

TİTANYUM DİOKSİT SÜSPANSİYON VE  
İNCE FİLMLEİ İLE BAKTERİYEL GİDERİM

BÜŞRA TİKE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2007

T.C.  
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ

TİTANYUM DİOKSİT SÜSPANSİYON ve  
İNCE FİLMLEİ İLE BAKTERİYEL GİDERİM

BÜŞRA TİKE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

---

( Danışmanın Adı )

( Bölümü Ünvanı )

Münevver SÖKMEN

Kimya Doç. Dr.

İMZA

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Doç. Dr. Serpil DEĞERLİ

**Üye:** Doç. Dr. Münevver SÖKMEN

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Adil ELİK

### ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../ 2007

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

**Prof. Dr. Hasan Hüseyin BAŞIBÜYÜK**

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05. 01. 1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30. 12. 1993 tarihinde C. Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Klavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	iii
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	v
<b>ÖZET</b> .....	vii
<b>SUMMARY</b> .....	ix
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Su Dezenfeksiyon Yöntemleri .....	2
1.2. UV (Ultraviole) .....	4
1.3. UV'nin Avantaj ve Dezavantajları .....	6
Avantajları .....	6
Dezavantajları .....	7
1.4. Fotokataliz .....	7
1.5. TiO <sub>2</sub> ve Özellikleri .....	9
1.5.1. Fotokatalitik Sistemin (TiO <sub>2</sub> /UV) Reaksiyon Mekanizması .....	10
1.5.2. Fotokatalitik Sistemin Etki Mekanizması .....	13
1.5.3. TiO <sub>2</sub> 'e Gümüş Yükleme ( Ag-TiO <sub>2</sub> ) .....	14
1.6. TiO <sub>2</sub> ince Filmleri .....	16
1.6.1. Fotokatalizörün Süperhidrofilik Olgusu .....	16
1.6.2. Buğulamayı Önleyici Özellikler .....	18
1.6.3. Yağmurla Kendi Kendini Temizleme .....	20
1.6.4. Diğer Uygulamalar .....	23
1.7. Fotokatalitik Dezenfeksiyon.....	25
1.8. Kullanılan Bakterilerin Özellikleri.....	27
1.8.1. Escherichia Coli.....	27
1.8.2. Shigella.....	28
1.8.3. Salmonella.....	29
1.9. AMAÇ.....	31
<b>2. MATERYAL METOD</b> .....	32
2.1. Bakterilerin Hazırlanması .....	32
2.2. TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> süspansiyonları ile Fotokatalitik giderim .....	32
2.3. TiO <sub>2</sub> ve Diğer İnce Filmlerin Hazırlanması ve İnce Film ile Fotokatalitik giderim .....	33

<b>3.BULGULAR</b> .....	36
3.1. Fotokatalitik Giderim Bulguları.....	36
3.1.1. TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> Süspansiyonları ile <i>E-coli</i> 'nin Fotokatalitik Giderim Bulguları .....	36
3.1.2. TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> Süspansiyonları ile <i>Salmonella enteritidis</i> 'in Fotokatalitik Giderim Bulguları .....	42
3.1.3. TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> Süspansiyonları ile <i>Shigella dysenteria</i> 'nın Fotokatalitik Giderim Bulguları .....	45
3.2. TiO <sub>2</sub> ve Diğer İnce Filmlerin Hazırlanması ve İnce Film ile Fotokatalitik Karakterizasyon Bulguları .....	48
3.3. TiO <sub>2</sub> ve Diğer İnce Filmler ile Fotokatalitik Giderim Bulguları.....	50
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	51
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	55

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum .....	5
Şekil 1.2. Timin dimerlerinin oluşumu .....	6
Şekil 1.3. Titanyum dioksitin kristal yapıları .....	10
Şekil 1.4. TiO <sub>2</sub> ' nin İletkenlik bandı elektron geçişi .....	11
Şekil 1.5. Değerlik tabakasında elektron boşluğu oluşması .....	12
Şekil 1.6. Ag-TiO <sub>2</sub> İletkenlik bandı elektron geçişi .....	15
Şekil 1.7. TiO <sub>2</sub> ye gümüş yüklenmesinde etkinliğin artırılması ile ilgili mekanizması.....	16
Şekil 1.8. Cam, reçine ve hidrofobik reçine yüzeylerinde su damlasının şekli .....	17
Şekil 1.9. UV tarafından ışınlanmış TiO <sub>2</sub> -silikon ince filmi ile suyun temas açısı değişiminin gösterilmesi .....	18
Şekil 1.10. Suyun temas açısının buğulanmayı önleyici yeteneğine bağlılığı .....	19
Şekil 1.11. Normal cam veya fotokatalizörle kaplanmış cam arasındaki buhar ile buğulanmanın farklılığı.....	19
Şekil 1.12. Suyla ıslanmış normal silikon filmde ve süper-hidrofilik film üzerinde yağın farklı davranışları.....	20
Şekil 1.13. Süper-hidrofilik kaplanmış ve normal kaplanmış çimento bir levha arasındaki, yağmur tarafından kendi kendini temizleme arasındaki farklılıklar.....	21
Şekil 1.14. Hidrofilik katalizörlü kiremit ve orijinal kiremitler arasındaki, silikon kaplamanın neden olduğu göze çarpan hidrofobik kirliliklerin yıpranmama farklılığı.....	22
Şekil 2.1. İnce filmlerin hazırlanmasında kullanılan sprej piroliz cihazı.....	34
Şekil 3.1. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>E-coli</i> 'nin 0-60 dakika UV ışınlaması sonrasında alınan örneklerin seyreltme yapılmadan ekim yapılan petri tabakları.....	36
Şekil 3.2. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>E-coli</i> 'nin 0-60 dakika TiO <sub>2</sub> /UV sistemi sonrasında alınan örneklerin seyreltme yapılmadan ekim yapılan petri tabakları.....	38
Şekil 3.3. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>E-coli</i> 'nin 0-60 dakika TiO <sub>2</sub> /UV ışınlaması sonrasında katı TiO <sub>2</sub> katalizöründen alınan örneklerden ekim yapılan petri tabakları.....	39

Şekil 3.4. TiO <sub>2</sub> ve Fe-yüklenmiş TiO <sub>2</sub> (Fe-TiO <sub>2</sub> ) ince filmlerinin XRD grafiği .....	48
Şekil 3.5. ZnS ince filminin XRD grafiği.....	49
Şekil 3.6. ZnO ince filminin XRD grafiği.....	49



## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Süper-hidrofilik teknolojilerin öne sürülen uygulamaları.....	23
Tablo 1.2. TiO <sub>2</sub> ile bozundurulmuş patojenik organizmalar .....	26
Tablo 3.1. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>E-coli</i> 'nin 0-60 dakika UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	37
Tablo 3.2. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>E-coli</i> 'nin 0-60 dakika TiO <sub>2</sub> /UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	38
Tablo 3.3. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>E-coli</i> 'nin 0-60 dakika Ag-TiO <sub>2</sub> /UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	40
Tablo 3.4. <i>E-coli</i> 'nin UV, TiO <sub>2</sub> /UV ve Ag-TiO <sub>2</sub> /UV ile zamana bağlı inaktivasyon yüzdeleri.....	41
Tablo 3.5. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>Salmonella enteritidis</i> ' in 0-60 dakika UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	42
Tablo 3.6. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>Salmonella enteritidis</i> ' in 0-60 dakika TiO <sub>2</sub> /UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	43
Tablo 3.7. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>Salmonella enteritidis</i> ' in 0-60 dakika Ag-TiO <sub>2</sub> /UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	44
Tablo 3.8. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>Shigella dysenteria</i> 'nin 0-60 dakika UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	45
Tablo 3.9. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>Shigella dysenteria</i> 'nin 0-60 dakika TiO <sub>2</sub> /UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	46
Tablo 3.10. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1x10 <sup>8</sup> (cfu/mL)olan <i>Shigella dysenteria</i> 'nin 0-60 dakika Ag-TiO <sub>2</sub> /UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları .....	47

Tablo 3.11. Başlangıç mikroorganizma sayısı $1 \times 10^3$ (cfu/mL)olan <i>E-coli</i> 'nin 0-180 dakika UV ışınlanması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları.....	50
---	----

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### Titanyum Dioksit Süspansiyon ve İnce Filmleri İle Bakteriyel Giderim

Büşra TİKE

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman: Doç. Dr. Münevver SÖKMEN**

Bu çalışmada *Escherichia coli* (*E-coli*, ATCC saf kültürü), *Shigella dysenteria* (klinik izolat) ve *Salmonella enteritidis* (klinik izolat) saf kültürlerinden hazırlanan su örneklerinin değişik katalizör sistemleri kullanılarak fotokatalitik dezenfeksiyonu araştırıldı. Tez çalışması, sulu ortamda TiO<sub>2</sub> ve gümüş yüklenmiş titanyum dioksit (Ag-TiO<sub>2</sub>) süspansiyonları ile, *E-coli*, *Shigella dysenteria* ve *Salmonella enteritidis* (klinik izolatlar) giderimi ile cam üzerine kaplanmış TiO<sub>2</sub>, Fe yüklemesi ile modifiye edilmiş TiO<sub>2</sub> ince filmi ve yeni üretilen bazı ince filmler (ZnO, ZnS, CdS) ile *E-coli* giderimi olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir.

*E-coli*'nin UV, TiO<sub>2</sub>/UV ve Ag-TiO<sub>2</sub>/UV ile zamana bağlı inaktivasyon yüzdeleri göz önüne alındığında TiO<sub>2</sub>/UV sisteminde 10 dakikalık ışınlama ile mevcut bakterilerin %71,5'i giderilirken 25 dakikalık ışınlama sürecinde %100 giderim sağlanmıştır. Ag-TiO<sub>2</sub>/UV sisteminde ise %1 (w/w) oranında gümüş yüklemesi yapılmış katalizör mikroorganizma içeren su örneğine ilave edilir edilmez ışınlama yapılmaksızın %53,7'lik giderim sağlanmıştır. Işınlama yapıldığında 5 dakikalık ışınlama sonrasında tüm mikroorganizmaların geri dönüşümsüz olarak öldüğü gözlenmiştir.

Aynı katalizör sistemleri *Salmonella enteritidis* ve *Shigella dysenteria* klinik izolatları ile denenmiştir. Ancak TiO<sub>2</sub>/UV sisteminde beklenen oranda etkinlik gözlenmemiştir, bu durum çalışılan mikroorganizmalar daha dirençli olmasına bağlanmıştır. Ayrıca katalizör kullanılmasına rağmen, giderimin büyük oranda UV ışınları

tarafından gerçekleřtiđi dűřűnűlmektedir. Ag-TiO<sub>2</sub>/UV sistemi ise çok etkin gűrűnmektedir, zira katalizűr mikroorganizma içeren su űrneđine ilave edilir edilmez iřınlama yapılmaksızın %45'lik giderim sađlanmıřtır.

Diđer taraftan űretilen ince film kaplı malzemelerden TiO<sub>2</sub> ve demir yűklemiř TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile çok dűřűk giderim elde edilmiřtir.

Anahtar Kelimeler: fotokatalitik, bakteriyel giderim, dezenfeksiyon

**SUMMARY**  
**MsC Thesis**

**Büşra TİKE**

**Bacterial Removal with Titanyum Dioksit**  
**Thin Films and Suspension**

**Cumhuriyet University**  
**Graduate School of Natural and**  
**Applied Sciences**  
**Department of Chemistry**

**Supervisor: Doç. Dr. Münevver SÖKMEN**

In this study, photocatalytic disinfection of water samples contaminated with *Escherichia coli* (*E-coli*, ATCC25922), *Shigella dysenteria* (clinical isolate) and *Salmonella enteritidis* (clinical isolate) strains were investigated by employing different catalyst systems. This thesis can mainly be divided into two parts. Firstly, the photocatalytic disinfection of *E-coli*, *Shigella dysenteria* ve *Salmonella enteritidis* in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> and silver loaded titanium dioxide (Ag-TiO<sub>2</sub>) and secondly, disinfection of *E-coli* using glass coated with TiO<sub>2</sub> thin film, Fe loaded TiO<sub>2</sub> thin film and other newly prepared thin films, such as ZnO, ZnS, CdS.

When time-related inactivation percentages of *E-coli* were considered, 71.5% of bacterial cells have been destroyed just after 10 minutes illumination period whilst 100% disinfection was achieved after 25 minutes illumination in TiO<sub>2</sub>/UV system. In Ag-TiO<sub>2</sub>/UV system, 53.7% of degradation was achieved when 1% (w/w) silver loaded catalyst added to microorganism containing aqueous sample without illumination. It was observed that if sample illuminated with UV light for 5 minutes all microorganisms were irreversibly killed.

The same catalyst systems were also repeated with *Salmonella enteritidis* ve *Shigella dysenteria* clinic isolates. Nevertheless, TiO<sub>2</sub>/UV system was not as effective as accomplished in *E-coli* disinfection as these microorganisms were clinical isolates with higher resistance. It can be said that disinfection is mainly accomplished by UV

illumination, but not catalyst. However Ag-TiO<sub>2</sub>/UV system seemed to be more effective since 45% of degradation achieved by addition of the catalyst in aqueous sample.

On the other hand, very low degradation rates were obtained by produced TiO<sub>2</sub> and Fe loaded TiO<sub>2</sub> thin films.

Key words: photocatalytic, bacterial removal, disinfection

## 1. GİRİŞ

Sulu ortamda titanyum dioksitin ( $\text{TiO}_2$ ) katalizör olarak davrandığı ultraviyole veya görünür bölge ışınlarının kullanıldığı sistemler “ $\text{TiO}_2$ -Fotokatalitik sistemler” olarak bilinir. Fotokataliz ışık ve katı yarı iletken parçacıkların etkileşimini temel alan nano-teknoloji hedefli arıtım sistemlerindedir. Bu tür bir sistemde bilinen en güçlü oksidant tür olan hidroksil radikalleri ( $\text{HO}\cdot$ ) oluşur ve temasta bulunduğu organik türleri oksidatif olarak parçalar. Son yıllarda bu teknolojinin dezenfeksiyonda uygulanması pek çok araştırmaya konu olmuştur. Işık gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile kimyasal arıtım ve kimyasal dezenfeksiyon yerine çevre dostu sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Yeni ve etkin antibakteriyel metod ve materyallerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda zararlı mikroorganizmalar tarafından oluşturulan ciddi sosyal problemler oluşmaktadır. Su kaynakları pek çok nedenle kirlenmektedir. Özellikle temiz içme suyu kaynaklarının sınırlı olduğu göz önüne alınınca atık suların defalarca kullanımı söz konusu olmaktadır. Bu nedenle su kaynaklarının veya yeniden arıtılan su kaynaklarının kullanım öncesinde dezenfeksiyonu gerekmektedir. Çoğu zaman arıtım ve dezenfeksiyon da yükseltgen kimyasallar kullanılmaktadır. Ancak fotokatalitik dezenfeksiyon gibi alternatif teknolojiler hem kimyasal kullanımını azaltmakta hem de gün ışığı gibi doğal ve yenilenebilir kaynakların kullanımını özendirilmektedir. İleri oksidasyon yöntemleri (AOT) olarak adlandırılan bu yöntemle pek çok organik kirleticinin giderimi başarılı sonuçlar vermiştir.

Suyun bakterilerden arındırılmasında, genellikle, klor ve türevleri kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda, suda doğal olarak bulunan hümitik asitlerin, özellikle klorlama sonrasında, kanserojen ürünler olan triholametanları oluşturduğu rapor edilmektedir. Işık gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile kimyasal arıtım ve kimyasal dezenfeksiyon yerine çevre dostu sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Sökmen ve Ark., 2001).

## 1.1. SU DEZENFEKSİYON YÖNTEMLERİ

Suların kirliliğinin ölçülmesinde azot, amonyak, askıda kalan madde miktarı (AKM) gibi suda bulunan organik maddeler bir baz olmasına karşılık suda bulunan mikroorganizmalar da bu amaçlı bir ölçüm için kullanılmaktadır. Suların iyi bir şekilde dezenfekte edilmemesi, içlerinde kanserojen çeşitli organizmaların gelişmesine uygun bir ortam oluşturarak canlılar için bir tehlike kaynağı olabilmektedir.

Kirli suların içme sularına çevrilmelerinde üç basamaklı bir işlem uygulanmaktadır:

1. Ön filtrasyon
2. Kimyasal saflaştırma
3. Biyolojik saflaştırma

Bu işlemlerden ilk sıradakinin yapılması suda bulunması muhtemel mikroorganizmaları yok edemeyeceğinden suyun hala kirliliği söz konusudur. Havada giderim, (bu yöntemde uçucu organik bileşikler tarafından oluşan kirlilik sudan ayrılır) atık suyun içindeki uçucu organik kirleticilerin uzaklaştırılması için çoğunlukla uygulanır. Ancak bu yöntem bir kirletici türün yok edilmesinden ziyade sudan alınıp havaya dönüştürülmesine yol açar. Bu nedenle çoğu havalandırma işlemleri gazların işlenmesi için kullanılan yöntemlerdir.

