



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Cevap Yüzey Yöntemi Kullanılarak Eosin Sarısının Renksizleştirilmesi için *Aloe Vera* Destekli Gümüş Katalizörün Araştırılması

Şakir YILMAZ^{1,2}

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye

² Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 65080, Van, Türkiye

Şakir YILMAZ, ORCID No: 0000-0001-9797-0959

Sorumlu yazar e-posta: sakiryilmaz@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 25.02.2022

Kabul: 11.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1078950

Anahtar Kelimeler

Aloe vera,

Cevap yüzey yöntemi,

Eosin sarısı,

Gümüş nanopartikül,

Renksizleştirme

Öz: Eosin sarısı (ES) genellikle hem insan sağlığı hem de çevre için toksik bir boyadır. Bu çalışmada *Aloe vera* destekli gümüş (Ag/AV) katalizörü sodyum borohidür (NaBH_4) indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen malzeme, bir anyonik boya olan ES'nin renk gideriminde potansiyel katalizör olarak kullanılmıştır. Başlangıç ES konsantrasyonu (C_0), zaman ve katalizör miktarı, NaBH_4 varlığında ES renk giderimi üzerindeki etkileri araştırıldı ve proses koşulları, cevap yüzey yöntemi (response surface methodology – RSM) kullanılarak optimize edildi. Optimizasyon analizinden, 10.96 mg/L C_0 , 73.50 s süre ve 0.78 mg/mL katalizör miktarında %84.99'lük maksimum ES renksizleştirme verimliliği elde edildi. Ayrıca, kinetik çalışmalar, NaBH_4 varlığında Ag/AV üzerinde ES'nin renksizleştirilmesinin, yalancı ikinci dereceden bir kinetik modeli takip ettiğini göstermiştir. Termodinamik çalışmalar, ES renk giderme işleminin ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak hazırlanan katalizörün ES gibi organik kirleticilerin renksizleştirilmesinde verimli bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılabilir.

Investigation of *Aloe Vera* Supported Silver Catalyst for Decolourization of Eosin Yellow Using Response Surface Methodology

Article Info

Received: 25.02.2022

Accepted: 11.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1078950

Keywords

Aloe vera,

Decolourization,

Eosin yellow,

Response surface

methodology,

Silver nanoparticle

Abstract: Eosin yellow (EY) is generally a toxic dye for both human health and environment. In the present work, *Aloe vera* supported silver (Ag/AV) catalyst was synthesized by sodium borohydride (NaBH_4) reduction method. The synthesized material was used as potential catalyst for the degradation of ES, an anionic dye. The effects of initial ES concentration (C_0), time, and catalyst amount on ES decolourization in the presence of NaBH_4 were investigated and the process conditions were optimized by using response surface methodology (RSM). From the optimization analysis, a maximum ES decolourization efficiency of 84.99% was obtained at 10.96 mg/L C_0 , 73.50 s time, and 0.78 mg/mL catalyst amount. Moreover, the kinetic studies indicated that the decolourization of ES on Ag/AV in the presence of NaBH_4 follows a pseudo second order kinetic model. Thermodynamic studies indicated that the ES decolourization process was exothermic and spontaneous. Finally, it can be concluded that the prepared catalyst could be utilized efficiently in the decolourization of organic contaminants such as ES.

1. Giriş

Son yıllarda, çevre kirliliği, sanayileşmenin hızlı büyümesi nedeniyle dünya genelinde gelişmiş ve büyüyen ülkelerde hayati önem kazanmıştır. Başlıca çevre kirleticilerinden biri ve uygun bir şekilde arıtılmadıkları takdirde ekosistem için oldukça toksik olan boyar maddelerdir. Boyar maddeler, kauçuk, ilaç, kozmetik, gıda ve tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmakta olup çevreye ve sulu ortamlara sürekli olarak deşarj edilmektedir (Pato ve ark., 2021). Çevrede yaklaşık 100.000 farklı boya hâkimdir ve kömür katranı bazlı hidrokarbonlardan gelişen karmaşık yapı nedeniyle bunları zararlılardan arındırmak zordur. Genel olarak, boyalar, herhangi bir ön arıtma olmaksızın çevreye salınan, önde gelen kontamine atık su çeşitlerinden biri olarak incelenir; her halükârda, bunların birçoğu mutajeniktir ve insanlar için kansere neden olur (Buledi ve ark., 2021; Zhang ve ark., 2022). Zararlı boyaların yaklaşık %15'i boyama işleminden sonra atık sularda süzülmemektedir. Sanayileşmenin hızla gelişmesi nedeniyle, gelişen ve büyüyen ülkelerde çevre kirliliği zorlu bir bakış açısı olarak ortaya çıkmış; ardından, zararlı toksinleri uzaklaştırmak veya parçalamak için gerekli faaliyetler yapılmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'ne (DSÖ) göre, her yıl dünya çapında 700.000 tondan fazla üretilmiş boya üretiliyor ve boyaların bertarafı büyük ölçüde endüstriyel atıklar yoluyla yapıyor (Buledi ve ark., 2021). Boyalar asidik, bazik, dispers, azo, antrakinin bazlı ve metal kompleks boyalar gibi birçok farklı yapısal çeşitte olabilir (MeenaKumari & Philip, 2015). Bu boyar maddeler arasında, Eosin Sarısı (ES), plastik, kâğıt, baskı, boya, tekstil ve gıda endüstrileri gibi birçok endüstride belirgin şekilde kullanılan, suda yüksek oranda çözünen popüler bir organik pigmenttir (Veerakumar ve ark., 2018). ES ciltte ve gözlerde tahriş, akciğer, böbrek ve karaciğerde hasar gibi birçok sağlık sorununa sahiptir (Nazir ve ark., 2022). Bu nedenle boyaların etkin bir şekilde renklerinin giderilmesi/indirgenmesi veya zararsız bir ürüne dönüştürülmesi büyük önem arz etmektedir.

Organik boyaların ortamdaki arıtılması ve uzaklaştırılması için çeşitli giderim yöntemleri bulunmaktadır. Boyaların bertarafı için fotokataliz, bio-degradasyon, koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon ve ters ozmoz gibi çok çeşitli fiziko-kimyasal ve biyolojik teknikler araştırılmıştır (Šimšiková ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2022). Bununla birlikte, geleneksel teknikler genellikle gerektiği kadar etkili değildir ve bozunma süreci sıklıkla toksik veya kanserojen yan ürünler üretir. Son yıllarda kataliz, boyaları ve diğer organik kirleticileri çevreden uzaklaştırmanın uygun bir yolu olarak görülmüştür (Šimšiková ve ark., 2016). Diğer taraftan, organik boyaların sodyum bor hidrür (NaBH_4)'ün indirgeyici ajanı aracılığıyla katalizörler tarafından katalitik indirgenmesi, uygulama kolaylığı, maliyet etkinliği ve yüksek verimlilik gibi diğerlerine göre avantajlara sahiptir. Katalitik indirgeme sırasında, katalizör, indirgeme sürecini hızlandıran NaBH_4 ve organik boyalar arasında elektron geçiş sistemi görevi görür. Sonuç olarak, organik kirleticilerin ve NaBH_4 'ün yüksek adsorpsiyon kabiliyetine, hızlı elektron transfer kabiliyetine, düşük maliyete ve stabiliteye sahip umut verici bir katalizör geliştirmek büyük ilgi görmektedir (Moussadik ve ark., 2022). Son yıllarda, altın (Au), gümüş (Ag), platin (Pt) ve paladyum (Pd) gibi soy metal nanopartiküller, katalitik performansları, geniş yüzey alanları ve elektron transfer yetenekleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (MeenaKumari & Philip, 2015; Moussadik ve ark., 2022). Nispeten bol ve ucuz bir soy metal olarak Ag nanopartiküller organik kirleticilerin bozunmasında çok dikkat çekmiştir. Ancak, yüksek yüzey enerjisine sahip ultra ince Ag nanopartikülleri, kümeler halinde hızla aglomera olma eğilimindedir, reaktanların adsorpsiyonu için mevcut aktif bölgeleri azaltır ve katalizör verimlerinin zayıflamasına yol açar. Bu tür problemlerin üstesinden gelmek için, destek malzemeler genellikle agregasyonu engellemek ve geri dönüştürülebilirliği geliştirmek için kullanılır (Moussadik ve ark., 2022). Karbon bazlı malzemeler, gözenekli silika, polimer matrisler, metal oksit ve biyolojik materyaller gibi çok sayıda destek malzemesi çevre dostu, hızlı, kolay ve verimli oldukları için büyük ilgi gören yeşil sentez yöntemleri için geliştirilmiştir (Vélez ve ark., 2018; Moussadik ve ark., 2022). Çalışmada kullanılan yöntemin ekonomisi esas olarak kullanılan malzemelerin maliyetine bağlıdır. Doğal malzemeler, tarımsal atıklar veya endüstriyel yan ürünler gibi yerel olarak büyük miktarlarda bulunan malzemeler, düşük maliyetli malzemeler olarak kullanılabilir. Tarımsal atık ürünlerinin yeniden kullanılması, çevresel sürdürülebilirliğin hedeflerinden biridir ve üreticilere değer katma seçeneği haline gelmiştir. *Aloe vera*, kurak koşullarda kolayca yetişen mumsu bir kaplamaya sahip, dallarında dikenler bulunan etli bir bitkidir ve çeşitli amaçlarla kullanılan sayısız biyoaktif bileşik içerir (Prajapati ve ark., 2020; Alwahibi ve ark., 2021). *Aloe vera* yaprak atıkları, lateks ve ilaç maddeleri üretmek için uygulanan tarım, ilaç ve kozmetik endüstrilerinin yan ürünleridir. Tarım, ilaç ve kozmetik endüstrileri tarafından

