

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT / GÜMÜŞ / BAKIR OKSİT
İÇEREN ÇOK BİLEŞENLİ NANOKOMPOZİT
SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Tuğba KARAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2025**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT / GÜMÜŞ / BAKIR OKSİT İÇEREN ÇOK BİLEŞENLİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ ve FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Tuğba KARAGÖZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Bu tez çalışmasında indirgenmiş grafen oksit/gümüş/bakır oksit (rGO/Ag/Cu₂O) nanokompozitleri, birlikte çöktürme yöntemiyle farklı oranlarda sentezlenmiş ve metilen mavisinin fotokatalitik giderimindeki performansları incelenmiştir. Çalışmada pH, boya derişimi, H₂O₂ ve katalizör miktarının fotokatalitik aktiviteye etkileri araştırılmıştır.

Sentezlenen nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD, SEM, TEM, UV-VIS ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Karşılaştırmalı deneyler sonucunda rGO/Ag/Cu₂O (1:0,5:0,5) nanokompozitinin diğer oranlara kıyasla daha yüksek fotokatalitik performans sergilediği belirlenmiştir. Bu kompozit ile 240 dakika sonunda %97 oranında metilen mavisi giderimi elde edilmiştir. Fotokatalitik giderimde mekanizmanın ‘Tip II heterojunction’ modeli ile işlediği ve sürecin •O₂⁻ radikalleri üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır.

Aralık 2025, 100 sayfa

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş grafen oksit, gümüş, bakır oksit, nanopartiküller, organik boyalar, fotokatalitik aktivite

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS and INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF MULTICOMPONENT NANOCOMPOSITES CONTAINING REDUCED GRAPHENE OXIDE/ SILVER / COPPER OXIDE

Tuğba KARAGÖZ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

In this study, rGO/Ag/Cu₂O nanocomposites were synthesized by the co-precipitation method and applied to the photocatalytic degradation of methylene blue. The influence of pH, dye concentration, H₂O₂, and catalyst dosage on performance was investigated.

The materials were characterized by XRD, SEM, TEM, UV-VIS, and FTIR analyses. Among the prepared samples, rGO/Ag/Cu₂O (1:0,5:0,5) exhibited the highest activity, removing 97% of methylene blue within 240 minutes. It was concluded that the photocatalytic degradation process proceeds via a ‘Type II heterojunction’ mechanism, with the reaction predominantly governed by •O₂⁻ radicals.

December 2025, 100 pages

Key Words: Reduced graphene oxide silver, copper oxide, nanoparticles, organic dyes, photocatalytic activite

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sürecinde, tüm deneysel ve literatür çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ve yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray Yıldız’a, deneyler sırasında yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Ceren Atilla Dinçer’e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Sayın Prof. Dr. Nuray Çelebi’ye (Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği), Sayın Prof. Dr. İsmail Özgür Yaman’a (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği), Sayın Doç. Dr. Zafer Çıplak’a (Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Sayın Doç. Dr. Furkan Soysal’a (Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği) ve laboratuvar cihazlarının kullanılması ve deneylerin yapılması sırasında yardımını esirgemeyen ve bilgisini paylaşan doktora öğrencisi Salih Açıl’a teşekkür ederim.

Her daim yanımda olan canım annem ve kıymetli babama, sevgili kardeşlerime, değerli eşime, sevgili kızlarım Özge ve Buse’ye ve canım arkadaşım Sevde Bereketlioğlu’na sonsuz teşekkür ederim.

Tuğba KARAGÖZ
Ankara, Aralık 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Atık Su ve Arıtım Önemi.....	3
2.1.1 Endüstriyel atık sular	4
2.1.2 Boya atığı oluşturan endüstri.....	4
2.1.3 Organik boyalar	7
2.2 Atık Su Arıtım Yöntemleri.....	9
2.2.1 Fiziksel su arıtma yöntemleri.....	10
2.2.2 Kimyasal su arıtma yöntemleri.....	11
2.2.3 Biyolojik su arıtma yöntemleri	11
2.2.4 İleri arıtma yöntemleri	13
2.3 Su Arıtımında Nanomalzemeler	26
2.3.1 Karbon temelli nanomalzemeler.....	31
2.3.2 Gümüş / Gümüş oksiti	34
2.3.3 Cu ₂ O yarı iletkeni.....	36
2.4 Literatür Taraması	38
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1 Materyal	43
3.2 Yöntem	43
3.2.1 Cu ₂ O sentezi.....	43
3.2.2 Ag sentezi.....	44
3.2.3 rGO-Ag-Cu ₂ O sentezi	45
3.3 Karakterizasyon	47
3.4 Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi	48

3.5 Bant Enerjilerinin Belirlenmesi	49
4. BULGULAR	53
4.1 Sentezlenen Nanoyapıların Karakterizasyonu	53
4.1.1 Cu ₂ O nanotanecikleri.....	53
4.1.2 Ag nanotanecikleri	55
4.1.3 rGO- Ag -Cu ₂ O nanokompoziti	58
4.2 Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi	62
4.2.1 Fotokatalitik aktiviteye etki eden parametrelerin incelenmesi.....	65
4.3 Değerlik ve İletim Bandı Değerlerinin Belirlenmesi	76
4.3.1 Cu ₂ O değerlik ve iletim bant değerlerini belirlenmesi	76
4.3.2 Ag nanotaneciklerinin değerlik ve iletim bant değerlerinin belirlenmesi.....	78
4.3.3 rGO değerlik ve iletim bant değerlerinin belirlenmesi.....	78
5. SONUÇ	83
KAYNAKLAR	86
EKLER.....	95
EK 1 Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi	95
EK 2 Band Enerji Değerlerinin Belirlenmesi	96
ÖZGEÇMİŞ.....	100

SİMGELER DİZİNİ

Ag	Gümüş
AgNO ₃	Gümüş nitrat
Ag ₂ O	Gümüş oksit
CuSO ₄ .5H ₂ O	Bakır sülfat pentahidrat
C	Coulomb
C (element)	Karbon
°C	Santigrat
CuO	Bakır oksit
Cu ₂ O	Bakır (I) oksit
CuSO ₄	Bakır sülfat
CuSO ₄ .5H ₂ O	Bakır sülfat pentahidrat
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
dk	Dakika
D-Glikoz	Dekstroz monohidrat
e	Elektron yükü
ϵ	Malzemenin dielektrik katsayısı
E	Uygulanan voltaj (V)
E _{fb}	Flat bant potansiyeli (V)
F	Farad
g	Gram
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
h ν	Gelen fotonun enerjisi
k	Hız sabiti
HCl	Hidroklorik asit
K	Kelvin
k _B	Boltzmann sabiti
L	Litre
M	Molar
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
N ₂	Azot
NaOH	Sodyum hidroksit
NH ₃	Amonyak
nm	Nanometre
O ₂	Oksijen
OH ⁻	Hidroksil
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Süre
V	Volt
W	Watt
A	Absorpsiyon katsayısı
ϵ_0	Boşluğun geçirgenliği

Kısaltmalar

0D	Sıfır boyutlu
1D	Bir boyutlu
2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu
Eg	Bant aralığı enerjisi
BET	Brunner Emmett Teller yüzey alanı ölçümü analizi
CB	İletim bandı
CR	Kongo kırmızısı
DI	Deiyonize
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GO	Grafen oksit
MB	Metilen mavisi
MO	Metil turuncusu
MR	Metil kırmızısı
NrGO	Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
RhB	Rhodamin B
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UV	Ultraviyole
UV-VIS	UV-VIS spektrofotometresi
VB	Değerlik bandı
XRD	X-Işını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Boya atığı oluşturan endüstriyel sektörler	5
Şekil 2.2 Boya içeren tekstil atıksularının çevre ve organizmalar üzerindeki etkileri.....	6
Şekil 2.3 Boya sınıflandırılması	8
Şekil 2.4 Metilen mavisi moleküler yapısı.....	8
Şekil 2.5 Atıksu arıtma teknikleri	10
Şekil 2.6 İleri oksidasyon prosesleri	14
Şekil 2.7 Elektro-Fenton mekanizması	16
Şekil 2.8 Sonoliz mekanizması	19
Şekil 2.9 Fotokatalik mekanizması	20
Şekil 2.10 Farklı heterojunction fotokatalizör tiplerinin şematik gösterimi: (a)Tip-I (açıklık) (b) Tip-III (kırık boşluk) (c) Tip II tipi heterojunction (d) "Z-scheme heterojunction" (e) "Schottky junction"	24
Şekil 2.11 Çeşitli metal oksit fotokatalizörlerin bant aralıkları	28
Şekil 2.12 Boyutlarına göre farklı karbon yapıları.....	32
Şekil 2.13 Çeşitli karbon nanoallotropları arasındaki dönüşümler	33
Şekil 2.14 (a) Cu ₂ O'nun kristal yapısı. (b) Cu ₂ O birim hücresinin 2B projeksiyon görünümü.....	37
Şekil 3.1 Cu ₂ O nanoparçacıkları	44
Şekil 3.2 Ag nanotanecikleri	44
Şekil 3.3 rGO-Ag-Cu ₂ O nanokompozitlerinin sentez aşamaları şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.4 Kabin tipi foto reaktör.....	49
Şekil 3.5 Üçlü elektrot sistemi	51
Şekil 4.1 Cu ₂ O nanotaneciklerinin UVgörünür bölge spektrumu.....	53
Şekil 4.2 Cu ₂ O nanotaneciklerinin FTIR analizi.....	54
Şekil 4.3 Cu ₂ O nanotaneciklerinin XRD analizi.....	54
Şekil 4.4 Cu ₂ O örneğinin SEM görüntüleri	55
Şekil 4.5 Ag nanomalzemesinin UVgörünür bölge spektrumu	56
Şekil 4.6 Ag nanotaneciklerinin FTIR analizi.....	57
Şekil 4.7 Ag nanotaneciklerinin XRD analizi.....	57
Şekil 4.8 Ag nanotanecikleri SEM görüntüleri	58
Şekil 4.9 rGO örneğinin UV görünür bölge spektrumu.....	59
Şekil 4.10 rGO-Ag-Cu ₂ O (1rGO:0,5Ag:0,5 Cu ₂ O) nanokompozitinin UVgörünür bölge spektrumu	60
Şekil 4.11 rGO-Ag-Cu ₂ O (1rGO:0,5Ag:0,5 Cu ₂ O) FTIR Analizi.....	60
Şekil 4.12 rGO-Ag-Cu ₂ O-XRD Analizi (A3 kompoziti 1rGO:0,5Ag:0,5Cu ₂ O).....	61
Şekil 4.13 rGO-Ag-Cu ₂ O (1rGO:0,5Ag:0,5 Cu ₂ O) nanokompoziti SEM görüntüsü	62
Şekil 4.14 Metilen mavisi kalibrasyon grafiği	62
Şekil 4.15 rGO-Ag-Cu ₂ O katalizörü varlığında metilen mavisi boya çözeltisinin denge süresi grafiği (10 ppm MB çözeltisi – 10 mg katalizör)	63
Şekil 4.16 Farklı kütle oranlarında sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri(A1=1rGO:0,25Ag:0,25Cu ₂ O,A2=1rGO:1Ag:1Cu ₂ O,A3=1rGO:0,5Ag:0,5Cu ₂ O; 10 mg katalizör- 10 ppm MB çözeltisi -10 µL H ₂ O ₂).....	64

Şekil 4.17 Fotokatalitik aktivite oranına katalizör miktarı etkisi (10ppm MB çözeltisi - 10 μ L H ₂ O ₂) a) 5 mg katalizör b) 10 mg katalizör c) 15mg katalizör d) % Giderim.....	67
Şekil 4.18 Fotokatalitik aktivite oranına boya derişimi etkisi (5 mg katalizör 15 μ L H ₂ O ₂) a) 5 ppm, b) 10 ppm c) 20ppm d) % Giderim	70
Şekil 4.19 Fotokatalitik aktivite oranına H ₂ O ₂ miktarı etkisi (10 ppm MB çözeltisi- 5 mg katalizör) a) 10 μ L H ₂ O ₂ , b) 15 μ L H ₂ O ₂ , c) H ₂ O ₂ eklemeyen, d) % Giderim.....	73
Şekil 4.20 Fotokatalitik aktivite oranına pH etkisi (10 ppm MB çözeltisi- 5 mg katalizör – 15 μ L H ₂ O ₂) a) pH 3 b) pH 5,5 c) pH 10 d) % Giderim.....	75
Şekil 4.21 Cu ₂ O Tauc grafiğı	77
Şekil 4.22 Cu ₂ O Mott-Schottky analizi.....	78
Şekil 4.23 rGO Tauc grafiğı.....	79
Şekil 4.24 rGO Mott Schottky analizi.....	80
Şekil 4.25 Tepkime mekanizması	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması	27
Çizelge 2.2 Literatür taraması	40
Çizelge 3.1 Farklı oranlarda nanokompozit sentezi	47
Çizelge 4.1 Katalizör miktarı etkisi	65
Çizelge 4.2 Boya derişimi etkisi	68
Çizelge 4.3 Peroksit miktarı etkisi	71
Çizelge 4.4 pH etkisi	73
Çizelge 4.5 Cu ₂ O bant değerleri.....	78
Çizelge 4.6 rGO bant değerleri	80

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte, en önemli çevresel sorunlardan biri olan su kaynaklarının azalması ve su kirliliği giderek daha kritik bir hal almaktadır. Su kaynaklarının tükenebilir olması nedeniyle, artan nüfusa karşı ilerleyen yıllarda yeterli su kaynağı bulunamayacağına dair endişeler artmaktadır. Ayrıca, kirli atık suların uygun arıtım işlemlerine tabi tutulmadan doğrudan alıcı ortama bırakılması, insan sağlığı ve ekosistemin çeşitli unsurları için hava, toprak, denizler gibi ortamları ciddi şekilde tehdit etmektedir. Bu nedenle, endüstriyel sistemlerden kaynaklanan ve pek çok kirletici içeren atık suların, alıcı ortama verilmeden önce etkin arıtım süreçlerinden geçirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Ekosistemler üzerinde önemli bir yük oluşturan ve insan sağlığını tehlikeye atan doğal ve sentetik boya atıkları, başta tekstil, boya imalatı, kağıt ve hamur, ilaç, kozmetik, plastik, deri ve kimyasal endüstrileri olmak üzere birçok sektörden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi, küresel su kaynaklarının yaklaşık %4'ünü (93 milyar m³) tüketmekte olup, organik boya atıklarının %54'ü bu sektörden gelmektedir. Araştırmalar, yıllık yaklaşık 40 milyon ton tekstil üretimi için 10.000 tondan fazla boyanın ticari olarak kullanıldığını ve bunun sonucunda 3.600 ton yüksek derişimli boya atığının doğal su kaynaklarına boşaltıldığını ortaya koymaktadır. Boyalar gibi kirleticilerin eser seviyeleri bile doğrudan deniz ekosistemlerine müdahale ederek, su kalitesini bozmakta, fotosentez süreçlerine zarar vermekte ve ekolojik dengeyi olumsuz etkilemektedir. Bu kirleticiler ayrıca insanlar ve hayvanlar için zararlı sağlık etkilerine yol açabilmektedir (Sahu vd. 2024).

Su kirliliği yalnızca su ortamını değil, bulaştığı tüm ortamları, başta insan sağlığı olmak üzere toprak ve hava gibi diğer ekosistem unsurlarını da olumsuz yönde etkiler. Özellikle toprak kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri su kirliliğidir. Bu nedenle, kirlenmiş suların etkin bir şekilde arıtılması büyük önem arz etmektedir.

Geçmişte su kaynaklarındaki kirlenme, doğal yöntemlerle uzun sürelerde kendiliğinden temizlenebilmekteydi. Ancak günümüzde kirlenme hızı çok artmış ve doğal sistemler bu yükü karşılamakta yetersiz kalmıştır. Bu sebeple, kullanılmış suların alıcı ortamlara

deşarj edilmeden önce fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemlerinden geçirilmesi gerekmektedir (Li vd. 2021).

Geleneksel atık su arıtma yöntemlerinin kirleticilerin deşarj standartlarına ulaştırılmasında yetersiz kalmasıyla ve endüstriyel atık suyun geri kazanımı ile sürdürülebilir su yönetimi ihtiyaı, araştırmaları ileri arıtma teknolojileri geliştirmeye yöneltmiştir. İleri arıtma yöntemleri arasında, ileri oksidasyon prosesleri proses şartları kolaylığı ve daha yüksek arıtma verimi sunması nedeniyle diğer yöntemlere göre daha çok ilgi görmektedir (Englande vd. 2015). İleri oksidasyon prosesleri, organik kirleticileri tehlikesiz inorganik ürünlere dönüştürürken herhangi bir ikincil kirletici oluşturmaz. Günümüzde, dünya genelindeki araştırmacılar, kirli sulardan kirleticilerin etkin şekilde uzaklaştırılması için yarı iletken nanoyapılar geliştirmeye odaklanmıştır. Özellikle yarı iletken metal oksit nanoyapılı malzemeler, yeni ayırt edici özellikleri ve çeşitli uygulama alanları nedeniyle önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir (Shafi vd. 2019, Meena vd. 2024).

Bu çalışmada, çok bileşenli indirgenmiş grafen oksit/gümüş/bakır oksit (rGO/Ag/Cu₂O) nanokompoziti farklı bileşen oranlarında birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilmiştir. Kompozit ve bileşenlerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve metilen mavisi içeren boya çözeltisi üzerindeki fotokatalitik etkinliği araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Atık Su ve Arıtım Önemi

Atık sular, evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucunda kirlenen ya da özellikleri değişen sulardır. Bunun yanında maden ocakları, cevher hazırlama tesisleri ve şehirlerde cadde, otopark gibi alanlarda yağışlarla yüzey akışına karışan sular da atık su kapsamında değerlendirilir. Bu suların, çevreye zarar vermemesi için doğal ortama verilmeden önce belirli parametre değerlerinin yasal sınırların altına indirilmesi gerekir. Bu amaçla atık su arıtma yöntemleri kullanılır. Uygulanacak yöntemin; ekonomik, yüksek verim sağlayan, hızlı ve çevre dostu olması büyük önem taşır.

Atıksular genel olarak **evsel, endüstriyel ve kentsel atıksular** olmak üzere üç grupta incelenmektedir:

- **Evsel Atıksular:** Günlük yaşam faaliyetlerinin sürdürüldüğü konutlardan; insanların toplu olarak bulunduğu hastane, okul, otel vb. yerleşim alanlarından kaynaklanan atıksulardır.
- **Endüstriyel Atıksular:** Evsel atıksular ve yağmur suları dışında, sanayi kuruluşları ile ticari faaliyetlerin yürütüldüğü alanlardan kaynaklanan atıksulardır.
- **Kentsel Atıksular:** Evsel atıksular ile endüstriyel atıksuların ve/veya yağmur sularının karışımı sonucu oluşan atıksulardır (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004, Fernandes vd.2024).

Artan su talebini karşılamak ve ekosistem için oluşan bu tehditlerin ortadan kaldırmak için atık suyun arıtılıp yeniden kullanılması alınabilecek tedbirlerin başında gelmektedir. Arıtma prosesi, bireyler tarafından veya endüstriyel proseslerle kirlenen, kullanılmış suyun belli bir standartta geri kazanılması yöntemidir (Englande vd. 2015). Atık su arıtımı, doğal döngüde yeni tatlı su kullanımını azaltarak mevcut suyun yeniden kazanılmasını sağlar. Atık suların geri dönüştürülmesiyle mevcut su kaynakları korunmakta, aynı zamanda su ihtiyacını karşılamaya yönelik ek bir kaynak elde

edilmektedir. Geri kazanılan su, su teminini kolaylaştıran, temiz su kaynaklarından bağımsız bir kaynak olarak görülebilir.

2.1.1 Endüstriyel atık sular

Endüstriyel atık su, imalat, gıda işleme, ilaç, tekstil ve madencilik gibi endüstriler tarafından üretilirken hem çevre hem de canlı organizmalar için büyük miktarda organik bileşik, ağır metal ve mikro kirleticiler içermektedir (Azmi vd. 2025).

Sanayileşmenin giderek artması nedeniyle kazan atık suyu, baskı ve boyama atık suyu, kükürt giderme atık suyu ve ilaç atık suyu gibi çeşitli endüstriyel süreçlerde endüstriyel atık suyun deşarjından kaynaklanan su kirliliği sorunları giderek daha önemli bir sorun haline gelmiştir. Zararlı maddelerin küresel yıllık suya deşarjı 2,5 milyon tonu aşmış olup, endüstriyel atık su deşarjı endüstriyel üretim süreçlerinde önemli bir kirlilik kaynağıdır. Ağır metaller, organik boyalar, pestisitler, fenoller, petrol rafinerilerinden çıkan atık su kirleticileri ve bazı diğer tipik endüstriyel kimyasallar, tehlikeli, refrakter ve biyolojik olarak parçalanmayan (kalıcı) atık su kirleticilerine örnektir. 2017 ile karşılaştırıldığında 2030 yılına kadar kimya endüstrilerinin sayısının ve dolayısıyla ürettikleri atıkların/kirleticilerin iki katına çıkması beklenmektedir. Sonuç olarak, sentetik kimyasalların çevre ve insan sağlığına yönelik tehlikeleri konusunda kamuoyunun farkındalığını artırmak ve atık yönetimini ve kirliliği azaltmayı iyileştirmek gereklidir Su ekosistemleri ve insan sağlığı açısından oluşturabilecekleri riskler göz önüne alındığında, endüstriyel atık suların arıtımı için etkili teknolojilerin geliştirilmesine acilen ihtiyaç duyulmaktadır (Song Han vd. 2025, Amdeha 2023).

2.1.2 Boya atığı oluşturan endüstri

Tekstil, tabaklama, mutfak, kağıt ve hamur, ilaç ile boya üretim endüstrileri, modern yaşam tarzlarının ve lüks tüketimin artan küresel talepleri doğrultusunda hızlı bir büyüme süreci yaşamaktadır. Şekil 2.1’de yer alan endüstriyel sektörlerden kaynaklı boya yüklü atık suların büyük miktarlarda çevreye deşarj edilmesiyle su kirliliği ciddi boyutlara

ulaşmıştır. Söz konusu endüstrilerde, renk verme işlemlerinde hem sentetik hem de doğal boyalar yaygın şekilde kullanılmaktadır (Parida vd. 2025).



Şekil 2.1 Boya atığı oluşturan endüstriyel sektörler (Parida vd. 2025)

Tekstil sektörü, küresel ekonomik kalkınma açısından kritik bir öneme sahip olmakla birlikte, boya işlemleri nedeniyle yüksek oranda kirletici atık su üretimi nedeniyle önemli çevresel zorluklarla karşı karşıyadır. Yıllık bazda 10.000 tondan fazla boya tüketilmekte ve bu boyaların yaklaşık %10-15'i kumaşlara tutunmadan atık suya karışmaktadır. Bu durum, su ekosistemlerinde ışığın geçişini engelleyerek fotosentetik aktivitelerin azalmasına neden olmakta ve ekosistem dengelerini bozucu etkiler ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, kullanılan boyaların bir kısmı mikrobiyolojik canlılar ve balık türleri üzerinde kanserojen, mutajenik ve teratojenik etkiler göstermekle kalmayıp, insan sağlığında da üreme sistemi, böbrek fonksiyonları, hepatositler ve merkezi sinir sistemi gibi kritik organlarda olumsuz sonuçlar doğurmaktadır (Algar vd. 2025).

Tekstil endüstrisinin atık suları, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), değişken pH, renk ve bulanıklık değerleri ile karakterize edilmekte, ayrıca bu sularda bulunan bazı bileşiklerin biyolojik olarak parçalanması güç olduğu için arıtma süreçleri daha da zorlaşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan azo boyaları, asit ve bazik boyalar, reaktif boyalar ve diğer çeşitli boya türleri, atık sularda kalıcı ve toksik kirleticiler olarak bulunmakta; özellikle metilen mavisi ve reaktif kırmızı 120 gibi azo boyalarının çevre ve ekosistem üzerindeki

olumsuz etkileri önem arz etmektedir. Bu sebeple, söz konusu boyaların atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması zorunludur (Chinnathambi vd. 2025).

Tekstil sektörü aynı zamanda yüksek miktarda tatlı su tüketen bir endüstri olarak dikkat çekmektedir. Boyama ve baskı işlemleri başta olmak üzere üretim süreçlerinde yoğun su kullanımı söz konusu olup, ortaya çıkan atık sular da yüksek hacimlere ulaşmaktadır. Atık sularda bulunan suda çözünür, toksik ve mikrobiyal patojen içeren maddeler, doğal su kaynaklarının kirlenmesine yol açmakta ve içme suyu kaynaklarının sürdürülebilirliğini tehdit etmektedir (Sánchez-Arévalo vd. 2024). Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boya atıklarının çevresel etkileri Şekil 2.2’de yer almaktadır.

Boyaların yapısal karmaşıklığı ve kimyasal kararlılığı, bu atık sulardaki organik kirleticilerin bozunmasını güçleştirmekte, dolayısıyla tekstil ve boya üretim endüstrilerinden kaynaklanan atık suyun arıtılması çevresel koruma açısından kritik önem taşımaktadır. Bu bağlamda, atık sulardaki boya bileşiklerinin mineralizasyonu ve toksik etkilerinin ortadan kaldırılması için etkili, sürdürülebilir ve ekonomik arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir.



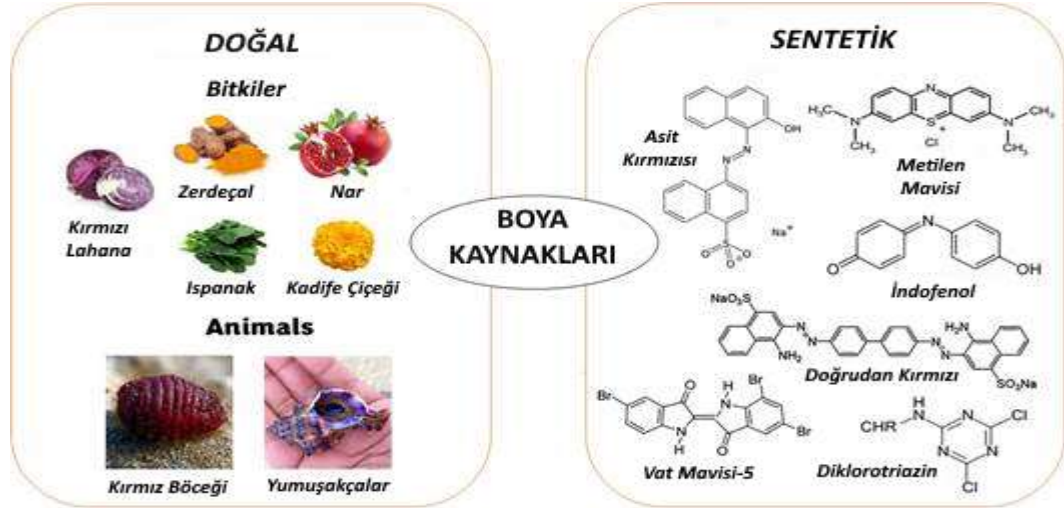
Şekil 2.2 Boya içeren tekstil atıksularının çevre ve organizmalar üzerindeki etkileri (Fang vd. 2024)

2.1.3 Organik boyalar

Geçmişten günümüze renklendirici maddeler deri, kumaş, gıda, çanak çömlek ve konut gibi farklı amaçlarla kullanılmıştır. En büyük boya tüketimi tekstil endüstrisinde görülmüştür. Tekstil, kağıt ve kağıt hamuru, boya ara ürünleri, ilaç, tabaklama ve kraft ağartma endüstrileri gibi farklı kaynaklardan gelen boya artıkları doğal su kaynaklarına karışmıştır. Bunlar bozunarak son derece toksik ve kanserojen ürünler oluşturabilirler. Bu nedenle, çevremizi bu tür toksik kirleticilerden korumak zorunludur. Organik boyalar köken kaynaklarına göre boyalar genellikle Şekil 2.3'te belirtildiği gibi Doğal ve Sentetik boyalar olmak üzere iki türe ayrılır: (Huang Kong vd. 2025)

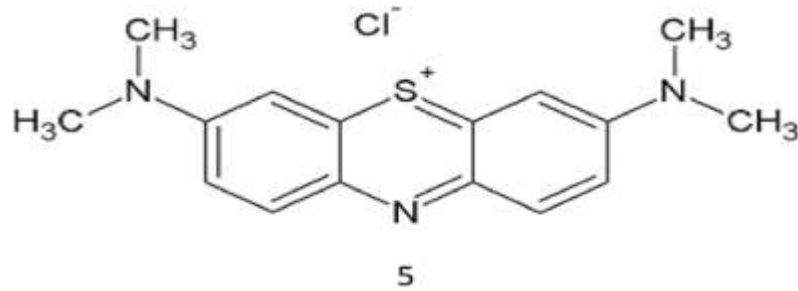
Doğal boyalar : Doğal boyalar bitkilerden ve omurgasızlardan elde edilir. Doğal boyaların çoğunluğu bitkisel boyalardır ve kök, meyve, kabuk, yaprak ve odun gibi bitki kısımlarından elde edilirler. Doğal boyalar çoğunlukla doğada toksik değildir. Doğal boyalar genellikle negatif yüklüdür. Pozitif yüklü boyalar nadiren bulunur. Her boya kendine özgü rengine göre adlandırılmıştır. En yaygın kullanılan doğal boya, Crocus sativus (safran çiçeği) dan elde edilen safrandır (doğal sarı 6). Yiyecekleri renklendirmek ve baharatlamak için asit boyası olarak kullanılır. Sarı boyalar inek idrarından ve muhtemelen kabuklu deniz ürünleri ve yumuşakçaların salgılarından elde edilir. Kök boya veya alizarinler, bildirilen bir diğer önemli antik doğal boyadır.

Sentetik boyalar : Organik veya inorganik bileşiklerden elde edilen boyalar sentetik boyalar olarak bilinir. Sentetik boyalar petrokimyasallardan hazırlanır ve Pb, Hg, Cr vb. gibi ağır metaller içerebilir. Ağır metallerin varlığı ve aromatik yapıdaki karmaşıklık nedeniyle bu boyalar mutajenik veya kanserojen toksisiteyi artırır. Bunlar doğal boyalardan çok daha uygun fiyatlıdır ve bu nedenle çeşitli endüstriler tarafından kolayca kabul edilir. Bu boyaların bazıları ağır metal iyonları içerdiğinden, besin zincirine girdiklerinde çevre için tehdit oluştururlar. Örneğin, Mavi 1, Kırmızı 40, Sarı 5 ve Sarı 6, insanlarda potansiyel olarak kansere neden olabilir. Sonuç olarak, uzaklaştırılması önemlidir (Abu-Nada vd. 2021, Huang Kong vd. 2025).



Şekil 2.3 Boya sınıflandırılması (Huang Kong vd. 2025)

Metilen Mavisi : Metilen mavisi (MB), moleküler formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ve molekül ağırlığı 319,85 g/mol olan, düzlemsel yapıya sahip heterosiklik ve aromatik bir katyonik tiyazin boyasıdır (Şekil 2.4). Oda sıcaklığında koyu yeşil toz halinde bulunur ve suda çözüldüğünde karakteristik mavi renkli çözelti oluşturur. Kimyasal olarak bazlar, indirgeme ajanları ve güçlü oksitleyicilerle uyumsuzdur. MB, tekstil endüstrisinde elyaf boyamada yaygın kullanılırken; tıp alanında boyama maddesi ve profilaktik ile terapötik amaçlı bir ajan olarak da değerlendirilmektedir (Pouretedal vd. 2019).



Şekil 2.4 Metilen mavisi moleküler yapısı (Oladoye vd. 2022)

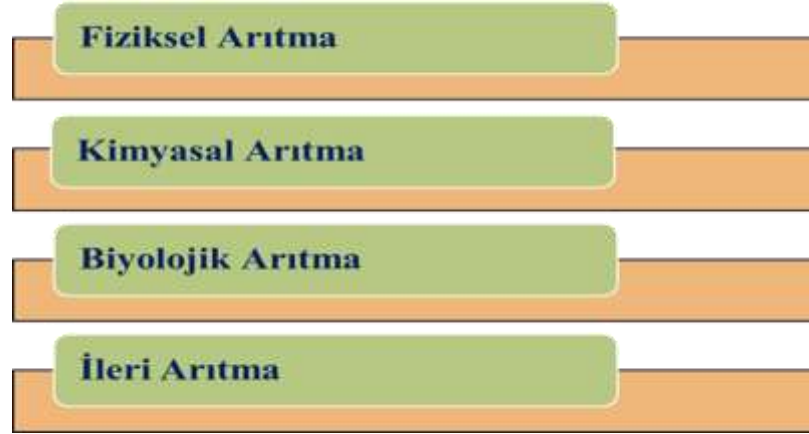
MB'nin tıbbi kullanımı, 19. yüzyıl sonlarında sentezlenen en eski sıtma ilaçlarından biri olarak başlamıştır. Amodiakin ile birlikte kullanıldığında, özellikle Afrika'da çocuklar ve yetişkinlerde sıtmaya karşı etkili olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, methemoglobinemi tanısı

konmuş hastaların tedavisinde standart bir ilaç olarak yer almaktadır. Klinik uygulamalar arasında dirençli hipotansiyonun iyileştirilmesi, hipoksi tedavisi ve karaciğer sirozunda hiperdinamik dolaşımın düzenlenmesi bulunmaktadır. Metilen mavisi, septik endokardit nedeniyle gelişen dirençli hipotansiyonun tedavisinde, intraoperatif kardiyopulmoner bypass solüsyonuna 2 mg/kg dozunda eklenerek ve hastaya 0,25-2 mg/kg/saat hızında infüze edilerek kullanılmaktadır. Nakil ameliyatı sonrası ortaya çıkan şiddetli vazoplejinin tedavisinde ise MB kullanımı, plaseboya kıyasla hastaların ölüm oranını anlamlı derecede azaltmıştır. Endüstriyel açıdan MB, başta tekstil olmak üzere kağıt ve deri boyamada da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca gıda sektöründe dolaylı katkı maddesi olarak, su ürünleri yetiştiriciliğinde ise balık hastalıklarının tedavisinde değerlendirilmektedir. Mikrobiyoloji ve tıp alanlarında ise organik bileşiklerin foto-oksidasyonunda duyarlılaştırıcı ajan olarak işlev görür (Oladoye vd. 2022).

Kimyasal olarak stabil bir yapı sergilemesine rağmen, metilen mavisi yüksek toksisiteye sahiptir ve çevresel dirençlilik gösterir. Solunması, yutulması veya cilt ile teması halinde zararlı etkiler gösterebilir; ciddi göz tahrişine yol açar ve mutajenik potansiyele sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle, metilen mavisi ve benzeri sentetik boyaların atık sulardan etkin şekilde arıtılması, ekosistem ve insan sağlığı açısından kritik bir gerekliliktir (Pouretedal vd. 2009).

2.2 Atık Su Arıtım Yöntemleri

Atık su arıtım yöntemleri geleneksel ve geleneksel olmayan yöntemler olmak üzere iki ana grupta incelenirler. Geleneksel yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç ana grupta incelenirken geleneksel olmayan yöntemler ileri arıtım prosesleri kapsamaktadır. Atıksu arıtma teknikleri aşağıdaki gibi dört grupta incelenmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Atıksu arıtma teknikleri

2.2.1 Fiziksel su arıtma yöntemleri

Atık su arıtımında fiziksel yöntemler, Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik çekim, yerçekimi ve fiziksel bariyerler gibi doğal kuvvetlerden yararlanarak kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlar. Bu yöntemler genellikle kirleticilerin kimyasal yapısını değiştirmez; ancak filtrasyon ve buharlaştırma işlemleri sırasında, özellikle dağılmış kimyasalların birikmesi durumunda, fiziksel hâlde değişiklikler gözlemlenebilir. Çökeltme, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve damıtma teknikleri, fiziksel arıtma kapsamında yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Verma vd. 2024).

Sedimentasyon ve filtrasyon gibi fiziksel yöntemler, düşük enerji tüketimi ve güvenilirlik açısından avantaj sağlarken, hassasiyet eksikliği ve uzun işlem süreleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Membran filtrasyon prosesleri (ters ozmoz, elektrodializ, nanofiltrasyon) ile çeşitli adsorpsiyon teknikleri, atık sudaki kirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu bağlamda, aktif karbon, yüksek özgül yüzey alanı ve üstün adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle iyonik ve iyonik olmayan boyalar için en etkili adsorban olarak öne çıkmaktadır. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti, tükendikten sonra rejenerasyon ihtiyacı ve rejenerasyon sonrası adsorpsiyon verimliliğinin azalması gibi sınırlamaları bulunmaktadır (Katwal vd. 2021).

