



## GÖRÜNÜR IŞIK İLE UYARILABİLEN Ppy/ZnO@Fe KOMPOZİTİNİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN OPTİMİZASYONU

Bircan HASPULAT TAYMAZ

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya,  
TÜRKİYE  
[bhaspulat@ktun.edu.tr](mailto:bhaspulat@ktun.edu.tr)

(Geliş/Received: 06.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

**ÖZ:** Günümüzde endüstrileşmenin artması beraberinde pek çok çevre problemini getirmiştir. Tekstil endüstrisi başta olmak üzere, kağıt, deri ve kozmetik sektörlerinde kullanılan sentetik organik boyar maddelerin alıcı ortam olan sulara deşarjı çevreyi ciddi anlamda tehdit etmektedir. Bu nedenle, bu sektörlerden gelen ve sentetik boyar madde içeren atık suların çevreye salınmadan önce muhakkak arıtılması gerekmektedir. Günümüzde boyar maddelerin alıcı ortamdan uzaklaştırılması için fotokatalitik atık su arıtımı en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu çalışmada polimerizasyon ortamında ZnO@Fe nanopartikülleri ultrasonikasyon ile dağıtılarak pirol ve amonyum peroksidisülfat varlığında kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polipirol/ZnO@Fe (Ppy/ZnO@Fe) nanokompozitleri elde edilmiştir. Ppy/ZnO@Fe kompozitinin yapısal, morfolojik ve spektroskopik özellikleri SEM, XRD, FTIR, DSC ve UV-vis absorpsiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ppy/ZnO@Fe kompozitinin fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında rodamin B (RdB) boyasının fotokatalitik olarak giderilmesi ile incelenmiştir. Fotokatalitik aktiviteye fotokatalizör miktarının, boya derişiminin, ışınma zamanının ve boya pH'ının etkisi deney tasarımı yöntemlerinden biri olan Taguchi yöntemi ile optimize edilmiştir. 60 dk sonunda RdB boyasının Ppy/ZnO@Fe katalizörlüğünde görünür ışık altında %99 oranında rengi giderilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokataliz, Optimizasyon, İletken polimer, ZnO, Katkılama

### Optimization of Photocatalytic Activity of Visible Light Induced Ppy/ZnO@Fe Composite

**ABSTRACT:** Nowadays, the increase in industrialization has brought many environmental problems. Discharge of synthetic organic dyes used in paper, leather, and cosmetics industries, especially in the textile industry; discharge wastewaters seriously threaten the environment. For this reason, wastewater from these sectors containing synthetic organic dyes must be treated before released into the environment. Today, photocatalytic wastewater treatment is one of the most preferred methods for the removal of organic dyes from the environment. In this study, polypyrrole/ZnO@Fe (Ppy/ZnO@Fe) nanocomposites were obtained by chemical oxidative polymerization method in the presence of pyrrole and ammonium peroxydisulphate by dispersing ZnO@Fe nanoparticles by ultrasonication in the polymerization medium. Structural, morphological, and spectroscopic properties of Ppy/ZnO@Fe composite were elucidated by SEM, XRD, FTIR, DSC and UV-vis absorption methods. Photocatalytic activity of Ppy/ZnO@Fe composite was investigated by photocatalytic removal of rhodamine B (RdB) dye under visible light. Photocatalytic activity of Ppy/ZnO@Fe composite was investigated by photocatalytic removal of rhodamine B (RdB) dye under visible light. The effect of the amount of photocatalyst, dye concentration, radiation time and pH of dye on the photocatalytic activity was optimized by the Taguchi method, which is one of the experimental design methods. After 60 min, the color of the RdB dye was 99% decolorized under visible light under Ppy/ZnO@Fe catalysis.

**Keywords:** Photocatalysis, Optimization, Conductive polymer, Zno, Doping

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildiriler arasından seçilmiştir.  
(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstrileşmenin her geçen gün artması beraberinde çok ciddi çevre problemlerini de getirmektedir. Son zamanlarda, endüstriyel atık sular çevresel problemlerin en önemli odak noktası olmuştur. Tekstil endüstrisi özellikle boyama proseslerinde oldukça fazla miktarda su kullanıldığından dolayı, temiz suyun en çok tüketildiği endüstrilerin başında gelmektedir. Tekstil endüstrisi atık suları kanserojenik, toksik ve renkli organik bileşikleri barındırdığından dolayı hem çevre hem de canlılar için oldukça fazla tehlike arz etmektedir (Yashni ve diğ., 2021). Bu nedenle, tekstil endüstrisi atık sularının çevreye salınmadan önce muhakkak ki arıtılması gerekmektedir. Adsorpsiyon, membran filtrasyon, biyodegradasyon, kimyasal oksidasyon ve fotokataliz prosesleri tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan yöntemlerden bazılarıdır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021a). Bu yöntemler fotokataliz en uygun ve kullanışlı olanlardan biridir. Fotokatalitik arıtım yönteminde, yarı iletkenin uygun bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucunda yarı iletken yüzeyinde elektron-boşluk ( $e^-h^+$ ) çiftleri meydana gelir (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021b). Bu çiftler sayesinde yüzeyde yüksek reaktif radikal türler oluşarak yapıların parçalanması sağlanır. İdeal bir fotokatalizör, uygun bant boşluğuna ve hidrofilikliğe, yüzey alanına ve düşük bir maliyete sahip olmalıdır.