Aloe vera yapraklarından değerli sukulentler çıkarıldıktan sonra kalan kuru yapraklar bu endüstrilerin atık maddesidir (Khaniabadi ve ark., 2016; Prajapati ve ark., 2020). Bu atıklar, atık su arıtımı için kullanılabilirlik, az işlem gerektirme ve düşük maliyet gibi birçok avantajı olan önemli metal nanopartikül sentezi için bol bir kaynaktır (Abedi ve ark., 2016). Çok sayıda çalışma, çeşitli farmakolojik aktivitelerin, karbonhidratlar, antrakinonlar, antronlar, kromonlar, flavonlar, alkaloidler, amino asitler, lipidler, vitaminler ve mineraller dâhil olmak üzere 200'den fazla biyolojik olarak aktif kimyasalın sinerjik etkilerine atfedilebileceğini göstermiştir (Liang ve ark., 2021). *Aloe vera* önemli bir tıbbi bitki olarak, yaprağının çok sayıda vitamin, polisakkarit, protein, fenolik bileşik, lignin, saponinler, steroller, flavonoidler, enzimler ve organik asitler içerdiği birçok çalışmada ortaya konan kabuk (yaprak) ve jeli içerir. Metal iyonların indirgenmesinde ve nanopartiküllerinin oluşturulmasında ve sentezlenen nanopartiküllerinin stabilize edilmesinde temel role sahiptir (Fardsadegh & Jafarizadeh-Malmiri, 2019).

Bir seferde bir faktör (one factor at a time – OFAT) gibi klasik bir yöntem deneysel tasarımı optimize etmek için kullanılmıştır. Ancak, klasik metodolojide her seferinde bir bağımsız parametre değiştirilirken diğer parametreler sabit tutulur. OFAT, değiştirilen parametrenin bağımlı değişken üzerindeki etkisini inceleyerek optimizasyon yapar. Tüm değişkenlerin yanıt üzerindeki etkilerinin aynı anda incelenememesi ve çok sayıda deney yapılması gibi dezavantajlar OFAT yöntemini pahalı, zaman alıcı ve yanıltıcı kılmaktadır. İstatistiksel deney tasarımlar, bahsedilen klasik deney tasarımının yetersizliğini gidermektedir (Taşçı ve ark., 2022). Bunlar arasında, cevap yüzey yöntemi (response surface methodology – RSM) çok boyutlu doğrusal olmayan model üzerinde geliştirilen istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir kombinasyonudur. RSM iki değişken arasındaki etkileşimin değerlendirildiği ve regresyon modellerine dayalı olarak optimal süreç parametrelerinin tahmin edildiği matematiksel modelleme ve istatistiksel analizi birleştirir (Qin ve ark., 2022). RSM, birden çok analiz noktasından türetilen cevap değerlerine dayalı olarak bağımsız değişkenler ve cevap değerleri arasındaki ilişkiyi tanımlayarak bir model oluşturan çok amaçlı bir optimizasyon türüdür. RSM, belirlenmiş bir değişken aralığı içinde bir analiz noktası seçer, bir modeli tahmin eder ve her bir cevap değerinin hedef ve arzu edilebilirlik fonksiyonunu uygulayarak istenen optimal noktayı türetir (Jo ve ark., 2022).

Bu çalışmada, ES boyasının indirgeyici olarak NaBH_4 kullanılarak *Aloe vera* (AV) destekli Ag (Ag/AV) katalizörü varlığında katalitik indirgenmesi değerlendirilmiştir. Merkezi kompozit tasarımına (central composite design – CCD) dayalı RSM ile ES bozunma optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Boya konsantrasyonu, zaman ve katalizör miktarı gibi farklı proses parametrelerinin ES boya moleküllerinin bozunma verimliliği üzerindeki etkileri RSM ile araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan AV, Türkiye’de Bursa ilinde *Aloe vera* yetiştiriciliği yapılan bir çiftlikten temin edilmiştir. Gümüş nitrat (AgNO_3), ES, NaBH_4 ve etanol Sigma-Aldrich’ten alınmıştır.

2.2. Ag/AV katalizörünün hazırlanması

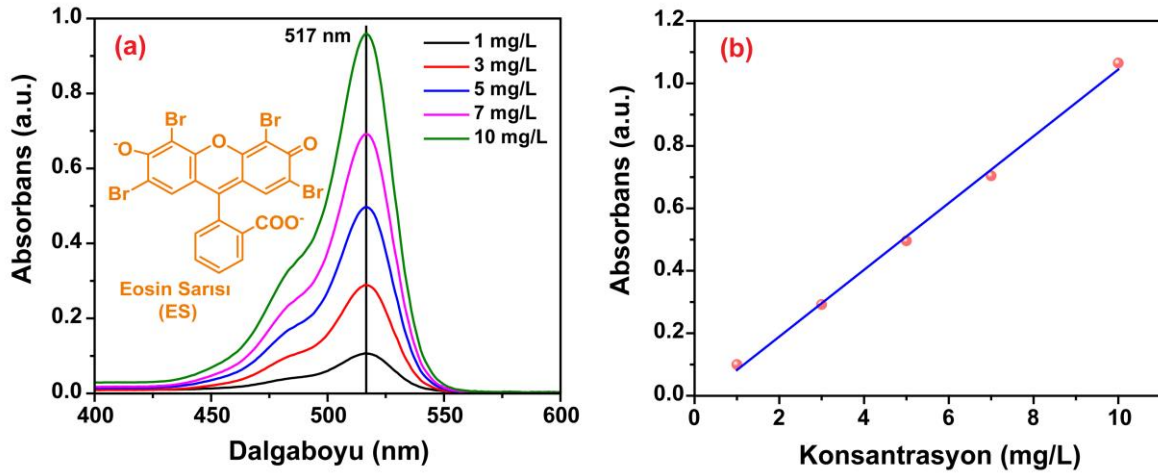
İlk olarak destek malzemesi olarak kullanılan AV’nin jeli ayrıldıktan sonra, kalan AV yaprak kabuklarının yüzeyindeki kirlilikler ve yapışan partiküller, birkaç kez deiyonize su ile iyice yıkanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra etüvde $150\text{ }^\circ\text{C}$ ’de sabit ağırlığa kadar kurutulması sağlandı. Daha sonra kurutulmuş yaprak kabukları, 300-600 mm arasında bir partikül boyutu elde etmek için bir laboratuvar değirmeni vasıtasıyla öğütülmüştür. 0.25 g öğütülmüş numune 15 mL deiyonize su içeren bir behere aktarıldı ve iyice dispers edildi. Sonra bu çözelti içerisine 0.04 g AgNO_3 ilave edilerek 2 saat boyunca karıştırılması sağlandı. Daha sonra 0.31 g NaBH_4 , 10 mL deiyonize su içinde çözündürüldü ve 20 dakika boyunca damla damla yukarıdaki karışıma ilave edildi. Son olarak, çözelti 1 saat daha karıştırılarak santrifüjlendi ve birkaç kez deiyonize su ve etanol ile yıkandı, ardından Ag/AV elde etmek için gece boyunca $70\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kurutuldu.

2.3. ES boyasının katalitik indirgenmesi

Sentezlenen katalizörün ES boya maddesinin renk giderimindeki potansiyel katalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Çalışma hacmi 5 mL olan 10 mL'lik şişelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler başlangıç ES konsantrasyonu (C_0 , mg/L), süre (s) ve katalizör miktarı (mg/mL) gibi farklı koşullar altında yapılmıştır. NaBH_4 miktarı 0.3 M olarak sabit alınmıştır. Renk gideriminden önceki ve sonraki boya konsantrasyonu, ES için $\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$ 'de Genesys 10 S model bir UV-vis spektroskopisi (Thermo Scientific, ABD) kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 1). Renk giderim verimi (%) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Renk giderimi, \%} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada A_0 ve A , sırasıyla boya çözeltisinin başlangıç ve denge absorbansını temsil etmektedir.



Şekil 1. (a) ES'nin UV-vis absorpsiyon spektrumları ve (b) kalibrasyon grafiği.

