



***RUMEX CRISPUS* L. (EVELİK) BİTKİSİNDEN
HAZIRLANAN AZOT KATKILI KARBON KUANTUM
NOKTALARLA (N-CQDS) DEKORE EDİLEN TiO₂ VE
ZnO HETEROEKKLEMLERİNİN MOR ÖTESİ VE
GÖRÜNÜR BÖLGEDE FOTOKATALİTİK İLAÇ
OKSİDASYONUNDA PERFORMANSLARI
NIN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Melike KARACA

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Doktora Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

2023

(Her hakkı saklıdır.)

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

***RUMEX CRISPUS* L. (EVELİK) BİTKİSİNDEN HAZIRLANAN AZOT KATKILI
KARBON KUANTUM NOKTALARLA (N-CQDS) DEKORE EDİLEN TiO₂ VE ZnO
HETEROEKKLEMLERİNİN MOR ÖTESİ VE GÖRÜNÜR BÖLGEDE
FOTOKATALİTİK İLAÇ OKSİDASYONUNDA PERFORMANSLARININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

(Evaluation of the Performance of TiO₂ and ZnO Heterojunctions Decorated with Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots (N-CQDs) Prepared from *Rumex Crispus* L. (evelik) Plant in Photocatalytic Pharmaceutical Oxidation in the Ultraviolet and Visible Regions)

DOKTORA TEZİ

Melike KARACA

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Erzurum
Aralık, 2023

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**RUMEX CRISPUS L. (EVELİK) BİTKİSİNDEN HAZIRLANAN AZOT KATKILI
KARBON KUANTUM NOKTALARLA (N-CQDS) DEKORE EDİLEN TiO₂ VE ZnO
HETEROEKLEMLERİNİN MOR ÖTESİ VE GÖRÜNÜR BÖLGEDE FOTOKATALİTİK
İLAÇ OKSİDASYONUNDA PERFORMANSLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

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

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

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

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı ıslak imzalıdır

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

Proje No: FDK-2021-9201

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında sunulan “Rumex Crispus L. (evelik) bitkisinden hazırlanan azot katkılı karbon kuantum noktalarla (N-CQDs) dekore edilen TiO₂ ve ZnO heteroeklemlerinin mor ötesi ve görünür bölgede fotokatalitik ilaç oksidasyonunda performanslarının değerlendirilmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	4	30
Kuramsal Temeller	9	30
Materyal ve Yöntem	11	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	6	20
Sonuç ve Öneriler	3	20
Tezin Geneli	9	25

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

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

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Melike KARACA	Prof. Dr. Semra KARACA
29.12.2023	29.12.2023
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

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

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

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

TEŞEKKÜR

Bu doktora çalışması Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2021-9201 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir. Doktora eğitimim sırasında sağladığı maddi destek için TÜBİTAK BİDEB (2211C) ve YÖK 100/2000 doktora burs programı ile sağladığı maddi destekten dolayı YÖK'e teşekkürlerimi sunarım.

‘Vatanını en çok seven görevini en iyi yapandır" ilkesine bağlı kalarak yürüdüğüm bu yolda elimden gelenin en iyisini yapmaya gayret ettim. Bu yolculuğumda yanımda olan birçok kişiye minnettarlığımı ifade etmek isterim. İlk olarak, yüksek lisans programına başladığım andan itibaren her konuda destek olan ve tez sürecimde rehberlik eden Prof. Dr. Semra KARACA'ya sonsuz şükranlarımı sunarım. Bu tez sürecinde, değerli rehberliği, bilgi birikimi ve sürekli motivasyonu benim için gerçek bir ilham kaynağı oldu. Doktora tezim sürecindeki rehberliği ve katkıları için tez izleme komitemdeki Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN ve Prof. Dr. Elif ÇADIRCI'ya, zaman zaman bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Prof. Dr. Önder METİN'e, tezimde kullandığım bodipy tipi boyayı (Bdp) sentezleyen Prof. Dr. Esra TANRIVERDİ EÇİK'e, kullandığım bitki ile ilgili detaylı bilgileri, değerli önerileri ve bilgi birikimi ile sağladığı katkılar için Doç. Dr. Songül KARAKAYA'ya, tez savuma sınav jürimde yer alan Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e, Doç. Dr. Metin Açıkyıldız'a, çalışmalarım sırasında sağladığı destek ve rehberlik için Doç. Dr. Özkan AÇIŞLI'ya içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum kuzenim Dr. Canan KARACA'ya ve Dr. Zafer EROĞLU'na, her alanda bana destek olan çok değerli laboratuvar arkadaşlarım Dr. Solomon BEZZABAH KASSA, Dr. Diren KILIÇ, Yılmaz ATEŞ, Dr. Emrah POLAT ve Dr. Rüstem EBİRİ'ye çok teşekkür ederim. Sizlerle birlikte çalışmak, fikir alışverişi yapmak ve bilgi paylaşmak, tez sürecimde büyük bir destek ve motivasyon kaynağı oldu.

Bu aşamaya gelmemde fedakârlıklarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, teşvik eden annem Münevver KARACA ve rahmetli babam Hasan KARACA'ya, abilerim Naci KARACA ve Mehmet KARACA' ya, ve kardeşim Yılmaz KARACA'ya minnettarım. Sizin sevgi dolu desteğiniz ve güçlü aile bağlarınız beni her zaman ileriye taşıdı. Derin bir minnettarlıkla teşekkür ederim.

Melike KARACA

ÖZET

DOKTORA TEZİ

***RUMEX CRISPUS* L. (EVELİK) BİTKİSİNDEN HAZIRLANAN AZOT KATKILI KARBON KUANTUM NOKTALARLA (*N*-CQDS) DEKORE EDİLEN TiO₂ VE ZnO HETEROEKLEMLERİNİN MOR ÖTESİ VE GÖRÜNÜR BÖLGEDE FOTOKATALİTİK İLAÇ OKSİDASYONUNDA PERFORMANSLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ** **Melike KARACA**

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Amaç: Bu çalışmada, Erzurum bölgesinde bol miktarda yetişen *Rumex crispus* L. bitkisinden hidrotermal yöntemle azot doplanmış karbon kuantum noktalar (*N*-CQDs) sentezlendi. Daha sonra güçlü spektral ve elektronik özelliklere sahip *N*-CQDs ve mükemmel kromik özelliklere sahip mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp) boyası TiO₂ ve ZnO'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak amacıyla bu yarı iletkenlerle bir araya getirildi ve *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/ZnO ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp heteroeklem yapıları oluşturuldu. Sentezlenen katalizörlerin UVA ve görünür bölge ışınları altında ilaç gideriminde gösterdikleri fotokatalitik aktivite değerlendirildi.

Yöntem: Sentezlenen katalizörlerin yapısı XRD, TEM, SEM/EDS, XPS, BET ve FTIR gibi yöntemlerle analiz edilirken, optik özellikleri UV-Vis ve fotoluminesans (PL) spektroskopisi ile değerlendirildi. Sentezlenen katalizörlerle antibiyotik sınıfından seçilen Tetrasiklin (TC) ve Siproflaksazin (SİP) gibi antibiyotiklerin fotooksidasyon yöntemiyle giderimi sistematik olarak incelendi. İlaç giderim etkinliği üzerine UVA ve görünür bölge ışın kaynağı, katalizör ve ilaç konsantrasyonu, pH, inhibitör etkisi ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. *N*-CQDs/ZnO katalizörü ile görünür ışık altında yapılan fotokataliz deneyleri persülfat (PS) anyonları eşliğinde gerçekleştirildi.

Bulgular: Katalizörlerin karakterizasyonundan, hidrotermal yöntemle 10nm altında partikül boyutuna sahip *N*-CQDs nanopartiküllerinin sentezinin ve TiO₂ ve ZnO yüzeyine immobilizasyonunun başarıyla gerçekleştiği S-şema ve Tip I heteroeklem yapıların oluştuğu anlaşıldı. Fotokataliz deneylerinden, sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik etkinliklerinin kendilerini oluşturan bileşenlere göre daha yüksek olduğu bulundu. *N*-CQDs/TiO₂ fotokatalizörü ile UVA ışını altında yapılan deneylerde %97,73 TC giderildi. *N*-CQDs/TiO₂ katalizörüyle UVA ışınları altında SİP gideriminin 79,82 oranında gerçekleştiği, bu oranın *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü kullanıldığında %93,16'ya yükseldiği görüldü. Aynı deneyler görünür bölge ışınları altında yapıldığında SİP giderim etkinlikleri sırasıyla %69,96 ve %88,48 olarak gerçekleşti. Her iki ışın kaynağı altında yapılan deneylerde artan fotokatalitik etkinlikte S-şema heteroeklem yapının yanında foto indüklenen reaktif oksidan türü (ROS) olarak singlet oksijenin (¹O₂) katkısı ortaya koyuldu. *N*-CQDs/ZnO ile UVA ışınları altında yapılan fotokataliz deneylerinde %80,63 oranında TC gideriminin gerçekleştiği, aynı deneylerin persülfat iyonları (PS) eşliğinde görünür bölge ışın kaynağı altında yapılan deneylerde giderim etkinliğinin %88,6'e ulaştığı görüldü ve TC degradasyonunda sülfat radikallerinin oynadığı rol anlaşıldı.

Sonuç: Bitkisel kaynaklı *N*-CQDs nanopartiküllerinin ve Bdp molekülünün TiO₂ ve ZnO yarı iletkenlerinin fotokatalitik aktivitelerini artırmada gösterdiği başarılı performans ortaya koyuldu. Katalizör sentezinde doğal bitki kaynağının kullanılması, sürdürülebilir ekonomiye fayda sağladığı gibi, çevre dostu bir yaklaşım olarak bu tip katalizörlerin TC ve SİP benzeri organik kirleticilerin gideriminde başarıyla kullanılacağı anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Evelik(*Rumex crispus* L.), Tetrasiklin, Siprofloksazin, Fotokataliz, *N*-CQDs, TiO₂, ZnO, hidrotermal, S-şema heteroeklem, Tip I heteroeklem Bodipy, singlet oksijen

Aralık 2023, 212 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

EVALUATION OF THE PERFORMANCE OF TiO₂ AND ZnO HETEROJUNCTIONS DECORATED WITH NITROGEN-DOPED CARBON QUANTUM DOTS (N-CQDs) PREPARED FROM *RUMEX CRISPUS* L. (EVELIK) PLANT IN PHOTOCATALYTIC PHARMACEUTICAL OXIDATION IN THE ULTRAVIOLET AND VISIBLE REGIONS

Melike KARACA

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

Purpose: This study used the hydrothermal approach to synthesis nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) from the *Rumex crispus* L. plant, which is widely distributed in the Erzurum region. Then, to boost the photocatalytic activity of TiO₂ and ZnO, N-CQDs with strong spectral and electronic properties and meso-thiophene iodo BODIPY (Bdp) dye with good chromic properties were combined with these semiconductors to create N-CQDs/TiO₂, N-CQDs/ZnO, and N-CQDs/TiO₂/Bdp heterojunction structures. The produced catalysts' capacity to remove pharmaceuticals under UVA and visible light was assessed by photocatalysis.

Method: The optical characteristics of the synthesized catalysts were assessed using UV-Vis and photoluminescence (PL) spectroscopy, while their structural analysis was conducted using techniques like XRD, TEM, SEM/EDS, XPS, BET, and FTIR. A thorough analysis was conducted on the elimination of specific antibiotics from the antibiotic class, such as Tetracycline (TC) and Ciprofloxacin (SIP), using the photooxidation approach and manufactured catalysts. On the effectiveness of drug removal, the effects of variables such the source of UVA and visible light, the catalyst and drug concentration, pH, the inhibitor effect, and reaction time were investigated. Persulfate (PS) anions were present during photocatalysis tests using N-CQDs/ZnO catalyst that were conducted in visible light. It was observed that the SIP removal rate under UVA irradiation was achieved at a rate of 79.82% with the N-CQDs/TiO₂ catalyst, and this rate increased to 93.16% when the N-CQDs/TiO₂/Bdp catalyst was used. When the same experiments were performed under visible light, the SIP removal efficiencies were 69.96% and 88.48%, respectively. The role of the S-scheme heterojunction structure and singlet oxygen (¹O₂) as a photo-induced reactive oxidant species (ROS) in enhancing photocatalytic activity was demonstrated in research carried out under both light sources. It was observed that 80.63% of TC was removed in the photocatalysis experiments using N-CQDs/ZnO under UVA irradiation. The removal efficiency reached 88.6% in the experiments using a visible light beam source along with persulfate ions (PS), and the role of sulfate radicals in TC degradation was understood.

Findings: From the characterization of the catalysts, it was understood that the synthesis of N-CQDs nanoparticles with particle sizes below 10nm by the hydrothermal method and their immobilization to the TiO₂ and ZnO surface were successfully achieved and S-scheme and Type I heterojunction structures were formed. From photocatalysis experiments, it was found that the photocatalytic activities of the synthesized catalysts were higher than the components that make them up. In UVA light-experimental conditions, 97.73% of TC was eliminated using N-CQDs/TiO₂ photocatalyst. Using the same catalyst, 79.82% of TC was eliminated under UVA light; this rate rose to 93.16% when N-CQDs/TiO₂/Bdp catalyst was employed.

Conclusion: The successful performance of plant-derived N-CQDs nanoparticles and Bdp molecule in increasing the photocatalytic activities of TiO₂ and ZnO semiconductors was revealed. It has been understood that using natural plant resources in catalyst synthesis not only benefits the sustainable economy, but also as an environmentally friendly approach, this type of catalysts will be used successfully in the removal of organic pollutants such as TC and SIP.

Keywords: Evelik(*Rumex crispus* L.), Tetracycline, Ciprofloxacin, Photocatalysis, N-CQDs, TiO₂, ZnO, hydrothermal, S-scheme heterojunction, Type I heterojunction, Bodipy, Singlet oxygen

December 2023, 212 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	10
Atık Su Arıtımının Önemi.....	10
Farmasötikler Bileşikler	11
Antibiyotikler Hakkında Genel Bilgiler	13
Antibiyotiklerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	15
Antibiyotiklerin çevre üzerine etkileri	15
Yeraltı sularında antibiyotikler	17
Tetrasiklin grubu antibiyotikler.....	17
Siprofloksasin.....	20
Siprofloksasin degradasyon mekanizması	21
Antibiyotiklerin Atıksulardan Giderilme Yöntemleri	22
Oksidasyon Prosesleri	23
Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri.....	26
Ozon	26
Ozon/Ultraviyole prosesi (O ₃ /UV	26
Ozon/Ultraviyole /Hidrojen peroksit prosesi (O ₃ /UV/H ₂ O ₂).....	27
Alkali ortamda ozonlama (Yüksek pH da ozonlama)	27
Ozonlama/Hidrojen peroksit (O ₃ / H ₂ O ₂).....	27
Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri.....	28
Katalizör.....	28
Heterojen katalizörler.....	29

Homojen katalizörler.....	30
Destekli katalizörler	30
Kataliz	31
Kompozit fotokatalizör oluşturma (Heteroeklem fotokatalizörler)	32
Geleneksel sıvı fazlı Z şema fotokatalitik sistemi.....	35
Tamamen katı hal Z şema fotokatalitik sistemi	35
Organik Nanopartiküller	41
İnorganik Nanopartiküller.....	42
Karbon Bazlı Nanoparçacıklar	43
Kuantum noktalar.....	43
Kuantum Noktanın Yapısı	45
Karbon kuantum noktalar.....	46
Karbon kuantum noktaların özellikleri	47
Karbon kuantum noktaların tanımlanması	47
Karbon kuantum noktaların üretim yöntemleri.....	48
Yukarıdan aşağı yaklaşımlar	49
Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar	50
ZnO'nun Özellikleri ve Yapısı.....	52
TiO ₂ 'nin genel kullanımı, özellikleri ve fotokatalitik etkinliklerinin geliştirilmesi	53
BODIPY	56
mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp)	58
BODIPY'lerin kullanım alanları	58
Floresan Moleküllerin Nano Yapılar Üzerine Yerleştirilmesi ve Elektron Transferi.....	59
Bitkiler tarafından nanopartiküllerin biyosentezi.....	60
<i>Rumex crispus L.</i>	61
Bitkinin tanımı ve yayılışı.....	61
Botanik bilgiler	62
Polygonaceae familyası.....	62
<i>Rumex L. Cinsi</i>	62
<i>Rumex crispus L.</i>	63
<i>Rumex L. türleri</i> üzerinde yapılan fitokimyasal çalışmalar	64
KAYNAK ÖZETLERİ.....	67
MATERYAL ve METOT	79
Kullanılan Kimyasalların Özellikleri	79
Kullanılan Yardımcı Cihazlar	80

Bitkisel Materyal	80
Katalizörlerin Sentezi.....	80
<i>N</i> -CQDs, TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp katalizörlerinin sentezi	83
Mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp)'in sentezi	84
ZnO Sentezi.....	87
Katalizörlerin Karakterizasyonu	89
Fotokatalitik Tetrasiklin (TC) ve Siprofloksasin degradasyon deneyleri	90
Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler	91
X-ışınları kırınımı (XRD)	94
X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS)	96
Morfolojik Analiz.....	97
Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi (SEMEDX)	97
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	99
Yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin tayini (Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu-BET)	99
Fotoluminesans (PL) Spektrofotometre	102
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	103
<i>N</i> -CQDs, TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp katalizörlerinin Karakterizasyonları	103
XRD Analizi	103
TEM ve SEM/EDS Analizi.....	105
XPS Analizi.....	109
FT-IR Analizi	112
BET Analizi	114
Sentezlenen katalizörlerin optik analizi	115
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bddp Katalizörleri ile Fotokatalitik İlaç Oksidasyonu.....	118
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ile yapılan fotokatalitik TC fotooksidasyon deneyleri.....	118
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanofotokatalizörü eşliğinde tetrasiklinin fotokatalitik giderimi üzerine deneysel parametrelerin etkisi	122
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ konsantrasyonunun etkisi	122
TC konsantrasyonunun etkisi.....	123
Çözelti başlangıç pH'ının TC giderimi üzerine etkisi.....	124
Bant dizilimleri.....	125
İnhibitör etkisi ve fotooksidasyon mekanizması.....	128

<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp katalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle sulu çözeltilerden SİP gideriminin incelenmesi	131
<i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp katalizörü eşliğinde fotokatalitik SİP oksidasyonuna deneysel parametrelerin etkisi.....	131
SİP giderim etkinliğine <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp ve SİP konsantrasyonunun etkisi	133
Farklı oksidasyon prosesleriyle SİP gideriminin karşılaştırması	135
<i>N</i> -CQDs/ZnO Nanokompoziti ile Yapılan Fotokataliz Deneyleri	143
<i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanokompozitlerinin karakterizasyonları	143
XPS Analizi.....	149
Katalizörlerin Optik Analizi.....	151
<i>N</i> -CQDs/ZnO Katalizörü Eşliğinde Fotokatalitik Prosesle Sulu Çözeltilerden Tetrasiklin (TC) Giderimi	153
Katalizör konsantrasyonunun etkisi	153
TC başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	154
Çözelti Başlangıç pH'ının TC giderimi üzerine etkisi	155
Farklı proseslerin TC giderim etkinliğine katkısı	157
ÖZGEÇMİŞ.....	191

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Türkiye'nin Su Kaynakları Potansiyeli	10
Tablo 2. Antibiyotikler İçin Dedeksiyon Limitleri	16
Tablo 3. Atıksu Akımı Aşağısındaki ve Yukarısındaki, Nehirden Alınan Örneklerdeki Antibiyotik Konsantrasyonları	16
Tablo 4. Nehirden Alınan Numunelerdeki Antibiyotik Konsantrasyonlarını	17
Tablo 5. Organik ve Endüstriyel Atık Su Arıtım Yöntemleri	23
Tablo 6. Bazı Önemli Oksitleyici Ajanların Oksidasyon Potansiyeli	24
Tablo 7. İleri Oksidasyon Prosesleri	24
Tablo 8. İleri Oksidasyon Prosesleri ve Reaksiyon Mekanizması	25
Tablo 9. Nanomalzeme Türleri	40
Tablo 11. Kullanılan Kimyasallar	79
Tablo 12. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi	80
Tablo 13. Tetrasiklinin ve Siprofloksasin Yapısı ve Karakterizasyonu	89
Tablo 14. Sentezlendiği Haliyle Numunelerin Yapısal Özellikleri	115
Tablo 15. Tetrasiklinin Sudaki Fotokatalitik Oksidasyonunda Çeşitli Katalizörlerin Karşılaştırılması	131
Tablo 16. Sentezlenen örneklerin yapısal özellikleri	149

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları	12
Şekil 2. Türkiye’de ilaç gruplarına göre tüketim verileri	13
Şekil 3. İlaç kalıntılarının çevreye yayılma profili.....	15
Şekil 4. Tetrasiklinin (TC) yapısı	19
Şekil 5. Siprofloksazin molekül yapısı.....	20
Şekil 6. Siprofloksazinin yapısal bozunumu	22
Şekil 7. Farmasötik arıtımında kullanılan ileri arıtım prosesleri dağılımı	25
Şekil 8. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime mekanizması koordinatı	29
Şekil 9. Yarı iletken ara yüzlerin bant hizalanmaları	33
Şekil 10. Geleneksel sıvı fazlı Z şema fotokatalitik sistemi.....	35
Şekil 11. Tamamen katı hal Z şema fotokatalitik sistemi	36
Şekil 12. Doğrudan Z şema fotokatalitik sistemi	36
Şekil 13. S-Şema fotokatalitik sistemi	37
Şekil 14. Nanomalzemelerin boyutlarının karşılaştırması	39
Şekil 15. Nanomalzemelerin Sınıflandırılması (a) 0B küreler ve küme halindeki yapılar, (b) 1B nanoyapılar, teller ve çubuklar, (c) 2B filmler, plakalar ve ağlar, (d) 3B nanomalzemeler	40
Şekil 16. Boyut küçüldükçe yüzey/hacim oranının arttığını gösteren çizim.....	41
Şekil 17. Organik nanopartiküller: a) Dendrimeryler, b) Liposomlar ve c) miseller.....	42
Şekil 18. UV-görünür nanometre dalga boyu skalası.....	44
Şekil 19. Kuantum noktaların UV ışığı görünümü-parçacık boyutu ilişkisi.....	44
Şekil 20. Sistem boyutunun azalması ile durumların şematik yoğunluğu. Elektronun hareketi boyutsal olarak kısıtlandığında, iletim (Ec) ve değerlik bandı (Ev) örtüşen alt bantlara ayrılarak müteselsilen dar hale gelir	46
Şekil 21. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya doğru yaklaşımının şematik görünümü ...	48
Şekil 22. Sentez çeşitlerinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 23. ZnO ait (a) Rock salt (kaya tuzu) (b) çinko blende ve (c) wurtzit kristal yapısı.....	53
Şekil 24. TiO ₂ ’nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brokit	54
Şekil 25. Bir TiO ₂ molekülünün model kristal yapısı	54
Şekil 26. TiO ₂ nanopartikülünün kullanım alanları.....	55
Şekil 27. BODIPY çekirdeği, dipirometen ve dipirometan çekirdeği.....	57

Şekil 28. Ticari olarak kullanılan bazı BODIPY bileşikleri.....	57
Şekil 29. mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp) bileşiğin sentezi	58
Şekil 30. (a) İleri elektron transferinin ve (b) geri elektron transferinin şematik gösterimi	60
Şekil 31. Bitkiler kullanılarak nanopartiküllerin biyosentezi.....	61
Şekil 32. <i>Rumex crispus</i> L.....	63
Şekil 33. <i>Rumex crispus</i> L. türünün Türkiye'de dağılımı	64
Şekil 34. Bir kristalin karakteristik enerji bandları	66
Şekil 35. (a) CQDs ve N-CQDs'in UV-vis absorpsiyon (ABS) spektrumları (b)Metilen mavisinin N-CQDs/TiO ₂ fotokatalizörü eşliğinde bozunması için önerilen mekanizma	67
Şekil 36. Hidrotermal yöntemle muz kabuğu atıklarından floresans CQD üretimi	68
Şekil 37. Cr(VI), CR ve E.coli'nin CQDs/TiO ₂ ile fotokatalitik prosesle giderimi için önerilen mekanizma	69
Şekil 39. NOB-6 üzerinde tam spektrum ışık ışıması altında TC parçalanması için önerilen mekanizma/.....	70
Şekil 40. N-CQDs sentezi ve uygulamalarının şematik gösterimi	71
Şekil 41. Mavi floresan karbon kuantum noktalarının tek adımlı hidrotermal sentezini gösteren şematik diyagram.....	71
Şekil 42. (a) MB'nin fotokatalitik parçalanması ve (b) buna bağlı kinetik hızlar, sırasıyla kendi kendini parçalanma, TiO ₂ NTAs ve N-CQDs@TiO ₂ NTAs tarafından (c) N-CQDs@TiO ₂ NTAs-3 ile beş döngü çalışması boyunca MB'nin ardışık fotokatalitik parçalanması (her döngüde 240 dakika) (d) Simüle edilmiş güneş ışığı altında fenolün fotokatalitik parçalanması ve (e) buna bağlı kinetik hızlar, sırasıyla kendi kendini parçalanma ve çeşitli N-CQDs@TiO ₂ NTA örnekleri (f) Fenolün parçalanması sırasında TiO ₂ NTAs ve N-CQDs@TiO ₂ NTAs-3 ile TOC giderim verimliliği.....	72
Şekil 43. Gaz kromatografisi ile elde edilen fotokatalitik hidrojen hacmi (a) ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak TiO ₂ ve TiO ₂ /CQD'nin foto akım yoğunluğu (b).....	73
Şekil 44. N-CD'lerin ve ZnO@N-C hibrit kompozitinin sentezi ve uygulamaları için şematik gösterim.....	73
Şekil 45. 60 dakika boyunca 365 nm'de UV lambası ışınlamasından önce ve sonra CQDs'in floresan (FL) spektrumu.....	74

Şekil 46. Kullanılmış kahve telvesinden % 50 H_3PO_4 ile empregne edilip, 500 ° C'de (C50–500) ve 350°C'de C50–350) kalsine edilmesiyle sentezlenen aktif karbonla adsorpsiyonla renk giderimi için a) kO ₂ 'nin b) renk gideriminin süreyle değişimi	75
Şekil 47. Hidrotermal işlem yoluyla ZnO/CQDs nanokompozitlerinin hazırlanması. Ekte, alkolü çözelti içindeki saf ZnO nanopartiküllerinin (fildişi beyazı, a) ve ZnO/CQDs nanokompozitlerinin (gren sarısı, b) fotoğrafları gösterilmektedir.	75
Şekil 48. ZnO ve Ag-ZnO nanoyapılarının büyüme mekanizması	76
Şekil 49. ZnO ve Ag-ZnO P25TiO ₂ katalizörü kullanılarak fotokatalitik MB degradasyonunun kimyasal kinetik çalışması	76
Şekil 50. BODIPY 1-5'in DCM içindeki absorpsiyon spektrumları	77
Şekil 51. (a) Görünür ışık altında MB bozunması (b) Önerilen fotokatalitik mekanizma.	78
Şekil 52. <i>Rumex crispus</i> L. bitkisine ait herbaryum örnekleri ve Erzurum Atatürk Üniversitesi Biyoçeşitlilik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin Biyoçeşitlilik Koleksiyonları Müzesi içerisinde yer alan herbaryum saklama deposu.	81
Şekil 53. Karbon kaynağı olarak glukoz ve <i>Rumex crispus</i> L.'den hazırlanan N-CQDs nanopartiküllerinin TiO ₂ ve TiO ₂ /Bdp ile oluşturduğu katalizörlerin SİP gideriminde gösterdiği fotokatalitik performanslarının karşılaştırması	82
Şekil 54. N-CQDs/TiO ₂ nanopartiküllerinin hazırlanması için deneysel şema	84
Şekil 55. Bileşik 2'nin MALDI TOF kütle spektrumu	85
Şekil 56. N-CQDs/TiO ₂ /Bdp nanopartiküllerinin hazırlanması için deneysel şema	86
Şekil 57. Glukoz ve <i>Rumex crispus</i> L. ile hazırlanan N-CQDs/ZnO katalizörlerinin TC gideriminde gösterdiği fotokatalitik performansın karşılaştırması	86
Şekil 58. N-CQDs/ZnO nanokompozitinin hazırlanması için deneysel prosedür şeması	88
Şekil 59. N-CQDs/TiO ₂ , N-CQDs/TiO ₂ /Bdp ve N-CQDs/ZnO için farklı ilaçların giderim etkinliği [$İlaç$] ₀ = 10 mg/L	88
Şekil 60. Fotokatalitik proseslerde kullanılan deneysel sistemin şematik gösterimi. A)Görünür bölge, B)UVA ışını	91
Şekil 61. Bir UV-Vis spektrofotometresindeki ana bileşenlerin basitleştirilmiş bir şeması	92
Şekil 62. FTIR spektrometresinin şematik diyagramı	93
Şekil 63. XRD yönteminin temel prensibi olan fotoelektronun oluşma şeması	95
Şekil 64. a. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi. b. Kırınım olayında Xışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi	96
Şekil 65. XPS tekniğinde fotoelektronun oluşma şeması	97
Şekil 66. XPS temel bileşenlerin ve karakterizasyon sisteminin dizaynı.	97

Şekil 67. SEM'deki elektron-madde etkileşimi	98
Şekil 68. Bir SEM mikroskobunun ana bileşenlerinin şematik bir diyagramı	98
Şekil 69. Temsili EDS cihazın dizaynı	99
Şekil 70. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi	99
Şekil 71. (A) Fizisorpsiyon izotermi türleri (B) Histerezis döngülerinin türleri	100
Şekil 72. Fotolüminesans kurulumunun şematik diyagramı	102
Şekil 74. A) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp, B) <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ , C) TiO ₂ ve D) <i>N</i> -CQDs örneklerinin XRD difraktogramı	105
Şekil 75. Sentezlenen <i>N</i> -CQDs (A) , TiO ₂ (B), <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ (C) ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp (D) nanokatalizörünün temsili TEM görüntüsü	106
Şekil 76. <i>N</i> -CQDs (A,B), saf TiO ₂ (C), <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ (D), <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp (E,F) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ve bu örneklerin karşılık gelen EDS sonuçları (G,H)	108
Şekil 77. (A) <i>N</i> -CQDs'in XPS survey spektrumu (B) Yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumu (C) Yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumu	109
Şekil 78. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ nanokompozitinin (A) genel XPS spektrumu ve C1s(B), Ti2p(C), O 1s(D) ve N 1s (E) için kaydedilen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....	110
Şekil 79. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp'in genel tarama spektrumu(A), N1s (B), B1s (C), C1s (D), O1s (E) ve Ti2p (F) spektrumları.....	111
Şekil 80. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp (A), saf Bdp (B), <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ (C), saf TiO ₂ (D) ve <i>N</i> -CQDs(E) nanokompozitlerinin örneklerin FTIR spektrumları.....	113
Şekil 81. (A) <i>N</i> -CQDs, TiO ₂ , <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ ve <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp nanokompozitleri için N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (B) Aynı örneklerin por-boyut dağılımları	115
Şekil 82. Hazırlanan örneklerin (A) UV-vis DRS spektrumları, (B) ve (C) ($\alpha h\nu$) ^{1/2} vs. $h\nu$) Tauc eğrileri ve (D) PL spektrumları	117
Şekil 83. A. Farklı oksidasyon prosesleriyle TC gideriminin karşılaştırması B. TC giderimi için hazırlanan <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ katalizörünün fotokatalitik aktivitesi üzerinde <i>N</i> -CQDs miktarının etkisi. C. Farklı proseslerle TC giderimi için giderim etkinlikleri ve kinetik parametreler. Deneysel koşullar: [Katalizör] ₀ = 0,2 g/L, [TC] ₀ = 10 mg/L ve pH = 5,15.....	120
Şekil 84. (A)0,06g, (B)0,03g, (C)0,12 g, (D)0,18 g, (E) 0,0g (Saf TiO ₂) olarak değişen <i>N</i> -CQDs miktarlarıyla hazırlanan <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramı.....	121

Şekil 85. Fotokatalitik prosesle TC gideriminin katalizör konsantrasyonuyla değişimi	
Deneyisel koşullar: $[TC]_0 = 10$ mg/L ve $pH = 5,15$	123
Şekil 86. Fotokatalitik TC degradasyonuna konsantrasyon etkisi Deneyisel koşullar:	
$[Katalizör]_0 = 0,2$ g/L ve $pH = 5,15$	123
Şekil 87. A) Fotokatalitik prosesle TC gideriminin başlangıç çözelti pH 'ı ile değişimi,	
B) N -CQDs/ TiO_2 fotokatalizörünün pH 'a bağlı olarak ölçülen zeta potansiyeli değerlerinden sıfır yük noktasının tayini (pH_{SYN}). Deneyisel şartlar: $[TC]_0 = 10$ mg/L, and $[Katalizör]_0 = 0,2$ g/L.....	125
Şekil 88. (A) N -CQDs ve (B) TiO_2 'nin VB-XPS analizleri, (C) N -CQDs ve TiO_2 'nin bant dizilimleri.....	126
Şekil 89. (A) N -CQDs (B) TiO_2 (C) N -CQDs/ TiO_2 'nin iş fonksiyonları ve (D) Temas öncesi ve sonrası yarı iletkenler arasındaki IEF ve ışınlama altında N -CQDs ve TiO_2 için bant kenarlarının bükülmesi.	127
Şekil 90. Fotokataliz prosesi ile TC giderimine inhibitör ilavesinin etkisi. Deneyisel koşullar: $[TC]_0 = 10$ mg/L, $[Katalizör]_0 = 0,2$ g/L, $[Tuz]_0 = 10$ mg/L ve $pH = 5,15$	129
Şekil 91. N -CQDs/ TiO_2 nanokompoziti eşliğinde fotokatalitik TC degradasyonu için önerilen mekanizmanın şematik gösterimi	130
Şekil 92. A) N -CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörü eşliğinde fotokatalitik SİP giderim etkinliğinin çözelti başlangıç pH 'ı ile değişimi. Deneyisel koşullar: $[Katalizör]_0 = 0,4$ g/L ve $[SİP]_0 = 10$ mg/L B) N -CQDs/ TiO_2 /Bdp taneciklerinin zeta potansiyel değerinin çözelti başlangıç pH 'ı ile değişimi.....	133
Şekil 93. Fotokatalitik prosesle SİP gideriminin A) katalizör miktarıyla değişimi Deneyisel koşullar: $[SİP]_0 = 10$ mg/L, $pH=5$, B) SİP başlangıç konsantrasyonu ile değişimi, $[Katalizör]_0 = 0,4$ g/L, $pH=5$	134
Şekil 94. Sulu çözeltilerden A) UVA ışınları altında, B) Görünür bölge ışınları altında farklı proseslerle SİP giderim etkinliğinin karşılaştırması. Deneyisel koşullar $= [N$ -CQDs/ TiO_2 /Bdp] $_0 = 0,4$ g/L, $pH=5$, $[SİP]_0 = 10$ mg/L, (C) Görünür ve (D) UVA ışınları altında SİP gideriminde uygulanan prosesler için kinetik değerler	136
Şekil 95. N -CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörü eşliğinde SİP'in (A) mor ötesi (B) görünür bölge fotokatalitik oksidasyonuna inhibitör ilavesinin etkisi. Deneyisel koşullar: $[N$ -CQDs/ TiO_2 /Bdp] $_0 = 0,4$ g /L, $[SİP]_0 = 10$ mg/L, $[Tuz] = 10$ mg/L ve $pH= 5$ (doğal pH)	139
Şekil 96. Singlet oksijen varlığında DPBF molekülünün yapısındaki bozulma	140

Şekil 98. <i>N</i> -CQDs/TiO ₂ /Bdp katalizörü eşliğinde SİP fotooksidasyonu için önerilen muhtemel mekanizma	142
Şekil 99. ZnO, <i>N</i> -CQDs/ZnO ve <i>N</i> -CQDs örnekleri için XRD difraktogramı	144
Şekil 101. Saf <i>N</i> -CQDs (A,B) farklı büyütme ölçeklerinde kaydedilmiş SEM görüntüsü, saf ZnO (C) <i>N</i> -CQDs/ ZnO nanokompozitleri (D,E) ve hazırlanan malzemelerin SEM görüntüsü ile ilişkili EDS analizi (F)	146
Şekil 102. Sentezlenen <i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO örneklerinin FT-IR spektrumları .	148
Şekil 103. <i>N</i> -CQDs (A), ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO(B) örneklerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve por-boyut dağılımları (C,D)	149
Şekil 104. Hazırlanan <i>N</i> -CQDs, ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanofotokatalizörlerinin genel XPS spektrumu(A), ve aynı katalizörlerin karşılık gelen yüksek çözünürlüklü N1s(B), C1s(C), Zn2p(D) ve O1s(E) spektrumları.....	150
	153
Şekil 105. <i>N</i> -CQD nanopartiküllerinin (A), ZnO ve <i>N</i> -CQDs/ZnO nanofotokatalizörünün UV-vis absorpsiyon spektrumu (B), Örneklerin karşılık gelen bant enerji değerleri(C, D, E) ve fotoluminesans spektrumları (F).	153
Şekil 106. Fotokataliz prosesi ile TC gideriminin katalizör miktarıyla değişimi Deneyel koşullar: doğal pH(pH=5,15), [TC] ₀ = 10 mg /L	154
Şekil 108. (A) <i>N</i> -CQDs/ZnO nanokatalizörü beraberliğinde heterojen fotokatalitik oksidasyon ile TC giderimine çözelti başlangıç pH'nın etkisi. Deneyel şartlar: [TC] ₀ =10 mg/L, [Katalizör] ₀ = 0,4g/L (B) pH' a bağlı olarak katalizör/su süspansiyonunda taneciklerin yüzey yükünün değişimi	156
Şekil 109. A) UVA ışınları altında farklı proselerle TC giderim etkinliğinin karşılaştırması, B) <i>N</i> -CQDs/ZnO katalizörünün içerdiği <i>N</i> -CQDs miktarına bağlı olarak TC giderim etkinliğinin değişimi, C) UVA ışınları altında TC gideriminde uygulanan proseler için kinetik değerler, D) <i>N</i> -CQDs/ZnO/sulu TC/UVA sisteminde TC'nin fotokatalitik oksidasyonuna sisteme ilave edilen inhibitörlerin etkisi. Deneyel koşullar: pH=5,15, [<i>N</i> -CQDs/ZnO] ₀ = 0,4 g/ L, [TC] ₀ =10 mg/L, [İnhibitör] ₀ =10 mg/L.	157
Şekil 110. <i>N</i> -CQDs/ZnO/UVA sisteminde TC'nin fotokatalitik oksidasyonu için önerilen muhtemel mekanizma	162

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

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

GİRİŞ

İnsanlık tarihinin sanayileşme ve modernleşme süreci, yaşam şartlarını kökten değiştirmiştir. Bu değişim, özellikle şehirlerdeki nüfus artışıyla birlikte beraberinde çeşitli sorunları da getirmiştir. Bu sorunlardan birisi de atık suların etkili bir şekilde temizlenememesidir. Sanayileşme ve artan nüfus, su kaynaklarını etkilemiş ve atık suların miktarını artırmıştır. Bu atık suların içerisindeki kirleticiler, çevreye ve insan sağlığına zarar verebilmektedir. Modern teknoloji sayesinde, atık su arıtma tesisleri kurularak bu soruna çözüm aranmaktadır. Endüstriyel faaliyetler, tarım, ve evsel kullanım gibi çeşitli kaynaklardan gelen atık sular, içerdikleri kimyasal maddelerle doğal su kaynaklarını kirletmektedir. Bu durum, su kaynaklarının sürdürülebilirliğini tehdit etmekte ve suya erişimde sorunlar yaşanmasına neden olmaktadır. Atık suların temizlenmesi konusunda çeşitli çözüm yolları bulunmaktadır. İlk olarak, atık su arıtma tesislerinin teknolojik altyapısının güncellenmesi ve iyileştirilmesi önemlidir. Ayrıca, endüstriyel faaliyetlerde çevre dostu yöntemlerin benimsenmesi ve su kullanımının etkili bir şekilde planlanması gerekmektedir. Atık suların temizlenmesi, multidisipliner bir yaklaşım gerektirmektedir. Teknolojik gelişmeler, çevre dostu uygulamalar ve bilinçli su yönetimi, bu sorunun üstesinden gelmede önemli rol oynayacaktır. Ancak, bireylerin de çevre bilinci kazanması ve sürdürülebilir su kullanımı konusunda sorumluluk alması, bu sürecin başarılı bir şekilde ilerlemesine katkı sağlayacaktır.

Küresel nüfusun hızla artması ve kentleşmenin yaygınlaşması, kaynakların daha fazla tüketilmesine ve özellikle farmasötik ürünler gibi kimyasal maddelerin kullanımının artmasına neden olmaktadır. Bu kimyasal bileşikler çevreye sürekli olarak salındığından, dirençli yapıları ve su ekosistemlerinde yaşayan organizmalar üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, bu bileşiklerin alıcı ortamlardan etkili bir şekilde uzaklaştırılması son derece kritik bir gerekliliktir (Antonopoulou *et al.* 2021). Dünya gezegeni büyük ölçüde su ile kaplı olmasına rağmen, kullanım için uygun olan su miktarı çok sınırlıdır. Sadece yaklaşık %2'si tatlı su kaynağıdır ve geri kalan %98'i tuzlu deniz suyundan oluşur, bu nedenle içme suyu olarak kullanılamaz. Tatlı suyun da sadece %0,036'sı mevcut ve kullanılabilir durumdadır. Geri kalan %1,96'sı buzullarda, yeraltı su kaynaklarında ve akiferlerde bulunmaktadır. Ayrıca, içme suyu kaynaklarındaki büyük miktardaki kirlilik nedeniyle tatlı su kaynakları giderek kullanılamaz hale gelmektedir. Bu durum, insanlar, sanayi ve hükümet yetkilileri için büyük bir endişe kaynağıdır (Kumar Reddy and Lee, 2012). Su kaynaklarının sürdürülebilir yönetimine ve korunmasına dair yetersiz bilinç ve farkındalık, küresel olarak su sorunlarını artırabilir. Bazı

yerlerde su kıtlığı, diğerlerinde ise su kirliliği ve tükenme gibi çeşitli sorunlar ortaya çıkabilir(Vörösmarty *et al.* 2010). Hızla büyüyen nüfus, sanayileşme ve kentleşme süreçleri, su kaynaklarının kontrolsüz kullanımına ve kirlenmesine yol açarak çevresel sorunları beraberinde getiriyor. Özellikle artan nüfus, içme suyu talebini önemli ölçüde artırıyor. Bu artış, içme suyu ihtiyacının daha fazla karşılanması gerektiği anlamına geliyor. Ancak sınırlı içme suyu kaynaklarıyla karşı karşıya olduğunda, talepteki bu artış içme suyunun maliyetini yükseltiyor. Uzun yıllardır, erişimi sınırlı olan iyi kalitede içme suyu bir sorun olarak kabul edilmiştir (Sungur, 2022)

Avrupa'da yapılan çalışmalar, arıtma tesislerinin suyunda, yüzey ve yeraltı sularında 100'den fazla farmasötik bileşiğin bulunduğunu ortaya koymuştur. Çevrede farmakolojik olarak aktif bileşiklerin bulunması, potansiyel olarak olumsuz etkilere yol açabileceğinden, bu bileşiklerin arıtılması önem taşımaktadır (Kot-Wasik *et al.* 2016).

Farmasötik ürünler, insan sağlığını korumak amacıyla hastalıkların tedavisine odaklanarak üretilir. İnsan ve hayvan sağlığına katkı sağlamalarına rağmen, farmasötikler artık çevre kirliliğini artıran unsurlar olarak tanımlanmaktadır. Bunun nedeni, artan kullanımları ve hastanelerden, evlerden, endüstrilerden, eczanelerden gelişigüzel bir şekilde su ortamına boşaltılmalarının yanı sıra belediye atık su arıtma tesislerinden ve düzenli depolama alanlarından gelen sızıntılardan kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, geleneksel atık su arıtma yöntemleri, tasarlanırken bu kirleticilerin varlığı ve arıtılmamış veya tamamlanmamış atık suların su kütlelerine deşarj edilmesi olasılığı göz ardı edilmiştir. Bu yüzden, içme suyu kaynaklarında farmasötik kalıntıların bulunması kaçınılmaz bir durumdur ve bu konu, devam eden bir tartışma ve endişe kaynağı olmuştur(Anku *et al.* 2019).

İlaçlar, insanlar tarafından yüzyıllardır kullanılan ve ticarileşme süreci 19. yüzyılın sonlarında başlamış olan maddelerdir. Ticari olarak her yıl insan ve hayvan sağlığı için yüzlerce tondan fazla farmasötik bileşik üretilmektedir, bunlar arasında antibiyotikler özellikle büyük bir paya sahiptir ve yıllık olarak yaklaşık 200.000 tonu bulmaktadır. Antibiyotikler, enfeksiyonlara neden olan bakterileri öldüren veya çoğalmasını engelleyen ilaçlardır. Hem insanlarda hem de hayvanlarda yaygın olarak kullanılırlar ve hastalıkların tedavisinde büyük önem taşırlar.

İlaç endüstrisi çeşitli türde hammaddeler kullanır ve çeşitli formüller üretir. Bu ilaç üretim tesislerinin çoğu, yerel çevre yönetmeliklerine uymamakta ve endüstriyel atık sularını yeterince arıtmadan doğal su kaynaklarına (nehir/akarsu) veya evsel kanalizasyon sistemlerine boşaltmaktadır(Ok *et al.* 2011). Beta-blokerler, antienflamatuarlar veya antibiyotikler gibi etkin farmasötik maddelerin çeşitli yollarla kontrolsüz bir şekilde su ortamına bırakılması, bakteriyel

ilaç direncinin yayılmasını teşvik ederek hem ekosistem hem de insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturur(Bojer *et al.* 2017; Jia *et al.* 2020; Zhang *et al.* 2014). Bu ilaç maddeleri, kanalizasyon sistemlerinden, sanayi atıklarından veya tarım uygulamalarından kaynaklanan sızıntılar yoluyla su kaynaklarına karışabilir. Ayrıca, kullanılmış ilaçlar veya insan atıkları aracılığıyla doğrudan atık su sistemlerine girebilirler. Bu organik maddeler su kaynaklarına ulaştığında, sulak alanlar, nehirler, göller ve denizlerde birikirler ve bu ortamlardaki canlı yaşamını olumsuz etkilerler. Bu nedenle, farmasötik maddelerin kontrolsüz salınımının önlenmesi büyük önem taşır. İlaçların insan metabolizma süreçlerine kalıcılığı nedeniyle %10-20'si aktif olarak reaksiyona girebilir ve geri kalan kısmı idrar ve dışkı şeklinde, ana bileşikler ve metabolitleri olarak atılır fakat ilaçlar ve metabolitlerinin geleneksel atıksu arıtma yöntemleri sırasında tamamen uzaklaştırılmayabilir veya dönüşüme uğramayabilir(Bae *et al.* 2013).

Ayrıca, bu farmasötik maddelerin su ekosistemine yayılması, sucul organizmalar üzerinde de olumsuz etkilere sahip olabilir. Balıklar, kabuklular, yosunlar ve diğer sucul organizmalar, bu maddelere maruz kaldıklarında toksik etkilere ve üreme sorunlarına maruz kalabilir. Bu da su ekosistemlerinin dengesini bozar ve biyolojik çeşitlilik üzerinde olumsuz bir etkiye neden olabilir. Su arıtma sistemlerinin etkinliği artırılmalı ve ilaç atıklarının bertarafı için uygun yöntemler geliştirilmelidir. Ayrıca, tıbbi kuruluşlar, hastaneler ve bireylerin kullanılmış ilaçları doğru şekilde bertaraf etmeleri teşvik edilmelidir. Bu önlemler, su kaynaklarını ve ekosistemleri koruyarak hem insan sağlığını hem de doğal çevreyi korumaya yardımcı olacaktır.

Tetracycline hidroklorür (TC) ve Siprofloksasin (SİP) gibi antibiyotik ilaçlar, atık suların önemli bir bileşenidir. Bu ilaçlar insan sağlığı açısından önemli olsa da, atık sulardaki varlıkları çevre için potansiyel bir tehlike oluşturabilir. TC uygun maliyeti, geniş kapsamlı antibakteriyel özellikleri ve minimal yan etkileri sayesinde, insan sağlığı, hayvancılık ve balık yetiştiriciliği alanlarında enfeksiyöz hastalıkların kontrolünde yaygın olarak kullanılan bir antibiyotiktir(Zhang *et al.* 2023). TC moleküllerinin çoğu canlı organizmalarda tam olarak parçalanamadığı ve metabolize edilemediği için, dışkı ve idrar yoluyla orijinal formunda su ve toprak ortamlarına atılır (Li *et al.* 2021). TC'nin kontrolsüz kullanımı, çoğunlukla atık su ve endüstriyel deşarjlarla ilişkilendirilen çevresel birikime yol açar. Bu nedenle, TC kalıntıları sıkça toprak ve su ekosistemlerinde bulunur, bu da çevresel kirliliği artırarak halk sağlığı ve ekolojik dengeyi tehdit eder. TC, kimyasal yapısı nedeniyle parçalanması zor olan kalıcı bir kirleticidir ve bu uzun süre varlığı, antibiyotik direncine sahip bakteri kolonilerinin evrimleşmesine neden olabilir. Bu nedenle, TC'nin hızlı ve etkili bir şekilde başka bileşiklere dönüştürülmesi gereklidir. TC molekülleri genellikle canlı organizmalarda tam olarak

parçalanamaz ve atık su ve toprak yoluyla çevreye geri verilir (Li *et al.* 2021). Bu nedenle, TC'nin etkisiz hale getirilmesi önemlidir. Siprofloksasin (SİP), fluoroquinolone antibiyotiklerinin bir türevidir ve hem insan hem de hayvan tedavisinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. SİP, genellikle çeşitli enfeksiyon türlerinin tedavisinde, bağırsak, idrar yolu, solunum yolu enfeksiyonları ile deri ve yumuşak doku enfeksiyonları gibi, etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Hassani *et al.* 2015). Ancak, SİP' in kullanımı ve kalıntıları çevresel etkilere sahip olabilir. Özellikle, SİP içeren atık suların arıtılmadan doğrudan su kaynaklarına veya çevreye deşarj edilmesi, sucul ekosistemlerde ve topraklarda sorunlara yol açabilir (Hassani *et al.* 2015). SİP kalıntıları su ekosistemlerinde biyolojik olarak parçalanması zor olan bileşiklerdir ve uzun süre kalabilen antibiyotik direncine katkıda bulunabilirler. Bu nedenle, SİP içeren atık suların etkili bir şekilde arıtılması gerekmektedir (Xu *et al.* 2016).

Günümüz dünyasında su kaynaklarının azalmasıyla birlikte, ilaç kalıntılarını su ortamlarından uzaklaştırmak amacıyla etkili bir arıtma yöntemi geliştirmek büyük bir öneme sahiptir. Bu sebeple, bilim insanları tarafından son zamanlarda yoğun bir şekilde araştırılan önemli bir konu haline gelmiştir. Antibiyotiklerin atık sularından uzaklaştırılmasında kimyasal, fiziksel ve biyolojik işlemler gibi çeşitli arıtma teknikleri bulunmaktadır, ancak geleneksel yöntemler, antibiyotiklerin düşük giderimi ve biyolojik olarak parçalanabilir olmaması nedeniyle etkili değildir. Bu amaçla biyolojik arıtma, adsorpsiyon, filtrasyon, ileri oksidasyon, Fenton katalizi ve fotokataliz gibi çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Son yıllarda, atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) baskın bir şekilde kullanımı dikkat çekmektedir. İleri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak parçalanamayan, zararlı ve organik maddeler içeren atık suların temizlenmesinde kullanılır. (Alaton and Gürses, 2004.). İOP, fotokimyasal degradasyon prosesleri, fotokataliz (ZnO/UV, foto-Fenton reaktifleri), (UV/O₃, UV/H₂O₂) ve kimyasal oksidasyon prosesleri (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) gibi farklı reaktif sistemler bulunmaktadır. Bu sistemlerin ortak özelliği, OH• radikalleri üretmeleridir. OH• radikalleri son derece reaktif olduğundan, birçok organik moleküle etki edebilirler (Oppenländer *et al.* 2003; Ikehata *et al.* 2006). Son dönemlerde, İOP atık suların temizlenmesinde yeşil ve sürdürülebilir bir teknoloji olarak kabul edilerek, ilaçlar, boyalar ve parçalanamayan bileşiklerin etkin ve hızlı bir şekilde bozunması için kullanılmaktadır (Khataee *et al.* 2015). Özellikle yarı iletken katkılı fotokataliz yöntemi, atık sulardan ilaçlar, boyalar ve dirençli organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili bir uygulama olarak göze çarpmaktadır (Khataee *et al.* 2015). Bu açıdan, İOP ile birlikte kullanılan biyolojik arıtım yöntemleri ekonomik açıdan uygun ve verimli bir seçenek sunmaktadır.

Dünya genelinde, birçok araştırmacı kirleticilerin basit ve ekonomik bir şekilde uzaklaştırılması için yeni teknolojiler geliştirmektedir. Son teknoloji ürünlerinde, fotokatalitik oksidasyonla gerçekleştirilen yeşil sentezin, yenilikçi ve umut verici bir yöntem olarak kullanılabileceği düşünülmektedir (Sorbiun *et al.* 2018). Fotokataliz, atık su arıtmasında ve sadece bununla sınırlı kalmayarak, kalıcı maddeleri (örneğin antibiyotikler) basitleştirilmiş ve zararsız elementlere (CO_2 ve H_2O gibi) dönüştürme potansiyeline sahip olması nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Fotokataliz, kirletici maddelerin ayrışmasını hedefleyen ve güneş ışığı ve suyu kullanarak optimal hidrojen enerjisi üretimi için reaksiyonları hızlandırmayı amaçlayan, yeşil teknoloji alanında yeni bir yöntemdir. Fotokataliz, katalizörün ışığı emerek uyarılmasıyla başlayan bir süreçtir, bu süreçte elektronlar ve boşluklar gibi yük taşıyıcıları üretilir. İdeal bir fotokatalizör, geniş bir foto absorpsiyon aralığına sahip olmalı ve foto üretilmiş yük taşıyıcılarının etkin bir şekilde ayrılmasını sağlamalıdır (Han *et al.* 2018). Ancak, mevcut fotokatalitik sistemlerin çoğu, güneş ışığının düşük verimli kullanımı ve foto indüklenmiş yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu gibi sorunlardan dolayı sınırlamalar yaşamaktadır. Bu da genel kuantum verimini düşürmekte ve fotokatalizin pratik uygulamalarını ciddi şekilde kısıtlamaktadır (Han *et al.* 2018). Bu alanda, yeni katalizörlerin keşfedilmesi ve performanslarının araştırılması için yoğun çaba harcanmaktadır. Ayrıca, bu alanda yapılan araştırmaların sayısı da her yıl artmaktadır. Ancak, hala yeni katalizör tasarımlarına ve bu malzemelerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalara büyük bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bu çalışma, bu sorunlara çözüm bulmayı amaçlamaktadır. Araştırmacılar, fotokatalizörlerin etkinliğini artırmak için çeşitli yöntemler denemiştir. Bu yöntemler arasında, band gap enerjisini kontrol etme, kimyasal bileşimini ayarlama, yüzeyini değiştirme ve hibrit malzemelerin birleştirilmesi veya tasarlanması gibi yaklaşımlar bulunmaktadır (Sharma *et al.* 2020).

Son dönemde sentezlenen katalizörlerde kullanılan kimyasal bileşenlerin çoğu çevreye zararlı olabilmektedir. Bu sebeple, nano ölçekli yarı iletken malzemelerin mikroorganizma veya bitki özleri kullanılarak sentezlenmesi, çevresel tehlikeleri büyük ölçüde azaltabilir. Bitki özleri, sadece indirgeyici ajan olarak değil, aynı zamanda nanoparçacıkların büyümesini kontrol etmede de etkili olabilir. Yeşil sentezlenmiş nanomalzemeler, biyo-uyumlu, tekrarlanabilir, belirli bir boyut ve şekil dağılımına sahip olmalarıyla öne çıkarlar. Bu amaçla yapılan araştırmalar, çevre dostu bir yaklaşım bulmayı hedeflemektedir. Özellikle son yıllarda, metal nanoparçacıkların yeşil ve verimli sentezi araştırmacıların odaklandığı bir konu haline gelmiştir. Bu bağlamda, bitkilerin kullanımı, büyük ölçekli nanoparçacık üretimi için umut vaat eden bir alan olarak öne çıkmaktadır. Bitkiler aracılığıyla sentezlenen nanoparçacıklar,

mikroorganizmalara göre daha hızlı bir sentez oranına sahip olmanın yanı sıra daha fazla stabilite göstermektedir.

Son dönemde, doğal bitki kaynaklarının kullanılmasıyla sentezlenen karbon noktalarına dair sayıları sınırlı olan raporlar literatürde mevcuttur (Raja and Sundaramurthy, 2021). Bu bağlamda, ekonomik ve çevresel sürdürülebilirliğin ön planda olduğu günümüzde, bitki kökenli kaynakların kullanılmasıyla karbon noktalarının sentezi, geri dönüşüm konusunda verimliliği artıran ve yeşil kimya ilkelerine uygunluğuyla öne çıkan yeni bir yaklaşımdır.

Günümüzde literatürde, karbon kuantum noktalarının farklı organik bileşiklerden türetilerek fotokatalitik uygulamalarda kullanıldığına dair bazı çalışmalara rastlanmaktadır. Ancak, bikisel kaynaklı karbon kuantum noktalarının yarı iletkenlerle desteklenerek fotokatalitik uygulamalarda ne denli sınırlı bir şekilde ele alındığı gözlemlenmektedir. Özellikle bu tür katalizörlerin boya giderimi için kullanıldığı çalışmalar sınırlı sayıda bulunurken, ilaç artıklarının uzaklaştırılmasında kullanıldığı çalışmalara literatürde pek rastlanmamıştır.

Glikoz, sitrik asit ve glikol gibi organik bileşiklerin kullanılarak karbon noktalarının sentezlendiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Pu *et al.* 2020; Javed *et al.* 2019). Son zamanlarda, boyutu 10 nm'nin altında olan karbon kuantum noktaları (CQDs), güçlü kimyasal inertlik, düşük toksisite, düşük üretim maliyeti ve yüksek kimyasal stabilite gibi benzersiz özellikleri nedeniyle fotokatalitik uygulamalarda büyük ilgi görmektedir (Chen *et al.* 2019; Shen *et al.* 2018). CQD'ler, düşük toksisite, çevre dostuluğu, ekonomik maliyet ve kolay sentez yöntemleri gibi bir dizi avantaj sunarak optik özelliklerinin yanı sıra çeşitli olumlu özelliklere de sahiptir. Aynı zamanda CQDs'in yüzeyleri pasifleştirilebilir ve fonksiyonelleştirilebilir, böylece fizikokimyasal özelliklerinin kontrol edilmesi mümkün olur. Literatürde, CQDs'nin hibrit malzemelerin fotokatalitik aktivitesini artırmada oldukça başarılı olduğu bildirilmiştir (Sharma *et al.* 2020). CQDs'in mükemmel elektron transferi ve depolama özellikleri, fotokatalitik verimlilikte önemli bir rol oynamaktadır (Hong *et al.* 2016; Feng *et al.* 2016). Ancak, CQDs tabanlı materyallerde tatmin edici fotokatalitik performans elde etmek için uygun yöntemlerin araştırılması devam etmektedir. Bu sebeple, CQDs'in yapısı ile aktivitesi arasındaki ilişkinin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir (Di *et al.* 2017; Chen *et al.* 2018).

CQDs'in keşfiyle birlikte, biyo-algılama, kimyasal algılama, biyo-görüntüleme, nanotıp, fotokataliz ve elektrokataliz gibi çeşitli alanlarda uygulama potansiyeline sahip oldukları gözlemlenmiştir (Si *et al.* 2020; Wang *et al.* 2015). Yapılan literatür çalışmaları, karbon kuantum noktalarının (CQDs) hibrit malzemelerin fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Ek olarak, karbon kuantum noktalarının (CQDs) yüksek

elektron depolama kapasitesi, ışıkla uyarılan elektronların diğer yarı iletkenlerden iletim ağına daha etkili bir şekilde taşınmasını sağlar. Bu durumda, bağlantı arayüzünde elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu engeller (Sharma *et al.* 2020; Wang *et al.* 2015). Bitki kökenli karbon noktalarının hazırlanmasıyla ilgili çalışmaların sayısı, mevcut literatürde oldukça sınırlıdır. Biyosentez, metal nanoparçacıkların sentezinde en yaygın düşünülen yöntemlerden biridir ve bu bağlamda bitkiler, en uygun adaylar olarak değerlendirilmektedir. CQDs'ın yarı iletkenlerle birleştirilmesi, genişletilmiş foto absorpsiyon bölgesiyle daha yüksek performanslı fotokatalizör tasarımlarında geliştirilmiş katalitik aktivite sunan mükemmel bir strateji olabilir. Son zamanlarda, CQDs yapısına azotun dahil edilmesiyle elde edilen karbon malzemelerinin, etkili bir şekilde yük dağılımını indükleyebildiği, karbonun iş fonksiyonunu düşürebildiği, fotoluminesans emisyon performansını artırabildiği ve CQDs'ın ayarlanabilir elektronik ve optik özelliklere sahip olabileceği rapor edilmiştir (Huang *et al.* 2021; Zhang *et al.* 2016).

Şu anda nanoteknoloji, yeni malzemelerin geliştirilmesinde etkili bir faktördür. Nano ölçekteki malzemeler, sertlik, esneklik, termal iletkenlik gibi özelliklerini geliştirebildiği için çeşitli uygulamaları desteklemektedir. Heterojen fotokataliz, organik kirleticileri düşük ve orta konsantrasyonlarda sıvı ve gaz fazında parçalayabilen çevre dostu bir yöntemdir. Yarıiletken malzemeler temelli fotokatalitik oksidasyon, güçlü oksidasyon aktivitesine sahip, düşük enerji tüketimi gerektiren, oda sıcaklığında ve ambiyans basıncında çalışabilen yeşil ve sürdürülebilir bir teknolojidir. Bu teknoloji, organik kirleticileri su ortamından uzaklaştırmak için kullanılır (Kılıç *et al.* 2021). Yeni araştırmalar, karbon kuantum noktaların (CQDs) ZnO ve TiO₂ yarı iletkenlerle birleştirilmesi, genişletilmiş foto absorpsiyon bölgesiyle daha yüksek performanslı fotokatalizör tasarımlarında geliştirilmiş katalitik aktivite sunan mükemmel bir strateji olduğunu göstermektedir. TiO₂, bu işlemlerde kullanılan ana malzemelerden biridir. Yüksek kimyasal stabiliteye sahip olan, düşük maliyeti olan, çevre dostu ve optik özelliklere sahip olan titanyum dioksit (TiO₂), umut verici bir fotokatalizör olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. TiO₂, fotokatalitik özelliklerinin yanı sıra termal ve kimyasal olarak kararlı olma eğilimindedir. Ayrıca, toksik olmayan bir oksit olarak kabul edilir, korozyona dayanıklıdır ve biyolojik olarak uyumludur. TiO₂ kaplamalar yüksek fotoaktiviteye sahip olup, fotokataliz yoluyla su ve hava arıtma endüstrilerinde kullanılmaktadır (Zeng *et al.* 2019). Toksik özelliği olmayan ve düşük maliyetli ZnO nanomalzemeleri, potansiyel bir fotokatalizör olarak büyük bir ilgiyle karşılanmaktadır. Ancak, düşük fotokatalitik etkinlik ve yetersiz ışık Emilimi, bu malzemeler için geliştirilmesi gereken iki kritik teknik faktördür (Jiao *et al.* 2020). Genel olarak, N-CQDs'ın ZnO ile birleştirilmesi, fotokatalitik aktiviteyi üç farklı şekilde artırabilir: İlk olarak, N-CQDs ZnO ile birlikte kullanıldığında, elektron-boşluk rekombinasyonunu önleyerek daha etkili bir şekilde elektron-boşluk çiftleri oluşturur. İkinci olarak, N-CQDs geniş

spektral emilime sahip olduğundan ve yüksek emilim katsayısına sahip olduklarından, görünür ışık bölgesini tam olarak kullanarak fotokatalitik aktiviteyi artırır. Üçüncü olarak, N-CQDs eklenmesi, organik kirleticilerin adsorpsiyon kapasitesini artırır ve fotokatalitik süreçten yararlanmayı sağlar.

BODIPY boya ları, yüksek kuantum verimlerine ve UV-görünür bölgede ışığı absorbe eden floresan özelliklere sahip moleküllerdir. Bu moleköl sınıfı, yüksek molar absorpsiyon katsayısı ile birlikte absorpsiyon ve emisyon piklerinin yüksekliğine de sahiptir.(Ulrich *et al.* 2008). Aynı zamanda, çözücü polaritesi ve pH gibi ortam şartlarına duyar sız olmaları, bu bileşiklerin oldukça kararlı olmasını sağlar. Fotokataliz, katalizörlerin kullanımıyla kirleticinin oksidasyonuna neden olan radikallerin üretilmesiyle gerçekleşir. BODIPY boya larının yapılarında minimal değ iş iklikler yaparak fotokimyasal özellikleri, kolaylıkla geliştirilebilir. Örneğin işlevselliği düzenleyerek düşük toksisiteli bileşikler elde edilebilir. Elde edilen bu bileşikler, özellikle biyolojik uygulamalarda büyük öneme sahiptir (Karolin *et al.* 1994; Yee *et al.* 2005).

Bu bağ lamda, bu çalışmanın amacı, yöremizde bolca bulunan doğal kaynaklardan hareketle yeş il sentez yöntemiyle elde edilen etkin ve yüksek performanslı yeni nesil bir katalizör kullanarak, yeş il fotokataliz prosesi ile çevreye ciddi zararlar veren ilaç atıklarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmayı amaçlamaktadır. Bu çalışma, sürdürülebilir çevre ve enerjiye katkıda bulunma hedefi doğrultusunda, ilaç artıklarının bertaraf edilmesi için yenilikçi bir yaklaşım sunmayı amaçlamaktadır.

Bu çalışmada yeni nesil katalizör olarak Erzurum bölgesinde bol miktarda bulunan halk arasında evelik otu olarak bilinen *Rumex crispus* L. bitkisi kullanılarak TiO₂, ZnO ve Bodipy boya ile hidrotermal yöntemle karbon kuantum noktaları hazırlandı ve bu katalizörlerin sulu çözeltilerden antibiyotik sınıfından Tetrasiklin ve Siprofloksasinin fotokataliz prosesiyle gideriminde katalitik aktivitesi değ erlendirildi.

Günümüzde bilimsel araştırmaların etkili ve sağlam bir temele dayandırılması, yeni bulguların ortaya çıkmasında ve mevcut bilginin ilerlemesinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu bağ lamda, bu çalışmanın amacı, belirli bir alandaki çalışmaların derinlemesine anlaşılmasına katkıda bulunarak, daha net ve sağlam sonuçlara ulaşmayı amaçlamaktadır. İlk bölümde, çalışmanın genel amacı ve kapsamı hakkında bilgi verilmek üzere kuramsal temellere odaklanılacaktır. Bu aşamada, konunun genel bir bakış açısıyla ele alınması ve daha önceki çalışmaların anahtar noktalarının vurgulanması hedeflenmektedir. Ayrıca, çalışmanın bağ lamını çerçevelemek için kullanılan temel kavramlar ve tanımlamalar da bu bölümde sunulacaktır. Dene yler sırasında kullanılan sentez yöntemleri, materyal seçimleri ve deneysel

ayarlamalar bu bölümde detaylı olarak ele alınacaktır. Sentetik adımların mantığı ve sıralaması, analiz teknikleriyle birlikte sunulacak ve çalışmanın sağlam bir temele dayandığı anlatılacaktır. Ardından bu sonuçların mevcut literatürle nasıl uyumlu olduğu tartışılacaktır. Bulguların anlamı ve önemi vurgulanırken, eksiklikler ve belirsizlikler de açıkça ele alınacaktır. Ayrıca, çalışmanın genel amacına nasıl katkıda bulunduğu ve ileriye dönük nasıl kullanılabileceği de değerlendirilecektir. Çalışmanın genel özeti verilerek elde edilen sonuçların vurgulanması amaçlanacaktır. Ayrıca, gelecekteki araştırmaların bu çalışmadan nasıl ilham alabileceği veya hangi yönleri odaklanabileceği konusunda kısa bir perspektif sunulacaktır.



KURAMSAL TEMELLER

Atık Su Arıtımının Önemi

Türkiye, büyük bir yüzölçümüne sahip olmasına rağmen, her bölgesinde farklı iklim koşulları yaşanmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar, bu bölgelerin su kaynaklarının farklı seviyelerde olduğunu belirtmektedirler (Önol and Unal, 2014). Türkiye'nin genelinde su kaynakları genellikle yeterli olabilir; ancak, su ihtiyaçlarını her zaman kolayca karşılamak mümkün olmayabilir. Yıllık ortalama yağış, buharlaşma ve yüzeyel akış, belirgin bir değişkenlik göstermektedir (Kendirli *et al.* 2005).

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), 2030 yılı itibariyle Türkiye nüfusunun 100 milyon kişiyi geçme ihtimalini hesaplamıştır. Bu durumda kişi başına düşen su miktarının 1.120 m³/yıl'a düşeceği tahmin edilmektedir (Gürel and Büyükgüngör, 2011; Un *et al.* 2013). Uluslararası Su Yönetimi Enstitüsü, Türkiye'nin fiziksel su kıtlığı riski taşıdığını vurgulamaktadır (Dogdu and Sagnak, 2008).

Tablo 1. Türkiye'nin Su Kaynakları Potansiyeli (Maryam, 2019)

Kaynak	Değeri
Yıllık ortalama yağış	643 mm/year
Türkiye'nin toplam arsa alanı	783.577 km ²
Yıllık yağış	501 milyar m ³
Buharlaşma	274 milyar m ³
Yeraltı suyu sızıntısı	41 milyar m ³
Yüzey suyu	
Yıllık akış	186 milyar m ³
Kullanılabilir yüzey suyu	98 milyar m ³
Yeraltı suyu	
Yıllık içme suyu miktarı	14 milyar m ³
Toplam mevcut su (net)	112 milyar m ³
Geliştirme durumu	
Sulamada kullanılan	32 milyar m ³
İçme suyunda kullanılan	7 milyar m ³
Endüstride kullanılan	5 milyar m ³
Toplam su tüketimi	44 milyar m ³

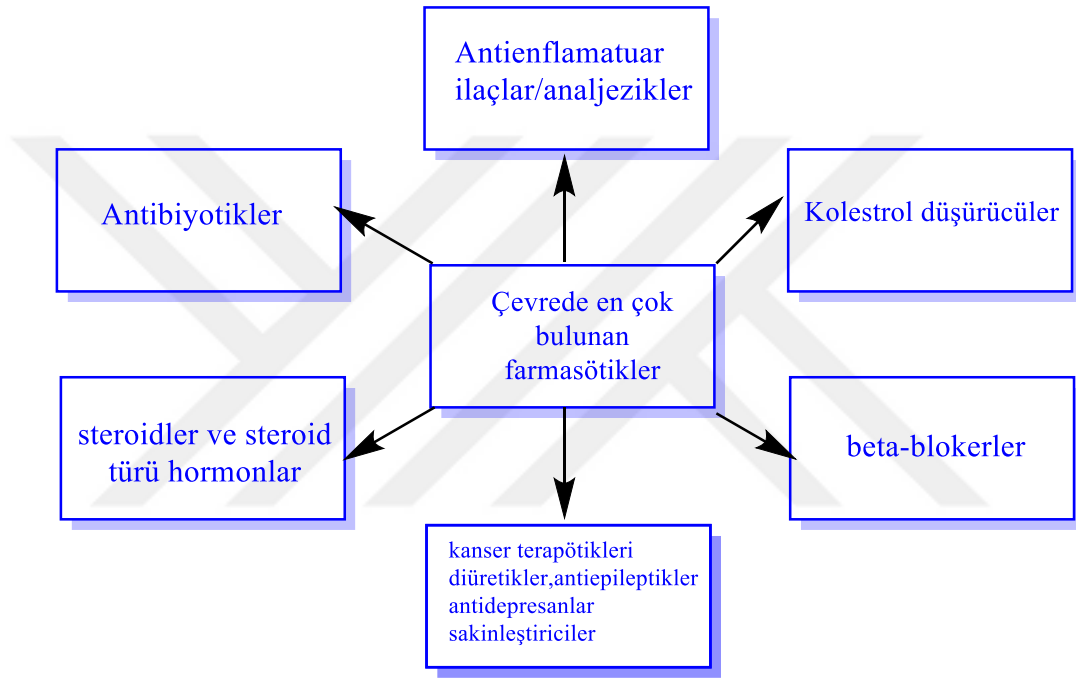
Uluslararası Su Yönetimi Enstitüsü (IWMI), Türkiye'nin su kıtlığına ilişkin göstergelerine göre, ülkede su kıtlığının çok az veya hiç bulunmadığını belirtmektedir. Ancak, 2025 yılında beklenen su talebinin, mevcut tüketiminin yaklaşık %183'ü kadar olması öngörülmektedir. Son yıllarda bile, Türkiye'de bölgesel su kıtlıkları yaşanmıştır (Seckler *et al.* 1998). Bu durum, su kaynaklarının etkili bir biçimde kullanılmaması ve nüfus artışı gibi etkenlerle birlikte Türkiye'nin su konusunda artık neredeyse yetersiz hale geldiğini göstermektedir. 1960'lı yıllardan bu yana, kullanılmayan yeraltı sularının sulama ihtiyaçları için kullanım oranı çok fazla artmıştır (Ocak *et al.* 2013). Türkiye'de su kaynaklarının %74'ü tarım sulamada, %15'i evsel kullanımda ve %11'i endüstriyel amaçlarla harcanmaktadır. (Muslu *et al.* 2015).

Atıksuların geri kazanılması, işlenmiş atık suların tekrar kullanılması için önemli bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu yaklaşım, atıksu arıtma sistemlerinin etkinliğini artırarak çevresel kirliliği azaltmaya yardımcı olur ve temel hedeflerden biri, su kaynaklarının korunması ve temiz su talebinin azaltılmasıdır. Ancak, geri kazanılan suyun kalitesi belirli standartlara uygun olmalı ve kullanım amaçlarına uygun olmalıdır. Ayrıca, geri kazanılan suyun ekonomik açıdan kullanılabilirliği de göz önünde bulundurulmalıdır. İdeal geri kazanım teknolojisi, işlenmiş atık suyun özellikleri, kullanım amacı, güvenilirlik, işletme kolaylığı ve maliyet gibi faktörlere dayalı olarak seçilmelidir. Bölgenin iklimi, coğrafyası ve sosyo-ekonomik koşulları da dikkate alınarak uygun arıtma sistemleri belirlenmelidir. Ayrıca, atık su arıtma yöntemlerini geliştirmek ve optimize etmek için araştırmalar yapılmalıdır. Son yıllarda, özellikle gelişmiş ülkelerde, düşük konsantrasyonları ölçebilen yöntemler ve analitik ölçüm teknikleri geliştirilerek, doğal sulardaki ve içme suyu kaynaklarındaki mikrokirleticileri tespit etmek mümkün hale gelmiştir. Bu kimyasallar, genel olarak endokrin sistemi etkileyen bileşenler (Endocrine-Disrupting Compound EDC), tıbbi ilaçlar ve kozmetik ürünleri (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCP), hormonal olarak aktif maddeler (Hormonally Active Agent, HAA) ve antibiyotikler gibi sınıflandırılabilir (Daughton and Ternes, 1999).

Farmasötikler Bileşikler

Farmasötik aktif bileşikler, oldukça karmaşık moleküllerdir, çeşitli fonksiyonları ve fizikokimyasal özellikleri vardır. Modern farmasötikler genellikle 500 daltonun altında küçük organik bileşiklerdir, ancak organik ve inorganik yapıları içerebilirler. Farmasötik bileşikler, lipofilik özellikler taşır ve kısmen suda çözünebilirler, bu da onları çevresel olarak karmaşık kılar. Alındığında vücut tarafından kullanılan kısmı metabolize edilirken, kullanılmayan bölümü idrarla atılır, bu sebeple atık su sistemine geçerler. Bu nedenle, atılan ilaç kalıntıları kanalizasyon sistemine ulaşabilir. Arıtma tesislerinde giderilmezlerse, farmasötik bileşikler

alıcı ortamlara karışabilir, hatta içme sularına geçebilirler. Yapılan çalışmalar, farmasötik bileşiklerin sadece su ortamlarında değil, sedimentlerde de bulunabileceğini göstermektedir. Arıtma tesislerinden çıkan suların ve çamurların tarım alanlarında kullanılmasıyla, farmasötik bileşikler toprağa geçebilir ve bitkilerde bulunabilir. Farmasötikler, analjezikler, antibiyotikler, beta-blokerler gibi çeşitli kategorilere ayrılır, kullanım amacına göre farklılık gösterirler. Çevresel ortamlarda farmasötikler nötral, katyonik, anyonik veya zwitter iyonik yapıda olabilir. Farmasötikler, biyo-uyumlu ve biyoaktif olma eğilimindedir, hem lipofilik hem de kısmen suda çözünebilirler (Karaalp and Azbar, 2010). Şekil 1'de çevrede yaygın olarak bulunan farmasötik grupları gösterilmektedir.



Şekil 1. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları (Karaalp and Azbar, 2010)



Şekil 2. Türkiye’de ilaç gruplarına göre tüketim verileri (Karaalp and Azbar, 2010)

Antibiyotikler Hakkında Genel Bilgiler

Antibiyotikler, tıp ve veteriner hekimlik alanlarında enfeksiyonların önlenmesi ve tedavi edilmesi amacıyla kullanılan önemli farmasötik bileşiklerden biridir. Ayrıca, balık çiftliklerinde ve hayvancılıkta büyüme faktörü olarak sıkça tercih edilirler. Bu antibiyotikler, fungus, bakteri ve aktinomiset gibi farklı mikroorganizmalar tarafından düşük konsantrasyonlarda üretilen mikrobiyel metabolitlerdir. Son yıllarda, sentetik ve yarı sentetik bileşiklerin üretilmesiyle antibiyotik tanımı genişletilmiştir.

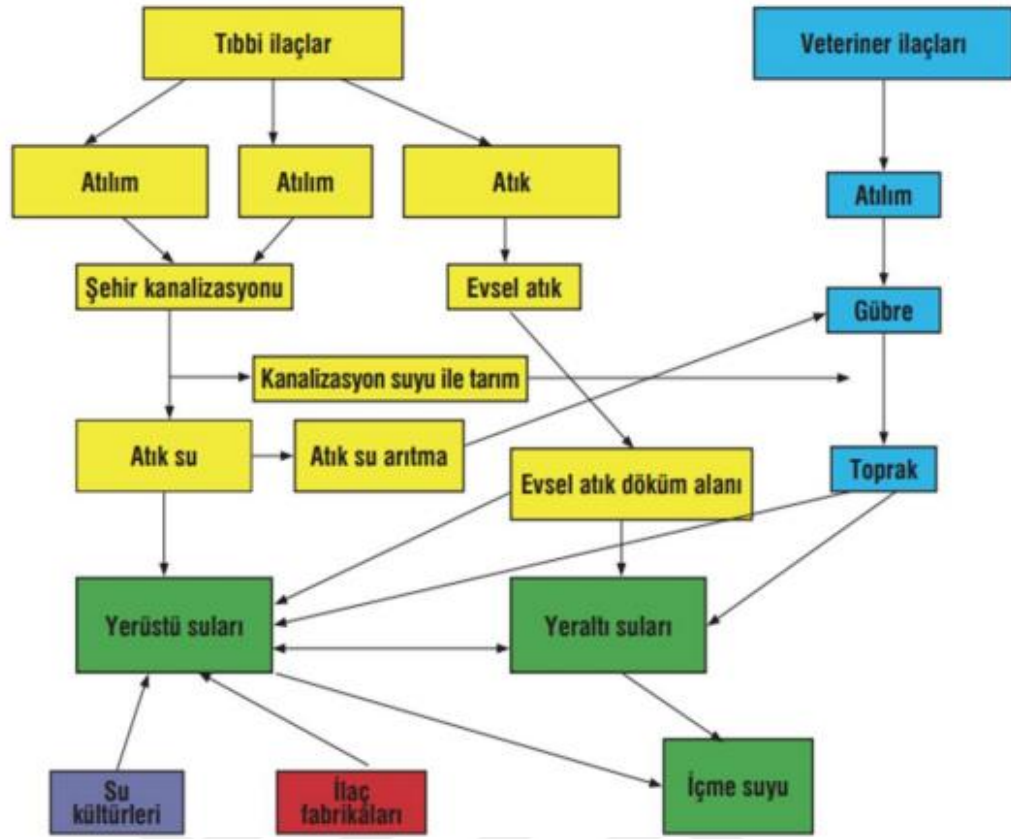
Antibiyotiklerin tıbbi kullanımı ve etkileri tarih boyunca farklı kültürlerde gözlemlenmiştir. Eski Çinliler, M.Ö. 2500 yıllarında çeşitli bitki ve mantarlardan elde edilen küfleri lokal hastalıkların tedavisinde kullanmışlardır. Ancak, antibiyotiklerin bilimsel olarak anlaşılması 1877 yılında Pasteur ve Joubert tarafından başlamıştır. Duchesne, 1897’de bu mikroorganizmaların tedavide kullanılması fikrini ortaya atmıştır.

Antibiyotik kavramı, 1889 yılında Vuillemin tarafından tanımlanmış ve "antibios" (bir canlının başka bir canlıyı yok etmesi) terimi kullanılarak ortaya çıkmıştır. Ancak, 1928’de Alexander Fleming, *Penicillium notatum* kültürlerinde penicillin’in keşfini gerçekleştirdi ve

1941'de Howard Florey ile Ernst Chain, bu ilk antibiyotiği tedavi olarak kullanmaya başladı. (Fleming, 1944).

Özetle, antibiyotikler tıp ve veteriner hekimlikte önemli bir rol oynamakta olup, tarih boyunca farklı kültürlerde kullanılmış ve bilimsel olarak anlaşılması uzun bir süreç gerektirmiştir. Bu bileşiklerin çevresel etkileri de dikkate alınmalıdır ve antibiyotik kaynakları, farklı sınıflara ayrılabilcek şekilde çeşitli ortamlarda tespit edilebilir ve antibiyotiklerin su kaynaklarına giriş yolları bir dizi faktörden kaynaklanmaktadır. İlk olarak, yüzeysel su kaynakları, çeşitli kaynaklardan gelen kirleticilerle kirlenebilir. Su arıtma tesislerinde bazı antibiyotiklerin tam olarak arıtılamaması, bu kirleticilerin suyun içinde kalmasına neden olur. Ayrıca, kentsel su dağıtım sistemleri de bu kirleticilerin suya karışmasına katkıda bulunabilir. Evsel atıkların ve farmasötik metabolitlerin atıksu sistemine girmesi de önemli bir kaynaktır. Hastanelerden hasta atıkları, laboratuvar atıkları ve antibiyotiklerin atıksu sistemine deşarj edilmesi, su kaynaklarının antibiyotik kirliliğini artırıyor. Aynı şekilde, evcil hayvanların tedavisinde kullanılan antibiyotiklerin kanalizasyon sistemine karışması da bu sorunun bir parçasıdır. Veteriner klinikleri, hastaneleri ve eczanelerden gelen antibiyotiklerin kanalizasyona deşarj edilmesi, su kaynaklarında antibiyotik kirliliğinin artmasına neden olur. Çiftliklerde tedavi edilen hayvanların atıklarının su kaynaklarına ulaşması da bu sürece katkıda bulunur(Saygı 2012).

Ayrıca, yağışlar sırasında katı atık depolarından yüzeysel sulara antibiyotiklerin sızması da bir başka yol olabilir. Bu faktörlerin bir araya gelmesi, antibiyotiklerin su ortamlarına girişini karmaşık bir sorun haline getirir. Antibiyotiklerin su kaynaklarına nasıl girebileceği, Şekil 3'de görsel olarak açıklanmıştır.



Şekil 3. İlaç kalıntılarının çevreye yayılma profili (Saygı *et al.* 2012)

Antibiyotiklerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Antibiyotikler, kimyasal yapılarına göre çeşitli gruplara ayrılabilir, bu gruplar genellikle sekiz farklı kategoriye içerebilir.

1. B-Laktam antibiyotikleri
2. Aminoglikozit antibiyotikleri
3. Tetrasiklinler
4. Makrolit antibiyotikler
5. Polipeptit antibiyotikler
6. Linkomisin grubu antibiyotikler
7. Kloramfenikol grubu antibiyotikler
8. Çeşitli yapıdaki antibiyotikler

Bu gruplar, antibiyotiklerin farklı kimyasal yapılarına ve etki mekanizmalarına dayanmaktadır. Bu çeşitlilik, enfeksiyonların tedavisinde farklı seçenekler sunar ve her bir grup, belirli türde bakterilere karşı etkili olabilir (Kümmerer, 2008).

Antibiyotiklerin çevre üzerine etkileri

Antibiyotikler, özel bir ilaç grubunu oluşturur, çünkü güçlü bakteriyel toksisiteleri ve direnç artırma özelliklerine sahiptir. Bu ilaçlar, biyomembranları kolayca geçebilme yeteneği

ve biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençli olma özellikleri ile dikkat çekerler. Bu özellikleri sayesinde, bu lipofilik ilaçlar zaman içinde besin zincirinde birikim yapabilir ve tatlısu/deniz sedimentlerine zarar verebilirler. Antibiyotikler doğaya salındığında, genellikle çözünmüş fazda bulunurlar veya kolloid veya toprak partiküllerine bağlanarak yüzey ve yeraltı sularına taşınabilirler.

Antibiyotiklerin çevresel etkileri konusunda yapılan çalışmalardan biri, Garcia ve arkadaşlarının 2013 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmadır. Bu çalışmada Ciprofloxacin'in atıksu örneklerindeki konsantrasyonu 0,3-2 ng/mL olarak tespit edilmiştir (Dorival-Garcia *et al.* 2013).

Dinh ve arkadaşları çalışmalarında, atık suyu örneklerinden antibiyotiklerin dedeksiyon limitlerini ve konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi kullanılmış. Analizler LC-MS/MS ile gerçekleştirilmiş ve antibiyotikler için dedeksiyon limitleri 0,6-2,3 ng/L arasında değişiklik göstermiştir. Ayrıca, atıksu akımının yukarı ve aşağısında alınan nehir suyu örneklerinde farklı antibiyotik konsantrasyonları belirlenmiştir. Örneğin, sulfamethazine ve chlortetracycline alınan örneklerde bulunamamışken, erythromycin, trimethoprim, sulfamethoxazole ve ciprofloxacin farklı konsantrasyonlarda bulunmuştur (Dinh *et al.*, 2011).

Tablo 2. Antibiyotikler İçin Dedeksiyon Limitleri (Dinh *et al.* 2011).