2.2.2 Kimyasal su arıtma yöntemleri

Kimyasal su arıtma yöntemleri kapsamında, arıtımı hızlandırmak amacıyla farklı kimyasallar kullanılır ve bu süreçler flotasyon, filtrasyonla birleştirilmiş koagülasyon veya flokülasyon, çöktürme-flokülasyon, elektrokinetik koagülasyon, kimyasal oksidasyon, ışınlama, elektroflotasyon ve elektrokimyasal işlemleri kapsar. Bu teknikler, özellikle atık sudaki boya maddelerinin etkin bir şekilde giderilmesinde yaygın olarak uygulanmaktadır (Katwal vd. 2021).

Koagülasyon-flokülasyon ise genellikle organik maddelerin uzaklaştırılması için tercih edilen bir yöntemdir. Ancak, kullanılan koagülantların çözünür boya maddelerini giderme kapasitesi sınırlıdır. Yaygın olarak uygulanan koagülasyon-flokülasyon işlemi, çözünmeyen boyaların arıtımında başarılı sonuçlar verse de ortaya çıkan çamurun bertaraf maliyetleri ve artan düzenleyici kısıtlamalar nedeniyle ekonomik açıdan dezavantajlar taşımaktadır (Adeoye vd. 2024).

Atık su arıtımında kimyasal yöntemler, koagülasyon, flokülasyon, oksidasyon ve pH ayarlaması gibi işlemlerle kirleticilerin giderilmesi ve su kalitesinin iyileştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu yöntemler, etkili kirletici giderimi, esneklik ve hızlı sonuç verme avantajlarına sahip olmakla birlikte, kimyasal kalıntı bırakma riski, yüksek maliyetler, çevresel kaygılar ve uzman personel gereksinimi gibi dezavantajlar da içermektedir (Gahrouei vd. 2024, Bahrodin vd. 2021).

2.2.3 Biyolojik su arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma, doğadaki kendi kendini temizleme süreçlerini yapay veya kontrollü koşullarda yeniden üretmeyi amaçlar. Kendi kendini temizleme, su ortamının kirlenme sonrasında orijinal kalitesini yeniden kazanmasını sağlayan doğal süreçleri ifade eder. Biyolojik arıtma, oksijenin varlığına (aerobik) veya yokluğuna (anaerobik) göre farklı yöntemler içerir. En yaygın kullanılan biyolojik arıtma yöntemi olan aktif çamur prosesi, oksitlenebilir maddelerin yaklaşık %90'ının giderilmesini sağlar. Ancak tekstil

endüstrisinde kullanılan boya ve kimyasalların çoğu biyolojik olarak zor parçalanabilir ve aerobik arıtma süreçlerine direnç gösterir. Bu nedenle, tekstil atık sularının arıtımında, biyolojik arıtma sistemlerine bentonit veya toz aktif karbon gibi adsorbanların eklenmesi gereklidir. Bu uygulama, mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkileri azaltarak arıtma verimliliğini artırır. Ayrıca biyolojik arıtmayı takiben oksidatif kimyasal işlemler ve organik flokülantların kullanılması da yaygın bir uygulamadır. Ancak bu yöntemlerin maliyeti yüksektir; örneğin poliamid koagülantlar kilogram başına yaklaşık 2,5 € maliyet taşımaktadır (Allègre vd. 2006).

Biyolojik atıksu arıtma yöntemleri arasında aktif çamur, damlama filtreleri ve yapay sulak alanlar bulunur. Bu sistemlerde bakteriler ve diğer mikroorganizmalar, atık sudaki biyolojik olarak parçalanabilir organik maddeleri hücresel metabolizmaları yoluyla daha basit ve zararsız bileşiklere dönüştürür. Ancak biyolojik arıtmanın bazı dezavantajları vardır: İşlem süreleri uzun olabilir, mikrobiyal direnç gelişebilir, çevresel koşullara duyarlıdır ve sürekli hassas izleme gerektirir. Ayrıca, seyreltik atık su arıtımında verimi düşebilir ve askıda katı maddeleri etkin şekilde gideremeyebilir (Gahrouei vd. 2024).

Tekstil atık sularında yapılan araştırmalar, biyolojik yöntemlerin %60 ile %100 arasında renk giderme verimliliği sağladığını göstermektedir. Ancak gerçek atık sulardaki deterjanlar, ağır metaller ve diğer kimyasallar gibi inhibitörler bu verimliliği düşürmektedir. Enzimatik aktiviteler, gerçek atık su koşullarında inhibe olabileceğinden biyolojik arıtmanın her durumda etkili olması garanti edilemez. Bu sebeple biyolojik arıtmanın etkinliğini artırmak için elektrooksidasyon gibi fizikokimyasal yöntemlerle kombinasyon tercih edilmektedir. Bu birleşik yaklaşımlar, sinerjik etkilerle daha yüksek renk ve kirlilik giderimi sağlamakta, maliyetleri azaltmakta ve biyolojik arıtmanın sınırlamalarını aşmaktadır (Bahrodin vd. 2024).

Biyolojik arıtma ekonomik ve çevre dostu bir yöntemdir. Kolloidal ve çözünmüş katı maddeler, uygun çevre koşulları altında mikroorganizmalar tarafından katı maddelere dönüştürülür. Fungal dekolonizasyon, mikrobiyal bozunma ve biyoremediasyon, kirleticilerin ayrışması için yaygın biyolojik yöntemlerdir. Ancak biyolojik arıtma

sistemleri geniş arazi alanı gerektirebilir ve renk giderimi açısından her zaman tatmin edici sonuçlar vermeyebilir (Rishu Katwal vd. 2021).

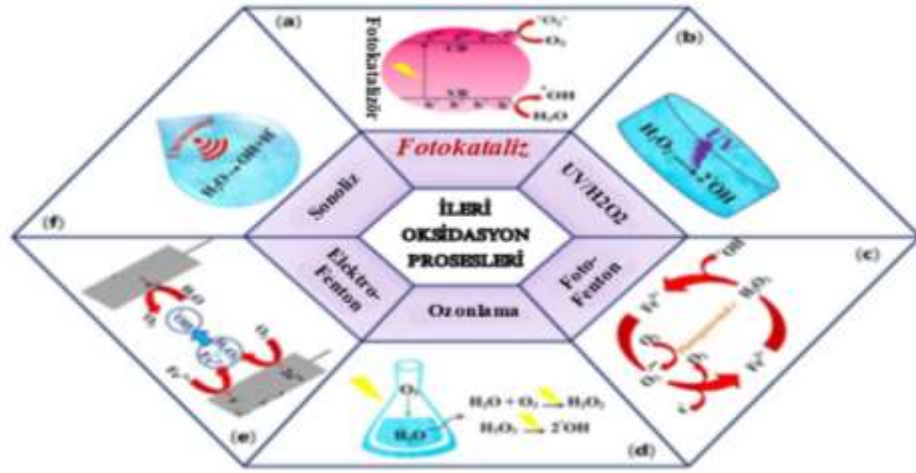
2.2.4 İleri arıtma yöntemleri

İleri oksidasyon prosesleri (AOP), ilk olarak 1980'li yıllarda içme suyu arıtımı amacıyla geliştirilmiş ve zamanla endüstriyel atıksuların arıtımında da önemli bir yer edinmiştir. Bu prosesler, yüksek reaktifliğe sahip hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) başta olmak üzere çeşitli reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimine dayanır. Söz konusu radikaller, güçlü oksidasyon kapasiteleri sayesinde organik ve inorganik kirleticileri daha zararsız, çözünür ya da toksik olmayan bileşiklere dönüştürür. Organik kirleticilerin sucul ortamlarda kalıcılığı ve çözünürlüğü, ekosistemler ve insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu kirleticilerin giderimi için fiziksel (adsorpsiyon, membran ayırma, flokülasyon, koagülasyon), kimyasal (özellikle ileri oksidasyon prosesleri AOP'ler) ve biyolojik (mikroorganizma temelli) geleneksel arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler arasında yer alan adsorpsiyon, farklı işlem koşulları altında hem organik hem de inorganik kirleticilerin giderilmesinde etkili olsa da tam giderimin sağlanamaması ve ikincil atık oluşumu gibi sınırlılıklara sahiptir. Bu özellikleri ile AOP'ler, geleneksel arıtma yöntemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda alternatif veya tamamlayıcı bir çözüm sunmaktadır (Jamil T. 2024, Sikiru vd. 2025).

AOP sistemlerinin temel avantajları arasında hızlı tepkime kinetikleri, daha küçük reaktör hacmi gereksinimi, düşük ikincil kirlilik üretimi ve geniş spektrumlu kirleticilere karşı etkinlik yer alır. Ozon oksidasyonu, Fenton ve Fenton-benzeri tepkimeler, fotoelektrokimyasal sistemler gibi AOP çeşitleri, süperoksit ($\bullet\text{O}_2^-$), sülfat ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ve hidroksil ($\bullet\text{OH}$) gibi radikal türleri aracılığıyla oksidasyon süreçlerini etkin şekilde gerçekleştirir. Bu prosesler, tarımsal kimyasallardan farmasötik atıklara, tekstil ve kâğıt endüstrisi atıklarından hastane atıklarına kadar pek çok alanda uygulama alanına sahiptir (Li vd. 2025).

AOP'ler Şekil 2.6'da yer alan görselde de görüldüğü gibi genel olarak altı temel yönetime ayrılır:

1. Elektro-Fenton Fotokataliz
2. Foto-Fenton Reaksiyonları
3. UV/H₂O₂ Prosesleri
4. Ozonlama
5. Sonoliz
6. Fotokataliz



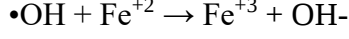
Şekil 2.6 İleri oksidasyon prosesleri (Abhisek vd. 2024)

Fenton Oksidasyonu : Fenton prosesi, 1894 yılında İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından keşfedilmiştir. Bu yöntemde, demir (II) tuzu ile hidrojen peroksit arasındaki tepkime sonucu hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikalleri üretilir. Fenton oksidasyonu, ileri oksidasyon süreçleri arasında; düşük maliyeti, reaktiflerinin nispeten toksik olmaması ve uygulama teknolojisinin basitliği gibi avantajları nedeniyle oldukça tercih edilen bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Wang, 2019).

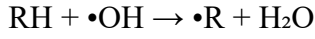
Fenton prosesi ile gerçekleştirilen arıtım, dört temel aşamadan oluşmaktadır:

1. pH ayarlanması
2. oksidasyon
3. pıhtılaştırma
4. çökeltme

Fenton proseslerinde, hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikalleri, demir(II) iyonlarının (Fe^{2+}) hidrojen peroksit (H_2O_2) ile katalitik tepkimesi sonucunda üretilmektedir (Birgöl vd. 2007).



Bu tepkimeler sırasında Fe^{2+} iyonları, katalitik döngü içerisinde yeniden oluşur. Sistemde H_2O_2 bulunduğu sürece, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasında sürekli bir redoks döngüsü devam eder. Oluşan yüksek reaktiviteye sahip $\bullet\text{OH}$ radikalleri, organik kirleticilerle tepkimeye girerek bu bileşikler karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) gibi zararsız son ürünlere kadar mineralize eder:



Oluşan organik radikal türleri ($\bullet\text{R}$), sistemde üç farklı tepkime yoluyla dönüşüme uğrayabilir:

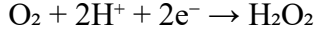
- **Oksidasyon:** $\bullet\text{R} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{ürün}$
- **Dimerizasyon:** $\bullet\text{R} + \bullet\text{R} \rightarrow \text{R-R}$
- **İndirgeme:** $\bullet\text{R} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{RH}$

Bu tepkimeler sonucunda, hem organik kirleticilerin giderimi sağlanmakta hem de demir iyonları arasında denge korunarak süreç sürdürülebilir hale gelmektedir.

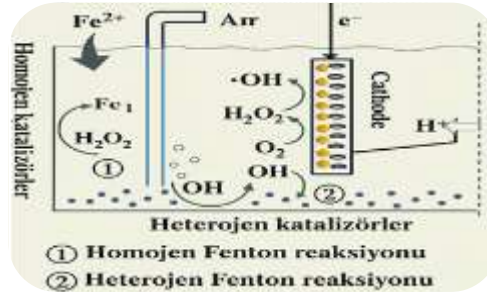
Elektro-Fenton Prosesleri : Elektrokimyasal prosesler, iki temel oksidasyon mekanizmasına sahiptir: doğrudan (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyon. Direkt oksidasyon, kirleticilerin elektrot yüzeyinde gerçekleşen doğrudan elektron transferiyle giderilmesini ifade ederken; indirekt oksidasyon, elektrokimyasal süreçler sırasında üretilen güçlü oksidantların aracılığıyla kirleticilerin oksidasyonunu içerir (Ou vd. 2025).

Elektro-Fenton yöntemi, bu kapsamda etkili bir ileri oksidasyon teknolojisi olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemde katotta moleküler oksijenin indirgenmesiyle hidrojen peroksit (H_2O_2) üretilir (Şekil 2.7). Sisteme Fe^{2+} iyonlarının ilavesiyle, klasik Fenton tepkimeleri

başlatılır ve yüksek reaktifliğe sahip hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikalleri oluşarak organik kirleticilerin parçalanması sağlanır (Hassan vd. 2019)



Elektro-Fenton yöntemi, diğer geleneksel kimyasal oksidasyon yöntemlerine kıyasla, hidroksil radikallerinin üretiminin daha kontrollü ve sürdürülebilir bir şekilde gerçekleşmesi açısından önemli avantajlar sunmaktadır (Yin vd. 2024).



Şekil 2.7 Elektro-Fenton mekanizması (Zhang vd. 2025)

Foto-Fenton Prosesi : Fe^{+2} , H_2O_2 ve UV ışınının bir araya gelerek oluşturduğu fenton prosesleri fotofenton proses olarak adlandırılmaktadır. Foto-Fenton prosesi, klasik Fenton prosesine kıyasla daha fazla hidroksil radikali üretir. Bu durum, organik kirleticilerin bozunma hızını artırmakta ve mineralizasyon verimini yükseltmektedir (Ahmed vd. 2022).

Fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.

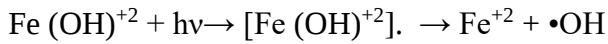


Foto-Fenton prosesi, klasik Fenton prosesinin bir türevidir ve Fe^{2+} iyonları, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ultraviyole (UV) ışınlarının bir araya gelmesiyle gerçekleştirilir. Bu proses, UV ışığının yardımıyla daha fazla hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) üretimi sağladığından,

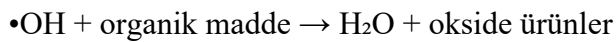
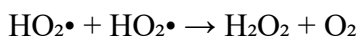
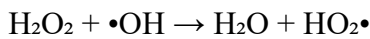
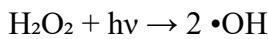
klasik Fenton prosesine kıyasla organik kirleticilerin bozunma hızını ve mineralizasyon verimini önemli ölçüde artırmaktadır (Ahmed vd. 2022).

Foto-Fenton prosesinin temel avantajlarından biri, fotokimyasal tepkimeler aracılığıyla Fe^{3+} iyonlarının tekrar Fe^{2+} iyonlarına indirgenebilmesidir. Bu sayede, sistemde daha az miktarda $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonuna ihtiyaç duyulur ve demir iyonlarının döngüsü daha verimli bir şekilde sağlanır:

Bu tepkime, UV ışığı etkisiyle $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ kompleksinin uyarılması ve ardından Fe^{2+} iyonu ile hidroksil radikali üretimiyle sonuçlanır. Böylece, sistemde sürekli olarak reaktif türlerin üretimi sağlanarak kirleticilerin etkin bir şekilde giderimi gerçekleştirilir. Geleneksel karanlık Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi geleneksel Fenton prosesine kıyasla yaklaşık 40 kat daha hızlı olup, foto-Fenton prosesi $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve UV/TiO_2 gibi Fenton benzeri sistemlere göre daha yüksek kinetik performans sergilemektedir.

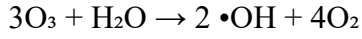
UV / H_2O_2 Oksidasyonu: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ oksidasyon prosesi, fotokimyasal ileri oksidasyon teknolojileri arasında yer almakta olup, iki temel bileşene dayanmaktadır: uygun dalga boyunda ışık kaynağı (genellikle UV) ve bu ışıkla etkileşerek reaktif radikal türleri oluşturabilen bir oksidant (örneğin H_2O_2). Fotokimyasal tepkimeler genel olarak 100–1000 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Daramola vd. 2025).

UV ışınları altında, hidrojen peroksitin fotolizi sonucu iki adet hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) üretilmektedir. Bu yüksek reaktivliğe sahip radikaller, ortamda bulunan organik kirleticilerle tepkimeye girerek oksidasyon yoluyla bu bileşikleri parçalar. Aynı zamanda, sistemde H_2O_2 ile radikaller arasında çeşitli ara tepkimeler de gerçekleşebilir:



Bu süreçte hem radikal üretimi hem de kirleticilerin oksidatif bozunması etkin bir şekilde sağlanır. UV/H₂O₂ prosesi, özellikle toksik ve biyolojik olarak parçalanması zor organik kirleticilerin giderilmesinde etkili bir yöntemdir. Ancak, sistemin çalışabilmesi için gerekli olan UV lambalarının yüksek enerji tüketimi nedeniyle, prosesin işletme maliyeti diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek olabilmektedir (Zhou vd. 2002).

Ozonlama : Ozonlama, güçlü bir ileri oksidasyon prosesi olup, özellikle yüksek pH koşullarında hidroksil (•OH) radikallerinin oluşumu ile etkin bir oksidatif ortam sağlar. Ozon (O₃), özellikle bazik ortamlarda (pH>11) hidroksit iyonları (OH⁻) ile reaksiyona girerek serbest hidroksil radikalleri üretir. Bu süreç, aşağıdaki gibi kompleks bir zincir reaksiyon mekanizması ile ifade edilir:

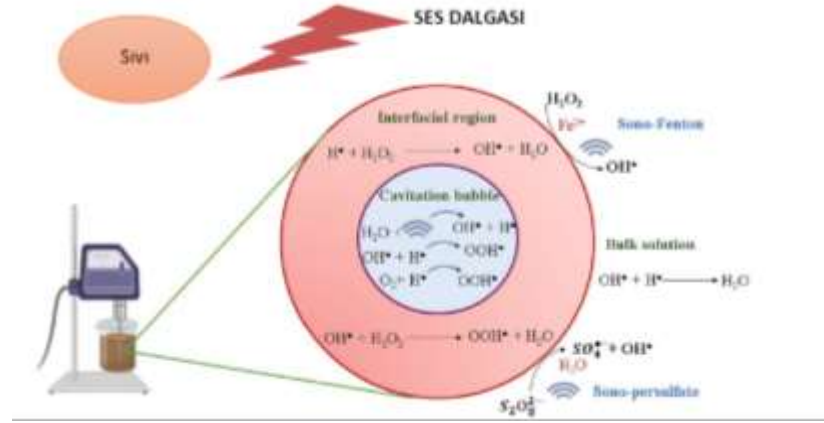


Oluşan •OH radikalleri, ortamda bulunan organik ve inorganik kirleticilerle hızlı ve etkin bir şekilde biçimde tepkimeye girerek bu maddelerin parçalanmasını sağlar. Nötral pH seviyelerinde ise hem doğrudan ozon molekülleri hem de oluşan hidroksil radikalleri, kirleticilerle eş zamanlı olarak tepkimeye girerek çok yönlü bir oksidasyon süreci oluşturur.

Ozonlama prosesinde pH değeri önemli bir parametre olup, yüksek pH koşullarında hidroksil radikali oluşumu hızlandığı için kirleticilerin mineralizasyon verimi de artmaktadır (Jia vd. 2025).

Sonoliz Prosesleri : Ultrases ışıınımı uygulandığında, sıvı ortamda kavitasyon adı verilen fiziksel bir olgu meydana gelir. Bu süreçte oluşan ani kabarcık patlamaları, lokal olarak yüksek sıcaklık ve basınç koşullarının ortaya çıkmasına neden olur. Bu ekstrem koşullar altında su molekülleri parçalanarak yüksek reaktivlikte hidroksil radikalleri (•OH) üretilir. Söz konusu radikaller, ortamda bulunan organik kirleticilerin etkin bir şekilde oksidatif olarak giderilmesini sağlar (Şekil 2.8).

Ultrases teknolojisi, çevresel uygulamalarda etkinliği ve uygulanabilirliği açısından avantajlı bir yöntemdir. Ancak, ultrases ışıını tek başına kullanıldığında genellikle sınırlı etkinlik göstermektedir; bu nedenle çoğunlukla adsorpsiyon, Fenton prosesi, enzimatik tepkimeler gibi diğer arıtım yöntemleriyle kombine edilerek kullanılmaktadır (Camargo-Perea vd. 2020).



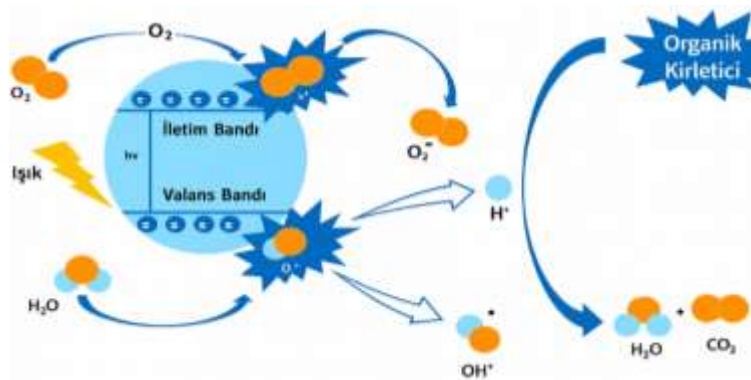
Şekil 2.8 Sonoliz mekanizması

Fotokatalik Prosesler : Fotokataliz, metal oksitler, yarı iletkenler ve bazı organik bileşikler gibi malzemelerin, ışık enerjisi etkisiyle kimyasal tepkimeleri başlatma veya hızlandırma yeteneği gösterdiği bir olgudur. Temelde, "bir maddenin varlığında ultraviyole (UV), görünür veya kızılötesi ışınların etkisiyle kimyasal tepkime hızında ya da başlangıcında meydana gelen değişiklik" olarak tanımlanır. Fotokatalizörler bu süreçte tepkimeye doğrudan katılmadan, tepkime hızını artıran katalizörlerdir. Işık burada yalnızca enerji kaynağı değil, aynı zamanda tepkimenin gerçekleşmesini sağlayan bir reaktan gibi davranır (Han vd. 2025).

Fotokataliz kavramı ilk olarak 1874 yılında Verne tarafından yapay fotosentez fikri kapsamında ortaya atılmış olsa da bu düşüncenin laboratuvar ortamında uygulanabilir hale gelmesi bir asırdan uzun bir süre almıştır. 1968 yılında Boddy'nin TiO₂ kullanarak ışık altında oksijen üretimi gerçekleştirmesi ve 1969'da Müller'in ZnO ile izopropanol bozunumu üzerine çalışması, bu alandaki ilk deneysel uygulamalar olarak kabul edilir. Bu gelişmeleri takiben, 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından geliştirilen TiO₂-Pt elektrot içeren fotoelektrokimyasal su ayrıştırma sistemi, fotokatalizin hem su arıtımı

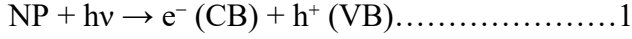
hem de enerji üretimi gibi alanlarda kullanılmasına yönelik önemli bir dönüm noktası olmuştur. 1970'li yıllardan itibaren ZnO, NiO, WO₃, CdS, ZnS ve SrTiO₃ gibi çeşitli metal oksit ve sülfidler üzerinde yapılan araştırmalar, bu malzemelerin organik kirleticilerin bozunmasındaki etkinliklerini ortaya koymuştur. 1994–2000 yılları arasında, yarı iletkenlerin bant yapısı teorisindeki ilerlemeler ve gelişmiş karakterizasyon tekniklerinin kullanımı, fotokatalitik süreçlerin temel mekanizmasının daha ayrıntılı olarak açıklanmasına olanak sağlamıştır. 2000'li yıllarla birlikte nanoteknolojideki gelişmeler, fotokatalitik materyallerin özgül yüzey alanlarını artırmış, yük taşıma ve ayrılma kapasitelerini iyileştirmiştir. 2011–2020 döneminde biyouyumlu nanomalzemelere ilgi artarken, 2020 sonrasında görünür ışık altında etkinlik gösteren siyah TiO₂ ve plazmonik nanoparçacıklar gibi yeni nesil fotokatalizörlerin geliştirilmesiyle verimliliğin artırılması hedeflenmiştir (Sikiru vd. 2025, Liu vd. 2025).

Geliştirilen fotokatalitik oksidasyon süreçleri, çevre dostu ve etkili bir arıtım yöntemi olarak ön plana çıkmaktadır. Organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması, genellikle yarı iletken özellik gösteren fotokatalizörlerin (örneğin TiO₂, ZnO) yoğun ışık kaynağı (güneş ışığı, UV) altında aktivasyonu ile gerçekleşmektedir. Fotokatalitik tepkimenin ilk adımı, foton enerjisinin fotokatalizör tarafından soğurulmasıyla başlar. Bu foton enerjisinin, yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden (E_g) büyük olması gereklidir. Yeterli enerjiye sahip fotonlar, değerlik bandındaki (VB) elektronları uyararak iletkenlik bandına (CB) taşır ve böylece bir elektron-delik çifti (e^-/h^+) oluşur. Bu süreç, Şekil 2.9'da şematik olarak gösterilmiştir (Du vd. 2025).

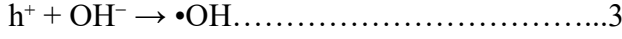


Şekil 2.9 Fotokatalitik mekanizması

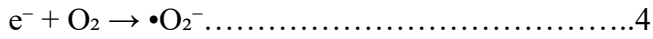
Elektron ve delik çiftlerinin oluşumu aşağıdaki tepkimeyle ifade edilir:



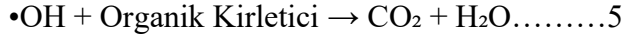
Oluşan pozitif delikler, su molekülleri (H₂O) veya yüzeydeki hidroksit iyonları (OH⁻) ile tepkimeye girerek hidroksil radikalleri (•OH) üretir. Bu radikaller, kirleticilerin mineralizasyonunda başlıca oksitleyici tür olarak görev yapar:



Ayrıca, CB'deki uyarılmış elektronlar, ortamda bulunan çözünmüş oksijen (O₂) ile tepkimeye girerek süperoksit radikali (•O₂⁻) oluşturur:



Süperoksit radikali, sırasıyla hidroperoksil radikali (•HO₂) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) gibi ara ürünlere dönüşerek oksidasyon döngüsünü destekler. Nihai olarak, fotokatalitik tepkimenin son aşamasında hidroksil radikalleri, organik bileşikler karbondioksit (CO₂) ve suya (H₂O) kadar parçalayabilmektedir:



Bu tepkimeler sırasında, elektron-delik çiftlerinin yeniden birleşmesinin önlenmesi verimlilik açısından kritik öneme sahiptir. Oksijen gibi elektron alıcılarının varlığı, bu yeniden birleşmeyi engelleyerek fotokatalitik performansı artırmaktadır. Yarı iletken bazlı fotokatalizörlerin etkinliği, kullanılan ışığın dalga boyuna ve fotokatalizörün bant aralığına doğrudan bağlıdır. Bu nedenle, özellikle TiO₂ gibi fotokatalizörler UV ışığı altında yüksek verimle çalışsa da görünür ışıktaki düşük performans göstermektedirler. Bu sınırlamaları aşmak için düşük bant aralığına sahip, görünür ışık absorpsiyonu artırılmış, yeniden birleşme oranı düşük yeni nesil fotokatalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Sonuç olarak, fotokatalitik oksidasyon, yüksek bozunma verimi, düşük toksisite, yeniden kullanılabilirlik, düşük işletme maliyeti ve güneş ışığı gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı gibi avantajları nedeniyle atık su arıtımında sürdürülebilir bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Fotokatalizörlerin yapısal ve elektronik özelliklerinin optimize edilmesi, bu yöntemin yaygın endüstriyel uygulamaları için temel bir gerekliliktir (Shefa vd. 2025, Ali vd. 2025).

Fotokataliz, kullanılan katalizörün tepkime fazına göre homojen ve heterojen sistemler olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir:

Homojen fotokataliz sistemlerinde, reaktanlar ve fotokatalizör aynı fazda genellikle sıvı fazda bulunur. Bu tür sistemlere en yaygın örnekler arasında ozonlama ve foto-Fenton tepkimeleri ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$ sistemleri) yer almaktadır. Tepkime mekanizmasında temel oksidatif ajan olarak hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) görev alır. Bu tür radikaller, organik kirleticilerin verimli ve hızlı bir şekilde mineralizasyonunu sağlar. Ancak homojen fotokataliz bazı önemli sınırlamalara sahiptir. Kullanılan katalizörler genellikle yalnızca belirli pH ve sıcaklık gibi ılımlı koşullarda kararlılığını sürdürebilir, bu da uygulama alanlarını kısıtlar. Ayrıca, katalizörler ve oluşan ürünlerle aynı fazda bulunduğundan, tepkime sonrasında katalizörün ayrılması ve geri kazanılması oldukça zor ve maliyetlidir. Pek çok durumda katalizörün geri kazanımı mümkün olamamakta ve bu durum hem ekonomik hem de çevresel açıdan olumsuzluk yaratmaktadır (Divya vd. 2025, Wang vd. 2022).

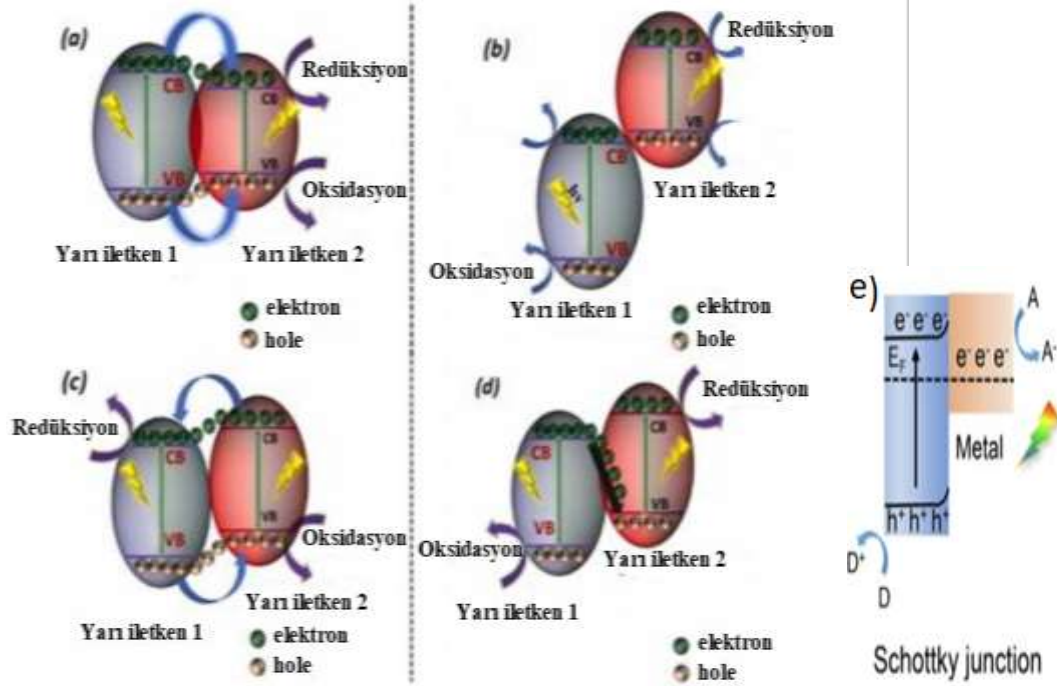
Heterojen fotokataliz sistemlerinde ise reaktanlar, ürünler ve fotokatalizör farklı fazlarda yer alır. Genellikle, fotokatalizör katı fazda bulunurken reaktanlar sıvı veya gaz fazdadır. Bu yapı sayesinde, tepkime sonrasında katalizörün ayrılması ve tekrar kullanımı kolaylaşır. Bu yönüyle heterojen sistemler, uygulamaya daha elverişli ve sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır. Heterojen fotokatalizde en yaygın kullanılan malzemeler, geçiş metal oksitleri ve yarı iletken bileşiklerdir. Yarı iletken bir fotokatalizör, bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili bir foton soğurduğunda, değerlik bandındaki (VB) elektron uyarılarak iletkenlik bandına (CB) geçer. Bu süreç sonucunda değerlik bandında bir delik (h^+) ve iletkenlik bandında bir elektron (e^-) oluşur. İletkenlik bandındaki elektron, güçlü bir indirgeme ajanı, değerlik bandındaki delik ise güçlü bir oksitleyici ajan olarak davranır. Bu çiftin oluşturduğu redoks potansiyeli, çevredeki kirleticilerin oksidatif/mineralizasyon yoluyla bozunmasını sağlar. Bu yönüyle heterojen fotokataliz, özellikle çevre teknolojileri ve atık su arıtımı gibi alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptir (Katwal vd. 2021, Liu vd. 2025).

Geleneksel "heterojunction" fotokatalizörler, yarı iletkenlerin bant hizalanmalarına bağlı olarak Tip I, Tip II ve Tip III olmak üzere üç ana sınıfa ayrılır. Tip I heterojunction yapılarında, bir yarı iletkenin iletkenlik bandı (CB) ve değerlik bandı (VB), tamamen diğer yarı iletkenin bant aralığı içinde kalır. Bu bant yapısı, foto-uyarılmış elektron ve deliklerin aynı yarı iletkende birikmesine yol açarak yük taşıyıcılarının ayrımını sınırlar ve fotokatalitik verimliliği azaltır. Ayrıca, redoks tepkimeleri daha düşük redoks potansiyeline sahip yarı iletkende gerçekleştiğinden sistemin genel redoks kapasitesi düşer.

Tip II "heterojunction" yapılar, yarı iletkenler arasında kademeli bant hizalanması ile karakterizedir. Fotoindüklenen elektronlar bir yarı iletkenin iletkenlik bandına, delikler diğer yarı iletkenin değerlik bandına göç ederek etkin yük ayrımı sağlar. Bu yapı, yeniden birleşme oranını düşürüp fotokatalitik aktiviteyi artırır. Tipik örnekler, p-n tipi "heterojunction" yapılarıdır, bunlar iç elektrik alan sayesinde yük taşıyıcı ayrımını destekler. Ancak, Tip II yapılar yük taşıyıcılarının enerji seviyelerinin düşüklüğü nedeniyle sınırlı redoks potansiyeline sahiptir; bu da tepkimelerin etkinliğini kısıtlar (Şekil 2.10) (Kumar vd. 2025).

Tip III "heterojunction" yapılarında, ise iki yarı iletkenin bant aralıkları birbirini örtmez; bu bant uyumsuzluğu, elektron ve deliklerin etkin ayrım ve transferini engeller. Bu durum, fotokatalitik etkinliği sınırlandırır.

Bu sınırlamaları aşmak için geliştirilen "Z-scheme heterojunction" yapıları, yüksek redoks potansiyelini koruma yeteneğiyle dikkat çeker. "Z-scheme" mekanizmasında, bir yarı iletkenin iletkenlik bandındaki foto-uyarılmış elektronlar, diğer yarı iletkenin değerlik bandındaki deliklerle rekombine olur; sonuçta sadece güçlü indirgeme (daha negatif potansiyel) ve güçlü oksidasyon (daha pozitif potansiyel) yeteneğine sahip yük taşıyıcılar sistemde kalır. Bu strateji, yüksek redoks potansiyelinin korunmasını sağlarken, yük ayrımı ve rekombinasyon süreçleri arasında optimal dengeyi kurarak üstün fotokatalitik performans sunar (Tan vd. 2025).



Şekil 2.10 Farklı heterojunction fotokatalizör tiplerinin şematik gösterimi: (a)Tip-I (açıklık), (b) Tip-III (kırık boşluk), (c) Tip II tipi heterojunction, (d) "Z-scheme heterojunction" fotokatalizörü, (e) "Schottky junction" (Kumar vd. 2025)

Metal/yarı iletken "heterojunction" fotokatalizörler, Schottky bariyeri etkisi sayesinde elektronların metal yardımcı katalizöre göçünü hızlandırarak rekombinasyonu minimize eder ve yük taşıyıcı ayrımını etkin şekilde destekler. Uygun metal katalizörler ayrıca oksijen adsorpsiyonunu artırarak hidrojen peroksit (H_2O_2) üretiminde yüksek verimlilik sağlar. Tepkime ortamında alkol gibi bir elektron vericisinin bulunup bulunmadığı net bir şekilde belirtilmelidir; çünkü elektron vericisi varlığında oksijenin H_2O_2 'ye indirgenmesi ön plandadır, yoksa su oksidasyonu gerçekleşerek yapay fotosentez süreci gündeme gelir. Ayrıca, OH^- iyonlarının OH radikallerine oksidasyonu gibi alternatif mekanizmalar da literatürde yer almaktadır. Yapılan çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen çok bileşenli rGO-Ag-Cu₂O nanokompozitinin metilen mavisi gideriminin Şekil 2.10 (c)'de belirtilen "Tip II heterojunction" mekanizması üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir.

