



Synthesis of ZnO nanoparticles green method using kombucha and sol-gel method and comparison of their photocatalytic activities

Zeynep Özserçe Haste*^{ORCID}, Sevil Çetinkaya Gürer^{ORCID}

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Sivas Cumhuriyet University, 58140, Sivas, Türkiye

Highlights:

- Synthesis of zinc oxide nanoparticles by sol gel method and green synthesis method using kombucha tea
- Comparison of ZnO-NP synthesized by green synthesis and sol gel methods
- ZnO-NPs of photocatalytic activity with methylene blue

Keywords:

- Zinc oxide nanoparticles
- Kombucha tea
- Green synthesis
- Solgel method
- Methylene blue
- Photocatalytic degradation

Article Info:

Research Article

Received: 15.02.2023

Accepted: 27.01.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1250471

Correspondence:

Author: Zeynep Özserçe

Haste

e-mail:

zeynepozserce@hotmail.com

phone: +90 535 334 7768

Graphical/Tabular Abstract

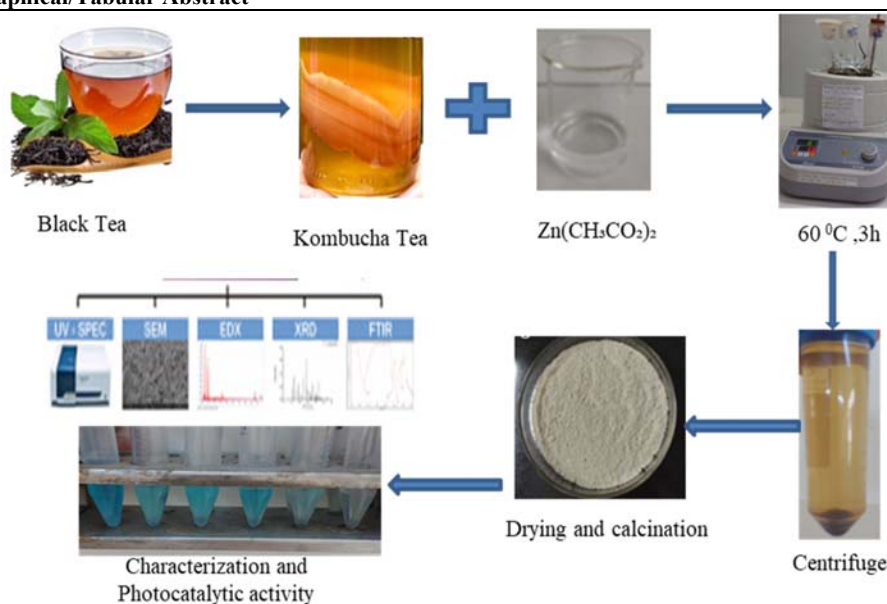


Figure A. Scheme of green synthesis of ZnO-NP using Kombucha tea

Purpose:

In this study, zinc oxide nanoparticles synthesized by sol gel and green synthesis method using kombucha tea, which is an inexpensive and efficient method. The use of the obtained ZnO-NPs as a photocatalyst was investigated. The general flow chart of the study is given in Figure A.

Theory and Methods:

Zinc oxide nanoparticles synthesized by sol gel and green synthesis method using kombucha tea. The obtained ZnO-NPs were used in the photocatalytic degradation experiments of methylene blue, an organic and cationic dye, from aqueous solution under UV lamp. The effects of process parameters on the extent of dye removal, such as photocatalyst quantity, solution pH and MB concentrations

Results:

According to the results, it is founded that reaction temperature of 60 °C and a reaction time of 3 hours were suitable experimental conditions to synthesize ZnO-NPs. The average crystal size of the green synthesized ZnO-NP 22 nm and by sol gel are 89 nm. In addition, it was determined that it has a hexagonal wurtzite crystal structure by XRD analysis. Photodegradation of MB dye with the obtained by green synthesis ZnO-NP resulted in pH 5, 13 mg/L MM dye concentrations, 0.2 mg/mL photocatalyst at the end of 180 min about 76% dye removal. by solgel ZnO-NP resulted in pH 9, 10 mg/L MM dye concentrations, 0.15 mg/mL photocatalyst at the end of 180 min about 67% dye removal

Conclusion:

As a result, ZnO-NP was successfully synthesized by both methods. However, by green synthesis is environmentally friendly and easy compared to the chemical method. It was concluded that ZnO-NPs was successful used as photocatalyst.



Kombucha çayı kullanarak yeşil sentez ve kimyasal sol-jel yöntemi ile ZnO nanoparçacıklarının sentezlenmesi ve fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

Zeynep Özserçe Haste*^{ID}, Sevil Çetinkaya Güler^{ID}

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Kombucha çayı kullanarak yeşil sentez yöntemiyle ve sol jel yöntemiyle çinko oksit nanoparçacık sentezlenmesi.
- Yeşil sentez ve sol jel yöntemleriyle sentezlenen ZnO-NP'nin özelliklerinin karşılaştırılması
- Sentezlenen ZnO-NP'nin metilen mavisi ile fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 15.02.2023

Kabul: 27.01.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1250471

Anahtar Kelimeler:

Çinko oksit nanoparçacık,
kombucha çayı,
yeşil sentez,
metilen mavisi,
fotokatalitik aktivite

ÖZ

Bu çalışmada Kombucha çayı (KÇ) kullanılarak yeşil sentez ve kimyasal sol-jel yöntemleri ile çinko oksit nanoparçacıkları sentezlenerek özellikleri incelendi. Kombucha çayı ile çinko oksit nanoparçacıklarının (ZnO-NP(KÇ)) en uygun sentez şartlarını belirlemek amacı ile reaksiyon sıcaklığı 25, 40 ve 60°C ve 1, 2, 3 ve 4 h reaksiyon süresini alarak deneyler gerçekleştirildi. İncelenen bu parametrelerde 60°C sıcaklık ve reaksiyon süresi 3 h olarak belirlendi. Karşılaştırma amacı ile kimyasal bir yöntem olan sol-jel yöntemiyle de çinko oksit nanoparçacıkları (ZnO-NP(SJ)) 60°C reaksiyon sıcaklığında ve 3 h reaksiyon süresinde sentezi gerçekleştirildi. Her iki yöntemle hazırlanan ZnO-NP'nin karakterizasyonu UV/Vis, FTIR, XRD, SEM teknikleri kullanılarak incelendi. Her iki yöntem kullanılarak sentezlenen ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ)'nin ortalama kristalit boyutu sırasıyla 22 nm ve 89 nm Debye Scherrer denklemi ile belirlendi. Çalışmanın ikinci bölümünde her iki yöntemle hazırlanan ZnO-NP'nin, UV lamba altında ve 180 dk. sonunda, metilen mavisi (MM) çözeltisinde boya giderimi incelenerek fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırıldı. Fotokatalitik aktiviteye MM başlangıç derişiminin, başlangıç pH'sının ve fotokatalizör derişiminin etkileri incelendi. Hazırlanan ZnO-NP(KÇ)'nin %76 ve ZnO-NP(SJ)'nin %67 sulu çözeltiden MM'yi giderdiği belirlendi. Her iki yöntemle de sentezlenen ZnO-NP'i kullanarak MM'nin fotokatalitik bozunma kinetiğinin birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlendi.

Synthesis of ZnO nanoparticles green method using kombucha and sol-gel method and comparison of their photocatalytic activities

H I G H L I G H T S

- Synthesis of zinc oxide nanoparticles(ZnO-NP) by sol-gel method and green synthesis method using kombucha tea
- Comparison of synthesized ZnO-NP properties by green synthesis and sol-gel methods
- Investigation of photocatalytic activity of ZnO-NP with methylene blue

Article Info

Research Article

Received: 15.02.2023

Accepted: 27.01.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1250471

Keywords:

Zinc oxide nanoparticles,
kombucha tea,
green synthesis,
methylene blue,
photocatalytic activity

ABSTRACT

In this study, zinc oxide nanoparticles were synthesized using Kombucha tea (KÇ) by green synthesis and chemical sol-gel methods and their properties were investigated. In order to determine the optimal synthesis conditions of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NP(KÇ)) using kombucha tea, experiments were carried out by taking the reaction temperatures of 25, 40, and 60°C and the reaction time of 1, 2, 3 and 4 h. Temperature of 60°C and reaction time were determined as 3 h in these parameters examined. For comparison, the synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NP(SJ)) was carried out by sol-gel method, which is a chemical method, at a reaction temperature of 60°C and a reaction time of 3h. The characterization of ZnO-NPs prepared by using both methods was examined using UV/Vis, FTIR, XRD, and SEM techniques. The mean crystallite size of ZnO-NP(KÇ) and ZnO-NP(SJ) synthesized using both methods was determined by the 22 nm and 89 nm Debye Scherrer equation, respectively. In the second part of the study, the photocatalytic activities of ZnO-NP prepared by both methods were compared by examining the dye removal in methylene blue (MM) solution under UV lamp and at the end of 180 min. The effects of initial concentration and initial pH of MM and photocatalyst concentration on photocatalytic activity were examined. It was determined that the prepared ZnO-NP(KÇ) removed 76% and ZnO-NP(SJ) 67% of the MM from the aqueous solution. Using ZnO-NP synthesized by both methods, it was determined that the photocatalytic degradation kinetics of MM matched the first-order reaction kinetics.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *zeynepozserce@hotmail.com, cetinkaya.sevil@gmail.com /
Tel: +90 535 334 7768

1. Giriş (Introduction)

ZnO, en çok kullanılan n-tipi yarı iletken metal oksit malzemelerden biridir. 3.37 eV'lik geniş bir doğrudan bant aralığı ve 60 meV'lik yüksek uyarma enerjisi ile karakterize edilir. ZnO, benzersiz optik, kimyasal, elektriksel özellikleri ve geniş bant aralığı sayesinde çok yönlü uygulamalara sahiptir. Bu uygulama alanları biyosensör, gaz sensörleri, güneş pilleri, pH sensörleri, yüzey akustik dalga cihazları, atık su arıtımı, boya bozunması tohum çimlenmesi biyomembranlarla iyi etkileşime sahip antibakteriyel ve antikanser özellikleri, gıda paketleme, su dezenfeksiyonu, hava temizleme, tıbbi implantlar optoelektronik ve daha birçok uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4]. ZnO nanoparçacıklarının biyolojik olarak parçalanabilir, çevreye zararsız olduğu, öte yandan ökaryotik hücrelerin düşük miktarlarda dirençli olduğu düşünülmektedir [5].

ZnO nanoparçacıklarını sentezlemek için sol jel, kimyasal çökeltme, lazer ablasyon, kimyasal buhar biriktirme, piroliz, hidrotermal ve solvotermal gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [6, 7]. Kimyasal yöntemlerle nanoparçacıkların sentezinde kullanılan indirgeyiciler (NaBH₄ ve hidrazin gibi) toksik olmakla birlikte insan sağlığına ve çevreye zararlıdır [8]. Ayrıca, bu yöntemler karmaşık, maliyetli ve uzun süreçlerdir. Üstelik kullanılan toksik kimyasallar nedeniyle sentezlenen nanoparçacıkların biyomedikal uygulamaları da sınırlıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için araştırmacılar, kimyasal yöntemlere alternatif olarak, yeşil sentez yöntemini yaygın olarak kullanılmaya başlamışlardır. Yeşil sentez yönteminde bitkiler, bakteriler, algler ve mantarlar olmak üzere çeşitli doğal kaynaklar kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sentezlenen nanoparçacıkları toksik değildir, biyo uyumludur ve çevre dostudur [9]. Doğal bitki özütünün nanoparçacıkların yüzeyine bağlanabilen biyo aktif bileşikler içermesi mümkündür ve yoğunlukları sentez parametrelerine bağlı olacaktır [9]. Bitkilerde bulunan flavonlar, fenoller, amino asitler, vitaminler, şekerler, karotenler, amidler, aldehytlar, ketonlar vb. gibi fitokimyasallar yeşil sentez için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, tarçın yaprağı [10], hint leylâğı [11], köri [8], baget ağacı yaprağı [12] gibi bitkilerin özütü ile ZnO-NP'lerin sentezi gerçekleştirilerek antimikrobiyal, fotokatalitik ve antioksidan aktiviteleri incelenmiştir.

