliyetinin düşük oluğu ve görönlür ışığın kimyasal enerjiye klasik katı faz dönüőünü sağlamadaki yüksek verimliliği yüzünden son zamanlarda dikkat çekmektedir. Çok koyu renkli ve  $\pi$  elektronlarınca zengin Pc molekülleri yakın UV ve görönlür bölgede oldukça karakteristik pikler verir. Özellikle metalli ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumunda oldukça Şiddetli Q ve B bantları gözlenir. Q bandı  $a_{1u}$  ( $\pi$ ) simetrisindeki HOMO orbitali ile  $e_g$  simetrisindeki ( $\pi^*$ ) LUMO orbitalleri arasında gerçekteően elektron geçişi ile gözlenir. B (Soret) bandı ise  $a_{2u}$  ve  $b_{2u}$  simetrikli orbitallerden  $e_g$  simetrikli orbitale elektron geçişi ile gerçekteőir ve B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> bandlarının üst üste çakıőması ile çoğunlukla yayvan tek bant olarak gözlenir (Bayrak, 2013). Kromofor gruplar içeren ve  $\pi$  konjuge sistemine sahip olduğundan ışığı yüksek verimlilikte absorplaması, elektrokimyasal, fotokimyasal ve termal kararlılığından ötürü araştırmacıların ilgisini çekmektedir. MPc boyar maddeleri görönlür bölgede oldukça kararlıdır ve Pc molekölünün boőluđuna bir metal atomu yerleőtinde oldukça farklı redoks davranışları sergiler (Sevim, vd., 2014; 2013). MPc ve H<sub>2</sub>Pc molekölüne ait Q bandı ve Soret (B) bandı spektrumu Şekil 10’da gösterilmiştir.



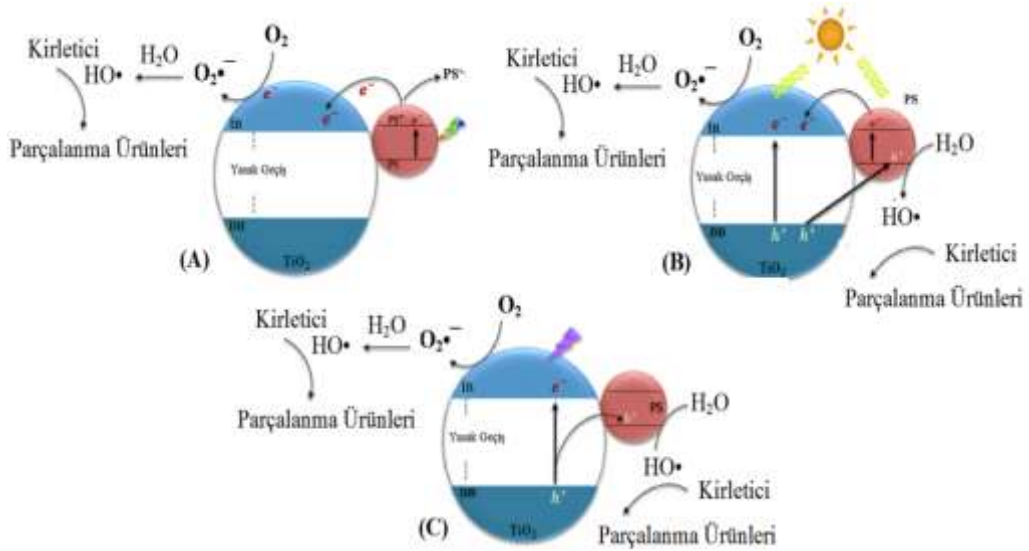
Şekil 10.  $H_2Pc$  ve  $MPc$  (M:Cu) makrosiklik yapıların UV-görünür bölge spektrumlarına ait B ve Q bantları (Caplin, vd., 2016).

Işığı absorplamadaki üstün özelliklerinin yanı sıra fotokatalitik özellikler de taşırlar. Ancak Pc'ler çoğu polar çözücülerde topaklanmaya (agregasyon) eğilimlidirler ve bu durum etkinliklerini oldukça azaltmaktadır (Tao, vd., 2003). Çünkü topaklanan ftalosiyanın uyarılan bölgeleri uyarılmayan diğer bölgeler tarafından dengelenir. Pc halkasında uzun alifatik zincirler, karboksil grubu, fosforik asit grubu, sülfonik asidi grubu ve asimetrik molekül içeren ligandların olması polar çözücülerdeki çözünürlüğünü artırarak endüstriyel boyutta kullanım alanlarını artırmaktadır. Pc boyar malzemeler birçok sektörde kullanılmakta olup Şekil 11'de özetlenmiştir.



Şekil 11. Çözünür Pc moleküllerinin ve türevlerinin kullanım alanları (Sakamoto ve Okumura, 2009).

Pc görünür ışığın uzun dalga boylarında daha yoğun absorpsiyon yaptığı için  $\text{TiO}_2$ 'in duyarlaştırılmasında kullanılabilir (Wu, vd., 2013) ve umut vaat eden fotokatalizörler hazırlanabilir. Pc molekülleri yaklaşık 700 nm'de oldukça yüksek absorpsiyon katsayısı, yüksek LUMO enerjisi ve yüksek çukur mobilitesi göstermektedir (Barszcz, vd., 2011). Bundan dolayı görünür ışın altında ışınlandığında reaktif oksijen türlerinin oluşumunu hızlandırmak için  $\text{TiO}_2$ 'in duyarlaştırılmasında önemli bir katkı sağlayabilir. Ftalosiyanınin LUMO düzeyindeki elektronlar yarı iletkenin iletkenlik bandına transfer edilmesini hızlandırır (Wang, 2006). Ayrıca Pc molekülleri yapısal özelliklerinden dolayı yarı iletkendeki pozitif çukurları yakalayarak yüklerin yeniden birleşmesine engel de olmaktadır (Mekprasart, vd., 2012; Jang, vd., 2009). Sonuç olarak uyarılan Pc molekülleri doğrudan moleküler oksijen ile etkileşerek singlet oksijenin oluşumunu da tetikleyebilir (Jang, vd., 2009). Duyarlaştırıcı Pc molekülü çözünürlüğüne ek olarak bazı yapısal özellikleri de taşımaktadır. Örneğin yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmalı, geniş görünür bölgenin her noktasında aktif olabilmeli, uyarılmış halinin yarılanma ömrü uzun olmalı (hemen sönmelenmemeli) ve enerji kaybını en aza indirmek için band yapısının  $\text{TiO}_2$  band yapısına uygun olmalıdır. Pc moleküllerinin sahip olduğu konjuge  $\pi$  sistemi sayesinde Pc'ler n-tipi  $\text{TiO}_2$  yarı iletkeni üzerine kolayca tutunabilir. Şekil 12'de Pc yüklenmiş  $\text{TiO}_2$  kompozitinin görünür bölge, UV bölge ve güneş ışığı altında ışınlandığındaki elektron hareketini göstermektedir.



Şekil 12.  $\text{TiO}_2/\text{Pc}$  kompozitindeki ışık duyarlı yük transferinin mekanizması (PS:Foto sensitizer) (A):Görünür bölge ışını, (B):Güneş ışığı, (C):UV bölge ışını (Youssef, vd., 2018).

TiO<sub>2</sub> fotokatalizörüne Pc yüklemesi ile elde edilen kompozit materyalin etkinliğine ait az sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Yüzey alanı çeşitli büyüklüklerde hazırlanan ZnPc/TiO<sub>2</sub> hibrit yapının 90 dakika ışınlandıktan sonra 20 mg/L metilen mavisi çözeltinin %89,93'ünün yüksek verimde giderildiği rapor edilmiştir (Kim, vd., 2016). ZnPc molekülü ile duyarlaştırılan TiO<sub>2</sub> yarı iletkeninde uyarılan Pc molekülünün en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) seviyesinden TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandına foto uyarılan elektronların geçişinin ve dolaylı olarak giderim veriminin arttığı belirtilmiştir. CoPc yüklenmiş TiO<sub>2</sub> ile yapılan bir diğer metilen mavisi giderim çalışmasında TiO<sub>2</sub>, CoPc ile yüklendiğinde foto uyarılmış taşıyıcıların ve e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> transferinin kolay gerçekleşmesi ve yeniden birleşmenin engellenmesi atık sudaki metilen mavisi giderimini önemli ölçüde etkilemektedir (Wu, vd., 2013). Souza ve arkadaşları (2016) CuPc yüklü TiO<sub>2</sub> nano tüplerinin fotokatalitik etkinliğini araştırdığında duyarlaştırıcının ışınlanması sonucunda O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, HO• radikalleri ve <sup>1</sup>O<sub>2</sub> üretiminin arttığı ve bunların fotokatalizin etkinliğini kontrol ettiği belirtilmektedir. Bir başka çalışmada MPc/TiO<sub>2</sub> (M:Co, Fe) nanokompozitleri birbirinden farklı iki endüstriyel boya üzerinde test edilmiş ve her iki boya için de fotokatalitik giderimin sırayla CoPc/TiO<sub>2</sub>>FePc/TiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub> şeklinde olduğu bulunmuştur (Priyanka, vd., 2017). Pc yüklemenin TiO<sub>2</sub>'nin yasak geçiş aralığını CoPc için 2,69 eV ve FePc için 2,88 eV değerine düşürmesinin çalışılan görünür bölge aralığını artırdığını rapor etmişlerdir. ZnPc ile duyarlaştırılan TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesinin değerlendirildiği iki farklı çalışmada ise model kirletici olarak parasetamol ve ponceau 4R boyası kullanılmıştır (França, vd., 2016; Oliveira, vd., 2011). İki saat ışınlamadan sonra boyanın %50'lik kısmının mineralize olduğu ve parasetamolün mineralizasyonunun %89-91 arasında olduğu bulunmuştur. ZnPc/TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin daha iyi performansının sebebinin TiO<sub>2</sub> yüzeyinin ZnPc agregatları ile kaplamasının homojen olmaması ve Frenkel'in "J" agregatlarının yük taşıma kapasitesi ile redoks özelliklerini birleştirmesine bağlanmıştır. Literatürde Pc yüklenmiş TiO<sub>2</sub> kompozitlerine ait boyar madde (Gorduk, vd., 2018; Cabir, vd., 2017; Mohamed ve Youssef, 2017; Vallejo, vd., 2015; Li ve Bai-Fu, 2010; Zhiyu, vd., 2006), organik bileşiklerin giderimi (Sütçüler, vd., 2018; Pirbazari, 2017; Sevim, 2017; Mahmiani, vd., 2016; Pirbazari, 2015; Ebrahimian, vd., 2014), Cr(VI) indirgenmesi (Koc, vd., 2017; Albay, vd., 2016; Altin, vd., 2016a; Altin, vd., 2016b; Bayrak, vd., 2016; Rodriguez, vd., 2013; Meichtry, vd., 2009) üzerine çalışmalar bulunmaktadır.

Ftalosiyanimler haricinde modifiye olmuş  $TiO_2$  ile endokrin bozucu organik materyallerin giderimine dair çok sayıda çalışma mevcuttur. Endokrin bozucuların  $Pc/TiO_2$  katalizörleriyle giderimine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır (Vignesh, vd., 2014; Vargas, vd., 2014). Ayrıca  $Pc/TiO_2$  fotokatalizörlerinin sentezinde ‘‘stabilizer, surfactant, ya da template’’ olarak adlandırılan yüzey aktif maddelerin sentez ortamına dahil edilmesi ile farklı morfolojik yapıya sahip malzemeler elde edilebilir. İşlem esnasında yüzey aktif maddeler katalizör boyutunu ve kristal büyümesini kontrol etmek, katalizörün veya duyarlaştırıcının bir araya gelip topaklanmasını azaltmak amacı ile düzenleyiciler (stabilizer) kullanılmaktadır (Payormhorma, vd., 2017; Akgornpeak, vd., 2014).  $TiO_2$  nanopartiküllerinin partikül boyutunu kontrol etmek ve fotokatalitik aktivitesini artırmak için sol-jel sentezi tercih edilir. Sol-jel sistemine yüzey aktif maddeler eklendiğinde farklı özelliklere sahip nano yapılar üretilebilir. Amfifilik yapısından dolayı yüzey aktif madde sentezde gözenek yönlendirici bir ajan olarak davranır (Han, vd., 2011) ve sonuç olarak yüzey aktif maddenin hidrofobik kısmı ile çözücü arasında etkileşimi en aza indirger (Mariquit, vd., 2015). Yüzey aktif maddeler sol-jel reaksiyonu sırasında çözeltide  $TiO_2$  başlangıç maddesinin yüksek dağılımını sağladığı,  $TiO_2$  yarı iletkeninin yük dağılım hızını artırdığı, yüzey gerilimini azalttığı, yüzey morfolojisi ve alanını modifiye ettiği belirtilmiştir (Zhong, vd., 2013). Ayrıca gözenekli yapının ve yüzey alanını etkilemesinin yanı sıra parçacıklar arası hızlı moleküler transfer için kanallar sağladığı için fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırmaktadır (Chen ve Dionysiou, 2008). Yüzey aktif madde modifiye edilmiş sol-jel ortamında oluşan amorf  $TiO_2$  yapıları büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen zayıf inorganik ağlara sahiptir. Oluşan partikülün kristal yapısını sağlamak ve organik template’i uzaklaştırmak amacıyla yapılan ısı işlemde partikül çekirdek büyümesine ve anataz fazın oluşumuna maruz kalır (Choia, vd., 2007). Darzi ve arkadaşları (2009) tarafından gerçekleştirilen P-123 yüzey aktif maddesi ile yüzey modifikasyonu sağlanan  $TiO_2$  ince filminin aktivitesine Kongo kırmızı boyar maddesinin giderimi üzerinde bakıldığında bir saat içerisinde %80’den fazla verim elde edildiği tespit edilmiştir. Literatürde toz ve ince filmler için rapor edilen yasak geçiş aralığı sırasıyla 3,20 ve 3,39 eV olmasına rağmen çalışmada  $TiO_2$  için 3,69 eV olarak tespit edilmiş. 0,3 eV’luk bir kaymanın gözlenmesine kafes yapıdaki eksen gerilmelerinin deforme olması sebep olarak bildirilmiştir. Negatif bir etkinin yanı sıra bu denli bir sonuç yüksek gözeneklilik ve büyük yüzey alanından ötürü fotouyarılmış yüklerin yüksek ayırma verimi ile ilişkilendirilmiştir (Darzi, vd., 2009). Literatürde şimdiye kadar oldukça fazla sayıda yüzey



aktif maddenin fotokatalitik aktiviteye katkısı yanı sıra güneş pillerine olan faydası ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Özellikle mezo gözenekli TiO<sub>2</sub> katalizörünün sol-jel yöntemi ile üretiminde yüzey aktif madde olarak Tween-20 (Chen, vd., 2009), Tween-80 (Han, vd., 2011), Polietilen glikol (Wu, vd., 2018; Guo, vd., 2017), Brij-58 (Anderson ve Binions, 2015), Triton X-100, Pluronik F-127 (Patil, vd., 2015), Pluronik P-123 (Darzi, vd., 2009), setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) (Wu, vd., 2018; Aware ve Jadhav, 2016), Laurilamin hidroklorür (Kunwanlee, vd., 2014; Jantawasu, vd., 2009) kullanılmıştır. Yüzey aktif madde varlığında TiO<sub>2</sub> foto katalizörlerinin sentezinde sol-gel, mikroemülsiyon, hidrotermal, sprej piroliz, solvotermal, süperkritik CO<sub>2</sub> metodu ve elektro spinning gibi yöntemler denenmiştir (Yuenyongsuwan, vd., 2018; Jantawasu, vd., 2009). Katalizörün sentezi sonrası kalsinasyon esnasında yüzey aktif maddeler çok rahatlıkla uzaklaştırılarak homojen bir yüzeye sahip farklı biçimlerde büyük gözenekli yapılara sahip, boyut dağılımı mükemmel fotokatalizörler elde edilebilir.

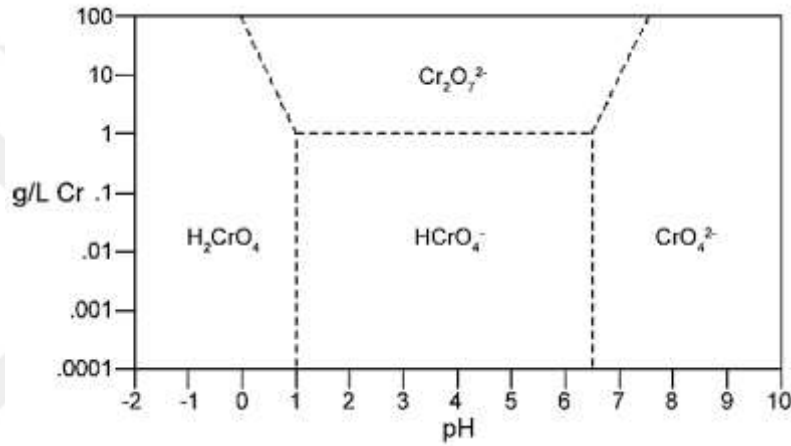
## **1.8. Model Kirlenici Türler**

### **1.8.1. Cr(VI)**

Dünya üzerindeki insan popülasyonunun artışı endüstri, sanayi ve kentleşmenin hızlı bir şekilde büyümesini gerektirmektedir ki bu da ister istemez çevresel kirlilik seviyesinin artışı demektir. Özellikle ağır metaller onların toksisitesi, doğadaki birikimi ve biyolojik olarak gideriminin olmayışı yüzünden çevre kirliliğine önemi bir katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle atık sulardan toksik metal iyonlarının giderimi küresel çapta önemli bir çevresel mücadeledir. Ağır metallerce kirlenmiş atık suların büyük miktarlarda doğaya salınması yüzünden kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), nikel (Ni), arsenik (As), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) gibi ağır metalleri işleyen endüstriler kimyasal tehlikeyi bünyesinde barındıran sanayiler arasındadır. Sucul sistemlerdeki yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından bu ağır metaller doğadaki bütün yaşayan türler tarafından metabolizmalarına alınabilir ve bu ağır metaller besin zincirine karışması durumunda besin piramitinin bütün adımlarını takip ederek insan vücudunda birikip telafisi mümkün olmayan ciddi hastalıklara maruziyet verebilirler.

Toksik ağır metaller hayvan ve bitki yaşamı yanı sıra lipit, insülin ve glukoz metabolizmasında da önemli rol alan almaktadır. Şeker hastalığı insan vücudundaki krom

eksikliğinin sonucunu gösterirken canlı bünyesindeki aşırı Cr(VI) birikimi çeşitli kanser türlerinin meydana gelmesine neden olmaktadır (WHO, 1996). Bu denli önemli bir metalin yer altı ve yer üstü sulara bulunması büyük problem oluşturmaktadır. Çünkü krom, Cr(II)'den Cr(VI)'ya kadar çeşitli oksidasyon basamaklarına sahiptir. Sucul sistemlerde Cr(III)'ün yanı sıra  $\text{HCrO}_4^-$  (bikromat, hidrojen kromat),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (dikromat),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (kromat) ve  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (kromik asit) gibi pH ile çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olarak farklı Cr(VI) formlarında yer almaktadır (Acharya, vd., 2018). Şekil 13'de farklı pH'ya sahip sulu sistemlerdeki krom formları gösterilmiştir.

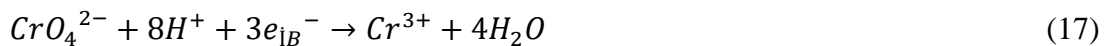
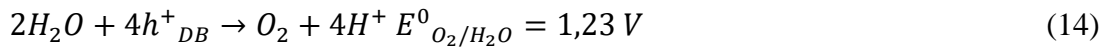
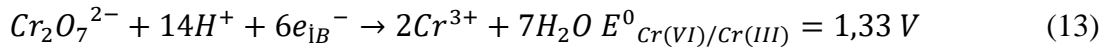


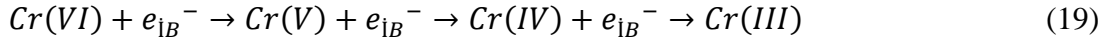
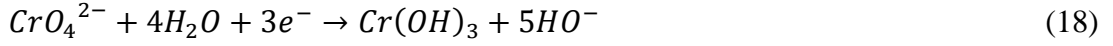
Şekil 13. Farklı pH'ya sahip sulu sistemlerdeki Cr(VI) türleri.

Diyagrama bakıldığında pH=1-6 arasında  $\text{HCrO}_4^-$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  türleri daha kararlıyken pH=6'nın üzerinde ise  $\text{CrO}_4^{2-}$  iyonunun daha kararlı olduğu gözükmektedir. Cr(III) ve Cr(VI) su kaynaklarında en sık karşılaşılan iki türdür. Cr(VI) türleri inorganik yüzeylerde zayıf absorpsiyon gösterdiğinden ve mobilitesi daha fazla olduğundan toksik ve karsinojeniktir. Cr(III) ise nötral pH'da hızlıca çöktüğü için çevresel ve biyolojik toksisitesi minimumdur. Ayrıca Cr(VI)'nın Cr(III) formuna oranla daha toksik olduğu bilinmektedir (Ji, vd., 2016; Kieber, vd., 2002). Cr(VI) bileşenleri hem toksik hem de oldukça korosif yapıdadırlar. Bu yüzden çoğunlukla metal kaplama, deri tabaklama, boyar madde sektörü, elektro kaplama, çelik üretimi, tekstil sektörü ve madencilik gibi sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonda Cr(VI) atığı içeren bu endüstriler bilinçsizce sucul sisteme krom atıklarını boşaltmaktadırlar (Zhao, vd., 2016; Wang, vd., 2010).

İzin verilen sınırın üzerinde tüketildiğinde sitotoksik, mutajenik, karsinojik ve yüksek mobilitedeki güçlü bir oksitleyici tür olan Cr(VI) akciğer kanseri, böbrek ve karaciğer hastalıkları, bulantı, deri hastalıkları, burun zarı iltihabı, ülseri, sindirim sistemi hasarı gibi çok geniş klinik problemlere sebep olmaktadır. Birleşik Devletler çevre koruma ajansı (USEPA) Cr(VI)'yı birincil sınıf toksik materyaller arasına almışlardır ve içilebilir yer yüzü sularındaki kabul edilebilir üst limiti 0,05 mg/L olarak zorunlu kılmışlardır (Zhao, vd., 2016; Du, vd., 2015; Sun, vd., 2014). Ayrıca Cr(VI)'nın toksisitesi değerlendirildiğinde 1. grup karsinojen madde olarak uluslararası kanser araştırma merkezi (IARC) tarafından kategorilendirilmiştir (Joubani, vd., 2015). Dünya sağlık örgütü tarafından (WHO) ise denizden iç kısımlardaki yüzey sularında kabul edilebilir Cr(VI) sınırını 0,1 mg/L olarak kabul etmiştir (Mohamed, vd., 2016).

Toksik Cr(VI) iyonları içeren atık suların arıtılmasında kimyasal indirgenme, iyon değişimi, bakteriyel giderim, adsorpsiyon, membran prosesler gibi farklı yöntemlerin üzerine odaklanılmıştır. Ancak bu yöntemlerin maliyetli oluşu, ikincil bir atık oluşturması, yüksek enerji gerektirmesi, büyük miktarlarda indirgeyici kimyasal gerektirmesinden dolayı kısıtlıdır (Acharya, vd., 2018; Ma, vd., 2012; Barakat, 2011). Bu yöntemler yanında Cr(VI)'nın adsorpsiyonu amaçlı aktif karbon çalışmaları da denenmiştir. Ne yazık ki problem adsorbe olan toksik kromun desorpsiyonu olduğundan kullanışsızdır (Mohan ve Pittman, 2006). Bu tekniklere alternatif olarak geliştirilen TiO<sub>2</sub> esaslı heterojen fotokataliz ile toksik Cr(VI)'nın zararsız Cr(III)'e indirgenmesi mümkündür. Asidik ortamda Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenme redoks potansiyelinin iletkenlik bandı potansiyelinden daha pozitif ve suyun redoks potansiyelinin değerlik bandı potansiyelinden daha negatif olduğu için Cr(VI)'nın indirgenme yoluyla giderimi gerçekleşmektedir (Djellabi, vd., 2016; Loryuenyong, vd., 2014; Bard, vd., 1985).





Atık sulardan toksik Cr(VI)'nın canlı metabolizmanın ihtiyacı olan eser metal olan ve toksik olmayan Cr(III)'e foto indirgenmesinden sonra Cr(III) iyonu Cr(OH)<sub>3</sub> formunda basitçe çöktürülerek katı atık olarak bulunduğu ortamdan uzaklaştırılabilir (Cai, vd., 2017; Li, vd., 2017(b); Liu, vd., 2014). TiO<sub>2</sub> kaynaklı fotokatalizde yarı iletken yasak geçişine eşit ya da daha büyük dalga boylu bir ışın ile uyarılması ile oluşan e<sup>-</sup> ve h<sup>+</sup> çiftleri Cr(III)'ü meydana getirmek için Cr(VI) ile tepkimeye girer. Bu metot yalnızca UV ışın kaynağı ya da güneş ışığı ile gerçekleşmektedir. Ayrıca anodik reaksiyonlar oldukça yavaş ilerlediğinden HO• radikalleri ya da reaktif çukurlar tarafından Cr(V)/(IV)/(III) türleri yeniden yükseltgenerek Cr(VI)'yı oluşturmakta ve indirgenmede bir yavaşlama gözükmektedir (Marinho, vd., 2017). Bu durumlarda atık sularda Cr(VI) gideriminde kurban (sacrificial) organik materyaller kullanılarak problem çözülmektedir (Meichtry, vd., 2007). Hekzavalent kromun fotokatalitik yöntemler ile giderimine yönelik literatürdeki bazı güncel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Tablo 5'ten de görüleceği üzere fotokatalitik Cr(VI) giderimi için çoğunlukla doğrudan yükleme yapılmış katalizörler kullanılmıştır. Boya sensitize edilmiş TiO<sub>2</sub> ile yapılan birkaç çalışma literatürde mevcuttur. Bu çalışmalar tez çalışmasını gerçekleştiren grup tarafından ilk kez literatüre kazandırılmıştır. Farklı yapılardaki bir grup ftalosiyanın molekülünün duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı bu çalışmaların detayları aşağıda tartışılmıştır.

Tablo 5. TiO<sub>2</sub> ve modifiye TiO<sub>2</sub> ile yapılan Cr(VI)'nın giderim çalışmaları için literatür verileri

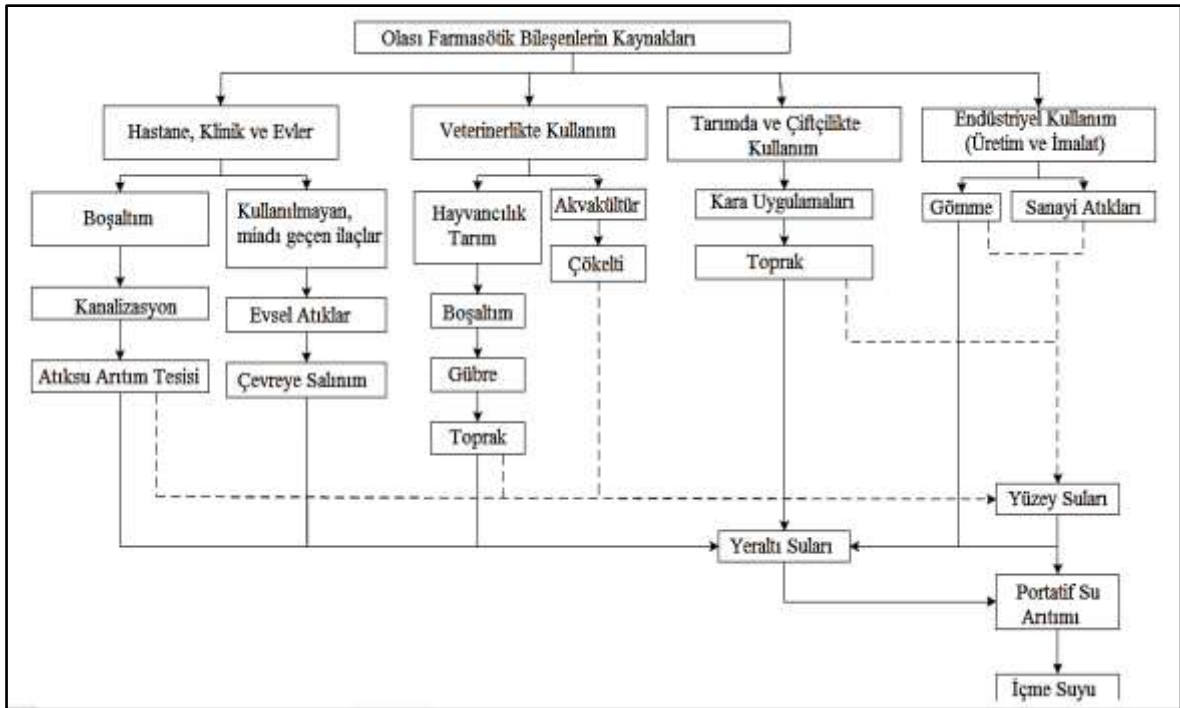
Katalizör	Çalışılan Cr(VI)'nın Başlangıç Derişimi	Işın Kaynağı ve Işınlama Süresi	%Giderim	Referans
TiO <sub>2</sub> (2 g/L)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 20 mg/L</li> <li>• pH=2,2</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gün ışığı</li> <li>• 2 saat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 99 (tartarik asit varlığında, 60 mg/L)</li> <li>• 33 (tartarik asit yok)</li> </ul>	Djellabi, vd., 2016.
Mn(%0,05)/TiO <sub>2</sub> (1g/L)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 20 mg/L</li> <li>• pH=3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 500 W Xe</li> <li>• 1 saat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 98,68 Mn/TiO<sub>2</sub> (formik asit, 50 mg/L)</li> <li>• 87,44 TiO<sub>2</sub> (formik asit, 50 mg/L)</li> </ul>	Chen, vd., 2016.
P-25 TiO <sub>2</sub> (%70 anataz %30 rutil) (2 g/L)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10 mg/L</li> <li>• pH= 2,5</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 9 W UV-A</li> <li>• 1 saat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 100 (metanol, 50 mg/L)</li> <li>• 30 (metanol yok)</li> </ul>	Valari, vd., 2015.
%1 Nd/TiO <sub>2</sub> ve %1 La/TiO <sub>2</sub> (1,6 g/L)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 20 mg/L</li> <li>• pH=1,0</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 300 W Xe</li> <li>• 100 dk.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 50 (Nd/TiO<sub>2</sub> ve La/TiO<sub>2</sub>)</li> <li>• 100 (Nd/TiO<sub>2</sub>, 40 dk., 80 mg/L MO ilavesi)</li> <li>• 100 (La/TiO<sub>2</sub>, 30 dk., 80 mg/L MO ilavesi)</li> </ul>	Wang, vd., 2014.
%2 Cu/TiO <sub>2</sub> nano çubukları	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10 mg/L</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1000 W Xe</li> <li>• 1 saat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2%-Cu/TiO<sub>2</sub> saf TiO<sub>2</sub>'den 8,7 kat daha etkin</li> </ul>	Guan, vd., 2018.
Au(%1)/TiO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10 mg/L</li> <li>• pH~3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Xe lamba</li> <li>• 2 saat</li> </ul>	-	Ling, vd., 2018
PVA/ TiO <sub>2</sub> -30 (%30 TiO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10 mg/L</li> <li>• pH=1,8</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 300 W Xe</li> <li>• 30 dk.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH=2-4 arasında en iyi verim göstermekte olup pH 1,8'de %100.</li> </ul>	Yan, vd., 2017.
Aktif karbon (%10)/TiO <sub>2</sub> (1 g/L)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 50 mg/L</li> <li>• pH=5</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 150 W Xe lamba</li> <li>• 2 saat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• P25 TiO<sub>2</sub> ile (%10)/TiO<sub>2</sub> etkinliği K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'nin absorpsiyon spektrumunda değerlendirildiğinde (%10)/TiO<sub>2</sub> oldukça etkin.</li> </ul>	Loryuenyoung, vd., 2014.

Bu çalışmalardan ilki (Bayrak, vd., 2016) H<sub>2</sub>Pc yüklenmiş TiO<sub>2</sub> sulu ortamda doğrudan yüklenmiş ve katalizör 10 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltisinden Cr(VI)'nın indirgenmesinde kullanılmıştır. 2 g/L derişimli katalizör varlığında 6W gücünde 365 nm dalga boyunda ışınla 150 dakikalık ışınlama sonrası %83,70-%99,75 aralığında giderim elde edilmiştir. Aynı şartlar altında Pc yüklemesi yapılmayan TiO<sub>2</sub> ile giderim % 55,43 dür. Pc yüklemesi ışın absorplamada ve daha fazla e<sup>-</sup><sub>IB</sub> üretilmesinde oldukça etkindir. Bunu izleyen ikinci çalışmada ise farklı periferel ve nonperiferel fonksiyonel grup içeren 1 mL dimetil formamid içinde çözünmüş CuPc türleri TiO<sub>2</sub> üzerine sulu ortamda yüklenerek Cr(VI)'nın indirgenmesinde test edilmiştir. 10 mg/L Cr(VI) içeren çözeltinin 20 ml'lik ilk kısmına 40 mg CuPc/TiO<sub>2</sub> eklenerek 6 W güce sahip 365 nm dalga boyunda ışın kaynağı

altında Cr(VI)'nın Cr(III) daha etkin dönüşümünü sağlamak amacıyla pH=2'de 150 dakika boyunca ışınlanmıştır. Dört farklı CuPc yüklü TiO<sub>2</sub> kompozitinin tamamı elektron transfer mekanizmasını zenginleştirip aşırı elektron ürettiğinden dolayı etkin bir şekilde Cr(VI) indirgemesi sağlamıştır (Albay, vd., 2016). Yukarıda ayrıntıları verilen çalışmalar umut verici olup bu tez çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Gerek makrosiklik yapıdaki gerekse merkez metal iyonundaki farklılıklar elektron transferinde önemli rol oynayabileceği, ayrıca sol-jel yöntemi ve yüzey aktif maddelerin kullanımının partikül boyutunda etkin olabileceği düşünülmüştür.

### 1.8.2. Antibiyotikler

Tıbbi amaçlı kullanılan ilaçlar (analjezik, antibiyotik, antidepresan, antidiyabetik, kontraseptif, büyüme düzenleyicileri, iktidarsızlık ilaçları, ağrı kesiciler, sakinleştiriciler) tarafından kirletilen yeraltı suları kirliliği endişe verici ve yaygın bir çevre sorunudur (Robinson, vd., 2007). Ekosistemde bulunan ilaçların kaynakları ve yayılım yolları Şekil 14'de verilmiştir.



Şekil 14. Çevrede bulunan ilaçların muhtemel kaynakları ve süreçleri (Lee, vd., 2017; Quadra, vd., 2016).

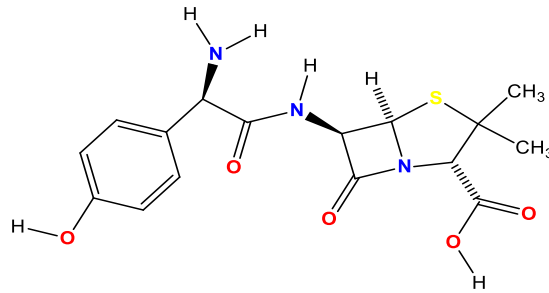
Literatürde “emerging pollutants ya da emerging compound” olarak yer alan farmasötikler sınıfından olan antibiyotikler 90’lı yılların sonlarından itibaren çevresel kaynaklarda bulunuşu, tüketimi ve antibiyotik direncinin giderek artmasından ötürü bilim dünyası tarafından dikkat çekmektedir. Kullanımda olan antibiyotikler doğal (bakteri ve mantar), sentetik ve yarı sentetik üretilmekte olup insan ve hayvanlar için yaşam kalitesini iyileştirmenin yanı sıra mikrobiyal enfeksiyonların tedavisi ve önlenmesi, tarım ve balık çiftliklerinde büyümeyi kontrol etmek amacıyla tıpta ve veterinerlikte kullanılmaktadır (Grenni, vd., 2018, Moussavi, vd., 2018; Maletz, vd., 2013). Canlı organizmada çoğunlukla metabolize olmayan antibiyotikler kısa bir süre bedende bulunduktan sonra idrar ve dışkı ile atılmaktadır. Çevreye salınan bu mikro kirleticiler doğada birikmektedir ve klasik yöntemler ile giderimleri de kolay değildir (Carvalho ve Santos, 2016). Sonuç olarak çevrede, toprakta ve sudaki antibiyotiklerin direnci ve mobilitesine göre kendisi ve metabolitleri yer altı suları, yüzey suları, atık su arıtma sistemlerine, çöp depolama alanlarına, kanalizasyon, gübre depolama tanklarına, göletlere, gübre ile beslenmiş toprağa ve içme sularına kadar sızıp bulaşabilmektedir (Li, 2014; Vignesh, vd., 2014). Çevreye sızan bu metabolitler hem biyotik hem abiyotik sistemlerde modifikasyona uğrayarak karşımıza farmakolojik ve fizikokimyasal açıdan farklılık gösteren formlarda çıkabilirler. Bu yüzden farklı pH şartlarında kendileri ve dönüşüm ürünleri nötral, kationik, anyonik ya da zwitter iyon olarak davranabilirler (Kümmerer, 2009). Sulu ortamlarda tespit edilen antibiyotik konsantrasyonu ng/L’den µg/L’e kadar değişmektedir (Homem, vd., 2014). Su kaynaklarında antibiyotik ve metabolitlerine ppb seviyesinde karşılaşılmasına rağmen sürekli su kaynaklarına bu kirleticilerin salınımı doğası ve insan sağlığı açısından ciddi bir problem oluşturmaktadır. Antibiyotik metabolitleri biyoaktif olabilir ve potansiyel olarak çevrede daha fazla toksik, kararlı ve hareketli olabilirler (Carvalho ve Santos, 2016; Evgenidou, vd., 2015).

Sulardan antibiyotiklerin gideriminde ozonlama, sonoliz, foto-fenton, potasyum permanganat, klorlu bileşikler, moleküler oksijen ve türevleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Doorslaer, vd., 2015; Prieto-Rodriguez, vd., 2012; Homem ve Santos, 2011). Bu teknikler yanında sedimentasyon, biyolojik arıtım, aktif karbon, osmoz, koagülasyon, kimyasal giderim ve membran filtrasyon gibi üçüncül giderim yöntemleri de araştırılmış ancak antibiyotik gideriminde verimliliğin tartışılır olduğu belirtilmiştir (Kaur, vd., 2016). Çünkü doğaya salınan antibiyotikler çok düşük derişimlerde olduğu için tayin sınırı düşüktür ve bu yöntemlerin hassasiyeti çok iyi değildir. Acil müdahale edilmesi

gereken bu antibiyotiklerin tespiti için oldukça hassas ve duyarlı olan gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS), uçuş zaman dedöktörlü sıvı kromatografisi (LC-TOF), LC-MS/MS, ultra performanslı tandem kütle spektroskopisi (UPLC-MS/MS), HPLC-MS gibi analitik yöntemler yer almaktadır (Radosavljevic, vd., 2017; Carvalho ve Santos, 2016; Kanakarajua, vd., 2015). Bu yöntemler dışında literatürde karşımıza kapiler elektroforez (CE), immunoanalitik yöntemler (IAT) ve mikrobiyolojik yöntemler çıkmaktadır. Mikrobiyolojik yöntemlerin örneğin yapısına bağlı oluşu, immünolojik yöntemlerin antibadi gerektirmesi ve kapiler elektroforezin hassasiyetin düşük olması çalışmaları kısıtlamaktadır (Buchberger, 2011). Antibiyotiklerin doğa şartlarına karşı oldukça dirençli olmasından ötürü bu parçalama yöntemleri etkisiz kalmakta ve bu yüzden antibiyotik kalıntıları ve yan ürünlerini yok edecek yeni yöntemlerin geliştirilmesi çevresel anlamda bir öncelik haline gelmektedir.

### 1.8.2.1. Amoksisilin

Amoksisilin (AMOX), antibiyotiklerin en önemli reçete gruplarından biri olan  $\beta$ -laktamlar sınıfının geniş spektrumlu ve yarı sentetik penisilin türevleridir (Homem, vd., 2013). Bakteriyel hücre duvarı sentezini inhibe eden gram (+) ve (-) bakterilere karşı yaygın kullanılan bir antibiyotiktir (Belaissa, vd., 2016). AMOX organizmada zayıf bir şekilde metabolize olur ve insan üriner sistemden salınma seviyesi  $86\pm 8$  kadardır (Homem, vd., 2013; Sun, vd., 2012; Garcia-Reiriz, vd., 2007; Bound ve Voulvoulis, 2006).  $C_{16}H_{19}N_3O_5S$  olarak gösterilen AMOX'un molekülünün açık formülü Şekil 15'te, fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 6'da gösterilmiştir.



Şekil 15. Amoksisilin molekül yapısı

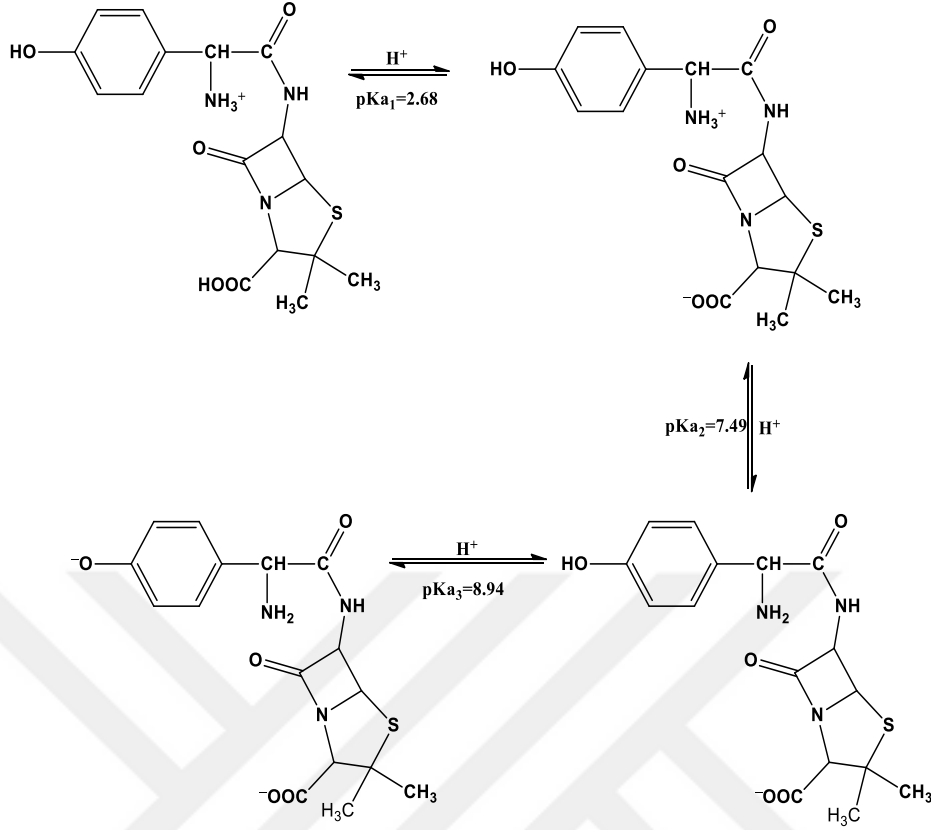


Tablo 6. AMOX molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Karakteristik Özellikleri	
IUPAC Adı	(2S, 5R, 6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphenyl)-acetyl]amino]-3,3-dimethyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0] heptane-2-carboxylic asit
Molekül formülü	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
Molekül ağırlığı	365,384 g/mol
Görünümü	Beyaz veya beyaz yakın
Polar yüzey alanı	161 Å <sup>2</sup>
Kompleksitesi	596
pH	3,5-5,5

Bu antibiyotiklerin giderimi esas olarak mikrobiyal kirlenici, pH, sıcaklık ve güneş ışığı gibi çeşitli canlı/cansız biyotik ve abiyotik parametreler tarafından yönetilir. Birbirinden farklı pH ortamlarında farklı özellikler sergilendiğinden asidik, bazik ve nötral ortamlarındaki bozunma reaksiyonları farklılıklar göstermektedir (Şekil 16). Atık sulardaki bu etkenleri gidermek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle çalışmalar yapılmıştır. Ancak kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleri kirlilik derişimlerini istenilen seviyeye indirememekte ya da miktarı azaltırken beraberinde ikinci bir kirlilik ortamı meydana getirdiği için bu yöntemler yetersiz kalmaktadır. Endokrin bozucu etki gösteren antibiyotik atıkları/kalıntılarının tamamen parçalanması (mineralizasyonu) bu yöntemlerle çok başarılı olmayıp maliyeti de yüksektir.

İleri yükseltgenme yöntemleri sulardaki antibiyotikleri mineralize etmek veya tamamen gidermek için potansiyeli yüksek ve çevre dostu bir teknik olarak görülmektedir. Doğaya salınmış olan antibiyotiğin biyolojik yollardan giderimini artırmak, toksisitesini azaltmak ve biyolojik aktivitesini inhibe etmek için dirençli türlerin kısmen/tamamen giderimine odaklanmak doğru bir yaklaşımdır. Şekil 16'da farklı pH'lardaki AMOX'un iyonlaşma dengesi gösterilmiştir. Fotokatalitik yöntemler ile AMOX giderimine yönelik genel literatür örnekleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 16. AMOX'un farklı pH'lardaki iyonik türleri (Pereira, vd., 2014).

Bu çalışmalardan ilki Klauson ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada olup sol-jel ile hazırlanan karbon veya demir yüklü titanyum dioksit ( $\text{C}/\text{TiO}_2$  ve  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ ) nanopartikülleri 1-100 mg/L başlangıç derişimli AMOX'un fotokatalitik parçalanmasında kullanılmıştır. Çalışma hem 15W UV-GB ışınları ile 6 saat hem de doğal gün ışığının altında 2 saat ışınlanarak tekrarlanmıştır. Amoksisilin giderim takibi 230 nm'de spektrofotometrik gerçekleştirilirken kimyasal oksijen ihtiyacı standart dikromat yöntemi ile belirlenmiştir. Her iki ışık kaynağı altında da  $\text{C}/\text{TiO}_2$  nanopartikülleri saf  $\text{TiO}_2$ 'den daha verimsiz olduğu rapor edilmiştir. Metal türünün Fe olması sonuçları değiştirmemekle beraber Fe içeriğinin %0,42'den %0,89'a çıkmasıyla antibiyotik giderimi %12'den %25'e çıkmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı ise bütün katalizörlerde %10-30 arasında değişmektedir.

Diğer bir çalışmada (Dimitrakopoulou, vd., 2012) 10 mg/L AMOX çözeltisinin fotokatalitik gideriminde farklı  $\text{TiO}_2$  katalizörleri kullanılmış (250 mg/L) ve 350-400 nm arasında ışın yayan 9 W güce sahip ışık kaynağı ile pH=5'de ışınlama yapılmıştır. Degussa-P25 katalizörünün oldukça başarılı olduğu ve 25 dakikalık ışınlama ile AMOX'un

tamamını parçaladığı rapor edilmiştir. Ayrıca 90 dakika sonunda AMOX'un toplam organik karbon (TOK) tayininde %75 oranında mineralize olduğu tespit edilmiştir. Giderimin hızlı bir şekilde gerçekleşirken mineralizasyonun daha yavaş gerçekleşmesi parçalanma ile oluşan metabolitlerin daha dirençli olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir.

Güneş enerjisi  $TiO_2$  destekli sistemde amoksisilin fotokatalitik gideriminde (0,5 g/L) enerji değeri 4,6 ve 11,7  $kJ_{UV}/L$  olan güneş ışığı ile ışınlanmıştır (Pereira, vd., 2014). AMOX çözeltisi (20 mg/L, pH=7,5 ) enerjisi 3,1  $kJ_{UV}/L$  olan ışın kaynağı ile ışınlandığında AMOX'un tamamı parçalanmakta, çözülmüş organik karbon değeri (ÇOK) %6'de kalmakta ancak enerji oranının 11,7  $kJ_{UV}/L$ 'e çıkarılması ile ÇOK değeri önemli oranda düşmektedir. Amoksisilin azotunun %30'unun amonyuma ve bütün sülfür atomlarının sülfata dönüştüğü rapor edilmiştir. Amoksisilin mineralizasyonunda TOK 4,6  $kJ_{UV}/L$  enerji için %44 iken 11,7  $kJ_{UV}/L$  için %71'dir.

Diğer bir çalışmada (Alalm, vd., 2016) aktif karbon (AK) ile modifiye edilen  $TiO_2$  katalizörünün AMOX antibiyotiği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. pH= 3-10 arasında 50 mg/L AMOX gideriminde katalizör miktarı 0,2-1,6 g/L arasında tutularak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimum katalizör miktarı 0,4 g/L tespit edildikten sonra 180 dakika güneş ışığı ile ışınlanmıştır. Işınlama olmaksızın 30 dakika karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini kurulması için karıştırılmış ve yarım saat sonunda AMOX'un %17'lik kısmı katalizör tarafından adsorbe edilmiştir. AK/ $TiO_2$  kompozitinin 90 dakika ışınlama sonunda AMOX'un tamamen parçalandığı belirlenmiştir. AK olmaksızın sadece  $TiO_2$  ile ışınlamada 150 dakika sonunda bu oran %89 olarak gözlemlenmiştir. AK yüklemek sadece fotokatalitik veriminin artmasına değil aynı zamanda fotokatalitik süreci de hızlandırmıştır. Bütün bu çalışmalar belirli pH aralığında çalışıldıktan sonra optimum verimler pH=10'da elde edilmiştir. Çünkü  $TiO_2$  katalizörünün sıfır yük noktası ( $pH_{pzc}$ ) değerinin 6,2-6,5 arasında olduğu bilinmektedir. Çözelti ortamının pH değeri bu değer altında olursa yüzey (+) yüklenirken bu değer üzerinde ise (-) yüklenmektedir. Aktif karbon da ise  $pH_{pzc}$  değerinin 3-7 arasında olduğu rapor edilmiştir. Işınlama ortamının pH değeri 10 olduğunda hem  $TiO_2$  hem de AK yüzeyi negatif yüklenir ve katyonik olan AMOX model kirletici bu yüzeylerde elektrostatik etkileşimlerden ötürü yüzeyler tarafından yakalanması ve giderimi kolaylaştığı rapor edilmiştir.

Aba- Guevara ve arkadaşları (2017) sol-jel ve mikrodalga yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle Fe ve N yüklenmiş  $TiO_2$  üretmişlerdir. Hazırlanan bu Fe/N/ $TiO_2$  nano

yapılı katalizörler pH=3,5-7-9,5 olmak üzere üç farklı pH ortamında amoksisilinin fotokatalitik gideriminde kullanılmıştır. Başlangıç derişimi 30 mg/L olan endokrin bozucu türün bulunduğu ortama 0,1g/L katalizör ilavesi yapılarak 240 dakika boyunca 23 W güce sahip (400 nm) ışın kaynağı ile ışınlanmıştır. AMOX derişimi hem spektrofotometrik, hem de kromatografik olarak değerlendirilirken mineralizasyon derecesi TOK ile tespit edilmiştir. Sol-jel ile hazırlanan Fe/N/TiO<sub>2</sub> katalizörleri sırasıyla %58,61 (pH=3,5), %32,29 (pH=7) ve %16,90 (pH=9,5) verim sağlarken mikrodalga yöntemi ile sentezlenen Fe/N/TiO<sub>2</sub> %46,12 (pH=3,5), %30,56 (pH=7) ve %14,3 (pH=9,5) fotokatalitik giderim sağlamıştır. Amoksisilinin üç farklı pKa değerine (2,6-7,4 ve 9,6) sahip olmasından dolayı bu molekülün uzaklaştırılması için seçilen pH değerinde bir zwitter iyon olarak bulunur ve kirletici ile katalizör arasındaki elektrostatik etkileşimi kolaylaştırır (Elmolla ve Chaudhuri, 2010). TOK verilerine göre sol-jel Fe/N/TiO<sub>2</sub> %41,51 mineralizasyon verimi sergilerken mikrodalga ile hazırlanan Fe/N/TiO<sub>2</sub> %35,99 mineralizasyon verimi sağlamıştır (Abagüvara, vd., 2017).

Radosavljevic ve arkadaşları (2017) Evonik P 25 ve sol-jel ile sentezlenen TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik özelliklerini değerlendirmek için yarı sentetik antibiyotik olan amoksisilini model kirletici olarak seçmişlerdir. Başlangıç derişimi 100 mg/L olan amoksisilin çözeltisinin pH değeri 3, 5, 9 ve 11'e ayarlanarak katalizör (2 g/L) ortama ilave edilmiş ve süspansiyon 300 W gücünde UV ışın kaynağı ile 210 dakika boyunca ışınlanmıştır. Amoksisilin parçalanması ile açığa çıkan NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının miktarı iyon kromatografisi ile belirlenmiştir. Amoksisilin yapısındaki toplam azot atomunun (%11,2) %8,8'i NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonuna %2,4'ü NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonuna dönüşürken yapıdaki kükürtün (%30,4) tamamen mineralize olmuştur. Toplam organik karbon miktarı ise %47'dir. Ayrıca hem sentezlenen hem de ticari olarak değerlendirilen TiO<sub>2</sub> katalizörlerin birbirine oldukça yakın sonuçlar verdiği de rapor edilmiştir.

Amoksisilin üzerinde yapılan bir başka fotokatalitik çalışmada (Arce-Sarria, vd., 2018) sol-jel ile sentezlenmiş olan ve 500-600-700 °C'de kalsine edilen TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanopartikülleri (0,1 g/L) ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip amoksisilin herhangi bir pH ayarlaması olmaksızın güneş ışığı ile ışınlanmıştır. TiO<sub>2</sub> P25 ile %64,4 giderim elde edilmiştir. WO<sub>3</sub> ile aktivitesi artırılmaya çalışılan kompozit materyal çok daha düşük giderim göstermiştir. Sol-jel esnasında yüzey alanının düşmesi ve sinterleşmenin meydana gelmesi TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozitinin aktivitesini düşürmektedir. Yüksek sıcaklık

kalsinasyonunun  $TiO_2$  yüzeyinde  $WO_3$ 'ün kümeleşmesine sebep olduğu ve  $TiO_2/WO_3$  nanopartiküllerinin beklenenden düşük performans gösterdiği rapor edilmiştir.