Antibiyotik	LOD (ng/L)
Eritromisin	0,8
Klorotetrasiklin	2,3
Trimetoprim	1,5
Sulfametazine	1,4
Sulfametoksazol	0,6
Siprofloksazin	1,0

Tablo 3. Atıksu Akımı Aşağısındaki ve Yukarısındaki, Nehirden Alınan Örneklerdeki Antibiyotik Konsantrasyonları (Dinh *et al.* 2011)

Antibiyotik	Konsantrasyon (ng/L)
Eritromisin	4-131
Klorotetrasiklin	-
Trimetoprim	8-254
Sulfametazine	-
Sulfametoksazol	3,6-1435
Siprofloksazin	3,5-135

Kolpin ve arkadaşları (2004), yüksek, orta ve düşük akışlı farklı nehir sularından alınan numunelerde antibiyotik konsantrasyonlarını incelediler. Tablo 4'te çalışmanın sonuçları verilmektedir. Yapılan çalışmada, yüksek akışlı nehir suyunda araştırılan antibiyotikler bulunmuştur. Orta akışlı nehir suyunda sadece klorotetrasiklinin 0,03 µg/L olarak tespit edildiği, diğerlerinin ise tespit edilemediği belirtilmiştir. Düşük akışlı nehir suyunda ise klorotetrasiklinin 0,1 µg/L, siprofloksazin'in 0,03 µg/L, eritromisin'in 0,22 µg/L, sulfametoksazol'un 0,07 µg/L, trimetoprim'in 0,08 µg/L tespit edildiği, ancak doksisiklin ve sulfametazin bulunmamıştır (Kolpin *et al.*2004).

Tablo 4. Nehirden Alınan Numunelerdeki Antibiyotik Konsantrasyonlarını (Kolpin *et al.* 2004).

Antibiyotik	Yüksek akışlı nehir suyu (µg/L)	Orta akışlı nehir suyu (µg/L)	Düşük nehir suyu (µg/L)	akışlı suyu
Eritromisin	<LOD	<LOD	0,22	
Klorotetrasiklin	<LOD	0,03	0,1	
Trimetoprim	<LOD	<LOD	0,08	
Sulfametazine	<LOD	<LOD	<LOD	
Sulfametoksazol	<LOD	<LOD	0,07	
Siprofloksazin	<LOD	<LOD	0,03	
Doksisiklin	<LOD	<LOD	<LOD	

Yeraltı sularında antibiyotikler

Farklı incelemeler, yeraltı sularında antibiyotik artıklarının mevcut olduğunu belirtmektedir. Bu kontaminasyon genellikle antibiyotiklerin tarım alanlarında kullanılması ve hayvan gübresinin bu alanlara uygulanması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Örneğin, sulfametazin ile tedavi edilen hayvanların gübresinde önemli miktarda ilaç bulunmuştur (6-10 mg/kg dozda, 1 mg/kg konsantrasyonda). Bu sebeple, antibiyotik içeren hayvan gübresinin kullanıldığı tarım arazilerinde yeraltı sularında düşük seviyede sulfametazin ve sulfametoksazol gibi kalıntılar bulunmuştur (0,16-0,47 ng/L). Bu durum, gübrenin önemli bir kirlilik kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, yapılan çalışmalarda Sulfamethazin için 240 ng/L, trimetoprim için 200 ng/L (Boxall *et al.*2004), sulfametoksazol için 470 ng/L ve trimetoprim için 20 ng/L(Hirsch *et al.* 1999) gibi farklı antibiyotik kalıntılarının tespit edildiği belirtilmiştir.

Tetrasiklin grubu antibiyotikler

Tetrasiklinler, geniş spektrumlu antibiyotikler olarak hem insanlarda hem de hayvanlarda bakteriyel enfeksiyonların kontrolünde yaygın olarak kullanılan ilaçlardır. Bu ilaçlar, Streptomyces bakteri türünden elde edilen tetrasiklin grubu antibiyotikler, ilk olarak

1948 yılında keşfedildi. Bu ilaçlar, gram pozitif ve gram negatif bakteriler, klamidy, mikoplazmalar, riketsia ve protozoal parazitler gibi çeşitli etkenlere karşı etkili olabilen oldukça güçlü ilaçlardır(Dinler, 2019). Tetrasiklinler, 12 karbonlu 4 halkalı (A, B, C, D) naftasenkarboksamid yapısına sahip antibakteriyel bileşiklerdir. Bu bileşikler arasındaki farklar, halka yapısına bağlanan fonksiyonel gruplardan kaynaklanır. Örneğin, klor, metil ve hidroksil gibi gruplar, bu bileşiklerin özelliklerini belirlemede önemli rol oynar. Bu farklı bileşikler, bakterilere karşı geniş bir etki spektrumu sunsa da, tetrasiklinlerin farmakolojik özelliklerini, yarıömürlerini ve kan ile doku proteinlerine bağlanma yeteneklerini etkileyebilir.

Tetrasiklinler, polar organik çözücülerde çözünebilen maddelerdir. Ancak, asidik ve alkali reaksiyon ortamlarında stabilite sorunları yaşarlar ve epimerizasyon sürecine girme eğilimindedirler. Genellikle 4. karbon atomunda gerçekleşen bu epimerizasyon, ana molekülden daha az etkili olan epimerlerin oluşmasına yol açar.

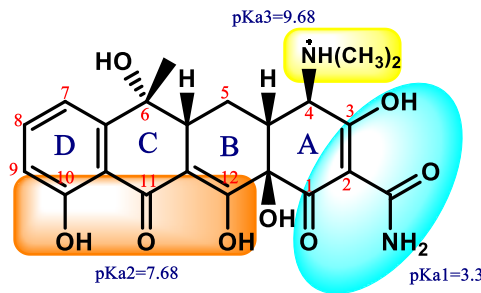
Antibakteriyel etki bakımından, α ve β -epimerler arasında belirgin farklar mevcuttur. Özellikle β -epimer, Gram-negatif bakterilere karşı α -epimerin sadece % 5'i kadar etkili olabilir. Epimerizasyon, genellikle pH 7.5'in üzerinde meydana gelirken, bazı çözücü sistemleri pH 2-6 aralığında epimerizasyona yol açabilir. Epimerizasyon kinetiği, bir dizi faktör tarafından etkilenir. Komşu aktif gruplar ve şelatlayıcı metaller, epimerizasyon sürecini azaltmaya eğilimlidirler. Tetrasiklinler, güçlü şelat yapıcı özelliklere sahiptir ve metal iyonları ile gerçekleştirdikleri şelasyon reaksiyonları aracılığıyla antimikrobiyel, farmakolojik ve istenmeyen özelliklerde önemli değişikliklere neden olabilir(Oka *et al.*2000; Chopra and Roberts, 2001; Nelson *et al.*2001). Tetrasiklinler, bakterilerde protein sentezini inhibe eden bakteriyostatik antibiyotiklerdir. Bu etki, bu ilaçların bakterilerin ribozomun 30S alt birimine bağlanmasından kaynaklanır ve sonuç olarak 50S alt birimine aminoasil transfer RNA'nın bağlanmasını engellerler. Bu süreç, peptid zincirine amino asit eklenmesini önler ve protein sentezini bozar.

Tetrasiklinler, bakteri hücrelerine farklı bir taşıma mekanizması ile geçebilir. Gram pozitif bakterilerde bu taşıma mekanizması öne çıkar, bu da bu grubun bu tür antibiyotiklere karşı daha hassas olabileceği anlamına gelir. Memeli hücrelerinde bu tür bir taşıma mekanizması bulunmadığı için, tetrasiklinlerin bakteri hücrelerindeki etkisi daha belirgindir. İnsanlar ve veterinerlikte yaygın olarak kullanılan tetrasiklin türevleri arasında oksitetrasiklin, doksisisiklin ve diğerleri bulunmaktadır. Bu antibiyotikler, veteriner uygulamalarında hastalıkların tedavisinde yanı sıra hayvanların sağlıklı gelişimini desteklemek için de kullanılmaktadır(Samanidou *et al.*2007; Spisso *et al.*2007; de Faria *et al.*2017; Gissawong *et al.*2019).Türkiye'de, veteriner hekimlik uygulamalarında kullanılan tetrasiklin, oksitetrasiklin,

klortetrasiklin ve doksisisiklin gibi tetrasiklin grubu antibiyotikler ruhsatludur (Dinler, 2019). Tetrasiklinler, ekonomik olmaları nedeniyle sınırlı sağlık bütçelerine sahip gelişmekte olan ülkelerde tercih edilen antibiyotiklerden biridir.

Yıllık tetrasiklin kullanım miktarlarını dünya genelinde belirlemek sıklıkla zor bir görevdir, fakat Avrupa Birliği raporlar sonuçlarına göre, tetrasiklinler antibiyotikler arasında en yaygın olarak kullanılan gruptur (Chopra ve Roberts, 2001; Roberts, 2003). Tetrasiklinler, sadece insanlar ve hayvanlar için değil, aynı zamanda tarım sektöründe bitki koruma amaçları için de kullanılmaktadır, ancak bu genellikle göz ardı edilir. Örneğin, sebzelerde mikrobiyal enfeksiyonlara ve elma, armut gibi meyvelerde ortaya çıkan ateş yanıklığına karşı tetrasiklinler etkili olabilmektedir. Ayrıca, şeftalilerde de benzer bir koruyucu etki göstermektedir, şeftalide *Xanthomonas arboricola* tarafından neden olan bakteriyel leke hastalığını kontrol etmek amacıyla oksitetrasiklin kullanılmaktadır (McManus *et al.* 2002).

Tetrasiklin, $C_{22}H_{24}N_2O_8$ kimyasal bileşiğine sahiptir ve molekül ağırlığı 443,43 g/mol'dür. Bu madde sarı renkte ve kokusuzdur. Orta derecede nem çekme özelliğine sahip olup, havada kararlıdır. Fakat, nemli hava ve güneş ışığı etkisi altında renk tonu değişebilir. Tetrasiklin, alkali hidroksit çözeltilerinde hidrolize uğrayabilir ve pH 2'nin altındaki ortamlarda etkisini kaybedebilir (Samanidou *et al.*, 2007). Suda, alkali hidroksitlerde ve karbonat çözeltilerinde kolayca çözünebilir, alkol içinde ise kısmen çözünmektedir. Ancak kloroform, eter gibi çözücülerde ise çözünmez, kimyasal yapısı Şekil 4'de görüldüğü gibi bir bileşiktir (Zhao *et al.* 2012).



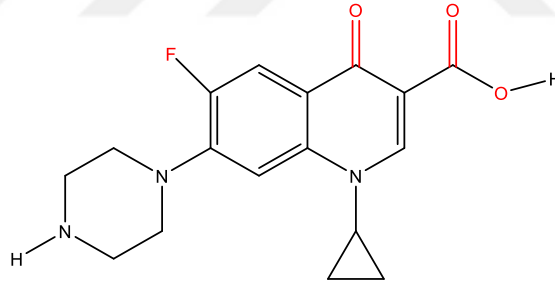
Şekil 4. Tetrasiklinin (TC) yapısı (Zhao *et al.* 2012)

Tetrasiklin, ağızdan verildiğinde sindirim kanalından büyük ölçüde emilir, bu oran genellikle %60 ila %80 arasındadır. Ancak, bu ilacı yem veya süt ürünleri ile birlikte almak, emilimini önemli ölçüde azaltabilir. Tetrasiklin, glomerüllerden süzülerek idrarla atılır ve ağız yoluyla verildiğinde ilk 24 saat içinde atılan miktarın %55'i kadardır. Damar içi uygulamada ise bu oran %20 ila %60 arasında değişebilir. Ayrıca, tetrasiklin süt ile atılır ve sütün plazma ile oranı 1,2 ila 1,9 arasında değişebilir (Kaya, 2007). Tetrasiklin, tavuklar ve hindiler gibi kanatlılarda kullanılan bir antibiyotiktir ve farklı enfeksiyonları iyileştirmek için kullanılır

bunlar arasında Kronik Solunum Yolları Hastalığı (CRD), mavi ibik, koriza, kolera, pullorum, enfeksiyöz sinovitis ve sinuzitis, hemorajik sepsis, streptokok ve stafilokok enfeksiyonları bulunur. Türkiye'de, tetrasiklin içeren iki ruhsatlı veteriner ürün bulunmaktadır ve ilaçlardan biri kanatlı hayvanlarda kullanılmaktadır (Dinler, 2019). Ülkemizde, kanatlı eti için tetrasiklin ilaç kalıntı arınma süreleri 7 gün, Yumurta için belirlenen süre 14 gün olarak kabul edilmiştir (Filazi *et al.* 2017).

Siprofloksazin

Siprofloksazin, tıp alanında bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılan son derece etkili bir florokinolon antibiyotiktir. Florokinolonlar, bakterilerin DNA sentezini ve replikasyonunu inhibe ederek, DNA giraz (topoizomera II) ve IV ile etkileşime girerler. Bu etkileşim, florokinolonların gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı geniş bir spektrumda etkili olmasını sağlayan önemli bir faktördür. Bu etkinliği desteklemek için, florokinolonların 3 ve 4 pozisyonlarındaki karboksil ve keton gruplarının varlığı hayati önem taşırken, dekarboksilatlı türevler etkisizdir. Ayrıca, florokinolonların yüksek antibakteriyel potansiyelini açıklayan bir diğer önemli özellikleri ise 6. pozisyonundaki florun varlığıdır. Bu, florlanmamış kinolonlara göre florokinolonların daha güçlü bir antibakteriyel etkiye sahip olmalarının temel sebeplerinden biridir (Domagala, 1994).



Şekil 5. Siprofloksazin molekül yapısı (Domagala, 1994)

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), sağlık sistemlerinin temel ilaç ihtiyaçlarını sıralayan ve en etkili, güvenli ve maliyet açısından uygun ilaçları içeren bir model liste sunar. Siprofloksazin, 2017 yılında yayımlanan "WHO Temel İlaçlar Model Listesi"nde yer almaktadır. Ancak, siprofloksazin, insan tıbbında yaygın olarak kullanılan bir florokinolon türüdür. Bu ilaç, vücuttan atılma süreçlerinde büyük ölçüde böbrekler (yaklaşık %60) ve karaciğer (%15-25) tarafından değişmeden elimine edilir. İlaç dozunun yaklaşık %20'si idrar ve dışkıyla atılır. Bu atılım sürecinde sülfo-siprofloksazin (%10), oksosiprofloksazin (%7), desetilen-siprofloksazin (%2), desetilen-n-formilsiprofloksazin (%1) ve n-formilsiprofloksazin (< %0.1) gibi metabolitler oluşur. Siprofloksazin, sentetik bir kökene sahiptir ve

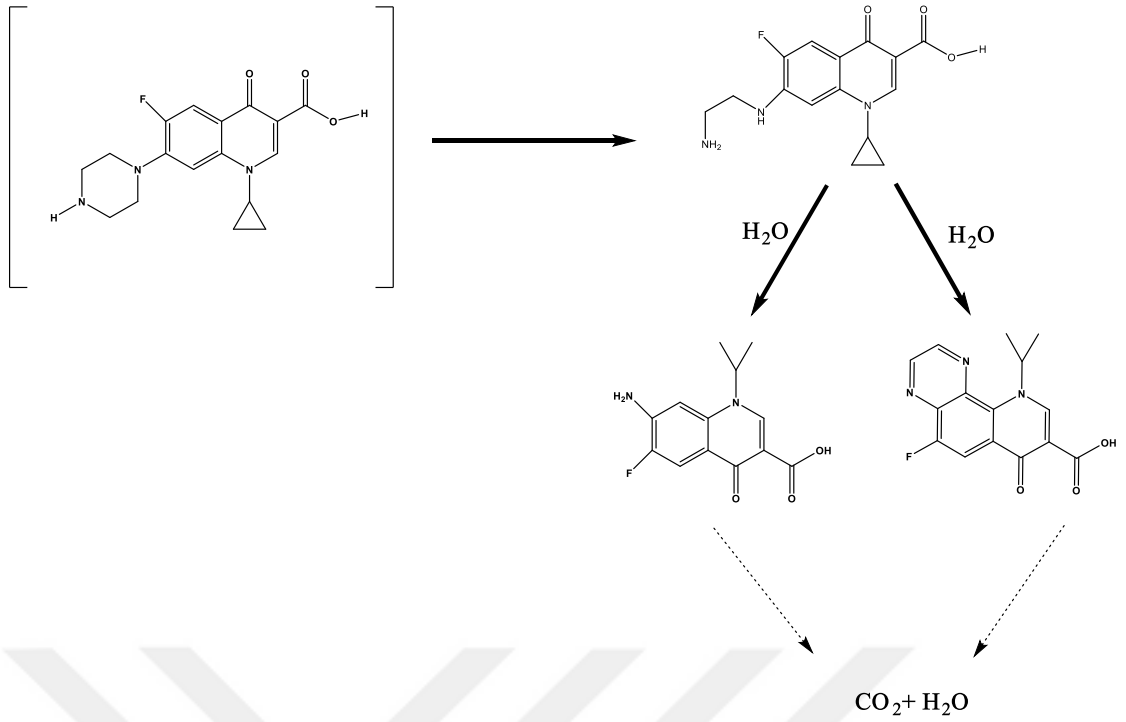
yüksek kimyasal stabilitesi nedeniyle su, toprak ve hatta uzun süreler boyunca toz halinde biyolojik olarak bozunmaya karşı dirençli olduğu rapor edilmiştir (Schulz *et al.*, 2019).

Siprofloksazin degradasyon mekanizması

Siprofloksazinin fotokatalizörler tarafından bozunma mekanizması, aşağıda gösterilen metabolik yol ile açıklanabilir (Şekil 6). Siprofloksazin, moleküler yapısını bir kinolon yapısı içeren benzen halkası ile bir piperazin halka yapısı oluşturan iki temel bileşenden oluşturur (Guerrero *et al.* 2012; Sayed *et al.* 2016). Bu fotokatalizör tarafından gerçekleştirilen bozunma süreci, özellikle piperazin halkasının parçalanması üzerine yoğunlaşmaktadır (Ge *et al.* 2015). Piperazin halkasının içinde, özellikle N1 ve N4 pozisyonlarında iki aktif bölge bulunmaktadır.

Piperazin halkası üzerindeki N₁ aktif bölgesine yüksek oksidasyon potansiyeline sahip bir katalizör ile iki elektron transferi gerçekleşir. Bu transfer oksidasyona yol açar ve çift bağ yapısının oluşmasına neden olur. Ayrıca, bu bağlar hidrolize uğrar. N4 aktif bölgesi üzerinde de benzer bir süreç meydana gelir, burada elektron kaybıyla birlikte çift bağ yapısı oluşur ve hidroliz gerçekleşir. Bu reaksiyon yaygın olarak siprofloksazinin dealkilasyonu olarak bilinir. Son aşamada, piperazin halkasının iki aktif bölgesi üzerindeki moleküllerin oksidatif hidrolizi devam eder ve son ürün, kütle/yük oranı 263 olan bir bileşik oluşturur. Bu bileşik, 7-amino-1-siklopropil 6-floro-4-okso-1,2,3,4-tetrahidrokinolin-3-karboksilik asittir (Wei *et al.*, 2016).

Maddenin kinolon halkasındaki karboksil grubu, kütle/yük oranı 245 olan bir ara ürün elde etmek için bir H₂O molekülünü çıkarmaya devam eder. Alternatif bir yöntem ise tanenin yüksek oksidasyon potansiyeli etkisi altında, dimetil siprofloksazinin (kütle/yük = 306) piperazin halkasındaki iki aktif merkezi dehidrojene etmek ve ardından polimerize etmek şeklindedir. Bu işlem sonucunda kapalı altı üyeli bir halkada C-C konjuge çift bağlar oluşur (kütle/yük = 301). Daha önceki araştırmalar, bu maddenin üretiminin olası olarak kinolon halkasındaki sekizinci konumlu C atomu ile ilişkili olabileceğini öne sürmüştür (Liao *et al.* 2016; P. Wang *et al.* 2010).



Şekil 6. Siprofloksazinin yapısal bozunumu

Antibiyotiklerin Atıksulardan Giderilme Yöntemleri

Su, canlı yaşamı için kritik bir doğal kaynaktır ve bu doğal kaynakların doğru bir şekilde arıtılması büyük önem taşır. Hem evsel hem de endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan kirliliklerin kontrol altına alınması, yerel kalkınmanın sürdürülebilirliği açısından hayati bir rol oynamaktadır. Son dönemlerde, su kirliliği ile mücadelede olumlu sonuçlar elde edilmektedir. Ancak endüstriyel atıksuların yeterince etkili bir şekilde temizlenmemesi, su kaynaklarının kirlenmesine ve kalitesinin düşmesine sebep olur. Bu durum özellikle kıyı bölgeleri, göller ve nehirler için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Dünya genelinde, nehirler ve göller hala önemli tatlı su kaynakları olarak kullanılmaktadır. Ancak, atıksuların arıtılmadan bu doğal kaynaklara boşaltılması, su kirliliğini daha da artırarak çevreye zarar vermektedir. Aynı şekilde, deniz suları da günümüzde su kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Su arıtma işlemi, suyun karakteristik özelliklerinin dikkatlice incelenmesini, endüstriyel atık suyunun analizini ve sonuçlara dayalı olarak ekonomik ve uygun bir arıtma yönteminin seçilmesini gerektirir (Kıranşan 2015).

Antibiyotiklerin biyolojik olarak parçalanabilirlikleri genellikle zor olduğundan, çeşitli ortamlarda uzun süre etkilerini sürdürebilirler. Bu nedenle, genellikle ozonlama, H₂O₂, UV ışınları, Fenton reaksiyonu ve Foto-Fenton gibi ileri oksidasyon yöntemleri ile bu tür bileşiklerin giderilmesi üzerinde yoğunlaşılır. Fakat özellikle evsel atıksu arıtma tesisleri biyolojik arıtma işlemine uygun olarak tasarlandığında, antibiyotikler ve benzeri bileşiklerin etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için, bazı araştırmalarda ardışık olarak kimyasal ve

biyolojik oksidasyon işlemlerinin kullanılması önerilmiştir. Atıksu arıtma tesislerinde farmasötik bileşikler ve bunların metabolitleri farklı yollardan etkileyebilirler. İlk olarak, hidrofilik ve dirençli bazı bileşikler, su fazında çözünebilirler ve bu nedenle atıksu arıtma tesisinden sıvı ortama sızabilirler; çünkü katı fazda tutulmazlar. İkinci olarak, bu maddeler parçalandıklarında genellikle karbondioksit ve suya dönüşürler. Atıksu arıtma tesislerinde kimyasal ve biyolojik parçalanma sürekli olarak meydana geldiğinden, mikroorganizmaların etkisiyle aerobik parçalanma, farmasötiklerin ve metabolitlerinin biyotransformasyon ile sonuçlanabilir. Son olarak, hidroliz ve fotoliz gibi süreçler, ilaçların kimyasal dönüşümünü etkileyen önemli faktörlerdir. Bu kimyasal ve biyolojik parçalanma süreçlerine bazı farmasötik maddeler daha hassas olabilir. Sonuç olarak, atıksu arıtma tesislerindeki atık sular, farmasötik bileşikler, tamamen ya da kısmen parçalanmış olabilir (Türkyılmaz and Işınkaralar, 2020). Bu nedenle, bu tesislerde hem kimyasal oksidasyon hem de biyolojik arıtma işlemlerinin bir arada kullanılması, bu tür bileşiklerin etkili bir şekilde giderilmesine yardımcı olabilir.

Tablo 5. Organik ve Endüstriyel Atık Su Arıtım Yöntemleri (Açıışlı, 2014)



Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) çeşitli kaynaklardan gelen düşük ve yüksek konsantrasyondaki organik maddelerin uzaklaştırılması, yeraltı suların ve endüstriyel atık

suların temizlenmesi gibi uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılmıştır. Uçucu organik bileşiklerin kontrolünde de yaygın olarak tercih edilmiştir (Gikas *et al.*2009; George *et al.* 2003). Tipik olarak yüksek yatırım ve işletme maliyetleri ile ilişkilendirilse de, bu süreçler, parçalanması ve biyolojik olarak ayrıştırılması zor olan organik maddeler için en etkili arıtma yöntemleridir. İleri oksidasyon proseslerinde, hidroksil radikallerin oluşumuyla organik maddeler parçalanır CO_2 ve H_2O oluşarak ortamdan uzaklaşır. Hidroksil radikalleri, verilen enerji ile reaksiyon ortamında oluşturulan ve su arıtımında kullanılan ikinci güçlü oksitleyici ajandır (Gikas *et al.*2009; Wang *et al.* 2006).

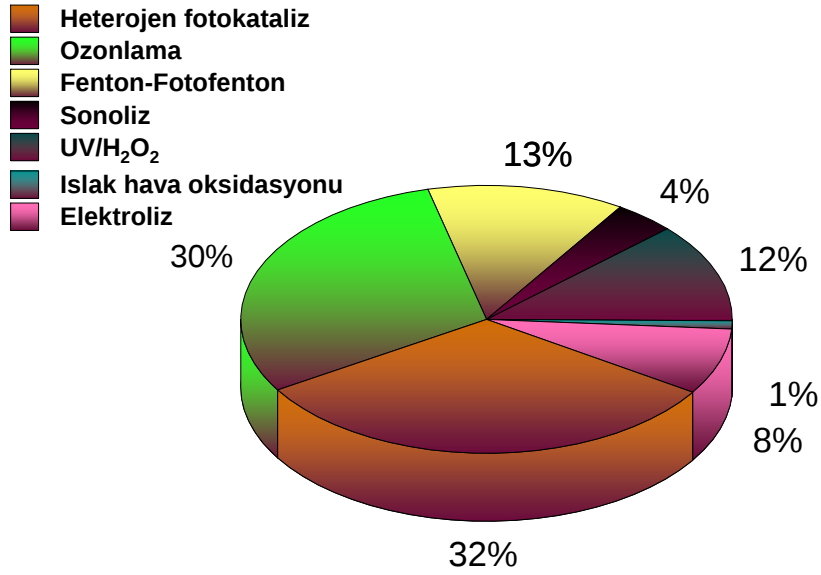
Tablo 6. Bazı Önemli Oksitleyici Ajanların Oksidasyon Potansiyeli

Oksidanlar	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor	3,0
Hidroksil radikali	2,8
Ozon	2,1
Hidrojen peroksit	1,8
Potasyum permanganat	1,7
Klor dioksit	1,5
Klor	1,4

İleri arıtım yöntemleri, çeşitli kirleticilere karşı etkili bir şekilde mücadele edebilen mekanizmalar içerir. Aktif karbon, membran filtrasyonu, UV ışık ve ozonlama gibi teknikler, özellikle dayanıklı kirleticilerin giderilmesinde önemli rol oynar. Aşağıdaki tablo 7, gelişmiş oksidasyon proseslerini göstermektedir. Farmasötik atık su arıtımında kullanılan gelişmiş arıtım yöntemlerinin dağılımını ise Şekil 7'de görebiliriz.

Tablo 7. İleri Oksidasyon Prosesleri (Andreozzi *et al.* 1999)

Oksidasyon prosesleri	Açıklamalar
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$	Fenton benzeri
$\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$	
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$ -oksalat	Foto yardımcı fenton
$\text{Mn}^{2+} / \text{Oksalik asit} / \text{Ozon}$	
$\text{TiO}_2 / \text{hv} / \text{O}_2$	
$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	
O_3 / UV	Fotokataliz
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	



Şekil 7. Farmasötik arıtımında kullanılan ileri arıtım prosesleri dağılımı (Kılıç, 2015)

Tablo 8. İleri Oksidasyon Prosesleri ve Reaksiyon Mekanizması (Kılıç and Kestioğlu 2008).

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

Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Ozon

Ozon, tipik olarak su ve atık su işlemlerinde dezenfektan olarak kullanılan güçlü bir oksidandır. Organik kirleticileri doğrudan ozon ile reaksiyona girmesi çeşitli şekillerde gerçekleşebilir:

- Formaldehit ve ketonların çift bağlarının kırılmasıyla
- Benzen halkasına bir oksijen atomu eklenmesi
- Alkollerle reaksiyona girerek organik asitlerin oluşması

Ancak, doğrudan ozonlama her zaman etkili bir işlem olmayabilir. Özellikle yüksek pH değerine sahip sular (örneğin, pH 10 civarı), ozonun aşırı miktarda hidroksil radikali üretmesine neden olarak ozonun bozunmasına yol açabilir. Ozon bozunması aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşir(Wang *et al.* 2006).



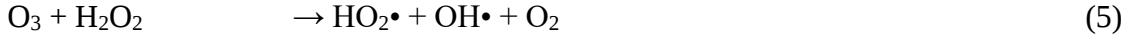
Ozon/Ultraviyole prosesi (O₃/UV)

Ozonun fotoliziyle hidroksil radikalleri oluşur. Bu kimyasal reaksiyon zinciri, aşağıdaki denklemlerle gösterilmektedir (Lucas *et al.* 2010). Ozonun UV ile fotolizi, uyarılmış tek oksijen atomu oluşturur, bu da radikal oluşumuna yol açar (Poyatos *et al.* 2010). Bu nedenle, suda bulunan organik kirleticilerin oksidatif bozunmasında oldukça etkili bir yöntem olarak uygulanabilir. Her foton için iki hidroksil radikali üreten ozon molekülleri, H₂O₂ ise her foton başına yalnızca 0,09 hidroksil radikali üretir (Glaze *et al.* 1987).

Sulu ozon fotolizi sonucunda hidroksil radikalleri oluşturulur ve bu radikaller organik bileşenlerin bozundurulmasında önemli bir rol oynarlar. Ancak, oksidasyon işlemi tamamlandığında, çözelti ortamındaki ara ürünlerin bazıları zehirli olabilir ve hatta bazen başlangıç bileşenlerinden daha toksik bileşik oluşabilir. Bu yüzden, UV ışını altında oksidasyon işlemi, ozon ile birlikte gerçekleştirilmelidir. O₃/UV işlemi, organik kirleticilerin etkili bir şekilde parçalanmasını sağlar, bu süreçte hidroksil radikalleriyle reaksiyona girer. (Skoumal *et al.* 2006; Chang *et al.* 2012).

Ozon/Ultraviyole /Hidrojen peroksit prosesi (O₃/UV/H₂O₂)

O₃/UV prosesi, hidrojen peroksit (H₂O₂) eklenerek iyileştirilebilir; bu, ozonun bozunmasını hızlandırır ve OH• radikallerinin oluşumunu artırır. Ancak, bu iyileştirme maliyeti oldukça yüksek bir proses gerektirir (Poyatos *et al.* 2010).



Alkali ortamda ozonlama (Yüksek pH da ozonlama)

Ozon, sulu ortamda kararsız bir bileşik olup, hidroksil radikallerinin oluşumunu içeren karmaşık bir mekanizma ile doğal olarak bozunur. Bu bileşiklerin radikallerle bozundurulması alkali ortamda gerçekleşir. Özellikle, pH seviyesi yükseldikçe ozonlama işlemi sırasında oluşan hidroksil radikalleri aşağıdaki reaksiyona göre artar(Poyatos *et al.*2010) .

Ozonlama/Hidrojen peroksit (O₃/ H₂O₂)

Hidrojen peroksit (H₂O₂), sulu ortamda kısmi olarak hidroperoksit anyonuna (HO₂⁻) bozunur. Bu önemli kimyasal reaksiyon, çevresel ve endüstriyel uygulamalarda birçok önemli rol oynamaktadır. Aynı zamanda, H₂O₂ ve HO₂⁻, ozon ile ardışık zincir reaksiyonlarına girebilir ve hidroksil radikallerini meydana getirebilirler (Al Momani *et al.*2007). Bu yöntem, kirleticilerin etkili bir şekilde giderilmesini sağlayabilen ve aynı zamanda kolay uygulanabilen bir yöntemdir. Ancak, dikkate alınması gereken bir maliyet faktörü vardır: hidrojen peroksit kullanımı (Poyatos *et al.*2010) .

UV Radyasyonu

UV radyasyonu, oksidasyon işlemlerini başlatmak için yaygın olarak kullanılan bir radyasyon yöntemidir: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve U-C (200-280 nm) UV ışınlarının önemli dalga boylarıdır. Bir madde tarafından absorpsiyon derecesi ve absorpsiyon spektrumu, moleküler bağ yapısına bağlıdır ve radyasyonun dalga boyu ile ilişkilidir. Genellikle UV-A fotokatalitik proseslerde kullanılmaktadır. UV ışınlarının önemli dalga boyu olan UV-C ise en çok kullanılan dalga boyları arasındadır. Organik maddeler, ışık enerjisinin absorbe edilmesi sonucunda fotofiziksel ve fotokimyasal olaylar gerçekleşir. Fotofiziksel işlemler, ışık ve ısı emisyonunu, fotokimyasal değişimler yeni maddelerin üretilmesi için izomerizasyon, bağ kırılması, yeniden düzenleme veya moleküller arası kimyasal reaksiyonları içerir. Özgün reaksiyon etkisi, maddenin türüne ve miktarına, dalga boyuna, ve ek oksidanların varlığına bağlı olarak değişir. UV fotolizi, radyasyon absorpsiyonunu takiben kirleticilerin kimyasal bağlarının kopmasına neden olan bir süreçtir.

Trikloroetilen (TCE), polikromatik erikrosin (PCE) gibi alkenler ve benzen, ksilen, tolüen gibi aromatik maddeler, UV radyasyonu ile doğrudan fotoliz olayı gerçekleşir. Eğer moleküler büyüklükleri artar ve alkil değişiklikleri yapılırsa, aromatik bileşiklerin fotolize karşı hassasiyetleri artabilir. Düşük basınçlı UV lambalarında, 185 nm dalga boyundaki koşullarda hidroksil radikalleri oluşabilir (Wang *et al.* 2006; Wang *et al.* 2012).

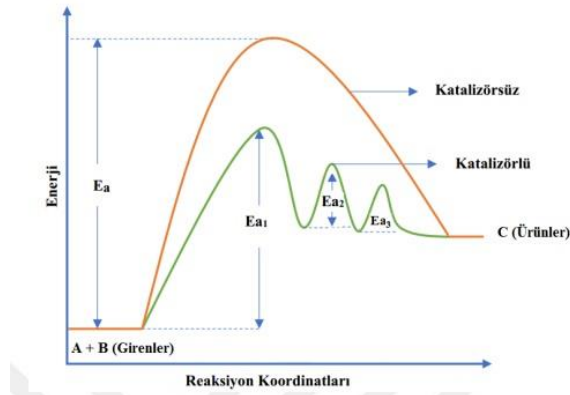
Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Bu proste moleküllerin ayrışmasını kolaylaştırmak amacıyla katalizörler kullanır. Heterojen ileri oksidasyon prosesi özellikle homojen işlemlerle karşılaştırıldığında ürünlerin daha kolay bir şekilde ayrılabilme avantajına sahiptir. Katalizörler belirli özelliklere sahip olmalıdır, bunlar arasında yüksek aktivite gösterme yeteneği, uzun süreli stabiliteyi yüksek sıcaklıklarda koruma, mekanik dayanıklılık ve aşınmaya karşı direnç, kirletici maddelere karşı seçicilik eksikliği, fiziksel ve kimyasal stabiliteyi koruma gibi faktörler bulunmaktadır (Pirkanniemi *et al.* 2002).

Katalizör

Katalizör, tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek, tepkimeyi hızlandıran maddelerdir. Termodinamik açıdan istemli bir tepkimenin hız kontrolü katalizör aracılığıyla yapılabilmektedir. Katalizör uygulanan sistemlerde daha az enerji ve süre harcanarak ürün elde edilmektedir. Katalizör sağladığı bu avantajlarından dolayı araştırma ve endüstriyel uygulamalarda çokça karşımıza çıkmaktadır. Katalizör kullanımı ile tepkime aktivasyon enerjisinde meydana gelen değişim Şekil 8'de verilmiştir. Katalizörler reaktiflerin ürüne

dönüşme sürecine farklı şekillerde etki ederler. Bu etki, tepkime derecesi bozulmadan aktivasyon enerjisinin düşmesi ile sonuçlanabileceği gibi, farklı aktivasyon basamak sayısı ile ürün oluşumu mümkündür (Forzatti and Lietti 1999; Richardson, 2013; Strmcnik *et al.* 2016).



Şekil 8. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime mekanizması koordinatı (Suresh and Sundaramoorthy 2014)

Kimyasal olaylarda girenlerin ürüne dönüşümünü belirleyen temel etkenlerin başında aktivasyon enerjisi (E_a) gelmektedir. Genel olarak aktivasyon enerjisini, ürün oluşumu için girenlerin aşması gereken bariyer olarak özetleyebiliriz. Tepkime kinetiği incelemeleri söz konusu bariyerin aşılma sırasındaki fonksiyonel değişimlerden ibarettir (Vyazovkin, 2020) Katalizör kullanılan sistemlerde bariyer olarak adlandırdığımız E_a , substrat ile katalizör malzemesi arasındaki etkileşimden kaynaklı farklı şekillerde aşılmaktadır. Bu iki yapı arasında meydana gelen etkileşimin dayandığı temel noktalar katalizör yüzey alanı genişliği ve etkin katalizör yüzeyi olarak yorumlanmaktadır (Bartholomew, 2001; Chaturvedi *et al.* 2012; Sun *et al.* 2018; Onat *et al.* 2021). Bu haklı yorumlamadan kaynaklı katalizör teknolojisi diğer teknolojik gelişmelerde olduğu gibi çok daha küçük tanecik boyutlarındaki yapılarla gelişimini sürdürmektedir. Araştırma ya da endüstriyel açıdan üretilen katalizör yapıları incelendiğinde ve biyolojik tepkimeler dahil edilmediğinde katalizör yapısının homojen ve heterojen katalizör olmak üzere iki ana başlık altında incelendiği görülecektir.

Heterojen katalizörler

Heterojen katalizör, katalizör ve substratın farklı fazlarda olması durumu olarak tanımlanır. Katalizör fazının tercih durumu, farklı avantajlarına göre belirlenmekle birlikte katalizör yapısı daha çok oda koşullarında katı olan malzemelerden elde edildiği için katı olarak kullanılmaktadır. Katalitik süreçte kullanılan katalizör yapılarının çoğu, heterojen katalizör sınıfına girmektedir. Bu durumun iki temel nedeni vardır. Bunlardan birincisi katalizör olarak sentezlenen malzeme yapısının katı olması, ikincisi heterojen katalizör yapısının geri kazanımının kolay olmasıdır (Satterfield, 1991; Schlögl, 2015). Heterojen katalizörde etkileşme

yüzeyde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla heterojen katalizörün performansı substratın maruz kaldığı yüzey alanının aktivitesine bağlıdır (Xiong *et al.* 2021). Maruz kalınan yüzey alanı aktif partikül boyutu küçüldükçe artar; fakat çok küçük partiküllerde topaklanma eğilimi yüksektir. Bu durum heterojen katalizörün etkinliğini düşüren en önemli sıkıntıların başında gelmektedir. Katalitik süreçle ilgili geliştirilen yeni teknolojilerin çoğu etkin yüzey alanını genişletme yanında topaklanmayı önleme üzerine kurgulanmaktadır (Sápi *et al.* 2021).

Homojen katalizörler

Homojen katalizör, katalizör ve substratın aynı fazlarda olması durumu olarak tanımlanır. Homojen katalizör yapısı akışkan yapılarda daha çok karşımıza çıkan bir katalizör türüdür. Akışkan yapı olarak maddenin sıvı ve gaz fazı için homojen katalizör yapısından söz edilebilir. Gaz halindeki malzeme yapısının kontrol edilmesi zor olduğu için homojen katalizör denince karşımıza haliyle doğası gereği sıvı fazlı yapılar gelmektedir (Speier, 1979; Bhaduri and Mukesh, 2014). Homojen katalizör yapıdaki tepkimelerin katalitik süreçleri çok hızlı gerçekleşmektedir. Fakat katalizör kullanımından sonra geri kazanım sorun teşkil etmektedir. Yine hazırlanma sürecinin çok basamaklı olması ve heterojen katalizöre göre tekrar kullanımındaki sınırlılıklar ve ortamdan izole edilmesinin zorluğu, homojen katalizörün endüstriyel anlamda geniş kullanımını sınırlamaktadır. Bununla beraber son yıllarda gelişen teknolojiyle çok etkin homojen katalizör yapıları geliştirilmektedir. Bu etkin katalizörler çok az miktardaki kullanımları bile yüksek ürün verimi sağlamaktadır. Bu durum homojen katalizörün diğer dezavantajlarının göz ardı edilmesine neden olmaktadır (Hu and Congyang 2019; Shimbayashi and Fujita 2020).

Destekli katalizörler

Katalizör üretiminde son yıllarda kullanılmaya başlanan önemli yöntemlerden biri destekli katalizör üretimidir. Destek maddeleri bir taraftan katalizörlerin kararlılığını artırırken diğer taraftan daha geniş yüzeyde düzenli bir dağılım göstermesini sağlamaktadır. Destek malzemesi olarak kullanılan malzeme ile aktif katalizör yüzeyi arasında; van der Waals etkileşimleri, elektron transferleri, farklı fazlar arası yüzey yapısı, adezyonik etkileşimler gibi etkileşimler meydana gelmektedir (Lee *et al.* 2003; Hagen, 2015). Destekli katalizör yapısında kullanılan destek malzemeleri gözenekli yapıları, yüzey asiditeleri ve katalizör etkinliğini arttıran katalitik aktif substrat yüzey alanı sayesinde katalizör etkinliğini olumlu yönde desteklemektedirler. Destekli katalizör kullanımının sağladığı avantajların başında katalitik sürecin daha ekonomik ve çevre dostu yeni teknolojilerin gelişmesi gelmektedir. Aktif karbon, grafen oksit, manyetik malzeme gibi çevre dostu malzeme kullanımı ile katalitik süreçte

kullanılan ağır metal gibi çevre üzerinde zararlı etkiye sahip maddelerin kullanım oranı düşürülmektedir (Taştaban, 2019). Destek malzemesi olarak kullanılan yapı üzerine katalitik aktif bölgenin bağlanması, heterojen katalizörde başta gelen sorunlardan olan katalitik parçacıkların topaklanmasını önler. Böylece katalizör olarak kullanılan malzemenin katalitik performansı yükselir. Destek malzemesi olarak birçok madde kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan katı destek maddeleri: Polimerler (polistiren), ko-polimerler (stirendivinil benzen) grafen oksit, aktif karbon, titanyum dioksit, silika, zeolitler, alümina, gibi maddelerdir (Van Deelen *et al.* 2019). Katalizör türleri ya da katalizör şekli katalitik süreci belirleyen temel parametre olmakla birlikte katalitik sürecin doğru yorumlanması çok önemlidir. Bu konuda yapılan çalışmalar genel olarak kataliz başlığı altında incelenebilir.

Kataliz

Katalizör kullanılarak termodinamik açıdan istemli bir tepkimenin ürün oluşumu sırasında geçirdiği süreç parametrelerinin incelendiği aşama, kataliz olarak ifade edilmektedir. Kataliz olarak ifade edilen süreç tepkime kinetiği olarak yorumlanır. Daha önce belirtildiği gibi katalizör tepkime hızını arttıran maddelerdir. Katalizör olarak kullanılan maddeler farklı şekillerde substratlarla etkileşerek sürekli devam eden bir döngü oluşumuna neden olur. Dolayısıyla süreci belirli aşamalara ayırıp değerlendirmek güçtür (Weisz *and* Prater, 1954). Bu yüzden süreç bir bütün olarak değerlendirilir. Ya da sürecin belirli bir kısmı alınarak genel yorumlama yapılır.

Kataliz sürecinde; ürün, zaman, aktivasyon enerjisi, tepkime derecesi, aktivasyon entalpisi, aktivasyon entropisi ve katalizör miktarı gibi farklı parametreler mevcuttur. Bu parametreler kendi içinde farklı şekillerde yorumlansa da kataliz sürecinin en önemli parametresi belirli bir zaman aralığındaki katalizör miktarına karşılık oluşan ürün verimidir (Zheng *et al.* 2020). Katalizör miktarına bağlı ürün verimi iki şekilde ifade edilmektedir. Bunlardan birincisi bir gram katalizörün bir dakikada katalizlediği madde miktarı olarak ifade edilirken, ikincisi ise belirli bir sürede katalizör mol sayısına karşılık katalizlenen ürünün mol miktarı olarak süreç yorumlanmaktadır. Katalizörün katalizlediği maddenin mol değeri ölçümlerinde genel kabul görmüş hesaplama, katalitik devir sıklığı olarak ifade edilen TOF (Turnover Frequency) değeri, birim zamanda katalizörün molekülü başına düşen ürün molekül sayısını ifade eder. Katalitik devir sıklığı ölçümü, katalizörün birim zamanda dönüştürdüğü ürün miktarını belirler. Yani TOF değeri, birim zamanda katalizörün gerçekleştirdiği kimyasal dönüşümlerdeki etkinliği gösterir (Nørskov *et al.* 2002; Sirijaruphan *et al.* 2004). TOF değeri hesaplamak için kullanılan formül şu şekildedir:

$$TOF = \frac{\text{Ürünün mol miktarı}}{\text{Katalizörün mol miktarı} \times \text{zaman}} \quad (15)$$

Katalizörler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

(a) Metal katalizörler: Metal katalizörler, genellikle bir metal oksit yüzeyi (örneğin, TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ve CeO_2) üzerine veya aktif karbon üzerine desteklenirler. Ayrıca, katalizörlerin hazırlanması süreci (örneğin, kalsinasyon, kükürtleme veya redüksiyon gibi) nihai katalitik aktiviteyi ve/veya katalizörün kararlılığını önemli ölçüde etkiler.

(b) Metal oksit katalizörler: Yaygın olarak kullanılan metal oksit katalizörleri (örneğin, Ti, V, Cr, Mn, Zn ve Al), genellikle oldukça stabildirler. Bununla birlikte, Fe, Co, Ni ve Pb gibi bazı metaller, orta derecede stabiliteye sahip bir gruba aittirler.

(c) Organometal katalizörler: Organometal katalizörler, diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında, katalitik arıtma işlemi sırasında çıkış suyunun süzülmesi gerektiğinde daha az toksik olma avantajına sahiptirler ve bazı durumlarda daha yüksek aktivite gösterirler.

Katalizör destekleri, katalizörlerin performansını artırmak ve ömrünü uzatmak için kullanılır. Bu desteklerin üç temel amacı vardır:

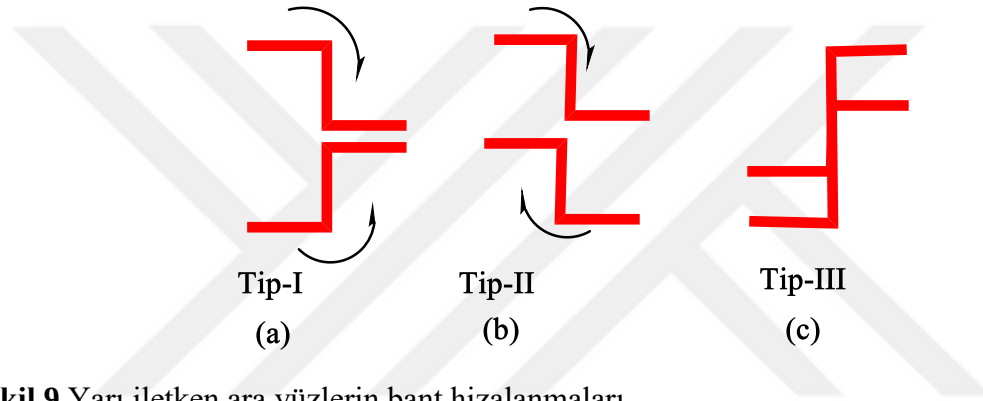
- (1) Katalizör yüzey alanını arttırmak: Katalizör destekleri, katalizörün yüzey alanını artırarak katalitik reaksiyonlara daha fazla aktif yüzey sağlar. Bu, reaksiyon hızını ve verimliliğini artırabilir.
- (2) Sinterlemeyi azaltmak ve hidrofobikliği artırmak: Katalizör destekleri, katalizör partiküllerinin sinterlenmesini önler ve bu sayede katalizörün stabilitesini artırır. Ayrıca, hidrofobik özelliklerini iyileştirerek su veya nemin katalizör üzerinde olumsuz etkilerini azaltabilirler. Ayrıca, katalitik malzemenin termal, hidrolitik ve kimyasal kararlılığını artırabilirler.
- (3) Katalizörün ömrünü uzatmak: Katalizör destekleri, katalizörün fiziksel ve kimyasal olarak aşınmasını azaltarak katalizörün ömrünü uzatır. Bu, maliyetleri düşürür ve katalizörün sürekli olarak etkili kalmasını sağlar.

Yaygın olarak kullanılan katalizör destekleri arasında metal oksitler, silika, zeolit, elyaflar, seramik malzemeler, kil, kırmızı çamur ve polimerler bulunmaktadır (Poyatos *et al.* 2010).

Kompozit fotokatalizör oluşturma (Heteroeklem fotokatalizörler)

Yarı iletken fotokatalizörlerde, fotojenlenmiş elektron-boşluk çiftlerinin verimli bir şekilde ayrılması ve elektron-boşluk rekombinasyon hızının azaltılması, yarı iletkenlerin

görünür bölgedeki ışığa hassas hale getirilmesi için kullanılan yöntemlerden biri, farklı fotokatalizörlerin bir arada kullanılmasıdır. Bu yaklaşım, özellikle son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. İlk olarak 1979'da Bard ve diğer araştırmacılar tarafından, yeşil bitkilerin fotosentezinden ilham alınarak geliştirilmiştir (Bard 1979). Bu yöntemde, heteroeklem olarak adlandırılan bir ara yüzey kullanılır. Heteroeklem, farklı bant yapısına sahip iki yarı iletken arasındaki ara yüzeyi ifade eder. Bu ara yüzey, birinci fotokatalizör tarafından adsorbe edilen enerjinin ikinci fotokatalizöre aktarıldığı anlamına gelir ve bu, çeşitli bant hizalama modellerini oluşturur (Byrne *et al.* 2018; Low *et al.* 2017). Yarı iletkenler arasındaki yüklerin nasıl hareket edeceği, arayüzdeki enerji bant yapılarının hizalanmasına bağlıdır. Heteroeklemler genellikle farklı bant aralıklarına sahip olduklarına göre, tip-I, tip-II ve tip-III heteroeklemler olarak sınıflandırılabilirler.



Şekil 9. Yarı iletken ara yüzlerin bant hizalanmaları

Tip 1 (Çapraz boşluk tipi) (Straddling gap)

Tip-I heteroeklemlerde, iletim bandı minimumu (CBM), diğer malzemeninkine göre yüksektir ve değerlik bandı maksimumu (VBM) ise daha düşüktür. Bu nedenle, elektronlar ve boşluklar, sağa doğru akma eğilimindedir (Şekil 9a). Tip-I heteroeklem cihazları, özellikle LED'ler ve yarı iletken lazerler gibi ışık yayan cihazlarda sıkça kullanılır.

Tip 2 (Kademeli boşluk tipi) (Staggered gap)

Tip-II heteroeklemde, iki farklı yarı iletkenin bant aralıkları, kademeli bir hizalama oluşturur. Bu, bir yarı iletkenin iletim ve değerlik bantlarının enerjilerinin diğer yarı iletkeninkinden yüksek olduğu anlamına gelir. Bu nedenle, dış bir uyarıcı etkisi altındayken, ilk yük taşıyıcılarının oluşmasının ardından elektronlar ve/veya delikler ara yüzey boyunca ters yönde hareket etmeye meyillidir. Bu, yük taşıyıcılarının uzamsal olarak ayrılmasına ve ardından yerleşik bir elektrik alanının oluşmasına yol açar. Bu tür bir sınırlama, özellikle güneş panelleri ve foto dedektörler gibi optoelektronik cihazlar için büyük bir öneme sahiptir, çünkü ışık emisyonu veya absorpsiyonu içerir. Çünkü taşıyıcıların ayrılması ve taşınması verimli bir şekilde düzenlendiğinde, optoelektronik cihazların performansını belirgin bir şekilde etkiler.

Ayrıca, arayüz geçişi, spektral aralığı genişletebilir ve bu dalga boyları, bileşenlerin bant aralığı tarafından belirlenen dalga boylarından önemli ölçüde daha uzun olabilir (Şekil 9b).

Tip 3 (Kırık boşluk tipi) (Broken gap)

Tip III heteroeklemde (kırık-boşluk) , bant boşlukları hiçbir koşulda örtüşmez. Durum Tip 2 ile benzerlik gösterse de, iki yarı iletken arasında elektron boşluğu göçü gerçekleşmez, çünkü örtüşme olmaz (Yu *et al.* 1992). Taşıyıcı transferi, Tip-II'ye benzer bir şekilde gerçekleşir, ancak daha belirgin bir biçimde olur (Şekil 9c).

Farklı iletkenlik seviyelerine bağlı olarak, heteroeklemeler iki ana tipe ayrılabilir. İlk olarak, izotip heteroeklemeler, her iki yarı iletkenin de *n*-tipi veya *p*-tipi olduğu durumlarda meydana gelir. İkincisi ise anizotip heteroeklemelerdir, burada ise bir yarı iletken *n*-tipi iken diğer yarı iletken *p*-tipi özellikler gösterir.

Anizotip tip-II heteroeklemler, bant yapısındaki termal dengeye dayalı olarak benzerlik gösterir ve elektron/boşluk difüzyon süreçlerinden kaynaklanan bant hizalaması bu tip heteroeklemleri karakterize eder.

Heteroeklem oluşturulduğunda, *n*-tipi yarı iletken tarafından fazla elektronlar *p*-tipi yarı ilettime transfer edilir ve bu süreç tersi yönde de geçerlidir. Bu elektron ve boşluk transferi sonucunda, *n*-tipi yarı iletkende pozitif yüklü donör atomlar ve *p*-tipi yarı iletkende negatif yüklü alıcı atomlar kalır. Sonuç olarak, her iki yarı iletkende de tükenme bölgeleri meydana gelir ve bu bölgelerde net bir pozitif yük ile bir negatif yük bulunur. Bu net yükler, *n*-tipi yarı iletkeninden *p*-tipi yarı iletkene doğru bir elektrik alanı oluşturur ve bu elektrik alanı, yüklerin difüzyonuna karşı bir kuvvet meydana gelir. Elektrik alanın büyüklüğü arttıkça, bağlantı termal dengeye gelir. Anizotip heteroeklemeler, sıradan bir kalem bağlantı diyodu gibi davranma eğilimindedir (Zheng *et al.* 2020).

Z şema heteroyapı

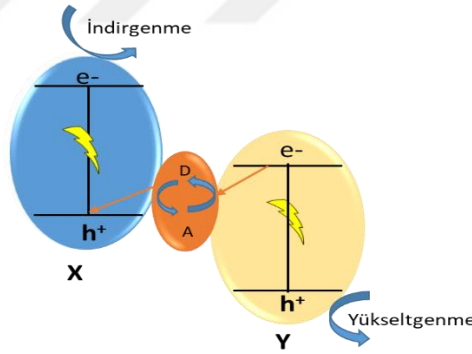
Z şema heteroeklem yapı (Z heterojunction), yarıiletkenlerin birleştirilmesiyle oluşturulan bir elektronik bileşen yapısını ifade eder. Bu yapı, farklı yarıiletken malzemelerin bir araya getirilmesiyle oluşturulur ve genellikle yarıiletken malzemelerin performansını artırmak veya özel işlevleri gerçekleştirmek için kullanılır.

Heteroyapılar, yarıiletkenlerin elektronik özelliklerini birleştirme veya değiştirme yeteneği sunar. Örneğin, bir yarıiletkenin enerji band yapısını değiştirerek belirli enerji seviyelerine daha kolay erişim sağlayabilirler. Bu, farklı yarıiletken malzemelerin farklı enerji band yapılarına sahip olmalarından kaynaklanır.

Z şema heteroyapı olarak adlandırılan bu mekanizma, yük taşınma yolunu Z harfine benzeyen bir yapıda sağlar. Bu yapı, foto uyarılmış elektronların ve boşlukların etkili bir şekilde ayrılmasını kolaylaştırırken aynı zamanda yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının yüksek enerjili değerlik bant (VB) ve iletkenlik bant (CB) seviyelerinde gerçekleşmesine imkan tanır. Ayrıca, bu mekanizmada elektrostatik çekim kuvvetleri etkili olduğu için Tip 2 fotokatalizde sıkça görülen itme problemleri minimize edilir (Yun *et al.* 2011; Maeda, 2013). Z şema fotokatalitik sistemleri, taşıma ortamına bağlı olarak üç ana kategoriye ayrılır:

Geleneksel sıvı fazlı Z şema fotokatalitik sistemi

Farklı iki fotokatalizör ve bir alıcı/verici çifti tarafından oluşturulan bu sistem, fotokatalizörler arasında fiziksel temas gerektirmeyen bir yapıya sahiptir. Reaksiyonlar, elektron transferine dayalı redoks A/D çiftleri tarafından yönlendirilir. Şekil 10'da görüldüğü gibi, X ve Y fotokatalizörlerinin valans bandındaki elektronlar, ışık emiliminden sonra iletilmiş bantlarına yükseltilir. Daha sonra Y'nin iletilmiş bandındaki uyarılmış elektronlar, yüksek değerli iyonlarla (A) reaksiyona girerek tükenir, X'in değerlik bandındaki boşluklar ise düşük değerli iyonlarla (D) reaksiyona girerek tükenir (yeniden yüksek değerli türleri oluşturmak için). Bu şekilde, X'in iletilmiş bandındaki kalan elektronlar ve Y'nin değerlik bandındaki kalan boşluklar, güçlü redoks yeteneklerini korurlar(Kılıç D.,2023;Qi *et al.*2017).

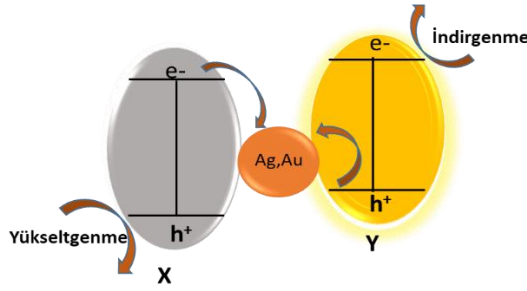


Şekil 10. Geleneksel sıvı fazlı Z şema fotokatalitik sistemi

Tamamen katı hal Z şema fotokatalitik sistemi

2006 yılında, Tanaka ve ekibi, geleneksel Z şema sistemine bir alternatif olarak geliştirdi. Geliştirdikleri bu yeni sistem, geleneksel Z şema mekanizmasına göre önemli avantajlara sahiptir. Geleneksel Z şema sisteminde, ara yüzdeki redoks ortamı, ışığın bir kısmını emerek fotokatalizörlerin ışık absorpsiyonunu azaltır. Ancak katı hal Z şema sistemi, bu sorunu ortadan kaldırır. Elektronlar, katı-katı heterojen arayüzler aracılığıyla doğrudan iletilir. Bu, iletim mesafesini önemli ölçüde kısaltır (Şekil 11). Tamamen katı hal Z-düzeni sisteminde, elektron aracıları genellikle metaller (soy-yarı soy metaller), karbon bazlı malzemeler (örneğin

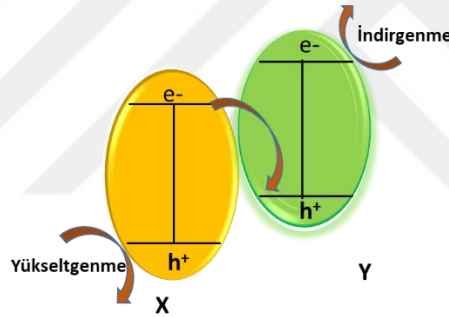
grafen) ve organik polimerlerdir. Ancak, bu sistemde değerli metallerin yaygın olarak kullanılması, maliyeti artıran olumsuz bir etkidir (Kılıç D.,2023;C. Liu *et al.* 2013)



Şekil 11. Tamamen katı hal Z şema fotokatalitik sistemi

Doğrudan Z şema fotokatalitik sistemi

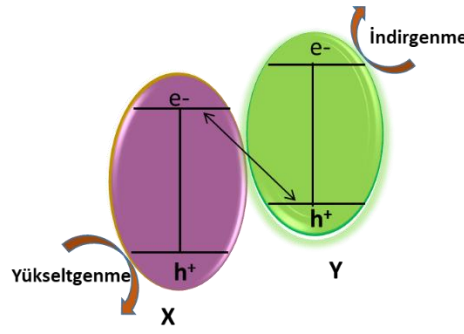
Bu sistem, geleneksel tamamen katı hal Z-düzen heterobağlantılı fotokatalizörlerin özelliklerini taşıırken, nadir ve pahalı elektron araçlarına olan ihtiyacı ortadan kaldırarak daha ekonomik bir seçenek sunar. Ancak, bu şema hakkında çok sınırlı çalışma yapılmıştır ve bu konudaki literatür sınırlıdır (Kılıç D.,2023;Byrne *et al.* 2018).



Şekil 12. Doğrudan Z şema fotokatalitik sistemi

S-Şema Fotokatalitik Sistemi

Fotokatalitik sistemlerde, Y'nin CB'sinde yüksek potansiyelli elektronlar ve X'in VB'sinde boşluklar gibi foto uyarılmış yüksek potansiyelli parçacıklar depolanır. Aynı zamanda, düşük potansiyelli uçlardaki foto uyarılmış elektronlar ve boşluklar, güçlü bir redoks potansiyeli oluşturmak için bir araya gelir. Bu, yüksek potansiyelli parçacıkların depolandığı bölgelerde biriken elektronlar ve boşluklar, fotokatalitik verimin artırılması için kirleticilerin ayrıştırılmasında kullanılabilir (Kılıç D. 2023).

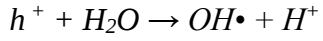


Şekil 13. S-Şema fotokatalitik sistemi

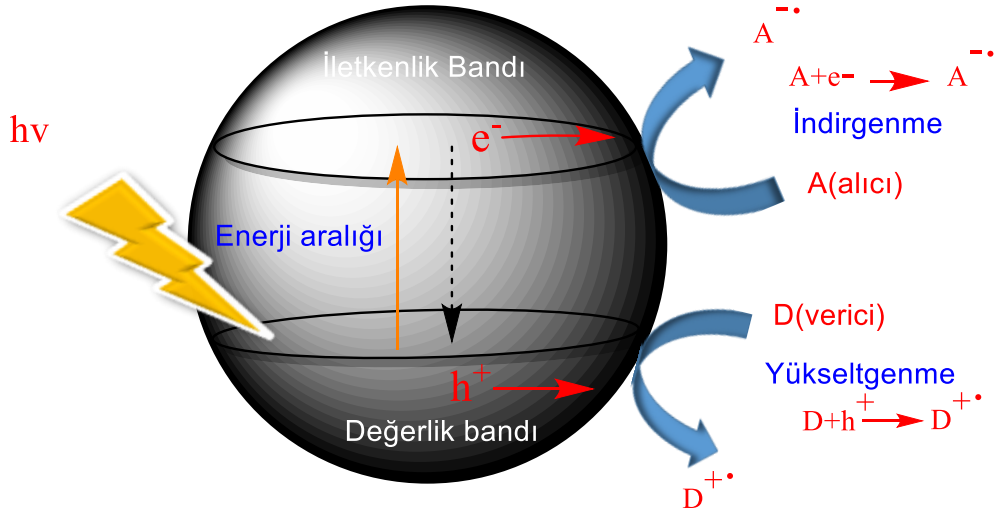
Fotokatalitik proses

Fotokatalitik prosesler, katalizörün ışığın etkisiyle başlayan ve kirleticilerin oksidasyonunu hedefleyen reaktif türlerin arayüzey reaksiyonlarıyla devam eden karmaşık bir dizi aşamadan oluşur (Friedmann *et al.* 2010). Bu nedenle, başarılı ulaşmak için belirlenen kirleticilerin katalizör yüzeyine etkili bir şekilde tutunmaları gerekmektedir. Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörler arasında kirleticilerin yapısı, kullanılan katalizörün yüzey özellikleri ve ortamın pH değeri bulunur (Friedmann *et al.* 2010). Bu tür tepkimelerde, daha geniş bir yüzey alanına sahip malzemeler, fotokatalitik reaksiyonlarda daha yüksek performans gösterme eğilimindedir çünkü bu malzemeler, fotokatalitik reaksiyonlar için etkileşim alanını artırarak daha fazla etkinlik sunabilirler (Varshney *et al.* 2016). Yarı iletken bir fotokatalizör, örneğin TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS gibi, bant aralığı enerjisinden daha büyük ya da eşit bir enerji seviyesiyle ışınlığında, değerlik bandında bulunan elektronlar ışık ile uyarılarak iletkenlik bandına geçiş yaparlar. Bu süreç, değerlik bandında h^+ oluşmasına yol açar (Mills and Le Hunte 1997). Fotoüretilen elektronlar, katalizör yüzeyinde adsorbe olmuş veya suda çözünmüş olan O_2 gibi elektron alıcılarıyla reaksiyona girerek $\text{O}_2^{\cdot -}$ radikallerini oluştururlar (Konstantinou and Albanis 2004). Fotoüretilen boşluklar $\text{OH}^{\cdot}$ radikallerini oluşturmak için OH^- veya H_2O ile tepkimeye girerler (Akpan and Hameed 2009). Oluşan aktif radikaller, hedef kirleticilerin ayrışmasını sağlar ve bu süreç, fotokatalizörlerin aracılığıyla iki molekül arasında yük transferi ile hızlandırılır. Ayrıca, fotokatalizörler, uyarılmış durumdan kurtulmak için elektron alarak veya yükü diğer substrata transfer ederek reaksiyonlara katılırlar. Fotokatalizörün etkinliği, yük rekombinasyonunun ne derece önlendiği ile doğru orantılıdır (Van Gerven *et al.* 2007). Fotokatalitik prosesler sırasında meydana gelen reaksiyonlar, aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir (Wang *et al.* 2012; Song *et al.* 2012):





(19)



Çevresel iyileştirmelerde fotokatalizörlerin kullanımı oldukça büyük bir ilgi görmektedir. Fotokatalizörler, çevresel kirliliği azaltma, kirleticileri giderme ve temiz enerji üretme gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Smith and Jones 2010, Johnson *et al.* 2012). Bu nedenle, çevresel iyileştirmelerde fotokatalizörlerin kullanımı konusundaki araştırmalara olan ilgi sürekli artmaktadır.

Bu ileri oksidasyon yöntemleri, çevresel kirliliğin azaltılmasında etkili bir yöntem olarak kabul edilir. Bu yöntemin seçici parçalama özelliği, kimyasal reaksiyon hızlarının yüksek olması ve atıkların tamamen mineralleşme veya daha biyolojik olarak parçalanabilir veya zararsız ürünlere dönüşme olasılığı, diğer arıtma yöntemlerine göre önemli bir avantaj sunar (Comninellis *et al.* 2008; Vilhunen and Sillanpää, 2010)

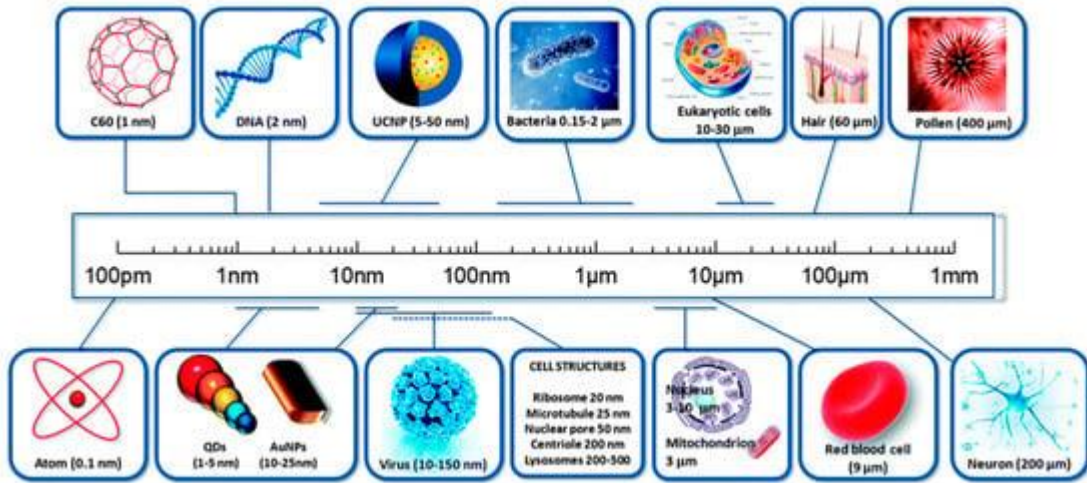
Bu çalışmalarda, son dönemin etkili araştırmalarından biri olan nanoteknolojiye başvurulmuştur. Bu kapsamda, nanoboyutta fotokatalizörlerin üretilmesi büyük bir öneme sahiptir.

Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde yapıların ve malzemelerin tasarımı, üretimi, imalatı ve uygulanması ile ilgilenen umut vadeden bir bilimsel alandır. Bu alanda, materyal üretiminden başlayarak elektronik, manyetik, optik, mekanik ve biyomedikal amaçlar için kullanılan disiplinler arası bir perspektif benimsenir. Nanoteknoloji, atomlar, moleküller ve birkaç yüz nanometreye kadar olan yapıların benzersiz fiziksel özelliklerini anlamamıza olanak tanır. Bu nedenle nanoteknoloji, kimya, fizik, biyoloji, malzeme bilimi ve mühendislik gibi pek çok bilimsel alanın birleştiği ve son derece önemli bir alandır(Cao, 2004).

Nanobilim ve nanoteknoloji, 1-100 nm ölçeğindeki atom dizilimleri sayesinde yeni özelliklere ve işlevlere sahip yapılar, cihazlar ve sistemler içeren genişleyen bir araştırma

alanını ifade etmektedir. Bu alanda, 2000'li yılların başlarından itibaren nanoteknolojinin ticari uygulamalarının başlangıcıyla birlikte artan bir kamuoyu farkındalığı ve tartışma yaşanmıştır. Son yıllarda özellikle insan sağlığına yönelik nanoteknoloji uygulamaları, kanser tedavisi alanında umut verici sonuçlar elde etmiştir. Günümüzde nanoteknoloji alanındaki hızlı gelişmeler ve uygulamalarının etkisi, endüstriyel ve akademik çalışma alanlarında büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Bu ilerlemeler, nanomalzemelerin fotokatalizdeki rolünün anlaşılması ve potansiyelinin keşfedilmesi açısından önemli bir adımdır. Nanomalzemelerin fotokatalizde kullanımı, sürdürülebilir ve yeşil kimya açısından çığır açıcı nitelik taşımaktadır.

'Nano' ön eki, Yunanca kökenli bir ön ek olup 'cüce' veya çok küçük anlamına gelir. Bu ön ek, bir metrenin milyarda birini (10^{-9} m) ifade eder. Nanobilim ve nanoteknoloji arasında ayırım yapılmalıdır. Nanobilim, 1 ila 100 nm arasındaki nanometre ölçeğindeki yapılar ve moleküllerin araştırılmasıyla ilgilenirken, bu bilgiyi pratik uygulamalarda kullanarak cihazlar ve benzeri şeyler geliştiren alana nanoteknoloji denir (Mansoori and Soelaiman, 2005). Bir örnek vermek gerekirse, insan saçının inceliği 60.000 nm'dir ve DNA'nın çift sarmalının yarıçapı 1 nm'dir (Şekil 14) (Gnach *et al.* 2015). M.Ö. 5. yüzyılda Yunanlar ve Demokritos dönemine kadar takip edilebilen bir süreçte, nanobilimin gelişimi gerçekleşmiştir. Bu dönemde bilim insanları, maddenin sürekli mi yoksa daha küçük parçalara sonsuz bir şekilde bölünebilen bir bütün mü olduğu, yoksa küçük, bölünemez ve yok edilemez parçacıklardan oluştuğu sorusunu ele almışlardır. Bu parçacıklara bilim insanları şimdi atomlar adını vermektedir (Bayda *et al.* 2019).



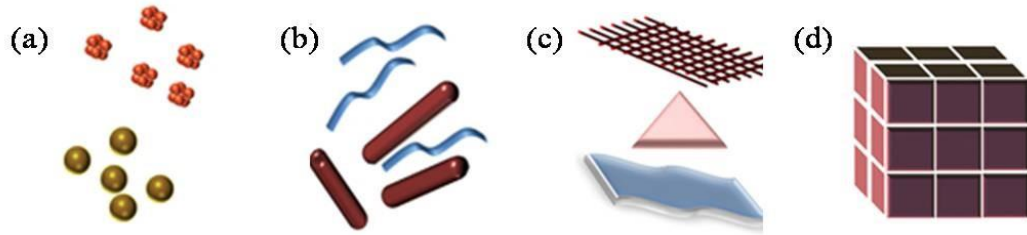
Şekil 14. Nanomalzemelerin boyutlarının karşılaştırması (Bayda *et al.* 2019)

Nanobilim ve nanoteknoloji arasında ayırım yapmak önemlidir. Nanobilim, fizik, malzeme bilimi ve biyolojinin bir araya gelerek atomik ve moleküler ölçekte malzemelerin manipülasyonu ile ilgilenen bir alandır. Nanoteknoloji, maddenin nanometre boyutunda

gözlemlenmesi, ölçülmesi, manipüle edilmesi, bir araya getirilmesi ve kontrol edilmesi yeteneği sunar.

Nanomalzemelerin sınıflandırılması

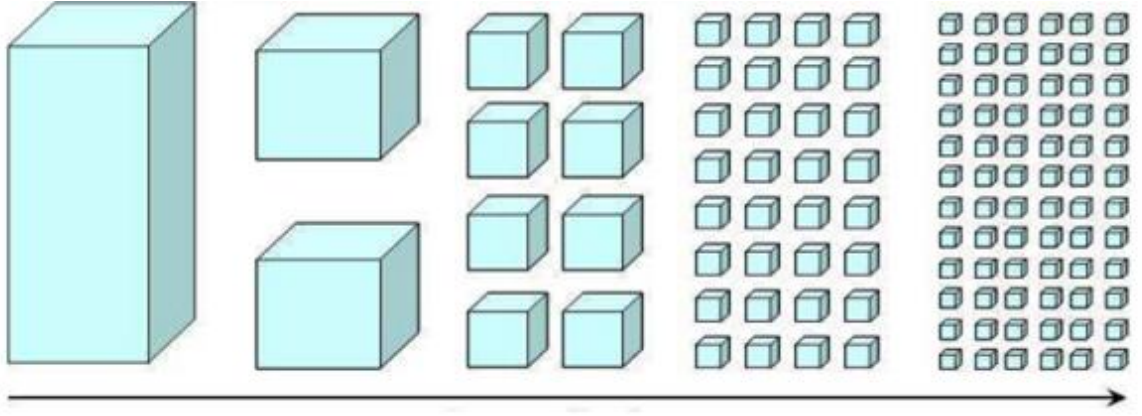
Nanomalzemeler, bir boyutta (örneğin yüzey filmleri), iki boyutta (örneğin iplik veya lifler) veya üç boyutta (örneğin parçacıklar) nanometre ölçeğinde olabilir. Nanomalzemeler farklı şekillerde var olabilirler, örneğin tekil, birleşik, birikmiş veya birleşik şekillerde küresel, tübüler ve düzensiz şekiller alabilirler. Nanomalzemelerin bazı yaygın türleri şunlardır: nanotüpler, dendrimerler, kuantum noktaları ve fulerenler. Bu malzemeler nano teknoloji alanında çeşitli uygulamalara sahiptir. Ayrıca, nanomalzemeler normal kimyasallardan farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Örnek olarak, gümüş nano, karbon nanotüp, fuleren, fotokatalizör ve silika gibi nanomalzemeler örnek verilebilir. Siegel'a göre, nano yapıya sahip malzemeler sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu nano yapılar olarak sınıflandırılır.



Şekil 15. Nanomalzemelerin Sınıflandırılması (a) 0B küreler ve küme halindeki yapılar, (b) 1B nanoyapılar, teller ve çubuklar, (c) 2B filmler, plakalar ve ağlar, (d) 3B nanomalzemeler (Alagarasi, 2013)

Tablo 9. Nanomalzeme Türleri (Sorcar, 2014)

Materyaller	Boyut	Örnekler
Kuantum noktalar ve nanokristaller	1-10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1-100 nm	Metaloksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarı iletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0,5-10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, alümina
İnce filmler	1-1000 nm(kalınlık)	Yarıiletkenler



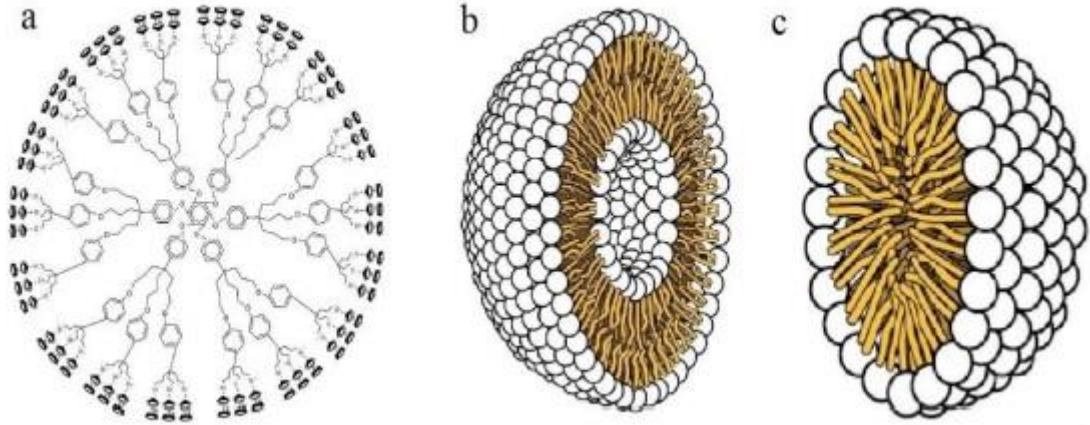
Şekil 16. Boyut küçüldükçe yüzey/hacim oranının arttığını gösteren çizim (Sorcar, 2014)

Nanomalzemeler, ultra ince tane boyutuna (<50 nm) veya 50 nm ile sınırlı boyutlandırmaya sahip malzemelerdir. Richard W. Siegel tarafından tanımlandığı gibi, nanomalzemeler çeşitli boyutsal düzenlemelerle oluşturulabilir. Bu düzenlemeler sıfır boyutlu (atomik küme, filament ve küme oluşumları), bir boyutlu (çok tabakalar), iki boyutlu (ultra ince taneli üst tabakalar veya gömülü tabakalar) ve üç boyutlu (eş eksenli nanometre boyutlu tanelerden oluşan nanoölçekli malzemeler) şeklinde olabilir. Bu farklı boyutsal düzenlemeler Şekil 16'de gösterilmektedir (Alagarasi, 2013).

Nanoteknolojiye duyulan ilginin her geçen gün artmasının nedeni, malzemelerin nano ölçekte sergilediği eşsiz kuantum ve yüzey fenomenleridir. Birçok alanda mevcut endüstriyel prosesleri, malzemeleri ve uygulamaları iyileştirmekle kalmaz aynı zamanda yenileri için de umut vaad eder. Nanomalzemeler, özelliklerine, boyutlarına ve uygulamalarına göre farklı kategorilere ayrılabilir. Bu kategoriler:

Organik Nanopartiküller

Kovalent olmayan etkileşimlerin kullanımı, organik nanopartiküllerin istenilen yapıları elde etmesine katkı sağlar; bu tür nanopartiküller genellikle biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik değildir. Özellikle, bazı nanopartiküller termal ve elektromanyetik radyasyona duyarlı içi boş yapılar örneğin nanokapsüller de içerebilir (Tiwari et al. 2008).



Şekil 17. Organik nanopartiküller: a) Dendrimerler, b) Liposomlar ve c) miseller (Ealia and Saravanakumar, 2017)

İnorganik Nanopartiküller

İnorganik nanopartiküller, karbon içermeyen mikroskobik yapıları temsil eder. Metal veya metal oksit bazlı nanopartiküller, bu kategorinin önemli bir bölümünü oluşturur. Örneğin, altın veya gümüş gibi metallerin yanı sıra titanyum dioksit ve çinko oksit gibi metal oksitlerinin nanopartikül formda üretimi mümkündür (Jeevanandam et al., 2018). Metal esaslı nanopartiküller, küçük ölçekli boyutları ve geniş yüzey alanlarıyla tanımlanır. Nanometre düzeyindeki bu partiküller, farklı yöntemlerle metal kaynaklarından sentezlenebilir. Aslında, çoğu metal nanopartikül şeklinde üretilebilir (Ealia ve Saravanakumar, 2017). Metal nanopartiküllerin bakterilere etkisi, farklılık gösterebilir. Genellikle metaller, çoğu hücre için zararlıdır, ancak bakterilerde bu durum değişkenlik gösterebilir. Metal bazlı nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesi üzerine yapılan araştırmalarda, çeşitli elementlerin nanopartikül formlarının etkileri üzerinde durulmuştur. Gümüş, demir, bakır, çinko, alüminyum, titanyum, altın ve galyum gibi elementlerin nanopartikül formları, farklı antibakteriyel özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir (Aderibigbe, 2017). Bu metal ve oksijen bazlı bileşikler, farklı elektronik özelliklere sahip olabilir. Bazıları metalik ya da yarı iletken özelliklere sahipken, bazıları yalıtkan özelliklere sahip olabilir. Özellikle nanoboyutta olan bu metal oksit nanopartikülleri, genellikle daha yüksek reaktivite ve performans sunan özelliklere sahip olup, çoğunlukla 1 ila 100 nm arasında değişen boyutlarda olabilirler (Gangwar et al. 2016). Mikroorganizmaların antibiyotiklere olan direnci giderek artmaktadır, bu da ciddi bir sağlık tehdidi oluşturmaktadır. Bu sorunu ele alırken, metal oksit nanopartikülleri gibi inorganik nano malzemeler önemli bir potansiyele sahip gibi görünmektedir. Bu tür malzemeler organik olanlara göre daha dayanıklıdır, az toksik etkiye sahiptir, yüksek stabilite sunar ve belirli mikroorganizmaları hedef alabilme özelliğine sahiptir (Stankic et al.2016).

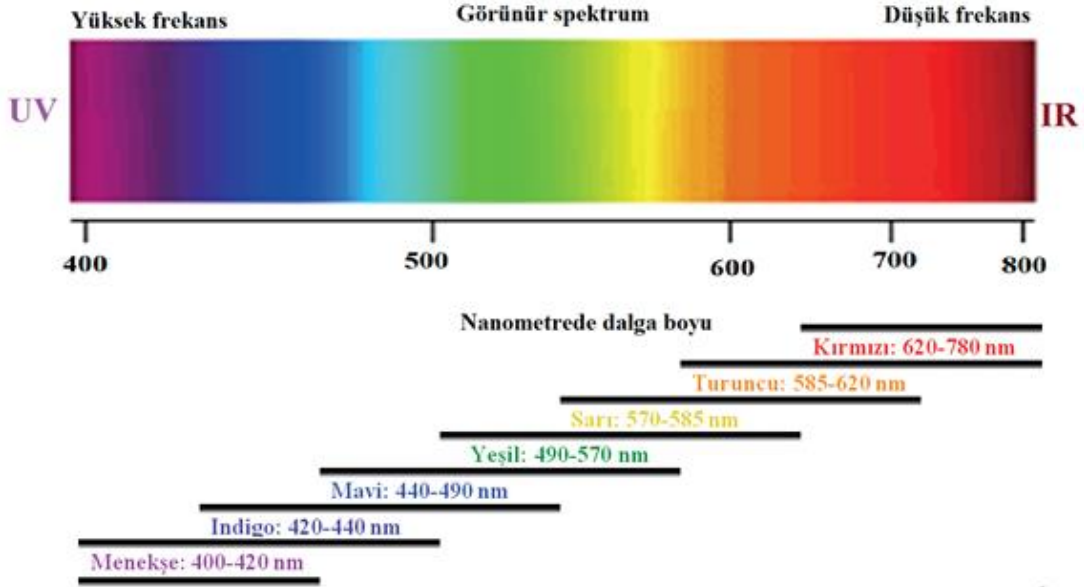
Karbon Bazlı Nanoparçacıklar

Genellikle, bu nanomaddeler karbon yapısına sahiptir ve yapıları boş tüpler, elips veya küre gibi çeşitli formları barındırır. Karbon esaslı nanomalzemeler, sp^2 tipi karbon bağlarının özgün özellikleri sayesinde, nanometre ölçeğinde alışılmadık fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler (Mauter ve Elimelech, 2008). Karbon nanotüpler, çapları 1 nanometreye kadar olan ve uzunlukları birkaç nanometreden birkaç mikrona kadar değişen tübüler karbon yapılarıdır. Atomik düzenleri doğrultusunda, bu nanotüpler doğada metalik veya yarı iletken özellik gösterebilir. Bu durum, karbon nanotüplerin eşsiz özelliklere sahip olmalarına neden olur, bu da elektriksel, mekanik, optik ve termal açıdan farklı uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmalarını sağlar (Koli et al.2014). Fullerenin yapısı, benzersiz kimyasal, optik ve yapısal özelliklere sahiptir (Mauter and Elimelech, 2008). Fulleren, grafit ve elmasın ardından, üçüncü allotropik karbon formu olarak tanımlanan bir yapıdır. 1985'te keşfedilen fulleren, simetrik bir kapalı kafes şeklinde bir ikozahedral yapı oluşturur. 60 karbon atomundan oluşan (C60) bir molekül, 20 altıgen ve 12 beşgenin düzenli bir futbol topu şeklinde sıralandığı yapıyı oluşturur(Siqueira and Oliveira, 2017). Grafen, yalnızca tek atom kalınlığında olan ve kimyasal, elektriksel, malzeme, optik ve fiziksel özellikleriyle belirginleşen bir karbon tabakasıdır. Son araştırmalar, grafen-nanopartikül hibrit yapılarının algılama uygulamalarında avantaj sağlamak için sinerjistik bir şekilde etki edebilecek benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu hibrit yapılar, sadece nanoparçacıkların ve grafenin özelliklerini sergilemekle kalmaz, aynı zamanda farklı algılama yöntemleriyle hassasiyet ve seçicilik kapasitesini artırabilirler (Yin et al. 2013).

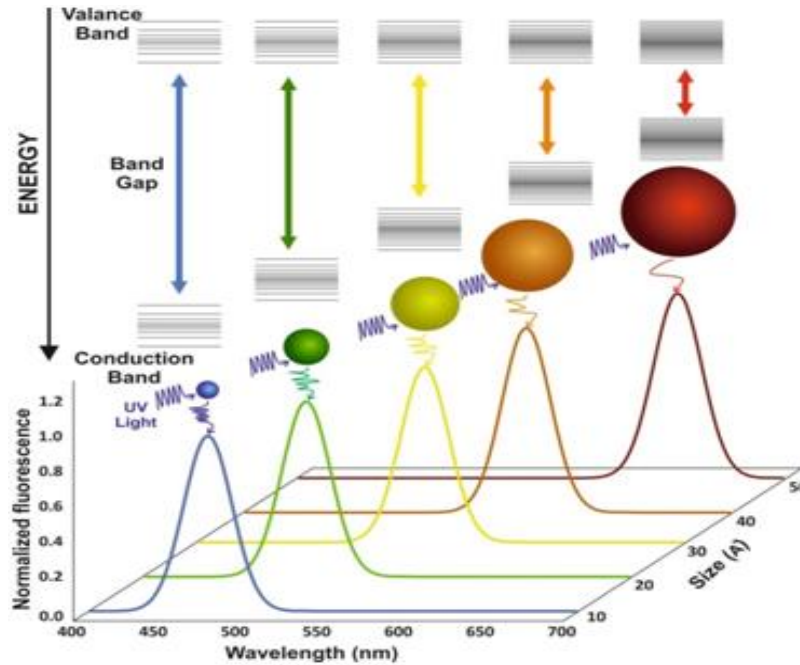
Kuantum noktalar

Kuantum noktalar, pi bağlarındaki elektron geçişlerine bağlı olarak floresan özellik gösteren yapılardır. Bu konu üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kuantum noktaların elektron bant geçişleri teorik olarak incelenmiş ve yarı iletken yapılar üzerinde yapılan incelemelerle günümüzdeki gelişmelere ulaşılmıştır. Kuantum noktalar için en önemli dönüm noktaların başında Bruchez ve arkadaşları yapmış olduğu çalışma gelmektedir. Çünkü bu çalışma ile kuantum noktaların suda çözünebilme özelliği belirlenmiştir (Bruchez *et al.*,1998). Suda çözünebilme özelliği ile canlı dokusu diğer biyolojik sistemlere uyumluluğu, kuantum noktaların hızlı gelişimini desteklemiştir. Kuantum noktaların incelemelerinde yarı metallerin iletkenlik değişimleri başı çekmektedir. Kuantum noktalar, görünür bölge ve UV ışık altındaki farklı emisyonları dolayısıyla birçok araştırma alanında incelenmiştir. Bu yüzden kuantum nokta kullanım alanı ve parçacık boyutu önemli bir etki oluşturmıştır. Kuantum noktaların parçacık boyutuna bağlı UV ışığı altındaki görünümü temsili olarak Şekil 18' de

verilmiştir (Bera *et al.* 2016). Bu araştırma alanlarının başında; fotovoltaik pil yapılarında enerji soğurulması, UV ışık altındaki farklı görünümü sayesinde tıbbi görüntüleme uygulamalarında, yüksek çözünürlüklü ekran yapılarında ve katalitik tepkimelerin aktivite artırımında kullanımı gelmektedir. Alan bazında özetlemek gerekirse, kuantum noktalar; nanotıp, biyosensör, biyo görüntüleme (Gao *et al.*, 2005), fotokatalitik prosesler, fotovoltaik uygulamalar (Meredith *et al.* 2005), elektrokataliz alanlarında kullanılmaktadırlar.



Şekil 18. UV-görünür nanometre dalga boyu skalası (Mehmet, 2018)



Şekil 19. Kuantum noktaların UV ışığı görünümü-parçacık boyutu ilişkisi (Ahar, 2017)

Kuantum nokta incelemelerinde başı çeken element selenyum (Se) yarı metalidir. Selenyumla beraber kullanılan diğer bir kısım önemli elementler; Cd, Fe, B, Cu, Co, Cr, Mn, Ag, P, Li ve Na' dır (Bera *et al.* 2010). Kuantum nokta gelişimi, karbon kuantum noktalarının

keşfiyle, yani karbon elementinin benzer özellik gösterdiğinin anlaşılmasıyla farklı bir boyut kazanmıştır.

Kuantum Noktanın Yapısı

Yarı iletken kristallerin boyutu, elektron ve boşluk arasındaki mesafeyi belirleyen eksiton-Bohr yarıçapından oldukça büyük olduğu durumlar mevcuttur. Ancak, kuantum noktalarında, bu mesafe eksiton-Bohr yarıçapından küçük veya eşit hale gelir. Bu durum, kristallerin enerji seviyelerinin ayrık bir şekilde davranmasına neden olur. Ayrık enerji seviyelerine sahip olma durumu ise kuantum sınırlama etkisi olarak adlandırılır. Nano ölçekte malzemelerin üretiminde farklı yöntemler kullanılabilir. Kuantum sınırlama etkisi, özellikle kuantum noktalarında belirgin olan, malzemeyi özel kılan bir özelliktir. Kuantum noktaları, 0 boyutlu nanoparçacıklar olarak tanımlanır; bu nedenle, elektronlar herhangi bir yönde serbestçe hareket edemezler. Uygulanan sınırlamalar, kuantum noktalarını yapay atomlar gibi davranmaya yönlendirir (Edvinsson, 2018). Şekil 20'de gösterildiği üzere, kuantum hapsedme etkisi nanomalzemelerin şekil ve enerji seviyelerindeki değişiklikleri ortaya koymaktadır. Kuantum sınırlaması, kuantum plakasında bir boyutta, kuantum telinde iki boyutta ve kuantum noktasında üç boyutta etkili olmaktadır. Nanokristalin boyutu kontrol edilerek, kuantum noktalarının emisyon özellikleri manipüle edilebilir hale gelir (Cayuela *et al.*, 2016).

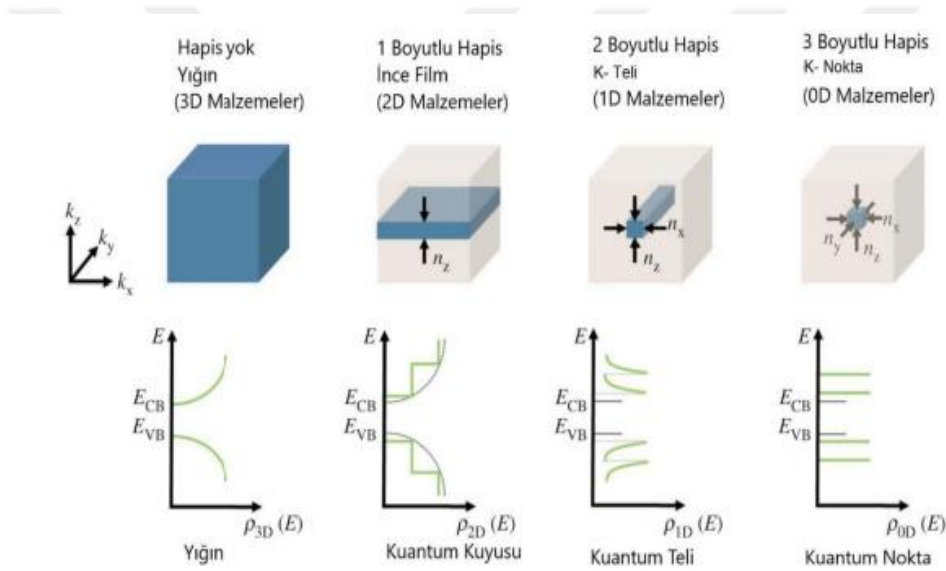
Kuantum sınırlamaları nedeniyle, malzemenin band aralığının enerji seviyesi yükseldiğinde, bu durum daha fazla enerji emilmesini gerektirir. Bu yüksek enerji, daha kısa dalga boylu (maviye kayma) ışık demektir. Nanoboyutlu malzemelerden yayılan flüoresans ışığının dalga boyu için de durum aynıdır, bu da aynı mavi kaymaya neden olur. Bu özellik, bir nanoboyutlu yarıiletkenin (kuantum nokta) kristal boyutunun kontrol edilmesiyle optik emilim ve yayılma özelliklerinin belirli bir dalga boyu aralığında ayarlanabilmesini sağlar. Yarı iletken malzemeler, enerji seviyelerinin yoğunluğu $(E - E_{cv})^{1/2}$ ile orantılı olan üç boyutlu sistemlere bir örnektir. Kuantum kuyu sistemleri, elektronların tek boyutta sınırlı olduğu iki boyutlu bir yapıya sahiptir. Kuantum tel sistemleri ise elektronları iki boyutta sınırlayan, yani tek boyutlu bir sistemdir. Kuantum noktalı sistemler ise elektronların üç boyutta sınırlı olduğu, yani sıfır boyutlu sistemlerdir.

Kuantum noktalarının boyutları, Bohr uyarım yarıçapından daha küçük olduğunda, uyarılmış elektron bu kısıtlı mesafeye rağmen uzaklaşmak isteyecektir. Ancak, sınırlı olduğu için bu mesafeye gidemeyecek ve bu durumda sıkışan elektron, enerjisini atamadığı için üst seviyelere çıkarak dalga boyunu kısaltacaktır. Yarı iletken malzemelerde ise bu tür bir sınır bulunmaz ve elektronlar serbestçe dolaşabilir. Sonuç olarak, kuantum noktalarında elektronların sınırlı hareketi, enerji atamamalarına ve dalga boyunu kısaltmalarına neden

olurken, yarı iletken malzemelerde bu tür sınırlamalar olmadığı için elektronlar serbestçe hareket edebilir.

Yarı iletken yığınlarında, değerlik bandındaki bir elektron, bant boşluğu enerjisinden daha yüksek bir enerjiye sahip bir foton ile etkileşime girdiğinde, iletkenlik bandına geçer. Bu durumda, elektron fazla enerji taşır ve sıcak taşıyıcı konumuna ulaşır. Uyarılmış elektronlar, radyoaktif olmayan ışıma sonucunda fazla enerjilerini kullanılmayan ısı olarak yayarak iletkenlik bandının en alt seviyesine düşer. Bu süreç termalizasyon olarak adlandırılır ve solar hücrelerdeki verim kaybının önemli bir nedenidir.

Kuantum noktali hücrelerde ise, fazla enerjiye sahip bir foton ile etkileşimde bulunulduğunda, bu enerji çoklu uyarılmalarla sonuçlanır ve enerji kaybı yaşanmaz ('Prof. Dr. Bilsen Beşergil', s.d.)



Şekil 20. Sistem boyutunun azalması ile durumların şematik yoğunluğu. Elektronun hareketi boyutsal olarak kısıtlandığında, iletim (E_C) ve değerlik bandı (E_V) örtüşen alt bantlara ayrılarak müteselsilen dar hale gelir (Büyükbekar, 2023)

Karbon kuantum noktalar

Kuantum noktalar gelişimini devam ettirirken, Xu ve ark. (2004) yaptıkları araştırma sonucunda karbon kaynaklı yapılardan kuantum noktaların ilk örneğini keşfetti. İlk keşfinden sonra karbon kuantum nokta isimlendirmesi yerine farklı isimlendirmeler yapıldı. Bu isimlendirmeler elde edilen kaynak ve yöntemle göre değişebilmektedir. En çok kullanılan isimlendirmeler; floresan kuantum nokta, karbon kuantum nanotüp, floresan karbon nanoparçacık, grafen kuantum nokta şeklindedir. Karbon kuantum nokta kullanımı artmakla birlikte bazı kaynaklarda eski isimlendirmelerin kısmen devam ettiği görülmektedir (Todd *et al.* 2009; Li *et al.* 2011; Peng *et al.* 2020). Karbon kuantum nokta keşfinden sonra karbon kuantum

noktaların lüminesans, toksin olmayan, canlı dokusuna uygun, doğal kaynaklardan üretilibilme gibi eşsiz özelliklerinin sağladığı avantajlar araştırmacıların iştahını kabartmıştır. Daha önce kuantum noktalar hakkında yapılan araştırmalar, karbon kuantum noktaların gelişim sürecinin hızlı bir şekilde ilerlemesine zemin hazırlamıştır (El-Shabasy *et al.* 2021; Rasal *et al.* 2021). Günümüzde araştırma boyutundan endüstri boyutuna geçiş devresini yaşayan karbon kuantum noktaların, yakın bir gelecekte birçok uygulamada nanomalzeme yerine kullanılması beklenmektedir. CQDs ilk keşfedilmesi döneminde 1-30 nm boyutlardaki parçacıklar olarak tanımlansa da günümüzde 1 nm' nin altındaki boyutlarda karşımıza çıkmaya başlamıştır (Wang *et al.* 2020). Bu durum yakın bir gelecekte nanoteknoloji yerine angström ölçülerıyla ifade edilecek bir teknolojinin gelişeceği anlamına gelmektedir. Mevcut spektroskopik cihazların gelişimiyle teknolojik ifadelerin de değişmeye başlamasını beklemekteyiz.

Karbon kuantum noktaların özellikleri

Karbon kuantum noktaların en belirgin özelliği kuantum noktalarda olduğu gibi pi bağlarındaki elektron geçişlerinden kaynaklı lüminesans etkidir. Bu etki karbon kuantum noktaların UV ya da diğer dalga boylarındaki ışınlar altında incelenmesine neden olmuştur. Görüntüleme cihazlarının UV ve daha düşük dalga boylarındaki ışınlardan oluşması karbon kuantum noktaların özelliklerinin incelenmesini çeşitlendirmiştir. Bu incelemeler genel olarak; adsorpsiyon, floresan (Wang *et al.* 2021), fosforesans (Tan *et al.* 2016), kemilüminesans (Molaei, 2019), elektrokimyasal ışıldama (Algarra *et al.* 2018) ve fotolüminesans (Mintz *et al.* 2019) etki başlıkları altında yapılmaktadır. Karbon kuantum noktaların bir diğer temel özelliği parçacık boyutunun küçük olmasıdır. Bu güne kadar keşfedilmiş en küçük parçacıklar olma özelliğinde olan karbon 18 kuantum noktaların yapı tayininde kullanılan temel görüntüleme tekniği TEM' dir. Nanoparçacık malzeme boyutlarının altındaki boyutlara sahip olan CQDs' in, spektroskopik görüntüleme tekniklerinin gelişmesiyle nanoparçacık altı yeni teknolojik ifadelerle karşımıza çıkması beklenmektedir. CQDs'ın parçacık boyutu önemli olmakla birlikte, üretildiği kaynak ve üretim yöntemine göre parçacık boyutu ve özelliği ayarlanabilmektedir (Ming *et al.* 2012). Parçacık boyutu mevcut durumda CQDs için belirleyici bir özellik değildir. Bununla beraber 1 nm' nin altındaki boyutlara kadar sentezi gerçekleştirilen CQDs' ın yakın gelecekte parçacık boyutunun tanımlayıcı özelliklerden biri olması beklenmektedir (Wang *et al.* 2020).

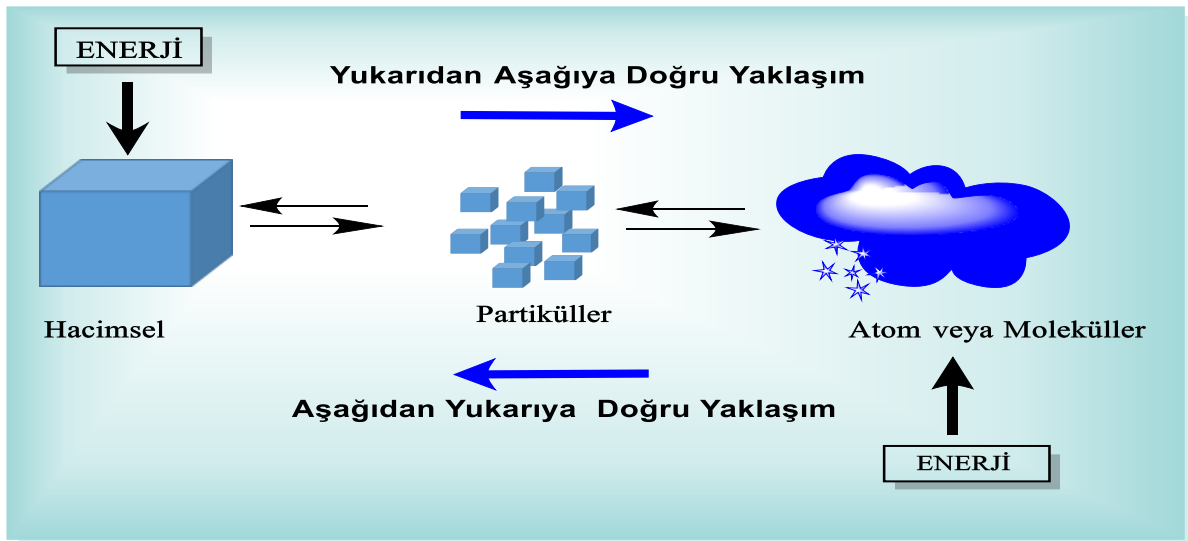
Karbon kuantum noktaların tanımlanması

Önceki bölümlerde değinildiği gibi CQDs için temel belirgin özellik lüminesans özelliğidir. Bu özellik CQDs'ın tanımlanmasında belirleyici olmaktadır. Bu da farklı dalga

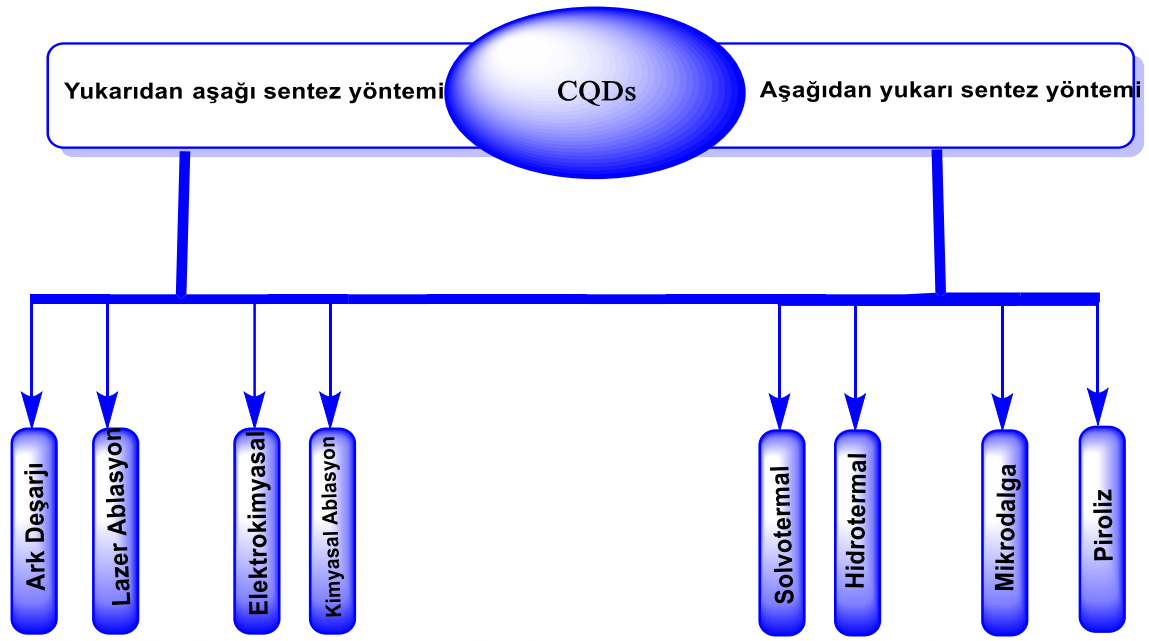
boylarındaki UV ışığı altındaki görüntü ile görünür bölge ışığı altındaki görüntünün belirgin farklılık göstermesi gerektiği anlamına gelir. Başka bir ifadeyle CQDs'ın oluştuğu parçacık boyutuna göre UV ışığı altında ışıldaması gerektiği anlamına gelmektedir. Işığın şiddeti, karbon kuantum nokta yoğunluğu gibi etkiler absorpsiyonu etkilemektedir. Bu da CQDs'ın tanınmasını zorlaştırmaktadır. Bu noktada çözelti konsantrasyonunun doğru ayarlanması önem teşkil etmektedir. Konsantrasyonun yüksek olması gönderilen ışının tamamının absoplanması neden olabilmektedir (Bhunia *et al.*2013). Böyle bir durumda CQDs' dan beklenen ışıldama görülmez. Yine çözeltinin çok seyrek olması durumunda lüminesans özellik gözle fark edilmeyecek derecede düşük olabilir. Lüminesans özellik gösterdiği belirlenen CQDs'ın kendileri ya da etkileştiği diğer malzeme yapıları UV, TEM, BET, XRD, XPS gibi spektroskopik teknikler kullanılarak yapı aydınlatılabilmektedir.

Karbon kuantum noktaların üretim yöntemleri

Karbon kuantum nokta üretimi 2004 yılında karbon nanotüp saflaştırma işlemi sırasında keşfedildi. O günden sonra tanınması ve araştırmacılarca benimsenmesi birkaç sene sürdü. Farklı üretim yöntemleri için yapılan uygulamalar araştırıldığında 2009 yılından sonra farklı üretim yöntemlerinin denenmeye başlandığı görülmektedir (Wang and Hu 2014; Gao *et al.*2016). 2009'dan başlayıp günümüze geldiğinde karbon kuantum nokta sentezi için uygulanan yöntemleri sıralamak gerekirse: Kimyasal parçalama, elektrokimyasal karbonizasyon, lazer parçalama, hidrotermal, mikrodalga, solvotermal yöntemleri kullanılmıştır. Nanopartiküllerin sentezi için çeşitli teknikler bulunmaktadır. Ancak, bu yöntemler genel olarak iki temel kategoriye ayrılır. Bu kategoriler, aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımları içerir (Özkaya, 2022).



Şekil 18. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya doğru yaklaşımının şematik görünümü (Özkaya, 2022)



Şekil 19. Sentez çeşitlerinin şematik gösterimi.

Yukarıdan aşağı yaklaşımlar

Yukarıdan aşağı yaklaşım, gerekli parçacık boyutuna ulaşıncaya kadar küçük tabakaların fiziksel, kimyasal veya elektrokimyasal tekniklerle küçültülmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntem aracılığıyla, yüzey işlevselliğini saflaştırmak/değiştirmek ve malzemelerin performansını iyileştirmek için işlemler yapılabilmektedir. Yukarıdan aşağıya yöntemler arasında mekanik öğütme (mechanical milling), lazerle ablasyon (laser ablation), dağlama (etching), püskürtme (sputtering) ve elektro-patlama (electro-explosion) yer alır (Baig *et al.* 2021).

Mekanik öğütme (mechanical milling): Yığın malzemelerden nano ölçekte malzeme üreterek farklı fazların karışımlarını sağlayan uygun maliyetli bir yöntemdir ve genellikle nanokompozitlerin üretiminde kullanılır (Baig *et al.* 2021).

Elektro-spinning: Bu metot, nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi için en temel yukarıdan aşağı yöntemlerden biridir. Genellikle çeşitli malzemelerden, genellikle metal alaşımlarından nanolifler üretmek amacıyla kullanılır (Ostermann *et al.* 2010).

Litografi: Litografi, nano yapıları geliştirmek amacıyla kullanılan bir araçtır; bu yöntem, odaklanmış bir ışık veya elektron demeti kullanmayı içerir. Maskeli litografi ve maskesiz litografi, litografinin iki temel türü vardır. (Pimpin & Srituravanich, 2011).

Lazer ablasyon: Kuvvetli bir lazer ışını, hedef malzemeye çarparken nanoparçacık oluşumunu sağlamak için kullanılır. Lazer ablasyonu sırasında, yüksek enerjili lazer ışınımı kaynak malzemeyi veya öncüyü buharlaştırarak nanoparçacıkların oluşumunu destekler. Bu

yöntemin dezavantajı yüksek maliyet ve karmaşık işlem gerekliliği olarak ifade edilebilir (Amendola & Meneghetti, 2009).

Arkdeşarj yöntemi: Karbon nanotüpler, fullerenler, karbon nanohornlar, çok katmanlı grafen ve amorf küresel karbon nanoparçacıkları gibi karbon dayalı materyallerin üretim süreçlerinde tercih edilir(Zhang *et al.* 2019). Örneğin, helyum gazı varlığında yüksek bir basınç (> 600 mbar) altında, bir anot ve bir katottan oluşan iki grafit çubuk arasında ark oluşacak şekilde en az 1 mm'lik mesafede uygulanan akım sonucu nanotüpler elde edilir (Bhushan, 2010).

Püskürtme (Sputtering): Bu metot, yüksek enerjili parçacıkların katı yüzeylere plazma veya gaz benzeri bir şekilde bombardıman edilerek nanomalzemelerin üretildiği bir süreçtir. İnce filmler halinde nanomalzemelerin üretilmesi için etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Ayyub *et al.* 2001). Püskürtme biriktirme işleminde, enerjik gaz halindeki iyonlar hedef yüzeyi bombalayarak, olay gaz iyon enerjisine bağlı olarak küçük atom kümelerinin fiziksel olarak fırlatılmasına sebep olur (Son *et al.* 2017; Wender *et al.* 2013).

Sonikasyon destekli sıvı faz eksfoliasyon (SFE): 2008'de ilk kez Coleman grubu tarafından grafiti grafene eksfoliye etmek için basit ve etkili bir şekilde pahalı kimyasallar olmadan kullanılabilinen bir yöntem olarak geliştirilmiştir (Hernandez *et al.* 2008). Sıvı fazda yüksek verimle ve yüksek ölçekte grafen sentezlemenin öncüsü olmuştur. Ardından gelen polar/polar olmayan ve yüksek/düşük kaynama noktalı çözücüler ile homojen grafen süspansiyonu eldesi ve çözücü içerisinde mg/mL cinsinden grafenin miktarını arttırmak için yapılan çalışmalar diğer 2B materyallerin bu yöntemle sentezinin önünü açmıştır (Tan *et al.* 2017). Ultra ses dalgalarının, sıvı içerisinde düşük ve yüksek frekanslı dalgalar aracılığıyla küçük vakum kabarcıkları (kavitasyonlar) oluşturması yolu ile üç boyutlu tabakalı malzemelerden 2B nanomalzemelerin oluşumuna yol açacağı kabul edilmektedir. Bu kavitasyonlar, yüksek hızla çarpma, bozulma ve güçlü hidrodinamik kesme kuvvetlerine neden olur (Cui *et al.* 2022). Boşlukların dağılımı ultrasonik probun geometrisine, ultrasonik dalga yoğunluğuna, frekansına ve çözücüye bağlıdır. Bu yöntem optimize edilmiş koşullarda ~1 mg/mL'ye kadar konsantrasyonlarda ultra ince 2B nanomalzemelerin üretimi başarabilse de, üretim hızını daha da artırmak ve üretimi büyütmek için kesme kuvveti (shear-force) destekli sıvı eksfoliasyon geliştirilmiştir (Paton *et al.* 2014).

Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar

Aşağıdan yukarıya yaklaşımda ise; seçici olarak atom, iyon veya moleküllerden başlayarak değişik metotlarla, istenilen boyut ve şekli elde etmek için uygulanan yöntemler

ifade edilmektedir. Bu yaklaşımlar arasında mikrodalga sentezi, ısı ayrışma ve hidrotermal işlem gibi yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler daha az maliyetli ve daha kolaydır (Baig *et al.* 2021). Bu yöntemlerden en etkili ve kullanılabilir olanları aşağıda özetlenmiştir.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD): Bu yöntem, karbon bazlı nanomalzemelerin üretilmesinde büyük öneme sahiptir. Tipik bir CVD prosesinde, substrat, istenen maddeyi elde etmek için bir veya birden fazla uçucu öncü, substrat yüzeyinde reaksiyona girecek veya ayırarak şekilde etkileşime girer. Temel bir CVD süreci beş adımdan oluşur: (1) Önceden tanımlanmış bir tepken gazlar ve seyreltici soy gazlar karışımı, belirli bir akış hızında kütle akış kontrolörü tarafından hazneye yerleştirilir. (2) Gaz türleri yüzey alanına hareket eder. (3) Reaktanlar yüzey bölgesinde adsorbe edilir. (4) Reaktanlar, nano yapı malzemeleri oluşturmak için substrat ile kimyasal reaksiyonlara girer. (5) Gaz halindeki reaksiyon ürünleri desorbe edilir ve haznedan boşaltılır (Jones & Hitchman, 2008; Tiwari *et al.* 2012).

Hidrotermal/Solvotermal Sentez: Hidrotermal yöntemde nanoyapılı malzemeler, sulu bir ortamda, yüksek basınç ve sıcaklıkta, kapalı bir kapta kritik nokta çevresinde heterojen bir reaksiyonun sonucunda elde edilir (Aliofkhazraei, 2015). Solvotermal yöntem, hidrotermal yöntemle benzerlikte, su haricindeki başka bir çözücü ortamda uygulanır. Hidrotermal ve solvotermal teknikler genellikle kapalı sistemler içinde kullanılır (Chen and Holt-Hindle, 2010). Mikrodalga destekli hidrotermal yöntem, son zamanlarda hem hidrotermal hem de mikrodalga yöntemlerinin özelliklerini birleştirerek nanomalzeme mühendisliğinde önemli bir ilgi görmüştür (Meng *et al.* 2016).

Sol-jel yöntemi: Sol-jel yöntemi, nanomalzemelerin geliştirilmesi amacıyla sıkça tercih edilen bir ıslak kimyasal tekniktir. Bu yöntem, çeşitli metal oksit temelli nanomalzemelerin üretimi için kullanılmaktadır. Metal oksit nanoparçacıklarının sentezi sırasında sıvı öncüsü bir sola dönüştürülür ve sol nihai olarak jel adı verilen bir ağ yapısına dönüşür (Danks *et al.* 2016).

Yumuşak ve sert şablonlama yöntemleri: Yumuşak ve sert şablon teknikleri, nanogözenekli malzemelerin üretiminde sıkça kullanılır. Yumuşak şablon yöntemi, pratik uygulanabilirliği, görece hafif deneysel koşulları ve farklı morfolojilere sahip malzemelerin geliştirilmesi açısından tercih edilen bir yöntemdir (Poolakkandy and Menamparambath, 2020). Sert şablon yönteminde şablon olarak iyi tasarlanmış katı malzemeler kullanılır ve istenilen özelliklerde nanoyapıları elde etmek için katı şablon gözenekleri öncü moleküllerle doldurulur (Liu *et al.* 2013). Sert şablonun seçimi, iyi düzenlenmiş mezogözenekli malzemeler geliştirmek için kritik öneme sahiptir.

ZnO'nun Özellikleri ve Yapısı

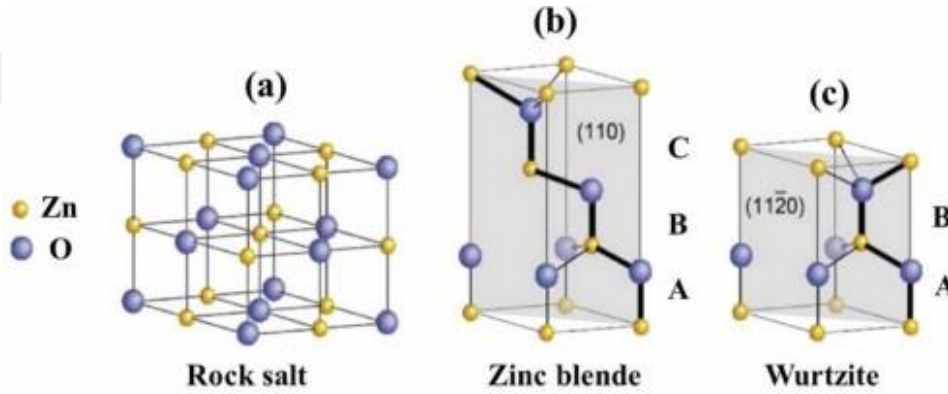
ZnO, TiO₂'ye benzer enerji-bant yapısına ve fiziksel özelliklere sahip olduğundan TiO₂'e iyi bir alternatiftir. ZnO, TiO₂'den 4 kat daha yüksek elektron hareketliliğine ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olması katalizör kullanımında uygun bir seçim yapar. Ayrıca ZnO, benzersiz elektronik ve optik özellikler sunan anizotropik yapılar (nanoteller, nanoçubuklar ve nanotüpler gibi) oluşturmak kolaydır (Sakai *et al.* 2013; Zhao *et al.* 2013). Bununla birlikte, ZnO'nin kimyasal kararlılığı TiO₂'inkinden daha düşüktür (Irannejad *et al.* 2011). Bu tür dezavantajları minimize etmek için ZnO tabanlı çalışmalar giderek artmaktadır. II-VI bileşiklerinin bir temsilcisi olan ZnO, doğrudan geniş bant aralığına ($E_g \approx 3.37$ eV oda sıcaklığında) sahip n-tipi yarı iletken MeO malzemesidir. ZnO, diğer MeO'lar ile karşılaştırıldığında piezoelektrik ve şeffaf iletken özelliklerinin yanı sıra bol miktarda bulunmaları, düşük maliyetleri, çevre dostu olmaları, çok iyi kimyasal stabilitesi, mükemmel elektron hareketliliği ve mükemmel elektro-katalitik aktivite gibi özellikleri nedeniyle optik, optoelektronik, sensörler, enerji ve biyomedikal bilimlerdeki uygulamaları için son yıllarda oldukça fazla tercih edilmektedir (Liu *et al.* 2009). Ayrıca ZnO, diğer yarı iletkenlerden önemli ölçüde daha büyük olan büyük bir eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasından dolayı güneş hücresi uygulamalarında TiO₂'den sonra en fazla tercih edilen MeO konumunda olmuştur (Wang, 2004). ZnO'nun fiziksel özellikleri Tablo 10'da ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 10. Bulk ZnO'nun Fiziksel Özellikleri (Özgür *et al.* 2005).

ZnO'nun Fiziksel Özellikleri	
Yoğunluk	5,67526 g/cm ³
Molekül ağırlığı	81,389
Nokta grubu	6 mm(Wurtzite)
Oda sıcaklığında kafes sabiti	a=3,250 Å,c=5,205 Å
Erime noktası	2250 K
Elektron kütlesi	0,28
Hol kütlesi	1,8
Oda sıcaklığında bant aralığı enerjisi	3,37 eV
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Özısı	0,125 cal/gm
Termal iletkenlik	0,006 cal/cm/K
573 K'da termoelektrik sabiti	1200Mv/K

ZnO, Şekil 23'de gösterildiği gibi wurtzit (altıgen), çinko-blend (kübik) ve kaya tuzu (kübik) gibi üç fazda kristalleşir. Çevre koşulları altında en kararlı faz hali, her bir Zn katyon atomunun bir tetrahedronun köşelerini oluşturan dört "O" anyon atomu ile bağlandığı wurtzittir. ZnO'nin wurtzit kristal yapısı teorik olarak da bu kristal yapının kaya tuzu ve çinko blend

yapılarına kıyasla enerjisel olarak uygun olduğu bulunmuştur. Wurtzit ZnO, $a = b = 3,296 \text{ \AA}$ ve $c = 5,2065 \text{ \AA}$ kafes parametrelerine sahip altıgen bir kristal yapıya (uzay grubu $C4 6v = P63mc$) sahiptir. Yapısı, c eksenini boyunca dönüşümlü olarak istiflenmiş, dörtyüzlü olarak koordine edilmiş O^{2-} ve Zn^{2+} iyonlarından oluşan bir dizi alternatif düzlem olarak tanımlanabilir. ZnO, yüksek basınç ($\sim 100 \text{ kbar}$) koşullarına maruz kaldığında kaya tuzu yapısına faz dönüşümüne uğrar. Wurtzit yapısı için hesaplanan kohezyon enerjisi, kaya tuzu fazından daha büyüktür, bu da wurtzit yapısının ZnO için temel durum yapısı olduğunu doğrular (Özgür *et al.* 2005). ZnO, Mohs sertlik ölçeğinde yumuşak bir malzeme olarak kabul edilir. Elastik sabitleri o kadar etkileyici değildir ancak, yüksek erime noktası, yüksek termal kapasite, iletkenlik ve düşük bir termal genleşme katsayısı gibi çok iyi termal özelliklere sahiptir ve bu da onu seramik olarak kullanıma uygun hale getirir (Vaseem *et al.* 2010).



Şekil 20. ZnO ait (a) Rock salt (kaya tuzu) (b) çinko blende ve (c) wurtzit kristal yapısı (Özgür *et al.* 2005)

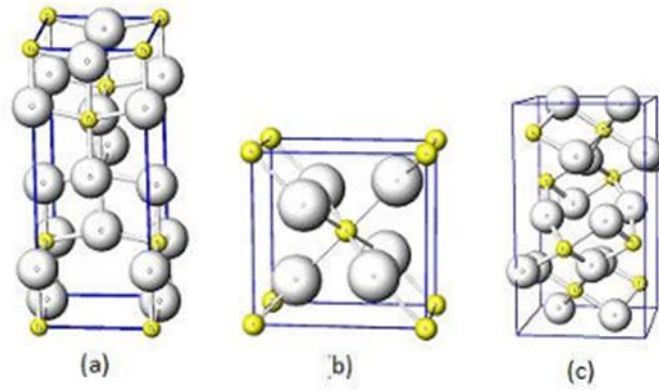
Son yıllarda, farklı şekillerde ZnO nanokristalleri üretmek için; radyo frekanslı magnetron püskürtme (Klaus Ellmer, 2000), moleküler ışın epitaksi (MBE) (Chen *et al.* 1998), darbeleri lazer biriktirme (PLD) (Ohtomo and Tsukazaki, 2005), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Zhang *et al.* 2004), elektrokimyasal biriktirme (Nişancı *et al.* 2013) ve spreyl piroliz (Mooney *et al.* 1982) gibi için çeşitli sentez teknikleri geliştirilmiştir.

TiO₂'nin genel kullanımı, özellikleri ve fotokatalitik etkinliklerinin geliştirilmesi

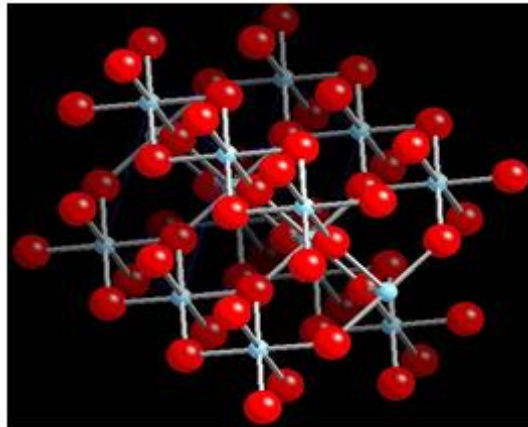
Titanyum dioksit, farklı kristal yapıları olan "rutil," "anataz" ve "brookit" şeklinde üç farklı formda bulunur (Şekil 24). Anataz ve rutil, tetragonal yapıya sahipken, brokit ise farklı bir kristal yapıya, yani ortorombik bir yapıya sahiptir. Rutil, anataz ve brokitin yapıları, TiO₂ oktahedrelerinin düzenlenişi göz önüne alındığında farklı özelliklere sahiptirler. Bu üç kristal yapı, oktahedral deformasyonları ve zincir düzenlemeleri açısından birbirlerinden ayrılırlar. Anataz, köşelerinden bağlı oktahedrelerin üst üste dizildiği bir yapıya sahiptir. Rutil, oktahedrelerin kenarlarından bağlıdır, fakat brokitte köşeler ve kenarlar birbirine bağlıdır. Anatazın kristal yapısı tetragondur, aynı şekilde rutilin de kristal yapısı tetragondur. Ancak,

anataz düşük sıcaklıklarda kararlı bir fazdır ve yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmez. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı bir fazdır ve ergime sıcaklığı 1858°C'dir. Parçacık boyutları eşit olduğunda, termodinamik açıdan en kararlı faz anatazdır, bu boyut 11 nm'den daha küçüktür. Ancak, 11-35 nm boyutları arasında en kararlı faz brokit yapısıdır. Rutil ise 35 nm'den daha büyük boyutlarda en kararlı haliyle bilinir (Ohno *et al.* 2001). Güneş pili uygulamalarında, anatazın rutile'e göre tercih edilmesinin sebepleri vardır. Anataz, daha yüksek elektron mobilitesine, düşük dielektrik sabitine, az yoğunluğa ve düşük birikme sıcaklığına sahip olduğu için tercih edilir. Son yıllarda özellikle nano boyutlu TiO₂ kullanımı güneş pillerinde artış göstermektedir (Zhang *et al.* 2000).

Titanyum dioksitin özellikleri arasında, yüksek kırılma indeksi, ışığı Emilimi, toksik olmayan doğası ve kimyasal stabilitesi gibi faktörler bulunmaktadır. Ayrıca, maliyeti nispeten düşük olması da dikkat çeken bir özelliktir. . Bu özellikler, Titanyum dioksiti özellikle tercih edilen bir malzeme haline getirir. Titan dioksitin özellikleri arasında yoğunluğu 4,23 g/cm³, erime noktası 1,843°C, molar kütlesi 79,866 g/mol ve kaynama noktası 2,972°C olarak belirlenmiştir (Force, 1970).



Şekil 21. TiO₂'nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brokit (Mert, 2006).



Şekil 22. Bir TiO₂ molekülünün model kristal yapısı (Mert, 2006)

Titanyum dioksit nanopartikülü, elektriksel, optik ve kimyasal özellikleri sayesinde çeşitli uygulama alanında üstün performans sergileyebilen önemli bir nanomalzemeyi temsil eder. Şekil 26'da, titanyum dioksit nanopartikülünün kullanıldığı çeşitli uygulama alanlarına örnekler verilmiştir.



Şekil 23. TiO_2 nanopartikülünün kullanım alanları (Sayılkan 2007)

Titanyum dioksit, farklı alanlarda büyük ilgi uyandırmaktadır. Çevresel temizlik, güneş enerjisi hücreleri, fotokatalizörler, gaz sensörleri, foto elektrotlar ve elektronik cihazlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, beyazlatma amaçlı olarak sıkça tercih edilen ürünlerde, örneğin boya, krem ve diş macunu vb. ürünlerde de yaygın olarak bulunmaktadır. Malzeme boyutları küçüldükçe, yüzey alanı ve yüzey aktif hacim oranı artar, bu nedenle titanyum dioksit nanopartiküllerinin etkisi daha belirgin hale gelir. TiO_2 , genellikle boya pigmenti olarak kullanılır ve fotokatalitik uygulamalarda organik toksinlerin ve kirleticilerin hava ve suyun temizlenmesinde etkili bir şekilde kullanılır (Chandrasekharan and Kamat 2000; Li *et al.* 2003). Ek olarak, TiO_2 , fotoelektrokimyasal enerji üretmek için potansiyel malzeme olarak düşünülmüştür (Mishra *et al.* 2004). Titanyumun toksik olmayan ve biyolojik olarak uyumlu özellikleri sayesinde, biyomedikal bilimlerde ve ilaç endüstrisinde kullanılan bir malzeme olarak kendini kanıtlamıştır (Gerhardt *et al.* 2007). Güzellik ürünlerinde özellikle güneş kremlerinde kullanılan TiO_2 nanopartikülleri, dielektrik özelliklere sahip önemli bir teknolojik malzemedir (Rajakumar *et al.* 2012).

TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini artırmak için birçok yöntem benimsenmiştir. Bu yöntemler arasında en yaygın olanlardan biri, TiO_2 'nin yapısına farklı atomların eklenmesidir. Bu katkı, birden fazla atom içerebilir ve metal katyonları veya anyonları içerebilir. TiO_2 'nin aktivitesi, sadece ultraviyole değil, aynı zamanda doping yöntemiyle görünür bölgede de

artırılabilir. Son yıllarda, TiO_2 fotokatalizörlerinin çift katkılanması, S-N, B-N ve C-N gibi, tek katkılanmalara kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemiştir, özellikle görünür ışık altında. TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini artırmaya yönelik başka bir önemli yöntem ise bir veya daha fazla bileşik içeren kompozit yapılar tasarlamaktır. Kompozit yapının avantajları arasında yüzey alanının artırılması, gözeneklilik, ışık emiciliği ve iletkenlik bulunmaktadır. Farklı enerji seviyelerine sahip olan iki ya da daha fazla yarı iletkenin birleştirilmesiyle, yük taşıyıcılarının kararlı ve ayrı kalmasını sağlanmaktadır, bu da elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu engeller.

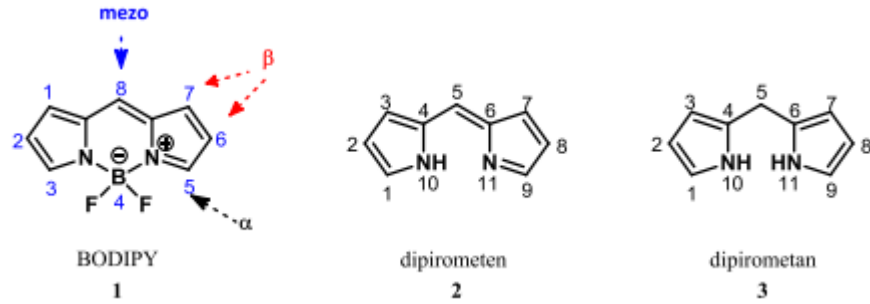
Bu tezde, TiO_2 'nin sağlamlığı, çevresel açıdan toksik olmaması ve düşük maliyeti nedeniyle fotokatalizör olarak seçilmiştir. Ancak, TiO_2 'nin iki önemli sınırlaması vardır. Birincisi, sadece UV bölgesindeki aktivite göstermesi, diğeri ise yüksek rekombinasyon olasılığıdır. Bu sınırlamalarla başa çıkabilmek ve TiO_2 'nin verimliliğini artırmak amacıyla, TiO_2 'ye katkıda bulunmak ve N-CQDs ile mezo-tiyofen iyodo BODIPY sistemlerini birleştirerek kompozit bir yapı tasarlamak, bir çözüm yöntemi olarak değerlendirilmektedir.

BODIPY

BODIPY, bir florofofor (ışık emici ve yayıcı) olarak kullanılabilen bir organik bileşiktir. Kendi doğasında floresan özelliklere sahip olduğu için, biyomedikal görüntüleme ve teşhis uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Fotodinamik terapi, kanser gibi hastalıkların tedavisi için kullanılan bir yöntemdir. İlk adımda, hedeflenen bölgeye bir fotoduyarlastırıcı verilir. Sonra bu madde, özel bir dalga boyundaki ışıkla uyarılır. Fotoduyarlastırıcı, bu ışığa maruz kaldığında reaktif oksijen türleri gibi toksik bileşikler üretir, bu da hedeflenen hücrelerin ölümüne neden olur. Fotoduyarlı maddeler, fotodinamik terapiyi gerçekleştirmek için ışıkla aktive edilmeye gereken reaktif oksijen türleri (ROS) üretmek üzere ihtiyaç duyarlar. Işık maruziyeti sonucunda, bazı fotoduyarlı maddeler, ara sistem geçiş (ISC) sürecinden geçer ve hızla üçlü enerji seviyeleri (T1) oluşturur. T1, ya hücrel organik bileşenlere (lipitler, proteinler, nükleik asitler vb.) doğrudan elektron/proton transferi yaparak serbest radikalleri üretir ve bunlar O_2 ile etkileşerek hidrojen peroksit, süperoksit anyonu ve hidroksil radikali gibi ROS üretir (Tip I reaksiyon) veya enerjisini temel durumda bulunan O_2 'e transfer ederek oldukça reaktif bir $^1\text{O}_2$ oluşturur (Tip-II reaksiyon). Tip-II reaksiyon yoluyla üretilen $^1\text{O}_2$, PDT tarafından indüklenen hücre ölümünün başlıca sorumlusu olarak kabul edilmektedir.

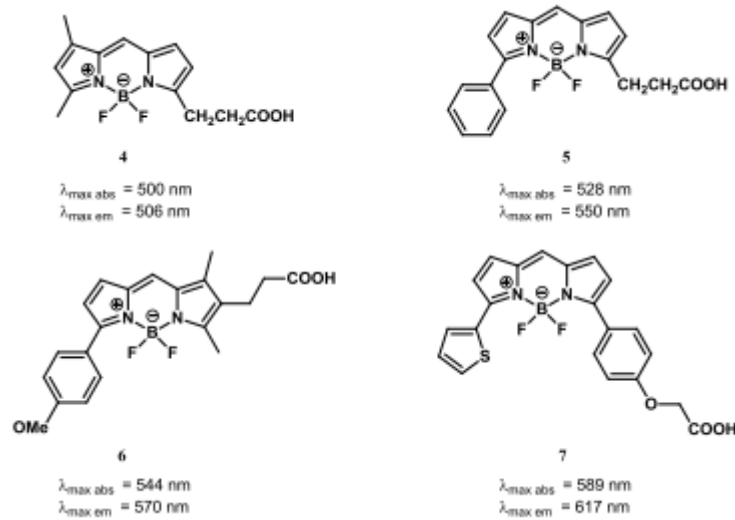
Bordipirometenler (BODIPY), 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen adlı IUPAC isimlendirmesine sahip çok yönlü boya sınıfını temsil eden bileşiklerdir. BODIPY boyaları, mezo pozisyonundaki iki pirol halkasını bir meten köprüsü ve BF_2 birimi ile birleştirilerek oluşturulur.

BODIPY çekirdeği ile dipirometenler, IUPAC sisteminde farklı numaralandırmalara sahiptirler.



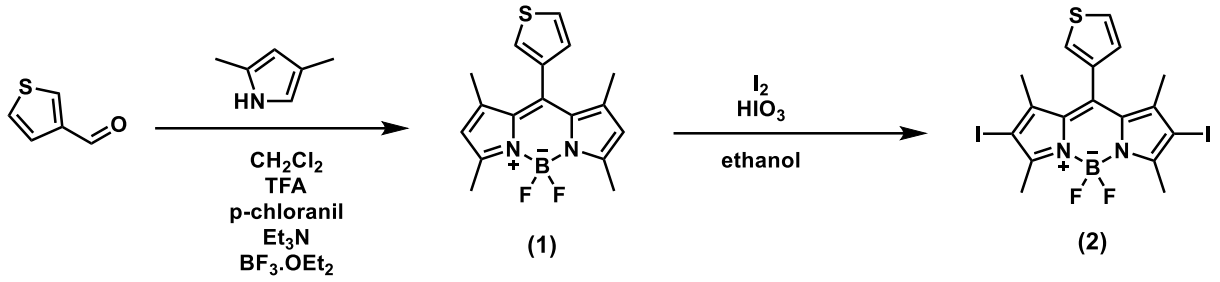
Şekil 24. BODIPY çekirdeği, dipirometen ve dipirometan çekirdeği

BODIPY türevleri, geniş bir görünür bölge spektrumunu içerir ve bu, çeşitli uygulama alanlarında kullanılan önemli bir boya sınıfı yapar. Bu bileşikler, yüksek kuantum verimleri, uzun singlet uyarılmış hal ömrü ve çeşitli çözücü sistemlerinde çözünebilir ve istikrarlı olma özellikleri nedeniyle dikkat çeker. Yapısının kolayca değiştirilebilmesi, BODIPY türevlerini anyon-kasyon sensörleri, ilaç dağıtım ajanları, lazer boyaları ve floresans anahtarlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanışlı hale getirir. Elektrolüminesans filmlerden güneş pillerine, biyolojik etiketlemeden fotodinamik terapiye kadar, bu bileşikler birçok alanda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 25. Ticari olarak kullanılan bazı BODIPY bileşikleri

mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp)



Şekil 26. mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp) bileşiğin sentezi

1 numaralı bileşik mezo-tiyofen BODIPY

2 numaralı bileşik mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp)

BODIPY'lerin kullanım alanları

pH sensörü

BODIPY tabanlı pH sensörü bazik ve nötral ortamda floresans yapmazken asidik ortamda floresans niteliği sergileyen ve bu floresan düzeyi artan bir özellik gösterir (Gareis *et al.* 1997; Wu and Burgess, 2008; Urano *et al.* 2009).

Biyomolekül problemleri

BODIPY bileşiklerine entegre edilen fonksiyonel gruplar, biyomoleküllerle kimyasal bağlar oluşturabilir. Bu sayede floresan monosakkarit ve amin probaları geliştirilmiş ve bu moleküller, florometrik yöntemlerle analiz edilebilir hale getirilmiştir (Baydilek, 2016).

Anyon ve katyon sensörü

Anyon veya katyon sensörlerinde, reseptör grup büyük ölçüde sadece belirli bir anyon veya katyonla etkileşimde bulunmalıdır; diğer anyon veya katyonların bulunması, çevrede floresan özellikte herhangi bir değişime neden olmaz (Baydilek, 2016).

Fotodinamik terapi

Bromlu BODIPY'ler, ağır atom etkisi özelliğine sahip oldukları için fotodinamik terapi için sensör olarak kullanılabilecek bileşiklerdir (Shah *et al.* 1990; Adarsh, 2010).

Enerji transfer kasetleri

Enerji transfer kasetleri sentezlerinde, BODIPY boyaları sıklıkla tercih edilmektedir, çünkü floresans şiddetleri oldukça yüksektir (Sekar and Periasamy, 2003).

Floresan Moleküllerin Nano Yapılar Üzerine Yerleştirilmesi ve Elektron Transferi

Nano parçacıklara yerleştirildiğinde, floresan moleküllerin elektron transferi gerçekleştirmesi mümkün olabilir. Bu durumda, elektron transferi olayı, floresan moleküllerin nano parçacıklar üzerinde konumlandırılmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu durum, boya moleküllerinin temel enerji seviyesindeki elektronların uyarıldığında yakınındaki yarı iletken bir malzemenin iletim bandına kolayca geçebilmesini sağlar, bu da ışıma yapmadan olur. Bu olaya, foton içeren elektron transferi veya Photoinduced Electron Transfer adı verilir. Bu süreç, floresan molekülün ışıma şiddetini azaltır ve floresan ömrünü kısaltır. Elektron transfer oranı k_{ET} , teorik modelin hesaplama prensipleri, Marcus'un geliştirdiği kurama dayanmaktadır (Marcus and Sutin, 1985; Marcus, 1965).

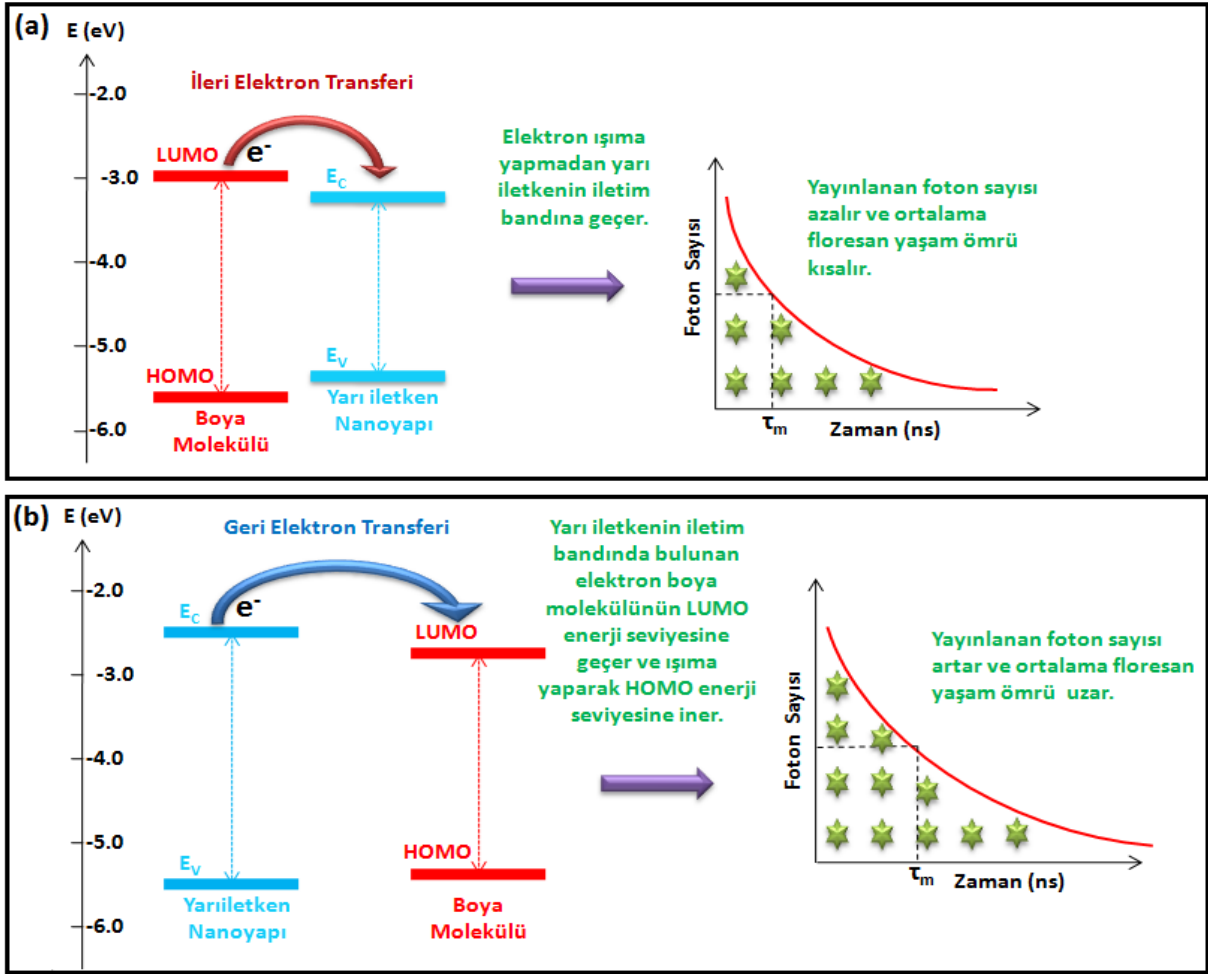
$$k_{ET} = A \exp \left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (20)$$

şeklindedir. Burada ΔG^0 sürücü kuvvet (driving force), λ yeniden düzenleme enerjisi (reorganization energy), k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır. ΔG^0 floresan molekülün yükseltgenme potansiyeli ile nano parçacıkların indirgenme potansiyelleri arasındaki enerji farkı, Rehm-Weller denklemi tarafından açıklanabilir. Bu denkleme göre, her iki öge arasındaki enerji farkı ölçülür ve floresan molekülün yükseltgenme potansiyeli ile nano parçacıkların indirgenme potansiyelleri arasındaki farkı ifade eder. Bu, floresan moleküllerin ve nano parçacıkların elektron transfer reaksiyonlarındaki rolünü anlamamıza yardımcı olur (Rehm and Weller, 1970).

$$\Delta G^0 = e[E_{oxi}(D) - E_{Red}(A)] - \Delta E^* \quad (21)$$

Burada e elektron yükü, $E_{oxi}(D)$ elektron verici molekülün yükseltgenme potansiyeli, $E_{Red}(A)$ elektron alıcının indirgenme potansiyeli ve ΔE^* floresan molekülün temel ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farktır. Yarı iletkenlerde, floresan molekülün uyarılmış enerji seviyesi, elektron transfer süreçlerinde kritik bir rol oynar. Eğer yarı iletkenin enerji seviyesi, floresan molekülün uyarılmış durumundan daha aşağıdaysa, floresan molekülündeki elektronlar yarı iletkenin enerji seviyesine geçebilir, bu sürece "ileri elektron transferi" denir. Ancak, eğer yarı iletkenin enerji seviyesi floresan molekülün LUMO seviyesinden daha yüksekse, elektronların hareketi yarı iletken ve floresan molekülü arasında sınırlıdır. Bu durumda, yarı iletkenin enerji seviyesindeki elektronlar, floresan ışık emisyonu için floresan molekülün LUMO seviyesine geçiş yapar. Bu süreç "geri elektron transferi" olarak bilinir. Genel olarak, elektron transferi süreci daha etkili olduğunda, enerji farkı da azalır. Şekil 31'deki diyagram, bu elektron transfer

süreçlerinin floresan molekülün yaşam süresi üzerindeki etkilerini göstermektedir."



Şekil 27. (a) İleri elektron transferinin ve (b) geri elektron transferinin şematik gösterimi

Elektron transfer oranının belirlemek için deneysel olarak floresan yaşam ömrü ölçümleri yapılmalıdır. Floresan yaşam ömrü ile elektron transfer oranı arasındaki bağlantı, aşağıdaki denklemle açıklanmaktadır..

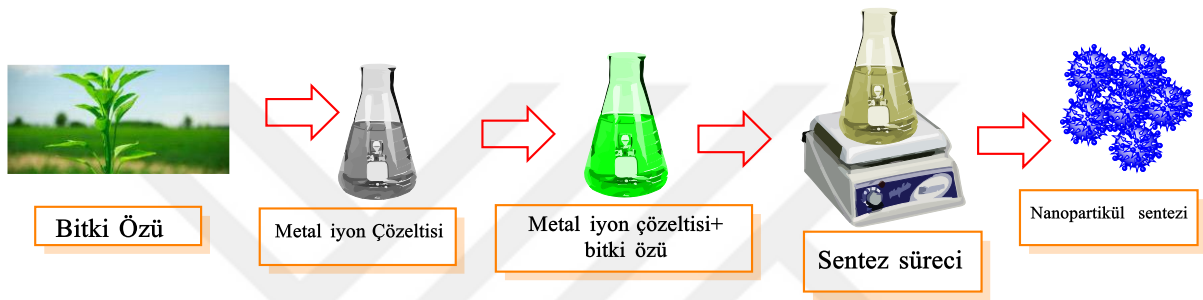
$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_{Boya+Nanoyapı}} - \frac{1}{\tau_{Boya}} \quad (22)$$

Burada $\tau_{Boya+Nanoyapı}$ ve τ_{Boya} ifadeleri, boya molekülünün nano yapı içerisinde ve dışında sergilediği floresan sürelerini tanımlar. Boyar moleküllerin nano yapıda ve geniş alanda nasıl ve ne kadar süre floresan gösterdiğini belirtir.

Bitkiler tarafından nanopartiküllerin biyosentezi

Nanopartiküllerin biyosentezinde genellikle bitki özleri ve bitki bileşenleri tercih edilir. Özellikle altın ve gümüş nanopartiküllerinin biyosentezi, geleneksel yöntemlere göre daha avantajlıdır (İravani 2011; Akhtar et al. 2013). Bitkilerin farklı kısımları, metal nanopartiküllerinin üretiminde etkili olabilir. Örneğin, bitki özlerindeki bazı bileşenler, metal

iyonlarının indirgenmesinde kritik bir rol oynar (Marshall et al. 2007; Castro et al. 2011). Bu tür biyosentez, çevre dostu bir yaklaşım olarak kabul edilir ve etkili bir alternatif olarak değerlendirilir (Bhattacharya and Gupta 2005; Mandal et al., 2006). Bitki özleriyle yapılan bu süreç, basit bir yöntemdir ve genellikle üç ana adımdan oluşur: aktivasyon, büyüme ve tamamlama. Bu süreçte, bitki özleriyle metal iyonlarının karıştırılması reaksiyonu başlatır ve oluşan nanopartiküller, çözeltinin rengindeki değişikliklerle belirginleşir. Yeşil sentez işlemi, Şekil 31'de gösterilen akış diyagramında açıklanmaktadır (Akhtar *et al.* 2013). Çözelti karışımındaki bitki özütü konsantrasyonu, metal tuzu miktarı, reaksiyon çözeltisinin pH seviyesi, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi faktörler, bu parametreler arasında bulunmaktadır (Dwivedi and Gopal 2010; Firdhouse and Lalitha 2015).



Şekil 28. Bitkiler kullanılarak nanopartiküllerin biyosentezi (Akhtar *et al.* 2013)

Biyosentez sürecinde, pH seviyesi nanopartikül oluşumuna büyük ölçüde etki eder. Bu pH değişiklikleri, nanopartiküllerin yapısal ve boyutsal özelliklerini, hatta performanslarını dahi değiştirebilir (Shamaila et al.2016). Bitki türevli bileşiklerin farklı kimyasal yapıları ve indirgeme kapasiteleri, nanopartikül oluşturma sürecine farklı katkılar sağlar. Özellikle, triptofan, tirozin ve arjinin gibi amino asitler, fitokimyasalların etkili indirgeyici özelliklerine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde, metal iyonlarını hızla indirgeyerek nanopartikül sentezini hızlandırabilirler. Bununla birlikte, üretim sürecindeki sıcaklık da nanopartikül özelliklerini belirlemede kritik bir role sahiptir.

Rumex crispus L.

Bitkinin tanımı ve yayılışı

Polygonaceae familyasına ait olan *Rumex L.* cinsi, Türkiye florasında geniş bir dağılıma sahiptir. Bu cinse ait 27 farklı tür bulunmakta olup, bunlardan 6'sı endemiktir. *Rumex L.* cinsi, antranoitler açısından zengin bir içeriğe sahiptir ve geleneksel olarak laksatif etkileri nedeniyle tercih edilmektedir. Aynı zamanda, halk arasında yara iyileştirici ve diüretik olarak da kullanılmaktadır (Baytop, 1963; Ozturk and Ozturk, 2007a). Antranoitlerin yanı sıra, tanenler, naftalenler ve flavonoit türevlerini de içermektedirler (Fairbairn and El-Muhtadi, 1972; Gunaydin *et al.* 2002). Yapılan çalışmalarda *Rumex* türlerinin antioksidan (T. H. Khan *et al.*

2014), antidiyabetik (Ha *et al.* 2014), nöroprotektif (Orbán-Gyapai *et al.* 2014), antibakteriyel (Alzoreky and Nakahara, 2003), sitotoksik (Rao *et al.* 2007), antimalaryal (Clarkson *et al.* 2004), antimutajenik (Lee *et al.* 2005), analjezik (Süleyman *et al.* 2001), antipiretik (Süleyman *et al.* 2001), antifungal (Wegiera *et al.* 2011) ve antimikrobiyal (Tamokou *et al.* 2013), antiinflamatuvar (Süleyman *et al.* 2001) etkilere sahip olduğu gösterilmiştir.

Botanik bilgiler

Polygonaceae familyası, *Rumex* L. cinsi ve üzerinde çalıştığımız tezdeki odak bitki olan *Rumex crispus* L. bitkisinin botanik özellikleri, ayrı başlıklar altında detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

Polygonaceae familyası

Polygonaceae, bitkilerin sınıflandırılmasında Plantae aleminde yer alan, Tracheobionta alt-alemi içinde bulunan Magnoliophyta bölümüne ait bir familyadır. Bu familya, Magnoliopsida sınıfı içinde Caryophyllidae alt sınıfında yer almakta olup, Polygonales takımına aittir. Polygonaceae ailesi, özellikle Polygonales takımındaki bitkileri içerir ve bu taksonomik düzeyde kendine özgü özelliklere sahiptir.

Bu familya çoğunlukla kuzey yarıkürede bulunur. Dünya genelinde 32 farklı cins içerir, yaklaşık 800 tür barındırır. Türkiye'de ise bu familyadan 8 farklı cins bulunur ve bunların 14'ü sadece Türkiye'ye özgü olan 74 türü içerir. Türkiye'de en çok bulunan cinsler Polygonum L. ve Rumex L. cinsleridir. Polygonaceae familyası üyeleri, tek yıllık veya çok yıllık otsu bitkiler, çalılar, tırmanıcılar bazen, nadiren de olsa ağaçlar olabilir. Bitkinin yaprakları genellikle basit ve farklı şekillere sahiptir, bazen de karşılıklı yer alabilirler. Yaprakların tabanında, tüp şeklindeki stipüllerden oluşan ve okrea olarak adlandırılan bir yapı bulunur. Çiçekler, erdişi veya tek cinsiyetli olabilir ve ışınsal simetriye sahiptirler. Çiçekler, demet, spika veya panikula benzer şekillerde düzenlenmiştir. Pediselin eklenme yeri genellikle belirgindir. Periant, 2 halka üzerine dizilmiş 3-6 parçadan oluşur ve bu parçalar alt kısımlarından birleşir. Petaller bulunmaz. Stamenler genellikle 6 ila 9 arasında değişir, nadiren 16'ya kadar çıkabilirler ve 2 daire üzerinde yer alırlar. Ginekeum, 1 pistilli bir yapıdır; ovaryum üst durumda bulunur, genellikle 3 veya 4 köşelidir ve genellikle 1 loculuslu, 2-4 karpellidir ve tek ovüllüdür. Meyve, genellikle köşeli şeklindedir (Geven *et al.* 2008).

***Rumex* L. Cinsi**

Polygonaceae familyasının ikinci sık rastlanan cinsi olan *Rumex* L. cinsi, özellikle kuzey yarıkürede geniş bir dağılıma sahiptir; Avrupa, Asya, Afrika ve Amerika'da yaklaşık 200

türü bulunmaktadır. Yıllık ya da çok yıllık otsu bitkiler olarak bilinen bu cinsin çiçekleri genellikle Mayıs ile Eylül ayları arasında açar. Yapraklar almasıık düzenlenmiştir ve t p biçimindeki okrea yapılarını taşırlar. Çiçekler erdişi veya tek eşiylil olabilir ve çevresel dizilmiş kümeler halinde bulunurlar, pedisel eklenme yeri belirgin bir şekilde farklılık gösterir. iek  rt s  parçaları iki daire üzerinde üçer adet olarak düzenlenmiş olup, itekiler genellikle daha gelişmiştir ve orta damar üzerinde bir yumru taşıyan bazıları vardır. Stamen sayısı 6'dır ve meyve, 3 köşeli bir nukstur. Türkiye'de toplamda 27 tür bulunmaktadır, bunların 6'sı endemiktir ve 4 subgenusa aittir. (Ozturk and Ozturk, 2007b).

***Rumex crispus* L.**

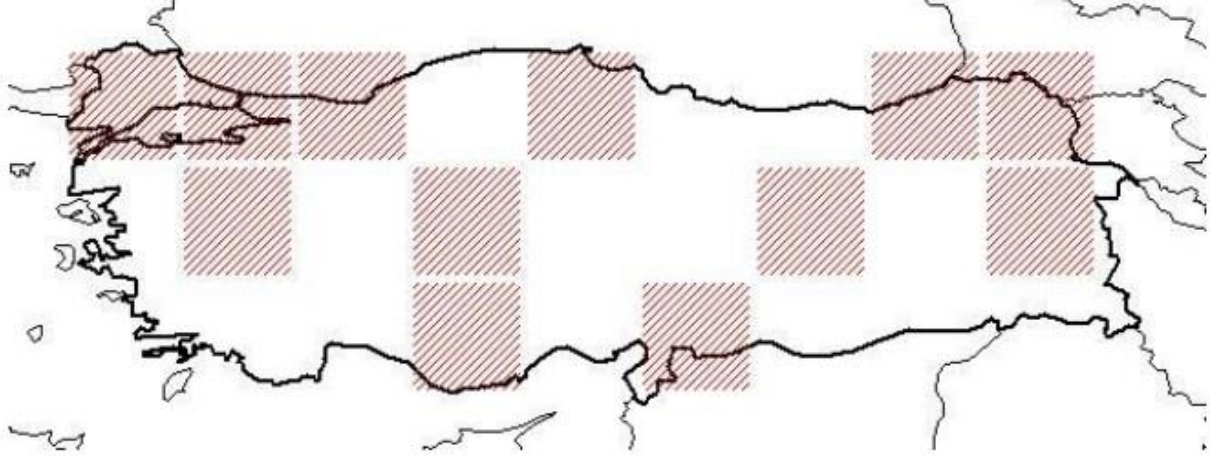
Rumex crispus L. bitkisi, 30 cm ile 150 cm arasında değişen boylara sahip olan çok yıllık bir yabani bitkidir. Havuç benzeri bir rizoma sahiptir ve kökleri etli, yaklaşık olarak 20-30 cm uzunluğunda ve genellikle dallı değildir. Kökler, ite beyazımsı ve dışa doğru paslı kahverengi renkte olup nispeten kalın bir kabukla kaplıdır. Bazal yapraklar, akut uçlu olup dar lanseolattan oblanseolata kadar değişmektedir. Alt yapraklar daha geniş ve düz saplıdır. Petioller sağlam bir yapıya sahiptir ve çiçeklerin yoğun olarak bulunduğu bölümlerdir. Bitkinin yeşil renkte çift cinsiyetli çiçekleri bulunmaktadır ve i tepaller dış tepallere göre daha uzundur. Pediseller, meyveli periant segmentlerinden daha uzundur. Meyveli periant segmentleri ise 4-5 mm uzunluğunda ve 3-4 mm genişliğinde kordat-üçgen şeklinde dir (Ozturk and Ozturk, 2007a; Shields *et al.* 2004).



şekil 29. *Rumex crispus* L (Uzun, 2017)

İsimlendirme; Türkiye'de sıkça rastlanan bir bitki olan acı labada, çeşitli yerlerde farklı isimlerle anılmaktadır. İngilizce'de ise bu bitkiye "yellow dock," "curled dock," "narrow dock," ve "sour dock" gibi farklı adlar verilmektedir. Halk arasında evelik, efelik, develik, labada, ve yabani labada gibi çeşitli adlarla bilinirken, ingilizce konuşulan bölgelerde bu bitkinin adı genellikle bu dört farklı isimle anılmaktadır.

Yayılış ve Habitat; *Rumex crispus* L., dünya genelinde birçok bölgede doğal olarak yetişen bir bitkidir. Bu bölgeler arasında Türkiye, Japonya, Orta Doğu, Asya, Yeni Zelanda, İspanya, Afrika, Amerika, İtalya, Avrupa, Arjantin ve Avustralya gibi farklı coğrafyalar bulunur. Bu bitki, genellikle yol kenarlarında ve bataklıklarda rastlanırken, aynı zamanda 2300 metreye kadar yüksekliklerde yetişebilir. Bu çok çeşitli bölgelerde kendiliğinden yetişebilmesi, *Rumex crispus*'un geniş bir yayılım gösterdiğini göstermektedir (Cavers and Harper, 1964).



Şekil 30. *Rumex crispus* L. türünün Türkiye'de dağılımı (Uzun, 2017)

Rumex L. türleri üzerinde yapılan fitokimyasal çalışmalar

R. crispus'un çeşitli biyoaktif bileşenleri; saponinler, tanenler, flavonoidler, uçucu yağlar ve chrsophanol ve emodin gibi antrakinon türevleri tanımlanmıştır (Yang *et al.* 2017; Jang *et al.* 2018;Prateeksha *et al.* 2019).

Rumex L. türleri üzerine yapılan araştırmaların sonuçlarına göre, bu bitkilerden elde edilen veya tespit edilen çeşitli bileşikler bulunmaktadır. Antranoitler, flavonoitler, tanenler, basit fenoller ve fenolik asitler, antosiyanidin ve lökoantosiyanidinler, kumarinler, saponinler, stilben türevleri, sterol türevleri, sabit ve uçucu yağlar ile alkaloitler gibi çeşitli bileşenler de bu bitkilerde mevcuttur. Bitkinin yapraklarında çok miktarda karotenoidler, demir ve fosfor bulunurken, genç bir yaprak yaklaşık olarak 192-272 mg/kg vitamin C içermektedir (Daştan *et al.*, 2019; Baytop, 1999). Bu zengin bileşen profili, *Rumex* L. türlerinin biyokimyasal açıdan çeşitli ve kompleks özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

Antrakinonlar

Antrasenedionlar veya dioksoantrasenler olarak adlandırılan bileşikler, kinon ailesinin önemli bir parçasını oluşturur ve poliketidler arasında çeşitli yapısal bileşiklerin oluşturulmasına katkı sağlarlar. Antrakinonlar, doğada yaygın olarak bulunan bir bileşik grubunu temsil ederler. Bu bileşikler, bir antrasen halkasından türetilmiş olup, 9,10 konumunda

bir keto grubu ile birlikte farklı pozisyonlarda -OH, -CH₃, -OCH₃, -CH₂OH, -CHO, -COOH gibi çeşitli fonksiyonel grupları içerebilirler (Fouillaud *et al.* 2016).

Doğal pigmentler arasında, antrakinonlar yaklaşık 700 farklı bileşiği içeren en büyük gruptur (Fouillaud *et al.* 2016). Bu bileşiklerin yaklaşık 200'ü bitkilerde bulunurken, geri kalanı likenler, böcekler ve mantarlar gibi organizmalarda ikincil metabolitler olarak üretilir (Duval *et al.* 2016). Antrakinonlar ve türevleri, bazen serbest formda ve bazen de glikozitler şeklinde bulunur. Bu glikozitler, genellikle bir hidroksil grubuna O-glikozit bağı ile bağlı bir veya daha fazla şeker molekülünü içerir. Ayrıca, zaman zaman yan zincire C- veya O- bağlanan daha karmaşık kompleksler de sentezlenebilir (Caro *et al.* 2012; Gessler *et al.* 2013).

Elektronik absorpsiyon spektrumu, 9,10-antrakinon ve onun dihidroksi- ve diaminotürevlerinin karakteristik özelliklerine sahiptir. Bu özellik, hidrojen bağlarının, çözücü polaritesinin ve süstitüentlerin doğasının spektral kayma üzerindeki etkilerini anlamamıza yardımcı olur (Shahid Khan, 2012). Bu ayrıntılı incelemeler, antrakinonların çeşitli uygulama alanlarına sahip olmaları nedeniyle büyük öneme sahiptir, özellikle boyama gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

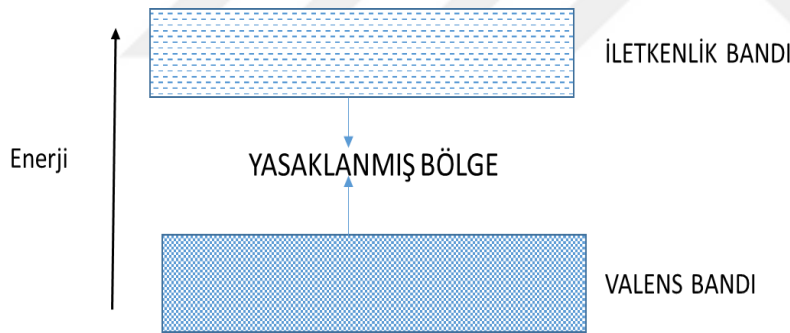
Aynı zamanda, gıda bileşenleriyle kovalent bağlar kurabilme özellikleri nedeniyle "doğal boyalar" olarak sınıflandırılırlar. Hidroksiantrakinon türevleri, farklı katyonlarla kolayca koordinasyon kompleksleri oluşturabilme yeteneğine sahiptirler. Doğrudan boyaların aksine, kimyasal yapıları genellikle daha basit olup, absorpsiyon spektrumları daha dar absorpsiyon bantları sergiler ve bu nedenle boyalar daha canlı görünürler (Hunger, 2003).

Band teorisi

Katıların elektronik yapısı ve iletkenlikleri, Band Teorisi teori ile en iyi şekilde açıklanır. Bu kurama göre, kristal katıların elektronik yapısı, atomlardaki enerji seviyelerinin yerine 'enerji bantları' olarak adlandırılan yapılardan oluşur. Moleküler Band Teorisi, Hartree-Fock modelinin genişletilmiş bir versiyonudur (Alberty *et al.*, 1992; Levine, 1993). Bu teori, bir katı kristali, bir araya gelmiş birçok atomun devasa bir molekül olarak düşünülmesine dayanır. Bu büyük molekülün elektronları, atomik dalga fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyonu olan moleküler orbital dalga fonksiyonları olarak kabul edilir. Elektronlar, enerji seviyelerine en düşük enerji seviyesinden başlayarak yerleştirilir ve spinleri ters yönde olacak şekilde sıralanır. Atomlar birbirlerine yaklaştığında, ilk olarak çekim kuvvetleri etkileşir. Aralarındaki denge uzaklığına ulaşıldığında, sistem enerjisi minimum seviyeye iner. Sonuç olarak, oluşan molekülde her atom, diğerini elektronik olarak etkiler ve bu nedenle atomların enerji seviyeleri izole durumlarından farklıdır. Örnek olarak, iki helyum atomu birleşerek He₂

molekölünü oluşturduğunda, bu etkileşim nedeniyle 1s enerji seviyesi iki ayrı seviyeye ayrılır. Pauli dışlama prensibine göre her enerji seviyesi en fazla iki elektron barındırabilir, bu nedenle He₂ molekülündeki dört elektron, bu iki enerji seviyesini tamamen doldurur. Moleküldeki bu iki enerji seviyesinin ortalama enerjisi, izole helyum atomundaki 1s enerji seviyesinin enerjisinden biraz daha düşüktür. Bu enerji azalması, "kohezyon enerjisi" olarak adlandırılır ve aynı zamanda sistemin "Van der Waals etkileşim enerjisi" olarak bilinir. Üç atom yan yana gelerek bir katı oluşturacaksa, sonuçta sistemde enerjileri birbirine yakın olan üç yeni enerji seviyesi ortaya çıkar. Bu yeni enerji seviyesine "enerji bandı" denir.

Katının enerji bandları arasındaki yasak bölgenin genişliği, katıdaki atomların elektronik enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Enerji farkı arttıkça, katı içindeki enerji bandının genişliği de artar. Bazı durumlarda, özellikle yüksek enerjili bandlar birbirleriyle kısmen veya tamamen örtüşebilir, bu da yasaklanmış bölgenin ortadan kalkmasına neden olur, şekil 34'te gösterildiği gibi (Alberty vd, 1992). Bu band, tamamen elektronlarla dolu olduğundan, "valens bandı" adı verilir ve bu elektronlar, katı kristalin kimyasal bağlarını oluşturarak serbestçe hareket edemezler. Enerji seviyeleri boş veya kısmen dolu olan bant, "iletkenlik bandı" adını alır ve bu bant içindeki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbest bir şekilde hareket edebilirler.

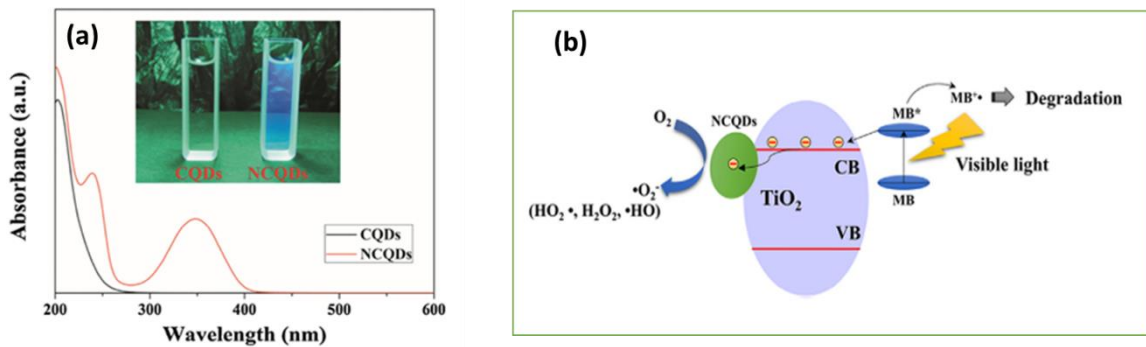


Şekil 31. Bir kristalin karakteristik enerji bandları (Alberty *et al.* 1992)

KAYNAK ÖZETLERİ

Bu tez çalışması, *Rumex crispus L.* bitkisinden hidrotermal yöntemle azot katkılı karbon kuantum noktalarının sentezlendikten sonra TiO_2 ve ZnO gibi yarı iletkenlerle kombinlenerek N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ ZnO heteroeklem yapılarının tasarımını ve sentezlenen katalizörlerin sudaki antibiyotik türünden ilaçların fotokatalitik gideriminin sistematik olarak incelenmesini incelendi. Bodipy boyaların fotokatalitik proseste katkısını görmek için, N -CQDs/ TiO_2 katalizörü Bdp ile katkılı ve elde edilen N -CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörünün ilaç gideriminde gösterdiği performans değerlendirildi. Bu katalizörlerin, yeşil yöntem fotokatalitik prosesle çözeltilerden çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması üzerine gerçekleştirilen çalışmalar incelendi ve bu çalışmalar aşağıda özetlendi.

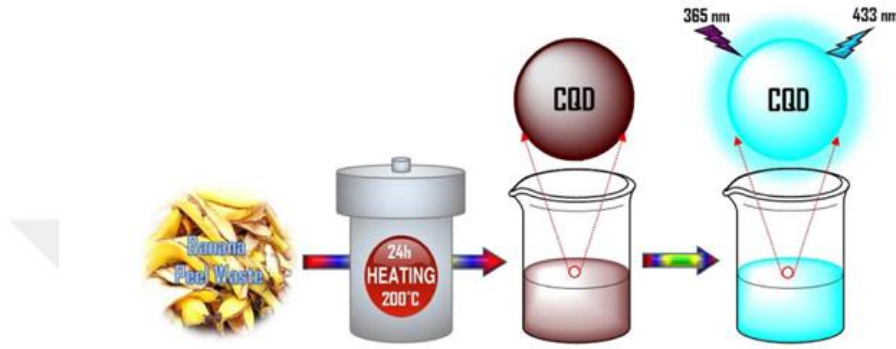
Zhang ve grup arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, düşük sıcaklıkta hazırladıkları N -doplanmış karbon kuantum nokta/ TiO_2 (N -CQDs/ TiO_2) hibrit kompozitlerini karakterize ederek sentezin başarılı olduğunu görmüşler ve bu katalizörle metilen mavisinin görünür bölge altında fotokatalitik prosesle gideriminin 420 dakika içinde %86,9 oranında gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. N -CQDs'in TiO_2 yüzeyine eklenmesinin görünür ışığın emilimini önemli ölçüde artırabildiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, metilen mavisi parçalanmasında N -CQDs'in görünür ışık altında önemli bir rol oynadığını göstermiştir (Zhang *et al.* 2016). Deney sonuçları $1N$ -CQDs/ TiO_2 hibrit kompozitler, MB giderimi için en yüksek fotokatalitik performansı sergilediğini göstermiştir.



Şekil 32. (a) CQDs ve N -CQDs'in UV-vis absorpsiyon (ABS) spektrumları (b) Metilen mavisinin N -CQDs/ TiO_2 fotokatalizörü eşliğinde bozunması için önerilen mekanizma (Zhang *et al.* 2016)

Atchudan ve grup arkadaşları, (2021) çalışmalarında, muz kabuğu atıklarından hidrotermal yöntem kullanarak karbon kuantum noktaları (CQD) sentezlemişlerdir. Elde edilen CQDs dar bir boyut dağılımına sahiptir, ortalama boyutu 5 nm ve kuantum verimi %20 olarak

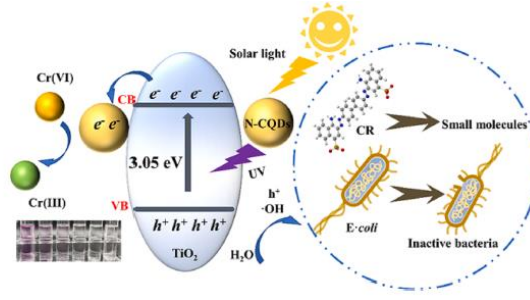
saptanmıştır. Karbon yapısının yüzeyinde azot ve oksijen içeren gruplar tespit edilmiştir. Ayrıca, muz kabuğu atıklarından üretilen CQD örneklerinin, uzun süre UV ışığına maruz kaldıklarında hemen ağarmadığını göstermektedir, bu da yüksek ışık direncine sahip olduklarını göstermektedir. Muz kabuğu atıklarından CQD üretimi Şekil 36'da gösterilmiştir. Bu sonuçlar, bu nanomalzemelerin biyomedikal ve optoelektronik gibi alanlarda kullanılabilmesi için daha verimli ve çevre dostu bir şekilde üretimini amaçlamaktadır(Atchudan *et al.*,2021)



Şekil 33. Hidrotermal yöntemle muz kabuğu atıklarından floresans CQD üretimi (Atchudan *et al.* 2021)

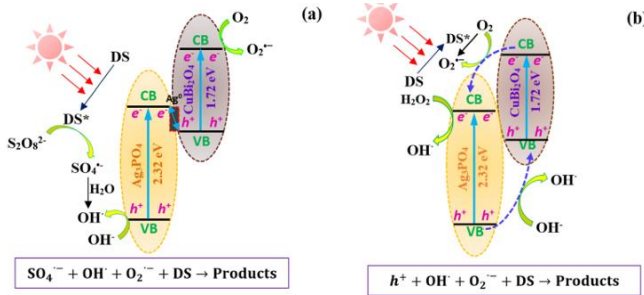
Hekzavalent krom (Cr (VI)), birçok atık su kaynağına yayılan tipik bir ağır metal iyonudur ve Cr (VI) giderimi için cazip bir ileri arıtma yöntemi olan fotokataliz üzerine yapılan çalışmalar önem taşımaktadır. Bu bağlamda, Wei ve grup arkadaşları azot katkılı karbon kuantum noktaları (N-CQDs) ve TiO₂ (Titan dioksit) nanopartikülleri, sığır serum albümini ve tetrabutyl titanat kullanılarak tek adımlı hidrotermal bir yöntemle sentezlemiştir. TiO₂'nin bant aralığını 2,84 eV'a kadar daraltarak, başarıyla azot doplanmış CQDs'la modifiye edilmiş TiO₂ nanopartikülleri elde edilmiştir. Hidrotermal reaksiyon süresi 48 saat boyunca sürmüştür ve sığır serum albümini (BSA) ile TiO₂'nin kütle oranı 1 olarak ayarlanmış ve hazırlanan nanopartiküller, Cr (VI) giderimi konusunda oldukça etkili sonuçlar vermiştir. Bu nano malzemeler, Cr (VI) 'yi hızlı ve verimli bir şekilde indirgeyebilmişler. Kinetik reaksiyon hızı, saf TiO₂ nanopartikülleri ile karşılaştırıldığında 10,7 kat daha yüksek sonuç vermiştir.

N-CQDs'dan TiO₂ yüzeyine aktarılan elektronlar, etkili bir şekilde elektron/boşluk ayrımı sağlayarak Cr (VI) ile reaksiyona girmiş ve Cr (III)'e indirgemişdir. Ayrıca, bu N-CQDs/TiO₂ kombinasyonu, organik maddelerin tamamen parçalanmasını ve güneş ışığı altında E. coli bakterisinin etkili bir şekilde öldürülmesi sağlanmıştır(Wei *et al.*, 2023).



Şekil 34. Cr(VI), CR ve E.coli'nin CQDs/TiO₂ ile fotokatalitik prosesle giderimi için önerilen mekanizma(Wei et al., 2023).

Chen ve grup arkadaşları yaptıkları çalışmada, görünür ışık altında CuBi₂O₄/Ag₃PO₄ Z-şema fotokatalizörünün diclofenac sodyumun çözülmesindeki fotokatalitik performansı ve mekanizması araştırılmış. Çalışma, hidrotermal sentez ve in-situ yöntemleri kullanılarak elde edilen CuBi₂O₄/Ag₃PO₄ fotokatalizörlerinin kapsamlı karakterizasyonunu içermektedir. Farklı koşullar altında, çözelti pH'ı, ve S₂O₈²⁻ veya H₂O₂ konsantrasyonları gibi değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Optimal aktivite koşulları belirlenmiş ve S₂O₈²⁻ veya H₂O₂'nin katkısıyla fotokatalitik aktivitenin arttığı gösterilmiştir. Ayrıca, DS'nin fotodegradasyonunun muhtemel mekanizması önerilmiş ve CuBi₂O₄/Ag₃PO₄'ın farklı koşullar altındaki fotokatalitik mekanizması açıklanmıştır. Bu çalışma, çevresel kirleticilerin parçalanması için Z-şema CuBi₂O₄/Ag₃PO₄ fotokatalizörünün potansiyelini anlamak amacıyla gerçekleştirilmiş ve DS'nin fotodegradasyonu üzerine çeşitli etkileşen faktörlerin rolünü anlamak için kapsamlı bir analiz sunmuştur (Chen et al.,2020).

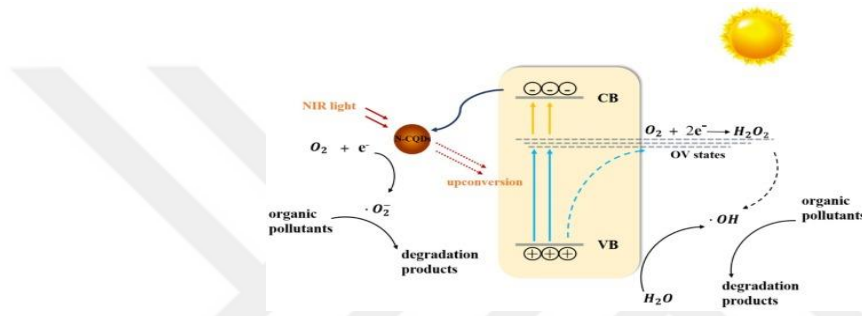


Şekil 35. (a)S₂O₈²⁻ ve (b)H₂O₂ varlığında CuBi₂O₄/Ag₃PO₄(3:7) fotokatalitik oksidasyonu için önerilen muhtemel mekanizma

Yu ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında N-CQDs/OV-BiOBr kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu ayrıntılı bir şekilde rapor etmişlerdir. N-CQDs/OV-BiOBr kompozitlerinin tetrasiklinin fotokatalitik parçalanması için etkili bir seçenek olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca, N-CQDs ve oksijen boşluğu arasındaki tamamlayıcı etkilerin bu artışta önemli bir rol oynadığı da gösterilmiştir. UV ışığı, görünür ışık ve NIR ışığı altında

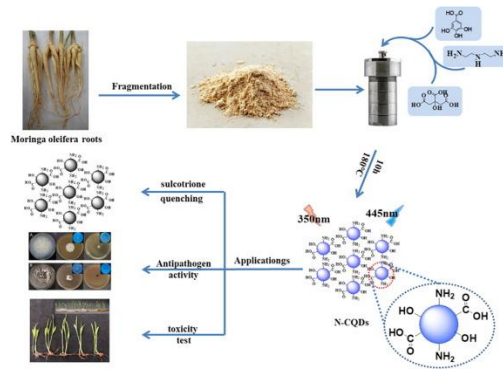
gerçekleştirilen deneylerde, kompozitlerin geniş spektrumlu fotokatalitik aktiviteleri ortaya konulmuştur.

Bu çalışma, *N*-CQDs/OV-BiOBr kompozitlerinin potansiyel olarak çevresel kirliliklerin giderilmesinde kullanılabileceğini ve tamamlayıcı etkilerin fotokatalitik performans üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Sonuç olarak, makale, *N*-CQDs/OV-BiOBr kompozitlerinin geliştirilmiş fotokatalitik tetracycline parçalanması için verimli bir seçenek olduğunu ve *N*-CQDs ile oksijen boşluğu arasındaki tamamlayıcı etkilerin bu artışta önemli bir rol oynadığını göstermektedir. İdeal bir fotokatalizör olarak, geniş bir foto absorpsiyon aralığına sahip olup ve foto üretilmiş yük taşıyıcılarının etkin bir şekilde ayrılmasını sağlamıştır.



Şekil 39. NOB-6 üzerinde tam spektrum ışık ışıması altında TC parçalanması için önerilen mekanizma (Yu *et al.* 2020).

Wang ve arkadaşları çalışmalarında, çevre dostu bir yöntem kullanarak karbon kuantum noktalarının sentezlenmesini ve bu noktaların sulcotrione adlı bir bileşiği tespit etmek için kullanmışlardır. Karbon kuantum noktaları, sulcotrion'un hassas bir şekilde tespit edilmesi için bir sensör olarak kullanılmıştır. Ayrıca, çalışma karbon kuantum noktalarının patojen mikroorganizmaların büyümesini engelleme potansiyeline odaklanarak antimikrobiyal aktivitelerini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar, karbon kuantum noktalarının potansiyel bir antimikrobiyal ajan olarak kullanılabileceğini ve patojen mikroorganizmaların büyümesini etkili bir şekilde engelleyebileceğini göstermektedir. Bu çalışma, yeşil sentez yöntemiyle üretilen karbon kuantum noktalarının çeşitli uygulamalar için uygun olduğunu ve sulcotrione tespiti ile antimikrobiyal aktivitelerdeki potansiyelini vurgulamaktadır. Kimyacılar için, bu çalışma yeni bir sentez yöntemi sunmanın yanı sıra karbon kuantum noktalarının analitik ve biyolojik uygulamalardaki önemini göstermesi açısından büyük öneme sahiptir.

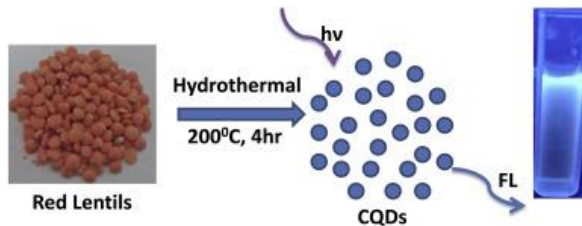


Şekil 40. N-CQDs sentezi ve uygulamalarının şematik gösterimi (Z. Wang *et al.* 2021).

Khan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada CQDs sentezi için kırmızı mercimek kullanılmış ve karbon kuantum noktalarının sentezi hidrotermal işlemle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon kuantum noktalarının karakterizasyonu da ayrıntılı bir şekilde yapılmıştır. Daha sonra, elde edilen karbon kuantum noktalarının Fe^{3+} tespiti için uygulaması değerlendirilmiştir. Floresan özelliklere sahip olan karbon kuantum noktaları, Fe^{3+} iyonlarıyla etkileşime girerek floresans sinyal değişimine neden olmuştur. Bu değişim, Fe^{3+} iyonlarının hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlamıştır.

Sonuçlar, kırmızı mercimeklerin hidrotermal işlemiyle sentezlenen karbon kuantum noktalarının Fe^{3+} tespiti için etkili bir sensör olduğunu göstermektedir. Karbon kuantum noktalarının floresan özellikleri, Fe^{3+} iyonlarıyla etkileşimde kullanılarak hassas ve seçici bir tespit yöntemi sağlamıştır.

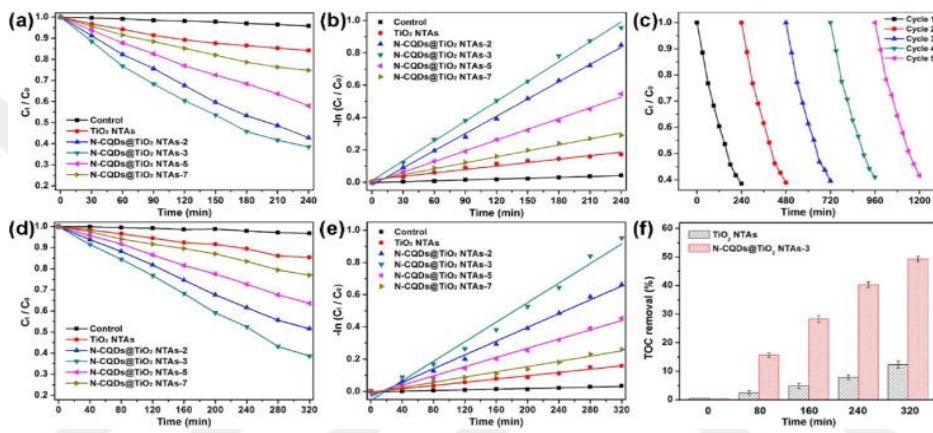
Bu çalışmada sunulan sonuçlar, karbon kuantum noktalarının sensör uygulamalarında kullanımını ve kırmızı mercimeklerin alternatif bir kaynak olarak kullanılabilirliğini vurgulamaktadır.



Şekil 41. Mavi floresan karbon kuantum noktalarının tek adımlı hidrotermal sentezini gösteren şematik diyagram (Z. M. S. H. Khan *et al.* 2019).

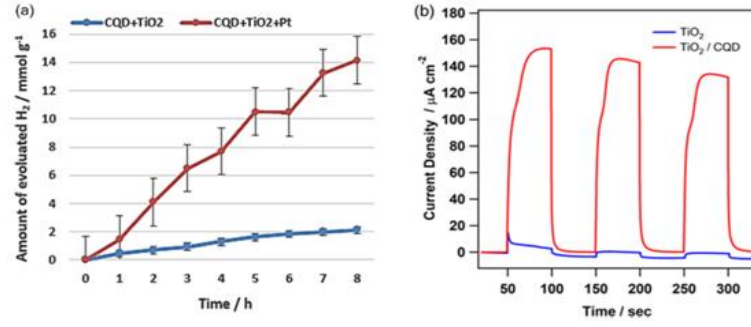
Wang ve arkadaşları çalışmalarında hidrotermal işlemle homojen, ipek fibroinden türetilmiş N-CQDs'in TiO_2 nanotube arrays (TiO_2 NTAs) üzerine bağlanmasıyla hetero yapılar oluşturulmuştur. N-CQDs@ TiO_2 NTAs önemli ölçüde gelişmiş fotokatalitik performans göstermiştir. Ayrıca, nano yapıdaki fotokatalizör sürekli fotokatalitik süreçler sırasında önemli bir döngüsel stabilite sergilemiştir. Bu çalışma, yüksek verimli, düşük maliyetli ve sürdürülebilir fotokatalizörlerin rasyonel tasarımı hakkında bir anlayış sağlamaktadır. Ayrıca,

su arıtma ve hidrojen üretimi için umut vadeden bir TiO_2 tabanlı fotokatalizör olarak potansiyel bir aday sunmaktadır. Bu bağlamda, diğer nanomalzemelerin TiO_2 tabanlı katalizörlerle entegre edilerek zayıf ışık toplama ve dönüşüm verimliliği gibi temel eksikliklerin aşılması ve düşük maliyet, sürdürülebilirlik, toksik olmama gibi umut verici özelliklerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Son olarak, bu çekici hetero yapı, enerji ve çevre alanlarında (örneğin, fotoelektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolama) ve çevresel iyileştirmede (örneğin, su ayrışması, arıtma ve dezenfeksiyon) potansiyel olarak etkili birçok fonksiyonlu nano yapılandırılmış katalizör sentezlenmiş ve karbon kuantum noktalarının azot dopinginin fotokatalitik aktiviteyi artırdığı ve TiO_2 nanotüpleri üzerindeki bağlantının da katalitik etkinliği artırdığı gözlemlenmiştir (Q. Wang *et al.* 2020).



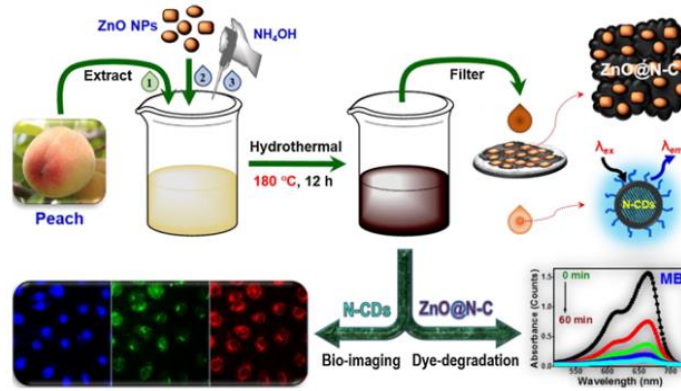
Şekil 42. (a) MB'nin fotokatalitik parçalanması ve (b) buna bağlı kinetik hızlar, sırasıyla kendi kendini parçalanma, TiO_2 NTAs ve N-CQDs@TiO_2 NTAs tarafından (c) N-CQDs@TiO_2 NTAs-3 ile beş döngü çalışması boyunca MB'nin ardışık fotokatalitik parçalanması (her döngüde 240 dakika) (d) Simüle edilmiş güneş ışığı altında fenolün fotokatalitik parçalanması ve (e) buna bağlı kinetik hızlar, sırasıyla kendi kendini parçalanma ve çeşitli N-CQDs@TiO_2 NTA örnekleri (f) Fenolün parçalanması sırasında TiO_2 NTAs ve N-CQDs@TiO_2 NTAs-3 ile TOC giderim verimliliği (Q. Wang *et al.* 2020).

Yenilebilir mantar *A. bisporus*tan mikrodalga destekli bir yöntem kullanarak hazırladıkları karbon kuantum noktaları TiO_2 ile destekleyen Sargın ve grubu (Sargın *et al.* 2019) hazırladıkları fotokatalizörle güneş ışığı altında hidrojen oluşum performansı incelenmiştir ve TiO_2/CQDs sisteminin tek TiO_2 sistemine göre çok daha etkin olduğu yaptıkları deney sonuçlarıyla açıklanmıştır. Bu çalışmada, CQDs duyarlılaştırıcı olarak kullanılmış hidrojen üretim sistemlerinde fotokatalizin daha verimli olduğunu ortaya koymuştur. Sentezlenen TiO_2/CQD katalizörü, saf TiO_2 'ye göre daha iyi bir fotokatalitik hidrojen üretim performansı sergilemiştir. Hidrojen üretim hızı, TiO_2/CQD sistemi için saatte 472 mmol/g olarak rapor edilmiştir. Görünür ışık altında, TiO_2/CQD 'nin fotoakım yoğunluğu, TiO_2 'ninkinden yaklaşık 140 kat daha büyük olduğu rapor edilmiştir (Sargın *et al.* 2019).



Şekil 43. Gaz kromatografisi ile elde edilen fotokatalitik hidrojen hacmi (a) ve konoamperometri yöntemleri kullanılarak TiO₂ ve TiO₂/CQD'nin foto akım yoğunluğu (b) (Sargin *et al.* 2019).

Şeftali suyunu kullanarak ZnO@N-C'in hidrotermal yöntemle hazırlandığı bir çalışmada, fotokatalitik yöntemle UV ışınları eşliğinde %95 oranında metilen mavisi gideriminin gerçekleştiği, N-C'in ise mükemmel biyoyoumluluk ile çok renkli hücrel görüntüleme için bir floresan prob olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir. ZnO@N-C hibrit kompozit ve N-CD'lerin özellikleri PXRD, FTIR, EDX ile FESEM, HRTEM, XPS, UV-vis ve floresan spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir. ZnO nanoparçacıklarının ZnO@N-C hibrit kompozit içindeki karbon, oksijen, azot ve çinko ile tutarlı bir şekilde kaplandığını belirlenmiştir (Atchudan *et al.* 2018).

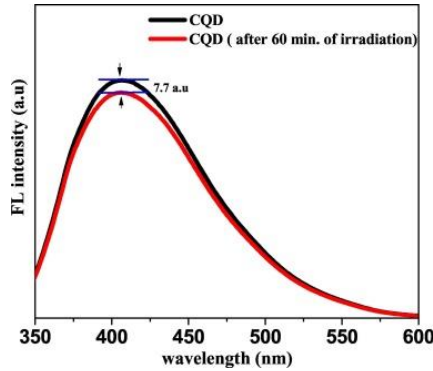


Şekil 44. N-CD'lerin ve ZnO@N-C hibrit kompozitinin sentezi ve uygulamaları için şematik gösterim (Atchudan *et al.* 2018).

Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, bakır iyonlarını tespit etmek için yeni bir analitik yöntem geliştirmeye odaklanmıştır. Bu çalışmada, elektrokemilüminesans (ECL) yöntemi kullanılarak karbon kuantum noktaları (CQDs) kullanılmıştır. CQDs, azotla doplanmış karbon kuantum noktaları (N-CQDs) ve çinko oksit (ZnO) kompozitleri (N-CQDs/ZnO) olarak hazırlanmıştır. Bu çalışmanın önemli yönlerinden biri, azot-doplanmış karbon kuantum noktalarının (N-CQDs) hazırlanmasında kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde glukozamin ve üre, N-CQDs üretiminde karbon ve azot kaynakları olarak kullanılmıştır. Ayrıca, bu çalışma N-CQDs ile çinko oksit (ZnO) kompozitlerinin sentezini ele almaktadır. Bu kompozit malzemeler,

elektrokemilüminesans performansını artırmak amacıyla kullanılmıştır. Çinko oksitin, büyük yüzey alanı ve yüksek elektron hareketliliği gibi avantajları vardır, bu nedenle *N*-CQDs/ZnO kompozitleri, elektrotlara uygulandığında belirgin bir luminesans yoğunluğu ve kararlılık artışı sağlamıştır (Y. Li *et al.* 2022). Sonuç olarak, bu makale, bakır iyonlarını tespit etme konusundaki analitik yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacak önemli bulgular sunmaktadır. Ayrıca, azot-doplanmış karbon kuantum noktaları ve çinko oksit kompozitlerinin elektrokemilüminesans performansını artırma potansiyeli hakkında bilgi vermektedir. Bu tür çalışmalar, çevresel ve biyokimyasal analizler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek yeni ve etkili analitik yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

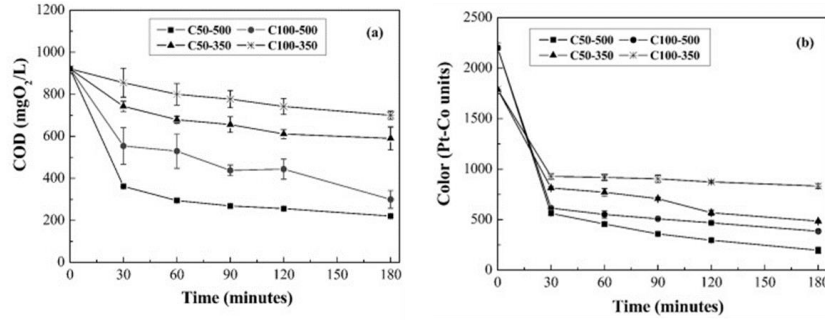
Thanigaivelan ve ekibi, *Catharanthus roseus* bitkisinin yapraklarından elde ettikleri çevre dostu floresan prob olan CQDs'i başarılı bir şekilde sentezledi. Bu CQDs, yaklaşık 5 nm boyutunda ve yüzeylerinde çeşitli kimyasal fonksiyonel grupların (asit, keto, hidroksil ve amin grupları) olduğu rapor edilmiştir. Özellikle, bu CQDs'in 330 nm uyarım dalga boyunda yüksek fotostabilite ve ilginç pH bağımlı davranış sergilediği ve %28,2'lik bir kuantum verimine sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, *Catharanthus roseus* bitkisinden türetilen CQDs, antioksidan veya serbest radikal temizleme aktivitesine sahip olması ve düşük sitotoksikite göstermesi nedeniyle önemli bir potansiyele sahip olabileceği açıklanmıştır. Bu sentezlenen CQDs, çevre kirliliğinin azaltılması ve kanser tedavisi alanlarında umut verici birer floresan prob olabileceğini göstermiştir (Arumugham *et al.*,2020).



Şekil 45. 60 dakika boyunca 365 nm'de UV lambası ışınlamasından önce ve sonra CQDs'in floresan (FL) spektrumu.

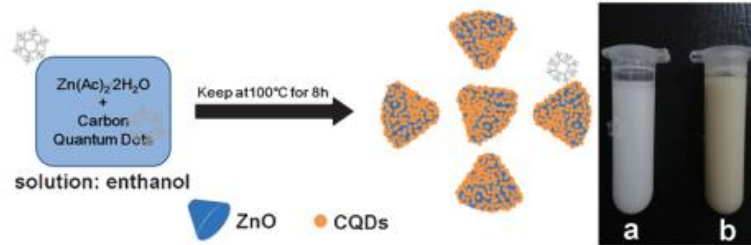
Ferraz ve grup arkadaşları (Ferraz *et al.* 2020) atık kahve telvesi (SCG) aktif karbon kullanarak atık sulardan, organik madde ve renk giderme için adsorpsiyon tekniği uygulamıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacını ve renk giderimlerini destekleyen deneysel koşulları (adsorban dozu, pH, sıcaklık ve temas süresi) belirlemek için adsorpsiyon batch testlerinde sadece hümitik asit ve amonyum klorür içeren sentetik atık suyu kullanılmıştır. SCG aktif karbon gerçek atık su arıtımı için test edilmiştir. Numuneler, SCG' nin % 50 ve % 100 oranlarında fosforik asit (H_3PO_4) ile emprenye edilmesiyle hazırlanmıştır. Daha sonra numuneler, 1 saatlik bir süre

boyunca inert bir atmosferde (0,1 L/dk akış hızında N_2) pirolize (350 ve 500°C) tabi tutulmuştur. Sonuçlar, % 50 emprenye edilen numunelerin, % 100 daldırılanlara (188-1209 m^2/g) kıyasla daha yüksek yüzey alanları (300-2118 m^2/g) sergilediğini göstermiştir. Buna ek olarak, renk ve KOİ'nin % 90'ı giderildiğinden, atık su arıtımında olağanüstü performanslar gözlemlenmiştir, bu da SCG aktif karbonun gerçek atık sular için etkinliğini kanıtlamıştır.



Şekil 46. Kullanılmış kahve telvesinden % 50 H_3PO_4 ile empregne edilip, 500 ° C'de (C50–500) ve 350°C'de C50–350) kalsine edilmesiyle sentezlenen aktif karbonla adsorpsiyonla renk giderimi için a)kOi2nin b) renk gideriminin süreyle değişimi

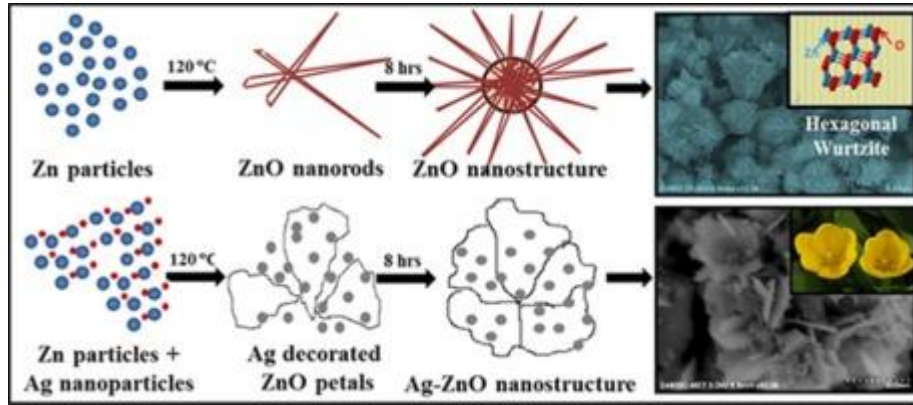
Hang Yu ve grubu, ZnO/ karbon kuantum noktaları (ZnO/CQDs) nanokompozitlerini oda sıcaklığında tek bir hidrotermal reaksiyonla hazırlayarak, görünür ışık altında toksik gazların (benzen ve metanol) çözünmesini hızlandırmak için üstün fotokatalizörler geliştirmişler. Bu yeni, çevre dostu ve son derece fotoaktif ZnO/CQDs fotokatalizörlerin yüksek verimli karma katalizör tasarımına etkili bir yaklaşım sağlayabileceği düşünülmüştür.



Şekil 47. Hidrotermal işlem yoluyla ZnO/CQDs nanokompozitlerinin hazırlanması. Ekte, alkollü çözelti içindeki saf ZnO nanopartiküllerinin (fildişi beyazı, a) ve ZnO/CQDs nanokompozitlerinin (gren sarısı, b) fotoğrafları gösterilmektedir.

Santosh S. Patil ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, gümüş-çinko oksit (Ag ZnO) nanoyapılarının bitki özütü kullanılarak hidrotermal bir yöntemle sentezlenmesi incelenmiştir. Bu çalışma çevre dostu bir bitki özütü olan Azadirachta indica (Neem) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan X-ışını kırınım analizi sonuçları, yüz merkezli kübik (fcc) Ag nanopartiküllerinin (NP'ler) ve wurtzit yapıda ZnO'nun oluştuğunu göstermiştir. Bu nanoyapıların optik özellikleri incelendiğinde, iki farklı absorpsiyon zirvesi belirlenmiştir: birincisi 393 nm'de ZnO ile ilişkilendirilirken, diğeri yaklaşık 440 nm'de Ag ile

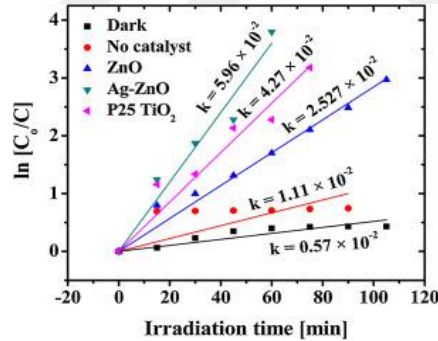
ilişkilendirilmiştir. Morfoloji analizi, hiyerarşik ZnO nanoyapılarının 10-50 nm çapındaki Ag NP'ler tarafından çevrelendiğini göstermiştir. Ayrıca, bu nanoyapıların oluşum ve büyüme mekanizması da araştırılmıştır.



Şekil 48. ZnO ve Ag-ZnO nanoyapılarının büyüme mekanizması

Ag-ZnO nanoyapılarının sentezinde yer alan genel reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilmiştir:

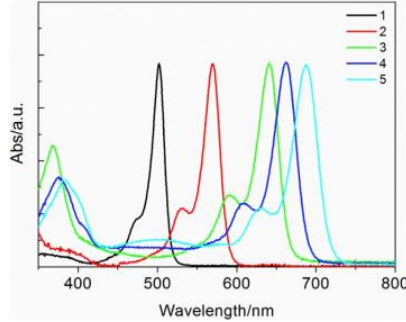
- (1) $C_2H_5OH + KOH \rightarrow C_2H_5OK + H_2O$
- (2) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_2 + O_2$
- (3) $Zn^{2+} + 2HO^- \rightarrow Zn(OH)_2$



Şekil 49. ZnO ve Ag-ZnO P25TiO₂ katalizörü kullanılarak fotokatalitik MB degradasyonunun kimyasal kinetik çalışması

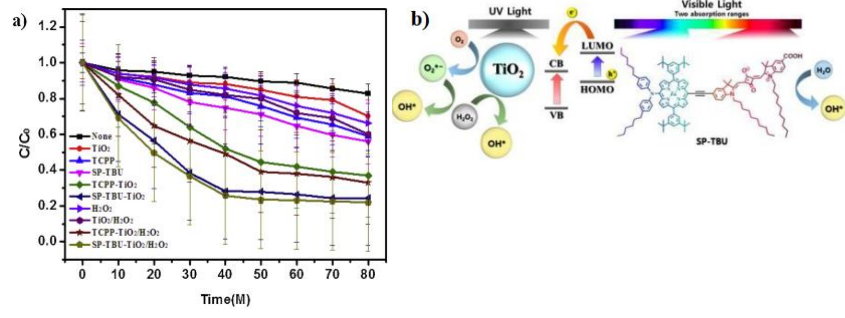
Tao ve arkadaşları çalışmalarında beş farklı stirenil ünitesi içeren beş adet BODIPY türevi tasarladı ve Knoevenagel reaksiyonları kullanılarak sentezlemişler. Tüm bileşikler, NMR ve HRMS analizleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, bileşikler 1 ve 3-5'in tek kristal yapıları X-ışını kristalografisi ile doğrulanmıştır. Bu boya ların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri UV/Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve siklik voltametri ile araştırılmıştır. Çalışmalarında, BODIPY türevlerinin optik ve elektronik özelliklerinin, stirenil ünitelerinin sayısını değiştirerek kolayca ayarlanabileceğini göstermiştir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları, kırmızı bölgeden yakın kızılötesi bölgeye doğru yavaşça kaydığı rapor edilmiştir. İlk indirgeme ve ilk oksidasyon potansiyeli (HOMO-LUMO aralığı) 2,45 ila 1,62 V

arasında değiştiğini açıklamışlardır. Bu bileşiklerin yapı-optik özellik ilişkileri de sistematik olarak incelenmiştir. Ayrıca, hücresel alım deneyleri, 1-3 bileşiklerinin hücre zarını geçebildiğini ve biyo-etiketleme/görüntüleme uygulamaları için potansiyel floroforlar olduğunu göstermiştir (Tao *et al.* 2019).



Şekil 50. BODIPY 1-5'in DCM içindeki absorpsiyon spektrumları (Tao *et al.* 2019)

Kumar ve grup arkadaşları porfirin üzerinde skuarin parçalı karboksilik bağlantılı alıcı ve diarilamin donörü içeren pankromatik SP-TBU hassaslaştırıcıyı başarıyla tasarlamışlar. TiO_2 fotokatalizi, güneş ışığını bir enerji kaynağı olarak kullanırken bant aralığıyla büyük ölçüde sınırlanmış çünkü güneş ışığının yalnızca yaklaşık %3-%5'i ultraviyole bölgesine düştüğü belirtilmiştir. İndirgenme kolaylığı ve soliter metal oksidasyon durumu gibi olağanüstü özellikler, porfirin moleküllerinin avantajlı fotokatalitik özellikleriyle sonuçlanır. Yeni sentezlenen porfirin moleküllerinin TiO_2 ile birlikte kullanılması iyi fotokatalitik aktivitelerle sonuçlanmıştır. Buna ek olarak, skuarin boyalar güçlü görünür ve yakın kızılötesi absorpsiyonlara sahiptir ve TiO_2 ile kombinasyon halinde bu skuarinler fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Yeni bir porfirin-skuarin- TiO_2 fotokatalizörü hazırlayıp karakterize edilmiştir ve fotokatalitik özelliğini TiO_2 ile kombine bazik porfirin (4,4',4'',4'''-(porfin-5,10,15,20-tetrayl) tetrakis (benzoik asit)) (TCPP) ve saf TiO_2 ile görünür ışık altında metilen mavisinin (MB) (650 nm civarında) bozunması üzerine karşılaştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalarında SP-TBU- TiO_2 , TiO_2 ve TCPP- TiO_2 'ye kıyasla metilen mavisinin hızlı ve etkili fotodegradasyonunu sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, H_2O_2 ilavesinden sonra, aşırı hidroksil radikali oluşumu nedeniyle fotokatalitik aktivitede artış gözlenmiştir. Bu fotokataliz için uygun bir fotokatalitik mekanizma önerilmiştir (Kumar *et al.* 2020).



Şekil 51. (a) Görünür ışık altında MB bozunması (b) Önerilen fotokatalitik mekanizma.

MATERYAL ve METOT

Bu bölümde, tezin kapsamında kullanılan materyaller, kimyasallar, çözücüler ve sentez yöntemleri detaylı bir şekilde tanımlanmış ve sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonunda kullanılan ileri analitik yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

Suda çözme işlemlerinde Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'nden temin edilen distile su kullanıldı. Kimyasallar ve çözücüler, özel bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, doğrudan kullanıldı.

Tablo 11. Kullanılan Kimyasallar

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

Kullanılan Yardımcı Cihazlar

Tablo 12. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi

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

Bitkisel Materyal

Rumex crispus L. bitkisi, 26 Haziran 2020 tarihinde Erzurum'un Horasan ilçesine bağlı Sekman Köyü'nden toplandı (39,905899° enlem ve 42,254307° boylam). Toplanan bitkinin herbaryum örnekleri, Atatürk Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbaryumu'nda (ATA 268) muhafaza edilmektedir.

Temizleme işlemi: Toplanan bitki, büyük ölçüde kök oluşturduğu ve yaprakları yapısal olarak kıvrıkcık olduğu için toprak birikmesine oldukça müsaittir; bu nedenle ilk aşamada yıkanarak kirliliklerden arındırıldı.

Kurulama işlemi: Kirliliklerden arındırılan *Rumex crispus* kökleri ve yaprakları, güneş almayan, rutubetsiz bir ortamda kirlenme riskini minimumda tutmak amacıyla sürekli kontrol edilerek kurumaya bırakıldı. Ardından öğütüldü ve deneylerde kullanmak üzere kapalı kaplarda saklandı.

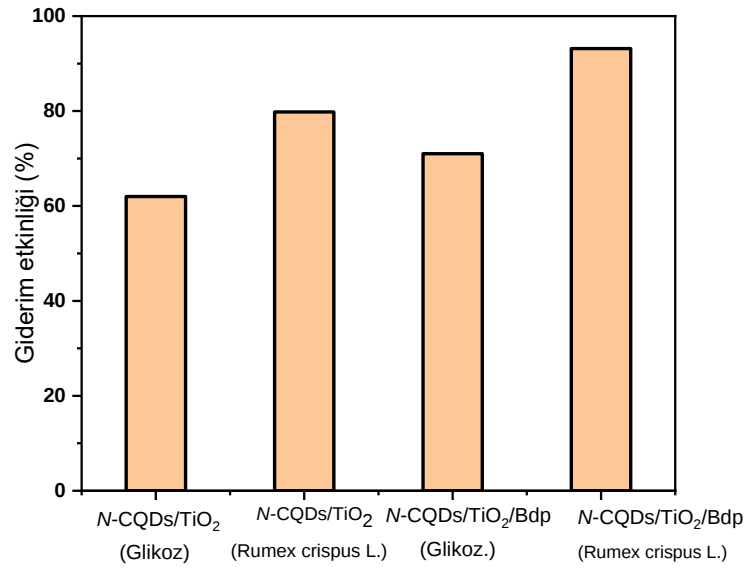


Şekil 52. *Rumex crispus* L. bitkisine ait herbaryum örnekleri ve Erzurum Atatürk Üniversitesi Biyoçeşitlilik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin Biyoçeşitlilik Koleksiyonları Müzesi içerisinde yer alan herbaryum saklama deposu.

Katalizörlerin Sentezi

Çalışmanın amacı, TiO_2 ve ZnO 'ın fotokatalitik performansını artırmak için yerel doğal kaynakları kullanarak hidrotermal yöntemle azot katkılı karbon kuantum noktaları (*N*-CQDs) sentezleyip bu yarı iletkenlerle katkılayarak etkin ve yüksek performansa sahip yeni nesil katalizör sentezlemek, sentezlenen katalizörlerin UVA ve görünür bölge ışınları altında fotokatalitik prosesle sulu çözeltilerden ilaç giderimininde performansını değerlendirmektir. *N*-CQDs sentezlemek için karbon kaynağı olarak Erzurum bölgesinde bol miktarda bulunan *Rumex crispus* L. bitkisi ve azot kaynaklarından (üre, HMTA) hidrotermal yöntemle azot katkılı karbon kuantum noktaları (*N*-CQDs) oluşturuldu. Hazırlanan *N*-CQDs nanopartikülleri TiO_2 ve ZnO yüzeyine immobilize edilerek *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ ZnO hibrit katalizörleri sentezlendi. *N*-CQDs/ TiO_2 'nin bodipy tipi bir boyayla kombinlenmesiyle de *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörü hazırlandı. Bu yaklaşım, ilaç atıklarından kaynaklanan çevresel soruna bir çözüm sunarken aynı zamanda yerel kaynakların sürdürülebilir kullanımını teşvik etmektedir.

Evelik bitkisi (*Rumex crispus* L.), içinde bol miktarda ışığa duyarlı antrokinon, flavonoid ve kinon gibi aktif maddeler içermesi nedeniyle *N*-CQDs nano partiküllerinin sentezinde karbon kaynağı olarak kullanıldı. Bitki, 2020 yılında Haziran-Eylül tarihleri arasında Sekman köyünden tüm deneylere yetecek kadar toplandı. Toplanan bitki önce yıkanarak kirliliklerden arındırıldı, ardından kurumaya bırakıldı, kuruyan evelik otu toz haline getirilerek deneylerde kullanılmak üzere saklandı.



Şekil 53. Karbon kaynağı olarak glukoz ve *Rumex crispus* L.'den hazırlanan N-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂ ve TiO₂/Bdp ile oluşturduğu katalizörlerin SİP gideriminde gösterdiği fotokatalitik performanslarının karşılaştırması

Toplanan bitkiden N-CQDs sentezinde ilk olarak çeşitli çözücüler (hekzan, etanol, metanol, su) kullanılarak ekstrakte edilen bitkiden hazırlanan karbon kuantum noktalar TiO₂ ve ZnO yarı iletkenlerinin yüzeyine immobilize edilerek fotokataliz prosesinde kullanmak üzere N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/ZnO katalizörleri sentezlendi. Ancak, ekstraktlardan hazırlanan karbon kuantum noktaların TiO₂ ve ZnO yarı iletkenlerinin fotokatalitik etkinliğinde iyileşme sağlamadığı görüldü. Buradan, fotokatalitik etkinlik için gerekli olan bileşenlerin ekstrakte edilemediği anlaşıldı. Daha sonra N-CQDs sentezi için *Rumex crispus* L. bitkisinin kurutulup toz haline getirilmiş yaprak ve sap kısmı kullanıldı ve bu yolla hazırlanan katalizörlerin yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği gözlemlendi. Karbon kaynağı olarak bitkinin doğru bir kaynak olup olmadığını ortaya koymak için farklı bir karbon kaynağı olarak glukozdan aynı basamaklar takip edilerek N-CQDs nanopartikülleri sentezlendi ve aynı prosedürle N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörleri hazırlandı. Yapılan deneyler, glukozdan hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik etkinliğinin *Rumex crispus* L.'den hazırlanan katalizörlerden daha düşük olduğunu ortaya koydu. Örneğin, glukoz kaynaklı N-CQDs/TiO₂ ile %62 SİP giderim etkinliği elde edilirken, *Rumex crispus* L. kaynaklı katalizörle bu değer %79,82'e ulaştı. Glukozun moleküler yapısındaki hidroksil gruplarına karşılık olarak, *Rumex crispus* L. bitkisi zengin bir içeriğe sahip olup içinde flavanoid, antrokinon ve diğer bileşenleri barındırmaktadır. Bu analizler, karbon kuantum noktalarının sentezinde kullanılan karbon kaynağının sadece karbon içeriğinin değil, aynı zamanda içerdiği fonksiyonel gruplar ve diğer bileşenlerin fotokatalitik etkinlik üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Özellikle *Rumex crispus* L. bitkisinin içeriğinde bulunan flavanoid ve antrokinon gibi bileşenlerin, katalizörün fotokatalitik performansındaki belirgin rolünü ortaya koymaktadır.

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

Azot doplanmış karbon kuantum nokta (N-CQDs) sentezi

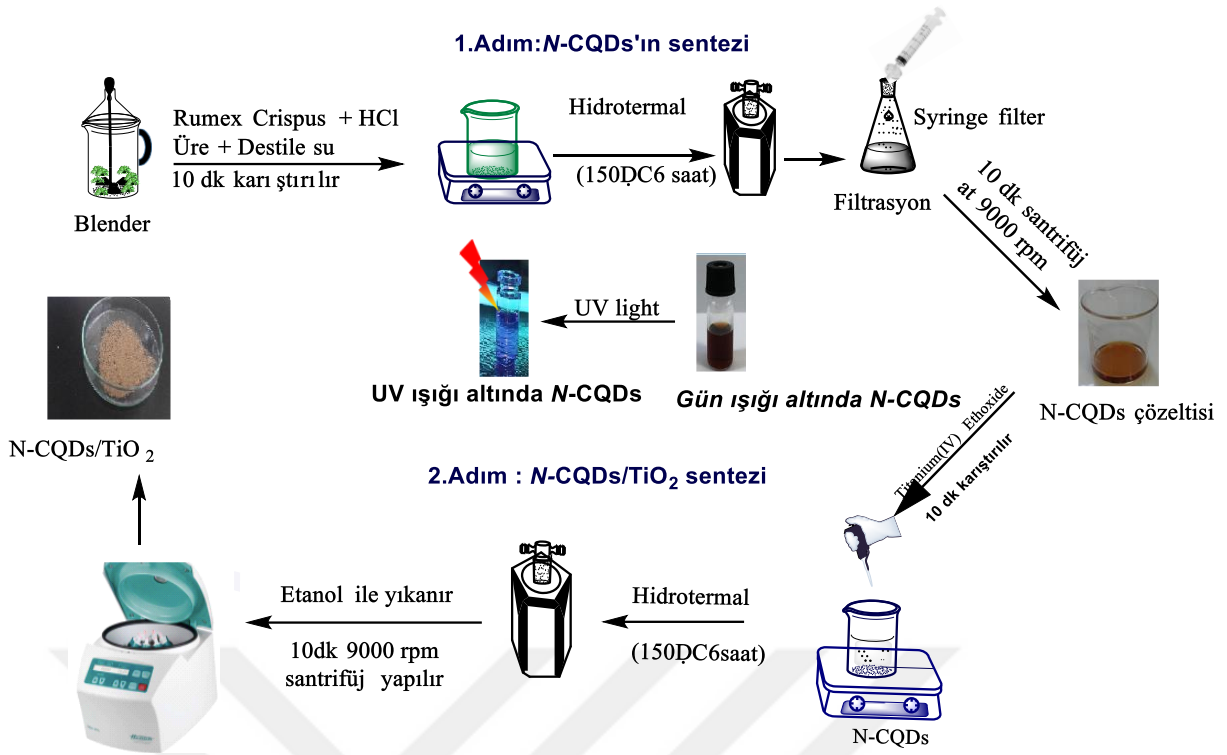
25 mL damıtılmış suya eklenen 0,5 g *Rumex crispus* L. üzerine 0,3 g üre ve 15 mL konsantre HCl eklendi. Elde edilen karışım 100 mL Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı ve 6 saat boyunca 150°C'de sıcaklık kontrollü bir fırında tutuldu. Daha sonra, otoklav oda sıcaklığına soğutuldu. Soluk sarımsı bir çözelti elde edildi ve reaksiyona girmemiş organik fraksiyonları ve istenmeyen büyük partikülleri uzaklaştırmak için 0,45 µm membran filtreden süzüldü. Son olarak, saflaştırılmış N-CQDs nanopartikülleri temiz bir cam şişede toplandı ve deneylerde kullanılmak üzere 5 °C'de saklandı (Hazarika and Karak, 2016).

Titanyum Oksit (TiO₂) sentezi

Saf titanyum (IV) oksit (TiO₂) hidrotermal yöntemle sentezlendi. 15 mL konsantre HCl 25 mL damıtılmış su ile karıştırıldı, ardından çözeltiye 0,3 g üre eklendi ve elde edilen çözelti 10 dk karıştırıldı. 1,6 mL titanyum (IV) etoksit çözeltiye damla damla ilave edildi. 15 dk daha kuvvetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra, çözelti Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı ve 6 saat boyunca 150 °C'de sıcaklık kontrollü bir fırında tutuldu. Otoklav daha sonra oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 9000 rpm'de 15 dk santrifüj edildi. Katı kısım ayrıldı ve 80 °C'de 7-8 saat kurutuldu daha sonra 300°C'de 2 saat süreyle kül fırınında kalsine edildi (Hazarika and Karak, 2016).

N-CQDs/TiO₂ katalizörünün sentezi

Şekil 54'de gösterilen akış şemasını takip ederek N-CQDs/TiO₂'nin sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla, yukarıda açıklandığı gibi 0,5 g *Rumex Crispus* L. ile hazırlanan N-CQDs çözeltisinden alınan 10 mL çözelti, 40 mL su ve 0,3 g üre ile karıştırıldıktan sonra karışım 10 dk karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma damla damla 1,6 mL titanyum (IV) etoksit ilave edildi ve 10 dk daha karıştırılarak işlem tamamlandı. Hazırlanan karışım, iç hacmi 100 mL olan Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı. Otoklav, sıcaklık kontrollü bir fırına yerleştirilerek 150°C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 6 saat boyunca tutuldu. Sonrasında otoklav oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon sonucunda elde edilen süspansiyon, 9000 rpm'de 10 dk santrifüj edildi ve ardından 80 °C'de 7-12 saat süreyle etüvde kurutuldu (Hazarika and Karak, 2016). Elde edilen N-CQDs/TiO₂ katalizörü deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklandı.



Şekil 54. N-CQDs/TiO₂ nanopartiküllerinin hazırlanması için deneysel şema

Mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp)'in sentezi

mezo-tiyofen BODIPY'in sentezi

200 mL CH₂Cl₂, 30 dk boyunca argon (Ar) ile yıkanarak temizlendi. Ardından 2,4-dimetilpirol (1 mL, 9,7 mmol) eklenip, reaksiyon ortamı 10 dk daha Ar ile temizlendi. Daha sonra 3-tiyofenokarboksaldehit (0,40 mL, 4,6 mmol) reaksiyon karışımına eklendi. Katalitik miktarda trifloroasetik asit eklenip, reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat boyunca Ar atmosferi altında karıştırıldı.

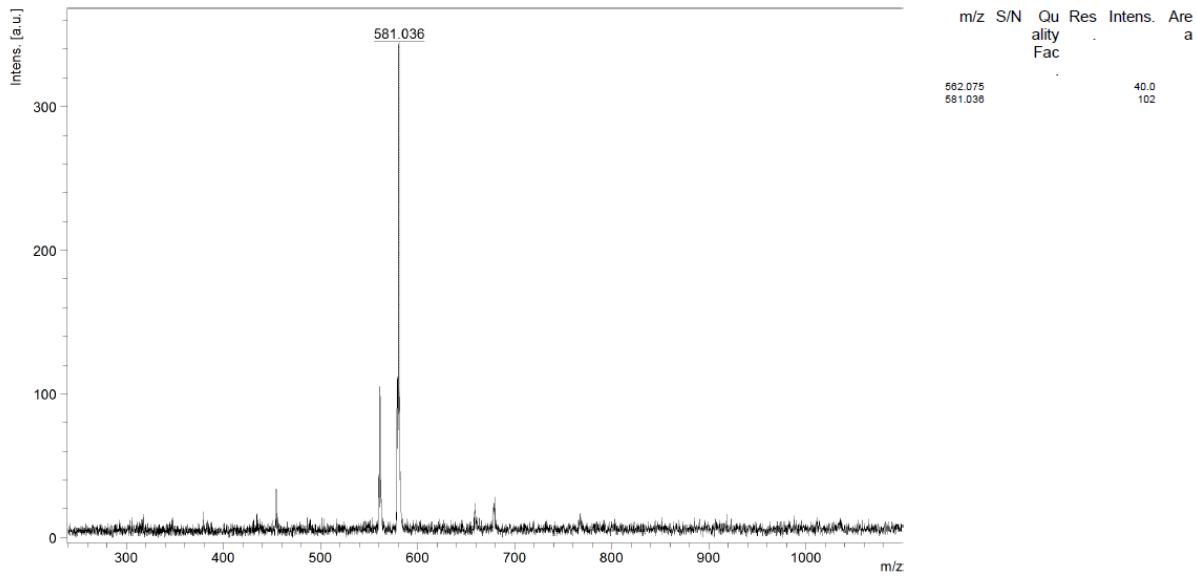
Daha sonra p-kloranil (1,13 g, 4,6 mmol) reaksiyon ortamına eklenip, karışım 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Sırasıyla 5 mL Et₃N ve 5 mL BF₃.OEt₂ damla damla eklenip, karışım yine oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Sonrasında su ile ekstrakte edildi ve organik tabaka Na₂SO₄ ile kurutuldu. Eluent olarak *n*-hekzan:CH₂Cl₂ (3:1) karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisi ile ham ürün saflaştırıldı. Ham ürün, bileşik 1'i (%13, 200 mg) elde etmek için bu işlem uygulandı (Jun *et al.* 2012).

mezo-tiyofen iyodo BODIPY (Bdp)'in sentezi

Başlangıçta, 90 mg (272,6 mmol) Bileşik 4, 25 mL etanol içinde çözüldü ve bu çözeltiye 172,9 mg (681,4 mmol) iyot eklendi. İyodik asit, suda az miktarda çözüldü ve reaksiyon ortamına dikkatlice damla damla eklenerek işleme dahil edildi. Reaksiyon karışımı, 2 saat

boyunca 55°C sıcaklıkta ısıtıldı ve reaksiyon ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile gözlemlendi.

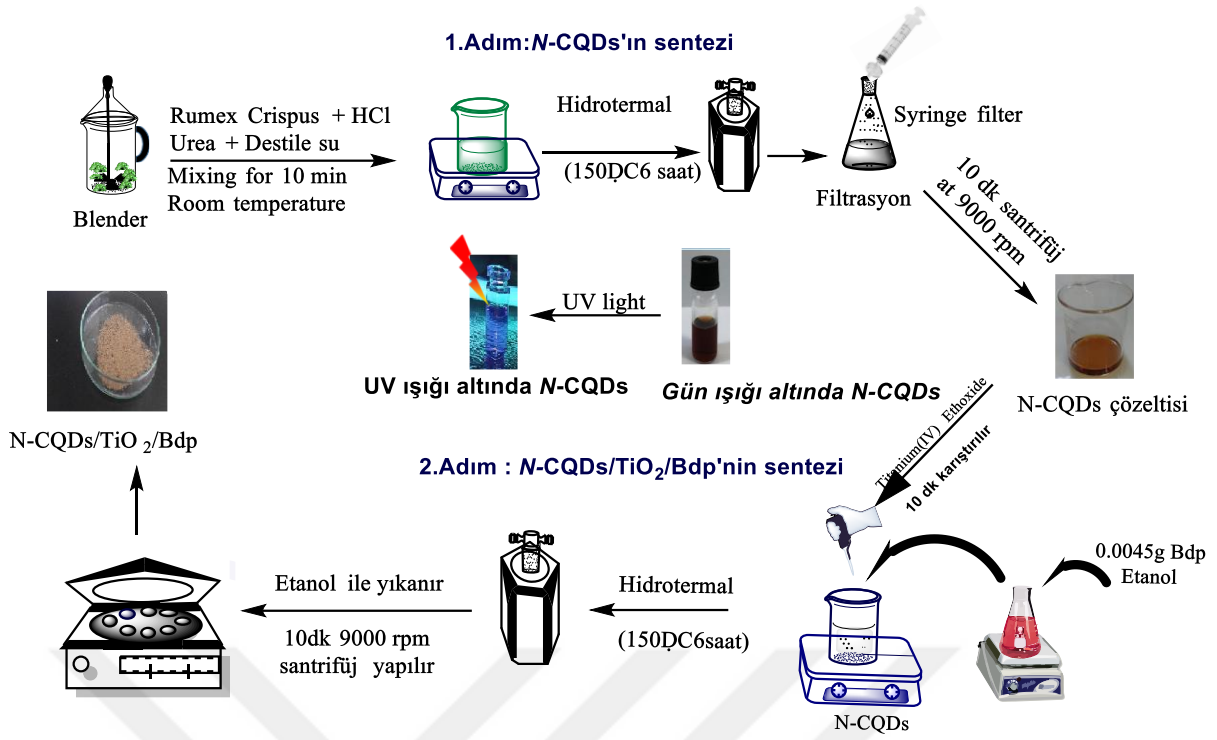
Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım su ile yıkandı ve ardından CH₂Cl₂ (Diklorometan) kullanılarak ekstrakte edildi. Ham ürün, *n*-hekzan:CH₂Cl₂ (1:1 oranında) karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Bu işlem sonucunda, Bileşik 2 (kırmızı katı, 75 mg, %47 verim) elde edildi. MALDI TOF analizi sonuçlarına göre, Bileşik 5'in [M]⁺ iyonu için hesaplanan kütlesi 581,911 iken, bulunan kütlesi 581,036 olarak belirlendi. Ayrıca, [M-F]⁺ iyonu için kütlesi 562,075 olarak belirlendi(Jun *et al.* 2012).



Şekil 55. Bileşik 2'nin MALDI TOF kütle spektrumu

N-CQDs/TiO₂/Bdp Katalizör Sentezi

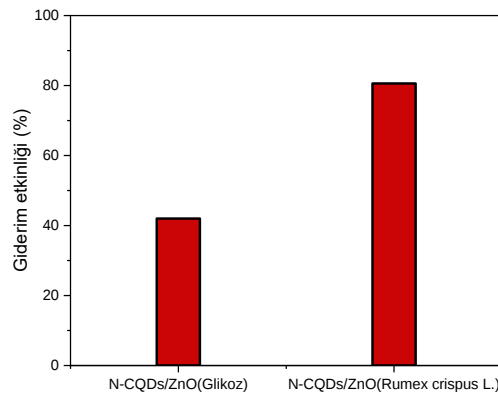
N-CQDs/TiO₂/BODIPY katalizörünün sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirildi. Bunun için 0,5 g Evelik otu (*Rumex crispus* L.) ile üstte anlatıldığı şekilde hazırladığımız 10 mL *N*-CQDs çözeltisi, 40 mL su ile karıştırıldı, karışım 10 dk süre ile karıştırıldı. Buna 1,6 mL titanium (IV) ethoxide damla damla ilave edildi ve 10 dk daha karıştırıldı. Bu karışıma, 0,0045 g Bodipy boyanın 2,5 mL etanol içinde çözündürülmesiyle elde edilen çözeltisi ilave edildi. Yarım saat sonikatörde sonike edildikten sonra 100 mL iç hacme sahip Teflon donanımlı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı, 6 saat 150 °C' de sıcaklığı kontrol edilebilen kül fırınında tutuldu. Otoklav, oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon sonrası elde edilen süspansiyon 10 dk 9000 rpm'de santrifüj edildi ve daha sonra etüvde 80 °C'de 7-12 saat süreyle kurutuldu (Hazarika and Karak, 2016). Elde edilen *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü deneylerde kullanmak üzere kapalı kaplarda saklandı. Bu katalizörün etkinliği, sulu çözeltilerden SİP giderilmesinde detaylı olarak incelendi.



Şekil 56. N-CQDs/TiO₂/Bdp nanopartiküllerinin hazırlanması için deneysel şema

N-CQDs/ZnO Katalizörünün Sentezi

Ucuz ve basit bir yöntem olan hidrotermal yöntem kullanılarak N-CQDs/ZnO nanokompoziti hazırlandı. N-CQDs/ZnO fotokatalizörünün sentezi Qu, Y., ve grubu (Qu *et al.* 2020) tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek gerçekleştirildi. Karbon kaynağı olarak glukoz ve *Rumex crispus* L. kullanılarak aynı şartlarda hazırlanan N-CQDs/ZnO katalizörlerinin fotokatalitik etkinliği TC'in fotokatalitik oksidasyonu üzerinde incelenerek karşılaştırıldı (Şekil 57). Glukoz kaynaklı N-CQDs/ZnO ile %42 SİP giderim etkinliği elde edilirken, *Rumex crispus* L. kaynaklı katalizörle bu değer %80,6'a ulaştı. *Rumex crispus* L. 'den hazırlanan N-CQDs/ZnO katalizörünün, içerisinde fotokatalitik aktiviteyi artıran daha fazla etken madde bulundurması sebebiyle yüksek aktivite sergilediği sonucuna ulaşıldı.



Şekil 57. Glukoz ve *Rumex crispus* L. ile hazırlanan N-CQDs/ZnO katalizörlerinin TC gideriminde gösterdiği fotokatalitik performansın karşılaştırması

Azot katkılanmış karbon kuantum nokta (N-CQDs) sentezi

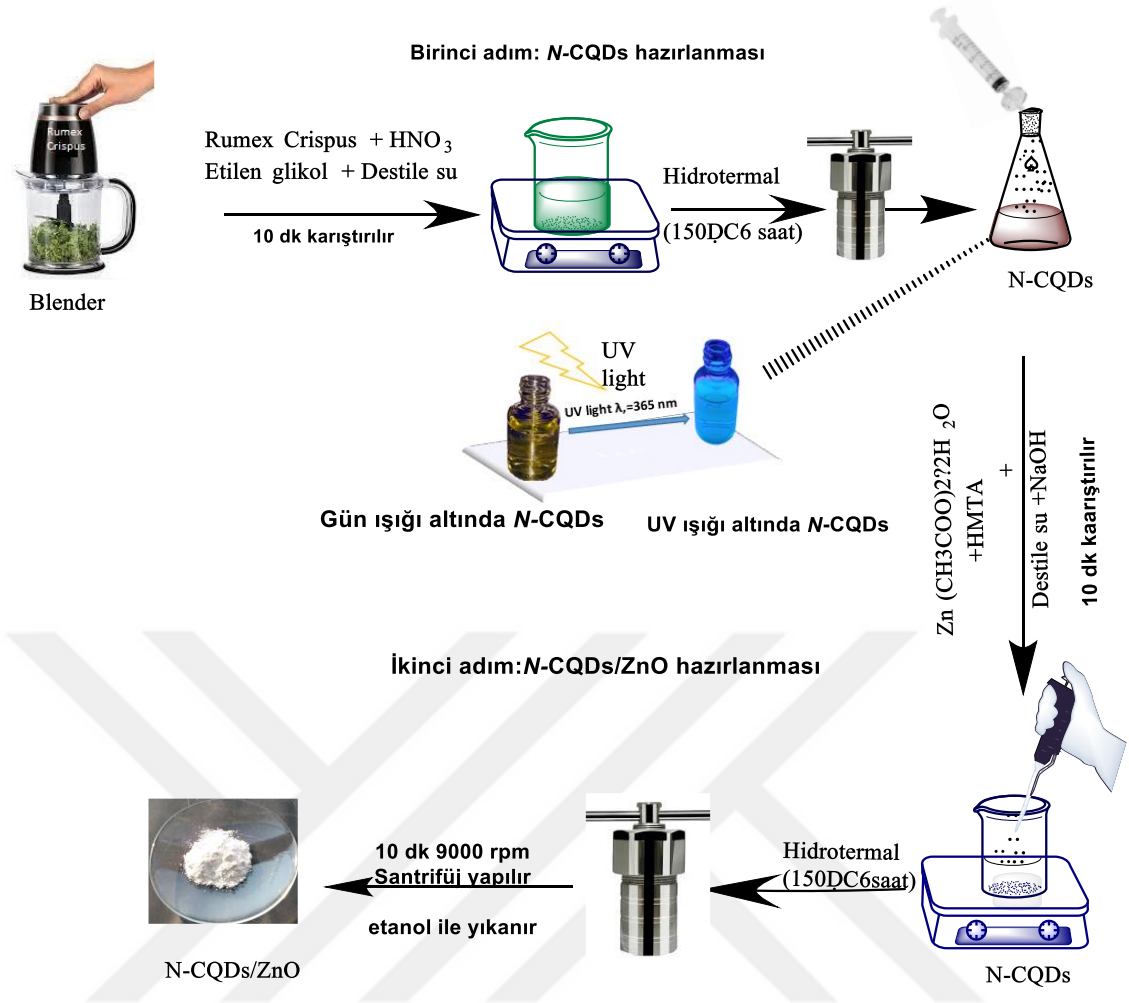
4,75 mL deiyonize suya 6,25 mL HNO₃(68 wt %) , 9 mL etilen glikol ilave edildi ve 15 dk karıştırıldı. Bu karışım içine 0,5 g *Rumex crispus* L. (evelik otu) eklendi ve 10 dk kuvvetlice karıştırıldı. Daha sonra elde edilen karışım, Teflon astarlı paslanmaz otoklava aktarıldı ve 6 saat sıcaklık kontrollü bir fırında 150°C'de ısıtıldı. Elde edilen koyu kahverengimsi ürün, 9000 rpm'de 30 dakika süreyle iki kez santrifüjlendi. Ürünün katı kısmı atıldı ve çözelti 4 °C'de muhafaza edildi (Qu *et al.*2020).

ZnO Sentezi

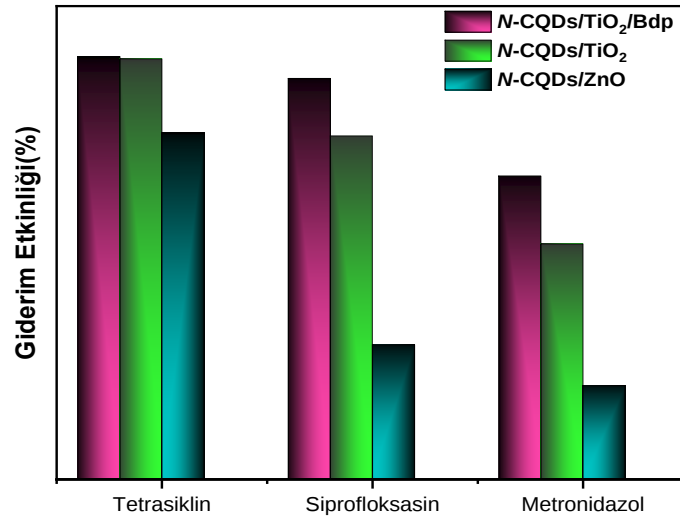
2,64g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 60 mL saf su içinde çözüldü ve 10 dk karıştırıldı. Buna, 4,8 g NaOH 10 mL deiyonize su içerisinde çözülmesiyle hazırlanan çözelti damla damla ilave edildikten sonra 10 dk magnetik karıştırıcıda karışması sağlandı. Elde edilen çözelti, Teflon astarlı paslanmaz bir otoklava aktarıldı ve 150°C'de 6 saat ısıtıldı. Santrifüjlenerek sıvı kısımdan ayrılan ve saf suyla yıkanarak safsızlıkları uzaklaştırılan ZnO, 60 ° C'de kurutulduktan sonra deneylerde kullanmak üzere kapalı bir kapta saklandı.

N-CQDs/ZnO Sentezi

2,64g Zn (CH₃COO)₂·2H₂O 60 mL saf su içinde çözüldü ve çözelti 10 dk karıştırıldı. Buna, 0,315g HMTA eklendi 10 dk daha karıştırıldıktan sonra üzerine 4,8 g NaOH 10 mL deiyonize su içerisinde çözünmesiyle hazırlanan çözelti damla damla ilave edildi. Çözeltinin 10 dk magnetik karıştırıcıda karışması sağlandı. Bunun üzerine üstte anlatıldığı şekilde hazırladığımız 5 mL N-CQDs çözeltisi üzerine 5 mL saf su eklenmesiyle hazırlanan çözelti eklendi. Hazırlanan çözeltinin pH'sı 12-13'e ayarlandı ve 30 dk magnetik karıştırıcıda karışması sağlandı. Elde edilen çözelti, Teflon astarlı paslanmaz bir otoklava aktarıldı ve 150 ° C'de 6 saat ısıtıldı. Nihai ürün, santrifüjleme, suyla yıkama ve 60 ° C'de kurutma işlemlerinin ardından elde edildi (Qu *et al.*2020).



Şekil 58. N-CQDs/ZnO nanokompozitinin hazırlanması için deneysel prosedür şeması

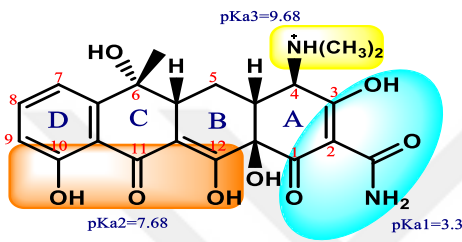
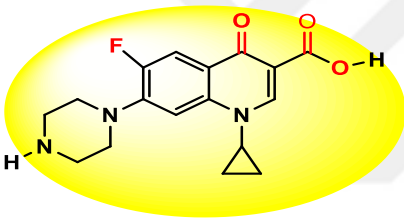


Şekil 59. N-CQDs/TiO₂, N-CQDs/TiO₂/Bdp ve N-CQDs/ZnO için farklı ilaçların giderim etkinliği [İlaç]₀ = 10 mg/L

Hazırlanan katalizörlerin çeşitli ilaçların fotokatalitik oksidasyonu üzerindeki etkisini değerlendirmek için, tetrasiklin, Siproklaksasin ve metronidazol gibi antibiyotik sınıfından seçilen ilaçlarla fotokataliz deneyleri yapıldı. Deneyler sonucunda N-CQDs/TiO₂ katalizörü

TC gideriminde en yüksek etkinliği gösterdi. *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü, hem TC hem de SİP gideriminde yüksek performans sergilerken *N*-CQDs/ZnO katalizörünün TC giderim etkinliği daha yüksekti (Şekil 59). Bu sonuçlara dayanarak çalışmamızda, fotokataliz proseslerinde kirletici olarak kullanmak üzere TC (*N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/ZnO katalizörü ile) ve SİP (*N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü ile) ilaçları seçildi. TC ve SİP'in özellikleri Tablo 13 te verildi.

Tablo 13. Tetrasiklinin ve Siprofloksasin Yapısı ve Karakterizasyonu (Zhao *et al.* 2012)

Kimyasal yapısı	Mw (g/mol)	Moleküler formül	λ_{max} (nm)	CAS No
 Tetrasiklin (TC)	480.9	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ .HCl	357	64-75-5
 Siprofloksasin	331.34	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	276	85721-33-1

Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp ve *N*-CQDs/ZnO, *N*-CQDs, TiO₂ ve ZnO örneklerinin XRD spektrumları, Rigaku Advance Toz X-ışını Kırınım ölçerinde 30 kV ve 30 mA çalışma gerilimi altında CuK α ışını kullanılarak 2 θ değerleri 10-70° aralığında (0,154056 nm) kaydedildi. Tetrasiklinin (TC) ve Siprofloksasin'in giderim etkinliği ölçümleri, Varian Cary 100 UV-VIS Spektrofotometre cihazı (Avustralya) kullanılarak gerçekleştirildi. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Almanya merkezli Tensor 27 Bruker spektrometre kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında KBr pelletleri ile incelendi. *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp ve *N*-CQDs/ZnO, *N*-CQDs, TiO₂ ve ZnO nanokompozitlerinin yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi, Almanya merkezli Zeiss Sigma 300 cihazı kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile incelendi. Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemleri, Micromeritics 3 Flex cihazı kullanılarak 77 K'da azot çok tabakalı adsorpsiyon üzerinden yüzey

alanı ve gözenek boyutu dağılımlarının analizine imkan verir. Örneklerin morfolojisi, Zeiss Sigma 300 cihazı (Almanya) kullanılarak yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (HRSEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) dedektörü ile belirlendi. Örneklerin fotoluminesans (PL) spektrumları, Shimadzu RF-5301PC spektrofotometre kullanılarak 150 W Xe lambası ile uyarma kaynağı olarak elde edildi. *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp ve *N*-CQDs/ZnO, *N*-CQDs, TiO₂ ve ZnO nanokompozitin sıfır yük noktası (zpc) ölçümü için Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazı (İngiltere) kullanıldı. Kimyasal durumları ve yüzey kompozisyonlarını incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanıldı. Bu amaçla Thermo K-Alpha cihazı kullanılarak malzemelerin yüzeyindeki kimyasal bağlanma enerjisi ayarlaması için referans olarak C1s pikinin (284,5 eV) kullanıldığı indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyi, *N*-CQDs ile damlama yöntemiyle kaplandı.

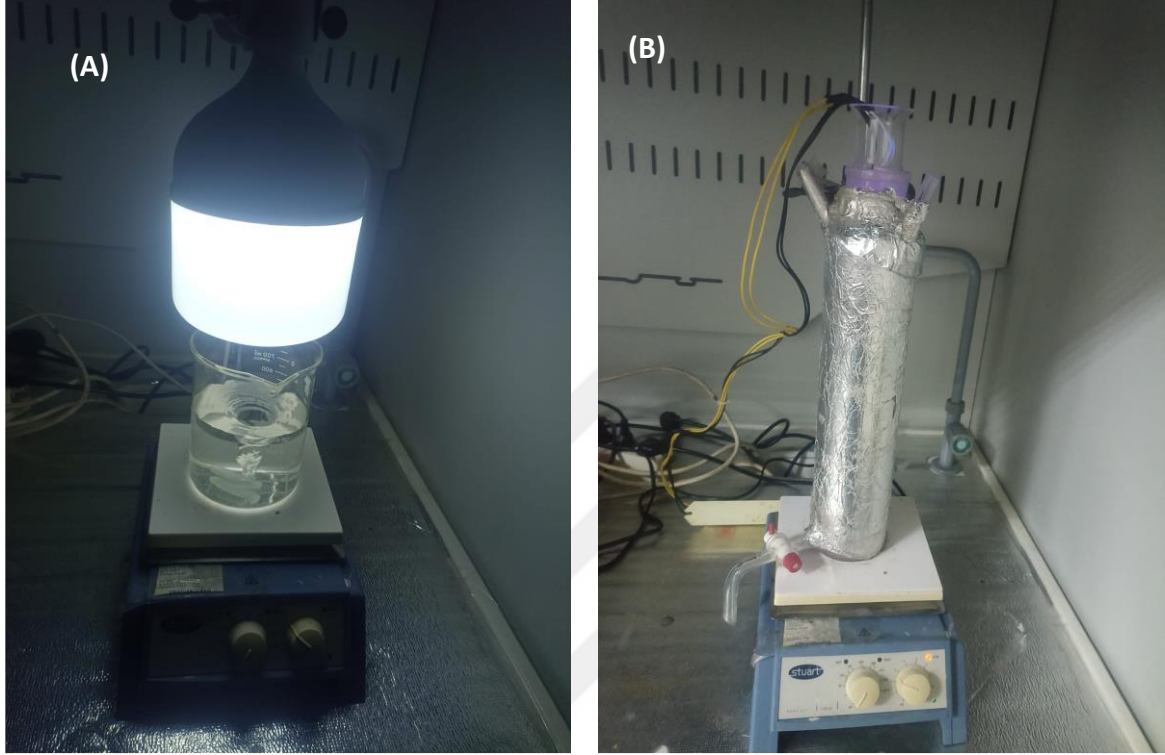
Fotokatalitik Tetrasiklin (TC) ve Siprofloksasin (SİP) degradasyon deneyleri

TC ve SİP'in UVA ışınları altındaki fotokatalizi, Şekil 60'da verilen 50,0 mm × 250,0 mm boyutlarındaki bir kuvars silindirik reaktörde (Çalışkan cam, Türkiye) gerçekleştirildi. Reaktör, deneyler sırasında UVA ışınlarından maksimum faydalanmak için alüminyum folyo ile kaplandı. Işık kaynağı olarak Sylvania marka 16W UV-A lambası (Japonya) kullanıldı. TC ve SİP konsantrasyonu, *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp ve *N*-CQDs/ZnO dozu, başlangıç pH'ı ve radikal sönmüleyicilerin varlığının giderim etkinliği üzerindeki etkisini değerlendirmek için deneyler yapıldı. Her fotokatalitik deney için, reaksiyon kabına 0,025-0,3 g/L aralığında katalizör (*N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp ve *N*-CQDs/ZnO nanokompozit) ve 5-30 mg/L aralığında TC veya SİP içeren doğal pH değerlerinde 500 mL çözelti eklendi. pH etkisinin incelendiği deneylerde ortamın pH'ı arzu edilen değere HCl ve NaOH kullanılarak getirildi. pH ölçümleri Mettler Toledo pH metre (Çin) kullanılarak takip yapıldı. Önce çözelti ortamındaki katalizörlerin ilaçlarla adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulması için ışık gönderilmeden manyetik karıştırıcı ile 60 dk karıştırıldı. Daha sonra ışın kaynağının açılmasıyla fotokataliz deneyleri başlatıldı. Farklı zaman aralıklarında, reaktör içerisindeki süspansiyondan yaklaşık olarak 7 mL çözelti örnekleri alındı ve reaksiyonun belirlenen süreyi aşmaması için ortama ilave edilen Na₂SO₃ çözeltisi ile oksidasyon durduruldu ve karışım 10 dakika 6000 rpm'de santrifüj edildi. Daha sonra Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometresi (Avustralya) kullanılarak daha önceden TC için 357 nm ve SİP için 276 nm olarak belirlenmiş λ_{max} değerlerinde reaktörden alınan örneklerin absorbans değerleri okunarak çözeltideki ilaç konsantrasyonu belirlendi ve giderim etkinliği eşitlik 23 kullanılarak hesaplandı. İlaç konsantrasyonu zamana bağlı olarak belirlendikten sonra, parametrelerin etkileri değerlendirildi. Görünür bölge ışınları altında yapılan deneylerde ışın kaynağı olarak 400-800

nm arasında ışın yayan LED lamba kullanıldı. Deneyler, 500 mL'lik beherlerde UVA ışınlarıyla yapılan deneylerle aynı prosedürle LED lamba altında gerçekleştirildi (Şekil 60).

$$Giderim\ Etkinliği = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100 \quad (23)$$

Burada A_0 , TC ve SİP'in başlangıç absorbansı, A_t ise t süre sonraki absorbans değeridir.



Şekil 60. Fotokatalitik proseslerde kullanılan deneysel sistemin şematik gösterimi. A)Görünür bölge, B)UVA ışını

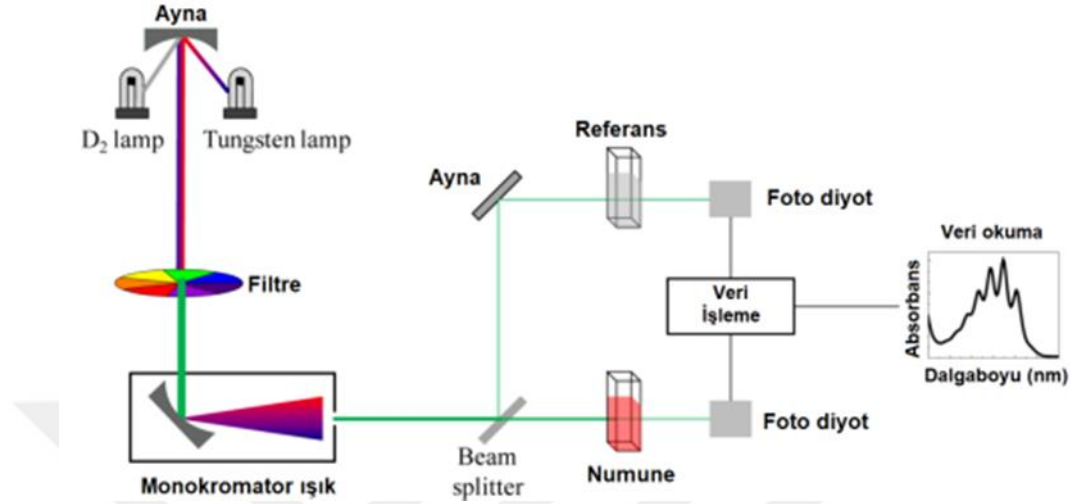
Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler

Ultraviyole-görünür (UV-vis) spektroskopisi

Spektroskopi, bir maddenin atomları, iyonları veya molekülleri arasında gerçekleşen enerji seviyesi değişikliklerini inceleyen bir bilim dalıdır. Bu değişiklikler, elektromanyetik ışıma ile ilişkilendirilir ve bu ışımaların emilmesi veya yayılması ölçülerek analiz edilir. Spektroskopinin temelinde, molekül, atom veya iyonların elektromanyetik ışınlarla etkileşime girmesi sonucunda meydana gelen titreşim, dönme ve elektronik enerji seviyelerindeki değişiklikler bulunmaktadır. (Esen 2011).

UV-Vis (Ultraviyole ve Görünür) absorpsiyon spektroskopisi, ışığın numuneden geçtikten veya numune yüzeyinden yansıdıktan sonra azalmasını ölçen bir analiz tekniğidir. Bu tür spektroskopi, UV veya görünür ışığın bir numune tarafından emildiği veya iletilen farklı dalga boylarını ölçerek çalışır. Bu ölçüm, bir referans veya boş numune ile karşılaştırılarak yapılır. UV-Vis spektroskopisi, numune bileşimine bağlı olarak değişen bir özellik sunar ve bu,

numunenin içerdği bileşenleri ve konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılır. Spektrometre, numune tarafından farklı dalga boylarında absorpsiyonun derecesini kaydeder ve bu veriler absorbans (A) ile dalga boyu (λ) arasında bir grafik olarak sunulur; bu grafik spektrum olarak adlandırılır.



Şekil 61. Bir UV-Vis spektrofotometresindeki ana bileşenlerin basitleştirilmiş bir şeması

Bir çözelti içerisine gönderilen ışın, çeşitli etkileşimlerle karşılaşır. Bu etkileşimler sonucunda ışın bir kısmını absorbe ederken, bir kısmını yansıtır ve bir kısmını da saçar. Geride kalan ışın, çözeltiden çıkarken şiddetinde bir azalma olur (Esen 2011). Bu çözelti absorbe edilen ışığın enerjisi ile uyarılır. Bu uyarılmış moleküller, aldıkları enerjiyi fosforesans, floresans veya Raman kaymaları gibi farklı yollarla geri verirler. Işının şiddeti (P_0) ile çözeltiden çıkan ışının şiddeti (P) arasındaki ilişki, Lambert-Beer Yasası tarafından ifade edilir (Esen 2011).

$$\log \left(\frac{P_0}{P} \right) = \epsilon lc \quad (24)$$

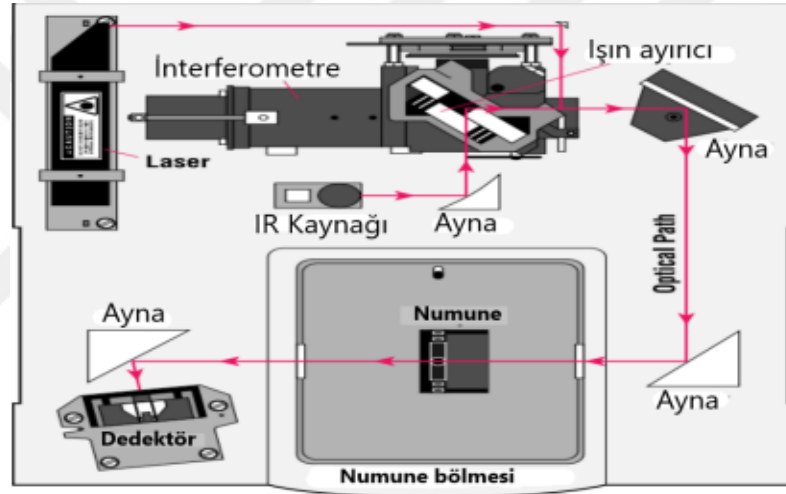
(ϵ : Molar absorplama katsayısı; l : çözeltinin kalınlığı; c :çözeltinin derişimi)

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

FTIR, organik ve bazı inorganik bileşikleri tanımlamak amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, bilinmeyen karışımlardaki bileşenleri belirlemek için uygulanabilir. FTIR, bir numunenin kızılötesi ışığı ne kadar emdiğini dalga boyu açısından belirler. Kızılötesi spektrumlar, bir malzemenin atomlarının arasındaki bağların titreşim frekanslarına karşılık gelen emilim pikleri içerir ve her numune için benzersiz bir "parmak izi" gibi davranır. FTIR spektrumları, özellikle belirli moleküler yapıların varlığını veya yokluğunu gösterme konusunda çok önemli bir rol oynar. Bir malzeme kızılötesi ışığa maruz kaldığında, bu radyasyon molekülleri daha yüksek bir titreşim seviyesine çıkarmak için kullanılır. Özel bir

molekül tarafından emilen ışığın dalga boyu, molekülün hareketsiz ve uyarılmış titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkının bir yansımasıdır.

Infrared bölgesi olarak adlandırılan elektromanyetik spektrum, 0,78 μm ile 1000 μm arasında dalga boyuna sahip olan bir bölgedir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, başka bir deyişle titreşim spektroskopisi olarak da bilinir. Bu adlandırmanın temel sebebi, spektroskopinin temelini, moleküllerin titreşirken bu titreşimler sırasında infrared ışınlarını absorbe etmelerine dayandırmasından kaynaklanır. Kullanılan infrared ışınları, moleküllerin dönme ve titreşim seviyeleri arasındaki geçişlere izin verir, çünkü UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişler için yeterli enerjiye sahip değildir (Ejder, 2010). Kızılötesi spektrumda yer alan dalga boyları, bir maddeye özgü moleküler özellikleri yansıtır. Bu dalga boyları elektromanyetik spektrumun 14,000 ile 10 cm^{-1} arasında bir bölgesinde bulunur (Harris, 2007; Sibilia, 1996; Skoog *et al.* 2017).



Şekil 62. FTIR spektrometresinin şematik diyagramı

Numunelerin analizi için özel bir ön hazırlık gerektirmeyen bu yöntem, örnek yüzeyinden yansıyan enerjinin ölçümüne dayanmaktadır (Ejder, 2010). Elektromanyetik veya fiziksel olayların bir substrat yüzeyinde meydana gelmesi genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deney koşullarına bağlı olarak çeşitli değişikliklere neden olur. Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşan ince bir film için speküler reflektans ölçümü, genellikle "çift-yönlü geçirgenlik" olarak adlandırılır.

Bir görüntüde, I_0 ile ifade edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen kızılötesi ışık, n_2 kırılma indisine sahip ince bir filme gönderilir. Bu kızılötesi ışığın gönderilen kısmı, genellikle speküler yansıma olarak adlandırılan θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılırken, geriye kalan kısmı ise θ_2 açısıyla örneğin içinden geçer ve yansıtıcı substrat üzerinden bir kez daha yansıtılır. Bu yansıma sırasında, yansıma açısı, ışın demetinin geliş açısına eşittir. Işık demeti ince filminden geçerken, burada belirli dalga boylarındaki kızılötesi enerji absorbe edilir ve absorbe edilen bu dalga

boylarının yansıma yoğunluğu, absorbe edilmeyen dalga boylarının yansıma yoğunluğuna göre genellikle daha düşüktür (Connolly 2010). Yani, gelen ışın enerjisinin yansıma oranı olan reflektans R, dalga boyu veya dalga sayısı ile ilişkilendirildiğinde, maddeler için görsel olarak geçirgenlik spektrumuna benzer bir spektrum ortaya çıkar. Tipik olarak, yüksek kalitede spektrumlar, Işınırken yansımanın belirgin bileşeni olan IR ışınlarına göre önemli ölçüde daha yüksek olduğunda beklenir.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (25)$$

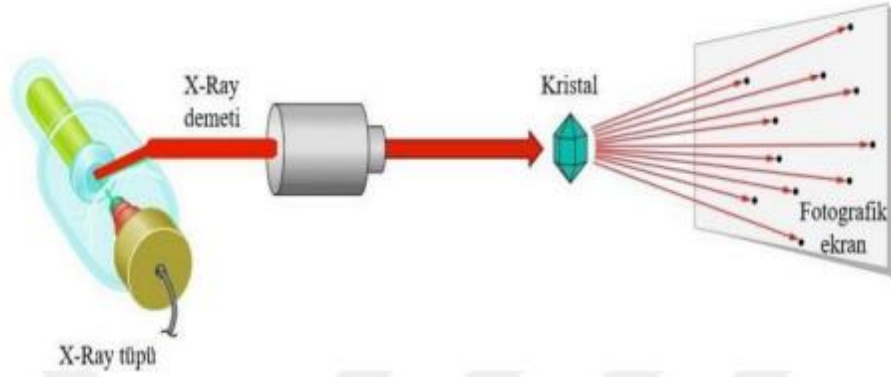
Speküler reflektans deneyleri, kalın yapılı filmlerde yansıyan ışığın speküler bileşenini tespit etmek için ek hesaplamalar gerektiren bir yöntemdir. Bir film üzerine gelen IR ışığı, geliş açısı θ_1 ve filmdeki kırılma indisini temsil eden n_2 ile belirtilen bir açıda, yani θ_1 ile yansır. Bu yansıtılan ışığın bir kısmıdır. Diğer bir kısmı ise θ_2 açısı ile filme etki eder. İşte burada, yansıtılan veya geçen ışığın miktarı, geliş açısının artmasıyla artar. Bununla birlikte, dalga boyu, yüzeyin pürüzlülüğü, kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına bağlı olarak, belirli bir dalga boyu için yansıtılan ışığın miktarı değişebilir. Şekil 62 FTIR spektrumu şematik olarak gösterilmiştir.

X-ışınları kırınımı (XRD)

1913 yılında Bragg tarafından keşfedilen difraksiyon, X-ışınlarının kristal yapı içindeki düzenli tabakalardan yansımasıyla ilgilidir. X-ışınları kırınımı, basit inorganik katılardan karmaşık moleküllere kadar birçok materyal hakkında bilgi sağlayan bir analitik tekniktir. Bu teknik, örnekle etkileşime giren X-ışınlarının yansımasını ve kırılmasını ölçerek veri toplama esasına dayanır.

XRD, malzemelerin kristal yapısını ve faz bileşimini incelemek için çok kısa dalga boylarına sahip monokromatik elektromanyetik radyasyon kullanır. Bu teknik, bir numunenin kristallliğini ve yapısını belirlemeye yardımcı olurken, kimyasal bileşim hakkında herhangi bir bilgi sunmaz. Bu analizler, malzeme özelliklerini incelemek ve kristal yapıdaki değişiklikleri anlamak için önemlidir. Kristal bileşiminin ve faz saflığının belirlenmesi, kırınım grafiği üzerindeki önemli tepeciklerin incelenmesiyle gerçekleştirilir ve bu genellikle yarı kristal veya amorf malzemelerde daha belirgindir. Kalitatif bir tahmin yapabilmek için, kristallik seviyesini gözlemlemek önemlidir.

XRD karakterizasyon tekniği, çalışma prensibini Şekil 63'de gösterildiği şekilde kullanır. Bu teknik, malzemenin kırınım örüntüsünü inceleyerek kristal bileşimi ve faz saflığını belirlemeye yardımcı olur.