Geleneksel yöntemler çoğu zaman aktif karbonun kullanıldığı adsorbsiyon temeline dayanır. Ayrıca aktif karbon genellikle sudan organik materyallerin ayrılmasında oldukça etkili bulunmasına rağmen onun rejenerasyonu (ısı olarak yüzeyden ayrılma) biraz pahalıdır ve başka kirletici problemleri içerir. Adsorbentin önemli bir kısmı her yeni döngüde kaybolur ya da mekanik olarak tahrip edilir. Ek olarak aktif C seçici olmayan bir adsorbenttir, genellikle suda bulunan bütün organik maddeleri adsorplar, bu yüzden aktif C da zehirli organiklerin toplanması için kapasitesi hızla azalır. Özetle yeniden kullanılabilen inorganik adsorbentlerin gelişimine neden giderek artan bir ilgi olduğunu ekonomik nedenler açıklar.



Kimyasal oksidasyon (klorinasyon, ozonasyon) mineralize olabilen bütün organik maddeler ve sadece yüksek derişimlerdeki kirleticilerin giderimi için ekonomik bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal yöntemlerin başında klorlama, klor oksidleme, kloraminleme, ozonlama, oksijenleme ve gümüş kullanımı gelmektedir. Ülkemizde işlem kolaylığı ve düşük maliyet sebebi ile klorlama tekniğı kullanılmaktadır. Fakat bu yöntem tam olarak sağlıklı ve hijyenik bir su kalitesi sağlayamamaktadır. Çünkü suların dezenfekte edilmesinde kullanılan klorlama yöntemi zararlı ürünler meydana getirmektedir. Örneğın, oluşan kloraminler, trihalometanlar (THM) ve diğere klorlanmış organik bileşikler insan sağlığını ve suların ekolojisini olumsuz yönde etkilemektedir (Wolfe, 1980). Bu oluşan bileşiklerin kanserojen etkisinin anlaşılması virüs, bakteri ve protozoon kistleri üzerindeki etkisinin sınırlı olması yöntemin önemini kaybetmesine neden olmuştur (Nreuvstad ve Ark., 1991).

Buna ek olarak dezenfeksiyon yöntemlerinden biri olan ozonlama ise virüslerin temizlenmesinde etkili olmasına karşın, istenmeyen yan ürünlerin (asimile organik karbon) oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu asimile organik karbon ise dağıtım sistemlerinde bakterilerin tekrar üremesine sebep olmaktadır. Ayrıca ozonun etkin olma ömrünün çok kısa olması ve ozon üretiminin pahalı oluşu su arıtımında kullanılmasını kısıtlamaktadır (Wolfe, 1980).

Biyolojik arıtma yöntemleri sulardan biyolojik parçalanmaya uğrayabilecek organik maddeleri uzaklaştırmak için kullanılırlar. Genel olarak bu maddeler işlem sonunda gazlara ve biyolojik hücrelere dönüştürülürler.

Biyolojik arıtmada özel bakteri kültürlerinden oluşan biyolojik sistemler kullanılır. Çok yaygın olmakla birlikte kirli suda bulunan bazı zehirli organik maddeler mikroorganizmalar için zararlı olabilir. Bu nedenle; biyodegradasyon sadece bileşimi çok iyi bilinen kirli sular için kullanılabilir. Bu yöntem, ekonomik açıdan büyük hacimler için uygun değildir.

Aktif çamur prosesleri kirliliğın giderilmesi için (bu mikroorganizmaların %95 i bakteri ve %5 i yüksek organizmalardır) en yaygın olarak kullanılan atık su işleme prosesidir.

Sakıncaları; düşük reaksiyon hızlarıdır, düşük kirletici seviyesi ppm düzeyinde çamur giderimi, pH ve sıcaklığın kontrol edilmesi gerekliliği de bu yöntemin dezavantajıdır. Ve en önemlisi bazı toksik maddeler bakterileri öldürebilir.

Son on yılda ileri oksidasyon teknolojileri (AOT) dayanıklı kirleticilerin (mikroorganizmalar, endüstriyel toksinler) yıkımında etkili olduğu gösterilmiştir. Bu yöntemler yüksek reaktifliğe ve yüksek oksitlenme yeteneğine sahip hidroksil radikallerinin (reaksiyon hızı genellikle  $10^{-6} - 10^{-9}$  mol /s derecesindedir) oluşumu temeline dayanır (Hoigne ve Bader,1983). Ultraviyole ışınları ve  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $Fe_2O_3/UV$ ,  $TiO_2/UV$  gibi hidroksil radikalleri üretimi için farklı kombinasyonları sunmaktadır. Metodun ana dezavantajı, pahalı reaktantların ( $H_2O_2$  benzeri ve  $O_2$  ) kullanımındır ve metot kısmen kimyasal oksijen ihtiyacı düşük olan atık sularda kullanılır. Bu sistemlerin etki mekanizmaları aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.

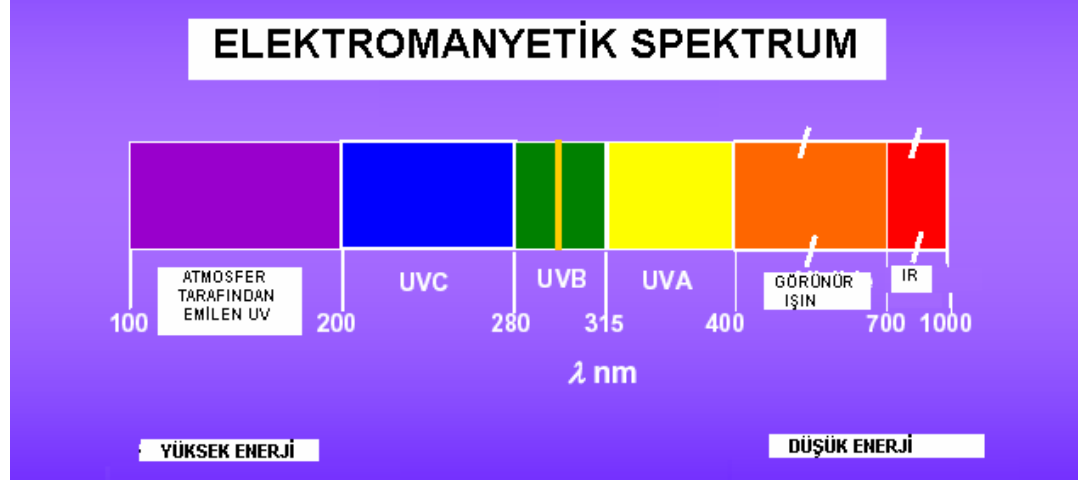
## 1.2. UV (Ultraviyole)

UV radyasyonu, elektromanyetik spektrumun X ışınları ve görülebilen radyasyon arasında yer alan kısmıdır. Biyolojik amaçlar için 100 nm'den, 400 nm'ye kadar dalga boylarına UV denilebilir (Şekerci ve Çerezci, 1997).

Ultraviyole ışını X ışınından daha az, görünür bölge ışınlarından ise daha fazla enerjiye sahiptir. Güneş ışığından kaynaklanan UV ışınları mikroorganizmalar üzerinde sterilizasyon etkisi yaratır. Ancak güneşten gelen bu ışınların büyük bir oranı atmosferden geçerken süzülür.

Biyolojik etkileri göz önüne alınarak UV bölgesini üç kısma ayırabiliriz (Şekil 1.1). Bu ayarlamada kara ışık bölgesi denilen 400-315 nm arası bölge UV-A olarak adlandırılır. UV-B, 315-280 nm arasını kapsamaktadır. 200 nm ile 280 nm arasındaki ışınlar UV-C bandına girmektedir ve bu aradaki UV ışınına kısa dalga boylu ışık veya UV-C ışığı denilmektedir. Dezenfeksiyon için gerekli ışığın dalga boyu (254 nm) bu bantdadır. 254 nm

dalga boylu ultraviole ışığını veren UV lambaları üretilmektedir.

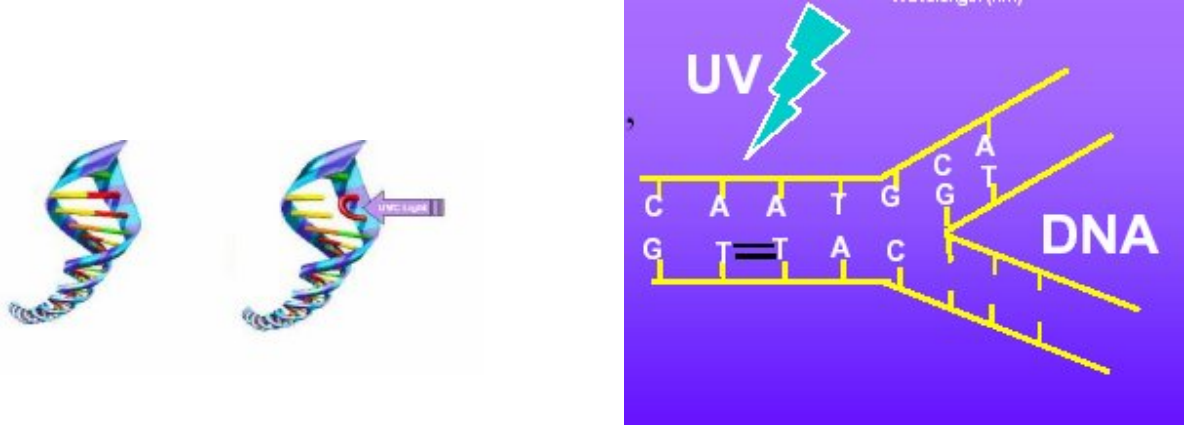


Şekil 1.1 Elektromanyetik spektrum.

Ultraviole radyasyonunun, bakteriler üzerindeki yok edici etkisi tanımlanmış ve antimicrobiyal proseslerdeki uygulamaları büyük ilgi görmüştür. UV spektrumunun en yüksek enerjili kısmı olan UV-C aralığı genellikle hava uygulamalarında ve suda antibakteriyel ajan olarak kullanılırlar (Ibanez ve Ark., 2003).

UV dezenfeksiyon metodu istenmeyen mikroorganizmaların DNA'sına zarar vererek, yok edilmesi prensibine dayanır (Burrows ve Ark., 2002). Örneğin; hastane ameliyathanelerinde ve temiz olması gereken odalarda havayı temizlemek için antiseptik amaçlı olarak kullanılan UV lambaları öldürücü lambalar olarak bilinmektedir (Angehin, 1984).

Bütün canlı formlar DNA makromoleküllerinin zarar görmesine duyarlıdır. Özellikle 254 nm civarında öldürücü aralıkta UV ışığı DNA'daki pürin ve pirimidin bazlarınca en fazla absorbe edilmektedir. UV'nin bu yapıyı birkaç değişik yolla etkilediği bilinmesine rağmen en fazla üzerinde çalışılan ve bilinen etkisi timin dimerlerinin (Şekil 1.2) oluşumudur (Linden ve Mamane, 2005).



**Şekil 1.2.** Timin dimerlerinin oluşumu

Böylece protein sentezi engellenir ve hücre bölünme zinciri sırasında DNA'nın helix yapısının uygun replikasyonu bozulmuş olur (Linden ve Mamane, 2005).

Mikroorganizmanın UV ışınları tarafından inaktifleşme hızı uygulanan UV yoğunluğu ( $W/m^2$ ) ve maruz kalma süresi ( $t_{maruz}$ ) ile doğru orantılıdır. Eğer az zamanda ve az UV yoğunluğunda bir uygulama yapılırsa bu işlem DNA'nın yapısını bozmayabilir. Ya da bozulan yapı hemen onarılabilir (fotoreaktivasyon). Eğer UV'nin yoğunluğu ve uygulama zamanı arttırılırsa dimerleşme sayısı da artacağından DNA'nın onarılması da zorlaşacak veya tamamen yok olacaktır (Wolfe, 1980).

### **1.3. UV'nin Avantaj ve Dezavantajları**

#### **Avantajları**

1. Bakteriler, virüsler ve protozoonlar için mükemmel bir dezenfeksiyon sağlaması
2. Bakteriler, virüsler ve protozoonları inaktif hale getirmek için kısa süre gerektirmesi
3. Çok az miktarda istenmeyen dezenfeksiyon ürünleri oluşturması. UV radyasyonu sonucu istenmeyen dezenfeksiyon ürünlerini iki kategoride toplamak mümkün olur. Sağlığa zararlı olan ürünler ve suyun tat ve koku gibi kalitesini etkileyen faktörler. İlk kategori için

yapılan çalışmalar, UV radyasyonunun suyun kimyasal yapısını etkilemediğini göstermektedir. İkinci kategori için yapılan çalışmalarda dezenfeksiyon sonucu meydana gelen ürünlerin, suda herhangi bir tat ve koku değişikliğine sebep olmadığını göstermiştir.

4. Asimile edilebilir karbon (AEC) biriktirmemesi

5. Suda halojenli ürünler oluşturmaması

6. Alternatif dezenfeksiyon yöntemlerinin bir çoğundan daha az maliyetli oluşu. UV'nin maliyetinin klorlamaya göre daha pahalı fakat ozonlama ve kloroksitlemeden daha ucuz olduğu tespit edilmiştir.

#### **Dezavantajları**

1. Tam ve etkin bir şekilde nasıl uygulanması gerektiğine dair bilgi azlığı ve az sayıdaki UV uygulamasıdır. Örneğin; tam ve etkin sonuç için UV dozu miktarı için kesin bir bilginin olmayışı,

2. UV'nin insan derisine ve gözlerine verdiği zarar (dezenfeksiyon esnasında) (Walfe, 1980).

#### **1.4. FOTOKATALİZ**

Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma, güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda karbondioksit su ve diğer moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar. 1980'li yıllardan başlayarak laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları bulunmuştur (Matthews, 1993). Daha eski yıllarda UV ışığı ile aydınlatılan ZnO'nin sulu süspansiyonlarında pek çok değişik organik bileşiğin parçalanmasına neden olduğu saptanmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise; ışık etkisi ile bozunmayan bir yarı iletken olarak titanyum dioksit kullanılmıştır (Bahneman ve Ark., 1991).

İleri oksidasyon teknolojileri kullanılarak saf su elde etmek için yöntem geliştirmek amacıyla araştırmalar yapılmıştır ve araştırma sonuçlarını çoğu atık materyalleri parçalamak için fotokatalizör kullanılması gerektiğini göstermiştir (Sökmen ve Ark., 2001). Bunun dışında otel, hastane, hamam-kaplıca-yüzme havuzları, lokanta, okul, yemekhane, toplu taşım araçları gibi genel kullanıma açık alanların bu tür kirliliklerin oluşması ve yayılmasında çok önemli olduğu bilinmektedir. Pek çok organik tür havaya açık olan yüzeylere tutunur ve yeterli dezenfeksiyon yapılmadığı sürece burada üreyerek temasta olan her organizmaya bulaşır. Eğer yüzeylerin yapılmasında kullanılan materyaller titanyum dioksit gibi nano boyutlu bir ince film tabakası ile kaplanırsa ortamda ışık bulunduğu sürece kendi kendini temizleme özelliğine sahip olacaktır. Son yıllarda  $TiO_2$  yarı iletkeni kullanılarak mikrobiyal giderim üzerine dikkat çeken çalışmalar rapor edilmekte (Xu ve Ark., 2004; Yu ve Ark., 2000; Sunada ve Ark., 2003; Sökmen ve Ark., 2001) ve bazı teknolojik uygulamaları hayata geçirilmektedir.