ZnO toksik olmaması, biyo uyumlu bir yarı iletken olması, yüksek fotoduyarlılığı ve nispeten kolay ve ucuz sentezlenebilmesi nedeniyle son zamanlarda fotokatalitik atık su arıtımında en çok kullanılan fotokatalizörlerden biridir (Avcı ve diğ., 2013). Ancak geniş bant boşluğuna sahip olması (3.37 eV) nedeniyle sadece yüksek enerjili UV ışık ile uyarılabilmesi ve uyarılan  $e^-h^+$  çok kısa sürede yeniden birleşmesi dezavantajlarından dolayı fotokatalitik uygulamalardaki kullanımı kısıtlanmaktadır (Das ve diğ., 2021). Yarıiletkenlerin fotokatalitik uygulamalardaki performans verimlerini arttırmak için hem  $e^-h^+$  çiftlerinin yeniden birleşme süresinin uzatmak hem de ışık absorpsiyonun görünür bölgeye kaydırılarak güneş ya da görünür ışıkla uyarılması sağlanmalıdır. Işık absorpsiyon spektrumunun genişletmek ve görünür/güneş ışığından yararlanabilmek için yarı iletken fotokatalizörlerin bant boşluk yapısını modifiye etmek için farklı stratejiler mevcuttur. ZnO'nun görünür ışık absorpsiyonunu arttırmak için kullanılan en etkili yöntemlerden birisi ZnO nanoyapısının geçiş metalleri ile katılanmasıdır (Rabell ve diğ., 2021). Literatürde bu amaçla Co, Cr, Ag, Fe gibi geçiş metallerinin katıldığı pek çok çalışma mevcuttur (Bawazeer ve diğ., 2021; Chen ve diğ., 2021; Liu ve diğ., 2021).

Son zamanlarda polipirol (Ppy), polianilin gibi iletken polimerler kolay sentezlenmesi, kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti ve yüksek iletkenlik özellikleri sebebiyle fotokataliz uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021c). Ppy konjuge yapısı, iyi elektron iletim özellikleri ve mükemmel fotouyarılmış yük ayrılması özellikleri ile iyi bir fotokatalizör adaydır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021b). Ppy kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Haspulat ve diğ., 2014). Ppy temelli kompozit filmlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. İletken polimerlerin metal oksitler ile kompoziti oluşturulduğunda aralarında meydana gelen sinerjik etki ile fotokatalitik aktivite arttırılmaktadır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021a).

Taguchi yöntemi, yüzey yanıt yöntemi gibi tasarım parametrelerinin optimum şartlarını belirlemede kullanılan çeşitli deney tasarım yöntemleri bulunmaktadır. Taguchi yönteminde ortogonal diziler kullanılarak kontrol edilemeyen faktörlerinin etkilerinin minimize etmeye çalışan bir deneysel tasarım yöntemidir. Taguchi yöntem, birçok mühendislik uygulamasına kolaylıkla uygulanması, düşük deney maliyeti ve geleneksel tasarım yöntemlerine göre daha kolay sonuç vermesi gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır (Guzel Kaya ve diğ., 2019).

Bu çalışmada, Ppy/ZnO@Fe kimyasal yükseltgenme polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Üretilen kompozitin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraktometresi (XRD), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi (FTIR), UV görünür bölge difraksiyon spektroskopisi (DRS) ve ile aydınlatılmıştır. Ppy/ZnO@Fe kompozitinin fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında RdB boyasının fotokatalitik olarak giderilmesi ile incelenmiştir. Fotokatalitik aktiviteye fotokatalizör miktarının, boya derişiminin ve ışınma zamanının etkisi Taguchi deney tasarım yöntemi, L9 ortogonal dizisi kullanılarak optimize edilmiştir.

## MATERYAL ve METOT (MATERIALS and METHODS)

### Kimyasallar (Chemicals)

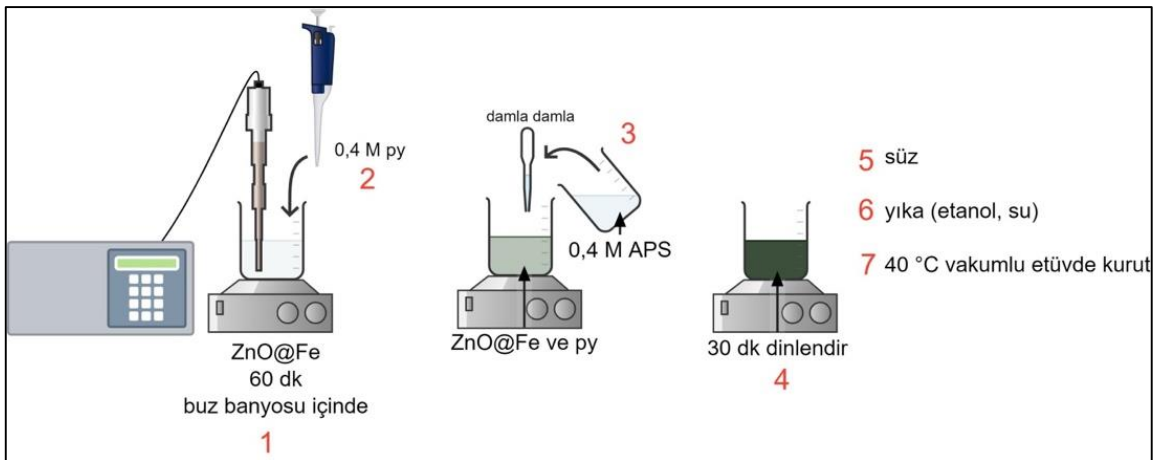
Pirol (Merck, %99) polimerizasyona başlamadan önce iki kere distile edilerek kullanılmıştır. Amonyum peroksi disülfat (APS) (Merck, %98),  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  (ZnAc) (Merck),  $Fe(NO_3)_3$  (Sigma-Aldrich), etilendiamin tetraasetik asit (Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın temin edildiği gibi sulu çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. Bütün deneysel işlemlerde Millipore MiliQ Ultra saf su sisteminden temin edilen saf su kullanılmıştır.

