

## Farklı ışık kaynakları altında kristal viyole boyar maddesinin kaolin-BiFeO<sub>3</sub> nanokompozit üzerinde fotobozunması

*Photodegradation of crystal violet dyestuff on kaolinite-BiFeO<sub>3</sub> nanocomposite under different light irradiations*

Eda KELEŞ GÜNER<sup>1,a</sup>, Fatih İÇER<sup>2,b</sup>, Agah Oktay ÖZDEMİR<sup>3,c</sup>, Bülent ÇAĞLAR<sup>2,d</sup>

<sup>1</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Üzümlü Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, 24150, Erzincan

<sup>2</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 24150, Erzincan

<sup>3</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Tasarım Bölümü, 24150, Erzincan

• Geliş tarihi / Received: 09.02.2021

• Düzeltiletilerek geliş tarihi / Received in revised form: 03.05.2021

• Kabul tarihi / Accepted: 15.05.2021

### Öz

Kaolin yüzeyine perovskit yapılı BiFeO<sub>3</sub> (BFO) nanoparçacıklarının yerleştirilmesiyle kaolin-BiFeO<sub>3</sub> (KBFO) nanokompoziti hazırlandı. Saf kaolin (K), saf BFO ve hazırlanan KBFO nanokompozitin fotokatalitik aktiviteleri UVA ve görünür bölge ışınları altında katyonik bir boyar madde olan kristal viyole (KV)'nin fotokatalitik bozunması incelenerek değerlendirildi. KBFO nanokompozitinin diğer katalizörlere nispeten daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilediği ve fotobozunmanın yalancı birinci dereceden kinetik izlediği belirlendi. Ayrıca pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve katalizör miktarı gibi deneysel parametrelerin fotokataliz reaksiyonuna etkileri incelenerek en uygun değerleri tespit edildi. pH 9'da 10mgL<sup>-1</sup> başlangıç boya konsantrasyonunda ve 100 mg katalizör varlığında KV'nin KBFO katalizörü üzerindeki fotokatalitik bozunma verimleri UVA ve GB ışınları altında sırasıyla %84 ve %89 olarak belirlendi. KV'nin KBFO nanokompozit üzerindeki fotokatalitik bozunmasından sorumlu olan reaktif türlerinin katkısını belirlemek için radikal süpürücü deneyler yapıldı ve olası mekanizma önerildi. Yapılan radikal süpürücü deneylerine göre hidroksil radikallerinin KV'nin fotokatalitik bozunmasında başlıca role sahip olduğu tespit edildi.

**Anahtar kelimeler:** BiFeO<sub>3</sub>, Fotokataliz, Kaolin, Kinetik, Kristal viyole

### Abstract

Kaolinite-BiFeO<sub>3</sub> (KBFO) nanocomposite was prepared by decorating of perovskite structured BiFeO<sub>3</sub> (BFO) nanoparticles on kaolinite surface. Photocatalytic activities of pure kaolin (K), bare BFO and obtained KBFO nanocomposite were evaluated by examining the photocatalytic degradation of cationic crystal violet dyestuff (CV) under UVA and visible light irradiations (GB). KBFO nanocomposite exhibited higher photocatalytic activity than other catalysts and it was determined that photodegradation followed pseudo first order kinetic. In addition, the optimal values were determined by investigating the effects of experimental parameters such as pH, initial dye concentration and catalyst amount values over photocatalysis. The photocatalytic degradation efficiencies of KV on KBFO at pH 9, presence of 10mgL<sup>-1</sup> initial dye concentration and 100mg catalyst under UVA and GB light regions were determined as 84% and 89%, respectively. To determine the contribution of the reactive species responsible for the photocatalytic degradation of KV on the KBFO nanocomposite, radical scavenging experiments were performed and a possible mechanism was proposed. According to radical scavenging experiments, hydroxyl radicals have a major role in the photocatalytic degradation of CV.

**Keywords:** BiFeO<sub>3</sub>, Photocatalysis, Kaolinite, Kinetic, Crystal violet

<sup>a</sup> Eda KELEŞ GÜNER; eda.guner@erzincan.edu.tr; Tel: (0446) 441 34 61; orcid.org/0000-0002-4421-1315

<sup>b</sup> orcid.org/0000-0003-1696-3197

<sup>c</sup> orcid.org/0000-0003-4488-746X

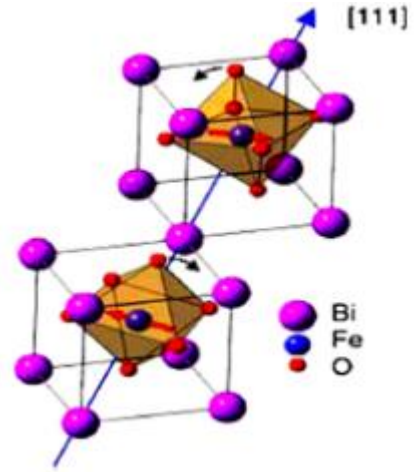
<sup>d</sup> orcid.org/0000-0002-6087-3685

## 1. Giriş

Dünya üzerindeki yaşamın devamı temiz su kaynaklarına bağlıdır. Halbuki, 21. yüzyılda artan nüfus, sanayileşme ve küresel ısınma sebebiyle temiz su kaynakları giderek azalmaktadır. Özellikle tekstil, kozmetik, plastik, ilaç, boya gibi endüstrinin birçok dalında kullanılan boya ve diğer atık maddeler su kaynaklarını kirleterek çevreyi tehdit etmektedir (Wang vd., 2015; Basavarajappa vd., 2018; Çağlar vd., 2018; Du vd., 2020; Kızıldaş ve Tekin, 2020). Hayli toksik oldukları bilinen bu kirleticilerin sulardan giderimi için çöktürme, adsorpsiyon, ozonlama, kimyasal oksidasyon, ters ozmoz, membran filtrasyonu gibi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu yöntemlerin yüksek maliyet, zararlı yan ürünlerin oluşması, seçici olmamaları ve yüksek enerji gereksinimi gibi dezavantajlarından ötürü daha ileri oksidasyon prosesleri tercih edilmektedir (Thiam vd., 2015; Ortiz vd., 2016; Huang vd., 2017; Gopi vd., 2017). Bu ileri proseslerden biri olan fotokataliz yöntemi daha hesaplı, verimi yüksek, daha pratik ve uygulaması kolay olduğundan ötürü oldukça cazip hale gelmiştir (Mohanty vd., 2020; Kızıldaş vd., 2020; Zou vd., 2017). Fotokataliz; uygun enerjili ışık kaynağı ve oksijen veya hava gibi bir yükseltgen madde varlığında yarı iletken özelliğe sahip fotokatalizör katılarından faydalanarak zararlı atıkların parçalanıp giderilmesi işlemine dayanmaktadır. Bu süreçte, daha çok  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CdS$  ve  $ZnS$  gibi yarı iletkenler ve metal oksitler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır (Bozkurt Çırak vd., 2019; Gusain vd., 2019; Priya vd., 2020). Ancak bu verilen fotokatalizörler genelde UV ışınması altında etkinlik gösterir ve bant genişliğinin yüksek olmasından dolayı görünür bölge veya güneş ışınları altında yeterince aktif değildir. Bu sebeple, bant genişliğini azaltmak ve görünür ışık altında etkinliğini artırmak amacıyla çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bunlar arasında, farklı metal veya metal olmayan katkıları ilave etme, yüzey modifikasyonu, başka bir yarıiletken ile kompozit oluşturma, karbon esaslı malzemeler ile modifiye etme ve platform kullanma gibi teknikler tercih edilmektedir (Karlsson vd., 2008; Abazari vd., 2016; Chang vd., 2016).

Son zamanlarda, bizmut temelli karışık oksitler görünür bölge ve güneş ışığına duyarlı fotokatalizörler elde etmek için yeni potansiyel adaylar olarak büyük ilgi uyandırmıştır (Moniruddin vd., 2018; Haruna vd., 2020). Genel yapısı  $ABO_3$  şeklinde olan (A ve B: katyonlar) kristallere perovskit oksitler denir. Bu yapıda A

katyonu bizmut ve B iyonu demir (Fe) olan kristal bizmut ferrit kristalidir. Bu nedenle terminolojik olarak perovskit ferrit yerine bizmut ferrit ( $BiFeO_3$ ) olarak adlandırılır. Perovskit kristalleri A ve B katyonlarının özelliklerine göre veya farklı katkılarla ferromanyetik, ferroelektrik ve multiferroik olabilirler. İdeal kübik yapıdaki bir perovskit kristal çok önemli manyetik ve manyetoelektrik özellikleri olan bir malzeme değildir. Ancak kristal simetrisi bozulmuş perovskit malzemelerin önemli manyetik ve elektriksel özellikleri vardır (Volnistem vd., 2020). BFO ayrıca, uygun bant genişliği ( $\sim 2.2$  eV) ve mükemmel kimyasal kararlılığı sebebiyle organik kirleticilerin bozulması ve suyun ayrışması için kullanılan görünür ışığa duyarlı önemli bir yarı iletken fotokatalizördür. Bizmut ferritin kristal yapısı Şekil 1'de verilmiştir (Safi ve Shokrollahi, 2012).

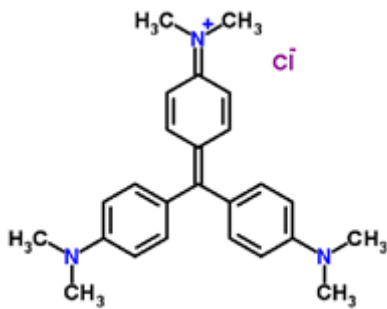


Şekil 1. BFO kristal yapısı

Bununla birlikte saf bizmut ferritte, uyarılma sonucu oluşan elektron/boşluk çiftleri birbirleriyle yeniden etkileşerek (rekombinasyon) ileri reaktif türlerin oluşumunu engellerler ve fotokatalitik performansı azaltırlar. BFO'daki bu rekombinasyonu azaltmak ve fotokatalitik performansı arttırmak için özellikle kil, grafen ve karbon nanotüp gibi platformlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu platformlar ayrıca uygun bir yüzey sağlayarak dekore olan BFO nanopartiküllerinin bu yüzeyde daha iyi dağılarak nanopartiküllerin boyutunun, gözenek genişliğinin ve agregasyonunun azalmasına sebep olurlar ve böylece BFO nanopartiküllerin fotokatalitik performansının artmasını sağlarlar. Buna ilaveten kullanılan platformlar katalitik aktif merkezlere sahip olmalarından ötürü boya moleküllerinin adsorpsiyonunu ve oluşan radikallerin tutunan bu boyalara ulaşmasını kolaylaştırarak fotokatalitik prosese ilave katkıda bulunurlar (Çağlar vd., 2018).

Kil temelli malzemeler, geleneksel seramiklerden modern fonksiyonel nanokompozitlere kadar geniş bir uygulama alanlarına sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. Tabakalı yapıya, büyük yüzey alanına ve bazı spesifik özelliklerine bağlı olarak kil temelli ileri malzemeler katalizörler desteklerinde ve/veya katalizör olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Killer sulu alüminyum silikatlar olup, çevre dostu, doğada bol miktarda bulunan, kolay ulaşılabilir, kimyasal kararlılığa sahip, düşük maliyetli ve mekanik dayanımı yüksek malzemelerdir. Kil minerallerinin önemli bir alt grubu olan ve bir tetrahedral tabaka üzerine bir oktahedral tabakanın yerleşmesiyle meydana gelen kaolin; adsorpsiyon yeteneği, tabakalı silikat yapısı ve yüksek termal kararlılığından ötürü titanyum dioksit, karbon nitrür, çinko oksit, demir oksitler, bakır ferrit, bakır çinko oksit ve grafen oksit gibi nanoyapıların yerleştirilmesiyle yeni nanokompozit fotokatalizörlerin hazırlanmasında platform olarak kullanılmıştır (Guo vd., 2014; Dong vd., 2019; Li vd., 2018; Fei vd., 2020; Keleş Güner ve Çağlar, 2020). Ancak, literatürde, BFO nanoparçacıklarının kaolin yüzeyine yerleştirilmesiyle hazırlanan nanokompozitin KV'nin fotobozunmasında katalizör olarak kullanıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sebeple, bu çalışmada BFO nanoparçacıklarının tabakalı yapıya sahip kaolin yüzeyine yerleştirilmesiyle; BFO nanoparçacıklarının agregasyonunun azalması, kaolinin adsorbe özelliğiyle tutunan boya moleküllerinin artması ve neticesinde fotokatalitik performansının artırılması amaçlanmıştır.

Kristal viyole (KV), tekstil endüstrisinde, boyamada, veterinerlikte ve tıpta önemli ölçüde kullanılan ve bu sebeple çevre kirliliğine sebep olan toksik bir boyadır. Şekil 2'de molekül yapısı verilen KV, suda kolaylıkla çözünebilen aromatik yapılu katyonik (bazik) bir boyadır.



Şekil 2. KV Molekül Yapısı

BFO nanoparçacıklarının fotokatalitik performansını artırmak için, bu çalışmada kaolin

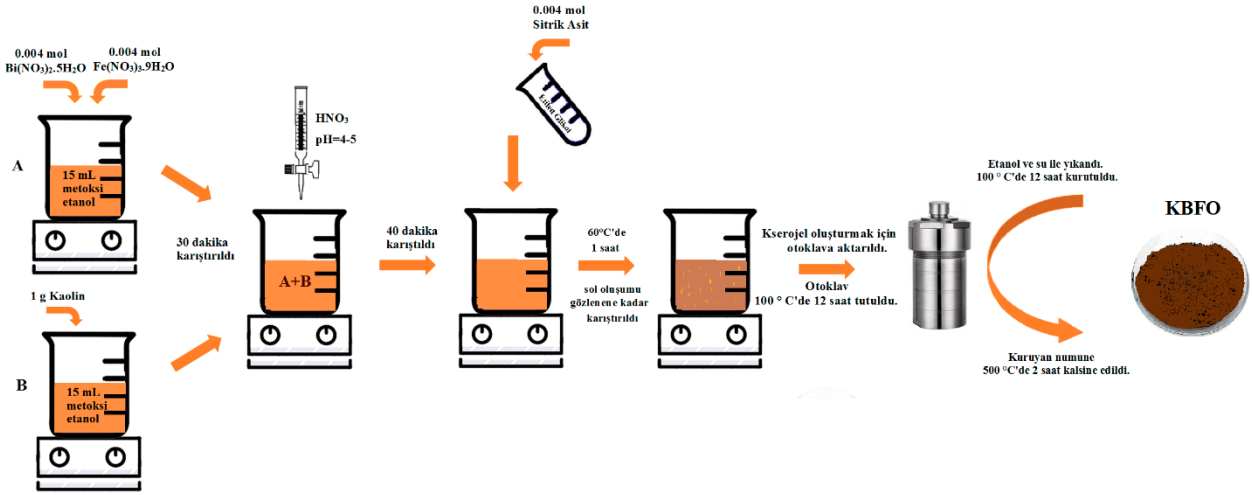
yüzeyine BFO nanoparçacıklarının yerleştirilmesiyle KBFO nanokompoziti hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitin, saf kaolinin ve saf BFO nanokompozitlerin heterojen fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırmalı olarak, sulu çözeltiden kristal viyole (KV) boya maddesinin UVA ve GB ışınları altında foto-parçalanması takip edilerek araştırılmıştır. pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve katalizör miktarı gibi faktörlerin bu fotokataliz deneyi üzerine etkileri araştırılmıştır ve reaksiyon kinetiği de değerlendirilmiştir. Ayrıca, 2-propanol, L-askorbik asit, sodyum EDTA tuzu ve AgNO<sub>3</sub> gibi radikal süpürücüler kullanılarak fotokatalitik bozunmada rol alan reaktif türlerin katkısı belirlenerek, olası mekanizma önerilmiştir.

## 2. Materyal ve metot

### 2.1. BFO nanopartiküllerin ve KBFO nanokompozitin sentezlenmesi

Kaolin, bizmut (III) nitrat pentahidrat (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O), demir nitrat nonahidrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), sitrik asit monohidrat (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O), 2-metoksietanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), etilen glikol (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), amonyak çözeltisi (NH<sub>3</sub>) (ağırlıkça % 32) ve kristal viyole (C<sub>25</sub>N<sub>3</sub>H<sub>30</sub>Cl) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Deneysel çalışmalar boyunca, deiyonize su kullanılmıştır.

KBFO nanokompozit, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir (Gao vd., 2007). A çözeltisi: 15 mL 2-metoksietanol içerisinde eş molar (0.004 mol) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O ve Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O çözünerek hazırlandı. B süspansiyonu: aynı miktardaki 2-metoksietanol'de 1g kaolinin manyetik karıştırıcıda dağıtılmasıyla hazırlandı. 30 dakika sonra A çözeltisine, B süspansiyonu sürekli karıştırma altında damla damla ilave edildi. 40 dakika boyunca karıştırma işlemi devam ederken HNO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilerek pH 4-5'e ayarlandı. Daha sonra bu karışıma 0.004 mol sitrik asit ve 5 mL etilen glikol ilave edildi. 60 °C'de sol oluşumu gözlenene kadar yaklaşık 1 saat karıştırılmaya devam edildi. Sol oluşumunun ardından, numune teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve xerojel oluşturmak için 100 °C'de 12 saat tutuldu. Ardından, elde edilen numune 100 °C'de 1 gün boyunca kurutuldu. Daha sonra numune 500 °C'de 2 saat kalsine edilerek KBFO nanokompozit elde edildi. Saf BFO nanopartikülleri, kaolin süspansiyonu eklenmeden yukarıdaki prosedür gibi hazırlandı. Deney prosedür akış diyagramı Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. KBFO'nun sentez diyagramı

## 2.2. Karakterizasyon

Numunelerin SEM/EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak yapılmıştır.

## 2.3. Fotokataliz çalışmaları

Sentezlenen KBFO nanokompozit katalizörün fotokatalitik aktivitesi, KV boya maddesinin fotobozunması incelenerek değerlendirildi. Fotokatalitik aktivite testleri fotoreaktör cihazında (Luzchem, LZC-4X) hem UVA lambası altında hem de LED lambalar ile görünür bölge ışınları altında gerçekleştirildi. Bütün ölçümler, katalizörlerin iyi dağılması için sabit hızda karıştırma altında ve oda sıcaklığında yapıldı.

KV'nin fotobozunması üzerine katalizör miktarı (20 ile 200 mg L<sup>-1</sup> arasında), başlangıç boya konsantrasyonu (5 mgL<sup>-1</sup> ile 20 mgL<sup>-1</sup> arasında) ve başlangıç çözelti pH'sı (3 ile 9.0 arasında) gibi önemli parametreler UVA ve görünür bölge ışınları altında incelendi ve en uygun parametreler belirlendi. Başlangıç çözelti pH'sı NaOH (0.1 M) ve/veya HCl (0.1 M) ile ayarlandı. Daha sonra, KV'nin fotobozunması ayrı ayrı saf kaolin (K), saf bizmutferit (BFO) ve kaolin-bizmutferit nanokompozit (KBFO) katalizörleri varlığında zamanın fonksiyonu olarak incelendi. Fotokatalitik reaksiyon çözeltileri, katalizör yüzeyi üzerinde KV moleküllerinin adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini

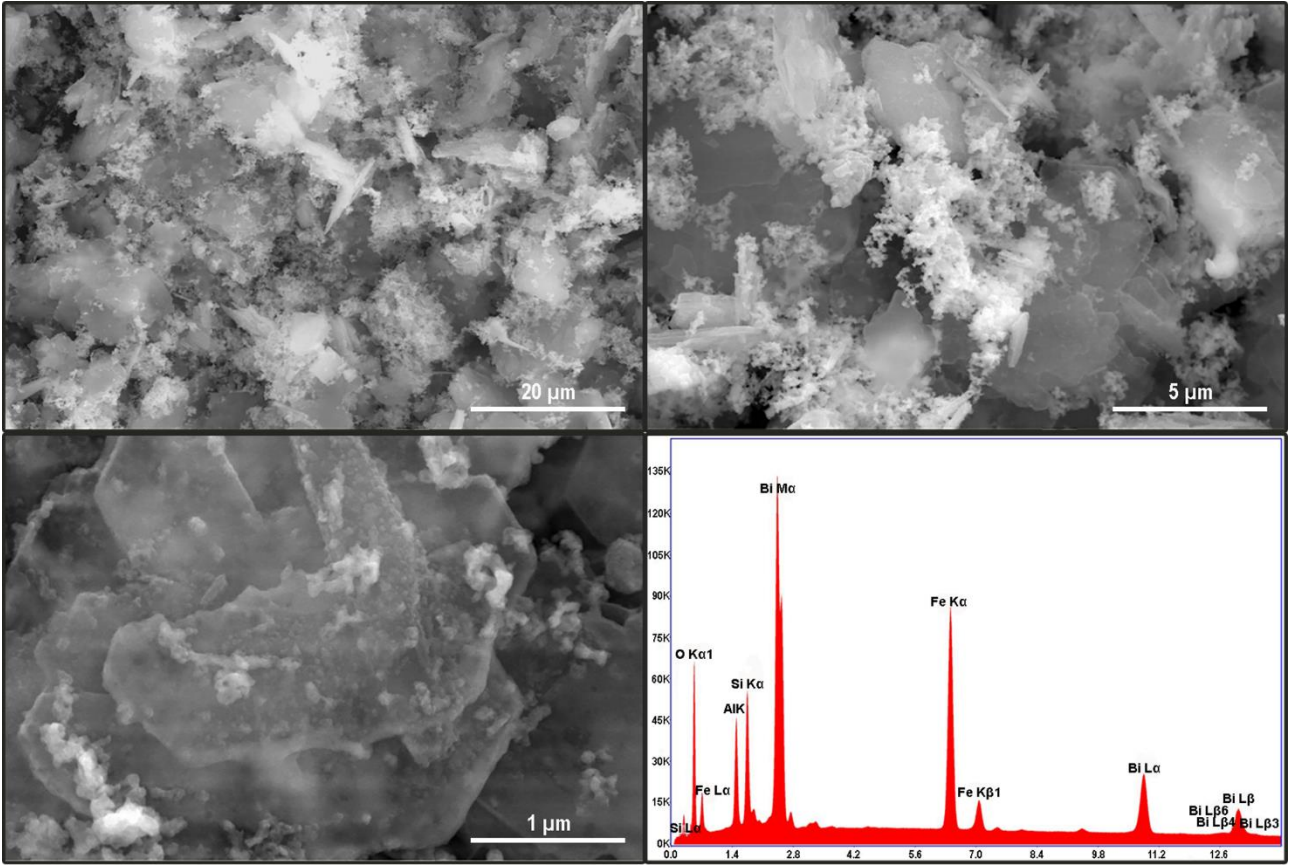
sağlamak için 60 dakika boyunca karanlıkta karıştırıldı. Başlangıç boya konsantrasyonu (C<sub>0</sub>) adsorpsiyon /desorpsiyon dengesi tamamlandıktan sonra çözeltilerden 2 mL alınıp maksimum dalga boyundaki (590nm) absorpsiyon ölçülerek belirlendi. Daha sonra KV'nin fotobozunmasını incelemek için belirlenen zaman aralıklarında çözeltilerden 1 mL'lik kısımlar alınarak UV-görünür spektrofotometresinde maksimum dalga boyunda (590nm) absorpsiyonları ölçüldü ve Lambert-Beer eşitliğiyle konsantrasyonları belirlendi (C<sub>t</sub>). KV'nin fotobozunması, eşitlik (1)'e göre değerlendirildi ve tüm fotobozunma çalışmaları aynı koşullar altında üç kez tekrarlandı. Elde edilen sonuçların ortalaması grafiğe geçirildi ve tüm çalışmalar için bağıl standart sapma değerleri %2.3 ile 5.4 aralığında hesaplandı.

$$\text{Bozunma (\%)} = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

burada C<sub>0</sub> ve C<sub>t</sub>, sırasıyla başlangıç ve t anında KV'nin konsantrasyonlarıdır.

## 3. Bulgular ve tartışma

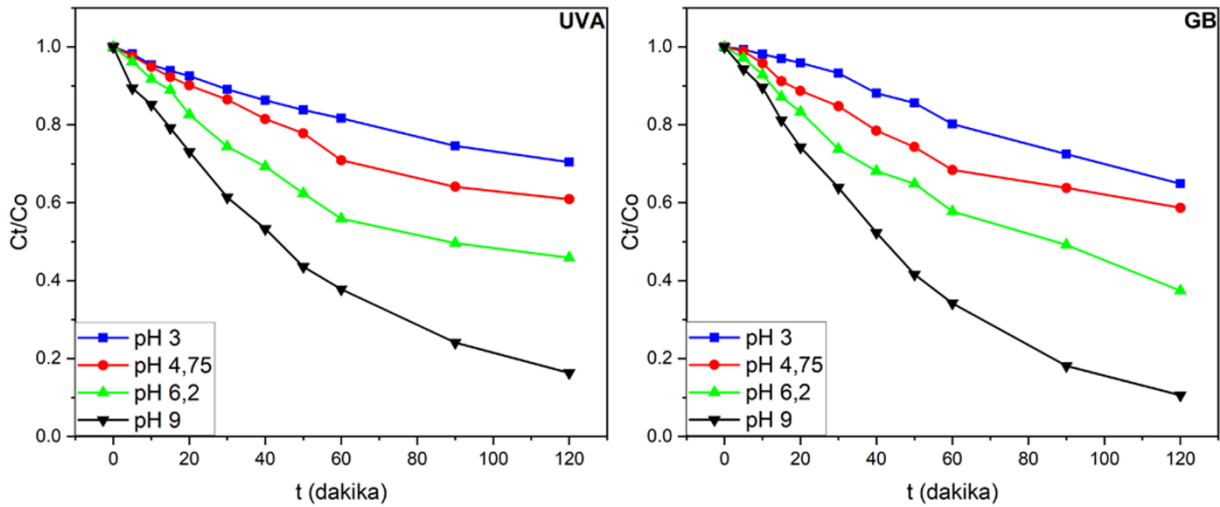
KBFO nanokompozitinin SEM-EDX görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. BFO nanoparçacıklarının kaolin yüzeyine dağılarak yerleştiği görülmektedir. Numunenin EDX analizinde Al, Si, Bi, O ve Fe elementlerinin olduğu tespit edilmiştir. Al, Si ve O elementleri kaolinin kili için karakteristik iken Bi, Fe ve O elementleri de BFO nanoparçacıklarının varlığını ispatlamaktadır.



Şekil 4. KBFO numunesinin SEM/EDX görüntüleri

Fotokataliz tepkimelerde boyar madde çözeltisinin başlangıç pH'sının önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Çözeltinin başlangıç pH'sı gerek boyar maddenin formunu ve yükünü değiştirerek gerekse katalizörün yüzey yükünü değiştirerek fotokataliz performansına etki etmektedir. pH=0.8 üzerindeki pH değerlerinde katyonik yapıya sahip olan KV boyar maddesi, 9.5'in üzerindeki pH larda

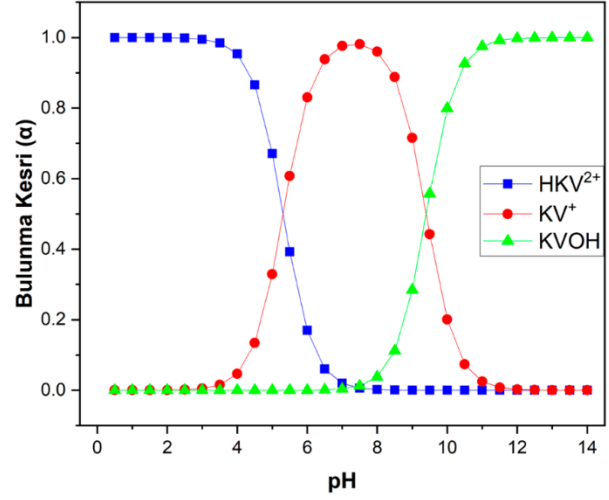
(pH > 9.5) çözelti renksiz forma dönüşmüştür. Bu durumda maksimum dalga boyundaki absorbands pikinin kaybolmasına sebep olur (Devi vd., 2017). Bu yüzden deneylerimiz pH 9'a kadar çalışılmıştır. En uygun pH değerini belirlemek için, 10 mgL<sup>-1</sup> (100 mL) KV boyasının 100 mg KBFO katalizörü üzerindeki fotobozunması çözeltinin ilk pH'sı 3 ile 9 aralığında incelenerek belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. KV'nin fotobozunması üzerine pH'nın etkisi (Katalizör miktarı: 100mgL<sup>-1</sup>, başlangıç boya konsantrasyonu:10 mgL<sup>-1</sup>)

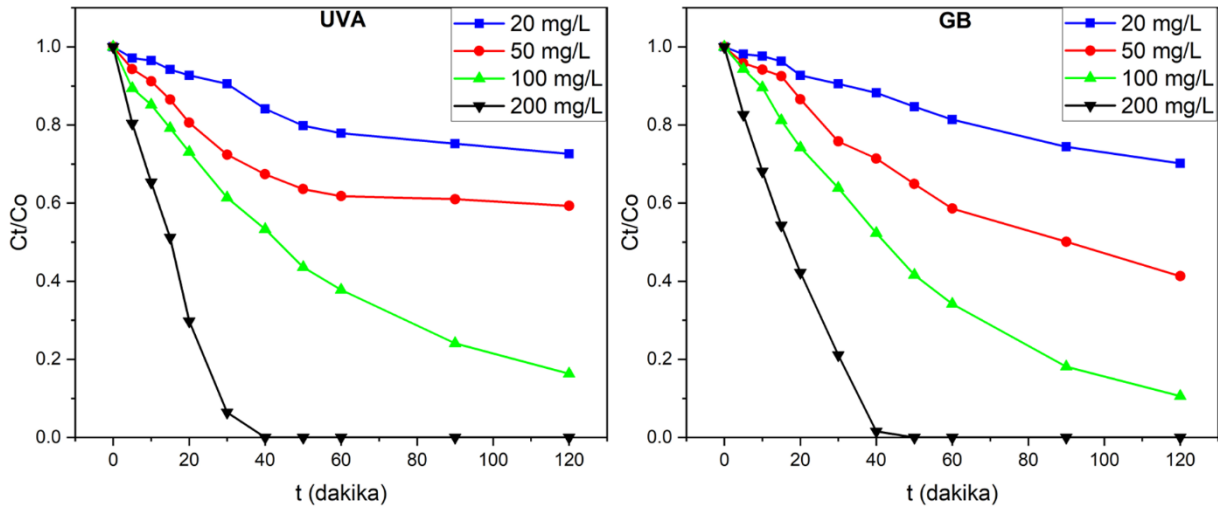
Şekil 5'te görüldüğü gibi UVA ışınması altında pH 3, 4.75, 6 ve 9'da KV'nin fotobozunmaları (120 dakika sonunda) sırasıyla %29.6, 39.1, 54.1 ve 83.7 olurken; görünür bölge ışığı altında sırasıyla % 35.1, 41.3, 62.6 ve 89.4 olarak belirlenmiştir (120 dk üzeri sürelerde fotobozunma oranı değişmediğinden grafikler 120 dk'ya kadar çizilmiştir). Görüldüğü üzere, bütün pH'larda görünür ışık altında KV'nin fotobozunmaları UVA ışınması altındaki bozunmalarına yakın olmakla beraber nispeten daha yüksektir. Bu durum elde edilen yeni nanokompozitin fotokatalitik performansının hem görünür ışık hem de UVA ışınması altında hayli etkili olduğunu göstermektedir. Her iki ışık kaynağı altında boyar maddenin pH 9'daki fotobozunması diğer pH'larda ki bozunmalarına göre daha fazla olmuştur. Bu durumun muhtemel iki sebebi vardır. Bunlardan birincisi, KV boyasının sulu çözeltilerde pH'ya bağlı olarak farklı türlerinin bulunmasıdır. Şekil 6'da KV molekülünün tür kesirlerinin pH'ya bağlı değişimi gösterilmiştir. Asidik çözelti ortamında KV yapısındaki azot atomları üzerinden protonlanarak  $HKV^{2+}$  türünü oluşturmaktadır. Çözelti pH'sı 5.3 ile 10.5 olduğu durumda  $KV^+$  formu baskındır. Daha bazik çözeltilerde renksiz  $KVOH$  formu baskın olarak bulunmaktadır. Bu durum, pH 9.0'da KV boyasının hala katyonik yapıda olduğunu göstermektedir. Diğer bir sebebi ise, çözeltinin pH'sı arttıkça, kaolin yüzeyindeki negatif yüklü merkezlerin sayısı artarken pozitif yüklü merkezlerin sayısı azalmasıdır. Böylece, negatif yüklü kaolin üzerine adsorbe olan katyonik KV moleküllerinin miktarı artmaktadır (Doğan vd., 2009). Düşük pH'larda ise ortamda yüksek miktarda bulunan hidronyum iyonları katyonik yapıdaki boyar madde ile yarışmaya girmektedir.

Hidronyum iyonun yüksek mobilitesi göz önüne alındığında pH arttıkça, katalizör yüzeyine bağlanan boyar madde miktarının artacağı açıktır. Dolayısıyla, fotokatalizde oluşan reaktif türler katalizör yüzeyine tutunmuş boyar maddelere daha kolayca ulaşarak onların parçalanmasını hızlandırmaktadır. Yukarıda açıklanan sebepler, artan pH ile fotokataliz veriminin artışı açıklamaktadır. Elde edilen verilere göre en uygun pH değeri 9 olarak belirlenmiş ve sonraki tüm deneylerde bu pH değeri kullanılmıştır.



Şekil 6. KV'nin tür kesirlerinin pH'ya bağlı değişimi

En uygun katalizör miktarını belirlemek için KV'nin fotobozunması KBFO nanokompozit miktarı 20, 50, 100 ve 200 mg olmak üzere dört farklı miktarda alınarak (pH 9, başlangıç boya konsantrasyonu  $10 \text{ mgL}^{-1}$  ve oda sıcaklığı şartlarında) çalışılmıştır (Şekil 7).

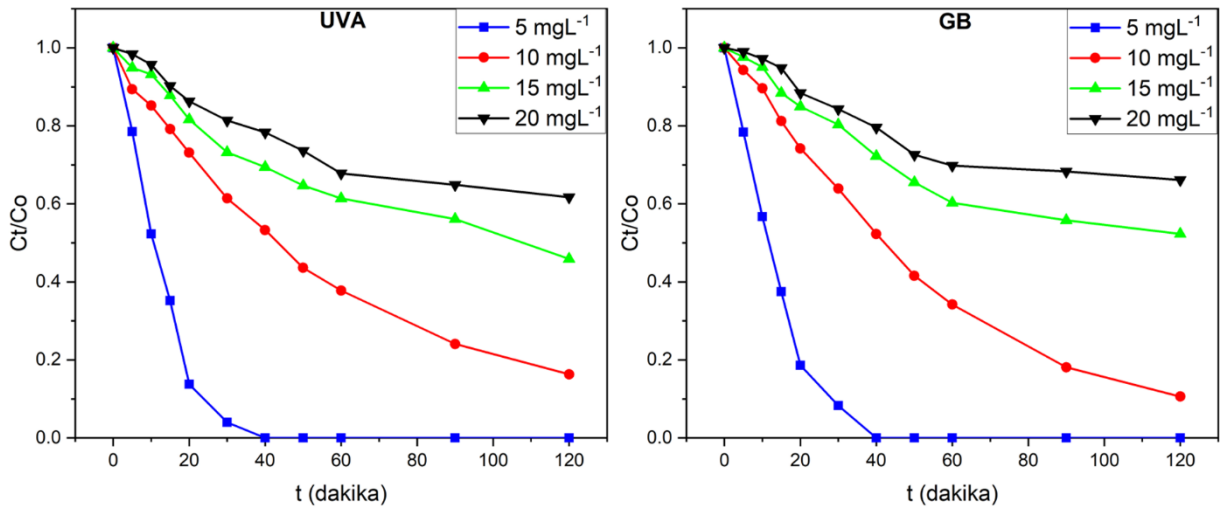


Şekil 7. KV'nin fotobozunması üzerine katalizör miktarının etkisi (pH:9, başlangıç boya konsantrasyonu:  $10 \text{ mgL}^{-1}$ )

Şekil 7'de, UVA ışması altında KV'nin KBFO nanokompozit üzerindeki bozunma oranının, katalizör miktarının 20'den 200 mg'ye artırılmasıyla %27.4'den %100'e yükseldiği; görünür bölge ışınlaması altında ise % 29.8'den %100'e yükseldiği görülebilir. Bu durum artan katalizör miktarı ile katalizördeki aktif merkezlerin sayısının artmasıyla daha çok miktarda KV boyar maddesinin yüzeye tutunmasına imkân sağlamasıyla ilişkilidir. Her iki ışık kaynağı içinde 200 mg katalizör miktarı varlığında KV'nin yaklaşık 40 dakikada tamamen bozunduğu görülmektedir. Ancak kinetik çalışmalarını daha detaylı çalışmak için katalizör miktarı 100 mg olarak seçilmiştir.

Başlangıç boya konsantrasyonunun KV'nin foto bozunma üzerindeki etkisini belirlemek için, UVA ve görünür ışmaları altında KBFO nanokompozit üzerinde pH 9'da, 100 mg katalizör varlığında, 5 mgL<sup>-1</sup> ile 20 mgL<sup>-1</sup> arasında farklı başlangıç boya konsantrasyonların varlığında bir dizi bozunma

deneyi gerçekleştirildi. 5 mgL<sup>-1</sup>'den 20 mgL<sup>-1</sup>'e artan başlangıç boya konsantrasyonunun, boya molekülleri tarafından katalizör yüzeyinde daha fazla fotokatalitik aktif merkezlere girmesi sebebiyle KV'nin fotobozunma verimlerinin kademeli olarak azaldığı belirlenmiştir. Buna ilaveten fotokatalitik çalışmalarda artan boya konsantrasyonuyla boya çözeltisinin şeffaflığının azalması ışmaların katalizör yüzeyine nüfusunu azalttığı bilinen bir durumdur (Nandi vd., 2008; Khani vd., 2013). Artan KV molekülleri daha fazla ışmayı soğurarak, daha az fotonun fotokatalizör yüzeyine ulaşmasına ve dolayısıyla daha düşük bir fotobozunma verimine sebep olur. UVA ve görünür ışmaları altında KV'nin başlangıç konsantrasyonu 5.0 mgL<sup>-1</sup> olduğunda, her iki katalizör için bozunma verimleri 40 dakikada %100'e ulaşmıştır (Şekil 8). Ancak kinetik verilerini daha iyi detaylı incelemek için en uygun başlangıç boya konsantrasyonu olarak 10 mgL<sup>-1</sup> belirlenmiştir.

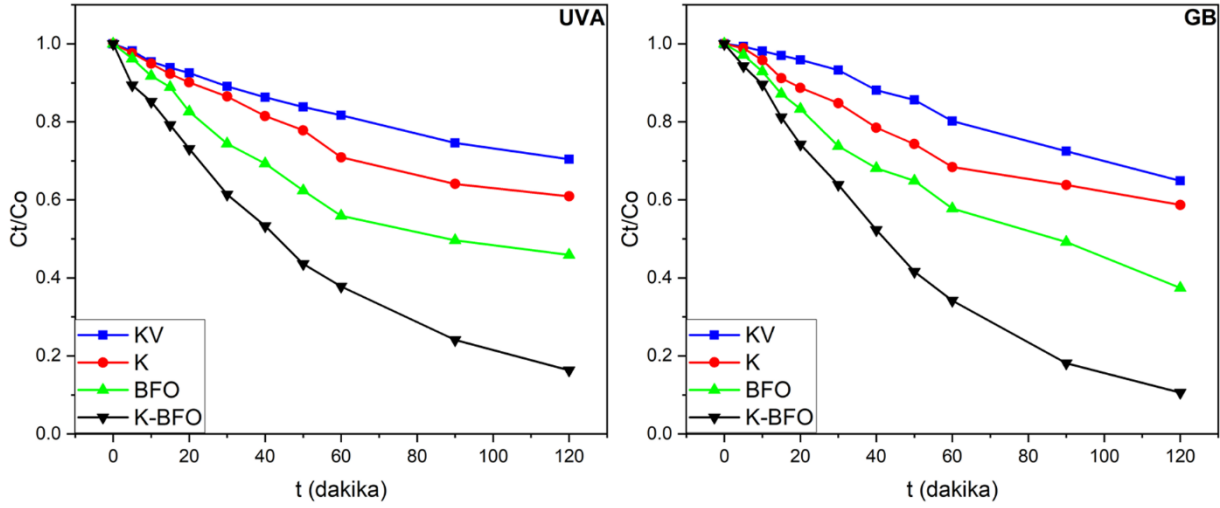


Şekil 8. KV'nin fotobozunma üzerine boya konsantrasyonunun etkisi (pH:9, katalizör miktarı:100mgL<sup>-1</sup>)

Yukarıdaki sonuçlara göre, KV'nin KBFO'e göre fotokatalitik bozunması için en uygun şartlar, her iki ışık kaynağı için 10 mgL<sup>-1</sup>'lik başlangıç KV konsantrasyonu, 100 mg'lik katalizör miktarı ve pH 9 olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan KBFO nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi, adsorpsiyon/desorpsiyon dengelemesinden sonraki zamanın fonksiyonu olarak UVA ve görünür bölge ışmaları altında model kirlenici olarak KV boyarmaddesinin

fotobozunmasına göre belirlenmiştir. Tüm fotobozunma çalışmaları, yukarıda verilen en uygun şartlar altında yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla, katalizörsüz saf KV'nin ve ayrı ayrı saf K ve BFO nanopartiküllerinin varlığında KV'nin fotobozunması aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. UVA ve görünür bölge ışmaları altında bu fotokatalizörler üzerinde KV'nin bozunmasının zamana karşı değişimi Şekil 9'da verilmiştir.



**Şekil 9.** Farklı katalizörler varlığında KV'nin fotobozunması (pH 9, başlangıç boya konsantrasyonu:10 mgL<sup>-1</sup>, katalizör miktarı: 100mgL<sup>-1</sup>)

KV'nin fotobozunması, herhangi bir fotokataliz olmaksızın UVA ışınları altında yaklaşık olarak %6.1 iken, görünür ışığı altında %7.4 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, gelen fotonların KV'nin uyarılarak bozunmasında önemli bir rolünün olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, her iki ışığa altında K, BFO ve KBFO fotokatalizörleri varlığında KV'nin bozunması zamanla tutarlı bir şekilde artmıştır. K varlığında KV'nin fotobozunması UVA altında ve görünür ışınları altında 120 dakika sonra sırasıyla %23.8 ve 29.4 olarak belirlenmiştir. Literatür çalışmalarının da belirtildiği gibi, kaolin yapısındaki yüzey hidroksil gruplarının ve çeşitli elementlerin, foto-uyarılma sonucu oluşan boşluklarla (hollerle) etkileşerek oluşturdukları reaktif oksijen radikal türlerinin kirleticilerin parçalanmasında önemli rol oynadığı bilinmektedir (Shawky vd., 2019). KV'nin BFO nanoparçacıkları üzerinde fotokatalitik bozunması, UVA ve görünür bölge ışınları altında sırasıyla %44.6 ve 46.8 olarak tespit edilmiştir. Kaolin kilinin bir platform olarak kullanılması, aynı koşullarda yeni sentezlenen KBFO fotokatalizörün bozunma verimini önemli ölçüde artırdığı sonuçlardan açıkça görülmektedir. KBFO varlığında KV'nin fotobozunması UVA ve görünür bölge ışınları altında 120 dakika içinde %83.7 ve %89.4 olarak belirlenmiştir. KBFO nanokompozitinin K ve BFO katalizörleriyle karşılaştırıldığında önemli ölçüde artan bu

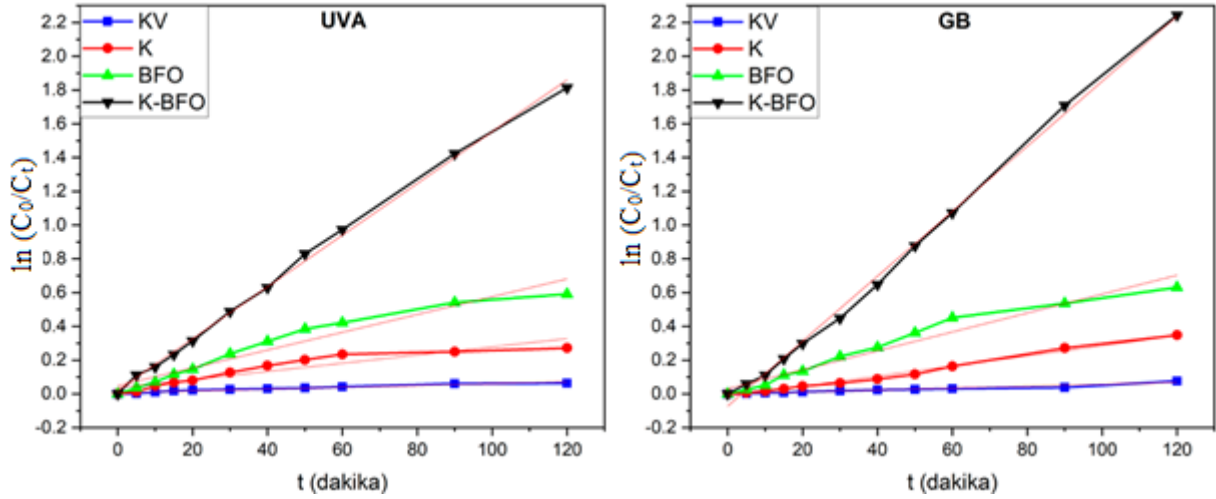
fotokatalitik performansı, sadece K ve BFO arasında oluşan sinerjik etkiyle değil, aynı zamanda kaolinin platform olarak kullanılması neticesinde foto indüklenmiş e/h<sup>+</sup> 'nın rekombinasyonunun azalmasıyla da açıklanabilir. Buna ilaveten BFO nanoparçacıklarının kil yüzeyine daha homojen dağılırarak yığılımlarının azalması ve kaolin yüzeyinin de ilaveten boya moleküllerini adsorplayarak fotokatalitik etkiye katkı sağladığı düşünülmektedir (Çağlar vd., 2018).

KV boyar maddesinin fotobozunma kinetiğini tanımlamak için Langmuir-Hinshelwood kinetik modelinden türetilen yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli (Eşitlik 2) kullanılmış ve deneysel veriler bu kinetik modele göre değerlendirilmiştir (Al-Ekabi ve Serpone, 1988; Uyguner ve Bekbolet, 2004, Kumar vd., 2008).

$$\ln (C_0/C_t) = k \cdot t \quad (2)$$

Burada; C<sub>0</sub> adsorpsiyon /desorpsiyon dengesinden hemen sonra ve ışınlamadan hemen önce KV'nin ilk konsantrasyonudur, C<sub>t</sub>, ilgili ışınlama zamanında KV konsantrasyonunu, k, gözlenen yalancı birinci dereceden hız sabitidir (dak<sup>-1</sup>) ve t ışınlama süresidir (dak) (Şekil 10).





Şekil 10. KV'nin fotobozunması için yalancı-birinciden kinetik

k sabiti, Şekil 10'da gösterildiği gibi zamana (t) karşı  $\ln(C_0/C_t)$  grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. UVA altında K, BFO ve KBFO nanokompoziti varlığında KV bozunmasına ait yalancı birinci derece hız sabitleri 0.0024, 0.0053 ve 0.0153  $\text{dak}^{-1}$ 'dir. Görünür ışık altındaki foto reaksiyonlar için hız sabitleri ise sırasıyla 0.006, 0.003, 0.0043, 0.0056 ve 0.0192 $\text{dak}^{-1}$  olarak

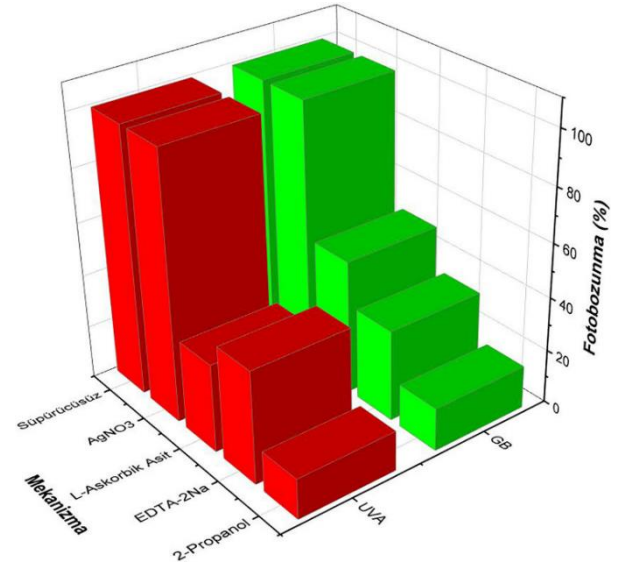
hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi, her iki ışık kaynağı içinde KBFO nanokompoziti için hesaplanan k sabiti diğer katalizörler varlığındaki fotobozunma için hesaplanan k sabitlerinden önemli ölçüde büyüktür. Tablo 1'de gözlenen yalancı birinci dereceden hız sabitleri, karşılık gelen başlangıç fotokatalitik bozunma hızları ( $r_0$ ) ve korelasyon katsayıları verilmiştir.

Tablo 1. Yalancı-birinci dereceden kinetik için KV'nin fotobozunma hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

Örnek	k ( $\text{dak}^{-1}$ )		$r_0$ ( $\mu\text{M.dak}^{-1}$ )		$R^2$	
	UVA	GB	UVA	GB	UVA	GB
KV	0.001	0.006	0.067	0.006	0.94	0.95
K	0.002	0.003	0.036	0.015	0.874	0.99
BFO	0.005	0.006	0.049	0.031	0.939	0.959
KBFO	0.015	0.019	0.021	0.072	0.998	0.998

Tablo 1'de görüldüğü gibi, KBFO'nin gözlenen hız sabiti, başlangıç bozunma hızı ve korelasyon katsayısı, her iki ışık kaynağı altında da diğer örneklerinkinden hayli büyüktür. Bu durum, KBFO nanokompozit en yüksek fotokatalitik performansa sahip olduğunu ve fotobozunmanın yalancı birinci kinetik izlediğini göstermektedir.

Fotokatalitik deneylerde kirlenici ve boyaların bozunmasında hidroksil radikalleri ( $\bullet\text{OH}$ ), süperoksit radikalleri ( $\text{O}_2\bullet$ ), boşluklar ve elektronların ( $e^-$ ) sorumlu olduğu bilinmektedir (Jiang vd., 2015; Vinoth vd., 2016). Fotokataliz sırasında rol oynayan bu reaktif türlerin katkısını tayin etmek amacıyla bir dizi serbest radikal süpürme deneyi gerçekleştirildi. Radikal süpürücüler eklenmiş ve radikal süpürücünün olmadığı durumlardaki fotokatalitik verimler Şekil 11'de gösterilmiştir.



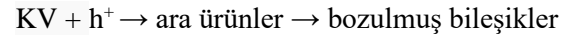
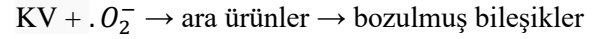
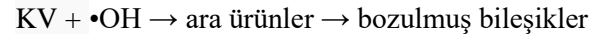
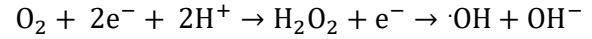
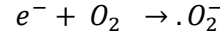
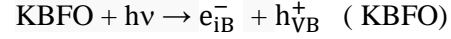
Şekil 11. KV'nin fotobozunmasında reaktif türlerin etkisi

Çalışmada hidroksil radikal ( $\bullet\text{OH}$ ), süperoksit radikal ( $\text{O}_2\bullet^-$ ), boşluk ve elektron ( $e^-$ ) süpürücü olarak sırasıyla 2-propanol, L-askorbik asit, sodyum EDTA tuzu ve  $\text{AgNO}_3$  bileşikleri kullanılmıştır.  $\text{AgNO}_3$  ilavesi KV'nin fotobozunma verimi üzerinde belirgin bir etki göstermemiştir, bu da elektronların ( $e^-$ ) bu fotokatalitik işlemde doğrudan aktif türler olmadığını göstermektedir. L-askorbik asit ilavesinde KV'nin bozunma verimi UVA ve görünür bölge ışınları için sırasıyla %33 ve 50'e düşmüştür. Bu sonuçlar, KV moleküllerinin fotokatalitik bozunmasında süperoksit radikallerini etkisinin olduğu, ancak bozunmanın sadece süperoksit radikalleri ( $\text{O}_2\bullet^-$ ) aracılığıyla gerçekleşmediğini göstermektedir. KV reaksiyon çözeltisine sodyum EDTA tuzu eklendiğinde ise, KV bozunma verimi UVA ve görünür bölge ışınları için sırasıyla %42 ve %34 olarak belirlenmiştir. Bu durumda, KV'nin fotokatalitik bozunmasında foto indüklenmiş boşlukların ( $h^+$ ) rol aldığını ortaya koymuştur.  $\bullet\text{OH}$  radikali süpürücü olarak kullanılan 2-propanolün ilavesiyle KV'nin bozunma verimi UVA ve görünür bölge ışınları için sırasıyla %15 ve 16 olarak tespit edilmiştir. Bu önemli ölçüdeki azalma,  $\bullet\text{OH}$  radikallerinin KV'nin bozunması için başlıca sorumlu reaktif türler olduğunu ortaya koymuştur.

Radikal süpürücü deneylerinde oluşan reaktif türlere göre aşağıdaki mekanizma önerilmektedir. Önerilen mekanizmaya göre; ilk olarak, uygun enerjili ışınlar ( $h\nu$  gerek UVA ve gerekse GB ışınları) KBFO yüzeyine düşürüldüğünde uyarılma sonucu fotokatalizörün iletkenlik bandına elektron ( $e_{iB}^-$ ) geçer ve değerlik bandında da boşluklar ( $h_{VB}^+$ ) oluşur. Ardından, iletkenlik bandındaki elektronlar çözeltideki  $\text{O}_2$  ile etkileşerek süperoksit anyon radikallerini ( $\text{O}_2^-$ ); değerlik bandındaki boşluklar ( $h_{VB}^+$ ) boya ile etkileşerek boyayı parçalarlar (boyanın bozunmasını sağlarlar). Yine iletkenlik bandındaki elektronlar  $\text{O}_2$  ve  $\text{H}^+$  ile etkileşerek  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi,  $\text{H}_2\text{O}_2$  molekülleri de elektronla etkileşerek hidroksil radikallerini ( $\bullet\text{OH}$ ) oluştururlar. Daha sonra, oluşan bu reaktif türler ( $\bullet\text{OH}$  ve ( $\text{O}_2^-$ ) radikalleri) ve boşluklar ( $h_{VB}^+$ ) boya ile etkileşerek boyayı parçalarlar (boyanın bozunmasını sağlarlar).

Çalışmada, saf BFO'nin fotokatalizör yeteneği KBFO'ya göre az olduğu tespit edilmiştir. Saf BFO'da oluşan elektron-boşluk çiftleri kolaylıkla rekombinasyona uğradığından BFO fotokatalitik aktivitesi azdır. Platform olarak negatif yüzeye sahip kaolinin kilinin kullanılmasıyla hazırlanan KBFO nanokompozitinde ise, gerek negatif yüklü kaolin yüzeyi ile oluşan pozitif yüklü holler

arasındaki çekim kuvvetleri gerekse negatif yüklü kaolin yüzeyi ve elektronlar arasındaki itme kuvvetleri bu elektron-boşluk çiftlerinin ayrımını arttırarak rekombinasyonunu azaltmaktadır. Bu durumda KBFO'nun fotokatalitik performansını arttırmaktadır. Ayrıca kaolin yüzeyine KV molekülleri tutunur ve oluşan bu reaktif türlerin tutunan boyaya ulaşımı daha kolay olduğundan bu durumda fotokatalitik etkiyi arttırmaktadır (Çağlar vd., 2018).



#### 4. Sonuçlar

Kaolin üzerine perovskit yapılı  $\text{BiFeO}_3$  nanoparçacıkları dekore edilmesi suretiyle hazırlanan KBFO nanokompoziti UVA ve görünür bölge ışınları altında KV'nin foto-bozunmasında katalizör olarak kullanıldı. Bu nanokompozitin katalizör olarak kullanıldığı KV'nin fotokatalitik bozunması için en uygun şartlar pH 9, 10  $\text{mg L}^{-1}$  başlangıç KV konsantrasyonu ve 100 mg katalizör miktarı olarak belirlendi. Bu en uygun şartlar altında, ilgili fotokatalizör varlığında 120 dakika içerisinde UVA ve GB ışınları altında sırasıyla KV'nin %84 ve %89'nun bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. KBFO nanokompozitin kullanıldığı bozunma reaksiyonunun K ve BFO katalizörlerinin kullanıldığı reaksiyonlara nispeten daha büyük hız sabiti ve korelasyon katsayına sahip olduğu ve birinci dereceden kinetiği takip ettiği belirlenmiştir. Platform olarak kaolin kilinin kullanılması BFO nanoparçacıklarının fotokatalitik performansını önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Radikal süpürücü deneylerine göre fotokatalitik bozunmada  $\bullet\text{OH}$  radikallerinin başlıca etkiye, süperoksit radikalleri ve hollerin ise daha az etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışma  $\text{BiFeO}_3$  nanopartikülleri dekore edilmiş kaolin nanokompozitinin çeşitli boya ve diğer kirleticilerin fotobozunmasında katalizör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca bu çalışmanın kil temelli başka fotokatalizörlerin üretimine ve bunların fotokatalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasına ışık tutacağı öngörülmektedir.

**Kaynaklar**

- Abazari, R., Mahjoub, A. R. and Sanati, S. (2016). Magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO/AOT nanocomposites: synthesis of a core-shell structure via a novel and mild route for photocatalytic degradation of toxic dyes, *Journal of Molecular Liquids* 223,1133–1142. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.038>.
- Al-Ekabi, H. and Serpone, N. (1988). Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO<sub>2</sub> supported on a glass matrix, *The Journal of Physical Chemistry* 92, 5726. <https://doi.org/10.1021/j100331a036>.
- Basavarajappa, P.S., Seethya, N. H. B., Ganganagappa, N., Eshwaraswamy, K. B. and Reddy, K. R. (2018). Enhanced photocatalytic activity and biosensing of gadolinium substituted BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *ChemistrySelect*, 9025-9033. <https://doi:10.1002/slct.201801198>.
- Bozkurt Çırak, B., Çağlar, B., Kılınç, T., Morkoç Karadeniz, S., Erdoğan, Y., Kılıç, S., Kahveci, E., Ekinçi A. E. and Çırak, Ç. (2019). Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhanced photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin* 109, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.039>.
- Chang, J., Ma, J., Ma, Q., Zhang, D, Qiao, N., Hu, M. and Ma, H. (2016). Adsorption of methylene blue onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated montmorillonite nanocomposite, *Applied Clay Science* 119, 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.038>.
- Çağlar, B., Keleş Güner E., Keleş, K., Özdokur, K. V., Çubuk, O., Çoldur, F., Çağlar S., Topçu, C. and Tabak, A. (2018). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated smectite nanocomposite: Characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities *Solid State Sciences* 83, 122–136. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.013>.
- Devi, G., Nithya, P. M., Abraham, C. and Kavita, R. (2017). Influence of surface metallic silver deposit and surface fluorination on the photocatalytic activity of rutile TiO<sub>2</sub> for the degradation of crystal violet a cationic dye under UV light irradiation. *Materials Today Communications* 10, 1-13 <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.11.001>.
- Doğan, M., Karaoğlu, M. H. and Alkan, M. (2009). Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *Journal of Hazardous Materials* 165, 1142-1151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.101>.
- Dong, X., Ren, B., Sun, Z., Li, C., Zhang, X., Kong, M., Zheng, S. and Dionysiou, D. D. (2019). Monodispersed CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation, *Applied Catalysis B Environmental* 253, 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.052>.
- Du, C., Song, Y., Shi, S., Jiang, B., Yang, J. and Xiao, S. (2020). Preparation and characterization of a novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene-biochar composite for crystal violet adsorption, *Science of the Total Environment* 711, 134662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134662>.
- Fei, F., Gao, Z., Wu, H., Wurendaodi, W., Zhao, S. and Asuha, S. (2020). Facile solid-state synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption, *Journal of Solid State Chemistry* 291, 121655. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121655>.
- Gao, F., Chen, X. Y., Yin, K. B., Dong, S., Ren, Z. F., Yuan, F., Yu, T., Zou, Z. G. and Liu, J. M. (2007). Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *Advanced Materials* 19, 2889-2892. <https://doi.org/10.1002/adma.200602377>.
- Gopi, S., Balakrishnan, P., Pius, A. and Thomas, S. (2017). Chitin nanowhisker (ChNW)-functionalized electrospun PVDF membrane for enhanced removal of indigo carmine, *Carbohydrate Polymers* 165, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.046>.
- Guo, S., Zhang, G. and Wang, J. (2014). Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism, *Journal of Colloid Interface Science* 433, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.017>.
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P. and Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102009. DOI: 10.1016/j.cis.2019.102009.
- Haruna, A., Abdulkadir, I. and Idris, S.O. (2020). Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles in model organic dyes, *Heliyon* 6, e03237. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03237>.
- Huang, H., Zhang J., Jiang L. and Zang, Z. (2017). Preparation of cubic Cu<sub>2</sub>O nanoparticles wrapped by reduced graphene oxide for the efficient removal of rhodamine B, *Journal of Alloys and Compounds* 718, 112-115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.132>.

- Jiang, Y. R., Lin, H. P., Chung, W. H., Dai, Y. M., Lin, W. Y. and Chen, C. C. (2015). Controlled hydrothermal synthesis of BiOxCly/BiOmIn composites exhibiting visible-light photocatalytic degradation of crystal violet, *Journal of Hazardous Materials* 283, 787–805, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.025>.
- Karlsson, H. L., Cronholm, P., Gustafsson, J. and Möller, L. (2008). Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes, *Chemical Research in Toxicology* 21, 9, 1726-1732. <https://doi.org/10.1021/tx800064j>.
- Keleş Güner, E. ve Çağlar, B. (2020). CuxZn(1-x)O Kaolin Nanokompozitinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 13(2), 369-383. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.703223>.
- Khani, A., Sohrabi, M.R., Khosravi, M. and 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 & Environmental Sciences* 37, 91-99. <https://doi.org/10.3906/muh-1201-6>.
- Kızıldaş, H. and Tekin, T. (2020). Increasing of photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanotubes by doping AgS and CdS, *Chemical Engineering Communications* 204 (8), 852-857. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1304387>.
- Kızıldaş, H., Tekin, T. and Tekin, D. (2020). Preparation and characterization of recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst, and investigation of the photocatalytic activity, *Chemical Engineering Communications*, 1-13. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1743694>.
- Kumar, K. V., Porkodi, K. and Rocha, F. (2008) Langmuir-Hinshelwood kinetics - a theoretical study, *Catalysis Communications*, 9, 82–84.
- Li, C., Sun, Z., Song, A., Dong, X., Zheng, S. and Dionysiou, D. D. (2018). Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO<sub>2</sub>/kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum, *Applied Catalysis B Environmental* 236, 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.083>.
- Mohanty, S., Moulick, S. and Kumar, Maji, S. (2020). Adsorption/photodegradation of crystal violet (basic dye) from aqueous solution by hydrothermally synthesized titanate nanotube (TNT), *Journal of Water Process Engineering* 37, 101428. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101428>.
- Moniruddin, M., Ilyassov, B., Zhao, X., Smith, E., Serikov, T., Ibrayev, N. and Nuraje, N. (2018). Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications. *Materials Today Energy* 7, 246–259. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.10.005>.
- Nandi, B. K., Goswami, A., Das, A. K., Mondal, B. and Purkait, M. K. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of crystal violet dye using kaolin as an adsorbent, *Separation Science and Technology* 43, 1382–1403. <https://doi.org/10.1080/01496390701885331>.
- Ortiz, E., Gómez-Chávez, V., Cortés-Romero, C.M., Solís, H., Ruiz-Ramos, R. and Loera-Serna, S. (2016). Degradation of indigo carmine using advanced oxidation processes: synergy effects and toxicological study, *Journal of Environmental Protection Science* 7, 1693–1706. <https://doi.org/10.4236/jep.2016.712137>.
- Priya R., Stanly, S., Dhanalekshmi, S. B., Mohammad, F., Al-Lohedan, H.A, Oh, W. C. and Sagadevan, S. (2020). Comparative studies of crystal violet dye removal between semiconductor nanoparticles and natural adsorbents, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 206, 164281. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164281>.
- Safi, R. and Shokrollahi, H. (2012). Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) as a ferroelectro-magnetic material, *Progress in Solid State Chemistry* 40, 6-15. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.03.001>.
- Shawky, A., El-Sheikh, S. M., Rashed, M. N., Abdo, S. M. and El-Dosoqy, T. I. (2019). Exfoliated kaolinite nanolayers as an alternative photocatalyst with superb activity, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (3), 103174. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103174>.
- Thiam, A., Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M. and Brillas, E. (2015). Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* 290, 34–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.050>.
- Uyguner, C.S. and Bekbolet, M. (2004). Photocatalytic degradation of natural organic matter: Kinetic considerations and light intensity dependence, *International Journal of Photoenergy* 6 (2), 73-80.

- Wang, W., Tade, M. O. and Shao, Z. (2015). Research progress of perovskite materials in photocatalysis-and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment, *Chemical Society Reviews* 44, 5371–5408. <https://doi.org/10.1039/C5CS00113G>.
- Vinoth, R., Karthik P., Muthamizhchelvan, C., Neppolian, B. and Ashokkumar, M. (2016). Carrier separation and charge transport characteristics of reduced graphene oxide supported visible-light active photocatalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 5179-5191. <https://doi.org/10.1039/c5cp08041j>.
- Volnistem, E.A., Bini, R.D., Silva, D.M., Rosso, J.M., Dias, G.S., Cótica, L.F. and Santos, I.A. (2020). Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of BiFeO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanointerfaces, *Ceramics International* 46, 18768–18777. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.194>.
- Zou, C. Y., Liu, S. Q., Shen, Z., Zhang, Y., Jiang, N. S., Ji, W. C. (2017). Efficient removal of ammonia with a novel graphene-supported BiFeO<sub>3</sub> as a reusable photocatalyst under visible light, *Chinese Journal of Catalysis* 38, 20–28. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62752-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62752-9).