### 1.9. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

$TiO_2$  temelli heterojen fotokataliz birçok endüstriyel alanda kullanılmasına rağmen daha sıklıkla çevreyle ilgili problemler doğuran sulardaki organik/inorganik karakterli toksik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır.  $TiO_2$ 'nin pahalı olmayışı, inert oluşu, yüzey alanının geniş olması, absorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, kolay bir şekilde sentezlenebilmesi ve modifiye olabilmesi kullanım alanlarını artırmıştır. Ancak fotokatalizde  $TiO_2$  elektromanyetik spektrumun küçük bir kısmından faydalandığından kirleticilerin giderimini kontrol eden  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$  ve  $O_2^{\bullet-}$  gibi reaktif oksijen türlerinin oluşumunda engel oluşturmaktadır. Bu engeli ortadan kaldırmak için literatürde birçok yöntem kullanılmıştır ve bu tez çalışmasında boyar madde ile duyarlaştırma yolu tercih edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda son zamanlarda kullanımı yaygınlaşan metalofalosiyanın türevleri (Metal: Zn, Cu, Si, Co) kullanılmıştır. Metal yüklü Pc moleküllerinin sol-jel yöntemiyle  $TiO_2$  üretimi aşamasında yüklenmesi hedeflenmiştir. Sol-jel yöntemiyle yüksek poroziteli materyaller, nanokristaller elde edilebilmesi ve sol-jel ortamındaki homojen yayılımın sonucu olarak oldukça küçük eş boyutlu katalizörlerin üretilmesi öngörülmüştür. Sol-jel ortamının homojenitesinin artırılması, Pc moleküllerinin  $TiO_2$  yapısına daha iyi koordinasyonunu ve mezo gözeneklerin oluşumunu sağlamak için non iyonik yüzey aktif madde olan TritonX-100 (TX-100)'ün kullanılmasına karar verilmiştir. TX-100 varlığında/yokluğunda dört farklı MPc ile üretilen yeni tip fotokatalizörlerde, ftalosiyanın molekülleri uyarıcı ışığı absorplayarak (singlet ve triplet duruma geçiş yoluyla) fotokatalizörün etkinliğini artırması hedeflenmiştir.

Uyarılmış Pc molekülünün singlet ve triplet durumdan  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandına bir elektron geçişi yapması ile uyarılma başlayacağı beklenir. Pc'nin LUMO seviyesindeki bir elektronun  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandına geçerken  $TiO_2$ 'nin değerlik bandındaki pozitif çukurun ( $h^+$ ) Pc'nin HOMO düzeyine ulaşması gerekir. Böylece  $TiO_2$ 'in fotokatalitik etkinliğinin artması beklenir. Bu etkinlik artışı adsorplanan ışının daha uzun dalga boyuna kayması ile ifade edileceği gibi kısa dalga boylu ışınlar kullanımında elektron aktarım kapasitesinin artması anlamına gelir. Aktarılan elektron, kirleticileri parçalayabilecek etkinliğe sahip güçlü okside edici radikallerin ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $HO^\bullet$ ) oluşumu için moleküler

oksijenin fotokatalizör yüzeyinde indirgenmesini sağlar. Üretilen fotokatalizörlerin aktiviteleri model kirletici olarak organik/inorganik türler olan Cr(VI)'nın indirgenmesi ve amoksisilin antibiyotiğinin yükseltgenerek parçalanmasını hedefleyen iki tip mekanizma üzerinde test incelenmesi amaçlanmıştır. Fotokatalitik süreçte adsorpsiyon oranlarını belirlemek için karanlık uygulamalarının beraberinde ışınlama kaynağı olarak 6W ışın gücüne sahip 254 ve 365 nm dalga boylarında ışın üreten UV lambası ve görünür dalga boylarında ışın kaynağı (LED) kullanılmıştır. Öncelikle elektron aktarım kapasitesini tespit etmek için model kirletici olarak Cr(VI)'nın indirgenme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben aktif Pc/TiO<sub>2</sub> nanokompozitler belirlenerek bu nano materyallerin yükseltgeme verimleri AMOX üzerinde test edilmiştir. Işınlama sonrası ortamda parçalanmadan kalan Cr(VI) derişimi spektrofotometrik yöntemle, AMOX derişimi ise kromatografik olarak izlenmiştir. Başlangıç derişim, ışınlama süresi, katalizör kütlesi, pH gibi parametreler katalizör etkinliğinin ölçüsü olarak değerlendirilmiştir. Antibiyotiğin muhtemel parçalanma ürünleri LC-MS/MS ile belirlenerek giderim mekanizmasının önerilmesi ve toplam organik karbon (TOK) içeriğinin ölçülmesi ile mineralizasyonun derecesinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Kullanılan Pc türevlerinden CoPc orijinal olmakla beraber Zn, Si ve CuPc örnekleri ilk kez sensitizer olarak sol-jel yöntemiyle TiO<sub>2</sub> yüzeyine yüklenmesi amaçlanmaktadır. Kullanılan yöntem ile hazırlanan kompozitlerin hem amoksisilin hem de Cr(VI) giderimi üzerindeki çalışmaları oldukça kısıtlı olup TiO<sub>2</sub>/Pc/TX-100 kompozit sistemleriyle amoksisilin giderim çalışmaları kısıtlıdır. Tanımlanan hedefler doğrultusunda non-iyonik yüzey aktif madde olan Triton-X100 varlığında Zn, Co, Si ve CuPc ile duyarlaştırılmış TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile atık sulardan Cr(VI) ve AMOX gideriminde etkin alternatif bir fotokatalizör sisteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2. 1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

- Kullanılan Kimyasallar

Bu tez araştırması boyunca tüm kimyasal malzemeler analitik saflıkta olup ilaç model kirleticisi standardize edilmiş ham madde olarak temin edilmiş olup çalışmada kullanılan bütün çözeltiler deiyonize içerisinde hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasallar ve cihazların kullanım amaçları ve markaları Tablo 7’de gösterilmiştir.

Tablo 7. Kullanılan kimyasallar, kullanım amaçları ve markaları.

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı	Marka/Temin
Amoksisilin trihidrat	Fotokatalitik Giderim	DSM Sinochem Pharmaceuticals NL
Potasyum Dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ )	Fotokatalitik Giderim	Sigma Aldrich ( $\geq 99,9$ )
Titanyum(IV)izopropoksit	TiO <sub>2</sub> sentezi	Sigma Aldrich (%99,8)
Ftalosiyanimler	Fotokatalitik Giderim	KTÜ
TritonX-100	Yüzey Aktif Madde	Sigma- Aldrich
1,5-Difenil Karbazit	Kompleksleştirici	Labo Chemie
Nitrik Asit	İnorganik asit katalizörü	Sigma- Aldrich %65
Fosforik Asit( $H_3PO_4$ )	pH Ayarlayıcı	Sigma- Aldrich %85
Mutlak Etanol	Çözücü	Merck ( $\geq 99,9$ ) HPLC saflıkta
Potasyum Dihidrojen Fosfat ( $KH_2PO_4$ )	Tampon Hareketli faz	Carlo ERBA (%99,5)
Asetonitril (ACN)	Hareketli faz	J. T. Baker ( $>99,9$ ) HPLC saflıkta

- Kullanılan Cihazlar: Çalışma sırasında kullanılan cihazlar ve markaları Tablo 8’de gösterilmiştir.

Tablo 8. Kullanılan cihazlar, kullanım amaçları ve markaları.

Cihaz Adı	Marka	Cihaz Adı	Marka
UV-Visible Spektrofotometre	SHIMADZU(UVmini-1240)	Fırın	PROTHERM
UV ve Visible Lamba	UVGL-58 (254/365 nm UV, 6W)	Magnetik Karıştırıcı	IKA-RCT CLASSIC
pH Metre	ADWA(AD100)	Hassas terazi	SARTORIUS(BP211D)
Santrifüj	EPPENDORF	Vakum pompası	WATERS
Etüv	NÜVE- FN120	HPLC	WATERS
FT-IR	PERKIN ELMER 1600	TOK	SHIMADZU TOC-L
LC-MS/MS	AGILENT 6460	XRD	RIGAKU SMARTLAB
SEM	JEOL		

## 2.2. Model Kirleticiler

Model kirletici olarak endokrin bozucu bir farmasötik olan Amoksisilin (AMOX) yarı sentetik antibiyotiği ile altı değerlikli toksik bir kirletici olan Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltileri seçilmiştir. Fotokataliz çalışmaları boyunca başlangıç derişimi 20 mg/L olan AMOX ve 10 mg/L olan Cr(VI) çözeltileri kullanılmıştır. Bu iki kirletici üretilen foto katalizörlerin foto yükseltgenme ve foto indirgenme özelliklerini belirlemede kullanılmıştır

## 2.3. AMOX Analizi için Kromatografik Kalibrasyon ve Ölçüm

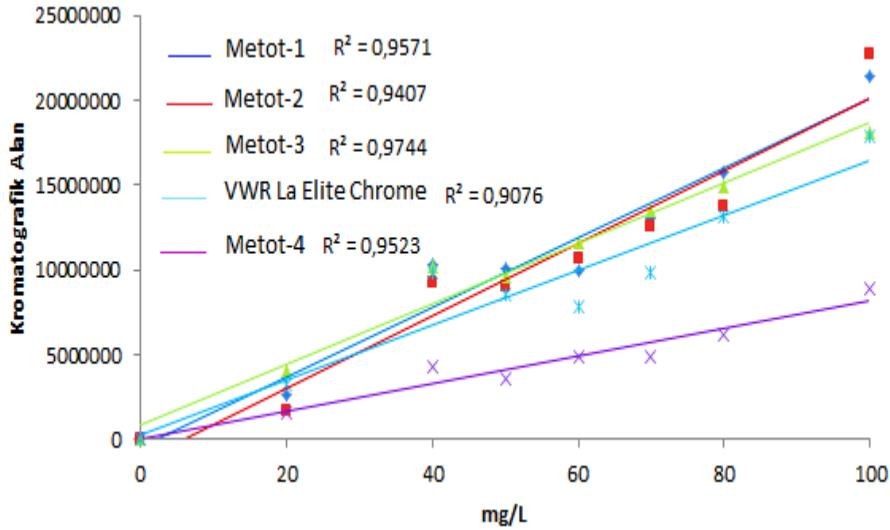
Kalibrasyon ve ölçümlerde standart çözeltilerdeki AMOX analizi için duyarlı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi tercih edilmiştir. HPLC ile AMOX analizinde literatür verilerinden oluşturulan farklı yöntemler test edilerek optimizasyon yapılmıştır. Bunun için 0-100 mg/L başlangıç derişimine sahip 10 mL standart AMOX çözeltileri hazırlandı ve Tablo 9'da verilen analiz şartlarında yürütmeler yapılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.



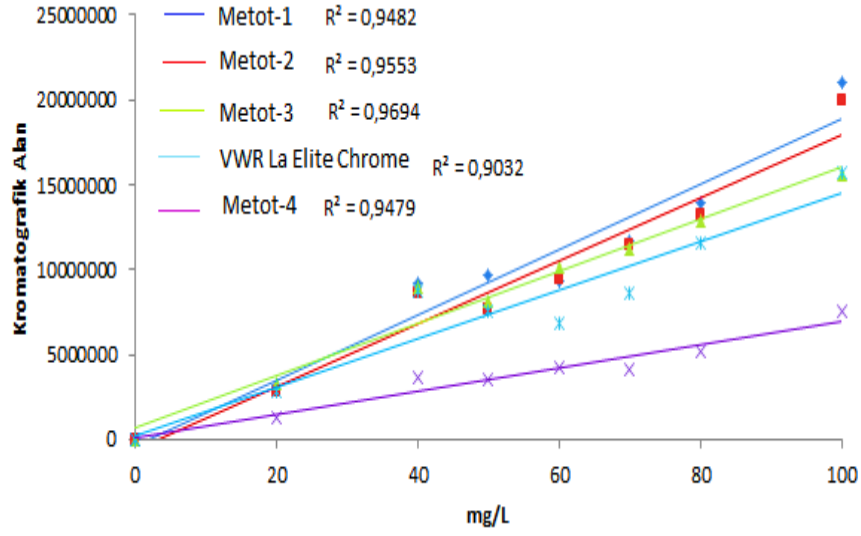
Tablo 9. AMOX gideriminde kullanılacak yöntemin seçiminde analiz şartları.

Metot	Mobil Faz	Akış Hızı (mL/dk)	Dalga Boyu( $\lambda$ )	Kolon tipi	Kolon Sıcaklığı ( $C^0$ )
Metot-1	0,025 mol/L $KH_2PO_4$ :ACN (55:45)	0,5	228/235	C18	60
Metot-2	0,025 mol/L $KH_2PO_4$ :MeOH (60:40)	0,5	228/235	C18	60
Metot-3	0,025 mol/L $KH_2PO_4$ :ACN (70:30)	0,5	228/235	C18	40
Metot-4	0,05 mol/L $KH_2PO_4$ :ACN (98:2)	1,0	228/235	C18	60
VWR La Elite Chrome	0,025 mol/L $KH_2PO_4$ :ACN (80:20)	0,5	228/235	C18	40

Her bir analiz yönteminde kromatogramların pik alanları standart derişimlerine karşı grafiğe geçilerek kalibrasyon grafikleri hazırlandı. Farklı dalga boylarında ve metotlardaki yürütmelerden elde edilen verilerden çizilen kalibrasyon grafikleri 228 nm için Şekil. 17 ve 235 nm için Şekil.18’de verilmiştir.



Şekil 17. AMOX standartlarının (0-100 mg/L) 228 nm'deki kromatografik kalibrasyon eğrisi.



Şekil 18. AMOX standartlarının (0-100 mg/L) 235 nm'deki kromatografik kalibrasyon eğrisi.

Kalibrasyon grafiklerinden elde edilen eğim ve  $R^2$  değerleri Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Farklı hareketli fazlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon değerlerinin karşılaştırılması.

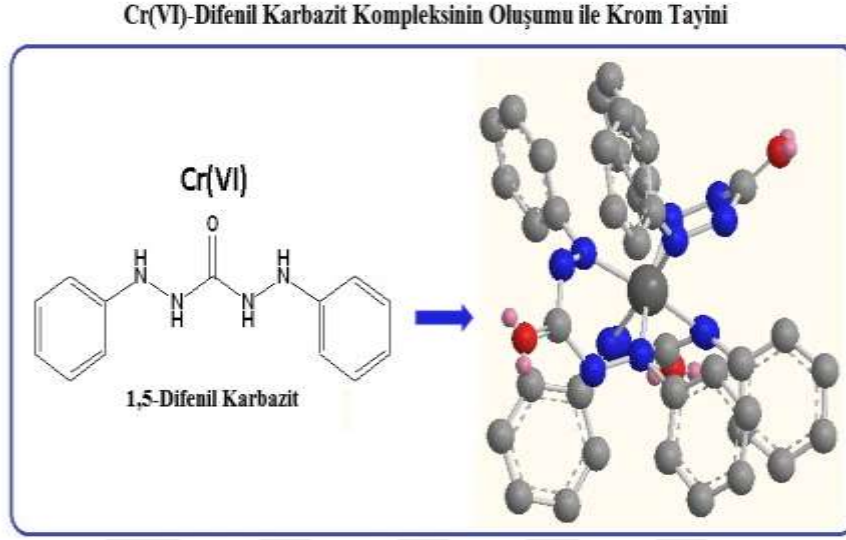
	228 nm		235 nm	
	Eğim	$R^2$	Eğim	$R^2$
<b>Metot-1</b>	205679	0,9571	192125	0,9482
<b>Metot-2</b>	213229	0,9407	185592	0,9553
<b>Metot-3*</b>	178387	0,9744	153688	0,9694
<b>Metot-4</b>	82029	0,9523	68538	0,9479
<b>VWR La Elite Chrome</b>	162292	0,9076	142130	0,9032

Tablo 10'daki değerler dikkate alındığında uygun yöntemin **Metot-3** olduğu açıktır. Metotun belirlenmesi için yapılan kalibrasyon çalışmalarından sonra giderimde kullanılacak çalışma grafiği (0-20 mg/L) Bölüm 3.3'te verilmiştir.

#### 2.4. Cr(VI) için Spektrofotometrik Kalibrasyon ve Ölçüm

Cr(VI)'nın giderim çalışmalarında kromun 1,5-difenil karbazit (DFK) ile kompleksleştirilmesi temeline dayalı spektrofotometrik yöntem tercih edilmiştir. Bu

yöntem Cr(VI) içeren çözeltinin pH'sı fosforik asit ile 2'ye ayarlandıktan sonra DFK ve Cr(VI) arasında eflatun renkli kompleksin oluşumuna dayanır (Şekil 19). Renkli çözeltinin absorbans değeri 540 nm'de spektrofotometrede okunur.



Şekil 19. Cr(VI) ile DFK arasında gerçekleşen kompleksin yapısı.

#### Reaktiflerin Hazırlanışı;

a. Cr(VI) Stok Çözeltisi:Krom çözeltisini hazırlamak için  $K_2Cr_2O_7$  kullanılmıştır. 100 mg/L derişimli 500 mL stok hazırlamak için 0,1415 g  $K_2Cr_2O_7$  analitik hassaslıktaki terazide tartılıp bir miktar saf su içerisinde çözüldükten sonra son hacim 500 mL'ye tamamlandı.

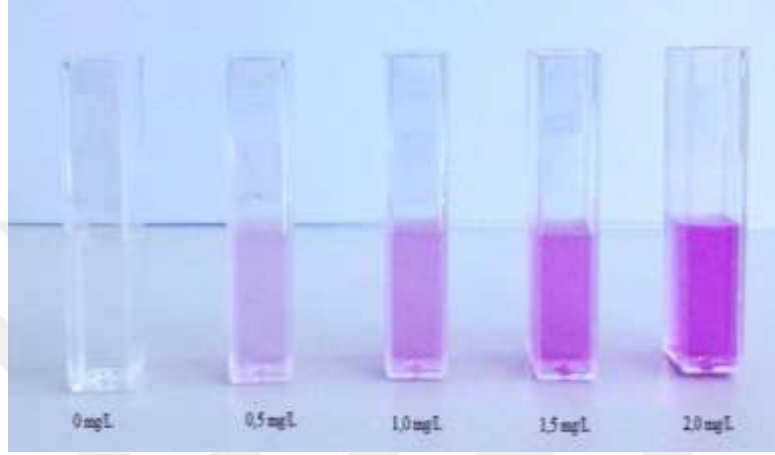
b. Fosforik Asit çözeltisi ( $H_3PO_4$ ):Derişik fosforik asit çözeltisi doğrudan kullanıldı.

c. DFK çözeltisi:250 mg difenil karbazit 50 mL asetonda çözüldü ve kullanım sonrası buzdolabında muhafaza edilen çözelti haftalık olarak taze hazırlanmalıdır.

Örneklerdeki Cr(VI) giderimine geçilmeden önce 100 mg/L stok çözelti üzerinden 50 ve 20 mg/L ara stoklar hazırlandı. Bu ara stoklar yardımıyla 0-5-10-15 ve 20 mg/L derişiminde 25 mL standart Cr(VI) çözeltileri hazırlandı. Standart krom çözeltilerinden 10 kat seyreltme olacak şekilde her birinden 1 mL alınarak balon jode 10 mL'e tamamlanarak standartların derişim aralığı 0;0,5;1,0;1,5 ve 2,0 mg/L aralığında olması sağlandı. Bu standartlara aşağıdaki adımlar uygulanarak kalibrasyon grafiğı çizildi.

- Standartların pH'sı  $H_3PO_4$  yardımıyla 2'ye ayarlandı.
- 0,5 mL DFK kompleksleştirici reaktif eklendi ve karıştırıldı.

Cr(VI) ile DFK arasında kompleksin oluşumu tamamlanincaya kadar 15 dakika bekletilerek küvetlere konuldu. Aynı şartlara sahip saf su ile hazırlanan köre karşı UV-GB spektrofotometrede 540 nm dalga boyunda okunarak kalibrasyon grafiği çizildi. Yukarıda belirtilen adımlar uygulandıktan sonra 0-2 mg/L derişim aralığındaki Cr(VI) çözeltilerinin görünümü Şekil 20’de verilmiştir.

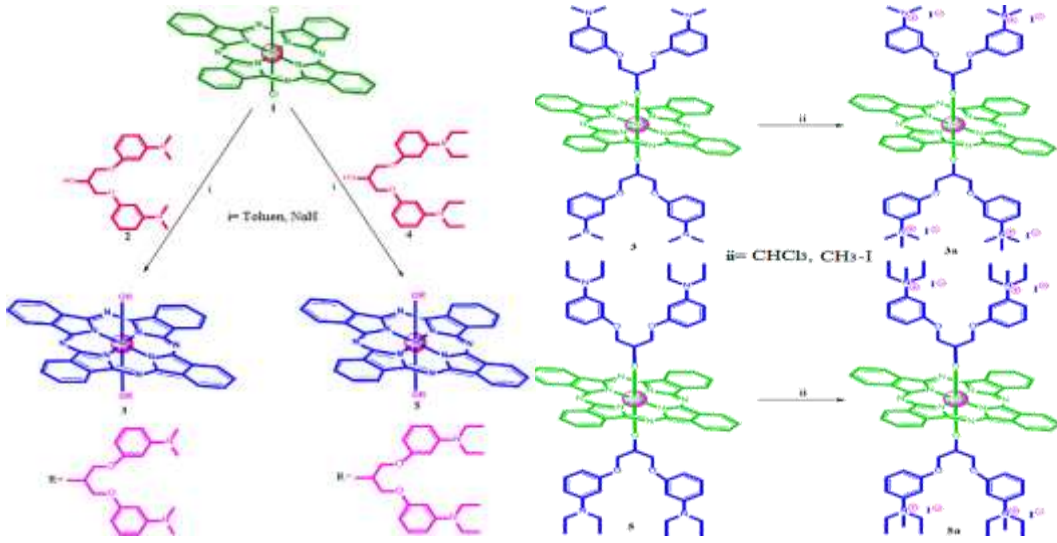


Şekil 20. Cr(VI) standartlarının DFK ile renklendirilmesi.

### 2.5. Pc Türevlerinin Hazırlanması

Ftalosiyanın türevleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarları’nda sentezlenmiştir. Prof. Dr. Zekeriya Bıyıklıoğlu ve ekibi tarafından dizayn edilen formüllerde birbirinden farklı dört Pc molekülü sentezlenip karakterizasyonları yapılmıştır. Molekül dizaynında hem ışın soğurma kapasitesini artıracak fonksiyonel grupların bağlanması hem de suda çözünür türlerin üretimi hedeflenmiştir. Her molekülde hem substitüent grubu hem de merkezdeki metal iyonu farklıdır.  $TiO_2$ ’in uyarılmasında kullanılan MPc türevleri ilgili moleküler yapının en karalı halidir. Bu nedenle tüm türler özgün olup ilk kez fotokatalizör üretiminde kullanılmıştır. Ftalosiyanın yapısal özellikleri elektron aktarımını kolaylaştırmakta ve kendine özgü katalitik etkileri de  $TiO_2$  fotokatalizörüne taşımaktadır. Bu moleküller için sentez basamakları aşağıda listelenmiştir ve tez çalışmasında kullanılan ftalosiyanın molekülleri Şekil 21’de gösterilmiştir.

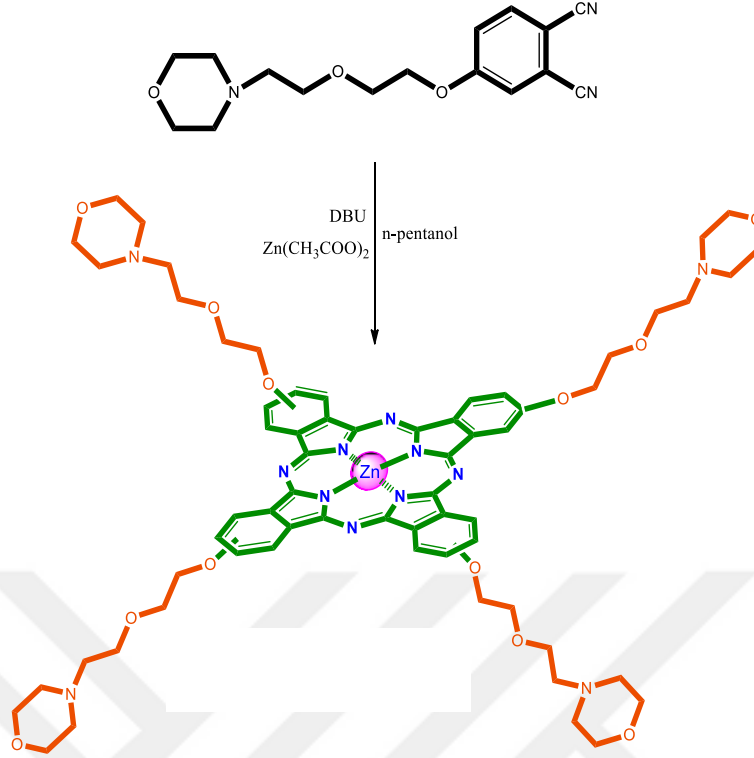




Şekil 22. SiPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları.

### 2.5.2. ZnPc'nin Hazırlanması

Bir schlenk tüpüne (150 mg, 0,49 mmol) 4-[2-(2-morfolin-4-iletoksi)etoksi]ftalonitril, (46 mg, 0,24 mmol) ve susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> üzerine 2,5 mL n-pentanol ve 5 damla 1,8-diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konuldu. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 50 mL hekzan ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan CHCl<sub>3</sub>:MeOH (100:2) çözücü sistemi ile saflaştırıldı (Barut, vd., 2016).

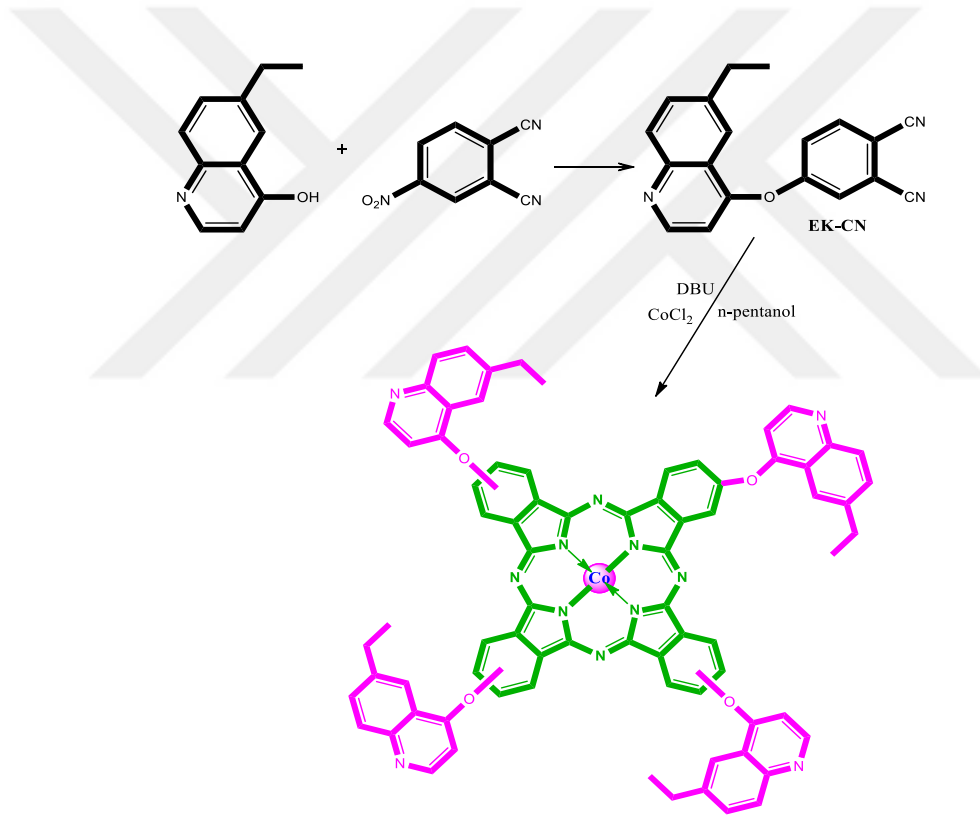


Şekil 23. ZnPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları.

### 2.5.3. CoPc'nin Hazırlanması

CN Sentezi: Üç boyunlu 300 mL hacimli bir balona azot atmosferinde (1 g, 5,78 mmol) 6-etilkinolin-4-ol, (1 g, 5,78 mmol) 4-nitroftalonitril ve 16 mL kuru DMF konularak 60 °C'de 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama (2,39 g, 17,34 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 saatte 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamı ince tabaka kontrolü yapılarak, azot gazı atmosferinde 60 °C'de 4 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buzun üzerine döküldü. Buz tamamen eriyene kadar oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat karıştırıldı ve ham ürün elde edildi. Çöken ürün krozedan süzüldü ve etanolden kristallendirildi. Verim:0,77 g, (% 45). IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3067 (Ar-H), 2972-2879 (Alifatik C-H), 2235 (C≡N), 1596, 1561, 1492, 1466, 1417, 1381, 1282, 1253, 1180, 1103, 1044, 946, 895, 866, 839 . <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), (δ):8.77 (d, 1H, Ar-H), 8.25 (d, 1H, Ar-H), 8.19 (s, 1H, Ar-H), 8.03 (d, 1H, Ar-H), 7.95 (s, 1H, Ar-H), 7.79-7.73 (m, 3H, Ar-H), 7.02 (d, 1H, Ar-H), 2.85-2.80 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (δ):159.07, 158.52, 151.09, 148.92, 143.35, 137.05, 132.07, 129.51, 125.86, 125.56, 121.26, 119.03, 117.55, 116.22, 115.74, 111.11, 108.25, 28.74, 15.89. MALDI-TOF-MS m/z:300.25 [M+H]<sup>+</sup>.

CoPc: Bir Schlenk tüpüne, (100 mg, 0,33 mmol) EK-CN, (23 mg, 0,17 mmol) susuz  $\text{CoCl}_2$ , üzerine 2 mL n-pentanol ve 4 damla 1,8-diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konuldu. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 50 mL dietil eter ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  (100:2) çözücü sistemi ile saflaştırıldı. Verim:65 mg, (% 64), E.N:163-164  $^\circ\text{C}$ . IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3057 (Ar-H), 2963-2850 (Aliph. C-H), 1592, 1565, 1501, 1455, 1406, 1324, 1298, 1253, 1217, 1118, 1093, 953, 875, 835. UV-Vis (DMSO)  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\log \varepsilon$ ):658 (4.99), 598 (4.49), 332 (4.92). MALDI-TOF-MS m/z:1257.53  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



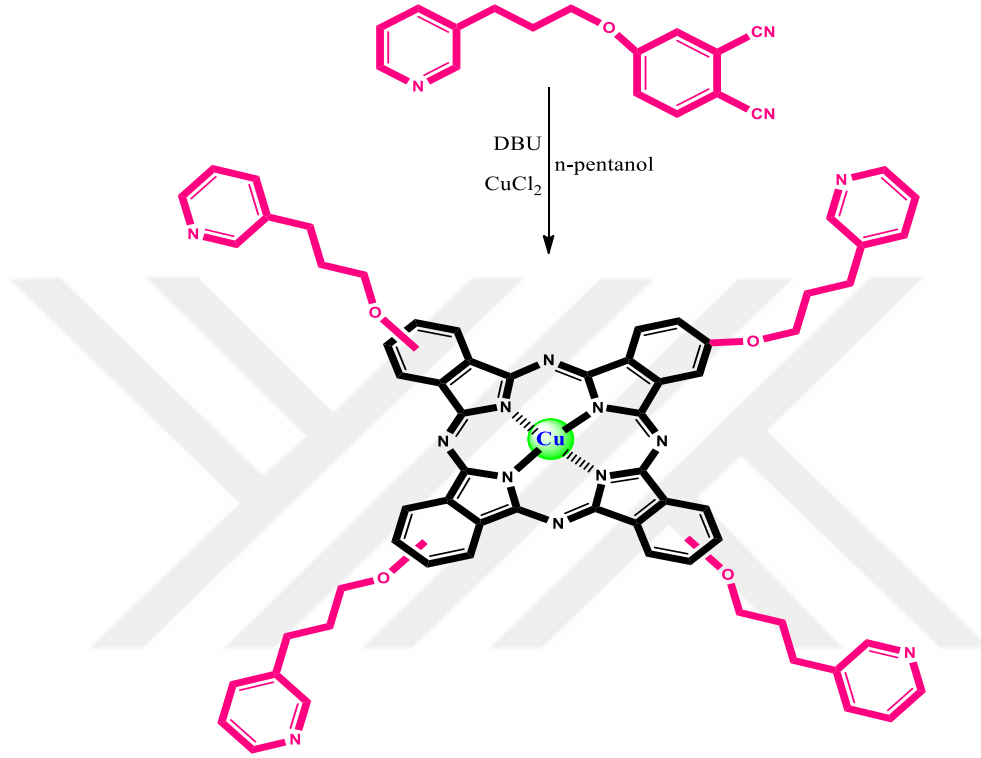
Şekil 24. CoPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları.

#### 2.5.4. CuPc'nin Hazırlanması

Bir Schlenk tüpüne, (100 mg, 0,38 mmol) 4-(3-(piridin-3-il)propoksi)ftalonitril, (25,5 mg, 0,19 mmol) ve susuz  $\text{CuCl}_2$ , üzerine 2,5 mL n-pentanol ve 4 damla 1,8-diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konuldu. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160



$^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 50 mL hekzan ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  (100:3) çözücü sistemi ile saflaştırıldı (Keleş, vd., 2017).



Şekil 25. CuPc sentezindeki kimyasal tepkime basamakları.

Sentezlenip saflaştırılan ftalosiyenin moleküllerinin yapıları gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GC-MS), nükleer magnetik rezonans (NMR)(SiPc ve ZnPc), elementel analiz, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve UV-görünür bölge spektroskopisi (UV-GB) ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen türlerin yapısal özellikleri ile ilgili ayrıntılı bilgi ilgili araştırmacıların çalışma raporları ve yayınlarında mevcuttur (Göksel, vd., 2017; Keleş, vd., 2017; Barut, vd., 2016).

Tez kapsamında  $\text{TiO}_2$  üzerine yükleme yapılan ftalosiyenin kararlılık testleri de yapıldığından her bir ftalosiyenin taramalı UV-GB spektrumları alındı. Ftalosiyenin örneklerine ait UV-GB spektrumlarının alınabilmesi için bir miktar Pc örneği uygun çözücüleri içerisinde çözüldü ve çözünmeyen kısım membran filtre ( $0,45\mu$ ) ile süzüldü. Süzüntü hacmi 10 mL'ye tamamlanarak 200-800 nm dalga boyu arasında UV-GB

spektroskopisinde taramalı spektrumları alındı. İlgili bileşiklerin yapısal özellikleri ile ilgili UV-GB taramalı spektrumları bulgular kısmında verilmiştir.

## 2.6. TiO<sub>2</sub>-Pc Nanotozlarının Hazırlanması

Ftalosiyanın yüklü TiO<sub>2</sub> fotokatalizörlerinin hazırlanması kimyasal emdirme veya sol-jel yöntemleriyle yapılabilir. Kimyasal emdirme yönteminde önceden hazırlanmış TiO<sub>2</sub> tozlarına istenen oranda Pc içeren çözelti ilave edilerek bulamaç haline getirilir ve katalizörlerin polikondenzasyonunu sağlamak ve mukavemetini artırmak amacıyla kalsinasyon edildikten sonra kullanıma hazır hale getirilir. Bu yöntem basittir ancak nano yapı kullanılan TiO<sub>2</sub>'nin boyutuyla sınırlıdır. Sol-jel yönteminde ise titanyum izopropoksit gibi bir organometalik Ti kompleksi başlatıcı olarak kullanılır. Değiştirilebilir şartlarda hidroliz ve kalsinasyon basamaklarıyla istenen boyuttaki TiO<sub>2</sub> nano yapıları elde etmek mümkündür. Hidroliz öncesi çözeltiye belli miktarlarda Pc çözeltisi ilave edilir ve çözelti ortamında homojen dağılım daha kolay sağlanır. Bu özelliklerinden dolayı sol-jel yöntemi önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Diğer taraftan kimyasal emdirme basit ve ucuzdur.

Tez önerisinde Pc türevlerinin yüklenmesinde hem kimyasal emdirme hem de sol-jel yönteminin kullanılması planlanmıştır. Ancak seçilen Pc türevleri suda çözünür türler olduğundan emdirme başarılı olsa da sonrasında salınım yapıları üretilen katalizörlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Tüm türevler TiO<sub>2</sub> üzerine yüklenmiş ancak geri salınımları da bir o kadar hızlı olmuştur. Bu nedenle yükleme çalışmaları sadece sol-jel yöntemi ile sağlanmıştır.

Sol-jel yöntemiyle nanokompozit üretiminde bir metal alkoksit olan titanyum izopropoksit (Ti{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>, TİP), hidrolizi sağlayan etil alkol ve katalizör olarak nitrik asit kullanıldı. Nanokompozitlerin bağlı özellikleri morfoloji tarafından etkilendiğinden iyi tanımlanmış yapıları nanokompozitlerin morfolojisinin kontrolü modern kimyasal materyallerde oldukça zordur. Sol-jel yönteminde homojen yapıların oluşumunu sağlamak üzere yüzey aktif madde Triton X-100 (TX-100) kullanıldı. TX-100 varlığında hem daha küçük boyutlu hem de agregasyona dirençli TiO<sub>2</sub>/Pc katalizörleri hazırlandı.

Bütün reaktifler ve çözücüler analitik saflıkta olup doğrudan kullanıldı. MPc yüklü TiO<sub>2</sub> fotokatalizörleri TX-100 yüzey aktif maddenin varlığında veya yokluğunda hazırlandı. Ftalosiyanın derişimi TiO<sub>2</sub>'nin kütlece %1'i olacak şekilde belirlendi. Yükleme aşamaları aşağıda verilmiştir (Altın, vd, 2016b).

### 2.6.1. TiO<sub>2</sub> Nanopartiküllerinin Hazırlanılması

Titanyum izopropoksitin (TİP) 8,4 mL'lik kısmı 20 mL mutlak etanol içerisinde çözüldü (Çözelti A). 1 mL derişik nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve 1 mL saf su içeren 10 mL mutlak etanol (Çözelti B) yavaş yavaş çözelti A içerisine eklendi ve bir gece karışmaya bırakıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım 12 saat 80 °C'de kurutuldu ve son olarak TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri 4 saat 300 °C'de kalsine edildikten sonra oda sıcaklığına getirildi. Agarda iyice ezildikten sonra kullanılmak üzere ışık geçirmeyen bir şişede saklandı.

### 2.6.2. TiO<sub>2</sub>/Pc Fotokatalizörlerin Hazırlanması

Kavitesinde çeşitli metal atomları içeren kuaterner (Cu, Zn, Fe ) Pc ve merkez atomu Si olan aksiyel Pc türevi kütlice TiO<sub>2</sub>'nin %1 olacak 20 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra 8,4 mL TİP içeren A çözeltisine eklendi. Karışım 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Ardından çözelti B, bu çözelti içerisine yavaş bir şekilde eklenerek 24 saat karışmaya bırakıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra 12 saat 80 °C'de karışım kurutuldu. TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri 4 saat 300 °C' de kalsine edildikten sonra oda sıcaklığına getirildi. Agarda iyice ezildikten sonra kullanılmak üzere ışık geçirmeyen bir şişede saklandı.

### 2.6.3. TiO<sub>2</sub>/TX-100 Nanopartiküllerinin Hazırlanması

20 mL etanol çözeltisine TİP eklenmeden önce 0,5 mL TX-100 ilave edilerek iki saat karıştırıldıktan sonra 8,4 mL TİP ortama eklenir. Bu çözelti üzerine hızlı bir şekilde Çözelti B eklendi ve bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra 12 saat 80 °C'de karışım kurutuldu. TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri 4 saat 300 °C'de kalsine edildikten sonra oda sıcaklığına kurutuldu. Agarda iyice ezildikten sonra kullanılmak üzere ışık geçirmeyen bir şişede saklandı. Reaktiflerin molar hacim oranları şu şekildedir ( TİP:EtOH:TX-100; 1:5:1).

### 2.6.4. TiO<sub>2</sub>/Pc/TX-100 Fotokatalizörlerinin Hazırlanması

8,4 mL TİP 20 mL mutlak etanol içerisinde çözüldü (Çözelti A). TX-100 yüzey aktif maddesinin uygun bir miktarı mutlak etanol içerisinde çözüldükten sonra Çözelti A üzerine

eklendi. Ardından merkezinde farklı metal atomları içeren (Cu, Zn, Co ve Si) Pc türevi (kütlece TiO<sub>2</sub>'nin %1) etanol içerisinde çözüldükten sonra çözelti A içerisine eklendi. Çözelti 2 saat karıştırmaya bırakıldı. Ardından çözelti B, bu çözelti içerisine yavaş bir şekilde eklendi 24 saat karışmaya bırakıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra 12 saat 80 °C'de karışım kurutuldu. TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri 4 saat 300 °C 'de kalsine edildikten sonra oda sıcaklığına getirildi. Ağarda iyice ezildikten sonra kullanılmak üzere ışık geçirmeyen bir şişede saklandı.

## 2.7. Katalizörlerin Yapısal Karakterizasyonları

Sol-Jel yöntemiyle hazırlanan tüm katalizörlerin özellikleri ve karakterizasyonu yapıldı. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile nano yapıların görüntüleri alındı. Bu analizler için JEOL (JSM-6610) marka SEM kullanıldı. Ftalosiyanin yüklenmiş ve yüklenmemiş TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin kristal faz yapıları için XRD analizleri için Rigaku Smartlab marka XRD kullanılarak histogramlar elde edildi. Ayrıca TiO<sub>2</sub>/Pc fotokatalizörleri kalsinasyon sonrası üzerinde organik bir yapının olup olmadığının tespiti için Perkin Elmer 1600 marka FT-IR kullanılmıştır.

## 2.8. TiO<sub>2</sub>-Pc Nanotozları ile Cr(VI)'nın Fotokatalitik Giderim Çalışmaları

Fotokatalitik çalışmalarda katalizör miktarı genellikle 1-2 g/L'dır ve bunu destekleyen çok sayıda bilimsel çalışma rapor edilmiştir. Sol-jel yöntemiyle üretilen katalizörler genellikle çok daha küçük boyutlu olduğu için katalizör kütlesi de düşmektedir. Bu çalışmada 1 g/L katalizör kütlesi kullanılmış olup etkinlik karşılaştırmaları yapılmıştır.

10 mg/L derişimli krom çözeltilisinin 100 mL'lik kısmı üzerine derişimi 1,0 g/L olacak şekilde hazırlanan katalizör eklenerek manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulabilmesi için karıştırıldı. Fotokatalitik Cr(VI) çalışmaları genellikle düşük pH'larda (pH=2) gerçekleştirilmekle beraber yükleme yapılan türlere etkisi göz önüne alınarak herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Bu süreç sonunda 150 dakika ışınlanma işlemi yapıldı. Katalizör ve Cr(VI) içeren çözelti UV lambası (UVGL-58, 254/365 nm, 6W) veya 300 µW/cm<sup>2</sup> gücünde LED kaynağı ile ışınlandı ve örnekleme yapıldı. Giderim çalışmalarında karşılaştırma amacıyla tüm işlemler karanlıkta da tekrar edildi. Işınlama öncesi ve sonrası belirli aralıklarda 5 mL'lik kısımları örnek alınıp santrifüjlendi (3000 rpm'de 20 dakika). Tüp üzerindeki berrak

kısımlar başka bir tüp içerisine alınıp ortamda kalan Cr(VI) miktarını standart spektrofotometrik yöntemle ölçebilmek için renklendirildi. Bunun için Bölüm 2.4'de detayları verilen yöntem uygulanarak giderim oranları hesaplandı. % Cr(VI) giderimi hesaplanırken aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\%Cr(VI)Giderim = \frac{Cr(VI)_0 - Cr(VI)_{Kalan}}{Cr(VI)_0} \times 100$$

$Cr(VI)_0$  = Başlangıç Cr(VI) derişimi (mg/L)

$Cr(VI)_{Kalan}$  = Reaksiyon çözeltisinde giderilmeden kalan Cr(VI) çözeltisinin derişimi

## 2.9. AMOX'un Fotokatalitik Giderim Çalışmaları

Fotokatalitik etkinliklerin belirlenmesinde ışın kaynağı olarak iki farklı dalga boyunda (365 ve 254 nm) ışın yayan lambalar (6W'lık iki lambadan oluşan Spektroline ENF 260) kullanıldı. 20 mg/L derişimli AMOX stok çözeltisinden 40 mL'lik kısımlar kuars ışınlama kaplarına alınıp 1 g/L katalizör eklendi. Manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulabilmesi için karıştırıldıktan sonra 150 dakika ışınlamaya maruz bırakıldı. Işınlama öncesi ve sonrası tüpe 5 mL örnek alındı ve katı katalizörlerden ayırmak için santrifüjlendi. Tüp üzerindeki berrak kısmı katı parçacıklarını tamamen uzaklaştırmak için 0,22 µm'lik membran filtrelerden süzüldü. Süzüntü vialerle alınarak ortamda kalan AMOX derişimi Bölüm 2.3'deki Metot-3'e göre (0,025 mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:ACN (70:30), akış hızı:0,5 mL/min, λ:235 nm, C18- 150x4,6mmx5 µm kolon, 40 °C kolon sıcaklığı) HPLC analizleri ile belirlendi.

Işınlama sonrası Bölüm 2.9 takip edilerek kromatografik analizler yapıldı ve pik alanları kromatografik kalibrasyon denkleminde karşılık gelen derişimler hesaplandı ve % AMOX giderimi aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\%Giderim = \frac{(AMOX)_0 - (AMOX)_{Kalan}}{(AMOX)_0} \times 100$$

$(AMOX)_0$  = Başlangıç Amoksisilin derişimi (mg/L)

$(\text{AMOX})_{\text{kalan}}$  = Reaksiyon çözeltisinde giderilmeden kalan Amoksisilin çözeltisinin derişimi

AMOX'un fotokatalitik giderim çalışmalarında model kirleticinin başlangıç derişimi, katalizör kütlesi, ışınlama süresi ve çalışma pH'nın giderim üzerine etkisi ayrıca incelenmiştir. Bu aşamada takip edilen basamaklar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

- Derişim Etkisi: Fotokatalitik giderim üzerine başlangıç AMOX derişiminin etkisini incelemek için çalışma derişimi olan 20 mg/L'den daha düşük 10 mg/L başlangıç derişimi ile bir seri çalışma yapıldı.
- Katalizör Kütlesi Etkisi: Giderim etkinliğini artırmak için 2,5 ve 1,5 g/L olarak çalışılmıştır.
- Işınlama Süresinin Etkisi: Amoksisilin fotokatalitik olarak parçalanmasında ışınlama süresini araştırmak amacıyla 20 mg/L derişimli AMOX çözeltisi ve 1 g/L katalizör içeren test çözeltisi 0-8 saat arasında ışınlama yapıldı.
- pH'nın Etkisi: AMOX giderim çalışmalarında her hangi bir pH ayarlaması yapılmaksızın sulu çözeltisinin nötral pH'sında çalışılmıştır. Asidik ve bazik ortamda giderim etkinliğini belirlemek için 20 mg/L derişimli AMOX çözeltisi ve 1 g/L katalizör içeren test çözeltisinin pH'sı 3 (HCl ile) ve 11'e (NaOH ile) ayarlanarak giderim oranları belirlendi. Tüm çalışmalar üç kez tekrarlandı.

## 2.10. AMOX'un Fotokatalitik Mineralizasyonu

Fotokataliz işlem sonrasında AMOX'un giderim etkinliğinin ölçüsü olarak mineralizasyon değerinin belirlenmesi ve varsa muhtemel parçalanma ürünleri tayin edilmesi gerekir. Mineralizasyon oranını belirlemede en uygun yöntem toplam organik karbon (TOK) analizidir. TOK miktarının azalması hem hedef molekül AMOX'un hem de ara ve son ürünlerin organik karakteri hakkında bilgi verecektir. Bu anlamda Klauson ve arkadaşlarının çalışmaları (2010) çok önemli bir kaynak olmuştur. Fotokatalitik AMOX gideriminde mineralizasyonun belirlenmesinde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) izlenmiş ve %10-30 KOİ düşüşü gözlenmişti. Bu oldukça düşük bir giderim gibi görünmektedir. Aynı çalışmada amonyak, nitrat ve sülfat iyonlarının oluşumu da incelenmiş AMOX molekülündeki azotun %1,5'u sülfürün ise %14'ü mineralize olmuştur. AMOX

gideriminde elektrosprey iyonlaştırma kütle spektrometresi (ESI-MS) bağlantılı ultra basınçlı sıvı kromatografisi (UPLC) yöntemiyle ara ve son ürünler belirlenerek rapor edilmiştir (Klauson vd.,2010). Bir başka önemli çalışma da Kanakaraju ve arkadaşları (2015) tarafından yayınlanmıştır. Titanyum dioksit/zeolit kompozitinin fotokatalizör olarak kullanıldığı bir sistemde daha küçük parçalanma ve oligomerleşme ürünleri belirlenmiştir. Temelde üç önemli ürün tanımlanmıştır. Bunlar AMOX yapısında  $\beta$ -laktam halkasının açılması ile 367 m/z fragment iyonuna sahip diasteroizomerik amoksisilin penisiloik asit molekülü, bu molekülün dekarboksilasyon türevi (323 m/z) ve m/z:189 iyonu ile tanımlanan fenolhidroksipirazindir.

Bu amaçla tez çalışması kapsamında bozunma mekanizmasını tanımlamak amacıyla en etkin sistem için sıvı kromatografisi/kütle spektroskopisi (LC/MS) çalışmaları yapılmıştır. Uygun ışınlama periyotlarında alınan örnekler filtre edildikten sonra doğrudan analiz edilmiştir. Tüm analizler Agilent 6460 Triple Quadrupole marka LC-MS/MS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel şartlar Tablo 11’de gösterilmiştir.

Tablo 11. AMOX’un giderim ürünlerinin belirlenmesindeki LC-MS/MS şartları.

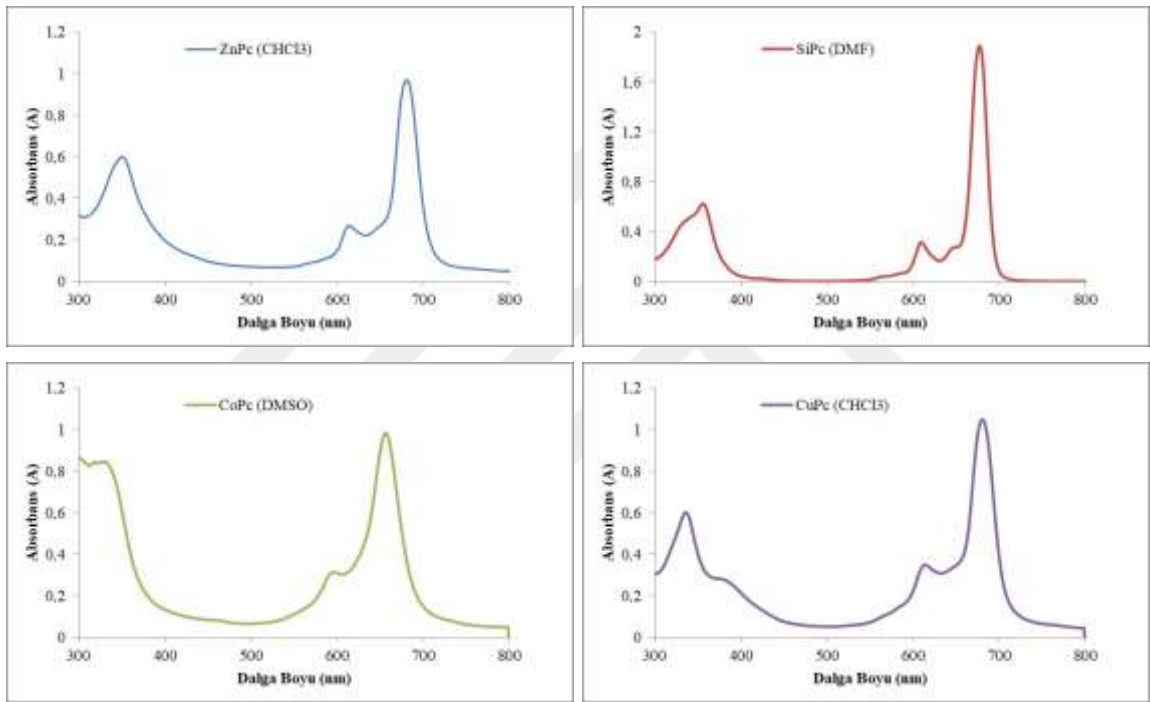
Cihaz Parametreleri		Mobil Faz Bileşimi	
Gas Sıcaklığı (°C)	350	Mobil faz	MeOH:%0,1 Formik asit (50:50)
Gaz Akış Hızı (L/dk)	6	Enjeksiyon hacmi ( $\mu$ L)	5
Nebulizer (psi)	20	Akış hızı (mL/dk)	0,5
Kurutucu Gaz (°C)	250	Yürütme (dk)	10
Kurutucu Gaz Akışı (L/min)	11	Kolon Sıcaklığı (°C)	25
Kapiler (V)	3500	Kolon	Poroshell 120 EC-C18 4,6 mm x 50 mm, 2,7 $\mu$
Yükleme Voltajı	500	İyonlaştırma Kaynağı:(+) ESI	
Kütle aralığı (Da)	50-2000	Tarama Hızı	50

TOK çalışmalarında ise ışınlama sonrası 30 mL örnek 680 °C yakma katalitik oksidasyon metodu ve NDIR (Non-Dispersive Infrared Dedektör) koordineli TOK cihazında (SHIMADZU TOC-L) doğrudan analiz yapıldı.

### 3. BULGULAR VE SONUÇLAR

#### 3.1. Yüklenen Pc Türevlerinin Spektral Özellikleri

TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü üzerine Pc yüklemesine geçilmeden önce bütün moleküller uygun çözücüler içerisinde çözüldü ve taramalı UV spektrumları alındı (Şekil 26).



Şekil 26. Ftalosiyanın moleküllerine ait taramalı UV spektrumları.

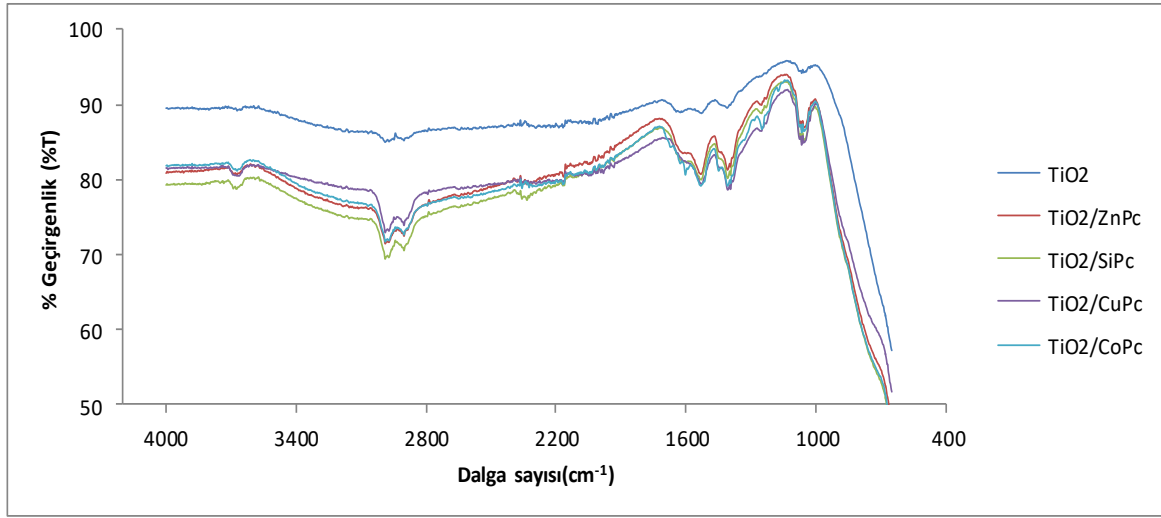
Şekillerden de görüleceği üzere Pc türleri görünür bölgenin 650-700 nm aralığında güçlü absorpsiyon özelliği göstermektedir. Yapısal olarak farklı geometriye ve substitüe gruba sahip olmaları nedeniyle hem çözünürlük hem de ışık absorpsiyon davranışları farklıdır. ZnPc ve CuPc türevleri benzer özellik sergilerken SiPc 700 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon sergilemektedir. Ayrıca çalışılan türlerden SiPc IR bölgesine yakın olduğu da gözükmemektedir. Bu verilerden Pc türevlerinin çok düşük oranda (bu çalışmada %1) TiO<sub>2</sub>'e yüklenmesinde umut vaat etmektedir. Çok düşük yükleme oranlarında dahi fotokataliz için kullanılacak ışının önemli oranda absorplaması ve dolaylı olarak da fotokataliz için HO• ve e<sup>-</sup> üretimine önemli artış sağlaması beklenmektedir.