### ZnO@Fe nanopartikülünün sentezi (Synthesis of ZnO@Fe nanoparticles)

ZnO@Fe nanopartiküllerinin sentezi kimyasal çöktürme ve hidrotermal yöntem kullanılarak EDTA varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu sentezde EDTA komplekstricisi homojen bir çöktürme yapmak için kullanılmıştır (Nava Núñez ve Martínez-de la Cruz, 2018). Bu amaçla 2,5 mM EDTA çözeltisi ortamında 0,2 M ZnAc ve 0,2 M  $Fe(NO_3)_3$  çözülmüştür. Tamamen çözüldükten sonra üzerine damla damla 0,5 M NaOH çözeltisi eşit hacimde eklenmiştir. Sıcaklık 90 °C'a çıkartılıp, 300 rpm'de 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından oda sıcaklığına soğumasına izin verilip etanol ve su ile yıkanıp, süzme işlemi yapılmıştır. Elde edilen çökelek oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 450 °C'da kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

### Ppy/ZnO@Fe kompozitinin sentezi (Synthesis of Ppy/ZnO@Fe composite)

Ppy/ZnO@Fe kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile Şekil 1'de gösterilen deneysel prosedüründeki adımlara (1-7) göre üretilmiştir. Buna göre önce 50 ml saf su içerisinde ZnO@Fe bir ultrasonikasyon probu ile 60 dk boyunca dağıtılmıştır (1). Sıcaklığın yükselmesini önlemek için dağıtma işlemi bir buz banyosunda gerçekleşmiştir. Ardından üstüne ortamda 0,4 M olacak şekilde pirol bir mikropipet yardımıyla eklenmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla homojenleşmesi sağlanmıştır (2). Son olarak bu karışımın üstüne 50 ml 0,4 M saf su ile hazırlanmış olan amonyum peroksidisülfat (APS) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir (3). APS eklenmeye devam edildikçe rengi polimerizasyon başladığı için yavaş yavaş koyulaşmaya başlamıştır. Polimerizasyonun tamamlanması için 30 dk süre verilmiştir (4). Polimerizasyon tamamlandıktan sonra polimer süzülüp (5), önce etanol ve sonra saf su (6) ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra vakumlu fırında 40 °C'da kurutulmuştur (7). Saf Ppy ise polimerizasyon ortamına ZnO@Fe eklemeden sentezlenmiştir.



Şekil 1. Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin sentezi

Figure 1. Synthesis of Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

### Ppy/ZnO@Fe kompozitinin karakterizasyonu (Characterization of Ppy/ZnO@Fe composite)

Sentezlenen fotokatalizörlerin morfolojik yapısının ve elemental dağılımının incelenmesinde FEI Quanta250 FEG SEM kullanılmıştır. XRD analizleri fotokatalizörlerin kristal yapısını incelemek amacıyla Shimadzu XRD-6000 X-ray difraktometresi (Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0,15418$  nm) ile tamamlanmıştır. Optik absorpsiyon spektrumu HITACHI U-0080D UV-görünür bölge spektrofotometresi ve FTIR spektrumu Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile kaydedilmiştir.

### Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi (Investigation of photocatalytic activity)

Sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesi Rodamin B (RhB) boyasının görünür ışık altında fotokatalitik olarak renginin giderilmesi ile belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle boyanın  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M derişiminde sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Görünür ışık altında bekletme işlemleri için kapalı ve ışık geçirmeyen ışınlama kabini kullanılmıştır ve bu ışınlama kabininin tam orta noktasına ışık kaynaklarına eşit uzaklıkta olacak şekilde numuneler yerleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştirileceği kuvars tüp içine 5 mL boya çözeltisi eklenmiş ve boya çözeltisinin içine sentezlenen fotokatalizörler manyetik karıştırıcı ile iyice dağıtılmıştır. Reaksiyon ortamının adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelebilmesi için 60 dakika karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra boya çözeltileri görünür ışınlama kabinlerine yerleştirilerek, fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır. 15 dakika aralıklarla çözeltinin UV-görünür bölge adsorpsiyon spektrumları kaydedilerek boyaların absorbans değışimindeki yani boya derişimindeki değışimler izlenmiştir. Boya çözeltisinin derişimine karşılık absorbans değeri grafiğe geçirilerek Beer-Lambert kanunu temelli bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Boyanın derişimi bu kalibrasyon grafiği vasıtasıyla hesaplanmıştır. Fotokatalitik renk giderilme verimi ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\text{Renk Giderim Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Denklem 1

burada  $C_0$  ışınlama başlamadan önce boyanın derişimi,  $C_t$  ise ışınlama başladıktan sonra herhangi bir andaki boyanın derişimidir.

### Taguchi yaklaşımı ile deney tasarımı (Design of experiment by Taguchi approach)

Taguchi yaklaşımı mühendislik uygulamalarında sıklıkla kullanılan güçlü bir tasarım yöntemidir. Bu yöntem ortogonal diziler kullanarak test sayılarını düşürür ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini minimize eder. Taguchi yaklaşımının temel amacı, yüksek kalite için gerekli olan en uygun tasarım parametrelerinin belirlenmesidir (Canıyılmaz ve Kutay, 2003).