Şekil 63. XRD yönteminin temel prensibi olan fotoelektronun oluşma şeması

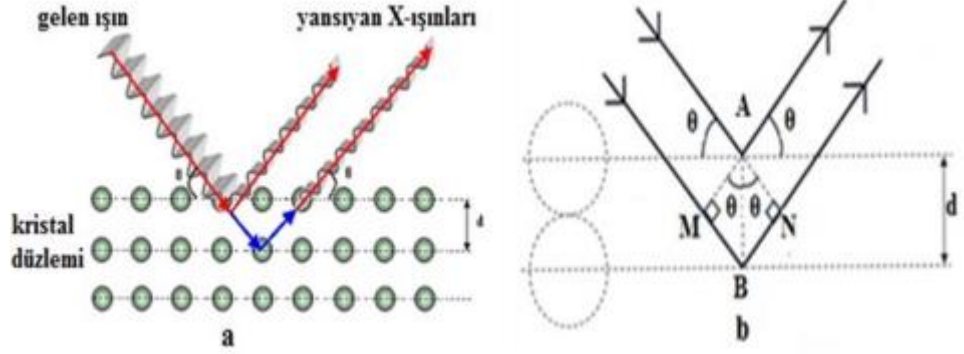
XRD spektroskopisi, farklı dalga boylarında monokromatik X-ışınlarının kullanıldığı bir tekniktir. Bu X-ışınları, özel tüpler kullanılarak üretilir ve dalga boyu 10^{-5} Å ile 10^2 Å arasında değişebilir. X-ışınları, bir filaman (genellikle tungsten) üzerine uygulanan bir voltajla elektronların üretilmesiyle başlar. Bu elektronlar, bir hedef anota (genellikle Cu, Co veya Fe) doğru hızlandırılır ve hedef anot malzemesine çarpılarak X-ışınları üretilir.

Elektronlar yüksek enerjiye sahip olduklarında, hedef anot malzemesinin iç kabuk elektronlarını çarpıp sökerler. Ardından, dış kabuktan bir elektron, bu oluşan elektron boşluğunu doldurmak için iç kabuk seviyesine iner. Bu süreç sırasında, karakteristik X-ışını spektrumları oluşur. XRD ölçümleri, genellikle Cu Ka radyasyonu ($\lambda = 0.15406$ nm) üreten bir PANalytical Empyrean X-ışını Kırınım ölçer kullanılarak yapılır. Cu-kaynağı, özel bir X-ışını kaynağı olarak görev yapar ve Cu Ka radyasyonunu üretir. Özellikle, Lynx-Eye yüksek çözünürlüklü enerji dağıtıcı dedektör, birçok saçılma açısını hassasiyetle algılayabilme özelliğine sahiptir. Bu dedektör, tarama sayısını azaltırken sinyal yoğunluğunu artırabilme kabiliyetine sahiptir (Connolly, 2007).

X-ışınının bir katı numuneye yönlendirildiği bir sistemdeki saçılma mekanizmasını Şekil 64 göstermektedir. X-ışını (λ dalga boyuna sahip) sisteme girdiğinde, farklı düzlemlerden yansıyan dalgalar, dedektör düzlemine doğru belirgin optik yollar oluşturur. ' $2d\sin\theta$ ' ifadesi, yansıyan iki dalga arasındaki yol uzunluğundaki farkı hesaplamak için kullanılır.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (26)$$

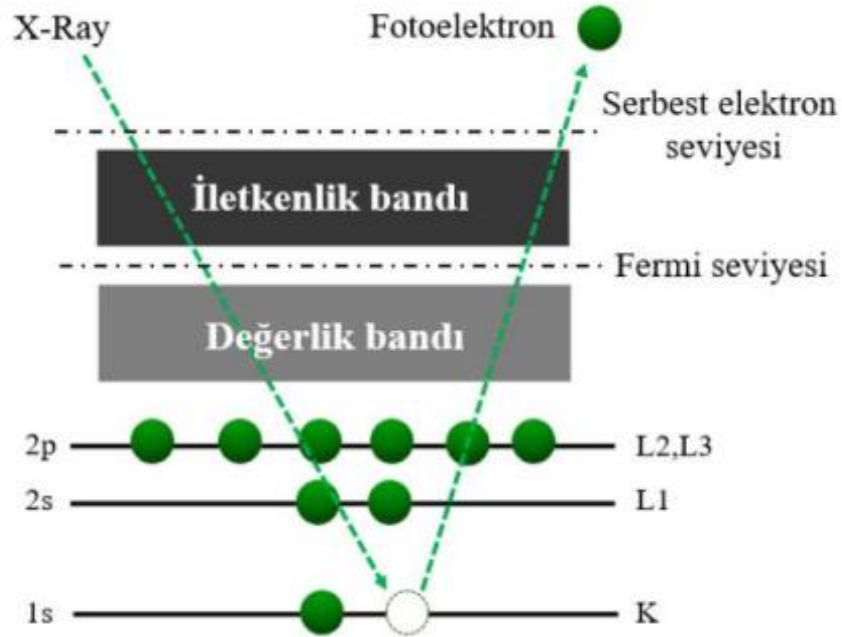
Kristal yapıdaki atomların türü ve düzeni, kırınım deseninin çeşitli piklerin yoğunluğunu etkiler. Bu nedenle, JCPDS kartları gibi veritabanlarındaki kırınım desenleri ile karşılaştırarak, incelenen malzemenin faz bileşimi ve kristal yapısı hakkında bilgi edinmek mümkün olabilir (Connolly, 2007).



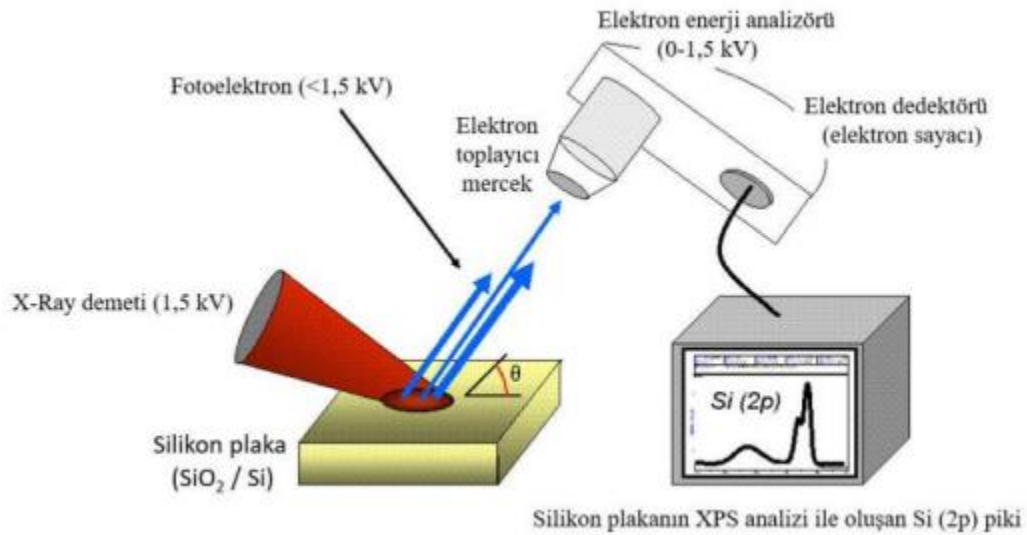
Şekil 64. a. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi. b. Kırınım olayında Xışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi (Ejder 2010)

X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemenin içinde bulunan elementleri, empirik formülünü, kimyasal durumunu ve elektronik durumunu belirlemek amacıyla kullanılan bir spektroskopik yöntemidir. XPS, sadece örnekte hangi elementlerin bulunduğunu değil, aynı zamanda bu elementlerin diğer elementlerle nasıl ilişkilendiğini de gösterebilen oldukça güçlü bir ölçüm tekniğidir. XPS, malzemelerin doğal formlarında veya çeşitli işlem ve koşulların ardından incelenmesi için yaygın bir analiz tekniğidir. Kimyasal reaksiyonları izlemek amacıyla, malzemelerin bölünmesi, ısıtma işlemi uygulanması, kazınması, reaktif gazlar veya çözeltilerle teması, UV ışığına maruz bırakılması veya iyon implantasyonu sonrasında XPS sıkça kullanılır. XPS spektrumları, bir malzemenin yüzeyine X-ışınları ile çarpıldığında, aynı anda malzemeden çıkan elektronların kinetik enerjilerini ve miktarlarını ölçerek elde edilir (Şekil 66). XPS analizi, yüksek vakum koşullarında (artık gaz basıncı yaklaşık 10^{-6} Pa) veya ultra yüksek vakum ortamında (basınç $p < 10^{-7}$ Pa) gerçekleştirilir. XPS analizi için, bir örnek genellikle monoenerjetik yumuşak X-ışınları ile aydınlatılır. Bu ışınlar genellikle Mg K α (1253,6 eV, çizgi genişliği $\approx 0,7$ eV) veya Al K α (1486,6 eV, çizgi genişliği $\approx 0,85$ eV) ile başlatılır. Modern cihazlarda, Al K α X-ışını hattı, çizgi genişliği $\approx 0,35$ eV'ye kadar daraltılabilen bir monokrometre kullanılarak daha da keskinleştirilebilir.



Şekil 65. XPS tekniğinde fotoelektronun oluşma şeması

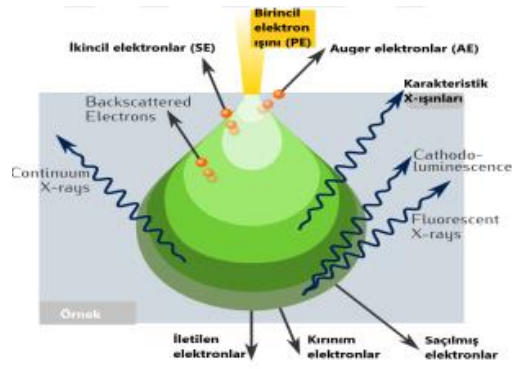


Şekil 66. XPS temel bileşenlerin ve karakterizasyon sisteminin dizaynı.

Morfolojik Analiz

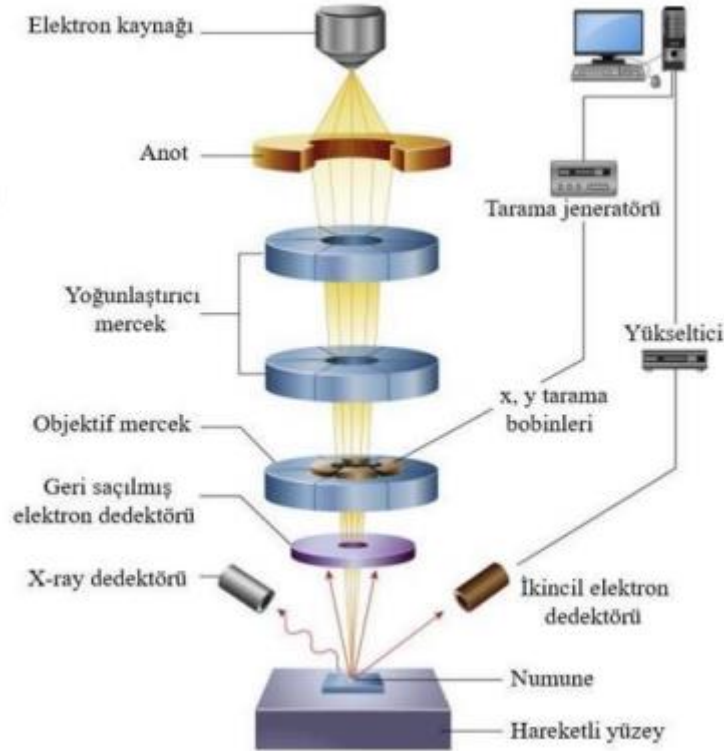
Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi (SEMEDX)

Yüzey analizi için kullanılan bir cihaz olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), numune yüzeyini yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taramak ve görselleştirmek amacıyla kullanılır (Vaizoğullar, 2013). SEM, numune yüzeyinde son derece yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmeye olanak tanır ve yaklaşık 1 nm ila 5 nm'den daha küçük ayrıntıları görünür hale getirebilir. Dar bir elektron demeti kullanarak, SEM mikrografileri numune yüzeyinin karakteristik üç boyutlu görüntülerini anlamak için oldukça faydalıdır (Vaizoğullar, 2013).



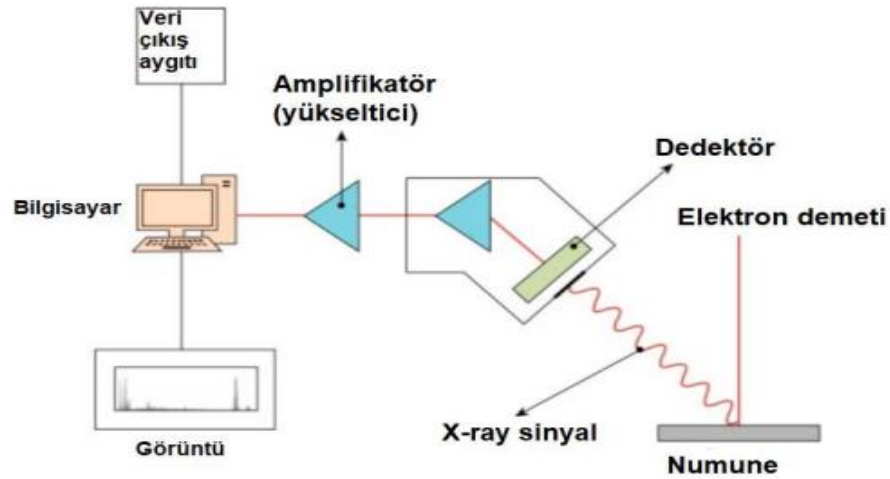
Şekil 67. SEM'deki elektron-madde etkileşimi

SEM'in çalışma prensibi Şekil 68'de gösterilmektedir. SEM'de iyi iletken olmayan malzemeler ince bir iletken tabaka ile kaplanmalıdır. Bu kaplama, yüksek vakumlu bir buharlaştırıcı kullanılarak uygulanır ve genellikle uygun iletken maddelerle gerçekleştirilir (Baker, 1971).



Şekil 68. Bir SEM mikroskobunun ana bileşenlerinin şematik bir diyagramı

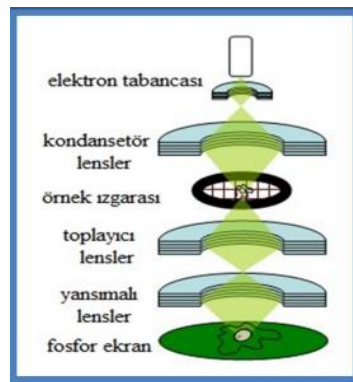
EDX (Enerji Dağılımı X-ışını) ve EDS (Enerji Dağılımı Spektroskopisi) analizi, malzemelerin bileşenlerini ve elementlerini belirlemek için kullanılan analitik tekniklerdir. Bu yöntem, numune içindeki elementlerin belirlenmesine yardımcı olan güçlü bir araç sunar. Bu cihazlar, elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan karakteristik X ışınlarını ve numune ile etkileşen elektronların enerji kaybı dağılımlarını kullanarak element analizi yapmak için kullanılırlar (Vaizoğullar 2013).



Şekil 69. Temsili EDS cihazın dizaynı

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobunda (TEM), örnek numunesinin merkezinde yer alan küçük bir delikten yüksek enerjili elektronlar gönderilir. Bu elektron demeti, numunenin içinden geçerken, enerji seviyelerine bağlı olarak ya numunedeki elektronları geçer ya da saçılır. Kırılan elektronlar, bir kırınım deseni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında önemli bilgiler sağlar. Öte yandan, numuneden geçen elektron demeti, malzeme içindeki atomlarla etkileşime girer ve hem atomik yapının hem de kristal yapının belirlenmesine yardımcı olur (Esen 2011). Elektron mikroskobunda incelenecek örnek numune homojen olmalıdır, çünkü uygun olmayan bir numunedeki sinyal almak ve güvenilir kimyasal analiz yapmak zordur (Esen 2011). İncelenecek numuneye bağlı olarak farklı numune hazırlama teknikleri uygulanır (Kaya 2010). Şekil 70'de TEM'in şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 70. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi

Yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin tayini (Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu-BET)

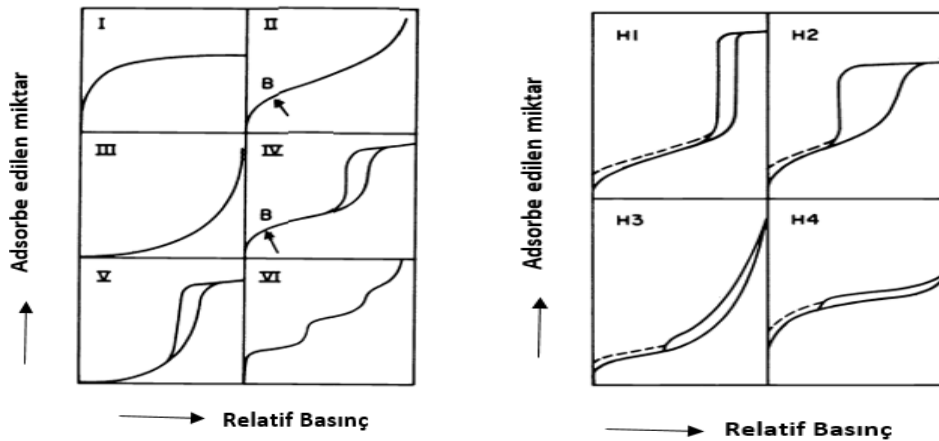
Yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyut dağılımı analizleri, toz veya yığınsal numunelerde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu tür analizlerde sıklıkla

kullanılan bir cihaz, katı maddelerin yüzey enerjilerine dayanarak atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibine dayanır. Bu cihaz, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini temel alır ve numune yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gereken gaz miktarını hesaplayabilir. Bu ölçümler, mikro ve nano boyutlu manyetik örneklerinin yüzey alanı ve porozite özelliklerini belirlemek için Micromeritics Instruments Gemini-2385 (USA) serisi bir volumetrik gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, malzeme karakterizasyonunda önemli bir rol oynar ve materyalin özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur (Esen, 2011). Bu teori, adsorbanın yüzeyine bağlanan gazın miktarını gösteren adsorpsiyon izotermi grafikleriyle birlikte kullanılarak numunenin özelliklerini belirlememize katkı sağlar.

IUPAC tarafından tanımlanan altı farklı adsorpsiyon izotermi tipi, adsorbanın porozitesi hakkında önemli bilgiler sunar. Örneğin, mikroporöz adsorbanlar Tip I izotermi gösterirken, poroz olmayan veya makroporöz adsorbanlar Tip II, III ve VI izotermi sergileyebilirler. Bu izoterm tipleri, numunenin iç yapısını ve özelliklerini değerlendirmemize yardımcı olur.

Buharın adsorban yüzeyine bağlandığı "yoğunlaşma" olayı, özellikle mikroporöz adsorbanlarda daha düşük bir basınçta gerçekleşebilir. Bu basınç farkı, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin dengede olmadığını gösterir ve bu dengesizlik histerizis eğrileri olarak adlandırılır. Histerizis eğrilerinin şekli, numunenin por boyut dağılımı, por geometrisi ve adsorpsiyon kapasitesi gibi özelliklerle ilişkilidir.

IUPAC tarafından yapılan bu sınıflandırma, adsorpsiyon izotermelerini inceleyerek farklı numune özelliklerini anlamamıza ve belirlememize yardımcı olur (Dane ve Lenhard, 2005). Şekil 71'de görüldüğü gibi altı farklı tipe ayrılabilir. Genellikle yüzey kaplaması düşük olduğunda, izoterm bir doğrusal form alır, yani aP şeklinde ifade edilir. Bu bölge, genellikle Henry Kanunu bölgesi olarak anılır.



Şekil 71. (A) Fizisorpsiyon izotermi türleri (B) Histerezis döngülerinin türleri (Lykiema *et al.* 1984)

1.Tip I izoterm, p/p° eksenine göre konkav bir görünüme sahiptir ve a değeri, p/p° — 1 'e yaklaşan bir sınırlayıcı değere ulaşır. Bu tür izoterm, genellikle mikroporöz katılar gibi düşük dış yüzey alanına sahip malzemeler tarafından sergilenir. Örnek olarak, aktif karbonlar, moleküler elek zeolitleri ve bazı poröz oksitler sayılabilir. Bununla birlikte, sınırlayıcı alım mikropor hacmi yerine iç yüzey alanına dayalı olarak belirlenirler.

2.Tersinir Type II izoterm, gözeneksiz veya makrogözenekli bir adsorbant ile elde edilen izoterm tipinin standart biçimini ifade eder. Bu izoterm, kısıtlanmamış tek katman-çok katman adsorpsiyonunu temsil eder. Nokta B, izotermde neredeyse doğrusal olan orta bölümün başladığı yer olarak genellikle kabul edilir ve burası tek katman kaplamasının tamamlandığı ve çok katman adsorpsiyonunun başladığı aşamayı işaret eder.

3.Tersinir Tip III izotermi, tüm aralığı boyunca p/p° ekseninde konvektir ve bu nedenle B Noktası'nı göstermez. Bu tür izotermeler yaygın olmamakla birlikte, nitrojenin polietilen üzerine adsorbe edildiği gibi bazı sistemlerde, hafif eğrilik ve belirsiz bir B Noktası gösteren izotermeler mevcuttur. Bu tür durumlarda, adsorbat-adsorbat etkileşimleri önemli bir rol oynar.

4.Tip IV izotermi karakteristik özellikleri, mezogözeneklerde meydana gelen kapiler kondensasyon ile ilişkilendirilen histerezis döngüsü ve yüksek p/p° aralığında sınırlayıcı alımı içerir. Tip IV izotermi'nin başlangıç kısmı, aynı yüzey alanında noN -poröz bir formdaki verilen adsorbatın aynı yüzey alanında elde edilen Tip II izotermi'nin ilgili kısmını takip ettiği için tek katmanlı-çok katmanlı adsorpsiyona atfedilir. Tip IV izotermi, birçok mezogözenekli endüstriyel adsorban tarafından sergilenir(Limpouchová & Procházka, 2016)..

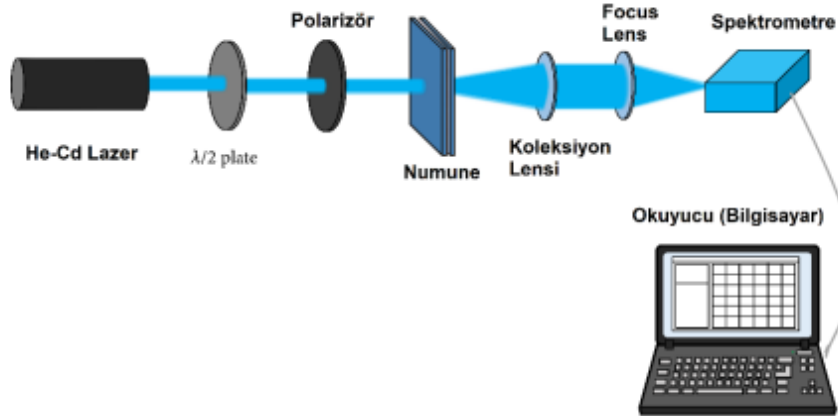
5.Tip V izoterm nadir görülür; adsorbaNadsorbat etkileşimi zayıf olduğu için Tip III izotermi ile ilgilidir, ancak belirli gözenekli adsorbanlarla elde edilir. Bu izoterm, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin zayıf olduğu bir durumu yansıtır. Genellikle, adsorbatın adsorban yüzeyi üzerindeki etkileşimi zayıf olduğunda veya adsorbanın gözenek yapısı çok büyük olduğunda Tip V izotermi gözlemlenir. Bu izotermde, adsorbanın yüzeyine bağlanma, yüzeyin üzerine çok az adsorbatın bağlandığı başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ancak, adsorpsiyon ilerledikçe, adsorbatın yüzeyde daha fazla yer kapladığı ve doyma noktasına yaklaştığı bir dengede yavaşlar. Bu, Tip V izoterminin tipik özelliğidir. Bu tür izoterm, gazların katı yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon davranışını incelemek ve adsorbanların gözenek yapısını anlamak için kullanılır. Gözenekli malzemelerin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek, bu malzemelerin endüstriyel ve laboratuvar uygulamalarında önemlidir.

6.Tip VI izotermin, düzgün bir gözeneksiz yüzeyde adım adım çok katmanlı adsorpsiyona karşılık gelir ve bu adımların keskinliği belirli bir sistem ve sıcaklık koşullarına

bağlı olarak değişir. Bu bağlamda, adım yüksekliği her adsorbe tabaka için tek tabaka kapasitesini ifade eder ve en basit haliyle iki veya üç adsorbe tabaka için nispeten sabit kalır. Tip VI izotermilerin en açıklayıcı örneklerinden biri, argon veya kriptonun sıvı azot sıcaklığı gibi son derece düşük sıcaklıklarda grafitleştirilmiş karbon siyahları üzerine adsorbe edildiğinde görülebilir (Limpouchová & Procházka, 2016).

Fotolüminesans (PL) Spektrofotometre

Yarı iletkenlerin optoelektronik özelliklerini incelemek için yaygın bir araç, fotonun enerjisinin, ilgili orbitaller veya bantlar arasındaki enerji farkının bir yansıması olan yayılan foton enerjisinin kullanılmasıdır. Bu, yarı iletkenlerin doğrudan bant aralığını veya moleküllerdeki HOMO-LUMO aralığını belirleme amacı taşır. Yarı iletkenlerde, nokta kusurları aynı zamanda bant aralığındaki durumları etkiler, bu nedenle fotolüminesans (PL), bant aralığının altında meydana gelen foton enerjileri üzerinde gözlenir. Bu fotolüminesans, farklı kusur tiplerine özgüdür. Örneğin, kuantum noktaları (QDs) için PL spektrumunda mavi kayma gözlemlenebilir. Bu, QDs'in doğrulanması için önemli bir karakterizasyon aracıdır. Sentezlenen parçacıklar QDs ise, uyarıldıklarında elektron emisyonu gözlemlenebilir.



Şekil 72. Fotolüminesans kurulumunun şematik diyagramı

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada azot katkılı karbon kuantum noktaların (*N*-CQDs) sentezi *Rumex crispus* L. bitkisinin basit, ucuz ve çevre dostu bir yöntem olan hidrotermal karbonizasyonu ile gerçekleştirildi. Daha sonra TiO_2 ve ZnO gibi yarı iletkenlerin fotokatalitik performansını iyileştirmek için, bunlarla *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ ZnO heteroeklem katalizörler oluşturuldu. Ayrıca, *N*-CQDs/ TiO_2 katalizörünün bodipy türevi bir boyayla (Bdp) katkılanmasıyla *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörü sentezlenerek katalizörün yine ilaç gideriminde gösterdiği performans değerlendirildi ve muhtemel mekanizma önerildi. Fotokataliz deneyleri UVA ve görünür bölge ışın kaynakları kullanılarak gerçekleştirildi.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal karakterizasyonu XRD, TEM, SEM/EDS, FTIR, XPS, BET azot adsorpsiyon desorpsiyon ve BJH gibi ileri analitik tekniklerle, optik özellikleri ise, UV-vis-NIR spektrofotometre ve fotoluminesans spektrofotometresi kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelendi.

***N*-CQDs, TiO_2 , *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörlerinin Karakterizasyonları**

XRD Analizi

Toz XRD, bir kristal malzemenin faz tanımlaması için sıklıkla kullanılan önemli ve hızlı bir analitik yöntemdir (Sharma *et al.*, 2020). Hazırlanan *N*-CQDs, TiO_2 , *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp örneklerinin kristal yapısı toz XRD analizi ile tanımlandı ve elde edilen XRD difraktogramları Şekil 36'de verildi. Şekil 73'de sentezlenen *N*-CQDs nanopartiküllerinin XRD spektrumunda, $2\theta=22,91^\circ$ 'de gözlenen karakteristik keskin difraksiyon piki, sp^2 hibritleşmiş grafitik karbonun (002) düzlemine karşılık gelmektedir (Atchudan *et al.* 2019; Yuan *et al.* 2016). Bu pik için hesaplanan d mesafesi 0,395 nm olup, grafitik karbonun 002 düzleminin spesifik d aralığı olan 0,32 nm'den biraz daha büyüktür. Bu sonuç, hazırlanan örneğin bulk grafitik karbon olmadığını açıkça göstermektedir. Ara tabaka mesafesindeki değişikliğe, *N*-CQDs nanopartiküllerinin sentezi esnasında hidrotermal reaksiyonlarla yüzey ve kenarlarda daha fazla oksijen içeren grupların ve amin gruplarının oluşumunun sebep olduğu söylenebilir (He *et al.* 2018; Yuan *et al.* 2016). $2\theta=26,75^\circ$ ve $27,93^\circ$ değerlerinde gözlenen iki pik, grafen ve grafen oksit yapılarına atfedilebilir (Jiang ve diğerleri, 2015). *N*-CQDs için $2\theta=30,3^\circ$ 'deki (200) düzlemine ait difraksiyon pikinin düzensiz grafit benzeri yapılardan kaynaklandığı söylenebilir (Shen *et al.* 2022).Yine, *N*-CQDs yapısındaki düzensiz grafit benzeri yapılardan kaynaklanan iki dikkate değer pik $2\theta = 32,6^\circ$ ve $32,68^\circ$ 'de ortaya

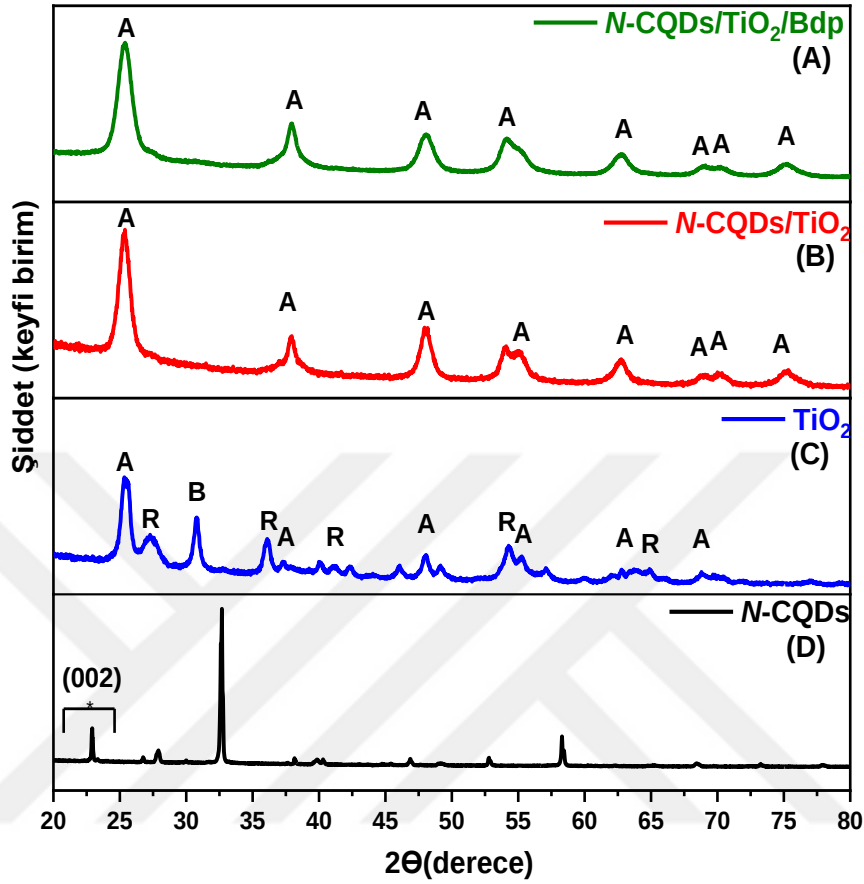
çıkıştır (Hamid Abd and Adnan Ibrahim, 2022). Sırasıyla (100) ve (103) kristal düzlemlerine karşılık gelen ve $2\theta = 40,38^\circ$ ve $58,29^\circ$ 'da yer alan piklerden ilki grafitik sp^2 karbon kümelerinin varlığını gösterirken (Wang *et al.* 2021), ikinci pik sp^3 hibritleşmiş elmas benzeri karbon yapısını göstermektedir (Architha *et al.* 2021). Elde edilen sonuçlar, hindistan cevizi kabuğundan hidrotermal yöntemle CQDs sentezleyen Chauhan ve grubunun çalışmaları (Chauhan *et al.* 2020) ve polimer ve organik çözücü kullanarak immersiyon yöntemiyle CQDs sentezleyen Das ve grubunun (Das *et al.* 2022) yaptığı çalışmaların sonuçlarıyla uyum içindedir. Şekil 73'de TiO_2 için elde edilen XRD difraktogramında; $2\theta = 25,3^\circ, 37,36^\circ, 48,03^\circ, 55,19^\circ, 62,78^\circ$ ve $68,94^\circ$ de görülen pikler, sırasıyla anataz fazının (101), (103), (200), (105), (204) ve (116) yansıma düzlemlerini gösterirken (JCPDS 21-1272) (Kılıç *et al.*, 2021), yine aynı difraktogramda $2\theta = 27,27^\circ, 36,15^\circ, 41,43^\circ, 54,38^\circ$ ve $64,06^\circ$ 'de gözlenen pikler sırasıyla rutil fazının (110), (101), (111), (211) ve (002) kristal düzlemlerine (JCPDS Kart No: 21-1276) (Joni *et al.* 2018) ve $2\theta = 30,78^\circ$ 'deki pik brokit fazının 111 düzlemine (JCPDS no. 84-1750) karşılık gelmektedir (Johari *et al.* 2019) *N*-CQDs nanopartiküllerinin TiO_2 ile kombinlenmesiyle elde edilen *N*-CQDs/ TiO_2 ' ye ait XRD difraktogramında $2\theta = 25,32^\circ, 38,01^\circ, 48,01^\circ, 54,17^\circ, 62,79^\circ, 68,84^\circ, 70,25^\circ$ ve $75,04^\circ$ 'de gözlenen pikler, nanokompozit yapısında rutil fazının olmadığını ve katalizör yapısındaki TiO_2 'nin yalnızca anataz fazından meydana geldiğini ortaya koyan piklerdir. Aynı durum *N*-CQDs/ TiO_2 nanokompozitine Bdp boyasının eklenmesinden sonra elde edilen *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompoziti için de $2\theta = 25,35^\circ, 37,95^\circ, 48,00^\circ, 53,89^\circ, 54,11^\circ, 62,78^\circ, 69,09^\circ, 70,07^\circ$ ve $75,39^\circ$ 'de ortaya çıkan anataz fazına ait piklerle gözlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezledikleri TiO_2 'i grafenle kombinleyen Alamelu ve arkadaşları da (Alamelu *et al.* 2018) benzer şekilde, saf TiO_2 'nin yapısında anataz ve rutil fazlarının varlığını, grafenle katkılama sonrasında sonra rutil fazının kaybolduğunu, yalnızca anataz fazının var olduğunu belirlemişlerdir. *N*-CQDs nanopartiküllerinin TiO_2 ve *N*-CQDs/Bdp yapısına girişiyle rutil fazının ortadan kalkması, nanokompozit yapısına dahil olan karbon içeriğinin rutil fazının oluşumunu engelleyerek kristal faz dönüşümünü etkilemesine atfedilebilir (Oseghe and Ofomaja, 2018). Öte yandan, *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin XRD difraktogramında, *N*-CQDs'e ait piklerin görülmemesi, çok düşük miktarda *N*-CQDs, TiO_2 yüzeyinde çok iyi *N*-CQDs dağılımı veya TiO_2 'ye göre daha az kristalleşme gibi durumlarla açıklanabilir (Genc *et al.* 2020).

Debye Scherrer denklemi kullanılarak saf TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp yapısındaki TiO_2 'nin ortalama kristal boyutu, 101 kristal düzlemi için hesaplandı.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (27)$$

Burada;

D, ortalama kristal boyutunu gösterir. K, sabit bir değer (0,89) ve λ , CuK α radyasyonunun dalga boyunu ifade eder (0,154056 nm). β , (101) kristal düzlemini gösteren pik için yarı maksimumdaki genişliği temsil eder. θ , kırınım açısı ölçüsüdür.



Şekil 74. A) *N*-CQDs/TiO₂/Bdp, B) *N*-CQDs/TiO₂, C) TiO₂ ve D) *N*-CQDs  rneklerinin XRD difraktogramı

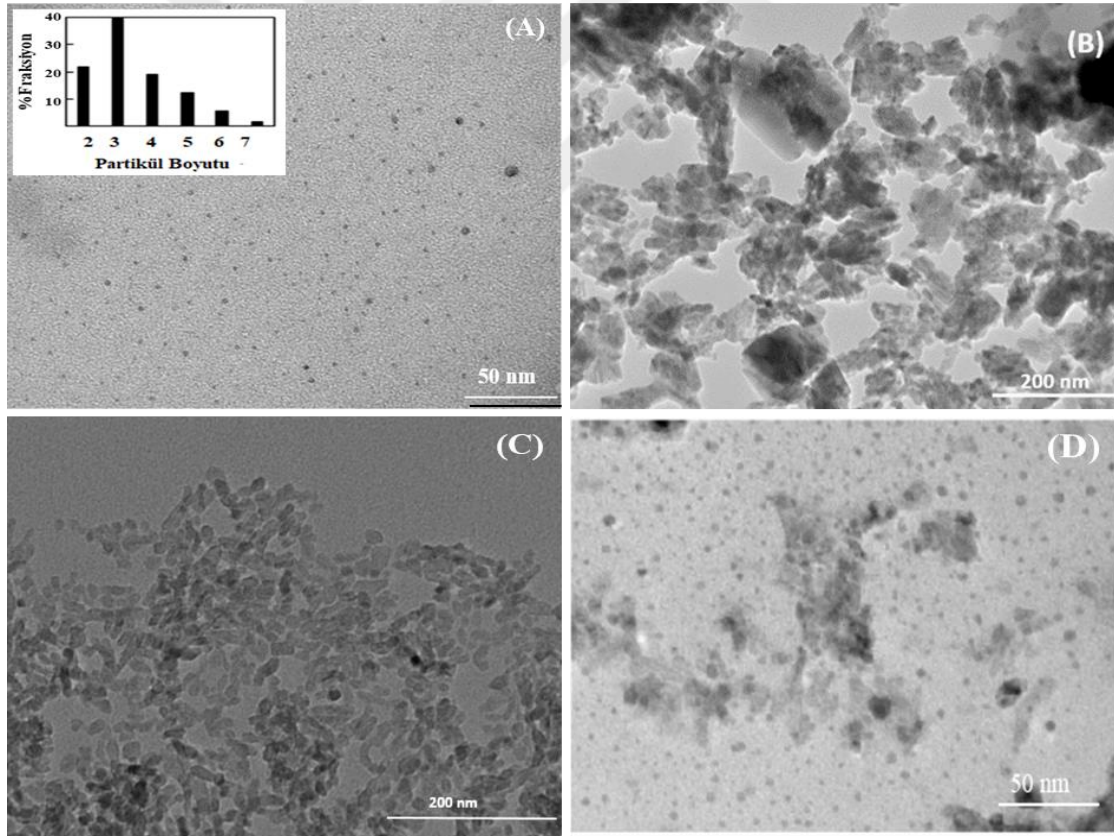
Ortalama kristal boyutu TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörleri için sırasıyla $2\theta=25,30^\circ$, $25,32^\circ$ ve $25,35^\circ$ 'de yer alan piklerden yararlanarak saf TiO₂ için 15,16 nm ve *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozit, için 10,38 nm ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü için 9,7 nm olarak belirlendi. TiO₂ 'in 110 düzlemine karşılık gelen $2\theta=27,27^\circ$ 'deki pik için aynı yoldan hesaplanan ortalama kristal boyutu 11,43 nm olarak bulundu. TiO₂ 'nin tetragonal anataz fazına karşılık gelen 101 kristal düzlemi için tabakalar arası mesafe (d-mesafesi) Bragg bağıntısından yararlanarak hesaplandı ve her üç bileşik için de literatür değerleriyle uyumlu şekilde 0,36 nm olarak bulundu(Liu *et al.* 2009)

TEM ve SEM/EDS Analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri, geçirimli elektron mikroskobu

(TEM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelendi. Ayrıca bu örneklerin EDS analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 37 ve Şekil 38’de verildi.

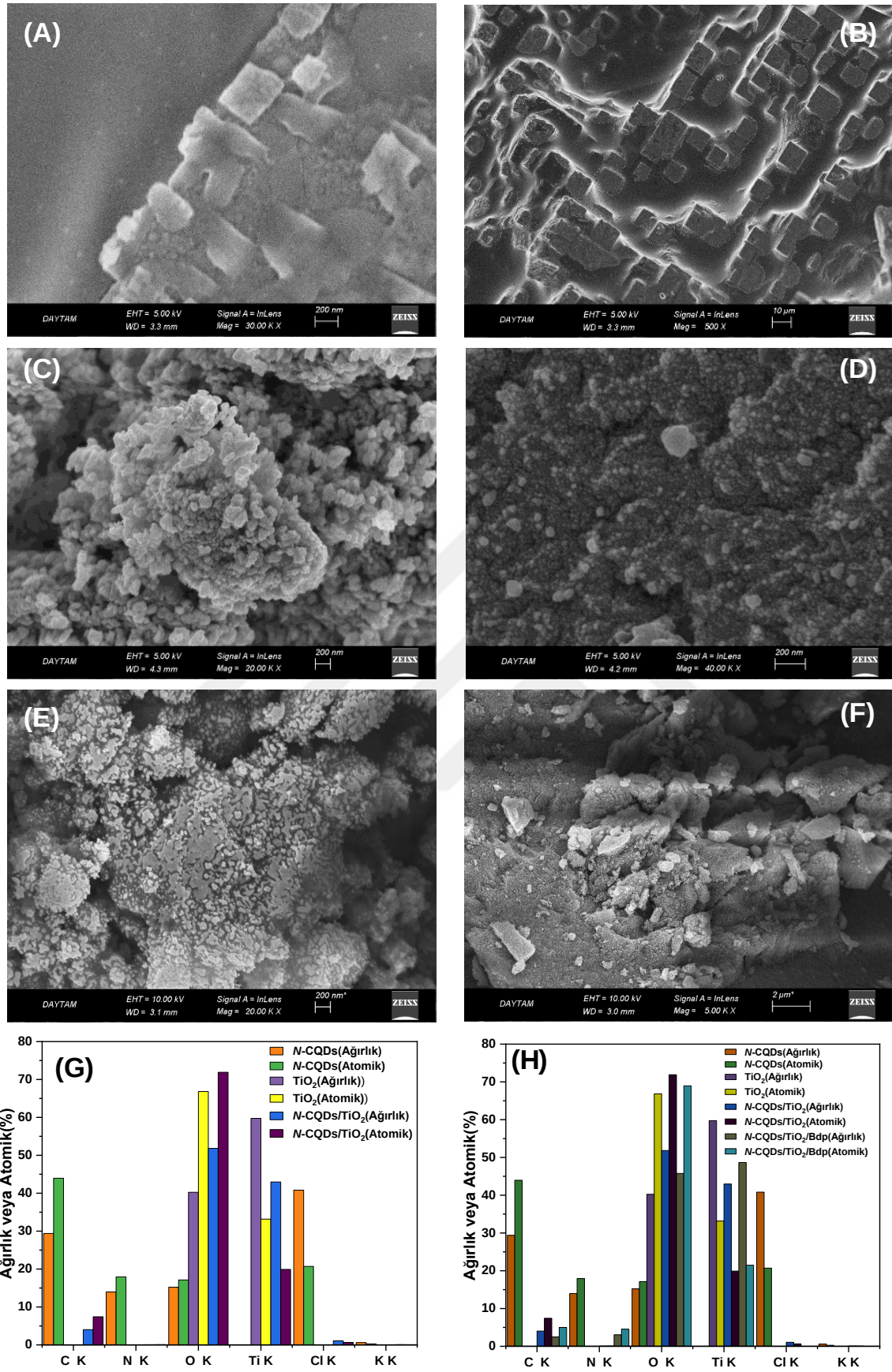
Şekil 3, N-CQDs, TiO₂, N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂/Bdp nanokompozitlerinin temsili TEM görüntülerini göstermektedir. N-CQDs nanopartikülleri için elde edilen TEM görüntüsünden (Şekil 75A) anlaşıldığı üzere, bu partiküllerin *Rumex crispus* L. bitkisinden uygulanan yöntemle başarıyla sentezlendiği görülmektedir. Bu partiküllerin ortalama boyutu yaklaşık 3 nm’dir ve neredeyse homojen bir boyut dağılımına sahiptir. TiO₂’in TEM görüntüsünün yer aldığı Şekil 39B’de, XRD analizinden elde edilen kristal boyutu sonuçlarıyla uyumlu olarak TiO₂ nanopartiküllerinin olduğu görülmektedir. N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin TEM görüntüsünde (Şekil 40C), N-CQDs nanopartiküllerinin ortalama tanecik boyutu yaklaşık 10 nm olan TiO₂ nanoparçacıklarının yüzeyinde iyi bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Şekil 41D’deki N-CQDs/TiO₂/Bdp nanokompozitine ait TEM görüntüsü incelendiğinde benzer görüntülerin olduğu, ancak bodipy boyanın eklenmesi sonucunda, TiO₂ nanopartikül boyutunun boyasız duruma göre azaldığı dikkat çekmektedir.



Şekil 75. Sentezlenen N-CQDs (A) , TiO₂ (B), N-CQDs/TiO₂ (C) ve N-CQDs/TiO₂/Bdp (D) nanokatalizörünün temsili TEM görüntüsü

N-CQDs, TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂ örneklerinin yüzey morfolojileri SEM analizi kullanılarak incelendi. Saf N-CQDs için kaydedilen SEM görüntülerine (Şekil 42A ve Şekil 43B) bakıldığında, aglomera olmuş karbon kristal yapılarının ayrı fazlar halinde olduğu

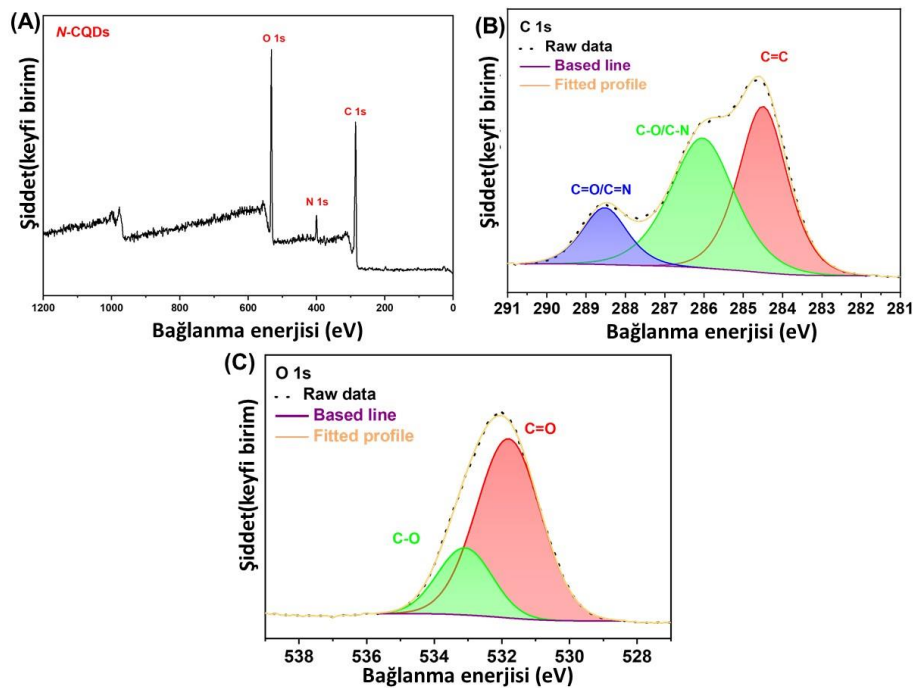
görülmektedir. Şekil 44C’de boyut olarak XRD ve TEM sonuçlarıyla da doğrulandığı gibi yaklaşık 15 nm boyutundaki küresel ve oval şekilli TiO_2 parçacıklarının varlığı görülmektedir. Şekil 45D ve 46E’ de, yapıya *N*-CQDs ve *N*-CQDs/Bdp nanopartiküllerinin girişinden sonra saf TiO_2 nanoparçacıklarının şekillerinin değişmediği ancak boyutlarının küçüldüğü anlaşılmaktadır. *N*-CQDs nanopartiküllerinin yaklaşık 10 nm boyutundaki TiO_2 yüzeyinde dispers oldukları gözlenmekte ve her iki kompozitin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini anlaşılmaktadır. *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitinin SEM görüntüsünün *N*-CQDs/ TiO_2 ’ ninkinden farklı olarak partiküllerin yüzeyinin boya ile kaplanmış olduğu açıkça görülmektedir. EDS analiz sonuçları Şekil 47G ve 48H’de verilmiştir. Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi, TiO_2 ağırlık olarak sırasıyla %40,24 ve %59,76 oranında O ve Ti içermektedir. *N*-CQDs/ TiO_2 nanokompozitinin C, O, Ti ve N içeriği yine ağırlık olarak sırasıyla, %4,02, %51,84, %42,97 ve %0,05 şeklinde, *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitinde ise aynı sırayla ağırlık olarak %2,50, %45,78 ve %48,67 ve %3,05 şeklindedir. *N*-CQDs nanopartiküllerinin TiO_2 ve TiO_2 /Bdp ile kombinlenmesinden sonra nanokompozit yapısındaki Ti içeriğinin azalması, TiO_2 ’deki Ti atomlarının *N*-CQDs partikülleri ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiğini ortaya koymaktadır. *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin C,N,O ve Ti elementlerini içermesi kompozitlerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 76. N-CQDs (A,B), saf TiO₂ (C), N-CQDs/TiO₂ (D), N-CQDs/TiO₂/Bdp (E,F) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ve bu örneklerin karşılık gelen EDS sonuçları (G,H)

XPS Analizi

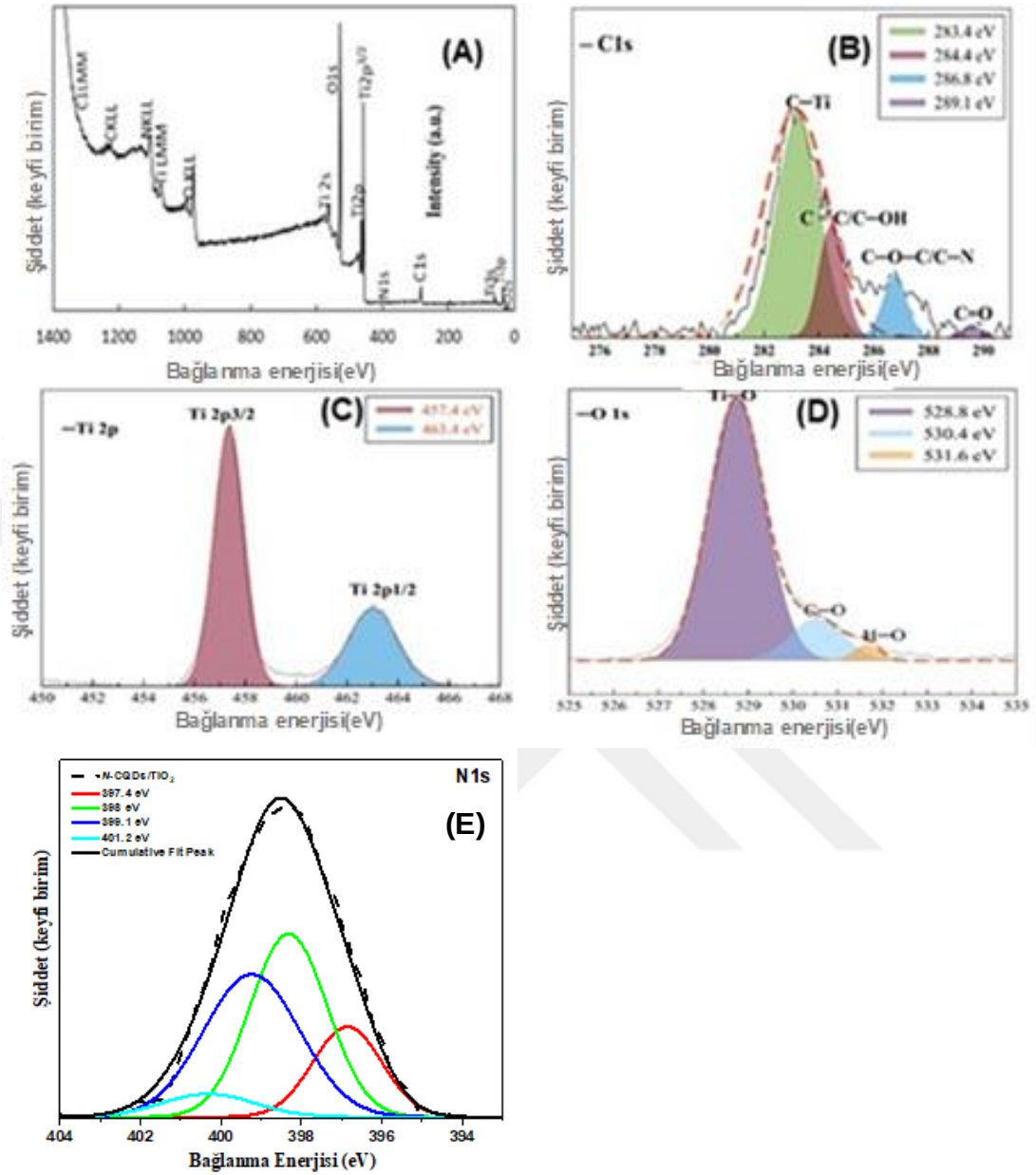
Sentezlenen örneklerin kimyasal bileşimini ve elementler arasındaki etkileşim durumlarını belirlemek için XPS analizi yapıldı. Şekil 49’de *N*-CQDs için elde edilen genel XPS spektrumu ve yüksek çözünürlüklü C1s, O1s XPS spektrumları verildi. Şekil 50 (A)’daki genel tarama spektrumundan görüldüğü gibi, sıfır boyutlu *N*-CQDs nanopartikülleri yapısında olması beklenen C1s, N1s ve O1s atomlarını içermektedir. Yüksek çözünürlüklü C1s XPS spektrumunda (Şekil 51B); 288,5, 286,0 ve 284,5 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen C=O/C=N, C-O/C-N ve C=C piklerinin varlığı görülmektedir (Zhao *et al.* 2021). O1s XPS spektrumunda ise 531,8 eV’da C=O ve 533,1 eV’da C-O bağlarını gösteren iki pik gözlemlendi (Zhao *et al.* 2021) (Şekil 52C).



Şekil 77. (A) *N*-CQDs’in XPS survey spektrumu **(B)** Yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumu **(C)** Yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumu

N-CQDs/TiO₂ nanokompoziti için kaydedilen genel ve yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 53’de verildi. XPS genel spektrumundan (Şekil 54A), *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin %17,65C, %1,86 N, %59,21 O ve %21,27 Ti elementlerinden oluştuğu tahmin edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü C1s XPS spektrumu (Şekil 55B) 283,4, 284,4, 286,8 ve 289 eV bağlanma enerjilerinde dört tipik asimetric pik içermektedir. Pikler sırasıyla C-Ti, C-C (grafit)/C-OH, C-O-C/C-N ve O=C-O bağlarıyla ilişkilidir (Shen *et al.* 2022). Bu sonuçlar, *N*-CQDs nanopartiküllerindeki karbon atomlarının bazı kafes titanyum atomlarının yerine geçerek Ti-O-C yapısı oluşturduğunu düşündürmekte ve HRTEM ve FTIR sonuçlarıyla uyumlu

olarak N-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂ yapısına dahil olduğunu ortaya koymaktadır (Hassan *et al.* 2014).

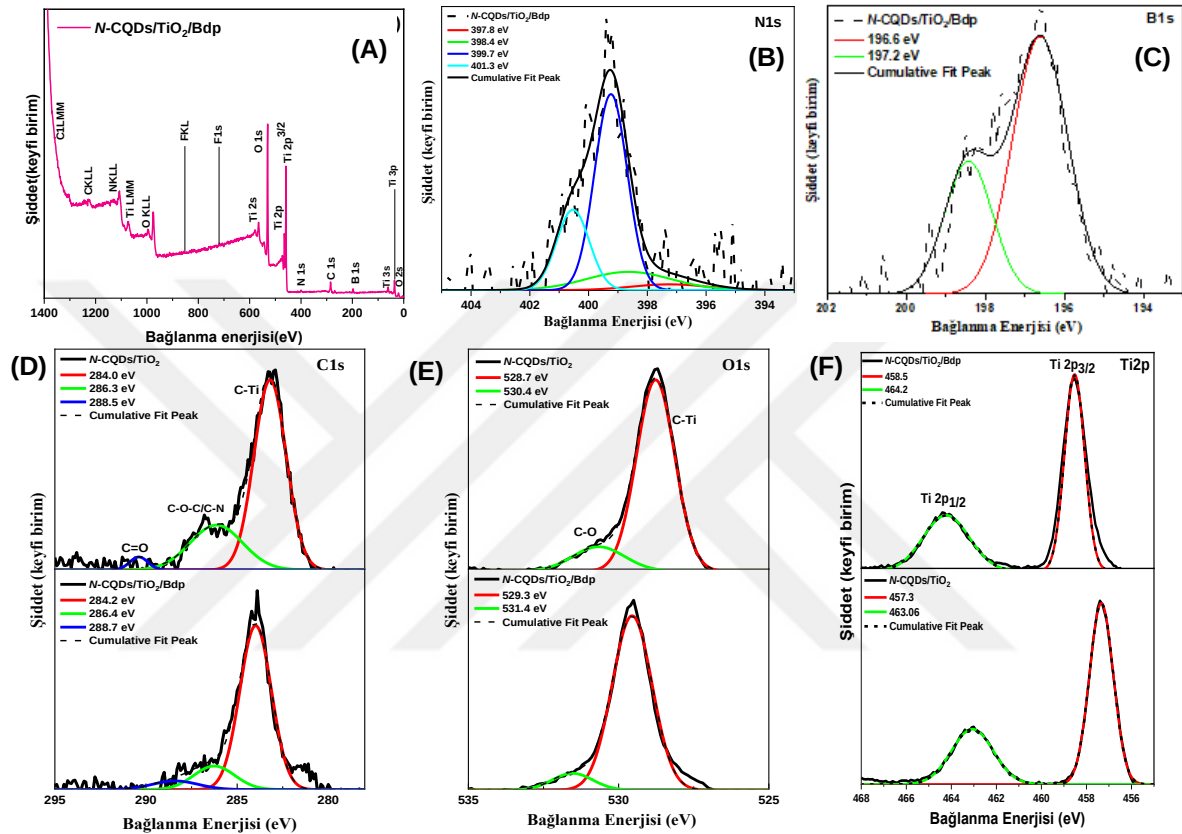


Şekil 78. N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin (A) genel XPS spektrumu ve C 1s(B), Ti 2p(C), O 1s(D) ve N 1s (E) için kaydedilen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Yüksek çözünürlüklü Ti 2p spektrumunda (Şekil 56C), Ti 2p_{3/2} için 457,4 eV'ta ve Ti 2p_{1/2} için 463,4 eV'ta yerleşmiş iki pik mevcuttur. İki pikin bağlanma enerjileri arasındaki 5,7 eV fark, titanyumun +4 oksidasyon basamağını (Ti⁴⁺) doğrulamaktadır (Liu *et al.* 2002; Shen *et al.* 2022). O 1s için kaydedilen çekirdek spektrumunda (Şekil 57D), 528,7 eV'deki pik Ti-O bağının, 530,4 eV'taki pik C-O bağının ve 531,6 eV pozisyonuna yerleşen pik ise H-O bağının varlığına atfedilebilir (Sharma *et al.* 2020). N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin yüksek çözünürlüklü N 1s spektrumunda (Şekil 58E) 397,4, 398, 399,1 ve 401,2 eV'da yerleşen pikler

sırasıyla C-N, C=N-C, N-(C)₃ ve C-N-H gruplarının varlığına işaret etmektedir Chen *et al.* 2021; Gong *et al.* 2022).

Sentezlenen N-CQDs/TiO₂/Bdp nanokompoziti için elde edilen genel tarama spektrumu ve yüksek çözünürlüklü element spektrumları Şekil 59’da yer almaktadır.



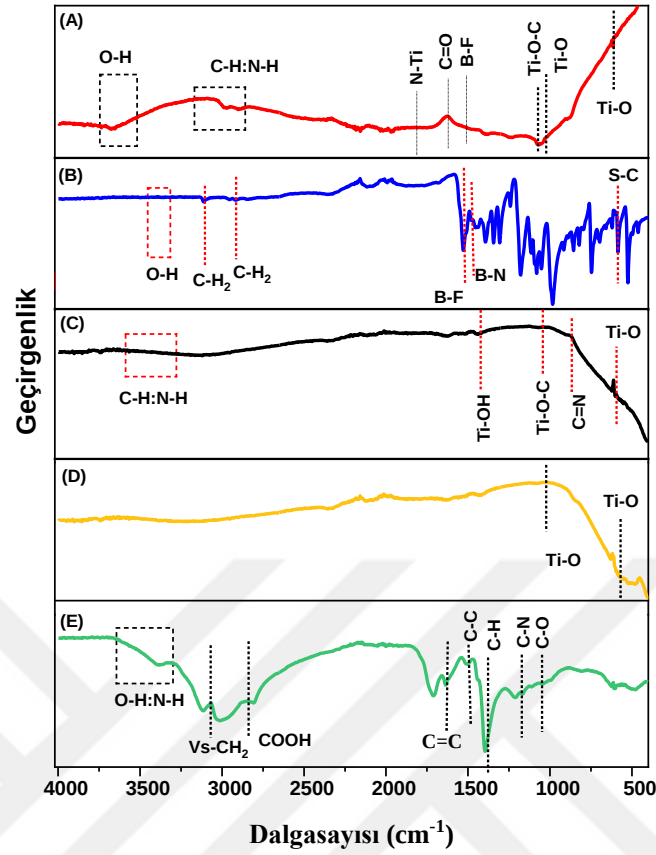
Şekil 79. N-CQDs/TiO₂/Bdp’in genel tarama spektrumu(A), N1s (B), B1s (C), C1s (D), O1s (E) ve Ti2p (F) spektrumları

N-CQDs/TiO₂/Bdp için elde edilen genel XPS spektrumundan(Şekil 60A) kompozitin %54,16 O, %15,53 C, %0,83 N, %19,86 Ti ve %9,6 B içerdiği belirlenmiştir. Yapıda C, N, Ti, ve B elementlerinin varlığı nanokompozitin oluştuğunu göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü O1s spektrumunda 528.7 eV ve 530.4 eV değerlerinde görülen pikler sırasıyla C-O ve H-O bağlarına karşılık gelmektedir. C1s’e ait çekirdek spektrumunda 284,2 eV, 286,4 eV ve 288, 7eV ‘da yerleşen pikler sırasıyla C-Ti, C-C/C-OH ve C=O bağlarını göstermektedir (Li *et al.* 2005). Ti2p’ de 458,6 eV ve 464,2 eV ‘de iki pik gözlenmiştir. Bu pikler Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} bağlarını ifade etmektedir ve yapıda Ti-O-C bağlarının olduğunu ifade etmektedir. Bağlanma enerjilerinde meydana gelen kaymalar eklenen Bdp in katkısı ile açıklanabilir. N1s e spektrumunda

ait 398,1 eV 398,4 eV 399,7 eV ve 401,3 eV olmak üzere dört pik gözlemlendi. Bunlar sırasıyla C-N, C=N-C, N-(C)₃, C-N-H bağlarını ifade etmektedir (Stucchi *et al.* 2018). F1s 'e ait spektrum incelendiğinde 690 eV ve 670 eV' aralığında F pikleri görülmektedir. Bu pikler C-F bağlarına karşılık gelmektedir ve modifikasyondan sonra, kovalent C-F bağlarının bazı kısımlarının yarı iyonik olanlara dönüştüğünü ifade etmektedir (Dai *et al.* 2014). B1s yapısı incelendiğinde 191 eV ve 197 eV' aralığında B pikleri görülmektedir (Akpınar *et al.* 2021).

FT-IR Analizi

Saf N-CQDs, saf TiO₂, N-CQDs/TiO₂, saf Bdp ve N-CQDs/TiO₂/Bdp örneklerinin yüzey fonksiyon grupları FTIR analizi ile incelendi. Elde edilen spektrumlar Şekil 80'de verildi. N-CQDs'e ait FTIR spektrumunda (Şekil 80E), 3627-3300 cm⁻¹ arasındaki geniş pik hem -OH hem de -NH gerilim titreşimlerine karşılık gelir. 598, 1101, 1170, 1390, 1506, 1631, 1702, 2806, 3002 ve 3357 cm⁻¹ deki absorpsiyon bantları sırasıyla S-C bükülme, C-O gerilim, C-N bükülme, C-H bükülme, C-C bükülme, C=C gerilim, COOH gerilim, C-H₂ simetrik gerilim, C-H₂ asimetrik gerilim ve N-H gerilim titreşimlerine atfedilebilir. Bu çok sayıda amin, hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarını içeren N-CQDs'in sudaki yüksek çözünürlüğünü ve diğer bileşiklerle reaksiyona girme yeteneğini açıklar (Rani *et al.* 2021; Sargin *et al.* 2019; Venkateswarlu *et al.* 2018). TiO₂'nin FT-IR spektrumunda 400-600 cm⁻¹ arasındaki piklerin TiO₂'nin Ti-O gerilim bandı titreşimlerine atfedildiği söylenebilir (Sharma *et al.* 2020). TiO₂'nin FTIR spektrumunda 1027 cm⁻¹'de Ti-O titreşiminden kaynaklanan pikin N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinde 1045 cm⁻¹'de görülmesi Ti-O-C bağlarının oluştuğunu ve oluşan bu bağla N-CQDs ile TiO₂ arasında etkin bir köprü kurulduğu anlaşılmaktadır (Hao *et al.* 2023). Yine, TiO₂'nin FT-IR spektrumunda 584,37 cm⁻¹ de Ti-O titreşiminden kaynaklanan pikin N-CQDs/TiO₂'ye ait FTIR spektrumunda 611,37 cm⁻¹ ye kayması, karbonlu grupların TiO₂'nin yüzeyine giriş yaptığını açıkça göstermekte ve N-CQDs/TiO₂ nanokompozitin oluşumunu doğrulamaktadır.



Şekil 80. *N*-CQDs/TiO₂/Bdp (A), saf Bdp (B), *N*-CQDs/TiO₂(C), saf TiO₂ (D) ve *N*-CQDs(E) nanokompozitlerinin örneklerin FTIR spektrumları

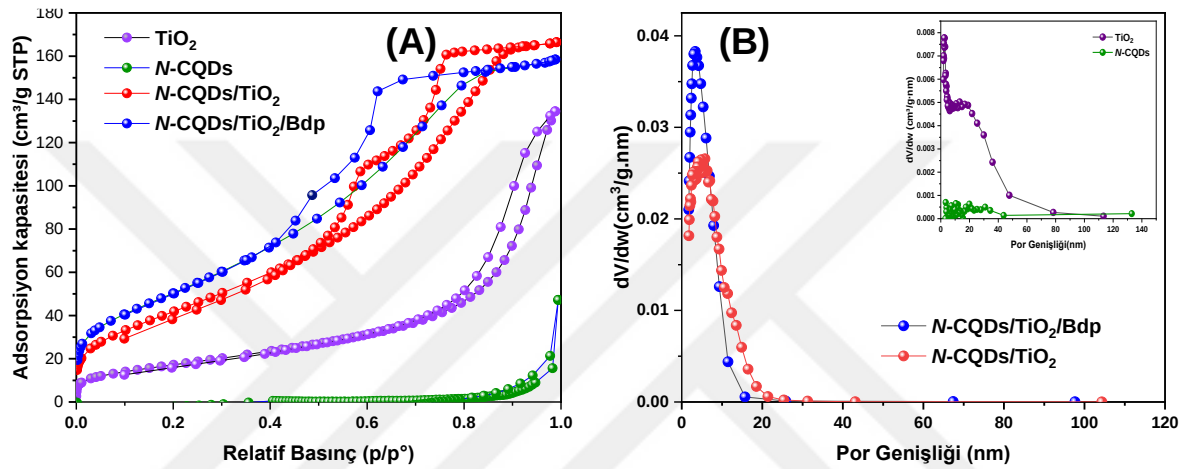
Bdp'e ait FTIR spektrumunda (Şekil 61 (B)), 3391,74 cm⁻¹ arasındaki geniş pik -OH gerilim titreşimine karşılık gelir. 2906, 2943, 1509, 1470,deki absorpsiyon bantları sırasıyla C-H₂ simetrik gerilim,-C-H₂ asimetrik gerilim B-F ve B-N titreşimlerine atfedilebilir(Sargin *et al.* 2019; Venkateswarlu *et al.* 2018; Bilgic and Cimen, 2020). *N*-CQDs/TiO₂/Bdp nanokompozitinin FTIR spektrum analizi (Şekil 80 (A)), çeşitli bağ ve grupların belirgin özelliklerini ortaya koymaktadır. Aromatik halkadaki C-H bağları, 2963 cm⁻¹ civarında gerilme titreşimi ile belirginleşirken, alifatik C-H gerilme titreşimleri zayıf pikler olarak 2874 cm⁻¹ civarında gözlemlenmiştir. Bdp'in FT-IR spektrumunda 1509,57 cm⁻¹'de gözlenen B-F titreşiminden kaynaklanan pikin, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp nanokompozitinde 1530,38 cm⁻¹'ye kayması, *N*-CQDs/TiO₂ ile Bdp etkileşimini açıkça göstermekte ve nanokompozitin oluşumunu doğrulamaktadır (Bilgic and Cimen, 2020). *N*-CQDs/TiO₂/Bdp'e ait FTIR spektrumunda 3649,7 cm⁻¹ arasındaki geniş pik, -OH gruplarının varlığını belirtirken; 1054 cm⁻¹'deki pik ise Ti-O-C titreşimine işaret etmektedir (Hao *et al.* 2023). TiO₂'nin FT-IR spektrumunda 992,57 cm⁻¹'de gözlemlenen Ti-O titreşim pikinin, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp'e ait FTIR spektrumunda 1032,41 cm⁻¹'e kayması, karbonlu grupların ve Bdp'in TiO₂'nin yüzeyine etkileşimde

bulunduğunu açıkça göstermektedir. Bu durum, karbonlu grupların ve Bdp'in TiO_2 yüzeyine entegre olduğunu gösteren bir değişiklik olarak yorumlanabilir (Zhou *et al.* 2019). Piridin grubu, titanyum oksidin bir bağlantı noktası olarak işlev gören bir yapıdır ve Bdp'nin FT-IR spektrumunda 1650 cm^{-1} 'de gözlenen ve amit grubundan kaynaklı pikin Bdp'nin N -CQDs/ TiO_2 kompoziti yüzeyine adsorpsiyonundan sonra 1655 cm^{-1} 'e kayması, piridin grupları ile TiO_2 arasındaki etkileşimi ortaya koymaktadır (Zhang *et al.* 2015). Gözlenen pikler, titanyum oksidin Lewis asidi tipindeki koordinasyon bağına içeren adsorpsiyonuna atfedilebilir (Parry *et al.* 1963). Bu durum, piridil grubunun, azot atomu aracılığıyla TiO_2 üzerindeki metal ile N -Ti koordinat tipi bir bağ yoluyla adsorbe edildiği anlamına gelir.

BET Analizi

Sentezlenen N -CQDs, TiO_2 , N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin tekstural (yapısal) özellikleri ve por-boyut dağılımlarının fotokatalitik degradasyondaki etkisini ortaya koymak amacıyla, örneklerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınarak yapısal özellikleri incelendi. Örneklerin yüzey alanları BET (Brunauer- Emmett-Teller) yöntemiyle, gözenek-boyut dağılımları ise izotermi desorpsiyon kolundan yararlanarak BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemiyle belirlendi. Sonuçlar Şekil 81'de grafik halinde verildi ve gözeneklilik özellikleri Tablo 14'de özetlendi. Tablo 14 ve Şekil 62B' de verilen sonuçlardan örneklerin mezogözenek karakterde olduğu anlaşıldı. Şekil 81A'da verilen BET izotermi N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin H2 histerezis veren Tip IV izoterm sergilediği söylenebilir. H2 histerezis tipi, nispeten geniş boyunlu mükrekpe şişesi şeklinde mezogözenek içeren malzemelerde gözlenen histerezis türüdür (Sargin *et al.*, 2019). TiO_2 ve N -CQDs'in izoterm eğrileri (Şekil 81A) nispeten yüksek basınçlarda H3 tipi histerezise sahip Tip IV izoterm verdiği görülmektedir. Bu histerezis tipi örneklerin çok sayıda yarık şeklinde mezogözenek içerdiğini ortaya koymaktadır (Yu *et al.*, 2021). N -CQDs'in izoterm eğrisinin (Şekil 81A) muhtemelen parçacıkların agregasyonundan dolayı bazı mezogözeneklerin varlığının işareti olan çok küçük bir histerezis sergilediği görülmektedir (Ma *et al.* 2020). N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanonokompozitlerinin p/p^0 büküm noktasının, N -CQDs' e kıyasla daha düşük bağıl basınçlara kayması, N -CQDs ile TiO_2 ve TiO_2 /Bdp'in kombinlenmesinin bir sonucu olarak gözenek boyutunun azaldığını göstermektedir (Idris *et al.* 2018). Bu sonucu, Tablo 14'deki veriler ve Şekil 81B'deki grafik de desteklemektedir. Tablo 14'e bakıldığında N -CQDs, TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin BET yüzey alanları sırasıyla 0,18, 64,23, 161,12 ve $193,12\text{ m}^2/\text{g}$ olarak, ortalama gözenek hacimleri ise 0,073, 0,209, 0,262 ve $0,251\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlendiği anlaşılmaktadır. Öte yandan, Tablo 14'de örneklerin ortalama gözenek çapları

incelendiğinde, TiO_2 'nin 11,61 nm'lik gözenek çapının N -CQDs nanopartiküllerinin TiO_2 yapısına girmesiyle oluşan N -CQDs/ TiO_2 nanokompozitinde 5,01 nm' ye, yapıya Bdp bodipy boyasının girmesinden sonra N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitinde ise 4,21 nm'ye azaldığı görüldü. N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin daha büyük yüzey alanı ve daha büyük gözenek hacmi, elde edilen fotokatalizörlerin daha fazla aktif merkezlere sahip olduğunun göstergesidir, bu da ona yüksek fotokatalitik performans gösterme imkanı sağlar. Adsorpsiyon, heterojen oksidasyon reaksiyonlarının ilk adımıdır ve bunu, UVA ışınları altında üretilen reaktif oksidatif türlerle kirleticinin (TC veya SİP) bozunması takip eder (Kılıç *et al.* 2021).



Şekil 81. (A) N -CQDs, TiO_2 , N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitleri için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (B) Aynı örneklerin por-boyut dağılımları

Tablo 14. Sentezlendiği Haliyle Numunelerin Yapısal Özellikleri

Katalizör	BET yüzey alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)	Gözenek hacmi ^b (cm^3/g)
N -CQDs	0,18	38,79	0,073
TiO_2	64,23	11,61	0,209
N -CQDs/ TiO_2	161,12	5,01	0,262
N -CQDs/ TiO_2 /Bdp	193,12	4,21	0,251

^a N_2 adsorpsiyon izotermi kullanılarak BJH (desorpsiyon) yöntemiyle hesaplanmıştır.

^b BJH yöntemi ile elde edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin optik analizi

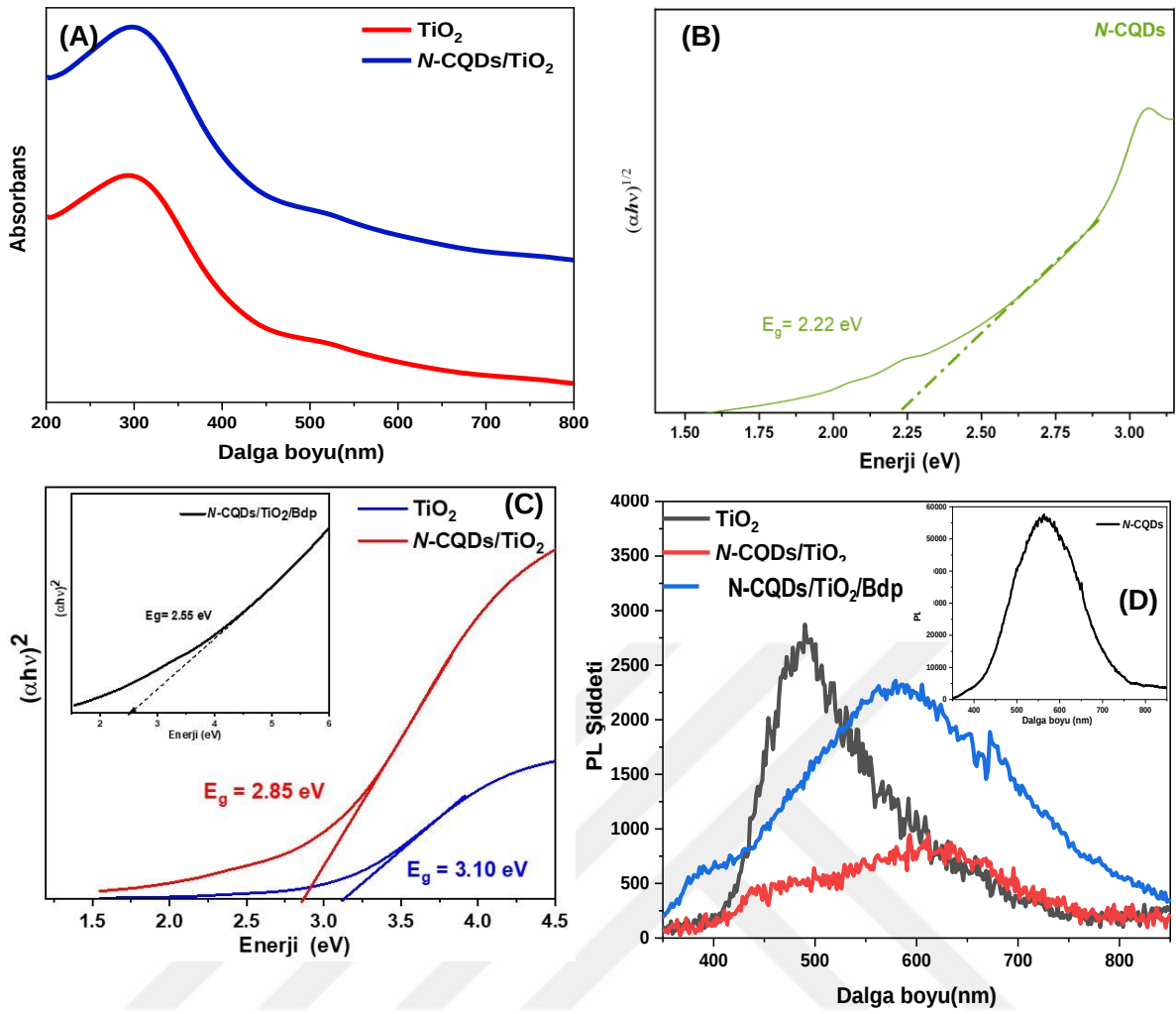
Sentezlenen N -CQDs, TiO_2 , N -CQDs/ TiO_2 ve N -CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin optik özellikleriyle fotokatalitik aktiviteleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için UV-Vis-NIR difüze reflektans spektroskopisi kullanılarak bant boşluk enerjileri belirlendi. Fotolüminesans spektrumları alındı ve sonuçlar Şekil 82 (A-D)'de topluca verildi.

Şekil 82A'dan görüldüğü gibi TiO₂, doğal band boşluk absorpsiyon karakteristiğine uygun olarak yaklaşık 400 nm civarında bir absorpsiyon bandı gösterirken, TiO₂'nin N-CQDs ile birleşmesiyle absorpsiyon köşesi 435 nm'ye kaymıştır. Görünür bölgeye kayan ışık absorpsiyonu TiO₂ ve N-CQDs arasındaki Ti-O-C bağlarından kaynaklanan kimyasal etkileşimlere bağlanabilir (Yu *et al.*, 2014). Şekil 82A'dan anlaşılabileceği üzere, TiO₂'nin absorpsiyon şiddeti UV bölgesinde yüksektir, ancak N-CQDs ile doplama yapıldıktan sonra absorpsiyon bandı kırmızıya kayar ve TiO₂'ye kıyasla UV hem de görünür bölgede çok daha yüksek bir şiddette absorpsiyon gözlenir. Işık absorpsiyonundaki artışın N-CQDs'in foto-duyarlılık özelliğiyle ilişkili olduğu çıkarılabilir (Li *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2015).

TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂/Bdp örneklerinin bant boşluğu enerjisi (E_g) eşitlik 28 ile tahmin edildi (Kılıç *et al.* 2021).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (29)$$

Burada; $h\nu$, fotonun enerjisini (eV) temsil ederken; A, absorpsiyon katsayısını; K, bir sabiti; ve E_g, bant boşluk enerjisini temsil etmektedir. Şekil 82B ve Şekil 82C' de $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin $h\nu$ ye karşı çizilen grafiklerinden, örneklerin E_g değerleri tahmin edildi. N-CQDs, saf TiO₂, N-CQDs/TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂/Bdp nanokompozitlerinin E_g değerleri sırasıyla 2,22, 3,10, 2,85 ve 2,55 eV olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre, saf TiO₂ sadece 400 nm'den daha kısa dalga boylarındaki ışığı absorplayabilirken, N-CQDs ile modifiye edildikten sonra hem UV bölgesinde hem de görünür bölgede daha yüksek bir ışık absorpsiyonu göstermektedir. N-CQDs/TiO₂ fotokatalizörünün gösterdiği bu yüksek fotokatalitik etkinlik için artan ışık absorpsiyonunun bir neden olabileceği düşünülmektedir. Bu sonuçlar, Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarıyla uyumludur (Wang *et al.* 2015). Bu çalışmada, TiO₂-CQDs katalizörü kullanarak RhB'nin hem UV ışını hem de görünür ışık altında fotokatalitik oksidasyonunu inceleyen araştırmacılar, UV ışınları altında RhB'nin hemen hemen tamamının giderildiğini, görünür ışık altında ise yalnızca %76'sının uzaklaştırıldığını gözlemişlerdir.



Şekil 82. Hazırlanan örneklerin (A) UV-vis DRS spektrumları, (B) ve (C) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ Tauc eğrileri ve (D) PL spektrumları

Fotoluminesans spektroskopisi, foto üretilen yük taşıyıcıların (e^-/h^+) davranışları ve bunların rekombinasyon ihtimalleri hakkında fikir edinmek için etkili bir tekniktir. Çünkü PL emisyonu, sinyallerin genellikle elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonu tarafından başlatıldığı durumlarla ilişkilidir. Emisyon şiddeti ne kadar düşükse, e^-/h^+ rekombinasyon ihtimalinin de o kadar düşük olduğu ve dolayısıyla katalizörün fotokatalitik etkinliğinin o kadar yüksek olduğu tahmin edilmektedir (Sharma *et al.* 2020). Şekil 82D, N-CQDs'in, saf TiO_2 'nin, N-CQDs/ TiO_2 ve N-CQDs/ TiO_2 /Bdp nanokompozitlerinin oda sıcaklığında 325 nm dalga boyunda uyarılmasıyla elde edilen PL spektrumunu sergilemektedir. Özellikle, N-CQDs için 563 nm'de güçlü bir PL emisyon spektrumu (içteki grafik) gözlenirken, pik şiddetinin hazırlanan malzemelerin fotokatalitik aktiviteleriyle ve optik karakterleriyle uyumlu olarak TiO_2 , N-CQDs/ TiO_2 sırasına göre hem azaldığı hem de kırmızı bölgeye kaydığı görüldü. N-CQDs/ TiO_2 nanokompozitinin gösterdiği yüksek fotokatalitik aktivite, N-CQDs ile TiO_2 'nin oluşturduğu S-şema heteroeklem yapının foto üretilen yük taşıyıcılarının ayrılmasını teşvik ettiğini ve böylece N-CQDs/ TiO_2 fotokatalizörünün etkinliğinin arttığını

göstermektedir(Venkateswarlu *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2015). *N*-CQDs/TiO₂' ye eklenen fotoduyarlılığı yüksek Bdp bodipy boyası beklendiği gibi *N*-CQDs/TiO₂'nin PL emisyon şiddetini azaltmış, emisyon pikinin maksimum noktası görünür bölgeye kaymış ve oluşan *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir.

***N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp Katalizörleri ile Fotokatalitik İlaç Oksidasyonu**

N-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂ nanofotokatalizörünün fotokatalitik etkinliğinde yaptığı değişimi incelemek amacıyla *N*-CQDs/TiO₂ katalizörü hidrotermal yöntemle hazırlandı. Daha sonra TiO₂'nin fotokatalitik performansını artırmak için *N*-CQDs yanında birde bodipy türevi (Bdp) boya TiO₂'ye katkılanarak *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü yine hidrotermal yöntemle hazırlandı. Hazırlanan katalizörlerle Tetrasiklin (TC) ve Siprofloksasin (SİP) gibi antibiyotik sınıfından ilaçların görünür bölge ve UVA ışınları altındaki fotokatalitik oksidasyon performansları değerlendirildi.