Sulu ortamda titanyum dioksitin ( $TiO_2$ ) katalizör olarak davrandığı ultraviyole veya görünür bölge ışınlarının kullanıldığı sistemler “ $TiO_2$ -Fotokatalitik sistemler” olarak bilinir. Fotokataliz ışık ve katı yarı iletken parçacıkların etkileşimini temel alan nano-teknoloji hedefli arıtım sistemlerindedir. Bu tür bir sistemde bilinen en güçlü oksidant tür olan hidroksil radikalleri ( $HO^{\cdot}$ ) oluşur ve temasta bulunduğu organik türleri oksidatif olarak parçalar. Son yıllarda bu teknolojinin dezenfeksiyonda uygulanması pek çok araştırmaya konu olmuştur. Işık gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile kimyasal arıtım ve kimyasal dezenfeksiyon yerine çevre dostu sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu doğrultuda  $TiO_2/UV$  en iyi dezenfeksiyon teknolojisi olarak önerilmektedir. Çünkü tehlikeli değildir, kanserojenik ve mutajenik özelliği yoktur. İlave reaktif gerektirmez, halojen kullanılan diğer dezenfeksiyon teknikleri ile karşılaştırıldığında, pis kokulu halojen bileşikleri oluşturmadığı bildirilmektedir. Ayrıca tüm yükseltgenme olayı katı yarı iletken parçacıklar üzerinde oluştuğundan  $TiO_2$  rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilir (Ibanez ve Ark., 2003; Sökmen ve Ark., 2001). Aynı maddenin parçalanması, değişik yarı iletkenlerin kullanımı ile aynı koşullarda incelendiğinde titanyum dioksitin genellikle en yüksek aktiviteye sahip olduğu görölmüştür.  $ZnO$ 'inde  $TiO_2$ 'e benzer bir aktivite gösterdiği keşfedildikten sonra fotokatalitik çalışmalarda kullanılmaya başlanmıştır. Fakat;  $ZnO$ , asidik çözeltilerde çözündüğü için teknik açıdan kullanıma uygun değildir (Barbeni ve Ark., 1985; Bahneman ve

Ark. 1991).

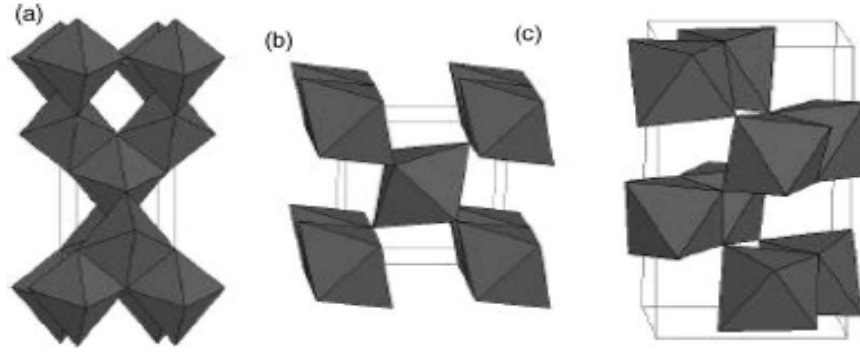
Fotokatalitik sistem için en uygun fotokatalizör  $TiO_2$ 'dir.  $TiO_2$ 'in bu yöntem için uygun olmasının değişik nedenleri vardır bunlardan en önemlisi;  $TiO_2$ 'in zehirsiz oluşu ve suda çözünmeyişidir. Bundan başka;  $TiO_2$ 'li ortamda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşur. Oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için pahalı kimyasal maddelerin kullanımına gerek yoktur. Ancak yöntemin olumsuz yanı suda çözünmeyen bir fotokatalizörün kullanılmasıdır. İşlem sonunda yarı iletkeni sudan ayırmak ve daha sonra sisteme yeniden göndermek gerekir (Barbeni ve Ark., 1985).

Sonuç olarak sulardaki bakteri ve kistlerinin inaktivasyonu amacıyla uygulanan yöntemlerden tatmin edici sonuçların alınamamış olması, bulaşma kaynaklarının başında içme sularının gelmesi, fotokataliz teknolojisinin sunduğu avantajlar bu tür çalışmalara yönelten sebepleri oluşturmaktadır.

### **1.5. $TiO_2$ ve ÖZELLİKLERİ**

$TiO_2$  anataz, rutil ve brokit formlarında olmak üzere pek çok kristal yapıda bulunabilen çok ucuz ve bol bulunan bir yarı iletken materyaldir. Özellikle anataz formu fotoaktif ve iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki enerji aralığı 3,2 eV olup UV ışınları ile kolayca fotoaktif hale gelir. Bir  $TiO_2$  fotokatalizörü UV ışığı absorbladığında, havadaki oksijen veya sudan, aktif oksijen oluşur. Bu işlem klorofil güneş ışığı aldığı anda, su ve  $CO_2$ 'i oksijen ve glukozaya dönüştüren fotosentezin tersidir. Oluşan aktif oksijen güçlü bir yükseltgeyicidir ve organik materyalleri veya kötü kokan gazları ayrıştırır ve bakterileri öldürür.

Yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle saf anataz formundaki  $TiO_2$  (%99,0 saflıkta) kullanılır. Anataz kristalinin ortalama partikül çapı 325 mesh dolayındadır. Anataz formundaki titanyum dioksit dikey olarak kristallenmiş bir yapıya sahiptir ve rutil formundan farklı özelliklere sahiptir. Anataz, rutil ve brokit formlarının kristal yapıları Şekil 1.3'de görülmektedir.



**Şekil 1.3.** Titanyum dioksitin kristal yapıları: a) Anataz b) rutil c) brokit

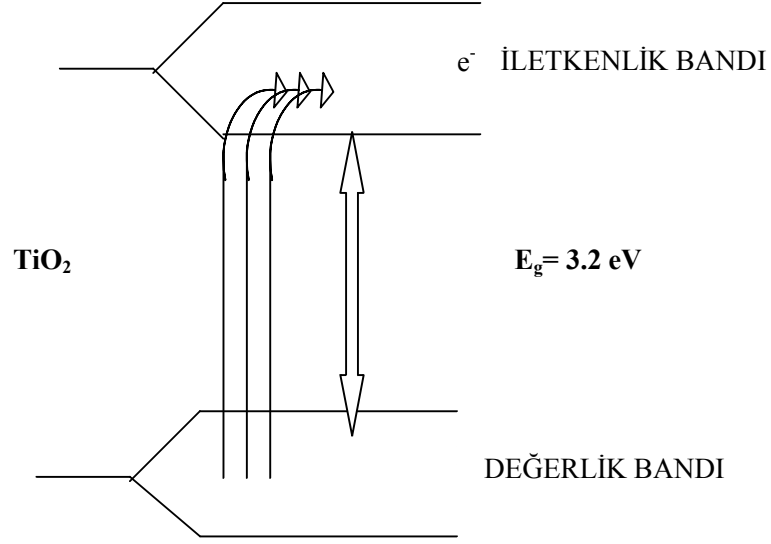
### 1.5.1. Fotokatalitik Sistemin (TiO<sub>2</sub>/UV) Reaksiyon Mekanizması

Fotokatalitik sistem 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir (Ollis, 1998). Organik kirleticilerin büyük bir kısmı zehirli maddeler olduğu için yöntem aynı zamanda fotokatalitik detoksifikasyon olarak da isimlendirilir. Esas olarak sistem suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Son yıllarda ışık kaynağı olarak güneş ışığının da kullanılabileceği öne sürülmüş ve bu nedenle; fotokatalitik sistemle ilgili çalışmalar giderek büyük önem kazanmıştır (Matthews, 1993).

1980'li yılların başlarında Ollis ve arkadaşları (1983-1984) TiO<sub>2</sub> süspansiyonlarında UV ışığının etkisiyle sudaki alifatik hidrokarbonların tamamıyla mineralize olduklarını bulmuşlardır. Daha sonra yapılan çalışmalarda sadece onların değil, kirleticilerin büyük bir kısmını oluşturan, oksidasyona çok dayanıklı organik maddelerin de küçük moleküler ürünlere dönüştüğü saptanmıştır (Matthews, 1993).

Fotokatalitik bir sistem sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken parçacıklar ve bu süspansiyonu aydınlatmak için kullanılan ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken elektronlar ile dolu bir değerlik bandı (DB)'na ve boş enerji düzeylerini içeren boş iletkenlik bandına (CB) sahiptir(Şekil 1.4).



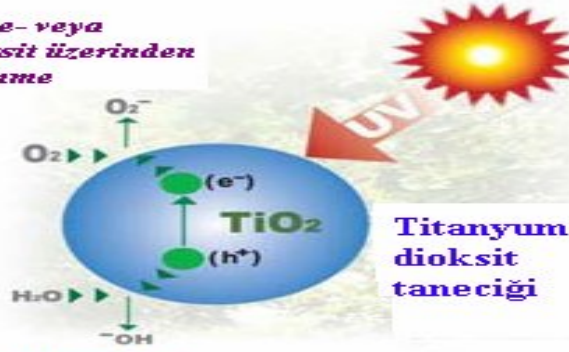


**Şekil 1.4.** TiO<sub>2</sub>' nin İletkenlik bandı elektron geçişi

Bu bantlar bir enerji boşluğu ile birbirinden ayrılırlar. Değerlik bandından iletkenlik bandına elektron transferi için yarı iletken tarafından absorblanan fotonun enerjisi, yarı iletkenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bu boşluğun enerji değerinden büyük olmalıdır. Değerlik-iletkenlik bantları arası boşluğun enerji değeri anataz kristal formundaki TiO<sub>2</sub> için 3,2 eV'dur. 385 nm'den daha küçük dalga boyuna sahip ışık ile uyarıldığında, foton enerjisi TiO<sub>2</sub> üzerinde elektron boşluk çifti oluşturur. Böylece yarı iletken ışığı absorbe ettiğinde değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçerler.

Değerlik bandından iletkenlik bandına bir elektronun geçişi ile değerlik bandında pozitif yüklü çukurlar (h<sup>+</sup>) olarak adlandırılan bir enerji boşluğu oluşur. Değerlik bandındaki pozitif çukur su ya da yüzeyden absorblanan OH<sup>-</sup> iyonları ile reaksiyon sonucunda hidroksil radikallerini (<sup>•</sup>OH) oluşturabilirler (Şekil 1.5).

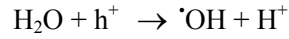
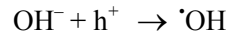
*Serbest e- veya süperoksit üzerinden indirgenme*



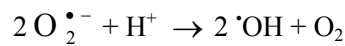
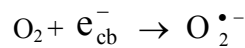
*Pozitif çukur (h+) üzerinden yükseltgenme*

**Şekil 1.5.** Değerlik tabakasında elektron boşluğu oluşması

UV ışınları ile uyarılmış TiO<sub>2</sub> taneciğinin yüzeyinde aşağıdaki tepkimeler gereğince hidroksil radikalleri oluşur.



Ortamda oksijen gibi bir elektron alıcı yoksa elektron-boşluk birleşmesi olabilir. Oksijen var ise iletkenlik bandındaki elektron moleküler oksijeni indirgeyerek süperoksit radikali ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) oluşturur ve yeniden birleşme engellenmiş olur.

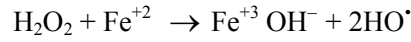


$\cdot\text{OH}$  ve  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sırasıyla oksijen varlığında fotokatalitik sistemin anodik ve katodik yolları ile oluşan ana türleridir. Her iki türün de biyolojik yapılar için çok reaktif olduğu bilinmektedir (Ibanez ve Ark., 2003). Bu sistemde oksijen varlığında oluşan  $\cdot\text{OH}$  ve  $\text{O}_2^{\bullet-}$

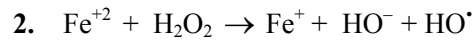
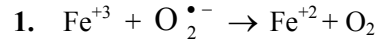
ana türlerinden başka reaktif oksijen türleri de vardır. Bunlar; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hiperperoksit radikali (HO<sub>2</sub>·) ve O<sub>2</sub> sayılabilir. ·

Işık ile muamele edilmiş TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü, suyun oksidasyonu ile oluşan hidroksil radikalleri ve değerlik bandında oluşan boşluklar ile organik bileşikleri oksitleyerek parçalarlar. Organik bileşiklerde oluşan bu tür fotokatalitik oksidasyonlar mikroorganizmalarda da zarara neden olur (Kikuchi ve Ark., 1997).

Eğer TiO<sub>2</sub> tanecikleri küçük çapta ise hücrenin içine girebilir ve süreç hücre içinde gerçekleşebilir. TiO<sub>2</sub>'in ışık ile muamelesi sonucu oluşan ·OH çok aktiftir, bu nedenle de kısa ömürlüdür. O<sub>2</sub><sup>·-</sup> ise daha uzun ömürlüdür fakat negatif yükleri nedeniyle hücre zarından geçemezler. Bu iki tür ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, karşılaştırıldığında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, daha az zararlıdır, bununla birlikte hücre içine girebilir ve Fenton reaksiyonu üzerinden Fe<sup>+2</sup> iyonları ile aktive edilir.



Hücrede bulunan demir seviyesi önemlidir ve Fe<sup>+2</sup> iyonlarını kaynağı olarak hizmet verir. TiO<sub>2</sub> ışık ile muamele edildiğinde oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hücre içinde Fenton reaksiyonları ile daha zararlı hidroksil radikallerini oluşturur. Böylece ışık kapatılsa da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>+2</sup> iyonları ile etkileşime girerek HO· oluşturur. Ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub><sup>·-</sup> nin ikisi de olduğu zaman, demir-katalizli Haber-Weiss reaksiyonu, ilave hidroksil radikallerinin oluşumu için ikinci bir yol sağlayabilir (Blake ve Ark., 1999).



### 1.5.2. Fotokatalitik Sistemin Etki Mekanizması

TiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün yararlı biyosidal etkisi kanıtlanmasına rağmen fotokatalitik öldürme işleminin altında yatan asıl mekanizma henüz tam olarak tespit edilememiştir. Mekanizmanın iyice anlaşılması geniş bir mikroorganizma aralığını etkili biçimde öldürmek için pratik sistemdeki teknolojiyi uygulamak ve strateji planlamak için gereklidir.

Önerilen ilk mekanizma, Matsunaga ve arkadaşlarının önerdiği Koenzim A (CoA)'nın direkt fotokimyasal oksidasyonu ile CoA'nın dimerik forma dönüştüğünü ve bunun da solunum aktivitesinin azalmasına ve hücrenin ölümüne neden olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ölüm oranının hücre duvarının inceliği ve karmaşıklığı ile orantılı olduğu rapor edilmiştir.

Daha sonra Saito ve arkadaşları, radikal oksidatif türlerin oluşması ve hücre membranındaki düzensizlik nedeni ile potasyum iyonlarının azaldığını belirtmişlerdir ve K<sup>+</sup> iyonlarının azalması ile hücre ölümü arasında paralellik olduğunu önermişlerdir (Saito ve Morika, 1992).

Kikuchi ve arkadaşları OH radikallerinin bakterisidal etki için asıl sorumlu türler olmadığını, gerçek öldürücü türün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olduğunu önermişlerdir ve bakteriyel sistemlerde fotokatalitik uygulamanın meydana gelmesi için uzun süreli etkileşim olması gerektiğini ileri sürmüşlerdir (Kikuchi ve Ark., 1997).

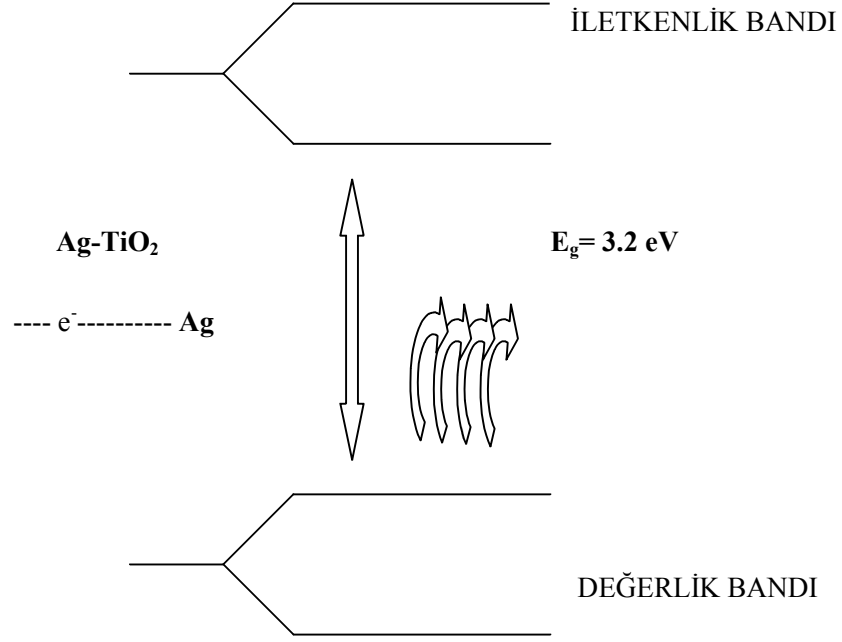
Son çalışmalarda ise TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik reaksiyonun lipid-peroksidasyon reaksiyonunun meydana gelmesine sebep olduğunu ve sonuç olarak sağlam membranın solunum aktivitesi gibi normal fonksiyonlarını kaybettiğini ve bunun da hücrenin ölümüne yol açtığı gösterilmiştir (Sökmen ve Ark., 2001).