İleri Oksidasyon Prosesleri Avantaj-Dezavantajları : AOP'lerin etkinliği bazı teknik sınırlamalarla karşı karşıyadır. Bunlar arasında düşük aktivasyon verimliliği, kısa yarı ömürlü reaktif türlerin düşük kullanım oranı ve geleneksel katalizörlerin sınırlı ışık soğurma kapasitesi gibi faktörler yer alır. Bu zorlukların aşılmasında katalizör teknolojilerindeki gelişmeler kritik rol oynamaktadır. Metal oksitler, karbon temelli yapılar ve nanoyapılar gibi farklı katalizörler hem ROS üretimini destekleyerek hem de aktivasyon enerjisini düşürerek bu süreçleri daha etkili hale getirebilir (Sikiru vd. 2025).

Günümüzde AOP sistemlerinin önemi, yalnızca arıtma performanslarıyla değil, aynı zamanda yeniden kullanım ve toksikolojik güvenlik açısından da artmaktadır. Arıtılmış atıksuların tekrar kullanımında, arıtma sonrası ortaya çıkan yan ürünlerin toksik etkileri kritik öneme sahiptir. Literatürde, bazı yan ürünlerin ng/L seviyelerinde bile kronik toksisiteye neden olabildiği bildirilmiştir. Özellikle tekstil atıksularının kapalı devre sistemlerde yeniden kullanımı esnasında biriken yan ürünlerin toksisite potansiyeli, kombine arıtma proseslerinin toksikolojik açıdan daha fazla araştırılması gerektiğini ortaya koymaktadır (Bahrodin vd. 2021). Mevcut çalışmalar büyük ölçüde tekil kirleticilerin giderimine odaklanmış olsa da doğal su kaynaklarında farmasötikler, pestisitler ve kişisel bakım ürünleri gibi birden fazla kirleticinin birlikte bulunması, hibrit AOP sistemlerinin bu kompleks karışımlar üzerindeki etkinliğinin araştırılmasını gerekli kılmaktadır. AOP sistemlerinin çok bileşenli kirletici karışımlarında göstereceği performans ve eş zamanlı toksisite azaltımı, bu teknolojilerin gelecekteki uygulamalarında belirleyici olacaktır.

AOP'lerin sağladığı başlıca avantajlar şu şekilde özetlenebilir:

Yüksek oksidasyon kapasitesi: Hidroksil radikalleri, organik kirleticilerle hızlı ve etkili tepkimeler oluşturarak yüksek giderim verimi sağlar.

- **Tam mineralizasyona dönüşüm:** Organik maddeler, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere parçalanabilir.
- **Düşük çamur üretimi:** Klasik yöntemlerin aksine çamur oluşumu minimum düzeydedir.
- **Kısa tepkime süresi:** Hızlı tepkimeler, işlem süresini kısaltarak verimliliği artırır.

- Alan tasarrufu: Kompakt reaktör sistemleri sayesinde tesis alanı gereksinimi azalır.
- Yüksek kaliteli geri kazanılmış su: Arıtılan su, endüstriyel yeniden kullanım için uygun hale getirilebilir (Oyetade vd. 2025).

Bununla birlikte, başlangıç maliyetlerinin yüksek olması, sistem optimizasyonunun karmaşıklığı ve bazı durumlarda yan ürün oluşumu gibi sınırlamalar göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak uzun vadeli işletme avantajları, su tasarrufu ve çevresel sürdürülebilirlik hedefleri doğrultusunda AOP sistemleri, endüstriyel atıksu yönetimi için stratejik bir çözüm sunmaktadır (Kılıç vd. 2008).

2.3 Su Arıtımında Nanomalzemeler

Nanopartiküller (NP'ler), son yıllarda atıksu arıtım teknolojilerinde dikkat çeken yenilikçi bileşenlerden biri haline gelmiştir. Genellikle 100 nanometreden daha küçük boyutlara sahip olan bu parçacıklar, yüksek yüzey alanı, kimyasal reaktivite ve özgün morfolojik özellikleri sayesinde kirleticilerle doğrudan moleküler düzeyde etkileşime girerek etkili bir arıtım sunmaktadır. Bu özellikleri NP'leri hem endüstriyel hem de belediye atıksularında karşılaşılan kompleks kirleticilerin giderimi için cazip bir seçenek haline getirmiştir (Singh vd. 2022).

Nanopartiküller, klasik arıtma yöntemlerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Öncelikle, hedef kirleticilere özgü yüksek seçicilikleri sayesinde belirli bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılmasını mümkün kılarken, geniş yüzey alanları sayesinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunarlar. Küçük boyutları ve yüksek hareketlilikleri, sulu çözeltilerde kirleticilerle hızlı ve etkili bir etkileşim sağlayarak arıtım sürecinin verimliliğini artırır (Cay-Durgun vd. 2017).

Ayrıca, NP'lerin kontrollü poroziteye ve iyi tanımlanmış morfolojilere sahip olması, onları yüksek performanslı adsorban malzemeler haline getirmektedir. Bu bağlamda, çeşitli nanoyapılar –örneğin metal oksit nanoparçacıkları, karbon nanotüpler ve manyetik nanopartiküller– ileri oksidasyon prosesleriyle entegre şekilde kullanılarak hem

fizikokimyasal hem de katalitik arıtım performansının iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu kapsamda, aktif karbon (AC), zeolitler, mezogözenekli metal oksitler, metal-organik çerçeveler (MOF'lar) ve polimerler gibi nanomalzemeler, havadan, sudan ve topraktan kaynaklanan tehlikeli kirleticilerin etkin gideriminde önemli başarılar sağlamaktadır. Nanomalzemelerin sunduğu yüksek performans, atıksu arıtım süreçlerinde geleneksel yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda alternatif ve tamamlayıcı çözümler geliştirilmesine imkân tanımaktadır (Saleh, 2024).

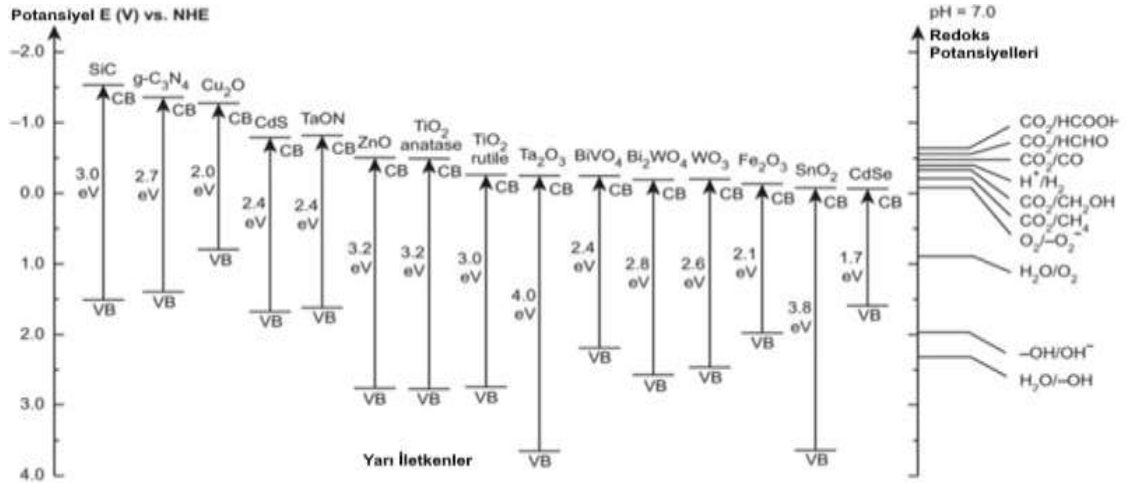
Teknolojik ilerlemeler sayesinde, nanoparçacıkların yüzey özellikleri fonksiyonelleştirilerek, özgül kirleticilere karşı daha yüksek seçicilik elde edilmesi mümkündür. Bu sayede, su ve atıksu arıtımında sürdürülebilir, yüksek verimli ve maliyet etkin çözümler geliştirilmesi yönünde önemli bir potansiyel ortaya çıkmaktadır.

Nanomalzemeler Çizelge 2.1'de belirtildiği gibi sınıflandırılırken su arıtımında yaygın olarak kullanılanlar metal oksitler, karbon bazlı nanomalzemeler, zeolitler ve diğerleridir.

Çizelge 2.1 Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması (Zakir vd. 2025)

Ana Kategori	Alt Kategori	Örnekler
1. Karbon Bazlı Nanoyapılar	Fullerenler Karbon Nanotüpler Grafen	C_{60} , C_{70} Tek duvarlı (Single-walled), Çok duvarlı (Multi-walled)
2. Nanoparçacıklar	Metal Oksitler	ZnO , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , CeO_2
	Oksiasitler	$BiPO_4$, Ag_3PO_4
	Metal Metal	Pt/Pd, Au/Pt, Au/Ag
	Metal Metal Oksit	Ag/ TiO_2 , Ag/ ZnO , Cu/ TiO_2 , Ni/ Nb_2O_5 , Cu/ ZnO
	Metal Oksiasit	Ag/ $BiVO_4$, Pt/ Bi_2WO_6
	Oksiasit Oksiasit	BiOI/ $BiPO_4$, $BiSiO_2$ / Bi_2MoO_6 , $BiPO_4$ / Ag_3PO_4 , Ag_3PO_4 / Bi_2WO_6
	Metal Oksit Metal Oksit	TiO_2 / ZnO , CuO/ ZnO , CuO/ TiO_2 , Fe_2O_3 / TiO_2
3. Nanokompozitler	Nano Ölçekli Destekler	C_3N_4 , Polimerler

Metal oksit nanoyapıları, su arıtımındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda önemli ilgi görmüştür. Bu malzemeler, adsorpsiyon, fotokataliz, filtrasyon ve kimyasal tepkime dahil olmak üzere çeşitli su arıtma işlemleri için uygun olmalarını sağlayan benzersiz özelliklere sahiptir. Şekil 2.11’de katalizör seçiminde önemli bir parametre olan bant aralıkları ayrıntılı olarak sunulmakta ve farklı metal oksitlerin bant aralıkları karşılaştırmalı biçimde verilmektedir. Bu karşılaştırma, bir katalizörün ışık soğurma kapasitesini ve fotokatalitik etkinliğini belirlemede temel bir kriter oluşturmaktadır. Titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), tungsten trioksit (WO_3), demir oksit (Fe_2O_3), magnezyum oksit (MgO) ve bakır oksitler (CuO_x) gibi çeşitli metal oksit nanomalzemeler bu özellikleri nedeniyle özellikle su ve atık su arıtımı uygulamalarında geniş kapsamda araştırılmıştır.



Şekil 2.11 Çeşitli metal oksit fotokatalizörlerin bant aralıkları (Parul Yadav vd. 2025)

Au, Ag, Pt ve Pd gibi bazı geçiş metalleri soy metaller olarak adlandırılır. Küçük atom boyutları nedeniyle genellikle yüksek iyonlaşma enerjisine ve düşük oksidasyon potansiyeline sahiptirler. Ancak iyonlaşma enerjileri ve oksidasyon potansiyelleri nanometre ölçeğinde önemli ölçüde değişmiş ve soy metallerle çok sayıda yeni tepkimeyi mümkün kılmıştır. Soy metal NP'leri genellikle uygun metal tuzlarının indirgenmesi ve nanokristallerin çekirdeklenmesi ve gelişiminin bir dengeleyici madde kullanılarak kontrol edilmesiyle üretilir. Soy metal NP'lerinin kararlılığını artırmak için sıklıkla yüzey aktif maddeler ve polimerler kullanılır (Liu vd. 2025).

Nanomalzemeler, özelliklerinin hedeflenen uygulamalara uygun olarak kontrol edilmesine olanak tanıyan çeşitli sentez yöntemleriyle hazırlanır. Bu yöntemler genel olarak iki ana gruba ayrılır: yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlar. Yukarıdan aşağıya yöntemlerde, büyük malzeme parçaları fiziksel veya mekanik yollarla küçültülerek nanoyapılar elde edilir; lazer ablasyon, püskürtme, aşındırma, mekanik öğütme ve elektro-patlama gibi teknikler bu gruba dahildir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar ise atom ve moleküllerin kontrollü bir şekilde birleşmesiyle nanoyapıların oluşumunu sağlar. Islak kimyasal yöntemler, sol-jel, hidrotermal ve solvotermal işlemler, kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma ark oluşturma ve moleküler ışın epitaksi gibi teknikler bu kapsamdadır. Bu sentez stratejileri sayesinde nanomalzemelerin yüzey alanı, manyetizma, kuantum etkileri, termal ve elektriksel iletkenlik gibi fizikokimyasal özellikleri hassas bir şekilde ayarlanabilmekte, böylece enerji, su ve çevre uygulamalarında verimli kullanımları mümkün olmaktadır (Srivastava vd. 2024).

Atıksu arıtımında nanomalzemeler, kirleticilerin giderilmesinde adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ağır metaller, boya maddeleri, farmasötikler ve diğer organik/inorganik kirleticilerin adsorpsiyonunda nanomalzemeler etkili sonuçlar vermektedir. Ayrıca, membran teknolojilerinin geliştirilmesi ve tasarımında nanomalzemelerin kullanımı, ayırım ve filtreleme kapasitesini artırmaktadır. Fotokatalitik özellikleriyle kirleticilerin fotodegradasyonunda ve mikrobiyal dekontaminasyonda da aktif rol oynamaktadırlar. Nanoadsorbanlar; aktif yüzey alanları, küçük boyutları ve yüksek gözeneklilikleri sayesinde, çeşitli kimyasal yapıya sahip kirleticilere karşı güçlü bağlanma kapasitesi gösterirler. Ayrıca, kimyasal olarak yeniden kullanılabilirlikleri sayesinde sürdürülebilir ve ekonomik bir kullanım olanağı sunarlar (Yadav vd. 2025).

Nanokompozit malzemeler, iki ve/veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve bileşenlerinden en az biri nanometre ölçeğinde olan kompozit yapılardır. Bu malzeme grubuna son yıllarda eklenen nanomembranlar, organik ve inorganik nanopartiküllerden (NP) oluşmakta ve membran benzeri yapıları sayesinde özellikle atık sudaki ağır metaller ile organik kirleticilerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni nesil nanokompozit malzemeler, geliştirilmiş hidrofilitate, kimyasal ve termal

kararlılık, gözeneklilik ve geçirgenlik gibi özellikleri ile toksin uzaklaştırmada yüksek verim sağlamaktadır.

Bununla birlikte, nanomalzemelerin su arıtımında kullanımında, işlem sonrasında geri dönüşüm veya bertaraf sürecinin dikkatle planlanması gerekmektedir. NP'ler, suya sızmadan birden fazla kez yeniden kullanılmalı; aksi takdirde sızma, ikincil kirlenme (nanoatık) sorununa yol açabilmektedir. Bu nedenle, sürdürülebilirlik açısından NP'lerin sudan ayrılması kritik bir adımdır. Filtrasyon, flokülasyon, manyetik ayırma, sulu dispersiyon teknikleri, CO₂ ile antisolvent yöntemi, santrifüjleme, sıvı buharlaştırma, koagülasyon, mikroemülsiyon, mikrobiyolojik işlem, yakma ve immobilizasyon gibi çeşitli yöntemler, nanomalzemelerin uzaklaştırılması veya geri dönüştürülmesinde kullanılmaktadır.

Nanoatıklar, kökenlerine göre beş sınıfta incelenmekte olup; ilaç, tekstil, ambalaj, sensör, elektronik, boya ve kozmetik gibi endüstrilerden kaynaklanan tasarlanmış nanopartiküller (ENP) su kirleticisine dönüşebilmektedir. ENP'lerin yaygınlığı nedeniyle tek bir bertaraf yöntemi tüm türler için yeterli değildir. Ayrıca, ENP'lerin genellikle üniversiteler veya şirketler tarafından dış hizmet alımı yoluyla bertaraf edilmesi, özel işlem gerektirmeleri sebebiyle risk taşımaktadır. Endüstriyel tesisler, atık su arıtma sistemleri ve laboratuvarlar, ENP birikimine neden olmakta; bu durum geri dönüşüm merkezleri, yakma tesisleri, çöplükler ve kanalizasyon sistemlerinde çevresel salınım riskini artırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yakma, bazı karbon bazlı ENP'leri ortadan kaldırılabile de ENP içeren malzemelerin geri dönüşümü; işçi sağlığı, çevresel etki ve ürün kirliliği açısından endişe yaratmaktadır. Ayrıca, atık su akışlarındaki nanoskopik kirleticilerin tespitine yönelik mevcut yöntemler yetersiz kalmaktadır.

Nanomalzemelerin boya giderimi, antibakteriyel etki, fotokataliz, ağır metal giderimi ve nanoatık yönetimi gibi alanlarda sunduğu potansiyel, su kirliliği ile mücadelede dikkat çekmektedir. Suyun kirlenmesine yol açmadan geri dönüştürülebilen nanomalzemeler geliştirilmesi, sürdürülebilir su arıtımı için kritik önemdedir. Bu bağlamda nanopartikül immobilizasyonu, manyetik flokülasyon ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi yöntemler umut verici geri dönüşüm teknikleri arasında yer almaktadır. Literatürde, Fe

ve C bazlı nanomalzemelerin metilen mavisi (MB) gibi boyalar ile Pb, Cd ve Ni gibi ağır metallerin gideriminde yaygın olarak kullanıldığı rapor edilmiştir. Ayrıca, makine öğrenmesi uygulamaları su arıtımında giderek daha fazla ilgi görmekte olup, bu teknolojilerin geliştirilmesi için ileri düzey araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Gelecek çalışmaların, farklı kirleticileri eş zamanlı olarak giderme kapasitesine sahip, düşük maliyetli ve verimli katalitik sistemlerin geliştirilmesine odaklanması önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, prosesler sırasında oluşan yan ve ara ürünlerin güvenliğinin belirlenmesine yönelik toksisite çalışmalarının yürütülmesi gerekmektedir. Gerçek su ortamlarının karmaşık yapısı, yüzey aktif maddeler ve pigmentler gibi çok çeşitli kimyasalların varlığı ile birleştiğinde, çoklu kirletici giderimine yönelik yenilikçi yaklaşımların geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Ayrıca, nanomalzeme üretim maliyetlerinin büyük ölçekli sistemler için uygulanabilirliği değerlendirilmelidir. Örneğin, orta ölçekli bir su arıtma tesisi yılda yaklaşık 18–36 milyar litre su işlemekte olup, akademik ve endüstriyel araştırmacılar bu bağlamda hem teknik hem de ekonomik fizibiliteyi dikkate alan çözümler geliştirmelidir (Nyabadza vd. 2024, Ben Tahar vd. Saravanan vd. 2022, Dutta vd. 2021, Eid vd. 2023).

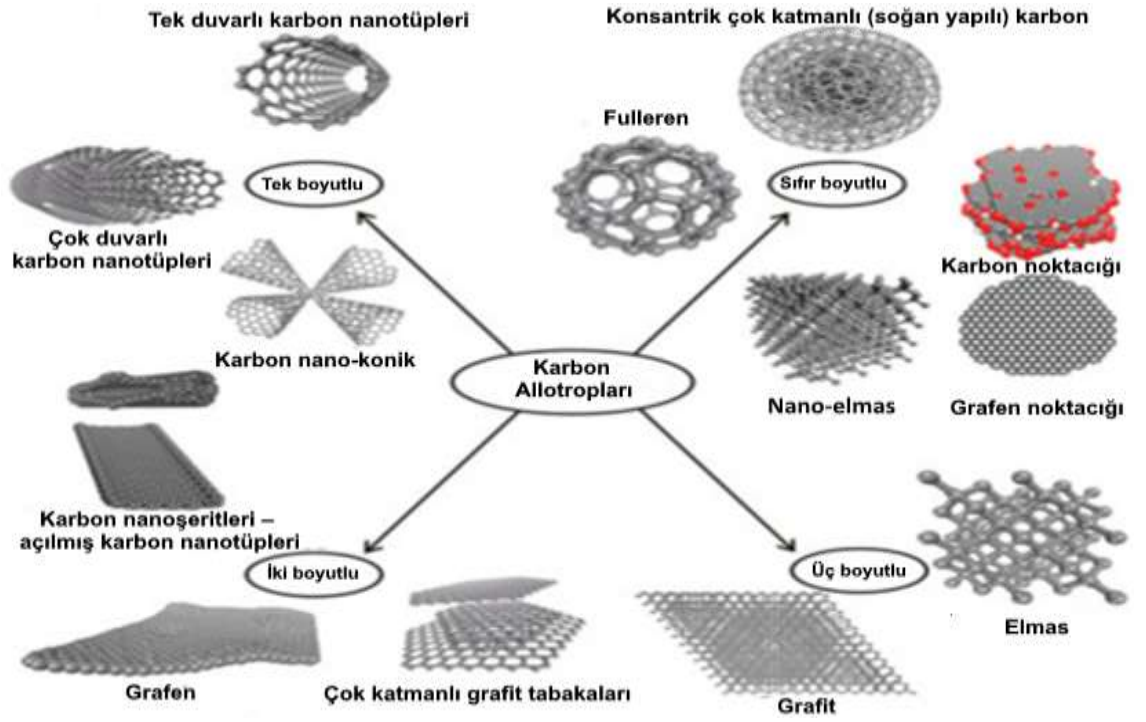
2.3.1 Karbon temelli nanomalzemeler

Nanoteknolojideki gelişmeler, yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir yüzey özelliklerine sahip malzemelerin su ve atıksu arıtımında kullanımını artırmıştır. Karbon bazlı nanomalzemeler, fonksiyonel yüzey grupları ve kimyasal kararlılıkları sayesinde kirleticilerle kolayca etkileşime girebilmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun daha verimli gerçekleşmesini sağlarken, fotokatalitik ve ileri oksidasyon proseslerinde destekleyici bir rol oynamalarını sağlar.

Nanopartiküller arasında karbon bazlı nanomalzemeler, yüksek bulunabilirlikleri, çevre dostu yapıları, boyut ve şekil bağımlı üstün özellikleri ile atıksu arıtımında nano-adsorbanlar olarak önemli bir yere sahiptir. Karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi malzemeler, yüksek yüzey alanı, kimyasal

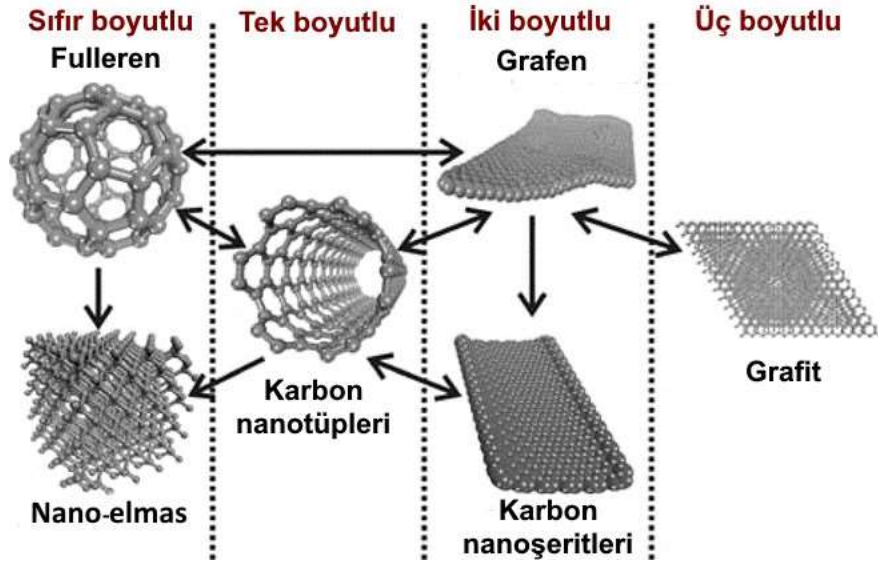
kararlılıkları ve düşük maliyetleri sayesinde su arıtım teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nanomalzemelerin minimum çevresel ve kimyasal etkisi, sürdürülebilir arıtım çözümlerinin geliştirilmesinde önemli avantajlar sunar (Laxmi vd. 2024).

Karbon bazlı nanomalzemeler, ilaç salımı, biyomedikal uygulamalar ve su arıtımı gibi çeşitli disiplinlerde fonksiyonel malzeme olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.12). Özellikle atıksu arıtımında, bu nanomalzemeler kirleticilerin yüksek etkinlikte adsorpsiyonu ve giderimi için optimize edilmiş yüzey özellikleri ile öne çıkar. Böylece karbon bazlı nanomalzemeler hem geleneksel hem de ileri oksidasyon prosesleriyle entegre edilerek çevresel sürdürülebilirliği artıran etkili arıtım stratejileri geliştirilmesine katkı sağlar.



Şekil 2.12 Boyutlarına göre farklı karbon yapıları (Zakir vd. 2025)

Karbon bazlı nanomalzemeler, geniş yüzey alanına, yüksek kimyasal kararlılığa, düşük maliyete ve çevre üzerindeki kimyasal etkilerin azaltılmasına sahiptir. Bu nedenlerden dolayı, karbon ve türevleri su ve atık su arıtımında en fazla ilgiyi görmektedir. Karbon nanomalzemeler farklı boyutlara ayrılabilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Çeşitli karbon nanoallotropları arasındaki dönüşümler (Georgakilas vd. 2015)

0D- nanomalzemeler : Fullerenler, karbon noktaları ve parçacık elmaslar.

1D- nanomalzemeler : Karbon nanotüpler, karbon nanofiberler ve elmas nanorodlar.

2D- nanomalzemeler : Grafit levhalar, grafen ve elmas nanoplakçıklar.

3D- nanomalzemeler : Nanoyapılı elmas benzeri karbon filmler, nanokristalin elmas filmler, fullerit ve nanokompozitler (Zakir vd. 2025).

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) elektrokimyasal stabiliteleri nedeniyle katalitik uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. GO'nun yüzeyindeki hidroksil, epoksit, karboksil ve karbonil gibi oksijen fonksiyonel grupları, metal nanoparçacıklarının heterojen çekirdeklenmesini kolaylaştırarak nanoparçacıkların homojen dağılmasını ve elektrot yüzey alanının artmasını sağlamaktadır.

Sonuç olarak, grafen ve karbon bazlı malzemelerin benzersiz fizikokimyasal özellikleri hem katalitik hem de fotokatalitik uygulamalarda önemli avantajlar sunmaktadır. Özellikle metal oksitlerle oluşturulan nanokompozitler, yüksek yüzey alanı, üstün elektriksel iletkenlik ve kararlılık özellikleriyle enerji, çevre ve sağlık alanlarında geniş bir uygulama yelpazesi vaat etmektedir (Aliabadi vd. 2025).

Ancak, ideal grafen sıfır bant aralığına sahip bir yarı metaldir ve bu durum katalitik aktivitenin sınırlı kalmasına yol açar. Bu nedenle, oksijen fonksiyonel grupları içeren grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi türevler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Oksijenli grafen türevleri, katalitik uygulamalarda daha aktif bölgeler sunarak performansı artırmaktadır. Ayrıca, grafenin yüksek elektron hareketliliği katalitik tepkimelerde etkin elektron transferini kolaylaştırmakta ve malzemenin termal ve mekanik dayanıklılığı, zorlu tepkime koşullarında uzun ömürlü katalizör olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Sadanandam vd. 2017).

2.3.2 Gümüş / Gümüş oksiti

Au, Ag, Pt ve Pd gibi bazı geçiş metalleri soy metaller olarak adlandırılır. Küçük atom boyutları nedeniyle genellikle yüksek iyonlaşma enerjisine ve düşük oksidasyon potansiyeline sahiptirler. Ancak iyonlaşma enerjileri ve oksidasyon potansiyelleri nanometre ölçeğinde önemli ölçüde değişmiş ve soy metallerle çok sayıda yeni tepkimeyi mümkün kılmıştır. Soy metal NP'leri genellikle uygun metal tuzlarının indirgenmesi ve nanokristallerin çekirdeklenmesi ve gelişiminin bir dengeleyici madde kullanılarak kontrol edilmesiyle üretilir. Soy metal NP'lerinin kararlılığını artırmak için sıklıkla yüzey aktif maddeler ve polimerler kullanılır (Khan vd. 2025).

Metal ve metal oksit nanoyapıları, malzeme bilimi ve biyobilimdeki geniş uygulamaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Gümüş ve gümüş oksit nanoparçacıkları çeşitli teknolojik ve çevresel zorluklara bir çözüm olarak araştırılmıştır. Bu nanoyapılar elektronikte, biyosensörlerde, optikte, katalizde ve çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Gümüş ve gümüş oksit nanoyapıları, tıbbi, kozmetik, gıda ambalajlama, biyomühendislik, elektrokimya ve kataliz endüstrilerinde bir dizi yeni uygulamada potansiyellerini göstermiştir. Üstelik bu nanoyapıların antibakteriyel ve antimikrobiyal özelliği, yüzey temizleyiciler, antimikrobiyal kateterler, antimikrobiyal jeller ve boyalar, gıda ambalaj malzemeleri, klinik giysiler ve gıda koruma gibi çeşitli ürün ve uygulamalarda kullanılmalarına yol açmıştır. Otoklavlama, elektrokimyasal teknikler, kimyasal indirgeme vb. dahil olmak üzere nanoyapıları üretmek için geleneksel olarak kullanılan yöntemler iyi verim

sağlamasına rağmen, sentez sırasında zararlı indirgeyici ve kapatıcı ajanların tüketiminin getirdiği toksisite nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Bu sentetik yaklaşımlar, nanoyapıların biyomedikal amaçlar için kullanıldığı durumlarda özellikle tavsiye edilmez. Bitki özleri, mantarlar, algler vb. kullanımını içeren biyojenik sentez yaklaşımı, geleneksel fizikokimyasal yöntemlere daha iyi alternatiflerdir. Tüm biyojenik yaklaşımlar arasında, bitki aracılı sentez daha az biyolojik olarak tehdit edicidir ve bu nedenle araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Proteinler, karbonhidratlar ve diğer makromolekül türleri gibi özütlerde bulunan biyopolimerler, dengeleyici ve işlevselleştirici maddeler olarak görev yapar ve Ag nanoyapılarının uzun vadeli kararlılığını iyileştirebilir ve çevresel ve biyolojik sistemlerle biyouyumluluğu artırabilir. Nanoyapısal özellikler, belirli fiziko-kimyasal parametreleri kontrol ederek kolayca ayarlanabilir. Şekil ve boyut, belirli uygulamalar için nanoyapıların özelliklerini değiştirmek amacıyla bilim insanları tarafından kontrol edilen kritik parametrelerdir (Gudipati vd. 2022).

Değerli metallere biri olan metalik gümüş, Ag, nispeten ucuzdur ve ayrıca yeni nesil temiz enerji teknolojilerinde oldukça önemli olan yakıt olarak kimyasalların kullanıldığı yakıt hücre sistemi (DAFC) uygulamaları için bilinen etkili anotlar olan Pt, Au, Pd, Rh ile benzer elektrokimyasal reaktivite gösterir (Sugianto vd. 2023).

Gümüş ve gümüş bazlı bileşikler sıklıkla fotokatalitik ve antibakteriyel uygulamalarda kullanılır. Soy metal nanopartiküllerin (örneğin Ag, Au, Pt) sahip oldukları güçlü yüzey plazmon rezonansı (SPR) etkisinden bir başka deyişle metalik nanoparçacık yüzeyindeki serbest elektronların ışıkla birlikte kolektif titreşmesi olayından yararlanılarak, yarı iletken metal oksitlerin fotokatalitik performansını artırmak amacıyla bu nanoparçacıkların yarı iletken yüzeyine dâhil edilmesi yönünde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ag'nin birincil rolü, tipik olarak bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesini arttırmaktır. Ag nanopartikülleri, yarı iletkendeki foto-uyarılmış elektronları yakalayan elektron tuzakları olarak işlev görür. Bu, elektron-delik rekombinasyonunu azaltarak oksidasyon reaksiyonları için deliklerin kullanılabilirliğini artırır. Ag'nin varlığı nedeniyle, fotokatalitik aktivite görünür ışık bölgesine kadar uzanır. Ag bir yarı iletkenle temas halinde olduğunda, arayüzde bir Schottky bariyeri oluşur. Bu bariyer, elektronların tek yönlü akışını destekler ve rekombinasyonu bastırır (Divya vd. 2025, Zhang vd. 2025).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, Ag ve AgO'nun fotokatalitik süreçlerde etkin bileşenler olduğunu göstermektedir. Ag, güçlü yüzey plazmon rezonansı (SPR) etkisiyle ışık absorpsiyonunu artırarak fotoyük ayrışmasını kolaylaştırmakta ve yarı iletken tabanlı sistemlerin görünür ışık altında aktivitesini yükseltmektedir. AgO ise dar bant aralığı ve uygun enerji bant konumları sayesinde oksidatif-redüktif reaksiyonlarda aktif radikal türlerinin oluşumunu teşvik etmektedir. Literatürde Ag/AgO heteroyapılarının metilen mavisi ve rodamin B gibi organik kirleticilerin fotodegradasyonunda yüksek verimlilik sergilediği, Ag^0/Ag^+ redoks çiftinin ise yük taşıyıcı transferini hızlandırarak rekombinasyonu bastırdığı bildirilmektedir. Bu bulgular, Ag ve AgO tabanlı fotokatalizörlerin görünür ışık altında etkin, kararlı ve çevresel uygulamalar açısından umut vadeden malzemeler olduğunu ortaya koymaktadır.

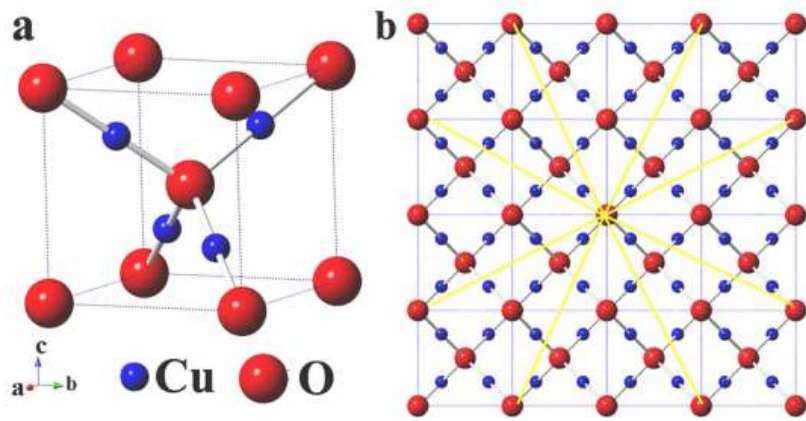
2.3.3 Cu₂O yarı iletkeni

Bakır Oksit (Cu₂O) ve Fotokatalitik Uygulamaları : Bakır oksit (Cu₂O), dar bant aralığı (1,9–2,2 eV), çevresel açıdan güvenli olması ve dünya genelinde bol miktarda bulunması nedeniyle görünür ışık fotokatalizörleri arasında ideal bir adaydır (Şekil 2.14). Orta bant aralığı sayesinde, güneş ışığının görünür spektrumunun büyük kısmını etkin biçimde kullanabilir. Cu₂O, p-tipi yarı iletken özelliği ile ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürerek fotokatalitik reaksiyonlarda yük taşıyıcıları oluşturur ve bu nedenle suyun ayrıştırılması, organik kirleticilerin bozunması, antibakteriyel uygulamalar, pil elektrotları ve sensörler gibi birçok alanda araştırılmaktadır (Lı vd. 2025, Becerra-Paniagua vd. 2023).

Cu₂O'nun uygulamadaki en büyük engelleri, ışınlama altında yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu ve malzemenin zayıf kararlılığıdır. Özellikle, Cu₂O fotokorozyona eğilimli olup ışık altında metalik bakıra dönüşebilir (Thornton& Raftery 2013). Bu durum fotokatalitik performansın düşmesine neden olur. Bu problemleri aşmak amacıyla, Cu₂O'nun karbonla kaplanması yoluyla Cu₂O@C nanokompozitleri geliştirilmiştir. Foto-indüklenmiş yerinde sentez yöntemi ile elde edilen bu nanokompozitler, uygun tepkime koşullarında orijinal Cu₂O özelliklerini korurken yük taşıyıcı ayrışmasını artırır ve yük transferini destekler. Ayrıca karbon kabuğu, Cu₂O'nun foto-korozyonunu etkili biçimde

engeller. Sonuç olarak, $\text{Cu}_2\text{O}@C$ nanokompozit, saf Cu_2O 'ya kıyasla daha fazla hidrojen açığa çıkararak çok daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterir: Görünür ışık altında H_2 oluşum hızı $\text{Cu}_2\text{O}@C$ için 1,28 mmol/(g·h), Cu_2O için ise sadece 0,065 mmol/(g·h) seviyesindedir.