2.4. Deneysel tasarım stratejisi

CCD deneysel tasarımı, başlangıç boya konsantrasyonunun, süre ve katalizör miktarının ES'nin renk giderim verimliliği üzerindeki etkisini incelemek için yapılmıştır. ES'nin renk giderimi için seçilen bağımsız değişken seviyeleri +1 (yüksek), 0 (orta nokta) ve -1 (düşük) olarak kodlanmıştır. Örneğin; C_0 için düşük seviye (-1) 5 mg/L ve yüksek seviye (+1) 15 mg/L'dir. Bu iki değer ortalama orta noktayı (0), yani 10 mg/L'yi vermektedir. ES'nin renk giderimi üzerine CCD, üç değişken ile toplam 20 deney olarak gerçekleştirilmiştir. ES renk giderimi için bağımsız parametre aralıkları ve seviyeleri çizelge 1'de verilmiştir. Optimizasyon prosedürüne verilen cevap, doğrusal veya ikinci dereceden denklemler olarak elde edilebilir. Bağımsız parametreler ve cevap arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilebilir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Burada y cevaptır (ES renk giderim verimi, %), β_0 sabit terimdir, β_i , β_{ij} ve β_{ii} verilen sırayla doğrusal, etkileşim ve kuadratik katsayıları temsil eder, k değişken sayısını temsil eder, x ise bağımsız değişkenlerdir.

Çizelge 1. CCD için bağımsız değişkenlerin aralıkları ve seviyeleri

Parametreler	Birim	Kod	-I	0	+I
Başlangıç ES konsantrasyonu (C_0)	mg/L	X ₁	5	10	15
Süre	s	X ₂	10	80	150
Katalizör miktarı	mg/mL	X ₃	0.1	0.55	1

2.5. Karakterizasyonlar

Fourier transform kızılötesi spektrometresi (FTIR, Thermo Scientific Nicolet S10, ABD), 500-4000 cm^{-1} aralığında değişen Ag/AV'de bulunan fonksiyonel grup araştırması için kullanılmıştır. Malzemenin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, ZEISS GeminiSEM, Almanya) ve element bileşimi, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, malzemede bulunan Ag element içeriği ise ThermoFisher Scientific iCAP 6300 model (Waltham, ABD) bir indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Karakterizasyon çalışmaları

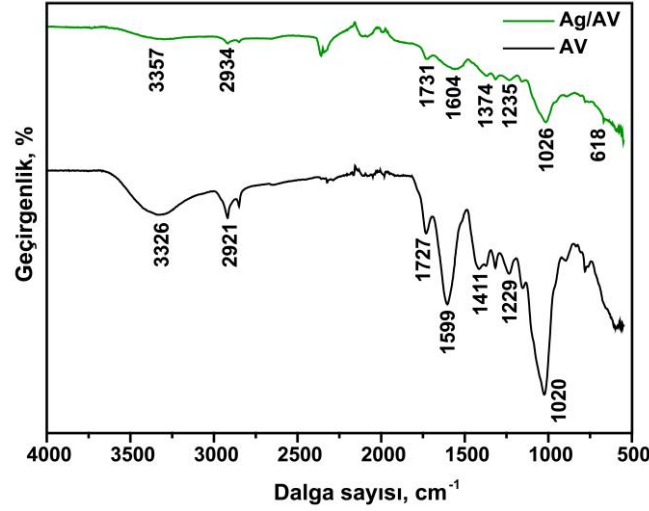
Malzemede Ag konsantrasyonunu saptamak için ICP-MS kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 2'de verilmiştir. ICP-MS sonuçları Ag/AV'deki Ag içeriğinin %9.64 olduğunu göstermiştir. Bu sonuç sentezlenen numunede Ag'nin varlığını göstermiştir. Ancak, sentezlenen numunedeki Ag içeriği, teorik olarak başlangıç Ag içeriğinden daha küçüktür. Bu durum sentez sürecindeki küçük kütle kayıplarını göstermektedir.

Çizelge 2. ICP-MS sonuçları

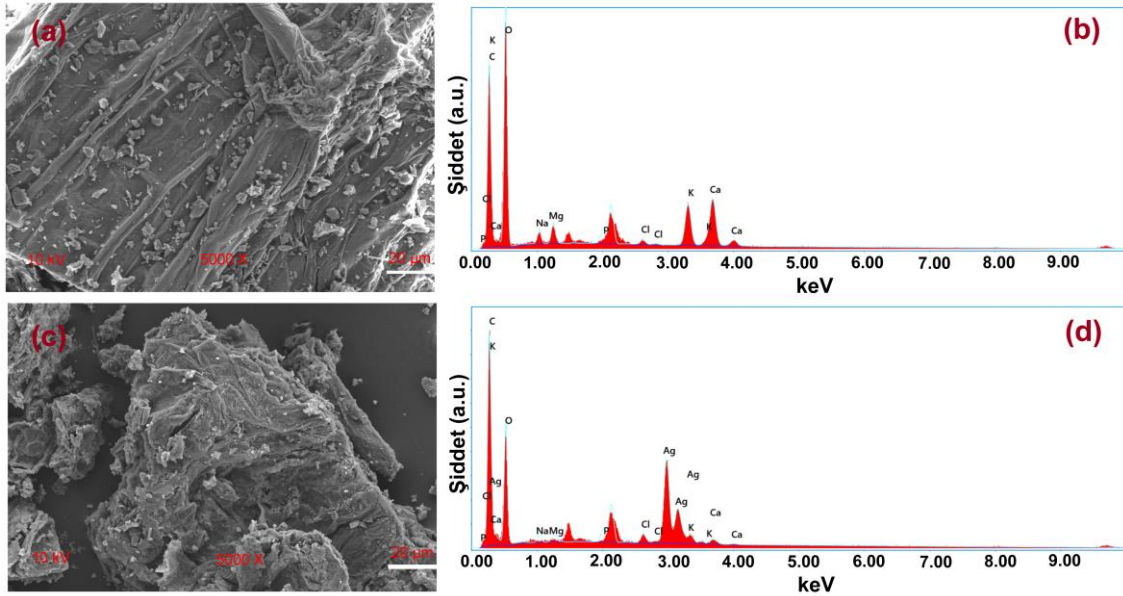
Numune	Ağırlıkça Ag yükleme oranı (%)	ICP-MS sonuçları (%Ag)
AV	-	Tespit edilemedi
Ag/AV	10	9.64

Şekil 2 AV ve Ag/AV malzemelerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. AV'nin FTIR spektrumu, moleküller arası hidrojen bağlı -OH gruplarının gerilmesinden kaynaklanan 3326 cm^{-1} merkezli geniş bir tepe sergilemiştir (Malviya ve ark., 2022). Bu tepe, AV'nin Ag ile bir şekilde bağlanması nedeniyle hafifçe yaklaşık 3357 cm^{-1} 'e kaymıştır (Panchal ve ark., 2022). Malzemelerdeki 2921 ve 2934 cm^{-1} 'deki tepeler, alifatik -CH ve -CH₂ gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilmesine atanabilir. 1727 ve 1731 cm^{-1} 'deki pikler, AV'deki karbonil gruplarının varlığını gösteren C=O gerilmesinin bir özelliğidir. 1604, 1599, 1411 ve 1374 cm^{-1} 'deki pikler, AV'deki karboksilat bileşiklerinin asimetrik ve simetrik -COO⁻ gerilmesi ile ilişkilidir. 1229 ve 1235 cm^{-1} 'deki pikler, -COCH₃ gruplarının C-O-C gerilmesine karşılık gelir (Lim & Cheong, 2015). 1020 ve 1026 cm^{-1} 'deki pikler, C-OH gerilmesine bağlı olabilir (Malviya ve ark., 2022). 618 cm^{-1} 'de gözlemlenen yeni pik, metal-oksijen (M-O) bağına karşılık gelir ve Ag/AV nanoparçacıklarının AV desteğinde sentezlendiğini doğrular (Bakhsh ve ark., 2022).

AV ve Ag/AV'nin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları şekil 3'de gösterilmektedir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi, AV numuneleri düzensiz şekil ve boyut dağılımına sahiptir. Ag/AV'nin morfolojisi incelendiğinde, morfolojisinde, şeklinde ve boyutunda önemli bir değişiklik yoktur. Ancak, Ag nanopartikülleri AV yüzeyine homojen bir dağılım sergilemiştir (Şekil 3c). Ayrıca, AV ve Ag/AV'nin EDX analizleri şekil 3b ve d'de gösterilmektedir. AV'nin EDX analizinden (Şekil 3b) AV'nin tipik bileşimi olan C, O, K, P, Ca, Cl, Na ve Mg elementleri bulunmuştur. Ayrıca Ag/AV'nin EDX analizinden Ag elementinin spesifik pikinin malzemenin yüzeyinde mevcut olduğu görülebilir, bu da Ag/AV'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterir (Şekil 3d).



Şekil 2. AV ve Ag/AV'nin FTIR spektrumu.



Şekil 3. AV ve Ag/AV'nin (a, c) SEM görüntüleri ve (b, d) EDX analizleri.

3.2. İstatistiksel analiz

NaBH_4 mevcudiyetinde Ag/AV kullanılarak ES'nin renk giderimi için deneysel koşullar, RSM dayalı CCD modellemesi yoluyla optimize edilmiştir. CCD tam bir ikinci dereceden modele uyabilir. Tasarım planı sıralı deney gerektirdiğinde sıklıkla kullanılırlar çünkü bu tasarımlar doğru planlanmış bir faktöriyel deneyden gelen bilgileri içerebilir. Bu bakımdan, C_0 (X_1), süre (X_2) ve katalizör miktarı (X_3) gibi bağımsız değişkenlerin etkisi RSM'deki CCD kullanılarak analiz edilmiştir. Design-Expert programı ile CCD sonuçlarından elde edilen model çıktıları çizelge 3'de verilmiştir. Anlaşılacağı üzere ikinci dereceden modelin en iyi olduğu ve program tarafından önerildiği görülmektedir ($p < 0.0001$). Bu nedenle NaBH_4 mevcudiyetinde Ag/AV kullanılarak ES'nin renk giderimi için ikinci dereceden model seçilmiştir.