### **1.5.3. TiO<sub>2</sub>'e Gümüş Yükleme ( Ag-TiO<sub>2</sub> )**

TiO<sub>2</sub> gümüş yükleme, yarı iletkenin band geçiş enerjisini azaltması ve iletken band elektronlarını yakalayarak tepkime oranını artırması için yapılmaktadır.

Katalizörün etkinliğinin artırılmasında öngörülen mekanizma Şekil 1.6'de gösterilmiştir.

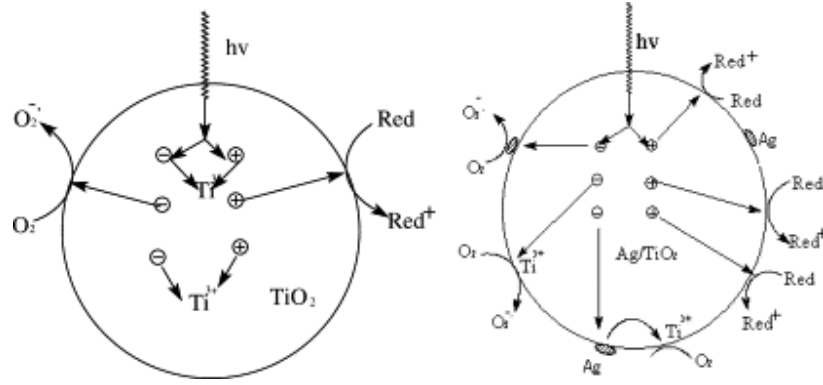
*Ag-TiO<sub>2</sub>'nin elektron geçişi;*



**Şekil 1.6.** Ag-TiO<sub>2</sub> İletkenlik bandı elektron geçişi

Ag yüklemesi ile TiO<sub>2</sub>'in etkinliğinin artırılması şu şekilde açıklanabilir. Yüklenen metal TiO<sub>2</sub>'in yarı iletken band enerji farkını düşürmekte ve uygulanan fotonlarla değerlik bandından iletkenlik bandına aktarılan elektron sayısının artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak hidroksil radikalleri gibi oksitleyici türlerin oluşumunda artış olacaktır. Yükleme ile yarı iletkenin yüzeyinde oluşan elektron-çukur birleşmesi engellenecektir.

Gümüş yüklemesinin TiO<sub>2</sub>'nin etkinliğini artırmasında önerilen mekanizma basitçe Şekil 1.7'de açıklanabilir.



**Şekil 1.7.** TiO<sub>2</sub> ye gümüş yüklenmesinde etkinliğin artırılması ile ilgili mekanizması.

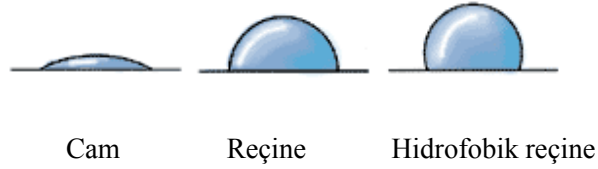
### 1.6. TiO<sub>2</sub> İnce Filmleri

İnce filmler materyallerin yüzeyine nanometreden mikrometre boyutuna kadar çeşitli kalınlıklarda başka bir materyalin kaplanmasıdır. Bu çeşit bir kaplama ile korozyondan koruma, elektronik yarı iletkenleri, optik parçalar ve sıra dışı özelliklere sahip materyaller üretilebilir. İnce film kaplama ile ferromagnetik özellik kazanan materyaller bilgisayarlar için bilgi depolama sistemlerinde kullanılmaktadır.

#### 1.6.1. Fotokatalizörün Süperhidrofilik Olgusu

Fotokatalitik film yüzeyi ışıkla temas ettiğin de fotokatalitik yüzeyin suyla teması dereceli olarak azaltılır. Işığa yeterli derecede maruz bırakıldıktan sonra yüzey, süperhidrofilikliğe ulaşır. Başka bir ifadeyle suyu itmez, bu yüzden su damla şeklinde olmaz fakat fotokatalizör yüzeyinde yassı şekilde yayılır.

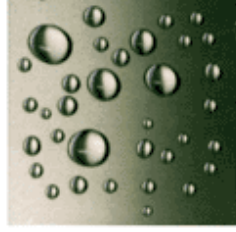
Süper-hidrofilik katalizör önemli bir teknolojidir. Çünkü günümüzde bilinen geleneksel fotokataliz teknolojilerinden daha geniş uygulama alanına sahiptir; buna, buğulanmaya karşı ve kendi kendini temizleme özellikleri de dahil edilebilir. Bilinen ortamlarda bir materyalin yüzeyi suyu kesin bir şekilde iter. Şekil 1.8'de cam, reçine ve hidrofobik reçine yüzeyinde su damlasının şekli gösterilmiştir.



**Şekil 1.8.** Cam, reçine ve hidrofobik reçine yüzeylerinde su damlasının şekli.

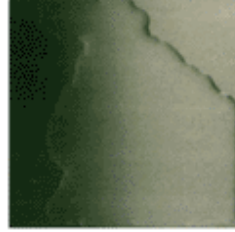
Bir materyalin hidrofilikliği su ile materyalin temas açısıyla ifade edilebilir. Su ile inorganik materyalin temas açısı camda 20-30° gibidir. Aynı zamanda silikon reçine veya florokarbon polimerler gibi bilinen hidrofobik reçinenelerle suyun temas açısı 70-90 derecedir ve bazılarında da 90 dereceden daha fazladır. Şimdiye kadar su absorpsiyon materyalleri veya arayüzey aktivatörü olarak kullanılan aktive edilmiş yüzeyler dışında, suyla temas açısı 10 dereceden daha az olan çok az materyal vardır. Bununla beraber bu materyaller düşük dayanıklılığa sahiptir ve düşük temas açıları çok uzun süre korunamaz.

Modifiye edilmiş  $TiO_2$  katalizör ince filmi süper-hidrofilikliğin enteresan özelliklerine sahiptir. İlki, su ile  $TiO_2$  ince filmi temas açısı yüksektir. UV ışınlanmasıyla temas açısı dereceli olarak azalır ve sifira ulaşır. Daha sonra temas açısı ışınlama yapmaksızın saatler boyunca sadece birkaç derece değişerek kalır. Bunun yanı sıra eğer temas açısı artsa bile, UV ışınlanmasıyla kolayca tekrar azalabilir. Bu yüzden modifiye edilen  $TiO_2$  ince filmi doğrudan süper-hidrofilik özelliğe sahiptir.



UV ile ışınlanmadan önce

(su damlacığı)



UV ile ışınlandıktan sonra

(yassı şekilde yayılmış)

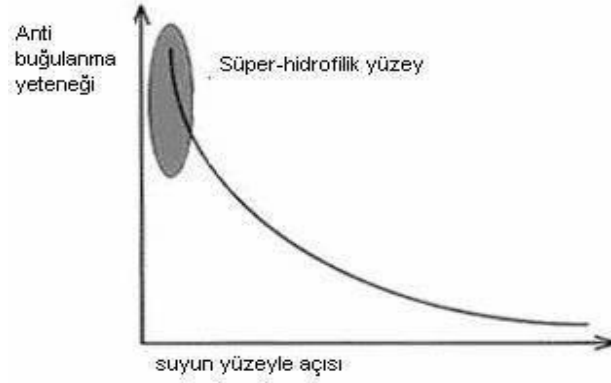
**Şekil 1.9.** UV tarafından ışınlanmış  $TiO_2$ -silikon ince filmi ile suyun temas açısı değişiminin gösterilmesi.

Süper-hidrofilik özellikler ile fotokatalizör toplumumuzda pek çok alanlarda oldukça kullanışlıdır. Tanımlanan süper-hidrofilik materyallerin bazı uygulamaları aşağıda verilmektedir.

### **1.6.2. Buğulamayı Önleyici Özellikler**

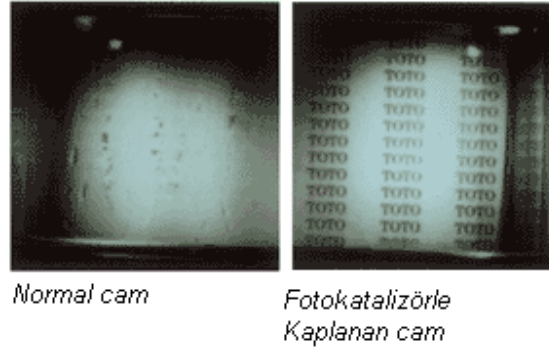
Bir ayna ve bir cam kolaylıkla buğulanır çünkü havadaki nem soğur ve pek çok sayıdaki su damlacığı sıradan materyalin üzerinde oluşur. Süper-hidrofilik bir tabaka kullanıldığında su damla şeklinde olmaz, fakat süper-hidrofilik yüzeyde yassı bir şekilde yayılır. Şekil 1.10, suyun temas açısının buğulanmayı önleyici yeteneğine bağlılığını gösterir.





**Şekil 1.10.** Suyun temas açısının buğulanmayı önleyici yeteneğine bağlılığı.

Ayna veya bir cam yüzeyinde süper-hidrofilik katalizörün uygulanması yarı geçirgen buğulanma olmaksızın temiz bir yüzey bırakır. Şekil 1.11, normal cam veya fotokatalizörle kaplanmış cam arasındaki buhar ile buğulanmanın farklılığını gösterir.

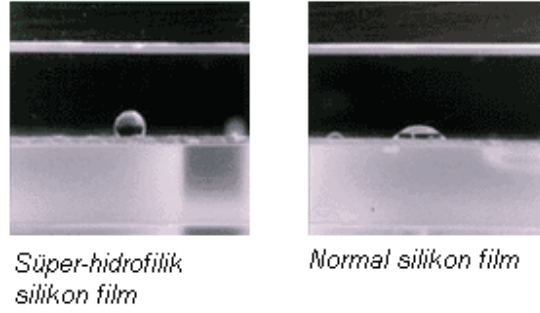


**Şekil 1.11.** Normal cam veya fotokatalizörle kaplanmış cam arasındaki buhar ile buğulanmanın farklılığı.

Normal camda buhar ile buğu olduğu halde, süper-hidrofilik camda transparan kalır. Bu şekilde süper-hidrofilik teknoloji düşük maliyetiyle, buğulanmayan cam ürünler ve aynaların üretiminde hemen fark edilmektedir.

### 1.6.3. Yağmurla Kendi Kendini Temizleme

Genellikle deterjan kullanılmadıkça su ile reçineden yağ çıkarılması çok zordur. Süper-hidrofilik tabaka kullanıldığında yağ kolayca yüzeyden çıkarılabilir. Çünkü yüzey yağdan çok su ile güçlü ilişkiye sahiptir. Bu yüzden süper-hidrofilik yüzey üzerindeki yağ Şekil 1.12’de gösterildiği gibi materyal su ile ıslatıldığında kolayca çıkarılabilir.



**Şekil 1.12.** Suyla ıslanmış normal silikon filmde ve süper-hidrofilik film üzerinde yağın farklı davranışları.

Bu şekilde yağ deterjan kullanmadan sadece su ile yıkanarak kolayca çıkarılabilir. Buna ilaveten yüzeye tutunabilen moleküllerde ışık varlığında yüzeyde fotokatalitik olarak parçalanır. Kentsel olarak alanlarda dış cephedeki göze çarpan kirliliğin neredeyse hepsi hidrofobik ve yağlı olan otomobil ve egzozlarından çıkan maddelerden dolayı oluşur. Süper-hidrofilik tabaka kullanıldığında bu göze çarpan hidrofobik kirlilik yağmurla kendi kendini temizleyebilir ve siz duvarı kısmen kalıcı temizlikte tutabilirsiniz.

Şekil 1.13, süper-hidrofilik kaplanmış ve normal kaplanmış çimento bir levha arasındaki, yağmur tarafından kendi kendini temizleme arasındaki farklılıkları gösterir.



Üç hafta dışarıya maruz kalan cephe

Çatı bölümleri

A	B	A	B
B	A	B	A
A	B	A	B

A: Normal silikona kaplanmış levha

B: Süper-hidrofilik silikonla kaplanmış levha

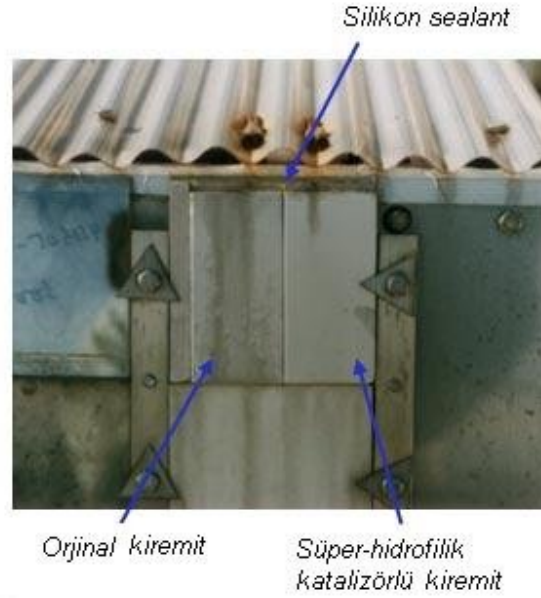


Bir yıl dışarıya maruz kalan cephe

Şekil 1.13: süper-hidrofilik kaplanmış ve normal kaplanmış çimento bir levha arasındaki, temizlenme ve dayanıklılık arasındaki farklılıklar

Süper-hidrofilik tabakayla kaplananlar temiz kalırken, orijinal kaplamalarda kirliliğin çıkmadığı açıktır. Süper-hidrofilik tabaka artırılmış ıslatma testleriyle kendi kendini temizleme yeteneğini 3000 saatten daha fazla koruyabildikleri görülmüştür. Bu, alışılan çevrede 10 yıldan daha fazla dayanıklılığa sahip olmaz anlamına gelir.

Silikon kaplama binaların alüminyum paneller ve camlardaki boşlukları doldurulmada kullanılabilir. Çünkü kaplamanın bazı bileşenleri yağmurla yıkanıp gider, onlarda dış duvarları aşındırır. Süper-hidrofilik kaplama aynı zamanda, Şekil 1.14 deki gibi kaplamayla göze çarpan hidrofobik kirliliklerin izlerini duvar yüzeyinden uzak tutmaya yardımcı olacaktır.



**Şekil 1.14.** Hidrofilik katalizörlü kiremit ve orijinal kiremitler arasındaki, silikon kaplamanın neden olduğu göze çarpan yıpranma farklılığı

#### 1.6.4. Diğer Uygulamalar

Yukarıda bahsedilen uygulamalara ek olarak süper-hidrofilik özellik, ikincil özellikleri kullanan diğer pek çok ürünler için de kullanılabilir.

Süper-hidrofilik teknolojisinin öne sürülen uygulamaları Tablo 1’de gösterilmiştir. Süper-hidrofilik teknolojileri için temel patentler 13 Mart 1998’de kaydedilmiştir. Dünya çapındaki uygulamaları ve kayıtların patenti mevcuttur. Patentlerin toplam sayısı 2005 yılı itibarıyla 350’dir.