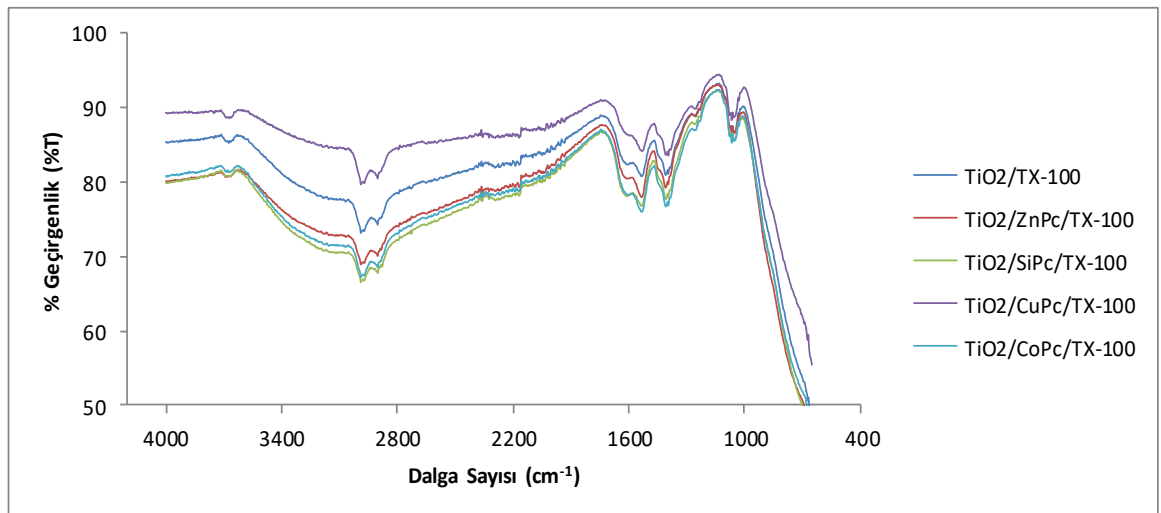
## 3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

### 3.2.1. FT-IR Sonuçları

Sol-jel yöntemiyle yüzey aktif madde varlığında ve yokluğunda ftalosiyanınlar ile modifiye edilen TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin Fourier Transform Infrared spektrumları Şekil 27-28'de gösterilmiştir.



Şekil 27. Yüzey aktif madde olmaksızın TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/Pc kompozitlerinin FT-IR spektrumları.

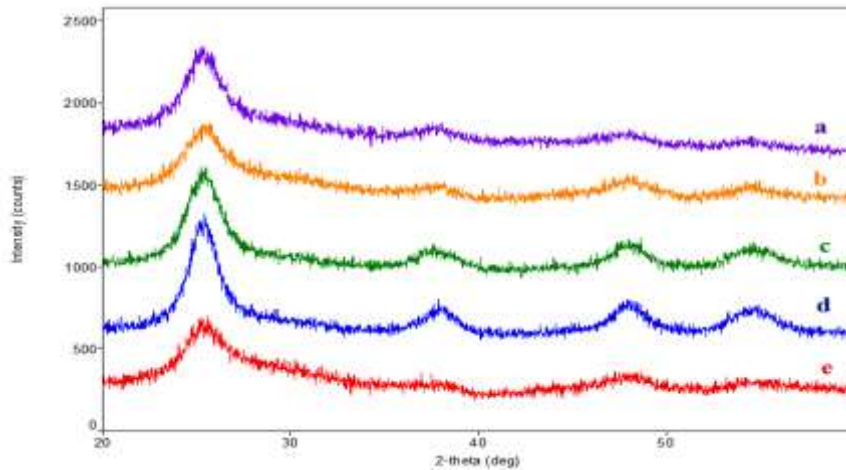


Şekil 28. Yüzey aktif madde varlığında TiO<sub>2</sub>/TX-100 ve TiO<sub>2</sub>/Pc/TX-100 kompozitlerinin FT-IR spektrumları.

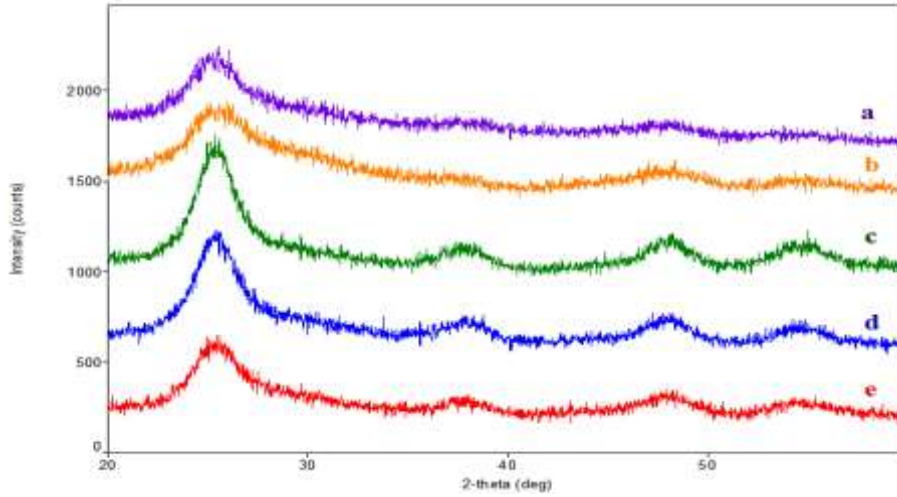
TiO<sub>2</sub>/Pc ve TiO<sub>2</sub>/Pc/TX-100 kompozitlerinin infrared spektrumuna bakıldığında 2988-2900 cm<sup>-1</sup> bölgesinde alifatik –CH titreşimlerinin Pc ilavesi ile yapıya katıldığı ve 3676-3663 cm<sup>-1</sup> aralığında ise Pc halkasında N atomlarınca zengin –NH gerilim bantları görülmektedir. 1534-1408 cm<sup>-1</sup> bölgesi C=C çifte bağlarına ait titreşimlerin içerdiği söylenebilir. Parmak izi bölgesi olarak tanımlanan 1250 cm<sup>-1</sup> ve aşağısında ise Ti ve O arasındaki gerilim ve titreşimler yer almaktadır. 690 cm<sup>-1</sup> civarında Ti-O-O titreşimi ve 800-450 cm<sup>-1</sup> bölgesinde ise Ti-O gerilimi yer almaktadır ve literatürle uyumludur (Vallejo, vd., 2015; Karkare, 2014). TiO<sub>2</sub>, Pc ile modifiye edildikçe ışık geçirgenliğinin azaldığı Şekil 27 ve 28'deki IR spektrumlarında görülmüştür. CuPc türevi TiO<sub>2</sub> fotokatalizör üzerindeki dağılımı çok az olduğundan yüzde geçirgenliğindeki azalma diğer Pc örneklerine kıyasla daha az olduğu görülmüştür (Şekil 28) (Ebrahimian, vd., 2014).

### 3.2.2. Üretilen Kompozitlerin X-Işınları Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 29-30'da gösterilmiştir. X ışınları kırınım analizinde kompozitlerin tetragonal yapıda anataz olduğu gözükmemektedir.



Şekil 29. Ftalosiyanın yüklenmiş TiO<sub>2</sub>'nin XRD sonuçları (a:TiO<sub>2</sub>, b:TiO<sub>2</sub>/SiPc, c:TiO<sub>2</sub>/ZnPc, d:TiO<sub>2</sub>/CuPc ve e:TiO<sub>2</sub>/CoPc).



Şekil 30. TX-100 varlığında ftalosiyanın yüklenmiş  $\text{TiO}_2$ 'nin XRD sonuçları (a: $\text{TiO}_2$ , b: $\text{TiO}_2/\text{SiPc}$ , c: $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}$ , d: $\text{TiO}_2/\text{CuPc}$  ve e: $\text{TiO}_2/\text{CoPc}$ ).

$\text{TiO}_2$ 'nin anataz kristal fazını temsil eden (101), (004), (200), (105) miller indislerine sahip karakteristik kırınım pikleri ( $2\theta$ ) olan  $25,3^\circ$ -  $38^\circ$ -  $48^\circ$  ve  $54,4^\circ$  yapıyı doğrulamaktadır. Partiküllerin kristal boyutu Scherrer eşitliğinden hesaplanmıştır. Eşitlik 20 ve hesaplama için gereken veriler aşağıdaki Tablo 12'de verilmiştir.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (20)$$

Scherrer eşitliğinde D; kristal boyutunu, k; 0,89 sabit değer,  $\lambda$ ; X ışınları dalga boyu (0,154178 nm ya da 1,54178 Å),  $\beta$ ; X-ışını kırınım desenindeki tepenin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin radyan cinsinden değerini (FWHM) ve  $\theta$  ise kırınım açısını göstermektedir.

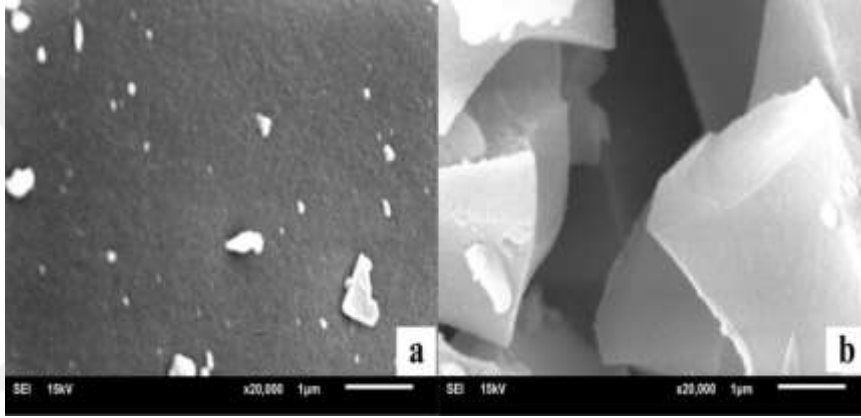
Tablo 12. Hazırlanan nanokompozitlerin XRD verileri.

Katalizör	$2\theta$ (derece)	FWHM (derece)	Kristal boyutu (nm)	Katalizör	$2\theta$ (derece)	FWHM (derece)	Kristal boyutu (nm)
$\text{TiO}_2$	25,32	2,95	2,76	$\text{TiO}_2/\text{TX}$	25,47	2,79	2,93
$\text{TiO}_2/\text{CuPc}$	25,32	2,67	3,05	$\text{TiO}_2/\text{CuPc}/\text{TX}$	24,70	4,95	1,65
$\text{TiO}_2/\text{SiPc}$	25,32	1,84	4,43	$\text{TiO}_2/\text{SiPc}/\text{TX}$	25,48	2,49	3,28
$\text{TiO}_2/\text{ZnPc}$	25,32	2,11	3,86	$\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX}$	25,48	2,32	3,52
$\text{TiO}_2/\text{CoPc}$	25,36	2,27	3,59	$\text{TiO}_2/\text{CoPc}/\text{TX}$	25,28	4,06	2,01

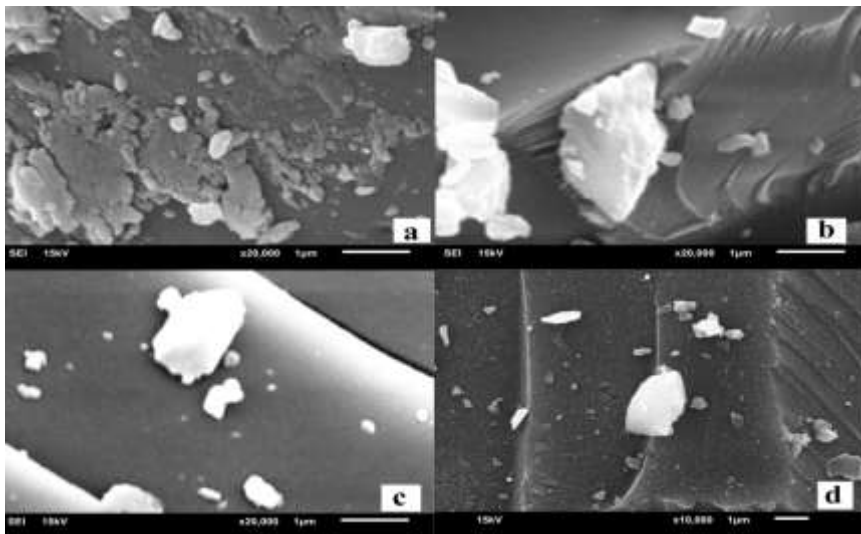
XRD analiz verilerini kullanarak kristal boyutları hesaplandığında ortalama 2-4 nm arasında değişmektedir.

### 3.2.3. Üretilen Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

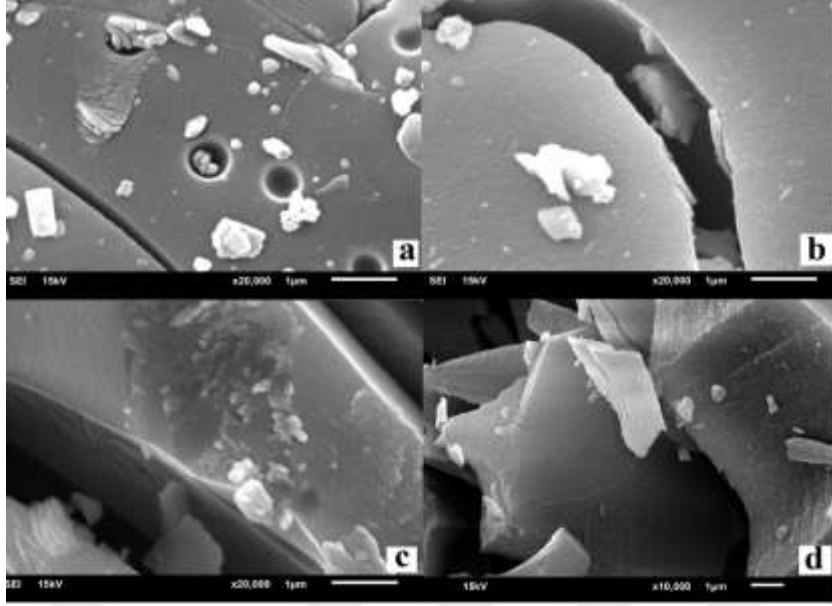
Farklı ftalosiyaninlerle duyarlaştırılan nanokompozitlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile yüzey görüntülemesi yapılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 31-33'de sunulmuştur.



Şekil 31. Sol-jel yöntemiyle yüzey aktif madde varlığında ve yokluğunda  $\text{TiO}_2$  ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (a: $\text{TiO}_2$ , b: $\text{TiO}_2/\text{TX-100}$ ).



Şekil 32. Ftalosiyanin türevleri ile duyarlaştırılan  $\text{TiO}_2$  kompozitlerinin SEM görüntüleri (a: $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}$ , b: $\text{TiO}_2/\text{CuPc}$ , c: $\text{TiO}_2/\text{SiPc}$  ve d: $\text{TiO}_2/\text{CoPc}$ ).



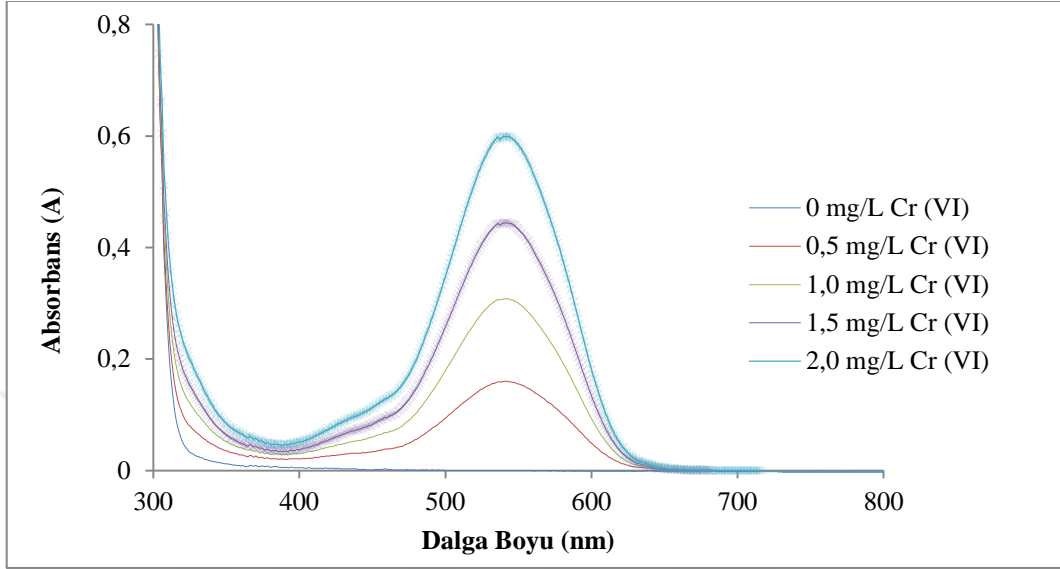
Şekil 33. Yüzey aktif madde varlığında ftalosiyanın türevleri ile duyarlaştırılan  $\text{TiO}_2$  kompozitlerinin SEM görüntüleri (a: $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$ , b: $\text{TiO}_2/\text{CuPc}/\text{TX-100}$ , c: $\text{TiO}_2/\text{SiPc}/\text{TX-100}$  ve d: $\text{TiO}_2/\text{CoPc}/\text{TX-100}$ ).

Şekil 31’de, sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında  $\text{TiO}_2$  fotokatalizörün sentezinde yüzey aktif maddenin fotokatalizörün tüm yüzeyini kapladığı görülmektedir. Şekil 32’de Pc türlerinin yüzeyde makro yapılar halinde bulunduğu ve ZnPc türevi hariç diğer Pc örneklerini  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde büyük parçacıklar halinde aggrege olarak biriktiği görülmektedir. Bu makro moleküllerin dimerleşerek yüzeyde çöktüğü ve yüzeyi olumsuz etkilediği söylenebilir. Yüzey aktif madde varlığında yüzeyin tamamen pürüzsüz bir şekilde kaplandığı ve yüzey farklı bir kimlik kazanmıştır. Hem makrosiklik yapılı Pc molekülleri hemde TX-100 maddesi  $\text{TiO}_2$ ’nin yüzey morfolojisini negatif yönde etkileyerek  $\text{TiO}_2/\text{Pc}$  partikülleri küresel, oval ve iğnemi ve kübik yapılar dışında yapılar sergilenmiştir.

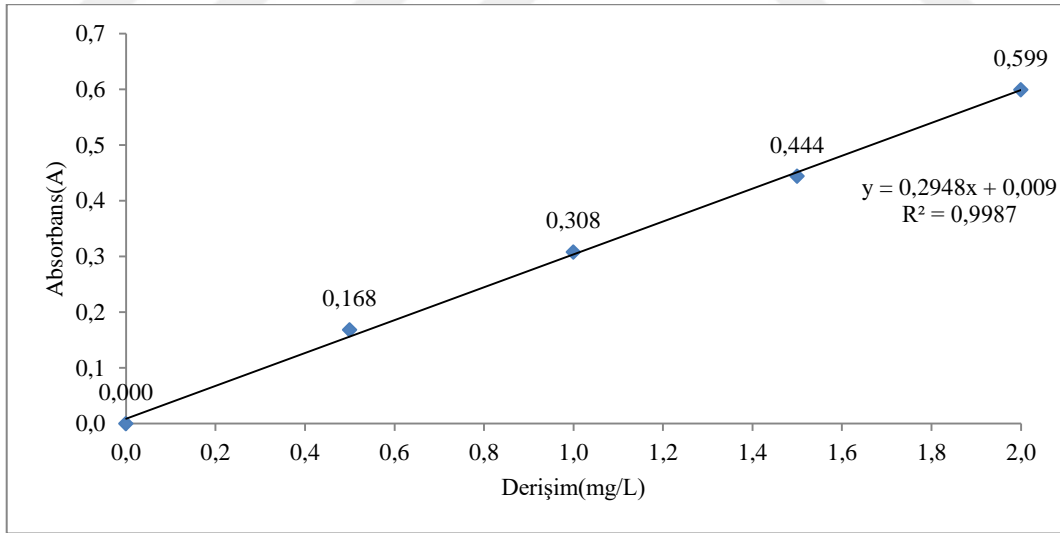
### 3.3. Cr(VI)’nın Fotokatalitik Giderim Bulguları

Bölüm 2.8’de ayrıntılı aşamaları belirtilen işlemler yapılarak sentezlenen katalizörler ile Cr(VI) iyonun fotokatalitik indirgenmesi doğal pH ortamında gerçekleştirilmiştir. Cr(VI)’nın fotokatalitik indirgenme çalışmaları öncesinde standartların taramalı UV

spektrumları alındı (Şekil 34) ve grafik verileri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 35).



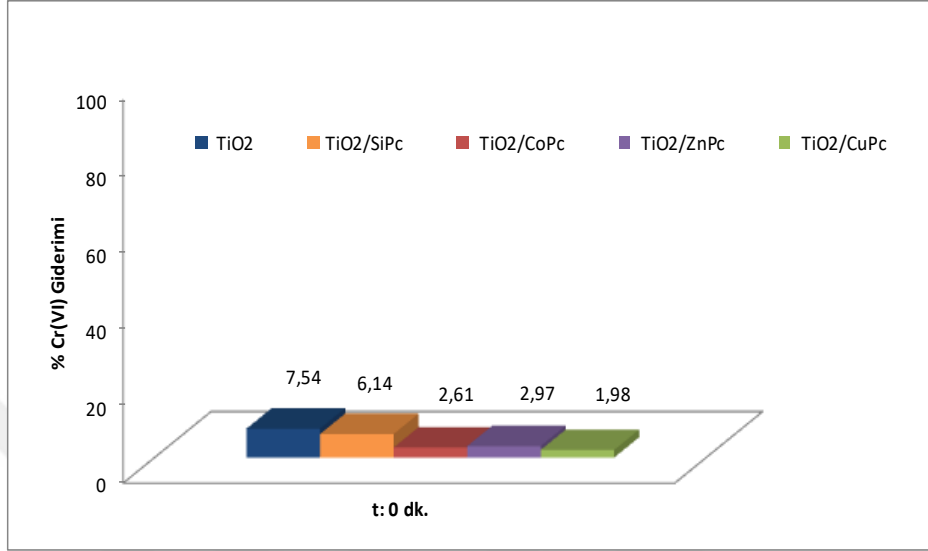
Şekil 34. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi amacıyla hazırlanan standartların taramalı UV spektrumu.



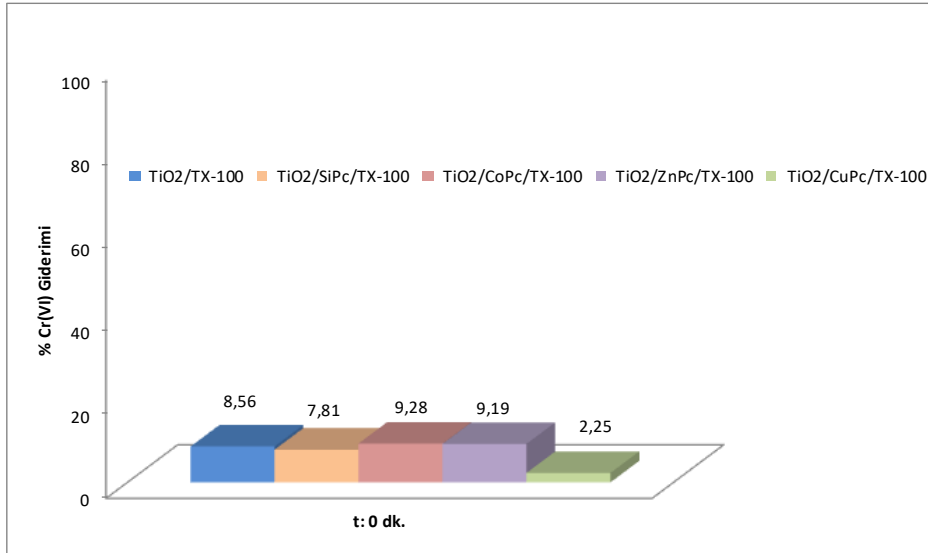
Şekil 35. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi için standart kalibrasyon eğrisi.

Cr(VI) çözeltisinin fotokatalitik indirgenmesi gerçekleşmeden ışınlama öncesinde 10 mg/L Cr(VI) çözeltisi ve katalizör karanlık ortamda adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla 30 dakika karanlıkta magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Katalizör

varlığında ışın olmadan 150 dakika sonunda elde edilen Cr(VI)'a ait giderim verileri Şekil 36-37'de verilmiştir.

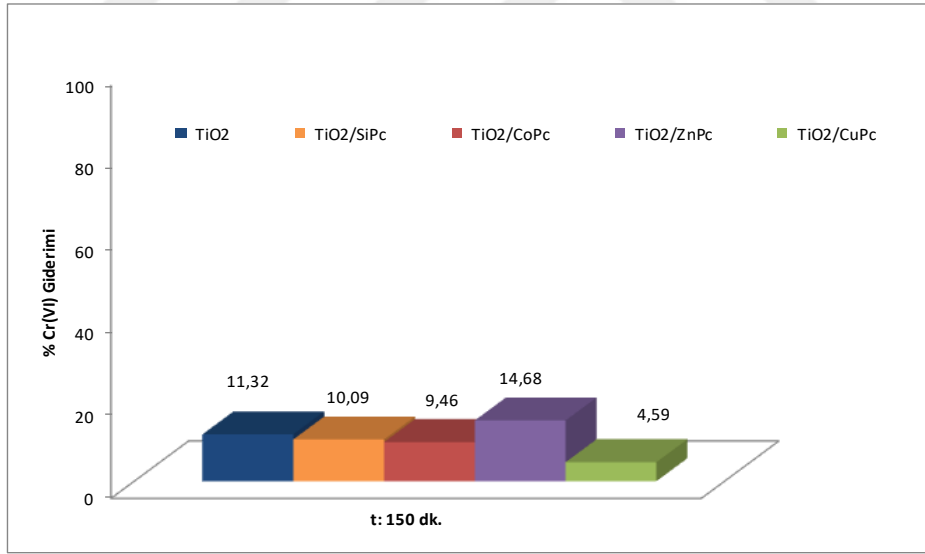


Şekil 36. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, **karanlık**, t=0 dk.).



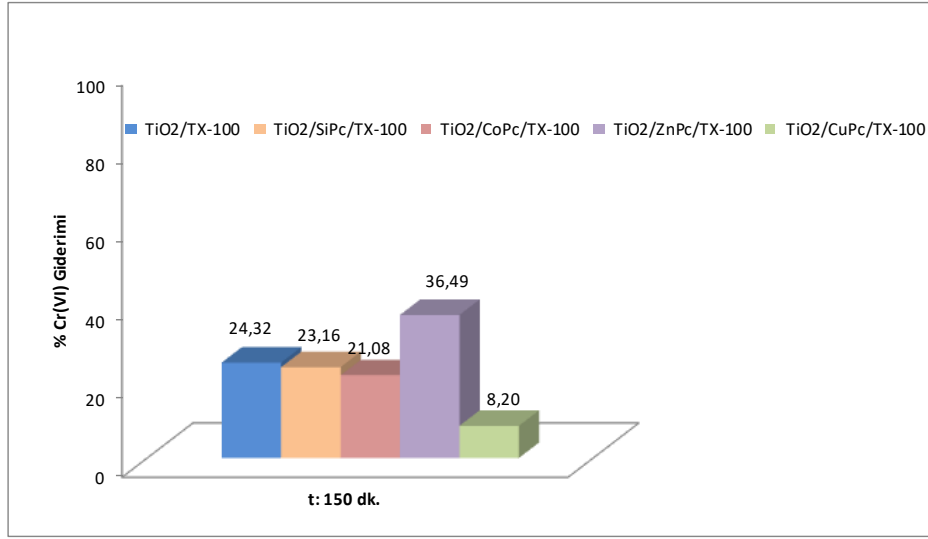
Şekil 37. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, **karanlık**, t=0 dk.).

Şekil 36 ve 37'deki veriler karşılaştırıldığında TX-100 kullanılarak hazırlanan katalizörlerin çözeltiye ilave edilmesi sonrası Cr(VI) iyonlarını adsorplama oranları daha iyi gözükmemektedir. Krom çözeltisine katalizörler ilave edilir edilmez sentezlenen katalizörler %10 altında adsorpsiyon oranları göstermiştir. TX-100 varlığında sentezlenen katalizörler Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda daha yüksek adsorpsiyon sergilemektedir. Karanlıkta 150 dakika bekletme sonrası adsorpsiyon oranları önemli derece artmaktadır. 150 dakika sonunda %Cr(VI) giderim oranları Şekil 38-39'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere ZnPc yüklenmiş TiO<sub>2</sub> diğer fotokatalizörlerden yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Aynı şartlarda sentezlenen TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/TX-100 katalizörlerinin adsorpsiyon oranları sırasıyla %11,32 ve %24,32'dir. ZnPc ile modifiye edilen katalizörlerin ise %16,68'den %36,49'a Cr(VI) adsorpsiyon verimi artmıştır. Tabiki bu basit bir adsorpsiyon olup fotokatalitik indirgenme değildir. Ancak yüksek adsorpsiyonun fotokatalitik indirgenme için önemli bir parametre olduğu da göz ardı edilmemelidir. Bu yönüyle TiO<sub>2</sub>/ZnPc ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 katalizörleri umut vaat etmektedir.



Şekil 38. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, **karanlık**, t=150 dk.).

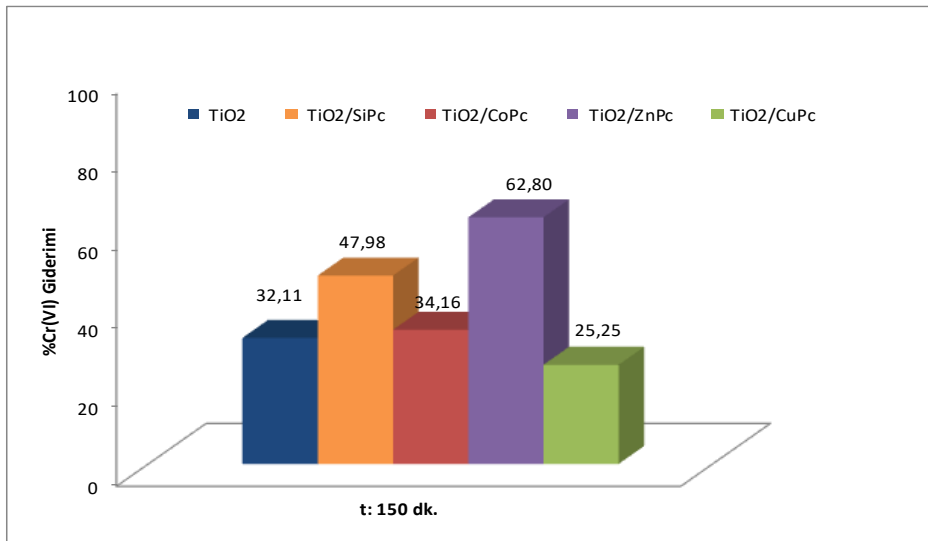




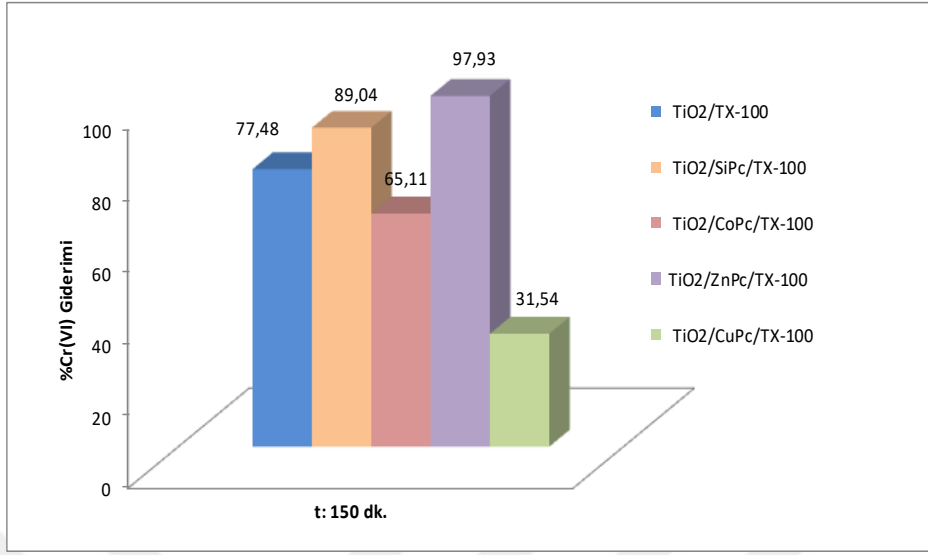
Şekil 39. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin ışınlama olmaksızın Cr(VI) giderim oranları (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, **karanlık**, t=150 dk.).

Başlangıç derişimi 10 mg/L olan Cr(VI) çözeltisinin katalizörler eşliğinde ışınlanmasından önce yarım saat karanlıkta bırakılan süspansiyon hem 365 nm hem de daha büyük enerjili ışın kaynağı olan 254 nm ışın ile 150 dakika boyunca ışınlandı.

Düşük enerjili 365 nm ışın kaynağı ile ışınlanarak Cr(VI) giderimi test edildi ve bu çalışmaya yönelik veriler Şekil 40 ve 41’de verilmiştir.



Şekil 40. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler ile Cr(VI)’nın ışın varlığında fotokatalitik indirgenmesi (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L,  $\lambda=365$  nm).



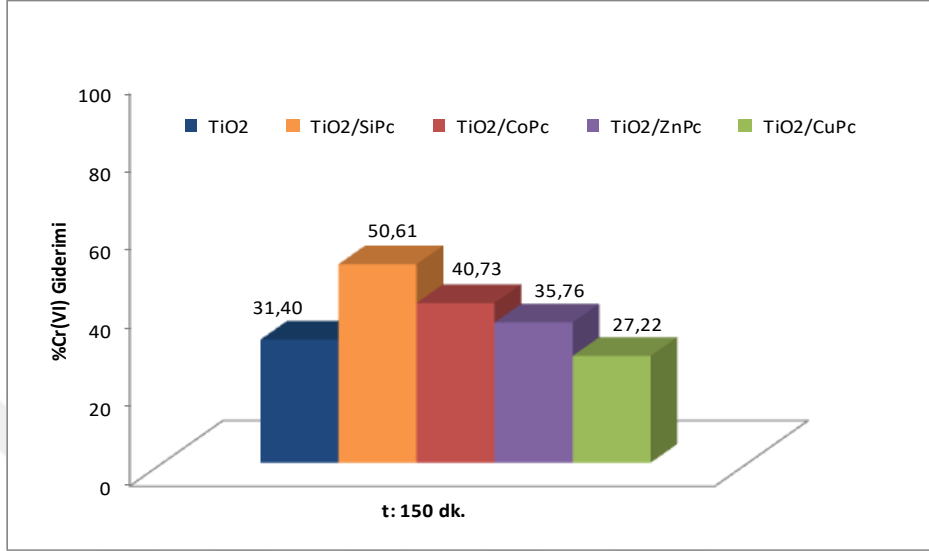
Şekil 41. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörler varlığında Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L,  $\lambda=365$  nm).

Yüzey aktif madde kullanılmadan hazırlanan katalizörlerin giderim oranları şu şekildedir: TiO<sub>2</sub>/ZnPc (%62,80), TiO<sub>2</sub>/SiPc (%47,98), TiO<sub>2</sub>/CoPc (%34,16) ve TiO<sub>2</sub> (%32,11). Tek başına TiO<sub>2</sub> katalizörü doğal pH'da %32,11 giderim göstermiştir. Pc yüklemesi 365 nm ışın ile yapılan foto indirgenmede önemli katkı sağlamıştır ve ZnPc yüklemesi TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik etkinliğini neredeyse iki kat artırmıştır. CuPc yüklemesi herhangi bir etkinlik artışı oluşturmamıştır.

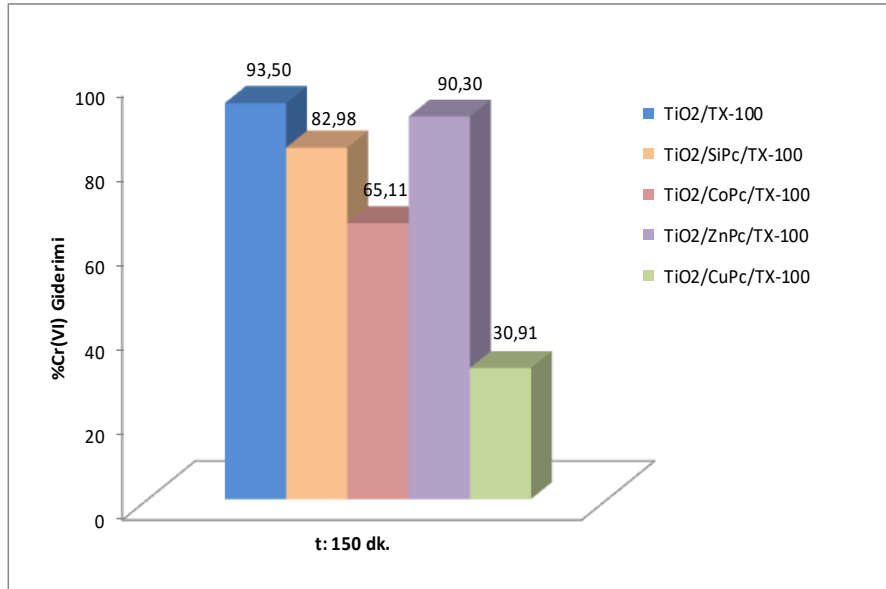
Yüzey aktif madde varlığında sentezlenen katalizörler ile elde edilen giderim oranları oldukça umut vericidir. Şekil 41'deki veriler karşılaştırıldığında etkinlik sıralaması TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 (%97,23) > TiO<sub>2</sub>/SiPc/TX-100 (%89,04) > TiO<sub>2</sub>/TX-100 (%77,48) > TiO<sub>2</sub>/CoPc/TX-100 (%65,11) şeklindedir. Konjuge  $\pi$  sistemine sahip Pc molekülleri tarafından sensitize edilen TiO<sub>2</sub> kompozitleri 365 nm ışın altında ışınlandığında oldukça yüksek Cr(VI) giderimi sağladığı görüldü. Bu seride CoPc yüklenen katalizör yükleme yapılmamış katalizörden daha az giderim sağlamıştır. Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde Pc molekülleri hem elektron transferine katkı sağlamakta hem de yüzey aktif madde varlığında daha homojen boyutlu katalizörlerin elde edilmesini sağlamaktadır.

365 nm dalga boylu olan ışın kaynağı altında katalizörlerin etkinlik testleri tamamlandıktan sonra daha kısa dalga boylu ve daha yüksek enerjili 254 nm ışın altında

çalışma tekrar edildi. Katalizörlerin bu dalga boyunda gösterdiği foto indirgenme özellikleri değerlendirildi. Elde edilen bulgular Şekil 42 ve 43’de sunulmuştur.



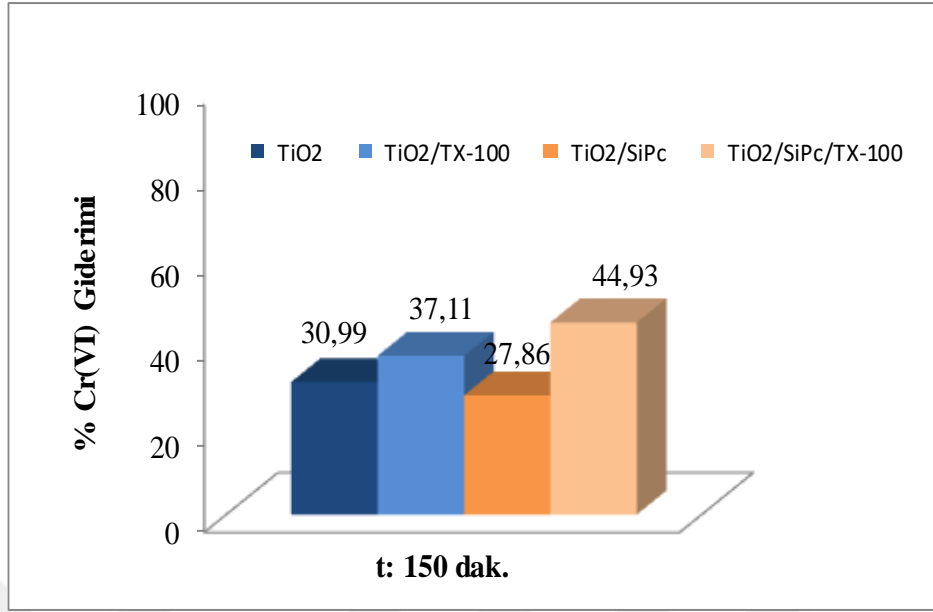
Şekil 42. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler ile Cr(VI)’nın ışın varlığında fotokatalitik indirgenmesi (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, λ=254 nm).



Şekil 43. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörler varlığındaki Cr(VI)’nın fotokatalitik indirgenmesi (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, λ=254 nm).

Cr(VI) çözültüsü ve üretilen nanotozlarından oluşan heterojen karışım UV bölgesi ışınları ile ışınlandığında 150 dakika ışınlama süreci sonunda yükleme yapılmamış  $\text{TiO}_2/\text{TX-100}$ 'ün (%93,50) en fazla giderim gösterdiği belirlenmiştir. Diğer katalizörlerin giderim oranları şöyledir:sırasıyla  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  (%90,30),  $\text{TiO}_2/\text{SiPc}/\text{TX-100}$  (%82,98) ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc}/\text{TX-100}$  (%65,11). Tritonsuz ortamda sentezlenen  $\text{Pc}/\text{TiO}_2$  nano materyalleri ise  $\text{TiO}_2/\text{SiPc}$  (%50,61),  $\text{TiO}_2/\text{CoPc}$  (%40,73) ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}$  (%35,76) oldukça düşük giderim sağlamıştır. Pc moleküllerinin LUMO enerji seviyesi, yüksek enerjili ışınlar ile uyarıldığında  $\text{TiO}_2$ 'nin İB'na elektron göçü her ne kadar hızlı gerçekleşip yüksek verimler elde edilse bile bu denli enerjisi yüksek ışınlar yüklenen Pc molekülüne zarar verip parçalayabilir ve bu parçalanma ürünleri fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde düşürür. Bu sebeple fotokatalitik süreç Cr(VI) indirgenmesi yerine yüklenen Pc'nin parçalanması yönünde çalışabilir. Bu etki duyarlaştırma ile daha etkin katalizör üretme hedefiyle uyuşmamaktadır. Ancak Pc yüklenmiş  $\text{TiO}_2$  katalizörünün 365 nm'de daha etkili olması katalizörün görünür bölgede kullanılabilmesi için umut vermektedir.

Son yıllardaki fotokataliz çalışmaları görünür bölge ışınlarının kullanıldığı katalizörlerin keşfine yönelmiştir. Böylece hem daha ucuz ışın kaynakları hem de doğrudan güneş ışığıyla giderim sağlayan sistemler geliştirilebilir. Bu da tez çalışmasının hedefiyle örtüşmektedir. Elde edilen verilerin ışığı altında aynı çalışma LED ışın kaynağının kullanıldığı bir fotoreaktör ile tekrar edildi. LED ışın kaynağı  $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  gücünde bir ışın kaynağı olup gün ışığına en yakın çalışma olanağı sağlar. Bu ışın kaynağı ile yapılan çalışmada etkinliği daha net gözlemek amacıyla SiPc yüklenmiş  $\text{TiO}_2$  katalizörleri ( $\text{TiO}_2/\text{SiPc}$  ve  $\text{TiO}_2/\text{SiPc}/\text{TX-100}$ ) kullanıldı. Karşılaştırma yapmak üzere yükleme yapılmamış  $\text{TiO}_2$  katalizörleri ( $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{TX-100}$ ) de aynı şartlar altında çalışıldı ve 150 dakika LED ışınlama sonrası belirlenen giderim yüzdeleri Şekil 44'de verilmiştir.

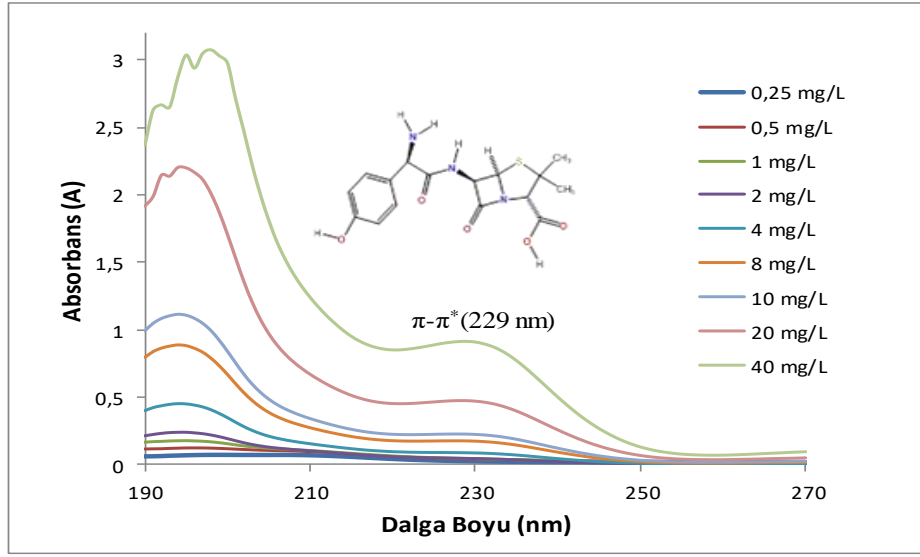


Şekil 44. Yüze aktif madde varlığında ve yokluğunda sentezlenen TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/SiPc kompozitlerinin LED ışığı altındaki Cr(VI) giderimi (n=3, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.).

Şekil 44'den de görüleceği üzere oldukça düşük enerjili bir ışın kaynağı ile dikkate değer oranda giderim etkinliği sağlanmıştır. SiPc ile duyarlaştırılan TiO<sub>2</sub> oldukça iyi bir performans sergilemiştir. Özellikle TX-100 kullanılarak sentezlenen TiO<sub>2</sub>/SiPc/TX-100 diğer katalizörlerden daha iyi giderim oranına ulaşmıştır. Bu veriler tez kapsamında ulaşılmaya çalışılan hedefleri desteklemektedir. Sentez sırasında yüze aktif madde (TX-100) kullanımı katalizörün yapısal özelliklerine ve fotokatalitik etkisine önemli katkı sağlamaktadır.

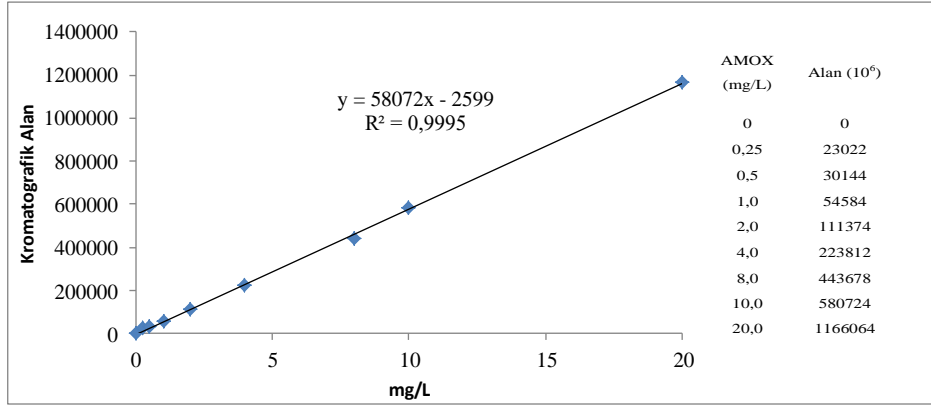
### 3.4. AMOX'un Fotokatalitik Giderim Çalışmaları

Amoksisilin fotokatalitik gideriminde pH değeri 4,9 olan standardize edilmiş amoksisilin trihidrat çözeltisi kullanılmıştır. AMOX'un fotokatalitik giderim çalışmaları öncesinde standartların taramalı UV spektrumları (Şekil 45) alındıktan sonra grafik verileri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 46).



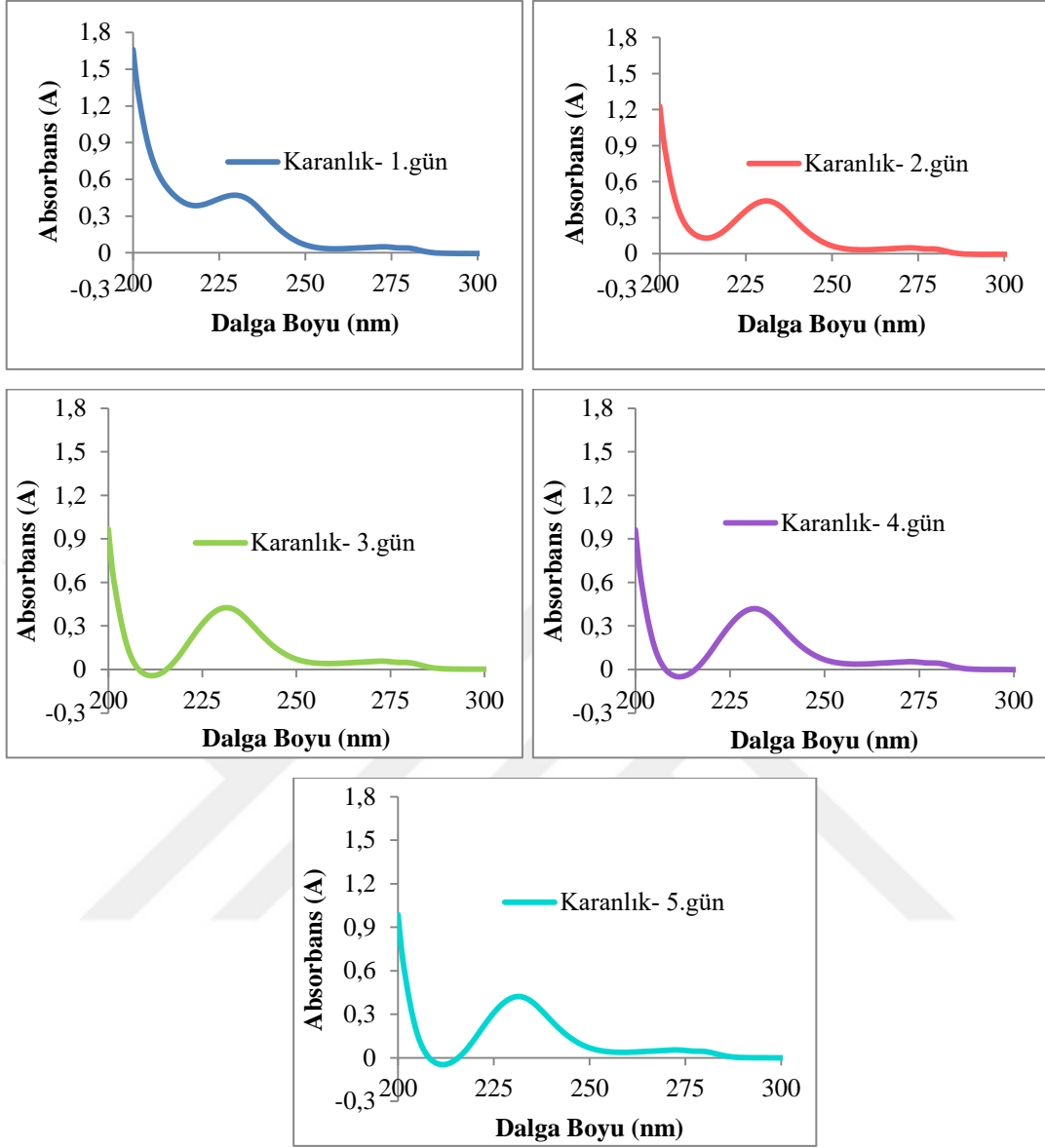
Şekil 45. AMOX fotokatalitik giderimi amaçlı hazırlanan standartların taramalı UV spektrumu

Amoksisilin standartlarının taramalı UV spektrumları alındığında spesifik olarak 229 nm'de güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin sebep olduğu pik gözlemlenmiştir. Bu geçişler amoksisilin antibiyotiğinin benzen halkasındaki  $\pi$  elektronları aracılığı ile meydana gelmektedir. Literatürde bu geçiş haricinde 270-275 nm aralığında daha zayıf adsorpsiyon sağlayan  $n-\pi^*$  geçişlerinin olduğu belirtilmiştir (Dimitrakopoulou, vd., 2012). Seyreltik AMOX çözeltilerinin UV spektrumları alınırken  $\pi-\pi^*$  geçişleri çok net görülemediği için 40 mg/L AMOX çözeltisi de bu seriye dahil edilmiştir. Yüksek derişimli AMOX çalışmaları için spektrofotometrik ölçüm düşünülebilir. Ancak fotokatalitik giderimde AMOX parçalanma ürünleri de bu aralıkta adsorpsiyon yapan ürünlere dönüşebileceğinden gerçekçi veriler elde edilmesi mümkün olmayacaktır. Bu nedenle Bölüm 2.3'de detayları sunulan HPLC analizi kaçınılmaz olmuştur. Tablo 9'da verilen beş farklı yöntem ile analiz şartları belirlenmiş ve en uygun yöntem olarak en yüksek adsorpsiyonun da gözlemlendiği dalga boyunda ölçüm yapan Metot-3 seçilmiştir. 0-20 mg/L derişim aralığındaki AMOX standartlarının HPLC analizinden elde edilen verilerle çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 46'da sunulmuştur.