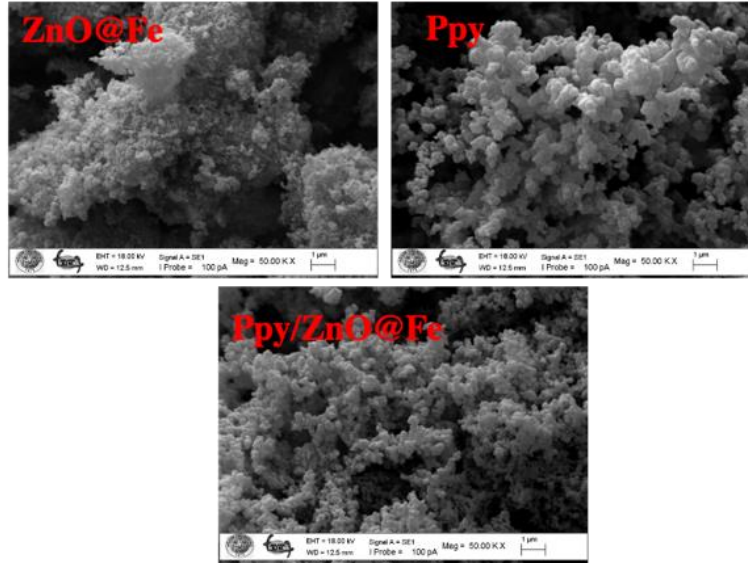
Bu çalışmada, Minitab yazılımı kullanılarak, RdB boyasının görünür ışık altında Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde renginin fotokatalitik olarak giderilmesindeki etkili olan faktörlerin belirlenmesinde Taguchi yaklaşımı kullanılmıştır. RdB boyasının fotokatalitik olarak renginin giderilmesinde etkili olan dört parametre belirlenmiştir. Belirlenen bu dört parametre üç seviye ile incelenmiştir. Çizelge 1'de seçilen parametreler ve seviyeleri verilmiştir. Taguchi yaklaşımı için L9 ortogonal dizisi model olarak seçilmiştir.

**Çizelge 1.** Taguchi tasarımında seçilen parametreler ve seviyeleri*Table 1. The variable parameters with its levels of Taguchi design*

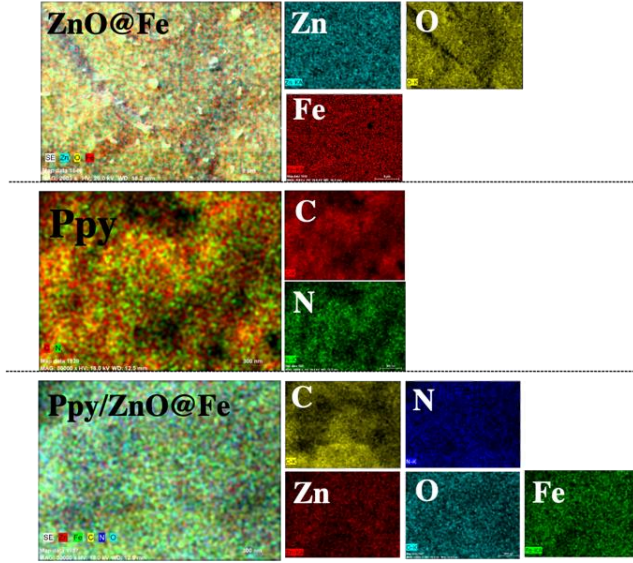
	Parametreler	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
A	Fotokatalizör miktarı (mg/ml)	0,4	0,6	0,8
B	RdB derişimi ( $\times 10^{-6}$ ) (M)	5	10	25
C	Işıma zamanı (dk)	30	45	60
D	pH	5	7	9

**BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSION)****Karakterizasyon (Characterization)**

ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerin yüzey morfolojik yapısının incelenmesi için SEM ve EDX haritalama yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 2'de ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerine ait aynı büyütmelerde SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde ZnO@Fe nanopartikülün süngerimsi bir yapıdan meydana geldiği ve topaklanmanın yüksek olduğu görülmektedir. Ppy homopolimerinin SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzey morfolojisinin küresel yapılardan meydana geldiği ve bu küresel yapıların bazı bölgelerde birleşerek üzüm salkımı yapısında bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. Bu iki bileşenin bir araya gelmesiyle oluşan Ppy/ZnO@Fe kompozitinin yüzeyi incelendiğinde ikisine göre daha homojen bir yüzeyin oluştuğu, küresel yapıların boyutunun ortama ZnO@Fe nanopartikülü ilave edildiğinde küçüldüğü ve nispeten topaklanmanın da azaldığı görülmektedir.

**Şekil 2.** ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin SEM fotoğrafları*Figure 2. SEM photographs of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles*

Şekil 3'te ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin elemental haritalama fotoğrafları verilmiştir. Elemental haritalama fotoğrafları hem yapıyı oluşturan elementlerin genel dağılımı hem de elementlerin bireysel olarak yüzeyde dağılımı verilmiştir. Haritalama fotoğraflarının tamamından elementlerin yüzeyde homojen dağıldığı net bir şekilde görülmektedir.