**Tablo 1.1.** Süper-hidrofilik teknolojilerin öne sürülen uygulamaları (TOTO, 2005)

Bölüm	Fonksiyon	Uygulama
Yollar için materyaller	Temizlenme kolaylığı	Tünel aydınlatmaları, tünel duvarları, ses geçirmez duvar temizliği
	Yağmurla kendi kendini temizleme	Trafik lambaları, ışıklandırma, ses geçirmez duvar, bariyer, dekoratif laminat panel ve reflaktör eğitiminde
	Buğulanmaya karşı özellikler	Yol aynaları
Ev için materyaller	Temizlenme kolaylığı	Mutfağın bir bölümü, banyo ve iç döşemeler
	Yağmurla kendi kendini temizleme	Kiremit dışı, dış cephe kaplamaları, pencere, pencere çevresi, sinema kapısı, kanal kapısı, güneş alan odalar ve odanın merdiven parmaklığı
	Buğulanmaya karşı özellikler	Banyo ve elbise odasının aynası

	Hızlı kuruma	Tuvalet, pencere, banyo
Yüksek binalar için materyaller	Yağmurla kendi kendini temizleme	Pencere, pencere çevresi, duvar perdesi, çelik plaka boyaması, kiremit,bina taşları, kristal camlar, cam filmi
Mağazalar için materyaller	Temizlenme kolaylığı	Vitrin
	Yağmurla kendi kendini temizleme	Tahta levha, finger post pencere görünümü, mağaza dışı
	Buğulanmaya karşı özellikler	Buzdolabı mekanları
Tarım için materyaller	Yağmurla kendi kendini temizleme, çığ damlası oluşumunu engelleme	Plastik ve cam sera
Elektrik ve elektronik aletler için materyaller	Temizlenme kolaylığı	Bilgisayar dışı
	Yağmurla kendi kendini temizleme	Güneş alan yalıtkan odaların üst camları
	Çığ damlası oluşumunu engelleme	Klimanın ısı değiştiricisi, yüksek voltajlı kablolar
Taşıtlar için materyaller	Yağmurla kendi kendini temizleme	Taşıtların kaplanması ve boyanması, pencerelerin dışı, farlar
	Buğulanmaya karşı özellikler	Pencere içi, cam film, kask camı
	Çığ damlası oluşumunu engelleme	Motorsikletlerin yan görüş aynaları, arka görüş aynaları ve sileceği, sidemirror film

Optik aletler için materyaller	Buğulanmaya karşı özellikler	Optik lens
Medikal alet ve gereçleri için materyaller	Bio-uyumluluk	Kontak lens, catheter
Günlük gerekli ve tüketici ürünleri	Temizlenme kolaylığı	Sofrada ve mutfakta kullanılan eşyalar
	Yağmurla kendi kendini temizleme	Kirliliği gideren kaplama spreyi, koruma kaplama spreyi
	Buğulanmaya karşı özellikler	Buğulanmayı engelleyen kaplama spreyi, buğulanmayı engelleyen film
Boya	Yukarıda belirtilen bütün özellikler	Boya, kaplama

### 1.7. FOTOKATALİTİK DEZENFEKSİYON

Fotokatalitik dezenfeksiyon çalışmalarının pek çoğu bakteri ve kanser hücreleri üzerine yoğunlaşmış olup mantar, maya, virüs ve diğer hücrelerle ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Çoğu çalışma su arıtımı yönünden düşünüldüğü için sulu fazda yapılmış olmasına karşın nemli ortam da katı materyaller için de çalışmalar mevcuttur.

*E-coli*, çalışma kolaylığı ve mikrobiyal kirlenmenin belirteci olması nedeniyle en çok çalışılan mikroorganizmadır. Son yıllarda mikrobiyal giderim üzerine dikkat çeken çalışmalar rapor edilmekte (Sökmen ve Ark., 2001; Lee ve Ark., 2004) ve bazı teknolojik uygulamaları hayata geçirilmektedir. Yöntemin kesikli sistemlere uygulanmasının yanı sıra sürekli sistemlere uygulanması da ilerleme kaydetmiş özellikle etkin katalizör sistemlerinin ve nano boyutlu ince film teknolojisinin uygulanabilirliği araştırılmaktadır.

**Tablo 1.2.** TiO<sub>2</sub> ile bozundurulmuş patojenik organizmalar (Carp ve Ark., 2004)

Pathogenic organisms		Photocatalyst
Gram-negative bacteria	Escherichia coli	TiO <sub>2</sub>
		TiO <sub>2</sub> -Cu(II) phthalocyanine chloride
		Cu(II)phthalocyanine-tetrasulfonic acid
		Fe-TiO <sub>2</sub>
	Enterobacter cloacae	TiO <sub>2</sub>
	Streptococcus mutans	TiO <sub>2</sub>
	Salmonella typhimurium	TiO <sub>2</sub>
	Salmonella choleraesuis	TiO <sub>2</sub>
	Serratia marcescens	TiO <sub>2</sub>
	Streptococcus faecalis	TiO <sub>2</sub>
	Hyphomonas polymorpha	TiO <sub>2</sub>
	Vibrio parahaemolyticus	TiO <sub>2</sub>
	Micrococcus luteus	TiO <sub>2</sub>
	Pseudomonas aeruginosa	TiO <sub>2</sub> , Cu or Al-TiO <sub>2</sub>
Gram-positive bacteria	Listeria monocytogenes	TiO <sub>2</sub>
	Klebsiella pneumoniae	TiO <sub>2</sub> /cotton fabrics
	Streptococcus sobrinus AHT	TiO <sub>2</sub>
	Bacillus subtilis	TiO <sub>2</sub>
Enzyme	Lactobacillus helveticus	TiO <sub>2</sub>
Enzyme	Horseradish peroxidase	
Protozoan	Giardia lamblia	
Fungus	Aspergillus niger	TiO <sub>2</sub>
Algae	Chlorella vulgaris	TiO <sub>2</sub>
Viruses	Lactobacillus casei phage PL-1	TiO <sub>2</sub>
	Bacterioides fragilis bacteriophage	TiO <sub>2</sub>
Cancer cells	Phage MS 2	TiO <sub>2</sub>
	Poliovirus 1	TiO <sub>2</sub>
	HeLa	TiO <sub>2</sub>
	T24	TiO <sub>2</sub>
	U937	TiO <sub>2</sub>



## 1.8. KULLANILAN BAKTERİLERİN ÖZELLİKLERİ

### 1.8.1. Escherichia Coli

*Escherichia Coli* (E-Coli) hafif hareketli, bazen hareketsiz, şekerleri asit ve gaz yaparak parçalayan, laktozu ve manitolu ayrıştıran bakterilerdir

*E-Coli* yaklaşık olarak 2-6 µm boyunda ve 1.0-1.5 µm eninde, düz, uçları yvarlak çomakçık şeklinde bakterilerdir.

Bazı kültürlerde koka benzer küçük ve kısa bazı kültürlerde de normalden uzun ve hatta Y harfi şeklinde dallanan filamanlı şekiller bulunabilir.

Bakteriyolojik boyalarla kolay boyanırlar ve gram olumsuzdurlar. Etraflarında kapsül maddeli bulunmakla beraber organizmada bağırsak dışındaki yerlerden soyutlanan kökenlerin çoğunada kapsül ya da mikrokapsül bulunur.

*E-Coli* anaerop olup optimal üreme ısısı 37 °C dir.15-45 derece arasındaki sıcaklıklarda üreyebilirler. Özellikle 44 °C de üreyebilmeleri benzer bazı bakterilerden ayırt edici bir özelliktir. Ortalama pH 7,2 de iyi ürerler.

Koli basilleri birçok şekerleri asit ve gaz meydana getirerek parçalarlar. Laktoza olan etkileri bu şekere etki etmeyen diğer bağırsak bakterilerinden ve özellikle *Salmonella* ve *Shigella* lardan ayırt edici özellikleridir.Bu nedenle pratikte *E-Coli* nindışkıda birlikte bulunduğu laktoz olumsuz bakterilerden ayırt edilmesinde içinde laktoz ve bir ayıraç bulunan çeşitli besiyerleri kullanılır. Endo besiyeri bunlardan ençok kllanılanlarından biri olup içinde laktoz diyamant füksin ve sodyum sülfid vardır.

*E-Coli* bakterileri bazı kökenleri dışında üreyi parçalamazlar genellikle H<sub>2</sub>S için ayıraçlı besiyerlerini siyahlandırarak kadar H<sub>2</sub>S yapmazlarsa da sisteinli besiyerlerinde az miktarda H<sub>2</sub>S yaptıkları saptanmıştır.

*E-Coli* oldukça dirençli bir bakteridir. 60 °C ısıda 30 dakika, oda ısısında uygun ortamda olmak koşulu ile uzun süre canlı kalabilir. Soğuğa dirençlidir. Dezenfektanlara karşı

dirençsizdir. Malaşit yeşili, Brillant yeşili ve füksin gibi boyalar, safra, safra tuzları, sodyum tetratiyonat, bizmut sitrat, sodyum sülfat, sodyum dezoksikolat selenit tuzlarına karşı dirençleri Salmonella ve Shigella gibi bakterilere göre daha az olduğunda bu maddeler belli konsantrasyonlarda besiyerlerine konularak E-Coli basillerinin inhibasyonu ile, birlikte buldukları Salmonella ve Shigella' lar için ayırt edici özellik kazandırılır. %7 NaCl içeren besiyerlerinde üremeleri önlediğinden dışkıdan stafilokok izolasyonunda bu tür besiyerleri kullanılır ( bilgehan H. 1986).

### 1.8.2. Shigella

*Shigella* bakterileri yaklaşık olarak 1,2-2,4 µm boyutlarında çomakçık şeklinde, sporsuz, kapsülsüz ve özellikle hareketsizdirler. Hareketsiz olmaları onları ilk anda *Salmonella*' lardan ayırır. Bakteriyolojik boyalarla kolay boyanırlar ve gram olumsuzdurlar.

*Shigella*' lar genel kullanım besiyerlerinde kolay ürerler ve *E-Coli* kolonilerine benzer koloniler yaparlar. Optimal 37 °C de ürerlerse de üredikleri ısı sınırları geniştir ( 8 °C – 40 °C ). Aerop ve fakültatif anaeropturlar.

*Shigella* bakterileri ilk 24 saatte laktozu etkileyemezler, glikozu asit yaparak parçalayabilirlerken sükrozu parçalayamazlar

*Shigella*' ların *Shigella sonnei*, *Shigella dysenteria*, *Shigella boydii*, *Shigella flexneri* gibi farklı morfolojileri vardır ve *E-Coli* bakterileri ile birçok benzerlik gösterirler. Benzerlik gösteren bu bakterilerin sodyumasetatı % 90 metabolize etmelerine karşılık *Shigella*' ların her zaman bu maddeye karşı olumsuz reaksiyon vermeleri iki grup arasında kesin ayırım testi olarak kabul edilir. Aynı şekilde mukus üzerine *Shigella*' ların etkisiz olması, *E-Coli*' nin ise bu maddeyi şiddetle parçalamaları da kesin bir ayırım sağlar.

*Shigella* bakterileri bazı yüksek maymunlar dışında yalnızca insan için patojendirler. Kendi çevreleri içinde enfekte olabilen bir kısım yüksek maymunlarda da dizanteriye benzer hastalıklar olabilir. Köpeklerde de nadir olarak bildirilmiştir.

Dizanteri basillerinin hastalık esnasında buldukları yerler insan kalın bağırsağıdır. Gerek hastalık esnasında gerekse taşıyıcılıkta bakteriler kalın bağırsakta bulunurlar. Seyrek

olarak kana geçtikleri kaydedilmiştir.

Bütün *Shigella* bakterileri prçalandıklarında lipoprotein yapısında ve bir endotoksin niteliği gösteren somatik antijenleri açığa çıkarır. Buna ek olarak *Shigella dysenteria* çoğaldığı ortama bir ekzotoksin salgılayan tek *Shigella*' dır. Bu ekzotoksin bilinen diğer toksinler gibi protein yapısında, ısı, asit ve proteolitik fermentlere karşı dirençsiz, özel antijen yapısında ve organizmada kendisine özgü antitoksinler oluşturan bir maddedir. Tavşan ve fareler üzerine etkili, kobaylara etkisiz olan bu toksin küçük kan damarlarına, merkezi sinir sistemine etkilidir.

*Shigella* bakterileri kalınbağırsakta mukoza epiteli içine girip çoğalarak mukozada yayılır. Kalın bağırsak ve kısmen ileumun son kısmı mukozasında önce ödem, konjesyon, bol mukus salgılanması ve sonra mikro abseler oluşur. Sonra bunlar nekroze olarak yüzeyde ülserasyonlara yol açar.

*Shigella*' lar dış ortam koşullarına oldukça direnç gösterirler. İçme suyunda bir iki ay, buz içinde iki ay, günışığından uzak nemli toprakta 9-12 gün, oda ısısındaki kurutulmuş mukus içinde 15-20 gün canlı kalırlar. Dışkı içinde bulunan diğer bakteriler tarafında hızla asitleştirildiği için *Shigella*' lar birkaç saat içinde ölürlər. Bununla beraber ısıya ( 55 °C de 1 saat ), güneş ışığına ve antiseptiklere ( %1 fenolde 15 dakika ) dirençsizdirler. Suların normal klorlanması ile harap olurlar ( Bilgehan H. 1986).

### **1.8.3. Salmonella**

*Salmonella* bakterileri yaklaşık olarak 2.0-5.0 µm boyunda, 0.7-1.5 µm eninde çomakçık şeklinde peritrih kirpikleri aracılığı ile hareketli, sporsuz, kapsülsüz, bakterilerdir. Bakteriyolojik boyalarla iyi boyanırlar ve gram olumsuzdurlar.

*Salmonella* bakterileri alışılmış birçok besiyerlerinde kolayca ürerler. Aerop ve fakültatif anaeroptlar, 37 °C de en iyi ürerlerse de üreme ısı sınırları oldukça geniştir ( 20 °C - 42 °C ). Bunun özellikle besin zehirlenmesi yapan *Salmonella*' ların oda ısısında da üreyebilmeleri yönünden önemi vardır. Ortalama pH 7,2 ortamında üremeyi severler. Çeşitli *Salmonella*' ların kolonilerinde büyüklük, kabarıklık, yüzey ve kenar yönünden ayrıklar

bulunabilir. Genelde M tipi koloniler oluştururlar ve S tipi kolonilerdeki bakterilerden ayrılık gösterirler.

*Salmonella*'lar laktoza etkimezler. Bu karakterleri onları *Escherichia*'lardan ilk ayırımıda önem taşır. İçerisinde laktoz ve uygun bir ayıraç bulunan ayırtıcı plak besiyerlerine ekilen bu bakteriler laktoza etki etmediklerinden renksiz, halbuki laktoza etkili olanlar koyu kırmızı parlak koloniler yaparlar.

*Salmonella* bakterileri ısıya dirençsizdirler. 55 C de 20 dakikada ölürlür. Kuruluğa dirençleri yoktur. Ancak gün ışığından uzak nemli ortamlarda lağım sularında, kuy slarında ve topakta uzun süre canlı kalabilirler. Soğuğa çok dirençlidirler. Soğuk yiyecek ve içeceklerde Canlı kalmalarının epidemiyolojik önemi vardır. Liyofilize durumlarda yıllarca canlı kalabilirler.

Doğrudan temas etmek koşulu ile antiseptiklerden çabuk etkilenirler. Normal konsantrasyonlardaki klor, sulardaki *Salmonella*'ları öldürür. Ancak dışkı parçaları diğer organik maddeler içindeki *Salmonella*'lara bu maddelerin etkisi azalmaktadır.

Birlikte buldukları koliform ve bağırsağa yerleşme alışkanlığındaki diğer bakterilerden ayıt edilebilmeleri amacı ile birçok kimyasal madde ve boyalara karşı durumları incelenerek bunlardab bazılarına karşı *Salmonella*'ların özel durumları ortaya çıkarılmıştır.

Bir boya olan malahit yeşili ygun yoğunluklarda *E-Coli*'yi öldürür veya üremesini yavaşlatır, buna karşın *Salmonella*'ları etkilemez. Aynı şekilde brillant yeşili boyasına karşı paratifo basilleri çok, tifo basili de oldukça dirençli olmalarına karşın dizanteri basilleri ve koliformlar çok duyarlıdır. Lityum klorür de aynı şekilde *E-Coli*'yi inhibe ettiği halde *Salmonella*'ya karşı etkisizdir. Sodyum tetratiyonat'ın etkisi farklı olarak *Salmonella*'ların üremesini artırıcı yönde olmasına karşın koliformlara etkisizdir.

*Salmonella*'ların saklanması için, içinde % 1agar ve % 2 NaHPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O içeren dik jeloza batırma kültürü yapılıp üretilikten sonra sıkıca kapatılıp oda ısısında karanlıkta aylarca canlı kalabilirler (Bilgehan H. 1986).

## 1.9. AMAÇ

Bu çalışmada öncelikli olarak  $TiO_2$  ve benzeri kataliz sistemlerinin bakteriyel giderimi araştırılmıştır.  $TiO_2$  ve gümüş yüklenmiş titanyum dioksit ( $Ag-TiO_2$ ) ile *Escherichia coli*, *Shigella dysenteria* ve *Salmonella enteritidis* giderimi amaçlanmıştır. Bu türler patojen bakterilerdir ve ölümcül hastalıklara neden olabilirler.

Oldukça yeni bir alan olduğundan bu tip çalışmalara ilgi son birkaç yılda artmıştır. Özellikle ince film uygulaması henüz başlangıç aşamasındadır. Çalışma kapsamında *E-coli* (ATCC25922), *Shigella dysenteria* (klinik izolat) ve *Salmonella enteritidis* (klinik izolat) saf kültürlerinden hazırlanan su örneklerinde değişik katalizör sistemlerinin etkinliği araştırılmıştır. Tez çalışması ana hatlarıyla iki ana başlık altında toplanabilir.

1.  $TiO_2$  ve gümüş yüklenmiş titanyum dioksit ( $Ag-TiO_2$ ) ile *Escherichia coli* (*E-coli*, ATCC saf kültürü), *Shigella dysenteria* ve *Salmonella enteritidis* (klinik izolatlar) giderimi.
2. İnce film kaplanmış malzemeler üzerinden
  - Cam üzerine kaplanmış  $TiO_2$  ince filmi ile
  - Fe yüklemesi ile modifiye edilmiş  $TiO_2$  ince filmi ile
  - yeni üretilen bazı ince filmler ( $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ) ile *E-coli* giderimi.