Cu_2O 'nun fotokatalitik performansı, CuO gibi başka bakır oksit formlarının eklenmesiyle daha da geliştirilebilir. Cu_2O (yaklaşık 2,0 eV) p-tipi yarı iletken olmasının yanı sıra, CuO (1,7 eV) daha düşük bant aralığı sayesinde güneş spektrumunun daha geniş kısmını emebilir. Çekirdek-kabuk nanoyıldız yapıların morfolojisi, yüksek yüzey alanı ve çoklu keskin uçları sayesinde ışık saçılımını artırarak fotoakımı iyileştirir. Ayrıca, CuO 'nun üstün elektro-katalitik özellikleri ile bu yapılar, özellikle sensibilize güneş hücrelerinde (DSSC) karşı elektrot olarak kullanıldığında genel güç dönüşüm verimliliğini artırır (Rao vd. 2024). Bu çekirdek-kabuk elektrotlar, elektron-delik rekombinasyonunu azaltmak ve yük taşıma kinetiğini iyileştirmek amacıyla yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayrıca Cu_2O ve CuO , değerli metallere ekonomik ve çevre dostu alternatifler sunar. Ancak, fotokatalizörlerin yüksek oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerini karşılayabilmeleri gerekir ki bu da çoğu geleneksel materyal için zorluk oluşturur. Bu sebeple "heterojunction" ve bileşik stratejileri ile bant yapılarının iyileştirilmesi ve yük taşıyıcı ayrışmasının artırılması araştırılmaktadır (Trinkler vd. 2024).



Şekil 2.14 (a) Cu_2O 'nun kristal yapısı (b) Cu_2O birim hücresinin 2B projeksiyon görünümü (Gao vd. 2015)

2.4 Literatür Taraması

Son yıllarda fotokatalitik araştırmalara yönelik ilginin belirgin biçimde artmasının temelinde çevresel, enerjik ve teknolojik etkenler yatmaktadır. Endüstriyel atık sularında yüksek persistans gösteren organik kirleticiler (boyar maddeler, pestisitler, farmasötikler vb.) geleneksel arıtma yöntemleriyle etkin biçimde giderilemeyebilmekte; bu durum, ışık enerjisini doğrudan kullanabilen ve atık maddeleri CO₂ ve H₂O gibi daha az zararlı ürünlere dönüştürebilen fotokatalitik süreçlere yönelimi artırmıştır. Ayrıca küresel ölçekte sürdürülebilirlik ve düşük karbonlu teknolojilere verilen önem ile güneş enerjisinin yaygın teşviki, fotokataliz araştırmalarını hem çevresel arıtma hem de enerji dönüşümü (ör. hidrojen üretimi, CO₂ indirgeme) bağlamında daha cazip kılmıştır.

Araştırma alanındaki büyümenin önemli nedenlerinden biri ise malzeme bilimi ve nanoteknolojideki hızlı ilerlemelerdir. Grafen türevleri (GO, rGO), metal nanopartiküller (Ag, Au) ve dar bant aralıklı yarı iletkenler (Cu₂O, CdS vb.) gibi yeni nesil nanomalzemelerin sentez teknikleri, yüzey mühendisliği ve heterojener yapı tasarımları fotokatalitik verimi kayda değer biçimde artırmıştır. Bu ilerlemeler, görünür ışıktaki aktif, geniş spektrumlu ve taşıyıcı ayrışmasını optimize eden kompozitlerin geliştirilmesine olanak tanımakta; sonuç olarak laboratuvar bulguları pilot uygulamalara ve endüstriyel ölçeklenebilirlik tartışmalarına doğru evrilmektedir. Bununla birlikte hâlen ışık geçirgenliği, katalizör stabilitesi, maliyet ve gerçek atık-su matrislerindeki performans gibi uygulamaya yönelik zorluklar mevcut olup, bu zorlukların çözümü araştırma faaliyetlerini daha da hızlandırmaktadır.

Literatür çalışmaları incelenmiş ve Çizelge 2.2’de yer alan çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

N. Kumaresan vd. (2020), katı hal yöntemiyle sentezlenen ZnO/CuO nanokompozitlerin r-GO ile birleştirilmesi sonucu oluşan fotokatalizörün görünür ışıktaki Rodamin-B (RhB) ve 4-Klorofenol’e karşı boya bozundurmasını ve fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ZC₃G₁₅ olarak adlandırılan nanokompozitin 20

dakikada 4-Klorofenol'e karşı %93 RhB'ye karşı %99 luk giderim sağladığı belirlenmiştir.

Peng Wang vd. (2020), hidrotermal yöntem ile $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{rGO}$ nanokompozitini sentezleyerek, simüle edilmiş güneş ışığı altında fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen %5 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{rGO}$ nanokompozitinin Bisfenol A (BPA)'ya karşı 180 dakikada %87'lik giderim sağladığı belirlenmiştir. Beşinci döngüde fotokatalitik aktivitenin %80'e düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Parmeshwar Lal Meena vd. (2021), basit sentez yöntemi ile sentezlenen $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ üçlü metal oksit nanomalzemelerinin organik kirlilikler içeren atık sulardaki fotodegradasyon performansını incelemişlerdir. Bu çalışmada $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ nanokompozitinin Bisfenol A (BPA)'ya karşı 105 dakikada %99,05, Kristal Viyole (CV)'ye karşı %97,38 lik giderim sağladığı belirlenmiştir. Beşinci döngüde fotokatalitik aktivitenin BPA'ya karşı %88 CV'ye karşı %86 olarak gözlemlemişlerdir.

Pooja Bhatia, M. Nath (2022), ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{ZnO}$) nanokompozit sentezini ve organik kirleticileri uzaklaştırmalarını incelemişlerdir. Bu çalışmada NiO/ZnO (N/Z) nanokompoziti nikel ve çinko nitrat tuzları ve çözücü olarak su kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{ZnO}$ üçlü nanokompozitleri farklı gümüş oksit molar oranları kullanılarak A/N/Z-1 (%10 Ag_2O), A/N/Z-2 (%20 Ag_2O), A/N/Z-3 (%30 Ag_2O) şeklinde sentezlenmiş bunlar içerisinde en verimli fotodegradasyon A/N/Z3 fotokatalizörlüğünde gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Beşinci döngüde giderimi %91 olarak bulmuşlardır.

Abbay Gebretsadi vd. (2024), $\text{Zn}/\text{Ag}/\text{CuO}$ kompozit malzemesi, aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı kullanılarak sentezlenmiştir. Çalışmada farklı katalizör miktarları ve pH koşulları altında metilen mavisi (MB) giderimi incelenmiş ve sonuçlar, 20 mg/L katalizör

miktarı ile pH 9 koşullarında en yüksek giderim veriminin elde edildiğini gözlemlenmiştir.

Nila Davari vd. (2025), Saf TiO_2 ve %2 ağırlıkça Ag ile dekore edilmiş TiO_2 fotokatalizörlerini ultrason destekli sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve püskürtmeli kurutma yöntemiyle tamamlanmıştır. Fotokatalitik deneylerde katalizör miktarı 0,4:200 g/mL, boya konsantrasyonu 5 mg/L ve simüle edilmiş güneş ışığı altında 90 dakikalık ışınlama süresi uygulanmış ve bu koşullar altında tam giderim elde edilmiştir.

Çizelge 2.2 Literatür taraması

Çalışma	Kompozit	Katalizör Miktarı	Boya Derişimi	pH	Boyar Madde Türü	Süre (dk)	% Giderim
N. Kumaresan vd. 2020	Zn/CuO/rGO	100	5	11	RhB	20	99
Peng Wang vd. 2020	Ag ₂ O/ZnO/rGO	0,8 g / L	10 ⁻¹ mg/ 250 mL		BPA	180	87
Parmeshwar Lal Meena vd. 2021	Zn/CuO/Ag ₂ O	20	20		Cv	105	97,4
		20	20		RhB	105	99,05
Al-Zoha Warsi 2022	Ag ₂ -CuO	5			MB/CuO	90	49,7
		5			MB/Ag ₂ O	90	69,1
		5			MB/Ag ₂ O-CuO	90	97,5
		5			RhB/CuO	90	69,1
		5			RhB/Ag ₂ O	90	83,6
		5			RhB/Ag ₂ O-CuO	90	90,5
		5			Benzoik Asit/CuO	90	56,1
		5			Benzoik Asit/Ag ₂ O	90	81,6
		5			Benzoik Asit CuO-Ag ₂ O	90	95
Hassan E.M. Goma vd. 2023	CuO	0,05 gr (50 mg)	20	2	MB	60	En yüksek giderim
Tety Sudiarti vd. 2024	Mg/Cu/N-ZnO Mg/Cu/N/B-ZnO	10	5		MV	120	93-95
Fatima Allaw vd. 2024	ZnO/CuO		20	10	Acridine	330	99
Abbay Gebretsadi 2024	Zn/Ag/CuO	20	10	9	MB	100	Yüksek giderim
		0,4 (g/200 ml)	5	10	MO	180	100

Bu tez çalışması kapsamında indirgenmiş grafen oksit, gümüş ve bakır oksit birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olup LED ışık altında metilen mavisi çözeltisini giderimi incelenmiştir. Literatürdeki çoğu fotokatalizör çalışmasında, sentez çalışmaları çok aşamalı indirgeme veya çekirdek-kabuk türü yapılar üzerinden yürütülürken, bu çalışmada ise birlikte çöktürme yöntemiyle tek adımda hazırlanarak daha basit, ekonomik ve çevre dostu bir sentez yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneylerde, literatürdeki benzer çalışmalara kıyasla düşük katalizör miktarı kullanımının yanı sıra yüksek fotokatalitik verim elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

rGO -Ag - Cu₂O nanokompozitinin ve malzeme bileşenlerinin tekli sentezlerinde aşağıda verilen malzemeler kullanılmıştır: Cu₂O ve Ag nanotaneceklerinin sentezinde sırasıyla bakır sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O) ve gümüş nitrat (AgNO₃) başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir. Çözeltilerin indirgenmesinde 0,28 M glikoz çözeltisi ve 0,5 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Grafit oksitten grafen oksit eldesinde tabakaların daha etkin ayrılması amacıyla amonyak (NH₃) kullanılmıştır. Elde edilen nanoyapılar etanol ve deiyonize (DI) su ile saflaştırılmıştır. Fotokatalitik uygulamalar sırasında farklı derişim oranlarında metilen mavisi içeren sulu çözelti ve hidrojen peroksit kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivite analizlerinde pH etkisini gözlemleyebilmek amacıyla, çözeltilerde asidik ortam oluşturmak için 0,1 N HCl çözeltisi, bazik ortam oluşturmak için ise 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Ekipman olarak ise sonikasyon cihazı, dijital terazi, yağ banyosu, iki ağızlı balon joje, geri soğutucu, karıştırıcılı ocak, azot tüpü ve bağlantı hortumu, termal prop, termometre, manyetik balık, santrifüj cihazı ve vakumlu etüv kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Yapılan çalışma kapsamında rGO-Ag-Cu₂O nanokompoziti farklı bileşen oranlarında sentezlenmiş bileşenler Cu₂O ve Ag tek başlarına ayrı ayrı sentezlenmiştir. Üçlü nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi ile karakterizasyonu ve ayrıca tek başlarına sentezlenen bileşenlerin karakterizasyonu incelenmiştir.

3.2.1 Cu₂O sentezi

Birlikte çöktürme yöntemi ile Cu₂O nanoparçacıklarının sentezinde; behere alınan 40 ml DI su üzerine 20 mM CuSO₄ çözeltisinden 5 ml alınmış geri soğutucu düzeneğinde azot

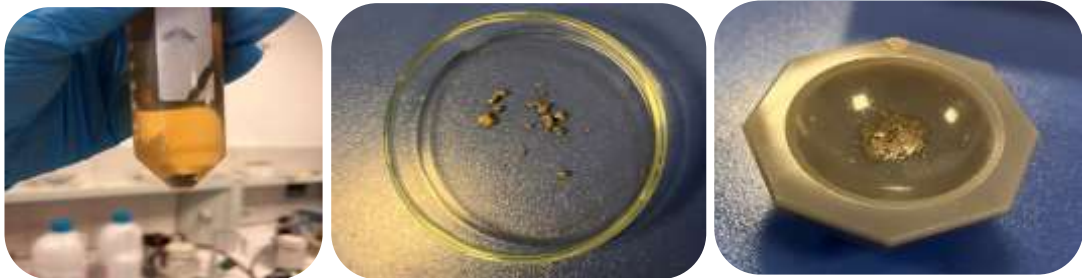
gazı beslemesi yapılarak iç sıcaklığı 90°C-92°C olana kadar ısıtılmıştır. Ardından indirgeyici ajan olarak glikoz çözeltisi ve NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Üç saat boyunca geri soğutucu altında ısıtmaya devam eden çözelti belirtilen süre sonunda soğutularak santrifüjlenmiştir. Saat camı üzerine alınan sulu çözelti 6-8 saat aralığında 70°C sıcaklığında vakum etüvünde kurutulduktan sonra toz haldeki Cu₂O nanoparçacıkları (Şekil 3.1) elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Cu₂O nanoparçacıkları

3.2.2 Ag nanoparçacıklarının sentezi

Ag nanoparçacıkları Cu₂O nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan yöntem ile benzer şekilde sentezlenmiştir. Beher içerisine alınan 40 ml DI üzerine 20 mM AgNO₃ çözeltisinden 7,4 ml alınarak geri soğutucu düzeneğinde azot gazı beslemesi yapılarak iç sıcaklığı 90°C-92°C olana kadar ısıtılmıştır. Ardından indirgeyici ajan olarak glikoz çözeltisi ve NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Üç saat boyunca geri soğutucu altında ısıtmaya devam eden çözelti belirtilen süre sonunda soğutularak santrifüjlenmiştir. Saat camı üzerine alınan sulu çözelti 6-8 saat aralığında 70°C sıcaklığında vakum etüvünde kurutulduktan sonra toz haldeki Ag nanoparçacıkları elde edilmiştir (Şekil 3.2).



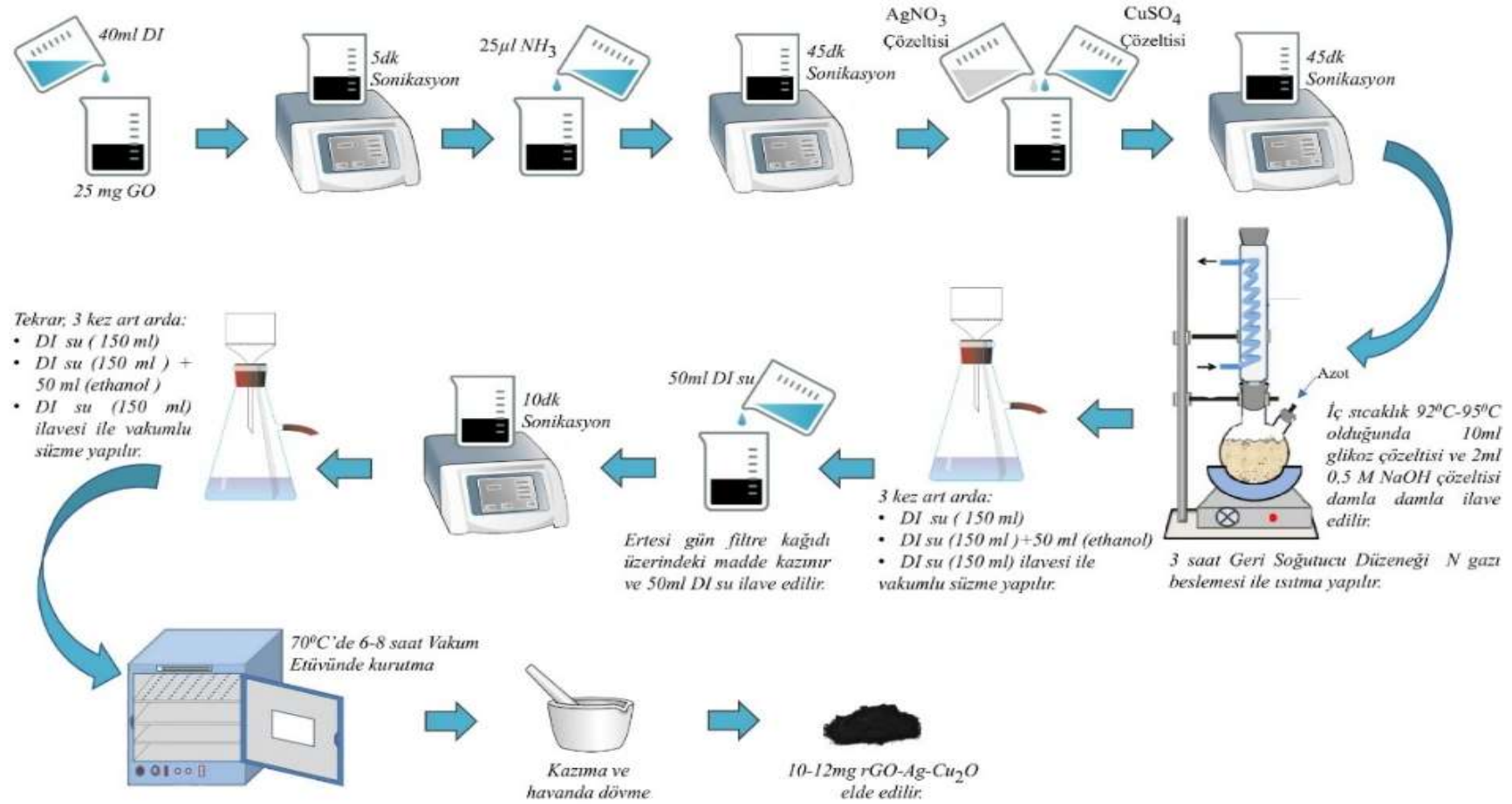
Şekil 3.2 Ag nanotanecekleri

3.2.3 rGO-Ag-Cu₂O sentezi

rGO-Ag-Cu₂O nanokompoziti, rGO oranı sabit tutulacak Şekil 3.3'te verilen sentez şemasında gösterilen adımlar izlenerek hazırlanmıştır. Behere alınan 40 mL DI su üzerine 25 mg grafen oksit ilave edilmiş ve çözelti 5 dakika sonikasyonda bekletilmiştir. Beher ağız kısmı parafilmle kapatılmadan önce 25 µL NH₃ eklenmiş (GO 'in tabaka tabaka dağılımını sağlamak için) ve beher 40 dakika daha sonikasyonda bekletilmiştir. Sonrasında AgNO₃ ve CuSO₄ çözeltileri sıra ile sonikasyonda tutulan behere damla damla eklenmiştir. 45 dakika daha sonikasyondan sonra, çözelti balon joje içerisine aktarılmış, ısıtıcı sistem yağ banyosu dış sıcaklığı 140°C, karıştırma hızı 500 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır. Sisteme azot gazı beslenmiş ve balon joje iç sıcaklığı 92°C-95°C olduğunda 10 ml glikoz çözeltisi ve 2 ml NaOH çözeltisi damla damla eklenmiştir. Çözelti absorbans değerleri 90 dakikalık aralıklarla bilgisayardan kaydedilmiştir. Üç saat sonunda elde edilen çözelti, kurulan vakumlu süzme düzeneğinde sırasıyla DI su (150 mL) – DI su (150 mL) + etanol (50 mL) – DI su (150 mL) kullanılarak üç kez ardışık olarak süzölmüş, son olarak üzerine DI su eklenen süzme düzeneği, alüminyum folyo ile kapatılarak bir gece boyunca süzmeye bırakılmıştır.

Ertesi gün, membran filtre üzerinde biriken katı faz kazınarak behere alınmış ve üzerine 50 mL DI su eklenerek 10 – 15 dakika sonikasyona tabi tutulmuştur. Ardından aynı süzme işlemi (DI 150 mL – DI 150 mL – etanol 50 mL – DI 150 mL) üç kez tekrarlanmış ve son süzme sonunda filtre üzerindeki katı toplanarak petri kabına aktarılmıştır.

Petri kabındaki örnek, vakum etüvünde 70°C'de 6–8 saat süreyle kurutulmuştur. Tamamen kuruyan nanomalzeme havanda öğütülerek toz hâline getirilmiştir. Sentez işlemi farklı bileşen oranları için tekrarlanmıştır (Çizelge 3.3).



Şekil 3.3 rGO–Ag–Cu₂O nanokompozitlerinin sentez aşamaları şematik gösterimi

Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen nanokompozit malzeme rGO oranı sabit kalmak üzere Çizelge 3.1’de belirtilen üç farklı oranda sentezlenmiştir.

Çizelge 3.1 Farklı oranlarda nanokompozit sentezi

	rGO miktarı (mg)	AgNO ₃ miktarı (mg/Stok çözeltisinden alınan ml)	CuSO ₄ miktarı (mg/Stok çözeltisinden alınan ml)
I. Sentez A1 (1rGO:0,25Ag:0,25Cu₂O)	25 mg	6,25 mg (1,84 ml)	8,03 mg (1,8 ml)
II. Sentez A2 (1rGO:1Ag:1Cu₂O)	25 mg	25,48 mg (7,5ml)	22,31 mg (5 ml)
III. Sentez A3 (1rGO:0,5Ag:0,5Cu₂O)	25 mg	12,5 mg (3,7 ml)	12,5 mg (2,5 ml)

3.3 Karakterizasyon

Elde edilen nanomalzemelerin karakterizasyonu, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) Shimadzu 8400S model spektrofotometre, UV-spektrofotometre (Shimadzu-1601) ve kristal yapının belirlenmesi için X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku MiniFlex masaüstü X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 5°–100° (2θ aralığında ve 2°/dak tarama hızı) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, 1,2 nm çözünürlükteki Quanta 400F Field Emission SEM cihazı ile yapılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri, UV-görünür bölge spektrofotometre analizi ile değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi ise Gamry marka Reference 3000 model potansiyostat-galvanostat cihazı ile yapılmıştır.

3.4 Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi

Fotokatalitik aktivite, bir yarı iletken katalizörün ışık altında ürettiği yük taşıyıcıları (elektron ve delikler) aracılığıyla yüzeyde gerçekleşen indirgeme–yükseltgenme tepkimelerinin etkinliğini ifade eder. Her bir fotonun katalizör yüzeyine ulaşmasıyla uyarılan elektron–delik çiftlerinin, kirletici moleküller ile etkileşime girerek onları mineralizasyon ürünlerine (CO_2 , H_2O vb.) dönüştürme kapasitesi fotokatalitik performansın temel göstergesini oluşturmaktadır.

Bu çalışma kapsamında fotokatalitik aktivite tayini öncesinde metilen mavisi çözeltisinin rGO-Ag- Cu_2O katalizörü varlığında denge süresinin belirlenmesi için öncelikle metilen mavisi kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. 0-0,008 mM aralığında farklı derişimde ve 5 mL hacimde metilen mavisi çözeltileri hazırlanmış, UV-VIS ile analiz edilmiştir. Elde edilen absorbans değerlerine göre oluşturulan kalibrasyon grafiği, denge süresi belirlenmesi deneylerinde, bilinmeyen derişimlerin bulunması amacıyla kullanılmıştır. Denge deneylerinde 10 ve 20 ppm derişimde 40 mL hacimde metilen mavisi çözeltileri hazırlanmış, her iki çözeltiliye de 5 mg üçlü kompozit katalizör eklenerek karanlık ortamda manyetik karıştırma yapılmıştır. Her 10 dk'da örnek alınarak 8000 rpm'de 5 dk santrifüj işlemiş gerçekleştirilmiştir. Çöken katı tekrardan ana çözeltiliye eklenmiş, böylece denge deneylerinde katalizör miktarı korunmuştur. Üstte kalan boya çözeltileri de UV-VIS ile analiz edilmiştir.

Fotokatalitik aktivite tayini için, belirlenen denge süresi boyunca, içerisine rGO-Ag- Cu_2O kompozit fotokatalizörü (5 mg-10 mg-15 mg) eklenmiş boya çözeltisi adsorpsiyon–desorpsiyon dengesinin sağlanması amacıyla karanlık ortamda manyetik karıştırıcı altında karıştırılmıştır. Denge süresinin tamamlanmasının ardından MB çözeltisi, kabin tipi LED ışık kaynağına sahip foto reaktör düzeneğine (Şekil 3.4.) yerleştirilmiştir. Tepkimenin başlaması için sisteme 10 μL veya 15 μL H_2O_2 (%30 w/w) eklenmiş, böylece hidroksil radikali oluşumu hızlandırılarak fotokatalitik etkinlik artırılmıştır. Işık uygulamasının 0. dakikasından itibaren, her 30 dakikada bir tepkime ortamından belirli hacimlerde örnekler alınmış ve kirleticiden ayrıştırılabilmesi için 8000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üst çözeltideki metilen mavisi derişimi, UV–VIS spektrofotometre ile

karakteristik maksimum absorpsiyon dalga boyu üzerinden ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değerleri kullanılarak rGO–Ag–Cu₂O kompozit fotokatalizörünün metilen mavisi boyası üzerindeki fotokatalitik bozunma performansı belirlenmiştir.



Şekil 3.4 Kabin tipi foto reaktör

Fotokatalitik aktivite Eşitlik 3.1’deki formül ile hesaplanmıştır (Zhigang Hu vd. 2025).

$$\% \text{Fotokatalitik Aktivite} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \dots\dots\dots 3.1$$

Burada C₀ (mg/L) 650 nm’de MB (denge süresi sonunda peroksit eklenmesinin ardından) başlangıç derişimini, C_t ise t anında çözeltideki eşdeğer MB derişimini ifade eder. Ek 1’de % Fotokatalitik Aktivite’ye ilişkin hesaplamalar detaylı verilmiştir.

3.5 Bant Enerjilerinin Belirlenmesi

Atomların elektriksel özellikleri, elektronlarının enerji düzeyleri tarafından belirlenir. Çok sayıda atomun bir araya gelerek oluşturduğu katı yapılarda, aynı enerji düzeyine sahip elektronlar, artan enerji değerlerine göre düzenlenmiş bantlar meydana getirir. Bu bantlar, elektronlar tarafından dolu olabileceği gibi tamamen boş da olabilir. Değerlik bandı

enerjisi (E_{vb}), elektronların bulunduğu en yüksek enerji bandıdır. İletkenlik bandı enerjisi (E_{cb}), elektronların bulunmadığı en düşük enerji bandını ifade eder. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında yer alan enerji farkı ise bant aralığı enerjisi (E_g) olarak adlandırılır. Bu enerji farkı, yarı iletkenlerin elektronik yapılarını belirlemede temel bir parametre olup, malzemenin optik ve elektriksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bant aralığı enerjisi, foton soğurma kapasitesi ve fotokatalitik performans açısından önemli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir (Brooks & Letcher, 2014).

Bant aralığı enerjileri; UV-VIS analiz sonuçları kullanılarak oluşturulan Tauc grafikleri aracılığıyla belirlenmiştir. Eşitlik 3.2’de ifade edilen denkleme göre, foton enerjisi ($h\nu$) değerine karşılık $(\alpha h\nu)^{1/n}$ grafiği çizilmiş ve bant aralığı değerleri bu grafikler üzerinden tayin edilmiştir. Burada n değeri, malzemenin elektronik geçiş türünü ifade eden bir parametre olup; doğrudan izinli geçişler için $n = 1/2$, dolaylı izinli geçişler için ise $n = 2$ olarak alınmaktadır. Bu nedenle, ilgili yarı iletken malzemenin optik geçiş mekanizmasına göre uygun n değeri seçilerek grafik hazırlanmıştır. Grafik üzerinde, $(\alpha h\nu)^{1/n}$ eğrisinin doğrusal bölgesi belirlenmiş ve bu doğrunun y ekseninde sıfıra karşılık gelen noktasından x eksenine yapılan ekstrapolasyon sonucu elde edilen kesişim değeri, malzemenin bant aralığı enerjisini doğru biçimde vermektedir (Haryński vd. 2022).

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots 3.2$$

α : absorpsiyon katsayısı

h : Planck sabiti

ν : frekans

A : orantı sabiti

n : Tauc üssü

E_g : bant aralığı enerjisi

Örneklerin bant aralığı enerjisi (E_g), Tauc grafiği analizi ile belirlendikten sonra, malzemelerin değerlik bandı enerji seviyesi (E_{vb}) ve iletim bandı enerji seviyesi (E_{cb}), elektrokimyasal yüzeyde uygulanan DC voltaj değişimlerine karşı oluşan kapasitans

değişimlerini izleyen Mott–Schottky analizi ile tespit edilmiştir (Eşitlik 3.3). Bu analizler, Gamry marka Reference 3000 model Potansiyostat/Galvanostat cihazı (Şekil 3.5) kullanılarak, platin tel (karşıt elektrot), Ag/AgCl (referans elektrot) ve camsı karbon elektrotun (çalışma elektrodu) yer aldığı üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbonun yüzey alanı 0,07 cm² olup, Mott–Schottky ölçümleri sırasında uygulanan AC sinyal genliği 5 mV olarak seçilmiştir. Tüm analizler, elektrolit çözeltisi olarak kullanılan 0,1 M Na₂SO₄ içerisinde 100 Hz’de yürütülmüştür. Ek 2’de örneklere ilişkin hesaplamalar detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 3.5 Üçlü elektrot sistemi

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \dots\dots\dots 3.3$$

ϵ : malzemenin dielektrik katsayısı

ϵ_0 : boşluk geçirgenliği: $8,854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$

e : elektron yükü $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

E : uygulanan voltaj (V)

E_{fb} : flat bant potansiyeli (V)

k : Boltzmann sabiti $8,16 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

T: mutlak sıcaklık (K)

N_D : alıcı konsantrasyonu (cm^{-3})

Elde edilen Mott–Schottky verileri, $1/C^2$ (kapasitansın tersi) değerleri ile uygulanan potansiyel E değerleri grafiğe geçirilerek değerlendirilmiştir. Çizilen doğrunun x eksenine kesiştiği nokta, yarı iletkenin düz bant potansiyelinin (E_{fb}) belirlenmesinde kullanılmıştır. Eğrinin eğimi, malzemenin taşıyıcı türü hakkında bilgi verir; pozitif eğim malzemenin n-tipi yarı iletken olduğunu, negatif eğim ise malzemenin p-tipi yarı iletken olduğu bilinmektedir. Grafikten elde edilen E değerine +0,197 V eklenerek, ölçümlerde kullanılan Ag/AgCl elektrot ölçeği, potansiyel NHE (Normal Hydrogen Electrode) ölçeğine dönüştürülmüştür. Bu değerden (E, NHE) düzeltme terimi (kT/e) çıkarılarak düz bant potansiyeli (E_{fb}) hesaplanmıştır. Bant konumlarının tahmini için şu kabuller yapılmıştır: n-tipi yarı iletkenler için, iletkenlik bandı (E_{cb}) düz bant potansiyelinin yaklaşık 0,1 V altında, p-tipi yarı iletkenler için ise, değerlik bandı (E_{vb}) düz bant potansiyelinin yaklaşık 0,3 V üzerinde kabul edilmiştir (Brinker vd. 2024, Ravishankar vd. 2022).

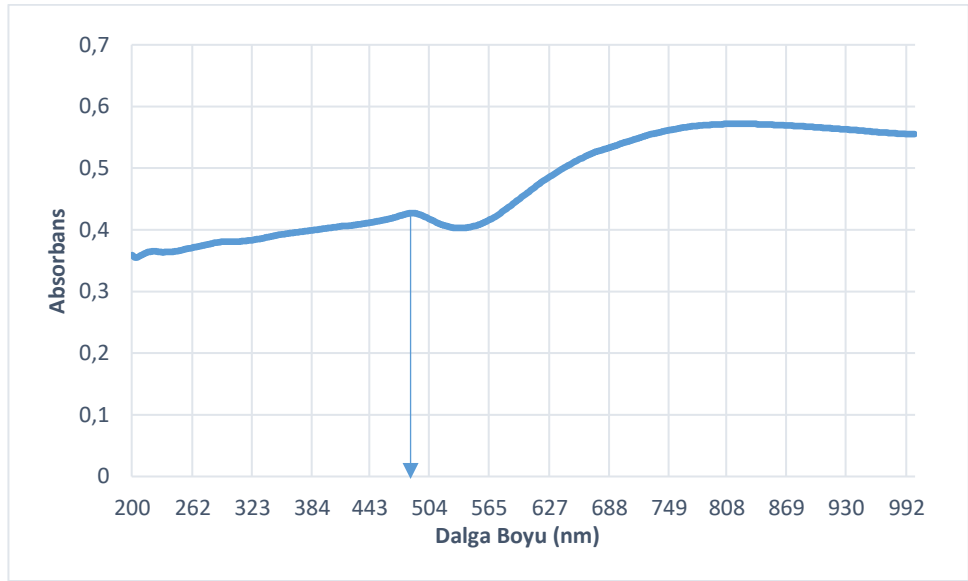
Bu şekilde elde edilen E_{vb} ve E_{cb} değerleri, yarı iletkenin enerji bant yapısının ve fotokatalitik mekanizmasının yorumlanmasında kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Sentezlenen Nanoyapıların Karakterizasyonu

4.1.1 Cu₂O nanotanecekleri

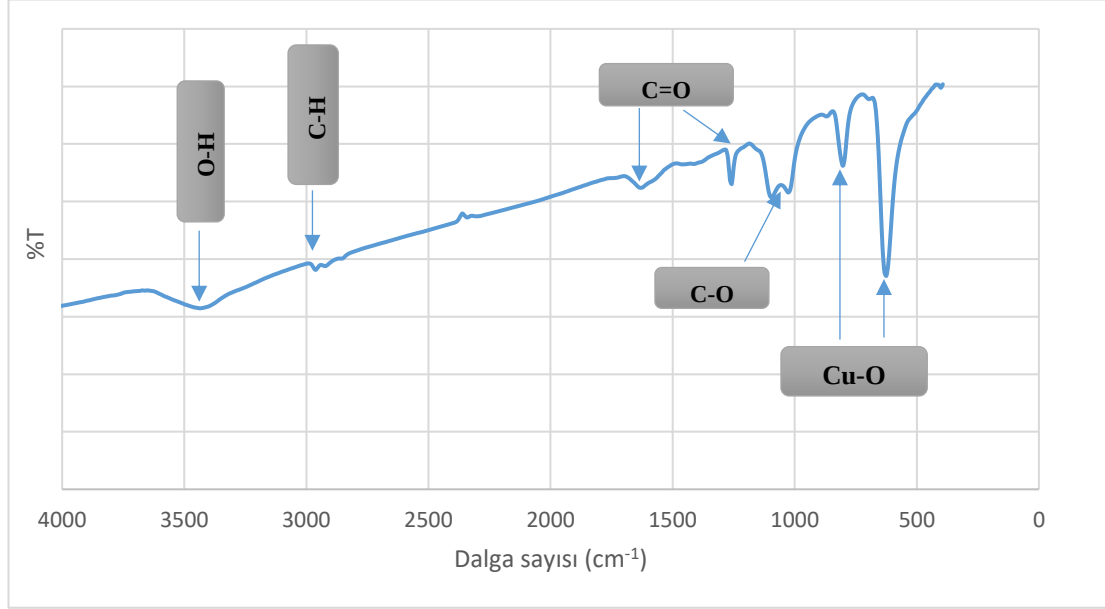
UV-VIS Analizi : Sentezlenen Cu₂O nanoparçacıkları, UV–VIS spektrumunda 488 nm’de belirgin bir absorpsiyon piki göstermiştir. (Şekil 4.1) Bu değer Cu₂O’ya özgü bant geçişine karşılık gelmekte olup literatürdeki değerler ile uyumludur ve ayrıca örneğin görünür ışıktaki (UV bölgesinde) aktif bir yarıiletken olduğunu ve örneğin beklenen Cu₂O optik özelliklerini taşıdığını göstermektedir (Weng vd.2024, Avinash vd., 2025).



Şekil 4.1 Cu₂O nanotaneceklerinin UVgörünür bölge spektrumu

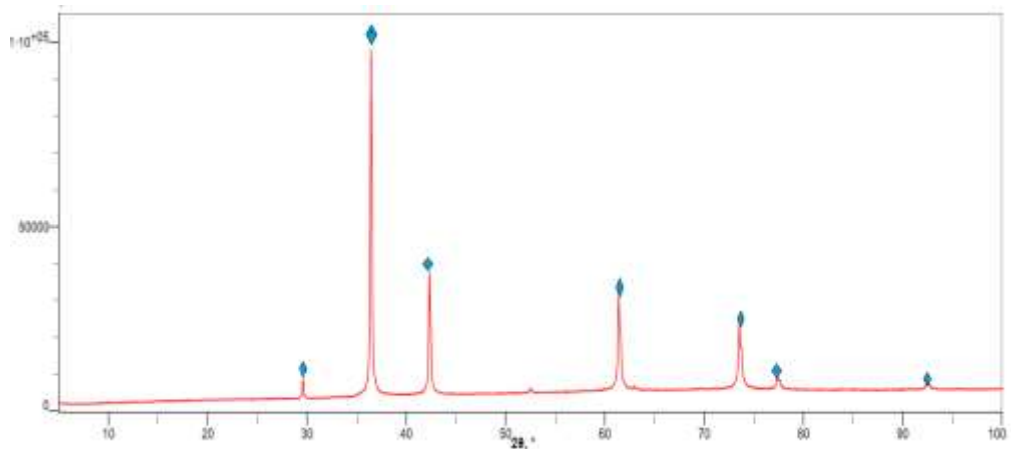
FTIR Analizi : Cu₂O nanotaneceklerinin Şekil 4.2’de yer verilen FTIR spektrumunda 3200–3600 cm⁻¹ aralığında yüzeye adsorbe olmuş nem ve hidroksil gruplarına ait geniş bant gözlemlenmiştir. 2700-2900 cm⁻¹ civarındaki C–H gerilme titreşimleri, 1700-1200 cm⁻¹ bölgesinde ise C=O karbonil gerilmeleri, C-H bükülme gerilimi ve 1200-1000 cm⁻¹ bölgesinde C-O gerilme pikleri varlığından kaynaklanan pikler gözlenmiştir. 800–400

cm^{-1} aralığındaki güçlü absorpsiyon bantları ise metal–oksijen bağlarının varlığını doğrulamaktadır (Li C vd. 2025).