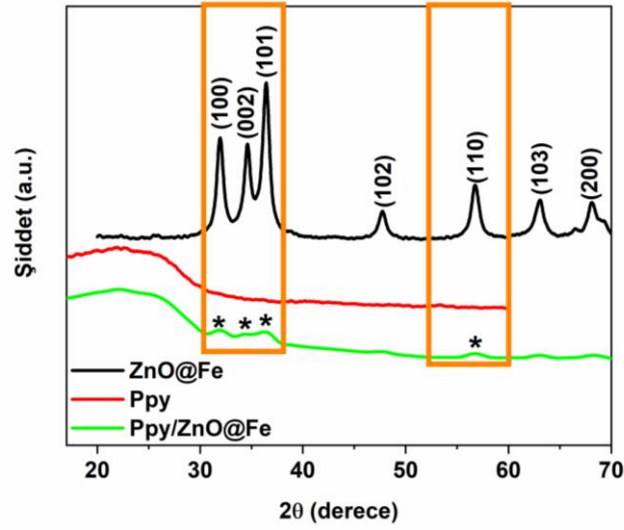


**Şekil 3.** ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin ve elementlerinin EDX haritalama fotoğrafları

*Figure 3. EDX mapping photographs of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles and its elements*

ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin kristal yapılarını incelemek amacıyla Şekil 4’de verilen XRD spektrumları kaydedilmiştir. ZnO@Fe nanopartikülünde görülen pikler ZnO’ye ait difraksiyon pikleridir. ZnO@Fe nanopartikülün içerisinde çok düşük miktarda Fe olduğu için demire ait herhangi bir pike rastlanılmamıştır. 31,86; 34,58; 36,40; 47,70; 56,79; 63,14; 68,09  $2\theta$ (derece) de gözlemlenen difraksiyon pikleri sırasıyla ZnO’ye ait (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (200) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır (Caglar ve diğ., 2018). Literatürle kıyaslandığında difraksiyon piklerinde meydana gelen küçük kaymalar demir katkılanmasından kaynaklanmaktadır (Roguai ve Djelloul, 2021). Ppy’ye ait XRD spektrumu incelendiğinde; 15-30°  $2\theta$ (derece) gözlemlenen yayvan difraksiyon piki Ppy’ye aittir ve Ppy’nin amorf ve düşük kristal yapısını kanıtlamaktadır (Huang ve diğ., 2021). Şekil 4’de verilen Ppy/ZnO@Fe nanokompozitine ait XRD spektrumu incelendiğinde saf Ppy’ye ait 15-30°  $2\theta$ (derece) arasındaki yayvan difraksiyon piki ile birlikte; ZnO@Fe nanopartikülleri varlığından kaynaklı difraksiyon pikleri de gözlemlenmiştir. ZnO@Fe nanopartiküllerinin (100), (002), (101) ve (110) düzlemlerine ait difraksiyon pikleri sırasıyla  $2\theta$ (derece) 31,75; 34,27; 36,40 ve 56,79 görülmektedir.

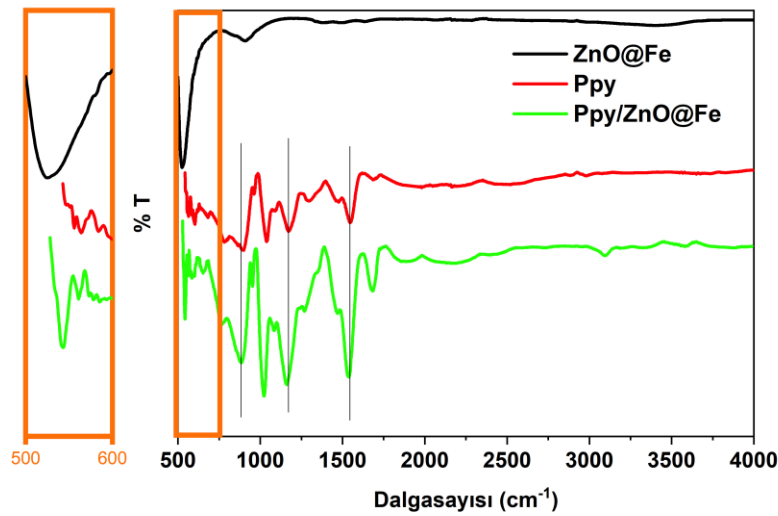




Şekil 4. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin XRD spektrumları

Figure 4. XRD spectrum of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

Şekil 5’de ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin FTIR spektrumları görülmektedir. ZnO@Fe nanopartikülüne ait FTIR spektrumunda Zn-O absorpsiyonuna ait pik 524  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmektedir (Achehboune ve diğ., 2021). 3106  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen absorpsiyon piki Ppy’deki N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1552  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen ise C=N gerilmesinden görülen bir absorpsiyon pikidir (Joshi ve diğ., 2021). Piroal halkasındaki C-H gerilmesine ait absorpsiyon piki ise Ppy spektrumunda 900  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir (Huang ve diğ., 2021). Ppy/ZnO@Fe nanokompozitine ait FTIR spektrumu incelendiğinde ise Ppy homopolimerine ait N-H, C=N ve C-H absorpsiyon pikleri sırasıyla 3104, 1543 ve 888  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir. Zn-O gerilmesine ait pik ise 548  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmüştür. FTIR piklerinde meydana gelen bu küçük kaymalar Ppy ve ZnO@Fe arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Harpale ve diğ., 2020).



Şekil 5. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin FTIR spektrumları

Figure 5. FTIR spectrum of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin optik karakterizasyonu tamamlayabilmek amacıyla UV-görünür bölge difüz reflektans spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 6a'da UV-görünür difüz reflektans spektrumları görülmektedir. ZnO@Fe nanopartikülünün UV bölgede karakteristik bir adet absorpsiyon bandının ve görünür bölgede ise demirden kaynaklanan omuz şeklinde absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir (Janani ve diğ., 2021). Saf Ppy incelendiğinde ise UV bölgede bir adet absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021b). Ppy/ZnO@Fe kompozitinin spektrumunda ise diğer iki bileşene benzer olarak UV bölgede bir adet absorpsiyon bandının ve görünür bölgeyi neredeyse tamamen kapsayan geniş bir absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir.