Hazırlanan ince film ve yükleme yapılmış katalizör ile UV ışınlarından ziyade güneş ışığı ile çalışan sistemler geliştirilmek amaçlanmıştır. Geliştirilen sistemin sadece kesikli için uygulanmış olup çevresel etkileri, ekonomik getirisi ve teknolojik uygulanabilirliği sonuçlardan yola çıkılarak tartışılacaktır.

## 2. MATERYAL VE METOD

Çalışma boyunca kullanılan tüm malzeme kullanım öncesi otoklavda sterilize edilerek her bir uygulama üç kez tekrar edildi.

### 2.1. Bakterilerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan bakteri suşları olan *E-coli* (ATCC25922), *Shigella dysenteria* (klinik izolat) ve *Salmonella enteritidis* (klinik izolat) Karadeniz Teknik Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Klinik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı suşlarından sağlandı.

Suşlar Eosine Methylene Blue (EMB) agarda tek koloni oluşacak şekilde üretildi. Buradan alınan bir koloni Mueller-Hinton Broth'da (MHB) McFarland bulanıklığı 0.5 numaralı tüpe eşit oluncaya kadar 37°C'de inkübe edildi.

### 2.2. TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> süspansiyonları ile Fotokatalitik giderim

Yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle saf anataz formundaki TiO<sub>2</sub> (%99,0 saflıkta Merck-Aldrich, U.K.) doğrudan kullanıldı. Anataz formundaki titanyum dioksit dikey olarak kristallenmiş bir yapıya sahiptir ve rutil formundan farklı özelliklere sahiptir. Anataz kristalinin ortalama partikül çapı 325 mesh dolayındadır.

10 gr TiO<sub>2</sub>'ye 9,2 mL AgNO<sub>3</sub>'ün 0,1 M çözeltisi eklenerek yapılan bulamaca Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün %1'lik çözeltisinin yaklaşık 10 mL'si eklendi. Süspansiyon kurutulup 400°C'de 6 saat fırınlanmaya bırakıldı. İnce tortulaşmış olan katalizör (Ag-TiO<sub>2</sub>) nemden uzak olması için kapalı bir kap içinde desikatörde saklandı.

Sistemin kesikli ve sürekli olmak üzere farklı uygulama şekilleri mevcut olup çalışmada kesikli sistem kullanıldı. Kesikli sistem; 100 mL hacimli ve başlangıç mikroorganizma içeriği 1x10<sup>8</sup> cfu/mL arasında değişen çözeltilere 0,2 gr katalizör eklenerek oluşturulan süspansiyon, nötral pH'da 0-60 dakika süreyle tepkime kabından 5 cm uzaklığa yerleştirilen UV lambasıyla ışınlandı. Işınlama için düşük buhar basınçlı 300 watt gücünde 58 w/m<sup>2</sup> ışın şiddetine sahip 254 nm'lik dalga boyunda UV ışını üreten Osram marka lamba kullanıldı. Önceden belirlenmiş zaman aralıklarında örnek kabından 5 mL'lik kısımlar

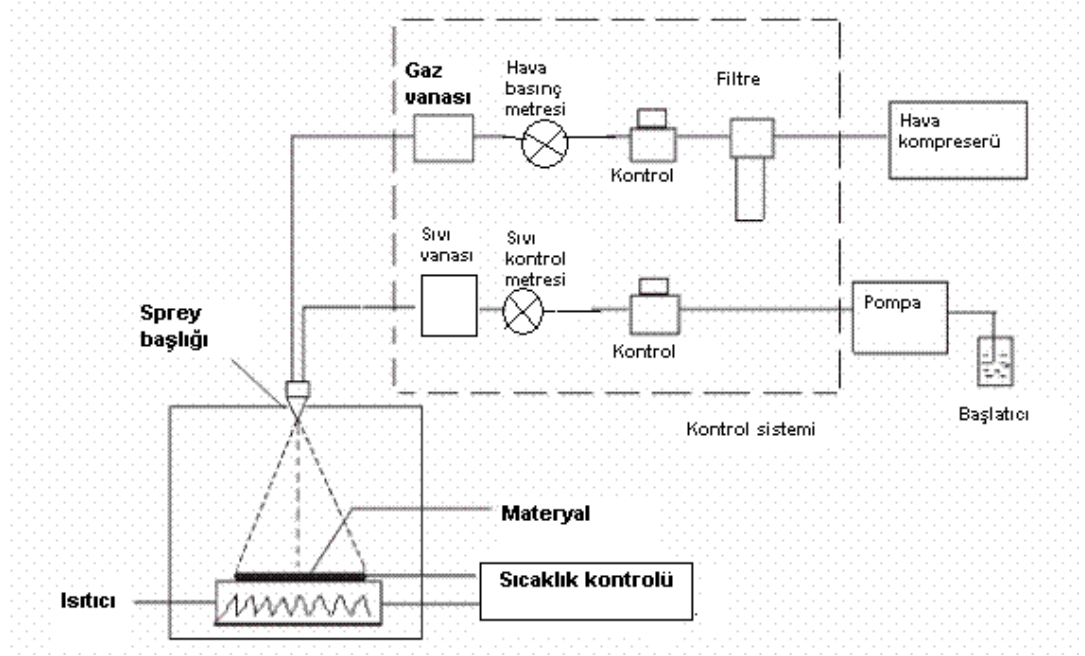
alınarak hızla 2500 devir/dk'da santrifüjlendi. Santrifüj sonrası üstte kalan berrak kısım ayrıldı ve bu örnekten alınan 1 mL'lik kısımlar ardışık olarak seyreltilerek Mueller-Hinton Agar (MHA) besi ortamı içeren petri kaplarına ekim yapıldı.

Bakteriyel çalışmalarda anlamlı ve doğru bir sayım yapılması için her bir petri tabağında 50 bakteri sayılması gerekir. Bu nedenle üremenin çok olduğu sistemlerde doğru bir sayım için örnek 1/10-1/100.000 veya üstel olarak  $10^{-1}$ 'den  $10^{-5}$  oranında seyreltilir. Değerlendirme aşamasında, çalışılan örneklerin  $10^{-1}$ 'den  $10^{-5}$ 'e kadar logaritmik sulandırmaları yapıldı. Stoktan ve her sulandırmadan  $10^3$ 'ar µl Mueller-Hinton Agara (MHA) ekildi. Bir gecelik  $37^{\circ}\text{C}$ 'deki inkübasyonu takiben sayılabilir olarak nitelenen sulandırmalarda oluşan koloniler sayıldı ve sulandırma faktörü ile çarpılarak örneğin 1 mililitresindeki bakteri sayısı (cfu/mL) belirlendi.

### **2.3. $\text{TiO}_2$ ve Diğer İnce Filmlerin Hazırlanması ve İnce Film ile Fotokatalitik giderim**

Bu çalışmada  $\text{TiO}_2$  ince filmler sprej piroliz yöntemi kullanılarak cam üzerine kaplanmıştır. Bu işlem için gerekli çözelti uygun miktarlarda titanyumtetraizopropoksit, dietanolamin ve etanol içermektedir. Hazırlanan çözelti döndürme yöntemi (spin-coating) ile normal atmosferik koşullarda cam üzerine kaplandı. Daha sonra filmlere kurutma ve ısıtma işlemi uygulanarak istenen kristal yapının elde edilmesi sağlanmıştır.

$\text{TiO}_2$  ve diğer ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan sprej piroliz cihazının şematik gösterimi Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. İnce filmlerin hazırlanmasında kullanılan sprey piroliz cihazı

TiO<sub>2</sub> ince filminin hazırlanmasında organik titanyum bileşiği olan titanyumizopropoksit, ince filmin hazırlanmasında stabilizer olarak asetilaseton ve çözücü olarak etanol kullanıldı. Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, (Darmstadt) tarafından sağlanmıştır. İnce filme Fe yüklendiğinde ise demir(III)nitrat kullanılmıştır. Etanol içinde 0,05 M titanyumizopropoksit ve asetilaseton oranı 2:1 olacak şekilde çözüldü ve sprey için bu çözelti kullanıldı. Fe yüklemesi yapılan çalışmada %5 (w/w) Fe olacak şekilde çözeltiye FeNO<sub>3</sub> ilave edildi ve sprey işlemi uygulandı. Sprey piroliz işleminde hazırlanan çözelti 5.0 mL/dk. olacak şekilde cihazın püskürtme başlığına gönderildi ve 0,20 MPa basınçlı hava ile kurutma yapıldı. Püskürtülen karışım ısıtma tablası üzerinde bulunan 1x1 cm boyutlu cam levhalar üzerine ince film halinde kaplanması sağlandı. Cam malzeme 10 dk süre ile 450 °C'de tutularak piroliz edildi. Elde edilen filmlerin yüzey analizleri gerçekleştirildi.

Diğer ince filmler de aynı teknikle hazırlandı ancak başlangıç materyali olarak ZnS ince filmi için su içinde 0,1 M ZnCl<sub>2</sub> ve 0,1 M tiyoüre çözeltisi; ZnO ince filmi için 0,1 M ZnCl<sub>2</sub> ve sulu seyreltik HCl asit çözeltisi ve CdS ince filmi için 0,1 M CdCl<sub>2</sub> ve 0,1 M tiyoüre



çözeltisi kullanıldı. Çözeltiler 10 mL/dk. hızla cam materyal üzerine püskürtüldü ve 500 °C'de piroliz edildi.

Filmlerin karakterizasyonunda kristal yapı analizi X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan ince filmler uygulama öncesi otoklavlanarak steril edilmiştir.

İnce film kaplanmış 1x1 cm boyutlarında ince film kaplanmış cam malzeme üzerine (film kaplanmış yüzey üzerine) 200 µL mikroorganizma içeriği  $1 \times 10^3$  cfu/mL olan çözelti ile contamine edildi. Mikroorganizma uygulanan ince film kaplı cam materyaller ve ince film kaplanmamış kontrol materyalleri aynı şartlarda nötral pH'da 0-240 dakika süreyle ışınlama kabından 20 cm uzaklığa yerleştirilen UV lambasıyla ışınlandı. Işınlama için düşük buhar basınçlı 300 watt gücünde  $58 \text{ w/m}^2$  ışın şiddetine sahip 254 nm'lik dalga boyunda UV ışını üreten Osram marka lamba kullanıldı. Belli aralıklarda ışınlanan cam materyal üzerindeki çözeltilerden 10 µL'lik kısımlar alınarak Mueller-Hinton Agar(MHA) besi ortamı içeren petri kaplarına ekim yapıldı. 24 saat 37 °C'de inkübe edildi ve üreme olup olmadığı ve koloni sayımı (cfu) yapıldı.

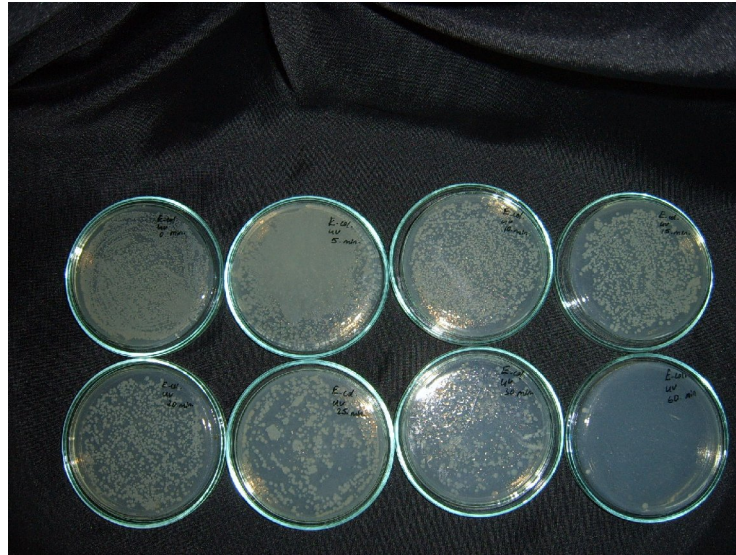
### 3. BULGULAR

Katalitik giderimin etkinliğini gösterebilmek için aynı mikroorganizmanın sadece UV, sadece TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/UV ve Ag-TiO<sub>2</sub>/UV sistemlerinde test edilmesi gerekir. Tek başına karanlıkta TiO<sub>2</sub>'nin aktivite göstermediği daha önceki bir çalışmada (Sökmen ve Ark., 2001) rapor edildiğinden bu çalışmada tekrar denenmemiştir. Ardışık seyreltme uygulanarak agar üzerinde sayılabilen mikroorganizmalar her bir tür için ayrı ayrı tartışılmıştır ve sunulan tüm bulgular üç tekrarın ortalamasıdır.

#### 3.1. Fotokatalitik Giderim Bulguları

##### 3.1.1. TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> Süspansiyonları ile *E-coli*'nin Fotokatalitik Giderim Bulguları

*E-coli* (ATCC25922) hatlarından elde edilen suşlara sadece UV ışınları uygulanan ve giderim sonucu alınan örneklerin besi ortamına ekimi sonrasında 24 saatlik inkübasyon sonrası sayım yapılan petri tabakları Şekil 3.1 de görülmektedir.



Şekil 3.1. Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *E-coli*'nin 0-60 dakika UV ışınlanması sonrasında alınan örneklerin seyreltme yapılmadan ekim yapılan petri tabakları

*E-coli* (ATCC25922) hatlarından elde edilen suşların fotokatalitik giderim bulguları Tablo 3.1-3.3 de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL)olan *E-coli*'nin 0-60 dakika UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>E-coli, UV</i>						
<i>Ardışık seyreltme</i>						
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş
<b>0</b>	sayılamaz	sayılamaz	$9,4 \times 10^5$	8	0	0
<b>5</b>	sayılamaz	$3,7 \times 10^6$	$3,9 \times 10^5$	4	0	0
<b>10</b>	sayılamaz	$1,9 \times 10^6$	$3,9 \times 10^5$	2	0	0
<b>15</b>	sayılamaz	$1,4 \times 10^6$	$3,9 \times 10^5$	4	0	0
<b>20</b>	sayılamaz	$1,2 \times 10^6$	$3,9 \times 10^4$	0	0	0
<b>25</b>	sayılamaz	$6,5 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	0	0	0
<b>30</b>	300	30	0	0	0	0
<b>60</b>	4	0	0	0	0	0

Tablo 3.1' deki veriler gözönüne alındığında E-Coli mikroorganizmalarını içeren kirli su çözeltilisinin 100 ml' si UV ışınlarıyla etkileştirilmesinin sonucu 60 dakikadan itibaren hiçbir mikroorganizmanın kalmadığı ve öldüğü saptanmıştır.



**Şekil 3.2.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *E-coli*'nin 0-60 dakika  $TiO_2/UV$  sistemi sonrasında alınan örneklerin seyreltme yapılmadan ekim yapılan petri tabakları

**Tablo 3.2.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *E-coli*'nin 0-60 dakika  $TiO_2/UV$  ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>E-coli, TiO<sub>2</sub>/UV</i>							
<i>Ardışık seyreltme</i>							
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş	TiO <sub>2</sub>
<b>0</b>	sayılamaz	$6,1 \times 10^4$	3	1	0	0	Üreme var
<b>5</b>	$6,2 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	0	0	0	0	Üreme var
<b>10</b>	$4,7 \times 10^4$	23	0	0	0	0	Üreme var
<b>15</b>	275	23	0	0	0	0	Üreme var
<b>20</b>	261	20	0	0	0	0	Üreme var
<b>25</b>	1	1	0	0	0	0	0
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0	0

Tablo 3.2' deki veriler gözönüne alındığında E-Coli mikroorganizmalarını içeren kirlı su çözeltisinin 100 ml' sine 0,02 g TiO<sub>2</sub> katalizörü eklendikten sonra UV ışınlarıyla etkileştirilmesinin sonucu 25' inci dakikadan sonra tüm mikroorganizmaların öldüğü ve santrifüj sonrası 20' inci dakikadan itibaren TiO<sub>2</sub> katalizörü içinde üremenin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 3.3. Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *E-coli*'nin 0-60 dakika TiO<sub>2</sub>/UV ışınlaması sonrasında katı TiO<sub>2</sub> katalizöründen alınan örneklerden ekim yapılan petri tabakları

**Tablo 3.3.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *E-coli*'nin 0-60 dakika Ag-TiO<sub>2</sub>/UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>E-coli, Ag-TiO<sub>2</sub>/UV</i>							
<i>Ardışık seyreltme</i>							
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş	Ag-TiO <sub>2</sub>
<b>0</b>	6,1x10 <sup>2</sup>	6	0	0	0	0	Üreme yok
<b>5</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>10</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>15</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>20</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>25</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok

Tablo 3.3'deki veriler göz önüne alındığında E-Coli mikroorganizmalarını içeren kirlı su çözeltisinin 100 ml' sine 0,02 g Ag-TiO<sub>2</sub> katalizörü eklendikten sonra UV ışınlarıyla etkileştirilmesinin sonucu 5' inci dakikadan sonra tüm mikroorganizmaların öldüğü ve santrifüj sonrası ilk andan itibaren TiO<sub>2</sub> katalizörü içinde üremenin olmadığı gözlenmiştir.