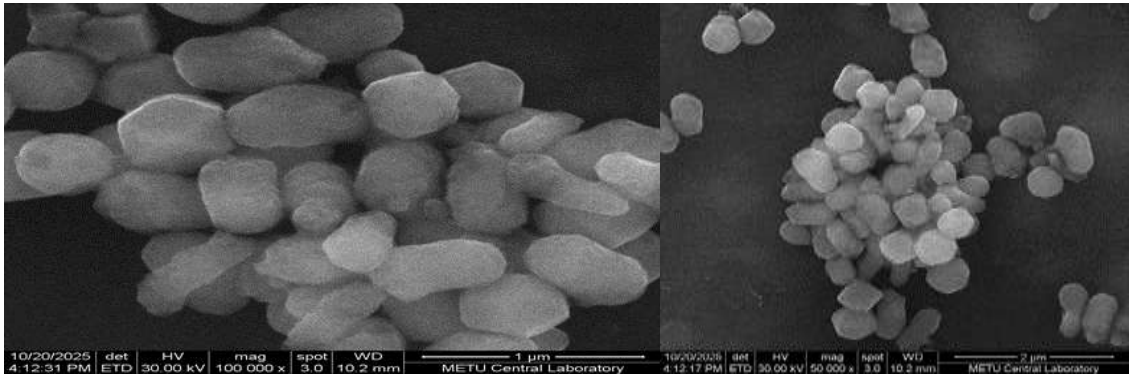
Şekil 4.2 Cu_2O nanotaneceklerinin FTIR analizi

XRD Analizi : Şekil 4.3'te Cu_2O taneciklerine ait XRD kırınım deseni sunulmuştur. Spektrumda $29,6^\circ$ (110), $36,4^\circ$ (111), $42,3^\circ$ (200), $61,3^\circ$ (220), $73,5^\circ$ (311), $77,4^\circ$ (222) ve $91\text{--}92^\circ$ aralığına karşılık gelen kırınım düzlemleri belirlenmiştir. Bu karakteristik pikler, Cu_2O 'nın kristal yapısı ile uyumludur. Ayrıca $36,4^\circ$ konumundaki (111) düzlemi literatürde Cu_2O için raporlanan temel kırınım açılarından biridir (Adamu vd. 2021).



Şekil 4.3 Cu_2O nanotaneceklerinin XRD analizi

SEM Analizi : Şekil 4.4'te verilen SEM görüntülerine göre Cu_2O örneğinin ortalama tanecik boyutu 360 ± 78 nm olarak belirlenmiştir. Tanecik boyutunun bu aralıkta yer alması, malzemenin kuantum boyut etkilerinden uzak olduğunu, ancak yine de geniş bir yüzey alanı sunarak fotokatalitik tepkimelerde etkin yük taşıyıcı transferine katkı sağlayabileceğini göstermektedir. (Kottappara vd. 2020, Junhao vd. 2026). Tanecik boyutu analizi, SEM görüntülerinin jMicroVision görüntü analiz yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yazılımın ölçüm ve istatistiksel analiz modülleri ile çok sayıda taneciğin boyutu değerlendirilmiş; ortalama tanecik boyutu ve buna karşılık gelen standart sapma (± 78 nm) değeri hesaplanmıştır. Elde edilen tanecik boyutunun; uygulanan kimyasal indirgeme yöntemi, çözelti bileşimi ve 90°C 'de gerçekleştirilen tepkime sıcaklığı gibi sentez parametrelerine bağlı olarak oluştuğu değerlendirilmektedir. Bu koşullar, Cu_2O partiküllerinde kristal büyümesini destekleyerek yaklaşık 360 nm civarında tanecik boyutunun oluşumuna katkı sağlamıştır.

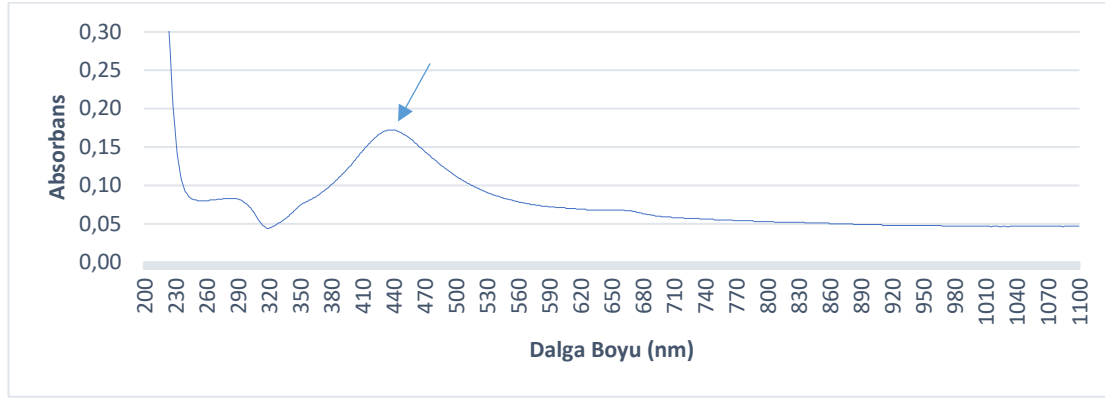


Şekil 4.4 Cu_2O örneğinin SEM görüntüleri

4.1.2 Ag nanotanecekleri

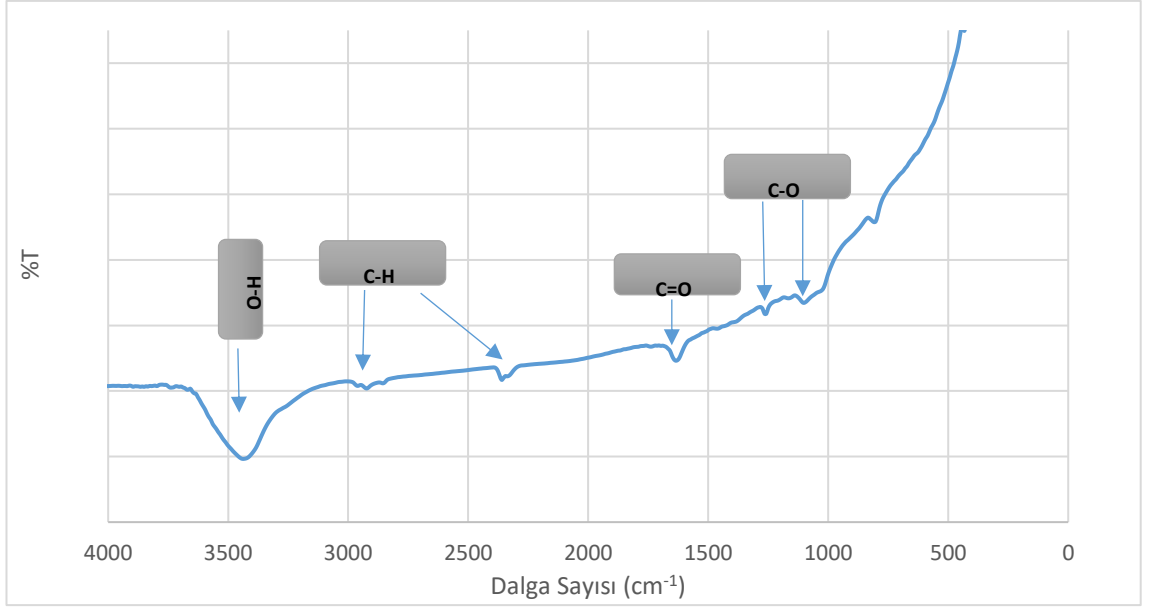
UV - VIS Analizi : Sentezlenen Ag nanoparçacıklarının karakterizasyonu amacıyla, UV–VIS spektrofotometre analizi yapılmıştır (Şekil 4.5). Gerçekleştirilen ölçümlerde, örneğin en yüksek absorbans pikinin 438 nm dalga boyunda oluştuğu belirlenmiştir. Bu pik, Ag nanoparçacıklarına özgü yüzey plazmon rezonansı (SPR) bandı olup, literatürde gümüş

nanoparçacıkları için rapor edilen 400–450 nm aralığıyla uyumludur (Zhang vd. 2024, Chandak vd. 2025). Bu bulgu, sentezlenen malzemenin optik özelliklerinin literatürde belirtilen tipik Ag nanoparçacığı davranışıyla örtüşüğünü göstermektedir.



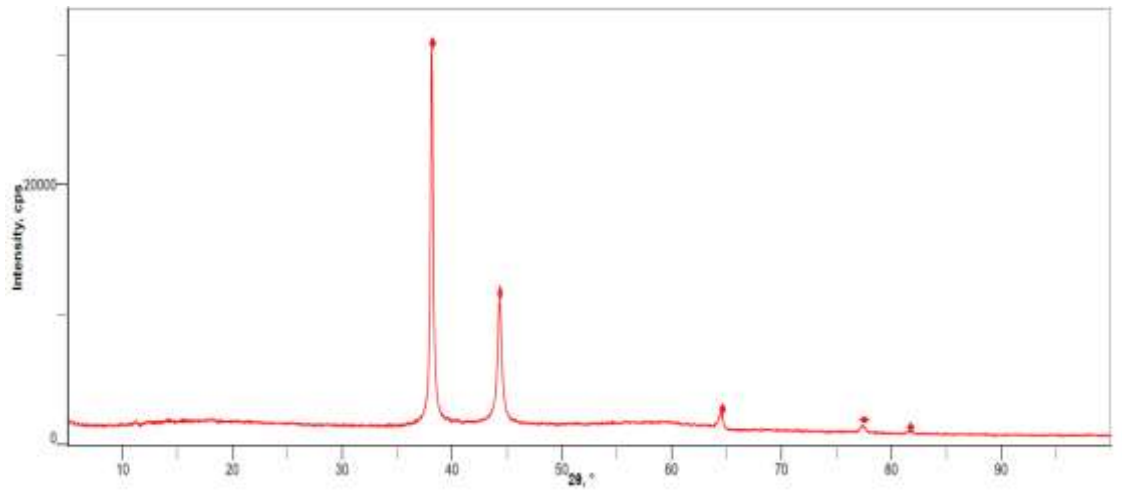
Şekil 4.5 Ag nanomalzemesinin UVgörünür bölge spektrumu

FTIR Analizi : Şekil 4.6’da verilen FTIR spektrumunda, 3200–3600 cm^{-1} aralığında geniş bir bant gözlenmiş olup bu bant, yüzeye adsorbe olmuş –OH grupları ve nem kaynaklı hidrojen bağı titreşimlerine karşılık gelmektedir. 2700–2900 cm^{-1} civarındaki bantlar C–H gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. 1600–1700 cm^{-1} civarında görülen zayıf pik ise adsorbe suya ait H–O–H bükülme ve C=O karbonil gerilmeleri titreşimi ile ilişkilendirilmektedir. Malzemeye özgü metal–oksijen bağlarının yer aldığı 400–800 cm^{-1} bölgesinde belirgin bir pik gözlenmemiştir. Bu durum, FTIR spektrumunda karakteristik Ag–O titreşimlerine rastlanmaması nedeniyle, sentezlenen ürünün belirgin bir oksit fazı içermediğini ve esas olarak Ag nano yapısının oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca, bu sonuç UV–Vis ve XRD bulguları ile birlikte değerlendirildiğinde daha anlamlı hale gelmektedir (Ali vd. 2025, Singh vd. 2015).



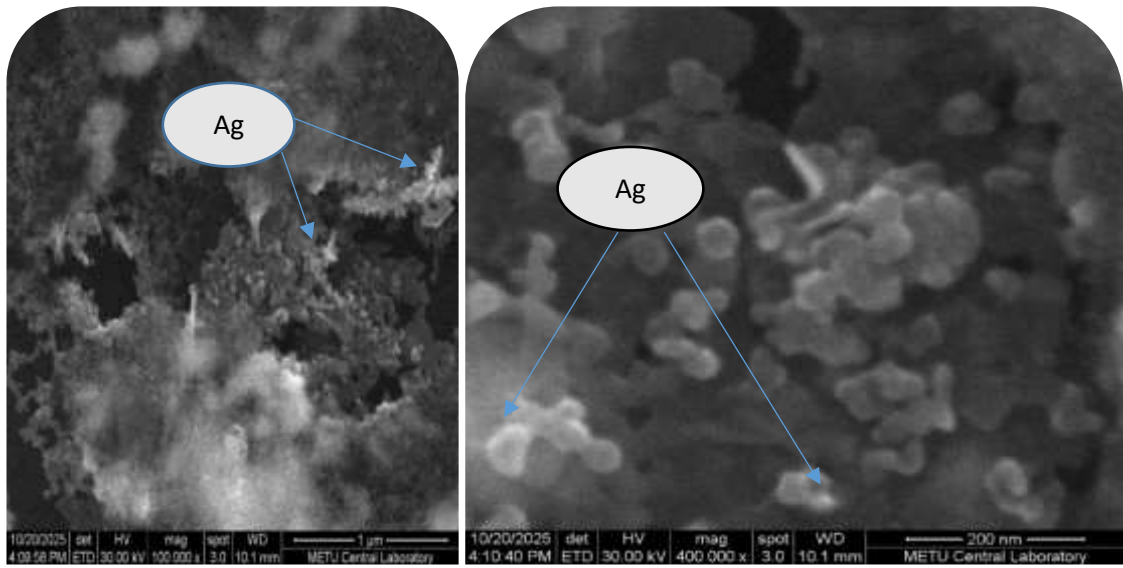
Şekil 4.6 Ag nanotaneceklerinin FTIR analizi

XRD Analizi : Şekil 4.7’de elde edilen XRD deseninde Ag meteline ait karakteristik kristal faz pikleri 38,1° (111), 44,3° (200), 64,4° (220), 77,5° (311) ve 81,6° (222) açılarında gözlemlenmiştir. XRD deseninde Ag’a ait net piklerin gözlenmesi, sentez koşullarının gümüş nanotaneceklerinin oluşumunu başarılı şekilde desteklediğini ve herhangi bir oksitlenme ya da farklı faz oluşumunun baskın olmadığını işaret etmektedir (Li vd. 2024).



Şekil 4.7 Ag nanotaneceklerinin XRD analizi

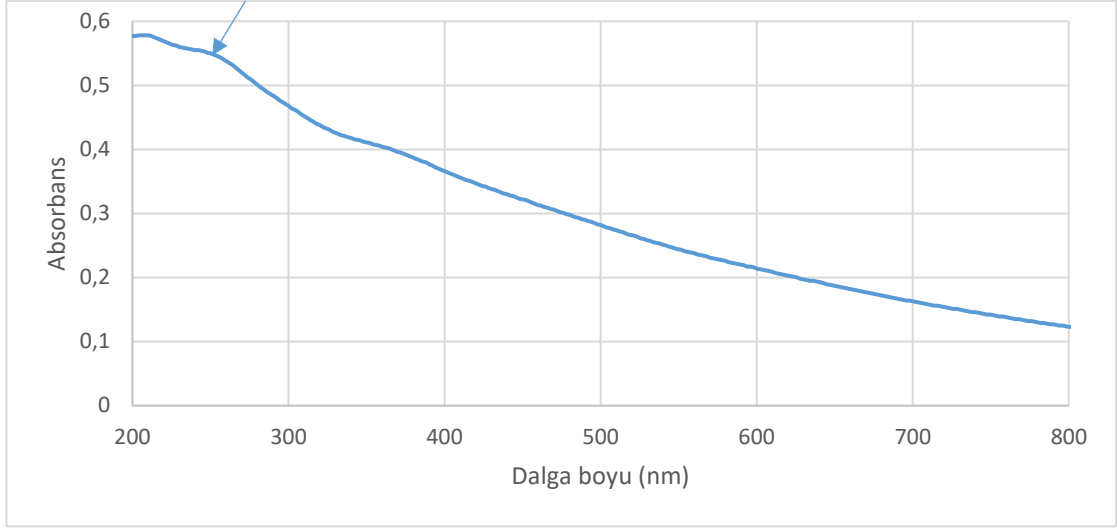
SEM Analizi : Şekil 4.8’de SEM analizlerinden elde edilen yüzey görüntüleri incelendiğinde, Ag örneğinin küresel yapıları nanotaneçiklerden oluştuğu gözlenmiştir. Taneçik boyutu analizi, SEM görüntülerinin jMicroVision görüntü analiz yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çok sayıda taneçığın ölçülmesiyle elde edilen boyut dağılımı, yazılımın istatistiksel analiz modülü üzerinden değerlendirilmiş ve ortalama taneçik boyutu $42,12 \pm 3,68$ nm olarak hesaplanmıştır. Standart sapmanın düşük olması, sentezlenen Ag nanotaneçiklerinin boyut açısından oldukça benzer bir dağılım sergilediğini göstermektedir (Gunagambhire vd. 2025).



Şekil 4.8 Ag nanotaneçikleri SEM görüntüleri

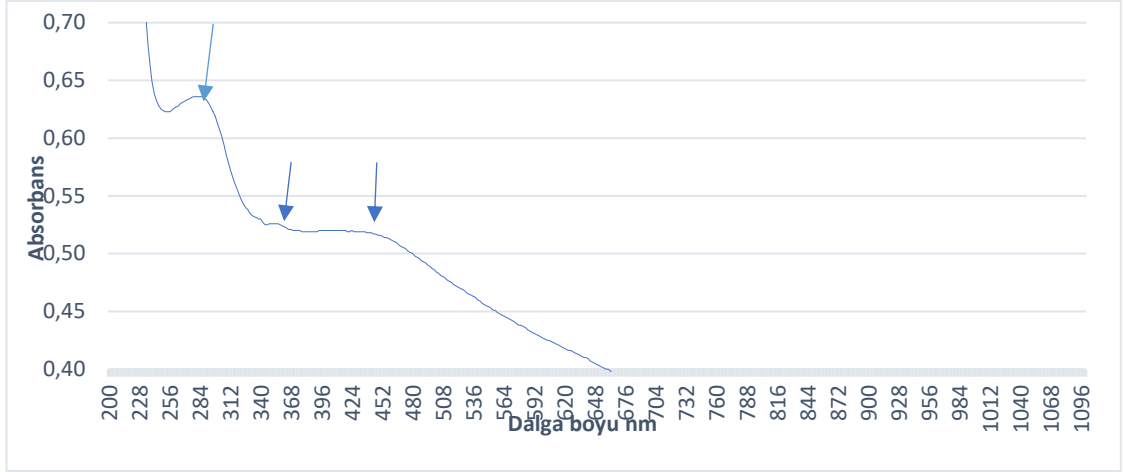
4.1.3 rGO- Ag -Cu₂O nanokompoziti

UV-VIS Analizi : Saf rGO örneğinin optik özelliklerini ortaya koymak ve yapısal dönüşümünü doğrulamak amacıyla UV–Vis spektrofotometre analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz kapsamında, malzemenin ışık soğurma davranışı detaylı şekilde incelenmiştir (Şekil 4.9). Saf rGO örneğinin UV–VIS spektrumunda belirgin absorbanans piki 262 nm’de gözlenmiştir. Bu pik grafen oksitten indirgenmiş grafene geçişin karakteristik bir göstergesi olup, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerine karşılık gelmektedir (Emiru vd. 2017).



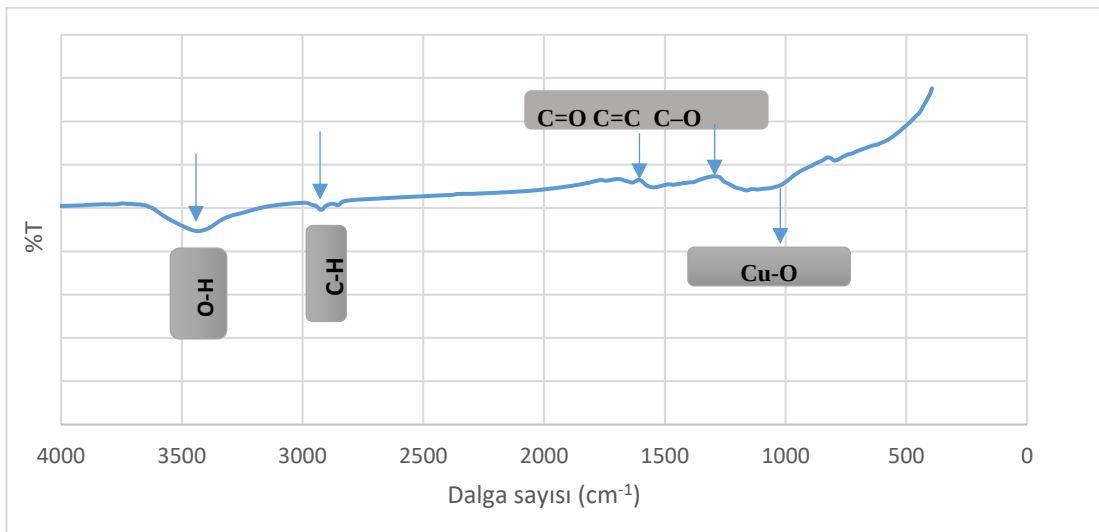
Şekil 4.9 rGO örneğinin UV görünür bölge spekturumu

Sentezlenen kompozit örneğinin UV–Vis spekturumu (Şekil 4.10), saf Ag, Cu₂O ve rGO'ya özgü karakteristik piklerin belirgin olarak kaydığını ve kısmen bastırıldığını göstermektedir. 290 nm civarında ortaya çıkan yeni pik, rGO'nun π – π geçişlerinin kompozit yapı içerisinde baskın hâle geldiğini ve Ag ile Cu₂O'nun rGO yüzeyine tutunması ile birlikte optik davranışın değiştiğini göstermektedir. Ag ve Cu₂O'ya özgü 438 nm ve 488 nm piklerinin daha düşük dalga boyuna kayması, bileşenler arasında güçlü bir etkileşim olduğunu, yük transferinin etkin bir şekilde gerçekleştirebileceğini ve yeni enerji seviyelerinin oluşabileceğini göstermektedir. Bu sonuç, rGO-Ag-Cu₂O kompozitinin tekil bileşenlere göre farklı özellik sergilediğini doğrulamaktadır (Chen vd. 2024, Zhiling vd. 2022).



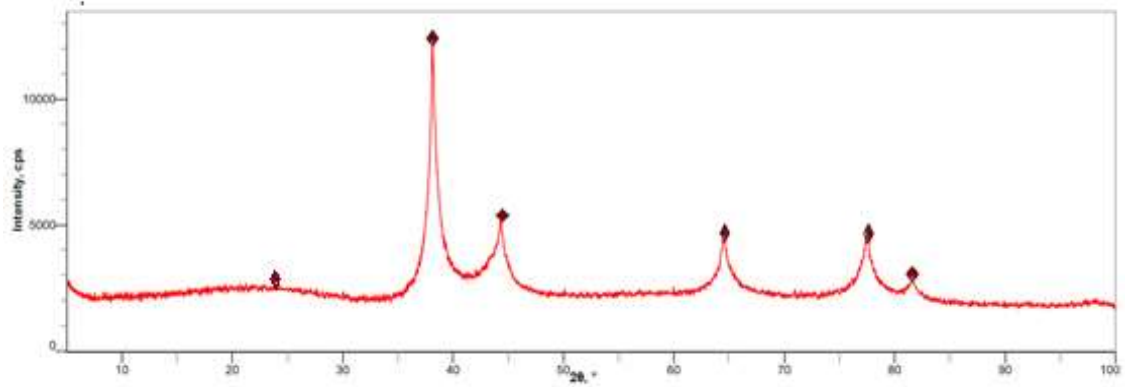
Şekil 4.10 rGO-Ag- Cu₂O (1rGO:0,5Ag:0,5 Cu₂O) nanokompozitinin UVgörünür bölge spektrumu

FTIR Analizi : Şekil 4.11’da yer alan FTIR spektrumunda, 3200–3600 cm⁻¹ aralığında yüzeye adsorbe olmuş nem ve hidroksil gruplarına (–OH) ait geniş bir bant gözlemlenmiştir. 3000–2800 cm⁻¹ bölgesinde zayıf C–H gerilme titreşimleri yer almaktadır. 1700–1000 cm⁻¹ aralığında ise rGO yapısı üzerinde kısmen indirgenmiş oksijenli fonksiyonel gruplara ait C=O, C–O ve C=C titreşimleri görülmektedir. 500–800 cm⁻¹ bölgesinde görülen zayıf M–O titreşimleri ise M–O bağlarının varlığını işaret etmekte ve yapıda Cu₂O fazının bulunduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.11 rGO-Ag-Cu₂O (1rGO:0,5Ag:0,5 Cu₂O) FTIR analizi

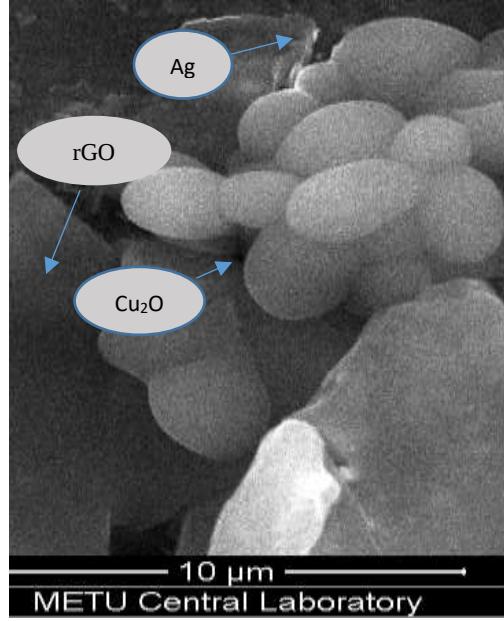
XRD Analizi : Şekil 4.12’de, kompozitin XRD deseninde $38,1^\circ$ (111), $44,3^\circ$ (200), $64,4^\circ$ (220) ve $77-82^\circ$ (311/222) açılarında Ag nano taneciklerine ait keskin ve yüksek şiddetli pikler belirgin şekilde görülmektedir. Buna karşın, Cu_2O fazına özgü $36,4^\circ$, $42,3^\circ$ ve $61,4^\circ$ pikleri, Ag pikleri ile kısmen çakışması ve düşük şiddetli sinyaller olması nedeni ile belirgin olarak gözlenememiştir. Ayrıca, rGO’ya özgü olan $24-26^\circ$ aralığındaki geniş yayvan pik XRD deseninde belirgin bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 4.12 rGO-Ag- Cu_2O -XRD analizi (A_3 kompoziti 1rGO:0,5Ag:0,5 Cu_2O)

SEM Analizi : Şekil 4.13’te verilen SEM görüntüsünde, rGO–Ag– Cu_2O kompozit malzemenin yüzey morfolojisi detaylı olarak incelenmiştir. Görüntü, özellikle rGO tabakası üzerinde Cu_2O ve Ag nanotaneçiklerinin oluşturduğu çok fazlı bir yapıya işaret etmektedir.

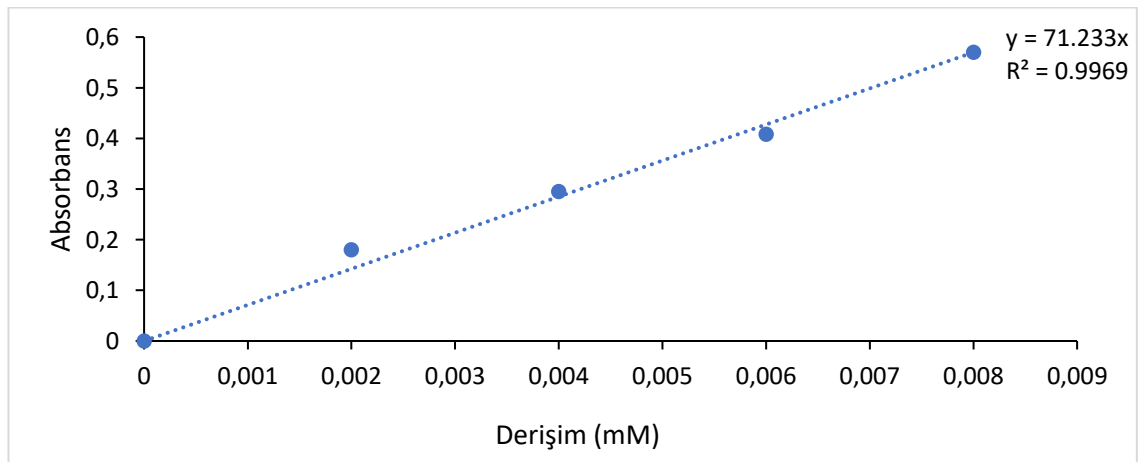
Yüzey üzerinde, rGO tabakasının kenar ve kırılma bölgelerinde Cu_2O yapısına özgü mikrokristalin yüzey dokusu seçilebilmektedir. Ag nanotaneçikleri ise genellikle rGO yüzeyine tutunmuş daha küçük boyutlu nano yapılar hâlinde bulunur. Genel olarak malzemenin çok fazlı yapısı, rGO’nun geniş yüzeyi sayesinde iyi dağılmış Cu_2O /Ag nanotaneçikleriyle bütünleşmiş bir morfoloji sunmaktadır. Bu yapı, hem elektronik iletkenliği artırması hem de fotokatalitik uygulamalar için aktif yüzey alanını genişletmesi nedeniyle işlevsel bir kompozit oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.13 rGO-Ag-Cu₂O (1rGO:0,5Ag:0,5 Cu₂O) nanokompoziti SEM görüntüsü

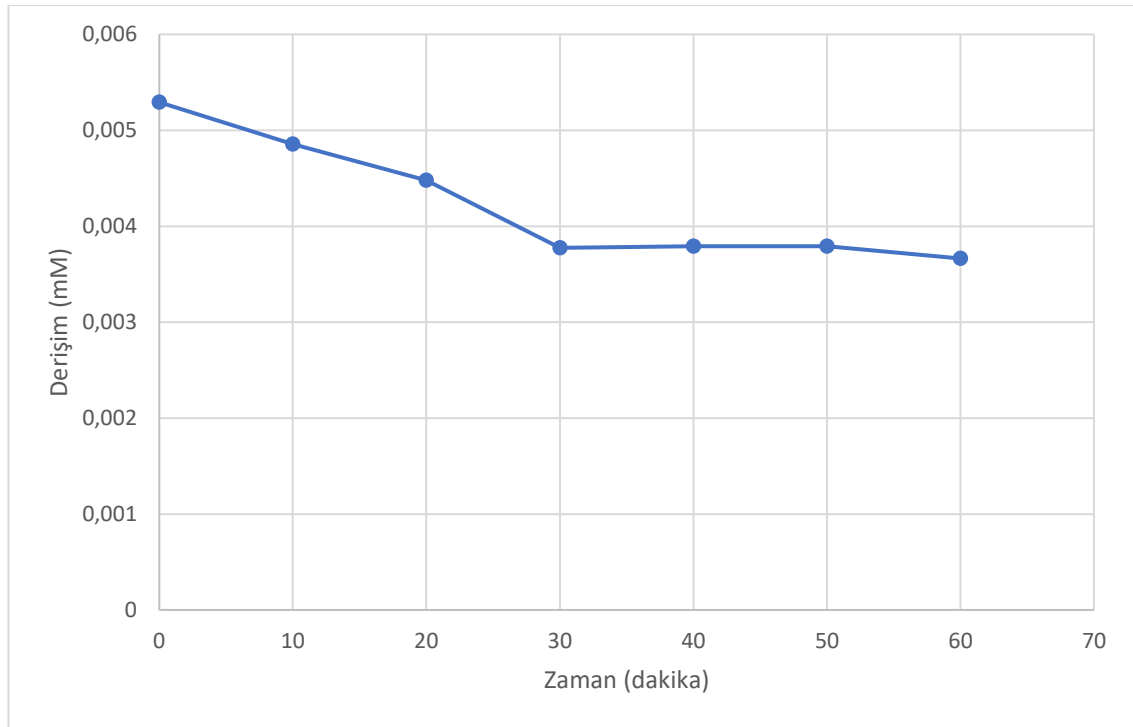
4.2 Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi

Fotokatalitik aktivite deneyleri öncesinde, farklı derişimlerde (0-0.008 mM) metilen mavisi çözeltilerinden biri alınarak spektrum alınmış ve boyanın maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 660 nm olarak belirlenmiştir. Derişim değerlerine karşılık 660 nm’de okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilmiş ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 Metilen mavisi kalibrasyon grafiği

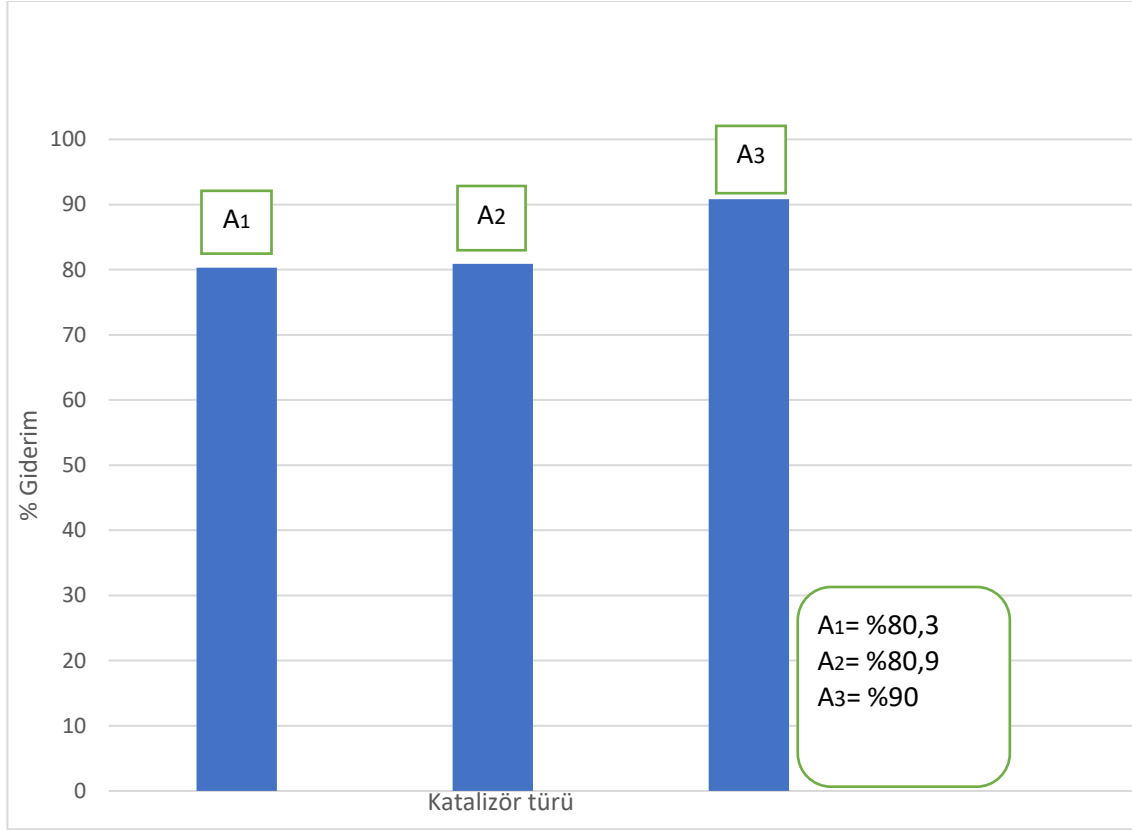
Denge süresi belirlenirken periyodik zamanlarda alınan örnekler, UV-VIS ile analiz edilmiş ve okunan absorbans değerlerinden derişim değerleri hesaplanmıştır. Derişim değerlerinin zaman değerlerine karşı geçirildiğı grafikten derişim değerlerinin 0–40 dakika arasında hızlı bir şekilde azaldığı, 40. dakikadan sonra ise derişim değışim hızının katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin boyar madde molekülleri tarafından hızla dolması ve sistemin dengeye ulaşması sebebiyle belirgin şekilde yavaşladığı görülmüştür (Şekil 4.15). Bu nedenle, tüm fotokatalitik deneylerde, katalizör ve boya çözeltisi 40 dk denge süresi boyunca karanlıkta karıştırılmış, sonrasında fotokatalitik aşamaya geçilmiştir.