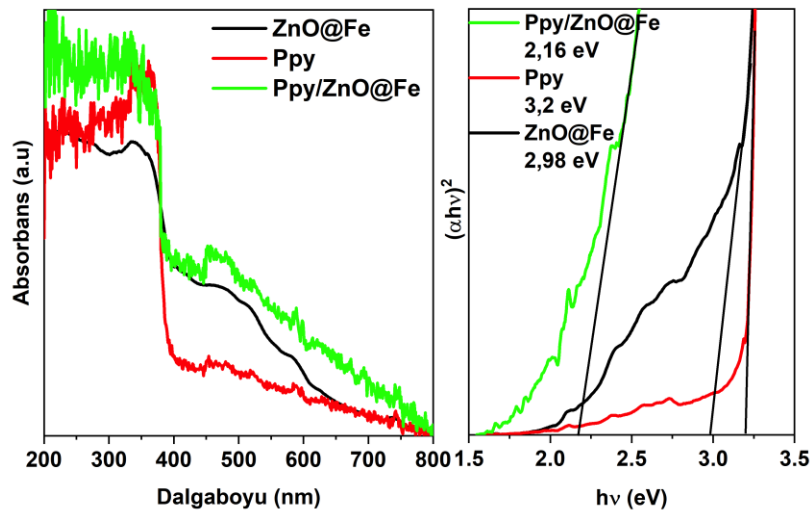
Sentezlenen nanopartiküllerin optik bant boşluğunu hesaplayabilmek için öncelikle absorpsiyon katsayısı ile bant boşluğu arasındaki ilişkiyi Denklem 2 vasıtasıyla kurmak gerekir:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad \text{Denklem 2}$$

Burada;  $\alpha$ , absorpsiyon katsayısı,  $E_g$ , optik bant boşluğu,  $h\nu$ , uyarılan foton enerjisi, B, elektron geçişine bağlı bir faktör (direkt ya da indirekt geçiş), n, direkt elektron geçişi için 2, indirekt elektron geçişi için 0,5 olarak alınır. Denklem 3 halini alır.

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad \text{Denklem 3}$$

$h\nu$ 'ye karşılık  $(\alpha h\nu)^2$ 'si grafiğe geçirilir ve elde edilen eğriye bir teğet çekilerek x eksenini kestiği noktadaki karşılık  $h\nu$  değeri okunarak  $E_g$  değeri belirlenir (Şekil 6b). Şekil 6b'ye göre ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin bant boşlukları sırasıyla 2,98; 3,2 ve 2,16 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin a) UV-görünür bölge difüz reflektans spektrumları ve b) bant boşlukları

Figure 6. a) DRS spectrum and b) band gap of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

#### Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi (Investigation of photocatalytic activity)

##### S/N oranı analizi (S/N ratio analysis)

Taguchi yaklaşımı ile deney tasarımında elde edilen deneysel veriler sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. S/N oranı değeri "en küçük en iyi", "en büyük en iyi" ve "nominal



değer iyi” olarak hedeflenen değere göre hesaplanıp analiz edilmektedir. Bu çalışmada Taguchi yaklaşımı ile deney tasarımı yapılırken “en büyük en iyi” kriteri kullanılmıştır (Denklem 4).

$$S/N = -10 \cdot \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad \text{Denklem 4}$$

burada  $y_i$  ölçülen deneysel sonucu,  $n$  ise tekrarlanan deney sayısını ifade etmektedir.

Bu çalışmada, Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında renginin giderimi optimizasyonu için elde edilen deneysel veriler ve Denklem 4’e göre hesaplanan SN/ oranları Çizelge 2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Taguchi L9 ortogonal dizisi ve elde edilen %boya giderim verimi ve S/N oranı

*Table 2.* Plan of experiments with photocatalytic efficiency and S/N ratio values according to the Taguchi L9

Deney No	Kontrol parametreleri ve seviyeler				% Boya giderimi	S/N oranı
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	72,01	37,14
2	1	2	2	2	59,9	35,54
3	1	3	3	3	42	32,46
4	2	1	2	3	90,37	39,12
5	2	2	3	1	60,6	35,64
6	2	3	1	2	33,71	30,55
7	3	1	3	2	99,12	39,92
8	3	2	1	3	58,78	35,38
9	3	3	2	1	63,36	36,03

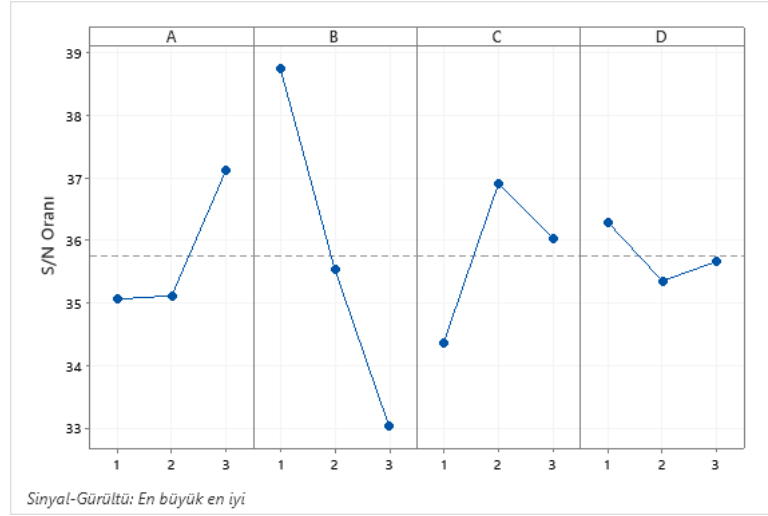
Çizelge 3’de her bir parametreyi etkileyen en iyi ortalama S/N oranları her seviye için verilmiştir. Taguchi yaklaşımında optimum cevap maksimum S/N oranına göre belirlenir. Çizelge 3’e göre Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında fotokatalitik renginin giderilmesinde optimum fotokatalitik proses koşulları Taguchi L9 yaklaşımı ile A= 0,8 mg/ml, B= 5x10<sup>-6</sup> M, C= 45 dk ve D= pH=5 olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 3:** Optimum koşullar için ortalama S/N oranı