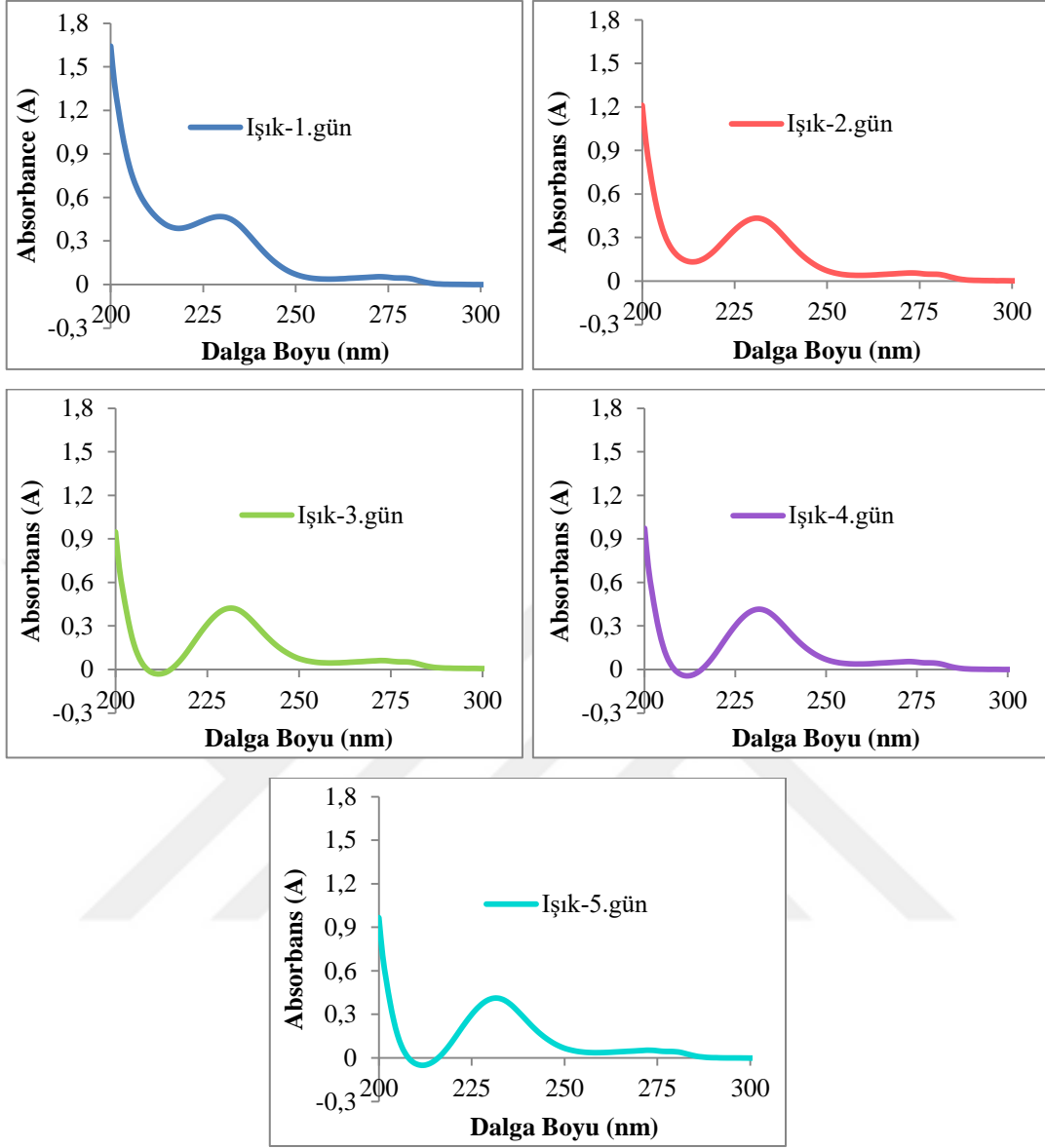
Şekil 46. AMOX standartlarının fotokatalitik giderimi için standart kalibrasyon eğrisi (Metot-3,  $\lambda=235$  nm).

Amoksisilin'in fotokatalitik olarak parçalanması çalışmalarına geçmeden önce 20 mg/L AMOX çözeltisi karanlıkta ve gün ışığında 1-5 gün bekletilerek karanlıkta ve ışıktaki bozunma durumlarından bozunup bozunmadığı da belirlenmiştir. Şekil 47-48'de AMOX çözeltilerinin UV spektrumları verilmiştir ve maksimum dalga boyu 230 nm'de absorban değerlerinden molar soğurma katsayıları ( $\epsilon$ ) hesaplanarak bozunma izlendi (Tablo 13).



Şekil 47. 20 mg/L AMOX çözeltisinin karanlık şartlarda farklı zamanlardaki UV spektrumu.





Şekil 48. 20 mg/L AMOX çözeltisinin gün ışığı altında farklı zamanlardaki UV spektrumu.

Şekil 47 ve 48’de maksimum dalga boyu 230 nm’de elde edilen absorbans değerleri kullanılarak Lambert-Beer eşitliğinden molar soğurma katsayıları hesaplanmıştır ve Tablo 13’te gösterilmiştir.

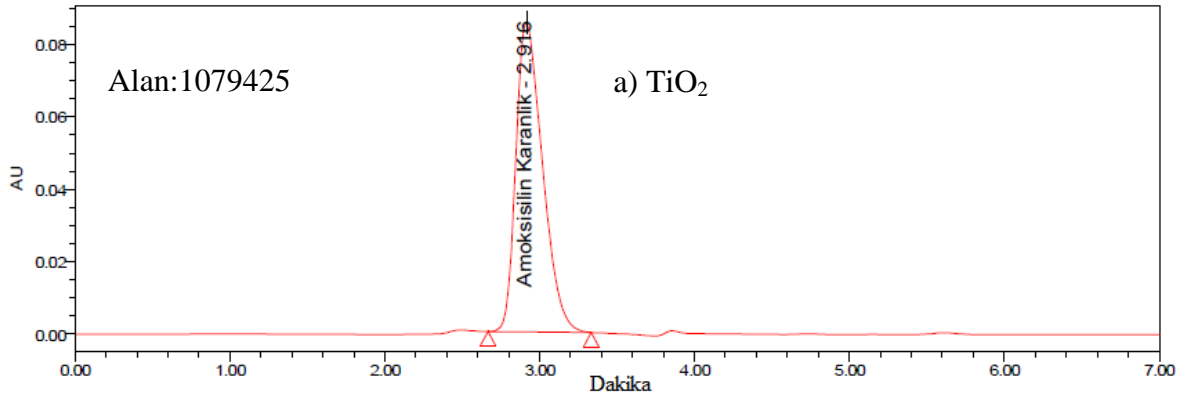
Tablo 13. 20 mg/L AMOX çözeltisinin karanlıkta ve ışıktaki molar soğurma katsayısının değişimi

Gün (Karanlık)	A	$\epsilon$ (L.mg <sup>-1</sup> /cm)	Gün (Işık)	A	$\epsilon$ (L.mg <sup>-1</sup> /cm)
1	0,4701	0,0235	1	0,4676	0,0234
2	0,4366	0,0218	2	0,4312	0,0216
3	0,4200	0,0210	3	0,4170	0,0209
4	0,4161	0,0208	4	0,4089	0,0204
5	0,4123	0,0206	5	0,4055	0,0203

Absorpsiyon davranışlarından görüleceği üzere testler için kullanılacak AMOX çözeltisi kısmen doğal bozunmaya uğramaktadır. Bu nedenle tüm çalışmalar taze çözeltilerle gerçekleştirilmiştir.

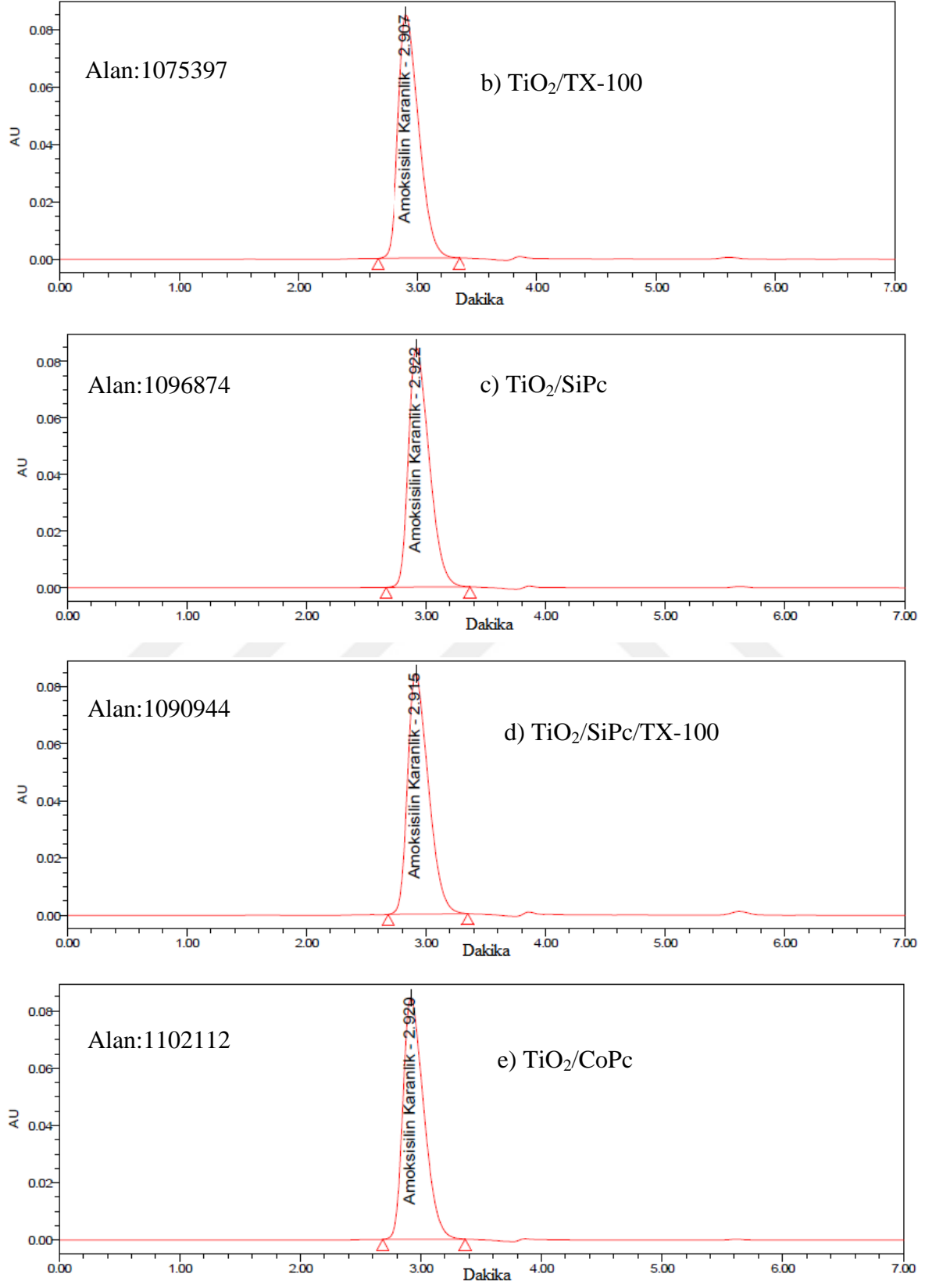
### 3.4.1. AMOX'un Karanlıkta Giderim Çalışmaları

Başlangıç derişimi 20 mg/L olan AMOX çözeltisinin hazırlanan katalizörler varlığında giderim çalışmalarına ait deneysel bilgiler Bölüm 2.9'da verilmiştir. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan doğal pH'sı 4,9 olan çözeltinin ışınlama yapılmaksızın (karanlıkta) giderim verileri kromatografik olarak belirlendi. Katalizör ilave edildikten hemen sonra (t=0 dk.) alınan örneklerin HPLC kromatogramları Şekil 49 a-j'de ve bunlardan hesaplanan giderim oranları Şekil Şekil 50-51'de verilmiştir. Deneysel verilerin elde edilmesi ve değerlendirilmesi örnek olması amacıyla ilgili kromatogramlar verilmiştir.

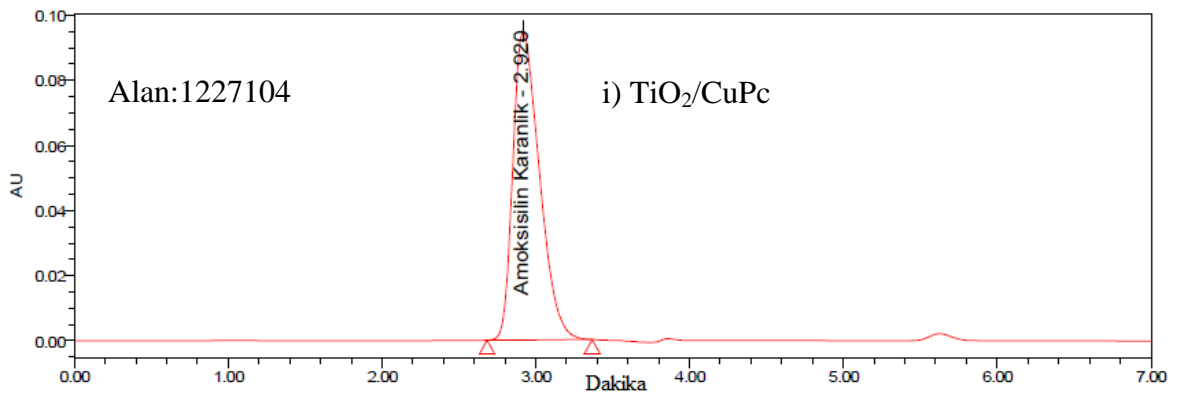
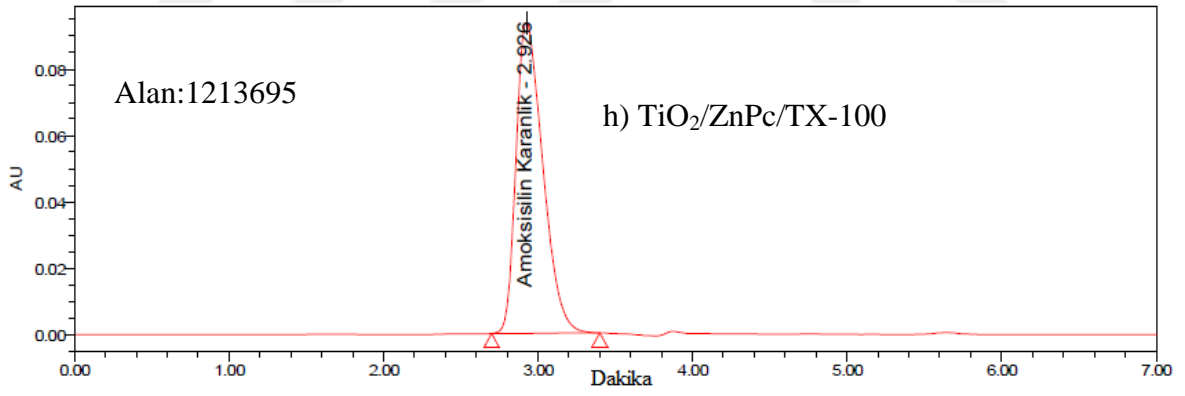
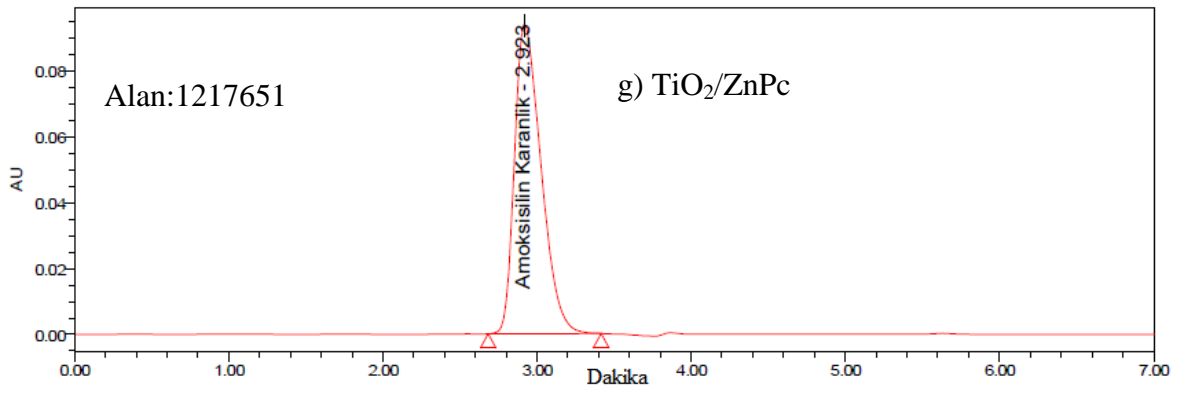
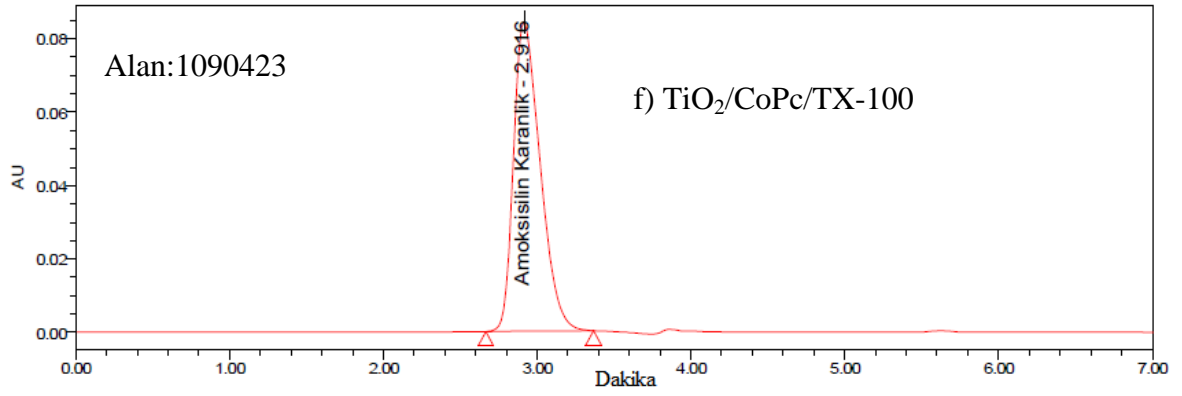


Şekil 49. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler kullanılarak karanlık ortamda parçalanmadan kalan AMOX'un kromatografik olarak izlenmesi (t=0 dk.).

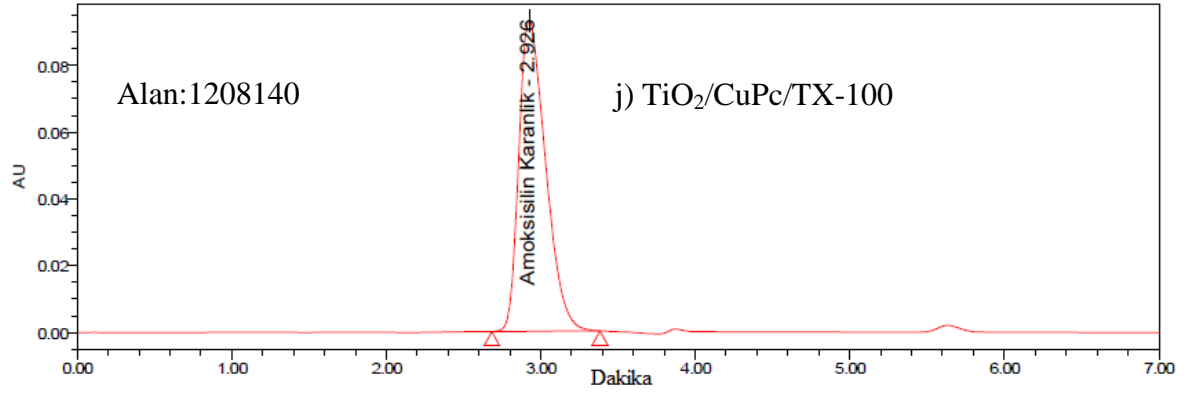
Şekil 49'un devamı



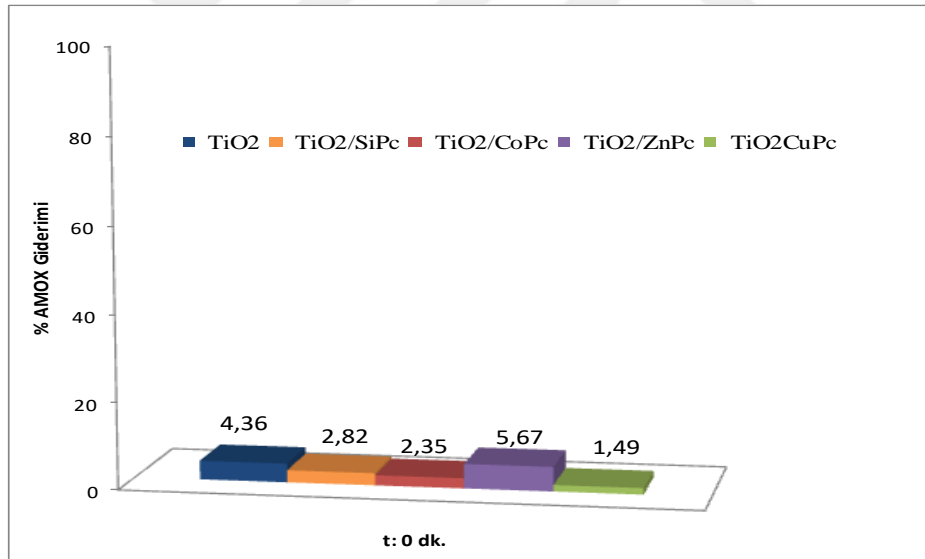
Şekil 49'un devamı



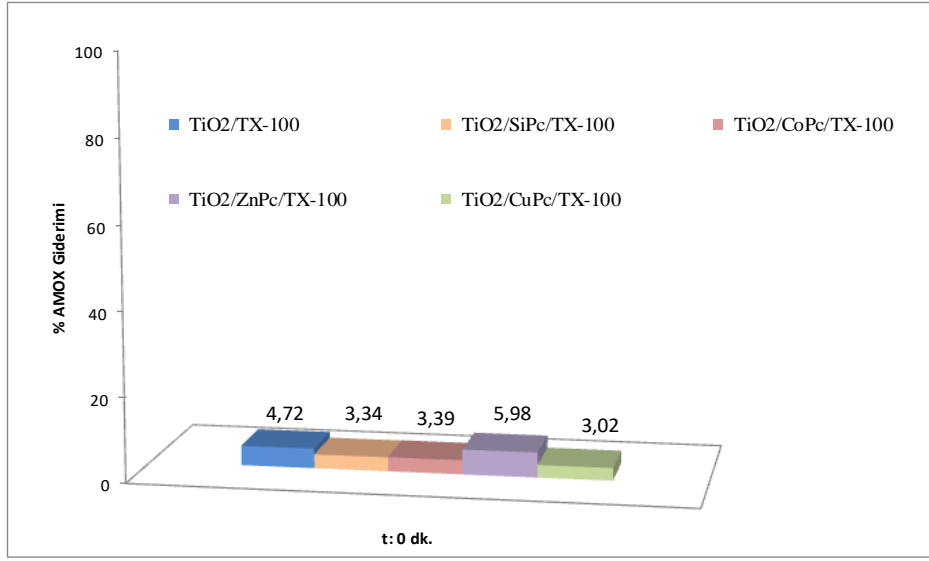
Şekil 49'un devamı



Çözeltide kalan AMOX derişiminden yararlanarak % giderim oranları hesaplanmıştır. Yüzey aktif madde olmadan hazırlanan katalizörler ile elde edilen giderim verileri Şekil 50'de TX-100 varlığında hazırlananlar Şekil 51'de verilmiştir.

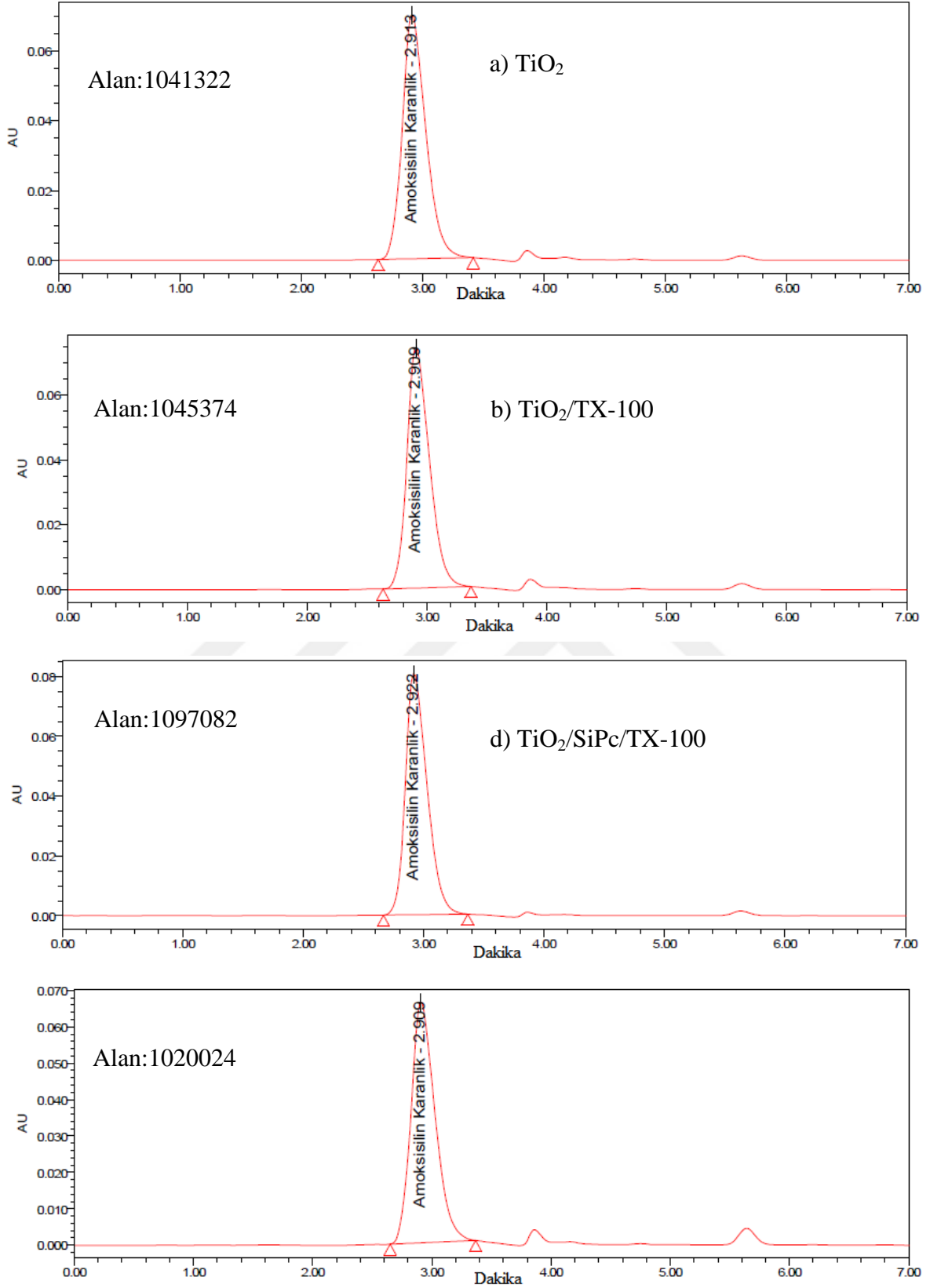


Şekil 50. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler ile karanlıkta AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L, t=0 dk.)



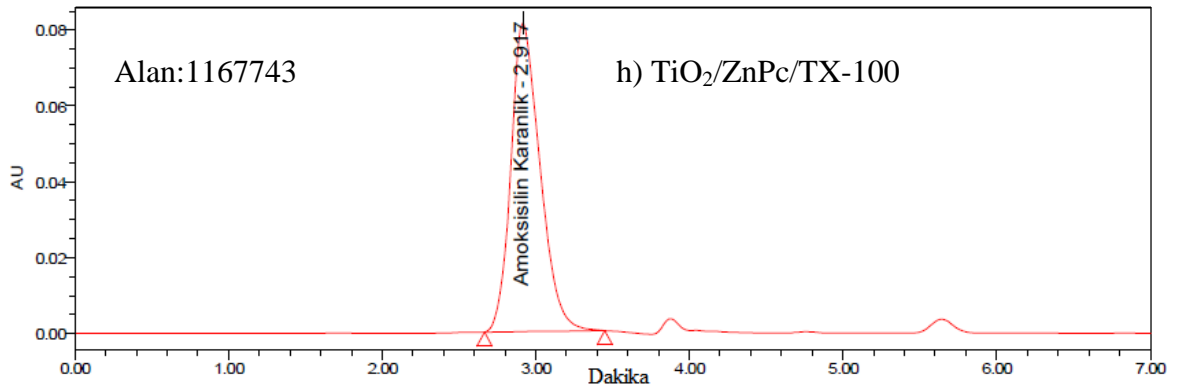
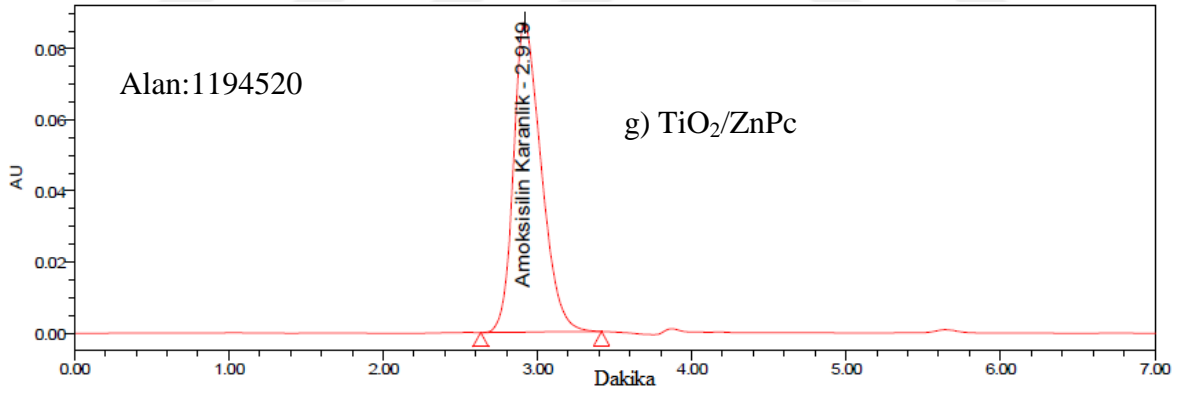
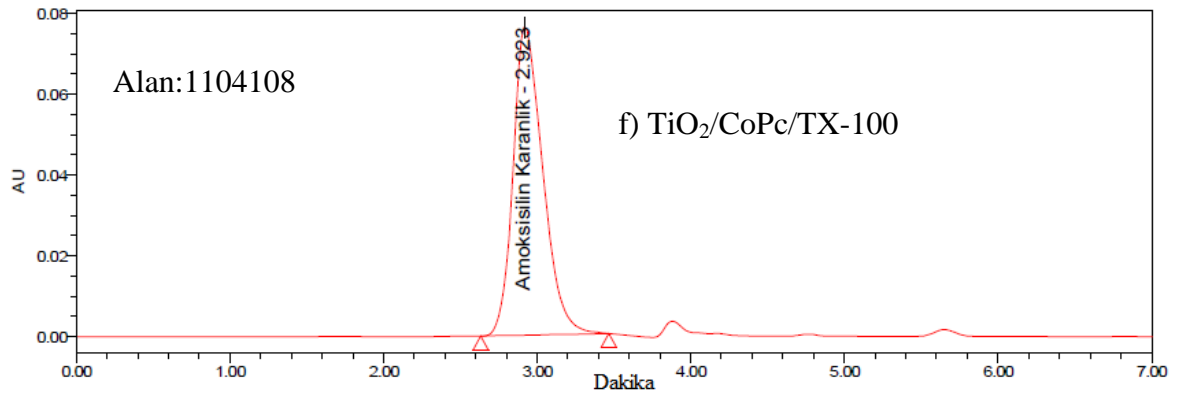
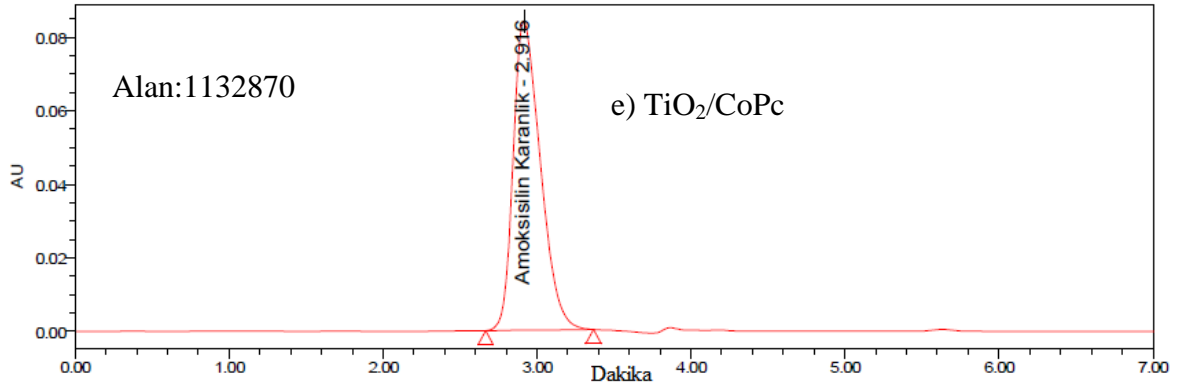
Şekil 51. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörler ile karanlıkta AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L, t=0 dk.).

Işınlama olmadığından karanlık denemelerde adsorpsiyon söz konusudur. Hazırlanan fotoaktif katalizör yüzeyinde AMOX'un 0. dakikada maksimum adsorpsiyon değeri TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 için giderilen AMOX oranı %5,98 iken TiO<sub>2</sub>/ZnPc kompoziti ise ikinci sırada yer almaktadır. Geri kalan üç farklı Pc molekülleri ile hazırlanmış TiO<sub>2</sub> ve yüzey aktif madde eşliğinde hazırlanan kompozitler kayda değer adsorpsiyon sergilememiştir. Ftalosiyanın duyarlı TiO<sub>2</sub> kompozitleri ile AMOX çözeltisinin temas süresi arttıkça adsorpsiyon oranının değişip değişmediğini gözlemlemek için temas süresi 150 dakikaya uzatılıp AMOX derişimi ölçülmüş ve ilgili kromatogramlar Şekil 52'de a-j'de verilmiştir. 150 dakika sonunda alınana kromatografik pik alanlarından elde edilen % giderim değerleri Şekil 53 ve 54'de verilmiştir.



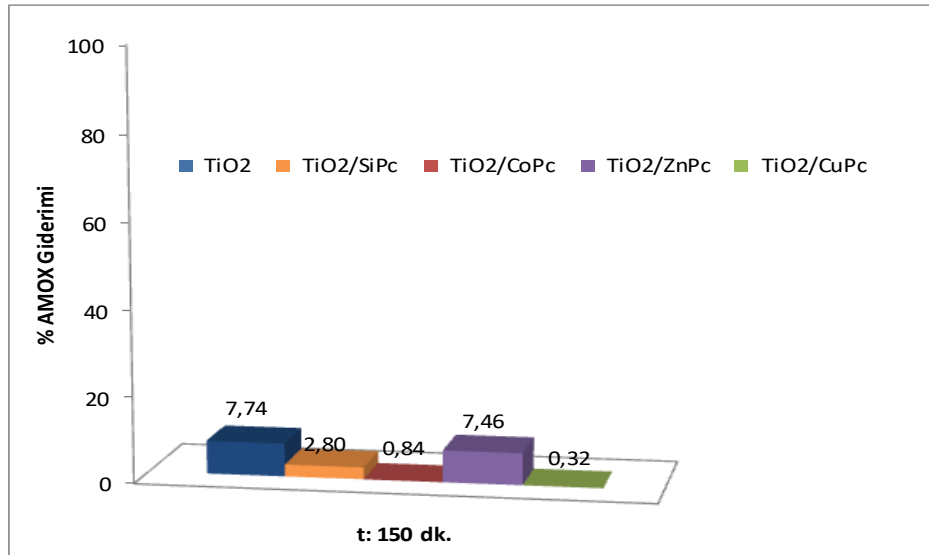
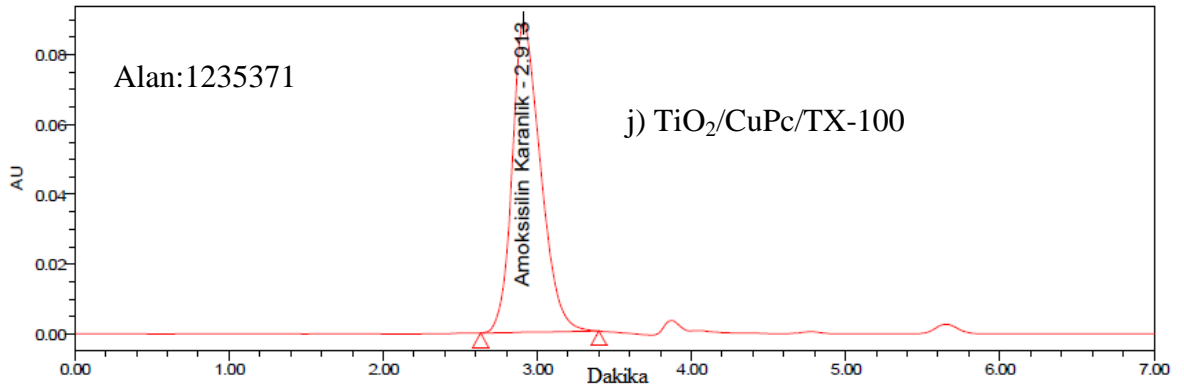
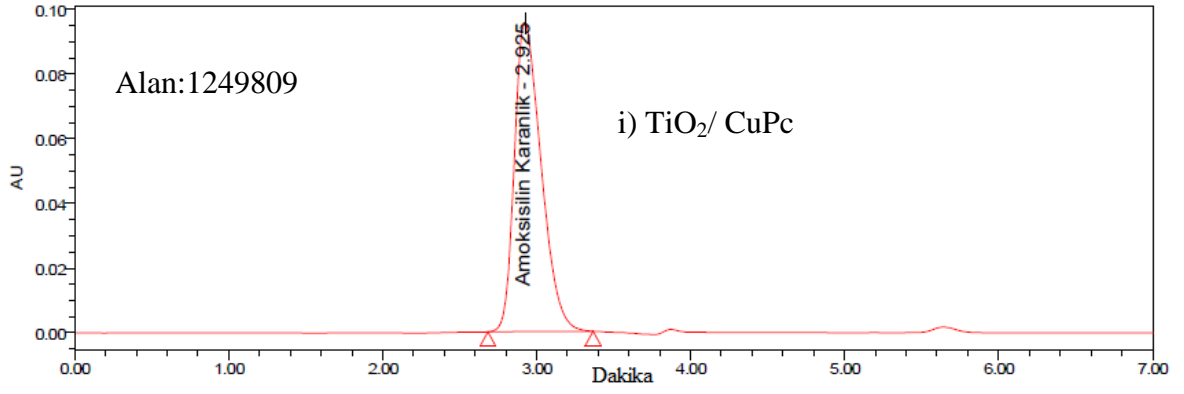
Şekil 52. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler kullanılarak karanlık ortamda parçalanmadan kalan AMOX'un kromatografik olarak izlenmesi ( $t=150$  dk.).

Şekil 52'nin devamı

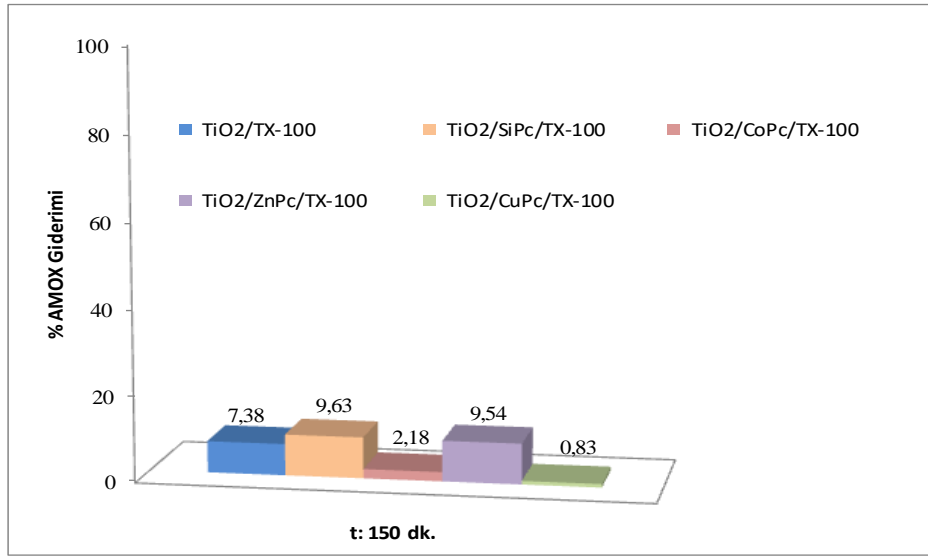




Şekil 52'in devamı



Şekil 53. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin karanlıktaki AMOX giderim oranları ( $n=3$ ,  $[\text{AMOX}]_0=20$  mg/L, katalizör=1 g/L,  $t=150$  dk.)



Şekil 54. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin karanlıktaki AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.).

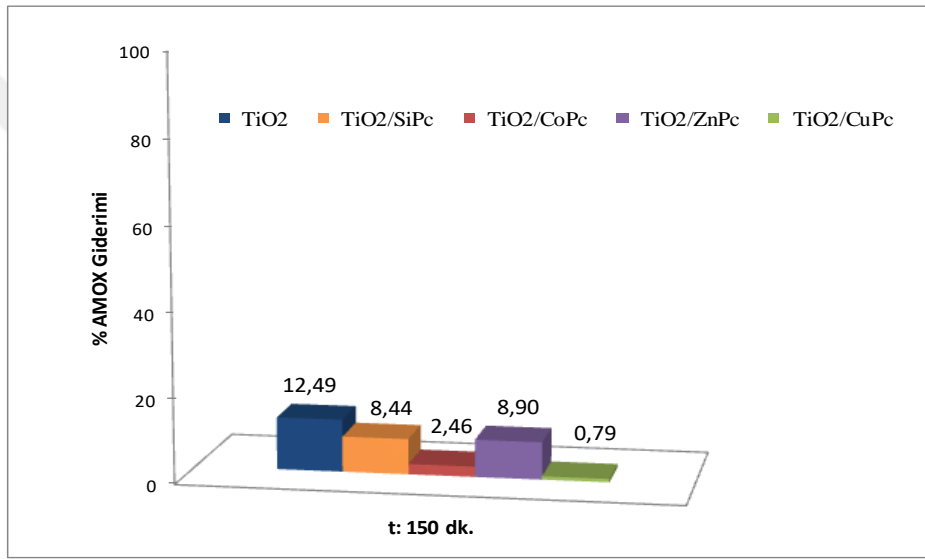
AMOX ve katalizör içeren süspansiyon 150 dakika karıştırıldıktan sonra ölçülen giderim değerleri değerlendirildiğinde adsorplanan miktarın kısmen arttığı ama çok yüksek değerlere ulaşmadığı söylenebilir. Örneğin katalizör ilave edilmez %3,43 giderim gösteren TiO<sub>2</sub>/SiPc/TX-100 fotokatalizörü 150 dakika sonunda %9,63 ile en yüksek giderim sağlamıştır. Ayrıca sol-jel ile sentezlenen ZnPc duyarlı titanyum dioksit kompoziti yüzey aktif madde varlığında hazırlandığında 0. dakikada %5,98'lik giderim gerçekleştirirken temas süresinin uzatılması ile %9,54'e artış göstermiştir. Sentezlenen TiO<sub>2</sub> %7,74 ve TiO<sub>2</sub>/TX-100 ise %7,38 AMOX giderimi sağlamıştır. Bu değerlerden yola çıkarsak boyar madde ve yüzey aktif madde varlığı azda olsa AMOX giderimine katkı sağlamıştır.

### 3.4.2. AMOX'un Işıқта Giderim Çalışmaları

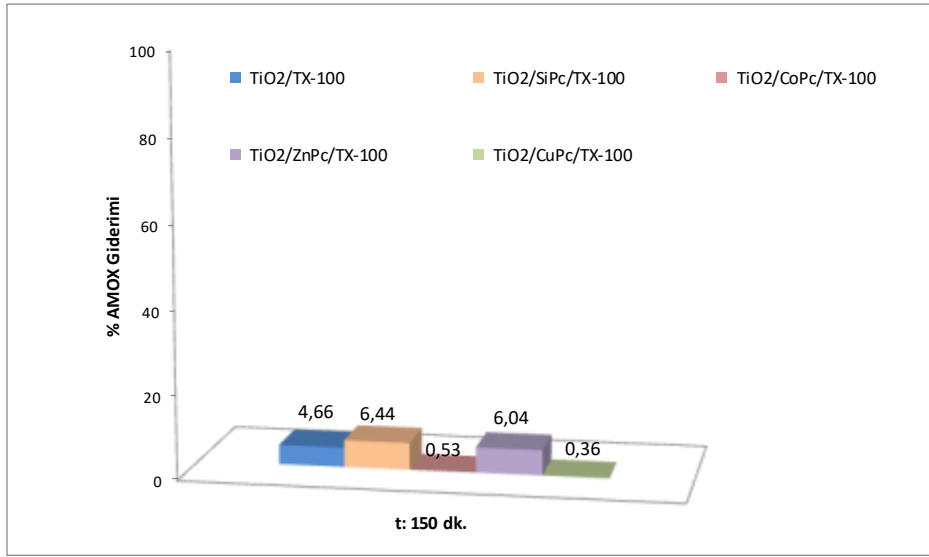
Hazırlanan 10 nanokompozitin ışınlama olmaksızın adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirildikten sonra ışın kaynağı altında AMOX'un fotokatalitik parçalanmasına yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Öncelikle düşük enerjili görünür bölgeye yakın 365 nm ışın kaynağına sahip ışınlama kaynağı ile fotokataliz çalışmalarını yapıldı. Kromatografik verilerin değerlendirilmesi ve pik alanlarından elde edilen % giderim

değerleri hesaplandı. 365 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı altında 20 mg/L AMOX çözeltisi ve fotokatalizörlerden oluşan süspansiyon ortamı 150 dakika boyunca kesintisiz ışınlandı. 150 dakika sonunda ortamda parçalanmadan kalan AMOX derişimi HPLC ile belirlendi.

Kromatogramlardan elde edilen veriler kullanılarak AMOX %Giderim oranları hesaplandı. Yüzey aktif madde kullanılmadan hazırlanan katalizörlerin giderim oranları Şekil 55’de ve TX-100 varlığında hazırlanan katalizörlerin giderim oranları ise Şekil 56’da verilmiştir.

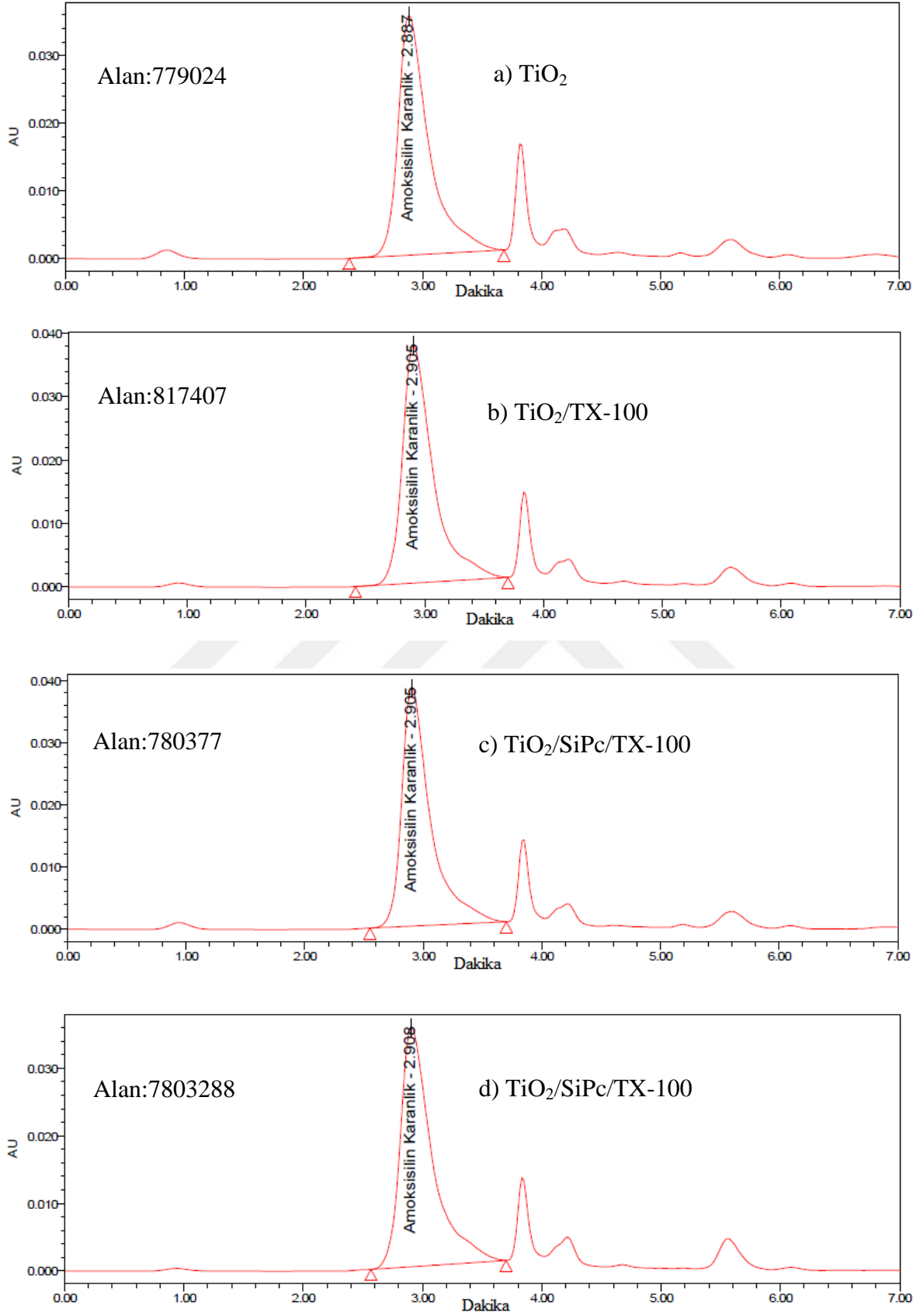


Şekil 55. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L,  $\lambda$ =365 nm, t=150 dk.)



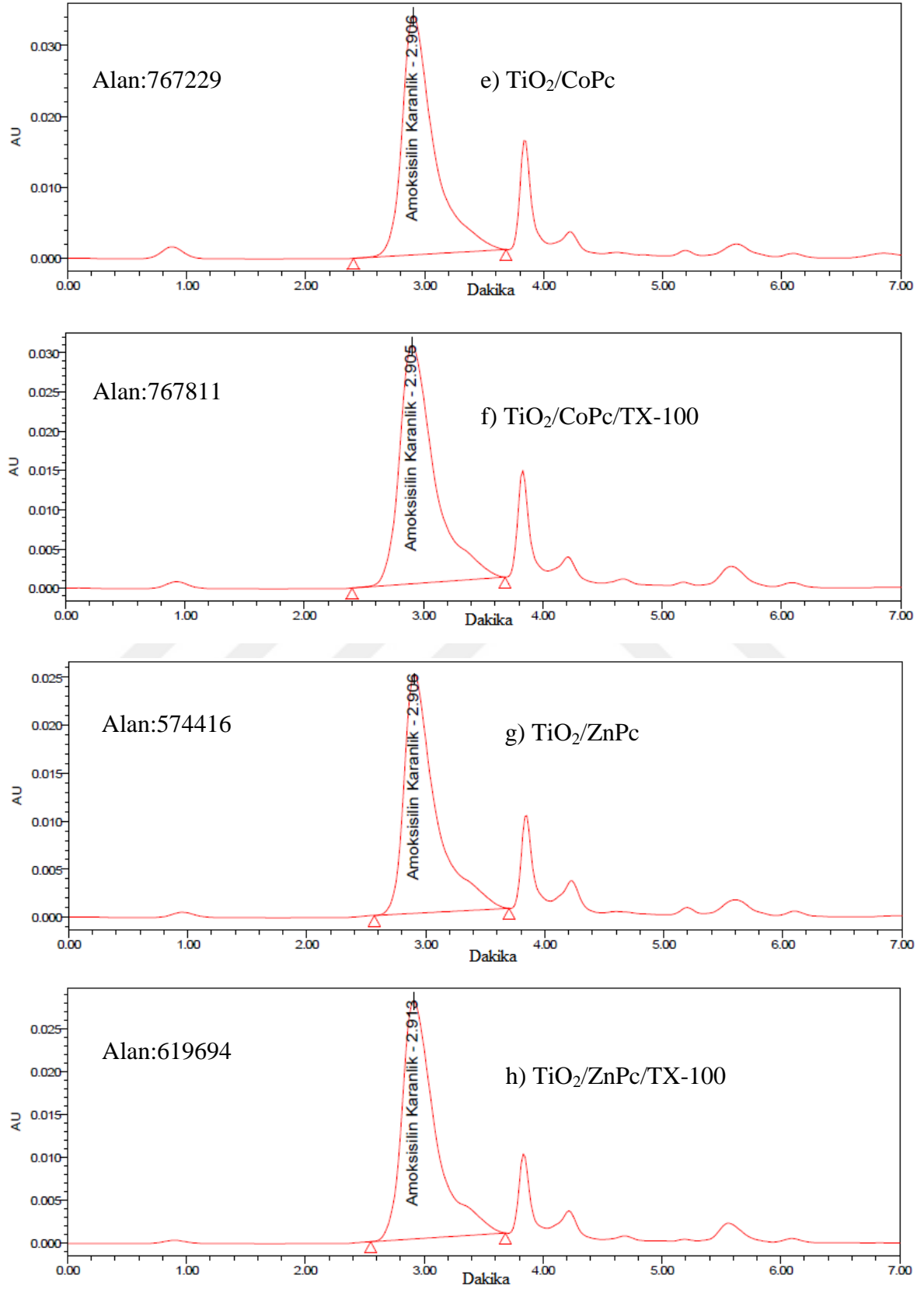
Şekil 56. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L,  $\lambda=365$  nm, t=150 dk.).

365 nm ışın altında 150 dakika boyunca değerlendirilen partiküllerin model kirletici üzerinde aktivite göstermediği açıktır. Görünür bölgeye yakın ışınlar ile uyarılan TiO<sub>2</sub>/Pc dirençli antibiyotik kirleticisinin giderimi için yeteri miktarda e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> çiftini oluşturmadığı ve parçalanma için gerekli HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, ve O<sub>2</sub><sup>-</sup> gibi aktif türlerinin üretimine katkı sağlamadığı açıktır. Işınlamanın etkisiyle giderimin artması beklenirken karanlık şartlarda 150. dakika sonunda elde edilen giderim oranlarından daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Pc molekülleri ile sensitize edilen TiO<sub>2</sub> yarı iletkenlerin ışın kaynağı ile etkileşiminde elektron mekanizmasında elektron göçü boyar maddenin LUMO enerji seviyesinden yarı iletkenin iletkenlik bandına olacak şekildedir. Kullanılan Pc türevlerinin LUMO enerji seviyesinin 365 nm gibi düşük enerjili ışın ile uyarılamadığı ve elektron aktarımının yetersiz olduğu dolayısıyla AMOX mineralizasyonunun gerçekleşmediği söylenebilir. Öyleki ışın varlığı karanlık ortamdaki adsorpsiyon yoluyla giderime de olumsuz etki yapmıştır. Dalga boyu 365 nm olan ışın kaynağı altında katalizörlerin yetersiz etkinlikleri nedeniyle daha yüksek enerjili 254 nm ışın altında çalışmalar tekrar edildi. Elde edilen kromatografik bulgular Şekil 57 a-j arasında sunulmuştur. Kromatogramlardan elde edilen veriler doğrultusunda % Giderim oranları hesaplandı. Yüzey aktif madde kullanılarak veya kullanılmadan hazırlanan katalizörlerin giderim oranları Şekil 58 ve 59'da verilmiştir.