Şekil 4.15 rGO-Ag-Cu₂O katalizörü varlığında metilen mavisi boya çözeltisinin denge süresi grafiğı (10 ppm MB çözeltisi – 10 mg katalizör)

Üç farklı oranda sentezlenen nanokompozitler, Şekil 4.16’da yer alan kütle oranlarına göre A₁ (1r-GO:0,25Ag:0,25Cu₂O), A₂ (1rGO:1Ag:1Cu₂O) ve A₃(1rGO:0,5Ag:0,5Cu₂O) olarak adlandırılmıştır. Fotokatalitik aktiviteyi belirlemek üzere yapılan ön denemeler sonucunda, üç saatlik süre sonunda A₁ ve A₂ örneklerinde yaklaşık %80’lik bir giderim oranı gözlemlenmiştir. Buna karşın, A₃ örneğinin aynı süre içerisinde %90 giderim sağlanmıştır. A₃ örneğinin diğer oranlarda sentezlenen örneklere kıyasla daha yüksek

fotokatalitik aktivite göstermesi nedeniyle, çalışmanın devamında yalnızca A₃ oranında sentezlenen örnek kullanılarak deneyler yürütülmüştür.



Şekil 4.16 Farklı kütle oranlarında sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri (A₁=1rGO:0,25Ag:0,25Cu₂O, A₂=1rGO:1Ag:1Cu₂O, A₃=1rGO:0,5Ag:0,5Cu₂O;10 mg katalizör-10 ppm MB çözeltisi-10 µL H₂O₂)

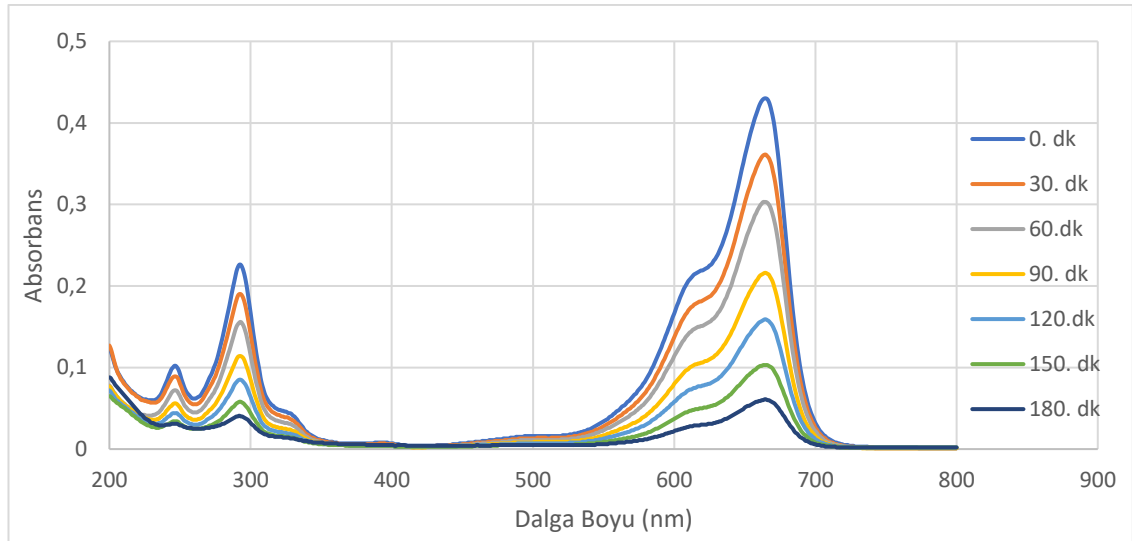
Fotokatalitik aktivite deneyleri; boya derişimi (5 ppm,10 ppm,20 ppm), pH (pH 3, pH 5,5, pH 10) katalizör miktarı (5 mg,10 mg,15 mg), tepkime süresi (180 dk., 240dk.) ve H₂O₂ miktarı (0 µL H₂O₂, 10 µL H₂O₂,15 µL H₂O₂) gibi değişkenler göz önünde bulundurularak farklı koşullar altında A₃ örneği için tekrar edilmiştir. Bu çalışmalar, en yüksek giderimin sağlandığı en iyi koşulların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Fotokatalatik aktiviteye etki eden parametrelerin incelenmesi

Katalizör Miktarının Etkisi: Üç farklı katalizör miktarı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, 15 mg katalizör kullanıldığında %99 oranında giderim sağlanırken, 10 mg katalizör ile %90 giderim oranı elde edilmiş, 5 mg katalizör kullanıldığında bu oran %86 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1.) (Şekil 4.17 a-d)

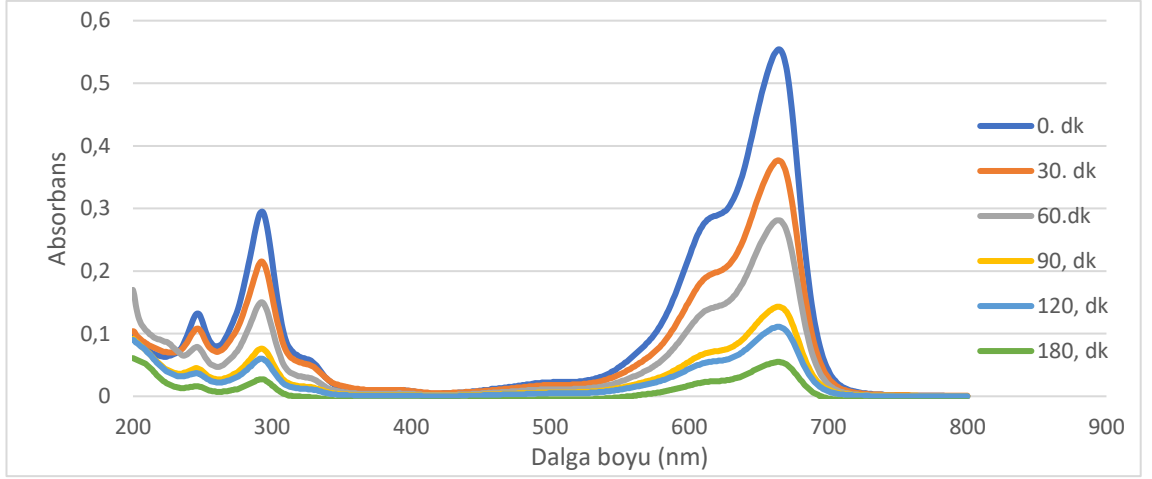
Çizelge 4.1 Katalizör miktarı etkisi

Katalizör miktarı (mg)	Boya Derişimi (ppm)	H ₂ O ₂ miktarı (µL)	Boya Giderimi (%)
15	10	10	99
10	10	10	90
5	10	10	85,9

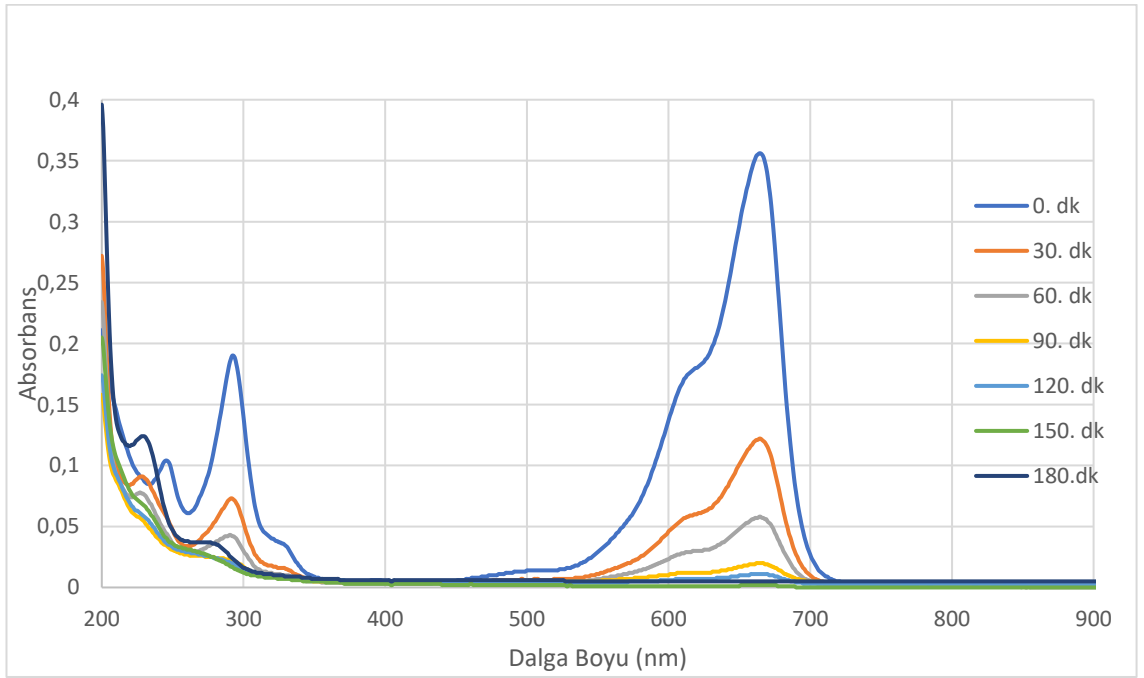


(a)

Şekil 4.17 Fotokatalitik aktivite oranına katalizör miktarı etkisi (10ppm MB çözeltisi - 10 µL H₂O₂) a) 5 mg katalizör b) 10 mg katalizör c) 15mg katalizör d) % Giderim

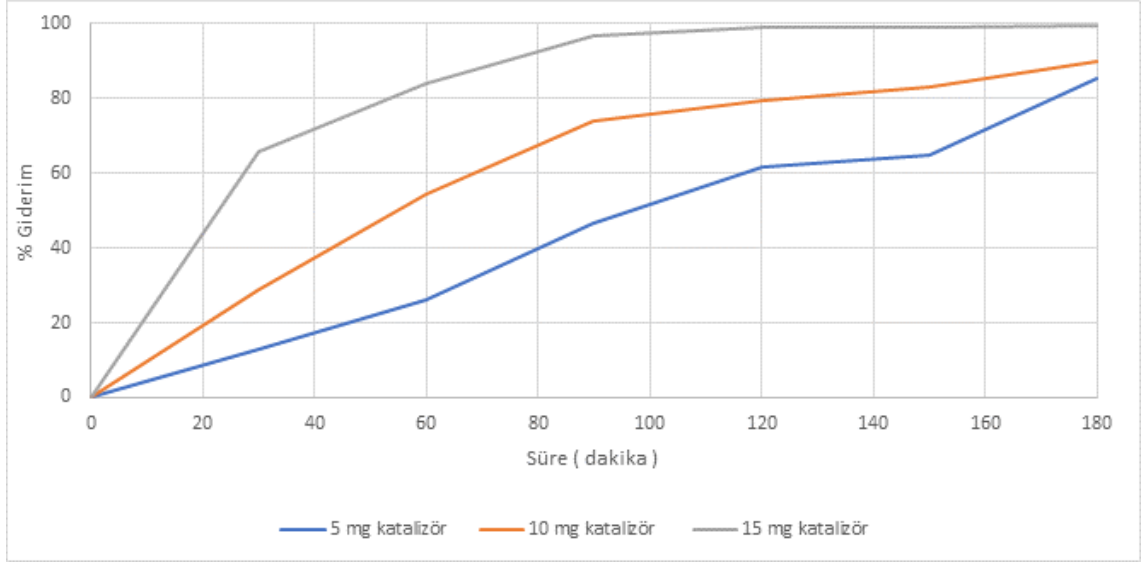


(b)



(c)

Şekil 4.17 Fotokatalitik aktivite oranına katalizör miktarı etkisi (10ppm MB çözeltisi - 10 μL H_2O_2) a) 5 mg katalizör b) 10 mg katalizör c) 15mg katalizör d) % Giderim (devam)



(d)

Şekil 4.17 Fotokatalitik aktivite oranına katalizör miktarı etkisi (10ppm MB çözeltisi - 10 μL H_2O_2) a) 5 mg katalizör b) 10 mg katalizör c) 15mg katalizör d) % Giderim (devam)

Fotokatalitik proseslerde katalizör miktarının, reaksiyon verimliliği ve giderim oranı üzerinde belirleyici bir etkisi bulunmaktadır. Bu bağlamda, 10 ppm derişimindeki metilen mavisi (MB) boya çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, farklı katalizör miktarlarının fotokatalitik performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneyler, sabit H_2O_2 miktarı (10 μL) eklenerek, 5 mg, 10 mg ve 15 mg katalizör kullanımı şeklinde planlanmıştır.

Sonuçlar, katalizör miktarının artırılmasının giderim oranında anlamlı bir artışa yol açtığını göstermiştir. 5 mg katalizör kullanımı ile %86 oranında boya giderimi sağlanırken, katalizör miktarının iki katına çıkarılmasıyla yani 10 mg katalizör kullanıldığında giderim oranı %90'a yükselmiş katalizör miktarının üç kat arttırılmasıyla giderim oranı %99'a ulaşmıştır. Bu durum, katalizör yüzey alanının artmasıyla birlikte, daha fazla aktif bölgenin oluşması ve dolayısıyla ışıqla uyarılan fotokatalitik tepkimelerin etkinliğinin artmasıyla açıklanabilir.

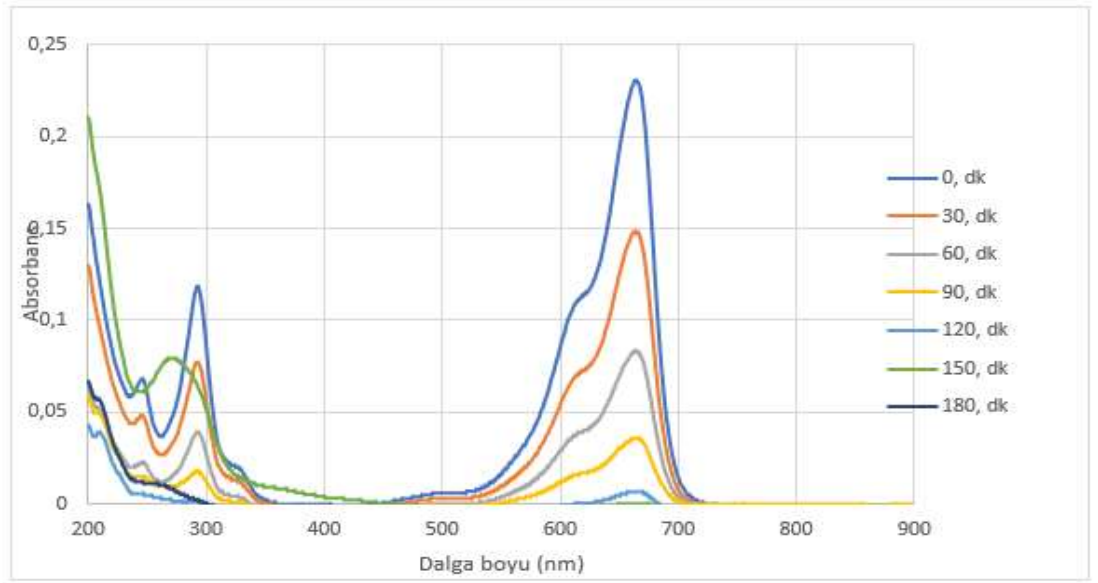
Bununla birlikte, katalizör miktarının aşırı artırılmasının da negatif etkileri olabileceği literatürde belirtilmiştir. Fazla katalizör, çözelti içinde bulanıklığa yol açarak ışıqla

geçirgenliğini engelleyebilir ve böylece fotokatalitik etkinliği olumsuz etkileyebilir. Ancak bu çalışmada, 10 mg - 15 mg katalizör kullanımı ile henüz optimum aralığın dışına çıkılmamış ve performans artışı sağlanmıştır. Katalizör miktarı düşük tutularak (5 mg) diğer parametreler (pH, H₂O₂ miktarı, boya derişimi vb.) değiştirilmiş, deneyler farklı koşullar altında yeniden yürütölmüş ve giderim oranı belirlenmiştir.

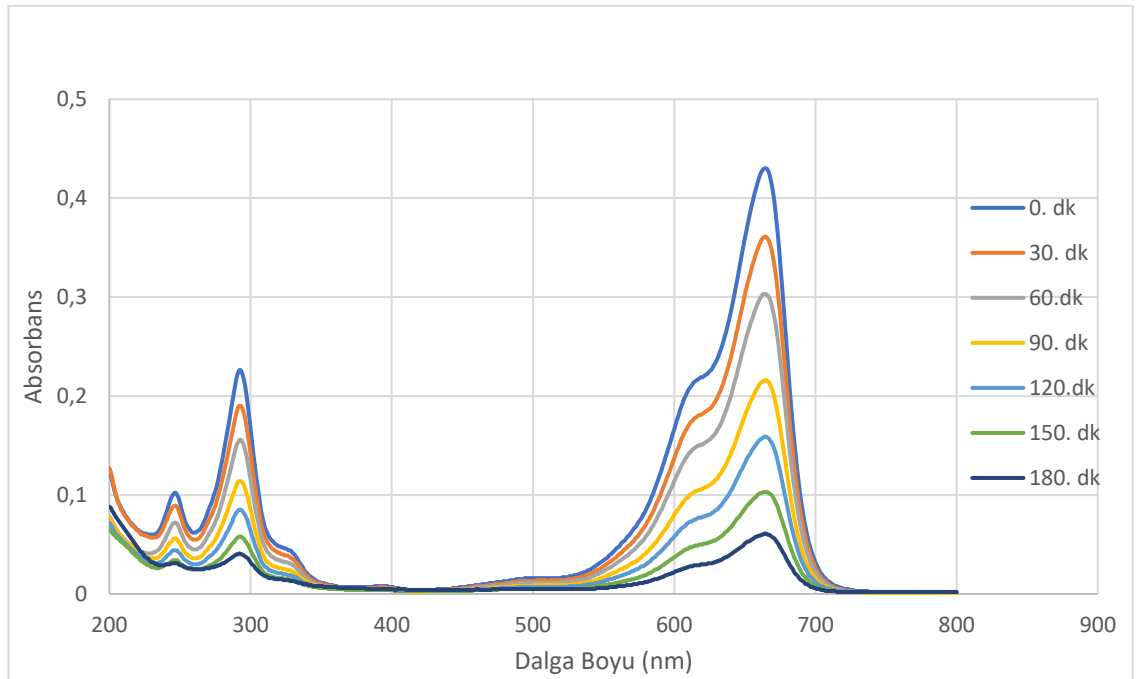
Boya Derişimi Etkisi : Fotokatalitik aktivite çalışmaları kapsamında, metilen mavisi (MB) çözeltisi kullanılarak farklı derişimlerde boya çözeltileri hazırlanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir. 5 mg katalizör ve 10 µL H₂O₂ kullanılarak yapılan çalışmalarda, 5 ppm MB derişimli çözeltide boyanın tamamı giderilirken, giderim oranı 10 ppm MB derişimli çözeltide %86, 20 ppm MB derişimli çözeltide ise %61 oranında tespit edilmiştir (Çizelge 4.2) (Şekil 4.18 a-d). Bu bulgular, daha düşük boya derişimlerinin fotokatalitik giderimde daha yüksek verim sağladığını göstermektedir. Bu doğrultuda, 5 mg katalizör ve 10 ppm MB derişimi sabit tutularak, diğer parametreler (pH, H₂O₂ miktarı, süre vb.) değiştirilmek üzere deneyler sürdürölmüştür.

Çizelge 4.2 Boya derişimi etkisi

Katalizör miktarı (mg)	Boya Derişimi (ppm)	H ₂ O ₂ miktarı (µL)	Boya Giderimi (%)
5	20	10	61
5	10	10	86
5	5	10	100

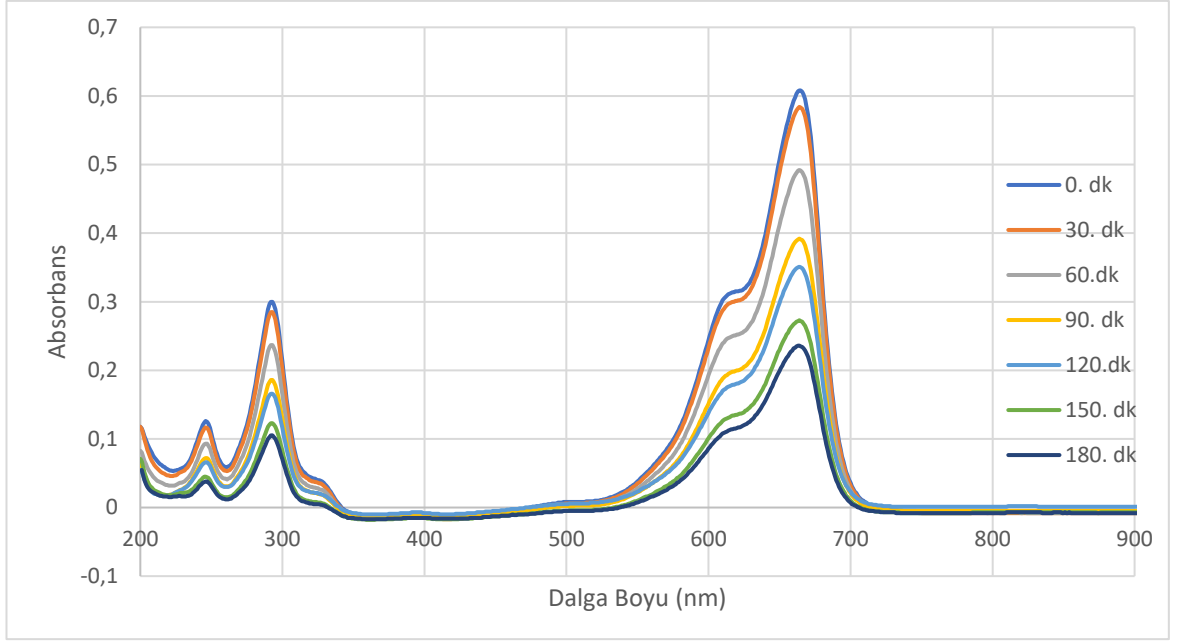


(a)

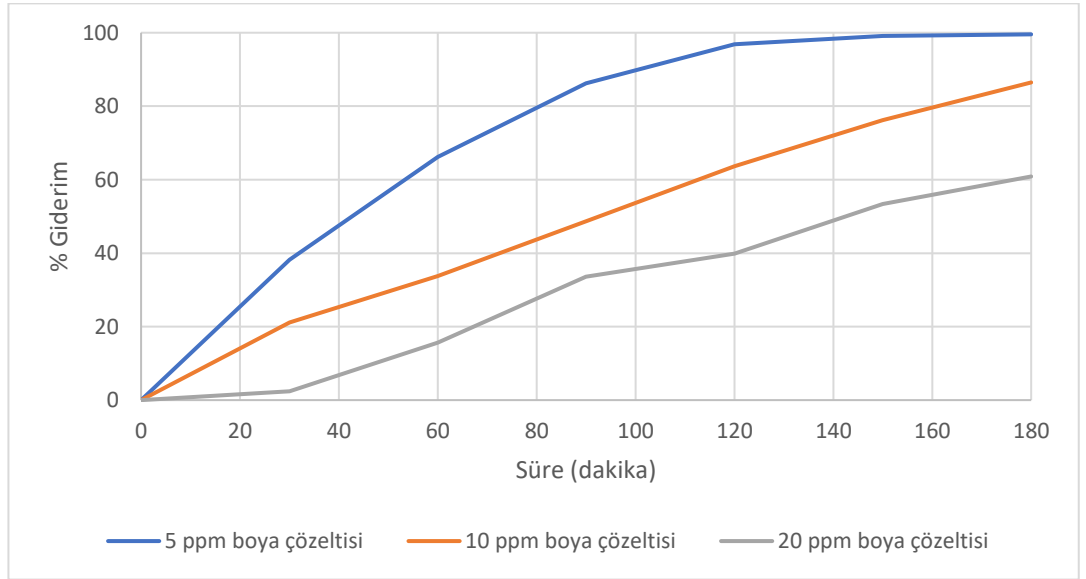


(b)

Şekil 4.18 Fotokatalitik aktivite oranına boya derişimi etkisi (5 mg katalizör 15 µl H₂O₂)
a) 5 ppm, b) 10 ppm c) 20ppm d) % Giderim



(c)



(d)

Şekil 4.18 Fotokatalitik aktivite oranına boya derişimi etkisi (5 mg katalizör 15 µl H₂O₂)
a) 5 ppm, b) 10 ppm c) 20ppm d) % Giderim (devam)

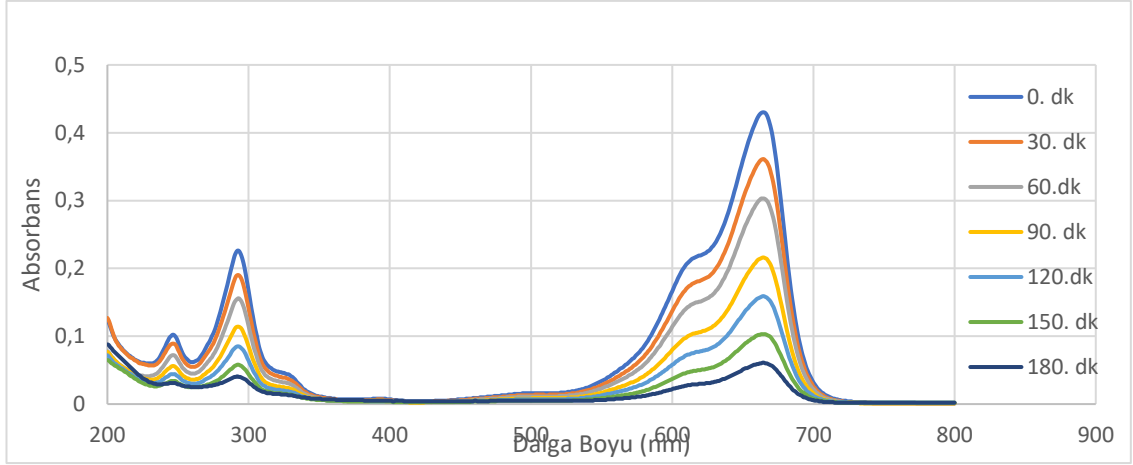
Peroksit Miktarı Etkisi : Hidrojen peroksit (H_2O_2) katkısının boya giderimi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla, 10 ppm derişimindeki metilen mavisi (MB) boya çözeltilisine yalnızca H_2O_2 ilave edilerek, herhangi bir katalizör eklenmeden ve ışık altında 3 saat süresince deney gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda yapılan deney sonucunda, sadece peroksit katkısı ile elde edilen giderim oranı %49 olarak belirlenmiştir. Bu bulgu, H_2O_2 'nin kendi başına sınırlı bir giderim sağladığını, ancak fotokatalizör ile birlikte kullanıldığında daha etkili sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir.

Çalışmanın bu aşamasında, katalizör miktarı 5 mg ve başlangıç boya derişimi 10 ppm sabit tutulmuş, farklı H_2O_2 miktarlarının boya giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. H_2O_2 eklenmediğinde katalizör varlığında sistemin boya giderim verimi %80 olarak belirlenmiştir. 10 μL H_2O_2 eklenmesi ile verim %86'ya, 15 μL ile %90'a yükselmiştir (Çizelge 4.3) (Şekil 4.19 a-d).

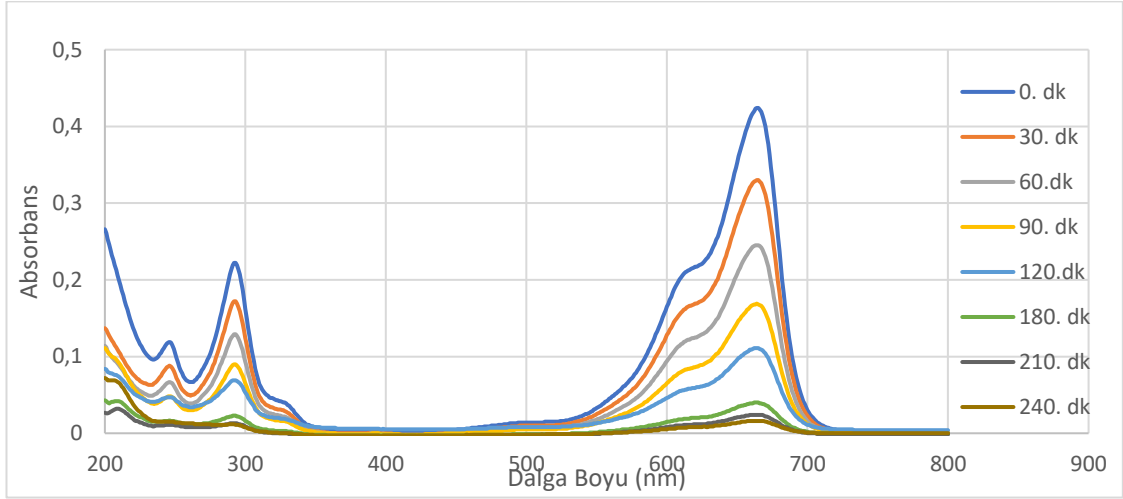
Elde edilen sonuçlar, H_2O_2 'nin varlığının fotokatalitik oksidasyon sürecini belirgin şekilde hızlandırdığını göstermektedir. Bu artış, H_2O_2 'nin fotokataliz sırasında hidroksil radikali ($\bullet OH$) üretimini artırmasıyla açıklanabilir. Hidroksil radikalleri, organik boya moleküllerinin oksidatif parçalanmasında oldukça güçlü oksidanlar olarak rol almaktadır. Dolayısıyla H_2O_2 miktarındaki artış, sistemde daha fazla aktif radikal oluşmasına ve buna bağlı olarak daha yüksek giderim verimine neden olmuştur. H_2O_2 olmadan bile %80 giderim oranı gözlemlenmiş olması, sistemin yalnızca katalizör ile de etkili çalıştığını göstermektedir (adsorpsiyon ve fotokataliz etkisi ile).

Çizelge 4.3 Peroksit miktarı etkisi

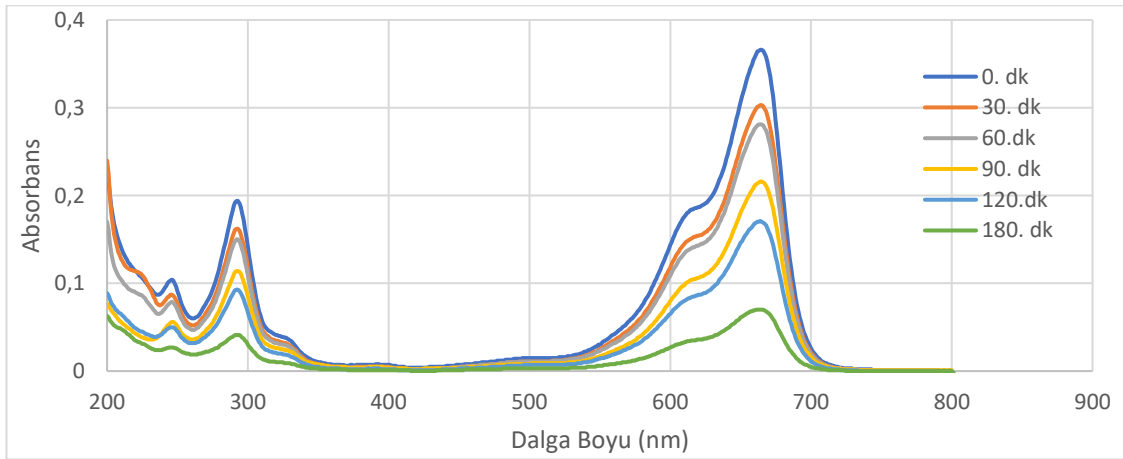
Katalizör miktarı (mg)	Boya Derişimi (ppm)	H_2O_2 miktarı (μL)	Boya Giderimi (%)
5	10	10	86 (180. dk)
5	10	-	80 (180. dk)
5	10	15	90 (180. dk) 97 (240.dk)



(a)

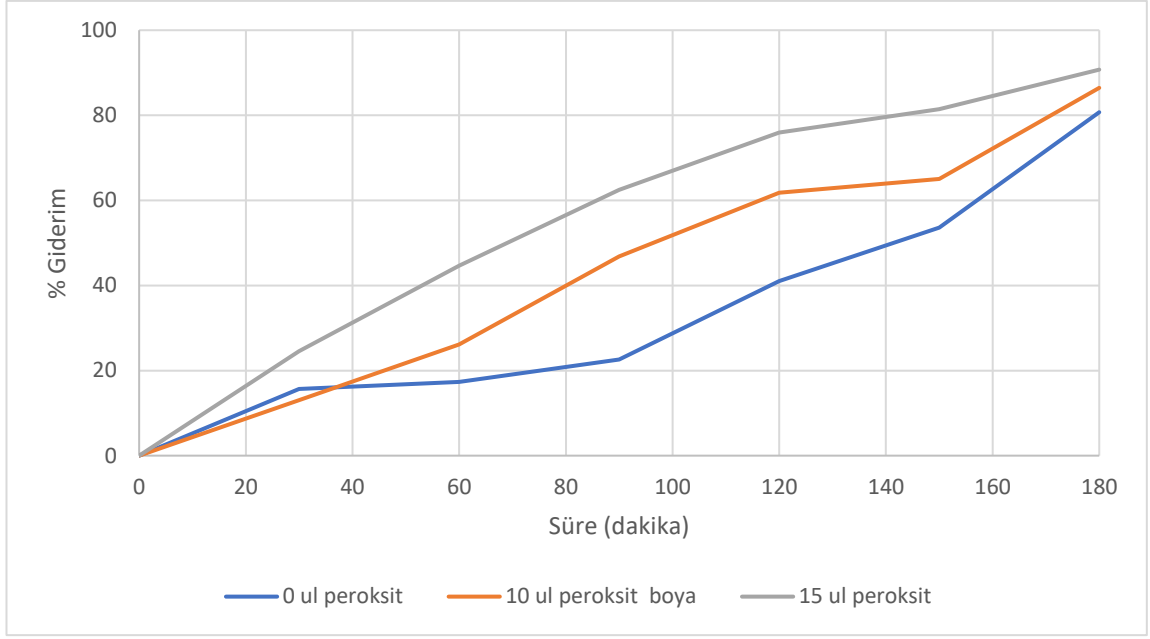


(b)



(c)

Şekil 4.19 Fotokatalitik aktivite oranına H₂O₂ miktarı etkisi (10 ppm MB çözeltisi-5 mg katalizör) a) 10 µL H₂O₂, b) 15 µL H₂O₂, c) H₂O₂ eklemeyen, d) % Giderim

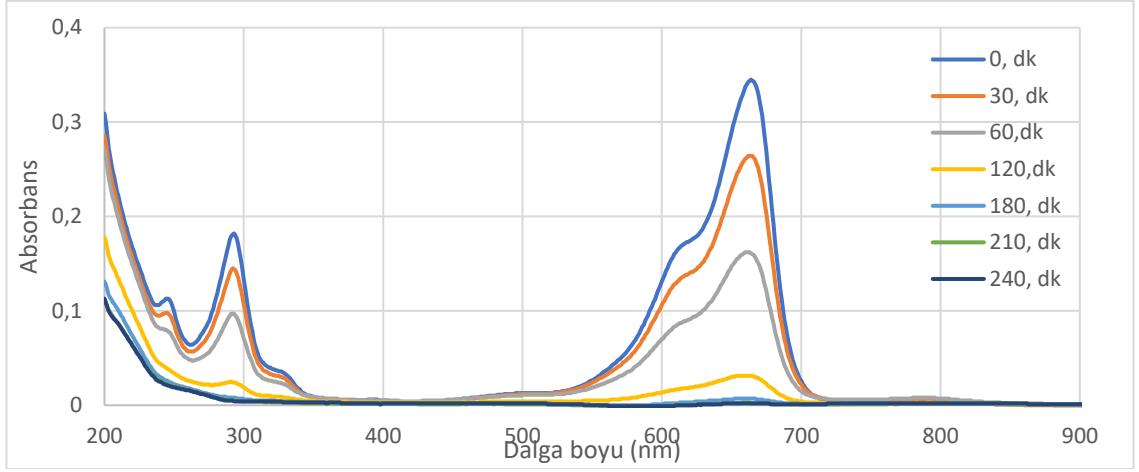


Şekil 4.19 Fotokatalitik aktivite oranına H_2O_2 miktarı etkisi (10 ppm MB çözeltisi-5 mg katalizör) a) 10 μL H_2O_2 , b) 15 μL H_2O_2 , c) H_2O_2 eklemeden, d) % Giderim (devam)

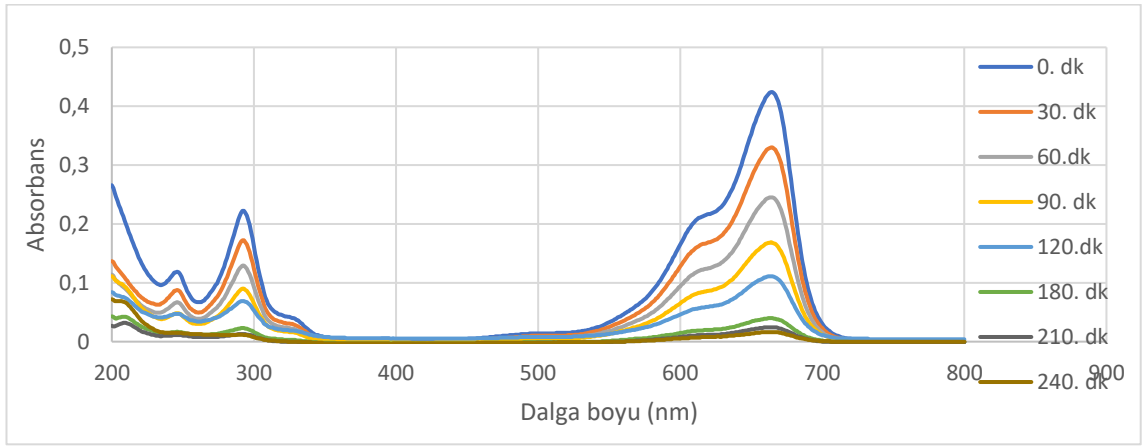
pH Etkisi : Uygun deney koşullarında hazırlanan (5 mg katalizör-15 μL H_2O_2 -10 ppm derişimindeki) boya çözeltisinin pH değeri 5,5 olarak ölçülmüştür. Çözeltinin pH'ını değiştirmek amacıyla, asidik ortam oluşturmak için 0,1 N HCl, bazik ortam oluşturmak için ise 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Bu işlemlerle pH değeri kontrollü bir şekilde 3 (asidik) ve 10 (bazik) seviyelerine ayarlanmıştır (Çizelge 4.4). (Şekil 4.20 a-d).