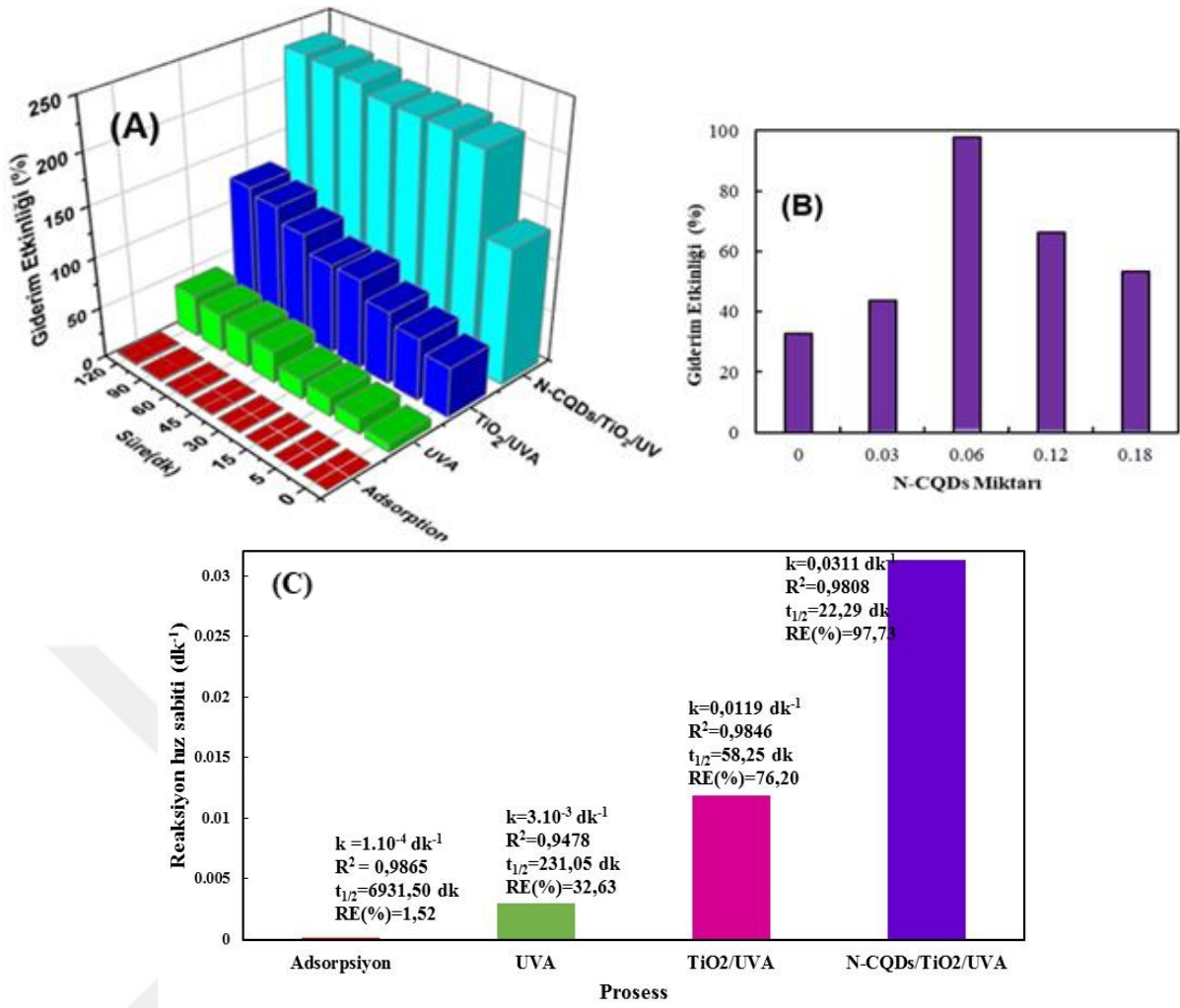
***N*-CQDs/TiO₂ ile yapılan fotokatalitik TC fotooksidasyon deneyleri**

Farklı oksidasyon prosesleriyle TC gideriminin karşılaştırması

TC giderim etkinliği üzerine; adsorpsiyon (*N*-CQDs/TiO₂), fotoliz(UVA), fotokataliz (TiO₂/UVA ve *N*-CQDs/TiO₂/UVA) gibi farklı proseslerin ve *N*-CQDs/TiO₂ katalizörünün içerdiği *N*-CQDs miktarının etkisi daha önceden 10 mg/L TC konsantrasyonu, 0,2 g/L katalizör dozu ve 5,15 pH (doğal pH) olarak belirlenmiş optimum şartlarda, UVA ışınları altında çalışıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 83(A-C)'de topluca verildi. Şekil 83A'dan görüldüğü gibi, UVA ışınının tek başına kullanıldığı durumda (fotoliz) TC giderimi %32,63 olarak gerçekleşti. Düşük giderim etkinliği UVA ışınlarının enerjisinin TC molekülünün bağlarının kırılmasına yetecek düzeyde olmadığını göstermektedir. Oysa UVA ışınlarının TiO₂ katalizörü eşliğinde sisteme gönderilmesi, tek başına fotoliz işleminin kullanımına kıyasla önemli ölçüde TC giderimi (%76,2) ile sonuçlandı. *N*-CQDs/TiO₂'nin katalizör olarak kullanılması durumunda, aynı şartlarda %97,73 oranında TC giderimi, *N*-CQDs nanopartiküllerinin TiO₂'nin UV fotokatalitik aktivitesini artırmada yaptığı pozitif etkiyi ortaya koymaktadır Bu üstün giderim etkinliği, *N*-CQDs nanopartiküllerinin benzersiz foton dönüştürme ve yük transferi özellikleri ile ilişkilendirilebilir (Wang *et al.* 2015; Xu *et al.* 2019). *N*-CQDs'in TiO₂ ile kombinasyonunun bir sonucu olarak TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesindeki artış aşağıda belirtilen sebeplere dayandırılabilir. 1) İlk olarak, *N*-CQDs nanopartiküllerinin konjuge π -bağlarıyla ışığı doğrudan absorbe etmesi: *N*-CQDs hem UV hem de görünür ışık aralığındaki ışığı çok iyi absorbe eder ve absorbe ettiği uzun dalga boylu ışınları daha yüksek enerjili kısa dalga boylu ışınlara dönüştürür. Bu yüksek enerjili fotonlar TiO₂'yi daha etkin bir şekilde aktive edecek ve TiO₂

fotokatalizörünün foto aktivitesinin artmasına yardımcı olacaktır (Wang *et al.* 2015). 2) Oluşan heteroeklem yapıda düşük bant boşluk enerjisine sahip geçiş hallerinin oluşumu(Xu *et al.* 2023), 3)XPS ve FT-IR analizleriyle de ortaya koyulduğu gibi, TiO₂ ile N-CQDs nanopartikülleri arasında oluşan Ti-O-C bağları, iki molekül arasındaki yük transferini kolaylaştırır ve e⁻/h⁺ rekombinasyonunu önler (Zhang *et al.*2013).

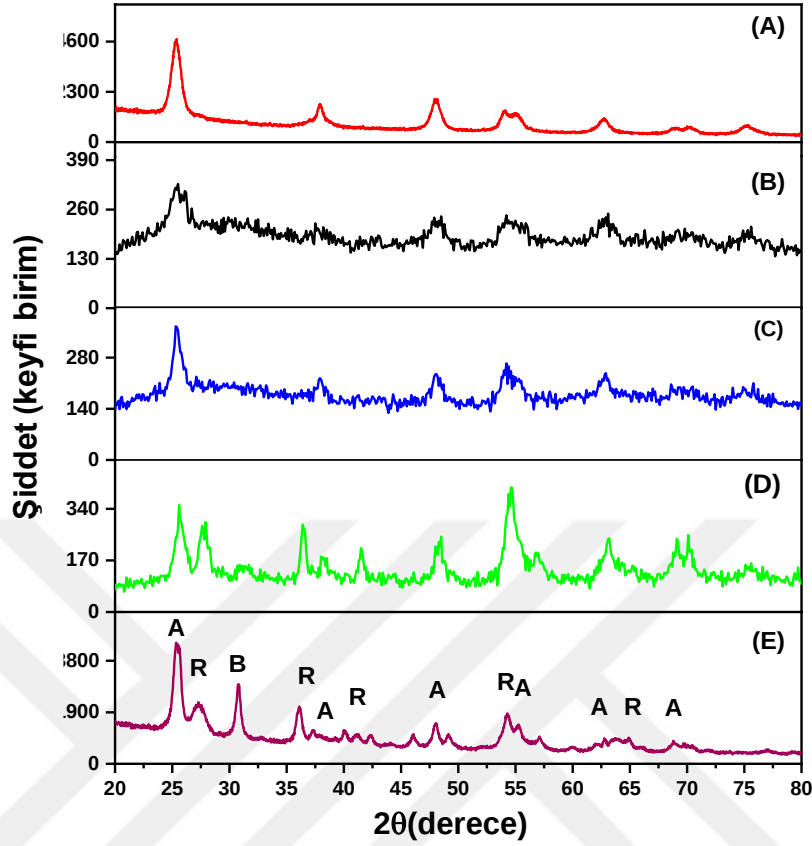
Sentezlenen N-CQDs/TiO₂ katalizörünün içermiş olduğu karbon ve azot miktarı, katalizörün fotokatalitik aktivitesinde önemli bir role sahip olduğu literatürden bilinmektedir (Hao *et al.*2023). Bu nedenle, N-CQDs/TiO₂ katalizörünün içermiş olduğu N-CQDs miktarının TC giderimindeki etkisi incelendi. Katalizördeki TiO₂ miktarı sabit tutulurken eklenen N-CQDs miktarı 0, 0,03, 0,06, 0,12 ve 0,18 g olarak değiştirildi ve sonuçlar Şekil 83B'de verildi. Şekil 83B'den görüldüğü gibi, N-CQDs miktarını 0,03 g'dan 0,06 g'a artmasıyla, muhtemelen yüksek ışık absorpsiyonu ve foto-üretmiş elektron-boşluk çiftlerinin iyileşen ayrılma etkinliği nedeniyle katalizörün fotokatalitik TC giderim performansı %43.85'ten %97.73'e yükseldi. N-CQDs miktarı 0,06 g'dan 0,12 g ve 0,18 g'a çıkarıldığında, giderim etkinliği %97,73'ten sırasıyla %66,25 ve %53,48'e düştü. Fotokatalitik etkinlikteki düşüşün nedeni olarak; a) Artan N-CQDs partikülleri ve TiO₂ arasındaki ışık absorpsiyonunda artan rekabet nedeniyle kompozit tarafından absorbe edilen ışık miktarında azalma, b) N-CQDs partiküllerinin aşırısı, üretilen elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonunda yer alarak fotokatalitik etkinliği azaltabilir, c) TiO₂'nin yüzeyinde ve gözeneklerinde biriken N-CQDs partiküllerinin çözeltinin yüzeye taşınmasında bir engel oluşturduğu söylenebilir (Shen *et al.* 2018). Bu nedenle, bu çalışmanın geri kalan tüm adımlarında 0,06 g optimum N-CQDs miktarı olarak kabul edildi.



Şekil 83. A. Farklı oksidasyon prosesleriyle TC gideriminin karşılaştırması **B.** TC giderimi için hazırlanan N-CQDs/TiO₂ katalizörünün fotokatalitik aktivitesi üzerinde N-CQDs miktarının etkisi. **C.** Farklı proseslerle TC giderimi için giderim etkinlikleri ve kinetik parametreler. Deneysel koşullar: [Katalizör]₀ = 0,2 g/L, [TC]₀ = 10 mg/L ve pH = 5,15

Farklı N-CQDs miktarlarıyla hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik etkinliğinde kristal yapının etkisinin olup olmadığını anlamak için bu örneklerin XRD difraktogramları alındı ve Şekil 84’de verildi. Saf TiO₂’nin hem anataz hem de rutil fazlarını içerdiği daha önce XRD analizinde belirtilmişti. Şekil 84’e bakıldığında, 0,06 g N-CQDs ile hazırlanan N-CQDs/TiO₂ katalizörü TiO₂’nin anataz fazını içerirken, diğer örneklerin hem anataz hem de rutil fazlarını içerdiği görülmektedir. 2θ=25,3° ‘da yer alan 101 düzlemine karşılık gelen ve anataz fazının varlığını gösteren pikin şiddetinin 0,06 g N-CQDs içeren katalizörde en yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Buna göre, 0,06 g N-CQDs miktarının TiO₂ atomlarının uygun yönelimle anataz fazını oluşturmasını desteklediği, diğer miktarlarda bu desteğin azaldığı ve anataz fazı yanında diğer fazların oluştuğu görülmektedir. Anataz TiO₂’nin fotokatalitik reaksiyonlarda daha etkili olduğu literatürden bilinmektedir (Wang *et al.* 2015 ; Buchalska *et al.* 2010). Bu durum 0,03 g N-CQDs ile hazırlanan katalizörün XRD difraktogramında daha belirgindir (Şekil 84B). Bu grafiklerden TiO₂ yapısına giren N-CQDs partiküllerinin kristali oluşturan atomların

oryantasyonunda etkili olduğu ve anataz TiO_2 'nin katalizörün gösterdiği yüksek fotokatalitik etkinlikte önemli rol oynadığı anlaşılmaktadır (Hao *et al.* 2023).



Şekil 84. (A)0,06g, (B)0,03g, (C)0,12 g, (D)0,18 g, (E) 0,0g (Saf TiO_2) olarak değişen *N*-CQDs miktarlarıyla hazırlanan *N*-CQDs/ TiO_2 örneklerinin XRD difraktogramı

Farklı proseslerle TC giderim reaksiyonunun kinetiği, yalancı birinci derece model uygulanarak incelendi (Denklem 29,30).

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_{app} t \quad (29)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (30)$$

Burada A_0 ve A_t sırasıyla başlangıç ve t zamanındaki çözeltide kalan TC'nin absorbans değeri, k_{app} görünür reaksiyon hızı sabiti ve t , reaksiyon süresini temsil etmektedir (Xu *et al.* 2019). Şekil 83C, farklı prosesler için karşılık gelen kinetik parametreleri (görünür hız sabiti, k_{app} , yarılanma ömrü, $t_{1/2}$ ve doğrusal regresyon katsayıları, R^2) göstermektedir. Tüm prosesler için 1'e yakın olarak elde edilen regresyon katsayıları (R^2), her bir proses için deneylerden elde edilen sonuçların lineer yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğe uyduğunu göstermektedir. *N*-CQDs/ TiO_2 (adsorpsiyon), UVA (fotoliz), TiO_2 /UVA ve *N*-CQDs/ TiO_2 /UVA sistemi için hesaplanan $t_{1/2}$ değerleri sırasıyla 6931,50 dk, 231,05 dk, 58,25 dk ve 22,29 dk olarak bulundu. Bilindiği gibi, bir prosesin görünür hız sabiti ne kadar yüksek yarılanma ömrü ne kadar azsa,

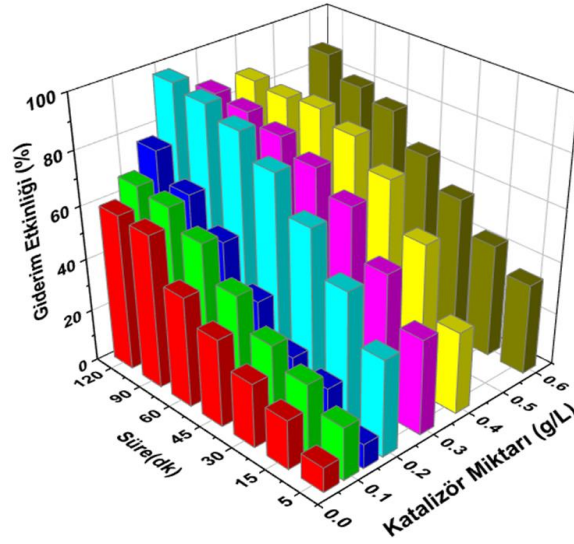
yük transferi o kadar hızlı ve e^-/h^+ rekombinasyonu o kadar azdır. En yüksek k_{app} ve en düşük $t_{1/2}$ değerine sahip proses en verimli proses olarak kabul edilir (Oseghe & Ofomaja, 2018). Bu çalışmada, TC giderim etkinliğindeki artışa paralel olarak adsorpsiyon, UVA, TiO_2/UVA ve $N-CQDs/TiO_2/UVA$ proses sırasına göre K_{app} değeri artarken $t_{1/2}$ değeri azaldı. Şekilden, $N-CQDs/TiO_2$ 'nin katalizör olarak kullanıldığı fotokatalitik prosesin $0,0311\text{ dk}^{-1}$ hız sabiti ve 22,29 dk yarılanma ömrü ile en etkili proses olduğu anlaşılmaktadır.

***N-CQDs/TiO₂* nanofotokatalizörü eşliğinde tetrasiklinin fotokatalitik giderimi üzerine deneysel parametrelerin etkisi**

Rumex crispus L. kaynaklı $N-CQDs$ nanopartiküllerinin TiO_2 ile kombinlenmesiyle hazırlanan $N-CQDs/TiO_2$ katalizörü eşliğinde fotokatalitik TC degradasyonu üzerine bazı parametrelerin etkisi incelendi ve TC' nin $N-CQDs/TiO_2$ fotokatalizörü tarafından bozunması için muhtemel bir mekanizma önerildi.

***N-CQDs/TiO₂* konsantrasyonunun etkisi**

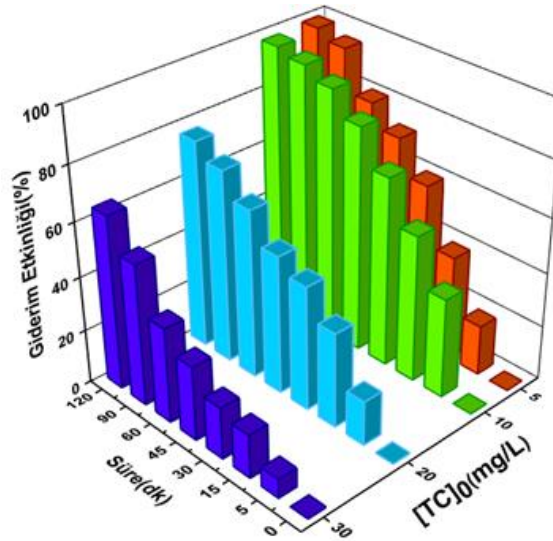
Optimum katalizör konsantrasyonunun belirlenmesi, etkin foton absorpsiyonu sağlamak ve ışık saçılımını azaltmak için pratik uygulamalarda önemli bir parametredir (Martínez *et al.* 2013; Xu *et al.* 2019). Şekil 85, katalizör konsantrasyonunun TC giderim etkinliği üzerindeki etkisini göstermektedir. Deneyler, diğer tüm deneysel parametreler sabit tutularak (10 mg/L TC ve doğal pH) 0,05 g/L ile 0,6 g/L arasında değişen katalizör konsantrasyonlarıyla gerçekleştirildi. Katalizör konsantrasyonu 0,05 g/L'den 0,2 g/L'ye yükseltildiğinde, fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyon merkezlerinin daha fazla olması nedeniyle giderim etkinliğinin 120 dakika içinde %59,35'ten %97,73'e kademeli olarak arttığı görüldü. Bununla birlikte, katalizör dozajındaki daha fazla artış TC'nin bozunma yüzdesinde azalmaya neden oldu. Çünkü, daha yüksek katalizör ilavesi daha fazla ışık saçılması anlamına gelir ve bu da e^-/h^+ çiftlerinin foto üretim etkinliğini azaltır (Martínez *et al.* 2013). Bu nedenle 0,2 g/L'lik katalizör konsantrasyonu kalan tüm deneylerde sabit tutuldu.



Şekil 85. Fotokatalitik prosesle TC gideriminin katalizör konsantrasyonu ile değişimi Deneysel koşullar: $[TC]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ve $pH = 5,15$

TC konsantrasyonunun etkisi

Şekil 86'den görüldüğü gibi, $N\text{-CQDs/TiO}_2$ nanokompozitinin TC bozunmasındaki fotokatalitik performansı başlangıç TC konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenmektedir. Şekilden, TC konsantrasyonunun 5 mg/L'den 30 mg/L'ye çıkarılmasıyla TC giderim etkinliği %98,83'ten %64,12'ye azaldığı görülmektedir. TC molekülleri ve reaktif türler arasındaki reaksiyon ihtimalinin başlangıç TC konsantrasyonu arttıkça artması beklenen durumdur. Ancak, sabit miktardaki katalizör tarafından üretilen reaktif türlerin artan TC molekülleri için yeterli olmayacağı ve sabit miktardaki katalizör yüzeyinde adsorplanmak için birbiriyle yarışan daha fazla TC, ara ürünler ve foto üretilmiş türler olacağı dikkate alındığında, artan TC konsantrasyonu ile TC gideriminin önemli ölçüde azalması kaçınılmazdır (Martínez *et al.* 2013; Xu *et al.* 2019).

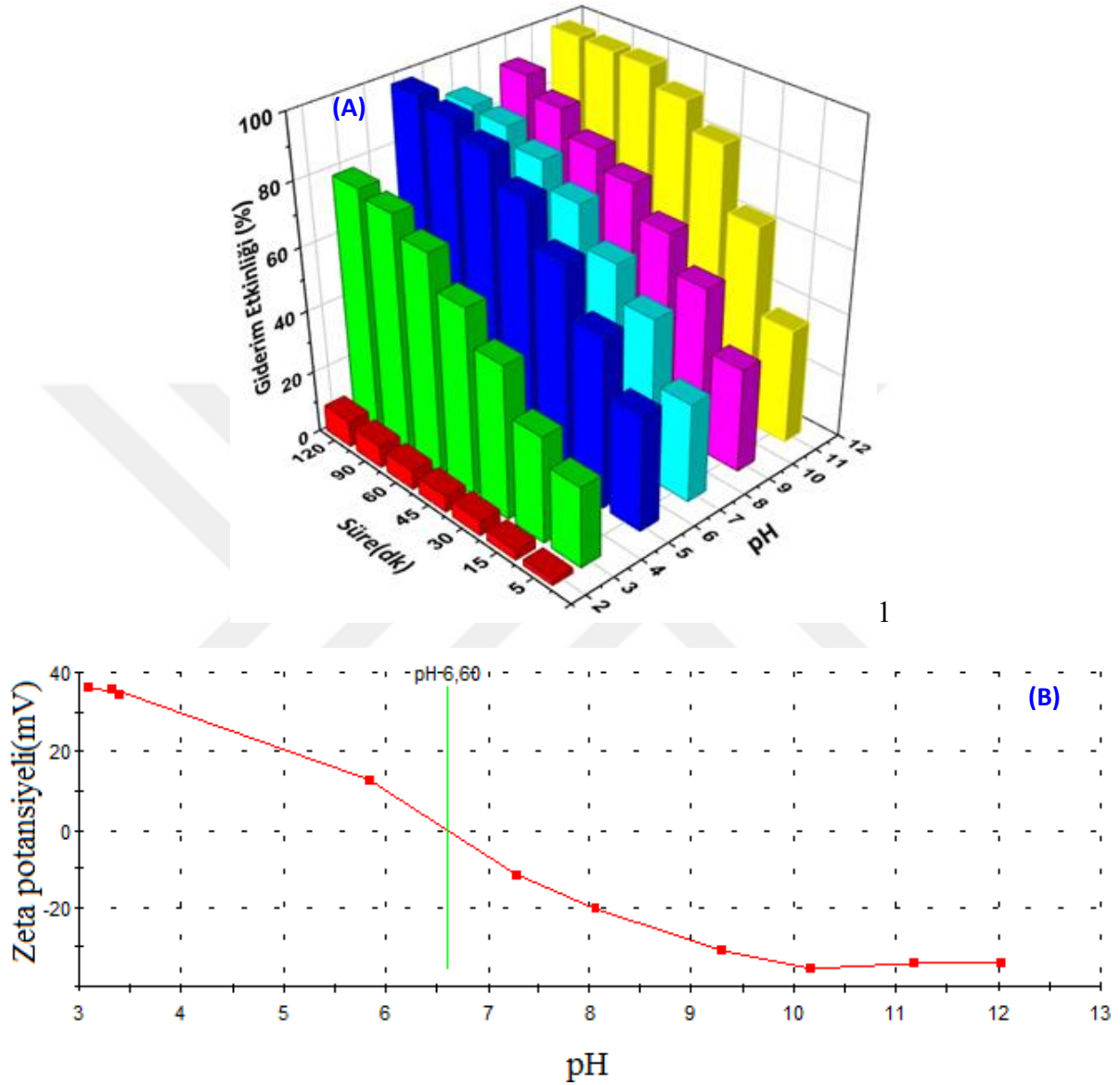


Şekil 86. Fotokatalitik TC degradasyonuna konsantrasyon etkisi Deneysel koşullar: $[Katalizör]_0 = 0,2 \text{ g/L}$ ve $pH = 5,15$.

Çözelti başlangıç pH'ının TC giderimi üzerine etkisi

Çözelti pH'ı hem fotokatalizörün yüzey yükünü hem de kirleticinin iyonlaşma derecesini etkilediğinden fotokatalitik oksidasyon proseslerinde incelenmesi önem arzeden bir parametredir (Kılıç *et al.* 2021). pH değerine bağlı olarak TC giderim etkinliğini incelemek için pH 2, 3, 5,15, 7, 9 ve 11 değerleri için 0,2 g/L'lik N-CQDs/TiO₂ ve 10 mg/L'lik TC konsantrasyonları ile UVA ışını altında deneyler yapıldı. Katalizör/TC sulu çözeltisinin bu pH değerlerindeki zeta potansiyel değerleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 87A ve Şekil 87B'de verildi. Şekil 87A'dan görüldüğü gibi en düşük giderim etkinliği %8,59 olarak pH 2'de gözlenmiştir. pH 3'te %78,09 olan TC giderim etkinliği, başlangıç çözelti pH'ı 5,15 (doğal pH), 7, 9 ve 11'e değiştirildiğinde giderim etkinliği sırasıyla %97,73, %89,19, %92,08 ve % 97,91 olarak belirlenmiştir. Zeta potansiyeli ölçümlerinden N-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin sıfır yük noktası (pH_{SYN}) 6,6 olarak bulunmuştur (Şekil 87B). Yani, fotokatalizörün yüzeyi bu pH değerinin altında pozitif yüklü iken, 6,6'dan yüksek pH değerlerinde negatif yüklü olacaktır. Ayrıca, TC üç asit ayrışma sabitine sahip amfiprotik bir molekül olup (pK_a= 3,32, 7,78 ve 9,7). pH 3,32'nin altında katyon (TCH³⁺), pH 3,32 ile 7,78 arasında zwitter iyon (TCH^{2±}), pH 7,68-9,68'de mono anyonik (TCH⁻) ve pH > 9,58'de TC²⁻ şeklinde bulunabilir (Kılıç *et al.* 2021). Hem katalizör yüzeyi hem de TC molekülleri pH 2'de pozitif yüklü olduğundan, aralarındaki itme kuvveti adsorpsiyonu engeller. Ayrıca pH ayarlamasında kullanılan HCl' den gelen Cl⁻ iyonu ROS türleri üzerinde inhibitör etkisi yaparak giderim etkinliğinin azalmasına sebep olur. Aynı durum pH 3 için de geçerlidir. Ancak fotokatalizör ve TC moleküllerinin yüzey yükleri değişmemesine rağmen, çözelti pH'ı 2'den 3'e yükseldikçe giderim etkinliğinin %78,09'a ulaşması, TC moleküllerinin asidik fenol, enol ve amin grupları ile fotokatalizör molekülleri arasında hidrojen bağları yoluyla bir adsorpsiyon gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. pH 5,15'te %97,73'e yükselen giderim etkinliği, fotokatalizör yüzeyi ile TCH^{2±} formundaki TC molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağları üzerinden gerçekleşen adsorpsiyona bağlanabilir. pH 7'de TC gideriminde gözlenen hafif azalma(%89,19), katalizör yüzeyinin negatif yükü ile TC molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimde bir miktar azalma olduğunu göstermektedir. pH 9 ve 11'e yükseldikçe giderim etkinliği tekrar artmış ve %92,08 ve %97,91 değerlerine ulaşmıştır. Negatif yüklü fotokatalizör ile negatif yüklü TCH⁻ ve TC²⁻ molekülleri arasında itme kuvvetleri baskın olmasına rağmen, giderim etkinliğinde gözlenen artış şu şekilde açıklanabilir. Ortamın asitliği, h⁺ ve H₂O/OH⁻ arasındaki reaksiyon sonucu oluşan hidroksil radikalının (OH[•]) miktarını da etkilemektedir. Bazik pH değerlerindeki reaksiyonda OH[•]radikallerinin miktarı daha yüksekken, asidik ve nötr pH değerlerindeki reaksiyonlarda h⁺ tipi baskındır (Martínez *et al.* 2013). Buna göre, pH 9 ve pH 11'deki yüksek giderim etkinliği, bu pH değerlerinde OH[•] radikallerinin yüksek miktarlarda olmasından

kaynaklanıyor olabilir. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında, bu çalışmadaki geri kalan tüm deneyler TC çözeltisinin doğal pH değeri olan 5,15 pH değerinde gerçekleştirildi. Ayrıca deneylerde pH'ı ayarlamak için asit veya baz kullanılmaması yan etkilerin önlenmesi açısından önemlidir.



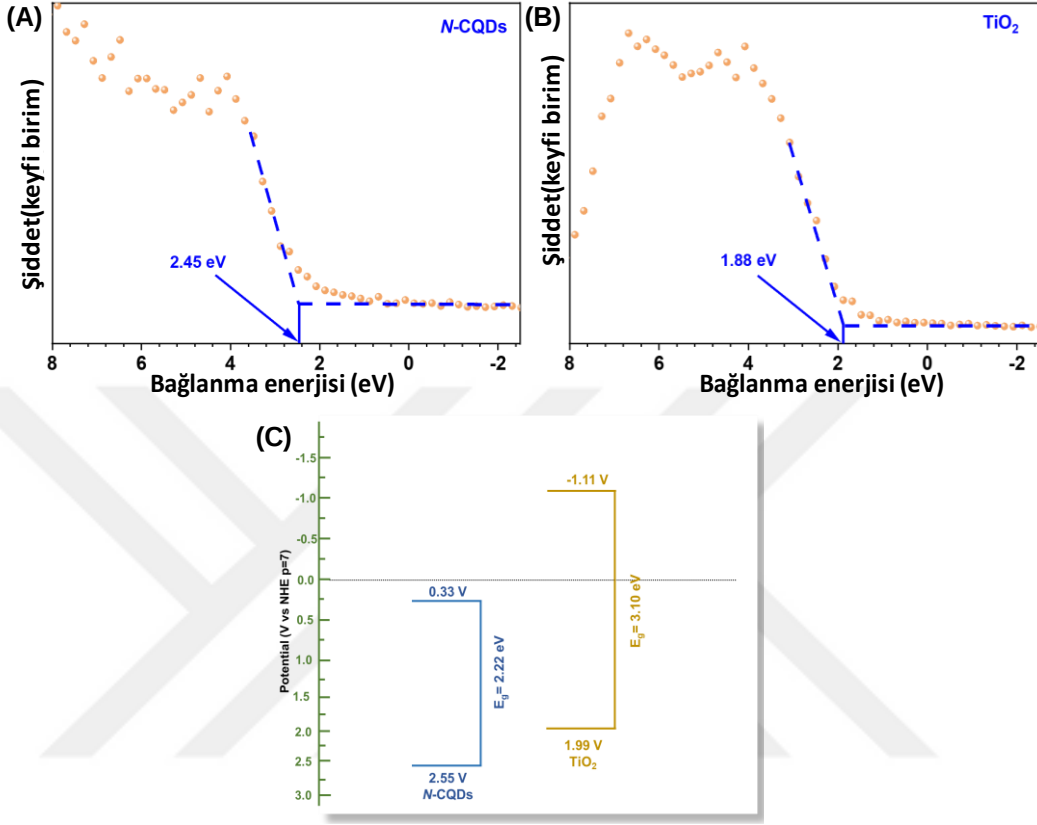
Şekil 87. A) Fotokatalitik prosesle TC gideriminin başlangıç çözelti pH'ı ile değişimi, **B)** N-CQDs/TiO₂ fotokatalizörünün pH'a bağlı olarak ölçülen zeta potansiyeli değerlerinden sıfır yük noktasının tayini (pH_{SYN}). Deneysel şartlar: [TC]₀ = 10 mg/L, and [Katalizör]₀ = 0,2 g/L

Bant dizilimleri

TC'nin fotokatalitik bozunması için muhtemel bir mekanizma önermeden önce, nanokompozit içindeki bileşenlerin bant kenarlarının tanımlanması önemli bir husustur. Bunu gerçekleştirmek için, değerlik bandı (VB)-XPS analizi ve Tauc eğrileri yöntemiyle saf malzemelerin bant dizilimleri hesaplandı. X ekseninin 0 noktasına yakın teğet ve eğimli çizgilerin kesişimiyle ilişkili değer, VB-XPS yöntemiyle ölçülen değerlik bandı potansiyeli

olarak bilinir (Şekil 88Ave B) (Eroğlu *et al.*,2022). Bu işlem yapıldığında, değerlik bant potansiyelleri *N*-CQDs ve TiO₂ için sırasıyla 2,45 ve 1,88 eV olarak bulundu ve aşağıda verilen denklem yardımıyla standart hidrojen elektrot potansiyeline(E_{VB-NHE}) dönüştürüldü

$$E_{VB-NHE} = \Phi + E_{VB-XPS} - 4.44 \quad (31)$$

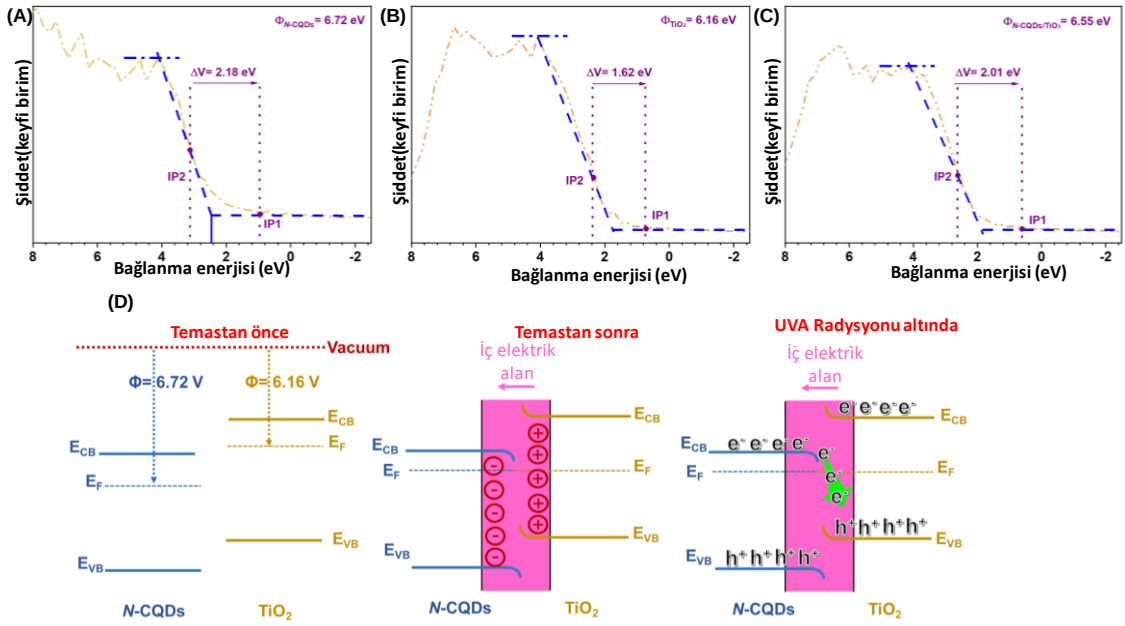


Şekil 88. (A)*N*-CQDs ve **(B)**TiO₂'nin VB-XPS analizleri, **(C)***N*-CQDs ve TiO₂' nin bant dizilimleri

Burada E_{NHE} , Φ ve E_{VB-XPS} sırasıyla standart elektrot potansiyeli, XPS analiz cihazının elektron çalışma fonksiyonu (kullandığımız cihaz için 4,543) ve VB-XPS ile elde edilen değerlik bandı değeri olarak tanımlanabilir (Eroğlu *et al.*,2022; Ozer *et al.*, 2022). *N*-CQDs ve TiO₂ için değerlik bandı değerleri bu formül kullanılarak sırasıyla 2,55 ve 1,99 V olarak belirlendi. VB-XPS ve Tauc plot sonuçları

$$E_g = E_{VB} - E_{CB} \quad (32)$$

denklemleriyle birleştirildiğinde (Eroğlu *et al.*,2022), *N*-CQDs ve TiO₂'nin iletkenlik bandı değerleri (CB) sırasıyla 0,33 ve -1,11 V olarak bulundu ve Şekil 88C'de şematik olarak gösterildi.



Şekil 89. (A) N-CQDs (B) TiO₂ (C) N-CQDs/TiO₂'nin iş fonksiyonları ve (D) Temas öncesi ve sonrası yarı iletkenler arasındaki IEF ve ışınlama altında N-CQDs ve TiO₂ için bant kenarlarının bükülmesi.

Bant dizilimlerinin yanı sıra, bileşen ara yüzeyindeki yük transfer yönü de önemli bir kriterdir. İlgili bant kenarlarının fonksiyonu, N-CQDs ve TiO₂'nin iş fonksiyonlarının analiz edilmesiyle deneysel olarak anlaşılabilir. N-CQDs, TiO₂ ve N-CQDs/TiO₂'nin iş fonksiyon değerleri Şekil 89(A-C)'de gösterildiği gibi VB-XPS kullanılarak belirlendi. Malzemeler kendi arayüzeylerinde birbirleriyle karşılaştığında, iş fonksiyonunun büyüklüğü yük akışının yönünü kontrol eder. İş fonksiyonu küçük olan bir malzemedan elektron almak daha kolaydır, çünkü iş fonksiyonu ne kadar büyük olursa Fermi seviyesi karşılık gelen malzemenin vakum seviyesinden o kadar uzak olur (Wang *et al.*, 2022; Xiong *et al.*, 2020). Fermi seviyeleri (EF) dengeye gelene kadar bu yük aktarımı boyunca elektron veren malzemenin yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve bunun tersi de geçerlidir. Her bileşenin ilişkili iş fonksiyonu,

$$\Delta V = \Phi - \phi \quad (33)$$

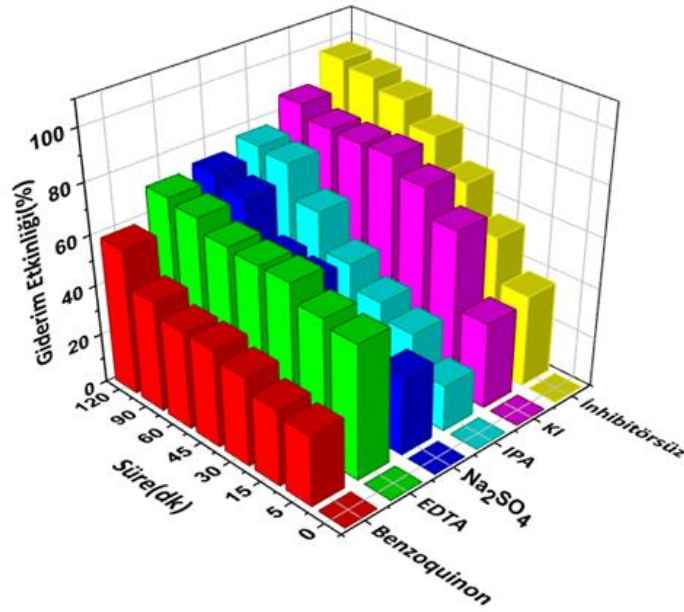
denklemleri kullanılarak belirlenir. Burada; Φ materyalin iş fonksiyonu, ϕ ise kullanılan cihaz için için 4,543 eV'tür. Büküm noktaları (IP1 ve IP2) arasındaki mesafe (IP1; baz çizgideki bağlanma enerjisindeki değişim ve IP2; Fermi enerji dağılımının orta noktası) aracılığıyla ΔV hesaplanabilir (Shi *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2022). Buna göre, N-CQDs için 6,72, TiO₂ için 6,16 ve N-CQDs/TiO₂ için 6,55 eV değerleri elde edildi (Şekil 89A-C).

Bileşenler arasında temas kurulduğunda, N-CQDs' in iş fonksiyonundan daha küçük iş fonksiyonuna sahip olan TiO₂, elektron vermek için son derece elverişlidir, bu nedenle N-CQDs, E_F dengeleninceye kadar elektron kabul eder. Arayüzlerdeki bu zıt yük dağılımı, bir iç elektrik alan (IEF) oluşturur (Eroglu *et al.* 2023) ve TiO₂'nin bant kenarlarının yukarı doğru N-

CQDs' in bant kenarlarının ise aşağı doğru büküldüğü varsayılabilir (Şekil 89D). Genel olarak, gereken yük akışı için ilgili bant kenarları (*N*-CQDs ve TiO₂'nin CB'leri ve VB'leri arasında) uyumsuz bir şekilde mekansal olarak kıvrılır. UV-A ışınları altında, *N*-CQDs' in CB'sinde fotoüretilen elektronlarla TiO₂' nin VB' sinde fotoüretilen boşlukların rekombinasyonu, iç elektrik alan (IEF) ve bant bükülmesi ile teşvik edilir. Bu durumda, iki uçtaki elektronlar ve boşluklar kendi enerji bantlarında kalırken, TiO₂'nin VB' sindeki boşluklar ve *N*-CQDs' in CB' sindeki elektronlar malzemelerin arayüzüne kolaylıkla göç edebilir. Bu, yük ayırma ve transferini kolaylaştıran tipik bir S-şema heteroeklem yapının oluşmasına yol açar (Wang *et al.* 2022; Xu *et al.* 2020). Yük taşıyıcı yeniden dağılım prosesinin heterojen arayüz etrafında döndüğü açıktır. Nanokompozitin toplam yük göç yolu için S-şema mekanizması önerilebilir (X. Li *et al.* 2021) ve foto üretilen yüklerin yüksek ayrılma özelliklerine ilaveten *N*-CQDs/TiO₂'nin üstün fotokatalitik aktivitesi, fotokatalitik TC giderim sonuçlarıyla da tutarlıdır.

İnhibitör etkisi ve fotooksidasyon mekanizması

TC'nin fotokatalitik oksidasyonunda rol alan aktif reaktif türlerin kapasitesini belirlemek ve reaksiyon mekanizmasını ortaya koyabilmek için, *N*-CQDs/TiO₂/sulu TC çözelti sistemine farklı sönmüleyici bileşikler ekleyerek aynı reaksiyon prosedürüyle optimum şartlarda radikal yakalama deneyleri gerçekleştirildi. Deneylerde, TC'nin sönmüleyiciye oranı 1:1 olarak sabit tutuldu. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 90'da verildi. ROS avcısı olarak eklenen KI, Na₂SO₄, EDTA-Na₂, izopropil alkol (IPA) ve benzokinon (ρ -BQ) bileşikler sırasıyla serbest ve yüzey $OH^{\bullet}$ radikali, h^{+} ve $OH^{\bullet}$ radikali, h^{+} , serbest $OH^{\bullet}$ radikali ve h^{+} , $O_2^{\bullet-}$ (superoxide) radikallerini inhibe edici etkiye sahiptirler (Kılıç *et al.* 2021; Hassani *et al.* 2015; Tong *et al.* 2022). Şekil 90'de görüldüğü gibi, 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, bozunma etkinliği KI, IPA, Na₂SO₄, EDTA ve BQ varlığında sırasıyla %97,73'ten %81,83, %76,85, %72,81, %68,93 ve %58,36'ya azaldı. Şekil 90'den görüldüğü gibi, KI' nin eklenmesiyle *N*-CQDs/TiO₂ nanokatalizörünün fotokatalitik etkinliğinde inhibitörsüz hale göre (%97,73) gözlenen az miktardaki azalma(%81,83) bu çözeltideki $OH_{ads}^{\bullet}$ ve $OH_{free}^{\bullet}$ radikallerinin *N*-CQDs/TiO₂ fotokatalizörü eşliğinde fotokatalitik TC giderimi üzerindeki etkisinin az olduğunu göstermektedir. EDTA ve BQ eklendikten sonra TC'nin bozunma yüzdesindeki önemli düşüş, h^{+} ve $O_2^{\bullet-}$ reaktif türlerinin fotokatalitik prosesle TC oksidasyonunda başlıca etkin türler olduğunu göstermektedir. IPA ve Na₂SO₄ ilavesiyle elde edilen sonuçlar da TC'nin fotokatalitik bozunmasında $OH^{\bullet}$ radikallerinin rolünün daha az olduğu sonucunu desteklemektedir. Tüm sonuçlara dayanarak, TC moleküllerinin oksidasyonunda ağırlıklı olarak *N*-CQDs/TiO₂'de üretilen h^{+} ve $O_2^{\bullet-}$ radikallerinin rol aldığı ve bunu $OH^{\bullet}$ radikallerinin izlediği söylenebilir.



Şekil 90. Fotokataliz prosesi ile TC giderimine inhibitör ilavesinin etkisi. Deneysel koşullar: $[TC]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[Katalizör]_0 = 0,2 \text{ g/L}$, $[Tuz]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ve $\text{pH} = 5,15$

Bant dizilimleri ve inhibitör etkisi tartışmalarına dayanarak, *N*-CQDs/TiO₂ nanofotokatalizörünün hızlandırılmış yük ayrımı ve iyileştirilmiş fotokatalitik etkinliği için olası bir mekanizma Şekil 91'de verildi. Şekil 82A' da TiO₂'nin sadece ultraviyole bölgedeki ışığı absorbe ettiği, *N*-CQDs/TiO₂ nanokompozitinin ise bileşenler arasındaki sinerjik etkiden dolayı hem ultraviyole hem de görünür bölgedeki ışığı absorbe ettiği ve absorpladığı ışık miktarının TiO₂'ninkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Işın hasat etme yeteneğine ek olarak, nanokompozitin maksimum bant potansiyelinin S-şema mekanizmasıyla kullanılması, yalnızca yüksek foto oluşturulmuş yük ayrımına neden olmakla kalmaz, aynı zamanda gerekli termodinamik redoks dönüşümünün de üstesinden gelir. Şekil 91'de önerildiği gibi, radyasyon altında, *N*-CQDs'in foto üretilen elektronları (e^-) TiO₂'nin foto üretilmiş boşluklarıyla (h^+) yeniden birleşir; dolayısıyla, *N*-CQDs CB'si foto indirgeme reaksiyonu için uygun iken TiO₂'nin VB'si ise foto oksidasyon reaksiyonu için uygun hale gelir.



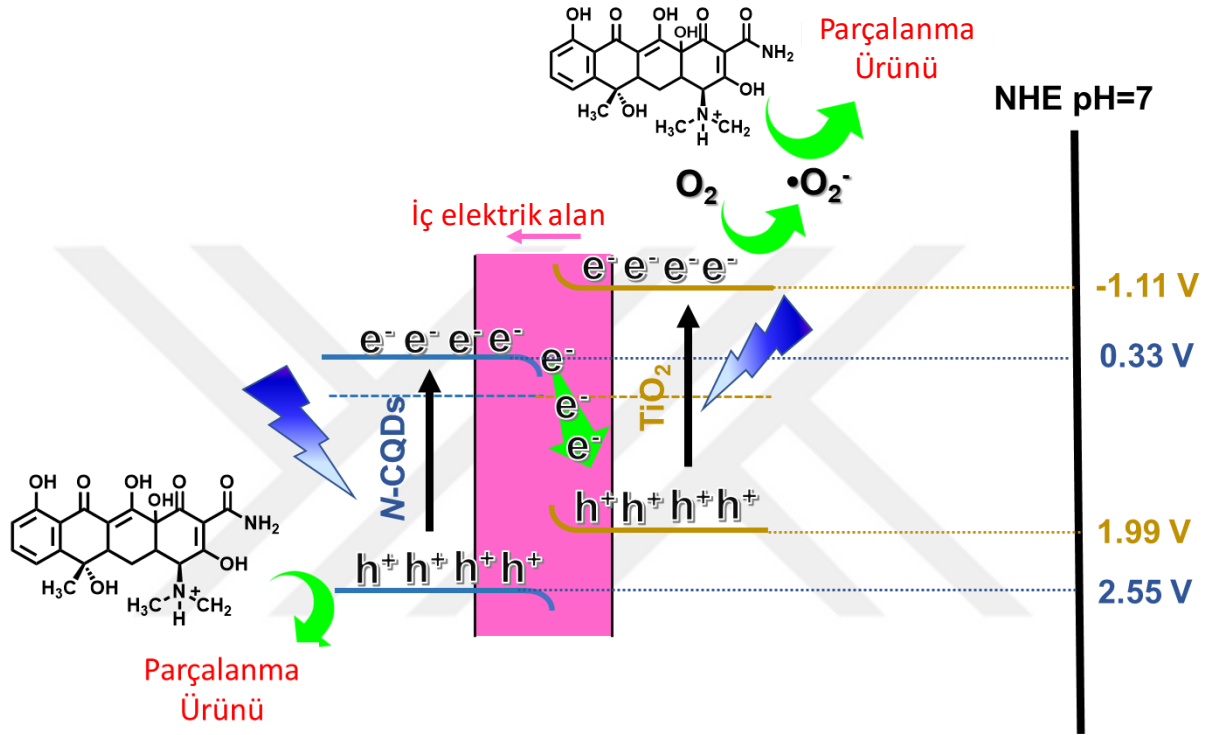
Bu bağlamda, yukardaki reaksiyona göre e^-/h^+ çiftlerinin üretilmesinden sonra, TiO₂'nin iletkenlik bandındaki (CB) moleküler oksijene aşağıdaki eşitliğe göre elektron transferi yoluyla süper oksit anyon radikali (O_2^-) oluşturulur.



Buna paralel olarak *N*-CQD'lerin değerlik bandında kalan boşluklar H₂O ile birleşir ve $OH^\bullet$ radikallerine dönüşür.



TC molekülleri ya oluşan $OH^\bullet$ radikalleri tarafından ya da doğrudan h^+ tarafından ayrıştırılır. Radikal sönmeyici deney sonuçlarına göre, TC bozunmasından esas olarak h^+ sorumludur.



Şekil 91. N-CQDs/TiO₂ nanokompoziti eşliğinde fotokatalitik TC degradasyonu için önerilen mekanizmanın şematik gösterimi

Son olarak, hazırladığımız katalizörün fotokatalitik TC gideriminde gösterdiği üstün performansı ortaya koymak için, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, daha önce TC' nin farklı katalizörlerle fotokatalitik giderimini gerçekleştiren diğer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldı ve Tablo 15'de verildi. Bu karşılaştırma, bu katalizörün fotokatalitik TC bozunmasında dikkate değer bir performansa sahip olduğunu ortaya çıkardı.

Tablo 15. Tetrasiklinin Sudaki Fotokatalitik Oksidasyonunda Çeşitli Katalizörlerin Karşılaştırılması

Katalizör	[TC] (mg/L)	Giderim etkinliği (%)	Süre (dk)	Kaynak
SrO-mpg-CN/TiO ₂	10	91,7	180	(Wang <i>et al.</i> 2021)
g-C ₃ N ₄ /BiOBr	10	86,1	120	(Zhang <i>et al.</i> 2015)
SrTiO ₃ /BaFe ₁₂ O ₁₉	15	96,1	120	(Zhao <i>et al.</i> 2012)
MIP-TiO ₂	20	50,0	90	(Yue <i>et al.</i> 2015)
AgCl/ZnO/g-C ₃ N ₄	10	89,2	50	(Kılıç <i>et al.</i> 2021)
TiO ₂ @Ti ₃ C ₂	10	90,7	60	(Shi <i>et al.</i> 2022)
TiO ₂	10	95,0	40	(Zhang <i>et al.</i> 2018)
Ag/AgIn ₅ S ₈	10	95,3	120	(Huo <i>et al.</i> 2017)
CDs/g-C ₃ N ₄ /MoO ₃	20	88,4	90	(Di <i>et al.</i> 2015)
N-CQDs/TiO ₂	10	97,7	120	Bu çalışma

N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle sulu çözeltilerden SİP gideriminin incelenmesi

Bu bölümde, N-CQDs/TiO₂ katalizörüne bodipy tipinde bir boya (Bdp) katkılayarak hazırladığımız N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörünün hem UVA hem de görünür bölge ışın kaynakları altında sulu çözeltilerden ilaç gideriminde gösterdiği performans değerlendirildi. İlaç olarak sık kullanılması nedeniyle atık sularda karşılaşma ihtimali yüksek olan siproflaksazin (SİP) seçildi. İlk olarak prosesin optimum şartları belirlendi. Bunun için başlangıç SİP konsantrasyonu, katalizör miktarı, çözelti pH'ı gibi parametrelerin SİP giderimi üzerine etkileri incelendi. Sulu çözeltilerden SİP'in uzaklaştırılması farklı proseslerle de gerçekleştirildi ve Bdp'in N-CQDs/TiO₂'nin fotokatalitik performansı üzerine yaptığı pozitif etki ortaya koyuldu.

N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü eşliğinde fotokatalitik SİP oksidasyonuna deneysel parametrelerin etkisi

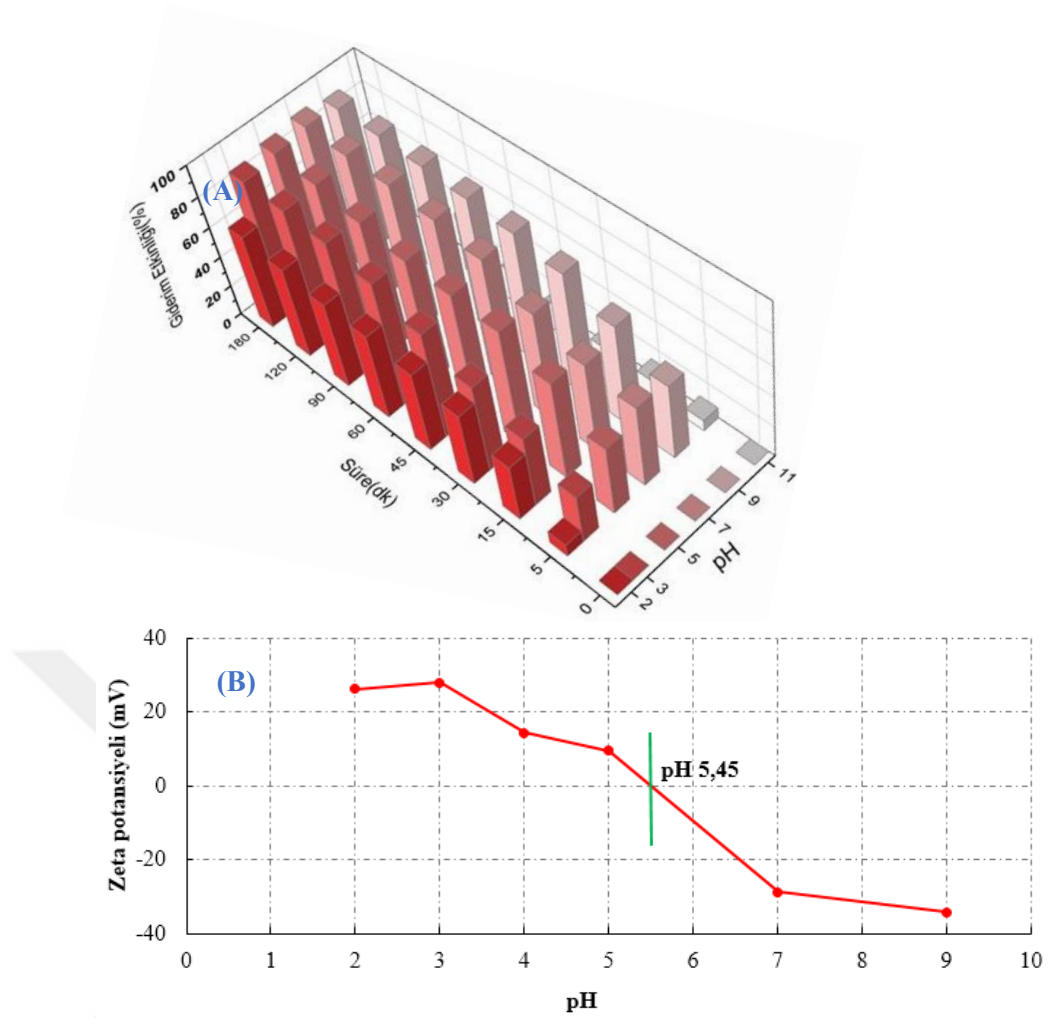
Başlangıç çözelti pH'ının etkisi

SİP 'in N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü ile gerçekleştirilen fotokatalitik prosesle giderimine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi 0,4 g/L katalizör konsantrasyonu, 10 mg/L SİP başlangıç konsantrasyonu, pH=2-11 arasında değişen başlangıç çözelti pH'ı ve çeşitli süreler için incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 92A'da sergilendi. Ayrıca, pH'a bağlı olarak ölçülen zeta potansiyeli değerlerinden N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörünün pH_{SYN} değeri belirlendi (Şekil 92B).

pH etkisinin incelendiği değerlerden, pH 2, 3, 5, 7, 9 ve 11 değerleri için 180 dk reaksiyon sonra SİP giderim etkinliği % olarak sırasıyla 62,06, 90,14, 93,16, 95,48, 92,52 ve 46,45 olarak bulundu (Şekil 92A). Katalizörün pH_{SYN} değeri 5,45 olarak belirlendi (Şekil 92B). Bu, katalizörün pH 5,45'nin altında pozitif yüzey yüküne, pH 5,45'den büyük değerlerde ise negatif yüzey yüküne sahip olduğunu göstermektedir. SİP 5,9 ve 8,89 olmak üzere iki pKa değerine sahiptir. Yani, SİP pH 5,9'un altında katyon (SİP^{0,+}), pH 5,9-8,89 arasında zwitter iyonu (SİP[±]) ve pH 8,89'un üzerinde ise anyon (SİP^{-,0}) halinde bulunmaktadır (Hassani *et al.* 2016). pH 2'de % 62,06 olarak gözlenen düşük giderim etkinliği hem SİP moleküllerinin hem de katalizör yüzeyinin pozitif yüklü olması nedeniyle aralarındaki itme kuvvetlerine, pH ayarlamada kullanılan HCl'den gelen Cl⁻ iyonlarının h⁺ ve OH[•]radikallerini aşağıdaki reaksiyonlara göre inhibe etme etkisine ve daha küçük olan H⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun SİP moleküllerine göre favori olmasına dayandırılabilir (Karaca *et al.* 2023; Özyürk *et al.* 2021; Oliveira *et al.* 2019).



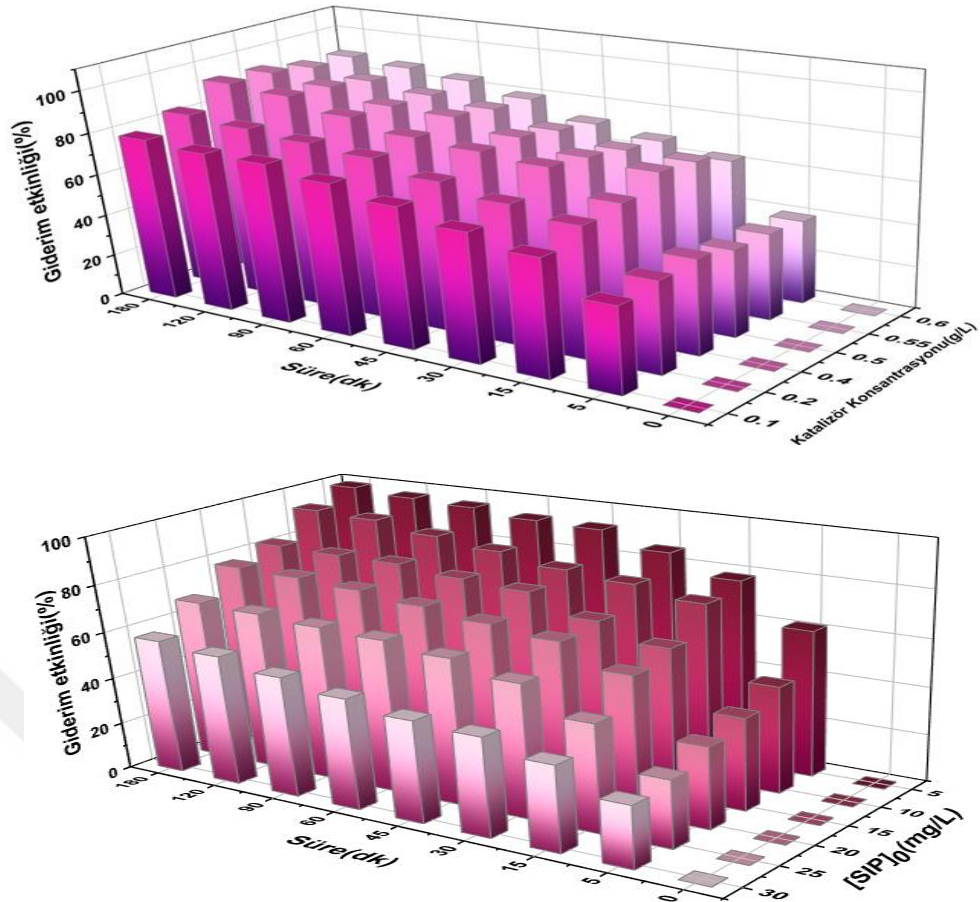
pH'nın 3 ve 5'e (doğal pH) artırılmasıyla artan giderim etkinliği, katalizör yüzeyinin deprotonasyonu ile artan negatif yüklü merkezlerle SİP molekülleri arasında artan elektrostatik etkileşimden kaynaklanıyor olabilir. pH 7'de %95,48 olarak gözlenen yüksek giderim etkinliği negatif yüklü katalizör molekülleri ile nötral SİP molekülleri arasındaki hidrojen bağları üzerinden gerçekleşen adsorpsiyona atfedilebilir. pH 9'da hem katalizör hem de SİP molekülleri negatif yüklü olmasına rağmen gözlenen yüksek giderim etkinliği iki molekül arasındaki etkileşimin yine hidrojen bağları üzerinden gerçekleştiğini gösterebilir. pH 11'de giderim etkinliğinde %46,45 olarak gözlenen anlamlı düşme, negatif yüklü katalizör molekülleri ile SİP molekülleri arasındaki itme kuvvetlerinin sebep olduğu söylenebilir. Deney sonuçları dikkate alındığında pH 5 doğal pH değeri olduğundan optimum değer olarak seçildi ve tüm deneyler bu pH değerinde yapıldı. Ayrıca pH ayarlamada asit ya da baz kullanılmaması da hem çevre hem de prosesin ekonomisi açısından önemlidir.



Şekil 92. A) *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü eşliğinde fotokatalitik SİP giderim etkinliğinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi. Deneysel koşullar: [Katalizör]₀ = 0,4 g/L ve [SİP]₀=10 mg/L **B)** *N*-CQDs/TiO₂/Bdp taneciklerinin zeta potansiyel değerinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi

SİP giderim etkinliğine *N*-CQDs/TiO₂/Bdp ve SİP konsantrasyonunun etkisi

Katalizör miktarı ve kirletici maddenin başlangıç konsantrasyonunun, katalizörün fotokatalitik etkinliği üzerinde bir önemli etkiye sahiptir. Optimum katalizör miktarını belirlemek için; başlangıç SİP konsantrasyonu 10 mg/L olarak sabit tutulurken, katalizör miktarı 0,1g/L ile 0,6 g/L arasında değiştirilerek doğal pH değerinde (pH=5), UVA ışınları altında değişen süreler için fotokataliz deneyleri yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 93 A 'da verildi.



Şekil 93. Fotokatalitik prosesle SİP gideriminin **A)** katalizör miktarıyla değişimi Deneysel koşullar: $[SİP]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=5$, **B)** SİP başlangıç konsantrasyonu ile değişimi, $[Katalizör]_0 = 0,4 \text{ g/L}$, $\text{pH}=5$

Şekil 93A’da görüldüğü gibi katalizör konsantrasyonunun 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 0,55 ve 0,6 g/L değerleri için SİP giderim etkinliği %78,04, %83,83, %93,16, %92,86, %90,06 ve %89,98 olarak bulundu. Katalizör miktarının 0,1g/L’den 0,4g/L’ye çıkarılmasıyla giderim etkinliğinde gözlenen artış erişilebilir aktif merkezlerin artışına atfedilebilir (Sharma *et al.*2020). 0,4g/L katalizör konsantrasyonundan daha sonraki artışlarda giderim etkinliğinin hemen hemen sabit kalması katalizör yüzeyinin reaktif ROS türleriyle, SİP ve onun parçalanma ürünleriyle doymuş hale gelmesi ve dengenin kurulmasına bağlanabilir. Bu sonuçlara dayanarak tüm deneylerde katalizör konsantrasyonu 0,4g/L olarak sabit tutuldu.

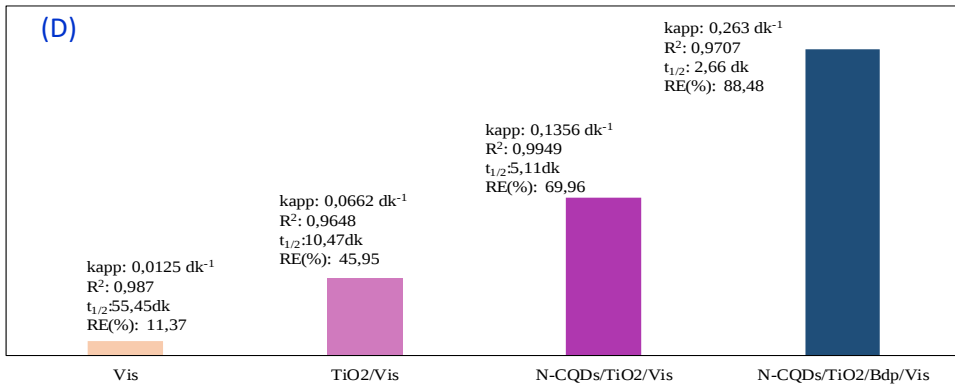
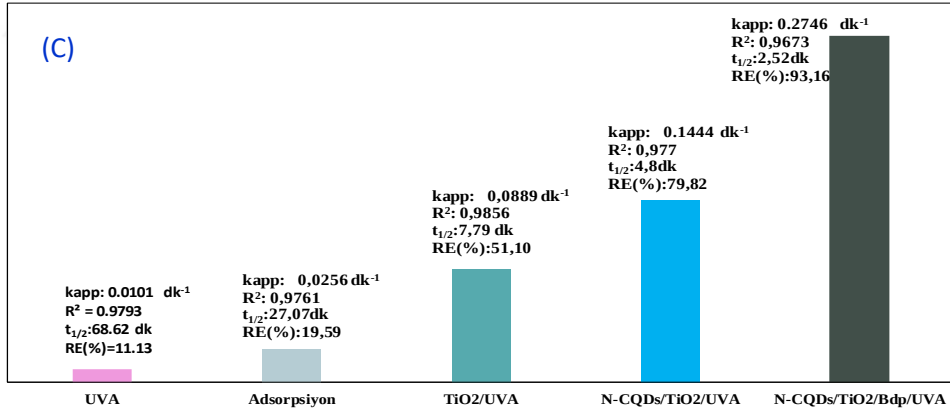
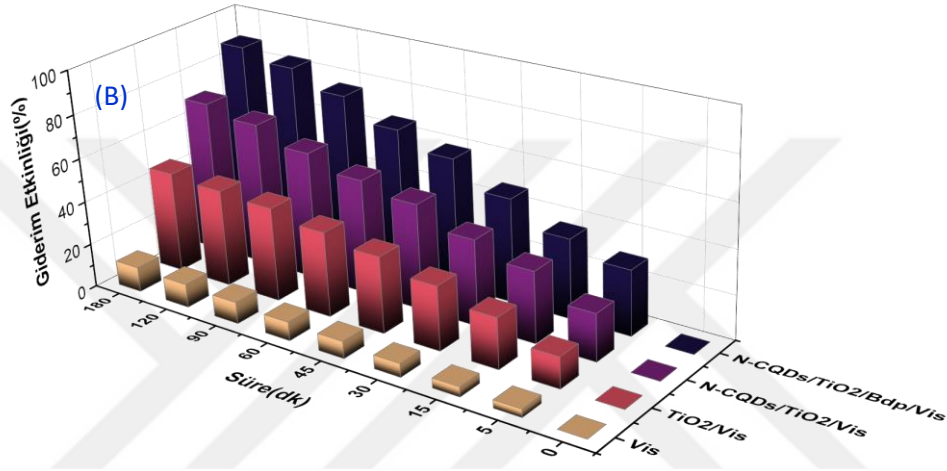
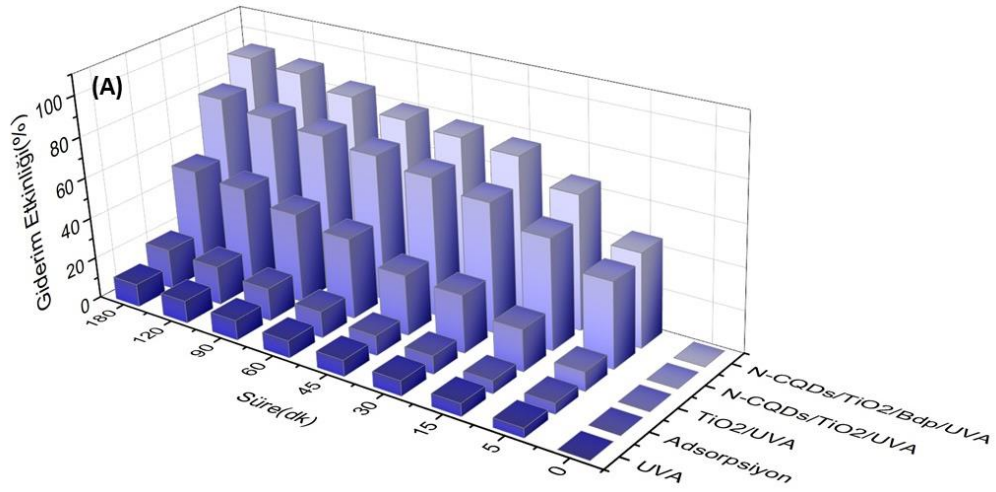
SİP başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak giderim etkinliğinin değişimi Şekil 93B’de görülmektedir. SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi 0,4g/L katalizör miktarı ile pH 5’te ve UVA radyasyonu altında çalışıldı. Şekilden görüldüğü gibi 180 dk reaksiyon süresi sonunda SİP konsantrasyonunun 5mg/L’den 30mg/L’ye artırılması ile giderim etkinliği % 98,83’den %57,41’e azadı. Bu durum, sabit katalizör dozu ve ışın şiddeti altında üretilen sabit miktardaki ROS türlerinin artan SİP moleküllerini parçalamada yetersiz kalmasına, katalizör yüzeyindeki

elverişli aktif merkezlerin sayıya yetmemesine ve fotonların nüfuzunun azalmasına bağlanabilir (Sharma *et al.* 2019).

Farklı oksidasyon prosesleriyle SİP gideriminin karşılaştırması

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi üzerine *N*-CQDs nanopartiküllerinin yaptığı pozitif katkıyı ortaya koyduktan sonra bodipy türü boyanın *N*-CQDs/TiO₂ katalizörünün fotokatalitik aktivitesi üzerindeki rolü incelendi. Organik boyalar arasında BODIPY birimleri, yüksek sönmüm katsayısı, floresans kuantum verimliliği, uzun uyarılmış durum ömrü, organik çözücülerde uygun çözünürlük, kolay fonksiyonelleştirme, kimyasal stabilite, termal ve fotokimyasal kararlılık gibi ilginç fotofiziksel özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. BODIPY boyaarı yüksek molar absorpsiyon katsayısı ve floresan kuantum verimliliği nedeniyle ışığa duyarlı enerji soğurucu ve enerji transfer ajanları olarak kabul edilir. Çalışmanın bu bölümünde, TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla mükemmel kromik özelliklere sahip BODIPY bileşiğı (Bdp)ve güçlü spektral ve elektronik özelliklere sahip *N*-CQDs nanopartikülleri bir araya getirildi (Topaloğlu, 2019).

Bdp ve *N*-CQDs'in TiO₂ ile bir araya getirilmesiyle kazanılan avantajları ortaya koymak için hem görünür bölgede hem de UVA ışın kaynağı altında daha önceden 10mg/L SİP, 0,4g/L katalizör konsantrasyonu ve pH 5 olarak belirlenmiş optimum şartlarda ve farklı sürelerde adsorpsiyon (*N*-CQDs/TiO₂/Bdp), fotoliz (UVA ve Vis) ve her bir bileşenle ayrı ayrı fotokataliz (TiO₂/UVA, TiO₂/Vis, *N*-CQDs/TiO₂/UVA, *N*-CQDs/TiO₂/Vis, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/Vis) deneyleri yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 94 A'da ve 94 B'de grafik halinde verildi. Her bir proses için elde edilen veriler yalancı 1.dereceden kinetik modeline uygulandı ve hesaplanan değerler giderim etkinlikleriyle beraber Şekil 94 C ve Şekil 94 D'de verildi. Deneyler sonucunda, 180 dk reaksiyon süresi sonunda SİP giderim etkinliğinin UVA(fotoliz) görünür ışık (fotoliz), adsorpsiyon(*N*-CQDs/TiO₂/Bdp), TiO₂/UVA, TiO₂/Vis, *N*-CQDs/TiO₂/UVA, *N*-CQDs/TiO₂/Vis, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/Vis sistemlerinde sırasıyla %11,13, %11,37, %19,59, %51,10, %45,95, %79,82, %69,96, %93,16 ve %88,48 olarak gerçekleştiğı bulundu.



Şekil 94. Sulu çözeltilerden A) UVA ışınları altında, B)Görünür bölge ışınları altında farklı proseslerle SİP giderim etkinliğinin karşılaştırması. Deneysel koşullar =[N-CQDs/TiO₂/Bdp]₀ = 0,4 g/L, pH=5, [SİP]₀ = 10 mg/L, (C)Görünür ve (D)UVA ışınları altında SİP gideriminde uygulanan prosesler için kinetik değerler

Şekil 94A ve 94B’den görüldüğü hem UVA hem de görünür bölge ışığı altında 180dk reaksiyon süresi sonunda SİP’in %11 oranında giderildiği görüldü. Düşük giderim etkinliği, fotoliz prosesinin sağladığı enerjinin SİP molekülerinin bağlarını kırmada yetersiz kaldığını göstermektedir. Her iki ışın kaynağı ile aynı giderim etkinliğinin gözlenmesi, SİP moleküllerinde daha düşük enerjili bağların fotoliz prosesiyle kırıldığını, diğer bağların bozulmadan kaldığını göstermektedir. Adsorpsiyon prosesiyle %19,59 olarak gözlenen giderim etkinliği, bu prosesle SİP eliminasyonunun yeterli düzeyde gerçekleşmediğini göstermektedir. Tablo 14’den görüldüğü gibi, Bdp moleküllerinin N-CQDs/TiO₂ yapısına girmesinden sonra yüzey alanı 162,12 m²/g’den 193,12 m²/g’a çıkmasına rağmen SİP gideriminin düşük olması prosesin kinetik kontrollü gerçekleştiğini, ve proses hızının düşük olduğunu gösterebilir. ROS türleriyle SİP moleküllerinin fotokatalitik oksidasyonunun ilk basamağı, SİP molekülleri ve onun parçalanma ürünleriyle ROS türlerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonudur. ROS türleriyle katalitik oksidasyon hızı, adsorpsiyon hızına göre çok daha yüksek olduğundan yüzeyde birikme olmaz ve yüksek yüzey alanının katalizörün gösterdiği yüksek fotokatalitik etkinlikte çok fazla önem arzetmediği söylenebilir(Kılıç *et al.* 2021).

UVA ve görünür bölge ışın kaynakları TiO₂ ile birlikte kullanıldığında SİP giderim etkinlikleri sırasıyla %51,10 ve % 45,95 olarak gerçekleşti. Işın kaynaklarıyla TiO₂’nin birlikte kullanılması, TiO₂’nin SİP moleküllerini parçalayan ROS türlerini oluşturmadaki rolünü açıkça koymaktadır. Ancak TiO₂’nin UVA ışınları altında görünür bölgeye göre daha etkin olması iki ışın kaynağı altında oluşturulan yük taşıyıcıların miktarıyla ilişkilendirilebilir. TiO₂’nin 3,10 eV’ luk geniş bant boşluk enerjisi, onun ışık absorplama kapasitesini önemli ölçüde sınırlandırır ve ultraviyole ışınlarıyla fotokatalitik aktivasyonu gerektirir. Şekil 82 A’ dan da görüldüğü gibi, UVA ışınları altında daha fazla ışık absorplayan TiO₂ molekülleri daha fazla e⁻/h⁺ çifti oluştururken, daha az enerjiye sahip görünür bölge ışınlarıyla oluşan yük taşıyıcıların miktarı ve bu bölgede absorplanan ışın miktarı daha azdır, bu da ROS miktarında, dolayısıyla SİP gideriminde azalmayla sonuçlanır (Oseghe *et al.*2018).

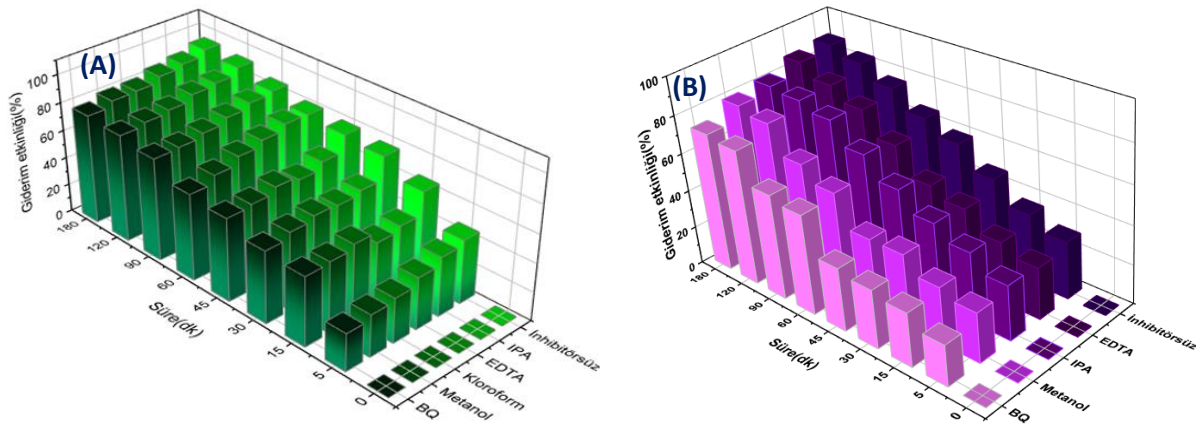
Sisteme N-CQDs nanopartiküllerinin dahil edilmesiyle SİP giderim etkinliği N-CQDs/TiO₂/Vis sisteminde %69,96 olarak gerçekleşirken N-CQDs/TiO₂/UVA sisteminde %79,82 değerine ulaştı. Bu sonuç daha önce açıklandığı gibi, N-CQDs nanopartikülleri ile TiO₂ molekülleri arasında oluşan S-şema heteroeklem yapının oluşumuyla ve TiO₂’nin ışık absorpsiyonundaki artışla (Şekil 82A) ilişkilendirilebilir (Karaca *et al.*2023). Bu yapı yük transfer hızını artırırken rekombinasyon ihtimalini azaltır. Ayrıca kombinlemeden sonra PL emisyonundan da görüldüğü gibi (Şekil 82D) TiO₂’nin maksimum pik verdiği dalga boyu görünür bölgeye doğru kaymış, bant boşluk enerji değeri 3,10 eV’den 2,85 eV değerine azalarak katalizörün görünür bölgede de aktif olmasını sağlamış ve bu bölgede %69,96’lık SİP giderimi sağlanmıştır.

N-CQDs/TiO₂ nanokatalizörünün Bdp ile kombinlenmesinden sonra *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA sisteminde %93,16 *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/vis sisteminde ise %88,48 olarak gerçekleşen giderim etkinliği, fotoduyarlastırıcı özellik gösteren Bdp moleküllerinin yük ayrımında ve üretilen ROS miktarındaki ve üretim hızındaki rolünü açıkça göstermektedir. Katalizörün gösterdiği aktivitede reaksiyon hızının etkisini ortaya koymak için her bir proses için elde edilen değerler yalancı 1. dereceden kinetik modeline uygulandı ve bulunan değerler Şekil 94C’de UVA ışınları altında, Şekil 94D’de ise görünür bölge ışınları altında yapılan deneyler için verildi. R² değerlerinden deneysel verilerin bu kinetik modelle yüksek uyum gösterdiği anlaşıldı. Şekil 94C’den görüldüğü gibi k_{app} (hız sabiti) değerlerinin UVA, adsorpsiyon, TiO₂/UVA, *N*-CQDs/TiO₂/UVA, ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA sistemleriyle SİP giderimi için hız sabiti değerleri 0,0101, 0,0256, 0,0889, 0,1444 ve 0,2746 dk⁻¹ şeklinde arttığı $t_{1/2}$ değerlerinin ise 68,62, 27,07, 7,79, 4,8 ve 2,52 dk şeklinde azaldığı görüldü. Elde edilen sonuçlardan, en yüksek hız sabiti (0,2746 dk⁻¹) ve en düşük yarılanma süresi (2,52 dk) SİP giderim etkinlikleriyle de paralel olarak en yüksek giderim etkinliğine ulaşılan *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA sisteminde ulaşılmıştır (Oseghe and Ofomaja, 2018; Karaca *et al.* 2023). Benzer sonuçlar görünür ışın kaynağı altında yapılan deneylerde de görüldü (Şekil 87D). Vis, TiO₂/Vis, *N*-CQDs/TiO₂/Vis, ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/Vis sistemleriyle SİP giderimi için elde edilen k_{app} değerleri sırasıyla 0,0125, 0,0662, 0,1356 ve 0,263 dk⁻¹ şeklinde $t_{1/2}$ değerleri ise 55,45, 10,47, 5,11 ve 2,66 dk olarak bulundu ve en yüksek giderim etkinliği %88,48 olarak *N*-CQDs/TiO₂/Bdp/Vis sisteminde bulundu. *N*-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörüyle UVA ışın kaynağı altında SİP giderimi için elde edilen hız sabiti 0,2746 dk⁻¹ iken görünür bölge ışınları altında 0,263 dk⁻¹ olarak hesaplandı. Bu sonuçlardan; SİP giderim etkinlikleriyle paralel olarak UVA ışın kaynağı altındaki SİP giderim etkinliğinin (%93,16) görünür ışık altındaki SİP giderimine (%88,48) kıyasla daha yüksek olması katalizör performansında reaksiyon hızının önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Reaksiyonların hızlı gerçekleşmesi ROS türlerinin SİP molekülleriyle hızlı reaksiyon vermesi ve e⁻/h⁺ çiftinin rekombinasyon ihtimalinin azalması anlamına gelir.

N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü eşliğinde UVA ve görünür bölge ışınları altında yapılan fotokatalitik oksidasyon deneylerinde etkin olan ROS türlerini belirleyebilmek ve bir reaksiyon mekanizması önerebilmek için sisteme inhibitörler eklendi. İnhibitör konsantrasyonu SİP konsantrasyonu (10mg/L) ile aynı olarak sabit tutuldu. Deneyler optimum şartlarda yapıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 95A ve 95B’de verildi. UVA ışınları altında yapılan deneylerde inhibitör olarak ortama benzokinon (BQ), metanol, kloroform, EDTA ve izopropanol (IPA) ilave edildi. 180 dk reaksiyon süresi sonunda SİP giderim etkinliği %93,16’dan sırasıyla %78,24, %82,11, %82,57, %86,47 ve %88,98 değerine azaldı.

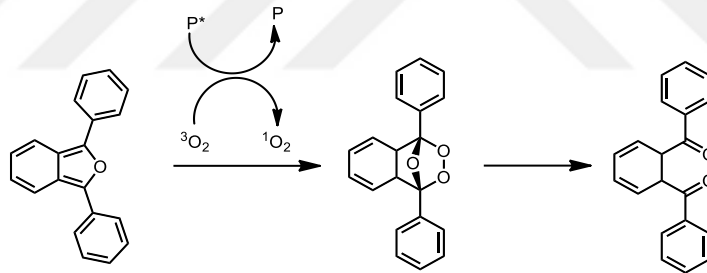
Bir süperoksit radikali (O_2^-) avcısı olarak etki eden p-BQ'un ortama ilavesiyle SİP giderim etkinliğinin %93,16'dan 78,24'e azalması süperoksit radikallerinin SİP degradasyonundaki önemli rolünü ortaya koymaktadır. SİP'in N-CQDs/TiO₂/Bdp nanokatalizörü eşliğinde UVA ışınları altındaki fotokatalitik oksidasyonunda serbest hidroksil radikallerinin ($OH_{serbest}$) rolünün ihmal edilir düzeyde olduğu IPA ilavesiyle %88,98'e düşen giderim etkinliği ortaya koyarken, adsorplanmış hidroksil radikallerinin (OH_{ads}) daha baskın rolü metanol ve CHCl₃ ilavesiyle %82,11 ve %82,57'ye azalan giderim etkinliği ortaya koymaktadır. Buna göre SİP'in ağırlıklı olarak heterojen fotokatalitik oksidasyonla uzaklaştığı söylenebilir (Kılıç *et al.* 2021). EDTA ilavesiyle giderim etkinliğinin %86,47'ye düşmesi boşlukların (h^+) SİP oksidasyonunda yer aldığını göstermektedir. EDTA'nın ortamdaki rolü hem Bdp moleküllerine e- vererek boyanın rejenerasyonunu sağlamak hem de h^+ 'ların etkisini inhibe etmektir. O nedenle EDTA ilavesiyle gözlenen düşme boşlukların (h^+) SİP oksidasyonundaki rolünü tam olarak yansıtmayabilir (Gonuguntla *et al.* 2023). Bu sonuçlara dayanarak bu sistemde SİP oksidasyonunda O_2^- radikalleri baskın olmak üzere OH_{ads} , h^+ ve $OH_{serbest}$ radikallerinin azalan sıraya göre rol oynadığı söylenebilir.

Inhibitör deneyleri görünür bölgede de EDTA (h^+ inhibitörü), IPA ($OH_{serbest}$ inhibitörü), BQ (O_2^- inhibitörü) ve metanol (OH_{ads} inhibitörü) kullanılarak optimum şartlarda yapıldı (Şekil 95B) ve SİP gideriminde ROS türlerinin etkinliği değerlendirildi. N-CQDs/TiO₂/Bdp nanokatalizörü eşliğinde görünür bölge ışınları altında yapılan inhibisyon deneylerinde giderim etkinliği %88,48'den EDTA, IPA, BQ ve metanol ilavesiyle sırasıyla %86, %81, %72,9 ve %79,52 değerine azaldı. Sonuçlardan, bu sistemde SİP gideriminde O_2^- radikalleri baskın olmak üzere $OH_{ads} > OH_{serbest} > h^+$ sırasına göre ROS türlerinin rol oynadığı söylenebilir.



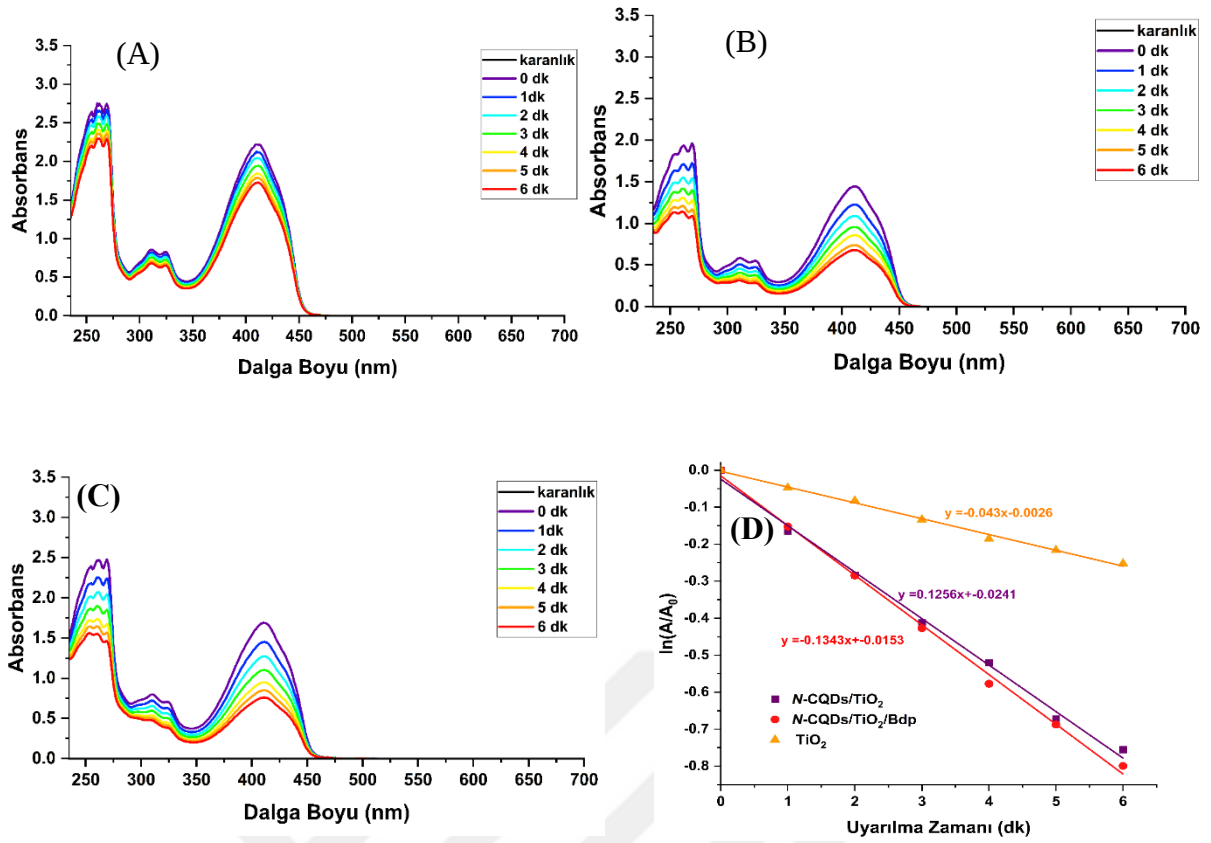
Şekil 95. N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü eşliğinde SİP'in (A)mor ötesi (B)görünür bölge fotokatalitik oksidasyonuna inhibitör ilavesinin etkisi. Deneysel koşullar: [N-CQDs/TiO₂/Bdp]₀ = 0,4g /L, [SİP]₀ = 10 mg/L, [Tuz] = 10 mg/L ve pH= 5 (doğal pH)

Bodipy boyanın N -CQDs/TiO₂ yapısına entegrasyonundan sonra giderim etkinliğinin anlamlı artışında bir diğer ROS türü olan singlet oksijenin rolü değerlendirildi. Çünkü, son zamanlarda fotokatalitik reaksiyonlarda yukarıda sayılan ROS türleri dışında singlet oksijenin katkısını ortaya koyan çalışmalar da yapılmaktadır. Çeşitli ROS türleri arasında, elektriksel olarak nötral singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) hedef kirleticilerin fotooksidasyonunda önemli bir yere sahiptir. Boş π^* yörüngeleri nedeniyle $^1\text{O}_2$, organik kirleticilerin (örneğin $-\text{NH}_2$, konjuge çift bağlar ve aromatik halkalar) elektron açısından zengin kısımlarına saldırma eğiliminde olup $^1\text{O}_2$ 'nin mükemmel seçiciliği, onu endokrin bozucu kimyasallar ve antibiyotikler dahil olmak üzere yüksek öncelikli kirleticilerin tercihli oksidasyonu için uygun hale getirir. Üstelik $^1\text{O}_2$ 'nin kendi kendine sönmelenme (kuenç olma) oranı daha düşük ve ömrü daha uzundur, bu da onu çeşitli uygulamalar için umut verici kılmaktadır (Yuan *et al.* 2023). N -CQDs/TiO₂ katalizörünün Bdp ile kombinlenmesiyle elde edilen N -CQDs/TiO₂/Bdp katalizörüyle SİP gideriminde gözlenen dikkate değer artışta singlet oksijenin rolünü değerlendirmek için deneyler yapıldı. Bileşiklerin singlet oksijen üretme kapasiteleri trap molekül 1,3-difenil-iso-benzofuran (DPBF) ile ilişkili olarak kimyasal yöntem kullanılarak belirlendi. DPBF'nin yapısı singlet oksijen varlığında bozulmaktadır ve DPBF'ye ait absorptans spektrumundaki düşüş takip edilerek ortamdaki singlet oksijen varlığı takip edilebilmektedir (Şekil 96).