Yeşil sentez yöntemi ile üretilen nanoparçacıkların morfolojisi bitki özlerinin derişimi, pH, sıcaklık, reaksiyon süresi ve çözücü gibi farklı koşullara bağlıdır. Yapılan bir çalışmada, Solanum nigrum bitki özütünü farklı derişimlerde kullanarak ZnO-NP sentezlemiştirlerdir [13]. Sentezlenen ZnO-NP'nin antimikrobiyal, antioksidan ve fotokatalitik özelliklerini incelemiştirlerdir. Yapılan başka bir çalışmada Agathosma betulina doğal özü ile ZnO nanoparçacıklarını sentezleyip varistör yanıtı ve havacılık sanayinde uygulamalarını incelemiştirlerdir [14]. Başka bir çalışmada da üzüm suyu kullanılarak ZnO-NP sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ZnO-NP'nin antimikrobiyal aktivitesi ayrıca meme ve beyin kanseri üzerine sitotoksik aktivitesi incelenmiştir [15]. Daha önceki çalışmalarda yeşil sentez yöntemiyle ZnO nanoparçacık sentezinde Kombucha çayı kullanıldığı rapor edilmemiştir.

Bitki özütlerini indirgeyici ve dengeleyici ajan olarak kullanmak ekonomik, uygulanması kolay, çevre dostu, biyoyumlu, biyolojik olarak parçalanabilen yapıların sentezlenmesini sağlamaktadır [2]. Bitkilerdeki bu maddeler polifenoller, flavonoidler, proteinler, şekerler ve saponinlerden oluşmaktadır. Bitkilerde binlerce tür polifenolik bileşik tanımlanmıştır. Polifenoller, içerdikleri fenol yapısının sayısına ve fenol halkalarını birbirine bağlayan yapılara göre sınıflandırılabilir. Ana sınıflar fenolik asitler, flavonoidler ve lignanları içerir [16]. Çayda en çok bulunan polifenoller kateşin, theaflavin ve thearubiginlerdir [17]. Kombucha çayı fermente edilmiş yapısında yararlı bakteriler bulunduran şekerli, siyah, yeşil çay ve farklı bitki özütleri ile hazırlanabilen, fenolik bileşikler yönünden

oldukça zengindir [18]. Kombucha çayı Kombucha mantarı kullanılarak hazırlanır. Kombucha çayı ile ZnO-NP sentezinde tehlikeli kimyasallar kullanılmadığı için atık su arıtımında başka bir kirlenmeye neden olmamaktadır. Küresel su kaynakları, atık su kaynaklı kimyasal kirlenmeden giderek daha fazla etkilenmektedir. Bu tür atık suların arıtımı çeşitli mekanik, biyolojik, fiziksel ve kimyasal işlemlere dayanmaktadır. Çevreye boşaltılan biyolojik olarak parçalanamayan kirlenmeler içeren artan atık su hacmi, yeni, güçlü, temiz ve güvenli dekontaminasyon teknolojilerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Fotokataliz, sudaki organik kirlenmelerin bozunması için umut verici bir alternatif teknolojidir. Fotokataliz, gelişmiş oksidasyon işlemlerinden biridir. Fotokatalizlerde kullanılan farklı reaksiyon sistemleri olmasına rağmen, hepsi hemen hemen her organik moleküllü oksitleyebilen ve mineralize edebilen, CO₂ ve inorganik iyonlar veren hidroksil radikallerinin üretimi ile karakterize edilir. Endüstriyel atık su, onu üreten endüstrinin türüne bağlı olarak çok değişken kalite ve hacme sahiptir. Özellikle tekstil endüstrisindeki atık sularda görülen organik boyar maddeler hem çevre hem de insan sağlığı için oldukça tehlikelidir. Tekstil, ilaç ve biyomedikal sanayinde kullanılan organik boyalardan biri de metilen mavisi (MM) koyu mavimsi yeşil, katyonik ve tiazin bir boyadır [19]. Oldukça kararlı yapıya sahip bu tür organik boyaların atık sulardan arıtılması insan sağlığı ve ekosistem açısından çok önemlidir. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen önemli parametreler boya çözeltisinin pH'ı, boya çözeltisinin derişimi ve kullanılan fotokatalizör miktarıdır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde kombucha çayı kullanılarak ZnO-NPs sentezine rastlanmamıştır.

Bu çalışmada ilk önce ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) sentezlendi. Hazırlanan ZnO-NP'lerin özellikleri UV/vis, FTIR, XRD, SEM ve EDS teknikleriyle incelendi. Sentezlenen ZnO-NP'lerin fotokatalitik aktivitesi, MM boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması deneyi ile incelendi. MM'nin uzaklaştırılmasında çözeltinin pH'ının, MM çözeltisinin derişiminin ve fotokatalizör derişiminin fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelendi.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Yeşil sentezde kullanılacak Kombucha çayı (KÇ) ve Kombucha mantarı (KM) (scoby: bakteri ve maya simbiyotik kültürü) (Sivas Cumhuriyet Üniversitesi araştırma laboratuvarından), Çinko asetat (Carlo Erba %98) (Almanya), sodyum hidroksit (Sigma Aldrich, susuz, pelet, ≥ %98) (Almanya), MM (Zag Kimya, %99,4) (Türkiye)'lipton siyah poşet çay ve toz şeker ise yerel marketlerden temin edilmiştir.

2.2. Kombucha Çayının Hazırlanması (Preparation of Kombucha Tea)

1 L saf su kaynatıldıktan sonra 90 g şeker ilave edilip karıştırıldıktan sonra 8 g siyah (4 adet poşet) çay ilave edilerek 15 dk. demlenmiş ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Demlenmiş çay temiz cam kavanoza alındıktan sonra daha önce fermente edilmiş 70 mL KÇ ve KM eklenerek kavanozun ağzı temiz kâğıt havlu ile kapatılmıştır. Fermantasyon süresi (21 gün) tamamlanana kadar oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmiştir.

2.3. Yeşil sentez yöntemi ile ZnO-NP'nin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu (Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles)

Fermantasyon süresi 21 gün olan kombucha çayı (Whatman No1) filtre kâğıdından süzülükten sonra 250 mL 4 boyunlu balona alınmıştır. Bu balona 0,1 M derişiminde çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂) çözeltisinden 250 ml eklenerek (3 saat, 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda,

400 rpm'de karıştırılmıştır. 25 ve 40°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi sonunda karışımda herhangi bir çökeltme ve ürün oluşumu gözlenmemiştir. 60°C sıcaklıkta 3 saat karıştırma süresinin sonunda çözelti renginde koyulaşma ve bulanıklaşma görülmüştür. Bu renk dönüşümü, bulanıklaşma ve çökelti oluşumu Zn⁺² iyonunun Zn⁰'a indirgenmesini göstermektedir. Çözelti 5000 rpm'de 10 dk. santrifüj edildikten sonra sıvı kısım atılıp çökelti saf su ile yıkayıp tekrar santrifüj edilmiştir. 65°C'de 24 saat etüvde kurutulup, 500°C'de 3 saat kalsine edildikten sonra özellikleri incelenmiştir. (Şekil 1)

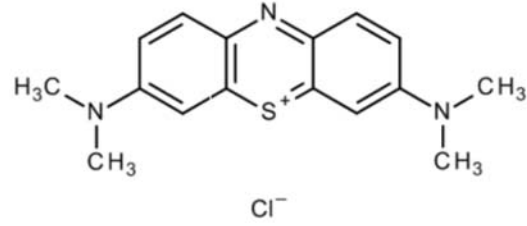
2.4. Sol Jel Yöntemi ile Çinko Oksit Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi (Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Sol Gel Method)

0,9 M derişiminde 100 mL NaOH çözeltisi 60°C'de 400 rpm'de karıştırılırken üzerine 100 mL 0,45 M derişimdeki Zn(CH₃COO)₂ yavaşıca eklenmiştir. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra renk tamamen beyaza dönüşüp çökelek oluşumu gözlenmiştir. Çökelek oluşuktan sonra 60°C'de 3 saat karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığında soğutulup 5000 rpm'de 10 dk. santrifüj edilmiştir. Sonra üstteki sıvı kısım atılıp çökelti 50 ml saf su ile yıkayıp tekrar santrifüj edildikten sonra 65°C'de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen numunenin 500°C'de 3 saat kalsinasyon işleminden sonra özellikleri incelenmiştir.

2.5. Fotokatalitik Bozunma (Photocatalytic Degradation)

Kombucha çayı ve sol jel yöntemleriyle sentezlenen ZnO-NP'nin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesinde MM boya çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle 500 mg/L derişiminde MM stok çözeltisi distile su ile hazırlanmıştır. Kullanılan tüm MM çözeltileri bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır. Fotokatalitik aktivite çalışmasında pH, fotokatalizör miktarı ve MM boya derişimi parametrelerinin % boya bozunumu üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla pH (5, 7 ve 9), fotokatalizör miktarı (10, 15, 20 mg/100 mL çözelti), MM boya derişimi (7, 10 ve 13 mg/L) olarak belirlenip bu parametrelerin boya bozunumu üzerine etkileri incelenmiştir. Öncelikle 10 mg/mL derişimindeki MM boya çözeltisinden 100 mL alınarak (pH 5, 7 ve 9'da), 15 mg ZnO-NP eklendikten sonra MM molekülü ve katalizör arasında bir adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi elde etmek amacıyla karanlıkta 30 dk. karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözelti karanlık ortamda 180 dk. boyunca dalga boyu 366 nm olan UV lamba (Merck) ile UV ışığı maruz bırakılmıştır. Bu süre zarfında her 30 dk. bir 4 mL numune alınarak absorpsiyon yoğunluğu, MM derişimini belirlemek için bir UV/vis spektrofotometresi ile ölçümler yapılmıştır. Metilen mavisinin maksimum absorpsan verdiği dalga boyu 664 nm'dir. 0-15 mg/L MM çözelti derişimleri ile 664 nm'de UV/vis spektrofotometresinde okunan absorpsan değerleri ile MM

kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Şek. 2). Bu grafikten elde edilen ($y=0,16511x+0,0264$) denklem ile MM boya giderimi (%) hesaplanmıştır. (Şekil 2)



Şekil 2. Metilen mavisinin moleköl formülü
(Molecular formula of methylene blue)

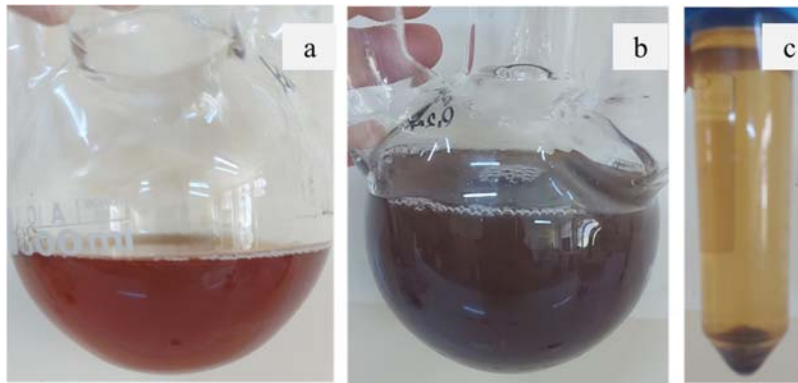
Boya giderimi, istenilen bir andaki derişimin, başlangıç derişimine oranı ile Eş. 1 kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Boya Giderimi (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C₀; başlangıç (t = 0) ve C; seçilen zaman noktası için ışılmadan sonraki boya derişimidir. Fotokatalitik bozunma çalışmaları, oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiştir.