Çizelge 4.4 pH etkisi

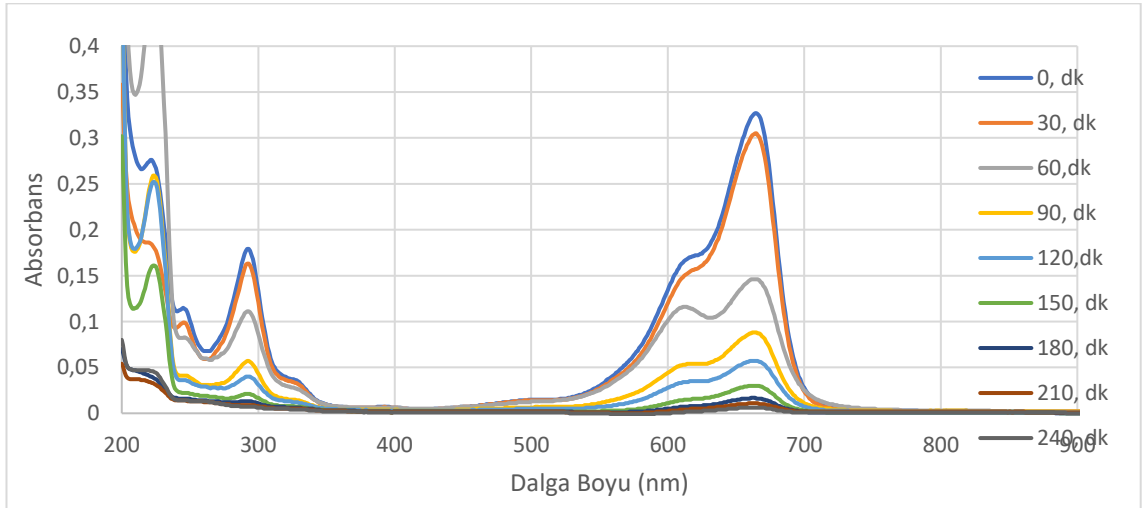
Katalizör miktarı (mg)	Boya Derişimi (ppm)	H_2O_2 miktarı (μL)	pH	Boya Giderimi (%)
5	10	15	3	180. dk 97
				240. dk 99
5	10	15	5,5	180. dk 90
				240. dk 97
5	10	15	10	180. dk 94
				240. dk 98



(a)

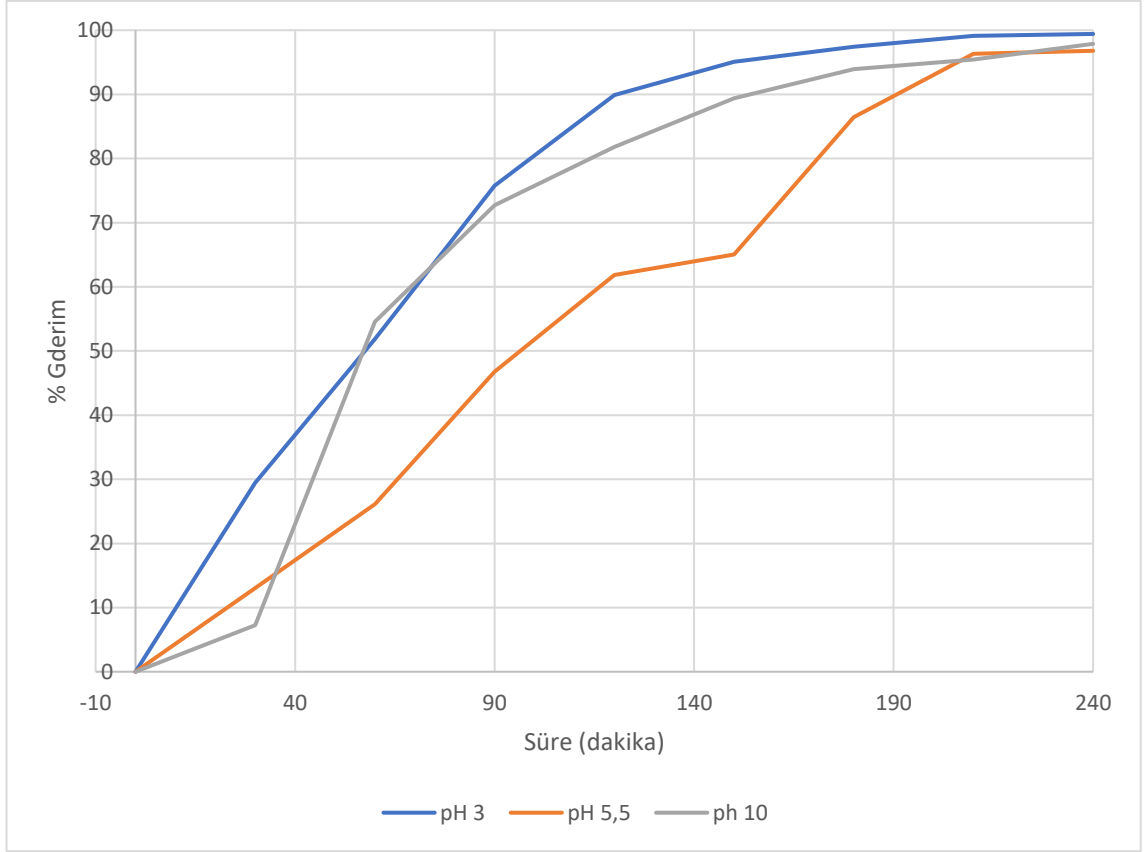


(b)



(c)

Şekil 4.20 Fotokatalitik aktivite oranına pH etkisi (10 ppm MB çözeltisi-5 mg katalizör – 15 μ L H_2O_2) a) pH 3 b) pH 5,5 c) pH 10 d) % Giderim



(d)

Şekil 4.20 Fotokatalitik aktivite oranına pH etkisi (10 ppm MB çözeltisi-5 mg katalizör – 15 μ L H_2O_2) a) pH 3 b) pH 5,5 c) pH 10 d) % Giderim (devam)

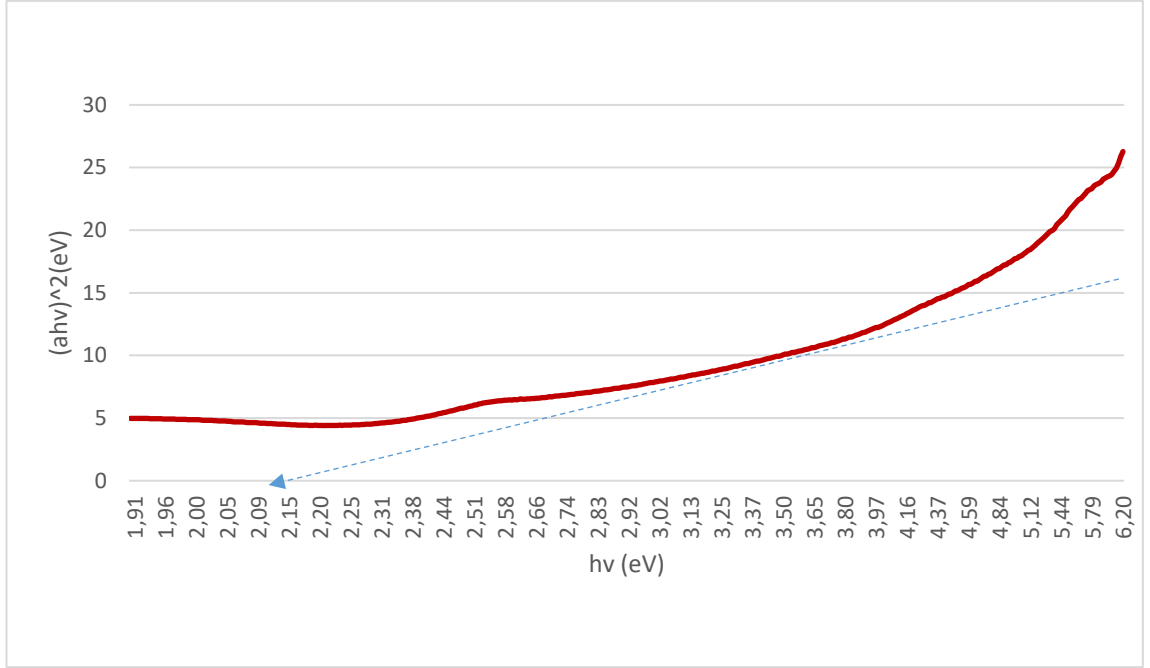
En yüksek giderim oranı, asidik koşullarda (pH 3) ve 240. dakikada %99,4 olarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, hem asidik (pH 3) hem de bazik (pH 10) koşullarda elde edilen boya giderim oranlarının çözelti pH değeri olan 5.5'e kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum, pH'ın Cu_2O yüzey yükünü ve H_2O_2 'nin reaktif oksijen türlerine dönüşüm kinetiğini doğrudan etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Asidik ortamda H_2O_2 'nin aktivasyonu hızlanarak $OH\cdot$ üretimi artmakta, bazik ortamda ise Cu_2O yüzeyinin belirgin şekilde negatifleşmesi sayesinde katyonik metilen mavisinin adsorpsiyonu güçlenmektedir. pH 5.5'de yüzey yükü nötr seviyeye yakın olup H_2O_2 aktivasyonu da sınırlı kaldığından, toplam giderim asidik ve bazik koşullara göre daha düşük elde edilmiştir (Hamid vd. 2009)

Işın Etkisi : Işın etkisinin fotokatalitik giderim üzerindeki katkısını değerlendirmek amacıyla, yalnızca 10 ppm derişimindeki metilen mavisi (MB) boya çözeltisi kullanılarak herhangi bir katalizör veya H_2O_2 katkısı olmaksızın kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde yalnızca ışık etkisi altında gerçekleşen giderim oranı %25 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, tek başına ışığın sınırlı bir giderim sağladığını ve fotokatalizör katkısının giderim verimliliğinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

4.3 Değerlik ve İletim Bandı Değerlerinin Belirlenmesi

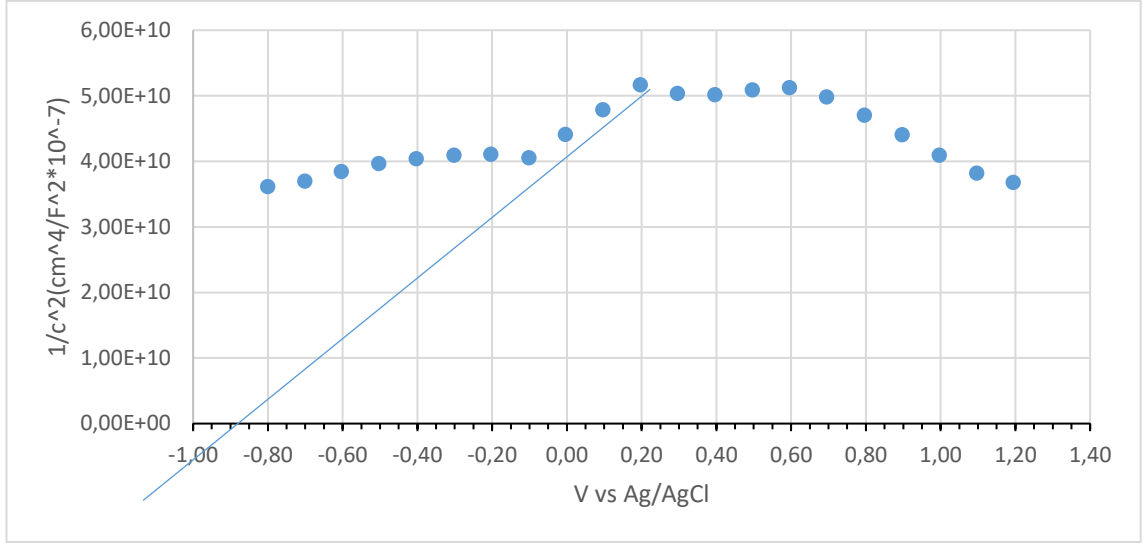
4.3.1 Cu_2O değerlik ve iletim bant değerlerinin belirlenmesi

Yarı iletken fotokatalizörlerin UV–VIS bölgesindeki absorbands değeri malzemenin değerlik ve iletkenlik bant değerlerinin bir yansımasıdır. Fotokatalitik verim, büyük ölçüde bu bant yapılarına ve bant aralığına bağlıdır. Bu nedenle çalışmada yer alan örneklerin bant aralığı değerleri, UV–VIS absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüş ve malzemelerin bant aralığı Tauc grafikleri kullanılarak belirlenmiştir. $h\nu$ (eV) değerlerine karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ grafiği çizilip y eksenin sıfır olduğu değerden x eksenindeki bu değer okunduğunda bant aralığı değerini vermektedir. $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$ formülünde yer alan α , absorpsiyon katsayısını; $h\nu$, foton enerjisini ifade eder. n değeri ise malzemenin doğrudan izinli ya da dolaylı geçiş türüne sahip olup olmadığını belirleyen bir göstergedir ve A , malzeme bağımsız sabit bir katsayıdır. Tauc yönteminde kullanılan n katsayısı, yarı iletkenin bantlar arası optik geçiş türüne bağlı olarak belirlenmektedir. Doğrudan izinli geçiş gösteren yarı iletkenlerde $n = 1/2$, dolaylı izinli geçişe sahip yarı iletkenlerde ise $n = 2$ kullanılmaktadır. Cu_2O doğrudan bant geçişine sahip bir yarı iletken olduğundan bu çalışmada bant aralığı hesaplamalarında $n = 1/2$ değeri kullanılmıştır. $(\alpha h\nu)$ ile $h\nu$ arasındaki ilişki kullanılarak elde edilen Tauc grafikleri üzerinden Cu_2O için 2,1 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 Cu₂O Tauc grafiği

Mott–Schottky analizi, yarı iletken malzemelerin değerlik bandı (E_{vb}), iletim bandı (E_{cb}) ve düz bant potansiyeli (E_{fb}) gibi elektronik bant yapısı parametrelerini belirlemek için kullanılan elektrokimyasal yöntemdir. Bu analiz, uygulanan potansiyel ile elektrot–elektrolit ara yüzeyinde ölçülen kapasitans arasındaki ilişkiye dayanır ve $1/C^2$ – E grafiği üzerinden yarı iletkenin tipi (n veya p tipi) ile düz bant potansiyeli hakkında bilgi verir. Bu nedenle fotokatalitik malzemelerin enerji seviyelerinin belirlenmesinde sıkça kullanılan temel yöntemlerden biridir. Mott-Schottky Analizi ile bant değerlerinin belirlenmesi için Gamry marka Reference 3000 model potentiostat–galvanostat ile elde edilen $1/C^2$ değerleri, elektrokimyasal potansiyel (E) değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun x-eksenini kestiği noktadan düz bant potansiyeli $E = -0,95$ V (Ag/AgCl referansına göre) olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.22). Doğrunun eğiminin pozitif olması, malzemenin n-tipi yarı iletken olduğunu göstermektedir. Bu değer, 0.197 V eklenerek NHE’ye çevrilmiş ve $-0,753$ V bulunmuştur. Buradan kT/e değeri çıkarılarak $E_{fb} = -0,777$ V elde edilmiştir. Malzeme n-tipi olduğundan, E_{fb} değerinin yaklaşık 0.1 V aşağısı E_{cb} olarak kabul edilmiş ve iletim bandı seviyesi $-0,877$ V olarak hesaplanmıştır. Bant aralığı 2,1 eV olduğundan, değerlik bandı seviyesi (E_{vb}) ise $E_{cb} + E_g$ bağıntısıyla 1,223 V olarak bulunmuştur (Çizelge 4.5). Ek 2’de hesaplamalar ayrıntılı olarak sunulmaktadır.



Şekil 4.22 Cu₂O Mott-Schottky analizi

Çizelge 4.5 Cu₂O bant değerleri

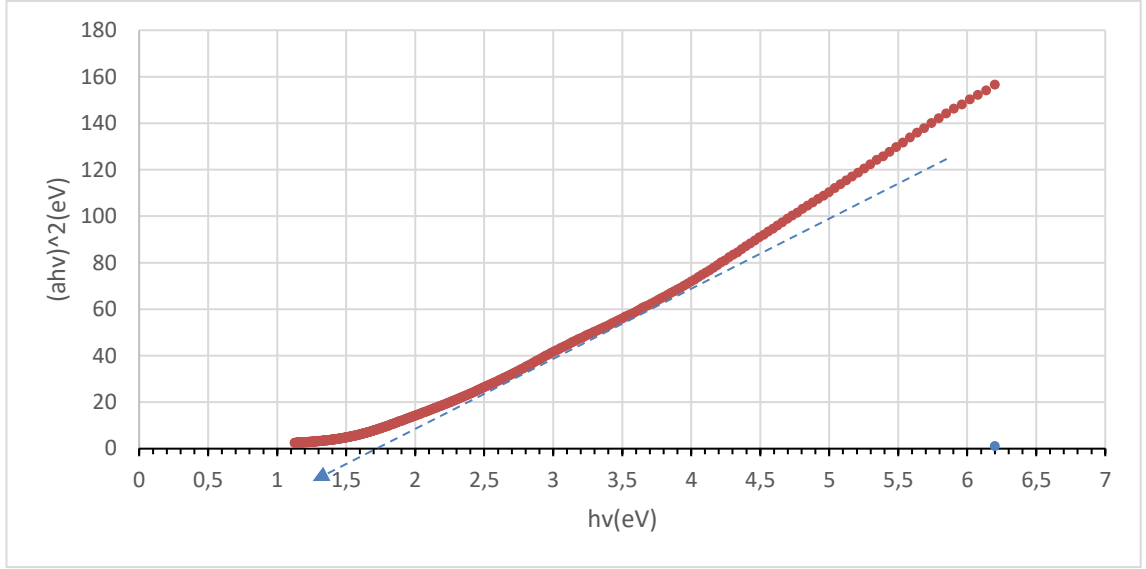
Örnek	E, Vvs Ag/AgCl	E, Vvs NHE (eV)	E _{fb} , V vs NHE (eV)	kT/e	E _{cb} , V vsNHE (eV)	Band gap (eV)	E _{vb} , V vs NHE (eV)
Cu ₂ O	-0,95	-0,753	-0,777	0,024	-0,877	2,1	1,223

4.3.2 Ag nanotaneceklerinin değerlik ve iletim bant değerlerinin belirlenmesi

Ag metal olması nedeniyle yarı iletkenlerde oluşan iletkenlik bantları yapı içerisinde yer almaz. Ag metali iyi bir elektron taşıyıcı olarak görev yapmaktadır.

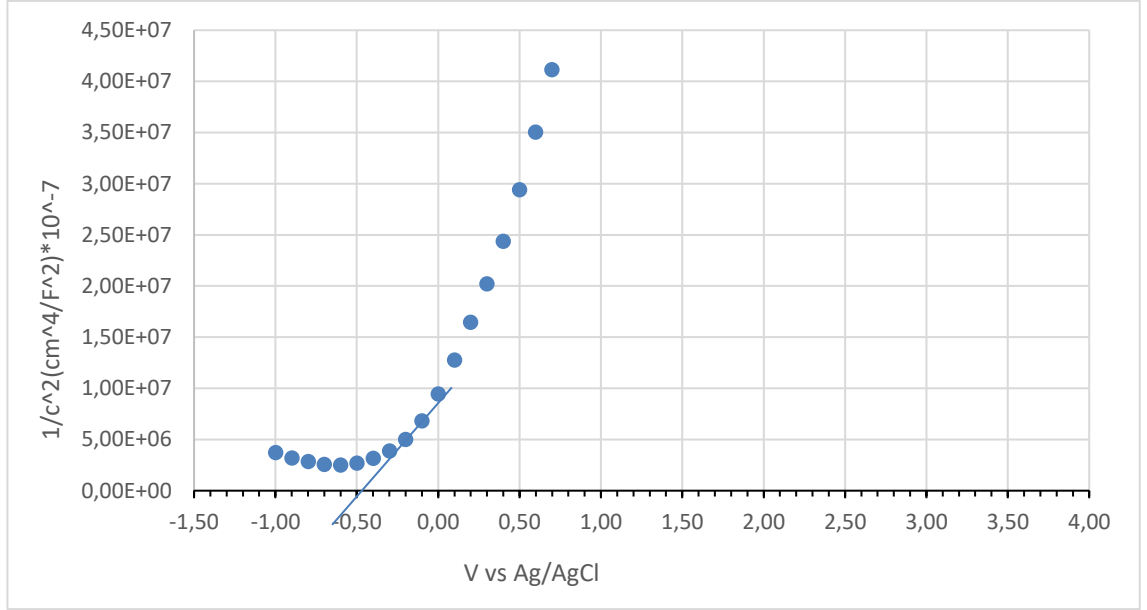
4.3.3 rGO değerlik ve iletim bant değerlerinin belirlenmesi

rGO tek başına güçlü bir fotokatalizör değildir, çünkü bant aralığı çok dar ve ışık absorpsiyonu sınırlıdır. Tauc grafiğinden band gap değeri 1,7 eV olarak bulunmuştur (Şekil 4.23)



Şekil 4.23 rGO Tauc grafiği

Fotokatalitik malzemenin iletim bandı (E_{cb}), değerlik bandı (E_{vb}) ve düz bant potansiyelinin (E_{fb}) belirlenmesi amacıyla Mott–Schottky analizi uygulanmıştır. Bu yöntem, yarı iletkenin tipi ve enerji bant yapısını tanımlamak için $1/C^2$ – E ilişkisine dayanan temel bir elektro-kimyasal karakterizasyon yöntemidir. Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostattan alınan $1/C^2$ değerleri ile E değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun x eksenini kestiği noktadan E değeri -0,5 olarak bulundu (Şekil 4.24). Doğrunun eğimi pozitif olması nedeniyle iletkenin n- tipi yarı iletken olduğu bulunmuştur. E değerinin 0,197 fazlası V vs'nin NHE çevrilmiş halini -0,303 değerini verir. Bu değerden kT/e değeri çıkarılarak E_{fb} değeri -0,327 olarak bulunmuştur. Doğrunun eğimi pozitif olması nedeniyle iletkenin n- tipi yarı iletken olduğu bulunmuştur. Bu sebeple E_{fb} değerinin 0.1 eksiği E_{cb} değeri olan -0,427 değerini vermiştir. E_{vb} değeri; band gap değeri olan 1,7 ile E_{cb} -0,427 değerinin toplamı olan 1,273 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6).



Şekil 4.24 rGO Mott Schottky analizi

Mott Scotthky analizi sonucu Çizelge 4.6 oluşturulmuştur.

Çizelge 4.6 rGO bant değerleri

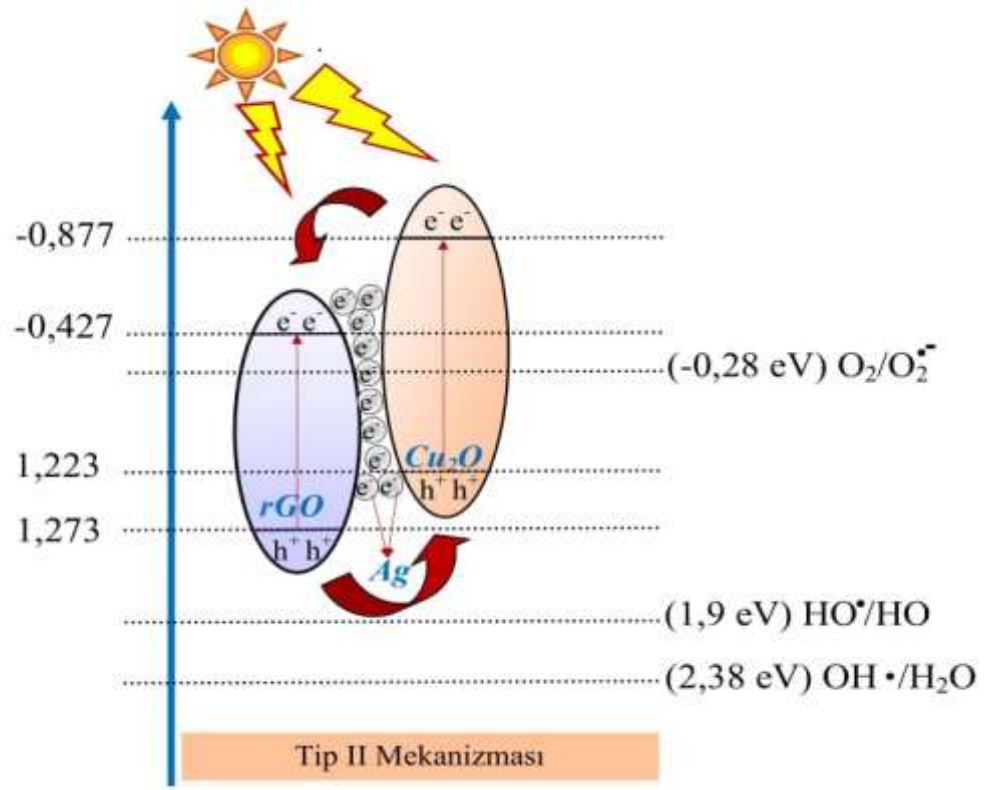
Örnek	E, Vvs Ag/AgCl	E, Vvs NHE (eV)	E _{fb} , V vs NHE (eV)	kT/e	E _{cb} , Vvs NHE (eV)	Band gap (eV)	E _{vb} , V vs NHE (eV)
srGO	-0,5	-0,303	-0,327	0,024	-0,427	1,7	1,273

Elde edilen değerlik bandı (VB) ve iletim bandı (CB) enerji seviyeleri dikkate alınarak rGO–Ag–Cu₂O nanokompozitinin fotokatalitik mekanizması değerlendirilmiştir. Cu₂O’nun iletim bandı potansiyelinin (–0,877 eV) rGO’nun iletim bandı potansiyelinden (–0,427 eV) daha negatif olması nedeniyle, ışın uyarımı altında Cu₂O’da oluşan elektronlar rGO’nun iletim bandına transfer olmaktadır. Benzer şekilde, rGO’nun değerlik bandı seviyesinin Cu₂O’nunkinden daha pozitif olması nedeniyle deliklerin rGO’dan Cu₂O’ya doğru taşınması beklenmektedir. Bu bant hizalanması, elektron ve deliklerin farklı fazlarda birikmesini sağlayarak yük taşıyıcı ayrışımını artırmakta ve Tip II yük transferi mekanizmasını düşündürmektedir.

Tip II mekanizması kapsamında, Cu_2O 'dan rGO'ya taşınan elektronlar rGO'nun iletim bandında birikirken, delikler Cu_2O 'nun değerlik bandında yoğunlaşmaktadır. Bu durum, yük taşıyıcıların ayrılmasını sağlayarak elektron–delik rekombinasyonunu baskılamakta ve fotokatalitik performansa katkı sağlamaktadır. rGO'nun iletim bandı potansiyelinin $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ redoks potansiyelinden ($-0,28$ V vs NHE) daha negatif olması sayesinde, rGO üzerinde biriken elektronlar aracılığıyla çözeltideki çözünmüş oksijen indirgenmekte ve süperoksit ($\cdot\text{O}_2^-$) radikalleri oluşmaktadır. Oluşan bu reaktif oksijen türleri, metilen mavisi moleküllerinin bozunmasında belirleyici rol oynamaktadır. Bu bağlamda fotokatalitik giderimin esas olarak $\cdot\text{O}_2^-$ radikalleri üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Öte yandan Cu_2O 'nun değerlik bandı seviyesi ($+1,223$ eV), $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ ($+1,9$ V) ya da $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ($+2,38$ V) potansiyellerinden daha düşük olduğundan $\cdot\text{OH}$ radikali oluşumu mümkün değildir. Dolayısıyla fotokatalitik süreçte $\cdot\text{OH}$ radikallerinin baskın bir rolü bulunmamaktadır.

Ag nanoparçacıklarının kompozit yapı içerisindeki rolü ise ikincil niteliktedir. Ag, bant hizalanmasını doğrudan belirleyen bir yarı iletken faz olarak değil, sınırlı ölçüde yüzeysel temaslar aracılığıyla yük taşınımını destekleyen bir yardımcı faz olarak değerlendirilmektedir.

Tüm bu değerlendirmeler ışığında, rGO–Ag– Cu_2O nanokompozitinde metilen mavisi gideriminin temel olarak rGO ve Cu_2O arasındaki 'Tip II heterjunction' mekanizmasıyla gerçekleştiği, Ag nanoparçacıklarının ise yalnızca ikincil ve destekleyici bir rol üstlendiği ve fotokatalitik sürecin ağırlıklı olarak $\cdot\text{O}_2^-$ radikalleri üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 Tepkime mekanizması

5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında rGO–Ag–Cu₂O nanokompoziti ile kompoziti oluşturan Ag ve Cu₂O nanotanecikleri ayrı ayrı birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozit ve bileşenlerinin yapısal ve optik özellikleri XRD (X-Işını Kırınımı), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi), UV–VIS (UV–VIS Spektrofotometresi) ve SEM görüntü analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Öncelikle Cu₂O için yapılan UV–VIS analizinde maksimum absorbansın elde edildiği pik 488 nm civarında elde edilmiş olup bu değer literatürde rapor edilen değerlerle uyumludur. XRD analizinde 36,4° açısında gözlenen en belirgin pik, Cu₂O’nun karakteristik kırınım değerleri ile örtüşmektedir. FTIR analizinde ise metal–oksit bağlarına karşılık gelen 800–400 cm⁻¹ bölgesinde belirgin absorpsiyon bantlarının varlığı Cu₂O oluşumunu doğrulamıştır. SEM görüntülerinin değerlendirilmesi sonucunda Cu₂O’nun ortalama tanecik boyutu 360 ± 78 nm olarak hesaplanmış ve literatürde verilen boyut aralıkları ile uyumlu bulunmuştur. Ag nanotanecikleri için yapılan UV–VIS analizinde 407 nm civarında karakteristik yüzey plazmon rezonans piki gözlenmiş ve bu pik literatür değerleri ile uyumlu bulunmuştur. XRD analizinde yalnızca Ag’ye ait 38,1°, 44,3°, 64,4°, 77,5° ve 81,6° açılarındaki karakteristik pikler elde edilmiştir; metal oksit fazına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. FTIR analizinde 800–400 cm⁻¹ aralığında metal oksit bağına ait absorpsiyon bantlarının bulunmaması, sentezlenen malzemenin saf Ag nanotanecikleri olduğunu doğrulamıştır. SEM görüntüleri incelenmesi sonucunda ortalama tanecik boyutu 42,12 ± 3,68 nm olarak belirlenmiştir. rGO–Ag–Cu₂O nanokompozitine ait UV–VIS analizinde, Cu₂O ve Ag’ye ait karakteristik piklerin ait UV–VIS analizinde, Cu₂O ve Ag’ye ait karakteristik piklerin görüldüğü ancak zayıfladığı; rGO’ya özgü olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandının 274 nm civarında belirgin şekilde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu durum, nanokompozit içerisindeki bileşenlerin bir arada kararlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. FTIR analizinde, rGO katmanları ile etkileşim nedeniyle 400–800 cm⁻¹ aralığındaki güçlü metal–oksit bantlarının şiddetinde azalma meydana gelmiş ve bu durum malzemenin kompozit formunun oluştuğunu desteklemiştir. Nanokompozite ait SEM görüntüleri incelendiğinde, Cu₂O ve Ag nanotaneciklerinin rGO’nun katmanlı yüzeyi üzerinde dağıldığı gözlenmiştir.

Fotokatalitik aktivite deneyleri öncesinde en yüksek verimliliğe sahip kompoziti elde edebilmek için rGO oranı sabit tutularak diğer iki bileşen farklı kütle oranlarında olacak şekilde nanokompozit örnekleri hazırlanmıştır. rGO-Cu₂O-Ag (1:0,25:0,25) ve rGO-Cu₂O-Ag (1:1:1) oranlarında sentezi gerçekleştirilen kompozitin 180 dakika sonunda fotokatalitik aktivitesi %80 olarak bulunurken, rGO-Cu₂O-Ag (1:0,5:0,5) kompozitinin aktivitesi 180 dakika sonunda %90 bulunmuştur. Diğerlerine nazaran daha yüksek aktiviteye sahip olan rGO-Cu₂O-Ag (1:0,5:0,5) kompoziti için boya derişimi, pH, H₂O₂ etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge süresi yapılan deneyler sonucunda oluşturulan derişim zaman grafiklerinden 40 dakika olarak belirlenmiştir.

Fotokatalitik performansa etki eden katalizör miktarı, boya derişimi, pH ve H₂O₂ miktarı sistematik olarak değiştirilerek en yüksek giderim koşulları belirlenmiştir. İlk olarak katalizör miktarı incelenmiş; 15 mg katalizör ile 10 ppm metilen mavisi çözeltisi ve 10 µL H₂O₂ kullanılmış ve %99 giderim elde edilmiştir. Katalizör miktarının 10 mg'a düşürülmesi ile giderimi %95'e, 5 mg'a düşürülmesi ile de giderim %85'e düşmüştür. 5 mg katalizör ile H₂O₂ miktarının 15 µL'ye çıkarılması giderimi 180. dakikada %90'a, 240. dakikada %97'ye yükseltmiştir. Daha sonra pH etkisi değerlendirilmiş; çözelti pH değeri olan 5,5'te giderim %90 olarak bulunmuştur. Bazik ortamda (pH 10) giderim 180 dakikada %93,9, 240 dakikada %97,9'a ulaşırken, en yüksek performans asidik ortamda elde edilmiştir. pH 3'te giderim 180 dakikada %97,4, 240 dakikada %99,4 olup en yüksek giderim düşük pH da elde edilmiştir. Boya derişiminin artırılması verimi önemli ölçüde azaltmıştır; 20 ppm boyada giderim %61'e düşerken, boya derişiminin 5 ppm'e indirilmesi boyanın tamamen giderilmesini sağlamıştır. Kontrol deneylerinde yalnızca ışıqla %25 giderim, yalnızca H₂O₂ ile %49, yalnızca katalizör ile (H₂O₂ olmadan) %80 giderim tespit edilmiştir. Tüm deneyler değerlendirildiğinde, en düşük katalizör miktarı olan 5 mg kullanılarak, pH 3'de 10 ppm metilen mavisi çözeltisinde ve 15 µL H₂O₂ kullanılarak 240. dakikada %99,4 giderim ile elde edilmiştir.