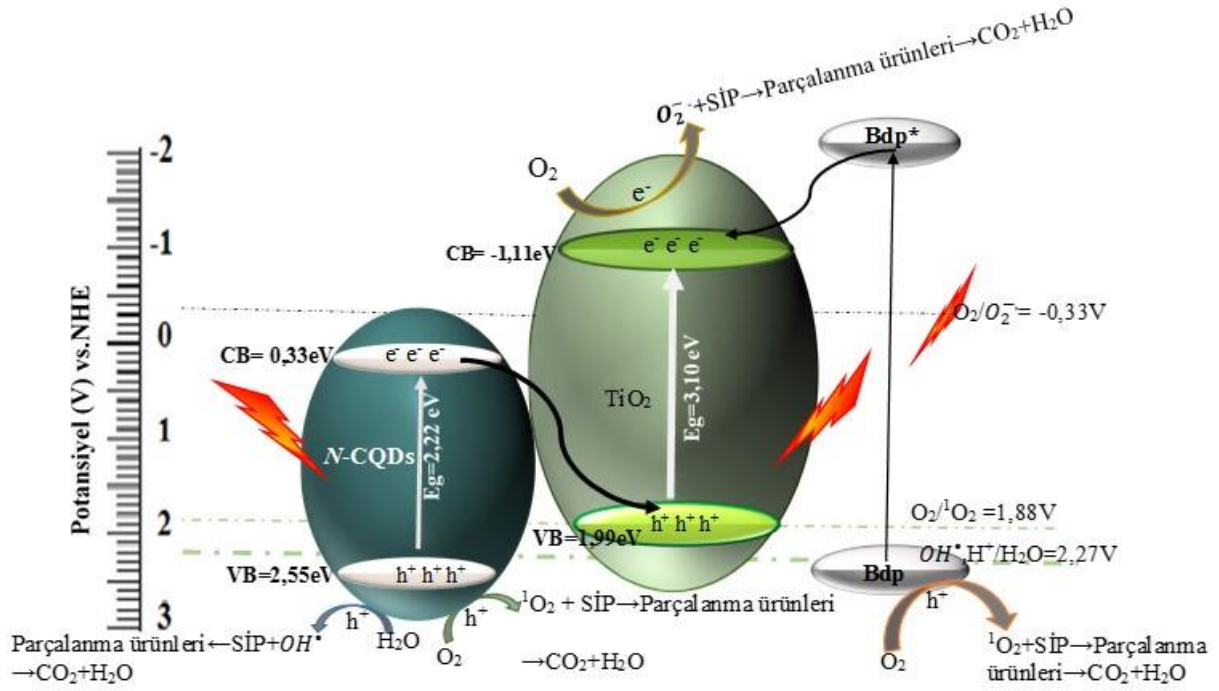
Şekil 96. Singlet oksijen varlığında DPBF molekülünün yapısındaki bozulma

Singlet oksijen ölçüm deneyleri UV küvetinde, 516 nm'lik LED ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan katalizörlerin ve 1,3-difenil-iso-benzofuranın (DPBF) etanol içerisinde (3000 μL) absorptans grafikleri alındı ve 414 nm'de DPBF'ye ait, absorptans bandı görüldü. Karışım LED ışık kaynağı ile 1 dakika uyarıldı, uyarmanın ardından absorptans ölçümü tekrarlandı ve her seferinde trap molekülün absorptans değerinin sistematik olarak azaldığı görüldü. Bu deneye 6. dakikaya kadar devam edildi. DPBF'nin yapısı singlet oksijen varlığında bozulduğundan, DPBF'ye ait absorptans spektrumundaki düşüş katalizörlerin singlet oksijen üretebildiklerini gösterdi (Şekil 97).



Şekil 97. Sentezlenen katalizörlerin DPBF varlığında absorpsiyon spektrumları (A) TiO₂, (B) N-CQDs/TiO₂ ve (C) N-CQDs/TiO₂/Bdp ve Sentezlenen katalizörlerle singlet oksijen üretim hızı(D)

Sentezlenen katalizörlerin ¹O₂ üretim hızlarını belirlemek için ölçülen absorbens değerleri 1. derece hız kinetiğine uygulandı ve elde edilen grafikler Şekil 97’de verildi. Kinetik verilerden SİP giderim etkinliğine paralel olarak en yüksek hız sabitinin, dolayısıyla en fazla ¹O₂ üretiminin N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörüne ait olduğu görüldü. Ve katalizörün singlet oksijen üretimi ile ilgili bir mekanizma önerildi (Şekil 98).



Şekil 98. N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü eşliğinde SİP fotooksidasyonu için önerilen muhtemel mekanizma

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

UVA ve görünür bölge ışınlarının etkisiyle uyarılan Bdp moleküllerinde e⁻/h⁺ çiftleri oluşur.



Bdp moleküllerinin iletkenlik bandında oluşan elektronlar TiO₂ moleküllerinin iletkenlik bandına aktarılır ve burada O₂ molekülleriyle birleşerek süperoksit radikallerini (O₂^{•-})oluşturur.



İnhibitör deneylerinden ortaya koyulduğu gibi, O₂^{•-} radikalleri SİP degradasyonunda çok etkindir. Burda Bdp'nin verdiği elektronlarla Bdp'siz duruma göre artan O₂^{•-} radikal miktarı giderim etkinliğinde artışa yol açar.

Aşağıda verilen reaksiyonlardan görüldüğü gibi, oluşan O₂^{•-} radikalleri H₂O₂ üzerinden hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlayabilir(Li *et al.* 2023)





N-CQDs'in değerlik bandındaki boşluklar aşağıdaki reaksiyona göre 1O_2 (singlet oksijen) oluşturur (Li *et al.* 2023).



Singlet oksijen olduğu bu reaksiyonunun standart potansiyeli ($E_{O_2/^1O_2}$) 1,88 V 'tur (Li *et al.* 2023). *N*-CQDs ve TiO_2 'nin valens bant potansiyelleri 2,55V ve 1,99V olup her ikisi de singlet oksijenin oluşma potansiyelinden daha büyüktür ve reaksiyon her iki bileşenin valens bandında oluşabilir. Ancak, *N*-CQDs'in değerlik bandı potansiyeli TiO_2 'ninkine göre daha yüksek olduğu için reaksiyonun burda olma ihtimali daha büyüktür.

Diğer yandan ışın kaynakları altında uyarılarak Bdp* uyarılmış haline geçen Bdp'nin etkinliğini sürdürebilmesi için rejenere olması gereklidir. Bunun süper oksit radikallerinin Bdp'nin değerlik bandına elektron vermesiyle aşağıdaki reaksiyona göre sağlandığı düşünülebilir.



Bir ROS türü olarak 1O_2 oluşumu SİP degradasyonunda pozitif katkı yaptığından giderim etkinliği hem mor ötesi hem de görünür ışık altında *N*-CQDs/ TiO_2 'ye göre daha yüksektir. Buna göre *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörü eşliğinde SİP'in fotokatalitik oksidasyonu için aşağıdaki reaksiyonları yazabiliriz.



***N*-CQDs/ ZnO Nanokompoziti ile Yapılan Fotokataliz Deneyleri**

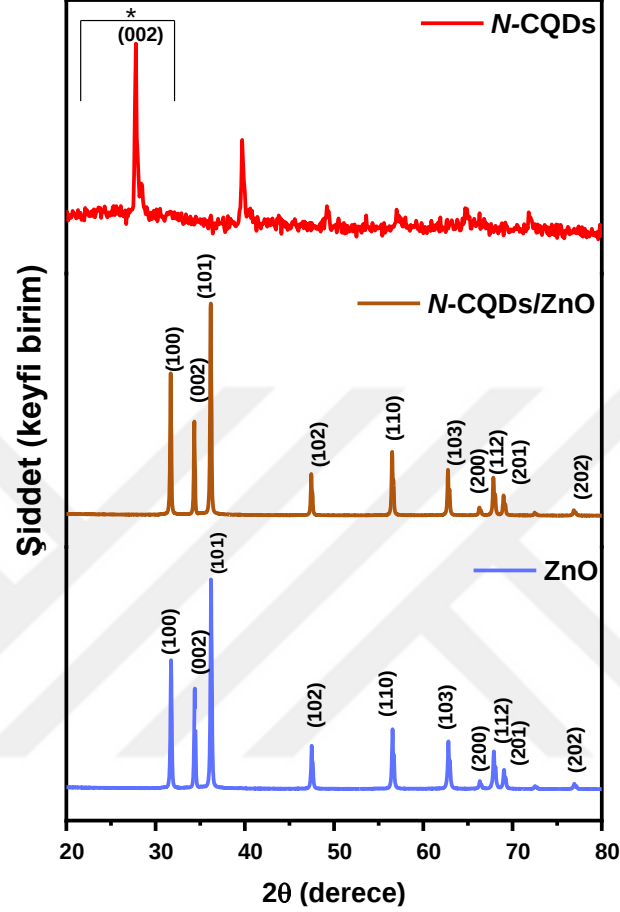
Çalışmanın bu bölümünde yine *Rumex crispus* L. karbon kaynağı olarak kullanılarak azot katkılı *N*-CQDs nanopartikülleri sentezlendi ve ZnO 'in fotokatalitik etkinliği üzerine etkisini görmek için ZnO yüzeyine immobilize edildi. Hazırlanan *N*-CQDs / ZnO katalizörünün ilaç olarak antibiyotik sınıfından seçilen TC 'nin hem UVA hem de görünür bölge ışığı altında gösterdiği fotokatalitik performans değerlendirildi.

***N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ ZnO nanokompozitlerinin karakterizasyonları**

XRD analizi

Hidrotermal yöntemle hazırlanmış ol *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ ZnO katalizörlerinin kristal yapısını analiz etmek için yapılan XRD analizinin sonuçları Şekil 99'da yer almaktadır. *N*-CQDs'e ait XRD grafiğinde, $2\theta=27,2^\circ$ 'de görülen ve 002 düzlemine karşılık gelen keskin pik ($d_{002} \approx 0,34$ nm), $2\theta=39,7^\circ$ deki 100 düzlemine karşılık gelen zayıf pik ($d_{100}= 0,24$ nm) ve

$2\theta=49,2^\circ$ deki 102 düzlemine karşılık gelen zayıf pik sp^2 hibritleşmiş grafitik karbon yapılarını göstermektedir (Wu et al.,2017; Safardoust-Hojaghan et al., 2020; Architha et al.,2021). Grafen oksit ve sp^3 hibritleşmiş elmas benzeri karbon yapıların varlığını gösteren pikler $2\theta=28,5^\circ$, $2\theta=57,3^\circ$ ve $2\theta=64,9^\circ$ de yer almaktadır (Architha et al.,2021).



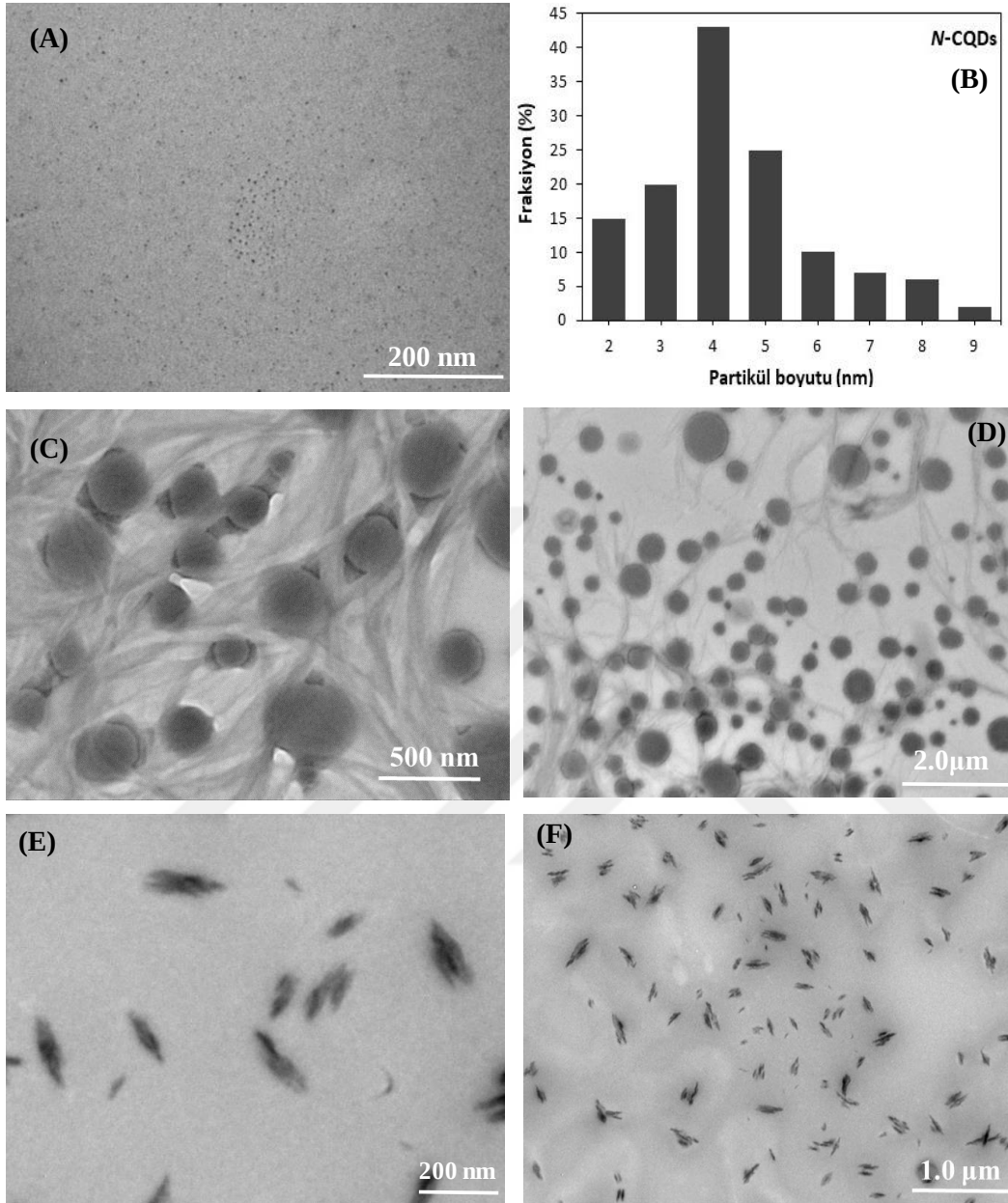
Şekil 99. ZnO, N-CQDs/ZnO ve N-CQDs örnekleri için XRD difraktogramı

Şekilden, hem ZnO hem de N-CQDs/ZnO için elde edilen XRD difraktogramında $2\theta = 31,71^\circ$, $34,37^\circ$, $36,24^\circ$, $47,53^\circ$, $56,53^\circ$, $62,86^\circ$, $66,35^\circ$, $67,93^\circ$, $69,08^\circ$ ve $77,24^\circ$ 'te yerleşen pikler sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) ve (202) kristal düzlemlerine karşılık gelir (JCPD36-1451)(Bozetine, H., et al. 2016; Safardoust-Hojaghan et al., 2021). Bu sonuçlar, immobilizasyon sonrası ZnO' in kristal yapısını koruduğunu ve N-CQDs ile birleştğinde yapısal değişikliklere uğramadığını göstermektedir.

TEM ve SEM/EDX analizi

Sentezlenen N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin TEM görüntüleri Şekil 100'de görülmektedir. N-CQDs nanopartiküllerine ait TEM görüntüsünden (Şekil 100A ve 100B), *Rumex crispus* L. bitkisinden hidrotermal yöntemle sentezlenen N-CQDs nanopartiküllerinin 2,0-9,0 nm aralığında ve ağırlıklı olarak 4 nm boyutunda olduğu görüldü

(Şekil 100B). Bu görüntüde, homojen bir boyut dağılımına sahip birçok küresel nanoparçacık yer almaktadır.

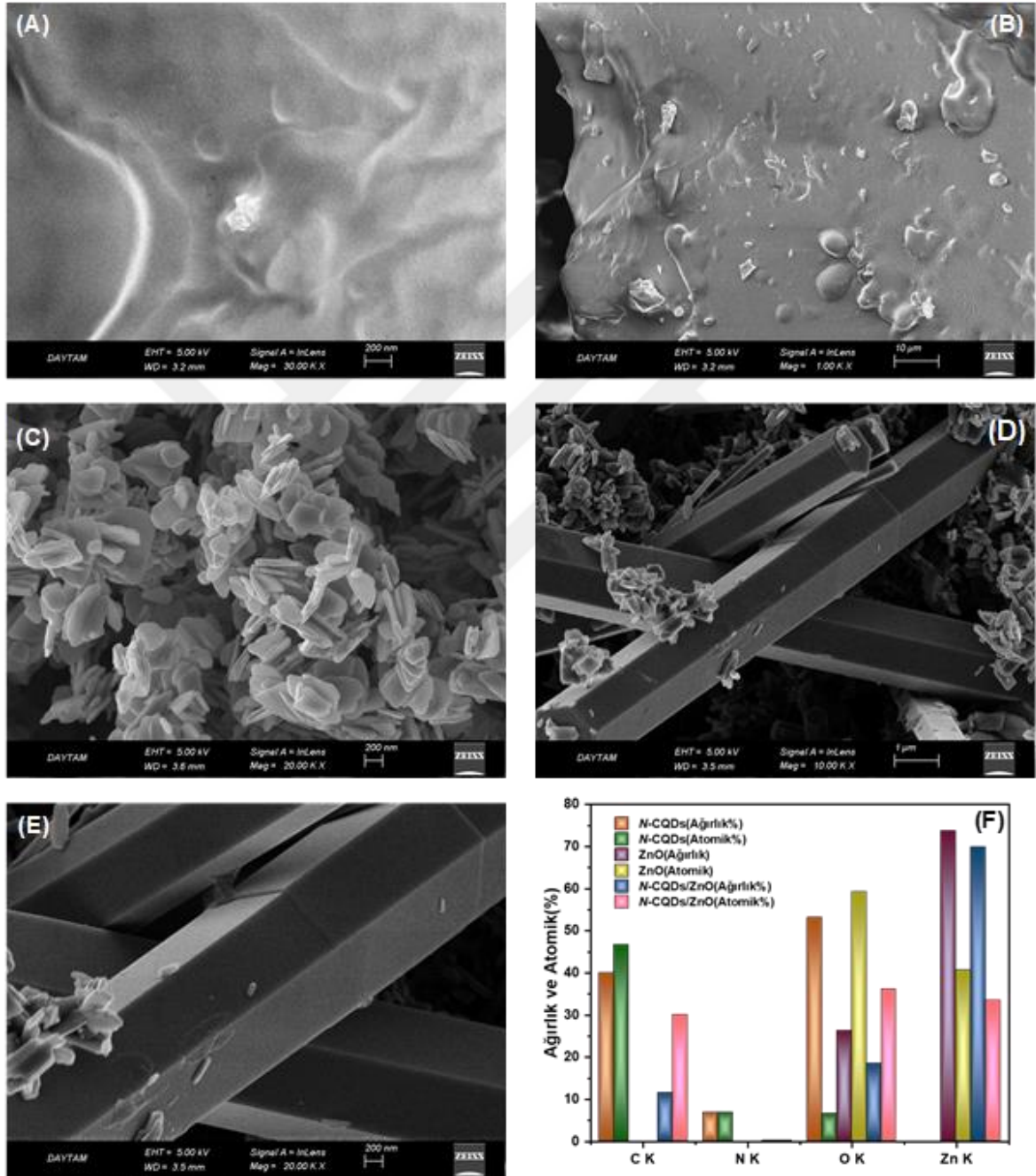


Şekil 100. (A) *N*-CQDs nanopartiküllerinin temsili TEM görüntüsü, (B) *N*-CQDs nanopartikülleri için partikül boyut dağılımı, (C,D) ZnO ve (E,F) *N*-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin farklı büyütmeyle alınan temsili TEM görüntüleri

Şekil 100C ve 100D’de sentezlenen ZnO partiküllerine ait farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntüler, ZnO nano pullarının içi boş küre oluşturacak şekilde düzenli olarak düzenlendiği, boyutları 100-450 nm aralığında değişen içi boş küresel mimarileri açıkça göstermektedir. *N*-CQDs/ZnO kompoziti için alınan TEM görüntülerinde, ortalama 4 nm boyutundaki *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yüzeyine immobilize olmasıyla küresel yapının bozulduğu, ZnO nanorodlarının dispers olarak ortaya çıktığı söylenebilir (Şekil

100E,F). Bu homojen dağılım, nanokompozitin katalitik performansında ve özelliklerinde istikrarlı sonuçlar elde edilmesi açısından önemlidir.

N-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ ZnO örneklerinin SEM analizi sonuçları Şekil 101'de görülmektedir. Saf *N*-CQDs için elde edilen SEM görüntülerine (Şekil 101A ve 101B) göre, ayrı fazlarda bir araya gelmiş karbon kristal yapıları olduğu gözlenmiştir. Şekil 101A, grafen yapılarının katlanabilir tabakalar oluşturduğu görüntüsünü vermektedir.



Şekil 101. Saf *N*-CQDs (A,B) farklı büyütmelelerde kaydedilmiş SEM görüntüsü, saf ZnO (C) *N*-CQDs/ ZnO nanokompozitleri (D,E) ve hazırlanan malzemelerin SEM görüntüsü ile ilişkili EDS analizi (F)

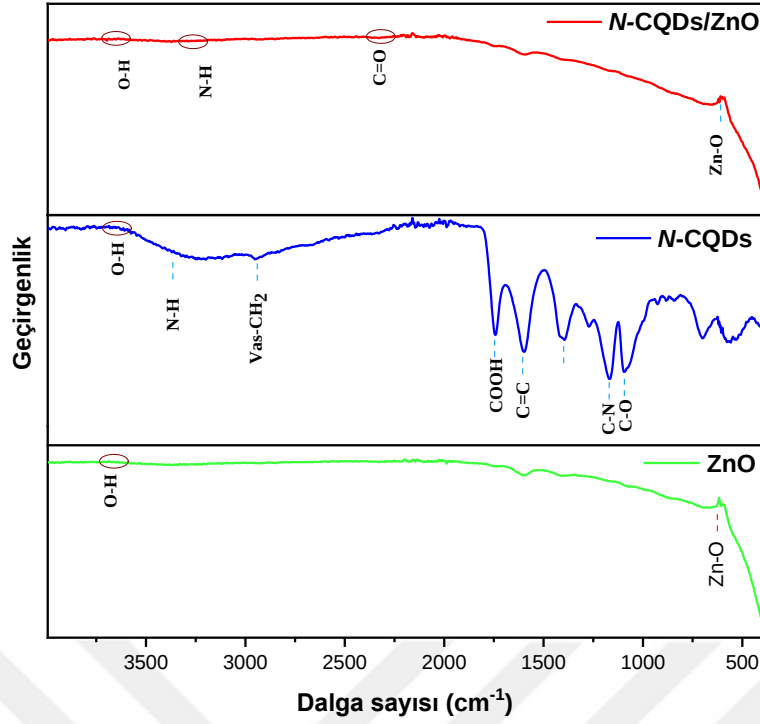
Şekil 101C' de saf ZnO nanoparçacıklarına ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Görüntüde farklı boyutlardaki ZnO nanorodlarının birbirine bağlı kümeler oluşturmak ve daha büyük çiçekler oluşturmak üzere diğer parçacıklarla bir araya geldiği ve birleştiği görülmektedir. Toplanan kümeler arasında merkezi-radyal gözenek yapılarının oluşmasına neden olan boşluklar ZnO nanopartiküllerinin tane boyutunun düzenli olmadığını göstermektedir. Şekil 101 D ve E'de N-CQDs/ZnO nanokompozitinde ZnO'nin hekzagonal wurtzit nano çubuk yapısı açıkça görülmektedir.

Sentezlenen N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin EDX sonuçları Şekil 101 F'de verildi. Grafikten, N-CQDs/ZnO nanokompozitin esas olarak C, O, Zn ve N elementlerinden oluştuğu görülmektedir. N-CQDs'in ağırlık olarak %40,03 C, %6,88 N ve %53,09 O'den, ZnO'nin yine ağırlık olarak %73,71 Zn ve %26,29 O'den, N-CQDs/ZnO nanokompozitinin ise %11,53C, %18,46 O, %0,08 N, %69,92 oluştuğu görülmektedir. Sonuçlara göre immobilizasyon sonrasında N-CQDs/ZnO nanokompozit yapısında Zn ve C miktarı azalmaktadır. Bu, N-CQDs nanopartikülleri ile ZnO arasında etkileşimin gerçekleştiğini ve N-CQDs/ZnO nanokompozitinin oluştuğunu ortaya koymaktadır.

FT-IR analizi

Yüzey fonksiyonel gruplarını değerlendirmek için N-CQDs, saf ZnO ve N-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin FTIR analizi yapıldı. FT-IR spektrumu, 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı ve alınan spektrum Şekil 102' de verildi. FT-IR spektrumları incelendiğinde, ZnO, N-CQDs ve N-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin tüm spektrumlarında 3627 cm^{-1} 'de gözlenen pik örneklerdeki hidroksil gruplarının varlığını gösterir.

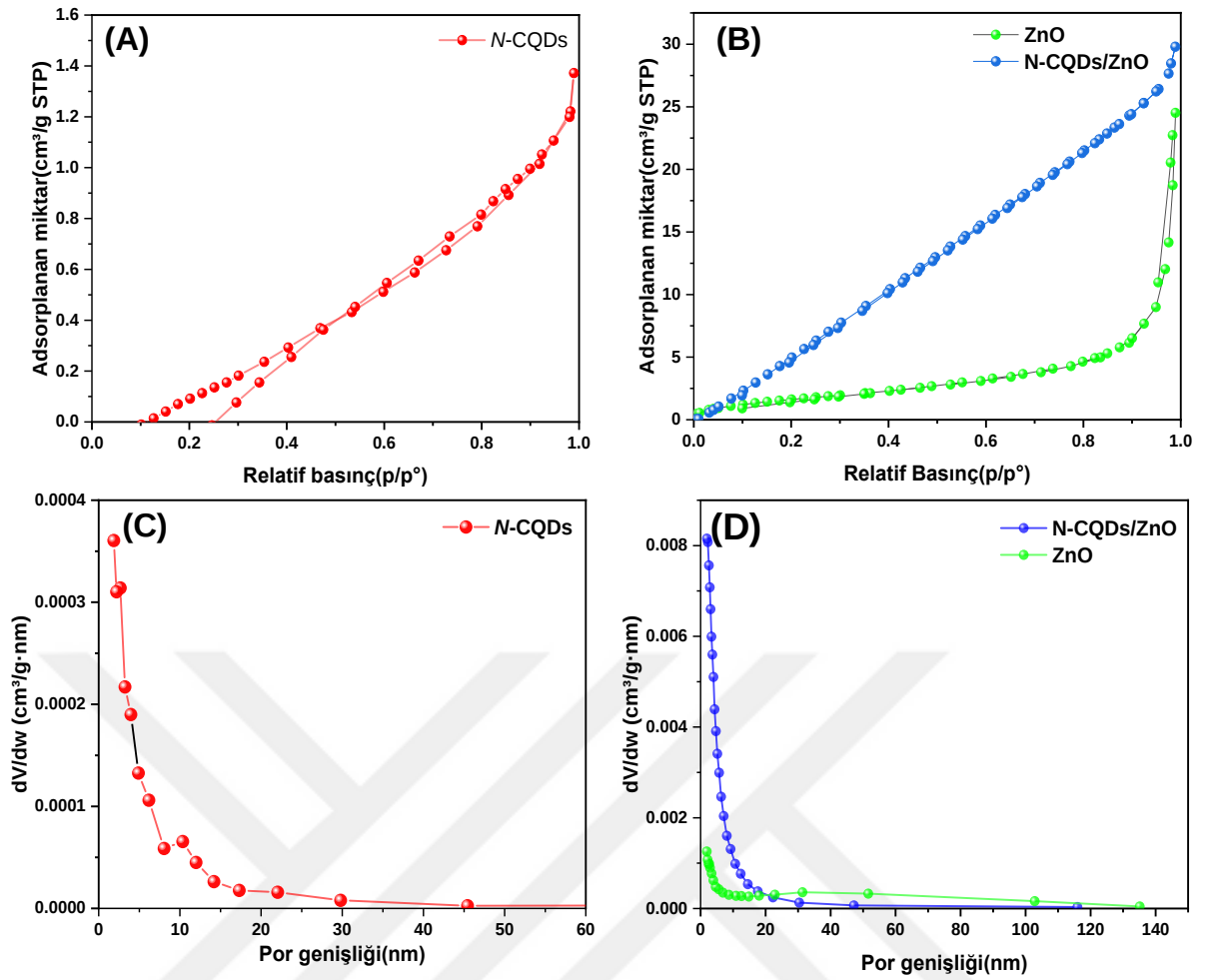
N-CQDs spektrumunda, 1645 cm^{-1} 'de gözlenen pik, N-CQDs içerisindeki karboksil gruplarına ait C=O bağının varlığını göstermektedir (Şekil 102). 2920 ve 2848 cm^{-1} 'deki pikler alifatik grupların asimetrik ve simetrik C-H gerilim titreşimlerine, 3627-3300 cm^{-1} arasındaki geniş pik, hem -OH hem de -NH gerilim titreşimlerine karşılık gelir. 1086,9, 1172, 1610 ve 1742 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları, sırasıyla, C-O gerilim, C-N eğilme, C=C gerilim, COOH gerilim titreşimleri ile ilişkilendirilir. Bu sonuç, çok sayıda amin, hidroksil ve karboksilik fonksiyonel grup içeren N-CQD'lerin suda yüksek çözünürlüğünü ve diğer bileşenlerle yüksek reaksiyona girme yeteneklerini açıklar (Sada, *et al.* 2018). ZnO spektrumunda, 608,6 cm^{-1} arasında gözlenen absorpsiyon bandı Zn-O bağının gerilim titreşimlerine işaret etmektedir. Bu absorpsiyon bandının N-CQDs/ZnO spektrumunda ise, 611,37 cm^{-1} 'e kayması N-CQDs ile ZnO arasında etkileşim olduğunu ve N-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yapısına girdiğini doğrulamaktadır..



Şekil 102. Sentezlenen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO örneklerinin FT-IR spektrumları

BET analizi

N-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO örneklerinin 77 K'deki azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 103'de görülmektedir. Şekilden nanokompozitlerin mezogözenek yapı ve histerezis döngüsüne sahip Tip 2 izotermi sergilediği görülmektedir (Sokołowska *et al.* 2013). Aynı zamanda ZnO ve *N*-CQDs/ ZnO nanokompozitlerinin de ince tabakalı, düzensiz yarık ve kama şekilli gözenekler topluluğu sergileyen H3 tipinde histerezis lopuna sahip olduğu görülmektedir (Tanhaei *et al.* 2013). Por-boyut dağılımları ve porozite özellikleri ise Tablo 16'de verildi. Bu izoterm ve histerezis tiplerinden katalizörlerin mezoporoz yapıda olduğu anlaşılmaktadır. İzoterm eğrilerinin desorpsiyon koluna BJH yöntemi uygulanarak örneklerin gözenek-boyut dağılımları belirlendi. Tablo 16'da görüldüğü gibi *N*-CQDs, ZnO, *N*-CQDs/ZnO katalizörlerinin BET yüzey alanları sırasıyla; 0,19, 6,53 ve 66,46 m²/g olarak bulundu ve immobilizasyon sonrası ZnO'nin yüzey alanının arttığı anlaşıldı. Bu durum, yapılarındaki azot gruplarından dolayı agregasyona uğramayan *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO yüzeyinde çok iyi dispers olması sonucunda por yarıçapında bir azalmanın gerçekleşmesiyle ilişkilendirilebilir. Gerçekten de ZnO'nin 19,07 nm'lik por yarıçapının, *N*-CQDs nanopartikülleriyle kombinlenmesinden sonra 5,11 nm'ye azalması bu düşüncüyü doğrulamaktadır (Tablo 16). Azalan por yarıçapı katalizörün yüzey alanının genişlemesi yanında por hacminin de artmasına neden oldu. ZnO'nin 0,038 cm³/g'lık por hacmi, *N*-CQDs/ZnO için 0,044 cm³/g' a, arttı. Artan yüzey alanı ve por hacminin katalizörün fotokatalitik etkinliği için pozitif etki yaptığı görüldü.



Şekil 103. *N*-CQDs (A), ZnO ve *N*-CQDs/ZnO(B) örneklerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve por-boyut dağılımları (C,D)

Tablo 16. Sentezlenen örneklerin yapısal özellikleri.

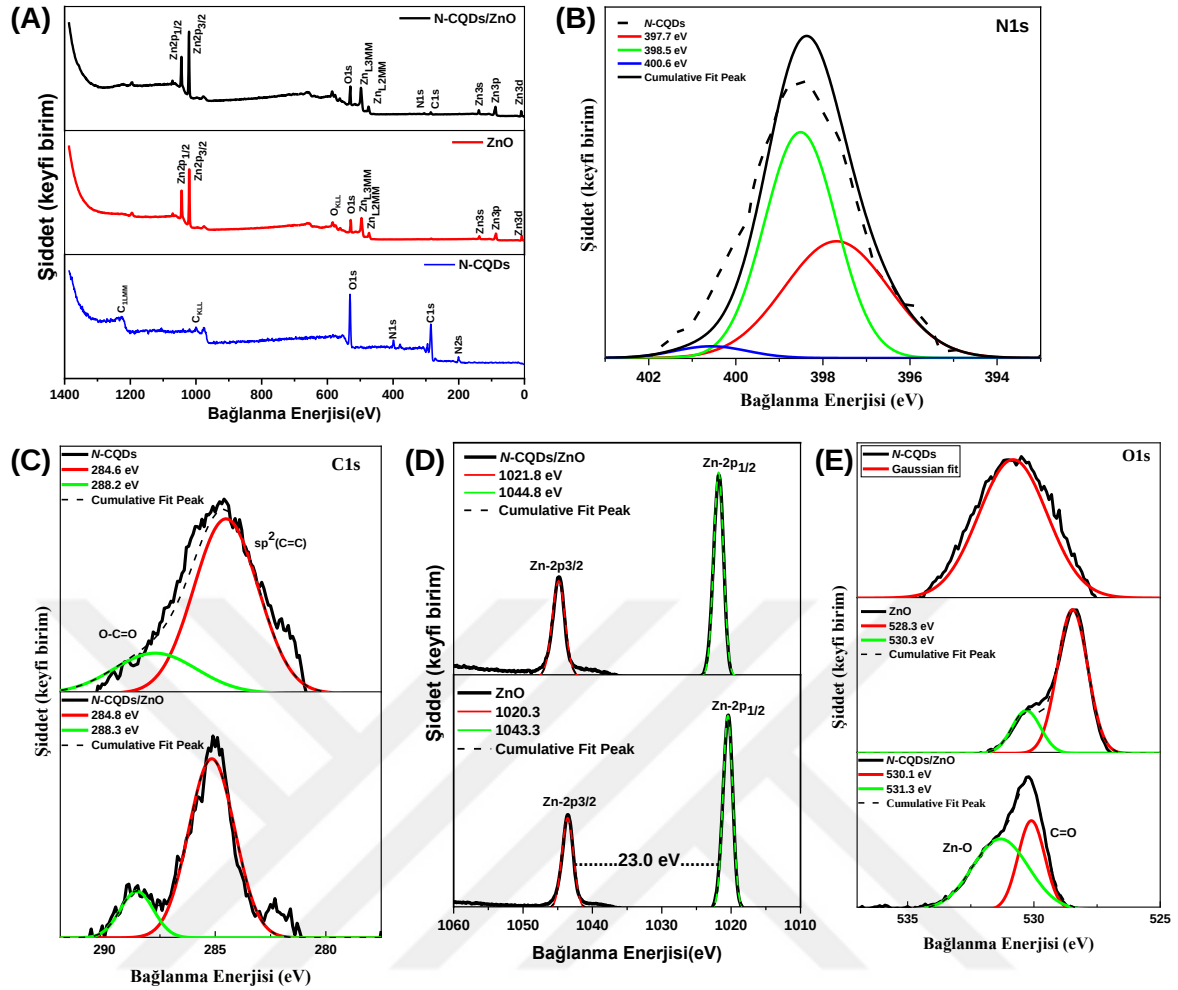
Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı ^a (nm)	Gözenek (cm ³ /g)	hacmi ^b
<i>N</i> -CQDs	0,19	5,62	0,002	
ZnO	6,53	19,07	0,038	
<i>N</i> -CQDs/ZnO	66,46	5,11	0,044	

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

^b BJH yöntemi ile elde edilmiştir.

XPS Analizi

Sentezlenen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO kompozitin XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) sonuçları Şekil 104 ve Tablo 17'de sunulmuştur. XPS analizi ile kompozitin bileşimine ve yapısal özelliklerine ilişkin detaylı bilgiler elde edilmiştir. Zn, O, N ve C elementlerinin varlığı ve bağlanma durumu analiz edilmiş ve karakteristik piklerin enerji değerleri belirlenmiştir.



Şekil 104. Hazırlanan N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanofotokatalizörlerinin genel XPS spektrumu(A), ve aynı katalizörlerin karşılık gelen yüksek çözünürlüklü N1s(B), C1s(C), Zn2p(D) ve O1s(E) spektrumları

N-CQDs'e ait XPS genel tarama spektrumundan (Şekil 104A), N-CQDs' in %62,49 oranında C, %6,43N ve %31,07 O'den oluştuğu belirlendi. Şekil 104B'de yüksek çözünürlüklü C1s XPS spektrumu, 284,6 ve 288,2 eV bağlanma enerjilerinde sp^2 (C=C) ve O-C=O bağlarına karşılık gelen iki pik içermektedir. Şekil 104D'de O1s'in yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda 530,4eV'te C=O bağının varlığını gösteren pik görüldü (Zhao *et al.* 2021; Kırbıyık *et al.* 2020). N-CQDs'e ait yüksek çözünürlüklü N1s XPS spektrumunda 397,7 eV, 398,6 eV ve 400,4 eV pozisyonlarında konumlanmış üç pik sırasıyla N-CQDs yapısında C-N, N-(C)₃ ve C-N-H bağlarının varlığına işaret etmektedir(Chen *et al.*, 2021; Gong *et al.*, 2022).

Saf ZnO için alınan yüksek çözünürlüklü Zn2p spektrumunda Zn2p_{1/2} ve Zn2p_{3/2}'ye ait karakteristik pikler 1020,3 eV ve 1043,3eV' de görülmüştür. İki Zn 2p pikinin bağlanma enerjileri arasındaki 23 eV'luk fark Zn'nun Zn²⁺ oksidasyon basamağında olduğunu göstermektedir (Liang *et al.* 2020).

N-CQDs/ZnO kompozitinin XPS spektrumu Zn, O, N ve C elementlerinin varlığını göstermektedir (Şekil 104A). Zn 2p spektrumunda, Zn (2p_{1/2}) ve Zn (2p_{3/2}) sinyallerine ait karakteristik pikler 1043,3 ve 1020,3 eV'de görüldü (Şekil 104D). *N*-CQDs/ZnO kompoziti için yüksek çözünürlüklü O1s spektrumunda, Zn-O ve C-O bağlarının varlığını gösteren karakteristik sinyaller sırasıyla 530,1 ve 531,3 eV pozisyonlarında görüldü. Benzer şekilde, saf ZnO'nun O 1s spektrumunda, Zn-O bağı ve ZnO'nun yüzey hidroksil grubuna atfedilen iki karakteristik pik 528,3 ve 530,3 eV'de görülmektedir. FT- IR sonuçlarıyla birleştirildiğinde, *N*-CQDs ile ZnO arasındaki kompleks reaksiyonun, *N*-CQDs'deki karboksil grubu ile ZnO yüzeyindeki hidroksil grubu arasında gerçekleştiği ve bu durumun yüzey hidroksil grubu sinyalinin kaybolmasına ve C-O bağının sinyalinin ortaya çıkmasına neden olduğu düşünülebilir (Şekil 104E ve Tablo 17).

Ayrıca, *N*-CQDs/ZnO kompozitin C1s yüksek çözünürlüklü spektrumunda (Şekil 104A) 284,8 ve 288,3 eV enerjilerine karşılık gelen pikler sp² (C=C) ve O-C=O bağlarının varlığına işaret etmektedir (Khan *et al.* 2019; Lin *et al.* 2021).

Katalizörlerin Optik Analizi

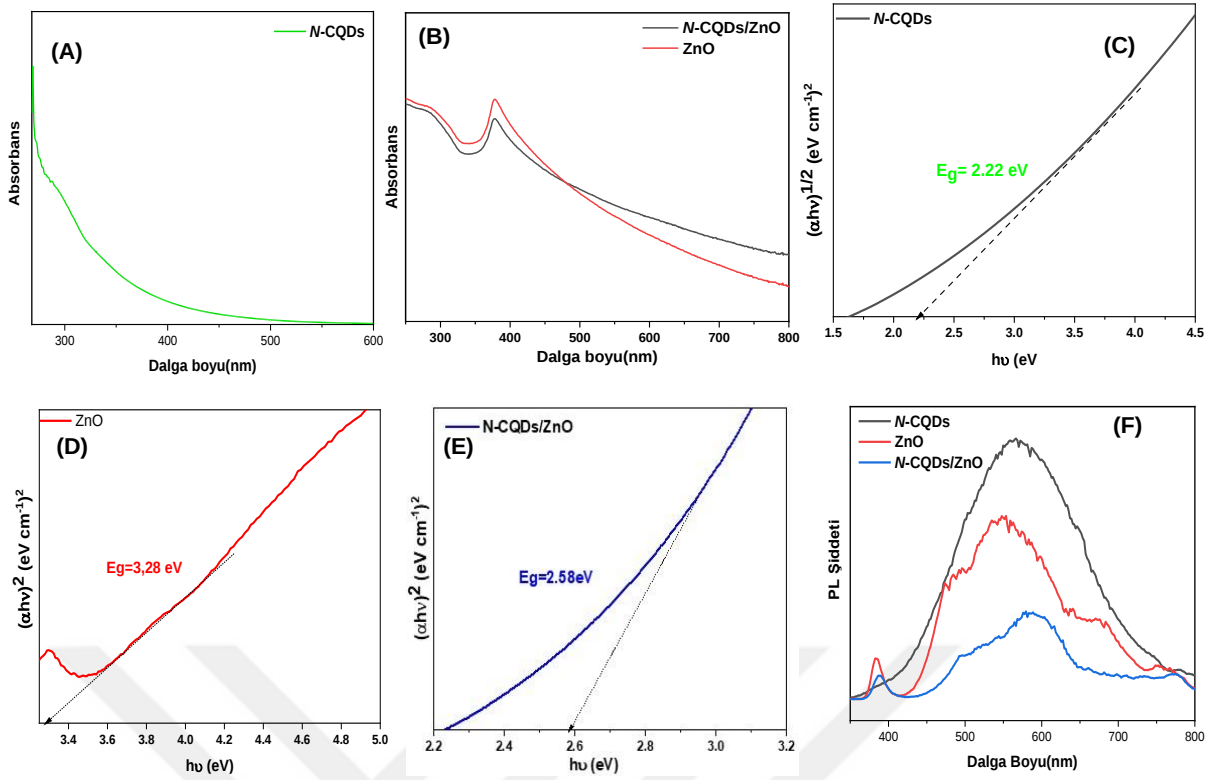
Sentezlenen *N*-CQDs, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörlerinin bant boşluk enerjilerini belirlemek, heteroyapı oluşumuna bağlı bant aralığındaki değişimi inceleyerek muhtemel bir fotokatalitik oksidasyon mekanizması önermek ve malzemelerin fotoaktivasyon enerjisini tahmin etmek için, UV-Vis-NIR difüze yansımaya spektrumu (DRS) kullanılarak optik özellikleri incelendi (Mandal *et al.*, 2021). Örneklerin fotoluminesans spektrumları alındı. Sonuçlar Şekil 105' de topluca verildi.

Şekil 105A ve B, *N*-CQDs nanopartiküllerinin, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO nanokatalizör örneklerinin UV-vis absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Saf *N*-CQDs çözeltisinin absorpsiyon spektrumu (Şekil 105A), 269 nm ve 305 nm'de sırasıyla aromatik karbonun (sp²) π - π^* geçişine ve C=C, C=O ve C-N bağlarının n- π^* geçişine ait iki geniş pik sergileyerek *N*-CQDs nanopartiküllerinin oluşumunu doğrulamaktadır (Kuang *et al.*, 2019; Mahala *et al.*, 2020).

Şekil 105 B'den görüldüğü gibi saf ZnO örnekleri 379 nm'de keskin pik gösterdi. Her iki örnekte UV bölgesinde absorpsiyon gözlemlendi, ancak *N*-CQDs nanomoleküllerinin ZnO ile kombinlenmesiyle elde edilen *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin optik bant absorpsiyon köşesi iki molekül arasındaki etkileşimden dolayı ZnO'ye kıyasla bir miktar kırmızıya kayma gösterdi. Yani, ZnO'nun karbon tabakasıyla kaplanması, ZnO'nun optik absorpsiyonunun görünür bölgeye genişlemesine yol açar. Bu da, katalizörün daha fazla foton absorplaması ve daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesiyle sonuçlanır (Guo *et al.*, 2009). Ayrıca, *N*-CQDs/ZnO

nanokompoziti için görünür bölgedeki absorpsiyon şiddetinin ZnO' den daha yüksek olması, hem N-CQDs nanopartiküllerinin ışığı absorplama kabiliyetine, hem de karbon ve metal oksit fazları arasında bir elektronik etkileşimin oluşmasına atfedilebilir (Abdulrahman *et al.*, 2023; Mandal *et al.*, 2021; Sampaio *et al.*, 2015). Sentezlenen N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanofotokatalizör örneklerinin bant boşluk enerjileri Tauc denkleminde (Denklem 29) yararlanılarak hesaplandı. $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisine (E_g) karşı çizilen grafiğinin doğrusal kısmının ekstrapolasyonu ile bant boşluk enerjileri, N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO örnekleri için sırasıyla 2,22eV, 3,28eV ve 2,58 eV olarak belirlendi (Şekil 105C,D,E). N-CQDs ilavesi ile bant boşluk enerjisinin 3,28eV'tan 2,58 eV'a düşmesi, hem N-CQDs moleküllerinin fotoduyarlılık özelliğine, hem de N-CQDs ve ZnO arasında heteroeklem oluşumuna dayandırılabilir. Ayrıca, yüzeydeki kusurlar ve/veya bazı fonksiyonel grupların varlığı, hem ZnO hem de N-CQDs/ZnO nanokompozitinde görünür bölgeye de kayarak geniş bir absorpsiyon spektrumunun ortaya çıkmasına neden olan bant içi boşlukların oluşumuna neden olabilir (Mandal *et al.*, 2021).

Fotokataliz prosesinde, e^-/h^+ çifti rekombinasyonu ve yük transferi gibi yük dinamikleri hakkında bilgi sahibi olmak için fotolüminesans (PL) çalışması, tamamlayıcı ve önemli bir araçtır (Mandal *et al.*, 2021). Bu amaçla, N-CQDs, ZnO ve N-CQDs/ZnO nanokompozitinin 325 nm'de uyarımla fotolüminesans spektrumları alındı ve şekil 105F'de verildi. ZnO örneği için yakın bant köşe emisyonu 389 nm'de görülürken, N-CQDs/ZnO nanokompoziti için kırmızıya kayarak 398 nm'de gözlemlendi. Diğer yandan kompozit numune için emisyon şiddeti hem UV bölgesinde hem de görünür bölgede saf ZnO'ya göre önemli ölçüde azaldı. Bu azalma ZnO ile N-CQDs molekülleri arasında elektronik bir etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Azalan PL şiddeti aynı zamanda Tip I bir heteroeklem yapı oluşturmalarından dolayı, N-CQDs ile ZnO arasında ara yüzeyde etkin yük transferinin olduğuna ve elektron-boşluk rekombinasyonunun azaldığına işaret etmektedir (Mandal *et al.*, 2021; Sampaio *et al.*, 2015). Bu da, katalizörün fotokatalitik etkinliğinde iyileşmeyle sonuçlanır. Literatürde, ZnO yapısına giren karbonun yeni boş elektronik durumlara yol açtığı ve foto-elektronların ZnO'nun iletim bandından bu yeni enerji seviyelerine ışınlımsız bozunma yoluyla transfer edildiği, buna bağlı olarak elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonunda gecikmeye yol açarak nanokompozitin fotokatalitik performansında iyileşmeye sebep olduğu rapor edilmektedir (Akir *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2009).



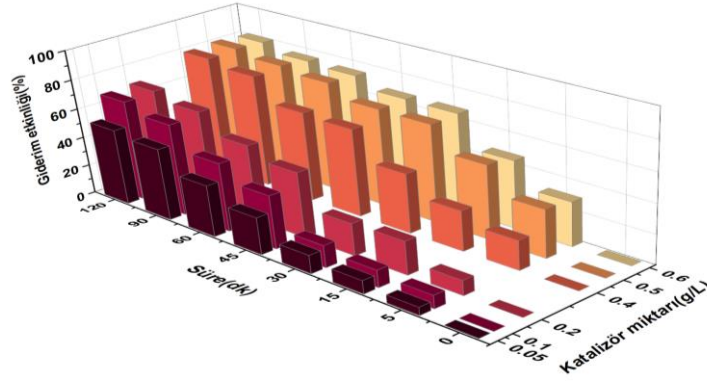
Şekil 105. N-CQD nanopartiküllerinin (A), ZnO ve N-CQDs/ZnO nanofotokatalizörünün UV-vis absorpsiyon spektrumu (B), Örneklerin karşılık gelen bant enerji değerleri(C, D, E) ve fotoluminesans spektrumları (F).

N-CQDs/ZnO Katalizörü Eşliğinde Fotokatalitik Prosesle Sulu Çözeltilerden Tetrasiklin (TC) Giderimi

Hazırlanan N-CQDs/ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik performansı materyal ve metot bölümünde açıklandığı gibi çeşitli ilaçlarla denenmiş ve en fazla etkinlik gösterdiği TC kirletici ilaç olarak seçilmiştir. TC, Türkiye’de antibiyotik olarak sıklıkla kullanıldığından sulara bulunma ihtimali yüksektir. Fotokataliz deneyleri UVA ışınları altında ve $S_2O_8^{2-}$ iyonları eşliğinde görünür bölge ışınları altında gerçekleştirilmiştir.

Katalizör konsantrasyonunun etkisi

Katalizör derişiminin, fazla miktarda kimyasal kullanımını azaltmak ve maliyeti düşürmek için optimize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada; antibiyotiklerin giderimine katalizör miktarını belirleyebilmek için TC oksidasyon deneyleri, doğal pH değerinde ve 10mg/L TC konsantrasyonu ile UVA ışınları altında gerçekleştirildi. Katalizör miktarı 0,05g ile 0,6 g arasında değiştirilerek deneyler yapıldı ve Şekil 106’da grafik halinde verildi.



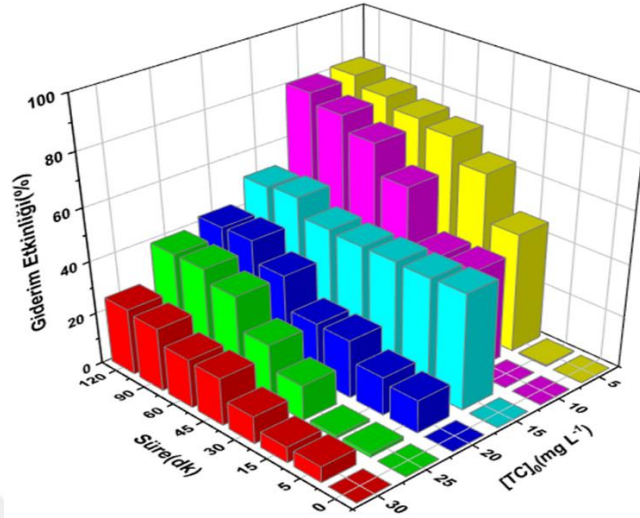
Şekil 106. Fotokataliz proses ile TC gideriminin katalizör miktarıyla değişimi Deneysel koşullar: doğal pH(pH=5,15), $[TC]_0 = 10 \text{ mg /L}$

Katalizörün 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,5 ve 0,6 g/L'lik değerleri için giderim etkinlikleri sırasıyla yüzde olarak 52,10, 68,68, 69,87, 80,60, 81,76 ve 80,59 olarak bulundu. Katalizör miktarının 0,025 g'dan 0,3 g'a çıkarılması, fotokatalitik etkinlikte bir artışa neden olurken, miktarın daha da artırılması durumunda etkinliğin azaldığı görüldü. Artan katalizör miktarı ile katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısı artarak daha fazla TC ve onun parçalanma ürünlerinin ve ROS türlerinin adsorplanma ihtimalinin artmasına yol açar. Diğer yandan katalizör yüzeyi gelen ışığın absorpsiyonu ve ROS türlerinin oluşumu artar ve bu da sistemdeki reaksiyonların hızlanmasına neden olur. Ancak katalizör miktarının daha fazla artması, sisteme gelen ışığın reaksiyona girmesini zorlaştırır ve katalizör taneciklerinin giderek bir araya gelmesine yol açar. Bu durumda sıvı/katı temas yüzeyi küçülür ve oksidasyon hızı azalır (Daneshvar *et al.* 2007). Bu bulgulara dayalı olarak, en uygun katalizör miktarının 0,4 g/L olduğu belirlendi ve bu miktar, tüm deneyler boyunca sabit bir değerde tutuldu.

TC başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Kirletici derişimi, reaksiyon kinetiğini etkileyen önemli bir parametredir. Giderim etkinliği üzerine TC başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek için katalizör miktarı 0.4g/L olarak sabit değerlerde tutulurken, doğal pH değerinde (pH=5,15), 5 mg/L'den 30 mg/L'ye değişen TC konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak deneyler yapıldı. TC konsantrasyonunun 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 mg/L'lik değerleri için giderim etkinlikleri sırasıyla yüzde olarak 81,55, 80,60, 51,45, 42,68, 39,43 ve 25,52 bulundu. Elde edilen sonuçlar Şekil 107'de grafik halinde verildi. Şekillerden görüldüğü gibi TC konsantrasyonunun 5mg/L'den 30mg/L'ye artırılması ile TC giderim etkinliği % 81,55 'den %25,52' ye azalmaktadır. Bu sonuç, aynı reaksiyon şartları altında oluşan aynı miktardaki radikalın daha fazla TC molekülü ve onun yan ürünlerini parçalamak zorunda kalması ve bu durumda oluşan radikallerin yüksek konsantrasyondaki kirletici moleküllerini parçalamakta yetersiz kalması ile açıklanabilir (Gohari *et al.* 2016). Belirli bir katalizör miktarı tarafından üretilen reaktif türler, sabit miktar katalizörün yüzey alanında adsorbe olma yarışında daha

fazla TC, ara ürünler ve foto-üretilen türlerle rekabet etmektedir. Bu durum, artan TC konsantrasyonu ile birlikte giderim etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlara dayanarak bu çalışmada, TC konsantrasyonu 10 mg/L olarak sabit tutuldu.

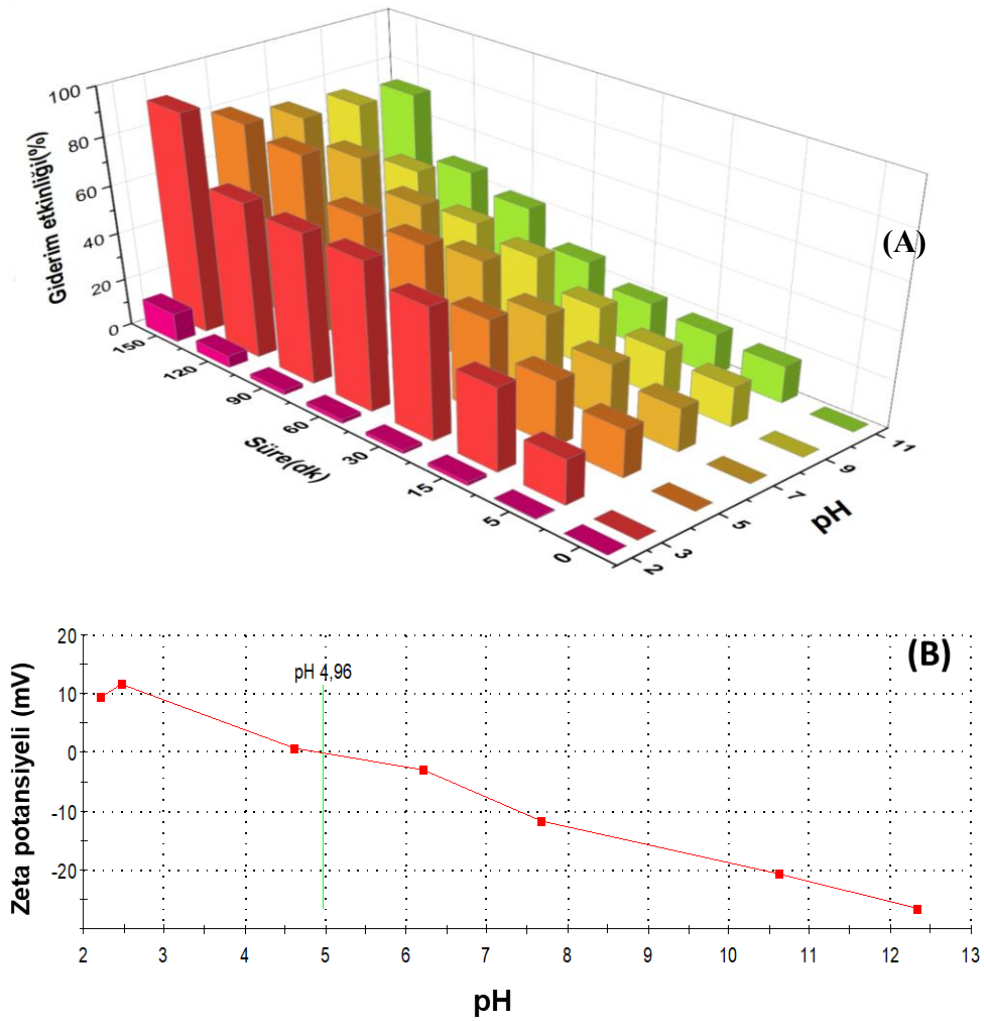


Şekil 107. Fotokataliz proses ile TC giderimine konsantrasyonunun etkisi Deneysel koşullar: doğal pH (pH=5,15, $[N-CQDs / ZnO]_0 = 0,4$ g/L

Çözelti Başlangıç pH'ının TC giderimi üzerine etkisi

$N-CQDs/ZnO$ katalizörü eşliğinde fotokatalitik TC oksidasyonunun pH'la değişimi, 10 mg/L TC, 0,4g/L katalizör ile UVA lambası altında, değişen sürelerde ve pH 2, 3, 5, 7, 9 ve 11 değerleri için incelendi (Şekil 108A). Bu pH değerlerinde katalizör/su süspansiyonunda taneciklerin yüzey yükü zeta potansiyeli kullanılarak ölçüldü (Şekil 108B). 180 dk'lık reaksiyon süresi sonunda TC giderim etkinlikleri bu pH değerleri için sırasıyla %12,2, %92,0, %80,6, %75,99, %74,57 ve %72,16 olarak elde edildi (Şekil 108A). Şekil 108B'den görüldüğü gibi, $N-CQDs/ZnO$ katalizörünün pH_{SYN} (sıfır yük noktası) değeri 4,96 olup, katalizörün yüzey yükünün bu pH değerinin altındaki değerlerde pozitif yüklü, üzerindeki değerlerde ise negatif yüklü olduğunu göstermektedir. TC molekülü pH'a bağlı olarak, pH 3,32' nin altında katyon (TCH^{3+}), pH 3,32 ile 7,78 arasında zwitter iyon (TCH^{2+}), pH 7,78-9,68'de mono anyonik (TCH^{-}) ve pH > 9,68'de TC^{2-} şeklinde bulunabilir (Kılıç *et al.* 2021). Buna göre, pH 2'de %12,2 olarak gözlenen düşük giderim etkinliği her ikisi de pozitif yüklü olan katalizör ve TC molekülleri arasındaki itme kuvvetlerinden kaynaklanıyor olabilir. pH 3'de aynı yüke sahip olmalarından dolayı katalizör ve TC molekülleri arasında yine itme kuvvetleri hakimdir. Ancak en yüksek giderim etkinliğine (%92) bu pH değerinde ulaşılması, TC moleküllerinin amin, karbonil ve karboksil gruplarıyla katalizör yüzeyi arasında hidrojen bağları üzerinden bir etkileşim olduğu düşüncesini akla getirmektedir. Doğal pH değeri olan 5,15'de katalizörün yüzey yükü negatif iken TC molekülleri TCH^{2+} iyonu halindedir. Bu pH değerindeki TC oksidasyonunun pH 3' e göre anlamlı ölçüde düşerek %80,6 olarak

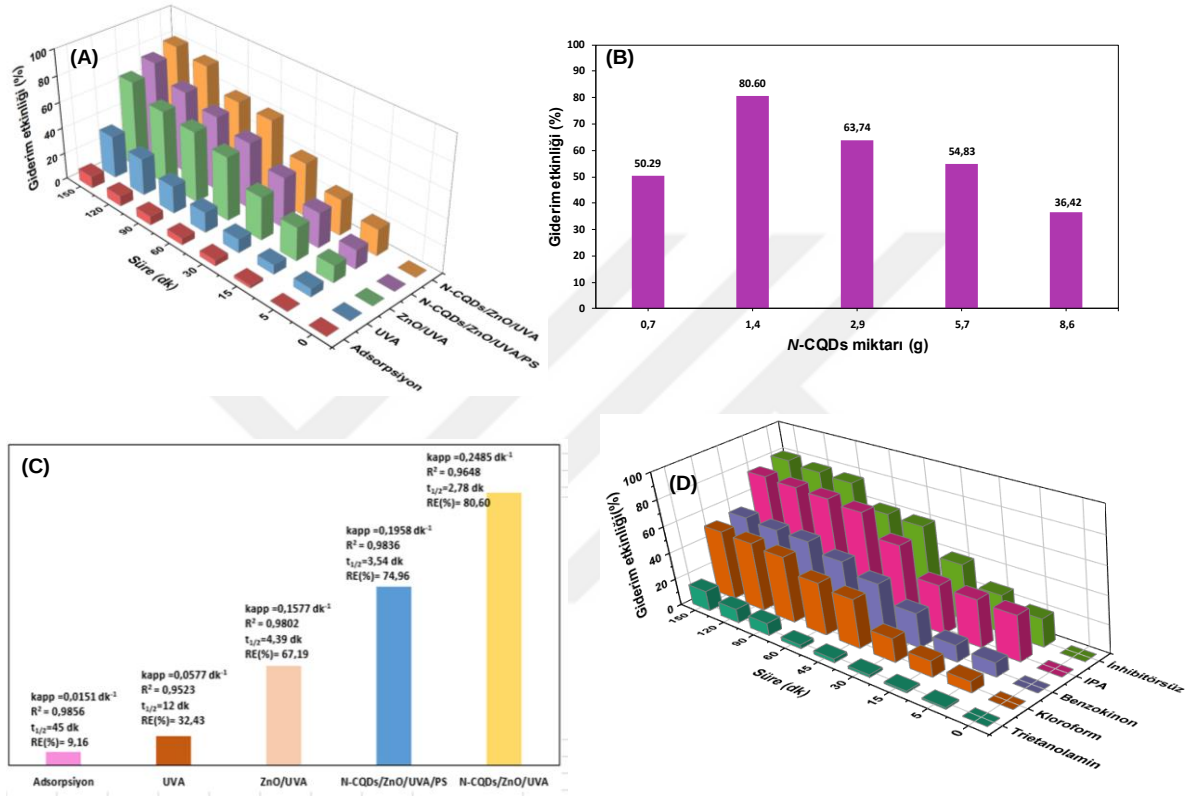
gerçekleşmesi hidrojen bağı etkileşimlerinin zayıfladığını ortaya koymaktadır. pH 7’de 75,99’luk giderim etkinliğinin pH 9 ve 11 ‘de de anlamlı değişme göstermeden az miktarda düşmesi negatif yüklü katalizör ve TC molekülleri arasında itme kuvvetlerine atfedilebilir. Diğer yandan bazik pH değerlerinde hidroksil radikali miktarı daha fazla iken asidik pH değerlerinde h^+ miktarı daha fazladır (Karaca et al., 2023). İtme kuvvetlerine rağmen TC oksidasyonunun çok fazla azalmaması, OH^* radikalleri ile çok hızlı gerçekleşen TC oksidasyonuna dayandırılabilir. Yine aynı şekilde pH 3’te yüksek TC oksidasyonu asidik pH değerindeki yüksek h^+ konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilir. Buradan hem h^+ hem de OH^* radikallerinin bu sistemde TC oksidasyonunda baskın role sahip oldukları anlaşılmaktadır. İnhibitör deneyleri de bu düşüncüyü desteklemektedir. Bu sonuçlar dikkate alınarak, pH 3’te en yüksek giderim olmasına rağmen geri kalan tüm deneyler doğal pH değeri olan 5,15’te yapıldı. Bu şekilde hem pH ayarlamak için asit ya da baz kullanımına gerek kalmadı, böylece asit ve bazın yan etkilerinden kaçınılmış oldu. Hem de çevrenin asit ve baz atıklarıyla kirlenmesi önlenmiş oldu.



Şekil 108. (A) *N*-CQDs/ZnO nanokatalizörü beraberliğinde heterojen fotokatalitik oksidasyon ile TC giderimine çözelti başlangıç pH’sının etkisi. Deneysel şartlar: $[TC]_0=10$ mg/L, $[Katalizör]_0 = 0,4$ g/L (B) pH’ a bağlı olarak katalizör/su süspansiyonunda taneciklerin yüzey yükünün değişimi

Farklı proseslerin TC giderim etkinliğine katkısı

N-CQDs nanopartiküllerinin ZnO'nin fotokatalitik etkinliğindeki yaptığı iyileşmeyi görmek için optimum şartlarda (10 mg/L TC, 0,4 g/L katalizör ve doğal pH 5,15) adsorpsiyon (*N*-CQDs/ZnO), fotoliz (UVA ve Vis), ZnO ile fotokataliz (ZnO/UVA ve ZnO/Vis), *N*-CQDs/ZnO ile fotokataliz (*N*-CQDs/ZnO/UVA ve *N*-CQDs/ZnO/Vis) deneyleri yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar UVA ışınları altında yapılan deneyler için Şekil 109A'da verildi.



Şekil 109. A) UVA ışınları altında farklı proseslerle TC giderim etkinliğinin karşılaştırması, B) *N*-CQDs/ZnO katalizörünün içerdiği *N*-CQDs miktarına bağlı olarak TC giderim etkinliğinin değişimi, C) UVA ışınları altında TC gideriminde uygulanan prosesler için kinetik değerler, D) *N*-CQDs/ZnO/sulu TC/UVA sisteminde TC'nin fotokatalitik oksidasyonuna sisteme ilave edilen inhibitörlerin etkisi. Deneysel koşullar: pH=5,15, [*N*-CQDs/ZnO]₀ = 0,4 g/ L, [TC]₀=10 mg/L, [İnhibitör]₀=10 mg/L.

Şekil 109A'dan görüldüğü gibi UVA ışını altında yapılan deneylerde TC'nin adsorpsiyonla %9,16 gibi düşük oranda giderimi TC gideriminde adsorpsiyonun katkısının önemli olmadığını ortaya koymaktadır. UVA ışınlarıyla aynı sürede %32,44 gibi düşük TC giderimi, UVA ışınları enerjisinin TC moleküllerinin bağlarını kırmada yetersiz kaldığını göstermektedir. UVA ışınları TC'nin fotokatalitik oksidasyonunda ZnO ile beraber kullanıldığında %67,19'lık giderim sağlanırken, aynı şartlar altında *N*-CQDs/ZnO eşliğinde %80,60 giderim olması katalizörlerin ROS türlerini oluşturmadaki rolünü ortaya koymaktadır. Aynı koşullar altında gerçekleştirilen deneylerde, ortama PS, persülfat ($S_2O_8^{2-}$) iyonları

eklenmesi sonucunda TC giderimi %80.60'tan %74.96'ya düştü. Burdan PS iyonlarının bu sistem üzerine inhibisyon etkisi yaptığı anlaşılmaktadır. ZnO'nun karbon malzemelerle birleştirilmesinin, karbon malzemelerin, spesifik yapılarına ve arayüzey etkileşimine ve içerdiği fonksiyonel gruplardan dolayı artan adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak, ZnO'nun fotoaktivitesinin artmasında önemli bir rol oynadığı literatürde bildirilmektedir (Han et al., 2014). Bu artış şu sebeplere bağlanmaktadır. 1) *N*-CQDs nanopartikülleri foto duyarlaştırıcı olarak davranıp yarı iletkenin UV'den yakın kızıl ötesine kadar olan geniş aralıktaki ışık absorpsiyonunu genişleterek, ona geniş spektrumda kirletici maddeyi parçalama kabiliyeti kazandırır. 2) *N*-CQDs nanopartikülleri uzun dalga boylu ışınları yarı iletken fotokatalizörler tarafından kullanılabilen kısa dalga boyundaki ışına dönüştürebilen benzersiz bir yukarı dönüşüm lüminesans etkisine sahiptir. 3) *N*-CQDs nanopartikülleri boyut olarak küçük olması nedeniyle fotokatalizör ve kirleticiler arasındaki temas alanını artırır. 4) *N*-CQDs nanopartikülleri donör/alıcı/hızlandırıcı rollerini üstlenerek elektron transferi görevi yapar ve e^-/h^+ çiftinin rekombinasyonunu önleyip ömürlerini uzatarak katalizörün fotokatalitik performansının artmasına neden olur. 5) Oksitlenmiş yüzeye sahip karbon malzemeler metal oksit fazının dağılımını destekler (Sampaio et al., 2015; Gao et al., 2022; Han et al., 2014; Sampaio et al., 2015). Son olarak, ZnO'nun artan fotokatalitik performansı için *N*-CQDs nanopartikülleri ile ZnO arasında oluşan heteroeklem yapının sağlamış olduğu ışıkla indüklenerek oluşan e^-/h^+ rekombinasyonunun inhibisyonu, foto üretilen yük taşıyıcıların transferinin artması ve daha aktif e^-/h^+ çiftlerinin üretimi, dolayısıyla fotokatalitik bozunma için daha aktif türlerin üretimi gibi avantajların sebep olduğu söylenebilir (Wang et al., 2020). Bu sonuçlara dayanarak, üretiminde kullanılan kaynakların genişliği, düşük maliyetli sentezi, yeşil ve toksik olmayan karbon kuantum noktaların fotokataliz alanında uzun vadeli gelişme hedefi olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Katalizörün gösterdiği fotokatalitik aktivitede yapıya giren *N*-CQDs miktarı önemlidir. Şekil 109 B' den görüldüğü gibi, *N*-CQDs miktarının 0,7, 1,4, 2,9, 5,7 ve 8,6 g değerleri için TC giderim etkinlikleri sırasıyla %50,29, %80,60, %63,74, %54,83 ve % 36,42 olarak gerçekleşti. *N*-CQDs miktarının 0,7'den 1,4 g'a çıkarılmasıyla yukarıda sayılan sebeplerden dolayı artan giderim etkinliğinin bu değerden sonra azalması, *N*-CQDs nanopartiküllerinin aşırısında agregasyonla katalizör yüzeyinde çok sayıda fotokatalitik aktif bölgenin işgal edilmesi ve buna bağlı olarak foto üretilmiş elektron ve boşlukların rekombinasyonunun teşvik edilip ışık absorpsiyonunun azalmasına atfedilebilir (Luque and Burange, 2022). Deney sonuçlarına dayanarak deneylerde kullanılan *N*-CQDs miktarı 1,4g olarak sabit tutuldu.

Farklı proseslerle TC gideriminin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar yalancı doğrusal 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uygulandığında elde edilen 1'e yakın regresyon katsayısı değerleri tüm proseslerin bu kinetik modele uyumunun iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Hesaplanan hız sabitleri, R^2 değerleri, ve $t_{1/2}$ değerleri giderim etkinlikleriyle birlikte Şekil 109C'de yer almaktadır. Şekle bakıldığında k_{app} değerlerinin adsorpsiyon $<UVA < ZnO/UVA < N-CQDs/ZnO/UVA$ sırasına göre artıp $t_{1/2}$ değerlerinin ise azalması *N-CQDs* nanopartiküllerinin ZnO 'in fotokatalitik etkinliğini artırmadaki rolünü ortaya koymaktadır.

N-CQDs/ZnO/UVA sisteminde TC giderim mekanizmasını ortaya koyabilmek için organik ve inorganik inhibitörler kullanılarak optimum şartlarda deneyler yapıldı (Şekil 109D). Deneylerde $[TC]/[Tuz]$ oranı 1:1 olarak sabit tutuldu. İnhibitör olarak h^+ avcısı olarak trietanol amin (TEOA), OH_{ads} inhibitörü olarak kloroform ($CHCl_3$), O_2^- radikal avcısı olarak *p*-benzokinon (*p*-BQ) ve $OH_{serbest}$ radikali inhibitörü olarak izopropanol (IPA) ilave edildi (Sun *et al.* 2013; Xu *et al.* 2013; Xu *et al.* 2014; Kılıç *et al.* 2021; Wu *et al.*, 2023). Ortama TEOA, $CHCl_3$, *p*-BQ ve IPA eklendiğinde giderim etkinliği inhibitörsüz hale göre %80,60'dan %14,90, %51,32, %53,44 ve %76,29 değerine azaldı (Şekil 109 D). Bu sonuçlara bakıldığında en yüksek düşüş boşlukları tüketen TEOA ilavesinde gerçekleşti. Bu durumda *N-CQDs/ZnO/sulu TC/UVA* sisteminde TC'nin fotooksidasyonunda h^+ 'ların en büyük katkıya sahip olduğu söylenebilir. OH_{ads} ve $OH_{serbest}$ radikal inhibitörleriyle yapılan deneylerde giderim etkinliğinin sırasıyla %51,32 ve %76,29 değerine azalması TC oksidasyonunda adsorplanmış hidroksil radikallerinin baskın rolü olduğunu, serbest hidroksil radikallerinin etkisinin minimum düzeyde olduğunu, dolayısıyla prosesin heterojen katalitik oksidasyon prosesi üzerinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlara dayanarak bu proseste TC oksidasyonunda h^+ 'ların en etkin ROS türü olduğu ve diğer türlerin $h^+ > OH_{ads} \approx O_2^- > OH_{serbest}$ sırasına göre fotokatalitik oksidasyon prosesinde rol aldığı söylenebilir.

Foto indüklenmiş yük taşıyıcılarının nasıl taşındığına ilişkin temel mekanizmayı ve üretilen fotokatalizörün optoelektronik yapısını incelemek, katalizör yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonlarını ortaya koyabilmek için katalizörü oluşturan her bir bileşenin değerlik ve iletkenlik bandının kenar potansiyellerinin bilinmesi önemlidir. *N-CQDs*, ZnO ve *N-CQDs/ZnO*'nun bant boşluk enerjileri (E_g), Şekil 105'de verilen ilgili absorbans ve Tauc grafiklerinden elde edildi. E_g değerleri *N-CQDs*, ZnO ve *N-CQDs/ZnO* için sırasıyla 2,22, 3,28 ve 2,58 eV olarak belirlendi (Şekil 105 C, D ve E). ZnO 'in değerlik (E_{VB}) ve iletkenlik

bantlarının (E_{CB}) enerji seviyelerini hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanıldı (Tiwari et al., 2023):

$$E_{CB} = X - E^e - 1/2 E_g \quad (52)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (53)$$

Burada; E_g yarı iletkenin bant aralık enerjisini, E^e , hidrojen skalasında elektronların serbest enerjisi (4.5 eV) ve X ZnO'nun mutlak elektronegatifliğini gösterir ve bileşen atomların mutlak elektronegativitelerinin geometrik ortalaması olarak ifade edilir. ZnO için X değeri 5,79 eV'dir (Tiwari et al., 2023).

Bu denklemler kullanılarak ZnO için iletkenlik bandı kenar potansiyeli, $E_{CB} = -0,35$ eV, değerlik bandı kenar potansiyeli $E_{VB} = 2,93$ eV olarak tahmin edildi. *N*-CQDs/ZnO için hazırlanmış olduğumuz *N*-CQDs nanopartiküllerinin bant aralık enerjisi Tauc denkleminde 2,22 eV olarak belirlendi. Bu değer daha önce *N*-CQDs/TiO₂ katalizör sentezi için hazırladığımız *N*-CQDs nanopartiküllerinin E_g değeriyle aynı olduğundan aynı kenar potansiyelleri kullanıldı. Değerlik bant potansiyeli $E_{VB} = 2,55$ eV ve iletkenlik bant potansiyeli $E_{CB} = 0,33$ eV olarak alındı (Karaca et al., 2023).

N-CQDs ve ZnO'nun kenar potansiyel değerlerine dayanarak TC moleküllerinin *N*-CQDs/ZnO sistemindeki fotokatalitik oksidasyonu için mekanizma önerildi ve Şekil 110'da şematize edildi. Bu mekanizmada katalizör yüzeyine gelen UVA ışınları hem *N*-CQDs hem de ZnO moleküllerinin değerlik bantlarındaki elektronların uyarılmasına yol açarak e^-/h^+ çiftlerinin oluşmasını sağlar.



UVA ışınlarıyla uyarılan ZnO yüzeyindeki elektronların akış yönü, ara yüzey yakınındaki *N*-CQDs'in iletkenlik bandına, değerlik bandında oluşan boşlukların akış yönü ise *N*-CQDs'in değerlik bandına doğrudur. Çünkü ZnO'nun iletkenlik bandı potansiyeli (-0,35 eV) *N*-CQDs'inkine (0,33 eV) göre daha negatif, değerlik bandı kenar potansiyeli (2,93 eV) ise *N*-CQDs'inkine göre (2,55 eV) daha pozitifdir. Yük aktarımının bu şekilde gerçekleşmesi, *N*-CQDs ve ZnO arasında oluşan Tip I heteroeklem yapıya işaret etmektedir. Bu tip heteroeklem fotokatalizörlerde hem elektronlar hem de boşlukların akışı sadece bir yarı iletkenin diğerine doğrudur (He et al., 2021). Bu durumda *N*-CQDs yüzeyinde toplanan e^- ve h^+ çiftlerinin rekombinasyon hızlarının yüksek olması, dolayısıyla fotokatalitik aktivitesinin düşük olması beklenir. Ancak *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO'nun yapısına girişinden sonra TC oksidasyonunun %67,19'dan %80,60'ya çıktığı görüldü. Bu durum şu şekilde açıklanabilir.

BET analizinden anlaşıldığı gibi, *N*-CQDs/ZnO katalizörünün yüzey alanının (66,46 m²/g) ZnO'üne göre (6,53 m²/g) 10 kat daha büyük olması hem ROS türlerinin hem de TC moleküllerinin ve onun parçalanma ürünlerinin yüzeye adsorpsiyonunun artmasına, dolayısıyla yüzeydeki redoks reaksiyonlarının daha fazla gerçekleşmesine, buna bağlı olarak TC gideriminin artmasına sebep olmaktadır. İkincisi Şekil 105B'den *N*-CQDs/ZnO'nun ışık absorpsiyonunun ZnO'e göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da katalizörün daha fazla ışık hasat etmesi, TC'nin parçalanmasını sağlayacak daha fazla yük taşıyıcı oluşturması demektir. Şekil 105F'deki PL spektrumunun UV bölgesindeki ($\lambda < 400$ nm) spektrum eğrilerinden görüldüğü gibi rekombinasyon ihtimalinin azaldığını gösteren emisyon şiddeti *N*-CQDs/ZnO nanokompoziti için en düşüktür. Benzer sonuçlar ZrO₂/MoS₂ heteroeklem katalizörünü hazırlayarak metil oranjın (MO) fotokatalitik oksidasyonunda kullanan Prabhakar (Prabhakar et al., 2016) ve grubu tarafından rapor edilmiştir. Araştırmacılar hazırladıkları ZrO₂/MoS₂ katalizörünün Tip I yapısında olduğunu, katalizörle %95,2 oranında MO giderdiklerini, ve giderimin %11,46 oranında giderim sağlayan ZrO₂ ve %54,1 'lik MO gideren MoS₂'ninkine göre çok daha yüksek olduğunu raporlarında belirtmişlerdir. Bunun MoS₂ ve ZrO₂ arasında oluşan heteroeklem yapının sağlamış olduğu artan yüzey alanı ve yük transfer hızı ile rekombinasyon hızındaki düşmeden kaynaklandığını rapor etmişlerdir.

Scavenger deneylerinden *N*-CQDs/ZnO/UVA sisteminde TC oksidasyonunda h⁺'ların baskın olmakla birlikte OH_{ads} ve O₂⁻ radikallerinin de rol oynadığı anlaşılmaktadır. Boşlukların H₂O'yu OH[•] radikallerine dönüştürdüğü reaksiyonun potansiyeli (OH[•]/H₂O) 2,27V olup (Liu, 2016) bu değer hem *N*-CQDs (E_{CB}=2,55eV) hem de ZnO'in (E_{CB}=2,93eV) değerlik potansiyelinden daha düşüktür. Dolayısıyla her iki iletkenin değerlik bandında aşağıdaki reaksiyona göre OH[•] radikalleri oluşur. Ve TC molekülleri hem *N*-CQDs'in hem de ZnO'in değerlik bandındaki boşluklarla ya direk olarak reaksiyon vererek ya da aşağıdaki reaksiyona göre oluşan OH[•] radikalleriyle reaksiyona girerek parçalanırlar.

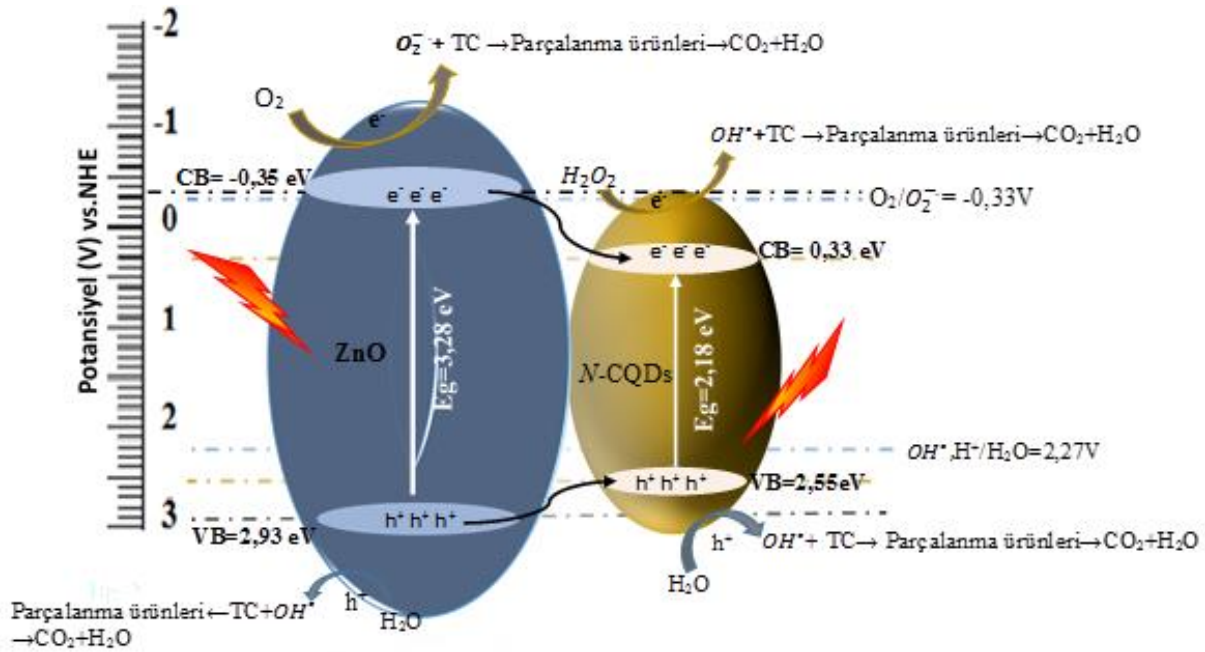


Diğer yandan katalizör yüzeyinde adsorplanmış O₂ molekülleri bir e⁻ alarak aşağıdaki reaksiyona göre süperoksit (O₂⁻) radikallerine indirgenirler.



Oksijenin O₂⁻'ye indirgendiği bu reaksiyon için potansiyel değeri -0,33 V (O₂/O₂⁻ = -0,33V) olup bu reaksiyon E_{CB} değeri -0,33 eV'a göre daha negatif olan ZnO'in iletkenlik bandında (E_{CB} = -0,35 eV) gerçekleşir. Reaksiyon iletkenlik bandı potansiyeli 0,33eV olan *N*-CQDs tarafında gerçekleşemez, çünkü bu değer O₂/O₂⁻ indirgenme reaksiyonunun

potansiyeline göre daha pozitifdir. *N*-CQDs'in iletkenlik bandında ise aşağıdaki reaksiyonlara göre H_2O_2 üzerinden oluşan $OH^\bullet$ radikalleriyle TC'nin parçalanması gerçekleşir (Akir et al., 2016).