*Table 3:* S/N ratio of the optimum factors

Sembol	Parametre	Ortalama S/N oranı			Optimum Parametre
		Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	
A	<b>Fotokatalizör miktarı (mg/ml)</b>	35,05	35,11	<b>37,11</b>	A3
B	<b>RdB derişimi (x10<sup>-6</sup>) (M)</b>	<b>38,73</b>	35,53	33,02	B1
C	<b>Işıma zamanı (dk)</b>	34,36	<b>36,90</b>	36,01	C2
D	<b>pH</b>	<b>36,28</b>	35,54	35,66	D1

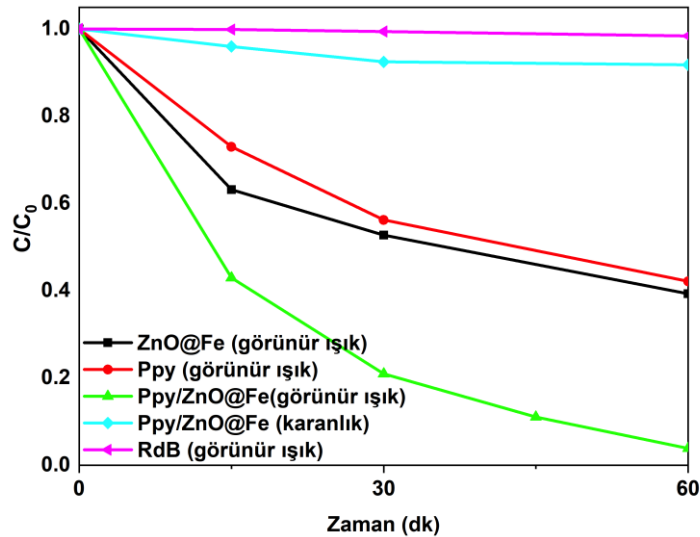
Şekil 7’de Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında fotokatalitik renginin giderilmesinde optimum fotokatalitik proses koşulları için ortalama S/N oranlarının grafiksel gösterimi verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde en yüksek ortalama S/N oranına sahip olan RdB boyasının derişimi olduğu görülmektedir. Buna göre Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında fotokatalitik renginin giderilmesinde optimum fotokatalitik proses koşulları için fotokatalizör miktarı, ışıma zamanı ve pH parametrelerine göre RdB boyasının derişiminin en önemli faktör olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Parametreler için ortalama S/N oranları (A= fotokatalizör miktarı (mg/ml), B= RdB derişimi (\*10<sup>-6</sup> M), C= ışıkma zamanı (dk), D= pH )

Figure 7. Mean of S/N ratios for parameters (A= amount of photocatalysts (mg/ml), B= concentration of RdB (\*10<sup>-6</sup> M), C= time (dk), D= pH )

Sentezlenen Ppy/ZnO@Fe kompozitinin fotokatalitik aktivitesine hem ışık etkisini hem de katkılamının etkisinin incelemek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Bu amaçla öncelikli olarak RdB boyası fotokatalizör eklenmeden görünür ışık altına konulmuştur. Fotokatalizörsüz olarak görünür ışık altında 60 dk sonunda RdB boyasının renginde giderim meydana gelmediğinden dolayı fotoliz prosesi ihmal edilmiştir. Ardından ise RdB boyasının içerisine optimum miktarda Ppy/ZnO@Fe katalizörü ilave edilerek karanlık ortamda bekletilmiştir. RdB boyası adsorpsiyon mekanizması ile 60 dk sonunda %10 oranında rengi giderilmiştir. Görünür ışık altında ise RdB boyasının Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde %99 oranında giderilmiştir. Aynı şartlar altında ZnO@Fe ve Ppy fotokatalizörlüğünde 60 dk sonunda RdB boyasının rengi sırasıyla %54 ve %51 oranında giderilmiştir.



Şekil 8. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının fotokatalitik olarak renginin giderilmesi (0,8 mg/ml fotokatalizör; 5\*10<sup>-6</sup> M RdB)

Figure 6. Photocatalytic degradation of RdB dye by using ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe (0.8 mg/ml photocatalyst; 5\*10<sup>-6</sup> M RdB)

## SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Ppy/ZnO@Fe nanokompoziti kimyasal oksidasyon yöntemi ile ilk defa başarılı bir şekilde sentezlenip fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Yapısal, morfolojik ve spektral karakterizasyonu tamamlanmış ve Ppy homopolimeri ile ZnO@Fe nanopartikülleri arasında bir etkileşim olduğu görülmüştür. Fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında RdB boyasının renginin giderilmesi incelenmiş ve mükemmel bir fotokatalitik aktivite sergilediği görülmüştür. 60 dk sonunda  $5 \cdot 10^{-6}$  M RdB boyasının rengi Ppy/ZnO@Fe fotokatalizöründe %99 oranında giderilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörünün tekstil endüstrisi atık sularının fotokatalitik olarak arıtılmasında başarılı bir fotokatalizör olduğu kanıtlanmıştır.