Çizelge 3. CCD ile elde edilen model çıktıları

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama ve toplam	1.058E+005	1	1.058E+005		
Doğrusal ve ortalama	1062.06	3	354.02	3.59	0.0370
2FI ve doğrusal	90.65	3	30.22	0.26	0.8498
Kuadratik ve 2FI (Önerilen)	1400.04	3	466.68	54.79	< 0.0001
Kübik ve Kuadratik	80.15	4	20.04	23.91	0.0008
Kalıntı	5.03	6	0.84		
Toplam	1.084E+005	20	5421.78		

Seçilen bağımsız parametreler için CCD tarafından oluşturulan deneyler ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4’te verilmiştir. Elde edilen ikinci dereceden model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Renk giderim verimi (\%)} = & -3.97817 + 8.92614[C_o] + 0.33069[\text{Süre}] \\
 & + 58.76434[\text{Katalizör miktarı}] - 5.44727E - 003[C_o][\text{Süre}] \\
 & - 1.12772[C_o][\text{Katalizör miktarı}] - 0.035610[\text{Süre}][\text{Katalizör miktarı}] \\
 & - 0.34333[C_o]^2 - 1.17538E - 003[\text{Süre}]^2 - 25.19540[\text{Katalizör miktarı}]^2
 \end{aligned} \quad (3)$$

Çizelge 4. Deneysel tasarım ve RSM ile elde edilen sonuçlar

Run	C _o (X ₁)	Süre (X ₂)	Katalizör miktarı (X ₃)	Renk giderim verimi (%)
1	15 (+1)	10 (-1)	1 (+1)	73.96
2	10 (0)	150 (+1)	0.55 (0)	84.23
3	10 (0)	10 (-1)	0.55 (0)	67.79
4	15 (+1)	150 (+1)	0.1 (-1)	67.24
5	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.72
6	5 (-1)	80 (0)	0.55 (0)	72.48
7	5 (-1)	10 (-1)	1 (+1)	62.63
8	10 (0)	80 (0)	1 (+1)	83.01
9	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.54
10	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.82
11	15 (+1)	10 (-1)	0.1 (-1)	60.52
12	5 (-1)	150 (+1)	1 (+1)	72.49
13	10 (0)	80 (0)	0.1 (-1)	70.33
14	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.63
15	5 (-1)	10 (-1)	0.1 (-1)	39.84
16	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	83.47
17	15 (+1)	150 (+1)	1 (+1)	75.39
18	5 (-1)	150 (+1)	0.1 (-1)	53.38
19	15 (+1)	80 (0)	0.55 (0)	73.88
20	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	83.29

Her bir parametrenin cevap üzerindeki etkisini değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. ES renk giderimi için ANOVA sonuçları çizelge 5’de rapor edilmiştir. Elde edilen modelin p değeri < 0.05 ve model için yüksek F değeri, ES’nin renk giderim verimliliği üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermektedir (Shokati fard & Baseri, 2022). 0.0001’den küçük p değeri, önerilen modelin %99 güven düzeyinde anlamlı olduğunu gösterir. Ayrıca önerilen modelin istatistiksel olarak anlamlı

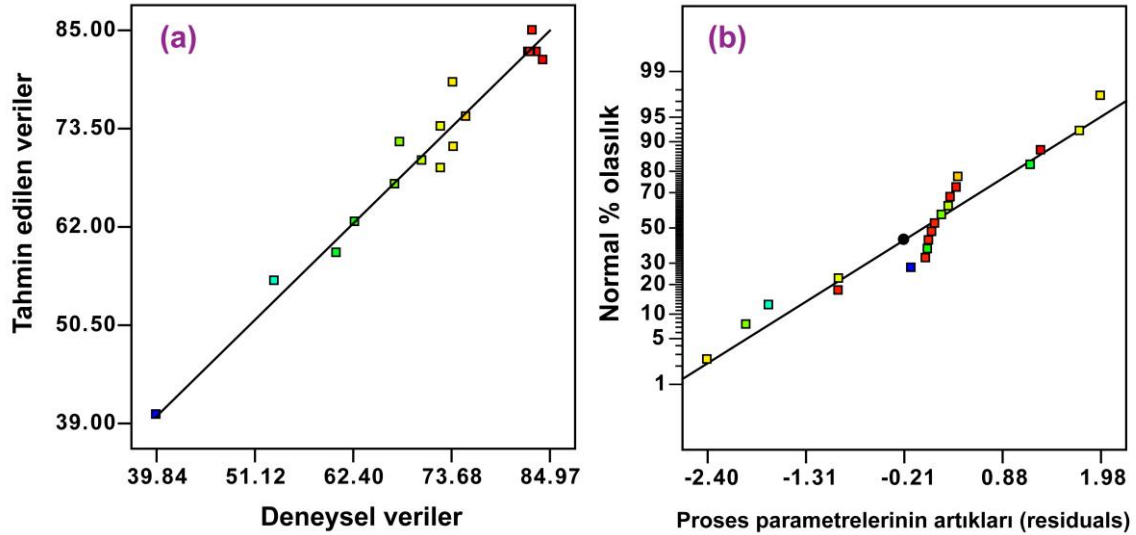
olduğunu ve ES'nin renk giderimi için optimum koşulların elde edilmesi için kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5. ANOVA sonuçları

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model (Önemli)	2552.75	9	283.64	33.30	< 0.0001
C ₀ (mg/L, X ₁)	251.73	1	251.73	29.55	0.0003
Süre (s, X ₂)	230.37	1	230.37	27.05	0.0004
Katalizör miktarı (mg/mL, X ₃)	579.96	1	579.96	68.09	< 0.0001
X ₁ X ₂	29.08	1	29.08	3.41	0.0944
X ₁ X ₃	51.51	1	51.51	6.05	0.0337
X ₂ X ₃	10.07	1	10.07	1.18	0.3025
X ₁ ²	202.60	1	202.60	23.79	0.0006
X ₂ ²	91.22	1	91.22	10.71	0.0084
X ₃ ²	71.59	1	71.59	8.40	0.0159

$R^2 = 0.97$

Şekil 4a, Ag/AV katalizörü kullanılarak ES'nin renk giderimi için deneysel ve öngörülen değer arasındaki bağlantıyı göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, boyanın renk giderimi için deneysel ve tahmin edilen değerlerin ve mevcut modelin deneysel verilere çok iyi uyduğunu göstermiştir. Bu nedenle model, araştırılan parametreleri aralığında ES'nin renk giderimini hesaplamak için kullanılabilir. Ayrıca, proses parametrelerin artıklarına (residuals) karşılık normal yüzde olasılık grafiği şekil 4b'de verilmiştir. Artıkların dağılımları düz bir çizgi üzerinde homojen olarak dağılmıştır. Bu durum ayrıca tahmin edilen değerlerin ve deneysel değerlerin neredeyse tutarlı olduğunu kanıtlamıştır (Zhang ve ark., 2018). Sonuç olarak, modelin gerçek durumu iyi bir şekilde simüle ettiği ve ES'nin Ag/AV ile renk giderim sürecinin bu model tarafından analiz edilip açıklanabileceği ifade edilebilir.