Şekil 110. *N*-CQDs/ZnO/UVA sisteminde TC'nin fotokatalitik oksidasyonu için önerilen muhtemel mekanizma

***N*-CQDs/ZnO nanofotokatalizörü eşliğinde görünür bölge ışığı altında fotokatalitik TC oksidasyonu**

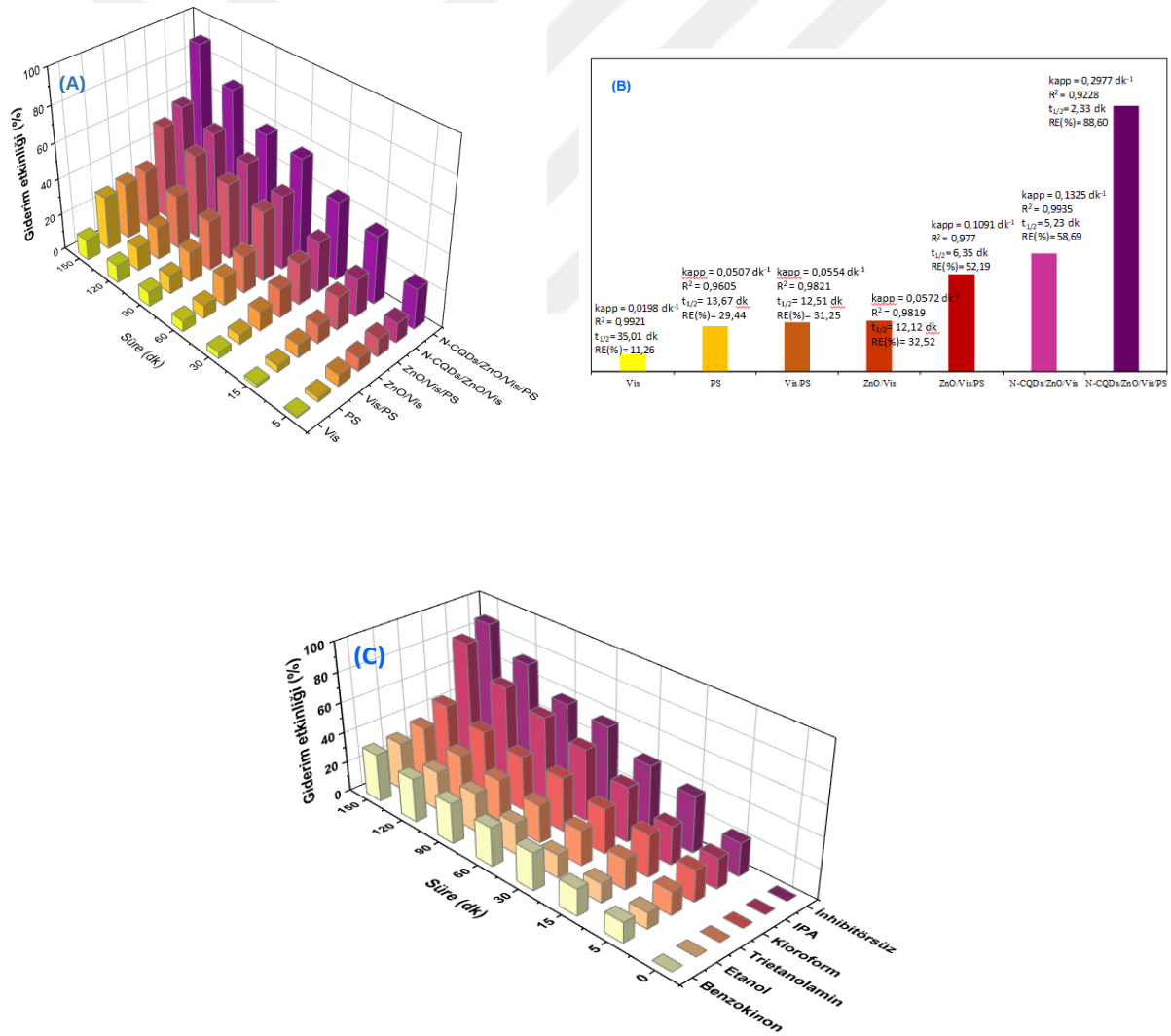
N-CQDs/ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik TC oksidasyonunda gösterdiği aktivite UVA ışınları yanında görünür bölge ışınları altında da yapıldı. Görünür bölge ışın kaynağı olarak 400-800 nm arasında ışık yayan LED lamba kullanıldı. Katalizörün görünür ışık altındaki TC degradasyonu fotolizle %11,26 iken, ZnO katalizörü eşliğinde ZnO/Vis sisteminde %32,52 ve *N*-CQDs/ZnO sisteminde %58,69 olarak gerçekleşti. Bu düşük giderim etkinliğini artırmak için görünür ışık altındaki deneyleri ortama persülfat ($S_2O_8^{2-}$) iyonları

eklenerek yapıldı. Görünür ışık altında fotokatalitik oksidasyon etkinliğinin artırılmasında başvurulacak yollardan birisi de ortama sülfat radikallerinin (SO_4^-) oluşumunu sağlayacak bir kimyasal oksidasyon ajanının ilave edilmesidir. Sülfat radikali (SO_4^-) bazı ileri oksidasyon prosesleri karşılaştırıldığında, diğer radikallere göre daha yüksek redoks potansiyeli (2,5–3,1 V), ve daha uzun yarı ömrü (30–40 μs) nedeniyle çevresel iyileştirmede ümit vadeden bir alternatif haline gelmiştir (Xie et al., 2023; Süleyman, 2022). Persülfat iyonları (PS) ($E_0=2.01$ V) sülfat radikal kaynağı olarak sıklıkla kullanılan bir kimyasal ajandır. Bu radikaller ısı, UV ışınları veya geçiş metali iyonlarının elektron transferi ile aktive edilen PS anyonlarından üretilir (Chen and Huang, 2015). Daha sonra oluşan bu radikaller aşağıda verilen reaksiyonlara göre sırasıyla kısmen hidroksil radikallerine ve hidrojen peroksit'e dönüştürülebilir (Chen and Huang, 2015).

Buna göre, *N*-CQDs/ZnO katalizörü eşliğinde görünür bölge ışınları altında fotokatalitik TC oksidasyon deneyleri 0,4g/L'lik katalizör konsantrasyonu, 10 mg/L TC ile pH 5,15'de 2 mM PS varlığında yapıldı. Katalizörün etkinliğini ortaya koymak için farklı proseslerle TC giderim deneyleri yapıldı. Sonuçlar Şekil 111A'da verildi. Grafikten görüldüğü gibi, yalnızca PS kullanıldığı durumda %29,9'luk TC giderimi gözlenirken, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iyonları görünür bölge ışığı altında kullanıldığında çok az artarak %31,25 değerine ulaştı. TC giderimi bu sisteme ZnO ilave edildiğinde ZnO/Vis/PS sisteminde %52,19 değerine ulaştı. Ortamda PS iyonları olmadığı durumda %32,52 olarak elde edilen düşük giderim etkinliğinin anlamlı ölçüde artışı PS iyonlarının oluşturduğu SO_4^- radikallerinin etkisini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. *N*-CQDs/ZnO/Vis/PS sisteminde TC gideriminde %88,6'ya dikkate değer ölçüde artışın, *N*-CQDs ve ZnO arasında oluşan heteroeklem yapının sağlamış olduğu e^-/h^+ çiftinin rekombinasyonundaki azalma ve daha fazla ROS türü oluşumuyla birlikte PS iyonlarının ortama vermiş olduğu SO_4^- radikallerinin sinerjik katkısından kaynaklandığı söylenebilir. PS iyonları olmadığı durumda %58,69 olarak gerçekleşen TC gideriminin ortama PS ilave edildikten sonra %88,6'ya çıkması, PS iyonlarının bu sistemde TC iyonlarının fotokatalitik oksidasyonunu aktifleştirmedeki rolünü başarılı şekilde gerçekleştirdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Prosesin etkinliği her bir proses için elde edilen verilerin yalancı 1.dereceden hız kinetik modeline uygulanmasıyla elde edilen sonuçlarla da ortaya koyuldu. 1'e yakın elde edilen R^2 değerlerinden verilerin bu modele yüksek uyum gösterdiği anlaşıldı. Şekil 111B'den görüldüğü gibi en yüksek giderim etkinliğine ulaşılan *N*-CQDs/ZnO/Vis/PS sistemi için hesaplanan k_{app} değeri ZnO/Vis/PS sisteminin hız sabitinin 2,8 kat daha hızlı $t_{1/2}$ değeri ise 2,8 kat daha azdır. Buradan ZnO'nun görünür bölge ışınları altında fotokatalitik TC oksidasyonunda *N*-CQDs nanopartikülleriyle oluşturduğu heteroeklem yapının yük

aktarımında ve ROS üretiminde gösterdiği başarının yanında, PS iyonlarının sistemi SO_4^- radikalleri oluşturarak sistemi aktifleştirdiği anlaşılmaktadır.

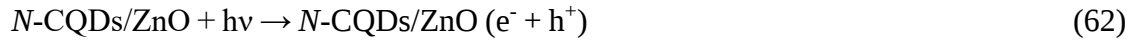
Bu sistemde etkin olan ROS türlerini belirlemek için optimum şartlarda inhibitör deneyleri yapıldı. Ortama inhibitör olarak izopropanol (IPA), p-BQ, trietanol amin (TEOA), $CHCl_3$ ve etanol ilave edildi. IPA ilavesiyle TC giderim etkinliğinin %88,6'dan %85,25'e azalması $OH_{serbest}$ radikallerinin bu sistemdeki minör rolünü göstermektedir. OH_{ads} iyonlarının daha baskın role sahip olduğu ve TC oksidasyonunun heterojen fotokatalitik oksidasyonla gerçekleştiği $CHCl_3$ ilavesiyle %45,3'e azalan giderim etkinliği doğrulamaktadır. Bu sistemde TC oksidasyonunda O_2^- radikallerinin de katkısının olduğu p-BQ ilavesiyle 61,83'e düşen giderim etkinliğinden anlaşılmaktadır. TEOA ilavesiyle %36,38'e azalan TC giderimi, h^+ 'ların major rolünü ortaya koymakla birlikte etanol ilavesiyle 32,52'ye düşen giderim etkinliği SO_4^- radikallerinin baskın rolünü açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 111. A) Görünür bölge ışınları altında farklı proseslerle TC giderim etkinliğinin karşılaştırması, B) uygulanan prosesler için kinetik değerler, C) N-CQDs/ZnO/sulu TC/Vis

sisteminde TC'nin fotokatalitik oksidasyonuna sisteme ilave edilen inhibitörlerin etkisi. Deneysel koşullar: pH=5,15, $[N\text{-CQDs}/\text{ZnO}]_0 = 0,4 \text{ g/L}$, $[\text{TC}]_0=10 \text{ mg/L}$, $[\text{Inhibitör}]_0=10 \text{ mg/L}$.

Yukarda ifade edilen sonuçlara dayanarak bu sistemdeki TC oksidasyonunun aşağıda verilen reaksiyonlar üzerinden gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Katalizör yüzeyine gelen görünür bölge ışınlarıyla hem $N\text{-CQDs}$ hem de ZnO uyarılarak katalizör yüzeyinde e^-/h^+ çiftleri oluşur.



PS iyonları hem görünür bölge ışınlarının etkisiyle hem de uyarılmış elektronlardan alarak aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerini oluşturur.



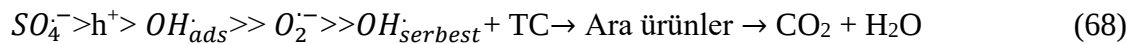
$\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalleri suyla etkileşerek $\text{OH}^{\cdot}$ radikallerine dönüşür.



ZnO 'in iletkenlik bandındaki elektronlar O_2 molekülleri tarafından alınarak $\text{O}_2^{\cdot-}$ radikalleri oluşturulur.



$N\text{-CQDs}$ 'in iletkenlik bandında yukarda verilen reaksiyonlar üzerinden TC oksidasyonu gerçekleşir. Her iki yarı iletkenin değerlik bandındaki boşluklar ya direk olarak ya da hidroksil radikalleri üzerinden TC moleküllerini parçalarlar (Reaksiyon 55)



SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, tez önerisinde yapılması planlanan çalışmaların tamamı gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Karbon kaynağı olarak *Rumex crispus* L. bitkisi kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle azot karkılı karbon kuantum noktalar sentezlenmiş (*N*-CQDs) ve TiO_2 ve ZnO yarı iletkenleri üzerine immobilize edilerek hem UVA ışınları hem de görünür bölge ışınları altında fotokatalitik etkinliği yüksek *N*-CQDs/ TiO_2 ve *N*-CQDs/ZnO heterojen katalizörleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. *N*-CQDs nanopartiküllerinin TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi üzerine yaptığı pozitif etki, *N*-CQDs/ TiO_2 katalizörünün bodipy sınıfından mezo-tiyofen iyodo BODIPY boyası (Bdp) ile birleştirilip *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörünün sentezlenmesiyle güçlendirilmiştir.

Katalizör sentezinde en uygun *N*-CQDs miktarını belirlemek için yapılan deneylerden, en yüksek performansa *N*-CQDs/ TiO_2 için 0,06 g *N*-CQDs miktarıyla, *N*-CQDs/ZnO için ise 1,4 g *N*-CQDs miktarıyla ulaşıldığı anlaşıldı.

Sentezlenen *N*-CQDs, TiO_2 , ZnO, *N*-CQDs/ TiO_2 , *N*-CQDs/ZnO ve *N*-CQDs/ TiO_2 /Bdp katalizörlerinin yapısal özellikleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX), X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), BET azot adsorpsiyon desorpsiyon ve BJH gibi ileri analitik tekniklerle karakterize edilmiş, optik özellikleri ise UV-vis-NIR spektrofotometre ve fotoluminesans spektrofotometresi kullanılarak incelendi.

XRD ve TEM görüntüleri ile absorpsiyon spektrumlarından boyutları ortalama 3 ve 7 nm olan *N*-CQDs nanopartiküllerinin oluştuğu anlaşıldı.

XRD analizinden TiO_2 nanopartiküllerinin hem anataz hem de rutil fazlarını içerdiği, *N*-CQDs ile kombinleme işleminden sonra TiO_2 'nin rutil fazının ortamdaki *N*-CQDs partiküllerinin etkisiyle kaybolduğu, tetragonal anataz fazının oluştuğu anlaşıldı. TiO_2 'nin partikül boyutunun *N*-CQDs ve Bdp ile immobilizasyon sonrası küçüldüğü anlaşıldı.

ZnO'in XRD analizinden hekzagonal wurtzit kristal yapısındaki ZnO nanorodlarının oluştuğu anlaşıldı, *N*-CQDs ile katkılama sonra ZnO'e ait pik pozisyonlarında bir değişiklik olmadığı, yani *N*-CQDs nanopartiküllerinin ZnO'in kristal yapısında bir değişiklik yapmadığı anlaşıldı.

Sentezlenen katalizörlerin TEM ve SEM analizinden *N*-CQDs nanopartiküllerinin ve Bdp'nin TiO₂ ve ZnO yüzeyine immobilizasyonunun başarıyla gerçekleştiği anlaşıldı.

XPS ve FTIR analizlerinden TiO₂ ve *N*-CQDs arasında Ti-O-C bağlarının oluştuğu ve bunun iki molekül arasındaki yük transferini kolaylaştırıp ve e⁻/h⁺ rekombinasyonunu önlediği anlaşılmış, yine ZnO ve *N*-CQDs arasında etkileşimin gerçekleşerek *N*-CQDs/ZnO nanokompozitinin sentezlendiği görüldü.

BET analizinden sentezlenen örneklerin mezoporoz yapıda oldukları, *N*-CQDs nanopartikülleri ile katkılama sonrasında katalizörlerinin por yarıçaplarının azaldığı, por hacimlerinin ve BET yüzey alanlarının arttığı belirlendi.

Örneklerin absorpsiyon spektrumlarından sentezlenen *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/ZnO nanokompozitlerinin hem UV hem de görünür bölgede absorpsiyon yaptığı UV bölgesindeki absorpsiyon şiddetlerinin katalizörlerin gösterdiği fotokatalitik performansla paralel olarak TiO₂ ve ZnO'ye göre daha yüksek olduğu görüldü. Örneklerin 325 nm'de uyarılmayla alınan fotoluminesans spektrumlarından emisyon şiddetinin en yüksek olarak *N*-CQDs için elde edildiği, TiO₂ ve ZnO ile kombinasyon sonrasında pik şiddetlerinin hem azaldığı hem de kırmızıya kayma gösterdiği anlaşıldı. Bu bize *N*-CQDs ile ZnO ve *N*-CQDs ile TiO₂ arasındaki ara yüzeyde etkin yük transferinin olduğuna ve elektron/boşluk rekombinasyonunun azaldığına işaret etmektedir. Pik maksimumlarının kompozit kalinde kırmızıya kayması, katalizörlerin görünür bölge ışınları altında fotokatalitik etkinlik göstereceğine işaret etmektedir.

UV-Vis NIR DRS spektrumundan sentezlediğimiz örneklerin karşılık gelen optik bant boşluk enerjileri (E_g), Tauc denklemi kullanılarak tahmin edildi. E_g değerleri, *N*-CQDs, TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂ ve *N*-CQDs/TiO₂/Bdp için sırasıyla 2,22 eV, 2,85, 3,10 ve 2,55 eV olarak, ZnO ve *N*-CQDs/ZnO için ise 2,55 ve 3,28 eV olarak tahmin edildi.

Sentezlenen katalizörlerin UVA ve görünür bölge ışığı altında TC ve SİP gibi antibiyotik sınıfından seçilen bazı ilaçların fotokatalitik oksidasyonunda gösterdikleri performans değerlendirildi. Deneylerde, katalizör ve ilaç konsantrasyonu, pH gibi operasyonel parametrelerin ilaç giderim etkinliği üzerindeki etkileri incelenmiş optimum parametreler her bir proses için belirlendi.

UVA ışınları altında *N*-CQDs/TiO₂ ile yapılan deneylerde optimum şartlar 10 mg/L TC, 0,2 g/L katalizör konsantrasyonu ve pH 5,15 olarak belirlendi. Bu şartlar altında yapılan deneylerde TC giderim etkinliği adsorpsiyon, UVA, TiO₂/UVA ve *N*-CQDs/TiO₂/UVA için sırasıyla %1,52, %32,63, 76,20 ve %97,73 olarak bulundu. *N*-CQDs/TiO₂ için artan fotokatalitik etkinlik, *N*-CQDs ve TiO₂ arasında yük transferini kolaylaştıran ve

rekombinasyon ihtimalini azaltan S-şema hetero eklem yapıyla, N-CQDs ile katkılama sonrasında artan absorpsiyon şiddeti ile ilişkilendirildi. İnhibisyon deneylerinden TC moleküllerinin ağırlıklı olarak N-CQDs/TiO₂' de üretilen h⁺ ve O₂⁻radikalleri tarafından parçalandığı ve bunu OH[•]radikallerinin izlediği belirlendi.

N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörü ile yapılan deneyler hem UVA hem de görünür bölge ışınları altında SİP giderimi için yapıldı. 10 mg/L SİP, 0,4g/L katalizör konsantrasyonu ve pH 5 olarak belirlenen optimum şartlarda, UVA ışınları altında yapılan deneylerde fotoliz (UVA) adsorpsiyon, TiO₂/UVA, N-CQDs/TiO₂/UVA ve N-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA için sırasıyla %11,13, %19,59, %51,1, %79,82 ve %93,16 olarak, görünür bölge ışınları altında yapılan deneylerde ise aynı sırayla SİP giderimi yüzde olarak 11,37, 19,59, 45,95, 69,96 ve 88,48 olarak gerçekleşti. Her bir proses için elde edilen verilerin yalancı 1. Dereceden kinetik modele uygulanmasından katalizörlerin artan fotokatalitik etkinliği ile paralel olarak en yüksek hız sabitinin ve en düşük t_{1/2} değerinin hem UVA hem de görünür bölge ışınları altında N-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA için elde edildiği görüldü.

N-CQDs/TiO₂/Bdp katalizörünün N-CQDs/TiO₂ 'ye göre artan fotokatalitik etkinliğinde N-CQDs ve TiO₂ arasında oluşan S-şema heteroeklem yanında katalizör yüzeyine adsorplanan Bdp moleküllerinin katkısıyla üretilen singlet oksijen oksidantlarının rolü olduğu tahmin edildi.

İnhibitör deneylerinden N-CQDs/TiO₂/Bdp/UVA sisteminde SİP oksidasyonunda O₂⁻radikalleri baskın olmak üzere OH_{ads}[•], h⁺ ve OH_{serbest}[•]radikallerinin azalan sıraya göre rol oynadığı belirlendi. N-CQDs/TiO₂/Bdp/Vis sisteminde ise SİP oksidasyonunda O₂⁻radikalleri baskın olmak üzere OH_{ads}[•]>OH_{serbest}[•]>h⁺ sırasına göre ROS türlerinin rol oynadığı anlaşıldı.

N-CQDs/ZnO katalizörü ile fotokatalitik oksidasyon deneyleri hem UVA hem de görünür bölge ışınları altında TC giderimi için yapıldı. Görünür bölge ışınları altında yapılan deneyleri aktifleştirmek için ortama persülfat (PS) ilave edildi. Operasyonel parametrelerin incelenmesinden 10 mg/L TC, 0,4 g/L katalizör konsantrasyonu ve pH5,15 optimum şartlar olarak belirlendi. N-CQDs/ZnO ile UVA ışınları altında yapılan deneylerde TC giderim etkinliğinin adsorpsiyon, UVA, ZnO/UVA ve N-CQDs/ZnO/UVA sistemleri için sırasıyla %9,16, %32,43, %67,19 ve %80,60 olarak belirlenerek N-CQDs nanopartiküllerinin ZnO' nun fotokatalitik performansında yaptığı pozitif katkı ortaya koyuldu. Kinetik incelemeden en yüksek hız sabitinin N-CQDs/ZnO için elde edildiği anlaşıldı.

N-CQDs ve ZnO'nun hesaplanan kenar potansiyellerinden ve bant boşluk enerjilerinden iki bileşen arasında Tip 1 heteroeklem yapının oluştuğu anlaşıldı. N-

CQDs/ZnO'nun artan fotokatalitik TC oksidasyonu, artan yüzey alanı ve iki bileşen arasında oluşan heteroeklem yapıyla sağlanan hızlı yük transferi ve ROS üretimi ile ilişkilendirildi.

İnhibitör deneylerinden bu proseste TC oksidasyonunda h^+ 'ların en etkin ROS türü olduğu ve diğer türlerin $h^+ >> OH_{ads} \cdot \approx O_2^{\cdot-} >> OH_{serbest}$ sırasına göre fotokatalitik oksidasyon prosesinde rol aldığı anlaşıldı.

N-CQDs/ZnO katalizörü ile görünür bölge ışınları altında yapılan fotokatalitik TC oksidasyon deneylerinde prosesi aktifleştirmek için ortama PS ilave edildi. N-CQDs nanopartiküllerinin ZnO'in fotokatalitik etkinliğinde yaptığı iyileşme, her bir prosesin TC gideriminde gösterdiği performans belirlenerek ortaya koyuldu. TC giderim etkinliği Vis, PS, Vis/PS, ZnO/Vis, ZnO/Vis/PS, N-CQDs/ZnO/Vis, N-CQDs/ZnO/Vis/PS sistemlerinde sırasıyla %11,26, %29,44, %31,25, %32,52, %52,19, %58,69 ve %88,6 olarak belirlendi. Kinetik sonuçlardan da en yüksek hız sabitinin N-CQDs/ZnO/Vis/PS sistemi için elde edildiği anlaşıldı. Bu sonuçlardan N-CQDs nanopartiküllerinin ZnO'in fotokatalitik performansında yaptığı iyileşme ve PS iyonlarının fotokatalitik oksidasyonu artırmadaki rolü ortaya koyuldu. PS iyonlarının $SO_4^{\cdot-}$ radikallerini oluşturarak TC giderimini artırdığı belirlendi.

İnhibitör deneylerinden bu sistemde TC'nin fotokatalitik oksidasyonunda $SO_4^{\cdot-} > h^+ > OH_{ads} \cdot >> O_2^{\cdot-} >> OH_{serbest}$ sırasına göre rol oynadığı anlaşıldı.

Sonuç olarak, sentezlenen katalizörlerin atıksulardan ilaç kirleticilerini etkili bir şekilde arıtma performansı, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir adımdır. Bu katalizörler, su kaynaklarının ve çevrenin korunmasına katkıda bulunarak ilaç kalıntılarını arındırmada etkili bir çözüm sunmaktadır. Etkin arıtma süreci, atık sulardaki ilaç kirliliğini azaltarak ekosistemlere ve su kaynaklarına yönelik olumsuz etkileri en aza indirirken, aynı zamanda insan sağlığını koruma noktasında da önemli bir rol oynamaktadır. N-CQDs nanopartikülleri ile desteklenerek sentezlenen katalizörlerin ilaç gideriminde gösterdiği yüksek performansta, karbon kaynağı olarak kullanılan *Rumex Crispus* L.'nin içermiş olduğu karotenoidler, demir, fosfor, antranoitler, flavonoitler, tanenler, basit fenoller ve fenolik asitler, antosiyanidin ve lökoantosiyanidinler, kumarinler, saponinler, stilben türevleri, sterol türevleri, sabit ve uçucu yağlar, alkaloitler ve genç yapraklarında yaklaşık olarak 192-272 mg/kg C vitamininin katkısı olduğu anlaşılmaktadır. Böylece bitkisel kökenli fotokatalizörlerin içerdikleri ışığa duyarlı bileşenlerden dolayı fotokatalitik prosesle ilaç atıklarını gidermede başarıyla kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Bütün bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara dayanarak, ZnO ve TiO_2 'nin bol miktarda bulunan, doğal ve çevre dostu bir materyal olan evelik otundan hazırlanan N-CQDs

nanopartikülleri ile kombinlenmesiyle elde edilen *N*-CQDs/TiO₂, *N*-CQDs/TiO₂/Bdp ve *N*-CQDs/ZnO fotokatalizörlerinin, atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında son derece etkin bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir. Katalizörlerin biyouyumlu toksik olmayan ve yenilenebilir katalizörler oluşturma sahasına önemli derecede katkı sağlaması kirlenen dünyamızın geleceği açısından önemlidir. Sonuç olarak, bu tez kapsamında hazırlanan katalizörler antibiyotik direnci ve ilaç kirleticileriyle mücadelede bu alanda çalışmayı düşünen araştırmacılar için rehberlik edecektir.



KAYNAKLAR

- Abd Rani, U., Ng, L. Y., Ng, C. Y., Mahmoudi, E., Ng, Y. S., & Mohammad, A. W. (2021). Sustainable production of nitrogen-doped carbon quantum dots for photocatalytic degradation of methylene blue and malachite green. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101816.
- Açışlı Ö. (2014). Kuaterner Amonyum Tuzlarının Monomerik ve Misel Seklinde Adsorpsiyonu Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya/Fizikokimya
- Aderibigbe, B. A. (2017). Metal-based nanoparticles for the treatment of infectious diseases. *Molecules*, 22(8), 1370.
- Ahar, M. J. (2017). A Review on Aptamer-Conjugated Quantum Dot Nanosystems for Cancer Imaging and Theranostic. *Journal of Nanomedicine Research*, 5(3). <https://doi.org/10.15406/jnmr.2017.05.00117>
- Akhtar, M. S., Panwar, J., Yun, Y.-S., 2013. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(6), 591-602.
- Akhtar, M. S., Panwar, J., Yun, Y.-S., 2013. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(6), 591-602.
- Akir, S., Barras, A., Coffinier, Y., Bououdina, M., Boukherroub, R., & Omrani, A. D. (2016). Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, 42(8), 10259-10265.
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 520-529.
- Akpınar, S., Yazıcı, Z. O., Abbak, S., & Can, M. F. (2021). Preparation of surface-modified borax powders for their application in low-temperature vitreous coatings. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(4), 1131-1144.
- Alagarasi, A. (2013). Chapter-introduction to nanomaterials. *Indian Institute of Technology Madras*, 1-24.
- Alamelu, K., Raja, V., Shiamala, L., & Ali, B. J. (2018). Biphasic TiO₂ nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*, 430, 145-154.
- Alaton, İ. A., & Gürses, F. Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri Ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi.
- Albert, M., Kershaw, R., Dwight, K., & Wold, A. (1992). Preparation and characterization of semiconducting α -MoTe₂ single crystals. *Solid state communications*, 81(8), 649-651.
- Aliofkhazraei, M. (2015). Handbook of nanoparticles. In Handbook of Nanoparticles. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4/COVER>
- Alzoreky, N. S., & Nakahara, K. (2003). Antibacterial activity of extracts from some edible plants commonly consumed in Asia. *International journal of food microbiology*, 80(3), 223-230.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics*, 11(20), 3805-3821.

- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- Albert, M., Kershaw, R., Dwight, K., & Wold, A. (1992). Preparation and characterization of semiconducting α -MoTe₂ single crystals. *Solid state communications*, 81(8), 649-651.
- Anku, W. W., Kiarii, E. M., Sharma, R., Joshi, G. M., Shukla, S. K., & Govender, P. P. (2019). Photocatalytic degradation of pharmaceuticals using graphene based materials. *A new generation material graphene: applications in water technology*, 187-208.
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of the total environment*, 765, 144163.
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of the total environment*, 765, 144163.
- Architha, N., Ragupathi, M., Shobana, C., Selvankumar, T., Kumar, P., Lee, Y. S., & Selvan, R. K. (2021). Microwave-assisted green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Mexican Mint extract for Fe³⁺ detection and bio-imaging applications. *Environmental Research*, 199, 111263.
- Arumugham, T., Alagumuthu, M., Amimodu, R. G., Munusamy, S., & Iyer, S. K. (2020). A sustainable synthesis of green carbon quantum dot (CQD) from *Catharanthus roseus* (white flowering plant) leaves and investigation of its dual fluorescence responsive behavior in multi-ion detection and biological applications. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00138.
- Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Shanmugam, M., Perumal, S., Somanathan, T., & Lee, Y. R. (2021). Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 126, 114417.
- Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Perumal, S., Clament Sagaya Selvam, N., Lee, Y.R., 2019. Green synthesized multiple fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots as an efficient label-free optical nanoprobe for in vivo live-cell imaging. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 372, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.12.011>
- Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Perumal, S., Clament Sagaya Selvam, N., Lee, Y.R., 2019. Green synthesized multiple fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots as an efficient label-free optical nanoprobe for in vivo live-cell imaging. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 372, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.12.011>
- Ayyub, P., Chandra, R., Taneja, P., Sharma, A. K., & Pinto, R. (2001). Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperatures. *Applied Physics A*, 73, 67-73.
- Bae, S., Kim, D., & Lee, W. (2013). Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134, 93-102.
- Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821-1871.
- Bard, A. J. (1979). Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, 10(1), 59-75.

- Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 17-60.
- Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2019). The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 25(1), 112.
- Baydilek, İ. H. (2016). *3, 5-Dietilpirol ve 3, 5-Dimetilpirol BODIPY’lerin sentezi, fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- Baytop, T. (1963). Türkiye’nin tıbbi ve zehirli bitkileri. İstanbul Üniversitesi.
- Baytop, T. (1963). Türkiye’nin tıbbi ve zehirli bitkileri. İstanbul Üniversitesi
- Bera, D., Qian, L., Tseng, T. K., & Holloway, P. H. (2010). Quantum dots and their multimodal applications: a review. *Materials*, 3(4), 2260-2345.
- Bera, D., Qian, L., Tseng, T. K., & Holloway, P. H. (2010). Quantum dots and their multimodal applications: a review. *Materials*, 3(4), 2260-2345.
- Bera, K., Sau, A., Mondal, P., Mukherjee, R., Mookherjee, D., Metya, A., ... & Basu, S. (2016). Metamorphosis of ruthenium-doped carbon dots: In search of the origin of photoluminescence and beyond. *Chemistry of Materials*, 28(20), 7404-7413.
- Bhaduri, S., & Mukesh, D. (2014). *Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications*. John Wiley & Sons.
- Bhunja, S. K., Saha, A., Maity, A. R., Ray, S. C., & Jana, N. R. (2013). Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes. *Scientific reports*, 3(1), 1473.
- Bhushan, B. (2017). Introduction to nanotechnology. *Springer handbook of nanotechnology*, 1-19.
- Bojer, C., Schöbel, J., Martin, T., Ertl, M., Schmalz, H., & Breu, J. (2017). Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 561-565.
- Boxall, A. B. (2004). The environmental side effects of medication: How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health?. *EMBO reports*, 5(12), 1110-1116.
- Bruchez Jr, M. P. (1998). *Luminescent semiconductor nanocrystals: Intermittent behavior and use as fluorescent biological probes*. University of California, Berkeley.
- Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(3), 3531-3555.
- Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(3), 3531-3555.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press.
- Caro, Y., Anamale, L., Fouillaud, M., Laurent, P., Petit, T., & Dufossé, L. (2012). Natural hydroxyanthraquinoid pigments as potent food grade colorants: an overview. *Natural products and bioprospecting*, 2, 174-193.

- Cavers, P. B., & Harper, J. L. (1964). *Rumex obtusifolius* L. and *R. crispus* L. *Journal of Ecology*, 52(3), 737-766.
- Cayuela, A., Soriano, M. L., Carrillo-Carrión, C. ve Valcárcel, M., 2016, Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency, *Chemical Communications*, 52 (7), 1311-1326.
- Chandrasekharan, N., & Kamat, P. V. (2000). Improving the photoelectrochemical performance of nanostructured TiO₂ films by adsorption of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(46), 10851-10857.
- Chaturvedi, S., Dave, P. N., & Shah, N. K. (2012). Applications of nano-catalyst in new era. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 307-325.
- Chauhan, P., Dogra, S., Chaudhary, S., & Kumar, R. (2020). Usage of coconut coir for sustainable production of high-valued carbon dots with discriminatory sensing aptitude toward metal ions. *Materials today chemistry*, 16, 100247.
- Chen, A., & Holt-Hindle, P. (2010). Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3767-3804.
- Chen, P., Zhang, Q., Su, Y., Shen, L., Wang, F., Liu, H., ... & Liu, G. (2018). Accelerated photocatalytic degradation of diclofenac by a novel CQDs/BiO₂COOH hybrid material under visible-light irradiation: Dechlorination, detoxicity, and a new superoxide radical model study. *Chemical Engineering Journal*, 332, 737-748.
- Chen, Q., Chen, L., Qi, J., Tong, Y., Lv, Y., Xu, C., ... & Liu, W. (2019). Photocatalytic degradation of amoxicillin by carbon quantum dots modified K₂Ti₆O₁₃ nanotubes: Effect of light wavelength. *Chinese Chemical Letters*, 30(6), 1214-1218.
- Chen, S., & Liang, X. J. (2018). Nanobiotechnology and nanomedicine: small change brings big difference. *Science China Life Sciences*, 61, 371-372.
- Chen, X., Yu, C., Zhu, R., Li, N., Chen, J., Lin, Q., ... & Wang, H. (2020). Photocatalytic performance and mechanism of Z-Scheme CuBi₂O₄/Ag₃PO₄ in the degradation of diclofenac sodium under visible light irradiation: Effects of pH, H₂O₂, and S₂O₈²⁻. *Science of the Total Environment*, 711, 134643.
- Chen, Y. H., Wang, B. K., & Hou, W. C. (2021). Graphitic carbon nitride embedded with graphene materials towards photocatalysis of bisphenol A: The role of graphene and mediation of superoxide and singlet oxygen. *Chemosphere*, 278, 130334.
- Chen, Y., Bagnall, D. M., Koh, H. J., Park, K. T., Hiraga, K., Zhu, Z., & Yao, T. (1998). Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. *Journal of Applied Physics*, 84(7), 3912-3918.
- Chopra I, Roberts M. Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiol Mol Biol Rev* 2001;65(2):232-260.
- Chopra I, Roberts M. Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiol Mol Biol Rev* 2001;65(2):232-260.
- Chopra, I., & Roberts, M. (2001). Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiology and molecular biology reviews*, 65(2), 232-260.
- Clarkson, C., Maharaj, V. J., Crouch, N. R., Grace, O. M., Pillay, P., Matsabisa, M. G., ... & Folb, P. I. (2004). In vitro antiplasmodial activity of medicinal plants native to or naturalised in South Africa. *Journal of ethnopharmacology*, 92(2-3), 177-191.

- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(6), 769-776.
- Connolly, J. R. (2007). Introduction to X-ray powder diffraction. *European Physical Society of Journal*, 4, p400.
- Connolly, T. J., Hansen, E. C., & MacEwan, M. F. (2010). In Situ FTIR Study and Scale-Up of An Enolization–Azidation Sequence. *Organic Process Research & Development*, 14(2), 466-469.
- Daneshvar, N., Aber, S., Dorraji, M. S., Khataee, A. R., & Rasoulifard, M. H. (2007). Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and purification Technology*, 58(1), 91-98.
- Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. J. M. H. (2016). The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.
- Das, S. K., Chakrabarty, S., Gawas, R., & Jasuja, K. (2022). Serendipitous formation of photoluminescent carbon quantum dots by mere immersion of a polymer in an organic solvent. *Carbon Trends*, 8, 100183.
- Daştan, S. D., Durukan, H., Demirbaş, A., & Dönmez, E. (2019). Sivas İlinde Doğal Olarak Yetişen ve Yenilebilir Bir Bitki Olan Evelik (*Rumex crispus*) Bitkisinin Biyoaktivitesi ve Terapotik Nitelikleri. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7, 67-71.
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental health perspectives*, 107(suppl 6), 907-938.
- de Faria HD, Rosa MA, Silveira AT, Figueiredo EC. Direct extraction of tetracyclines from bovine milk using restricted access carbon nanotubes in a column switching liquid chromatography system. *Food Chem* 2017;225:98-106.
- Di, J., Xia, J., Chen, X., Ji, M., Yin, S., Zhang, Q., & Li, H. (2017). Tunable oxygen activation induced by oxygen defects in nitrogen doped carbon quantum dots for sustainable boosting photocatalysis. *Carbon*, 114, 601-607.
- Dinh, Q. T., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Eurin, J., Chevreuil, M., & Labadie, P. (2011). Measurement of trace levels of antibiotics in river water using on-line enrichment and triple-quadrupole LC–MS/MS. *Talanta*, 85(3), 1238-1245.
- Dinler, O. (2019). Samsun yöresinde üretilen yumurta örneklerinde tetrasiklin grubu antibiyotik kalıntılarının araştırılması.
- Dinler, O. (2019). Samsun yöresinde üretilen yumurta örneklerinde tetrasiklin grubu antibiyotik kalıntılarının araştırılması.
- Dogdu, M. S., & Sagnak, C. (2008, May). Climate change, drought and over pumping impacts on groundwaters: Two examples from Turkey. In *Paper submitted to the Third International BALWOIS Conference on the Balkan Water Observation and Information System, Ohrid, the Former Yugoslav Republic of Macedonia*.
- Domagala, J. M. (1994). Structure-activity and structure-side-effect relationships for the quinolone antibacterials. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 33(4), 685-706.
- Dorival-García, N., Zafra-Gómez, A., Navalón, A., González-López, J., Hontoria, E., & Vilchez, J. L. (2013). Removal and degradation characteristics of quinolone antibiotics

- in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic, nitrifying and anoxic conditions. *Journal of environmental management*, 120, 75-83.
- Duval, J., Pecher, V., Poujol, M., & Lesellier, E. (2016). Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review. *Industrial Crops and Products*, 94, 812-833.
- Dwivedi, A. D., Gopal, K., 2010. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 369(1), 27-33.
- Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.
- Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.
- Eroglu, Z., Sündü, B., & Metin, O. (2023). Tailoring the redox ability of carbon nitride quantum dots/reduced graphene oxide-black phosphorus (CNQDs@ rGOBP) ternary heterojunctions for photodegradation of organic pollutants. *Materials Today Sustainability*, 23, 100418.
- Esen, B., 2011. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fairbairn, J. W., & El-Muhtadi, F. J. (1972). Chemotaxonomy of anthraquinones in *Rumex*. *Phytochemistry*, 11(1), 263-268.
- Feng, Y., Wu, D., Deng, Y., Zhang, T., & Shih, K. (2016). Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFeO₂ rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: synergistic effects and mechanisms. *Environmental science & technology*, 50(6), 3119-3127.
- Ferraz, F. M., & Yuan, Q. (2020). Organic matter removal from landfill leachate by adsorption using spent coffee grounds activated carbon. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00141.
- Filazi A, Yurdakök Dikmen B, Kuzukıran Ö. Kanatlı yetiştiriciliğinde antibakteriyel ilaç kullanımı. *Türkiye Klinikleri J Vet Sci Pharmacol Toxicol-Special Topics* 2017;3(3):181-187.
- Firdhouse, M. J., Lalitha, P., 2015. Biosynthesis of silver nanoparticles and its applications. *Journal of Nanotechnology*, 2015.
- Fleming, A. (1944). The discovery of penicillin. *British Medical Bulletin*, 2(1), 4-5.
- Force, E. R. (1976). *Titanium contents and titanium partitioning in rocks*. US Government Printing Office.
- Forzatti, P., & Lietti, L. (1999). Catalyst deactivation. *Catalysis today*, 52(2-3), 165-181.
- Fouillaud, M., Venkatachalam, M., Girard-Valenciennes, E., Caro, Y., & Dufossé, L. (2016). Anthraquinones and derivatives from marine-derived fungi: Structural diversity and selected biological activities. *Marine drugs*, 14(4), 64.
- Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 398-406.

- Gangwar, R. K., Bhardwaj, V., & Singh, V. K. (2016). Magnetic field sensor based on selectively magnetic fluid infiltrated dual-core photonic crystal fiber. *Optical Engineering*, 55(2), 026111-026111.
- Gao, J., Itkis, M. E., Yu, A., Bekyarova, E., Zhao, B., & Haddon, R. C. (2005). Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube– nylon composite fiber. *Journal of the American Chemical Society*, 127(11), 3847-3854.
- Gao, J., Itkis, M. E., Yu, A., Bekyarova, E., Zhao, B., & Haddon, R. C. (2005). Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube– nylon composite fiber. *Journal of the American Chemical Society*, 127(11), 3847-3854.
- Gao, W., Zhang, S., Wang, G., Cui, J., Lu, Y., Rong, X., & Gao, C. (2022). A review on mechanism, applications and influencing factors of carbon quantum dots based photocatalysis. *Ceramics International*.
- Gareis, T., Huber, C., Wolfbeis, O. S., & Daub, J. (1997). Phenol/phenolate-dependent on/off switching of the luminescence of 4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacenes. *Chemical Communications*, (18), 1717-1718.
- Genc, M. T., Yanalak, G., Arslan, G., & Patir, I. H. (2020). Green preparation of Carbon Quantum dots using Ginkgo biloba to sensitize TiO₂ for the photohydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 109, 104945.
- George, D. B., Roundy, B. A., St. Clair, L. L., Johansen, J. R., Schaalje, G. B., & Webb, B. L. (2003). The effects of microbiotic soil crusts on soil water loss. *Arid Land Research and Management*, 17(2), 113-125.
- Gerhardt, L. C., Jell, G. M. R., & Boccaccini, A. R. (2007). Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles filled poly (D, L lactid acid)(PDLLA) matrix composites for bone tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18, 1287-1298.
- Gessler, N. N., Egorova, A. S., & Belozerskaya, T. A. (2013). Fungal anthraquinones. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 49, 85-99.
- Gikas, P., & Angelakis, A. N. (2009). Water resources management in Crete and in the Aegean Islands, with emphasis on the utilization of non-conventional water sources. *Desalination*, 248(1-3), 1049-1064.
- Gissawong, N., Boonchiangma, S., Mukdasai, S., & Srijaranai, S. (2019). Vesicular supramolecular solvent-based microextraction followed by high performance liquid chromatographic analysis of tetracyclines. *Talanta*, 200, 203-211.
- Gnach, A., Lipinski, T., Bednarkiewicz, A., Rybka, J., & Capobianco, J. A. (2015). Upconverting nanoparticles: assessing the toxicity. *Chemical Society Reviews*, 44(6), 1561-1584.
- Gong, J., Guo, Y., Lu, J., Cheng, Y., & Wang, H. (2022). TEMPO oxidized nanofiber carbon quantum dots/TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. *Chemical Physics Letters*, 788, 139297.
- Guerrero, P., Collao, B., Morales, E. H., Calderón, I. L., Ipinza, F., Parra, S., ... & Gil, F. (2012). Characterization of the BaeSR two-component system from *Salmonella Typhimurium* and its role in ciprofloxacin-induced *mdtA* expression. *Archives of microbiology*, 194, 453-460.
- Gunaydin, K., Topcu, G., & Ion, R. M. (2002). 1, 5-Dihydroxyanthraquinones and an anthrone from roots of *Rumex crispus*. *Natural product letters*, 16(1), 65-70.
- Gürel, L., & Büyükgüngör, H. (2011). Treatment of slaughterhouse plant wastewater by using a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*, 64(1), 214-219.

- Ha, B. G., Yonezawa, T., Son, M. J., Woo, J. T., Ohba, S., Chung, U. I., & Yagasaki, K. (2014). Antidiabetic effect of nepodin, a component of Rumex roots, and its modes of action in vitro and in vivo. *BioFactors*, 40(4), 436-447.
- Hagen, J. (2015). *Industrial catalysis: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- Hamid Abd, A., Adnan Ibrahim, O., 2022. Synthesis of Carbon Quantum Dot by Electro-Chemical Method and Studying Optical Electrical and Structural Properties. *Chem. Methodol.* <https://doi.org/10.22034/chemm.2022.351559.1575>
- Han, C., Yang, M. Q., Weng, B., & Xu, Y. J. (2014). Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(32), 16891-16903
- Han, M., Zhu, S., Lu, S., Song, Y., Feng, T., Tao, S., ... & Yang, B. (2018). Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications. *Nano Today*, 19, 201-218.
- Hao, X., Sun, W., Qin, A., Li, J., Huang, W., Liao, L., ... & Wei, B. (2023). Carbon quantum dots induced one-dimensional ordered growth of single crystal TiO₂ nanowires while boosting photoelectrochemistry properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 947, 169549.
- Hassan, M. E., Cong, L., Liu, G., Zhu, D., & Cai, J. (2014). Synthesis and characterization of C-doped TiO₂ thin films for visible-light-induced photocatalytic degradation of methyl orange. *Applied surface science*, 294, 89-94.
- Hassani, A., Khataee, A., & Karaca, S. (2015). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: effect of operation parameters and artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 409, 149-161.
- He, M., Zhang, J., Wang, H., Kong, Y., Xiao, Y., & Xu, W. (2018). Material and optical properties of fluorescent carbon quantum dots fabricated from lemon juice via hydrothermal reaction. *Nanoscale Research Letters*, 13, 1-7.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., & Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total environment*, 225(1-2), 109-118.
- Hong, Y., Meng, Y., Zhang, G., Yin, B., Zhao, Y., Shi, W., & Li, C. (2016). Facile fabrication of stable metal-free CQDs/g-C₃N₄ heterojunctions with efficiently enhanced visible-light photocatalytic activity. *Separation and Purification Technology*, 171, 229-237.
- Hu, Y., & Wang, C. (2019). Bimetallic C—H activation in homogeneous catalysis. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 35, 913-922.
- Huang, J., Wang, J., Hao, Z., Li, C., Wang, B., & Qu, Y. (2021). Fabrication of N-CQDs@W₁₈O₄₉ heterojunction with enhanced charge separation and photocatalytic performance under full-spectrum light irradiation. *Chinese Chemical Letters*, 32(10), 3180-3184.
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., & Gamal El-Din, M. (2006). Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*, 28(6), 353-414.
- Javed, M., Saqib, A. N. S., Ata-ur-Rehman, Ali, B., Faizan, M., Anang, D. A., Iqbal, Z., & Abbas, S. M. (2019). Carbon quantum dots from glucose oxidation as a highly competent anode material for lithium and sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 297, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.167>

- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), 1050-1074.
- Jia, Z., Li, T., Zheng, Z., Zhang, J., Liu, J., Li, R., ... & Fan, C. (2020). The BiOCl/diatomite composites for rapid photocatalytic degradation of ciprofloxacin: Efficiency, toxicity evaluation, mechanisms and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122422.
- Jiang, G., Jiang, T., Zhou, H., Yao, J., Kong, X., 2015. Preparation of N-doped carbon quantum dots for highly sensitive detection of dopamine by an electrochemical method. *RSC Adv.* 5, 9064–9068. <https://doi.org/10.1039/C4RA16773B>
- Jiao, X., Zheng, K., Liang, L., Li, X., Sun, Y., & Xie, Y. (2020). Fundamentals and challenges of ultrathin 2D photocatalysts in boosting CO₂ photoreduction. *Chemical Society Reviews*, 49(18), 6592-6604.
- Johari, N. D., Rosli, Z. M., Juoi, J. M., & Yazid, S. A. (2019). Comparison on the TiO₂ crystalline phases deposited via dip and spin coating using green sol–gel route. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2350-2358.
- Johnson, K. E., Gakhar, S., Deng, Y., Fong, K., Risbud, S. H., & Longo, M. L. (2017). Biomembrane-compatible sol–gel-derived photocatalytic titanium dioxide. *ACS applied materials & interfaces*, 9(41), 35664-35672.
- Jones, A. C., & Hitchman, M. L. (Eds.). (2008). Chemical Vapour Deposition. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847558794>
- Joni, I. M., Nulhakim, L., & Panatarani, C. (2018, August). Characteristics of TiO₂ particles prepared by simple solution method using TiCl₃ precursor. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1080, No. 1, p. 012042). IOP Publishing.
- Jun, T., Kim, K., Lee, K. M., Benniston, A. C., & Churchill, D. G. (2012). Meso-thienyl and furyl rotor effects in BF₂-chelated dipyrin dyes: solution spectroscopic studies and X-ray structural packing analysis of isomer and congener effects. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(24), 4299-4314.
- Karaalp D., 2010, İleri Oksidasyon Prosesleri İle Bazı Farmasötiklerin Parçalanmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Karaca, M., Eroğlu, Z., Açıışlı, O., Metin, O., & Karaca, S. (2023). Boosting Tetracycline Degradation with an S-Scheme Heterojunction of N-Doped Carbon Quantum Dots-Decorated TiO₂. *ACS omega*, 8(29), 26597-26609.
- Karolin, J., Johansson, L. B. A., Strandberg, L., & Ny, T. (1994). Fluorescence and absorption spectroscopic properties of dipyrrometheneboron difluoride (BODIPY) derivatives in liquids, lipid membranes, and proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 116(17), 7801-7806.
- Kaya, M., & Higuchi, H. (2010). Nonlinear elasticity and an 8-nm working stroke of single myosin molecules in myofilaments. *Science*, 329(5992), 686-689.
- Kendirli, B., Çakmak, B., & Gökalp, Z. (2005). Assessment of water quality management in Turkey. *Water International*, 30(4), 446-455.
- Khan, T. H., Ganaie, M. A., Siddiqui, N. A., Alam, A., & Ansari, M. N. (2014). Antioxidant potential of *Rumex vesicarius* L.: in vitro approach. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(7), 538-544.
- Khataee, A., Gholami, P., & Vahid, B. (2017). Catalytic performance of hematite nanostructures prepared by N₂ glow discharge plasma in heterogeneous Fenton-like process for acid red 17 degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, 86-95.

- Khataee, A., Karimi, A., Arefi-Oskoui, S., Soltani, R. D. C., Hanifehpour, Y., Soltani, B., & Joo, S. W. (2015). Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. *Ultrasonics sonochemistry*, 22, 371-381.
- Khataee, A., Karimi, A., Arefi-Oskoui, S., Soltani, R. D. C., Hanifehpour, Y., Soltani, B., & Joo, S. W. (2015). Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. *Ultrasonics sonochemistry*, 22, 371-381.
- Kılıç D.(2023) Mezogözenekli g-C3N4 tabanlı kompozit malzemelerin atık sulardan bazı organik kirleticilerin gideriminde fotokatalitik aktivitesinin değerlendirilmesi (Master's thesis, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü).
- Kılıç, D., Sevim, M., Eroğlu, Z., Metin, Ö., & Karaca, S. (2021). Strontium oxide modified mesoporous graphitic carbon nitride/titanium dioxide nanocomposites (SrO-mpg-CN/TiO₂) as efficient heterojunction photocatalysts for the degradation of tetracycline in water. *Advanced Powder Technology*, 32(8), 2743-2757.
- Kılıç, H. (2015). *Hastane atıksularında antibiyotikler ve kentsel atıksulara etkisi* (Doctoral dissertation, Necmettin Erbakan University (Turkey)).
- Kıranşan, M. (2015). *'ZnO/montmorillonit nanokompozitin sentezi ve bazı organik kirleticilerin fotokatalitik-ozonlama prosesi ile gideriminde kullanım etkinliğinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye).
- Koli, D. K., Agnihotri, G., & Purohit, R. (2014). A review on properties, behaviour and processing methods for Al-nano Al₂O₃ composites. *Procedia Materials Science*, 6, 567-589.
- Kolpin, D. W., Skopek, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T., & Zaugg, S. D. (2004). Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*, 328(1-3), 119-130.
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.
- Korucu Ejder, M., 2010. PEO/Organokil ve PE/Organokil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kot-Wasik, A., Jakimska, A., & Śliwka-Kaszyńska, M. (2016). Occurrence and seasonal variations of 25 pharmaceutical residues in wastewater and drinking water treatment plants. *Environmental monitoring and assessment*, 188, 1-13.
- Kuang, M., Zhang, J., Wang, W., Chen, J., Liu, R., Xie, S., ... & Ji, Z. (2019). Synthesis of octahedral-like ZnO/ZnFe₂O₄ heterojunction photocatalysts with superior photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 96, 105901.
- Kumar Reddy, D. H., & Lee, S. M. (2012). Water pollution and treatment technologies. *J Environ Anal Toxicol*, 2, e103.
- Kumar, R. S., Min, K. S., Lee, S. H., Mergu, N., and Son, Y. A. (2020). Synthesis of novel panchromatic porphyrin-squaraine dye and application towards TiO₂ combined photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 397, 112595.
- Kümmerer, K. (2008). Antibiotics in the environment. In *Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects and risks* (pp. 75-93). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Lee, J. J., Han, S., Kim, H., Koh, J. H., Hyeon, T., & Moon, S. H. (2003). Performance of CoMoS catalysts supported on nanoporous carbon in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis today*, 86(1-4), 141-149.
- Lee, N. J., Choi, J. H., Koo, B. S., Ryu, S. Y., Han, Y. H., Lee, S. I., & Lee, D. U. (2005). Antimutagenicity and cytotoxicity of the constituents from the aerial parts of *Rumex acetosa*. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 28(11), 2158-2161.
- Lee, N. J., Choi, J. H., Koo, B. S., Ryu, S. Y., Han, Y. H., Lee, S. I., & Lee, D. U. (2005). Antimutagenicity and cytotoxicity of the constituents from the aerial parts of *Rumex acetosa*. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 28(11), 2158-2161.
- Levine, Z. H., & Allan, D. C. (1993). Large local-field effects in the second-harmonic susceptibility of crystalline urea. *Physical Review B*, 48(11), 7783.
- Li, B., Wang, X., Yan, M., & Li, L. (2003). Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 184-188.
- Li, J., Zhang, B., Lu, J., Guo, Z., Zhang, M., Li, D., ... & Qin, L. (2023). A CQD/CdS/g-C₃N₄ photocatalyst for dye and antibiotic degradation: Dual carrier driving force and tunable electron transfer pathway. *Separation and Purification Technology*, 305, 122333.
- Li, X., Kang, B., Dong, F., Zhang, Z., Luo, X., Han, L., Huang, J., Feng, Z., Chen, Z., Xu, J., Peng, B., Wang, Z.L., 2021. Enhanced photocatalytic degradation and H₂/H₂O₂ production performance of S-pCN/WO_{2.72} S-scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies. *Nano Energy* 81, 105671. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105671>
- Li, Y., Hwang, D. S., Lee, N. H., & Kim, S. J. (2005). Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 404(1-3), 25-29.
- Li, Z., Ma, H., Zang, L., Li, D., Guo, S., & Shi, L. (2021). Construction of nano-flower MIL-125 (Mo)-In₂Se₃ Z-scheme heterojunctions by one-step solvothermal method for removal of tetracycline from wastewater in the synergy of adsorption and photocatalysis way. *Separation and Purification Technology*, 276, 119355.
- Liao, X., Li, B., Zou, R., Dai, Y., Xie, S., & Yuan, B. (2016). Biodegradation of antibiotic ciprofloxacin: pathways, influential factors, and bacterial community structure. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 7911-7918.
- Liu, C., Tang, J., Chen, H. M., Liu, B., & Yang, P. (2013). A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting. *Nano letters*, 13(6), 2989-2992.
- Liu, G., Jaegermann, W., He, J., Sundström, V., & Sun, L. (2002). XPS and UPS characterization of the TiO₂/ZnPcGly heterointerface: alignment of energy levels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(23), 5814-5819.
- Liu, Z., Lei, E., Ya, J., & Xin, Y. (2009). Growth of ZnO nanorods by aqueous solution method with electrodeposited ZnO seed layers. *Applied Surface Science*, 255(12), 6415-6420.
- Low, J., Jiang, C., Cheng, B., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Yu, J. (2017). A review of direct Z-scheme photocatalysts. *Small methods*, 1(5), 1700080.
- Low, J., Jiang, C., Cheng, B., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Yu, J. (2017). A review of direct Z-scheme photocatalysts. *Small methods*, 1(5), 1700080.
- Maeda, K. (2013). Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *Acs Catalysis*, 3(7), 1486-1503.

- Mahala, P., Patel, M., Ban, D. K., Nguyen, T. T., Yi, J., & Kim, J. (2020). High-performing self-driven ultraviolet photodetector by TiO₂/Co₃O₄ photovoltaics. *Journal of Alloys and Compounds*, 827, 154376.
- Manda, A. A., Elsayed, K. A., Gaya, U. I., Haladu, S. A., Ercan, İ., Ercan, F., ... & Al-Otaibi, A. L. (2022). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by nanocomposites prepared by laser ablation of Bi on CNT- α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Optics & Laser Technology*, 155, 108430.
- Mandal, A., & Sengupta, D. (2006). An assessment of soil contamination due to heavy metals around a coal-fired thermal power plant in India. *Environmental Geology*, 51, 409-420.
- Mansoori, G. A., & Soelaiman, T. F. (2005). *Nanotechnology--An introduction for the standards community*. ASTM International.
- Martínez, C., Vilariño, S., Fernández, M. I., Faria, J. L. M. C., & Santaballa, J. A. (2013). Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142, 633-646.
- Maryam, B. (2019). Bazı ilaç mikrokirleticilerinin suların yeniden kullanımına etkilerinin sürdürülebilirlik açısından değerlendirilmesi
- Mauter, M. S., & Elimelech, M. (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental science & technology*, 42(16), 5843-5859.
- McManus, P. S., Stockwell, V. O., Sundin, G. W., & Jones, A. L. (2002). Antibiotic use in plant agriculture. *Annual review of phytopathology*, 40(1), 443-465.
- Mehmet, A. (2018). Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11(1), 63-69.
- Meredith, P., Powell, B. J., Riesz, J., Vogel, R., Blake, D., Kartini, I., ... & Subianto, S. (2005). Broadband Photon-harvesting Biomolecules for Photovoltaics. *Artificial photosynthesis: from basic biology to industrial application*, 35-65.
- Meredith, P., Powell, B. J., Riesz, J., Vogel, R., Blake, D., Kartini, I., ... & Subianto, S. (2005). Broadband Photon-harvesting Biomolecules for Photovoltaics. *Artificial photosynthesis: from basic biology to industrial application*, 35-65.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- Mishra, A., Mehta, A., Kainth, S., & Basu, S. (2018). Effect of different plasmonic metals on photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) by bentonite/M-TiO₂ nanocomposites under UV/visible light. *Applied clay science*, 153, 144-153.
- Mooney, J. B., & Radding, S. B. (1982). Spray pyrolysis processing. *Annual review of materials science*, 12(1), 81-101.
- Muslu, V., Radhakrishnan, S., Subramanyam, K. R., & Lim, D. (2015). Forward-Looking MD&A Disclosures and the Information Environment. *Management Science*, 61(5), 931-948. <https://doi.org/10.1287/mnsc.2014.1921>
- Nelson M, Hillen W, Greenwald RA. Tetracyclines in Biology, Chemistry and Medicine. Basel, Springer Basel AG. 2001; 1-336.
- Nişancı, F. B., Öznülüer, T., & Demir, Ü. (2013). Photoelectrochemical properties of nanostructured ZnO prepared by controlled electrochemical underpotential deposition. *Electrochimica Acta*, 108, 281-287.

- Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Bahn, S., Hansen, L. B., Bollinger, M., ... & Jacobsen, C. J. H. (2002). Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of catalysis*, 209(2), 275-278.
- Ocak, S., Ögün, S., & Emsen, E. (2013). Turkey's animal production water footprint; Heading in the wrong direction. *Procedia Technology*, 8, 255-263.
- Ohtomo, A., & Tsukazaki, A. (2005). Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semiconductor science and technology*, 20(4), S1.
- Ohtomo, A., & Tsukazaki, A. (2005). Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semiconductor science and technology*, 20(4), S1.
- Ok, Y. S., Kim, S. C., Kim, K. R., Lee, S. S., Moon, D. H., Lim, K. J., ... & Yang, J. E. (2011). Monitoring of selected veterinary antibiotics in environmental compartments near a composting facility in Gangwon Province, Korea. *Environmental monitoring and assessment*, 174, 693-701.
- Oka H, Ito Y, Matsumoto H. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods. *J Chromatogr A* 2000;882:109-133.
- Oliveira, C., Lima, D.L.D., Silva, C.P., Calisto, V., Otero, M., Esteves, V.I., 2019. Photodegradation of sulfamethoxazole in environmental samples: The role of pH, organic matter and salinity. *Sci. Total Environ.* 648, 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.235>
- Onat, E., Cevik, S., Şahin, Ö., Horoz, S., & Izgi, M. S. (2021). Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@ MOF. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57, 1389-1395.
- Oppenländer, J., Caputo, P., Häussler, C., Träuble, T., Tomes, J., Friesch, A., & Schopohl, N. (2003). Effects of magnetic field on two-dimensional superconducting quantum interference filters. *Applied physics letters*, 83(5), 969-971.
- Oseghe, E. O., & Ofomaja, A. E. (2018). Facile microwave synthesis of pine cone derived C-doped TiO₂ for the photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible-LED light. *Journal of environmental management*, 223, 860-867.
- Ozturk, S., & Ozturk, A. (2007a). Antibacterial Activity of Aqueous and Methanol Extracts of *Rumex alpinus*. And *Rumex caucasicus*. *Pharmaceutical Biology*, 45(2), 83–87.
- Ozturk, S., & Ozturk, A. (2007b). Antibacterial Activity of Aqueous and Methanol Extracts of *Rumex alpinus*. And *Rumex caucasicus*. *Pharmaceutical Biology*, 45(2), 83–87.
- Önol, B., & Unal, Y. S. (2014). Assessment of climate change simulations over climate zones of Turkey. *Regional Environmental Change*, 14, 1921-1935.
- Pallavolu, M. R., Nallapureddy, J., Nallapureddy, R. R., Neelima, G., Yedluri, A. K., Mandal, T. K., ... & Joo, S. W. (2021). Self-assembled and highly faceted growth of Mo and V doped ZnO nanoflowers for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 886, 161234.
- Poyatos, J. M., Muñoz, M., Almecija, M., Torres, J., Hontoria, E. ve Osorio, F., 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art, *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 1-4, 187.
- Pu, Z. F., Wen, Q. L., Yang, Y. J., Cui, X. M., Ling, J., Liu, P., & Cao, Q. E. (2020). Fluorescent carbon quantum dots synthesized using phenylalanine and citric acid for selective detection of Fe³⁺ ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117944.

- Qi, K., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2017). A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(12), 1936-1955.
- Raja, D., & Sundaramurthy, D. (2021). Facile synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Betel leaf (Piper betle) for Fe³⁺ sensing. *Materials Today: Proceedings*, 34, 488-492.
- Rajakumar, G., Rahuman, A. A., Roopan, S. M., Khanna, V. G., Elango, G., Kamaraj, C., ... & Velayutham, K. (2012). Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91, 23-29.
- Rani, U.A., Ng, L.Y., Ng, C.Y., Mahmoudi, E., Ng, Y.-S., Mohammad, A.W., 2021. Sustainable production of nitrogen-doped carbon quantum dots for photocatalytic degradation of methylene blue and malachite green. *J. Water Process Eng.* 40, 101816. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101816>
- Rao, C. V., Sivaramakrishna, C., Mallikharjunarao, C., Jayalakshmi, R., Shaik, D. B., & Subbaraju, G. V. (2007). Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic constituents from roots of *Rumex crispus* Linn. *Asian Journal of Chemistry*, 19(4), 2764.
- Richardson, J. T. (2013). *Principles of catalyst development*. Springer.
- Roberts, M. C. (2003). Acquired tetracycline and/or macrolide–lincosamides–streptogramin resistance in anaerobes. *Anaerobe*, 9(2), 63-69.
- Safardoust-Hojaghan, H., Salavati-Niasari, M., Amiri, O., Rashki, S., & Ashrafi, M. (2021). Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of carbon quantum dots-decorated ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 47(4), 5187-5197.
- Samanidou, V. F., Nikolaidou, K. I., & Papadoyannis, I. N. (2007). Development and validation of an HPLC confirmatory method for the determination of seven tetracycline antibiotics residues in milk according to the European Union Decision 2002/657/EC. *Journal of separation science*, 30(15), 2430-2439.
- Sampaio, M.J., Bacsá, R.R., Benyounes, A., Axet, R., Serp, P., Silva, C.G., Silva, A.M.T., Faria, J.L., 2015. Synergistic effect between carbon nanomaterials and ZnO for photocatalytic water decontamination. *J. Catal.* 331, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.011>
- Sápi, A., Rajkumar, T., Kiss, J., Kukovecz, Á., Kónya, Z., & Somorjai, G. A. (2021). Metallic nanoparticles in heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 151, 2153-2175.
- Sargin, I., Yanalak, G., Arslan, G., & Patir, I. H. (2019). Green synthesized carbon quantum dots as TiO₂ sensitizers for photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(39), 21781-21789.
- Satterfield, C. N. (1991). Heterogeneous catalysis in industrial practice.
- Sayed, M., Ismail, M., Khan, S., Tabassum, S., & Khan, H. M. (2016). Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways. *Environmental technology*, 37(5), 590-602.
- Saygı, Ş., Battal, D., & Şahin, N. (2012). Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16(2), 82-90.
- Schlögl, R. (2015). Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(11), 3465-3520

- Schulz, J., Kemper, N., Hartung, J., Janusch, F., Mohring, S. A., & Hamscher, G. (2019). Analysis of fluoroquinolones in dusts from intensive livestock farming and the co-occurrence of fluoroquinolone-resistant *Escherichia coli*. *Scientific reports*, 9(1), 5117.
- Seckler, D. W. (1998). *World water demand and supply, 1990 to 2025: Scenarios and issues* (Vol. 19). Iwmi.
- Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, S. M., & Elumalai, S. (2020). Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117730.
- Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, S. M., & Elumalai, S. (2020). Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117730.
- Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, S. M., & Elumalai, S. (2020). Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117730.
- Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, S. M., & Elumalai, S. (2020). Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117730.
- Shekofteh-Gohari, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2016). Fabrication of novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts through photosensitization of Fe₃O₄/ZnO with CuWO₄. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 174-184.
- Shen, S., Chen, K., Wang, H., & Fu, J. (2022). Construction of carbon dots-deposited TiO₂ Photocatalysts with visible-light-induced photocatalytic activity for the elimination of pollutants. *Diamond and Related Materials*, 124, 108896.
- Shen, S., Chen, K., Wang, H., & Fu, J. (2022). Construction of carbon dots-deposited TiO₂ Photocatalysts with visible-light-induced photocatalytic activity for the elimination of pollutants. *Diamond and Related Materials*, 124, 108896.
- Shen, T., Wang, Q., Guo, Z., Kuang, J., & Cao, W. (2018). Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots using different precursors and their combination with TiO₂ for enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 44(10), 11828-11834.
- Shen, T., Wang, Q., Guo, Z., Kuang, J., & Cao, W. (2018). Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots using different precursors and their combination with TiO₂ for enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 44(10), 11828-11834.
- Shimbayashi, T., & Fujita, K. I. (2020). Recent advances in homogeneous catalysis via metal–ligand cooperation involving aromatization and dearomatization. *Catalysts*, 10(6), 635.
- Si, Q. S., Guo, W. Q., Wang, H. Z., Liu, B. H., & Ren, N. Q. (2020). Carbon quantum dots-based semiconductor preparation methods, applications and mechanisms in environmental contamination. *Chinese Chemical Letters*, 31(10), 2556-2566.
- Siqueira Jr, J. R., & Oliveira Jr, O. N. (2017). Carbon-based nanomaterials. In *Nanostructures* (pp. 233-249). William Andrew Publishing.
- Sirijaruphan, A., Goodwin Jr, J. G., & Rice, R. W. (2004). Investigation of the initial rapid deactivation of platinum catalysts during the selective oxidation of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 221(2), 288-293.
- Smith, W., Mao, S., Lu, G., Catlett, A., Chen, J., & Zhao, Y. (2010). The effect of Ag nanoparticle loading on the photocatalytic activity of TiO₂ nanorod arrays. *Chemical Physics Letters*, 485(1-3), 171-175.

- Son, H. H., Seo, G. H., Jeong, U., & Kim, S. J. (2017). Capillary wicking effect of a Cr-sputtered superhydrophilic surface on enhancement of pool boiling critical heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 113, 115-128.
- Song, H., Shao, J., He, Y., Liu, B., & Zhong, X. (2012). Natural organic matter removal and flux decline with PEG–TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis. *Journal of Membrane Science*, 405, 48-56.
- Sorbiun, M., Shayegan Mehr, E., Ramazani, A., & Taghavi Fardood, S. (2018). Green synthesis of zinc oxide and copper oxide nanoparticles using aqueous extract of oak fruit hull (jaft) and comparing their photocatalytic degradation of basic violet 3. *International Journal of Environmental Research*, 12, 29-37.
- Sorcar, S. (2014). *Synthesis and study of cation doped Titanium dioxide nanoparticles* (Doctoral dissertation, CSIR-National Physical Laboratory).
- Speier, J. L. (1979). Homogeneous catalysis of hydrosilation by transition metals. In *Advances in Organometallic Chemistry* (Vol. 17, pp. 407-447). Academic Press.
- Spisso BF, de Oliveira e Jesus AL, Gonçalves de Araujo Junior MA, Monteiro MA. Validation of a high-performance liquid chromatographic method with fluorescence detection for the simultaneous determination of tetracyclines residues in bovine milk. *Anal Chim Acta* 2007;581:108-117.
- Stankic, S., Suman, S., Haque, F., & Vidic, J. (2016). Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties. *Journal of nanobiotechnology*, 14(1), 1-20.
- Strmcnik, D., Lopes, P. P., Genorio, B., Stamenkovic, V. R., & Markovic, N. M. (2016). Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano Energy*, 29, 29-36.
- Stucchi, M., Bianchi, C. L., Argirusis, C., Pifferi, V., Neppolian, B., Cerrato, G., & Boffito, D. C. (2018). Ultrasound assisted synthesis of Ag-decorated TiO₂ active in visible light. *Ultrasonics sonochemistry*, 40, 282-288.
- Sun, S., Li, H., & Xu, Z. J. (2018). Impact of surface area in evaluation of catalyst activity. *Joule*, 2(6), 1024-1027.
- Sungur, Ş. (2022). Pharmaceutical and personal care products in the environment: Occurrence and impact on the functioning of the ecosystem. In *Emerging Contaminants in the Environment* (pp. 137-157). Elsevier.
- Suresh, S., & Sundaramoorthy, S. (2014). *Green Chemical Engineering: An introduction to catalysis, kinetics, and chemical processes*. CRC Press.
- Süleyman, H., Demirezer, L. O., & Kuruüzüm-Uz, A. (2001). Analgesic and antipyretic activities of Rumex patientia extract on mice and rabbits. *Die Pharmazie*, 56(10), 815–817.
- Tamokou, J. de D., Chouna, J. R., Fischer-Fodor, E., Chereches, G., Barbos, O., Damian, G., Benedec, D., Duma, M., Efouet, A. P. N., & Wabo, H. K. (2013). Anticancer and antimicrobial activities of some antioxidant-rich Cameroonian medicinal plants. *PLoS One*, 8(2), e55880
- Taştaban, M. (2019). *Katalitik ıslak peroksit oksidasyonu yoluyla azo boyar madde gideriminde kullanılmak üzere bentonit destekli katalizör sentezi ve karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir).
- Tiwari, A., & Gong, S. (2008). Electrochemical Study of Chitosan-SiO₂-MWNT Composite Electrodes for the Fabrication of Cholesterol Biosensors. *Electroanalysis: An*

- Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724-803.
- Tong, S., Zhou, J., Ding, L., Zhou, C., Liu, Y., Li, S., ... & Liang, F. (2022). Preparation of carbon quantum dots/TiO₂ composite and application for enhanced photodegradation of rhodamine B. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 648, 129342.
- Türkyılmaz, A., & Işınkaralar, K. (2020). Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorpsiyon ile antibiyotiklerin (tetrasiklin ve penisilin g) giderimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(3), 943-951.
- Ulrich, G., Zissel, R., & Harriman, A. (2008). The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(7), 1184-1201.
- UN Water, International Decade for Action, 2013 “Water for Life” 2005–2015, United Nations Department of Economics and Social Affairs.
- Uzun, M. (2017). Rumex Crispus L. ekstreleri ve sekonder metabolitlerinin mmps inhibitör aktiviteleri, antioksidan kapasiteleri ve spf değerlerinin araştırılarak, ciltteki kollajen dokuyu onarıcı fitokozmetik ürün geliştirilmesi.
- van Deelen, T. W., Hernández Mejía, C., & de Jong, K. P. (2019). Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nature Catalysis*, 2(11), 955-970.
- Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., & Stankiewicz, A. (2007). A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(9), 781-789.
- Varshney, G., Kanel, S. R., Kempisty, D. M., Varshney, V., Agrawal, A., Sahle-Demessie, E., ... & Nadagouda, M. N. (2016). Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 43-64.
- Venkateswarlu, S., Viswanath, B., Reddy, A. S., & Yoon, M. (2018). Fungus-derived photoluminescent carbon nanodots for ultrasensitive detection of Hg²⁺ ions and photoinduced bactericidal activity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258, 172-183.
- Vilhunen, S., & Sillanpää, M. (2010). Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 9, 323-330.
- Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., ... & Davies, P. M. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *nature*, 467(7315), 555-561.
- Vyazovkin, S. (2020). Kissinger method in kinetics of materials: Things to beware and be aware of. *Molecules*, 25(12), 2813.
- Wang, B., Song, A., Feng, L., Ruan, H., Li, H., Dong, S., & Hao, J. (2015). Tunable amphiphilicity and multifunctional applications of ionic-liquid-modified carbon quantum dots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(12), 6919-6925
- Wang, J. L. ve Xu, L. J., 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 3, 251-325.

- Wang, L. K., Hung, Y.-T. ve Shammass, N. K., 2006. Advanced physicochemical treatment processes, Springer.
- Wang, L. K., Hung, Yung-Tse, Shammass, Nazih K. , 2006. Advanced Physicochemical Treatment Processes, Handbook of Environment Engineering, Humana Press, Totowa, New Jersey.
- Wang, L., Liu, Y., Lin, Y., Zhang, X., Yu, Y., Zhang, R., 2022. Z-scheme Cu₂(OH)₃F nanosheets-decorated 3D Bi₂WO₆ heterojunction with an intimate hetero-surface contact through a hydrogen bond for enhanced photoinduced charge separation and transfer. *Chem. Eng. J.* 427, 131704. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131704>
- Wang, Q., Cai, J., Biesold-McGee, G. V., Huang, J., Ng, Y. H., Sun, H., ... & Lin, Z. (2020). Silk fibroin-derived nitrogen-doped carbon quantum dots anchored on TiO₂ nanotube arrays for heterogeneous photocatalytic degradation and water splitting. *Nano Energy*, 78, 105313.
- Wang, W., Ni, Y., & Xu, Z. (2015). One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 303-308.
- Wang, W., Ni, Y., & Xu, Z. (2015). One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 303-308.
- Wang, W., Ni, Y., & Xu, Z. (2015). One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 303-308.
- Wang, W., Ni, Y., Xu, Z., 2015. One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application. *J. Alloys Compd.* 622, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.076>
- Wang, X. M., Liao, X. P., Zhang, W. J., Jiang, H. X., Sun, J., Zhang, M. J., ... & Liu, Y. H. (2010). Prevalence of serogroups, virulence genotypes, antimicrobial resistance, and phylogenetic background of avian pathogenic *Escherichia coli* in south of China. *Foodborne Pathogens and Disease*, 7(9), 1099-1106.
- Wang, X., Li, Q., Liu, Z., Zhang, J., Liu, Z., & Wang, R. (2004). Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires. *Applied physics letters*, 84(24), 4941-4943.
- Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921-6939.
- Wang, Y., Liu, Y., Zhou, J., Yue, J., Xu, M., An, B., Ma, C., Li, W., Liu, S., 2021. Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from lignin for formaldehyde determination. *RSC Adv.* 11, 29178–29185.
- Wang, Y., Zhu, C., Zuo, G., Guo, Y., Xiao, W., Dai, Y., ... & Xian, Q. (2020). 0D/2D Co₃O₄/TiO₂ Z-Scheme heterojunction for boosted photocatalytic degradation and mechanism investigation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 278, 119298.
- Wang, Z., Liu, Q., Leng, J., Liu, H., Zhang, Y., Wang, C., ... & Lei, H. (2021). The green synthesis of carbon quantum dots and applications for sulcotrione detection and anti-pathogen activities. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(12), 101373.
- Wang, Z., Liu, Q., Leng, J., Liu, H., Zhang, Y., Wang, C., ... & Lei, H. (2021). The green synthesis of carbon quantum dots and applications for sulcotrione detection and anti-pathogen activities. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(12), 101373.

- Wegiera, M., Kosikowska, U., Malm, A., & Smolarz, H. (2011). Antimicrobial activity of the extracts from fruits of *Rumex L.* species. *Open Life Sciences*, 6(6), 1036-1043.
- Wei, B., Cha, S. Y., Yoon, R. H., Kang, M., Roh, J. H., Seo, H. S., ... & Jang, H. K. (2016). Prevalence and antimicrobial resistance of *Campylobacter* spp. isolated from retail chicken and duck meat in South Korea. *Food Control*, 62, 63-68.
- Wei, N., Yang, J., Miao, J., Jia, R., & Qin, Z. (2023). Production of the protein-based nitrogen-doped carbon quantum dots/TiO₂ nanoparticles with rapid and efficient photocatalytic degradation of hexavalent chromium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114947.
- Weisz, P. B., & Prater, C. D. (1954). Interpretation of measurements in experimental catalysis. In *Advances in catalysis* (Vol. 6, pp. 143-196). Academic Press.
- Wender, H., Migowski, P., Feil, A. F., Teixeira, S. R., & Dupont, J. (2013). Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(17-18), 2468-2483.
- Wu, P., Li, W., Wu, Q., Liu, Y., & Liu, S. (2017). Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe³⁺ ions in an acidic environment. *RSC advances*, 7(70), 44144-44153.
- Xiong, H., Datye, A. K., & Wang, Y. (2021). Thermally stable single-atom heterogeneous catalysts. *Advanced Materials*, 33(50), 2004319.
- Xu, J., Olvera-Vargas, H., Ou, G. H. X., Randriamahazaka, H., & Lefebvre, O. (2023). Hybrid TiO₂/Carbon quantum dots heterojunction photoanodes for solar photoelectrocatalytic wastewater treatment. *Chemosphere*, 341, 140077.
- Xu, L., Bai, X., Guo, L., Yang, S., Jin, P., & Yang, L. (2019). Facial fabrication of carbon quantum dots (CDs)-modified N-TiO₂-x nanocomposite for the efficient photoreduction of Cr (VI) under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 357, 473-486.
- Xu, L., Li, H., Yan, P., Xia, J., Qiu, J., Xu, Q., ... & Yuan, S. (2016). Graphitic carbon nitride/BiOCl composites for sensitive photoelectrochemical detection of ciprofloxacin. *Journal of colloid and interface science*, 483, 241-248.
- Xu, L., Li, H., Yan, P., Xia, J., Qiu, J., Xu, Q., ... & Yuan, S. (2016). Graphitic carbon nitride/BiOCl composites for sensitive photoelectrochemical detection of ciprofloxacin. *Journal of colloid and interface science*, 483, 241-248.
- Xu, Q., Zhang, L., Cheng, B., Fan, J., Yu, J., 2020. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. *Chem* 6, 1543–1559. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>
- Yalılı Kılıç, M., Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1), 67-80.
- Yee, M. C., Fas, S. C., Stohlmeyer, M. M., Wandless, T. J., & Cimprich, K. A. (2005). A cell-permeable, activity-based probe for protein and lipid kinases. *Journal of Biological Chemistry*, 280(32), 29053-29059.
- Yin, B., Deng, J., Peng, X., Long, Q., Zhao, J., Lu, Q., ... & Yao, S. (2013). Green synthesis of carbon dots with down-and up-conversion fluorescent properties for sensitive detection of hypochlorite with a dual-readout assay. *Analyst*, 138(21), 6551-6557.
- Yu, H., Zhao, Y., Zhou, C., Shang, L., Peng, Y., Cao, Y., ... & Zhang, T. (2014). Carbon quantum dots/TiO₂ composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10), 3344-3351.

- Yuan, H., Yu, J., Feng, S., & Gong, Y. (2016). Highly photoluminescent pH-independent nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective sensing of p-nitrophenol. *RSC advances*, 6(18), 15192-15200.
- Yun, H. J., Lee, H., Kim, N. D., Lee, D. M., Yu, S., & Yi, J. (2011). A combination of two visible-light responsive photocatalysts for achieving the Z-scheme in the solid state. *Acs Nano*, 5(5), 4084-4090.
- Zeng, Y., Chen, D., Chen, T., Cai, M., Zhang, Q., Xie, Z., ... & Lv, W. (2019). Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: kinetic, mechanism and pathway investigation. *Chemosphere*, 227, 198-206.
- Zhang, H., Yu, Y., Li, Y., Lin, L., Zhang, C., Zhang, W., ... & Niu, L. (2023). A novel BC/g-C₃N₄ porous hydrogel carrier used in intimately coupled photocatalysis and biodegradation system for efficient removal of tetracycline hydrochloride in water. *Chemosphere*, 317, 137888.
- Zhang, J., Zhang, X., Dong, S., Zhou, X., & Dong, S. (2016). N-doped carbon quantum dots/TiO₂ hybrid composites with enhanced visible light driven photocatalytic activity toward dye wastewater degradation and mechanism insight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 325, 104-110
- Zhang, R., Wang, Y., & Yu, L. P. (2014). Specific and ultrasensitive ciprofloxacin detection by responsive photonic crystal sensor. *Journal of hazardous materials*, 280, 46-54.
- Zhang, X., Wang, F., Huang, H., Li, H., Han, X., Liu, Y., & Kang, Z. (2013). Carbon quantum dot sensitized TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical hydrogen generation under visible light. *Nanoscale*, 5(6), 2274-2278.
- Zhao, P., Jin, B., Yan, J., Peng, R., 2021. Fabrication of recyclable reduced graphene oxide/graphitic carbon nitride quantum dot aerogel hybrids with enhanced photocatalytic activity. *RSC Adv.* 11, 35147–35155. <https://doi.org/10.1039/D1RA06347B>
- Zhao, Y., Gu, X., Gao, S., Geng, J., & Wang, X. (2012). Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: Cations and humic acid effects. *Geoderma*, 183, 12-18.
- Zheng, Z., Zu, X., Zhang, Y., & Zhou, W. (2020). Rational design of type-II nano-heterojunctions for nanoscale optoelectronics. *Materials Today Physics*, 15, 100262.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Melike KARACA
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Adres:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Horasan Anadolu Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2014)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kimya Anabilimdalı, Fizikokimya Bilim dalı (2017)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Kimya Anabilimdalı, Kimya Bilim dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1.Karaca, M., Eroğlu, Z., Açıslı, O., Metin, O., & Karaca, S. (2023). Boosting tetracycline degradation by S-scheme heterojunction of N-doped carbon quantum dots-decorated TiO ₂ . ACS omega, 8(29) 26609.	
Yayınlar	
2. M. Karaca, C. Karaca, Z. Eroğlu, M. Sevim & S. Karaca, Usage of MnFe ₂ O ₄ -rGO Nanocomposite as efficient Fenton catalyst for Tetracycline removal by heterogeneous sono Fenton process:Characterizations, catalytic performance assessment, and mechanism, Materials Chemistry And Physics , 2023, 0254-0584, 309.	
3. Hassani, M. Karaca, S. Karaca, A. Khataee, O. Acisli & B. Yilmaz, Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process, Journal of Environmental Management , 2018, 0301-4797, 211, 53-62.	
4.M. Karaca, M. Kırınşan, S. Karaca, A. Khataee & A. Karimi, Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite, Ultrasonics Sonochemistry , 2016, 1350-4177, 31, 250-256.	
5.Hassani, A. Khataee, S. Karaca, M. Karaca & M. Kırınşan, Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design, Journal of Environmental Chemical Engineering , 2015, 2213-3437, 3, 4, 2738-2749.	
6.C. Karaca, M. Karaca, M. Kırınşan, S. Karaca, Özkan Açıslı, , Ahmet Gürses, Comparison of the removal efficiencies of Basic red 46 from aqueous solutions using Aşkale lignite with and without ultrasound assisted processes, Desalination and Water Treatment , (2023),1-11	

Bildiriler

- 1.M. Karaca, S. Karaca & Ö. Açışlı, Evaluation of Photocatalytic Performance of the New Generation Catalyst, TiO₂ Supported Plant-Derived Carbon Quantum Dot in Tetracycline Removal in Water, Sözlü Sunum, 9.DRUG CHEMISTRY CONFERENCE, 08 Nisan 2021, 11 Nisan 2021.
- 2.M. Sevim, Z. Eroğlu, M. Karaca & S. Karaca, Manyetik MnFe₂O₄@rGO Nanokatalizörü ile Atık Sulardan Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılması, Sözlü Sunum, 31. Ulusal Kimya Kongresi, 10 Eylül 2019, 13 Eylül 2019.
- 3.M. Karaca, A. Hassanı, Ö. Açışlı, S. Karaca & B. Yılmaz, Heterogeneous Fenton Process by Magnetite Nanostructures Prepared by High Energy Planetary Ball Mill for Ciprofloxacin Removal from Aqueous Solutions, Poster Sunumu, 3 rd International Multidisciplinary Symposium on Drug Research and Development - DRD 2017, 05 Ekim 2017, 07 Ekim 2017.
- 4.Ateş Y., Karaca C., Karaca M., Dulkadir H., Açışlı Ö., Karaca S., et al. Enhanced sonocatalytic degradation of metronidazole over chitosan based carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous solution, 10th Drug Chemistry Conference, Antalya, Türkiye, 10 Nisan 2022, ss.74.1