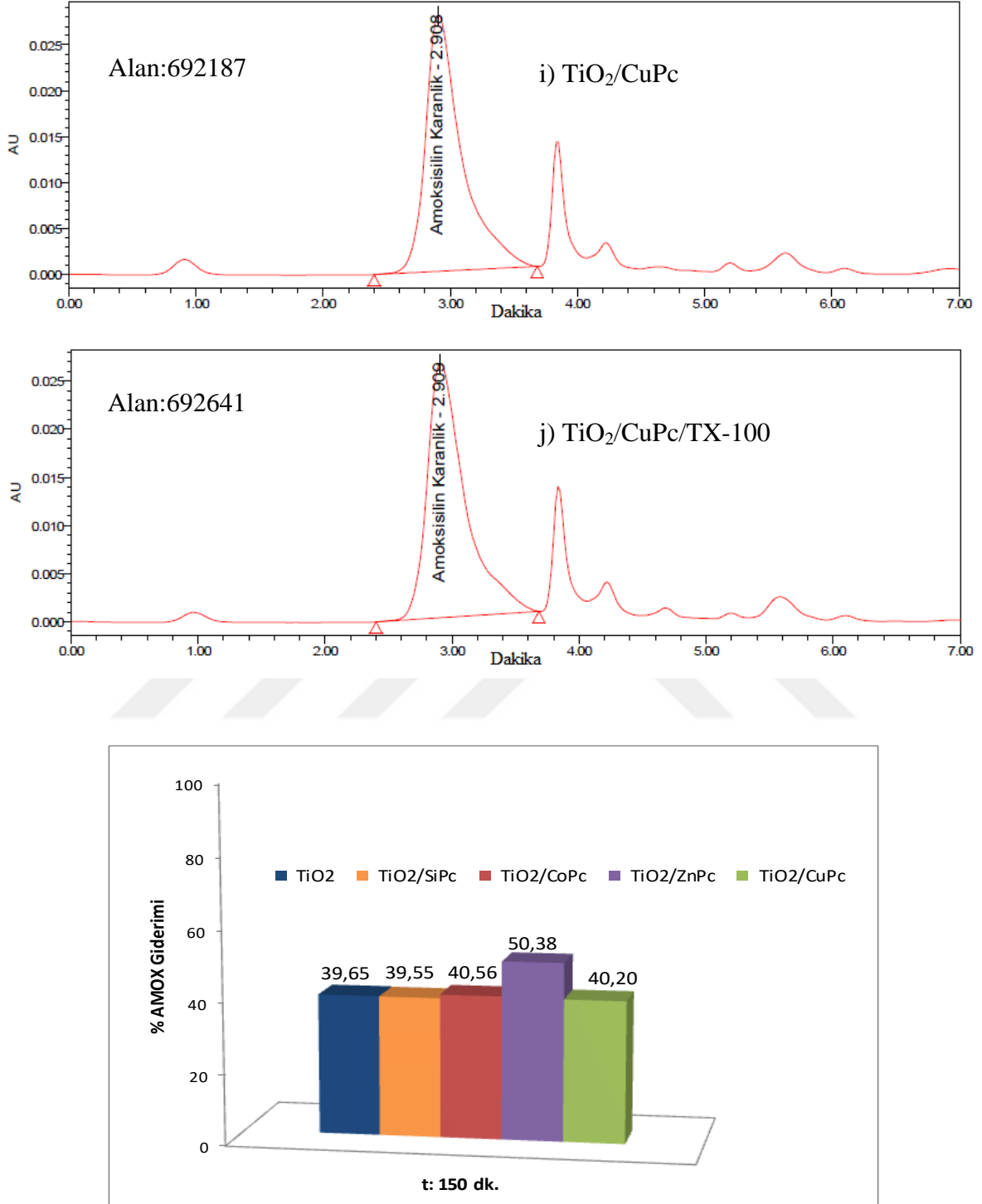


Şekil 57. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler ve 254 nm ışın varlığında ortamda parçalanmadan kalan AMOX'un kromatografik olarak izlenmesi ( $t=150$  dk.).

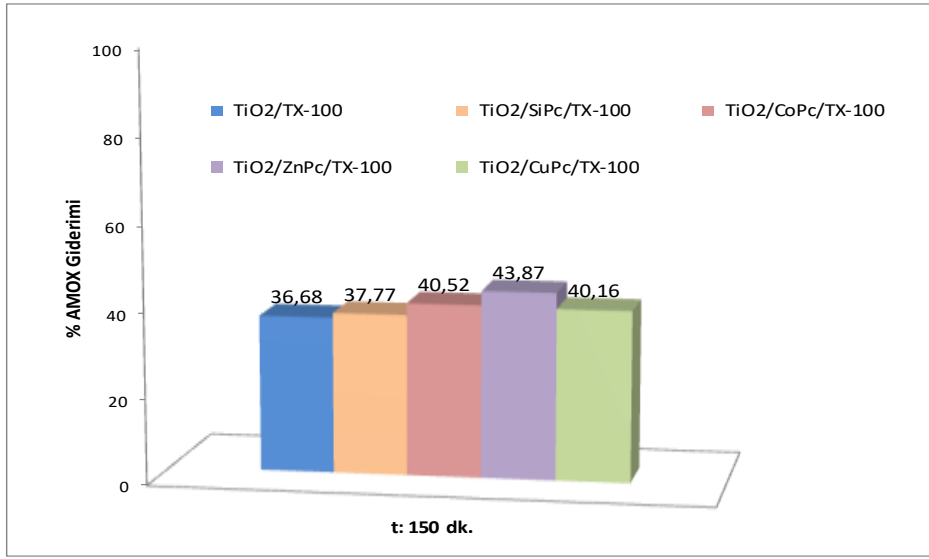
Şekil 57'nin devamı



Şekil 57'nin devamı



Şekil 58. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L, λ=254 nm, t=150 dk.).



Şekil 59. Sol-jel yöntemi ile TX-100 varlığında hazırlanmış katalizörlerin AMOX giderim oranları (n=3, [AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L,  $\lambda$ =254 nm, t=150 dk.).

Şekil 58 ve 59'dan da görüleceği üzere 254 nm ışın kullanımı fotokatalitik giderime önemli katkı sağlamıştır. 365 nm ışın kaynağı ile maksimum %10-12'lik AMOX giderimi sağlarken 254 nm ışın kullanıldığında bu oran %40-50'ye ulaşmıştır. Hazırlanan tüm katalizörlerin aynı oranlarda etkin olduğu açıktır. ZnPc ile hazırlanan katalizör kısmen daha etkili görünmektedir. Beklenenin aksine TX-100 kullanılması etkinlikte önemli bir katkı sağlamamıştır.

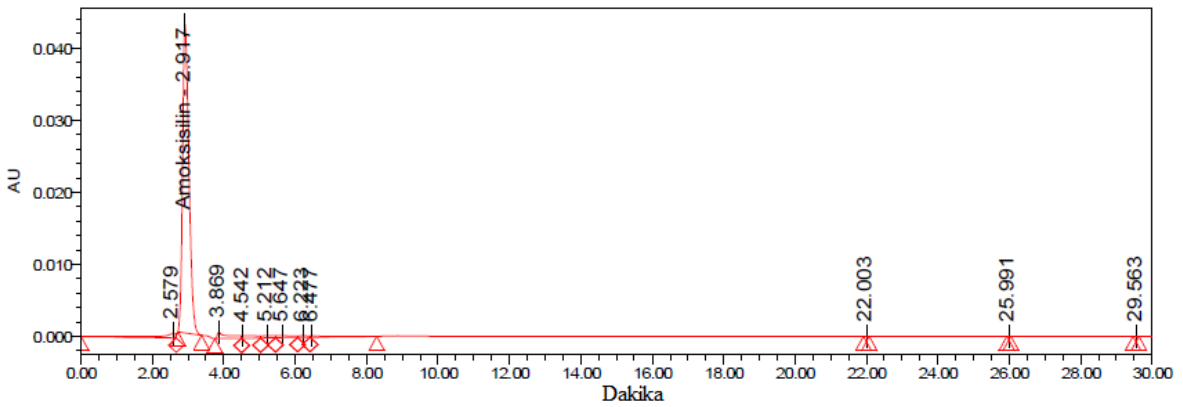
254 nm dalga boyuna sahip ışınlar ile Pc halkasından yarı iletkeneye artırılmış elektron göçü sağlanmıştır. Katalizör yüzeyine göç eden elektronların artan yoğunluğu AMOX hedef organik molekülünün giderim yüzdesini artırmıştır. Bu katalizörler arasında %50,38 ile TiO<sub>2</sub>/ZnPc ilk sırada yer alırken ikinci sırada ise aynı türün TX-100 varlığında sentezlenen katalizördür (%43,87). TiO<sub>2</sub>/ZnPc, TiO<sub>2</sub>/CoPc, TiO<sub>2</sub>/CuPc, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiPc, kompozitleri sırasıyla %50,38; %40,56; %40,20; %39,65 ve %39,55 oranında amoksisilin parçalanmasını gerçekleştirirken TX-100 içeren ortamda sentezlenen katalizörler ise TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX100 (%43,87), TiO<sub>2</sub>/CoPc/TX100 (%40,56), TiO<sub>2</sub>/CuPc/TX100 (%40,16), TiO<sub>2</sub>/SiPc/TX100 (%37,77) ve TiO<sub>2</sub>/TX100 (%36,68) giderim sağlamıştır. 254 nm dalga boylu ışın kullanımı AMOX gideriminde etkili olmasına karşın Şekil 57'de verilen kromatogramlarda AMOX pikinin yanında küçük piklerde gözlenmiştir. Parçalanma ürünlerinin yani AMOX'un metabolitlerinin gözlenmesi cihazın dedeksiyon limiti ile orantılıdır (Belaissa, vd., 2016). Bu yan pikler parçalanmış veya oksidasyona uğramış AMOX metabolitler veya yüksek enerji



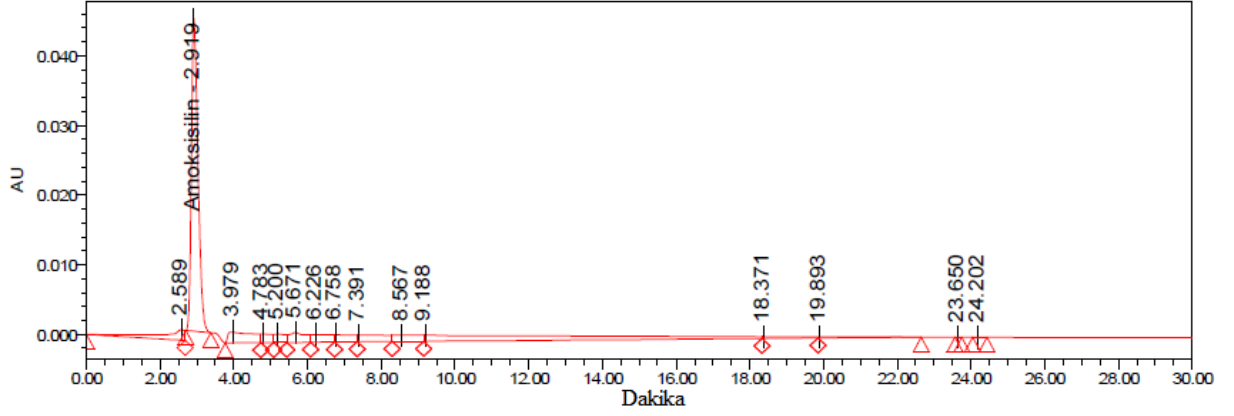
altında parçalanan Pc moleküllerine ait metabolitler olabilir. Bunun tespiti için amoksisilin olmaksızın katalizörlerin sulu ortamında aynı deneysel sürece tabi tutulması ve metabolitlerin tespiti için LC/MS analizlerinin yapılması gerekir. Bu çalışmalara ait veriler ilerleyen bölümlerde tartışılacaktır.

### 3.4.3. AMOX'un Giderimi Üzerine Derişimin Etkisi

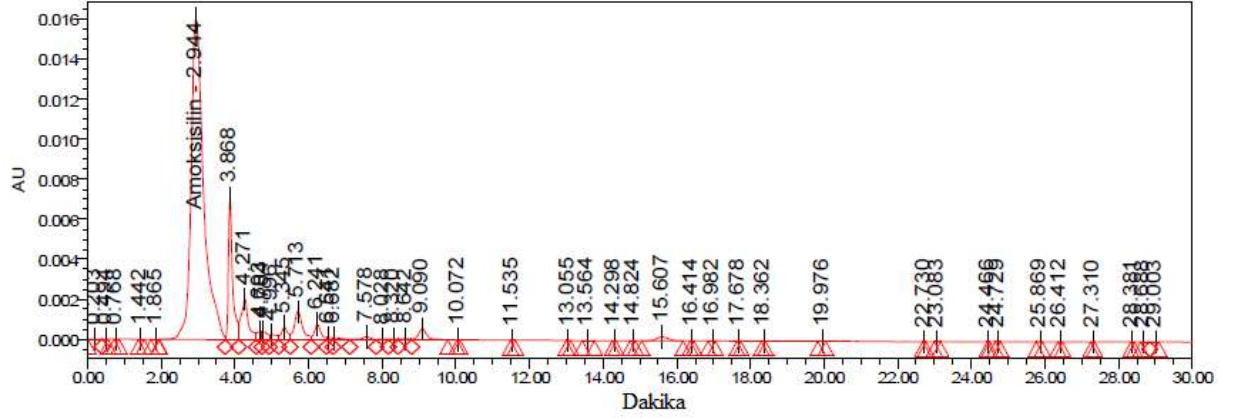
Fotokatalitik giderim çalışmalarda mikro kirleticilerin başlangıç derişimi kritik öneme sahiptir. Başlangıç derişimi optimum seviyeyi aştıkça fotokatalizörün yüzeyindeki gözeneklerde adsorbe olarak yüzeyin aktif olan bölgelerini engellenecek ve üretilen HO<sup>•</sup> radikalleri azalmasına dolayısıyla da fotokatalitik aktivitenin düşmesine sebep olmaktadır (Olama, N., 2018; Belaissa, vd., 2016; Chekir, vd., 2014; Dimitrakopoulou, vd., 2012). Ayrıca katalizör üzerinde adsorbe olan kirleticiler yarı iletkenin değerlik bandı ile ışınların etkileşmesi için engel oluşturarak ışın yoğunluğunu azaltabilmektedir. Bölüm 3.4.2.'de sunulan verilerden görüleceği üzere hazırlanan tüm katalizör sistemleri 20 mg/L başlangıç derişimli AMOX gideriminde çok üstün etkinlik sergilememiştir. Bu katalizörler arasında en etkili olan katalizörler TiO<sub>2</sub>/ZnPc (%50,38) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 (%43,87)'dir. Bu katalizörler daha düşük AMOX derişimi için etkili olabileceğinden 10 mg/L AMOX derişimde giderim etkinliği test edilmiştir. Muhtemel bozunma veya mineralizasyon ürünlerini de gözlemlemek için HPLC yürütmeleri 30 dakikalık süreçte yapıldı. Elde edilen kromatografik veriler Şekil 60-64'de verilmiştir.



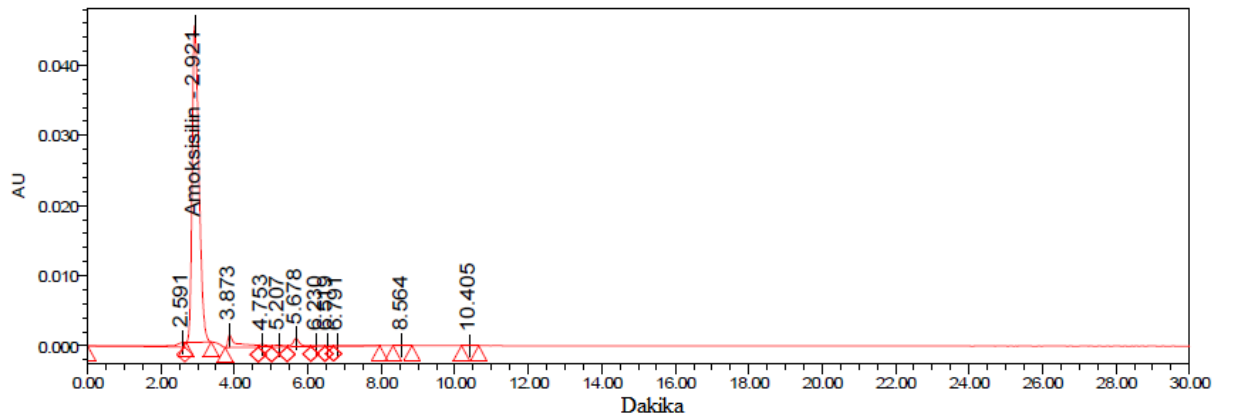
Şekil 60. 10 mg/L derişimli AMOX'un katalizör olmaksızın HPLC kromatogramı (Alan: 530606).



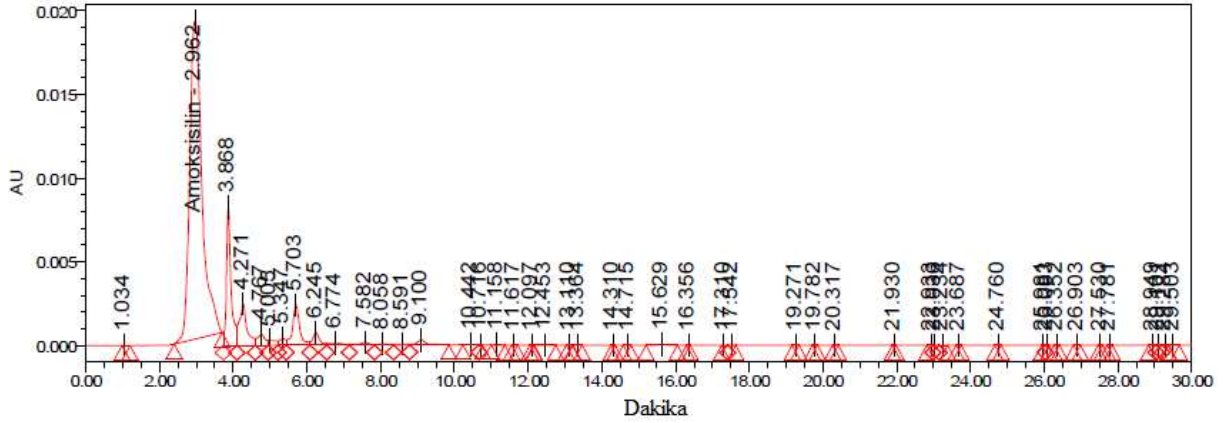
Şekil 61. 10 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPc$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=0$  dk.,  $\lambda=254$  nm, Alan:560268).



Şekil 62. 10 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPc$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=150$  dk.,  $\lambda=254$  nm, Alan:381186).

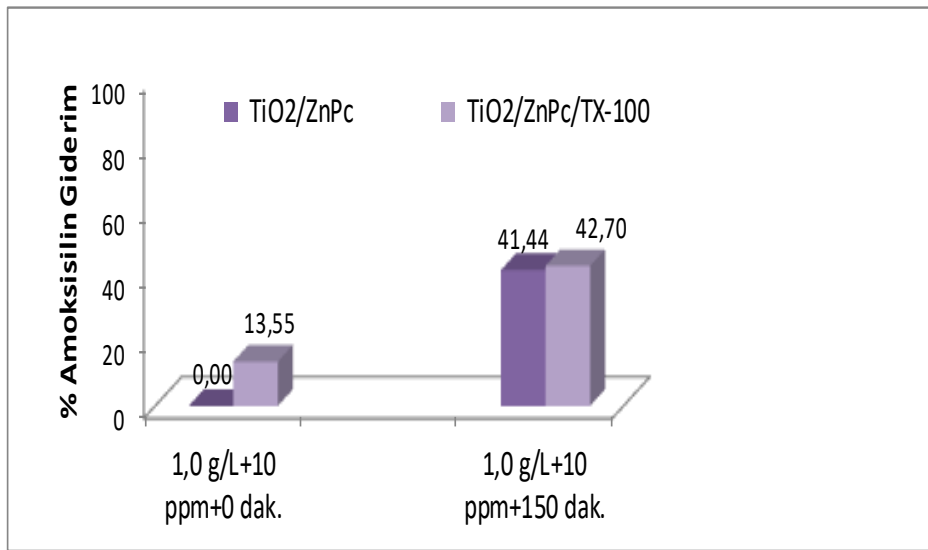


Şekil 63. 10 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPc/TX-100$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=0$  dk.,  $\lambda=254$  nm, Alan:580855).



Şekil 64. 10 mg/L derişimli AMOX'un TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=150 dk., λ=254 nm, Alan:440413).

Bu çalışmaların verilerine bakıldığında alıkonma zamanı ( $t_r$ ) 2,9-3,2 arasında olan AMOX piki yanında 150 dakika ışınlama sonrası yan piklerin oluştuğu görülmektedir. Muhtemel olarak AMOX'un düşük konsantrasyonlarda bozunduğu sonucu çıkarılabilir. Çünkü bilindiği üzere süspansiyon ortamındaki uzaklaştırılması gereken hedef toksik materyalin başlangıç derişiminin fazla olması katalizör ile ışının arasında bir engel oluşturarak etkileşimi sınırlamakta ve ışının aktif bölgelere ulaşması için daha uzun bir mesafe yol alması demektir (Gong, vd., 2011). Temel AMOX pikinin alanından yola çıkarak % giderim değerleri hesaplanmış ve Şekil 65'de verilmiştir.

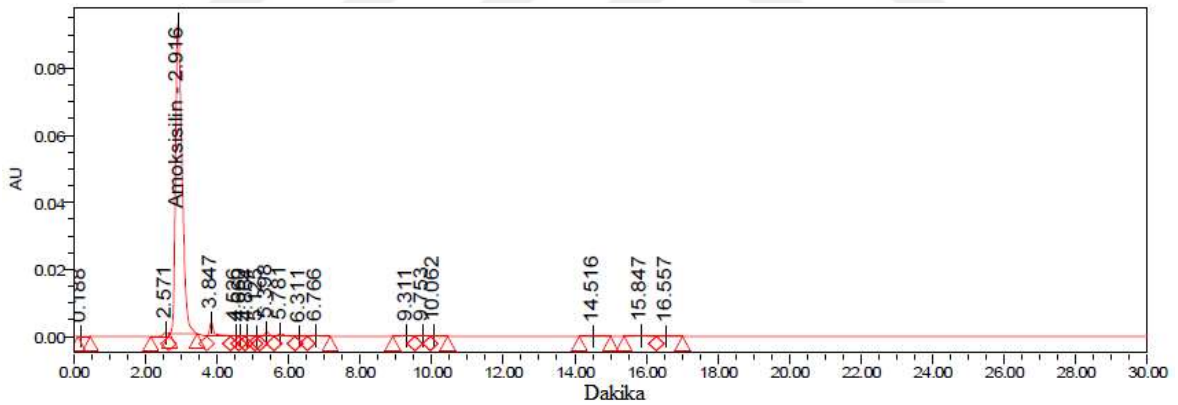


Şekil 65. 10 mg/L AMOX derişimindeki giderim oranları (katalizör miktarı=1 g/L, λ=254 nm, t=150 dk.)

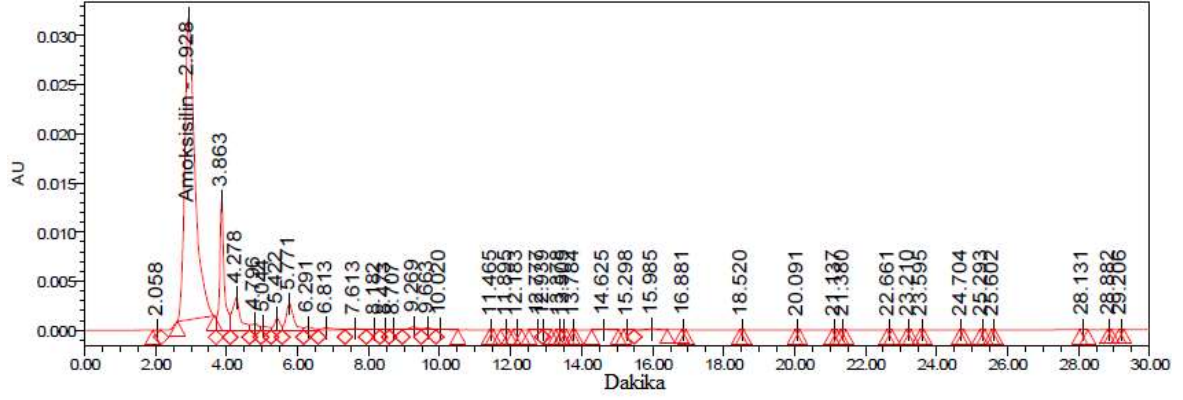
TiO<sub>2</sub>/ZnPc ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 kompozitleri ile 10 mg/L AMOX üzerinde yapılan giderim çalışmalarında sırasıyla %41,44 ve %42,70 giderim gözlenmiştir. Beklenenin aksine giderim oranları 20 mg/L başlangıç derişiminde elde edilen %50,38 ve %43,87 giderim oranlarından daha düşüktür. Katalizör yüzeyi-AMOX etkileşimi konusunda daha detaylı çalışma yapılarak bu düşüşün sebepleri tartışılmalıdır.

#### 3.4.4. AMOX'un Giderimine Işınlama Süresinin Etkisi

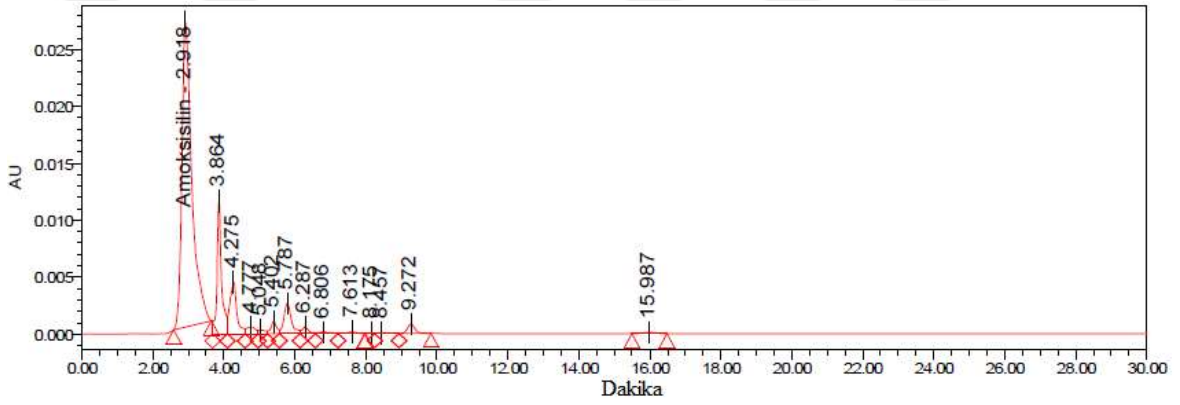
Ekonomik zaman aralığının belirlenmesi fotokatalitik proseslerin kullanılabilirliği açısından da oldukça önemlidir (Dehghani, vd., 2014; Dehghani, vd., 2013; Elmolla ve Chaudhuri, 2010). Işınlama süresinin AMOX giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacı ile artan sürelerde ışınlama uygulandı. Işınlama süresi 150 dakikadan 4, 6 ve 8 saate çıkarılarak AMOX giderimi belirlenmiştir. Bu çalışmalara ait kromatogramlar Şekil 66-75'de ve giderimlerine ait sonuçlar Şekil 76'da sunulmuştur.



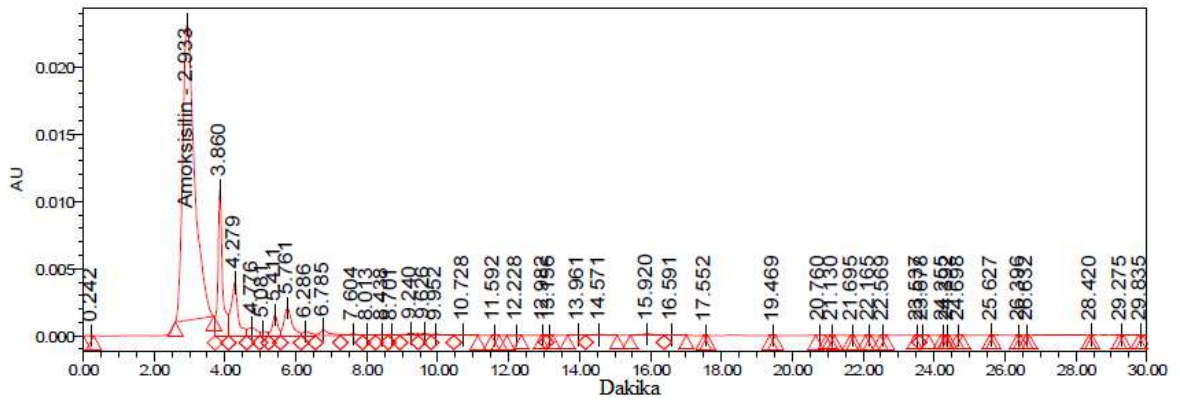
Şekil 66. 20 mg/L derişimli AMOX'un TiO<sub>2</sub>/ZnPc varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı (t=0 dk., λ=254 nm, Alan:1168568).



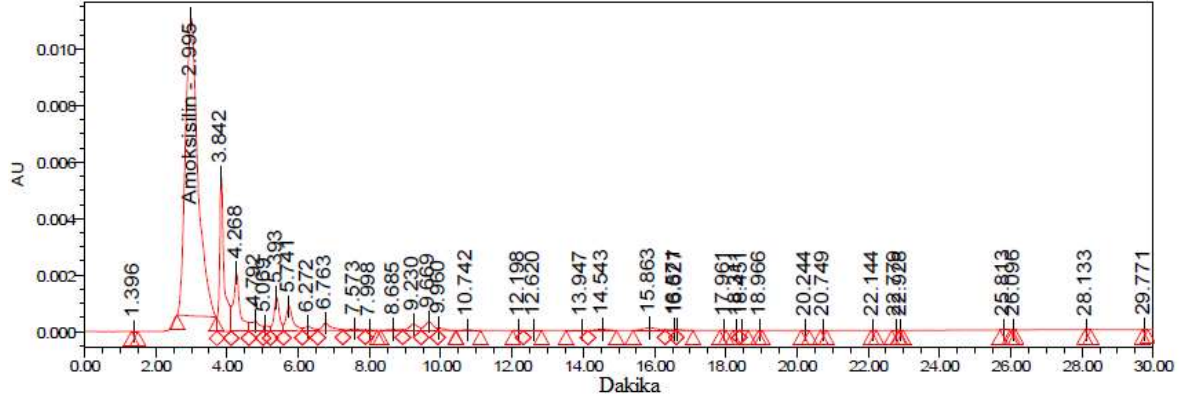
Şekil 67. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=150$  dk.,  $\lambda=254$  nm, Alan:615436)



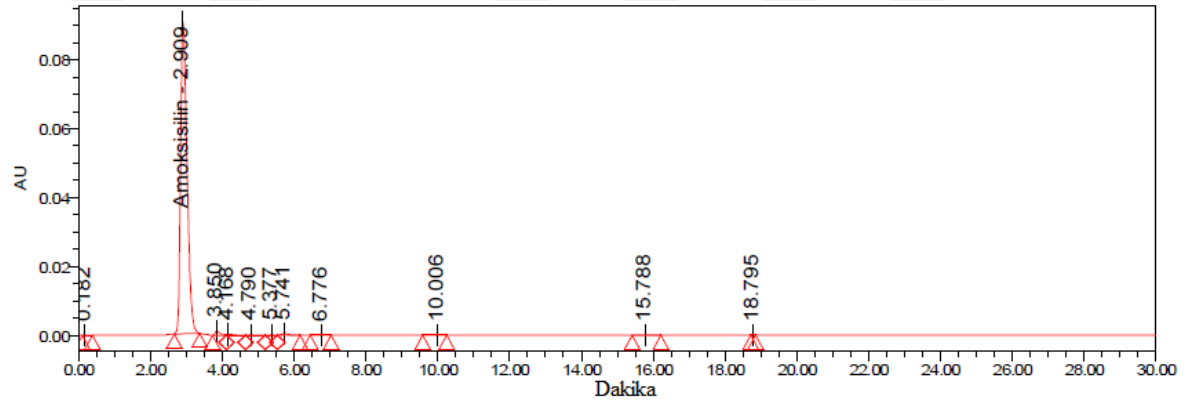
Şekil 68. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=4$  saat,  $\lambda=254$  nm, Alan:522843).



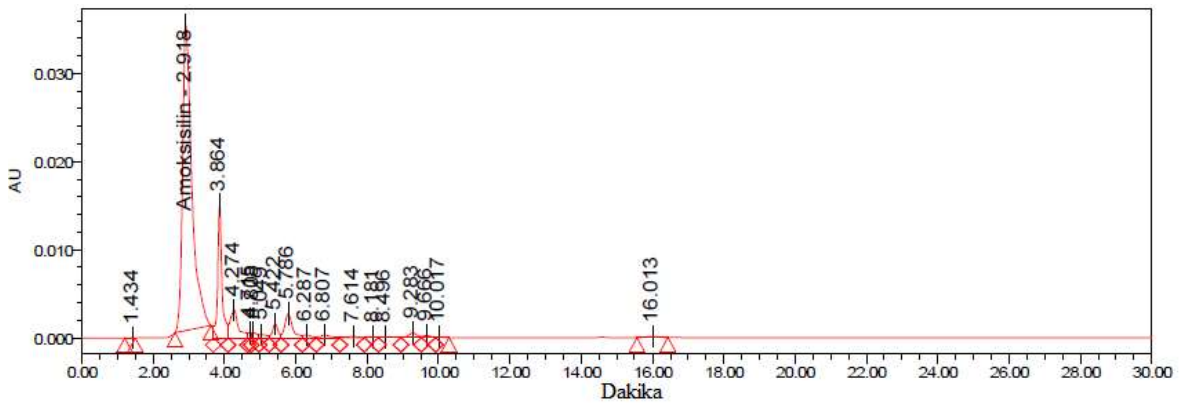
Şekil 69. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=6$  saat,  $\lambda=254$  nm, Alan:513863).



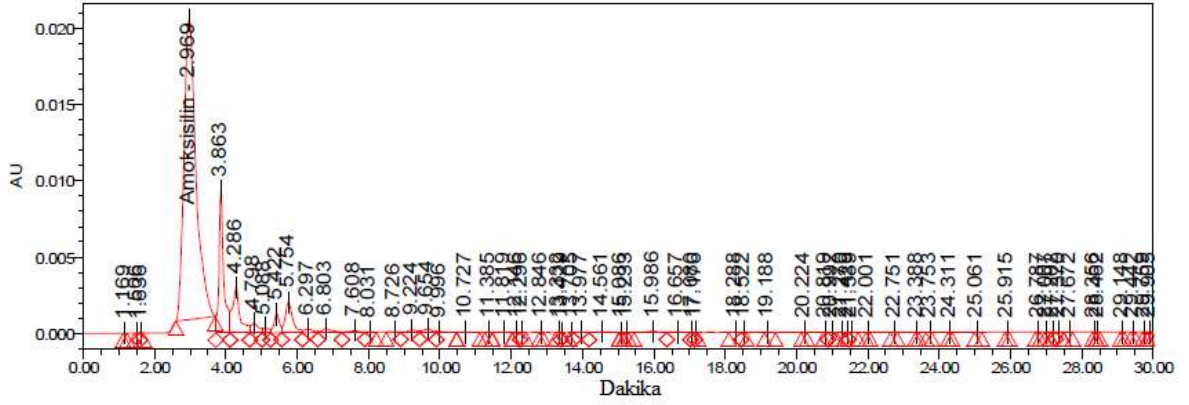
Şekil 70. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPC$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=8$  saat,  $\lambda=254$  nm, Alan:256080).



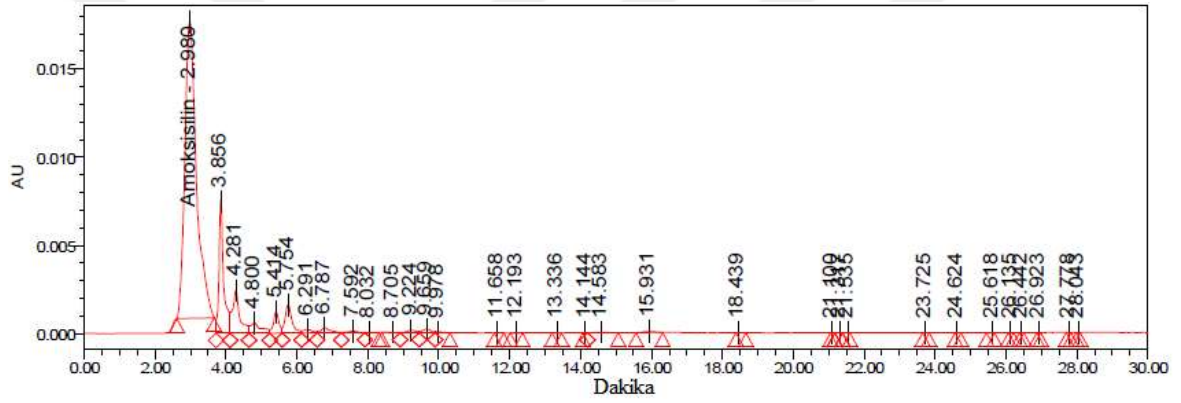
Şekil 71. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPC/TX-100$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=0$  dk.,  $\lambda=254$  nm, Alan:1128157).



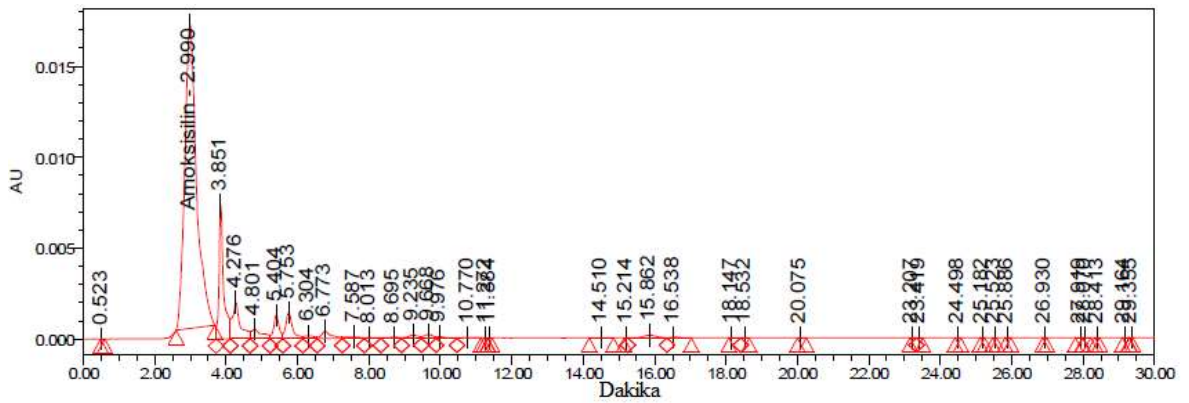
Şekil 72. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPC/TX-100$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=150$  dk.,  $\lambda=254$  nm, Alan:629306).



Şekil 73. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=4$  saat,  $\lambda=254$  nm, Alan:460416).

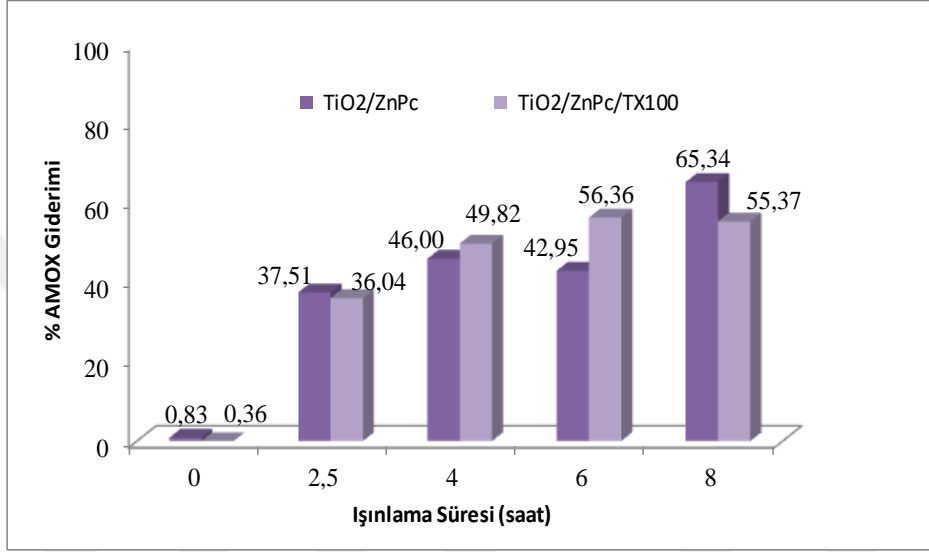


Şekil 74. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=6$  saat,  $\lambda=254$  nm, Alan:382491).



Şekil 75. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=8$  saat,  $\lambda=254$  nm, Alan:383539).

Şekil 66-75 arasında yer alan ışınlama süresinin fotokatalitik aktivitesine ait kromatogramlara incelendiğinde ışınlama süresinin artışı ile orantılı bir şekilde yan ürünlere ait pikler de görülmektedir. Işınlama süreci boyunca parçalanma ürünleri olduğu düşünülen piklerin olması çevresel kirleticinin bozunmaya uğradığının belirtisi olabilir. Işınlama süresine bağlı olarak elde edilen % giderim oranları Şekil 76’da verilmiştir.



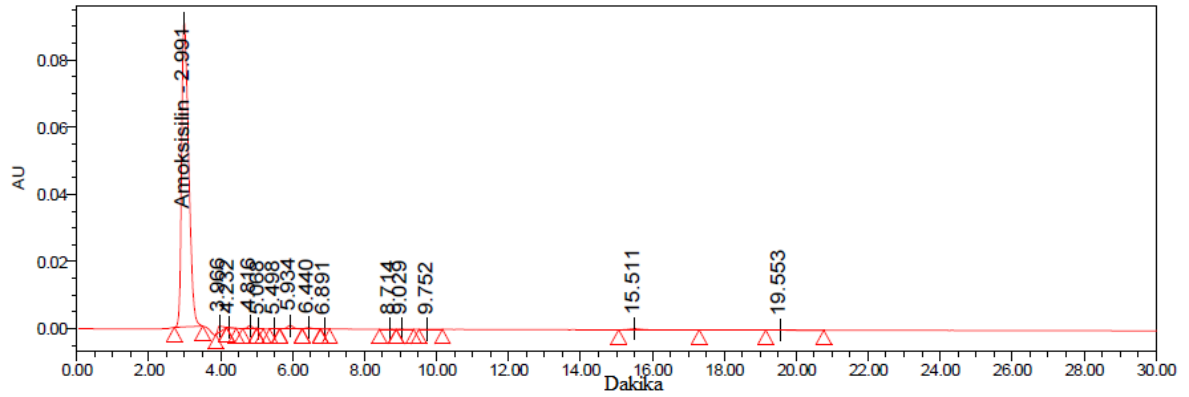
Şekil 76. AMOX giderimi üzerinde ışınlama süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi ([AMOX]=20 mg/L, **katalizör miktarı=1 g/L,  $\lambda$ =254 nm**).

Işınlama süresi sekiz saate kadar artırıldığında hem TiO<sub>2</sub>/ZnPc hem de TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 fotokatalizörleri genel bir artış göstermiştir. 150 dakika ışınlama sonunda %50,38 AMOX giderimi sağlayan TiO<sub>2</sub>/ZnPc katalizörü sekiz saat sonunda %78,21 oranında foto parçalanma sağlamıştır. Yüzey aktif madde varlığında sentezlenen katalizör kullanıldığında bu değer ise %43,87’den %63,20’ye çıkmıştır. Uzun süreçlerde ışınlama HO• radikallerinin oluşumunu artırmakta ve katalizör yüzeyinde adsorbe olmuş farmasötik bileşenlerin yükseltgenme reaksiyonları verimini artırmaktadır (Giraldo, vd., 2010). TiO<sub>2</sub>/ZnPc katalizörü ile sekiz saatlik süreçte %78,21 oranında AMOX giderimi elde edilen en yüksek giderimdir. Ancak ekonomik girdiler göz önüne alındığında maliyeti yüksek bir giderim yöntemi olacağı da açıktır.

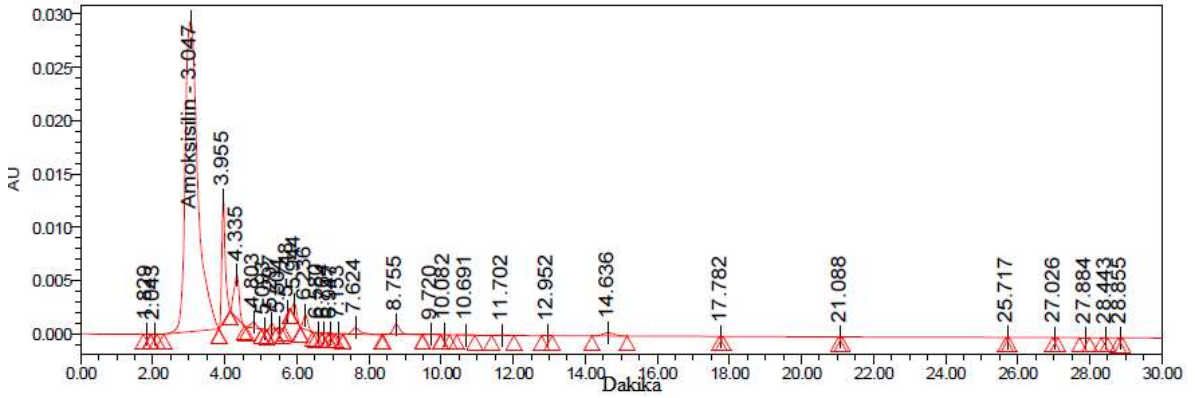


### 3.4.5. AMOX'un Giderimine Fotokatalizör Miktarının Etkisi

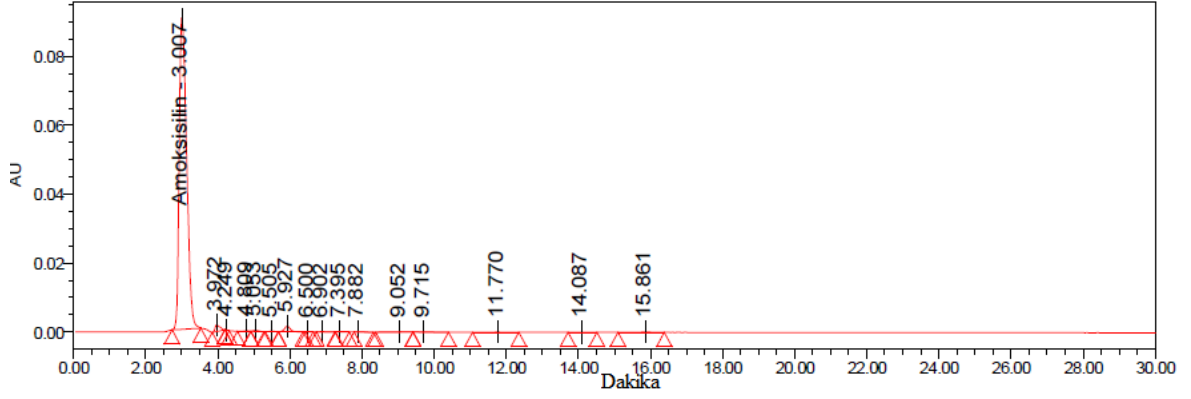
Amoksisilinin fotokatalitik parçalanmasına fotokatalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla uygulanan bir seri çalışma yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarda 1 g/L olarak kullanılan katalizör kütlesi 1,5 ve 2,5 g/L olacak şekilde artırılırken AMOX başlangıç derişimi 20 mg/L'dir. Katalizör kütlesi 1 g/L için elde edilen giderim verileri daha önceden verildiğinden 1,5 ve 2,5 g/L için elde edilen veriler Şekil 77-84'de sunulmuştur.



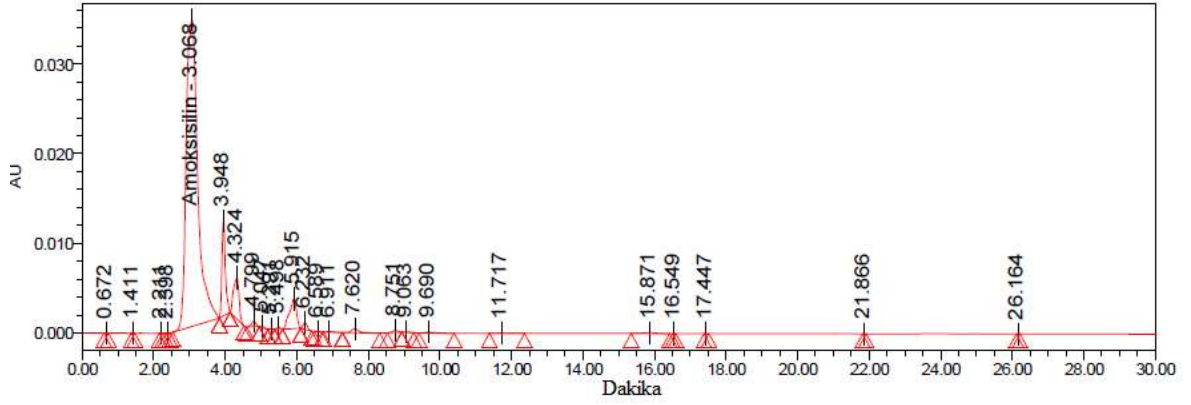
Şekil 77. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=0$  dk., katalizör miktarı=1,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:1228770).



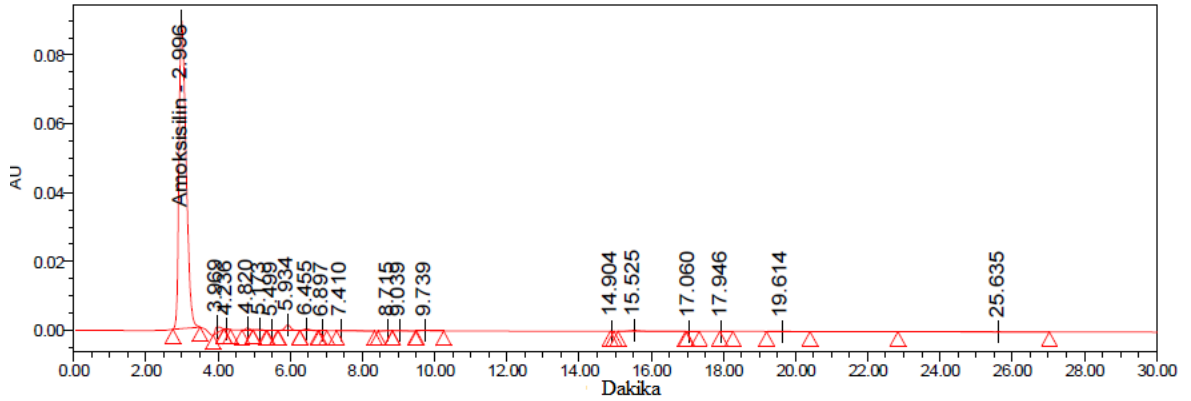
Şekil 78. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=150$  dk., katalizör miktarı=1,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:715301).



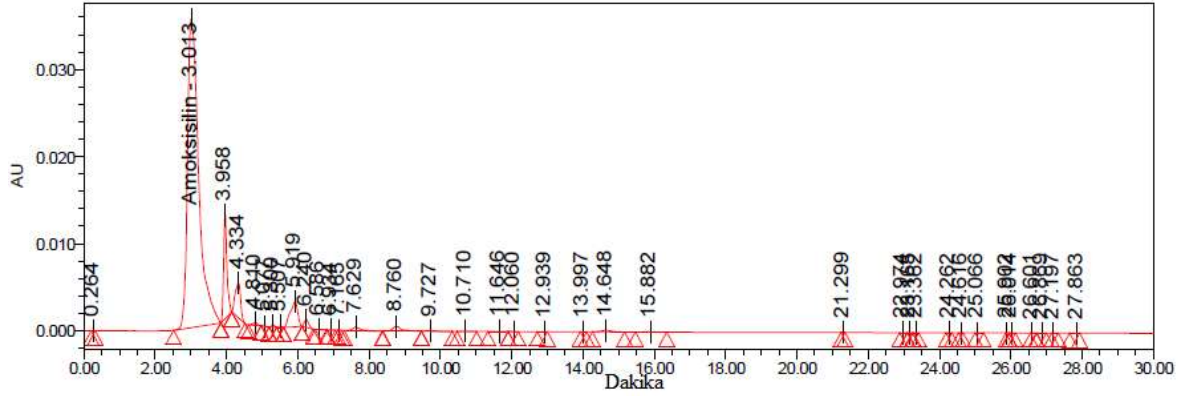
Şekil 79. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=0$  dk., katalizör miktarı=2,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:1284498).



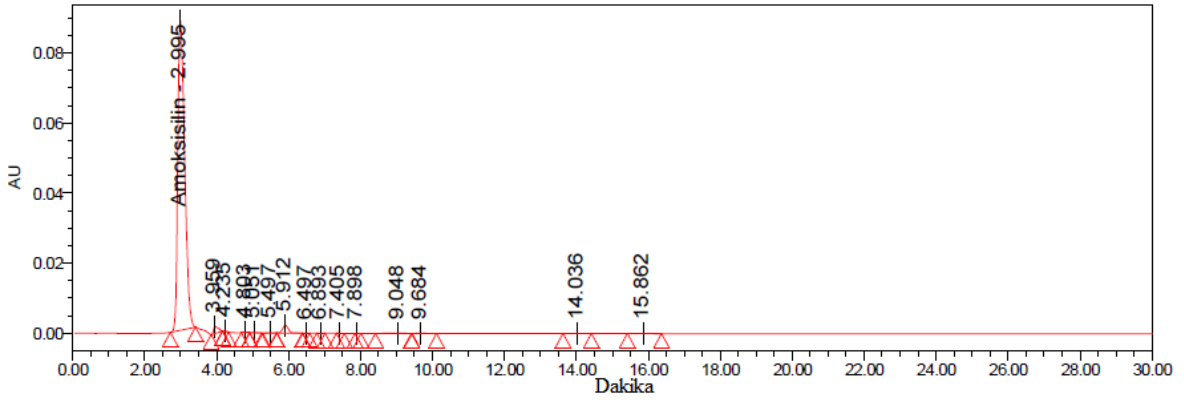
Şekil 80. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=150$  dk., katalizör miktarı=2,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:770578).



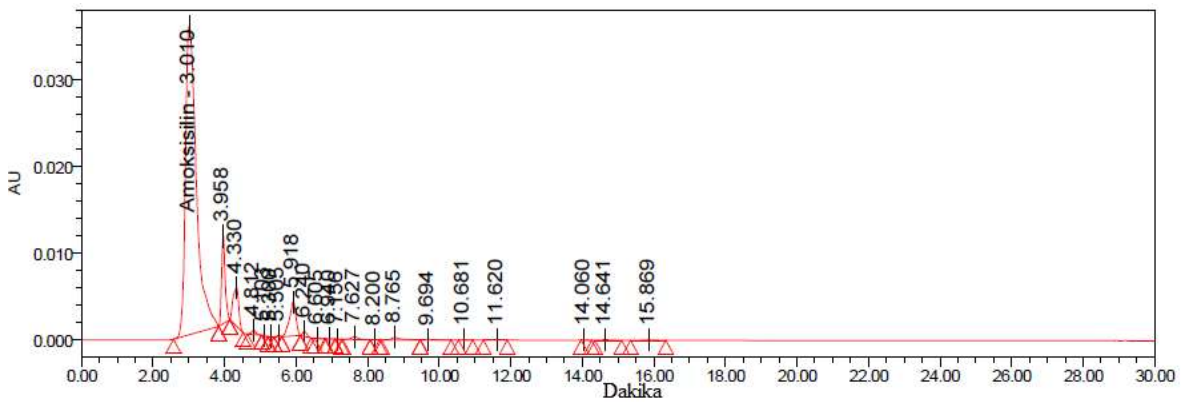
Şekil 81. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}/\text{TX-100}$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=0$  dk., katalizör miktarı=1,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:1203650).



Şekil 82. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPc/TX-100$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=150$  dk., katalizör miktarı=1,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:779239).

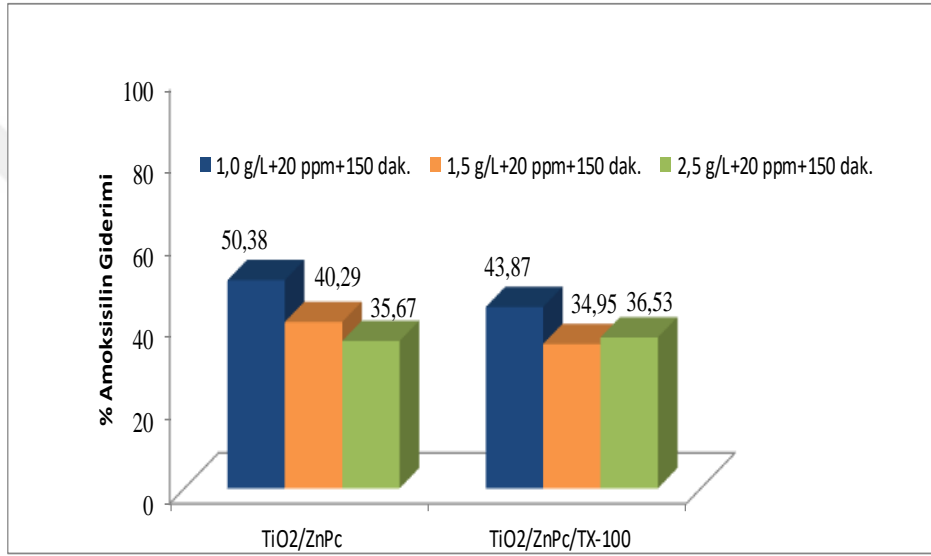


Şekil 83. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPc/TX-100$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=0$  dk., katalizör miktarı=2,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:1166763).



Şekil 84. 20 mg/L derişimli AMOX'un  $TiO_2/ZnPc/TX-100$  varlığında bozunmasına ait HPLC kromatogramı ( $t=150$  dk., katalizör miktarı=2,5 g/L,  $\lambda=254$  nm, Alan:760320).

Başlangıç derişimi 20 mg/L olan AMOX giderimi için katalizör miktarı 1,0 g/L'den 1,5 ve 2,5 g/L'e artırıldığında giderim oranları düşmüştür. Fotokatalitik çalışmalarda genellikle katalizör miktarı arttıkça giderim oranlarının arttığı rapor edilmektedir (Dimitrakopoulou, vd., 2012; Elmolla ve Chaudhuri, 2010). Bazı istisnai durumlarda ise katalizör miktarının artışı süspansiyonun yoğunluğu nedeniyle ışık geçirgenliğini düşürdüğünden giderim oranları da düşmektedir (Yhakur vd., 2010). Katalizör miktarındaki artışın fotokatalitik aktiviteye etkisi Şekil 85'de görülmektedir.



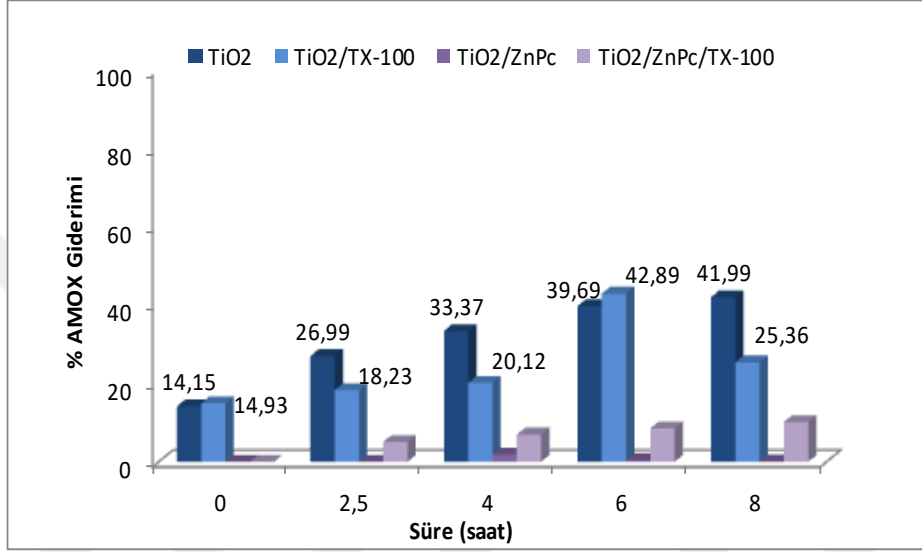
Şekil 85. Katalizör miktarının AMOX'un fotokatalitik giderimi üzerine etkisi ([AMOX]=20 mg/L, t=150 dk.,  $\lambda=254$  nm).

Katalizör miktarı 1 g/L olduğunda TiO<sub>2</sub>/ZnPc için %50,38 ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 için %43,87 giderim elde edilirken katalizör miktarları 1,5 g/L'ye artırıldığında ciddi düşüşler gözlenerek sırasıyla %40,29 ve %35,67 olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde 2,5 g/L katalizör kütlelerinde giderim oranları %34,95 ve %36,53'dür. Dolayısıyla katalizör kütlelerinin artışı AMOX gideriminde etkin bir parametre değildir.

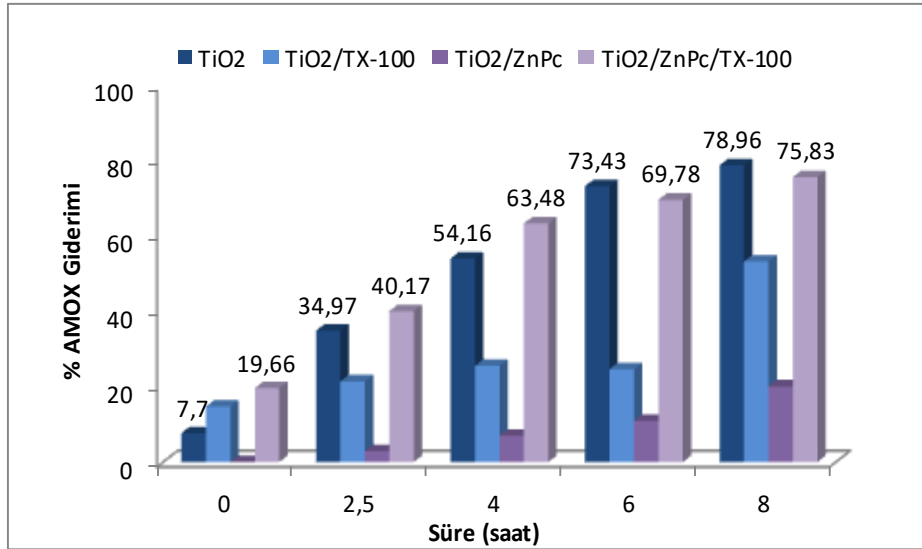
### 3.4.6. AMOX'un Fotokatalitik Giderimine pH'ın Etkisi

Antibiyotiklerin giderimi üzerinde pH'ın etkisi farklı pH'larda hem katalizörün hem de antibiyotiğin özellikleri değerlendirilerek açıklanabilmektedir (Aba-Guevara, vd., 2017; Elmolla ve Chaudhuri, 2010). Bu amaçla AMOX'un sulu çözeltideki kendi pH'ından farklı

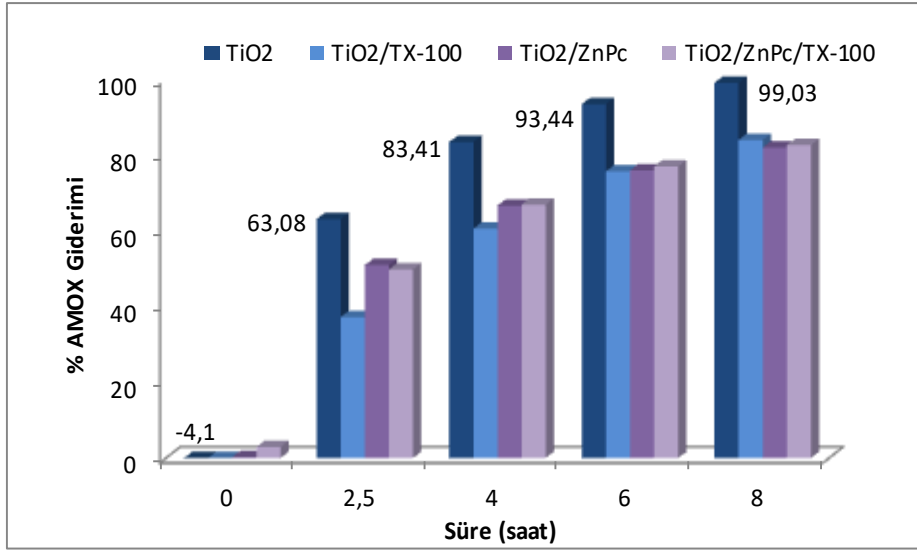
olacak şekilde asidik ve bazik pH'da giderim çalışmaları tekrar edildi. pH=3 ve 11'de ışınlama yapılmaksızın, 365 ve 254 nm'de ışınlama yapılarak giderim etkinlikleri belirlendi. Yukarıda detayları sunulan çalışmalarda olduğu gibi en etkin tür olan TiO<sub>2</sub>/ZnPc ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 katalizörleri çalışıldı. pH çalışmalarına ait elde edilen veriler Şekil 86-90 arasında verilmiştir.



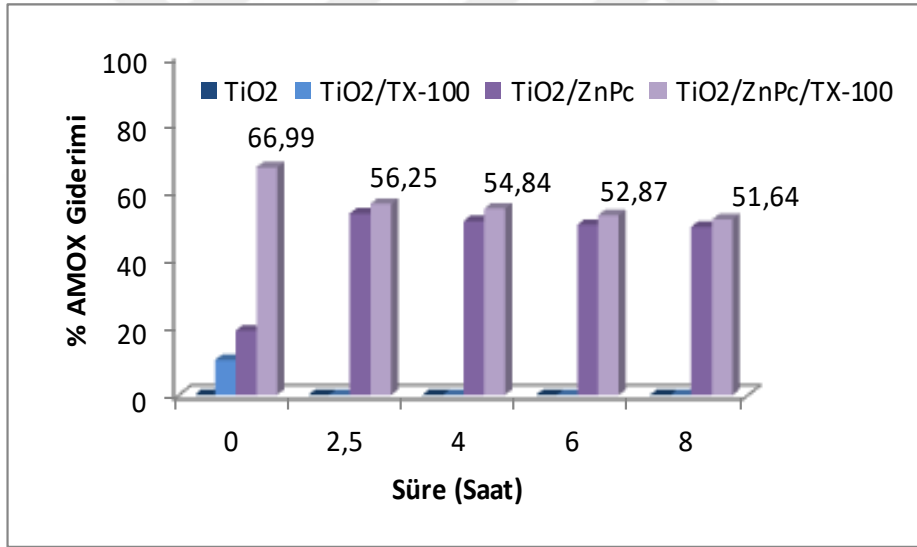
Şekil 86. AMOX'un pH=3'te giderimi (katalizör miktarı=1,0 g/L, **Karanlık**).



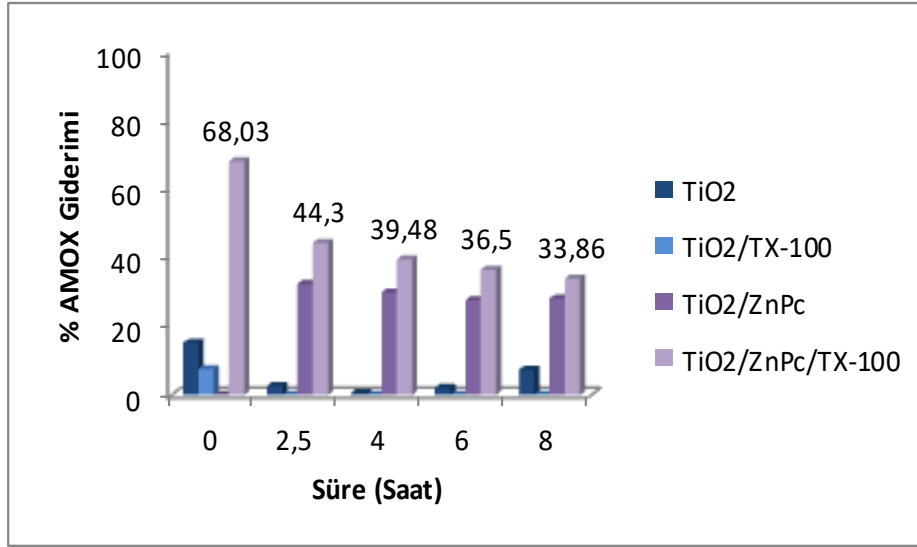
Şekil 87. AMOX'un pH=3'te fotokatalitik giderimi (katalizör miktarı=1,0 g/L,  $\lambda=365$  nm).



Şekil 88. AMOX'un **pH=3**'te fotokatalitik giderimi (katalizör miktarı=1,0 g/L,  $\lambda= 254$  nm).



Şekil 89. AMOX'un **pH=11**'de fotokatalitikgiderimi (katalizör miktarı=1,0 g/L, **Karanlık**).



Şekil 90. AMOX'un **pH=11**'de fotokatalitik giderimi (katalizör miktarı=1,0 g/L,  $\lambda=365$  nm).

pH=11'de 254 nm ile yapılan giderim çalışmalarında Şekil 90'da verilen verilere benzer giderimler elde edildi. Bu nedenle grafiği verilmemiştir. 20 mg/L AMOX çözeltisinin pH'sı 1M HCl ile 3'e ayarlandıktan sonra TiO<sub>2</sub> ve ZnPc/TiO<sub>2</sub> katalizörleri varlığında 0-8 saat boyunca belirli aralıklarda ışınıldı. Işınlama sonucunda HPLC yürütmelerinden elde edilen kromatografik alanlarından giderim oranları hesaplandı. Elde edilen giderim verileri Şekil 86-88'de verilmiştir.

Şekil 86'da pH=3'de ışınlama olmaksızın karanlıkta yapılan çalışmalarda yükleme yapılmamış TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/TX-100 oldukça etkilidir. ZnPc yüklenen katalizörler ise tamamen etkisiz görülmektedir. ZnPc ile kaplı olan TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin AMOX adsorpsiyonu için bu pH'da etkin değildir. Ortam pH'sı 3 olduğunda ( $<pH_{pzc}$ ) TiO<sub>2</sub> yüzeyi pozitif yüklenirken AMOX molekülü karbonil grubuna bağlı asidik protonunu kaybederek negatif yüklenmektedir (Şekil 16). Pozitif yüklü TiO<sub>2</sub> ve negatif yüklü karbonil ucu arasındaki elektrostatik etkileşim aracılığıyla güçlü bir adsorpsiyon gerçekleşmektedir. ZnPc ile yükleme yapılmış katalizörde bu etkileşimin engellendiği ve adsorpsiyonun gerçekleşmediği açıktır. Işınlama çalışmalarında ise ZnPc yüklemesi yapılan katalizör TiO<sub>2</sub> kadar etkin bulundu (Şekil 87). 365 nm ışın altında 8 saatlik periyotda TiO<sub>2</sub> %78,96 giderim gösterirken TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 %75,83 giderim sağladı. 254 nm altında ise bu değerler ise sırasıyla TiO<sub>2</sub>(%99,03)>TiO<sub>2</sub>/TX-100(%83,95)>TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100

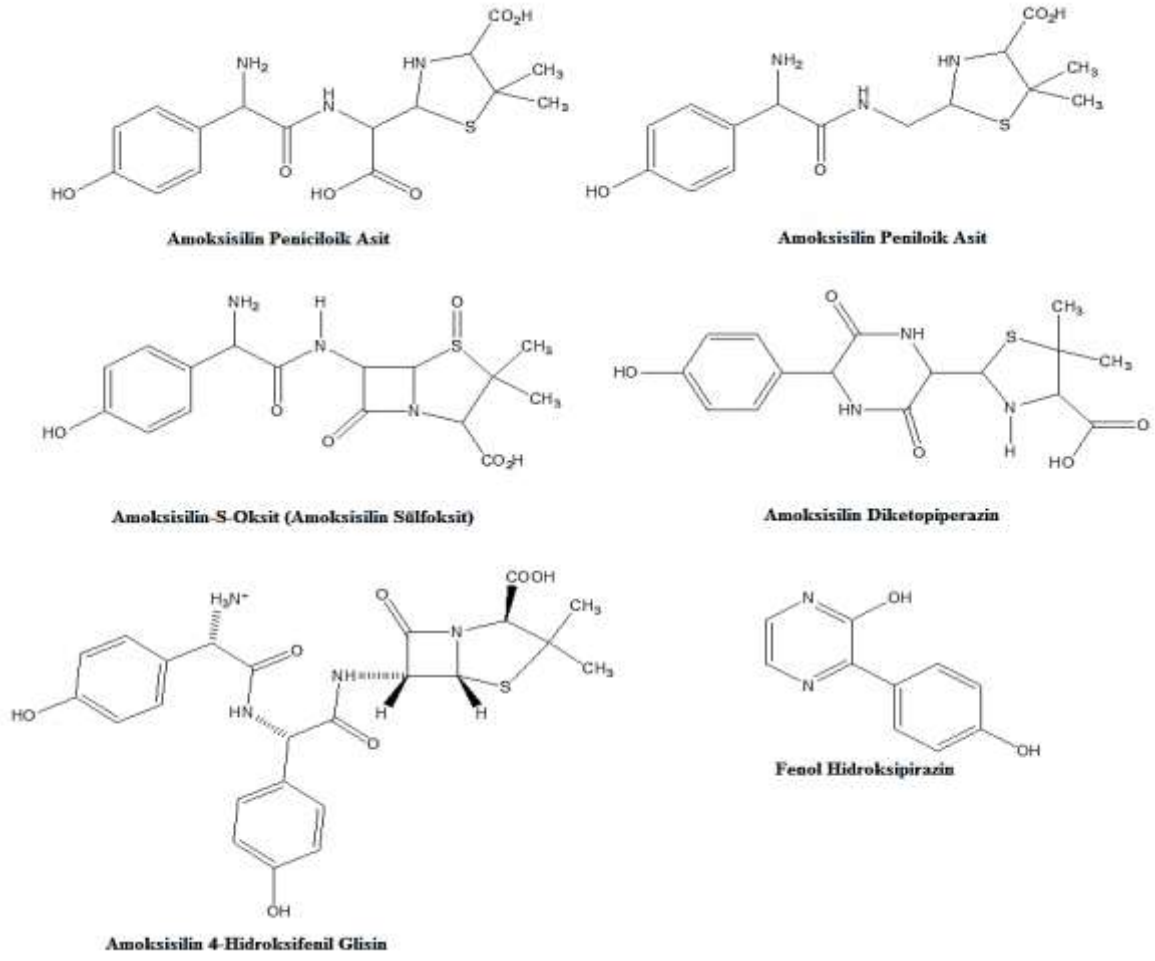
(%82,61)>TiO<sub>2</sub>/ZnPc(%81,98) şeklindedir. Her şekilde bu pH'da ZnPc yüklemesi etkisizdir.

pH=11'de yapılan fotokataliz çalışmalarında süspansiyonun pH değeri 1 M NaOH ile ayarlandı. pH 3'de elde edilen giderimlerin aksine pH 11'de ZnPc/TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin karanlıktaki giderimleri oldukça yüksektir. Katalizör ortama ilave edilir edilmez TiO<sub>2</sub>/ZnPc (%53,37) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 (%56,25) giderim sağlamıştır. Temas süresi 8 saate kadar tutulduğunda da yaklaşık bu değerlerde sabit kalmaktadır. 365 nm dalga boylu ışın altında ise yine TiO<sub>2</sub>/ZnPc katalizörleri etkin olmakla beraber karanlık ortam verilerinden daha düşük giderimler elde edildi (TiO<sub>2</sub>/ZnPc için %32,29 ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 için %44,32). TiO<sub>2</sub>'in 6,2-6,5 arasında değişen sıfır yük noktası pH artıkça pozitiften negatife doğru değişim göstermektedir. pH=11 > p<sub>H<sub>pzc</sub></sub> olduğundan TiO<sub>2</sub> yüzeyi negatif yüklenmiş durumdadır. AMOX molekülün ise katyonik yapıdadır (Alalm, vd., 2016). Bu durumda pH=11'de yüksek adsorpsiyon ile giderimi artmaktadır. Ancak ZnPc yüklemesi yapılmış katalizörlerin AMOX adsorpsiyonu oldukça başarılıdır. Bu özellik karanlık, 365 nm ve 254 nm çalışmalarında gözlemlendi. Literatürde yüksek pH değerlerinde fotokatalitik giderimin gerçekleştiğine dair çalışmalar mevcuttur (Olama, vd., 2018; Alalm, vd., 2016; Elmolla ve Chaudhuri, 2010). Bu yönüyle ZnPc ile duyarlaştırılmış TiO<sub>2</sub> katalizörleri yüksek pH değerlerine sahip ortamlarda etkili bir şekilde kullanılacak yeni bir katalizör olabilir.

### 3.5. AMOX'un LC-MS/MS Çalışmaları

Amoksisilin β-laktam halkasının açılması birçok amoksisilin diastereoizomerlerinin ve epimerlerinin oluşumuna sebep olmaktadır ve nihai ürünler bu ara ürünler üzerinden gerçekleşmektedir (Arsand, vd., 2018; Hirte, vd., 2016; Gozlan, vd., 2013; Trovo', vd., 2011; Nägele ve Moritz, 2005). Avrupa Farmakopesine göre bu ara ürünler majör safsızlık olarak tanımlanmaktadır. Bunlar; peniloik asit (safsızlık E), diketopiperazin (safsızlık C), penisiloik asit (safsızlık D), fenol hidroksipirazin (safsızlık F), 4-hidroksifenil glisin (safsızlık G) ve S-oksitdir. Fotokatalitik olarak AMOX giderimi de dahil olmak üzere önerilen ara ve son ürünler daha önce kısmen tanımlanmıştır. Muhtemel ara ürünlerin bazıları Şekil 91'de gösterilmiştir (Nägele ve Moritz, 2005).





Şekil 91. Sulu ortamda AMOX'un gideriminde önerilen ara ürünler (Nägele ve Moritz, 2005).

Sulu ortamda hidrolize olan amoksisilin parçalanma ürünlerinin yapıları kütle ya da kombine kütle spektroskopisi ile aydınlatıldığında muhtemel oluşabilecek minör ve majör moleküler ve fragment iyonlar Tablo 14'te gösterilmiştir (Arsand, vd., 2018; Hirte, vd., 2016; Kanakaraju, vd., 2015; Zhang, vd., 2014; Gozlan, vd., 2013; Trovo', vd., 2011; Nägele ve Moritz, 2005). AMOX molekülünün  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}$  molekülü ile heterojen fotokatalizi sonrası parçalanma ürünlerinin LC-MS ile belirlenmesi için bu literatür bilgilerinden de yararlanılmıştır (Arsand, vd., 2018; Hirte, vd., 2016; Gozlan, vd., 2013; Trovo', vd., 2011; Nägele ve Moritz, 2005).

Tablo 14. AMOX'un parçalanması sonrası dönüştüğü moleküler iyonlar.

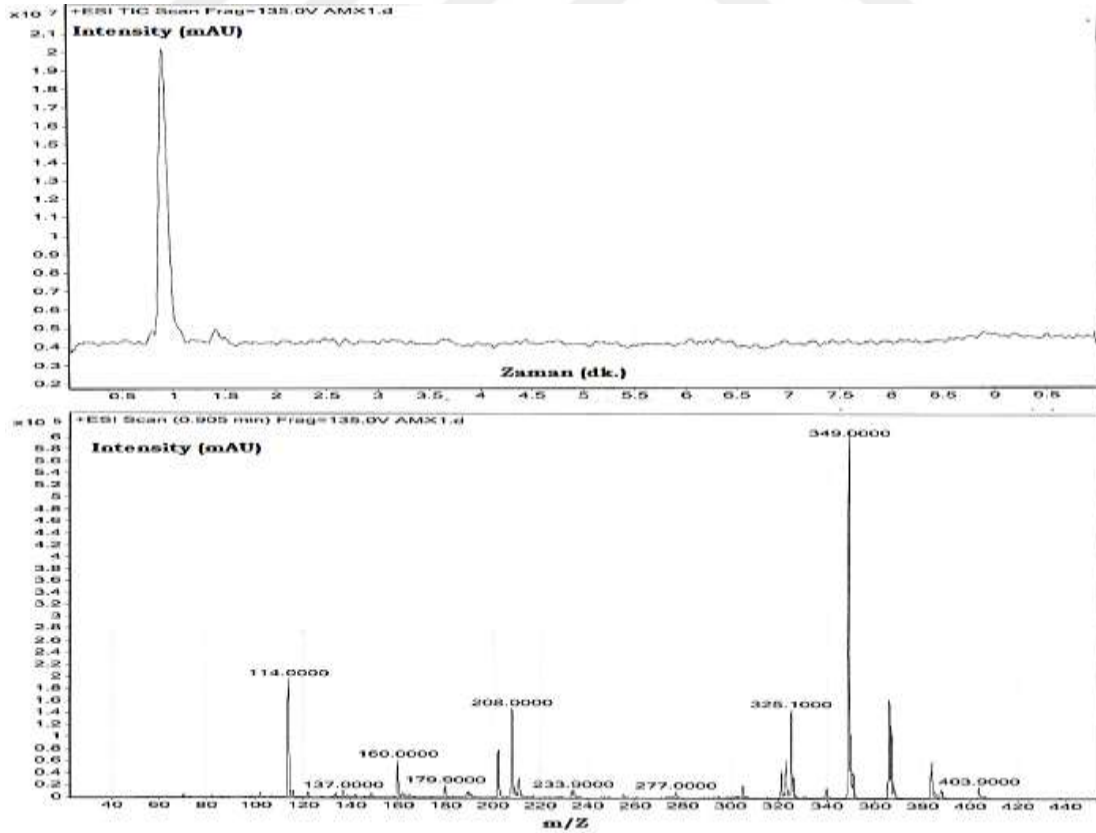
AMOX'un Ara ürünleri	m/z	Moleküler İyonlar
Amoksisilin (C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S) MA=365 g/mol	366	[C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S] <sup>+</sup>
	349	[C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S] <sup>+</sup>
	321	[C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S] <sup>+</sup>
	325-277-255-234	
	208	[C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
	160	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
	114	[C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NOS] <sup>+</sup> / [C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NS] <sup>+</sup>
Amoksisilin Penisiloyik Asit (C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S) MA=383 g/mol	406	[C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> NaS] <sup>+</sup> / [M+Na] <sup>+</sup>
	366	[C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S] <sup>+</sup> / [M-OH] <sup>+</sup>
	384	[C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S] <sup>+</sup> / [M+H] <sup>+</sup>
	367	[C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S] <sup>+</sup> / [M-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
	340	[C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S] <sup>+</sup> / [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	323	[C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S] <sup>+</sup> / [M-NH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	189	[C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
	160	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
Amoksisilin Peniloyik Asit (C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S) MA=339 g/mol	340	[C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S+H] <sup>+</sup>
	323	[C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S] <sup>+</sup>
	295	[C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S] <sup>+</sup>
	277	[C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
	229	[C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S] <sup>+</sup>
	189	[C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
	160	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
Amoksisilin Diketopiperazin (C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S) MA=365 g/mol	366	[C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S] <sup>+</sup>
	207	[C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
	160	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
	113	[C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Amoksisilin 4-Hidroksifenil Glisin (C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S) MA=515 g/mol	516	[C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S+H] <sup>+</sup>
	498	[C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S] <sup>+</sup>
	160	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
	122	[C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO] <sup>+</sup>
	114	[C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NOS] <sup>+</sup>
AMOX'un Ara ürünleri	m/z	Moleküler İyonlar
AMOX-S-Oksit C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S MA=381 g/mol	763	[C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> / Dimer
	382	[C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S] <sup>+</sup>
	365	[C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S] <sup>+</sup>
	337	[C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S] <sup>+</sup>
	247	[C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S] <sup>+</sup>
	160	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
Amoksiloyik Asit Metil Ester MA=398 g/mol	381-335-249-222-194	
	349	[C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S] <sup>+</sup>
	160	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>

LC-MS/MS çalışmaları için hizmet alımı yapılmıştır. Bu analizlerin yüksek maliyetleri göz önüne alınarak sadece en etkin giderim şartlarında ve en etkin katalizörler olan  $TiO_2$  ve ZnPc yüklenmiş  $TiO_2$  kullanıldı. Tablo 15’te belirtilen şartlarda fotokataliz çalışmaları yapıldıktan sonra Bölüm 2.9’da verilen LC-MS/MS parametreleri uygulanarak analizler gerçekleştirildi.

Tablo 15. LC-MS/MS öncesi fotokataliz şartları.

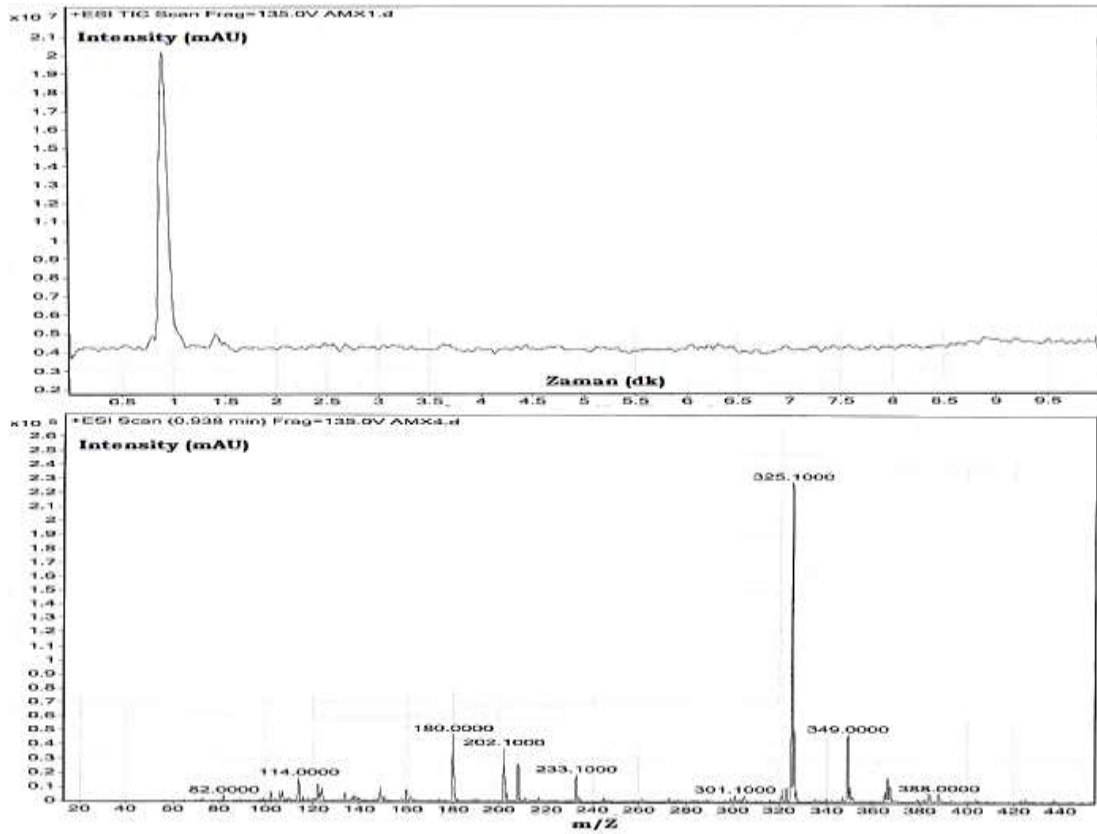
	$TiO_2$	$TiO_2/ZnPc$	$TiO_2/ZnPc/TX-100$	Katalizör yok
pH	3	Normal ve 3	3	Normal ve 3
Dalga Boyu (nm)	254	254	365	254-365
Işınlama Süresi (dk.)	150	150	150	150
Katalizör Miktarı (g/L)	1	1	1	-

Analiz sonrası elde edilen kromatogramlara Şekil 92-99 arasında verilmiştir.



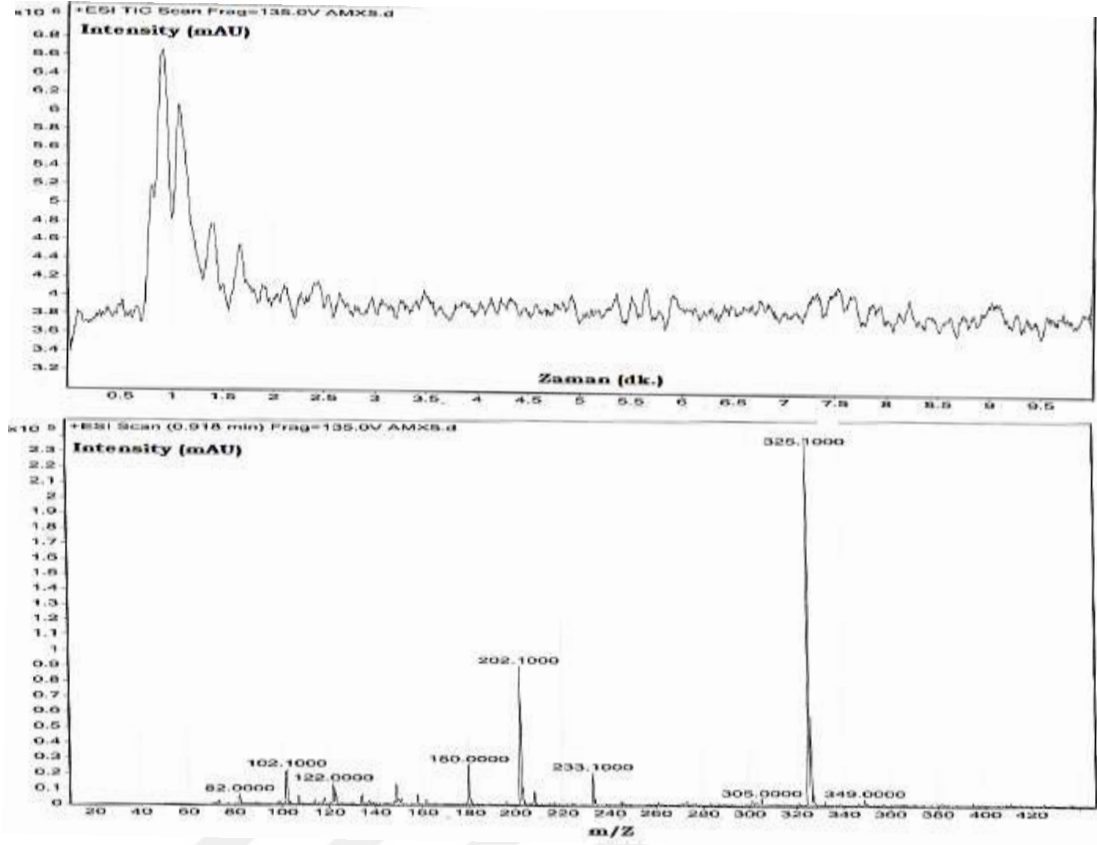
Şekil 92. 20 mg/L derişimli AMOX’un LC-MS/MS spektrumu.

Şekil 92 değerlendirildiğinde  $m/z:349$   $[C_{16}H_{17}N_2O_5S]^+$  temel pik iken  $m/z:325$   $[C_{11}H_{21}N_2O_5S_2]^+$ ,  $m/z:277$   $[C_{14}H_{17}N_2O_2S]^+$ ,  $m/z:234$   $[C_{12}H_{13}N_2O_3]^+$ ,  $m/z:208$   $[C_{10}H_{10}NO_2S]^+$ ,  $m/z:180$   $[C_5H_{10}NO_2S_2]^+$ ,  $m/z:160$   $[C_6H_{10}NO_2S]^+$ ,  $m/z:137$   $[C_7H_9N_2O]^+$  ve  $m/z:114$   $[C_4H_4NOS]^+$ /  $[C_5H_8NS]^+$  fragment pikleridir. Moleküler iyon piki  $m/z:366$  genellikle düşük bağıllıkta gözlenmiştir.  $m/z:349$  piki  $[AMOX+H]-NH_3$  iken  $m/z:160$  piki ise tiyazolidin halkasının kopması ile meydana gelmiştir.



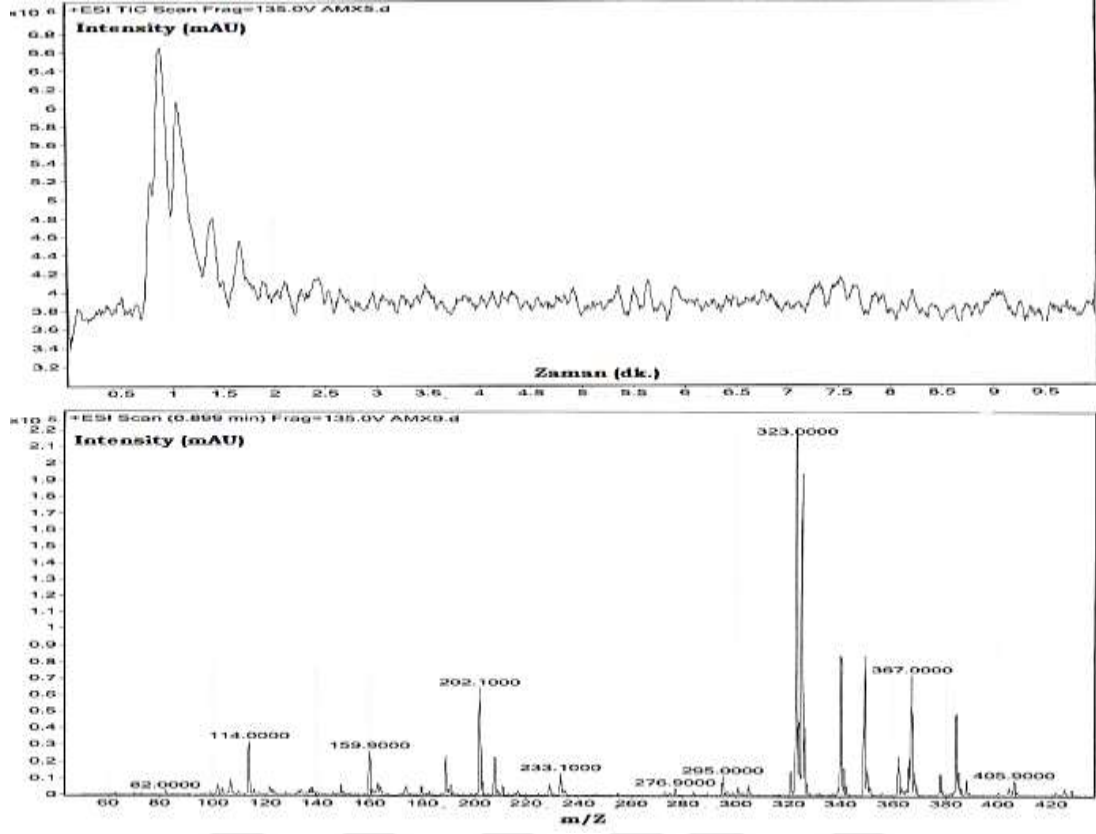
Şekil 93. Normal pH'da  $TiO_2/ZnPc$  varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$  mg/L, katalizör miktarı=1,0 g/L,  $\lambda=254$  nm,  $t=150$  dk.).

$ZnPc$  yüklü  $TiO_2$ 'nin ortamın pH değerinde oynamalar yapılmaksızın 254 nm dalga boyuna sahip ışın varlığında AMOX ışınlanıp kromatogramı ve spektrumu alındığında yüksek bağıllıkta  $m/z:325,1$  de  $[C_{11}H_{21}N_2O_5S_2]^+$  olduğu görülmektedir. Daha düşük bağıllığa sahip  $m/z:349$   $[C_{16}H_{17}N_2O_5S]^+$ ,  $m/z:233$   $[C_{12}H_{13}N_2O_3]^+$ ,  $m/z:[C_5H_{10}NO_2S_2]^+$  ve  $m/z:114$   $[C_4H_4NOS]^+$ /  $[C_5H_8NS]^+$  fragmentleri oluşmuştur.



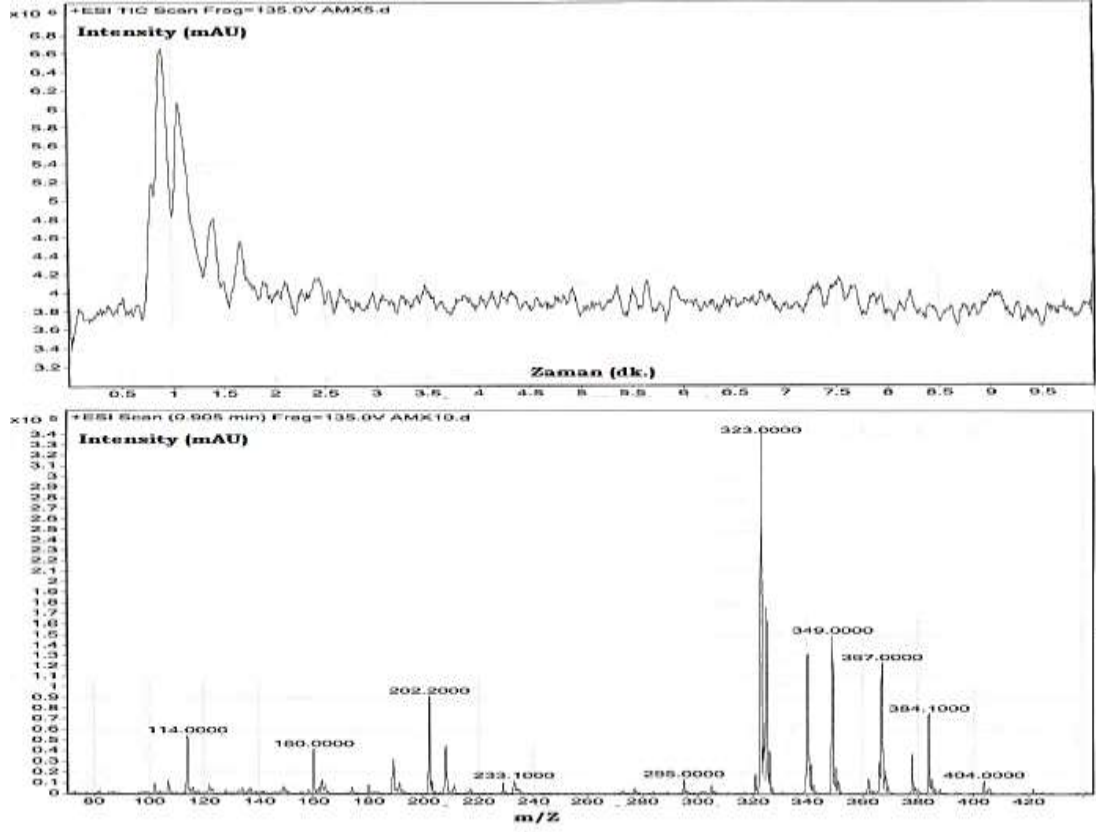
Şekil 94. Normal pH'da katalizör olmaksızın AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$  mg/L,  $\lambda=254$  nm,  $t=150$  dk.).

Herhangi bir katalizör olmaksızın boş 20 mg/L amoksisilin çözeltisi ışınlamaya maruz bırakıldığında Şekil 92 ve 93'de gözlenen spektrumlardan farklı olarak m/z:305  $[C_{15}H_{16}N_2O_3S]^+$ , m/z:122  $[C_7H_8NO]^+$  ve m/z:102'de  $[C_6H_{11}NO]^+$ /  $[C_4H_8NS]^+$  fragment iyon pikleri oluşumu yanı sıra m/z:202 olan tanımlanamayan pik gözlenmiştir.



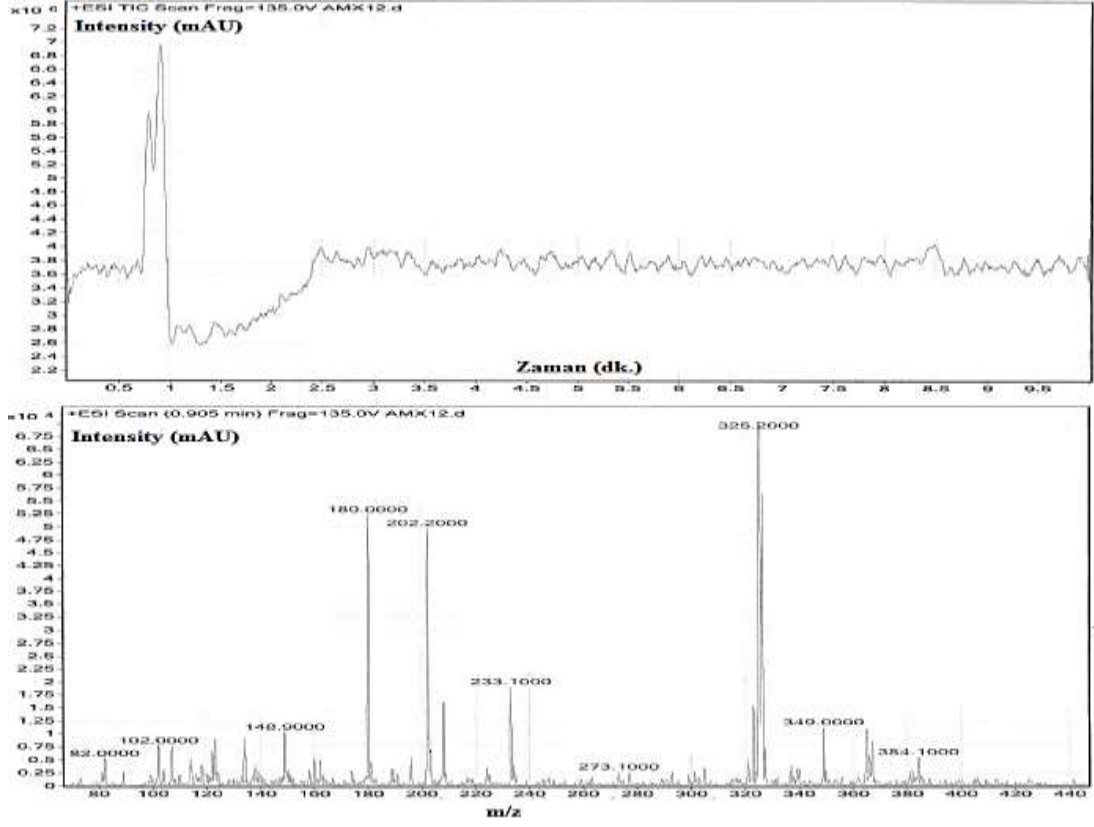
Şekil 95. Asidik şartlarda  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[\text{AMOX}]_0=20$  mg/L, katalizör miktarı=1,0 g/L,  $\lambda=365$  nm, pH=3, t=150 dk.).

$\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  fotokatalizörü asidik pH'da görünür bölgeye yakın ışın altında AMOX'un parçalanması incelendiğinde m/z:367  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}]^+$  temel piki ve m/z:323  $[\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}]^+$ , m/z:295  $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}]^+$ , m/z:277  $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$  iyon pikleri gözlemlendi.



Şekil 96. Asidik şartlarda katalizör olmaksızın AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ([AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L,  $\lambda$ =365 nm, pH=3, t=150 dk.).

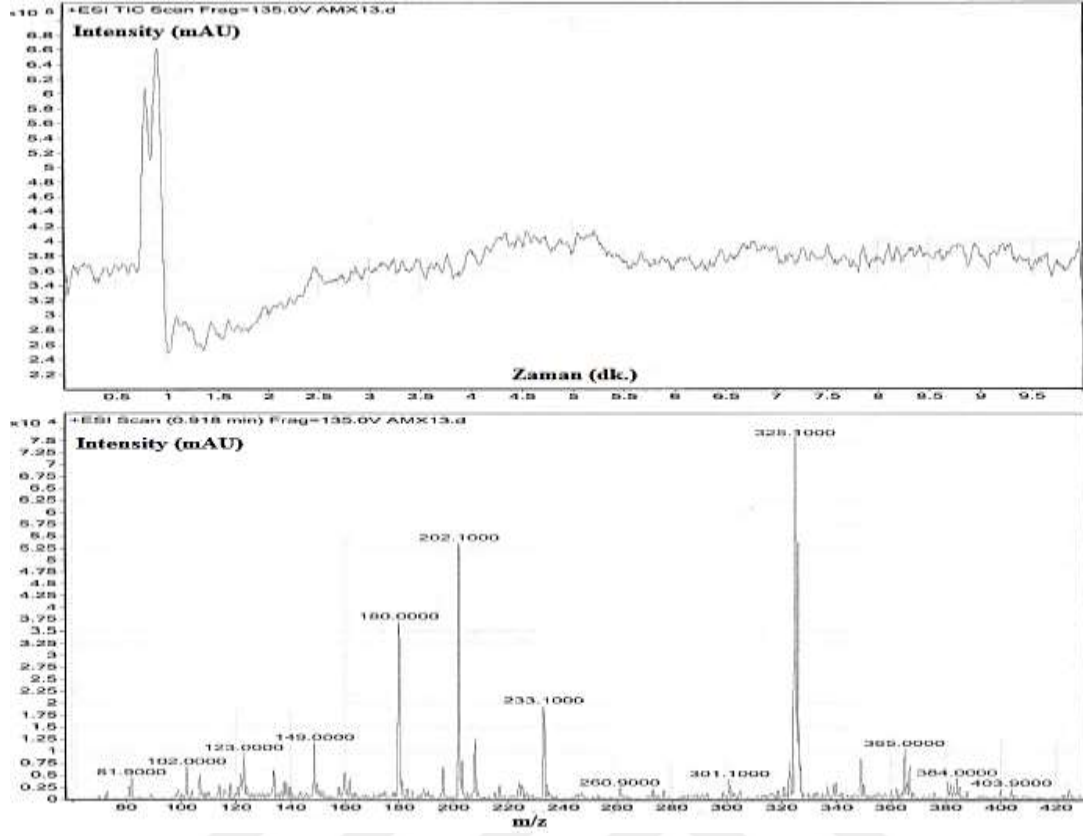
Amoksisilin molekülüne katalizör eklenmeksizin asidik ortamda düşük dalga boyuna sahip ışın kaynağı ile ışınlandığında m/z:384 [C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S]<sup>+</sup>, m/z:367 [C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S]<sup>+</sup> ve m/z:349 [C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S]<sup>+</sup> moleküler iyonlarına parçalanmıştır (Arsand, vd, 2018; Nägele ve Moritz, 2005).



Şekil 97. Asidik şartlarda  $\text{TiO}_2$  varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[\text{AMOX}]_0=20$  mg/L, katalizör miktarı=1,0 g/L,  $\lambda=254$  nm, pH=3, t=150 dk.)

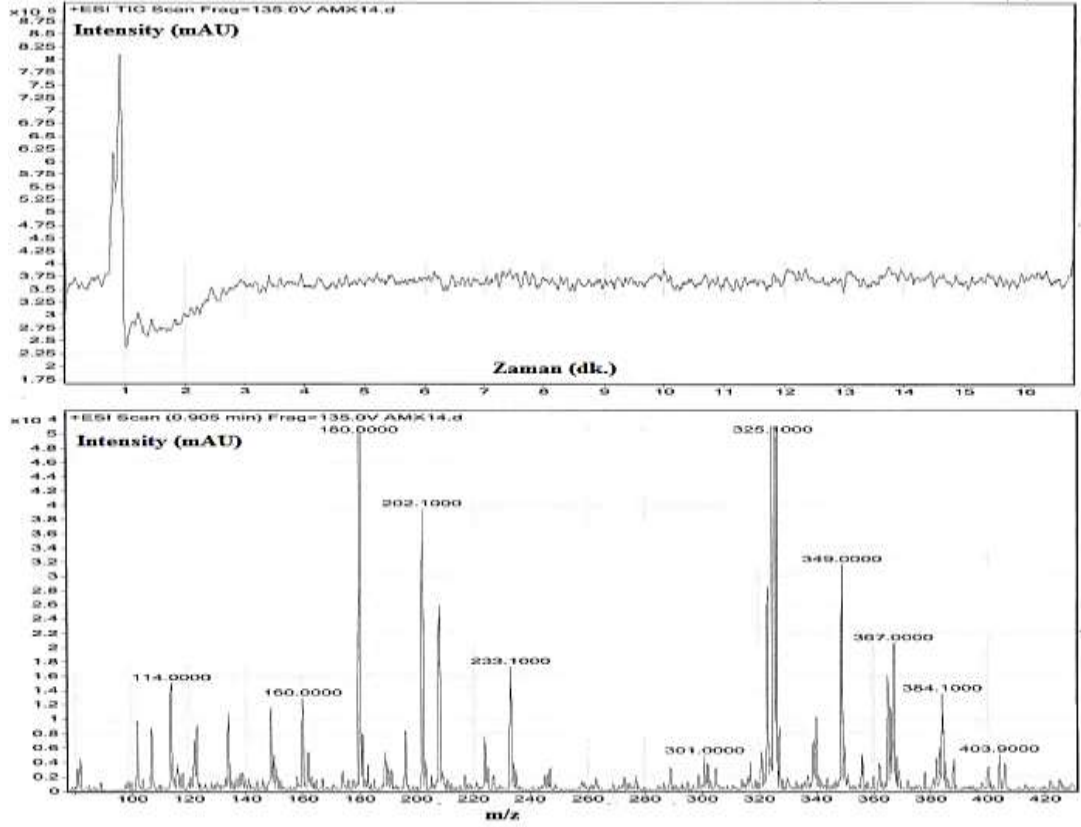
Enerjisi daha büyük bir ışın ile ışınlandığında farklı olarak m/z:325,2  $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2]^+$ , m/z:180  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}_2]^+$ , m/z:149  $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{S}]^+$  /  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2$  ve m/z:102'de  $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}]^+$  /  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}]^+$  moleküler iyonları oluşmuştur ayrıca tanımlanamayan 273 fragment piki de mevcuttur.





Şekil 98. Asidik şartlarda  $\text{TiO}_2/\text{ZnPC}$  varlığında AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[\text{AMOX}]_0=20$  mg/L, katalizör miktarı=1,0 g/L,  $\lambda=254$  nm, pH=3, t=150 dk.)

Seçili kompozitin şekil 93'de normal pH'daki sonuçları verilmişti. pH değerini 1M HCl ile 3'e ayarlayıp aynı deneysel işlem uygulandığında m/z:102, m/z:123, m/z:149  $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{S}]^+$ , m/z:260,9, m/z:365  $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}]^+ / [\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}]^+$  ve m/z:384  $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}]^+$  pikleri açığa oluşmuştur.



Şekil 99. Asidik şartlarda katalizör olmaksızın AMOX'un LC-MS/MS spektrumu ( $[AMOX]_0=20$  mg/L,  $\lambda=254$  nm, pH=3, t=150 dk.).

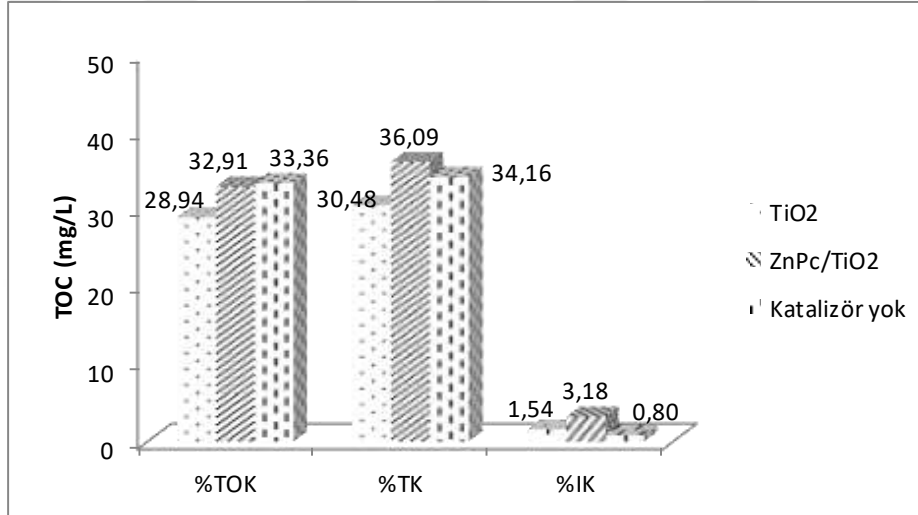
Şekil 99'da verilen spektumdaki gözlenen iyonlar şunlardır; m/z:384  $[C_{16}H_{22}N_3O_6S]^+$ , m/z:367  $[C_{16}H_{19}N_2O_6S]^+$ , m/z:349  $[C_{16}H_{17}N_2O_5S]^+$ , m/z:325  $[C_{11}H_{21}N_2O_5S_2]^+$ , m/z:233,1  $[C_{12}H_{13}N_2O_3]^+$ , m/z:203  $C_{11}H_{11}N_2O_2$ , m/z:180  $[C_5H_{10}NO_2S_2]^+$ , m/z:160  $[C_6H_{10}NO_2S]^+$  ve m/z:114  $[C_4H_4NOS]^+ / [C_5H_8NS]^+$ .

Amoksisilin majör safsızlıkları olarak nitelendirilen stereozomer ve epimerleri üzerinden gerçekleşen parçalanma LC-MS/MS ile takip edilmiştir. Şekil 91'de tanımlanan safsızlıklar üzerinden yapıdan  $-NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$  gibi grupların ayrılması, halka açılmasına bağlı olarak küçük moleküllerin ayrılması ile birbirinden farklı tanımlanabilen ya da tanımlanamayan parçalanma ürünleri açığa çıkmıştır. Sadece UV altında AMOX ve safsızlıkları oldukça farklı mekanizmalar üzerinden çok çeşitli bozunma ürünleri oluşturmaktadır. Şekil 94, 96 ve 99'da AMOX parçalanması ve ortamın daha kompleks yapıya dönüşmesi görülmektedir. Bu nedenle hem kromatogram pikleri daha şiddetli hale gelmekte hem de tanımlanması zor çok sayıda molekül ve fragment iyon oluşumu gözlenmektedir. Katalizör varlığında (Şekil 93, 95, 97 ve 98) normal pH'da parçalanma ve fragmentasyon oldukça düşük, kütle spektrumu daha sadedir. Bu da sadece ana molekülün

daha hızlı parçalanması anlamına gelebilir. Benzer şekilde pH=3'de kromatogramdaki pik şiddetli olmakla beraber kütle spektrumu AMOX bağlantılıdır. Bu da katalizör varlığında giderim etkinliğinin bir sonucudur.

### 3.6. AMOX'un Mineralizasyon Bulguları

Bölüm 3.4.6'da pH'nın fotokatalize etkisinden elde edilen verilerden yola çıkılarak asidik pH'da ve 254 nm'de en iyi giderim sağlayan TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc kompozitleri seçilerek mineralizasyon çalışmaları yapıldı. Bu aşamada ışınlama süresi 150 dakikada sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 100'de verilmiştir.



Şekil 100. AMOX'un mineralizasyon değerlerinin karşılaştırılması ([AMOX]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör miktarı=1 g/L, pH=3, λ=254 nm, t=150 dk.), (TOK:Toplam Organik Karbon, TK:Toplam Karbon ve İK:İnorganik Karbon).

Şekil 100'de TiO<sub>2</sub>/ZnPc ve TiO<sub>2</sub> kompozitlerinin amoksisilin mineralizasyondaki etkinliği değerlendirilmiştir. Amoksisilin katalizör olmaksızın 254 nm dalga boylu ışınlar (fotoliz) ile 150 dakika ışınlama sonunda TOK değeri 33,36 mg/L'dir. Bu yüksek TOK değeri katalizör olmaksızın AMOX'un diğer organik moleküllere dönüştüğünün göstergesidir. Yukarıda tartışılan LC-MS/MS verileri ile de uyumludur.

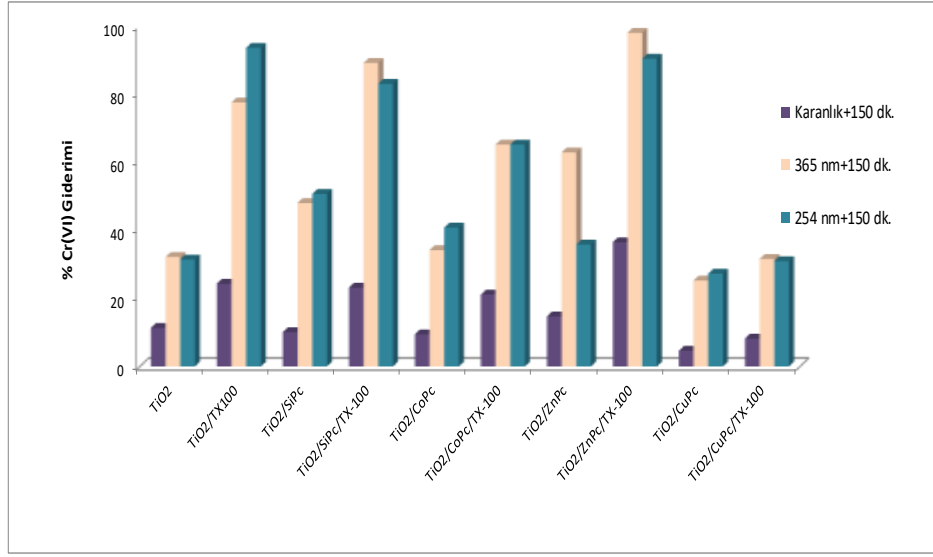
Literatürde doğal pH ortamında fotoliz ile 180 dakika sonunda %6'yı mineralizasyonun geçmediği belirtilmiştir (Moreira, vd., 2015). Asidik ortamda fotoliz ile hidrolizin arttığı ve mineralizasyonun değerinin arttığı söylenebilir. Diğer taraftan kompozitlerin varlığında TOK değerlerinin önemli ölçüde düşmediği de açıktır.  $TiO_2$  partikülleri ile gerçekleştirilen giderim sonrasında 28,94 mg/L toplam organik karbon belirlenirken bu değer  $TiO_2/ZnPc$  ile 32,91 mg/L'dir.  $ZnPc$  ile modifiye edilen  $TiO_2$ 'nin TOK, TK ve İK değerleri  $TiO_2$ 'den daha yüksek bulundu. Ancak  $TiO_2/ZnPc$  ile mineralizasyonun göstergesi olan inorganik karbon değeri kısmen daha yüksektir. Genel anlamda değerlendirildiğinde fotokatalitik olarak oldukça etkili olan katalizörlerin organik karbon giderim değerleri iyi değildir. Yani AMOX molekülü başarılı bir şekilde parçalanmakta ancak ortamda daha küçük organik yapılar halinde bulunmaktadır. Amoksisilin çok kolay okside olabilen bir materyaldir ve fotokatalitik süreç boyunca karbon oksitleri, hidroksitleri ve iyonları halinde ortamda oluşabilir. Fotokatalitik bozunma sırasında oluşan ara maddeler, adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma için rekabet ettiklerinden dolayı yavaş mineralizasyon derecesi gözlemlenmiştir. Bozunma ürünlerinin bir kısmı, ayrıca oksidasyona daha dirençli olabilir (Kanakaraju, vd., 2015).

## 4. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında sol-jel yöntemiyle  $TiO_2$  ve metallo ftalosiyanimlerle duyarlaştırılmış bir seri  $TiO_2$  fotokatalizörleri sentezlendi. Katalizörler yüzey aktif madde TX-100 varlığında ve yokluğunda üretildi. Katalizörlerin yapısal karakterizasyonu SEM, FTIR ve XRD ile yapıldı. Tüm katalizörlerin fotoaktif form olan anataz yapısında olduğu (Şekil 29 ve 30) ve 1,65-4,43 nm aralığında kristal boyutuna sahip (Tablo 12) olduğu belirlendi. Sol-jel yöntemiyle oldukça küçük boyutlu katalizörler sentezlenmekte ve ortamda yüzey aktif madde varlığında boyut daha da küçülmektedir. Metalloftalosiyanimlerin yapıya yüklendiği Şekil 27 ve 28’de sunulan FTIR spektrumlarında görülmektedir. Yapısal karakterizasyon sonrası fotokatalitik etkinlikleri test edildi. Bilindiği üzere  $TiO_2$  fotokatalizörleri hem indirgeme hem de yükseltgeme kabiliyetine sahiptir. Hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik indirgeme etkinliği Cr(VI) sulu çözeltisinin indirgenmesiyle belirlendi. Aynı katalizör serisinin fotokatalitik yükseltgeme etkinliği ise antibiyotik amoksisilinin sulu çözeltisinden gideriminde test edildi. Bölüm 3’de sunulan bulgular doğrultusunda her iki kirletici türün giderim oranları ve önemli çalışma sonuçları aşağıda tartışılmıştır.

### 4.1. Cr(VI) Fotokataliz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

$TiO_2$  fotokatalizörleri kullanılarak 10 mg/L’deki Cr(VI) çözeltisinin farklı dalga boylarına sahip ışınlar altındaki fotokatalitik parçalanması sağlanmış ve Bölüm 3’deki etkinlik test sonuçları Şekil 101’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 101. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörler ile Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimlerinin karşılaştırılması ([Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.)

Şekilden elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- Metallo ftalosiyanimlerle duyarlaştırılan TiO<sub>2</sub> katalizörlerinden sadece TiO<sub>2</sub>/SiPc/TX-100 ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 yükleme yapılmamış TiO<sub>2</sub>'den daha iyi etkinlik göstermiştir.
- 365 nm dalgaboyundaki ışınlama ile en etkin giderim TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 ile elde edilmiştir. Benzer şekilde TiO<sub>2</sub>/SiPc/TX-100 ile giderimler de oldukça yüksektir. Diğer katalizörlerde hem metal hem de makro halkadaki yapı farklı olduğundan yapısal engeller karşılaşılamamıştır.
- Sol-jel sentezinde ortamda TX-100 yüzey aktif maddesinin bulunması tüm katalizörlerin etkinliğini artırmıştır.
- Yüzey aktif madde varlığında sentezlenen katalizörlerin ışınlama olmaksızın karanlıkta adsorpsiyon yoluyla Cr(VI) giderimleri daha yüksektir.
- Özellikle TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 katalizörü ile hiçbir işlem yapılmaksızın 150 dakikalık süreçte %36,49'luk giderim elde edilmiştir.
- Fotokatalitik proses ile 365 nm ışın altında en yüksek aktiviteyi TiO<sub>2</sub>/ZnPc/TX-100 gösterirken (%97,93) en düşük aktiviteyi ise TiO<sub>2</sub>/CuPc/TX-100 (%25,25) göstermiştir.

- Daha kuvvetli ışın kaynağı olan 254 nm’de en yüksek giderim  $\text{TiO}_2/\text{TX-100}$  ile elde edilirken en düşük giderim yine  $\text{TiO}_2/\text{CuPc}/\text{TX-100}$  ile elde edilmiştir.
- Görünür bölge ışınlarının kullanıldığı giderim çalışmalarında sadece en etkin tür olan  $\text{TiO}_2/\text{SiPc}$  ile çalışıldı. LED ışın kaynağı ( $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  gücünde) gün ışığına en yakın ışık ürettiğinden 150 dakika UV bölgesine göre çok daha düşük giderim sağladı. Düşük enerjili LED altında  $\text{TiO}_2/\text{SiPc}/\text{TX-100}$  katalizörü  $\text{TiO}_2$ ’den daha fazla giderim sağlaması tez hedefi ile uyumludur.

Pc molekülleri ile duyarlaştırılan  $\text{TiO}_2$  yarı iletkenine aktarılan elektronlar Cr(VI) giderimini hızlandırmaktadır. Sentez ortamında bir yüzey aktif maddenin oluşu daha pürüzsüz gözeneki kompozitlerin oluşumuna katkıda bulunmuştur. Stabilizer olarak davranan yüzey aktif maddeler  $\text{TiO}_2$  yarı iletkeninin yük dağılım hızını artırmakta, yüzey morfolojisi ve alanını modifiye ettiği için de fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir. Pc yüklemesi yapılan katalizörlerden  $\text{TiO}_2/\text{SiPc}/\text{TX-10}$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  hem karanlıkta hem de 365 nm ışık varlığında önemli bir etkinlik artışı gösterdi. 10 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltisindeki iyonların neredeyse tamamının indirgeme yoluyla Cr(III)’e indirgendiği düşünülmektedir.

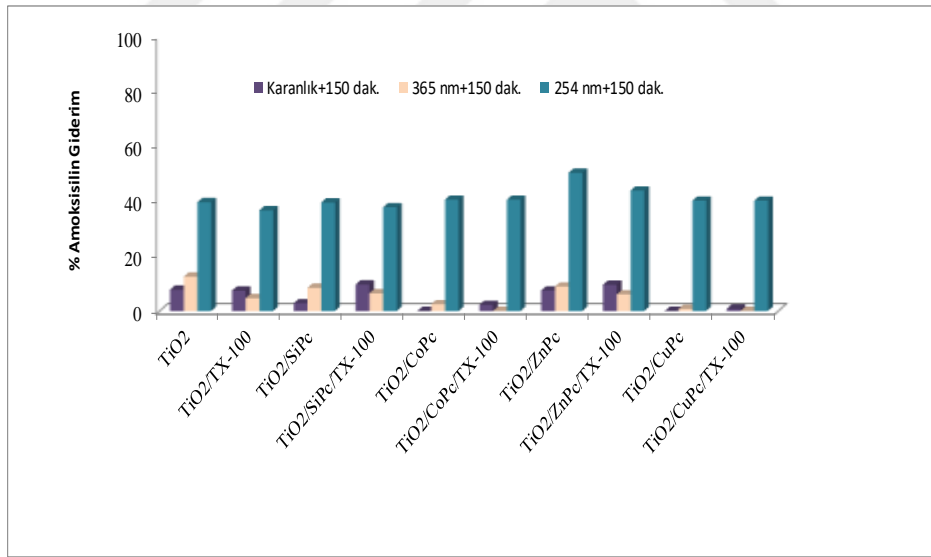
Bakır yüklü ftalosiyeninler ile yükleme yapılarak elde edilen kompozitler ile yapılan karanlık, fotokatalitik çalışmalarında en düşük giderim elde edilmiştir. Boş Pc halkasının kavitesindeki d bloku elementi atomu ve halkaya bağlı olan alkil grubu üzerinden yarı iletken  $\text{TiO}_2$  üzerine elektron geçişi gerçekleşmediği gibi  $\text{TiO}_2$ ’nin değerlik bandından iletkenlik bandına var olan elektron göçü de engellenmiştir. Işın absorpsiyon kapasitesini artırması amacıyla yüklenmiş olmasına rağmen beklentileri karşılamamıştır. Cr(VI) gideriminin en etkin pH=2 de gerçekleştiği bilinmekle beraber tüm çalışmalar pH ayarlaması yapılmadan kendi doğal pH’ında gerçekleştirilmiş ve bu şartlarda da oldukça başarılı giderim verileri elde edilmiştir.

Görünür bölge ışınlarının kullanıldığı giderim çalışmalarında elde edilen giderim verileri doğal olarak daha düşüktür (Şekil 44). LED ışın kaynağı  $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  gücünde bir ışın kaynağı olup gün ışığına en yakın çalışma olanağı sağlamıştır. 150 dakika LED ışınlama sonrası belirlenen giderim yüzdeleri şu şekildedir:  $\text{TiO}_2/\text{SiPc}/\text{TX-100} > \text{TiO}_2/\text{TX-100} > \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2/\text{SiPc}$ . Pc yüklenmiş  $\text{TiO}_2$  kompozitleri genellikle boyar madde (Gorduk, vd., 2018; Cabir, vd., 2017; Mohamed ve Youssef, 2017; Vallejo, vd., 2015; Li ve Bai-Fu, 2010; Zhiyu, vd., 2006), organik bileşiklerin giderimi (Sütçüler, vd., 2018; Pirbazari, 2017; Sevim, 2017; Mahmiani, vd., 2016; Pirbazari, 2015; Ebrahimian, vd., 2014) çalışmalarında

kullanılmış olup fotokatalitik yükseltgenme amaçlıdır. Cr(VI) indirgenmesine yönelik çalışmalar çok sınırlı olup çoğu tez çalışmalarının yürütüldüğü grup tarafından gerçekleştirilmiştir (Koc, vd., 2017; Albay, vd., 2016; Altin, vd., 2016a; Altin, vd., 2016b; Bayrak, vd., 2016; Rodriguez, vd., 2013; Meichtry, vd., 2009) üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar genellikle UV bölgesi ışınlarıyla gerçekleştirildiğinden tez çalışması görünür bölge ışınlarının kullanıldığı ilk çalışma olma niteliğindedir.

#### 4.2. AMOX'un Fotokataliz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yüzey aktif madde varlığında/yokluğunda ftalosiyanın boyar maddeleri ile duyarlaştırılmış  $TiO_2$  nanokompozitlerinin fotokatalitik yükseltgeme etkinlikleri 20 mg/L AMOX derişiminde test edildiğinde elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak Şekil 102'de verilmiştir.



Şekil 102. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerin karanlık, 365 nm ve 254 nm dalga boylu ışınlarla fotokatalitik yükseltgenmesi(  $[AMOX]_0=20$  mg/L, katalizör=1 g/L, t=150 dk.).

Genel olarak tüm katalizörlerde ışık olmadan AMOX adsorpsiyon değerleri düşüktür. Ancak non-iyonik stabilizer olan TX-100 ile yüzey modifikasyonu sağlanmış tüm katalizörlerin adsorpsiyon kapasitesi kısmen daha yüksektir. Görünür bölgeye yakın (365 nm) ışın altında AMOX'un fotokatalitik yükseltgenmesinde 150 dk. ışınlama ışınlama



sonrası dikkate değer bir giderim gözlenmezken bazı durumlarda karanlık ortamda elde edilenlerden daha düşük giderim elde edildi. Görünür bölgeye yakın ışınlar ile uyarılan boyar maddeden titanyum dioksit'e aktarılan elektron yoğunluğunun yüksek giderim verimini sağlayacak miktarda olmayışı giderim oranını artırmamıştır. Bu düşük etkinlik hazırlanan katalizörlerin hedefe uygun olmadığına göstergesidir.

Oysaki 254 nm ışın altında yapılan çalışmalar daha umut vericidir. UV ışınları altında model kirletici AMOX'un fotokatalitik olarak giderimi değerlendirildiğinde 150 dakika ışınlama periyodu sonunda TX-100 yüzey aktif maddesi varlığında Pc molekülleri ile duyarlaştıran bütün katalizörlerin saf  $TiO_2$  ve  $TiO_2/TX-100$  fotokatalizörlerinden daha etkili olduğu açıktır.  $TiO_2$  katalizörü AMOX'un %39,65'lik kısmını mineralize ederken  $TiO_2/TX-100$  ise daha düşük olacak şekilde %36,68'lik kısmını parçalamaktadır. Özellikle  $TiO_2/ZnPc$  katalizörü ile 254 nm ışın altında 150 dakika sonunda %50,38 AMOX giderimi sağlanırken  $TiO_2/ZnPc/TX-100$  ile %43,87 giderim sağlanmıştır. Yüzey aktif maddelerin temel görevi;  $TiO_2$  çevrelenmiş miseller oluşturarak materyalin morfolojisini ve büyümesini kontrol etmektir. Ayrıca yüzey aktif maddeler mezo gözenek oluşumu için aktif kalıp görevi üstlenmektedir (Andronic, vd., 2013). Bu etki kısmen gözlemlense de beklene oranda olmamıştır. Meydana gelen gözenekli yapı Cr(VI) gibi iyonik bir türün adsorpsiyonunda ve indirgenmesinde daha etkin olurken AMOX için etkin olmamıştır. Bunda AMOX molekülünün daha büyük olması ve gözeneklerin boyutunun elverişsiz olmasının yanı sıra bir başka varsayım ise kalsinasyon işlemi esnasında ortamda yüzey aktif madde kalıntılara kalabilir ve bu kalıntılar gözenekli aktif alanları engelleyerek fotokatalitik performansı etkileyebilir. Bir başka olasılık ise Pc yüklemesi nedeniyle organik yapı AMOX'un yüzeye yeterince tutunamamasıdır (Wang, vd., 2005).

Giderim oranlarının iyileştirilmesi amacıyla en etkin katalizör olan  $ZnPc$  yüklü  $TiO_2$  ile etkinliği artırması düşünülen AMOX'un başlangıç derişimi, ışınlama süresi ve katalizör miktarı değiştirilerek optimizasyon çalışmaları yapıldı.

- Fotokatalizde düşük derişimlere inildiğinde genellikle katalizör başına düşen hedef molekül derişimi düştüğünden parçalama oranları artma eğilimindedir. Başlangıç derişimini 20 mg/L'den 10 mg/L'ye düşürülüp aynı deneysel şartlarda AMOX giderimi test edildiğinde 150 dakika ışınlama sonunda her iki katalizör de daha düşük giderim sağladı (Şekil 65).  $TiO_2/ZnPc$  ile  $TiO_2/ZnPc/TX-100$  kompozitleri arasında çok belirgin giderim farkı yoktur (Bölüm 3.4.3). Genel

eğilimin tersine başlangıç derişimini azaltma giderim etkinliğine olumlu bir katkı sağlamamıştır.

- Işınlama süresinin AMOX giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacı ile ışınlama süresi 150 dakikadan (2,5 saat), 4, 6 ve 8 saate çıkarılarak AMOX giderimi belirlenerek elde edilen giderim verileri Şekil 76’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 150 dakika ışınlama sonunda %50,38 AMOX giderimi sağlayan  $TiO_2/ZnPc$  katalizörü sekiz saat sonunda %78,21 oranında foto parçalanma sağlayarak tüm çalışmalarda elde edilen en yüksek giderim oranına ulaştı. Yüzey aktif madde varlığında sentezlenen katalizör kullanıldığında bu değer ise %43,87’den %63,20’ye çıkmıştır.
- Katalizör kütlesinin AMOX giderimi üzerindeki etkisi 20 mg/L derişimli AMOX çözeltilerinin 1,0 g/L, 1,5 g/L ve 2,5 g/L katalizör varlığında 254 nm ışınlarla ışınlanması ile belirlendi. Giderim verileri Şekil 85’de verilmiştir. Katalizör kütlesinin artışı beklenenden daha düşük giderim verileri sağladı. Katalizör miktarı 1,5 g/L’ye artırıldığında  $TiO_2/ZnPc$  ile %40,29 AMOX giderimi sağlanırken  $TiO_2/ZnPc/TX-100$  ile %35,67’dir. Benzer şekilde 2,5 g/L katalizör kütlesinde giderim oranları %34,95 ve 36,53’dür. Dolayısıyla katalizör kütlesinin artışı AMOX gideriminde etkin bir parametre değildir.
- Yukarda detayları tartışılan tüm çalışmalarda AMOX giderimi herhangi bir pH ayarlaması olmadan sudaki çözeltisinin pH’ı olan 4,5’de gerçekleştirildi. AMOX’un doğal pH değeri dışında daha asidik olan pH=3 ve bazik ortam pH=11’de çalışmalar tekrar edildi (20 mg/L başlangıç AMOX derişimi, 1 g/L katalizör kütlesi ve 2,5-8 saat süreçte).
- Amoksisilin üç farklı pKa değerine sahiptir bu demektir ki farklı pH değerlerinde farklı karakteristik özellikler gösterecektir. Ortamın pH’ı 3 olduğunda bu pH  $TiO_2$ ’in izoelektrik noktasının altındadır ve yüzeyi pozitif yüklüdür. Diğer taraftan bu ortamda AMOX’un karboksil ucu iyonlaşmayacak ve yüklenmeyecektir. Zıt yük oluşumu gerçekleşmediğinden karanlık adsorpsiyonu düşüktür. Ancak fotokatalitik giderimleri yüksektir. pH=11’de  $TiO_2$  izoelektrik değerinin üzerinde olduğundan  $TiO_2$  yüzeyi negatif yüklenirken AMOX katyonik yapıdadır (Alalm, vd., 2016). Oluşan zıt güçler katalizör üzerinde AMOX tutunmasını teşvik etmektedir. Bu nedenle pH=11’de karanlık adsorpsiyon değerleri oldukça yüksek bulundu.

- pH çalışmalarına  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  katalizörlerinin yanı sıra  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{TX-100}$  de dahil edildi. Giderim çalışmaları karanlık, 365 nm ve 254 nm ışınlarla yapıldı. pH=3'de karanlıkta ZnPc ile duyarlaştırılan katalizörlerin etkinliği  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{TX-100}$ 'den daha düşük bulundu. 365 nm ışınlanmasında  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  en az  $\text{TiO}_2/\text{TX-100}$  kadar etkilidir ancak 8 saatlik süreçte dahi AMOX giderimine olumlu katkısı olmamıştır. 365 nm ışın altında 8 saatlik periyotta  $\text{TiO}_2$  %78,96 giderim gösterirken  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  %75,83 giderim sağladı. 254 nm ışınlanmasında da benzer bir eğilim gözlemlendi (Şekil 88). Her şekilde pH=3'de ZnPc yüklemesi yapılmış katalizörler etkisizdir. pH=11'de ise oldukça ilginç veriler elde edildi. Öncelikle  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  partikülleri karanlıkta bile 150 dakikada yaklaşık %60 oranında AMOX giderimi sağladı ve temas süresi uzadıkça giderim oranı sabit kaldı. Işınlama yapıldığında bu değer üzerine çıkmak mümkün olmadığı gibi kısmen düşüş gözlemlendi. Adsorpsiyon yoluyla giderimde oldukça etkili olan  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}/\text{TX-100}$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}$  fotokatalizör olarak etkin değildir.

#### 4.3. AMOX'un LC-MS/MS Çalışmaları ve Mineralizasyon Verilerinin Değerlendirilmesi

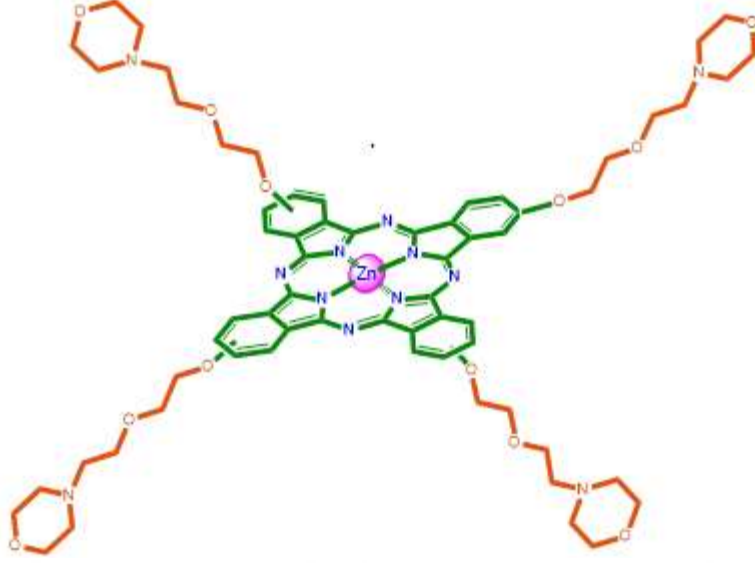
Tablo 15'te sunulan çalışma şartları kullanılarak elde edilen veriler şu şekilde özetlenebilir.

- Amoksisilinin büyük oranda parçalandığı ve birçok bozunma yan ürünlerinin oluştuğu açıktır. LC-MS/MS verileri (Şekil 92-99) incelendiğinde kütle spektrumunda hem AMOX moleküler iyonu hem de ana fragment iyonlar görülmektedir. Bunların yanı sıra safsızlık olarak ortamda bulunan düşük derişimli moleküller ve onların fragmentleri de mevcuttur. Oluşan bu moleküler iyon ve fragment iyonların muhtemel moleküler yapıları literatür verileri de göz önüne alınarak önerilmiştir.
- Katalizör yokluğunda AMOX parçalanması şiddetli olup çok sayıda yan molekül ve fragment iyonlar oluşmaktadır. Bu örneklerin TOK verileri sadece UV ile AMOX'un mineralizasyonunun gerçekleşmediği şeklindedir. Yani AMOX molekülü organik yapıya ara ve son ürünlere dönüşmektedir.

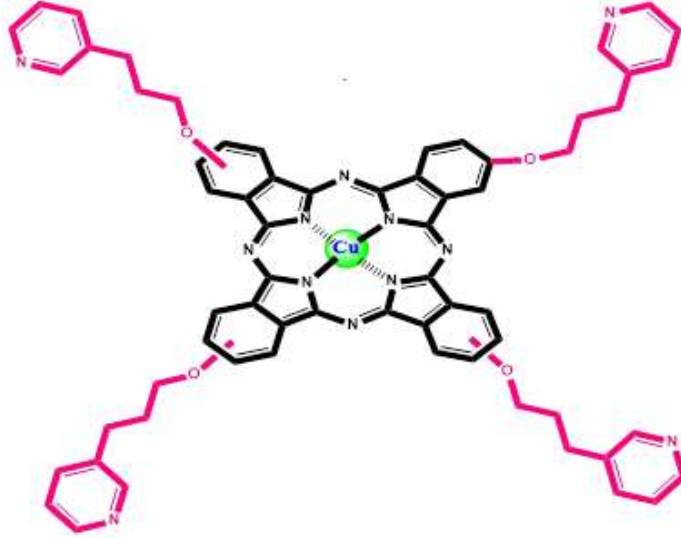
- Katalizör varlığında (Şekil 93, 95, 97 ve 98) normal pH'da parçalanma ve fragmentasyon oldukça düşük, kütle spektrumu daha sadedir. Bu da sadece ana molekülün daha hızlı parçalanması anlamına gelebilir. Benzer şekilde pH=3'de kromatogramdaki pik şiddetli olmakla beraber kütle spektrumu AMOX bağlantılıdır. Bu da katalizör varlığında giderim etkinliğinin bir sonucudur.
- Asidik ortamda katalizör olmaksızın daha düşük mineralizasyon elde edildi. Kompozit varlığında TOK değerlerinin önemli ölçüde düşmediği de açıktır. TiO<sub>2</sub> partikülleri ile gerçekleştirilen giderim sonrasında 28,94 mg/L toplam organik karbon belirlenirken bu değer TiO<sub>2</sub>/ZnPc ile 32,91 mg/L'dir. ZnPc ile modifiye edilen TiO<sub>2</sub>'nin TOK, TK ve İK değerleri TiO<sub>2</sub>'den daha yüksek bulundu. Ancak TiO<sub>2</sub>/ZnPc ile mineralizasyonun göstergesi olan inorganik karbon değeri diğerlerine göre kısmen daha yüksektir.
- Genel anlamda değerlendirildiğinde fotokatalitik olarak oldukça etkili olan katalizörlerin organik karbon giderim değerleri iyi değildir. Yani AMOX molekülü başarılı bir şekilde parçalanmakta ancak ortamda daha küçük organik yapılar halinde bulunmaktadır.

Pc yüklenmiş TiO<sub>2</sub> ile kirleticilerin sularından giderimi oldukça yeni olmakla beraber amoksisilin üzerinde mevcut literatür bulunmamaktadır. Yapılan bu tez çalışması bu anlamda bir ilktir. Bilindiği üzere Pc molekülleri makrosiklik yapılardır, fotokataliz çalışmalarında Pc substitüent gruplarının daha küçük tutulması bir avantaj olabilir. Bu büyük moleküller daha büyük grupların takılması aktif katalizörün ışınla uyarılma bölgelerini çadır gibi kapayarak aktif özelliğini azaltabilir.

ZnPc'nin aşağıda verilen yapısı gereği diğer Pc türevlerinden daha etkin elektron aktarımı yaptığı bundan dolayı da hem yükseltgeme hem de indirgeme özelliğinin etkin olduğu düşünülmektedir.



Yapısında bulunan basit zincir ve halka nedeniyle daha polardır ve bu da elektron aktarma hızını artırabilir. Benzer şekilde en düşük giderim sağlayan CuPc yapısında daha az oksijenin oluşu ve halkada sadece N bulunması yine polarite yönünden olumsuz bir etki olarak düşünülebilir.



Sentez sırasında ortamda bulunan non-iyonik yüzey aktif madde istenen nano boyutta ve daha etkin katalizör üretilmesine önemli katkı sağlamıştır. Bu çalışmanın devamı olarak iyonik, katyonik ve amfoterik yüzey aktif maddeler varlığında nanopartikül üretimi ve polaritesi daha yüksek fonksiyonel gruplarla donatılmış Pc türevleri çalışılabilir.

## 5. KAYNAKLAR

- Aba-Guevara, C. G., Medina-Ramírez, I. E., Hernández-Ramírez, A., Jáuregui-Rincón, J., Lozano-Álvarez, J. A. ve Rodríguez-López, J. L., 2017. Comparison Of Two Synthesis Methods on The Preparation Of Fe, N-Co-Doped TiO<sub>2</sub> Materials For Degradation of Pharmaceutical Compounds Under Visible Light, Ceramics International, 43, 5068–5079.
- Acharya, R., Naik, B., ve Parida, K., 2018. Cr(VI) Remediation From Aqueous Environment Through Modified-TiO<sub>2</sub>-Mediated Photocatalytic Reduction, Beilstein Journal of Nanotechnology, 9, 1448–1470.
- Ahmed, S. N. ve Haider, W., 2018. Heterogeneous Photocatalysis and Its Potential Applications in Water and Wastewater Treatment: A Review, Nanotechnology, 29, 34, 342001.
- Akgsornpeak, A., Witton, T., Mungcharoen, T. ve Limtrakul, J., 2014. Development of Synthetic Cao Sorbents Via CTAB-Assisted Sol–Gel Method For CO<sub>2</sub> Capture At High Temperature, Chemical Engineering Journal, 237, 189–198.
- Alalm, M. G., Tawfik, A. ve Ookawara, S., 2016. Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> By Immobilization on Activated Carbon For Degradation of Pharmaceuticals, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 1929–1937.
- Albay, C., Koç, M., Altın, İ., Bayrak, R., Değirmencioğlu, İ. ve Sökmen, M., 2016. New Dye Sensitized Photocatalysts: Copper(II)-Phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite For Water Remediation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 324, 117–125.
- Altın, I., Sokmen, M. ve Biyiklioglu, Z., 2016a. Sol Gel Synthesis Of Cobalt Doped TiO<sub>2</sub> And Its Dye Sensitization For Efficient Pollutant Removal, Materials Science in Semiconductor Processing, 45, 36-44.
- Altın, I., Sokmen, M. ve Biyiklioglu, Z., 2016b. Quaternized Zinc(II) Phthalocyanine-Sensitized TiO<sub>2</sub>: Surfactant-Modified Sol-Gel Synthesis, Characterization And Photocatalytic Applications, Desalination And Water Treatment, 57, 34, 16196-16207.
- Ameta, A. S., Kumar, R. ve Punjabi, A. P. B., 2013. Advanced Oxidation Processes: Basics and Principles, in: Rao, D. G., Senthilkumar, R., Anthony Byrne, J. (Eds.), Wastewater Treatment Advanced Process. Technologies, CRC Press and IWA publishing, USA, 61–107.
- Anderson, A-L. ve Binions, R., 2015. The Effect of Brij Surfactants in Sol–Gel Processing For The Production of TiO<sub>2</sub> Thin Films, Polyhedron, 85, 83–92.

- Andronic, L., Perniu, D. ve Duta, A., 2013. Synergistic Effect Between TiO<sub>2</sub> Sol–Gel and Degussa P25 in Dye Photodegradation, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 66, 3, 472-480.
- Arce-Sarria, A., Machuca-Martínez, F., Bustillo-Lecompte, C., Hernández-Ramírez, A. ve Colina-Márquez, J., 2018. Degradation and Loss of Antibacterial Activity of Commercial Amoxicillin with TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-Assisted Solar Photocatalysis, Catalysts, 8, 222.
- Arokiyanathana, A. L. ve Lakshmipathi, S., 2018. Theoretical Study on the Interaction of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Molecules With Metal Doped-Fluorinated Phthalocyanines, New Journal of Chemistry, 42, 3465-3472.
- Arsand, J. B., Hoff, R. B., Jank, L., Meirelles, L. N., Diaz-Cruz, S., Pizzolato, T. M. ve Barceló, D., 2018. Transformation Products Of Amoxicillin And Ampicillin After Photolysis in Aqueous Matrices: Identification And Kinetics, Science of the Total Environment, 642, 954–967.
- Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Khoei, S. ve Fakhri, H., 2017. Oxidative Degradation of Triton X-45 Using Zero Valent Aluminum in the Presence of Hydrogen Peroxide, Persulfate and Peroxymonosulfate, Catalysis Today, 280, 199-207, 1.
- Athanas, A. B., Thangaraj, S. ve Kalaiyar, S., 2018. Co-Sensitization of Ruthenium(II) Dye-Sensitized Solar Cells by Coumarin Based Dyes, Chemical Physics Letters, 699, 32-39.
- Aware, D. V. ve Jadhav, S. S., 2016. Synthesis, Characterization And Photocatalytic Applications of Zn-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles By Sol–Gel Method, Applied Nanoscience, 6:965–972.
- Bai, S. L., Liu, H. Y., Sun, J. H., Tian, Y., Chen, S., Song, J. L., Luo, R. X. ve Li, D. Q., 2015. Improvement of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Properties Under Visible Light By WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Composites, Applied Surface Science, 331, 61-68.
- Bai, Z. Q. ve Liu, Z. W., 2017. A Broadband Photodetector Based on Rhodamine B Sensitized ZnO Nanowires Film, Scientific Reports, 7, 11384.
- Bai, Z., Wang, J. ve Yang Q., 2018. Iron Doped Fibrous-Structured Silica Nanospheres As Efficient Catalyst for Catalytic Ozonation of Sulfamethazine, Environmental Science and Pollution Research, 25, 10, 10090-10101.
- Barakat, M. A., 2011. New Trends in Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 4, 361–377.
- Bard, A. J., Parsons, R. ve Jordan, J., 1985. Standard Potentials in Aqueous Solution, CRC Press: Cambridge, MA, U.S.A.
- Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F. J., Natividad, R. ve Rodrigo, M. A., 2014. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents, Journal of the Mexican Chemical Society, 58, 3.

- Barszcz, B., Bogucki, A., Biadasz, A., Bursa, B., Wróbel, D. ve Graja, A., 2011. Molecular Orientation and Spectral Investigations of Langmuir–Blodgett Films of Selected Copper Phthalocyanines, Journal of Photochemistry and Photobiology, 218, 48–57.
- Barut, B., Sofuoğlu, A., Bıyıklıoğlu, Z. ve Özel, A., 2016. The Water Soluble Peripherally Tetra-Substituted Zinc(II), Manganese(III) And Copper(II) Phthalocyanines As New Potential Anticancer Agents, Dalton Transactions, 45, 14301-14310.
- Baviskar, P. K., Dubal, D. P., Majumder, S., Ennaoui, A. ve Sankapal, B. R., 2016. “Basic Idea, Advance Approach”: Efficiency Boost By Sensitization of Blended Dye on Chemically Deposited ZnO Films, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 318, 135-141.
- Bayrak, R., 2013. Periferal Çevresinde Triazol Grubu Bulunan Yeni Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi, Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Bayrak, R., Albay, C., Koc, M., Altın, I., Degirmencioglu, I. ve Sokmen, M., 2016. Preparation Of Phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites For Photocatalytic Removal of Toxic Cr(VI) Ions, Process Safety And Environmental Protection, 102, 294- 302
- Behnajady, M. A., Modirshahla, A., Daneshvar ve N., Rabbani, M., 2007. Photocatalytic Degradation of C.I. Acid Red 27 By Immobilized ZnO on Glass Plates in Continuous-Mode, Journal of Hazardous Materials, 140, 1–2, 257-263.
- Bejan, D., Malcolm, J. D., Morrison, L. ve Bunce, N. J., 2009. Mechanistic Investigation of The Conductive Ceramic Ebonex As An Anode Material, Electrochimica Acta, 54, 23, 5548-5556.
- Belaissa, Y., Nibou, D., Assadi, A. A., Bellal, B. ve Trari, M., 2016. A New Hetero-Junction p-CuO/n-ZnO For The Removal Of Amoxicillin By Photocatalysis Under Solar Irradiation, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 68, 254-265.
- Benjwal, P., De, B. ve Kar, K. K., 2018. 1-D and 2-D Morphology Of Metal Cation Co-Doped (Zn, Mn) TiO<sub>2</sub> And Investigation Of Their Photocatalytic Activity, Applied Surface Science, 427, 262-272.
- Birel, O., Nadeem, S. ve Duman, H., 2017. Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review, Journal of Fluorescence, 27, 3, 1075-1085.
- Boczka, G. ve Fernandes, A., 2017. Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation. Processes At Basic pH Conditions: A Review, Chemical Engineering Journal, 320, 608–633.
- Borysiewicz, M. A., Chusnutdinow, S., Wzorek, M. ve Wojciechowski, T., 2016. Dye Aggregation Influence on Dye Sensitized Solar Cell Performance in Nanocrystal ZnO-Based Thin Film Cells Sensitized with N-719 and Rose Bengal Dyes, Acta Physica Polonica A, 130, 5, 1187-1189.



- Bound, J. P. ve Voulvoulis, N., 2006. Predicted And Measured Concentrations For Selected Pharmaceuticals in UK Rivers: Implications For Risk Assessment, Water Research, 40, 2885–2892.
- Buchberger, W. W., 2011. Current Approaches to Trace Analysis of Pharmaceuticals And Personal Care Products in The Environment, Journal of Chromatography A, 1218, 603–618.
- Buthiyappan, A., Abdul Aziz, A. R. ve Daud, W. M. A. W., 2016. Recent Advances and Prospects of Catalytic Advanced Oxidation Process in Treating Textile Effluents, Reviews in Chemical Engineering, 2, 1, 1–47.
- Byrne, J. A., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Fernandez-Ibanez, P., Polo-Lopez, I., Sharma, P. K. ve Vennard, A. S. M., 2015. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection, Molecules, 20, 5574–615.
- Cabir, B., Yurderi, M., Caner, N., Agirtas, M. S., Zahmakiran, M. ve Kaya, M., 2017. Methylene Blue Photocatalytic Degradation Under Visible Light Irradiation On Copper Phthalocyanine-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanopowders, Materials Science and Engineering B, 224, 9–17.
- Cai, J., Wu, X., Zheng, F., Li, S., Wu, Y., Lin, Y., Lin, L., Liu, B., Chen, Q. ve Lin, L., 2017. Influence of TiO<sub>2</sub> Hollow Sphere Size On Its Photo-Reduction Activity For Toxic Cr(VI) Removal, Journal of Colloid and Interface Science, 490, 37–45.
- Caplins, B. W., Mullenbach, T. K., Holmes, R. J. ve Blank, D. A., 2016. Femtosecond to Nanosecond Excited State Dynamics of Vapor Deposited Copper Phthalocyanine Thin Films, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 11454-11459.
- Carp, O. ve Huisman, C. L. ve Reller, A., 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide, Progress in Solid State Chemistry, 32, 1–2, 33-177.
- Carvalho, I. T. ve Santos, L., 2016. Antibiotics in The Aquatic Environments: A Review of the European Scenario, Environment International, 94, 736–757.
- Chan, D. K. L., Yu, J. C., Li, Y. ve Hu, Z., 2017. A Metal-Free Composite Photocatalyst of Graphene Quantum Dots Deposited on Red Phosphorus, Journal of Environmental Sciences, 60, 91-97.
- Chang, W., Zhang, M. J., Ren, X. S. ve Miller, A., 2017. Synthesis and Photocatalytic Activity of Monolithic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, South African Journal Of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie, 70, 127-131.
- Chaplin, B. P., 2014. Critical Review Of Electrochemical Advanced Oxidation Processes For Water Treatment Applications, Environmental Science: Processes & Impacts, 16, 6, 1182-1203.
- Chaplin, B. P., Hubler, D. K. ve Farrell, J., 2013. Understanding Anodic Wear at Boron Doped Diamond Film Electrodes, Electrochimica Acta, 89, 122-131.

- Chekir, N., Laoufi, N. A. ve Bentahar, F., 2014. Spiramycin Photocatalysis Under Artificial UV Radiation And Natural Sunlight, Desalination and Water Treatment, 52, 6832-6839.
- Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S. ve Zhu, H., 2015. Recent Progress in Enhancing Photocatalytic Efficiency Of TiO<sub>2</sub>-Based Materials, Applied Catalysis A: General, 495, 131-140.
- Chen, M., Chu, W., Beiyuan, J. ve Huang, Y., 2018. Enhancement of UV-Assisted TiO<sub>2</sub> Degradation of Ibuprofen Using Fenton Hybrid Process at Circumneutral pH, Chinese Journal of Catalysis, 39, 4, 701-709.
- Chen, Q., Jiang, D., Shi, W., Wu, D. ve Xu, Y., 2009. Visible Light Activated Ce–Si Co-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, Applied Surface Science, 255, 18, 7918-7924.
- Chen, Y. ve Dionysiou, D. D., 2008. Bimodal Mesoporous TiO<sub>2</sub>–P25 Composite Thick Films with High Photocatalytic Activity and Improved Structural Integrity, Applied Catalysis B: Environmental, 80, 147–155.
- Chen, Y., Stathatos, E. ve Dionysiou, D. D., 2009. Sol–Gel Modified TiO<sub>2</sub> Powder Films For High Performance Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 203, 2-3, 192-198.
- Chen, Z., Li, Y., Guo, M., Xu, F., Wang, P., Du, Y. ve Na, P., 2016. One-pot synthesis of Mn-doped TiO<sub>2</sub> grown on graphene and the mechanism for removal of Cr(VI) and Cr(III), Journal of Hazardous Materials, 310, 188–198.
- Choia, H., Stathatos, E. ve Dionysiou, D. D., 2007. Effect of Surfactant in A Modified Sol on the Physicochemical Properties and Photocatalytic Activity of Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Topics in Catalysis, 44, 4.
- Chowdhury, P., Athapaththu, S., Elkamel, A., ve Ray, A. K., 2017. Visible-Solar-Light-Driven Photo-Reduction and Removal of Cadmium Ion With Eosin Y-Sensitized TiO<sub>2</sub> in Aqueous Solution of Triethanolamine, Separation And Purification Technology, 174, 109-115.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I. ve Mantzavinos, D., 2008. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R&D., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83, 769–776.
- Copete-Pertuz, L. S., Perez-Grisales, M. S., Castrillon-Tobon, M., Londono, G. A. C., Garcia, G. T. ve Martinez, A. L. M., 2018. Decolorization of Reactive Black 5 Dye by Heterogeneous Photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/UV, Revista Colombiana De Química, 47, 2, 36-44.
- Daghrir, R., Drogui, P. ve Robert, D., 2012. Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 238, 41–52.

- Daghrir, R., Drogui, P. ve Robert, D., 2013. Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 3581–3599.
- Darzi, J. S., Mahjou, A. R. ve Nilchi, A., 2009. Investigation of Structural, Optical And Photocatalytic Properties Of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Film Synthesized By Sol–Gel Templating Technique, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 42, 176–181.
- Dehghani, M., Naseri, S. ve Hashemi, H., 2013. Study The Bioremediation of Atrazine Under Variable Carbon And Nitrogen Sources By Mixed Bacterial Consortium Isolated From Corn Field Soil in Fars Province of Iran, Journal of Environmental and Public Health, ID 973165, 7.
- Dehghani, M., Naseri, S. ve Karamimanesh, M., 2014. Removal of 2,4-Dichlorophenolxyacetic Acid (2,4-D) Herbicide in The Aqueous Phase Using Modified Granular Activated Carbon, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12, 1, 28.
- Deng, Y. ve Zhao, R., 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, Current Pollution Reports, 1, 167–176.
- Descorme, C., 2017. Catalytic Wastewater Treatment: Oxidation and Reduction Processes. Recent Studies on Chlorophenols, Catalysis Today 297, 324–334.
- Dimitrakopoulou, D., Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N. P., Venieri, D. ve Mantzavinos, D., 2012. Degradation, Mineralization And Antibiotic Inactivation of Amoxicillin By UV-A/TiO<sub>2</sub>, Journal of Environmental Management, 98, 168–174.
- Djellabi, R., Ghorab, F. M., Nouacer, S., Smara, A. ve Khireddine, Q., 2016. Cr(VI) photocatalytic reduction under sun light followed by Cr(III) extraction from TiO<sub>2</sub> surface, Materials Letters, 176, 106–109.
- Doorslaer, X. V., Dewulf, J., Maerschalk, J. D., Langenhove, H. V. ve Demeestere, K., 2015. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of selected matrix constituents, Chemical Engineering Journal, 261, 9–16.
- Du, Y., Wang, L., Wang, J., Zheng, G., Wu, J. ve Dai, H. J., 2015. Flower-, Wire-, And Sheet-Like MnO<sub>2</sub>-Deposited Diatomites: Highly Efficient Absorbents For The Removal of Cr(VI), Journal of Environmental Sciences, 29, 71–81.
- Ebrahimian, A., Zanjanchi, M. A., Noei, H., Arvand, M. ve Wang, Y., 2014. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Containing Sulphonated Cobalt Phthalocyanine: Preparation, Characterization And Photocatalytic Performance, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 484–494.
- Elangovan, R. ve Venkatachalam, P., 2015. Co-Sensitization Promoted Light Harvesting for Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Inorganic And Organometallic Polymers and Materials, 25, 823-831.

- Elmolla, E. S. ve Chaudhuri, M., 2010. Photocatalytic Degradation of Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin Antibiotics in Aqueous Solution Using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Desalination, 252, 46–52.
- Enesca, A., Baneto, M., Perniu, D., Isac, L., Bogatu, C. ve Duta, A., 2016. Solar-Activated Tandem Thin Films Based on CuInS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> in Optimized Wastewater Treatment Processes, Applied Catalysis B-Environmental, 186, 69-76.
- Eren, Z., 2012. Ultrasound As A Basic And Auxiliary Process for Dye Remediation: A Review, Journal of Environmental Management, 104, 127-141.
- Etacheri, V., Di Valentine, C., Schneider, J., Bahnemann, D. ve Pillai, S. C., 2015. Visible Light Activation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 25, 1-29.
- Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K. ve Lambropoulou, D. A., 2015. Occurrence And Removal of Transformation Products of PPCPs And Illicit Drugs in Wastewaters: A Review, Science of the Total Environment, 505, 905–926.
- Fagan, R., McCormack, D. E. Dionysiou, D. D., ve Pillai, S. C., 2016. A Review of Solar and Visible Light Active TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for Treating Bacteria, Cyanotoxins and Contaminants of Emerging Concern, Materials Science in Semiconductor Processing, 42, 2-14, 1.
- Fang, J., Fu, Y. ve Shang, C., 2014. The Roles of Reactive Species in Micropollutant Degradation in the UV/Free Chlorine System, Environmental Science & Technology, 48, 3, 1859- 1868.
- Fang, W., Xing, M. ve Zhang, J., 2017. Modifications On Reduced Titanium Dioxide Photocatalysts: A Review, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 32, 21-39.
- Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M.J., Ciríaco, L. ve Lopes, A., 2014. Nitrogen and Organic Load Removal from Sanitary Landfill Leachates By Anodic Oxidation at Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Si/BDD, Applied Catalysis B: Environmental, 148-149, 288- 294.
- França, M. D., Santos, L. M., Silva, T. A., Borges, K. A., Silva, V. M., Patrocínio, A. O. T., Trovó, A. G. ve Machado, A. E. H., 2016. Efficient Mineralization of Paracetamol Using the Nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Zn(II) Phthalocyanine as Photocatalyst, Journal of the Brazilian Chemical Society, 27, 6, 1094-1102.
- Garcia-Reiriz, A., Damiani, P.C. ve Olivieri, A.C., 2007. Different Strategies For The Direct Determination of Amoxicillin in Human Urine By Second-Order Multivariate Analysis of Kinetic-Spectrophotometric Data, Talanta, 71, 806-815.
- Gholami, M., Shirzad-Siboni, M., Farzadkia, M. ve Yang, J. K., 2016. Synthesis, Characterization, and Application of ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite for Photocatalysis of a Herbicide (Bentazon), Desalination and Water Treatment, 57, 29, 13632-13644.

- Ghosh, S. ve Das, A. P., 2015. Modified Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) Nanocomposites and Its Array of Applications: A Review, Toxicological & Environmental Chemistry, 97, 5, 491-514.
- Gilja, V., Novakovic, K., Travas-Sejdic, J., Hrnjak-Murgic, Z., Rokovic, M. K. ve Zic, M., 2017. Stability and Synergistic Effect of Polyaniline/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in Degradation of Azo Dye in Wastewater, Nanomaterials, 7, 12.
- Giraldo, A. L., Penuela, G. A., Torres Palma, R. A., Pino, N. J., Palominos, R. A., Mansilla, ve H. D., 2010. Degradation of The Antibiotic Oxolinic Acid By Photocatalysis With TiO<sub>2</sub> in Suspension, Water Research, 44, 18, 5158-5167.
- Glaze, W. H., 1987. Drinking Water Treatment With Ozone, Environmental Science & Technology, 21, 3, 224–30.
- Gogate, P. R., ve Pandit, A. B., 2004. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, Advances in Environmental Research, 8, 3–4, 501–551.
- Gong, B., Wu, C., Tian, H., Kuang L. ve Zhao, Y., 2011. Removal of Methylene Blue by Coupling Black Carbon Adsorption With TiO<sub>2</sub> Photodegradation, Toxicological and Environmental Chemistry, 93, 904-913.
- Gorduk, S., Avciata, O. ve Avciata, U., 2018. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Under Visible Light Irradiation By Non-Peripherally Tetra Substituted Phthalocyanine-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites, Inorganica Chimica Acta, 471, 137–147.
- Gozlan, I., Rotstein, A. ve Avisar, D., 2013. Amoxicillin Degradation Products Formed Under Controlled Environmental Conditions: Identification And Determination in The Aquatic Environment, Chemosphere, 91, 985–992.
- Göksel, M., Bıyıklıoğlu, Z. ve Durmuş, M., 2017. The Water Soluble Axially Disubstituted Silicon Phthalocyanines: Photophysicochemical Properties And İn-Vitro Studies, Journal of Biological Inorganic Chemistry, 22, 953-967.
- Grenni, P., Ancona, V. ve Caracciolo, A. B., 2018. Ecological Effects of Antibiotics on Natural Ecosystems: A Review, Microchemical Journal, 136, 25–39.
- Guan, H., Zhou, X., Wen, W., Jin, B., Lia, J. ve Zhang, S., 2018. Efficient and Robust Cu/TiO<sub>2</sub> Nanorod Photocatalysts for Simultaneous Removal of Cr(VI) and Methylene Blue under Solar Light, Journal of the Chinese Chemical Society, 65, 706–713.
- Guillen, E., Casanueva, F., Anta, J. A., Poot, A. V., Oskam, G., Alcantara, R., Lorenzo, C. F. ve Calleja, J. M., 2008. Photovoltaic Performance of Nanostructured Zinc Oxide Sensitized With Xanthene Dyes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 200, 364-370.
- Guo, Q., Huang, D., Kou, X., Cao, W., Li, Li., Ge, L. ve Li, J., 2017. Synthesis Of Disperse Amorphous SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Via Sol–Gel Process, Ceramics International, 43, 192–196.

- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. ve Pettersson, H., 2010. Dye-Sensitized Solar Cells, Chemical Reviews, 110, 6595–6663.
- Hammami, S., Oturan, M. A., Oturan, N., Bellakhal, N. ve Dachraoui, M., 2012. Comparative Mineralization of Textile Dye Índigo by Photo-Fenton Process and Anodic Oxidation Using Boron-Doped Diamond Anode, Desalination Water Treatment, 45, 297–304.
- Han, C., Pelaez, M., Likodimos, V., Kontos, A. G., Falaras, P., O’Shea, K. ve Dionysiou, D.D., 2011. Innovative Visible Light-Activated Sulfur Doped TiO<sub>2</sub> Films For Water Treatment, Applied Catalysis B: Environmental, 107, 77– 87.
- Hashim, N., Thakur, S., Patang, M., Crapulli, F. ve Ray, A. K., 2017. Solar Degradation of Diclofenac Using Eosin-Y-Activated TiO<sub>2</sub>: Cost Estimation, Process Optimization and Parameter Interaction Study, Environmental Technology, 38, 8, 933–944.
- He, Y., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H. H. ve Langenhoff, A. A. M., 2016. Degradation of Pharmaceuticals in Wastewater Using Immobilized TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Under Simulated Solar Irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 182, 132-141.
- Hirte, K., Seiwert, B., Schüürmann, G. ve Reemtsma, T., 2016. New Hydrolysis Products Of The Beta-Lactam Antibiotic Amoxicillin, Their Ph-Dependent Formation And Search İn Municipal Wastewater, Water Research, 88, 880-888.
- Homem, V. ve Santos, L., 2011. Degradation And Removal Methods of Antibiotics From Aqueous Matrices – A Review, Journal of Environmental Management, 92, 2304–2347.
- Homem, V., Alves, A. ve Santos, L., 2013. Microwave-Assisted Fenton’s Oxidation of Amoxicillin, Chemical Engineering Journal, 220, 35–44.
- Homem, V., Alves, A. ve Santos, L., 2014. Development And Validation of A Fast Procedure To Analyze Amoxicillin in River Waters By Direct-İnjection LC-MS/MS, Journal of Chemical Education, 91, 1961–1965.
- Huang, Z.J., Wu, P. X., Gong, B.N., Zhang, X., Liao, Z.C., Chiang, P. C., Hu, X. J. ve Cui, L. H., 2017. Immobilization of Visible Light-Sensitive (N, Cu) Co-Doped TiO<sub>2</sub> Onto Rectorite for Photocatalytic Degradation of p-Chlorophenol in Aqueous Solution, Applied Clay Science, 142, 128-135.
- Ibhadon, A. O. ve Fitzpatrick, P., 2013. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, Catalysts, 3, 1, 189-218.
- Ihos, M., Bogatu, C., Lazau, C., Manea, F. ve Pode, R., 2018. Pharmaceutically Active Compounds Degradation Using Doped TiO<sub>2</sub> Functionalized Zeolite Photocatalyst, REVISTA DE CHIMIE, 69, 1, 34-37.
- Islam, S. Z., Nagpure, S., Kim, D. Y. ve Rankin, S. E., 2017. Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania, Inorganics, 5, 1, 15.

- Ivanov, S., Barylyak, A., Besaha, K., Bund, A., Bobitski, Y., Wojnarowska-Nowak, R., Yaremchuk, I. ve Kus-Liskiewicz, M., 2016. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur- and Carbon-Codoped TiO<sub>2</sub>, Nanoparticles. Nanoscale Research Letters, 11, 140.
- Izadifard, M., Achari, G. ve Langford, C. H., 2017. Degradation of Sulfolane Using Activated Persulfate With UV and UV-Ozone, Water Research, 125, 325-331.
- Jaafarzadeh, N., Takdastan, A., Jorfi, S., Ghanbari, F., Ahmadi, M. ve Barzegar, G., 2018. The Performance Study on Ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for Degradation of Azo Dye and Real Textile Wastewater Treatment, Journal of Molecular Liquids, 256, 462-470.
- Jang, B. U., Choi, J. H., Lee, S. J. ve Lee, S. G., 2009. Synthesis and Characterization of Cu-Phthalocyanine Hybrid TiO<sub>2</sub> Sol, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 13, 779–786.
- Jantawasu, P., Sreethawong, T. ve Chavadej, S., 2009. Photocatalytic Activity of Nanocrystalline Mesoporous-Assembled TiO<sub>2</sub> Photocatalyst For Degradation of Methyl Orange Monoazo Dye in Aqueous Wastewater, Chemical Engineering Journal, 155, 223–233.
- Ji, D-L., Zhu, J., Ji, M. ve Leng, Y., 2016. Enhanced Photocatalytic Reduction of Cr(VI) By Manganese-Doped Anatase Titanium Dioxide, Research on Chemical Intermediates, 42, 5413–5429.
- Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z. ve Xue, Q., 2014. Review on Electrical Discharge Plasma Technology for Wastewater Remediation, Chemical Engineering Journal , 236, 348-368.
- Jing, D. ve Guo, L., 2007. WS<sub>2</sub> Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production From Water Under Visible Light Irradiation, Catalysis Communications, 8, 5, 795–799.
- Jing, S., Wei, Z. F., Tong, Z. ve Jia, L., 2011. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B By Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Under Visible-Light Irradiation, Science China Chemistry, 54, 1, 167-172.
- Joubani, M. N., Siboni, M. S., Yang, J-K., Gholami, M. ve Farzadki, M., 2015. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium with Illuminated ZnO/TiO<sub>2</sub> Composite, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 22, 317–323.
- Kamegawa, T., Matsuura, S., Seto, H. ve Yamashita, H. A., 2013. Visible-Light-Harvesting Assembly With A Sulfocalixarene Linker Between Dyes and a Pt–TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst, Angewandte Chemie International Edition, 52, 916–919.
- Kanakarajua, D., Kockler, J., Motti, C. A., Glass, D. B. ve Oelgemöllera, M., 2015. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin, Applied Catalysis B: Environmental, 166–167, 45–55.

- Karkare, M. M., 2014. Choice of Precursor Not Affecting The Size of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles But Affecting Morphology Under Broader View, International Nano Letters, 4, 111.
- Kathiravan, A., Chandramohan, M., Renganathan, R. ve Sekar, S., 2009. Cyanobacterial Chlorophyll As A Sensitizer For Colloidal TiO<sub>2</sub>, Spectrochimica Acta A, 71, 5, 1783–1787.
- Kaur, A., Umar, A. ve Kansal, S. K., 2016. Heterogeneous Photocatalytic Studies of Analgesic And Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, Applied Catalysis A: General, 510, 134–155.
- Kedir, A. J., Tawabini, B., Al-Shaibani, A. ve Bukhari, A. A., 2016. Treatment of Water Contaminated With Methyl Tertiary Butyl Ether Using UV/Chlorine Advanced Oxidation Process, Desalination And Water Treatment, 57, 42, 19939-19945.
- Keleş, T., Barut, B., Bıyıklıoğlu, Z. ve Özel, A., 2017. A Comparative Study on DNA/BSA Binding, DNA Photocleavage And Antioxidant Activities of Water Soluble Peripherally And Non-peripherally Tetra-3-pyridin-3-ylpropoxy-substituted Mn(III), Cu(II) Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 139, 575-586.
- Khan, S., He, X., Khan, H. M., Boccelli, D. ve Dionysiou, D. D., 2016. Efficient Degradation of Lindane in Aqueous Solution By Iron (II) and/or UV Activated Peroxymonosulfate, Journal of Photochemistry and Photobiology, 316, 37–43.
- Khuntia, s., Majumder, S. K. ve Ghosh, P., 2016. Catalytic Ozonation of Dye In a Microbubble System: Hydroxyl Radical Contribution And Effect of Salt, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 2250–2258.
- Kieber, R. J., Willey, J. D. ve Zvalaren, S. D., 2002. Chromium Speciation in Rainwater: Temporal Variability and Atmospheric Deposition, Environmental Science & Technology, 36, 5321–5327.
- Kim, H-J., Jeon, J-D., Chung, J-W. ve Kwak, S-Y., 2016. Amplified Visible Light Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub>/ZnPc Hybrid By Cascade Mie Light Scattering, Microporous and Mesoporous Materials, 227, 169-175.
- Klauson, D., Babkina, J., Stepanova, K., Krichevskaya, M. ve Preis, S., 2010. Aqueous Photocatalytic Oxidation of Amoxicillin, Catalysis Today, 151, 39–45.
- Koc, M., Albay, C., Altin, I., Bayrak, R., Gokce, H., Degirmencioglu, I. ve Sokmen, M., 2017. Use of Azomethine-Bridged Phenolic Metallophthalocyanines For Sensitization of TiO<sub>2</sub>, Desalination And Water Treatment, 59, 191-201.
- Kochameshki, M. G, Marjani, A., Mahmoudian, M. ve Farhadi, K., 2017. Grafting of Diallyldimethylammonium Chloride on Graphene Oxide By RAFT Polymerization for Modification of Nanocomposite Polysulfone Membranes, Using in Water Treatment, Chemical Engineering Journal, 309, 206–21



- Koç, M., 2013. Bazı Ftalosiyanın Türevlerinin Titanyum Dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) Üzerine Yüklenmesi İle Yeni Fotokatalizörlerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kortangsakul, S. ve Hunsom, M., 2010. The Optimization of The Photo-Oxidation Parameters to Remediate Wastewater From the Textile Dyeing Industry in A Continuous Stirred Tank Reactor, Korean Journal of Chemical Engineering, 26, 1637–1644.
- Krause, H., Schweiger, B., Prinz, E., Kim, J. ve Steinfeld, U., 2011. Degradation of Persistent Pharmaceuticals in Aqueous Solutions By A Positive Dielectric Barrier Discharge Treatment, Journal of Electrostatics, 69, 4, 333-338.
- Kunwanlee, P., Puangpetch, T. ve Chavadej, S., 2014. Preparation And Photocatalytic Activity of Mesoporous-Assembled Nano-Titania Thin Films Derived From a Laurylamine Hydrochloride Surfactant-Aided Sol–Gel Method, Materials Science in Semiconductor Processing, 26, 567–574.
- Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in The Aquatic Environment - A Review - Part I, Chemosphere, 75, 417–434.
- Leary, R. ve Westwood, A., 2011. Carbonaceous Nanomaterials for The Enhancement of  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis, Carbon, 49, 741-772.
- Lee, C. M., Palaniandy, P. ve Dahlan, I., 2017. Pharmaceutical Residues in Aquatic Environment And Water Remediation By  $\text{TiO}_2$  Heterogeneous Photocatalysis: A Review, Environmental Earth Sciences, 76, 611.
- Lee, H., Park, S. H., Park, Y. K., Kim, S. J., Seo, S. G., Ki, S. J. ve Jung, S. C., 2015. Photocatalytic Reactions of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using A Microwave-Assisted Photocatalysis System, Chemical Engineering Journal, 278, 259–264.
- Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood, K., Zhang, X. ve Wang, H., 2014.  $\text{TiO}_2$  based photocatalytic membranes: A review, Journal of Membrane Science, 472, 167–184.
- Li, L. ve Bai-fu, X., 2010. Photogenerated Carrier Transfer Mechanism And Photocatalysis Properties of  $\text{TiO}_2$  Sensitized By Zn(II) Phthalocyanine, Journal of Central South University of Technology, 17, 218–222.
- Li, W. C., 2014. Occurrence, Sources, And Fate of Pharmaceuticals in Aquatic Environment And Soil, Environmental Pollution, 187, 193–201.
- Li, W., Jain, T., Ishida, K. ve Liu, H. Z., 2017(a). A mechanistic understanding of The Degradation of Trace Organic Contaminants By UV/Hydrogen Peroxide, UV/Persulfate and UV/Free Chlorine for Water Reuse, Environmental Science-Water Research & Technology, 3, 1, 28-138.

- Li, X. ve Leng, W., 2013. Regenerated Dye-Sensitized Photocatalytic Oxidation of Arsenite over Nanostructured TiO<sub>2</sub> Films under Visible Light in Normal Aqueous Solutions: An Insight into the Mechanism by Simultaneous (Photo)electrochemical Measurements, Journal of Physical Chemistry C, 117, 750–762.
- Li, Y., Bian, Y., Qin, H., Zhang, Y. ve Bian, Z., 2017(b). Photocatalytic Reduction Behavior of Hexavalent Chromium Onhydroxyl Modified Titanium Dioxide, Applied Catalysis B: Environmental, 206, 293–299.
- Li, Y., Ma, Q., Han, J., Ji, L., Wang, J., Chen, J. ve Wang, Y., 2014. Controllable Preparation, Growth Mechanism and The Properties Research of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, Applied Surface Science, 297, 103-108.
- Li, Y., Zhang, F., Liang, X. ve Yediler, A., 2013(a). Chemical and Toxicological Evaluation of an Emerging Pollutant (Enrofloxacin) by Catalytic Wet Air Oxidation and Ozonation in Aqueous Solution, Chemosphere, 90, 2, 284-291.
- Lia, H., Lia, C., Jiao, C. ve Wanga, S., 2015. Characterization of Cerium Dioxide Nanoparticles Prepared by Supercritical Water Oxidation, Ceramics International, 41, 8, 10170-10176.
- Lin, G., Xu, D., Ma, Z., Wang, S. ve Guo, D., 2017. Effect of Oxidation Coefficient on Products of Sewage Sludge Treatment in Supercritical Water, Energy Procedia, 107, 357-362.
- Ling, L., Liu, L., Feng, Y., Zhu, J. ve Bian, Z., 2018. Synthesis of TiO<sub>2</sub> Mesocrystal Film With Enhanced Photocatalytic Activity, Chinese Journal of Catalysis, 39, 639–645.
- Liu, B. ve Aydil, E. S., 2009. Growth of Oriented Single Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of the American Chemical Society, 131, 3985–90.
- Liu, J. C., Wang, L., Tang, J. C., Ma ve J. L., 2016. Photocatalytic Degradation of Commercially Sourced Naphthenic Acids by TiO<sub>2</sub>-Graphene Composite Nanomaterials, Chemosphere, 149, 328-335.
- Liu, K., Zhang, Z. ve Zhang, F. S., 2016(a). Direct Extraction of Palladium and Silver from Waste Printed Circuit Boards Powder by Supercritical Fluids Oxidation-Extraction Process, Journal of Hazardous Materials, 318, 216-223.
- Liu, W., Ni, J. ve Yin, X., 2014. Synergy of Photocatalysis And Adsorption For Simultaneous Removal of Cr(VI) and Cr(III) With TiO<sub>2</sub> And Titanate Nanotubes, Water Research, 53, 12–25.
- Lo, K. V., Ning, R. H., de Oliveira, C. K. Y., De Zetter, M., Srinivasan, A. ve Liao, P. H., 2017. Application of Microwave Oxidation Process For Sewage Sludge Treatment in A Continuous-Flow System, Journal Of Environmental Engineering, 143, 9.

- Lo, K. V., Tunile, I., Tan, H. J. Burton, T., Kang, T., Srinivasan, A. ve Liao, P. H., 2018. Microwave Enhanced Advanced Oxidation Treatment of Sewage Sludge From the Membrane-Enhanced Biological Phosphorus Removal Process, Separation And Purification Technology, 197, 202-209.
- Loryuenyong, V., Jarunsak, N., Chuangchai, T. ve Buasri, A., 2014. The Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium by Controllable Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering, Article ID 348427, 8 pages.
- Lucas, M. S., Peres, J. A., 2007. Degradation of Reactive Black 5 By Fenton/UV-C and Ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Solar Light Processes, Dyes Pigments, 74, 622–629.
- Lv, X., Wang, T. H. ve Jiang, W., 2017. Enhance Photocatalysis of TiO<sub>2</sub> and ZnO Ceramics By Addition of Fused Silica As a UV Guiding Medium, Ceramics International, 43, 17, 5237-15245.
- Ma, H., Shen, J., Shi, M., Lu, X., Li, Z., Long, Y., Li, N. ve Ye, M., 2012. Significant Enhanced Performance For Rhodamine B, Phenol And Cr(VI) Removal By Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanocomposites Via Reduced Graphene Oxide Modification, Applied Catalysis B: Environmental, 121–122, 198-205.
- Maa, W., Zonga, P., Chenga, Z., Wang, B. ve Sun., Q., 2014. Adsorption and Bio-Sorption of Nickel Ions and Reuse for 2-Chlorophenol Catalytic Ozonation Oxidation Degradation from Water, Journal of Hazardous Materials, 266, 19–25.
- Macias-Tamez, R., Villanueva-Rodriguez, M., Ramos-Delgado, N. A., Maya-Trevino, L. ve Hernandez-Ramirez, A., 2017. Comparative Study of the Photocatalytic Degradation of the Herbicide 2,4-D Using WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> as Catalysts, Water Air And Soil Pollution, 228, 10.
- Macwan, D. P., Dave, P. D. ve Chaturvedi, S., 2011. A Review on Nano-TiO<sub>2</sub> Sol–Gel Type Syntheses and Its Applications, Journal of Materials Science, 46, 3669–3686.
- Mahamuni, N. N. ve Adewuyi, Y. G., 2010. Advanced Oxidation Processes (AOPs) Involving Ultrasound For Waste Water Treatment: A Review With Emphasis On Cost Estimation, Ultrasonics Sonochemistry, 17, 6, 990-1003.
- Mahmiani, Y., Sevim, A. M. ve Gül, A., 2016. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Under Visible Light By Using TiO<sub>2</sub> Catalysts Impregnated With Co(II) and Zn(II) Phthalocyanine Derivatives, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 321, 24–32.
- Maia, D. L. S., Pepe, I., da Silva, A. F. ve Silva, L. A., 2012. Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production Over Dye-Sensitized -BiTaO<sub>4</sub>, Journal of Photochemistry and Photobiology, 243, 61–64.
- Makama, A. B., Salmiaton, A., Saion, E. B., Choong, T. S. Y. ve Abdullah, N., 2017. Photocatalytic Reduction of Aqueous Cr(VI) with CdS under Visible Light Irradiation: Effect of Particle Size, Bulletin of Chemical Reaction Engineering And Catalysis, 12, 1, 62-70.

- Maletz, S., Floehr, T., Beier, S., Klümper, C., Brouwer, A., Behnisch, P., vd., 2013. In Vitro Characterization of The Effectiveness of Enhanced Sewage Treatment Processes To Eliminate Endocrine Activity of Hospital Effluents, Water Research, 47(4), 1545–1557.
- Marinho, B. A., Djellabi, R., Cristóvão, R. O., Loureiro, J. M., Boaventura, R. A. R., Dias, M. M., Lopes, J. C.B. ve Vilar, V. J. P., 2017. Intensification of heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using an innovative micro–meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light, Chemical Engineering Journal, 318, 76–88.
- Mariquit, E. G., Kurniawan, W., Hinode, H. ve Miyauchi, M., 2015. Effect of Addition of Surfactant to the Surface Hydrophilicity and Photocatalytic Activity of Immobilized Nano-TiO<sub>2</sub> Thin Films, Journal of Chemical Engineering of Japan, 48, 10, 856–861.
- Meichtry, J. M., Brusa, M., Mailhot, G., Grela, M. A. ve Litter, M. I., 2007. Heterogeneous Photocatalysis of Cr(VI) in The Presence Of Citric Acid Over TiO<sub>2</sub> Particles: Relevance of Cr(V)–Citrate Complexes, Applied Catalysis B: Environmental, 71, 101–107.
- Meichtry, J. M., Rivera, V., Di Iorio, Y., Rodriguez, H. B., Roman, E. S., Grela, M. A. ve Litter, M. I., 2009. Photoreduction of Cr(VI) Using Hydroxoaluminiumtricarboxymonoamide Phthalocyanine Adsorbed on TiO<sub>2</sub>, Photochemical & Photobiological Sciences, 8, 5, 604-612.
- Mekprasart, W., Vittayakorn, N. ve Pecharapa, W., 2012. Ball-milled CuPc/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanocomposite and its Photocatalytic Degradation of Aqueous Rhodamine B, Materials Research Bulletin, 47, 3114–3119.
- Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R. A., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. ve Pulgarin, C., 2009. Mineralization Enhancement of a Recalcitrant Pharmaceutical Pollutant in Water by Advanced Oxidation Hybrid Processes, Water Research, 43, 16, 3984-3991.
- Meng, N., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. ve Sumathy, L., 2007. A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO<sub>2</sub> For Hydrogen Production. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 11, 401–425.
- Merenyi, G., Lind, J., Naumov, S. ve Von Sonntag, C., 2010. The Reaction of Ozone With The Hydroxide Ion: Mechanistic Considerations Based on Thermokinetic and Quantum Chemical Calculations and the Role of HO<sub>4</sub><sup>-</sup> In Superoxide Dismutation, Chemistry, 16, 4, 1372-1377.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E. ve Hübner, U., 2018. Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Critical Review, Water Research, 139, 118-131.
- Milh, H., Van Eyck, K. ve Dewil, R., 2018. Degradation of 4-Chlorophenol By Microwave-Enhanced Advanced Oxidation Processes: Kinetics and Influential Process Parameters, Water, 10, 3.

- Milne, L., Stewart, I. ve Bremner, D. H., 2013. Comparison of Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Solutions at Different Ultrasound Frequencies and Powers Using the Salicylic Acid Dosimeter, Ultrasonics Sonochemistry, 20, 984–989.
- Mital, S. G. ve Manoj, T., 2011. A Review of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Chinese Science Bulletin, 56, 1639-1657.
- Mohamed, A., Osman, T. A., Toprak, M. S., Muhammed, M., Yilmaz, E. ve Uheida, A., 2016. Visible Light Photocatalytic Reduction of Cr(VI) By Surface Modified CNT/Titanium Dioxide Composites Nanofibers, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 424, 45–53.
- Mohamed, H. H. ve Youssef, T. E., 2017. Thiophenyl Sulfonated Nickel Phthalocynine-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite: Synthesis, Characterization And Superior Visible Light Photocatalytic Activity, Molecular Catalysis, 433, 68–76.
- Mohan, D. ve Pittman Jr, C. U., 2006. Activated Carbons And Low Cost Adsorbents Forremediation of Tri- And Hexavalent Chromium From Water, Journal of Hazardous Materials, 137, 762–811.
- Moradi, M, Ghanbari, F, Manshour, M ve Angali, K. A., 2016. Photocatalytic Degradation Of Azo Dye Using Nano-ZrO<sub>2</sub>/UV/Persulfate: Response Surface Modeling and Optimization, Korean Journal of Chemical Engineering, 33, 2, 539–546.
- More, A., Srinivasan, A., Liao, P. H. ve Lo, K. V., 2017. Microwave Enhanced Oxidation Treatment of Organic Fertilizers, Journal Of The Science Of Food And Agriculture, 97, 10, 3233-3239.
- Moreira, N. F. F., Orge, C. A., Ribeiro, A. R., Faria, J. L., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R. ve Silva, A. M. T., 2015. Fast Mineralization And Detoxification Of Amoxicillin And Diclofenac By Photocatalytic Ozonation And Application To An Urban Wastewater, Water Research, 87, 87-96.
- Moussavi, G., Rezaei, M. ve Pourakbar, M., 2018. Comparing VUV and VUV/Fe<sup>2+</sup> Processes For Decomposition of Cloxacillin Antibiotic: Degradation Rate And Pathways, Mineralization And By-Product Analysis, Chemical Engineering Journal, 332, 140–149.
- Mu, S., Long, Y., Kang, S-Z. ve Mu, J., 2010. Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with A C<sub>60</sub> Derivative and Enhanced Photocatalytic Activity For The Reduction Of Aqueous Cr(VI) Ions, Catalysis Communications, 11, 8, 741-744.
- Nägele, E. ve Moritz, R., 2005. Structure Elucidation of Degradation Products of the Antibiotic Amoxicillin with Ion Trap MS<sup>n</sup> and Accurate Mass Determination by ESI TOF, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 16, 1670–1676.
- Nasseri, S., Borna, M. O., Esrafilı, A., Kalantary, R. R., Kakavandi, B. ve Sillanpää, M., 2018. Photocatalytic Degradation of Malathion Using Zn<sup>2+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Statistical Analysis and Optimization of Operating Parameters, Applied Physics A, 124,175.

- Nawrocki, J. ve Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The Efficiency and Mechanisms of Catalytic ozonation, Applied Catalysis B: Environmental, 99, 27–42.
- Nyamukamba, P., Tichagwa, L., Okoh, O. ve Petrik, L., 2018. Visible active gold/carbon co-doped titanium dioxide photocatalytic nanoparticles for the removal of dyes in water, Materials Science in Semiconductor Processing, 76, 25-30.
- Olama, N., Dehghani, M. ve Malakootian, M., 2018. The Removal of Amoxicillin From Aquatic Solutions Using the TiO<sub>2</sub>/UV-C Nanophotocatalytic Method Doped With Trivalent Iron, Applied Water Science, 8, 97.
- Oliveira, D. F. M., Batista, P. S., Muller Jr, P. S., Velani, V., França, M. D., de Souza, D. R. ve Machado, A. E. H., 2011. Evaluating The Effectiveness of Photocatalysts Based On Titanium Dioxide in the Degradation of the Dye Ponceau 4R, Dyes And Pigments, 92, 563-572.
- Olmez-Hanci, Ö. ve Arslan-Alaton, İ., 2013. Comparison of Sulfate and Hydroxyl Radical Based Advanced Oxidation of Phenol, Chemical Engineering Journal, 224, 10-16.
- Ono, Y., Rachia, T., Okuda, T., Yokouchi, M., Kamimoto, Y., Ono, H., Nakajima, A. ve Okada, K., 2011. An Aqueous Synthesis of Photocatalyst By Selective Dissolution of Titanium Oxide/Hydroxyapatite Composite, Ceramics International, 37, 1563-1568.
- Panda, d. ve Manickam, S., 2017. Recent Advancements In The Sonophotocatalysis (SPC) And Doped-Sonophotocatalysis (DSPC) for The Treatment of Recalcitrant Hazardous Organic Water Pollutants, Ultrasonics Sonochemistry, 36, 481-496.
- Pang, Y. L., Abdullah, A. Z. ve Bhatia, S., 2011. Review On Sonochemical Methods in The Presence Of Catalysts And Chemical Additives For Treatment Of Organic Pollutants In Wastewater, Desalination, 277, 1-3, 1-14.
- Panizza, M. ve Cerisola, G., 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, Chemical Reviews, 109, 6541–6569.
- Park, H., Kim, H., Moon, G. ve Choi, W., 2016. Photoinduced Charge Transfer Processes in Solar Photocatalysis Based on Modified TiO<sub>2</sub>, Energy & Environmental Science, 9, 411-433.
- Park, J. H., Kim, S. ve Bard, A. J., 2006. Novel Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays With High Aspect Ratios For Efficient Solar Water Splitting, Nano Letter, 6, 24–28.
- Patil, S. R., Akpan, U. G. ve Hameed, B. H., 2015. Photocatalytic Activity of Sol–Gel-Derived Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films For Reactive Orange 16 Degradation, Desalination and Water Treatment, 53, 3604–3614.
- Payormhorma, J., Chuangchotec, S. ve Laosiripojanaa, N., 2017. CTAB-Assisted Sol-Microwave Method For Fast Synthesis Of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts For Photocatalytic Conversion Of Glucose To Value-Added Sugars, Materials Research Bulletin, 95, 546–555.

- Pei, D. ve Luan, J., 2012. Development of Visible Light-Responsive Photocatalysts, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, 262831, 13.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Sheaf, K., Entezarig, M. H. ve Dionysioua, D. D., 2012. A review on The Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications, Applied Catalysis B: Environmental, 125, 331– 349.
- Pereira, J. H. O. S., Reis, A. C., Nunes, O. C., Borges, M. T., Vilar, V. J. P. ve Boaventura, R. A. R., 2014. Assessment of Solar Driven TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalysis Efficiency On Amoxicillin Degradation, Environmental Science and Pollution Research, 21,1292–1303.
- Perez-Sicairos, S., Corrales-Lopez, K. A., Hernandez-Calderon, O. M., Salazar-Gastelum, M. I. ve Felix-Navarro, R. M., 2016. Photochemical Degradation of Nitrobenzene by S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> Ions and UV Radiation, Revista Internacional De Contaminacion Ambiental, 32, 2, 227-236.
- Petroff, J. T., Nguyen, A. H., Porter, A. J., Morales, F. D., Kennedy, M. P., Weinstein, D., El Nazer, H. ve McCulla, R. D., 2017. Enhanced Photocatalytic Photocatalytic Dehalogenation of Aryl Halides By Combined Poly-P-Phenylene (PPP) and TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 335, 149-154.
- Phattarapattamawong, S., Kaiser, A. M., Saracevic, E., Schaar, H. P. ve Krampe, J., 2018. Optimization of Ozonation and Peroxone Process for Simultaneous Control of Micropollutants and Bromate In Wastewater, Water Science & Technology, 2, 404-411.
- Pirbazari, A. E., 2017. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Containing Phthalocyanine As A Visible Light Driven Photocatalyst For Degradation of Thionine Acetate in Synthetic Wastewater, Desalination and Water Treatment, 92, 52–159.
- Pirbazari, A.E., 2015. Sensitization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles With Cobalt Phthalocyanine: an Active Photocatalyst for Degradation of 4-Chlorophenol Under Visible Light, Procedia Materials Science, 11, 622 – 627.
- Polo, A. S., Itokazu, M. K. ve Iha, N. Y. M., 2004. Metal Complex Sensitizers In Dye-Sensitized Solar Cells, Coordination Chemistry Reviews, 248, 1343–1361.
- Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E. ve Osorio, F., 2010. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, Water. Air. Soil Pollut. 205, 187–204.
- Prasoporn, J., Chakkaphan, W., Wanichaya, M. ve Wisanu, P., 2018. Effect of Metal (Mn, Co, Zn, Ni) Doping on Structural, Optical and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Sonochemical Method, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18, 10, 7302-7309.

- Prieto-Rodriguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Puma, G. L. ve Malato, S., 2012. Treatment of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment Plants (WWTP) Effluents By Solar Photocatalysis Using Low TiO<sub>2</sub> Concentrations, Journal of Hazardous Materials, 211, 131–137.
- Priyanka, K. P., Sankararaman, S., Balakrishna, K. M. ve Varghese, T., 2017. Enhanced Visible Light Photocatalysis Using TiO<sub>2</sub>/Phthalocyanine Nanocomposites For The Degradation of Selected Industrial Dyes, Journal of Alloys and Compounds, 720, 541- 549.
- Qin, W., Song, Y., Dai, Y., Qiu, Q., Ren, M. ve Zeng, P., 2015. Treatment of Berberine Hydrochloride Pharmaceutical Wastewater By O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process, Environmental Earth Sciences, 73, 9, 4939–4946.
- Quadra, G. R., de Souza, H. O., dos Santos Costa, R. ve dos Santos Fernandez, M. A., 2016. Do Pharmaceuticals Reach And Affect The Aquatic Ecosystems in Brazil? A Critical Review Of Current Studies in A Developing Country, Environmental Science and Pollution Research, 24, 1200–1218.
- Quan, X., Cheng, Z., Chen, B. ve Zhu, X., 2013. Electrochemical Oxidation of Recalcitrant Organic Compounds in Biologically Treated Municipal Solid Waste Leachate in A Flow Reactor, Journal of Environmental Sciences, 25, 10, 2023-2030.
- Radosavljevic, K., Golubovic, A., Radisic, M., Mladenovic, A., Mijin, D. J. ve Petrovic, S. D., 2017. Amoxicillin Photodegradation By Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 23, 2, 187–195.
- Rastogi, A., Al-Abed, S. R. ve Dionysiou, D. D., 2009. Sulfate Radical-Based Ferrous–Peroxymonosulfate Oxidative System for PCBS Degradation In Aqueous and Sediment Systems, Applied. Catalysis. B Environmental, 85, 171–179.
- Reddy, K. S. K., Chen, Y. C., Wu, C. C., Hsu, C. W., Chang, Y. C., Chen, C. M. ve Yeh, C. Y., 2018. Cosensitization of Structurally Simple Porphyrin and Anthracene Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cells, ACS Applied Materials & Interfaces, 10, 2391-2399.
- Rivas, F. J., Beltrán, F., Gimeno, O., ve Carvalho, F. 2003. Fenton-Like Oxidation of Landfill Leachate, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 38, 371–379.
- Robinson, I., Junqua, G., Coillie, R. V., ve Thomas, O., 2007. Trends in The Detection of Pharmaceutical Products, And Their Impact And Mitigation in Water And Wastewater in North America, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387, 1143–1151.
- Rodriguez, H.B., Di Iorio, Y., Meichtry, J. M., Grela, M. A., Litter, M. I. ve San Roman, E., 2013. Evidence on Dye Clustering in The Sensitization of TiO<sub>2</sub> By Aluminum Phthalocyanine, Photochemical & Photobiological Sciences, 12, 11, 1984-1990.



- Ruliza, M. O., Agustina, T. E. ve Mohadi, R., 2018. Impregnation of Activated Carbon-TiO<sub>2</sub> Composite and Its Application in Photodegradation of Procion Red Synthetic Dye in Aqueous Medium, 2nd International Tropical Renewable Energy Conference (I-trec), 105, 012024, doi :10.1088/1755-1315/105/1/012024.
- Sakamoto, K. ve Okumura, E. O., 2009. Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines, Materials, 2, 1127-1179.
- Sakthivel. S., Shankar, M. V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D. W. ve Murugesan, V., 2004. Enhancement of Photocatalytic Activity By Metal Deposition: Characterization and Photonic Efficiency of Pt, Au and Pd Deposited on TiO<sub>2</sub> Catalyst, Water Research, 38, 3001–3008.
- Samatad, M. H., Ali, A. M. M., Taib, M. F. M., Hassan, O. H. ve Yahya, M. Z. A., 2016. Hubbard U Calculations on Optical Properties of 3d Transition Metal Oxide TiO<sub>2</sub>, Results in Physics, 6, 891-896.
- Sarkar, S., Makhil, A., Bora, T., Lakshman, K., Singha, A., Dutta, J. ve Pal, S. K., 2012. Hematoporphyrin–ZnO Nanohybrids: Twin Applications in Efficient Visible-Light Photocatalysis and Dye-Sensitized Solar Cells, ACS Applied Materials & Interfaces, 4, 7027–7035.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. ve Bahnemann, D. W., 2014. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials, Chemical Reviews, 114, 9919–9986.
- Segura, S. G. ve Brillas, E., 2017. Applied Photoelectrocatalysis on the Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 31, 1–35.
- Sevim, A. M., 2017. Synthesis And Characterization of Zn and Co Monocarboxyphthalocyanines And Investigation of Their Photocatalytic Efficiency As TiO<sub>2</sub> Composites, Journal of Organometallic Chemistry, 832, 18-26.
- Sevim, A. M., Arıkan, S., Özçeşmeci, I. ve Gül, A., 2013. Photophysical properties of anthracenylmethyloxycarbonylmethylsulfanyl-phthalocyanines, Synthetic Metals, 183, 1–7.
- Sevim, A. M., Yenilmez, H. Y., Aydemir, H., Koca, A. ve Bayır, Z. A., 2014. Synthesis Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of Novel Phthalocyanine Complexes of Manganese, Titanium and Indium, Electrochimica Acta, 137, 602–615.
- Shaban, M., Ashraf, A. M. ve Abukhadra, M. R., 2018. TiO<sub>2</sub> Nanoribbons/Carbon Nanotubes Composite With Enhanced Photocatalytic Activity; Fabrication, Characterization, and Application, Scientific Reports, 8, 781.
- Shahidi, D., Roy, R. ve Azzouz, A., 2015. Advances In Catalytic Oxidation of Organic Pollutants Prospects for Thorough Mineralization By Natural Clay Catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 174–175, 277–292.

- Shao, H. Y., Wu, M. H., Deng, F., Xu, G., Liu, N., Li, X. ve Tanga, L., 2018. Electron Beam Irradiation Induced Degradation Of Antidepressant Drug Fluoxetine In Water Matrices, Chemosphere, 90, 184-190.
- Shen, C., Wang, Y. J., Xu, J. H. ve Luo, G. S., 2012. Facile Synthesis And Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Supported On Porous Glass Beads, Chemical Engineering Journal, 209, 478-485.
- Souza, J. S., Pinheiro, M. V. B., Krambrock, K. ve Alves, V. A., 2016. Dye Degradation Mechanisms Using Nitrogen Doped and Copper(II) Phthalocyanine Tetracarboxylate Sensitized Titanate and TiO<sub>2</sub> Nanotubes, Journal of Physical Chemistry C, 120, 11561–11571.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P. ve Di Somma, I., 2015. Solar Photocatalysis: Materials, Reactors, Some Commercial, and Pre-industrialized Applications. A Comprehensive Approach, Applied Catalysis B: Environmental, 170–171, 90–123.
- Srikanth, B., Goutham, R., Narayan, R. B., Ramprasath, A., Gopinath, K. P. ve Sankaranarayanan, A. R., 2017. Recent Advancements in Supporting Materials For Immobilised Photocatalytic Applications in Waste Water Treatment, Journal of Environmental Management, 200, 60-78.
- Sriprom, P., Neramittagapong, S., Lin, C., Wantala, K., Neramittagapong, A. ve Grisdanurak, N., 2015. Optimizing Chemical Oxygen Demand Removal from Synthesized Wastewater Containing Lignin by Catalytic Wet-Air Oxidation Over CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, Journal of the Air & Waste Management Association, 65, 828–836.
- Stratton, G. R., Bellona, C. L., Dai, F., Holsen, T. M. ve Mededovic Thagard, S., 2015. Plasma-Based Water Treatment: Conception and Application of A New General Principle for Reactor Design, Chemical Engineering Journal, 273,543-550.
- Sudrajat, H. ve Babel, S., 2016. Rapid Photocatalytic Degradation of the Recalcitrant Dye Amaranth By Highly Active N-WO<sub>3</sub>, Environmental Chemistry Letters, 14, 2, 243-249.
- Sun, L., Klein, E. Y. ve Laxminarayan, R., 2012. Seasonality And Temporal Correlation Between Community Antibiotic Use And Resistance in The United States, Clinical Infectious Diseases, 55, 5, 687–694.
- Sun, W., Chen, J., Chen, L., Wang, J. ve Zhang, Y., 2016. Coupled Electron Beam Radiation And MBR Treatment of Textile Wastewater Containing Polyvinyl Alcohol, Chemosphere, 155, 57-61.
- Sun, X., Yang, L., Li, Q., Zhao, J., Li, X., Wang, X. ve Liu, H., 2014. Amino-Functionalized Magnetic Cellulose Nanocomposite As Adsorbent For Removal of Cr(VI): Synthesis And Adsorption Studies, Chemical Engineering Journal, 241, 175-183.

- Sütçüler, Y. A., Gezek, G, Mahmiani, Y. ve Sevim, A. M., 2018. Synthesis And Characterization of Novel Unsymmetrical Phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> Composites And Their Evaluation As Photocatalysts For Degradation of 4-Chlorophenol Under Visible Light, Turkish Journal of Chemistry, 42, 704-718.
- Szczepanik, B., 2017. Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Clay-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: A Review, Applied Clay Science, 141, 227-239.
- Tanaka, K., Capule, M. F. V. ve Hisanaga. T., 1991. Effect of Crystallinity of TiO<sub>2</sub> on Its Photocatalytic Action, Chemical Physics Letters, 187, 73–76.
- Tao, X., Ma, W., Li, J., Huang, Y., Zhao, J. ve Yu, J. C., 2003. Efficient Degradation of Organic Pollutants Mediated By Immobilized Iron Tetrasulfophthalocyanine Under Visible Light Irradiation, Chemical Communications, 1, 80-1.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. ve Stensel, H., 2003. Wastewater Engineering, New York: Metcalf & Eddy Inc.
- Teh, C. Y., Wu, T. Y. ve Juan, J. C., 2017. An Application of Ultrasound Technology in Synthesis of Titania-Based Photocatalyst for Degrading Pollutant, Chemical Engineering Journal, 317, 586–612.
- Tony, M. A., Purcell P. J. ve Zhao, Y., 2012. Oil Refinery Wastewater Treatment Using Physicochemical, Fenton and Photo-Fenton Oxidation Processes, Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering, 47, 435–440.
- Trovo´A. G., Nogueira, R. F. P., Aguera, A., Fernandez-Alba, A. R. ve Malato, S., 2011. Degradation Of The Antibiotic Amoxicillin By Photo-Fenton Process-Chemical And Toxicological Assessment, Water Research, 45, 1394-1402.
- Turner, M., Golovko, V. B. ve Vaughan, O. P. H., 2008. Selective Oxidation With Dioxygen By Gold Nanoparticle Catalysts Derived From 55-Atom Clusters, Nature, 454, 981–983.
- Valari, M., Antoniadis, A., Mantzavinos, D. ve Poullos, I., 2015. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) Over Titania Suspensions, Catalysis Today, 252, 190–194.
- Vallejo, W., Diaz-Urbe, C. ve Cantillo, A., 2015. Methylene Blue Photocatalytic Degradation Under Visible Irradiation on TiO<sub>2</sub> Thin Films Sensitized With Cu and Zn Tetracarboxy- Phthalocyanines, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 299, 80–86.
- Vargas, E., Vargas, R. ve Núñez, O., 2014. A TiO<sub>2</sub> Surface Modified With Copper(II) Phthalocyanine-Tetrasulfonicacid Tetrasodium Salt As A Catalyst During Photoinduced Dichlorvosmineralization By Visible Solar Light, Applied Catalysis B: Environmental, 156–157, 8–14.

- Venkataswamy, P., Jampaiah, D., Kandjani, A. E., Sabri, I. M. ve Reddy, R. M., 2018. Transition (Mn, Fe) and rare earth (La, Pr) Metal Doped Ceria Solid Solutions For High Performance Photocatalysis: Effect of Metal Doping on Catalytic Activity, Research on Chemical Intermediates, 44, 4, 2523–2543.
- Vignesh, K., Rajarajan, M. ve Suganthi, A., 2014. Photocatalytic Degradation of Erythromycin Under Visible Light By Zinc Phthalocyanine-Modified Titania Nanoparticles, Materials Science in Semiconductor Processing, 23, 98–103.
- Waldmann, S. ve Paz, Y., 2016. Away From TiO<sub>2</sub>: A Critical Minireview on the Developing of New Photocatalysts for Degradation of Contaminants in Water, Materials Science in Semiconductor Processing, 42, 72–80.
- Wan, Y.Q., Xu, A. N., Dong, C. F., He, C., Xiao, K., Tian, Y. W. ve Li, X. G., 2018. Co/Mn Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays For Enhanced Photoelectrochemical Properties: Experimental And DFT Investigations, Journal Of Materials Science, 53, 14, 9988-10000.
- Wang, N., Zhu, L., Deng, K., She, Y., Yu, Y. ve Tang, H., 2010. Visible Light Photocatalytic Reduction of Cr(VI) On TiO<sub>2</sub> in Situ Modified With Small Molecular Weight Organic Acids, Applied Catalysis B: Environmental, 95, 400–407.
- Wang, Y. H. ve Chen, K. C., 2014. Removal of Disinfection by-Products from Contaminated Water Using A Synthetic Goethite Catalyst Via Catalytic Ozonation and A Biofiltration System, International Journal of Environmental Research and Public Health, 11, 9, 9325-44.
- Wang, Y., Gao, Y., Chen, L. ve Zhang, H., 2015. Goethite as an Efficient Heterogeneous Fenton Catalyst for the Degradation of Methyl Orange, Catalysis Today, 252, 107-112.
- Wang, Y., Jiang, L. ve Feng, C., 2014(a). Visible-Light Simultaneous Photocatalysis of Methyl Orange And Cr(VI) in Water By Rare Earth Modified Titanium Dioxide, Desalination and Water Treatment, 52, 4802–4809.
- Wang, Y., Jiang, Z-H. ve Yang, F-J., 2005. Preparation And Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Derived From Hydrolysis Condensation With TX-100 As Template, Materials Science and Engineering: B, 128, 1-3, 229-233.
- Wang, Z., Chen, H., Tang, P., Mao, W., Zhang, F., Qian, G. ve Fan, X., 2006. Hydrothermal In Situ Preparation of the Copper Phthalocyanine Tetrasulfonate Modified Titanium Dioxide Photocatalyst, Colloids and Surfaces A, 289, 207–211.
- Watts, R. J. ve Teel, A. L., 2005. Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Propagations–CHP) for in Situ Soil and Groundwater Remediation, Journal of Environmental Engineering, 131, 4.
- Wen, G., Xu, X. Q., Zhu, H., Huang, T. L. ve Ma, J., 2017. Inactivation of Four Genera of Dominant Fungal Spores In Groundwater Using UV and UV/PMS: Efficiency and Mechanisms, Chemical Engineering Journal, 328, 619-628.

- Wols, B. ve Hofman-Caris, C., 2012. Review of Photochemical Reaction Constants of Organic Micropollutants Required for UV Advanced Oxidation Processes In Water, Water Research, 46, 2815–2827.
- World Health Organization (WHO), 1996. Trace Elements in Human Nutrition And Health, Geneva.
- Wu, F. J., Liu, W., Qiu, J. L., Li, J. Z., Zhou, W. Y., Fang, Y. P., Zhang, S. T. ve Li, X., 2015. Enhanced Photocatalytic Degradation and Adsorption of Methylene Blue Via TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Supported on Graphene-Like Bamboo Charcoal, Applied Surface Science, 358, 425-435.
- Wu, J., Zhang, H. ve Qiu, J. J., 2012. Degradation Of Acid Orange 7 in Aqueous Solution By A Novel Electro/Fe<sup>2+</sup>/Peroxydisulfate Process, Journal Hazardous Materials, 215, 138-145.
- Wu, M-C., Wu, P-Y., Lin, T-H. ve Lin, T-F., 2018(a). Photocatalytic Performance of Cu-Doped TiO<sub>2</sub> Nanofibers Treated By The Hydrothermal Synthesis And Air-Thermal Treatment, Applied Surface Science, 430, 390-398.
- Wu, S. W., Wu, J. L., Jia, S. Y., Chang, Q. W., Ren, H. T. ve Liu, Y., 2013. Cobalt(II) Phthalocyanine-Sensitized Hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Hierarchical Nanostructures: Fabrication and Enhanced Photocatalytic Properties, Applied Surface Science, 287, 389– 396.
- Wu, W., Zhang, L., Zhai, X., Liang, C. ve Yu, K., 2018. Preparation and Photocatalytic Activity Analysis of Nanometer TiO<sub>2</sub> Modified By Surfactant, Nanomaterials and Nanotechnology, 8, 1–8.
- Wysocka, I., Kowalska, E., Trzcinski, K., Lapinski, M., Nowaczyk, G. ve Zielinska-Jurek, A., 2018. UV-Vis-Induced Degradation of Phenol over Magnetic Photocatalysts Modified with Pt, Pd, Cu and Au Nanoparticles, Nanomaterials, 8, 1, 28.
- Xiang, Y., Fang, j. ve Shang, C., 2016. Kinetics and Pathways of Ibuprofen Degradation By the UV/Chlorine Advanced Oxidation Process, Water Research, 90, 301-308.
- Xu, M., Fang, L., Ding, S ve Lin, C., 2017. Continuous Measurement of Total Organic Carbon Based on Supercritical Water Oxidation, Desalination and Water Treatment, 99, 309–314.
- Yan, W., Chen, Q., Meng, X. ve Wang, B., 2017. Multicycle Photocatalytic Reduction of Cr(VI) Over Transparent PVA/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Films Under Visible Light, Science China Materials, 60, 5, 449–460.
- Yang, Y., Pignatello, J. J., Ma, J. ve Mitch, W. A., 2016. Effect of Matrix Components on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>(2-)</sup> Advanced Oxidation Processes for Trace Organic Degradation in Reverse Osmosis Brines From Municipal Wastewater Reuse Facilities, Water Research, 1, 89, 192-200.

- Yao, W., Ur Rehmani, S. W., Wang, H., Yang, H., Yu, G. ve Wang, Y., 2018. Pilot-Scale Evaluation of Micropollutant Abatements by Conventional Ozonation, UV/O<sub>3</sub>, and an Electro-Peroxone Process, Water Research, 138, 106-117.
- Yi, W. G., Lo, K. V. ve Mavinic, D. S., 2014. Effects of Microwave, Ultrasonic and Enzymatic Treatment on Chemical And Physical Properties of Waste-Activated Sludge, Journal Of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 49, 2, 203-209.
- Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., Baros, F., Vanderesse, R., Hamieh, T., Toufaily, J., Frochot, C., Carmes, T. R. ve Acherar, S., 2018. Dye-Sensitized Nanoparticles For Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies With TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fullerene And Graphene For Water Purification, Dyes and Pigments, 159, 49-71.
- Yuenyongsuwan, J., Nithiyakorn, N., Sabkird, P., O'Rear, E. A. ve Pongprayoon, T., 2018. Surfactant Effect on Phase-Controlled Synthesis and Photocatalyst Property of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, 214, 330-336.
- Zhang, L., Cheng, X. L., Liu, Y., Liang, M., Dong, H., Lv, B., Yang, W., Luo, Z. ve Tang, M., 2014. Identification of the Related Substances in Ampicillin Capsule by Rapid Resolution Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry, Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2014, 397492.
- Zhang, Q., Gao, L. ve Guo, J., 2000. Effects of Calcination on the photocatalytic Properties of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by TiCl<sub>4</sub> Hydrolysis, Applied Catalysis B: Environmental, 26, 207-215.
- Zhang, R., Sun, P., Boyer, T. H. , Zhao, L. ve Huang, C. H., 2015. Degradation of Pharmaceuticals and Metabolite In Synthetic Human Urine by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV/PDS, Environmental Science & Technology, 3, 49, 5, 3056-66.
- Zhao, D., Gao, X., Wu, C., Xie, R., Feng, S. ve Chen, C., 2016. Facile Preparation of Amino Functionalized Graphene Oxide Decorated With Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles For The Adsorption of Cr(VI), Applied Surface Science, 384, 1-9.
- Zhiyu, W., Haifeng, C., Peisong, T., Weiping, M., Fuan, Z., Guodong, Q. ve Xianping, F., 2006. Hydrothermal In Situ Preparation of tthe Copper Phthalocyanine Tetrasulfonate Modified Titanium Dioxide Photocatalyst, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 289, 207-211.
- Zhong, J. B., Li, J. Z., Fen, F. M., Huang, S. T. ve Zeng, J., 2013. CTAB-Assisted Fabrication of TiO<sub>2</sub> With Improved Photocatalytic Performance, Materials Letters, 100, 195-197.
- Zhong, X., Cui, C. ve Yu, S., 2018. Identification of Oxidation Intermediates in Humic Acid Oxidation, The Journal of the International Ozone Association, 40, 2.
- Zhou, B. H., Yang, S. L., Wu, W., Sun, L. L., Lei, M., Pan, J. ve Xiong, X., 2014. Self-assemble SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Porous Nanowire-Nanosheet Heterostructures For Enhanced Photocatalytic Property, Crystengcomm, 16, 47, 10863-10869.

- Zhou, L., Cao, H., Descorme, C. ve Xie, Y., 2018. Phenolic Compounds Removal by Wet Air Oxidation Based Processes, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 12, 1.
- Zhou, P. P., Le, Z. G., Xie, Y., Fang, J. ve Xu, J. W., 2017. Studies on Facile Synthesis and Properties of Mesoporous CdS/TiO<sub>2</sub> Composite For Photocatalysis Applications, Journal of Alloys and Compounds, 692, 170-177.
- Zhou, R. X. ve Guzman, M. I., 2016. Photocatalytic Reduction of Fumarate to Succinate on ZnS Mineral Surfaces, Journal of Physical Chemistry C, 120, 13, 7349-7357.
- Zhu, Y., Wu, M., Gao, N., Chu, W., Li, K. ve Chen, S., 2018. Degradation of Phenacetin By The UV/Chlorine Advanced Oxidation Process: Kinetics, Pathways, and Toxicity Evaluation, Chemical Engineering Journal, 335, 520-529.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J. ve Yu, G., 2011. Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluorooctanoate Using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Bi Anode, Environmental Science & Technology, 45, 7, 2973-2979.

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini 2003 yılında Trabzon Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2006 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı. Eğitiminin iki yılını tamamladıktan sonra 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. 2011 yılında Kimya Bölümü 2.'liği ve Fen Fakültesi 3.'lüğü ile bitirerek kimyager unvanı aldı. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine hak kazandı. 2014 yılında Yüksek Lisans Eğitimini tamamladıktan sonra hem aynı Anabilim dalında doktora programına hem de Ankara Üniversitesi Multidisipliner Adli Bilimler Enstitüsü Kriminalistik programında doktora programına eş zamanlı başladı. Şu an Kriminalistik doktora programı tez dönemi öğrencisidir. Yabancı dili İngilizce olup, evlidir.