**Tablo 3.4.** *E-coli*'nin UV, TiO<sub>2</sub>/UV ve Ag-TiO<sub>2</sub>/UV ile zamana bağı inaktivasyon yüzdeleri

Zaman(dakika)	0	5	10	15	20	25	30	60
UV	0	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	68,9	100
TiO <sub>2</sub> /UV	0	11	71,5	71,5	72,8	100	100	100
Ag-TiO <sub>2</sub> /UV	53,7	100	100	100	100	100	100	100

Tablo 3.4'deki veriler göz önüne alındığında sadece UV ile yapılan bir dezenfeksiyon işleminde 30 dakikalık ışınlama ile mikroorganizmaların %68,9'u giderilebilirken %100 giderim için 60 dakikalık bir ışınlamaya ihtiyaç vardır. TiO<sub>2</sub>/UV sisteminde santrifüj sonrası sulu ortamda 10 dakikalık ışınlama ile mevcut bakterilerin %71,5'i giderilirken 25 dakikalık ışınlama sürecinde %100 giderim sağlanmıştır. Ag-TiO<sub>2</sub> /UV sisteminde ise ilk 5 dakika ışınlama ile bakterilerde %100 giderim sağlanmıştır.

**3.1.2. TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> Süspansiyonları ile *Salmonella enteritidis*'in Fotokatalitik Giderim Bulguları**

*Salmonella enteritidis* (klinik izolat) hatlarından elde edilen suşların fotokatalitik giderim bulguları Tablo 3.4-3.6 de verilmiştir.

**Tablo 3.5.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *Salmonella enteritidis*'in 0-60 dakika UV ışınlanması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>Salmonella enteritidis</i> (Klinik İzolat), UV						
<i>Ardışık seyreltme</i>						
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş
<b>0</b>	Sayılamaz	Sayılamaz	300	0	0	0
<b>5</b>	Sayılamaz	224	20	0	0	0
<b>10</b>	Sayılamaz	170	15	0	0	0
<b>15</b>	Sayılamaz	90	9	0	0	0
<b>20</b>	170	16	0	0	0	0
<b>25</b>	0	0	0	0	0	0
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0

Tablo 3.5' deki verilere göre sadece UV ile yapılan dezenfeksiyon işleminde ilk 25 dakikalık ışınlama ile *Salmonella enteritidis* bakterilerinin öldüğü ve dezenfeksiyonun sağlandığı gözlenmiştir.



**Tablo 3.6.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *Salmonella enteritidis*'in 0-60 dakika  $TiO_2/UV$  ışınlanması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>Salmonella enteritidis</i> (Klinik İzolat), $TiO_2/UV$							
<i>Ardışık seyreltme</i>							
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş	$TiO_2$
<b>0</b>	Sayılamaz	109	10	0	0	0	Üreme var
<b>5</b>	Sayılamaz	50	3	0	0	0	Üreme var
<b>10</b>	Sayılamaz	40	5	0	0	0	Üreme var
<b>15</b>	305	27	2	0	0	0	Üreme var
<b>20</b>	314	26	0	0	0	0	Üreme var
<b>25</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0	0

Tablo 3.6' daki verilere göre  $TiO_2/UV$  ile yapılan dezenfeksiyon işleminde ilk 25 inci dakikalık ışınlama ile *Salmonella enteritidis* bakterilerinin öldüğü ve katı  $TiO_2$  kalıntısından yapılan ekimlerde de 25 dakikaya kadar ışınlama yapılan örneklerde üreme saptanmıştır.

**Tablo 3.7.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *Salmonella enteritidis*'in 0-60 dakika Ag-TiO<sub>2</sub>/UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>Salmonella enteritidis (Klinik İzolat), Ag-TiO<sub>2</sub>/UV</i>							
<i>Ardışık seyreltme</i>							
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş	Ag-TiO <sub>2</sub>
<b>0</b>	2x10 <sup>3</sup>	129	0	0	0	0	Üreme yok
<b>5</b>	200	125	0	0	0	0	Üreme yok
<b>10</b>	200	120	0	0	0	0	Üreme yok
<b>15</b>	230	55	0	0	0	0	Üreme yok
<b>20</b>	170	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>25</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok

Tablo 3.7' deki verilere göre Ag-TiO<sub>2</sub>/ UV ile yapılan dezenfeksiyon işleminde ilk 25 dakikalık ışınlama ile *Salmonella enteritidis* bakterilerinin öldüğü ve katı Ag-TiO<sub>2</sub> kalıntısından yapılan ekimlerde de ilk andan itibaren üremenin olmadığı saptanmıştır.

### 3.1.3. TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> Süspansiyonları ile *Shigella dysenteria*'nin Fotokatalitik Giderim Bulguları

*Shigella dysenteria* (klinik izolatlar) hatlarından elde edilen suşların fotokatalitik giderim bulguları Tablo 3.7-3.9 de verilmiştir.

**Tablo 3.8.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *Shigella dysenteria*'nin 0-60 dakika UV ışınlanması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>Shigella dysenteria</i> (klinik izolat), UV						
<i>Ardışık seyreltme</i>						
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş
<b>0</b>	Sayılamaz	Sayılamaz	62	0	0	0
<b>5</b>	Sayılamaz	Sayılamaz	48	0	0	0
<b>10</b>	Sayılamaz	157	22	0	0	0
<b>15</b>	Sayılamaz	180	0	0	0	0
<b>20</b>	Sayılamaz	140	0	0	0	0
<b>25</b>	0	0	0	0	0	0
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0

Tablo 3.8' deki verilere göre sadece UV ile yapılan dezenfeksiyon işleminde ilk 25 dakikalık ışınlama ile *Shigelle dysenteria* bakterilerinin öldüğü ve dezenfeksiyonun sağlandığı gözlenmiştir.

**Tablo 3.9.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *Shigella dysenteria*'nin 0-60 dakika TiO<sub>2</sub>/UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>Shigella dysenteria</i> (klinik izolat), TiO <sub>2</sub> /UV							
<i>Ardışık seyreltme</i>							
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranda seyreltilmiş	1/100 oranda seyreltilmiş	1/1000 oranda seyreltilmiş	1/10000 oranda seyreltilmiş	1/100000 oranda seyreltilmiş	TiO <sub>2</sub>
<b>0</b>	Sayılmaz	172	0	0	0	0	Üreme var
<b>5</b>	Sayılmaz	141	0	0	0	0	Üreme var
<b>10</b>	Sayılmaz	75	0	0	0	0	Üreme var
<b>15</b>	Sayılmaz	40	0	0	0	0	Üreme var
<b>20</b>	367	55	0	0	0	0	Üreme var
<b>25</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme var
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0	0

Tablo 3.9' daki verilere göre TiO<sub>2</sub>/ UV sistemi ile yapılan dezenfeksiyon işleminde ilk 25 dakikalık ışınlama ile *Shigella dysenteria* bakterilerinin öldüğü ve katı TiO<sub>2</sub> kalıntısından yapılan ekimlerde de 25 dakikaya kadar ışınlama yapılan örneklerde üreme saptanmıştır.

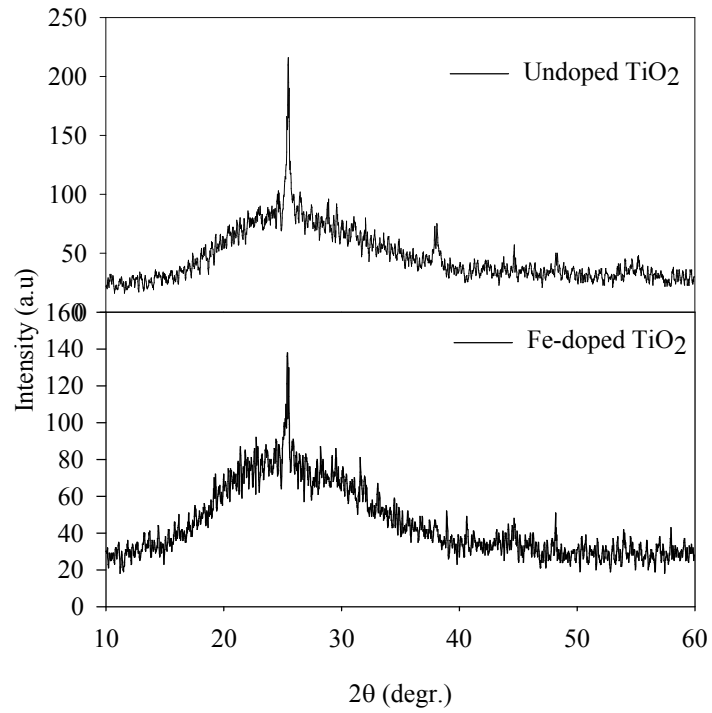
**Tablo 3.10.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^8$  (cfu/mL) olan *shigella dysenteria*'nin 0-60 dakika Ag-TiO<sub>2</sub>/UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>Shigella dysenteria</i> (klinik izolat), Ag-TiO <sub>2</sub> /UV							
<i>Ardışık seyreltme</i>							
<i>Zaman(dk.)</i>	Seyreltmeden	1/10 oranında seyreltilmiş	1/100 oranında seyreltilmiş	1/1000 oranında seyreltilmiş	1/10000 oranında seyreltilmiş	1/100000 oranında seyreltilmiş	Ag-TiO <sub>2</sub>
<b>0</b>	700	75	0	0	0	0	Üreme yok
<b>5</b>	400	39	0	0	0	0	Üreme yok
<b>10</b>	101	10	0	0	0	0	Üreme yok
<b>15</b>	50	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>20</b>	24	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>25</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok
<b>60</b>	0	0	0	0	0	0	Üreme yok

Tablo 3.10' daki verilere göre Ag-TiO<sub>2</sub>/ UV sistemi ile yapılan dezenfeksiyon işleminde ilk 25 dakikalık ışınlama ile *Shigelle dysenteria* bakterilerinin öldüğü ve katı TiO<sub>2</sub> kalıntısından yapılan ekimlerde de üremenin olmadığı saptanmıştır.

### 3.2. TiO<sub>2</sub> ve Diğer İnce Filmlerin Hazırlanması ve İnce Film Karakterizasyonu Bulguları

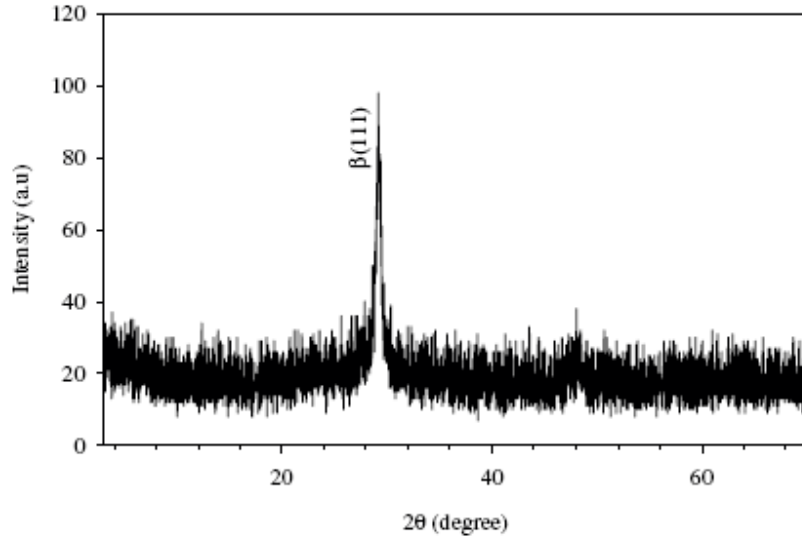
TiO<sub>2</sub> ve Fe-yüklenmiş TiO<sub>2</sub> (Fe-TiO<sub>2</sub>) ince filmlerinin XRD grafikleri Şekil 3.4 de verilmiştir.



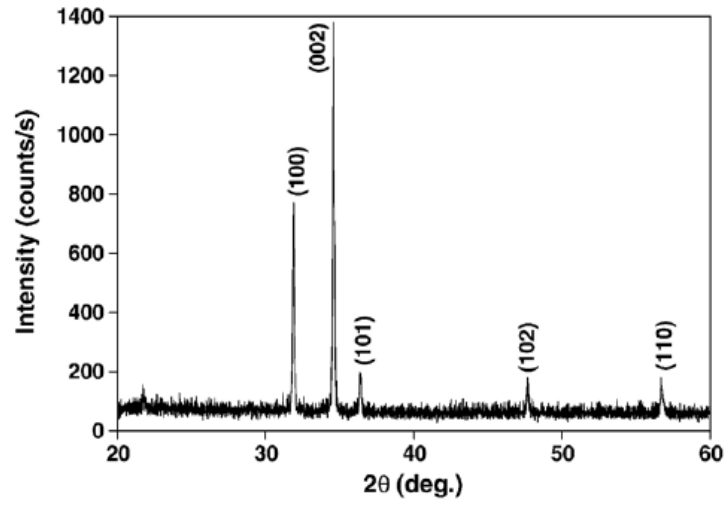
Şekil 3.4. TiO<sub>2</sub> ve Fe-yüklenmiş TiO<sub>2</sub> (Fe-TiO<sub>2</sub>) ince filmlerinin XRD grafiği

Bu analizler göstermektedir ki TiO<sub>2</sub> filmleri anataz yapısındadır ve filmlerin ortalama kalınlığı 0,4 mikrondur.

Aynı teknikle hazırlanan ZnS ve ZnO ince filmlerinin XRD grafikleri Şekil 3.5 ve 3.6 da verilmiştir.



Şekil 3.5. ZnS ince filminin XRD grafiği



Şekil 3.6. ZnO ince filminin XRD grafiği

### 3.3. TiO<sub>2</sub> ve Diğer İnce Filmler ile Fotokatalitik Giderim Bulguları

Hazırlanan ince filmlerin katalitik giderim özellikleri sadece *E-coli* (ATCC25922) suşları ile test edilmiştir. Zira e-coli pek çok mikroorganizma için model bileşik olarak önerilmektedir (Carp ve Ark., 2004). İnce filmlerin fotokatalitik giderim bulguları Tablo 3.10'da verilmiştir. Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^3$  (cfu/mL) olduğundan ardışık seyreltme yöntemi uygulanmamıştır. Kontrol olarak ince film kaplanmamış steril edilmiş aynı özellikteki cam kullanılmıştır.

**Tablo 3.11.** Başlangıç mikroorganizma sayısı  $1 \times 10^3$  (cfu/mL) olan *E-coli*'nin 0-180 dakika UV ışınlaması sonrasında sayılan mikroorganizma sayıları

<i>E-coli, İnce Film</i>						
<i>Zaman(dk.)</i>	<b>TiO<sub>2</sub> İnce Filmi</b>	<b>Fe- TiO<sub>2</sub> İnce Filmi</b>	<b>ZnS İnce Filmi</b>	<b>ZnO İnce Filmi</b>	<b>CdS İnce Filmi</b>	<b>Kontrol</b>
<b>0</b>	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$
<b>15</b>	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$
<b>30</b>	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$
<b>45</b>	0	0	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$
<b>60</b>	0	0	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$
<b>90</b>	0	0	0	0	0	0
<b>120</b>	0	0	0	0	0	0
<b>180</b>	0	0	0	0	0	0

Üretilen ince film kaplı malzemelerden TiO<sub>2</sub> ve demir yüklemiş TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile çok düşük giderim elde edilmiştir. İnce film kaplanmamış cam aynı şartlarda kontrol olarak kullanılmıştır. Kontrol grubunda 60 dakikalık ışınlama sonrasında *E-coli* hücrelerinin tamamı ölürken TiO<sub>2</sub> ince filmi kaplı olan cam üzerinde 45 dakikalık ışınlama ile tüm hücrelerin öldüğü gözlenmiştir. Diğer ince filmler ise herhangi bir etkinlik göstermemiştir.