2.6. Karakterizasyon (Characterization)

Sentezlenen ZnO-NP'nin 200-400 nm arasındaki UV-Vis spektrumları (Shimadzu 2700 UV-VIS) (Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde (SCÜ KMB)) ölçülmüştür. Sentezlenen ZnO-NP'nin UV-vis analizinde ZnO-NP(SJ) 360 nm'de, ZnO-NP (KÇ) ile 290 nm'de tepe noktaları ile ZnO-NP oluşumu tespit edilmiştir. Aynı cihaz ZnO-NP'nin 400-800 nm aralığında λ_{max}'daki absorpsan değeri takibi ile MM boya giderim miktarı tespit edilmiştir. Hazırlanan ZnO-NP'lerin Fourier İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile 500-4000 cm⁻¹ dalga sayısındaki spektrumları (SCÜ KMB'de Bruker marka Alpha Eco-Atr) kaydedilmiştir X-ışını Difraksiyonu (XRD) analizleri (Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji ve Uygulama Merkezinde (BTUAM)) Rigaku Miniflex 600 X model Cu-Kα radyasyonu kullanılarak 40 kV ve 15 mA şartları ile 2°/dk. tarama hızında, 0,02 adım artışı ile 2θ = 5 – 80° aralığında elde edilmiştir. ZnO-NP ortalama kristalit boyutları XRD spektrumlarından Debye Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır. Morfolojik görüntüler Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) (Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezinde (CÜTAM)) Tescan Mira 3 XMU cihazı ile 10 kV voltaj kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 1. a) KÇ b) KÇ ile ZnO-NP oluşumu c) ZnO-NP oluşumu sonrası santrifüjlenmiş ürün
(a) Kombucha tea b) Synthesis of ZnO-NP from kombucha tea c) Centrifuged product after ZnO-NP synthesis)

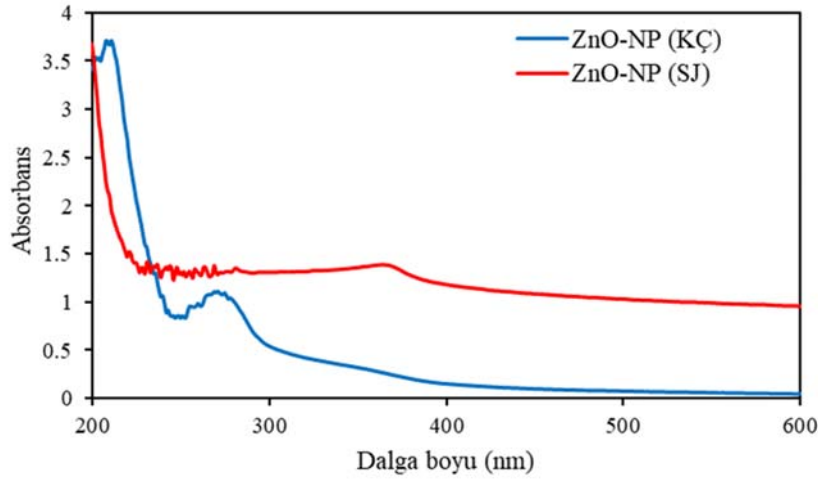
3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Sol jel yöntemi ve KÇ ile sentezlenen ZnO-NP oluşumunun tespiti için UV-Vis spektrumlarındaki tepe noktaları tespit edilmiştir. Sentezlenen ZnO-NP'nin UV-Vis spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ZnO-NP'a ait pik 360 nm'de görülmekte olup bu değer literatür ile desteklenmektedir [20, 21]. KÇ ile sentezlenen ZnO-NP'nin 290-293 nm'lerde pik verdiği görülmektedir. Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen ZnO-NP'da pikin 290 nm'e kayması ve daha geniş bir pik gözlenmesi KÇ'nin yapısında bulunan alkaloidler, flavonoidler, terpenoidler ve tanenler gibi fitokimyasallardan kaynaklandığı belirtilmiştir [22, 23].

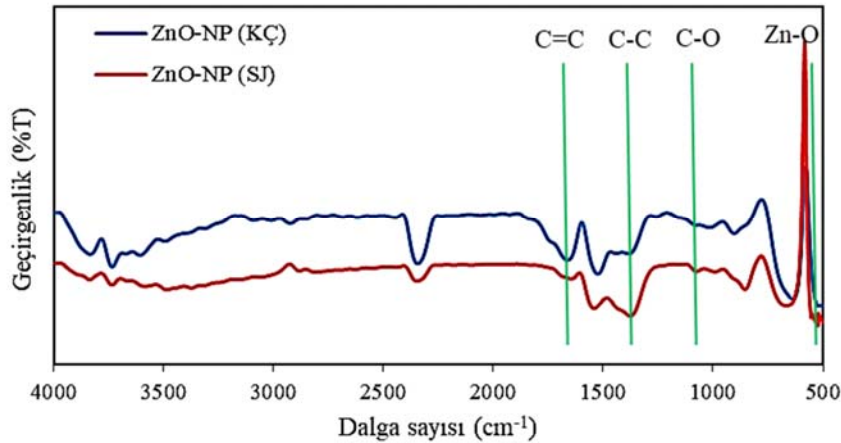
Şekil 4'te yeşil sentez ve sol jel yöntemi ile sentezlenen ZnO-NP'na ait FTIR spektrumları verilmiştir. 524 cm^{-1} 'deki pik Zn-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [24, 25]. 1648 cm^{-1} civarında fark edilen bant C=C esnemesine karşılık gelmektedir [26]. 1368 cm^{-1} civarında tanımlanan pikler, aromatiklerin C-C halka içi gerilmesi ve NH_2 deformasyon gerilmesi ile ilgilidir. Yaklaşık 1037 cm^{-1} 'de tanımlanan pik, C-O titreşim modunun insidansına aittir. KÇ'den gelen 1178 cm^{-1} ve 1317 cm^{-1} 'deki iki küçük pik, sırasıyla C-O ve C-H fonksiyonel gruplarının bükülme titreşimine karşılık gelmektedir. 2992 cm^{-1} 'deki diğer pik, sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının yüzeyinde kimyasal olarak absorbe edilen CO_2 varlığını

göstermektedir [27]. Şekil 4'te KÇ ile ve SJ yöntemiyle sentezlenen ZnO-NP'nin piklerinde belirgin bir kayma ve geçirgenliklerinde çok fark görülmemiştir. 2500-2000 arasındaki pik alken grubu yapıların varlığını göstermektedir. Bu pikin KÇ ile sentezlenen ZnO-NP'da derinleşmesinin nedenin KÇ yapısındaki alkaloidler, flavonoidler, terpenoidlerin neden olduğu düşünülmektedir [28].

Şekil 5'de ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) XRD desenleri karşılaştırılmıştır. Literatürde ZnO için kırınım tepe noktalarının $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 66^\circ, 67^\circ, 68^\circ, 71^\circ$ ve 75° olduğu ve indekslendiği düzlemlerin (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) ve (202) altıgen wurtzite standart ZnO (JCPDS kart No. 36-1451) fazı olduğu gösterilmiştir. Şekil 5'de Sentezlenen ZnO-NP'lerle elde edilen X ışını kırınım desenleri standart ZnO (JCPDS no 36-1451) kırınım tepe noktaları ile karşılaştırıldığında indekslenen düzlemlerin altıgen wurtzite fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Şekilden sol jel ve KÇ ile sentezlenen ZnO-NP'ler ile standart ZnO'nun uyum içinde olduğu açıkça görülmektedir. Bunlar karşılaştırıldığında ZnO-NP(KÇ) piklerinin daha geniş olduğu ve bu genişliğin piklerde küçük kaymalara neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca piklerdeki bu genişlik ZnO-NPs(KÇ)'nin ortalama kristalit boyutunun daha küçük olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. ZnO-NP(KÇ)ve ZnO-NP(SJ)'nin UV-Vis spektrumları (UV-Vis spectra of ZnO-NP(KÇ) and ZnO-NP(SJ))



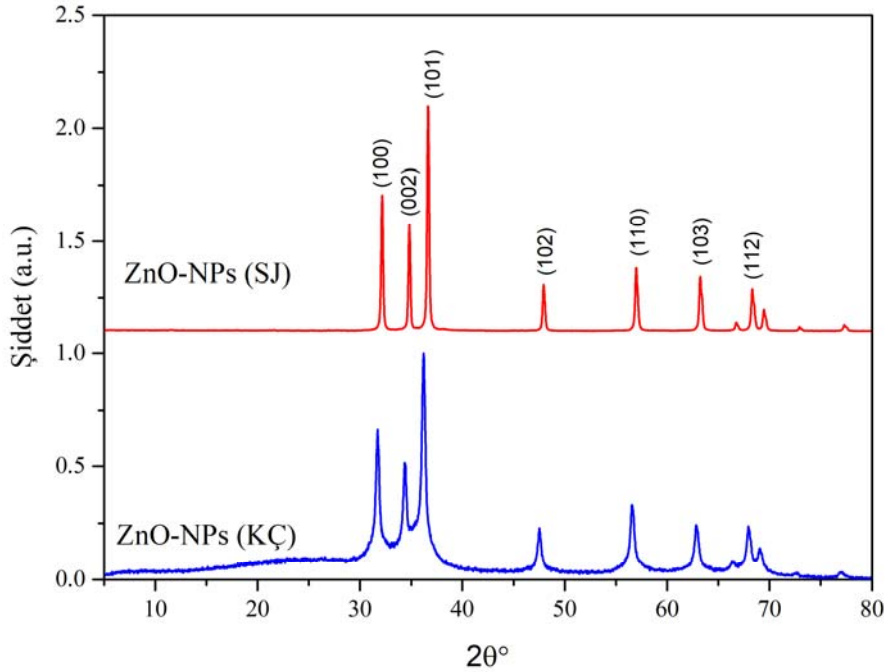
Şekil 4. ZnO-NP(KÇ)ve ZnO-NP(SJ)'nin FTIR spektrumları (FTIR spectra of ZnO-NP(KÇ) and ZnO-NP(SJ))

Ayrıca, reaksiyona girmemiş reaktanlardan (Zn veya $Zn(OH)_2$), diğer safsızlıklardan veya farklı fazlarda ZnO 'dan kaynaklanan herhangi bir pik tespiti bulunmamaktadır. Bu da sentezlenen ZnO -NP'nin yüksek saflığını doğrulamaktadır [29]. ZnO -NP'nin ortalama kristalit boyutu, aşağıdaki Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır.

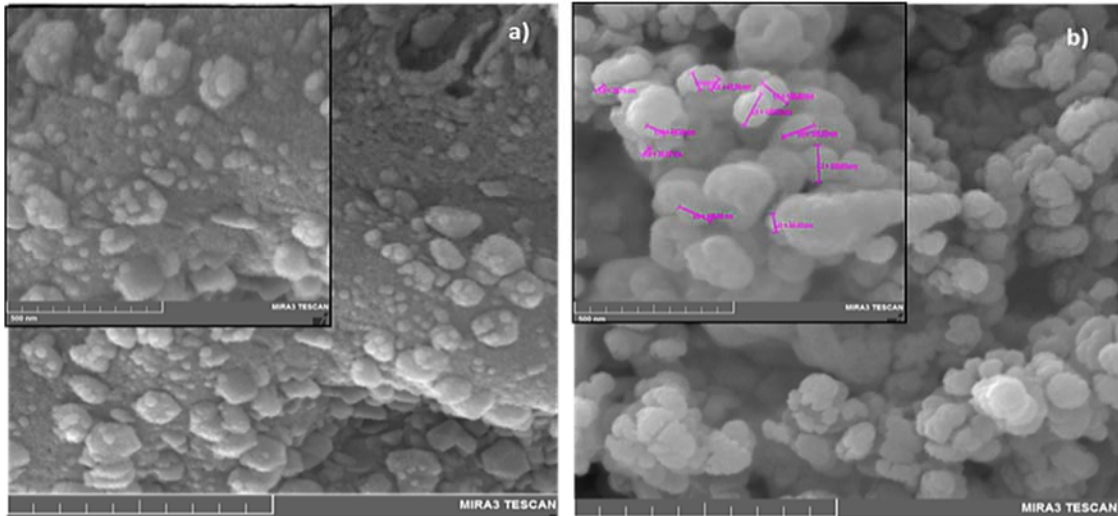
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Burada D : ortalama kristal boyutu, K : şekil sabiti (0,94), $\lambda = X$ ışını dalga boyu (0,154049 nm), β : radyan cinsinden enstrümantal çizgi genişlemesi çıkarıldıktan sonra, maksimum yoğunluğun (FWHM) yarısında çizgi genişlemesidir $\theta =$ Bragg açısıdır. Eş. 2 kullanılarak ZnO -NP(KÇ)'nin ortalama kristalit boyutu 22 nm, ZnO -NP(SJ)'nin 89 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6a, Şekil 6b'de ZnO -NP(KÇ) ve ZnO -NP(SJ)'na ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden ZnO -NP(KÇ) ve ZnO -NP(SJ)'nin ortalama parçacık boyutu sırasıyla 28 ve 120 nm olduğu görülmektedir. SEM ile 2-3 alandaki parçacıkların boyutları ölçülüp ortalaması alınarak ortalama parçacık boyutları hesaplanmıştır. Bu nedenle XRD'de Debye Scherrer formülü ile hesaplanan ortalama kristalit boyutu sonuçları arasında fark olduğu görülmektedir. Sentezlenen ZnO -NP'lerin SEM görüntülerinden düzgün küresel şekle sahip oldukları ancak düzgün dağılımlı olmadıkları görülmektedir. Yeşil sentez ve sol jel yöntemiyle sentezlenen ZnO -NP'ler karşılaştırıldığında, ZnO -NP(KÇ)'nin hem parçacık boyutunun daha küçük hem de aglomerasyonunun daha az olduğu gözlenmiştir (Şekil 6b). Buna KÇ yapısındaki organik bileşenler polifenoller, terpenoidler, flavanoidler hem parçacık boyutunun daha küçük olmasını hem de aglomerasyonunun daha az olmasına neden olmuşlardır.



Şekil 5. ZnO -NP(KÇ) ve ZnO -NP(SJ)'nin XRD spektrumları (XRD spectra of ZnO -NP(KÇ) and ZnO -NP(SJ))



Şekil 6. Sentezlenen ZnO -NP'lere ait SEM görüntüleri a) ZnO -NP(KÇ) b) ZnO -NP(SJ) (SEM images of synthesized ZnO -NP a) ZnO -NP(KÇ) b) ZnO -NP(SJ))

Şekil 7a, Şekil 7b'de yeşil sentez ve sol jel yöntemiyle sentezlenen ZnO-NP'lere ait EDS spektrumları verilmiştir. Sentezlenen ZnO NP'lerin EDS spektrumu, nanopartiküllerin başarılı sentezini doğrulayan çinko ve oksijen elementlerini açıkça göstermektedir. ZnO-NP(KÇ)'nin EDS analizinde görülen Al, P ve C gibi diğer elementlerin çok az miktarda gözlemlendiği, bunun KÇ yapısından gelmiş olabileceği ya da yıkama ve sentez sırasında safsızlıkların tam olarak giderilmemesiyle ilişkili olabileceği düşünülmektedir. [30].

Tablo 1'de literatürde farklı bitkilerle yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen ZnO-NP'lerin deney şartları verilmiştir. Kombucha çayı ile daha düşük sıcaklıkta ZnO-NP sentezlenmiştir.

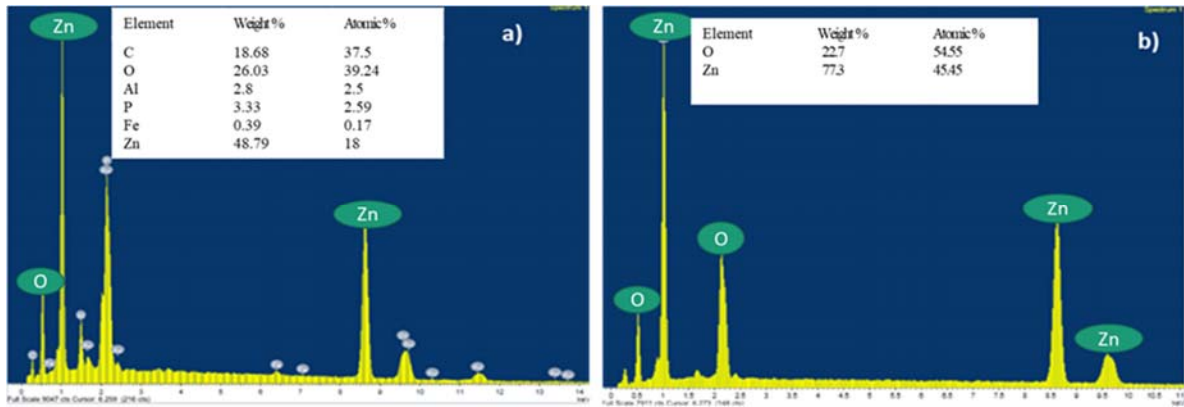
3.1. Fotokatalitik Aktivite (Photocatalytic Activity)

Endüstriyel, tarımsal üretim ve insan faaliyetlerinden kaynaklanan organik kirleticiler (OP), su kirliliğine yol açar. Sağlığa ve çevreye ciddi zarar vermektedir Ters osmoz [35], adsorpsiyon [36], flokülasyon [37], elektrokimyasal oksidasyon [38], biyodegradasyon [39] ve fotokataliz [40] gibi atık su arıtma yöntemleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Fotokatalitik işlem temasta gerçekleşir ve etkinliği foton kaynağının gücü ve dalga boyu ile belirlenir. Katalizörün boyutu, elektronik yapısı, yüzey alanı, kusur yoğunluğu, katalizörün yüzey-hacim oranı ve bozunma türünün kimyasal bileşiminin tümü fiziksel özelliklerdir. Yakın zamanda yapılan araştırmalar, makro veya yığın boyutlu eşdeğerler yerine nano boyutlu katalizörlerin kullanılmasının fotokatalitik aktiviteyi ve verimliliği önemli ölçüde artırabileceğini göstermiştir [41]. Olağanüstü geniş spesifik yüzey alanına ve yüzey-hacim oranlarına sahip olan nano boyutlu malzemelerin benzersiz karakteri, katalitik reaktivitenin artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Nano fotokatalist malzemelerin popüleritesi, fotokatalitik verimliliği artırma konusundaki benzersiz yeteneklerinden dolayı artmıştır. Birçok araştırma çabası, geniş bir dalga boyu bandı aralığında nano fotokatalitik malzemeleri sentezlemek için yenilikçi ve uygun maliyetli yaklaşımlar geliştirmeye yöneliktir [42].

Fotokatalitik malzemeler son yıllarda çok fazla dikkat çekmiştir çünkü çok az yan etkileri vardır ve arıtılmış atık su ve kirleticilerin

uzaklaştırılmasından sonra çok az ikincil kirliliğe neden olurlar. Fotokatalitik uygulamalar için ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, Cu₂O ve WO₃ gibi metal oksitler araştırmacıların ilgisini çekmiştir [43]. Bu çalışmada organik kirletici boyalardan olan MM, sentezlenen ZnO-NP'lerin fotokatalitik aktivitesini tespit etmek için kullanılmıştır. İlk olarak, 10 mg/L derişimindeki MM çözeltisi katalizör yokluğunda, UV (366 nm) lamba altında 30 dk. boyunca bir kör test gerçekleştirilmiş ve hiçbir boya bozunması tespit edilmemiştir. Daha sonra sentezlenen ZnO-NP'ler kullanılarak UV (366 nm) lamba altında sulu çözeltiden MM boyasının fotokatalitik bozunum çalışması 180 min boyunca farklı zaman aralıklarında incelenmiştir. Metilen mavisi çözeltisinin farklı derişimlerdeki maksimum absorpsans dalga boyu (λ_{max}) olan 664 nm'de okunan absorpsans değerleri ile kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 8). Şekil 8'de MM'nin 0-15 mg/L aralığında hazırlanan sulu çözeltilerinin derişim değerleri ve bu çözeltilerin 664 nm'de UV/vis spektroskopisinde okunan absorpsans değerlerinden elde edilen kalibrasyon grafiği bulunmaktadır. Bu grafikten elde edilen $y = 0,1662x + 0,0154$ denklemi ile MM fotokatalitik bozunumu için derişim hesaplanması yapılmıştır.

Fotokatalitik aktivitede boya bozunumu, nanoparçacıkların ilk kez UV ışığa maruz kalması, sırasında ışık fotonları nanoparçacıkların yüzeylerine çarpar ve elektronları harekete geçirir. Reaksiyon ortamında aktif oksijen türleri (O₂, O₂⁻) ve hidroksil serbest radikaller (OH, OOH), atık sudaki organik kirleticilerin daha az zararlı yapıları CO₂ ve H₂O'ya ayrışmasında etkili bir şekilde rol oynar. Fotokatalitik bozunma, yüksek oranda reaktif radikal türlerin üretimi, organik boya moleküllerini basit moleküllere dönüştürme konusunda güçlü bir yeteneğe sahiptir ve böylece boya bozunmasını ve renk gidermeyi destekler [34]. Fotokataliz yöntemi ile ZnO-NP'i kullanılarak MM boya bozunumunun şematik gösterimi Şekil 9'da verilmiştir. MM'nin ZnO-NP ile fotokatalitik bozunmasına ait olası reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (R1-R6).



Şekil 7. Sentezlenen ZnO-NP'lere ait EDS spektrumları a) ZnO-NP(KÇ) b) ZnO-NP(SJ) (EDS spectra of synthesized ZnO-NP a) ZnO-NP(KÇ) b) ZnO-NP(SJ))

Tablo 1. Literatürlerde yeşil sentezlenen ZnO-NP'ler için kullanılan özütlere ve deney şartları (Extracts and experimental conditions used for green synthesized ZnO in the literatures)

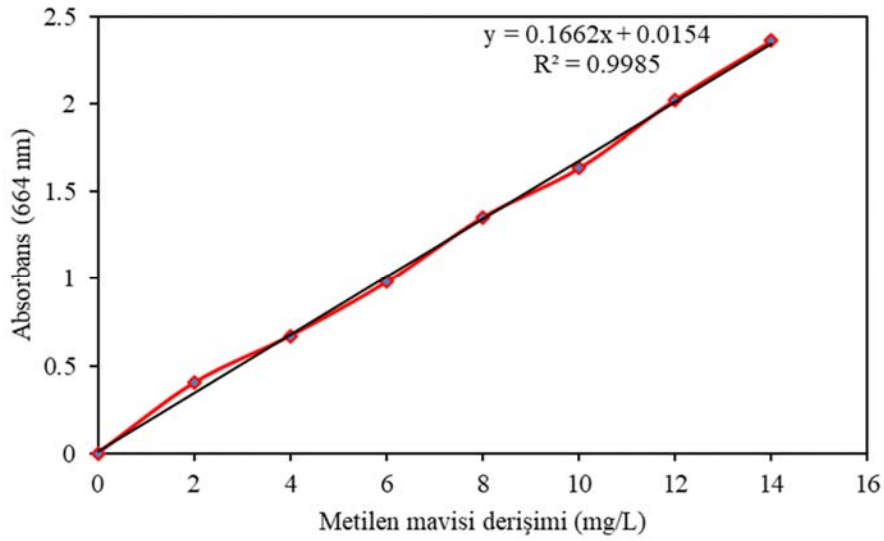
İndirgeyici özütlere	Kullanılan kısım	Reaksiyon sıcaklığı ve süresi	Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi	Referans
Okaliptüs globulus	Yaprak	80°C, 1 saat	400°C, 2 saat	[31]
Syzygium Cumini	Yaprak	100°C, 2 saat	500°C, 4 saat	[32]
Palmiye	Yaprak	70°C, 2 saat	400°C, 2 saat	[33]
Synadium grantii	Yaprak	100°C, 6 saat	500°C, 15 min	[34]
Kombucha çayı	Çayı	60°C, 3 saat	500°C, 3 saat	Bu çalışma



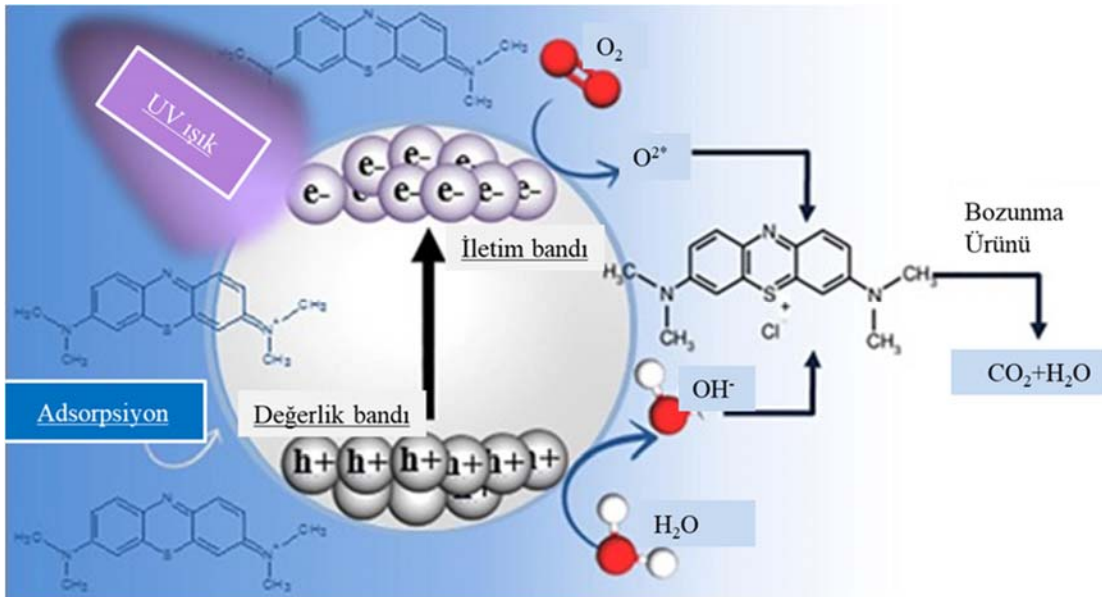
Çalışmanın bu bölümünde, fotokatalitik aktivitede çözeltinin başlangıç pH'ı, fotokatalizör derişimi ve MM başlangıç derişim parametrelerinin % boya giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite deneylerinin hepsi oda sıcaklığında ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'nın fotokatalitik aktivite üzerine etkileri incelenirken pH dışındaki diğer tüm deney parametreleri sabit tutulup yalnızca pH değerleri 5, 7 ve 9 olarak alınmıştır. Bunun için belirlenen deney şartları; MM derişimi 10 mg/L ve fotokatalizör miktarı (ZnO-NP) 15mg/100mL ile 180 dk. boyunca takip edilmiş ve 30 dk. zaman aralıklarında alınan örneklerin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Şekil 10a, Şekil 10b ve Şekil

10c) ZnO-NP(KÇ)'nin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Şekil 10d'de ise ZnO-NP(KÇ)'ye ait 180 dk. boyunca farklı pH'larda boya giderimi (%) verilmiştir. 180 dk. boyunca fotokatalitik bozunum sırasında MM absorpsans değerinde ilk 90 dk. düşüşün hızlı olduğu ancak daha sonra derişimdeki azalmayla yavaşladığı görülmektedir. 180 dk. sonunda pH 9'da ZnO-NP(KÇ) ile en yüksek boya giderimi % 67 olduğu tespit edilmiştir.

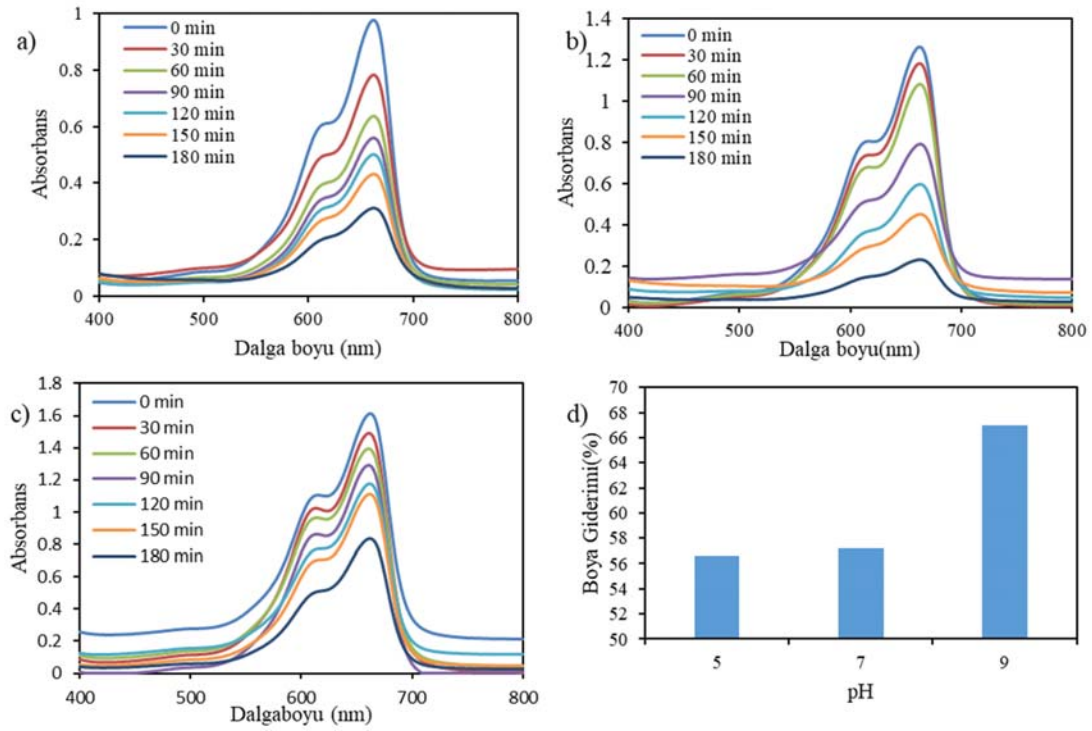
Şekil 11a, Şekil 11b ve Şekil 11c ZnO-NP(SJ)'nin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Şekil 11d'de ise ZnO-NP(SJ)'ye ait 180 dk. süresinde farklı pH'larda boya giderimi (%) verilmiştir. 180 dk. boyunca fotokatalitik bozunum sırasında MM absorpsans değerinde ilk 90 dk. düşüşün hızlı olduğu ancak daha sonra derişimdeki azalmayla yavaşladığı görülmektedir. Şekil 11d'de pH'a karşı, % boya giderimi grafiği verilmiştir. 180 dk. sonunda pH 5'te ZnO-NP(SJ) ile en yüksek boya giderimi % 55,4 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8. Metilen mavisi kalibrasyon grafiği (Methylene blue calibration graph)

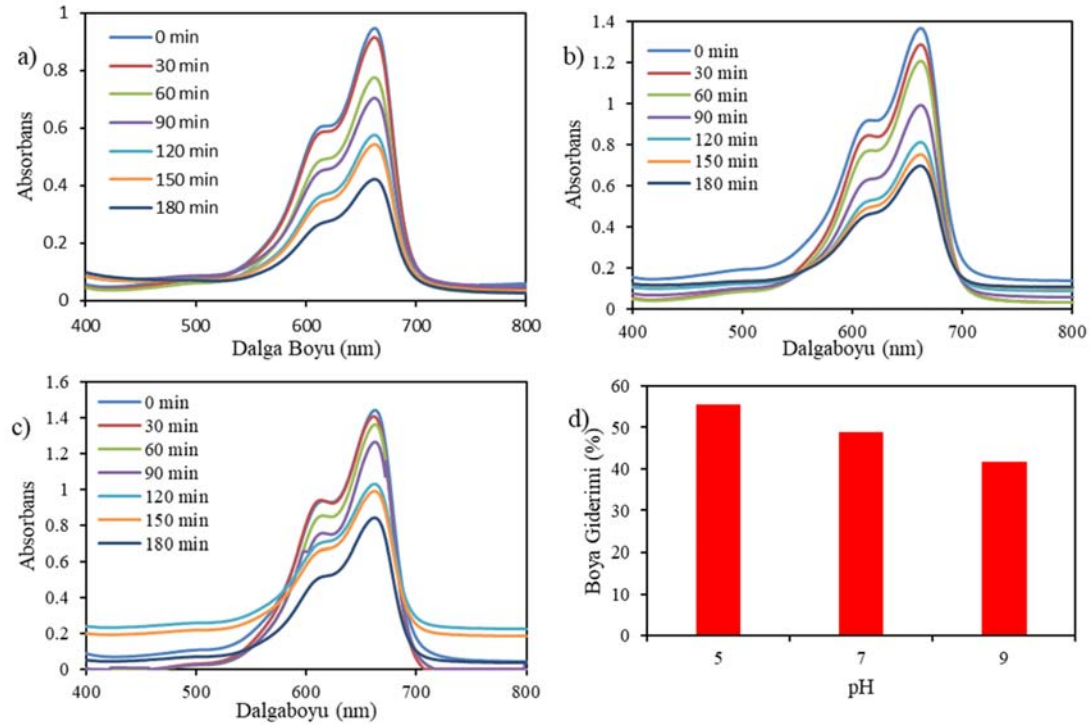


Şekil 9. ZnO-NP'nin MM bozunumu için önerilen fotokatalitik mekanizması.
(Proposed photocatalytic mechanism for MB degradation of ZnO-NP)



Şekil 10. MM giderimi için ZnO-NP(KÇ) ile farklı pH'lardaki absorpsiyon spektrumları (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, (d) pH'a karşı Boya giderimi grafiği

(For MM removal with ZnO-NP(KÇ) absorption spectra at different pHs (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, (d) Dye removal graph against pH)



Şekil 11. MM giderimi için ZnO-NP(SJ) ile farklı başlangıç pH'larındaki absorpsiyon spektrumları (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, (d) pH'a karşı Boya giderimi grafiği

(For MM removal with ZnO-NP(SJ) absorption spectra at different pHs (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, (d) Dye removal graph against pH)

Tablo 2’te 180 dk. süresinde farklı başlangıç pH değerlerinde yeşil sentez ve sol jel yöntemleri ile sentezlenen ZnO-NP’lerin boya giderim sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre ZnO-NP(KÇ) ile en yüksek verim başlangıç pH’ı 9’da, ZnO-NP(SJ)’de ise pH 5’te en yüksek verim elde edilmiştir. ZnO-NP(KÇ) ile yapılan çalışmada MM başlangıç pH değeri arttıkça % boya giderimi artmış, ZnO-NP(SJ)’de ise MM başlangıç pH değeri arttıkça %boya gideriminin azaldığı görülmektedir. Çözelti başlangıç pH’ı, fotokatalizör yüzey kapasitesini ve boyanın çözeltiden uzaklaştırılmasını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Fotokatalizör yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar çözeltinin pH’ına göre protonasyon ve deprotonasyon yoluyla ilgili yüzeylerinde farklı yükler üretir. MM boyasının katyonik bir boya olması ve MM’nin artan pH değerlerinde ZnO-NP(KÇ)’nin elektronegatif yüzeye sahip olmasından dolayı fotokatalitik özelliğinin artmasına neden olduğu ve bunun artan MM çözelti pH değeri ile aralarındaki elektrostatik çekim kuvvetinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ZnO-NP(KÇ)’nin elektronegatif yüzeye sahip olmasını sağlayan kombucha çayında bulunan polifenoller, flavonoidlerdir. Soljel sentez yönteminde bu organik yapılar olmaması nedeniyle MM başlangıç pH’ı arttıkça % boya gideriminin azaldığı düşünülmüştür. MM boya çözeltisinin farklı başlangıç pH değerlerinde ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) ile elde edilen MM boya giderim değerleri Tablo 2’te verilmiştir.

Tablo 2. Farklı başlangıç pH değerlerindeki MM çözeltisinden % boya giderimi (% dye removal from MB solution at different pH values)

Numune	pH=5	pH =7	pH=9
ZnO-NP(KÇ)	56,62	57,23	66,96
ZnO-NP(SJ)	55,40	48,97	41,71

Şekil 12’de ZnO-NP(KÇ) ile MM başlangıç derişimi 10 mg/L, fotokatalizör miktarı 15 mg/100 mL çözelti ile 180 dk. fotokatalitik bozunma sonrası renk değişimi gösterilmiştir. Boya bozunumu belirgin bir şekilde renk kaybı olarak görülmektedir.

Metilen mavisi boyasının başlangıç derişiminin fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 13). Bu amaçla yapılan deneylerde deney parametreleri ZnO-NP(KÇ) için başlangıç pH’ı 9, fotokatalizör miktarı 15 mg/100 mL, olarak alınarak UV ışık altında karıştırma süresi 180 dk. sabit tutulup MM boya derişimi 7, 10 ve 13 mg/L olarak belirlenmiştir. MM başlangıç boya derişiminin artmasıyla %boya giderim değerinde artış olduğu belirlenmiştir. 180 dk. sonunda 13 mg/L MM başlangıç derişiminde en yüksek boya giderimi % 73,34

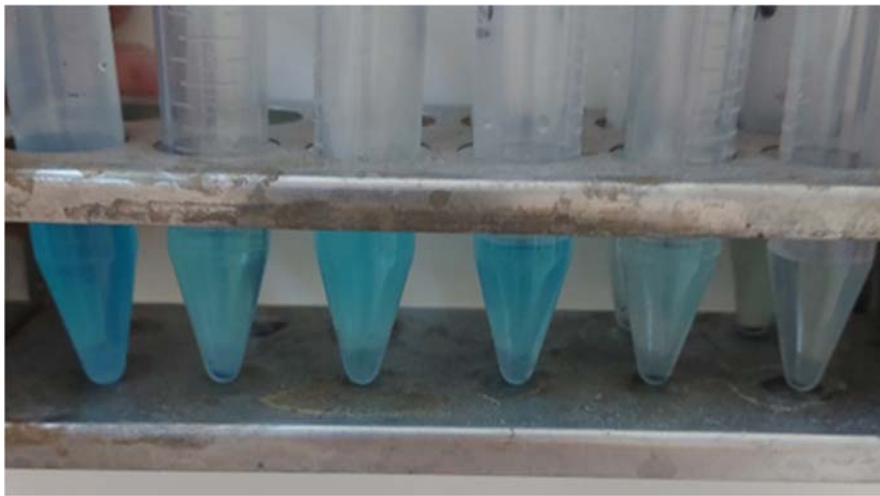
olarak tespit edilmiştir. MM başlangıç boya derişiminin artması, boya molekülleri ve oksitleyici türler arasında reaksiyon oluşma olasılığını artırarak, boya giderim miktarı ve bozunma hızının artmasına neden olabilir.

Başlangıç MM derişiminin boya giderimi üzerine etkisi ZnO-NP(SJ) ile incelenirken diğer tüm parametreler sabit tutulup başlangıç pH’ı 5, MM boya derişimi 7, 10 ve 13 mg/L olarak belirlenmiştir (Şekil 14). Başlangıç MM boya derişimi arttıkça boya giderim miktarı azalmıştır. En yüksek boya giderimine sahip MM derişimi 7 mg/L ve %50 boya giderim sonucu elde edilmiştir (Şekil 14d). Yüksek boya derişimlerinde, fotokatalistin aktif bölgeleri boya iyonları aracılığıyla korunduğundan, fotokatalistin yüzeyindeki hidroksil radikallerinin ($^{\circ}\text{OH}$) üretimi azalır. Sonuçta, fotokatalist bozunma reaksiyonunun etkinliği, $^{\circ}\text{OH}$, $\text{O}_2 \bullet-$ radikallerin derişiminde bir azalmanın meydana gelmesinden kaynaklanan bir azalmayla karşı karşıya kalır. Farklı MM derişimleriyle ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) ile elde edilen MM boya giderim sonuçları Tablo 3’te verilmiştir.

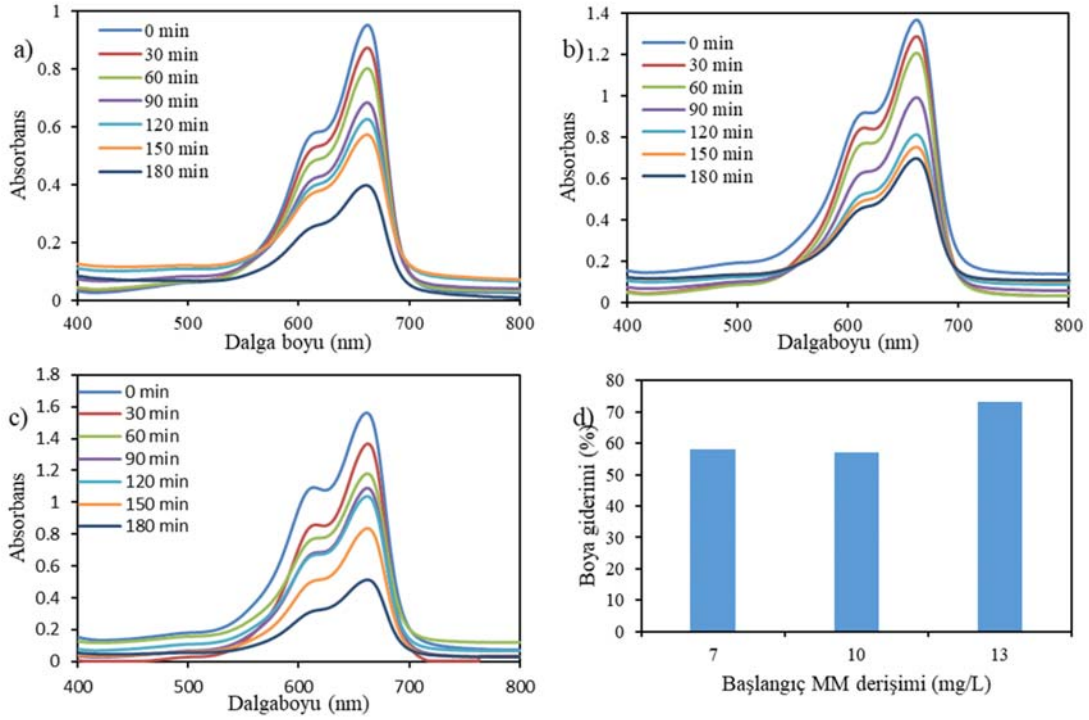
Tablo 3. Farklı MM derişimlerinde % boya giderimi (% Dye removal at different MM concentrations)

Numuneler	MM derişimi (mg/L)		
	7	10	13
ZnO-NP(KÇ)	58,07	57,23	73,34
ZnO-NP(SJ)	50	48,97	44,5

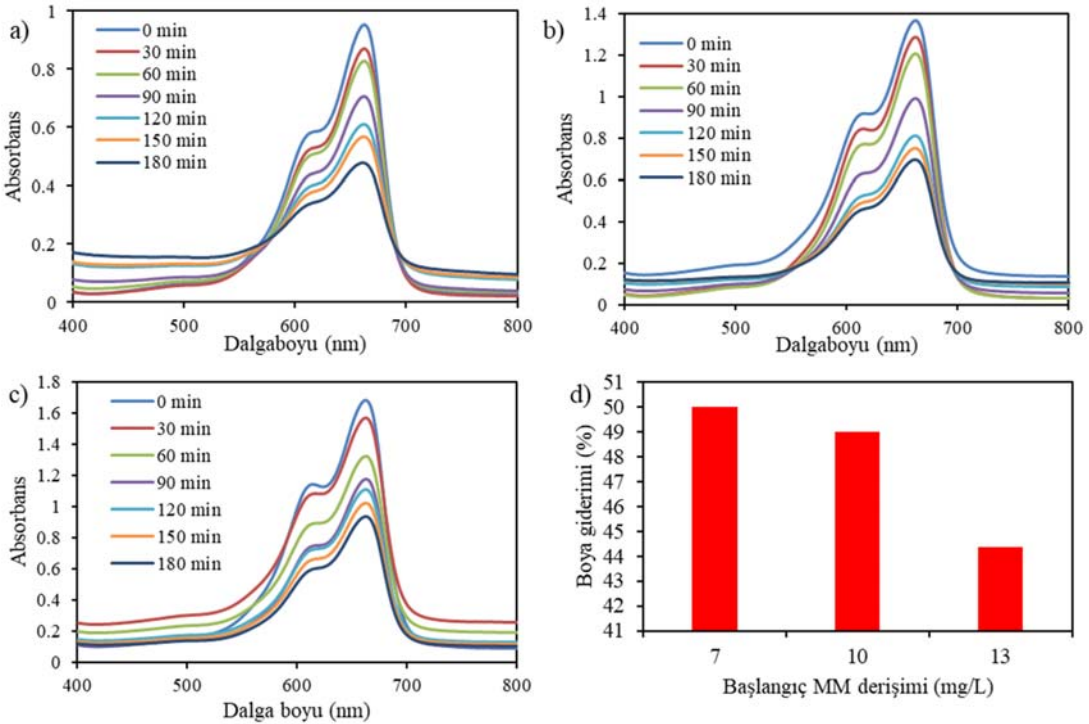
Yarı iletkenlerin ve metal oksit nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesi, fotokatalizör miktarına bağlıdır [44]. Fotokatalizörün artan kütlesi ile fotokatalizörün aktif bölgelerinin artması nedeniyle reaksiyon hızları genellikle artmaktadır. Bununla birlikte, daha fazla fotokatalizör parçacıkların daha fazla toplanmasını sağlar ve spesifik yüzey alanı azalır, bu da reaksiyon hızında bir azalmaya yol açar. Ayrıca bu, ışım saçılmasına ve çözeltiden ışık penetrasyonunun azalmasına bağlanabilir [44]. Fotokatalizör miktarının boya giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla sabit karıştırma hızında ve 13 mg/L MM derişim değerleri sabit tutularak, sentezlenen ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ)’dan 10, 15 ve 20 mg alınarak, 100 mL çözeltiye eklenerek boya bozunumları incelenmiştir. MM giderimi için ZnO-NP(KÇ) ile 13 mg/L MM derişimi, pH 9, farklı katalizör derişimindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 15a, Şekil 15b ve Şekil 15c’de verilmiştir. Katalizör derişimine karşı boya giderimi grafiği ise Şekil 15d’de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde 0,10, 0,15 ve 0,20 mg/mL fotokatalizör derişimiyle 180 dk. sonunda elde



Şekil 12. 10 mg/L MM boya derişimi, ZnO-NP(KÇ) fotokatalizör miktarı 0,15 mg/mL, fotokatalitik bozunma sonrası renk giderimi (10 mg/L MB dye concentration, ZnO-NP(KÇ) photocatalyst amount 0.15 mg/mL, color removal after photocatalytic degradation)



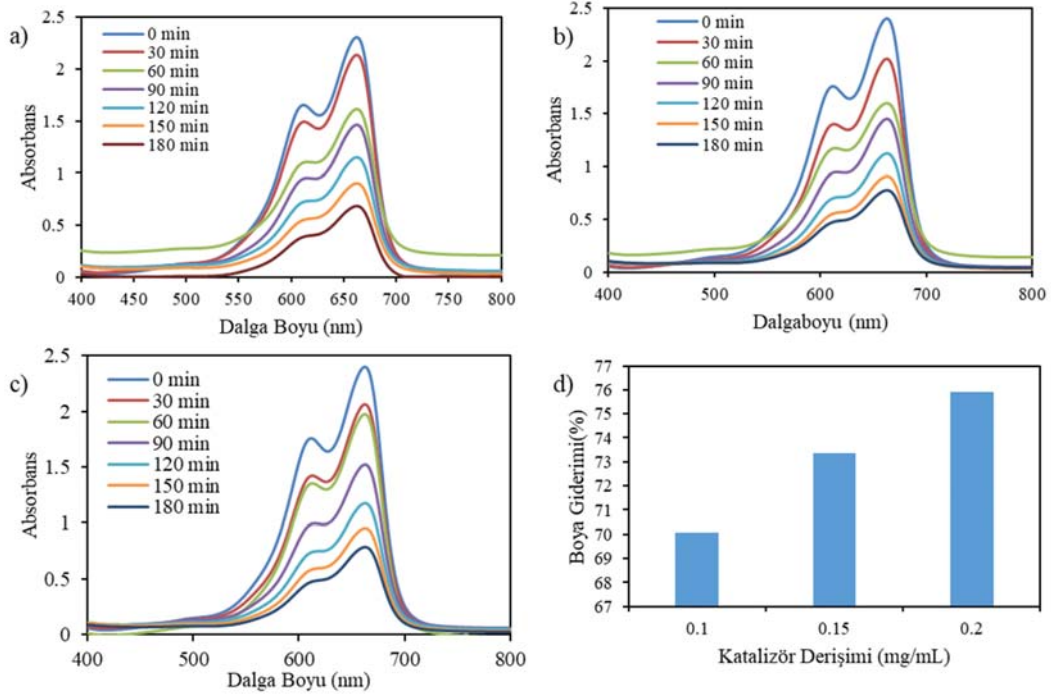
Şekil 13. MM giderimi için ZnO-NP(KÇ) ile pH 9 'da, farklı MM derişimlerdeki absorpsiyon spektrumları (a) 7 mg/L, (b) 10 mg/L, (c) 13 mg/L, (d) MM derişimine karşı Boya giderimi grafiği (For MM removal with ZnO-NP(KÇ) pH 9, absorption spectra at different MM concentrations (a) 7 mg/L, (b) 10 mg/L, (c) 13 mg/L, (d) Dye removal graph against MM concentration)



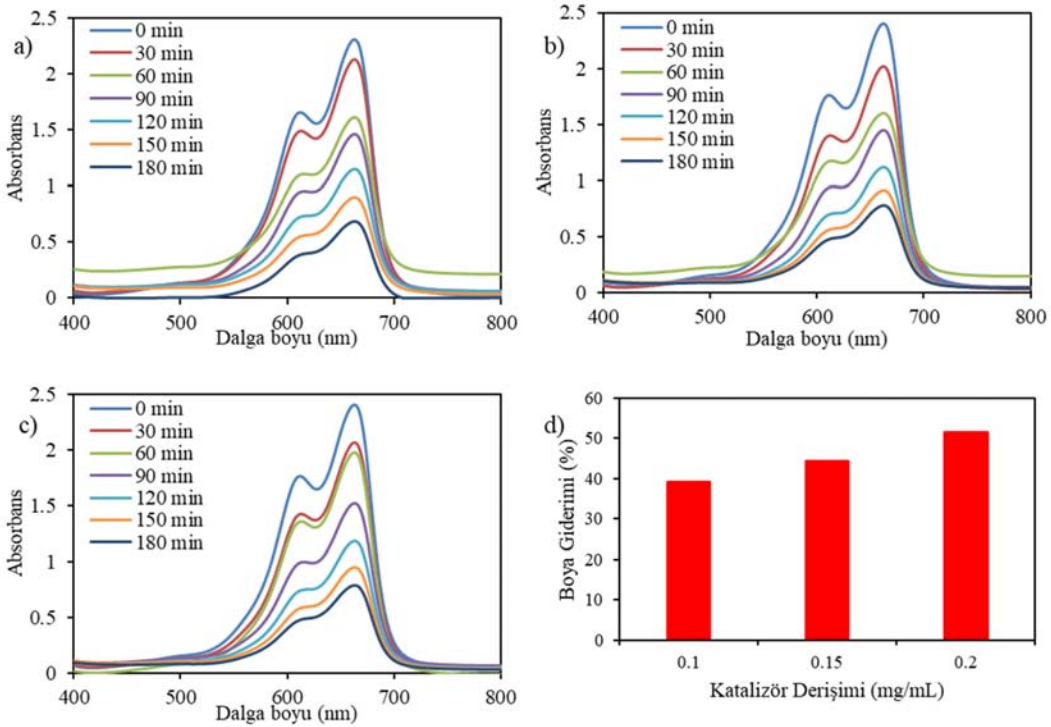
Şekil 14. MM giderimi için ZnO-NP(SJ) ile pH 5'te, farklı MM derişimlerdeki absorpsiyon spektrumları (a) 7 mg/L, (b) 10 mg/L, (c) 13 mg/L, (d) MM derişimine karşı Boya giderimi grafiği (For MM removal with ZnO-NP(SJ), pH 5, absorption spectra at different MM concentrations (a) 7 mg/L, (b) 10 mg/L, (c) 13 mg/L, (d) Dye removal graph against MM concentration)

edilen % boya giderimi sırasıyla % 70,03, 73,35 ve 75,89 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, fotokatalizör miktarının artırılmasıyla % boya bozunum veriminin arttığını ve artan MM boya derişimlerinde

fotokatalizör miktarının artırılmasıyla daha verimli sonuç elde edilebileceğini göstermektedir [44]. Şekil 16a, Şekil 16b ve Şekil 16c'de ZnO-NP (SJ)'nin değişen fotokatalizör miktarlarındaki boya



Şekil 15. MM giderimi için ZnO-NP(KÇ) ile 13 mg/L MM derişimi, pH 9, farklı katalizör dozajlarındaki absorpsiyon spektrumları (a) 0,1 mg/mL, (b) 0,15 mg/mL, (c) 0,2 mg/mL, (d) Katalizör dozajına karşı Boya giderimi grafiği (For MM removal with ZnO-NP(KÇ),13mg/L MM concentrations, pH 9, absorption spectra at different catalyst dosages with ZnO-NP(KÇ) (a) 0.1 mg/mL, (b) 0.15 mg/mL, (c) 0.2 mg/mL, (d) Catalyst dosage versus dye removal graph)



Şekil 16. MM giderimi için ZnO-NP(SJ) ile 13 mg/L MM derişimi, pH 9, farklı katalizör derişimindeki absorpsiyon spektrumları (a) 0,1 mg/mL, (b) 0,15 mg/mL, (c) 0,2 mg/mL, (d) Katalizör derişimine karşı Boya giderimi grafiği (For MM removal with ZnO-NP(SJ),13mg/L MM concentrations, pH 9, absorption spectra at different catalyst dosages with ZnO-NP(SJ) (a) 0.1 mg/mL, (b) 0.15 mg/mL, (c) 0.2 mg/mL, (d) Catalyst dosage versus dye removal graph)

bozunumu ve katalizör derişimine karşı boya giderimi grafiği verilmiştir. Şekil 16'deki sonuçlar incelendiğinde 0,10, 0,15 ve 0,20 mg/mL fotokatalizör derişimiyle 180 dk. sonunda elde edilen % boya

giderimi sırasıyla % 39,20, 44,36 ve 51,57 olduğu görülmektedir. Daha yüksek boya giderimi sağlamak için katalizör derişiminin artırılabilceği görülmektedir. ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ)

kullanılarak farklı katalizör derişimleri ile boya giderim sonuçları Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. Farklı katalizör derişimlerinde % boya giderimi (% Dye removal at different catalyst dosage)

Numuneler	Katalizör Derişimi (mg/mL)		
	0,1	0,15	0,2
ZnO-NP(KÇ)	70,03	73,35	75,89
ZnO-NP(SJ)	39,2	44,36	66,96

Bu çalışmada MM boyasının fotokatalitik bozunmasının kinetik çalışması birinci derece reaksiyon kinetiğine göre modellenmiş ve aşağıdaki denklemlerde sırasıyla belirtilmiştir. (Eş. 3, Eş. 4)

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \text{ (1.derece)} \quad (4)$$

Kinetik çalışmalarda ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) ile en yüksek boya gideriminin sağlandığı deney şartları kullanılarak tepkime kinetikleri incelenmiştir. Şekil 17a’da pH 9 ve MM boya derişimi 13 mg/L ve 0,2 mg/mL ZnO-NP(KÇ) katalizör derişimi ile Şekil 17b’de ise pH 5 ve MM boya derişimi 7 mg/L ve 0,2 mg/mL ZnO-NP(KÇ) katalizör derişimi kullanılarak boya giderimi ile elde edilen verilerle hazırlanan ln(C₀/C)- t grafiği verilmiştir. ZnO-NP’nin fotokatalitik hız sabitlerini bulmak için grafikten eğimler hesaplanmıştır (Şekil 17a, Şekil 17b).

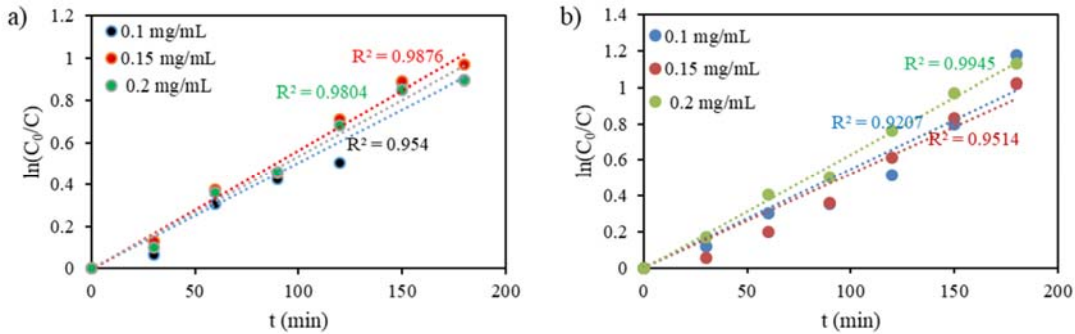
Eş. 4’e göre ln(C₀/C) - t grafiğinden yararlanarak elde edilen eğimden hız sabiti k1 değerleri hesaplanmıştır. Kullanılan katalizör dozajının

hız sabiti k1 üzerine etkisi Tablo 5’de verilmiştir. Sentezlenen ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) her iki deneysel koşulda da regresyon değerinin (R² >0,9) olduğu ve 1. Dereceden tepkime kinetiği ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5. ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) ile 1 derece tepkime kinetiği verileri (1. Order reaction kinetics data with ZnO-NP(KT) and ZnO-NP(SG).)

Katalizör oranı (mg/mL)	MM derişimi (mg/L)	ZnO-NP(KÇ)		ZnO-NP(SJ)	
		k1 (min ⁻¹)	R ²	k1 (min ⁻¹)	R ²
0,10	13	0,006	0,93	0,0053	0,95
0,15	13	0,0061	0,97	0,0057	0,98
0,20	13	0,0064	0,99	0,0054	0,98

Bu sonuçlardan ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) ile 180 dk. sonunda sırasıyla % 75,89 ve 66,96 MM boya giderimi sağladıkları hesaplanmıştır. Elde edilen boya giderimi sonuçları her iki ürünün de fotokatalizör olarak uygulanabileceği göstermektedir. Ancak yeşil sentezle sentezlenen nanoparçacıklar kullanıldığında, tehlikeli kimyasal indirgeyici ajanların ve organik çözücülerin kullanımını önlemek, çevreyi korumak, daha az enerji ve malzeme harcayarak daha yüksek boya giderim verimi sağlandığı elde edilen sonuçlar açıkça göstermektedir. Tablo 6’de literatürde MM’nin fotokatalitik giderim çalışmalarında kullanılan fotokatalizör ve ışınlanma süreleri verilerek bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Genel olarak, organik boyaların fotokatalitik bozunma hızı, aktif bölgelerdeki artışa bağlı olarak fotokatalizör miktarı ile artar. Bu, ışınlanmış fotokatalizör tarafından üretilen hidroksil radikalının artmasıyla ilişkilendirilebilir ve buda boya giderim miktarının



Şekil 17. 13 mg/L MM derişimi ve farklı katalizör dozajları ile boya gideriminde a) ZnO-NP(KÇ), b) ZnO-NP(SJ) 1. Derece tepkime kinetiği grafikleri

(Dye removal with 13 mg/L MM concentration and different catalyst dosage a) ZnO-NP(KÇ) b) ZnO-NP(SJ) 1. Order reaction kinetics graphs)

Tablo 6. Literatürde MM giderimi için kullanılan çeşitli katalizörlerin % giderim değerleri ve ışınlanma süreleri (Removal and irradiation times of various catalysts for MM in the literature)

Katalizör	Sentez yöntemi	% Giderim	Işınlanma süresi (min)	Katalizör miktarı mg/ çözelti hacmi ml	Kaynak
ZnO/ZnFe ₂ O ₄	Kimyasal biriktirme	87	140	50 mg/ 50 mL	[46]
BiOBr(95)/NiO(5)	Kimyasal Çöktürme	35	120	1 mg/mL	[47]
AgNbO ₃	Katı hal	48,3	300	20 mg/50mL	[48]
Ag NP-TiO ₂	Yeşil sentez	87,5	100	20 mg/50 mL	[49]
ZnO/SiO ₂ -Ag	Hidrotermal	81	60	100 mg/100 mL	[50]
ZnO-NP (KÇ)	Yeşil sentez	75,89	180	15 mg/100 mL	Bu çalışma
ZnO-NP	Sol jel	66,96	180	15 mg/100 ml	Bu çalışma

artmasına neden olur. Ancak fotokatalizör miktarının çok fazla artırılması durumunda mevcut olan yüzey aktif bölgelerin sayısının azalmasıyla boya giderimi miktarında azalma olacağı öngörülmektedir. Bu durum fotokatalizörün ortalama parçacık boyutu ile olan ilişkiyi de açıklamaktadır. Parçacık boyutunun artması yüzeydeki aktif bölgelerin azalmasına neden olur dolayısıyla boya giderim miktarı azalmış olur. Parçacık boyutu çok daha küçük olan fotokatalizörlerde ise fotokatalizör miktarı arttırıldığında birikme olacağı ve aktif yüzeyde azalma olması nedeniyle boya giderim miktarında azalma olacağı öngörülmüştür [45]. Bu nedenle her bir fotokatalizör için fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametreler ayrı ayrı incelenmiştir.

4. Sonuçlar (Conclusion)

Bu çalışmada sol jel ve kombucha çayı kullanılarak yeşil sentez yöntemleriyle ZnO-NP'i başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içinde olduğu karakterizasyon çalışması sonucunda gözlemlendi. Debye Scherrer formülü ile ortalama kristalit boyutları ZnO-NP(KÇ) ve ZnO-NP(SJ) için, sırasıyla 22 ve 89 nm olarak hesaplanmıştır. UV-Vis analizinde ZnO-NP(SJ) 360 nm'de, ZnO-NP(KÇ) ile 290 nm'de gözlenen pikler ZnO-NP oluşumuna işaret ettiği düşünülmektedir. SEM analizinde ZnO-NP'nin görüntüleri karşılaştırıldığında, her iki yöntemle de sentezlenen, nanoparçacıkların düzgün küresel şekle sahip olduğu görülmekle birlikte ZnO-NP(KÇ)'nin parçacık boyutunun daha küçük ve aglomerasyonun da daha az olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar FTIR analizde tespit edilen fonksiyonel gruplarla desteklenmiştir.

Sentezlenen nanoparçacıklarla MM giderimi incelendiğinde boya başlangıç pH'ı 9, derişimi 13 mg/L ve katalizör derişimi 0,2 mg/mL alınarak en yüksek boya giderimi değerine ZnO-NP(KÇ) ile ulaşıldığı gözlenmiştir (%76). ZnO-NP(SJ) ile yapılan çalışmada ise boya başlangıç pH'ı 5, MM derişimi 7 mg/L ve 0,2 mg/mL katalizör derişimi ile yaklaşık %67 olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre ZnO-NP(KÇ)'nin çevre dostu, düşük maliyetli ve organik boyaların bozunumu için fotokatalizör olarak daha aktif katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı (Statement of Research and Publication Ethics)

Bu çalışma Prof. Dr. Sevil Çetinkaya Gürer danışmanlığında 28 Ekim 2022 tarihinde "Metal oksit nanoparçacıklarının Kombucha mantarı ile sentezi ve özelliklerinin incelenmesi" başlıklı doktora tezi esas alınarak hazırlanmıştır. ("Metal oksit nanoparçacıklarının Kombucha mantarı ile sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas, Türkiye,2022)

Kaynaklar (References)

- Shetti N., Bukkitgar S., Kakarla R.R., Reddy C., Aminabhavi T., ZnO-based nanostructured electrodes for electrochemical sensors and biosensors in biomedical applications. *Biosensors & Bioelectronics*.141, 1-12, 2019.
- Küttük N., Boran F., Cetinkaya Gürer S., Reduction of Graphene Oxide using purple cabbage extract and investigation of photocatalytic activity by oxidation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1331-1343, 2023.
- Agarwal S., Kumar S., Agrawal H., Moinuddin M.G., Kumar M., An efficient hydrogen gas sensor based on hierarchical Ag/ZnO hollow microstructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 346,130510,2021.
- Aktürk Ö., Gün Gök Z., Memik Daş T., Erdemli Ö., Synthesis and characterization of sericin-capped gold nanoparticles. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 33 (2), 675-684.2018.

- Bharathi D. and Bhuvaneshwari V., Synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using pure bioflavonoid rutin and their biomedical applications: Antibacterial, antioxidant and cytotoxic activities. *Research on Chemical Intermediates*. 45 (4), 2065-2078, 2019.
- Ibraheem S.A., Audu E.A., Atabat A.J., Jaafar M.U., Tanimu B.F., Pectin-stabilized silver nanoparticles: synthesis, optical and antimicrobial activity against E. Coli. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111500, 2023.
- Abid N., Khan A.M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597, 2022.
- Satheshkumar M., Anand B., Muthuvel A., Rajarajan M., Mohana V., Enhanced photocatalytic dye degradation and antibacterial activity of biosynthesized ZnO-NPs using curry leaves extract with coconut water. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5 (3), 1-11, 2020.
- Muthuvel A., Jothibas M., Manoharan C., Synthesis of copper oxide nanoparticles by chemical and biogenic methods: photocatalytic degradation and in vitro antioxidant activity. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5 (2), 1-19, 2020.
- Ansari M.A., Murali M., Prasad D., Alzohairy M.A., Almatroudi A., Cinnamomum verum bark extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticles and their antibacterial potentiality. *Biomolecules*, 10 (2), 336, 2020.
- Patil S.P., Chaudhari R.Y., Nemade M.S., Azadirachta indica leaves mediated green synthesis of metal oxide nanoparticles: A review. *Talanta Open*, 5, 100083, 2022.
- Al-Ghamdi A., Indumathi T., Ranjith Kumar E., Green synthesized zinc oxide nanoparticles: Effect of polyethylene glycol and chitosan on structural, optical and morphological analysis. *Ceramics International*. 48 (13), 18324-18329, 2022.
- Muthuvel A., Jothibas M., Manoharan C., Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnO-NPs using Solanum nigrum leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and in-vitro antioxidant activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2), 103705, 2020.
- Thema F.T., Manikandan E., Dhlamini M.S., Maaza M., Green synthesis of ZnO nanoparticles via Agathosma betulina natural extract. *Materials Letters*, 161, 124-127,2015.
- Hussein B.Y., Mohammed A.M., Green synthesis of ZnO nanoparticles in grape extract: Their application as anti-cancer and anti-bacterial. *Materials Today: Proceedings*. 42, A18-A26, 2021.
- Oluwole O., Fernando W.B., Lumanlan J., Ademuyiwa O., Jayasena V., Role of phenolic acid, tannins, stilbenes, lignans and flavonoids in human health – a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 57 (10), 6326-6335, 2022.
- Abudurehman B., Yu X., Fang D., Zhang H., Enzymatic Oxidation of Tea Catechins and Its Mechanism. *Molecules*. 27 (3), 942, 2022.
- Cardoso R.R., Neto R.O., dos Santos D'Almeida C.T., do Nascimento T.P., Pressete C.G., Kombuchas from green and black teas have different phenolic profile, which impacts their antioxidant capacities, antibacterial and antiproliferative activities. *Food Research International*, 128, 108782, 2020.
- Oladoye P.O., Ajiboye T.O., Omotola E.O., Oyewola O.J., Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*. 16, 100678, 2022.
- Hammad T., Salem J., Harrison R., Binding agent affect on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Reviews on Advanced Materials Science*, 22, 2009.
- Ahmad H., Venugopal K., Rajagopal K., De Britto S., Nandini B., Green Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Eucalyptus globules and Their Fungicidal Ability Against Pathogenic Fungi of Apple Orchards. *Biomolecules*. 10 (3), 425, 2020.
- Díaz-Hernández A., Gracida J., García-Almendárez B.E., Regalado C., Núñez R., Characterization of Magnetic Nanoparticles Coated with Chitosan: A Potential Approach for Enzyme Immobilization. *Journal of Nanomaterials*. 2018, 9468574, 2018.
- Jayappa M.D., Ramaiah C.K., Kumar M.A.P., Suresh D., Prabhu A., Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from the leaf, stem and in vitro grown callus of *Mussaenda frondosa* L.: characterization and their applications. *Applied Nanoscience*. 10 (8),3057-3074, 2020.
- Sharma P., Singh R., Sharma R., Mukhiya R., Awasthi K., Palladium-oxide extended gate field effect transistor as pH sensor. *Materials Letters: X*. 12, 100102,2021.

25. Somvanshi A., Manzoor S., Husain S., Influence of Mn doping on structural, dielectric and optical properties of neodymium orthoferrite. *AIP Conference Proceedings*. 1953 (1), 030243, 2018.
26. Chakraborty T., Chakraborty A., Shukla M., Chattopadhyay T., ZnO–Bentonite nanocomposite: an efficient catalyst for discharge of dyes, phenol and Cr (VI) from water. *Journal of Coordination Chemistry*. 72 (1), 53-68, 2019.
27. Patel N., S. Munjal, *Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications: A Report*. 2021.
28. Silva Neto L. M., Mário C., Oliveira D., Dominguez C., Lins R., UV random laser emission from flexible ZnO-Ag-enriched electrospun cellulose acetate fiber matrix. *Scientific Reports*. 9, 11765, 2019.
29. Elmorsi T., Elsayed M., Bakr M., Enhancing the Removal of Methylene Blue by a Modified ZnO Nanoparticles, *Kinetics and Equilibrium Studies*. *Canadian Journal of Chemistry*. 95 (5), 590-600, 2017.
30. Krupa A.N.D., Vimala R., Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel coatings, modified with green synthesized zinc oxide nanoparticles for combating microfouling. *Materials Science and Engineering: C*. 61, 728-735, 2016.
31. Siripireddy B., Mandal B.K., Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by Eucalyptus globulus and their photocatalytic and antioxidant activity. *Advanced Powder Technology*, 28 (3), 785-797, 2017.
32. Sadiq H., Sher F., Sehar S., Lima E.C., Zhang S., Green synthesis of ZnO nanoparticles from Syzygium Cumini leaves extract with robust photocatalysis applications. *Journal of Molecular Liquids*. 335, 116567, 2021.
33. Aldeen T.S., Ahmed Mohamed H.E., Maaza M., ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 160, 110313, 2022.
34. Karthik K.V., Raghu A.V., Reddy K.R., Ravishankar R., Sangeeta, M., Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. *Chemosphere*. 287, 132081, 2022.
35. Lin X.H., Sriramulu D., Li S.F.Y., Selective removal of photocatalytic non-degradable fluorosurfactants from reverse osmosis concentrate. *Water Research*. 68, 831-838, 2015.
36. Zhou Y., Liu X., Tang, L., Zhang, F., Zeng G., Insight into highly efficient co-removal of p-nitrophenol and lead by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon: performance and modelling. *Journal of hazardous materials*. 333, 80-87, 2017.
37. Begum S., Ahmaruzzaman M., CTAB and SDS assisted facile fabrication of SnO₂ nanoparticles for effective degradation of carbamazepine from aqueous phase: A systematic and comparative study of their degradation performance. *Water research*. 129, 470-485, 2018.
38. Shao B., Liu, Z., Zeng G., Liu Y., Yang X., Immobilization of laccase on hollow mesoporous carbon nanospheres: noteworthy immobilization, excellent stability and efficacious for antibiotic contaminants removal, *Journal of hazardous materials*. 362, 318-326, 2019.
39. Cheng M., Lai C., Liu Y., Zeng G, Huang D., Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 368, 80-92, 2018.
40. Liu X., Shu J., Wang H., Jiang Z., Xu, L., One-pot preparation of a novel CoWO₄/ZnWO₄ p-n heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 172, 111061, 2023.
41. Argazzi R., Bignozzi C.A., Heimer T.A., Meyer G.J., Remote interfacial electron transfer from supramolecular sensitizers. *Inorganic Chemistry*. 36 (1), 2-3.1997.
42. Lee K.M., Lai C.W., Ngai K.S., Juan J.C., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 88, 428-448, 2016.
43. Usha Devi T., Ranjith Kumar E., Kumar M., Balraj B., Sivakumar C., Physicochemical properties and photocatalytic activity of MoO₃ nanostructures: Evaluation of structural, optical, vibrational, and morphological properties. *Ceramics International*, 49 (9), 13994-14006, 2023.
44. Dogu D., Karakas G., Methylene blue degradation on praseodymium-doped titanium dioxide photocatalyst, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 859-869, 2020.
45. Kumaresan N., Ramamurthi K., Babu R.R., Sethuraman K., Babu S.M., Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 418, 138-146, 2017.
46. Bakina O., Glazkova E., Rodkevich N., Mosunov A., Chzhou V., Electroexplosive synthesis of composite ZnO/ZnFe₂O₄/Zn nanoparticles with photocatalytic and antibacterial activity, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 152, 107076, 2022.
47. Yosefi L., Haghighi M., Margan P., Novel flowerlike nanoheterojunction design of p-BiOBr-p-NiO photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of acid orange 7 and methylene blue. *Materials Today Sustainability*, 19, 100173, 2022.
48. Khor C.M., Khan M.M., Khan M.Y., Khan A., Harunsani M.H., Enhanced photocatalytic activity of La and Zr-codoped AgNbO₃ for rhodamine B and methylene blue degradation. *Journal of Saudi Chemical Society*. 26 (5), 101534, 2022.
49. Yerli-Soylu, N., Akturk A., Kabak Ö., Erol-Taygun M., Karbancioglu-Guler F., TiO₂ nanocomposite ceramics doped with silver nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue and antibacterial activity against Escherichia coli. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 35, 101175, 2022.
50. Govindhan P., Pragathiswaran C., Silver Nanoparticle Decorated on ZnO@SiO₂ Nanocomposite and Application for Photocatalytic Dye Degradation of Methylene Blue. *National Academy Science Letters*. 42, 323–326, 2019.