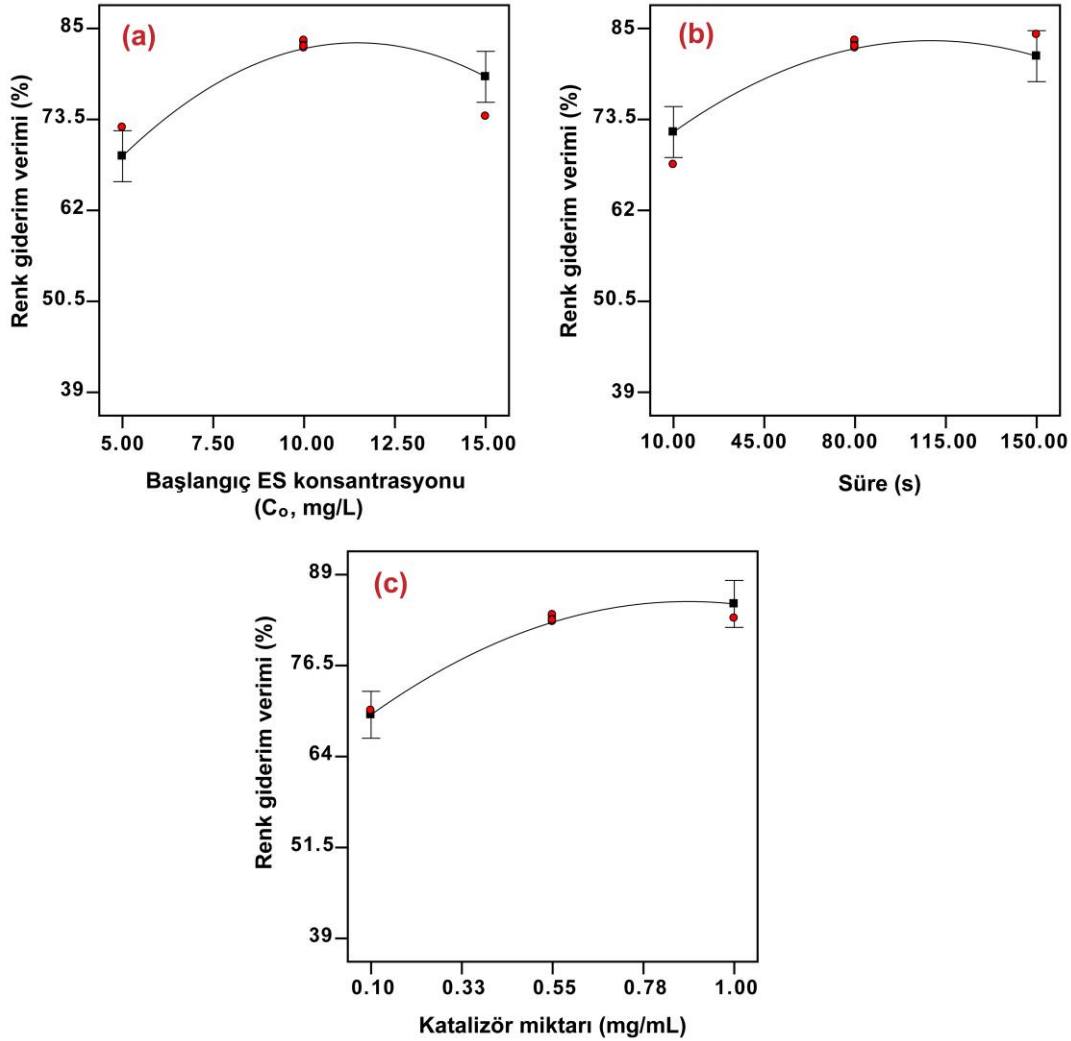
Şekil 4. (a) Deneysel verilere karşı tahmin edilen verilerin korelasyon grafiği ve (b) RSM tarafından tasarlanan deneysel değerler için artıkların normal % olasılık grafiği.

3.3. Proses parametrelerin etkileri

C₀'ın etkisi, belirli katalizörlerin toksik boya parçalamaya yeteneğini değerlendirmek için çok önemli bir parametredir. C₀'ın ES renk giderim verimliliği üzerindeki sonuçları şekil 5a'da gösterilmektedir. Grafikte gösterildiği gibi, ES'nin renk giderim verimliliği 5 mg/L'den yaklaşık 10-11

mg/L'ye artmasıyla artmış ve daha sonra ise azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni, boya konsantrasyonunu belirli bir miktara kadar artırmak için yeterli aktif yüzeyin mevcut olmasıdır. Dolayısıyla renk giderim verimliliğinin artması muhtemeldir. Diğer taraftan, konsantrasyonun daha fazla artmasıyla yüksek miktarda kirletici molekül mevcut olduğundan, konsantrasyon miktarını arttırmanın reaksiyon hızını azaltacağı iyi bilinmektedir (Anwar ve ark., 2021). Bundan dolayı, yüksek C_0 değerlerinde renk giderim verimliliği azalmıştır.

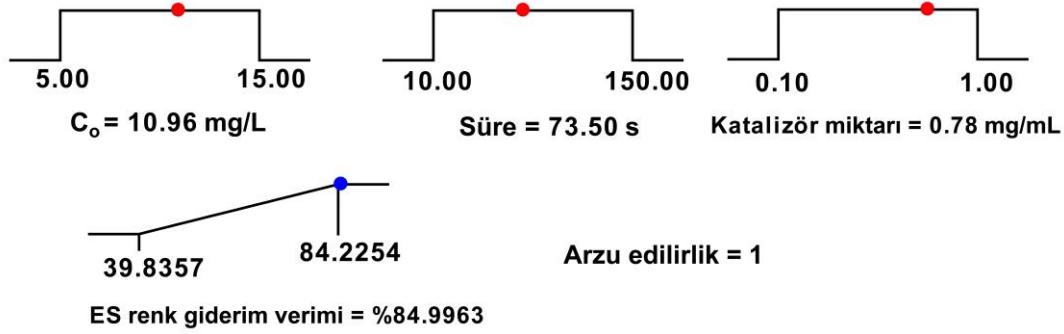
Reaksiyon süresinin ES'nin renk giderim verimliliği üzerindeki etkileri şekil 5b'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla renk giderim verimliliği artmıştır. Ag/AV oluşumunun 10 saniyede çok zayıf olduğu, daha sonra reaksiyon süresinin 10 saniyeden yaklaşık 80-90 saniyeye çıkarılmasıyla yoğun bir şekilde arttığı ve dengeye geldiği söylenebilir (Doan ve ark., 2022). Diğer taraftan, katalizör miktarının ES'nin renk giderim verimliliği üzerindeki etkileri şekil 5c'de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, katalizör miktarının renk giderim verimliliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Katalizör miktarı 0.1 mg/mL'den yaklaşık 0.7 mg/mL'ye yükseldikçe renk giderim verimliliği artmış ve ardından maksimum değerine ulaşmıştır. Katalizör miktarının artırılmasıyla, çözelti ortamındaki aktif bölgeler arttı ve dolayısıyla renk giderim verimliliği de artmıştır (Salehi ve ark., 2017). Ek olarak, daha yüksek bir katalizör miktarı seviyelerinde, katalizörün agregasyonu aktif yüzey bölgelerinde bir azalmaya neden olur, bu da sonuçta renk giderim sürecinin hızını azaltabilir (Shokati fard & Baseri, 2022).



Şekil 5. (a) Tek faktör başlangıç ES konsantrasyonu eğrisi, (b) tek faktör süre eğrisi ve (c) tek faktör katalizör miktarı eğrisi.

3.4. Proses optimizasyonu

Arzu edirlilik fonksiyonunun geliştirilmesinde etkili olan belirli noktayı bulmak için Design-Expert yazılımının sayısal optimizasyonu seçilmiştir. Bir hedefin özelliklerini değiştirebilecek önem ağırlığının değiştirilmesine dayalı olarak, istenen hedef seçilmiştir. Cevap için hedef alanları, maksimum, minimum, hedef ve aralık dahilinde olmak üzere dört seçenek olarak kabul edilmiştir. Renk giderim verimine karşılık gelen incelenen tüm parametrelerin optimizasyonu için kriterler C_0 (aralık içinde), süre (aralık içinde) ve katalizör miktarı (aralık içinde) ve ES'nin renk giderim verimi (maksimum) olarak belirlenmiştir. Daha sonra Design-Expert yazılımı ile bir dizi çözüm üretilmiştir. Üretilen çözümler arasında optimum koşullar ve maksimum tepkiler seçilirken "arzu edirlilik" (Desirability) değeri dikkate alınmıştır. "Arzu edirlilik" değeri 0 ile 1 arasında değişen bir fonksiyondur. Optimal çalışma koşulları ve maksimum cevaplar, çözümler arasında "arzu edirliliğin" maksimum olduğu, yani "arzu edirlilik" değerinin 1 olduğu noktalar seçilir. Bu parametrenin değeri Design-Expert programından "arzu edilebilirlik" değerine bağlı olarak seçilmiştir. Yazılım kullanılarak ES'nin renk giderim prosesi için C_0 10.96 mg/L, süre 73.50 s ve katalizör miktarı 0.78 mg/mL'nin optimize edilmiş model değişkenleri hesaplanarak, ES'nin %84.99 renk giderim verimliliği optimize edilmiştir (Şekil 6). Diğer yandan, sentezlenen malzemenin renk giderme işlemi üzerindeki etkisini değerlendirmek için, belirlenen optimum noktalarda $AgNO_3$ ve metallsiz AV'nin ES renk giderim verimleri test edilmiştir. ES renk giderim verimliliği $AgNO_3$ ve metallsiz AV için sırasıyla yaklaşık %68 ve %55 olarak bulunmuştur. Sonuçlar göz önüne alındığında, Ag/AV'nin AV'siz $AgNO_3$ ve metallsiz AV'ye kıyasla ES için çok daha iyi renk giderim performansı gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6. Optimum koşulların rampa fonksiyon grafikleri.

Literatürden toplanan çeşitli malzemeler ile ES renk giderimi için maksimum değerler çizelge 6'da verilmiştir. Bu sonuçlar, Ag/AV'nin renk giderim performansının ES giderimi için açıkça iyi olduğunu göstermiştir ve su ortamlarından ES renk giderimi için ideal bir aday olduğu söylenebilir.

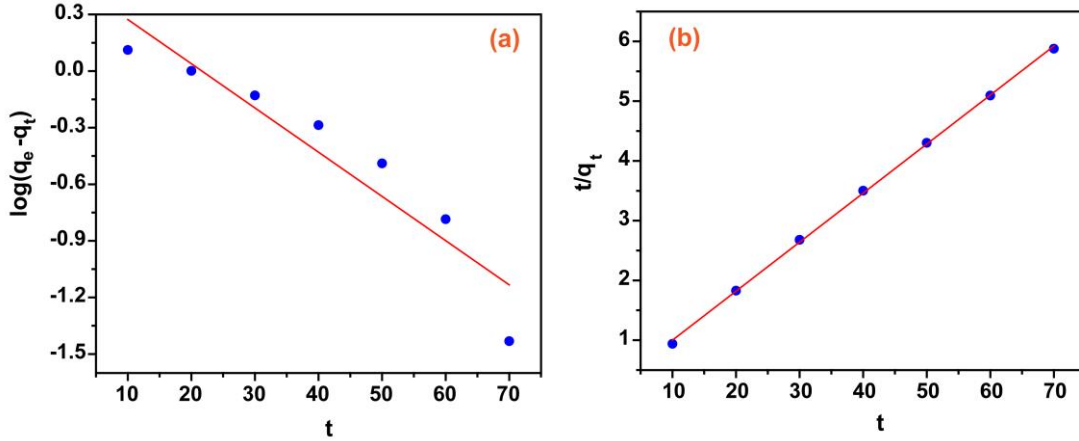
Çizelge 6. ES'nin renk giderimi üzerine önceki çalışmaların mevcut çalışma ile karşılaştırılması

Malzeme	Süre	Renk giderim verimliliği (%)	Kaynak
Ag/AV	73.50 s	%84.99	Bu çalışma
ZnO nanopartikül	90 dk	%78	(Sharma ve ark., 2017)
Gümüş nanopartiküller (SNPs)	12 dk	%96	(MeenaKumari & Philip 2015)
TiO ₂ @ITO nanoyapıları	50-60 s	%99.8	(Pato ve ark., 2021)
B-AgNPs	60 dk	%53.7	(Sherin ve ark., 2021)
Karbon katkılı TiO ₂ -200	60 dk	%81.88	(Ghime ve ark., 2020)

3.5. Kinetik ve termodinamik çalışmalar

ES boyar maddesinin renk giderim prosesi için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik eşitlikler kullanılarak optimum şartlarda uygulanmıştır. Elde edilen kinetik sonuçlar şekil 7 ve çizelge

7’de gösterilmiştir. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere, yalancı ikinci dereceden kinetiğin korelasyon katsayısı (R^2) yalancı birinci dereceden daha yüksektir, bu da Ag/AV katalizörünün NaBH_4 varlığında kullanılan ES boyar maddesinin renk gideriminin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu gösterir (Albalwi ve ark., 2022). Yalancı ikinci dereceden için hesaplanan q_e değeri (12.18 mg/g) deneysel değere (11.95 mg/g) daha yakındı. R^2 ve q_e değerlerine dayalı olarak, katalizörün yüzeyinde ES’nin renk giderimi, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip edeceği söylenebilir (Chishti ve ark., 2021).



Şekil 7. (a) Yalancı birinci dereceden ve (b) yalancı ikinci dereceden kinetik model grafikleri.

Çizelge 7. Kinetik sonuçlar

Yalancı birinci dereceden kinetik model	Yalancı ikinci dereceden kinetik model
q_e 3.22 mg/g	q_e 12.18 mg/g
k_1 0.054 dk ⁻¹	k_2 0.038 g/mg min
R^2 0.89	R^2 0.99

ES’nin renk giderim işleminin doğasını tespit etmek için Gibbs enerjisi (ΔG°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve standart entalpi değişimi (ΔH°) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu parametreleri belirlemek için eşitlik 4 ve 5 kullanılmıştır. Çizelge 8’den elde edilen sonuçlara göre, ES’nin renk giderimi için negatif ΔG° değerlerinin kendiliğinden ve termodinamik olarak renk giderim doğasının mümkün olduğu görülmüştür. ΔH° değerinin negatif olması reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, hesaplanan ΔS° değeri negatif olarak elde edilmiştir, bu da reaksiyon kendiliğindenliğinin sıcaklığa bağlı olduğunu ve sıcaklık yeterince düşükse kendiliğinden ilerlediğini düşündürmüştür (El-Shaheny, 2019). Diğer yandan, reaksiyon hızı sabiti ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki ilişki, Arrhenius denkleminin varyantı ile ifade edilmiştir (Eşitlik 6). Arrhenius denklemi ile hesaplanan ES renk giderimi için aktivasyon enerjisi (E_a) 11.76 kJ/mol’dür. Difüzyonun baskın olduğu reaksiyonlarla (10-13 kJ/mol) uyumludur, bu da difüzyonun katalitik sistemdeki ES renk giderimi için baskın adım olduğunu gösterir (Huang ve ark., 2022).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (4)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (6)$$

Burada R evrensel gaz sabitidir (8.314 J/mol K), T mutlak sıcaklıktır (K), K_e termodinamik denge sabitidir, k reaksiyon hızı sabitidir, E_a (J/mol), EY renk giderim etkinliğinin aktivasyon enerjisidir, A ise frekans veya üstel faktördür.

Çizelge 8. Termodinamik sonuçlar

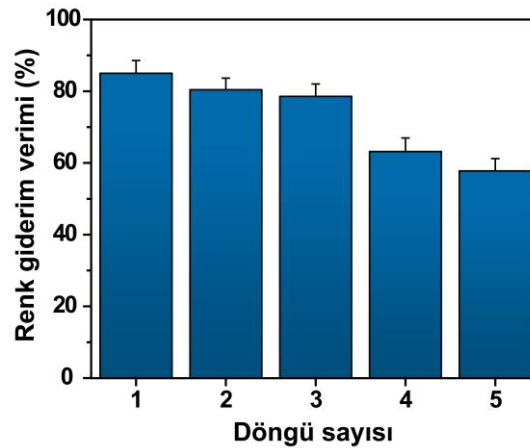
T (K)	$\ln K_e$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
293	1.8995	-4.65		
298	1.8176	-4.44		
303	1.6523	-4.23	-17.05	-42.34
313	1.4660	-3.80		

3.6. Dönüş frekansı (The turnover frequency-TOF) ve tekrar kullanılabilirlik

TOF değeri, hazırlanan katalizörlerin katalitik verimliliğini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Ag/AV katalizörünün TOF'u aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Pandey ve ark., 2022).

$$TOF = \frac{\text{Reaktan mol sayısı} \times \text{Verim}}{\text{Gram katalizör} \times \text{Zaman}} \quad (7)$$

Eşitlik 7'ye göre Ag/AV'nin TOF değeri optimum koşullar altında $1.41 \cdot 10^{-5}$ mol/g·dk olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Ag/AV katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini ve kararlılığını kontrol etmek için belirlenen optimum koşullar altında tekrar kullanılabilirlik deneyleri gerçekleştirildi. Katalizörün rejenerasyon ve stabilite performans çalışmaları, endüstriyel uygulama ve ekonomik açıdan önemli faktörlerdir. Ag/AV için rejenerasyon deneyleri, ES için elde edilen optimum seviyelerde beş döngü halinde gerçekleştirilmiştir. Katalitik bozunma verimliliği, beş döngüden sonra yaklaşık %32 azalmasına rağmen, birinci ve ikinci geri kazanım sadece yaklaşık %5-7 olarak azalmıştır (Şekil 8). Bu, Ag/AV katalizörünün yeniden kullanılabileceğini ve su arıtımı için değerli bir katalizör olarak umut verici uygulamalara sahip olduğunu göstermektedir.



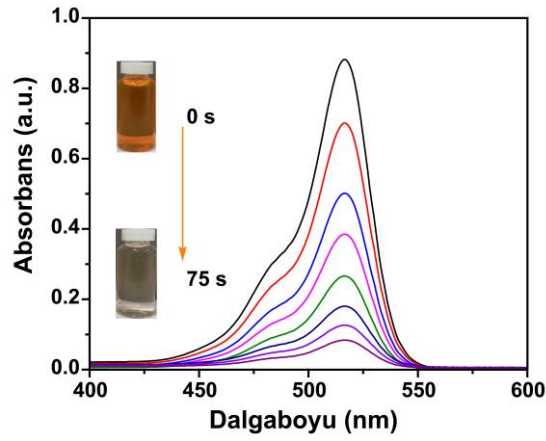
Şekil 8. ES'nin renk giderimi için Ag/AV katalizörünün rejenerasyon testi.

3.7. ES'nin olası katalitik mekanizması

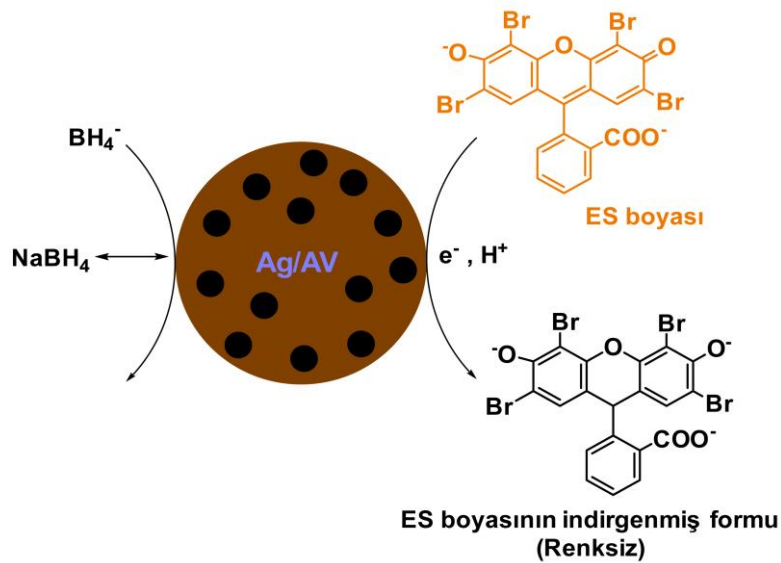
ES'nin Ag/AV tarafından katalitik indirgenmesi farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar şekil 9'da verilmiştir. Daha önce optimize edilen koşullar ile Ag/AV tarafından NaBH_4 varlığında katalitik indirgenmenin ES boyar maddesi için yaklaşık 75 s'de tamamlandığı açıktır. Ayrıca, NaBH_4 varlığında Ag/AV tarafından katalize edilen ES boyar maddesi için önerilen mekanizma şekil 10'da verilmiştir. NaBH_4 , boya moleküllerinin katalitik indirgenmesi için gerekli olan üretilen nükleofil (BH_4^-)

iyonlarının yüksek elektron enjeksiyon kabiliyetinden dolayı indirgeyici ajan olarak literatürde yoğun olarak kullanılmıştır (Albalwi ve ark., 2022). Kataliz mekanizması iki aşamada açıklanabilir. İlk adımda, elektron bakımından zengin BH_4^- iyonundan katalizöre elektron transferi gerçekleşir ve ikinci adımda katalizör elektronları elektron eksikliği olan oksitleyici ajana aktarır (Sahoo ve ark., 2014). Ag/AV katalizörünün katalitik aktivitesi $NaBH_4$ mevcudiyetinde kontrol edildiğinde (Şekil 9), ES'nin güçlü ve karakteristik zirvesi, Ag/AV katalizörünün eklenmesinden sonra yaklaşık 75 saniye içinde kayboldu. Bu durum Ag/AV katalizörünün ES'nin renksiz indirgenmiş dönüşümü için yüksek katalitik aktivitesini gösterebileceği şeklinde açıklanabilir. ES, suda çözünür ve bianyonik forma hidrolize uğrar (ES^{-2}) (Veerakumar ve ark., 2018). Belirli bir süre sonra, ES^{-3} oluşumu için Ag/AV katalizörü önemli bir rol oynamaya başlar. Yani, ES^{-2} , ES^{-3} 'e indirgenir ($ES^{-2} \rightleftharpoons ES^{-3}$). $NaBH_4$ 'ten gelen BH_4^- iyonunun, yüzey katalizörü üzerindeki Ag partiküllerine bazı aktif elektronlar vererek Ag partiküllerinin indirgeme tepkisini zenginleştirdiğini ve bu da boyanın bozunma reaksiyonuna doğru Ag'nin aktivasyon enerjisini etkili bir şekilde artırdığı söylenebilir (Raza ve ark., 2021).

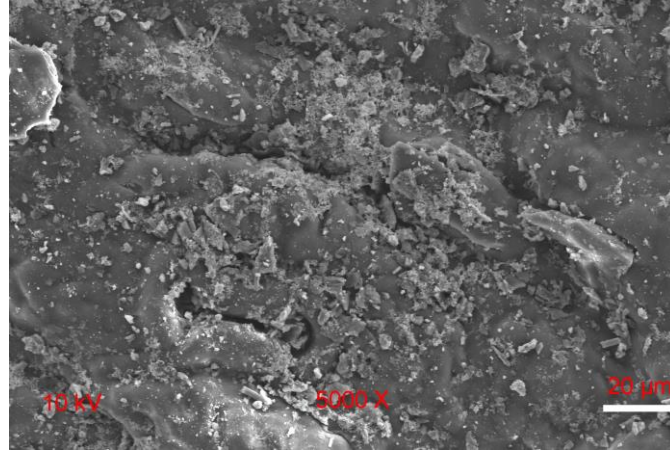
Şekil 11, ES'nin renk giderim etkinliğinden sonra Ag/AV'nin SEM analizini göstermektedir. SEM görüntüsünden, Ag/AV numunelerinin etkinlikten sonra uniform dağılımı koruduğunu göstermiştir. ES'nin renk giderim etkinliğinden sonra malzemenin yapısında önemli değişikliklere yol açılmadığı söylenebilir.



Şekil 9. $NaBH_4$ ile Ag/AV kullanılarak ES'nin UV spektrumları.



Şekil 10. $NaBH_4$ varlığında Ag/AV katalizörü ile sulu çözeltide ES boyasının katalitik bozunması için olası mekanizma.



Şekil 11. ES'nin renk giderim etkinliğinden sonra Ag/AV'nin SEM görüntüsü.

4. Sonuç

Bu çalışmada, NaBH_4 varlığında Ag/AV katalizörü kullanılarak hedef kirletici olarak ES boyar maddesinin renk giderim potansiyeli belirlenmiştir. NaBH_4 varlığında ES renk giderim etkinliğinin modellenmesi ve optimizasyonu, CCD kullanılarak deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. CCD'ye dayalı RSM analizi ile C_0 , süre ve katalizör miktarının ES renk giderim verimliliği üzerindeki etkisini simüle etmek ve tahmin etmek için başarıyla uygulanmıştır. ANOVA sonuçları göz önüne alındığında, önerilen ikinci dereceden modelin ES'nin renk giderim verimliliği üzerine etkileyen proses koşullarının güvenilir bir şekilde tahmin edildiğini göstermektedir ($p < 0.0001$). Numerik optimizasyon sonuçlarından ES'nin renk giderim verimliliği için optimum koşullar C_0 10.96 mg/L, süre 73.50 s ve katalizör miktarı 0.78 mg/mL olarak elde edilmiştir. Bu koşullar altında maksimum ES renk giderim verimliliği %84.99 olarak bulunmuştur. Ayrıca kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kinetik sonuçlar ES boyar maddesinin NaBH_4 varlığında Ag/AV katalizörü üzerindeki renk giderim etkinliğinde yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin baskın olduğunu göstermiştir. Termodinamik sonuçlar, ES'nin renk giderim sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Üstelik Ag/AV ile ES'nin renk giderim etkinliği için olası bir mekanizma önerilmiştir. Sonuç olarak, NaBH_4 ile organik boyaların katalizi için umut verici bir aday olarak Ag/AV katalizörün etkinliği, bu çalışmada belirlenmiştir. Kontrol edilebilir boyutta katalitik olarak aktif gümüş nanopartiküller, gelecekteki kimyasal ve çevresel uygulamalarda ileri bir adım sunan diğer tehlikeli boyaların çıkarılmasına kadar genişletilebilir. Ayrıca, çalışma diğer metal nanoparçacıklara da genişletilebilir.

Kaynakça

- Abedi, S., Mousavi, H. Z., & Asghari, A. (2016). Investigation of heavy metal ions adsorption by magnetically modified aloe vera leaves ash based on equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57, 13747-13759. doi: 10.1080/19443994.2015.1060536
- Albalwi, H., Abou El Fadl, F. I., Ibrahim, M. M., & Abou Taleb, M. F. (2022). Catalytic activity of silver nanocomposite alginate beads for degradation of basic dye: Kinetic and isothermal study. *Applied Organometallic Chemistry*, 36, e6490. doi: 10.1002/aoc.6490
- Alwahibi, M., Soliman, D., Awad, M., Alangery, A. B., Dehaish, H. A., & Alwasel, Y. A. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles: Characterization and its potential biomedical applications. *Green Processing and Synthesis*, 10, 412-420. doi: 10.1515/gps-2021-0039
- Anwar, Y., Mohammed Ali, H. S. H., Ur Rehman, W., Hemeg, H. A., & Khan, S. A. (2021). Antibacterial films of alginate-CoNi-coated cellulose paper stabilized Co NPs for dyes and nitrophenol degradation. *Polymers*, 13, 4122. doi: 10.3390/polym13234122
- Bakhsh, E. M., Ismail, M., Sharafat, U., Akhtar, K., Fagieh, T. M., Danish, E. Y., Khan, S. B., Khan, M. I., Khan, M. A., & Asiri, A. M. (2022). Highly efficient and recoverable Ag-Cu bimetallic

- catalyst supported on taro-rhizome powder applied for nitroarenes and dyes reduction. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 769-787. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.02.062
- Buledi, J. A., Pato, A. H., Kanhar, A. H., Solangi, A. R., Batool, M., Ameen, S., & Palabiyik, I. M. (2021). Heterogeneous kinetics of CuO nanoflakes in simultaneous decolorization of Eosin Y and Rhodamine B in aqueous media. *Applied Nanoscience*, 11, 1241-1256. doi: 10.1007/s13204-021-01685-y
- Chishti, A. N., Guo, F., Aftab, A., Ma, Z., Liu, Y., Chen, M., Gautam, J., Chen, C., Ni, L., & Diao, G. (2021). Synthesis of silver doped Fe₃O₄/C nanoparticles and its catalytic activities for the degradation and reduction of methylene blue and 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 546, 149070. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149070
- Doan, V. D., Phan, T. L., Le, V. T., Vasseghian, Y., Evgenievna, L. O., Tran, D. L., & Le, V. T. (2022). Efficient and fast degradation of 4-nitrophenol and detection of Fe(III) ions by *Poria cocos* extract stabilized silver nanoparticles. *Chemosphere*, 286, 131894. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131894
- El-Shaheny, R. (2019). Utility of a green fluorone-based turn-off fluorescence probe for submicromolar determination and stability testing of two macrolides. Insights into reaction thermodynamics, quenching mechanism, and identification of the oxidative degradation products by ESI⁺-MS. *Microchemical Journal*, 147, 1192-1202. doi: 10.1016/j.microc.2019.04.037
- Fardsadegh, B., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2019). *Aloe vera* leaf extract mediated green synthesis of selenium nanoparticles and assessment of their In vitro antimicrobial activity against spoilage fungi and pathogenic bacteria strains. *Green Processing and Synthesis*, 8, 399-407. doi: 10.1515/gps-2019-0007
- Ghime, D., Mohapatra, T., Verma, A., Banjare, V., & Ghosh, P. (2020). Photodegradation of aqueous eosin yellow dye by carbon-doped TiO₂ photocatalyst. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 597, 012010. doi: 10.1088/1755-1315/597/1/012010
- Huang, R., Yang, J., Cao, Y., Dionysiou, D. D., & Wang, C. (2022). Peroxymonosulfate catalytic degradation of persistent organic pollutants by engineered catalyst of self-doped iron/carbon nanocomposite derived from waste toner powder. *Separation and Purification Technology*, 291, 120963. doi: 10.1016/j.seppur.2022.120963
- Jo, S. T., Shin, H. S., Lee, Y. G., Lee, J. H., & Choi, J. Y. (2022). Optimal design of a BLDC motor considering three-dimensional structures using the response surface methodology. *Energies*, 15, 461. doi: 10.3390/en15020461
- Khaniabadi, Y. O., Heydari, R., Nourmoradi, H., Basiri, H., & Basiri, H. (2016). Low-cost sorbent for the removal of aniline and methyl orange from liquid-phase: *Aloe Vera* leaves wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 90-98. doi: 10.1016/j.jtice.2016.09.025
- Liang, J., Cui, L., Li, J., Guan, S., Zhang, K., & Li, J. (2021). *Aloe vera*: A medicinal plant used in skin wound healing. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 27, 455-474. doi: 10.1089/ten.teb.2020.0236
- Lim, Z. X., & Cheong, K. Y. (2015). Effects of drying temperature and ethanol concentration on bipolar switching characteristics of natural *Aloe vera*-based memory devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 26833-26853. doi: 10.1039/C5CP04622J
- Malviya, T., Tandon, P. K., Gupta, M. K., Singh, V., & Tripathi, D. N. (2022). Simple nanoprecipitation method for size-restricted synthesis of aloevera nanoparticles: Characteristic analysis and its application as an adsorbent. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99, 100306. doi: 10.1016/j.jics.2021.100306
- Meena Kumari, M., & Philip, D. (2015). Degradation of environment pollutant dyes using phytosynthesized metal nanocatalysts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 632-638. doi: 10.1016/j.saa.2014.07.037
- Moussadik, A., Brigiano, F. S., Tielens, F., Halim, M., Kacimi, M., & El Hamidi, A. (2022). Self-supported Ag nanoparticles on AgTi₂(PO₄)₃ for hazardous dyes reduction in industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 106939. doi: 10.1016/j.jece.2021.106939
- Nazir, M. A., Najam, T., Bashir, M. S., Javed, M. S., Bashir, M. A., Imran, M., Azhar, U., Shah, S. S. A., & ur Rehman, A. (2022). Kinetics, isothermal and mechanistic insight into the adsorption of eosin yellow and malachite green from water via tri-metallic layered double hydroxide

- nanosheets. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39, 216–226. doi: 10.1007/s11814-021-0892-3
- Panchal, P., Paul, D. R., Gautam, S., Meena, P., Nehra, S. P., Maken, S., & Sharma, A. (2022). Photocatalytic and antibacterial activities of green synthesized Ag doped MgO nanocomposites towards environmental sustainability. *Chemosphere*, 297, 134182. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134182
- Pandey, S. K., Mishra, P. K., & Tiwary, D. (2022). Enhanced photocatalytic performance of NiS/ZnO nanocomposite for the remediation of PNP and RhB dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107459. doi: 10.1016/j.jece.2022.107459
- Pato, A. M., Balouch, A., Talpur, F. N., Abdullah, Panah, P., Mahar, A. M., Jagirani, M. S., Kumar, S., & Sanam, S. (2021). Fabrication of TiO₂@ITO-grown nanocatalyst as efficient applicant for catalytic reduction of Eosin Y from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 947-959. doi: 10.1007/s11356-020-10548-y
- Prajapati, A. K., Das, S., & Mondal, M. K. (2020). Exhaustive studies on toxic Cr(VI) removal mechanism from aqueous solution using activated carbon of *Aloe vera* waste leaves. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112956. doi: 10.1016/j.molliq.2020.112956
- Qin, X., Wang, Z., Guo, C., Guo, R., Lv, Y., & Li, M. (2022). Fulvic acid degradation in Fenton-like system with bimetallic magnetic carbon aerogel Cu-Fe@CS as catalyst: Response surface optimization, kinetic and mechanism. *Journal of Environmental Management*, 306, 114500. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114500
- Raza, S., Raza, M., Zada, S., Li, X., & Liu, C. (2021). Fabrication of biomass-derived polymer with dopamine and Ag nanoaggregates: Prevention of the biofilm of bacteria and catalytic degradation of organic dyes. *European Polymer Journal*, 157, 110635. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110635
- Sahoo, R., Dutta, S., Pradhan, M., Ray, C., Roy, A., Pal, T., & Pal, A. (2014). Arsenate stabilized Cu₂O nanoparticle catalyst for one-electron transfer reversible reaction. *Dalton Transactions*, 43, 6677. doi: 10.1039/c3dt53606h
- Salehi, K., Bahmani, A., Shahmoradi, B., Pordel, M. A., Kohzadi, S., Gong, Y., Guo, H., Shivaraju, H. P., Rezaee, R., Pawar, R. R., & Lee, S. M. (2017). Response surface methodology (RSM) optimization approach for degradation of Direct Blue 71 dye using CuO–ZnO nanocomposite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14, 2067–2076. doi: 10.1007/s13762-017-1308-0
- Sharma, N., Jha, R., Baghel, S., & Sharma, D. (2017). Study on photocatalyst Zinc Oxide annealed at different temperatures for photodegradation of Eosin Y dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 270-279. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.194
- Sherin, L., Sohail, A., Shujaat, S., Bashir, M. M., Inam, S., Arshad, Z., & Ul-Hamid, A. (2021). Investigation of catalytic potential and radical scavenging efficacy of *Terminalia bellerica* roxb bark mediated ecofriendly silver nanoparticles. *Journal of Cluster Science*, 32, 1015–1031. doi: 10.1007/s10876-020-01865-w
- Shokati fard, E., & Baseri, H. (2022). ZnO-based composite catalysts for photocatalytic degradation of reactive black 5, and the optimization of process parameters. *Water and Environment Journal*, 1– 14. doi: 10.1111/wej.12768
- Šimšiková, M., Bartoš, M., Čechal, J., & Šikola, T. (2016). Decolorization of organic dyes by gold nanoflowers prepared on reduced graphene oxide by tea polyphenols. *Catalysis Science & Technology*, 6, 3008. doi: 10.1039/c5cy01836f
- Taşçı, T., Küçükyıldız, G., Hepyalçın, S., Cigeroğlu, Z., Şahin, S., & Vasseghian, Y. (2022). Boron removal from aqueous solutions by chitosan/functionalized-SWCNT-COOH: Development of optimization study using response surface methodology and simulated annealing. *Chemosphere*, 288, 132554. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132554
- Veerakumar, P., Muthuselvam, I. P., Thanasekaran, P., & Lin, K. C. (2018). Low-cost palladium decorated on m-aminophenol-formaldehyde-derived porous carbon spheres for the enhanced catalytic reduction of organic dyes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, 354-363. doi: 10.1039/C7QI00553A
- Vélez, E., Campillo, G., Morales, G., Hincapié, C., Osorio, J., & Arnache, O. (2018). Silver nanoparticles obtained by aqueous or ethanolic aloe vera extracts: An assessment of the

- antibacterial activity and mercury removal capability. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 7215210. doi: 10.1155/2018/7215210
- Zhang, W., Song, H., Zhu, L., Wang, G., Zeng, Z., & Li, X. (2022). High flux and high selectivity thin-film composite membranes based on ultrathin polyethylene porous substrates for continuous removal of anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107202. doi: 10.1016/j.jece.2022.107202
- Zhang, X., Yao, J., Peng, W., Xu, W., Li, Z., Zhou, C., & Fang, Z. (2018). Degradation of dichloroacetonitrile by a UV/peroxymonosulfate process: modeling and optimization based on response surface methodology (RSM). *RSC Advances*, 8, 33681-33687. doi: 10.1039/C8RA07009A