#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Fotokatalitik dezenfeksiyon konusunda ilk çalışma Matsunaga ve arkadaşları tarafından 1985 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* ve *E-coli* ( $10^3$  hücre/ml) gibi mikrobiyal hücrelerin platin yüklenmiş titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ) yarı iletkeni ile UV ışığı altında 60-120 dakika bırakıldığında tamamen öldüğünü bulmuşlardır. Bunu takiben konuya ilgi artmıştır. Fotokatalitik dezenfeksiyon çalışmalarında *E. coli* en fazla çalışılan organizma olmuştur.

$\text{TiO}_2$ 'in fotobakterisidal etkileri üzerine çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda  $\text{TiO}_2$ 'in sulu süspansiyonları kullanılmıştır. Fakat  $\text{TiO}_2$ 'in değişik şekillerde (metal yüklü  $\text{TiO}_2$ , sol-jel,  $\text{TiO}_2$  filmleri gibi) hazırlanarak bakterisidal etkileri çok fazla incelenmemiştir.

Patojenik bir mikroorganizma olan *E-coli*'nin fotokatalitik dezenfeksiyonu Sökmen ve arkadaşları tarafından (2001) araştırılmıştır. *E-coli*'nin sulu süspansiyonu ( $1 \times 10^8$  cfu/ml) katkısız  $\text{TiO}_2$  katalizörlüğünde yüksek buhar basınçlı civa lambasına maruz bırakılarak toplam dezenfeksiyon için gerekli süre araştırılmıştır. Gümüş yüklemenin (%1 w/w) ışınlama süresini çarpıcı bir şekilde düşürdüğünü ve minimum katalizör yoğunluğunu 0,1 mg/mL olarak saptamışlardır. Muhtemel öldürme mekanizması ve ara ürünler de belirlenmiştir.

Mikroorganizmalara yakın veya onlarla doğrudan ilişkili  $\text{TiO}_2$  parçacıklarının ışınlanmasıyla oluşan hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\cdot$ ), süperoksit radikal anyonları ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin öncelikli hedefi doymamış yağ asitleridir. Lipidlerin oksidatif parçalanmasında başrolü endoperoksidaz bozulmanın son aşamasındaki malondialdehid (MDA) oluşmu oynar. MDA nükleik asit bazları ve proteinler gibi moleküllerin bozulmasına yol açabilen son derece reaktif bir maddedir. Onun bakteriler üzerindeki mutajenik etkileri ve hayvanlar üzerindeki kanserojenik etkileri bildirilmiştir.

Yukarda detayları tartışılan çalışmanın devamı olarak aynı katalizör sistemlerinin *E-coli*'nin yanı sıra *Salmonella* ve *Shigella* gibi patojen iki bakteri türü için etkinliği de bu çalışmada araştırılmıştır. *E-coli*'nin UV,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  ve  $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$  ile zamana bağlı

inaktivasyon yüzdeleri karşılaştırıldığı zaman uygulanan sistemlerin etkinliği karşılaştırılabilir. Tablo 3.1-3.3’de verilen bulgulardan yararlanarak zamana bağlı inaktivasyon yüzdeleri hesaplanmış ve Tablo 3.4’de sunulmuştur.

Tablo 3.4’deki veriler göz önüne alındığında sadece UV ile yapılan bir dezenfeksiyon işleminde 30 dakikalık ışınlama ile mikroorganizmaların %68,9’u giderilebilirken %100 giderim için 60 dakikalık bir ışınlamaya ihtiyaç vardır.  $TiO_2/UV$  sisteminde santrifüj sonrası sulu ortamda 10 dakikalık ışınlama ile mevcut bakterilerin %71,5’i giderilirken 25 dakikalık ışınlama sürecinde %100 giderim sağlanmıştır. Katı  $TiO_2$  kalıntısından yapılan ekimlerde de 20 dakikaya kadar ışınlama yapılan örneklerde üreme saptanmıştır (Tablo 3.2). Bu sonuç göstermektedir ki mikroorganizmaların bir kısmı katı katalizör tanecikleri arasında hapsedilmiştir. Ancak 20 dakika üzerindeki ışınlama sürecinde katı tanecikleri arasında da her hangi bir şekilde hapsolmanın mevcut olmadığı ve tüm organizmaların öldürüldüğünü göstermektedir.  $Ag-TiO_2/UV$  sisteminde ise %1 (w/w) oranında gümüş yüklemesi yapılmış katalizörün mikroorganizma içeren su örneğine ilave edilir edilmez ışınlama yapılmaksızın %53,7’lik giderim sağlanmaktadır. Bu örneğin santrifüjü sonrasında ayrılan katı katalizörün ekimi yapıldığında her hangi bir üreme de gözlenmemiştir. Işınlama yapıldığında 5 dakikalık ışınlama sonrasında tüm mikroorganizmaların geri dönüşümsüz olarak öldürüldüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki gümüş yükleme ile son derece etkin bir katalizör geliştirilmiştir. Zira gümüş iyonları bakterisidal etkiye sahip olup  $TiO_2$  ve UV ile birlikte uygulandığında çok etkin bir katalizör sistemi elde edilmektedir.

Aynı katalizör sistemleri *Salmonella enteritidis* ve *Shigella dysenteria* klinik izolatları ile tekrarlanmıştır. Çalışmada kullanılan *E-coli* Amerikan Standartları (ATCC-American Type Cell Culture) tarafından üretilen saf kültür hatlarından izole edilmiş kültürlerdi. Oysaki içme sularında bulunabilecek mikroorganizmalar saf kültürler olmayıp çevre şartlarına daha dirençli türlerdir ve hasta veya gerçek örneklerden izole edilip üretilen klinik izolatlardır. Bu nedenle çalışılan sistemlerin etkinliğini daha iyi değerlendirmek için *Salmonella enteritidis* ve *Shigella dysenteria* klinik izolatları kullanılmıştır. *Salmonella enteritidis* (klinik izolat) hatlarından elde edilen suşların fotokatalitik giderim bulguları Tablo

3.5-3.7 ve *Shigella dysenteria* (klinik izolatlar) hatlarından elde edilen suşların fotokatalitik giderim bulguları Tablo 3.8-3.10 da verilmiştir. Bu bulgulardan yararlanarak zamana bağlı inaktivasyon etkinlikleri değerlendirilebilir. *Salmonella enteritidis*'in sadece UV ile yapılan dezenfeksiyonunda 20 dakikalık ışınlama ile mikroorganizmaların çok etkin bir şekilde öldürüldüğü (%62,8) ve  $1 \times 10^8$  cfu/mL gibi yüksek oranda bakteri içeriği kabul edilebilir seviyeye düşürüldüğü görülmektedir. Ancak TiO<sub>2</sub>/UV sisteminde beklenen oranda etkinlik gözlenmemiştir. Katalizör kullanılmasına rağmen giderimin büyük oranda UV ışınları tarafından gerçekleştiği söylenebilir. Katı TiO<sub>2</sub> kalıntısından yapılan ekimlerde de 20 dakikaya kadar ışınlama yapılan örneklerde üreme saptanmıştır (Tablo 3.7). Ag-TiO<sub>2</sub>/UV sistemi ise çok etkin görünmektedir zira katalizör mikroorganizma içeren su örneğine ilave edilir edilmez ışınlama yapılmaksızın %45'lik giderim sağlanmaktadır. Işınlama uygulandığında ise 20 dakikalık süreçte %62,8'lik giderim sağlanmıştır. Bu örneğin santrifüjü sonrasında ayrılan katı katalizörün ekimi yapıldığında her hangi bir üreme de gözlenmemiştir. Bu da göstermektedir ki UV ışınlarını kullanmaksızın bile gümüş yüklenmiş TiO<sub>2</sub> katalizörü ile başarılı bir dezenfeksiyon mümkün olmaktadır. *Shigella dysenteria* klinik izolatları ile yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Özellikle çalışılan bu türlerin dizanteri, tifo gibi ölümcül hastalıklara neden olan klinik izolatlar olduğu düşünülürse önerilen katalizör sisteminin üstünlüğü açıktır ve uygun bir filtrasyon ile kullanılabilirliğini araştırmak gerekir.

İnce filmi kaplanmış sistemlerle yapılan çalışma sonuçları Tablo 3.11'de verilmiştir. Süspansiyon çalışmalarından farklı olarak daha düşük mikroorganizma içeren örnekler ( $1 \times 10^3$  cfu/mL) ile çalışılmış olup UV lambası cam yüzeyden 20 cm mesafeden uygulanmıştır. Çalışma ancak bir seri ince film ile gerçekleştirilmiş olup ilk aşamada istenen kristal yapıda ince film elde edildiği XRD sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. Ancak kendi kendini temizleme özelliğini tam olarak test edecek güçlü veriler elde edilememiştir. Üretilen ince film kaplı malzemelerden TiO<sub>2</sub> ve demir yüklemiş TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile çok düşük giderim elde edilmiştir. İnce film kaplanmamış cam aynı şartlarda kontrol olarak kullanılmıştır. Kontrol grubunda 60 dakikalık ışınlama sonrasında *E-coli* hücrelerinin tamamı ölürken TiO<sub>2</sub> ince filmi kaplı olan cam üzerinde 45 dakikalık ışınlama ile tüm hücrelerin öldüğü

gözlenmiştir. Diğer ince filmler ise her hangi bir etkinlik göstermemiştir. Çalışmanın bu kısmı henüz başlangıç aşamasındadır ve detaylı bir çalışma gerektirmektedir.

Elde edilen veriler doğrultusunda sonuçlar şu şekilde özetlenebilir. Kesikli fotokatalitik sistemin gereği olarak zamana bağlı uygulama sonrası canlı mikroorganizma sayıları göz önüne alındığında;

1. Ag-TiO<sub>2</sub>/UV sistemi en iyi sonucu vermiştir. Gümüş yükleme muhtemelen tepkime oranını artırmış, gümüş iyonlarının varlığı TiO<sub>2</sub>'in band geçiş enerjisini azaltmanın yanı sıra iletkenlik bandı elektronlarını yakalayarak tepkime oranını artırmıştır.

2. Bunun yanı sıra Ag yüklemesi ile TiO<sub>2</sub>'e pek çok mikroorganizma için öldürücü olan ikinci bir dezenfeksiyon özelliği de kazandırmıştır.

3. TiO<sub>2</sub>/UV sistemi ile *E-coli* için çok etkin olmakla beraber çalışılan diğer mikroorganizmalarda daha zayıf fotokatalitik giderim sağlamıştır.

4. TiO<sub>2</sub>/UV ve Ag-TiO<sub>2</sub>/UV sistemleriyle giderimi sağlanan mikroorganizmaların canlılıklarını koruyamadığı ve tekrar üremedikleri gözlenmiştir. Bunda mikroorganizma zararına TiO<sub>2</sub> penetrasyonunun önemli etkisi olduğu düşünülmektedir.

Fotokatalitik oksidasyon su ve atık suların dezenfeksiyonu için gelecek vadede bir yöntemdir. Özellikle bu yöntem atık suların kullanılabilir hale getirilmesinde çok önemlidir. Şimdiye kadar katalizörlerin sulu süspansiyonları kullanılmıştır. Bu yöntem daha etkilidir fakat katalizörlerin uzaklaştırılması gibi bir sorunu da ortaya çıkarmaktadır. Katalizörler inert yüzeylere immobilize edilerek kullanılırsa hem katalizörü uzaklaştırma sorunu çözülür hem de bu şekilde hazırlanan materyaller tekrar tekrar kullanılabilir. Özellikle TiO<sub>2</sub> ince filmleri cam materyal veya seramik yüzeyler üzerine kaplanarak fotoreaktörlerin iç yüzeyleri veya yapı malzemelerinde kullanılabilir. Su taşıma sistemlerinin iç kısımları veya su arıtma havuzlarının seramik malzemelerinin TiO<sub>2</sub> ince filmleriyle kaplanması araştırma aşamasındaki yeni teknolojilerdir. Ancak TiO<sub>2</sub> süspansiyon sistemleri veya süspansiyonlar immobilize edilmiş su arıtım filtreleri marketlerdeki yerini almaya başlamıştır. Çalışmanın devamı olarak elde edilen ince film kaplanmış malzemelerin üretimi ve kendi kendini temizleyen malzemeler elde etmek üzere modifiye edilmesi planlanmaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

1. **Angehin M:** Ultraviolet Disinfection of Water, Aqua. No:2, 109-115, 1984.
2. **Bahneman DW, Bockelmann D, Goshch R:** Mechanistic studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Solar Energy Materials* . 24, 564-583, 1991
3. **Barbeni M, Pramauro E, Pelizzetti E, Borgarello E, Serpone N:** Photodegradation of Pentachlorophenol Catalyzed by Semiconductor Particles Chemosphere. 14, 195-208, 1985
4. **Bilgehan H.** Klinik Mikrobiyoloji Özel Bakteriyoloji ve Bakteri Enfeksiyonları, Barış Yayınları. 6-10, 17-22, 31-35, 1986.
5. **Blake DM, Manes PC, Huang Z, Wolfrum EJ, Huang J:** Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods*. 28(1): 1-50 1999.
6. **Burrows HD, Canle LM, Santaballa JA, Stenken S:** Reaction pathways and mechanism of Photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 67, 71-108, 2002
7. **Carp O., Huisman C. L., Reller A.,** Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177, 2004
8. **Hoigne J, Bader H. :** Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic-Compounds in Water .2. Dissociating Organic-Compounds, *Water Res* 1983;17:185-194.
9. **Ibanez JA, Litter MI, Pizzaro RA:** Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on *Enterobacter cloacae* comparative study with other Gram(-) bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*., 157, 81-85, 2003.

10. **Kikuchi Y, Sunada K, Iyoda T, Hastimoto K, Fujishima A:** Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for effect. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 106, 51-56, 1997
  
11. **Kim J.B. :** The preparation of TiO<sub>2</sub> nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for *Giardia lamblia*. *Water Research* 38 (3): 713-719, 2004
  
12. **Lee J.H., Kang M., Choung S.J., Ogino K., Miyata S., Kim M.S., Park J.Y.,** The preparation of TiO<sub>2</sub> nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for *Giardia lamblia*. *Water Research.* 38, 713-719, 2004.
  
13. **Linden KG, Mamane H:** Impact of particle-microbe interactions and scattering on UV disinfection. *Seminar. Porter School of Environment.* 2005.
  
14. **Matsunaga T, Tomato R, Nakajima T, Wake H:** Photoelectrochemical Sterilization of Microbial-Cells by Semiconductor Powders, *Fems Microbiol Lett* 1985;29:211-214.
  
15. **Matthews RV:** Photocatalysis in Water Purification. Problem and Prospects in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publishers. 121-138, 1993
  
16. **Matthews RV:** Photocatalysis in Water Purification. Problem and Prospects in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publishers. 121-138, 1998.
  
17. **Nreuvstad J, Havelaar AH, Van Olhen M:** Hydrolic and Microbiological Characterization of Reaction for Ultraviolet Disinfection of Secondary Wastewater Effluent. *Water Research.* 25.775-783, 1991.

18. **Ollis DF:** Photocatalysis and Environment Trends and Applications. In Schiavello M (Editor), Kluwer Academic, Dordrecht., 663, 1998
19. **Saito T, Morika T:** Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutants streptococci. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 14, 369-379, 1992.
20. **Sokmen M, Candan F, Sumer Z:** Disinfection of E-coli by the Ag-TiO<sub>2</sub>/UV system: lipidperoxidation, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry 143 (2-3): 241-244 OCT 10 2001
21. **Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K:** Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry 156 (1-3): 227-233 MAR, 20, 2003
22. **Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K:** Bactericidal activity of copper-deposited TiO<sub>2</sub> thin film under weak UV light illumination, Environmental Science & Technology 37 (20): 4785-4789 OCT 15 2003
23. **Şekerci S, Çerezci O:** Çevremizdeki Radyasyon ve Korunma Yöntemleri. B.Ü. Yayınları., 42-45, 1997.
24. **TOTO Photocatalyst Business Division 2005**
25. **Wolfe RL:** UV Disinfection of Potable Water. Env. Sci. Tech. 24(6): 768-773, 1980.
26. **Xu WG, Chen AM, Zhang Q:** Preparation of TiO<sub>2</sub> thin film and its antibacterial activity, Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition 19 (1): 16-18 MAR 2004
27. **Yu JG, Zhao XJ, Zhao QN:** Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method, Thin Solid Films 379 (1-2): 7-14 Dec, 8, 2000

## **ÖZGEÇMİŞ**

1983 yılında Sivas' ta doğdu. Babasının memuriyeti nedeniyle ilkokulu Kırşehir, Niğde ve Erzincan illerinde, ortaokul öğrenimini Erzincan' da, lise öğrenimini Sivas' da tamamladı. 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2004 yılında mezun olduğu bu bölümün Analitik Kimya bilim dalında aynı sene yüksek lisans yapmaya hak kazandı ve halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmekte.