

Atf İçin: Keleş Güner, E. (2023). Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokataliz Uygulamaları:Farklı Çöktürücü Maddelerin ve Yöntemlerin Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 432-447.

To Cite: Keles Guner, E. (2023). Synthesis, Characterization and Photocatalysis Applications of Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Effect of Different Precipitating Agents and Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 432-447.

Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokataliz Uygulamaları:Farklı Çöktürücü Maddelerin ve Yöntemlerin Etkisi

Eda KELEŞ GÜNER^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Ferrit
- Sentez
- Fotokataliz

Anahtar Kelimeler:

- Kobalt ferrit
- Birlikte çöktürme
- Sol-jel
- Karakterizasyon
- Fotokataliz

ÖZET:

Bu çalışmada, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleri ile hazırlanan kobalt ferrit nanopartiküllerin yapısal ve fotokatalitik özellikleri üzerinde sentez yönteminin etkisine ilişkin bir araştırma sunulmaktadır. Çöktürücü maddeler olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve amonyak, jelleştirici madde olarak sitrik asit kullanılmıştır. Elde edilen kobalt ferrit fotokatalizörlerinin karşılaştırmalı özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağılımlı X ışını analizi (EDX) karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktiviteleri, görünür bölge ışınması altında Kristal Viyolet (KV) ve Rhodamin B (RhB)'nin fotobozunması ile değerlendirildi. Birlikte çöktürme yöntemiyle ve çöktürücü madde olarak amonyak kullanılarak sentezlenen kobalt ferrit, diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha üstün fotokatalitik aktivite sergiledi. Amonyak çöktürücüsü ile sentezlenen kobalt ferrit, fotokatalitik bozunma verimleri KV ve RhB için, 40 dakika ve 120 dakika sürelerden sonra sırasıyla %100 ve %91.2 olarak belirlendi. Boyaların fotobozunmasının yalancı birinci dereceden kinetik modeli takip ettiği bulundu. Amonyak çöktürücüsü ile sentezlenen kobalt ferrit, yalancı birinci dereceden hız sabitleri KV ve RhB için sırasıyla 0.0847 ve 0.0205/dak olarak belirlendi. .

Synthesis, Characterization and Photocatalysis Applications of Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Effect of Different Precipitating Agents and Methods

Highlights:

- Ferrite
- Synthesis
- Photocatalysis

Keywords:

- Cobalt ferrite
- Co-precipitation
- Sol-gel
- Characterization
- Photocatalysis

ABSTRACT:

In this study, a research on the effect of synthesis method on the structural and photocatalytic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation and sol-gel methods is presented. Sodium hydroxide, potassium hydroxide and ammonia were used as precipitating agents and citric acid was used as gelling agent. The comparative properties of the obtained cobalt ferrite photocatalysts were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) characterization techniques. The photocatalytic activities of the samples were evaluated by photodegradation of Crystal Violet (KV) and Rhodamine B (RhB) under visible irradiation. cobalt ferrite synthesized by co-precipitation method and using ammonia as the precipitant showed superior photocatalytic activity compared to other samples. Photocatalytic degradation efficiencies of cobalt ferrite synthesized with ammonia precipitator were determined as 100% and 91.2% for KV and RhB after 40 minutes and 120 minutes, respectively. The photodegradation of the dyes was found to follow the pseudo-first-order kinetic model. The pseudo-first order rate constants of cobalt ferrite synthesized with ammonia precipitator were determined as 0.0847 ve 0.0205/min for KV and RhB, respectively..

¹ Eda KELEŞ GÜNER (**Orcid ID:** 0000-0002-4421-1315), Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Üzümlü Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Erzincan, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Eda KELEŞ GÜNER, e-mail: eda.guner@erzincan.edu.tr

GİRİŞ

Kentleşme, nüfus artışı, endüstriyel büyüme, kaynakların kontrolsüz tüketimi gibi nedenlerden dolayı çevre kirliliği her geçen gün hızla artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı küresel iklim değişikliği ile birlikte çevre kirliliğinden en çok etkilenen ve en önemli kaynaklardan biri olan su ortamıdır. Üretim ve tüketimin en son ürünü ve çevre kirliliğinin en büyük nedeni olan atıklar tüm ekosisteme zarar vererek büyük problemlere neden olmaktadır. Atıkların kaynağı olan tekstil, kağıt, kimyasal, gübre, tarım ilaçları, metal kaplama, pil, gıda işleme, rafineriler, kozmetik, plastik ve ilaç gibi endüstriler toprak ve su kütlelerine milyonlarca galon atık suyu boşaltmaktadır (Zhan ve ark., 2019; Dutta ve ark., 2021; Barapati ve ark., 2022; Sharma ve ark., 2022). Organik boyalar, pestisitler, farmasötik bileşenler, gübreler, yüzey aktif maddeler, ağır metal iyonları gibi çeşitli kirleticiler içeren bu atıksular istenilen deşarj standartlarına uygun olarak arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilmeleri önem arz etmektedir (Hasan ve ark., 2020; Nagajyothi ve ark., 2021; Yao ve ark., 2021). Bu kirleticileri atık sularından uzaklaştırmak için adsorpsiyon, ters osmoz, ultrafiltrasyon, iyon değişimi, biyolojik arıtma, ozonlama ve fotokatalitik bozunma gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Shindhal ve ark., 2021; Wei ve ark., 2021; Moreno ve ark., 2022). Bu teknikler arasında fotokataliz prosesi, çevre ve su kirliliği problemlerinin üstesinden gelmekte ekonomik ve çevre dostu olması nedeniyle atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik proseslerde kullanılan, TiO_2 , ZnO , MoS_2 , NiO , Co_3O_4 , MgO , CdO , Fe_2O_3 vb. gibi hetero nanoyapılı yarı iletken fotokatalizörler, fenolik bileşikler ve boyaları fotokataliz yoluyla başarılı bir şekilde H_2O ve CO_2 'ye indirgemektedirler (Joseph ve ark., 2021; Sonu ve ark., 2021; Nguyen ve ark., 2022; Qamar 2022). Fotokatalitik performans büyük ölçüde bileşenlere ve yapıya bağlı olduğundan, uygun katalizörlerin geliştirilmesi ve kullanılması çok önemlidir. Metal malzeme katalizörleri, spinel ferritler, yüksek katalitik verimlilik, basit hazırlama ve kolay geri dönüşüm gibi doğal avantajlara sahiptir (Soufi ve ark., 2021; Dehvari ve ark. 2023;). Bugüne kadar spinel ferritler ile yapılan bilimsel çalışmalarla elde edilen dikkat çekici yapısı, manyeto-optik ve elektriksel özellikleri spinel ferritlerin ilgi odağı olmasına sebep olmuştur (Peng ve ark., 2021; Ranga ve ark. 2023). Spinel ferritlerin genel kimyasal formülü MFe_2O_4 'tür, burada M, genellikle Fe^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} olarak bilinen iki değerlikli iyonları temsil eder (Qin ve ark., 2021; Naderi ve ark. 2023; Rashid ve ark. 2023). Yarı iletken spinel oksitler arasında, iyi bilinen bir sert manyetik malzeme olan Kobalt Ferrit ($CoFe_2O_4$), genel olarak, hem Fe^{3+} hem de Co^{2+} kationlarının oktahedral ve tetrahedral bölgelerde işgal edildiği ters tip yapıya sahiptir (Mmelesi ve ark., 2021; Sarmah ve ark. 2023). Kobalt ferritin ilaç dağıtımı, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), manyeto-duyarlılık ve doku görüntüleme gibi farklı alanlarda uygulamaları bulunmaktadır (Barani ve ark., 2022). Ayrıca çevre dostu alanlarda da kullanılmaktadır. Kobalt ferrit, iyi mekanik sertlik, yüksek zorlayıcılık, aşınma anizotropisi, yüksek mekanik mukavemet, orta derecede doyunluk manyetizasyonu, yüksek kimyasal kararlılık, büyük manyetokristalin anizotropi gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon, fotokataliz ve mikrodalga cihazları gibi uygulamalar için aktif malzeme olarak da uygulanabilir (Yahya ve ark., 2020; Montahaei ve Emamian 2022). Farklı morfolojilere ve boyutlara sahip kobalt ferrit nanoparçacıklarının sentezi için birlikte çöktürme, sol-jel, hidrotermal, bilyeli öğütme, mekanik alaşımlama, kimyasal indirgeme, solvotermal, termal ayrışma, sonokimyasal ve mikrodalga destekli yöntemler kullanılmaktadır (Majid ve ark., 2021; Vinosha ve ark., 2021; Karakaş, ve Karcioğlu Karakaş, Z. 2022). Farklı tekniklerden, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleri, homojen parçacıkların üretilmesi nedeniyle toplu ölçekte nano ferritlerin hazırlanması için umut vaat eden tekniklerdendir (Kurian ve ark., 2016).

Bu çalışmada, kobalt ferrit nanoparçacıkları üç farklı çöktürücü madde kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ve sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve üretilen nanoparçacıkların yapısal

özellikleri incelenerek bu yöntemler üzerinde bir karşılaştırma yapılmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X Işını analizi (EDX) gibi standart tekniklerle karakterize edilmiştir. Elde edilen örnekler ile RhB ve KV boyar maddelerinin fotokatalitik davranışları görünür bölge ışınması altında incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

CoFe₂O₄ nanoparçacıkları sentezlemek için demir nitrat nonahidrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O), kobalt nitrat heksahidrat Co(NO₃)₂·6H₂O, sodyum hidroksit peletleri (NaOH), potasyum hidroksit peletleri (KOH), amonyak çözeltisi (NH₃), etilen glikol (HOCH₂CH₂OH), sitrik asit (HOC(COOH)(CH₂COOH)₂), Rodamin B (RhB) (C₂₈H₃₁ClN₂O₃), kristal viyole (KV) (C₂₅N₃H₃₀Cl) ve deiyonize su kullanılmıştır. Tüm kimyasallar ve reaktifler analitik saflıktadır ve Sigma-Aldrich firmasına aittir.

Birlikte Çöktürme Yöntemi ve KOH, NaOH, NH₃ Çöktürücüleri ile Sentez

Kobalt ferrit nanopartiküller hazırlamak için öncelikle 10'ar mL distile suda homojen bir çözelti oluşturana kadar 0,04 mol Fe(NO₃)₃·6H₂O ve 0,02 mol Co(NO₃)₂·6H₂O ayrı ayrı çözümlenerek öncü çözelti olarak hazırlanmıştır (Jain ve ark. 2022). Üç farklı baz çözeltisi [3 M 30 ml sulu KOH çözeltisi (KF1), 3 M 30 ml sulu NaOH çözeltisi (KF2), 3 M 30 ml sulu NH₃ çözeltisi (KF3)] kobalt ferrit nanoparçacıkları elde etmek için çöktürme maddesi olarak ayrı ayrı kullanılmıştır. İlk olarak, öncü çözeltiler karıştırıldı. Homojen bir karışım elde etmek için öncü çözelti karışımını oda sıcaklığında 1 saat karıştırmak için sabit karıştırıcı bir manyetik karıştırıcı kullanıldı. Daha sonra baz çözeltisi öncü çözeltilere damla damla eklendi. Tüm baz çözeltisinin eklenmesi tamamlandıktan sonra, çözeltinin pH'ı, 13 olacak şekilde 3 saat boyunca 80 °C'de karıştırıldı. Ardından, elde edilen çökelti, pH'ı nötralize etmek için 3000 rpm'de santrifüjlenerek tekrar tekrar su ve etanol ile yıkandı. Son olarak, çökelti 60 °C'de 16 saat fırında kurutuldu ve CoFe₂O₄ nanoparçacıkları oluşturmak için kül fırınında 600 °C'de 3 saat tavlandı.

Sol-Jel Yöntemi ile Sentez

Bu yöntemde 10'ar mL distile suda homojen bir çözelti oluşturana kadar 0,04 mol Fe(NO₃)₃·6H₂O ve 0,02 mol Co(NO₃)₂·6H₂O ayrı ayrı çözümlenerek öncü çözelti olarak hazırlanmıştır. Ardından 0,06 mol sitrik asit üzerine 5mL etilen glikol çözeltisi ilave edilerek jelleştirme çözeltisi elde edildi. Daha sonra bu çözelti öncü çözeltinin üzerine damla damla eklendi. Jelleştirici maddenin tümü ilave edildikten sonra, karışım 60 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti otoklava aktararak 120°C'de 8 saat tutuldu. Otoklav oda sıcaklığına geldikten sonra çökelti 3000 rpm'de santrifüjlenerek, su ve etanol ile yıkandı. Nihai ürün, 80 °C'de 4 saat kurutuldu. Kurutularak, 600 °C'de 3 saat süreyle kalsine edildi. Elde edilen numune KF4 olarak etiketlendi.

Karakterizasyon

FTIR ve XRD analizleri ile hazırlanan kobalt ferritlerin yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. SEM tekniği örneklerin morfolojik özelliklerinin, EDX tekniği ise homojenliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen numunelerin oda sıcaklığında Ni filtreli CuK α radyasyonu ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$; 45 kV ve 40 mA) kullanılarak PANalytical Empyrean difraktometre cihazı kullanılarak 2θ aralığında 10-80° toz X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerdeki karakteristik fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR spektrofotometre (Thermo Nicolet 6700 modeli) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin yüzey morfolojisini (SEM-EDAX) incelemek için Ouanta FEG 450-FEI cihazı kullanıldı.

Fotokatalitik Aktivite Testi

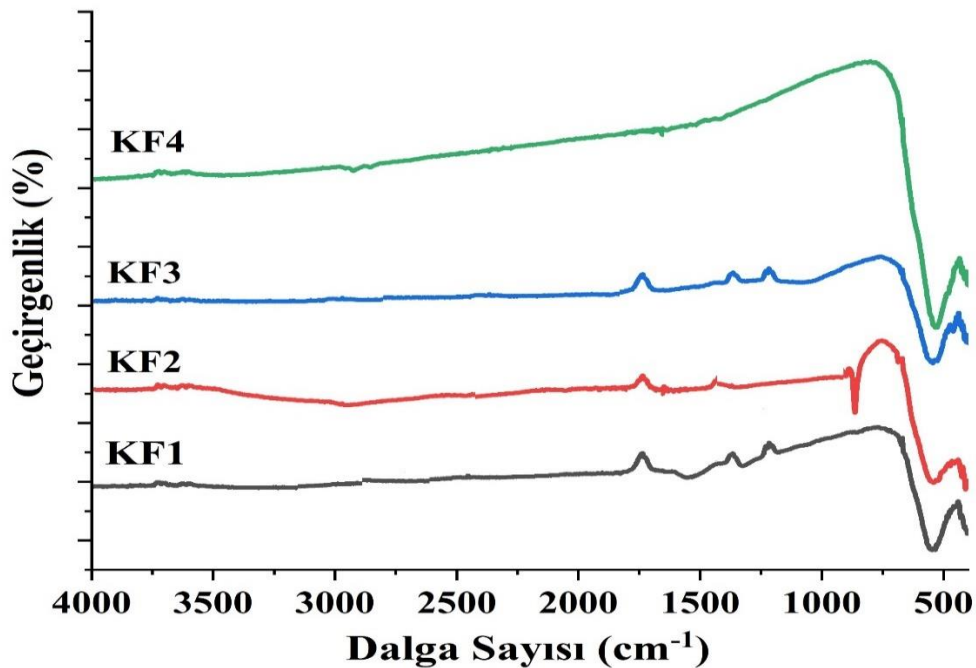
Hazırlanan numunelerin fotokatalitik aktivitesi, su kirletici olarak RhB ve KV kullanılarak incelenmiştir. Fotobozunma çalışmaları, dalga boyu 400-700nm, gücü 50,610 mW/m², sağ ve solda 4 adet, üste 6 adet olmak üzere toplam 14 adet görünür ışık lambası ile donatılmış 8 watt gücünde Luzchem LZC-4X foto-reaktörde gerçekleştirilmiştir. Görünür bölge ışınması altında başlangıç fotokatalizör miktarının (0.25 ila 1.0 g/L arasında) ve başlangıç RhB ve KV konsantrasyonunun (5 mg/L ila 20 mg/L arasında) RhB ve KV'nin fotobozunması üzerindeki etkisi CoFe₂O₄ nanoparçacıklarının varlığında araştırıldı. Daha sonra, RhB ve KV'nin CoFe₂O₄ üzerinden fotobozunması için en uygun şartlar, başlangıç RhB konsantrasyonu 5 mg/L, başlangıç KV konsantrasyonu 10 mg/L ve fotokatalizör miktarı her iki boyar madde için 0.05 g/L olarak belirlendi. Boyar madde moleküllerinin fotokatalizör yüzeylerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak için RhB ve KV boyarmaddeleri ve fotokatalizörler karanlıkta 45 dakika karıştırıldı. RhB ve KV boyarmaddelerinin başlangıç konsantrasyonunun (C₀) tayini için adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine geldikten hemen sonra 2 mL çözelti alınarak santrifüj yardımıyla ayrıldı. Ardından çözelti sabit hızla karıştırılarak ışınlamaya maruz bırakıldı. Belirli zamanlarda 1 mL numune alınarak 8000 rpm'de 3 dakika süre ile santrifüj edildi ve fotokatalizörün uzaklaştırılması için ayrıldı. Okunan bu değer RhB için 554nm'te, KV için 590nm'te boyar maddelerin absorpsiyon ölçülerek konsantrasyonu (C_t) elde edildi. RhB ve KV'nin fotobozunma verimleri Eşitlik (1)'e göre değerlendirildi (Çağlar ve ark. 2018).

$$\text{Fotobozunma Verimi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

Numunelerin FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi

Şekil 1'de sentezlenen kobalt ferritlere ilişkin FTIR spektrumu verilmektedir. Kobalt ferrit (CoFe₂O₄) spinel bir yapıya sahip olduğu için oktahedral ve tetrahedral bölge ile karakterize edilir. Oksijen bağlarından kaynaklanan ve tüm spinel ferritlerde gözlenen iki karakteristik pik bulunmaktadır. (Tran ve ark. 2021). 500–650/cm civarındaki iki titreşim bandı, spinel kobalt ferrit yapısının oluşumunu ortaya çıkarabilir (Shakila ve ark., 2020).

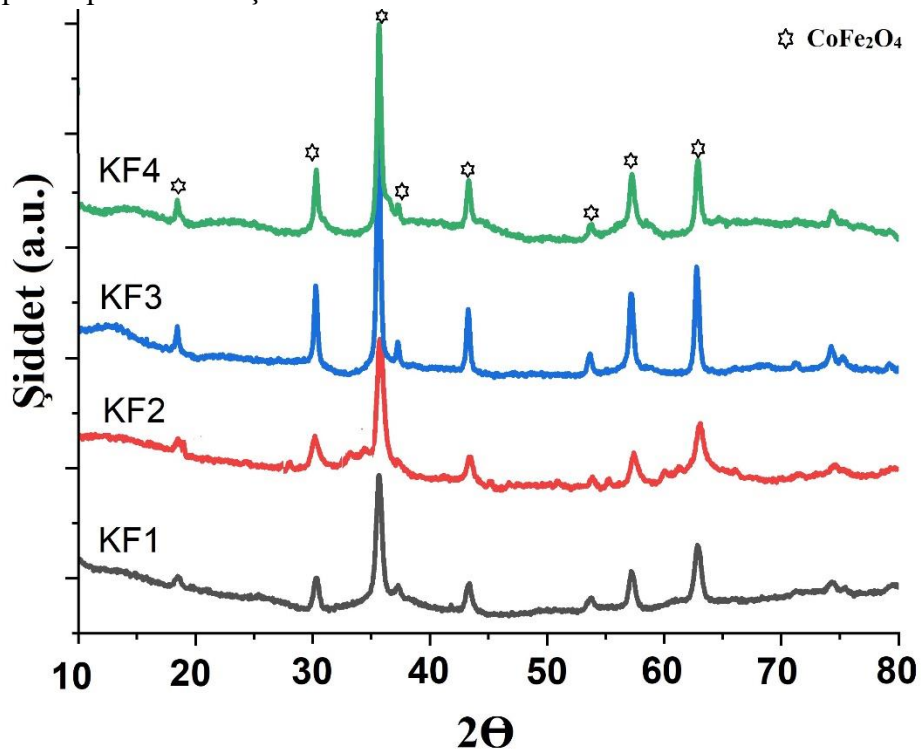


Şekil 1. Numunelerin FTIR spektrumları

Şekil, CoFe_2O_4 'ün FTIR spektrumunun oktahedral komplekslere (Co-O) atfedilen (409.58-460.01/cm) aralığında gözlenen bantlar ve oluşumu gösteren tetrahedral komplekslere (Fe-O) atfedilen (533.11–547.71/cm) aralığında iki farklı absorpsiyon bandına sahip olduğunu göstermektedir (Jabbar ve ark., 2020). Sentez şartlarına bağlı olarak bu bantların pozisyonu ve şiddeti kayma ve değişkenlik gösterebilir (Vural ve ark., 2020). 863.79/cm tepe noktası metal-oksijen (Fe-O) gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve kobalt ferritlerin spinel yapısının karakteristik tepe noktalarındandır. 1557-1645/cm'deki pikler, adsorbe edilen su veya nemden kaynaklanan -OH gruplarının esnek titreşimlerini gösterir. 3368/cm'de -OH gruplarının karşılık gelen gerilme titreşimleri elde edilmiştir. Numunelerin yüzeyinin aktif -OH grupları içerdiği ileri sürülmektedir (Anusa ve ark., 2019).

Numunelerin XRD Analizinin Değerlendirilmesi

Şekil 2'de KF1, KF2, KF3 ve KF4 yapıların X ışınları spektrumları verilmektedir. Spinel kübik yapının varlığı bu spektrumların her birinde 18.3° (111), 30.8° (220), 35.4° (311), 43.1° (400), 53.5° (422), 57.0° (511) ve 62.6° (440) pikleri ile gözlemlenmektedir. Elde edilen pikler, CoFe_2O_4 (JCPDS No. 22-1086) standardı ile örtüşmektedir (Balavijayalakshmi ve ark., 2012; Andhare ve ark., 2020). XRD analizlerinde CoFe_2O_4 nanoparçacıkları dışında kobalt oksit, demir oksit veya diğer fazlarla ilgili başka hiçbir karakteristik pik tespit edilmemiştir.

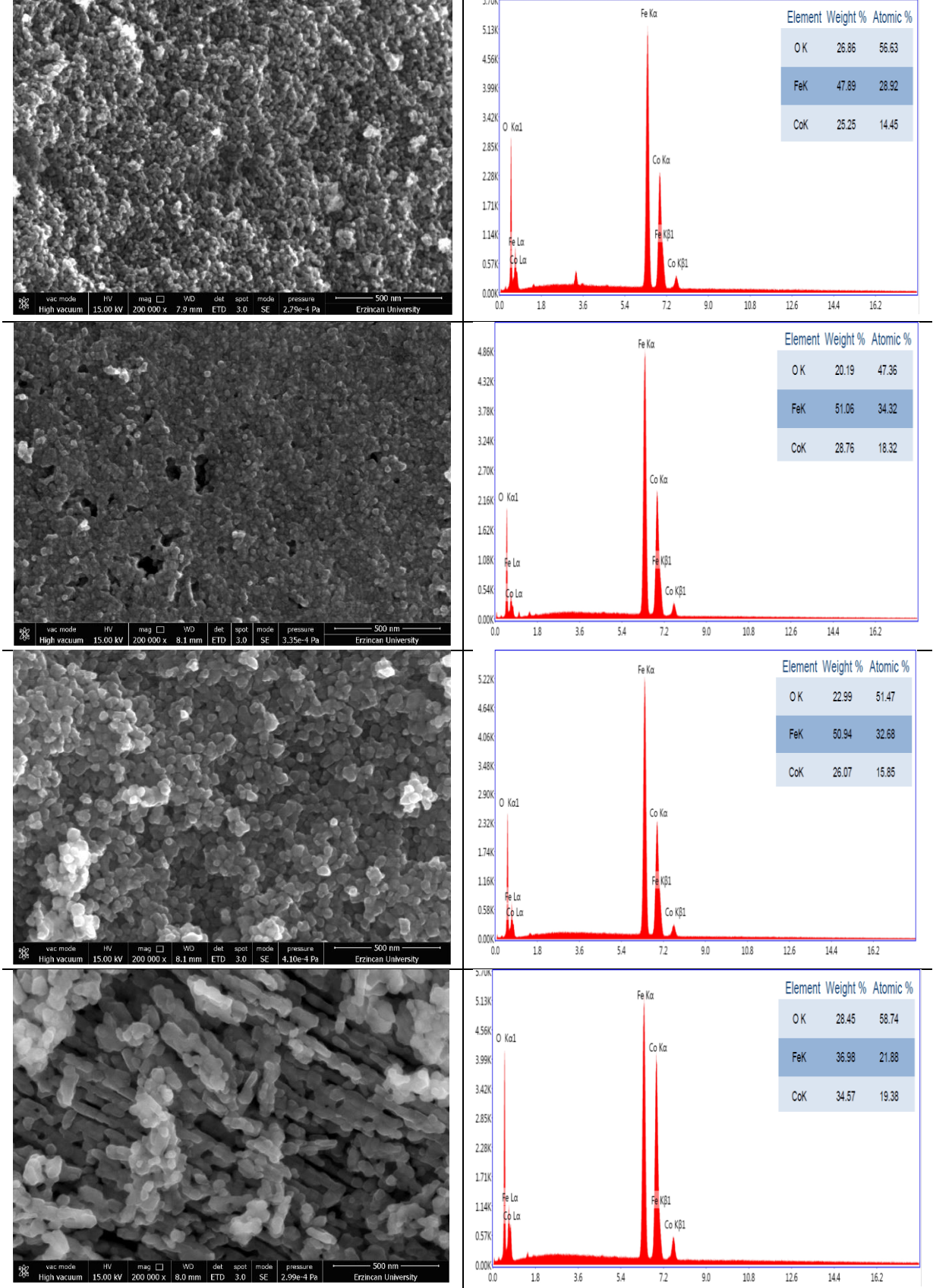


Şekil 2. Numunelerinin toz XRD kırınım desenleri

Numunelerin SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

CoFe_2O_4 nano parçacıklarına ait SEM ve EDX analizinin sonuçları Şekil 3'te gösterilmektedir. Bu analizin amacı, numune yüzeylerinin morfolojisini, parçacık boyutlarını ve nano yapısını belirlemektir. Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen yapıların SEM görüntüleri parçacıkların homojen, düzgün dağılmış, hafifçe dağılmış küresel ve ortalama 50 nm'nin altında olduğunu göstermektedir. Şekil 3c'de görüldüğü gibi KF3 partikülleri oluşumlarını küresel olarak tamamlamış ve iyi bir mono-dağılım göstermiştir. Ancak KF4 nanoparçacıkların küresel olmadığı, yapının daha az gözenekle çubuk şeklinde ve düzensiz tanelerin olduğu gözlemlendi (Jeseentharani ve ark., 2013; Manikandan ve ark., 2013).

Aglomerasyonun bu alışılmadık davranışı, ferrit nanopartiküller arasındaki manyetik etkileşimlere atfedilir (Munir ve ark., 2022).

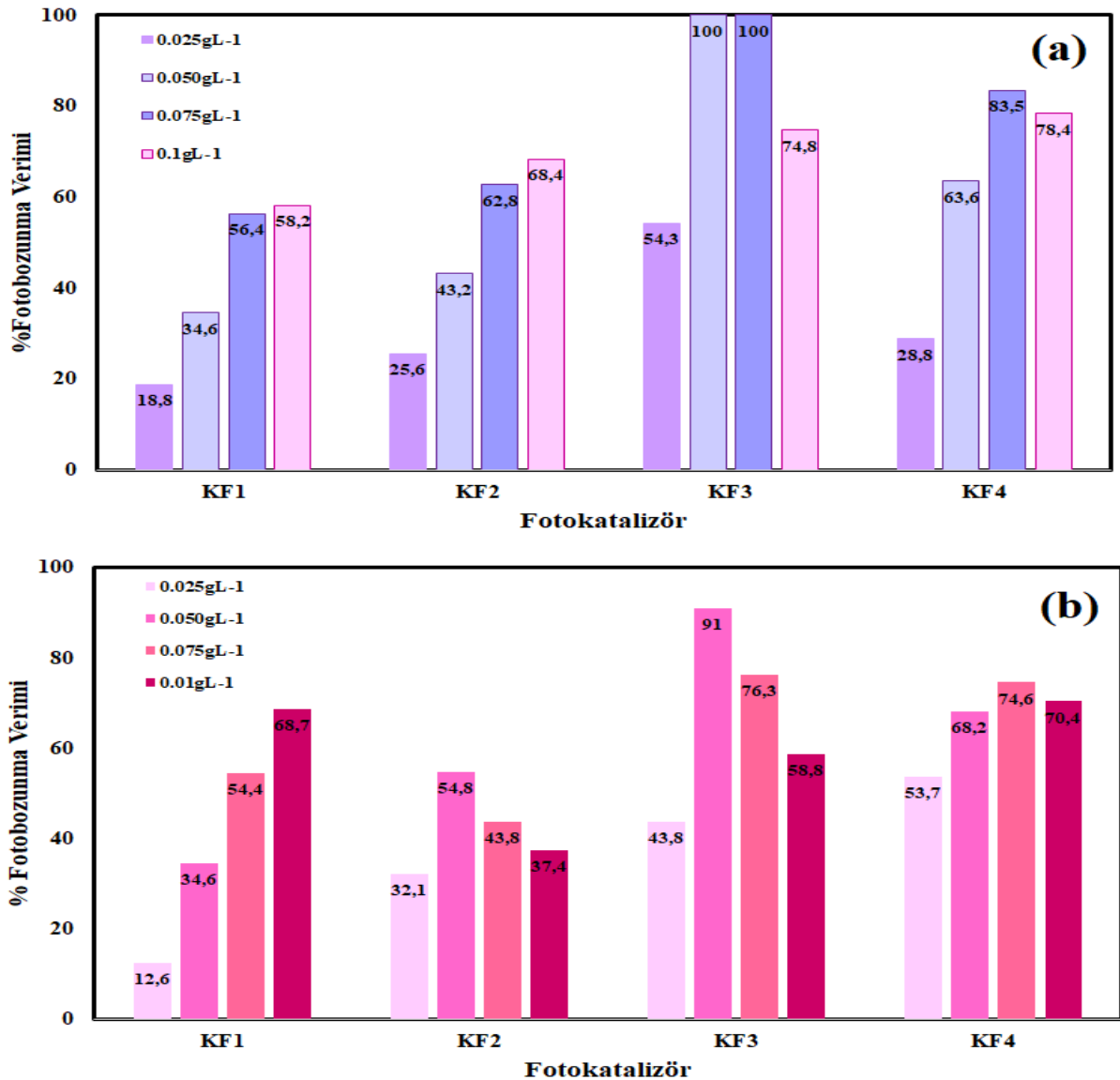


Şekil 3. SEM ve EDX analiz sonuçları (a) KF1, (b) KF2, (c) KF3 ve (d) KF4

CoFe₂O₄ partiküllerinin EDX sonuçları Şekil 3'de verilmiş olup, kobalt, demir ve oksijenin varlığı kanıtlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan ferrit örneklerinin saf olduğunu ve içinde herhangi bir safsızlık bulunmadığını gösterir.

Fotokatalitik Aktivite

Fotokatalitik tepkimelerde başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve katalizör miktarının önemli birer rol oynadığı bilinmektedir (Rashid ve ark., 2018; Çağlar ve ark., 2021a). CoFe₂O₄'ün fotokatalitik bozunma verimleri, görünür ışık altında KV ve RhB boyar maddeleri için değerlendirildi. İlk olarak KV ve RhB'nin fotobozunmasında en uygun katalizör miktarını belirlemek için CoFe₂O₄ miktarı 25, 50, 75 ve 100 mg katalizör miktarında (oda sıcaklığında, başlangıç KV ve RhB konsantrasyonu 5 mg/L olarak) incelenmiştir (Şekil 4).

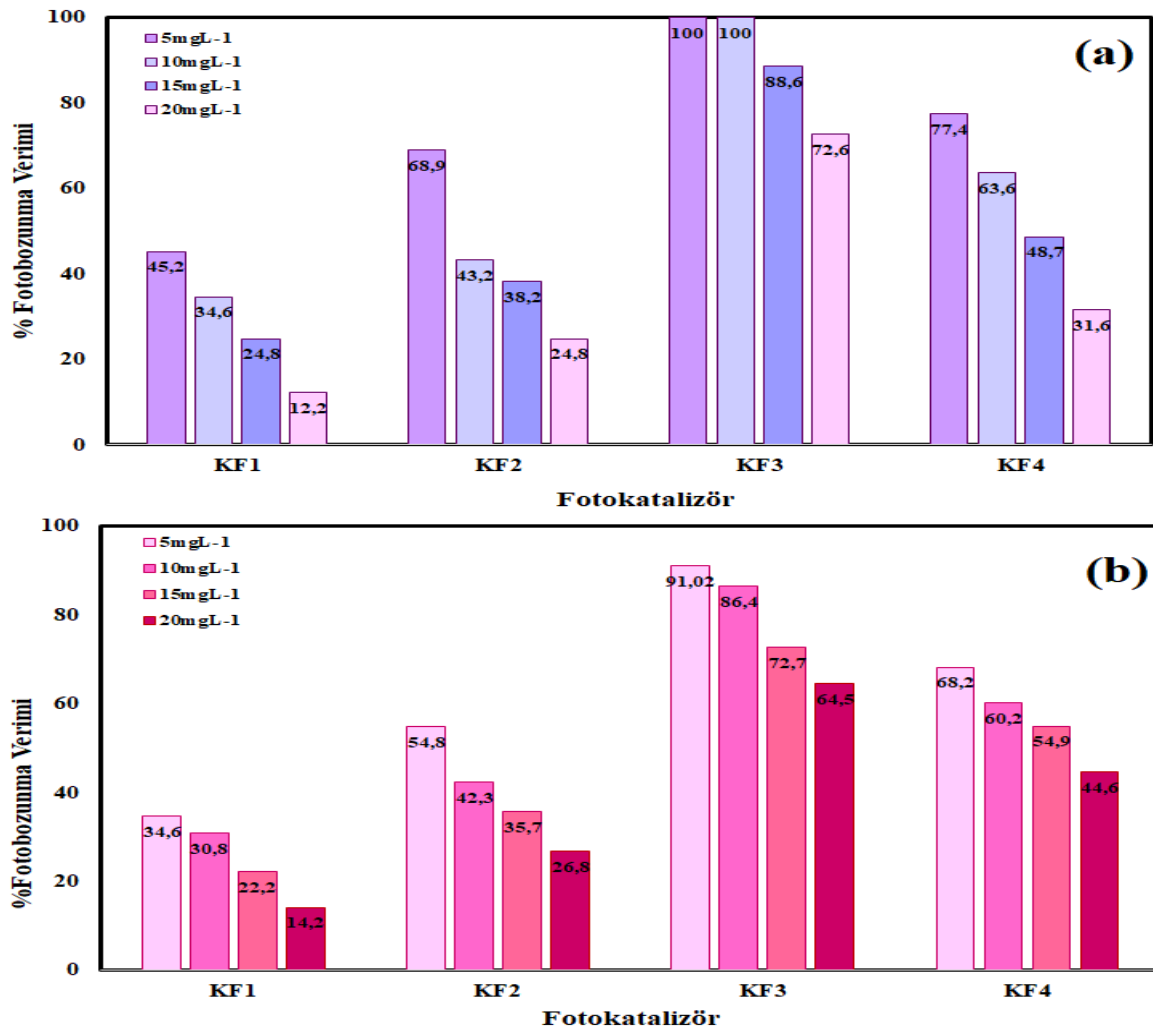


Şekil 4. (a) KV ve (b) RhB'nin KF1, KF2, KF3 ve KF4 nanoparçacıkları üzerinde fotobozunmasında katalizör miktarının etkisi (başlangıç KV konsantrasyonu: 5 mg/L, başlangıç RhB konsantrasyonu: 10 mg/L)

KV boyar maddesinde KF1 ve KF2 ile fotokatalizör miktarı 0.025mg/L'den 0.01g/L'e arttıkça fotobozunma veriminde artma görülmektedir. Fotokatalizör miktarının artması, fotokatalizör yüzeyindeki aktif sitelerin sayısının artmasına katkıda bulunmuş ve böylece boyar maddelerin bozunma veriminin artmasına neden olmuştur (Yoon ve ark., 2012; Phuruangrat ve ark., 2022). KF3 ile

fotokatalizör miktarı 0.025mg/L'den 0.05mg/L'e arttıkça fotobozunma veriminde artma gözlenirken (%54,3'ten %100'e), fotokatalizör miktarının 0.075mg/L (%100)'den 0,1mg/L'ye artmasıyla fotobozunma veriminde azalma (%74,8) görülmektedir. Aynı şekilde KF4 numunesinde fotokatalizör miktarının 0.025mg/L'den 0.075mg/L'e artmasıyla fotobozunma veriminde artma gözlenirken 0.01g/L'de fotobozunma veriminde azalma görülmektedir. Bu da çözeltide CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının aggregasyonunun artmasıyla ışınların çözeltiye nüfus etmesi ve etkisinin azaltılmasından kaynaklanarak fotobozunmayı azaltmıştır (Kızıltaş ve Aydın 2022). Tüm fotokatalizör için gözlemlendiği gibi en uygun miktar 0.05mg/L olarak belirlenerek bundan sonraki çalışmada bu fotokatalizör miktarı kullanılmıştır.

CoFe_2O_4 nanopartiküllerinin başlangıç KV ve RhB konsantrasyonu üzerindeki etkisini belirlemek için, görünür bölge ışınması altında 50mg katalizör miktarında 5 mg/L ila 20 mg/L gibi farklı başlangıç KV ve RhB konsantrasyonlarında çalışılmıştır (Şekil 5).

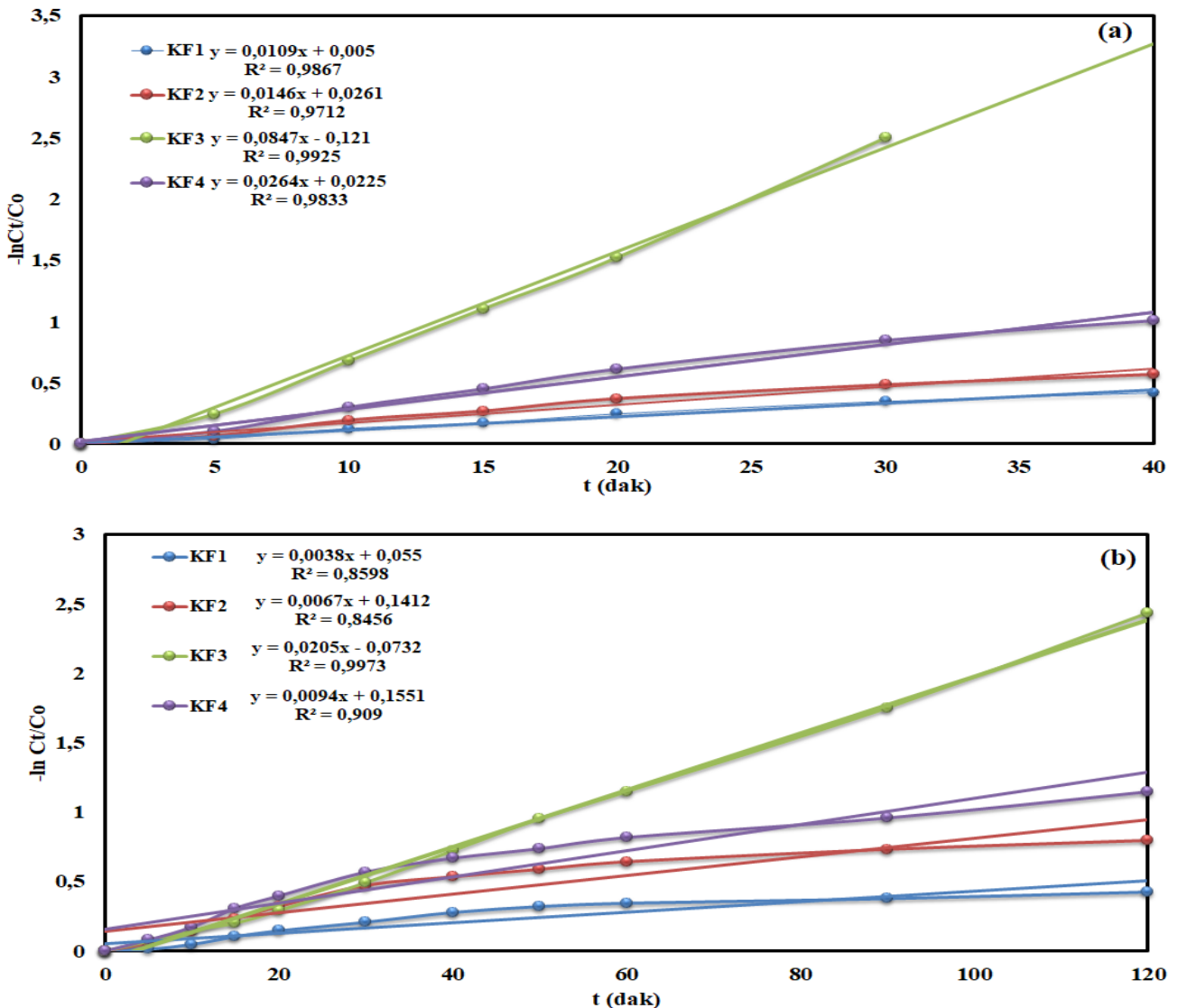


Şekil 5. (a) KV ve (b) RhB'nin KF₁, KF₂, KF₃ ve KF₄ nanoparçacıkları üzerinde fotobozunmasında başlangıç KV ve RhB konsantrasyonunun etkisi (Fotokatalizör miktarı:0.5g/L)

Başlangıç KV ve RhB konsantrasyonunun 5 mg/L'den 20 mg/L'e artırılmasıyla, boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeyinde ki aktif merkezlere daha fazla nüfus etmesi KV ve RhB 'nin fotobozunma verimlerinin yavaş yavaş azalmaktadır. Yüksek boya konsantrasyonlarında adsorbe edilen boya molekülleri fotokatalizör yüzeyinin tüm aktif bölgelerini işgal edebilir ve bu da bozunma veriminin düşmesine neden olur. Dahası boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla çözelti şeffaflığının da azalarak

ışımaların katalizör yüzeyine nüfusunu azaltmaktadır (Çağlar ve ark., 2021b). Artan KV ve RhB molekülleri daha fazla ışımayı soğurarak, daha az ışının yüzeye ulaşmasına ve daha düşük bir fotobozunma verimine sebep olması bilinen bir durumdur (Bahnemann ve ark., 2007; Khanı ve ark., 2013). Görünür bölge ışması altında başlangıç KV konsantrasyonu 5.0 mg/L olduğunda, KF3 olan CoFe_2O_4 nanoparçacıkları 15 dakikada %100 fotobozunma verimine ulaştığı için kinetik çalışmalarında daha uzun süre fotobozunma veriminin incelenebilmesinden dolayı KV boyar maddesi için en uygun başlangıç KV konsantrasyonu 10 mg/L olarak sonra ki çalışmalarda kullanılmıştır. Başlangıç RhB konsantrasyonu 5.0 mg/L olduğunda, tüm çöktürme maddeleri için CoFe_2O_4 nanoparçacıkların 120 dakika süre ile en yüksek fotobozunma verimine ulaştığı için RhB boyar maddesi için en uygun başlangıç RhB konsantrasyonu 5 mg/L olarak belirlenmiştir. Bütün fotokatalizörler kıyaslandığında hem KV hem de RhB boyar maddesi için en yüksek fotobozunma verimi KF_3 nanoparçacıklarında elde edilmiştir. KV ve RhB'nin CoFe_2O_4 fotokatalitik bozunması için en uygun şartlar, görünür bölge ışması altında her iki boyar madde için 0.05 g/L katalizör miktarı ile 5 mg/L'lik başlangıç RhB konsantrasyonu ve 10 mg/L'lik başlangıç KV konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

KV ve RhB boyar maddelerinin fotobozunma kinetiğinin belirlenmesinde yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli kullanılarak, bu modele göre deneysel veriler değerlendirilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. (a) KV ve (b) RhB'nin fotobozunması için yalancı-birinci dereceden kinetik

Reaksiyon kinetiği yalancı-birinci dereceden aşağıdaki Eşitlik (2) ile ifade edilebilir (Keleş Güner 2021):

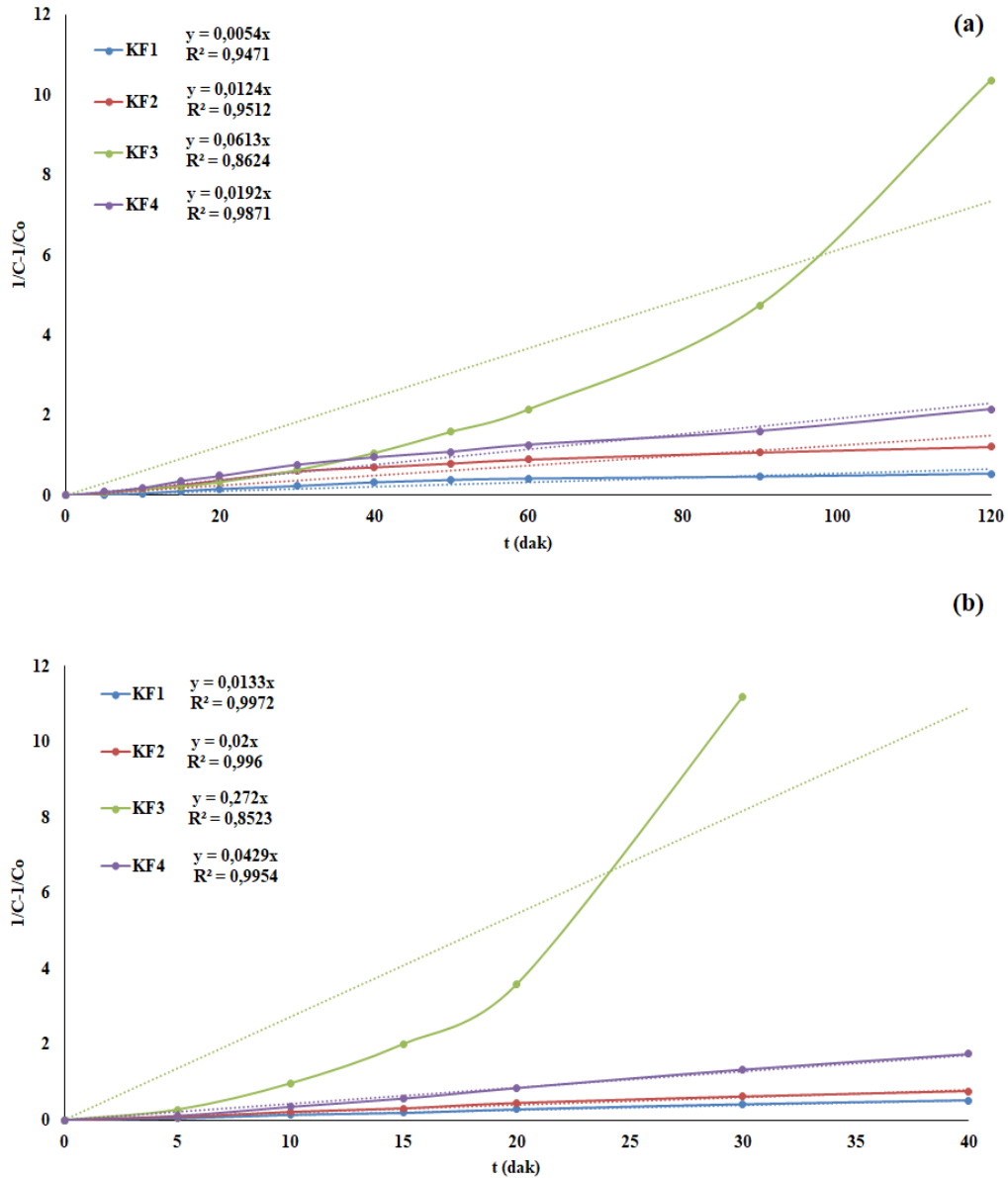
$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 t \quad (2)$$

Burada; C_0 , adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden hemen sonra (dark çalışmasından sonra) ve görünür bölge ışınları verilmeden önceki başlangıçta KV ve RhB'nin konsantrasyonu, C_t , t ışınlama zamanında KV ve RhB konsantrasyonu, k_1 yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1}) ve t ışınlama süresidir (dak). k_1 sabitleri, Şekil 6'da gösterildiği gibi zaman (t)'a karşı $-\ln (C_t/C_0)$ 'a grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanmıştır.

Reaksiyon kinetiği yalancı-ikinci dereceden aşağıdaki Eşitlik (3) ile ifade edilebilir (Gao ve ark., 2016)

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (3)$$

Burada; k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$) ikinci dereceden kinetik hız sabitidir. k_2 sabitleri, Şekil 7'de gösterildiği gibi zaman (t)'a karşı $-\ln (C_t/C_0)$ 'a grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanmıştır.



Şekil 7. (a) KV ve (b) RhB'nin fotobozunması için yalancı-ikinci dereceden kinetik

Ayrıca, CoFe_2O_4 'ün fotokatalitik reaksiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik reaksiyondan ziyade birinci dereceden bir kinetik reaksiyon olduğu doğrulandı.

KF1, KF2, KF3 ve KF4 olarak kodlanan CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının KV bozunmasına ait yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0.0264; 0.0146; 0.0847 ve 0.0109/dak'dır. RhB bozunmasına ait hız sabitleri ise sırasıyla 0.0038; 0.0067; 0.0205 ve 0.0094/dak olarak hesaplanmıştır. Şekilde olduğu gibi, her iki boyar madde içinde KF3 nanoparçacıkları için hesaplanan k sabiti diğer katalizörlerin fotobozunma için hesaplanan k sabitlerinden daha büyüktür. Yalancı birinci dereceden hız sabitleri, başlangıç fotokatalitik bozunma hızları ve korelasyon katsayıları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. İlgili fotokatalizörler kullanılarak KV ve RhB'nin fotobozunması için görünen yalancı birinci dereceden hız sabitleri (k), ilk fotobozunma oranları (r_0) ve korelasyon katsayıları (R^2)

CoFe ₂ O ₄	KV			RhB		
	k (1/dak)	r ₀ (µM/dak)	R ²	k (1/dak)	r ₀ (µM/dak)	R ²
KF1	0.0109	0.005	0.9833	0.0094	0.1551	0.909
KF2	0.0146	0.0261	0.9712	0.0067	0.1412	0.8456
KF3	0.0847	0.121	0.9925	0.0205	0.0732	0.9973
KF4	0.0264	0.0225	0.9867	0.0038	0.055	0.8598

KF1, KF2, KF3 ve KF4 olarak kodlanan CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının KV bozunmasına ait yalancı ikinci derece hız sabitleri sırasıyla 0.0054; 0.0124; 0.0613 ve 0.0192 L mg⁻¹ dak⁻¹'dir. RhB bozunmasına ait hız sabitleri ise sırasıyla 0.0133; 0.02; 0.0272 ve 0.0429 L mg⁻¹ dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yalancı ikinci dereceden hız sabitleri, başlangıç fotokatalitik bozunma hızları ve korelasyon katsayıları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. İlgili fotokatalizörler kullanılarak KV ve RhB'nin fotobozunması için görünen yalancı ikinci dereceden hız sabitleri (k) ve korelasyon katsayıları (R^2)

CoFe ₂ O ₄	KV		RhB	
	k ₂ (L mg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ²	k ₂ (L mg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ²
KF1	0.0054	0.9471	0.0133	0.9972
KF2	0.0124	0.9512	0.02	0.996
KF3	0.0613	0.8624	0.272	0.8523
KF4	0.0192	0.9871	0.0429	0.9954

Bu verilere göre CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının katalizörlüğünde KV ve RhB boyarmaddelerinin fotobozunmasının yalancı birinci dereceden kinetik izlediği görülmektedir. Bu durum, KF3 olan CoFe_2O_4 nanoparçacıkların en yüksek fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermektedir. Kobalt ferrit nanoparçacıklarının fotokatalitik performansını göstermek için çeşitli boyaların fotobozunmasına yönelik farklı CoFe_2O_4 fotokatalizörlerle karşılaştırmalı olarak, önceki çalışmalardan bazıları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. CoFe_2O_4 nanoparçacıkların çeşitli boyaların fotobozunmasına yönelik fotokatalitik performansının karşılaştırmalı açıklaması

Katalizör	Sentez Metodu	Boyar Madde	Işık Kaynağı	Fotobozunma Süresi	Fotobozunma Verimi, %	Referanslar
CoFe ₂ O ₄	Birlikte çöktürme	RhB KV	Güneş ışığı	90 dak	%36.78 %44.28	Revathi 2020a
CoFe ₂ O ₄	Birlikte çöktürme	RhB KV	Güneş ışığı	90 dak	%39 %49	Revathi 2020b
CoFe ₂ O ₄	Çözelti yakma tekniği	CR	Görünür bölge	90 dak	%65.14	Kirankumar 2018

Çizelge 3. CoFe₂O₄ nanoparçacıkların çeşitli boyaların fotobozunmasına yönelik fotokatalitik performansının karşılaştırmalı açıklaması (Devamı)

CoFe ₂ O ₄	Yaş kimyasal metot	AB1	UV	120 dak	%80	Parhizkar J. ve Habibi, M.H., 2019
		RR4		105 dak	%61	
CoFe ₂ O ₄	Mikrodalga destekli yaş kimyasal yöntem	RhB	Güneş ışığı	150 dak	%68	Sun ve ark., 2019
CoFe ₂ O ₄	Birlikte çöktürme	KV	Görünür	40 dak	%100	Bu çalışma
		RhB	bölge	120 dak	%91.2	

Çizelge 3'de görüldüğü gibi, çöktürücüsü NH₃ olarak kullanılan birlikte çöktürme metoduyla sentezlenen CoFe₂O₄ nanoparçacığı KV ve RhB 'nin fotobozunmasında iyi bir performansa sahiptir.

SONUÇ

Kobalt ferritler birlikte çöktürme ve sol-jel sentez yöntemleriyle başarılı şekilde sentezlenmiştir. XRD ve FTIR dataları kübik kobalt ferrit oluşumunu doğrulamaktadır. SEM görüntülerinde parçacık boyutu 25-50 nm aralığında değişmektedir. EDX analizi, Co, Fe ve O elementlerini içerdiğini ve element bileşiminde herhangi bir safsızlık fazı oluşmadığını kanıtlamaktadır. Numunelerin fotokatalitik aktiviteleri, görünür ışınlama altında RhB ve KV'nin fotobozunması ile değerlendirildi. Birlikte çöktürme yöntemiyle ve çöktürücü olarak amonyak kullanılarak sentezlenen CoFe₂O₄, diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha üstün fotokatalitik aktivite sergiledi. CoFe₂O₄, görünür bölge ışınması altında katalizör olarak kullanılarak KV ve RhB'nin fotobozunması için en uygun şartlar, 50 mg katalizör miktarı ile 5 mg/L başlangıç KV konsantrasyonu ve 10 mg/L başlangıç RhB konsantrasyonu olarak belirlendi. En uygun şartlar altında, amonyak çöktürücüsü ile sentezlenen KF3 kodlu CoFe₂O₄, fotokatalitik bozunma verimleri KV ve RhB için, 40 dakika ve 120 dakika sürelerden sonra sırasıyla %100 ve %91.2 olarak belirlendi. Boyaların fotobozunmasının yalancı birinci dereceden kinetik modeli takip ettiği bulundu. KF3 kodlu CoFe₂O₄, yalancı birinci dereceden kinetik hız sabitleri KV ve RhB için, 0.0847 ve 0.0205/dak olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada CoFe₂O₄ nanopartiküllerinin çeşitli boyar madde ve farklı kirleticilerin fotobozunmasında uygun bir katalizör olabileceği sonucuna varılmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

- Anhare D.D., Patade S.R., Kounsalye J.S., Jadhav, K.M., (2020). Effect of Zn doping on structural, magnetic and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized via. Co-precipitation method *Physica B: Physics of Condensed Matter* 583, 412051.
- Anusa, R., Ravichandran, C., Rajendran, T.V., Arularasu, M.V., Sıvakumar, E.K.T. (2019). Comparative Investigation of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) and Cadmium Ferrite (CdFe₂O₄) Nanoparticles for The Structural, Optical Properties and Antibacterial Activity, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 14(2), 367-374.
- Bahnemann, W., Muneer, M. and Haque, M.M., (2007). Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions, *Catalysis Today*, 124, 133-148.
- Balavijayalakshmi, J., Suriyanarayanan, N., Jayaprakash, R., (2012). Influence of copper on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles, *Materials Letters* 81, 52-54.

- Barani, M., Rahdar, A., Mukhtar, M., Razzaq, S., Qindeel, M., Olam, S. A. H., Paiva-Santos A.C., Ajalli, N., Sargazi S., Balakrishnan D., Gupta A.K., Pandey, S. (2022). Recent application of cobalt ferrite nanoparticles as a theranostic agent. *Materials Today Chemistry*, 26, 101131.
- Barapati, S., Mucherla R., Gade R., Somaiah, P.V. (2022). Photodegradation of Rhodamine B and Crystal Violet using Al-doped Co–Mn nanoferrites and dielectric study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33, 25139-25152.
- Çağlar, B., Güner, E. K., Keles, K., Özdokur, K. V., Cubuk, O., Coldur, F., Çağlar, S., Topçu C., Tabak, A. (2018). Fe₃O₄ nanoparticles decorated smectite nanocomposite: Characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities. *Solid State Sciences*, 83, 122-136.
- Çağlar, B., Guner, E. K., Özdokur, K. V., Özdemir, A. O., İçer, F., Çağlar, S., Doğan B., Beşer, B.M., Çırak Ç., Tabak, A., Ersoy, S. (2021a). Application of BiFeO₃ and Au/BiFeO₃ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113400.
- Çağlar, B., Guner, E. K., Ersoy, S., Çağlar, S., Özdemir, A. O., Özdokur, K. V., ... & Çırak, Ç. (2021b). Bi₂S₃ nanorods decorated on bentonite nanocomposite for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards degradation of organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 160964.
- Dehvari M., Babaei A.A., Esmaili S., (2023). Amplification of oxidative elimination of atrazine by Ultrasound/ Ultraviolet–assisted Sono/Photocatalyst using a spinel cobalt ferrite–anchored MWCNT as peroxy monosulfate activator, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 437, 114452.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S.K., Gupta, A.K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review, *Materials Advances*, 2, 4497-4531.
- Gao W., Ran C., Wang M., Li L., Su Z., Yao X., (2016). The role of reduction extent of graphene oxide in the photocatalytic performance of Ag/AgX (X = Cl, Br)/rGO composites and the pseudo-second-order kinetics reaction nature of the Ag/AgBr system, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 18219-18226.
- Hasan, I., Walia, S., Alharbi K.H., Khanjer, A.M., Alsalme, A., Khan, R.A. (2020) Multi-walled carbon nanotube coupled β-cyclodextrin/PANI hybrid photocatalyst for advance oxidative degradation of crystal violet, *Journal of Molecular Liquids* 317,114216-114226.
- Jabbar, R., Sabeeh, S.H., Hameed A.M. (2020). Structural, dielectric and magnetic properties of Mn²⁺ doped cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 494, 165726.
- Jain R., Kumar S., Meena S.K., (2022). Precipitating agent (NaOH and NH₄OH) dependent magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *AIP Advances* 12, 095109.
- Jeseentharani, V., George, M., Jeyaraj, B., Dayalan, A., Nagaraja, K.S. (2013). Synthesis of metal ferrite (MFe₂O₄, M=Co, Cu, Mg, Ni, Zn) nanoparticles as humidity sensor materials, *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(3), 358-370.
- Joseph, C.G., Taufiq-Yap, Y.H., Musta, B., Sarjadi, M.S., Elilarasi, L., (2021). Application of Plasmonic Metal Nanoparticles in TiO₂-SiO₂ Composite as an Efficient Solar-Activated Photocatalyst: A Review Paper, *Frontiers in Chemistry* 8, 568063.
- Karakaş, I.H., Karcioğlu Karakaş, Z. (2022). The effects of heat treatment temperatures on photocatalytic activity of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by microwave-assisted combustion method, *Coloration Technology*.

- Keleş Güner, E., İçer, F., Özdemir, A., Çağlar, B. (2021). Farklı ışık kaynakları altında kristal viyole boyar maddesinin kaolin-BiFeO₃ nanokompozit üzerinde fotobozunması. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(3), 815-827.
- Khanı A., Sohrabı M.R., Khosravı M., Davallo, M., (2013). Enhancing purification of an azo dye solution in nanosized zero-valent iron-ZnO photocatalyst system using subsequent semibatch packed-bed reactor, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 37, 91-99.
- Kızıldaş, H., Aydın, Ö. (2022). Removal of Orange G dye using peanut shells activated carbon: a green synthesis approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-21.
- Kirankumar, V. S., & Sumathi, S. (2018). Photocatalytic and antibacterial activity of bismuth and copper co-doped cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8738-8746.
- Kurian, M., Nair, D.S., (2016). Effect of preparation conditions on Nickel Zinc Ferrite nanoparticles: A comparison between sol-gel auto combustion and co-precipitation methods, *Journal of Saudi Chemical Society* 20, 517-522.
- Majid, F., Shahin, A., Ata, S., Bibi, I., Malik, A., Ali, A., Laref A., Iqbal M., Nazir, A. (2021). The effect of temperature on the structural, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrites synthesized via hydrothermal method. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 235(10), 1279-1296.
- Manikandan A., Vijaya J.J., Sundararajan M., Meganathan C., Kennedy L.J., Bououdina M., (2013). Optical and magnetic properties of Mg-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method, *Superlattices and Microstructures* 64, 118-131.
- Mmelesi, O. K., Masunga, N., Kuvarega, A., Nkambule, T. T., Mamba, B. B., Kefeni, K. K. (2021). Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123, 105523.
- Montahaei, R., Emamian, H. R. (2022). The impact of microwave-assisted sintering on fabrication of cobalt ferrite nanostructure foams for gas-sensing. *Ceramics International*.
- Moreno, M., Mazur, L. P., Weschenfelder, S. E., Regis, R. J., de Souza, R. A., Marinho, B. A., Silva A., de Souza S.M.A. Guelli U., de Souza, A. A. U. (2022). Water and wastewater treatment by micellar enhanced ultrafiltration—A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102574.
- Munir M.A., Naz M.Y., Shukrullah S., Ansar M.T., Abbas G., Makhlof M.M, (2022). Microwave plasma treatment of NiCuZn ferrite nanoparticles: a novel approach of improving opto-physical and magnetic properties. *Applied Physics A*, 128, 345.
- Naderi A., Firooz M.H., Gharibzadeh F., Giannakis S., Ahmadi M., Kalantary R.R., Kakavandi B., (2023). Anchoring ZnO on spinel cobalt ferrite for highly synergic sono-photo-catalytic, surfactant-assisted PAH degradation from soil washing solutions, *Journal of Environmental Management* 326, 116584.
- Nagajyothi, P.C., Veeranjanya Reddy, L., Devarayapalli, K.C., Prabhakar Vattikuti, S.V., Wee, Y.J., Shim, J. (2021). Environmentally Friendly Synthesis: Photocatalytic Dye Degradation and Bacteria Inactivation Using Ag/f-MWCNTs Composite, *Journal of Cluster Science* 32,711-718.
- Nguyen, V.Q., Mady, A.H., Mahadadalkar, M.A., Baynosa, M.L., Kumar, D.R., Rabie, A.M., Lee, J., Kim, W.K., Shim, J.J., (2022). Highly active Z-scheme heterojunction photocatalyst of anatase TiO₂ octahedra covered with C-MoS₂ nanosheets for efficient degradation of organic pollutants under solar light, *Journal of Colloid and Interface Science* 606, 337-352.

- Peng, Y., Tang, H., Yao, B., Gao, X., Yang, X., & Zhou, Y. (2021). Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128800.
- Phuruangrat A., Buapoon S., Bunluesak, T., Suebsom, P., Wannapop, S., Thongtem, T., Thongtem S., (2022). Hydrothermal preparation of Au-doped Bi₂WO₆ nanoplates for enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B, *Solid State Sciences* 128, 106881.
- Qamar, M.A., Javed, M., Shahid, S., Sher, M. (2022). Fabrication of g-C₃N₄/transition metal (Fe, Co, Ni, Mn and Cr)-doped ZnO ternary composites: Excellent visible light active photocatalysts for the degradation of organic pollutants from wastewater. *Materials Research Bulletin* 147, 111630.
- Qin, H., He, Y., Xu, P., Huang, D., Wang, Z., Wang, H., Wang Z., Zhao Y., Tian Q., Wang, C. (2021). Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102486.
- Ranga R., Kumar K., Kumar A., (2023). Morphology, structural and magnetic study of superparamagnetic Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}La_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.1) ferrite nanoparticles synthesized by chemical coprecipitation method, *Ceramics International* 49, 2956–2966.
- Rashid J., Saleem S., Awan S.U., Iqbal, A., Kumar R., Barakat M.A., Arshad, M. Zaheer, M., Rafique M., Awad, M., (2018). Stabilized fabrication of anatase-TiO₂/FeS₂ (pyrite) semiconductor composite nanocrystals for enhanced solar light-mediated photocatalytic degradation of methylene blue, *RSC Adv.*, 8, 11935.
- Rashid M., Hassan W., Aadil M., Somaily H.H., Mahdi N.M., Lataef R., Taki A.G., Srithilat K., Baamer D.F., Albukhari S.M., Salam M.A., Ilyas A., (2023). Solar-light-driven and magnetically recoverable doped nano-ferrite: An ideal photocatalyst for water purification applications, *Optical Materials* 135, 113192.
- Revathi, J., Abel, M. J., Archana, V., Sumithra, T., Thiruneelakandan, R., Prince J.J., (2020a). Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ and Ni-doped CoFe₂O₄ nanoparticles by chemical Coprecipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Physica B: Condensed Matter*, 587, 412136.
- Revathi, J., Abel, M. J., Pearline, C. L., Sumithra, T., Inbaraj, P.F.H. (2020b). Influence of Zn²⁺ in CoFe₂O₄ nanoparticles on its photocatalytic activity under solar light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*, 121, 108186.
- Parhizkar, J., & Habibi, M. H. (2019). Investigation and Comparison of Cobalt ferrite composite nanoparticles with individual Iron oxide and Cobalt oxide nanoparticles in azo dyes removal. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 4(1), 17-30.
- Sarmah S., Patra K.P., Maji P.K., Ravi S., Bora T., (2023). A comparative study on the structural, magnetic and dielectric properties of magnesium substituted cobalt ferrites, *Ceramics International* 49, 1444-1463.
- Shakila, M., Inayata, U., Arshadb, M.I., Nabia, G., Khalida, N.R., Tariqc, N.H., Shahd, A., Iqbal, M.Z. (2020). Influence of zinc and cadmium co-doping on optical and magnetic properties of cobalt ferrites, *Ceramics International* 46, 7767-7773.
- Sharma, G., Khosla, A., Kumar, A., Kaushal, N., Sharma, S., Naushad, M., Vo, D.V.N., Iqbal, J., Stadler, F.J. (2022). A comprehensive review on the removal of noxious pollutants using carrageenan based advanced adsorbents. *Chemosphere*, 289, 133100.

- Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., Nge H.Y., Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 12(1), 70-87.
- Sonu, K., Puttaiah, S.H., Raghavan, V.S., Gorthi, S.S., (2021). Photocatalytic degradation of MB by TiO₂: Studies on recycle and reuse of photocatalyst and treated water for seed germination, *Environmental Science and Pollution Research* 28,48742-48753.
- Soufi, A., Hajjaoui, H., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., Qourzal, S., Barka, N. (2021). Spinel ferrites nanoparticles: synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants—a review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100145.
- Sun M., Han X., Chen, S., (2019). Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing* 91, 367-376.
- Tran, C.V., La, D.D., Thi Hoai, P.N., Ninh, H.D., Thi Hong, P.N., Vu, T.H.T., Nadda, A.K., Nguyen, X.C., Nguyen, D.D., Ngo, H.H., (2021). New TiO₂-doped Cu–Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater *Journal of Hazardous Materials* 420, 126636.
- Udhaya P.A., Ahmad A., Meena M., Queen M.A.J., Aravind M., Velusamy P., Almutairi T.M., Mohammed A.A.A., Ali S., (2023). Copper Ferrite nanoparticles synthesised using a novel green synthesis route: Structural development and photocatalytic activity, *Journal of Molecular Structure* 1277, 134807.
- Vinoshia, P. A., Manikandan, A., Preetha, A. C., Dinesh, A., Slimani, Y., Almessiere, M. A., Baykal A., Xavier B., Nirmala, G. (2021). Review on recent advances of synthesis, magnetic properties, and water treatment applications of cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34(4), 995-1018.
- Vural, S., Alphan, A., Köytepe, S., Seçkin, T., (2018). PVP-Aşılanmış NiFe₂O₄ Nano Parçacıklarının Yüzey Polimerizasyonu Tekniği ile Sentezi, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6, 2, 188-197.
- Wei, F., Liao, D., Lin, Y., Hu, C., Ju, J., Chen, Y., & Feng, D. (2021). Electrochemical degradation of reverse osmosis concentrate (ROC) using the electrodeposited Ti/TiO₂-NTs/PbO₂ electrode. *Separation and Purification Technology*, 258, 118056.
- Yahya, M. D., Obayomi, K. S., Abdulkadir, M. B., Iyaka, Y. A., & Olugbenga, A. G. (2020). Characterization of cobalt ferrite-supported activated carbon for removal of chromium and lead ions from tannery wastewater via adsorption equilibrium. *Water Science and Engineering*, 13(3), 202-213.
- Yao, L., Yang, H., Chen, Z., Qiu, M., Hu, B., Wang, X. (2021). Bismuth oxychloride-based materials for the removal of organic pollutants in wastewater. *Chemosphere*, 273, 128576.
- Yoon J.W., Baek M.H., Hong J.S., Lee C.Y., Suh J.K., (2012). Photocatalytic degradation of azo dye using TiO₂ supported on spherical activated carbon, *Korean Journal of Chemical Engineering* 29 (12), 1722-1729.
- Zhan, Y., Guan, X., Ren, E., Lin, S., Lan, J. (2019). Fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 functional polyacrylonitrile nanofibrous mats for dye removal. *Journal of Polymer Research* 26,1-11.