Sentezlenen kompozit malzeme bileşenlerinin bant enerji değerleri ve tepkime mekanizması belirlenmiştir. Öncelikle Cu₂O malzemesinin Tauc grafiği ile band gap değeri 2,1 olarak bulunmuştur. Mott-Schottky analizi ile de E_{vb} 1,223 eV, E_{cb} -0,877 eV olarak belirlenmiştir. Ag nanotaneciklerinde yarı iletkenlerde gözlenen bant yapısına

sahip bir iletim bandı bulunmadığından, band aralığı veya Mott–Schottky analizi uygulanamamıştır. rGO için band gap değeri 1,7, E_{vb} 1,273 eV, E_{cb} -0,427 eV olarak hesaplanmıştır. rGO–Ag–Cu₂O nanokompozitinin fotokatalitik mekanizması değerlendirildiğinde, metilen mavisi gideriminin temel olarak rGO ile Cu₂O arasındaki ‘Tip II heterojunction’ mekanizmasıyla gerçekleştiği belirlenmiştir. Fotokatalitik sürecin ağırlıklı olarak süperoksit ($\cdot O_2^-$) radikalleri üzerinden ilerlediği, Ag nanotaneceklerinin ise fotokatalitik mekanizmayı belirleyen bir unsur olmadığı ve yalnızca sınırlı, destekleyici bir rol üstlendiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abu-Nada, A., Abdala, A., & McKay, G. (2021). Removal of phenols and dyes from aqueous solutions using graphene and graphene composite adsorption: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105858.
- Adamu, D., Tyagi, A., Singh, S., Sinha, P., Mishra, A., Danayak, S., Kumar, R., & Kar, K. (2021). Tunable optical and electrical properties of p-type Cu₂O thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32.
- Adeoye, J. B., Tan, Y. H., Lau, S. Y., Tan, Y. Y., Chiong, T., Mubarak, N. M., & Khalid, M. (2024). Advanced oxidation and biological integrated processes for pharmaceutical wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 353, 120170.
- Ahmed, M., et al. (2022). Simultaneous removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and micropollutants by FeS₂@GO-based heterogeneous photo-Fenton process. *Environmental Science & Technology*, 56(21), 15156–15166.
- Algar, L., Sicilia, M. D., & Rubio, S. (2025). Magnetic supramolecular solvents: An efficient tool for extraction and photocatalytic degradation of dyes in textile wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 39, 104311.
- Aliabadi, M. N., Doroudi, Z., Moghanlou, A. O., Allah Gholi Ghasri, M. R., & Najafpour, J. (2025). N,S-rGO/NiFe₂O₄ as an effective photocatalyst for the reduction of nitroaromatic compounds under visible light. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1035, 123680.
- Ali, M. Y., Abdulrahman, H. B., & Howlader, M. M. R. (2025). Hydrogen peroxide electrochemical sensor using green synthesized silver nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, 74, 107662.
- Ali, Z., Fareed, I., Saif, A., Khan, M. D., Rehman, H., Zubair, A., Anam, H. S., Nawaz, F., & Farooq, M. U. H. (2025). Harnessing Z-scheme charge transfer in SnS/ZnWO₄ hybrid for efficient methylene blue photodegradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 190, 109338.
- Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M., & Charbit, F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269(1–2), 15–34.
- Amdeha, E. (2023). Biochar-based nanocomposites for industrial wastewater treatment via adsorption and photocatalytic degradation and the parameters affecting these processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 14, 23293–23318.
- Avinash, J., & Chamundeeswari, S. P. V. (2025). Synthesis and characterization of Cu₂O/ZnO heterojunction for photocatalytic removal of methylene blue. *Vacuum*, 240, 114482.
- Ayetade, J. A. O., Oluwafemi, K., Hammond, V. N. K., Boateng, A., Machunda, R. L., & Hilonga, A. (2025). Photocatalytic remediation of selected emerging organic pollutants in industrial effluent using conducting polymeric-based

- nanocomposites photocatalysts: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 199, 109832.
- Azmi, L. S., Jabit, N. A., Ismail, S., Ku Ishak, K. E. H., & Abdullah, T. K. (2025). Membrane filtration technologies for sustainable industrial wastewater treatment: A review of heavy metal removal. *Desalination and Water Treatment*, 323, 101321.
- Bahrodin, M. B., Zaidi, N. S., & Hussein, N. (2021). Recent advances on coagulation-based treatment of wastewater: Transition from chemical to natural coagulant. *Current Pollution Reports*, 7, 379–391.
- Bai, Y., Tan, M., Yao, Z., Ma, L., Cao, F., Peng, Y., & Chen, J. (2025). Design of photocatalysts for H₂O₂ production by oxygen reduction reaction. *Coordination Chemistry Reviews*, 544, 216993.
- Becerra-Paniagua, D. K., Torres-Arellano, S., Martinez-Alonso, C., Luévano-Hipólito, E., & Sebastian, P. J. (2023). Facile and green synthesis of Cu/Cu₂O composite for photocatalytic H₂ generation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 162, 107485.
- Ben Tahar, L., Mogharbel, R., Hameed, Y., Noubigh, A., Abd Elmageed Abualreish, M. J. A., Alanazi, A. H., & Hatshan, M. R. (2025). Enhanced removal of crystal violet dye using tripolyphosphate-functionalized Zn-substituted magnetite nanoparticles. *Results in Chemistry*, 14, 102152.
- Birgöl, A., & Solmaz Akal, S. K. (2007). Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması. *Ekoloji*, 15(62), 72–80.
- Brinker, M., & Huber, P. (2024). A Mott–Schottky analysis of mesoporous silicon in aqueous electrolyte solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 483, 144038.
- Camargo-Perea, A. L., Rubio-Clemente, A., & Peñuela, G. A. (2020). Use of Ultrasound as an Advanced Oxidation Process for the Degradation of Emerging Pollutants in Water. *Water*, 12(4), 1068.
- Cay-Durgun, P., McCloskey, C., Konecny, J., Khosravi, A., & Lind, M. L. (2017). Evaluation of thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes for long-term brackish water desalination performance. *Desalination*, 404, 304–312.
- Chandak, V. S., & Nagime, P. V. (2025). Synthesis, characterization and applications of silver nanoparticles (Ag-NPs) in electronics and optoelectronic devices: A review. *Hybrid Advances*, 8, 100389.
- Chen, L., Guo, S., Di, S., Park, E., Zhao, H., & Jung, Y. M. (2024). SERS monitoring of methylene blue degradation by Au–Ag@Cu₂O–rGO nanocomposite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 316, 124354.
- Chinnathambi, T., Selvam, K., Sudhakar, C., Prasath, A. R., Senbagam, D., & Saranya, K. (2025). *Annona reticulata* fruit-based phytosynthesis of zinc oxide

- nanoparticles and assessment of antioxidant, antibacterial and photocatalytic degradation of textile dyes. *Journal of Crystal Growth*, 654, 128087.
- Chou, M. M.-C., Chang, L., Trinkler, L., Gabrusenoks, J., Nilova, D., & Berzina, B. (2024). Polarized luminescence of bound excitons in Cu₂O single crystal. *Optical Materials*, 157(1), 116051.
- Çevre ve Orman Bakanlığı. (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. *Resmî Gazete*, (25687), 31 Aralık 2004.
- Daramola, I. O., Ojemaye, M. O., Okoh, A. I., & Okoh, O. O. (2025). Photocatalytic degradation of Simazine and Alachlor pesticides in aqueous solution using UV/H₂O₂/TiO₂: Kinetics and cytotoxicity studies. *Next Materials*, 8, 100810.
- Divya, K. S., Vijayakumar, A., Karangattuserriyil James, T., & Mathew, S. (2025). Visible light-responsive plasmonic Ag/RGO/TiO₂ ternary nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 43, 101509.
- Du, T., Zheng, S., Zhang, Y., Zhang, Y., Wang, B., Song, W., Meng, C., Zhao, Y., & Miao, Z. (2025). Recent progress in zeolite-based photocatalysts: Strategies for improving photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 1035, 181573.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497–4531.
- Eid, A. M., Fouda, A., Hassan, S. E. D., Hamza, M. F., Alharbi, N. K., Elkelish, A., Salem, W. M. (2023). Plant-based copper oxide nanoparticles: Biosynthesis, characterization, antibacterial activity, tanning wastewater treatment, and heavy metals sorption. *Catalysts*, 13(2), 348.
- Emiru, T. F., & Ayele, D. W. (2017). Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(1), 74–79.
- Englande, A. J., Jr., Krenkel, P., & Shamas, J. (2015). Wastewater treatment & water reclamation. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier.
- Fang, W., Zhou, Y., Cheng, M., Zhang, L., Zhou, T., Cen, Q., Li, B., & Liu, Z. (2024). A review on modified red-mud-based materials for removing organic dyes from wastewater: Applications, mechanisms and perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 407, 125171.
- Fernandes, J., Ramísio, P. J., & Puga, H. (2024). A comprehensive review on various phases of wastewater technologies: Trends and future perspectives. *Eng*, 5(4), 2633–2661.
- Gao, L., Pang, C., He, D., Shen, L., Gupta, A., & Bao, N. (2015). Synthesis of hierarchical nanoporous microstructures via the Kirkendall effect in chemical reduction process. *Scientific Reports*, 5(1), 16061.

- Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews*, 115(11), 4744–4822.
- Gudipati, T., Zaman, M. B., Kumari, S., Sharma, M., Pawaiya, P. S., & Poolla, R. (2022). Biogenic synthesis of Ag and AgO nanostructures for in vitro bactericidal applications: Influence of pH and physical reaction parameters. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 150, 106954.
- Gullapelli, S., Valluri, D. K., & Scurrall, M. S. (2017). Highly stabilized Ag₂O-loaded nano TiO₂ for hydrogen production from glycerol–water mixtures under solar light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 807–820.
- Gunagambhire, P. V., Rudrappa, M., & Nayaka, S. (2025). Myco-nanofabrication of silver nanoparticles from *Clonostachys byssicola* PSEF1: Characterization and exploration of antimicrobial, antioxidant, anti-diabetic, anti-inflammatory, and anticancer properties. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 781, 152544.
- Gupta, D., Meher, S. R., Illyaskutty, N., & Alex, Z. C. (2018). Facile synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 743, 737–745.
- Haibin Zhang, Li, D., Chengguan, Y., Song, M., Tong, X., (2024). Metamaterial absorbers with Au nanooctahedrons hybrid Ag nanowires for highly efficient UV–Vis absorption and SERS sensing. *Applied Surface Science*, 661, 160054.
- Hamid Reza Pouretedal, Norozi, A., Keshavarz, M. H., & Semnani, A. (2009). Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel, and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 674–681.
- Han, S., Wang, W., Xu, Z., & Qi, L. (2025). Research and perspective of heterogeneous catalytic oxidation by ozone for pollutant removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 147, 20–38.
- Han, Y. R., & Lee, S. B. (2025). Facile photocatalytic reactions in various conditions using quinolinium salts as photocatalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Haryński, Ł., Olejnik, A., Grochowska, K., & Siuzdak, K. (2022). A facile method for Tauc exponent and electronic transition determination directly from UV–Vis spectroscopy data. *Optical Materials*, 127, 112205.
- Hassan, M., Olvera-Vargas, H., Zhu, X., Zhang, B., & He, Y. (2019). Microbial electro-Fenton: An emerging and energy-efficient platform for environmental remediation. *Journal of Power Sources*, 424, 220–244.
- Hu, Z., Gao, T., & Li, J. (2025). Controllable synthesis of Janus Cu₂O/ZnO nanoarchitectures for photothermal-enhanced Fenton catalytic dye-degradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 194, 109554.

- Huang Kong, E. D., Lai, C. W., Juan, J. C., Pang, Y. L., Khe, C. S., Badruddin, I. A., Gapsari, F., & Anam, K. (2025). Recent advances in titanium dioxide bio-derived carbon photocatalysts for organic pollutant degradation in wastewater. *iScience*, 28(5), 112368.
- Jamil, T. (2024). Role of advanced oxidation processes (AOPs) in textile wastewater treatment: A critical review. *Desalination and Water Treatment*, 318, 100387.
- Jason, J. M., & Raftery, D. (2013). Photocatalysts for solar hydrogen conversion. In *New and Future Developments in Catalysis* (pp. 191–217). Elsevier.
- Jia, Y., Rizvi, O. S., Wang, Z., Li, C., Liu, Y., Qi, F., Navarro-Laboulais, J., Ikhlaq, A., Kumirska, J., Siedlecka, E. M., & Ismailova, O. (2025). Electrocoagulation or its coupling with ozonation for sustainable wastewater treatment: A comprehensive review of mechanisms, performance, and emerging applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(5), 117685.
- Junhao Wang, Shen, H., Chen, Z., Bai, L., Zhang, B., Liu, Y., Xie, X., & Zhu, H. (2026). Small size effect-mediated mimetic activity of Cu₂O nanocubes: A switchable biosensor for simultaneous detection of multiple mycotoxins. *Biosensors and Bioelectronics*, 293, 118138.
- Junsuo Li, Wang, Y., Wang, Z., & Ding, D. (2025). Triggering nanoconfinement effect in advanced oxidation processes (AOPs) for boosted degradation of organic contaminants: A review. *Chemical Engineering Journal*, 503, 158428.
- Kannan, K., Radhika, D., Vijayalakshmi, S., Sadasivuni, K. K., Ojiaku, A., & Verma, U. (2022). Facile fabrication of CuO nanoparticles via microwave-assisted method: Photocatalytic, antimicrobial and anticancer enhancing performance. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(5), 1095–1108.
- Katwal, R., Kothari, R., & Pathania, D. (2021). An overview on degradation kinetics of organic dyes by photocatalysis using nanostructured electrocatalyst. In *Low-Carbon Biofuels with Bioproduct Recovery* (Chapter 10, pp. 195–213).
- Keshav K. Singh, Singh, A., & Rai, S. (2022). A study on nanomaterials for water purification. *Materials Today: Proceedings*, 51(1), 1157–1163.
- Khan, T., Raza, S., Hashmi, K., & Khan, A. R. (2025). Recent advancements in the plant-based synthesis and mechanistic insights of noble metal nanoparticles and their therapeutic applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 171, 113594.
- Khatoon, U. T., Rao, K. V., Rao, J. V. R., & Aparna, Y. (2011). Synthesis and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. In *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology* (2011) (pp. 97–99).
- Kılıç, M., & Kestioğlu, K. (2008). Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1), 1–16.

- Kottappara, R., Pillai, S. C., & Vijayan, B. K. (2020). Copper-based nanocatalysts for nitroarene reduction: A review of recent advances. *Inorganic Chemistry Communications*, 121, 108181.
- Kumar, A., Vhatkar, S. S., Mathew, H. T., Singh, P., & Oraon, R. (2024). A critical review on the challenges and technoeconomic assessment of dyes removal technologies from wastewater. *Discover Chemistry*, 2, Article 41.
- Lal Meena, P., & Surela, A. K. (2024). Review on polyaniline-based nanocomposite heterogeneous catalysts for catalytic reduction of hazardous water pollutants. *RSC Advances*, 14(37), 26801–26819.
- Li, C., Guo, Z., Mao, X., Shen, Y., Yang, S., Jiang, Y., Tang, P., Li, H., Li, H., & Li, C. (2025). Hydrophobically modified Cu₂O nanocube for selective CO₂ electroreduction to C₂⁺ products. *AIChE Journal*, 71(11), e70049.
- Li, N., Mao, S., Yan, W., & Zhang, J. (2024). Photo-induced in-situ synthesis of Cu₂O@C nanocomposite for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 52(5), 698–706.
- Li, R., Speed, D., Siriwardena, D., Fernando, S., Thagard, S. M., & Holsen, T. M. (2021). Comparison of hydrogen peroxide-based advanced oxidation processes for azole-containing industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 425, 131550.
- Liu, R., Zheng, H.-Y., Huang, Y., Zhao, Y.-X., Yao, S.-W., Duan, W.-L., & Luan, J. (2025). Low-cost 4-methylpyrazole-based Cu/Ni complexes and their carbon-coated transition metal oxides: Rational synthesis and high-efficiency photocatalytic applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 179(2), 114886.
- Meena, P.L, Surela, A. K. (2024). Review on polyaniline-based nanocomposite heterogeneous catalysts for catalytic reduction of hazardous water pollutants. *RSC Advances*, 14(37), 26801–26819.
- Meiling Weng, Zhou, J., Fan, Y., Li, H., Qin, Y., & Feng, W. (2024). Photoelectrochemical UV–Vis photodetectors based on Cu₂O films. *Materials Today Communications*, 40, 109681.
- Mengran Zhang, Shi, P., Li, Z., Sun, T., Xie, Z., Liu, D., & Sun, H. (2025). Thickness dependence of microstructure and SERS performance of Ag nanoparticles/Zr–Ag alloy films with different annealing times. *Materials Today Communications*, 48, 113402.
- Muhammad Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2009). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technologies from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678.

- Ou, Y., Shen, Z., Xie, J., & Pan, J. (2025). Optimization of Electro-Fenton chemical mechanical polishing process parameters for novel leaf-order distribution cluster electrodes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 196, 109667.
- Parida, V. K., Singh, N., Priyadarshini, M., Kumari, P., Datta, D., & Tambi, A. (2025). Insights into synthetic dye contamination in textile wastewater: Impacts on aquatic ecosystems and human health, and eco-friendly remediation strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 150, 247–264.
- Parul Yadav, Sharma, P., Roy, T., Kumar, A., Kumar, D., Mudila, H., Kumar, S. P., Ghotekar, S., Mubarak, N. M., Hosseini-Bandegharai, A., & Abnisa, F. (2025). Exploring catalytic applications of graphene–transition metal oxide nanocomposites for next-generation catalysis: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, 178(1), 114506.
- Peijian Zhang, Zhang, S., Xu, M., Jiang, S., Ou, X., Wang, C., Yu, Y., & Wu, C. (2025). Bio-electro-Fenton systems in wastewater treatment: Research progress and prospects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 981, 118959.
- Pouretedal, H. R., Norozi, A., Keshavarz, M. H., & Semnani, A. (2009). Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 674–681.
- Rahman Shefa, N., Khatun, M. A., Jalal, A. H., Uddin, M. J., & Rahman, M. W. (2025). Adsorption–photodegradation performance of silver titanate for methylene blue removal: Kinetics, thermodynamics, and isotherm studies. *Cleaner Chemical Engineering*, 11, 100163.
- Ravishankar, S., Bisquert, J., & Kirchartz, T. (2022). Interpretation of Mott–Schottky plots of photoanodes for water splitting. *Chemical Science*, 13(17), 4828–4837.
- Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021). Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. *Nanomaterials*, 11(7), 1804.
- Sahu, A., & Poler, J. C. (2024). Removal and degradation of dyes from textile industry wastewater: Benchmarking recent advancements, toxicity assessment and cost analysis of treatment processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113754.
- Saleh, T. A. (2024). Materials, nanomaterials, nanocomposites, and methods used for the treatment and removal of hazardous pollutants from wastewater: Treatment technologies for water sustainability. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 39, 101231.
- Sánchez-Arévalo, C. M., García-Suarez, L., Camilleri-Rumbau, M. S., Vogel, J., Álvarez-Blanco, S., Cuartas-Urbe, B., & Vincent-Vela, M. C. (2024). Treatment of industrial textile wastewater by means of forward osmosis aiming to recover dyes and clean water. *Heliyon*, 10(23).
- Saravanan, P., Senthil Kumar, R. V., Hemavathy, S., Jeevanantham, M. J., Jawahar, J. M., Neshanthini, J. P., & Saravanan, R. (2022). A review on synthesis methods

- and recent applications of nanomaterial in wastewater treatment: Challenges and future perspectives. *Chemosphere*, 307(1), 135713.
- Shafi, A., Ahmad, N., Sultana, S., Sabir, S., & Khan, M. Z. (2019). Ag₂S-sensitized NiO–ZnO heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity and acetone sensing property. *ACS Omega*, 4, 12905–12918.
- Shao, W. (2019). Preparation of N-doped graphene and its performance in degradation of methyl orange. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93(11), 2263–2268.
- Sikiru, S., Busari, Y. O., Olutoki, J. O., Mahat, M. M., & Kolawole, S. Y. (2025). Recent advances in polymer-based photocatalysts for environmental remediation and energy conversion: A review. *Journal of Polymer Materials*, 42(1), 1–31.
- Singh, P. K., Bhardwaj, K., Dubeya, P., & Prabhune, A. (2015). UV-assisted size sampling and antibacterial screening of Lantana camara leaf-extract-synthesized silver nanoparticles. *RSC Advances*, 5, 24513.
- Singh, U., Pai, M. R., & Sinha, I. (2025). Evolution of H₂O₂-producing heterogeneous photocatalysts: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(5), 117357.
- Smith, D. W., & Zhou, H. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1, 247–264.
- Song, H., Wang, W., Xu, Z., & Qi, L. (2025). Research and perspective on heterogeneous catalytic oxidation by ozone for pollutant removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 147, 20–38.
- Srivastava, S. K. (2024). Recent advances in removal of pharmaceutical pollutants in wastewater using metal oxides and carbonaceous materials as photocatalysts: A review. *RSC Applied Interfaces*, 1(3), 340–429.
- Sugianto, S., Rahardjo, P., & Shih, Y.-J. (2023). In-situ phase transformation of silver oxide nanoparticles encapsulated in reduced graphene oxide (Ag/rGO) for direct electrochemical ammonia oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 473, 145396.
- Tang, Z., He, W., Wang, Y., Wei, Y., Yu, X., Xiong, J., Wang, X., Zhang, X., Zhao, Z., & Liu, J. (2022). Ternary heterojunction in rGO-coated Ag/Cu₂O catalysts for boosting selective photocatalytic CO₂ reduction into CH₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 311, 121371.
- Thangam Chinnathambi, Selvam, K., Sudhakar, C., Prasath, A. R., Senbagam, D., & Saranya, K. (2025). Annona reticulata fruit-based phytosynthesis of ZnO nanoparticles: Antioxidant, antibacterial and photocatalytic degradation performance. *Journal of Crystal Growth*, 654, 128087.
- Wang, W., Chen, Z., Yang, X., Audebert, P., Sahoo, S., Chen, J., Liu, Y., Alpay, S. P., Xie, L., & Wei, G. (2022). Potassium cyamelurate K₃[C₆N₇O₃] rod: A new visible-light photocatalyst for homogeneous/heterogeneous degradation.

- Wang, Y., Xu, D., & Wu, Q. (2016). Cu₂O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution. *Scientific Reports*, 6, 35158.
- Verma, P., Sirotiya, V., Rathore, R., Kumar, A., Rai, A., Soni, U., Khalid, M., Yadav, K. K., & Vinayak, V. (2024). A comprehensive review on microalgal chromium detoxification in tannery wastewater: Paving the way for biobased products. *Process Safety and Environmental Protection*, 190(B), 240–255.
- Yin, J., Zhang, H., Luo, M., Zhao, J., Zhou, X., Wang, F., Zhou, H., Yuan, Y., Liu, Y., Shi, Y., Xiong, Z., & Lai, B. (2025). Electro-Fenton process for wastewater treatment: From selective H₂O₂ generation to efficient •OH conversion. *Chemical Engineering Journal*, 507.
- Zakir, O., Ait-Karra, A., Khardazi, S., Idouhli, R., Khadiri, M. E., Dikici, B., Aboulaich, A., Outzourhit, A., & Abouelfida, A. (2025). Recent progress in nanomaterials for water treatment: A comprehensive review of adsorption, photocatalytic, and antibacterial applications. *Journal of Water Process Engineering*, 72, 107566.
- Zhang, Y., Chen, J., Wang, Y., Dou, H., Lin, Z., Gao, X., Chen, X., & Guo, M. (2024). Cu₂O/Ag-coated wood-based biochar composites for adsorption/photocatalysis synergistic degradation of azo dyes. *Applied Surface Science*, 647, 158985.

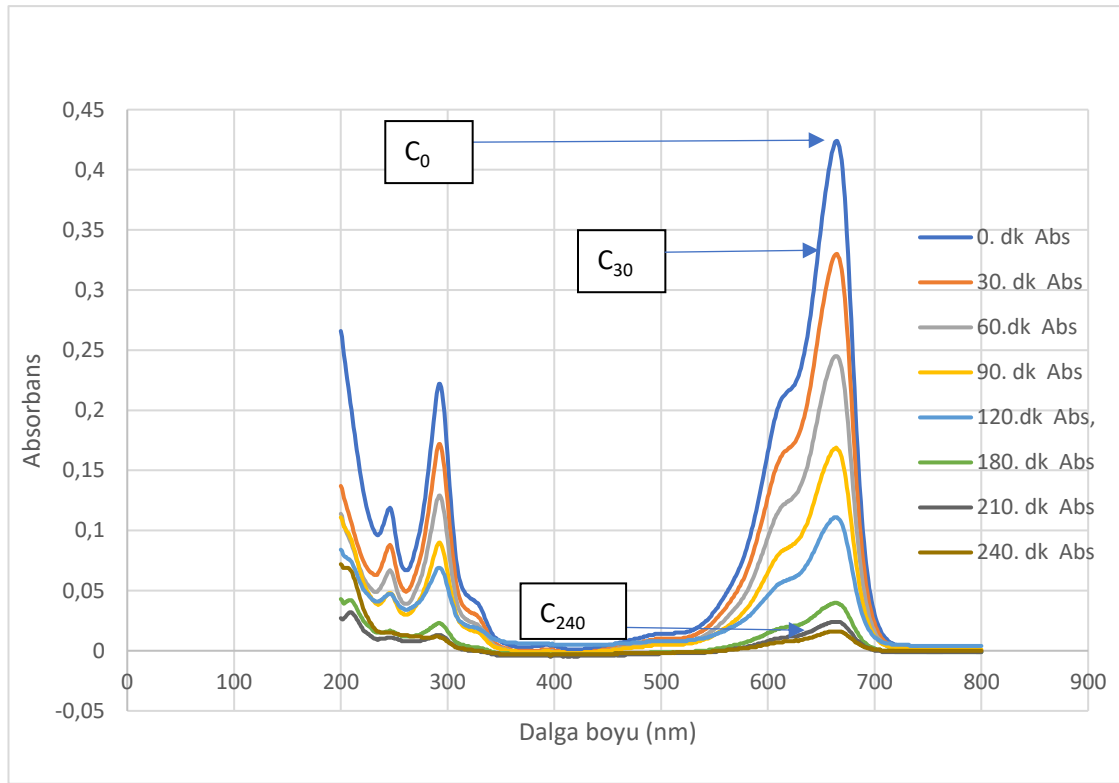
EKLER

EK 1 FOTOKATALİTİK AKTİVİTENİN BELİRLENMESİ

Fotokatalitik aktivite, foton enerjisi verilen bir sistemde katalizör yüzeyinde oluşan indirgeme–yükseltgenme tepkimelerinin etkinliğine bağlı olarak kirleticilerin parçalanması oranıdır.

$$\% \text{ Fotokatalitik Aktivite} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \dots\dots\dots 3.1$$

Eşitlik 3.1’de yer alan; C_0 (mg/L) 660 nm’de MB (denge süresi sonunda peroksit eklenmesinin ardından) başlangıç derişimini, C_t ise t anında çözeltideki eşdeğer MB derişimini ifade eder.



$$30. \text{ dakika } \% \text{ Fotokatalitik Aktivite} = (0,417 - 0,328) / (0,417) \times 100 = 21,35$$

$$240. \text{ Dakika } \% \text{ Fotokatalitik Aktivite} = (0,417 - 0,0125) / (0,417) \times 100 = 97,00$$

EK 2 BAND ENERJİ DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

Bant Aralığı Enerjisinin Belirlenmesi

Bant aralığı enerjileri; UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-VIS) analiz sonuçları kullanılarak oluşturulan Tauc grafikleri aracılığıyla belirlenmiştir. Eşitlik 3.3’de ifade edilen denkleme göre, foton enerjisi ($h\nu$) değerine karşılık $(\alpha h\nu)^{1/n}$ grafiği çizilmiş ve y eksenin sıfır olduğu noktadan ekstrapolasyon yapılarak x ekseninde okunan değer esas alınmıştır; bu kesişim değeri, malzemenin bant aralığı enerjisini doğru şekilde temsil etmektedir (Lukasz Haryński vd. 2022).

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots 3.3$$

Doğrudan bant aralığı geçişi için 'n' tamsayı değeri 1/2 iken, dolaylı bant aralığı enerji geçişi için 2’dir.

α : absorpsiyon katsayısı

h : Planck sabiti

ν : frekans

A : orantı sabiti

n : Tauc üssü

E_g : bant aralığı enerjisi

$$E = h\nu$$

$$c = \lambda \nu$$

$$E = hc / \lambda$$

$$h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eVs}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$hc = 1240 \text{ eV nm}$$

$$E = 1240 \text{ eVnm} / \lambda \text{ (nm)}$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A^{1/n} (h\nu - E_g)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A^{1/n} h\nu - A^{1/n} E_g$$

$$y = mx - n$$

$$y=0 \text{ için } h\nu = E_g \text{ olur.}$$

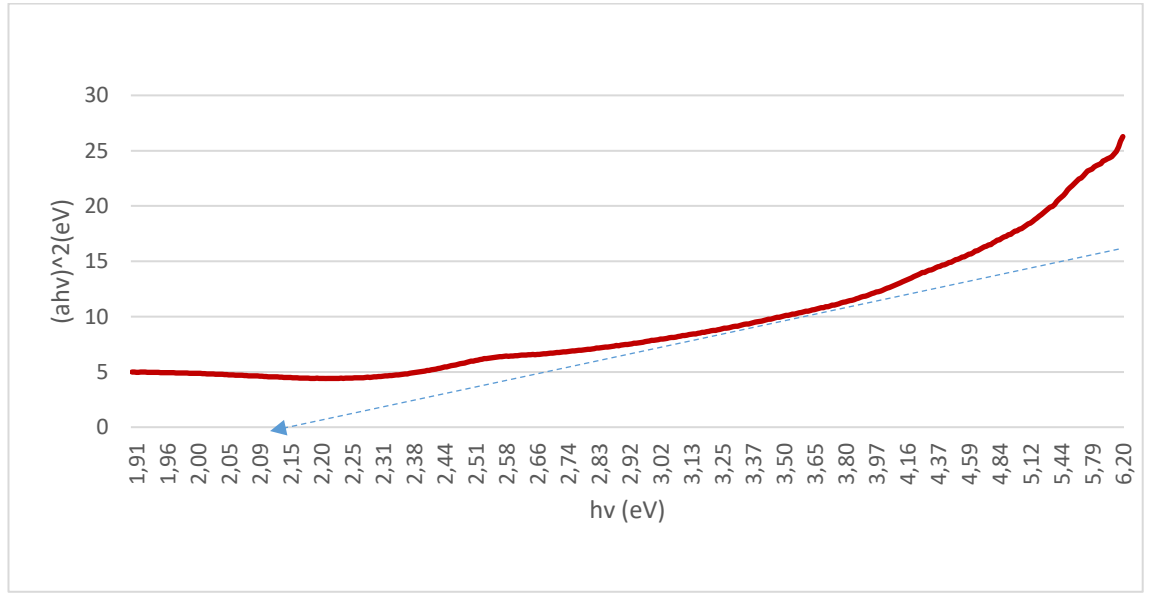
h :Plank sabiti

c :Işık hızı

λ :109nm

λ (nm):Uv-görünür bölge absorbans değerleri

Cu₂O örneği için;



n : 2 ve 200-1000 nm aralığında UV-görünür bölge absorbans değerleri kullanılarak Tauc grafiği çizilmiş x eksenini kesen değerden E_g değeri 2,10 eV olarak okunmuştur.

Değerlik Bandı ve İletim Bandı Enerjilerinin Belirlenmesi

Bant aralığı değeri Tauc Grafiği yardımıyla bulunan örneklerin bir elektrokimyasal yüzeyde, DC voltajı değiştiğinde meydana gelen değişikliklerin izlendiği teknik olan Mott-Schottky analizi ile de değerlik ve iletim bandı değerleri bulunmuştur.

Örneklerin bant aralığı enerjisi (E_g), Tauc Grafiği analizi yardımıyla belirlendikten sonra, bu malzemelerin değerlik bandı enerji seviyesi (E_{vb}) ve iletim bandı enerji seviyesi (E_{cb}),

elektrokimyasal yüzeyde uygulanan DC voltaj değişimlerine karşı oluşan kapasitans değişimlerini izleyen Mott-Schottky analizi ile tespit edilmiştir.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \dots\dots\dots 3.4$$

ϵ : malzemenin dielektrik katsayısı

ϵ_0 : boşluk geçirgenliği: $8,854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$

e : elektron yükü $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

E : uygulanan voltaj (V)

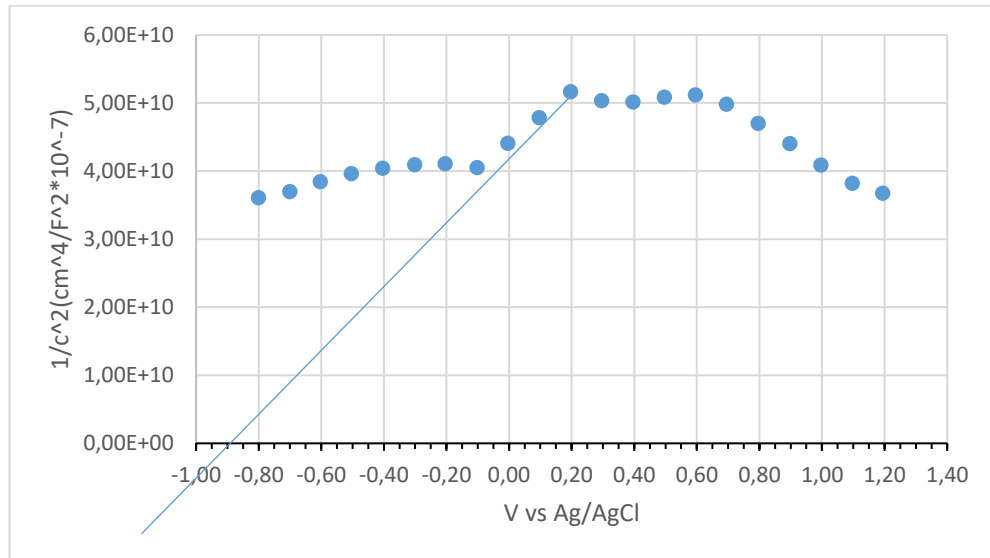
E_{fb} : flat bant potansiyeli (V)

k : Boltzmann sabiti $8,16 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

T : mutlak sıcaklık (K)

N_D : alıcı konsantrasyonu (cm^{-3})

Elde edilen Mott-Schottky verileri, $1/C^2$ (kapasitansın tersi) değerleri ile uygulanan potansiyel E değerleri grafiğe geçirilerek değerlendirilir.



Çizilen doğrunun x eksenine kesiştiği nokta, yarı iletkenin düz bant potansiyelinin (E_{fb}) belirlenmesinde kullanılır. Elde edilen E değerine Grafikten elde edilen E değerine +0,197 V eklenerek, ölçümlerde kullanılan Ag/AgCl elektrot ölçeği, potansiyel NHE (Normal Hydrogen Electrode) ölçeğine dönüştürülür. Bu değerden düzeltme terimi (kT/e)

çıkarılarak düz bant potansiyeli (E_{fb}) hesaplanmıştır. Bant konumlarının tahmini için şu kabuller yapılmaktadır: n-tipi yarı iletkenler için, iletkenlik bandı (E_{cb}) düz bant potansiyelinin yaklaşık 0,1 V altında, p-tipi yarı iletkenler için ise, değerlik bandı (E_{vb}) düz bant potansiyelinin yaklaşık 0,3 V üzerinde kabul edilir. Bu şekilde elde edilen E_{vb} ve E_{cb} değerleri, yarı iletkenin enerji bant yapısının ve fotokatalitik mekanizmasının yorumlanmasında kullanılır.

Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostattan alınan $1/C^2$ değerleri ile E değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun x eksenini kestiği nokta ile E değeri -0,95 olarak bulundu. E değerinin 0,197 fazlası V vs'nin NHE'ye çevrilmiş hali olan -0,753 değerini verir. Bu değerden kT/e değeri çıkarılarak E_{fb} değeri -0,777 olarak bulunmuştur. Malzeme; grafik eğiminin pozitif olmasından dolayı n-tipi yarı iletkenidir. Bu sebeple E_{fb} değerinin 0.1 eksiği E_{cb} değeri olan -0,877 değerini vermiştir. E_{vb} değeri; band gap değeri olan 2,1 ile E_{cb} -0,877 değerinin toplamı olan 1,223 olarak bulunmuştur.(Çizelge 4.5). Ek 2'de bant enerji değerlerine ilişkin hesaplamalar detaylı şekilde yer almaktadır.

Cu₂O Bant Değerleri

Örnek	E, V vs Ag/AgCl	E, V vs NHE (eV)	E_{fb} , V vs NHE (eV)	kT/e	E_{cb} , V vs NHE (eV)	Band gap (eV)	E_{vb} , V vs NHE (eV)
Cu ₂ O	-0,95	-0,753	-0,777	0,024	-0,877	2,1	1,223

Grafikten -0,95 değeri okunur.

Ag/AgCl'ü NHE'ye çevirmek için;

$$E, V \text{ vs (NHE)} = -0,95 + 0,197 = -0,753$$

$E_{fb} = E, V \text{ vs (NHE)} - (kT/e)$ olduğundan;

$$E_{fb} = -0,753 - (8,16 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \times 293 \text{ K} / 1,602 \times 10^{-19} \text{ C})$$

$$E_{fb} = -0,777$$

Pozitif eğim bu nedenle n-tipi yarı iletken;

$$E_{cb} = E_{fb} - 0,1 = -0,877$$

$$E_{vb} = E_{cb} + 2,1$$

$$E_{vb} = 1,223$$