**Teşekkür:** Bu çalışma finansal olarak Konya Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 202016061 proje numarası ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Achehboune, M., Khenfouch, M., Boukhoubza, I., Leontie, L., Doroftei, C., Carlescu, A., Bulai, G., Mothudi, B., Zorkani, I., Jorio, A., 2021, "Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures", *Materials Today: Proceedings*, doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.144
- Avcı, A., Eskizeybek, V., Gülce, H., Haspulat, B., Şahin, Ö. S., 2013, "ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites formed under submerged DC arc discharge: preparation, characterization and photocatalytic properties", *Applied Physics A*, Cilt 116, ss. 1119-1125.
- Bawazeer, T. M., Alsoufi, M. S., Shkir, M., Al-Shehri, B. M., Hamdy, M. S., 2021, "Excellent improvement in photocatalytic nature of ZnO nanoparticles via Fe doping content", *Inorganic Chemistry Communications*, Cilt 130, ss. 108668
- Cağlar, Y., Cağlar, M., Ilican, S. , 2018, "XRD, SEM, XPS studies of Sb doped ZnO films and electrical properties of its based Schottky diodes", *Optik*, Cilt 164, ss. 424-432.
- Canıyılmaz, E., Kutay, F., 2003, "Taguchi Metodunda Varyans Analizine Alternatif Bir Yaklaşım", *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 18, ss. 51-63.
- Chen, Z., Fang, Y., Wang, L., Chen, X., Lin, W., Wang, X., 2021, "Remarkable oxygen evolution by Co-doped ZnO nanorods and visible light", *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt 296, ss. 120369
- Das, A., Patra, M., Kumar P, M., Bhagavathiachari, M., Nair, R. G., 2021, "Role of type II heterojunction in ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodiscs for enhanced visible-light photocatalysis through the synergy of effective charge carrier separation and charge transport", *Materials Chemistry and Physics*, Cilt 263, ss. 124431
- Guzel Kaya, G., Yılmaz, E., Devenci, H., 2019, "A novel silica xerogel synthesized from volcanic tuff as an adsorbent for high-efficient removal of methylene blue: parameter optimization using Taguchi experimental design", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Cilt 94, ss. 2729-2737.
- Harpale, K., Kolhe, P., Bankar, P., Khare, R., Patil, S., Maiti, N., Chaskar, M. G., More, M. A., Sonawane, K. M., 2020, "Multifunctional characteristics of polypyrrole-zinc oxide (PPy-ZnO) nanocomposite: Field emission investigations and gas sensing application", *Synthetic Metals*, Cilt 269, ss. 116542
- Haspulat, B., Çınar, Ö., Kamış, H., 2014, "Synthesis of Polypyrrole in Aqueous Diethylene Glycol Solution", *Selçuk University Journal of Engineering ,Science and Technology*, Cilt 2, ss. 01-01.
- Haspulat Taymaz, B., Eskizeybek, V., Kamis, H., 2021a, "A novel polyaniline/NiO nanocomposite as a UV and visible-light photocatalyst for complete degradation of the model dyes and the real textile wastewater", *Environ Sci Pollut Res Int*, Cilt 28, ss. 6700-6718.
- Haspulat Taymaz, B., Kamış, H., Yoldaş, Ö., 2021b, "Photocatalytic degradation of malachite green dye using zero valent iron doped polypyrrole", *Environmental Engineering Research*, Cilt 27, ss. 200638-200630.

- Haspulat Taymaz, B., Taş, R., Kamuş, H., Can, M., 2021c, "Photocatalytic activity of polyaniline and neutral polyaniline for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV Light", *Polymer Bulletin*, Cilt 78, ss. 2849-2865.
- Huang, Z. D., Ma, R., Zhou, J., Wang, L., Xie, Q., 2021, "Investigation on microstructures, electronic structures, electromagnetic properties and microwave absorption properties of Fe<sub>3</sub>Si/PPy composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 873, ss. 159779
- Janani, B., Al-Kheraif, A. A., Thomas, A. M., Syed, A., Elgorban, A. M., Raju, L. L., Das, A., Khan, S. S., 2021, "Construction of nano-heterojunction AgFeO<sub>2</sub>-ZnO for boosted photocatalytic performance and its antibacterial applications", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt 133, ss. 105924
- Joshi, N. C., Kaur, K., Kumar, N., Bhandari, N. S., Thakur, A., 2021, "Synthesis and adsorption applications of PPY/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite based material", *Nano-Structures & Nano-Objects*, Cilt 25, ss. 100669.
- Liu, Y., Zhang, Q., Yuan, H., Luo, K., Li, J., Hu, W., Pan, Z., Xu, M., Xu, S., Levchenko, I., Bazaka, K., 2021, "Comparative study of photocatalysis and gas sensing of ZnO/Ag nanocomposites synthesized by one- and two-step polymer-network gel processes". *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 868, ss. 158723
- Nava Núñez, M. Y., Martínez-de la Cruz, A., 2018, "Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt 81, ss. 94-101.
- Rabell, G. O., Cruz, M. R. A., Juárez-Ramírez, I., 2021, "Hydrogen production of ZnO and ZnO/Ag films by photocatalysis and photoelectrocatalysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt 134, ss. 105985
- Roguai, S., Djelloul, A., 2021, "Structural, microstructural and photocatalytic degradation of methylene blue of zinc oxide and Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by simple coprecipitation method", *Solid State Communications*, Cilt 334-335, ss. 114362
- Yashni, G., Al-Gheethi, A., Radin Mohamed, R. M. S., Dai-Viet, N. V., Al-Kahtani, A. A., Al-Sahari, M., Nor Hazhar, N. J., Noman, E., Alkhadher, S., 2021, "Bio-inspired ZnO NPs synthesized from Citrus sinensis peels extract for Congo red removal from textile wastewater via photocatalysis: Optimization, mechanisms, techno-economic analysis", *Chemosphere*, Cilt 281, ss. 130661.