

Atf İçin: Palas, B., Ersöz, G. ve Atalay, S. (2023). Tabakalı Çift Hidroksit Katalizörler Kullanılarak Peroksimonosülfat ve Hidrojen Peroksit Aktivasyonu ile Gıda Boyalarının Giderimi: Box-Behnken Tasarımı ile Reaksiyon Koşullarının Optimizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(4), 2790-2808.

To Cite: Palas, B., Ersöz, G. & Atalay, S. (2023). Removal of Food Dyes by Peroxymonosulfate and Hydrogen Peroxide Activation Using Layered Double Hydroxide Catalysts: Optimization of Reaction Conditions by Box-Behnken Design. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(4), 2790-2808.

Tabakalı Çift Hidroksit Katalizörler Kullanılarak Peroksimonosülfat ve Hidrojen Peroksit Aktivasyonu ile Gıda Boyalarının Giderimi: Box-Behnken Tasarımı ile Reaksiyon Koşullarının Optimizasyonu

Burcu PALAS^{1*}, Gülin ERSÖZ¹, Süheyda ATALAY¹

Öne Çıkanlar:

- Tabakalı çift hidroksit katalizörlerin peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit aktivasyonu performansları karşılaştırılmıştır
- Reaksiyon koşulları yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir.
- Co-Fe-Tabakalı Çift Hidroksit katalizör ile %97.47 renk giderimi elde edilmiştir

ÖZET:

Bu çalışmada, çeşitli tabakalı çift hidroksit (TÇH) katalizörlerinin peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit aktivasyonu performansları, model gıda boyası olarak seçilen tartrazinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında test edilmiştir. Cu-Fe-TÇH, Co-Fe-TÇH ve Ni-Fe-TÇH'nin peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit varlığında katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Farklı oksidanlar kullanılarak gerçekleştirilen katalizör tarama deneylerinde Co-Fe-TÇH ve peroksimonosülfat en uygun katalizör ve oksidan olarak belirlenmiştir. Katalizör yüklemesi, pH ve oksidan/boya molar oranının etkileşimli etkileri araştırılmış ve Box-Behnken Design ve tepki yüzeyi metodolojisi kullanılarak reaksiyon koşulları optimize edilmiştir. 2 g/L katalizör yüklemesi, pH 3 ve 11,36 oksidan/boya molar oranı olarak belirlenen optimum reaksiyon koşullarında %87.35 organik madde giderimi ve %97.47 renk giderimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler:

- Tabakalı Çift Hidroksit,
- Gıda Boyası, Box-Behnken Tasarımı
- İleri Oksidasyon Prosesleri
- Peroksimonosülfat Aktivasyonu
- Hidrojen Peroksit Aktivasyonu

Removal of Food Dyes by Peroxymonosulfate and Hydrogen Peroxide Activation Using Layered Double Hydroxide Catalysts: Optimization of Reaction Conditions by Box-Behnken Design

Highlights:

- Peroxymonosulfate and hydrogen peroxide activation performances of layered double hydroxide catalysts were compared
- Reaction conditions are optimized using the response surface method
- 97.47% decolorization was achieved with Co-Fe-Layered Double Hydroxide catalyst

ABSTRACT:

In the present study, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide activation performances of various layered double hydroxide (LDH) catalysts were tested for the removal of the model food dye, tartrazine, from aqueous solutions. Catalytic activities of Cu-Fe-LDH, Co-Fe-LDH and Ni-Fe-LDH were compared in the presence of peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. In the catalyst screening experiments performed by using different oxidants, Co-Fe-LDH and peroxymonosulfate were determined as the most suitable catalyst and the oxidant, respectively. The interactive effects of the catalyst loading, pH and the molar ratio of the oxidant to dye were investigated and the reaction conditions were optimized by using Box-Behnken Design and response surface methodology. Under the optimum reaction conditions determined as 2 g/L of catalyst loading, pH 3, and 11.36 oxidant/dye molar ratio, 87.35% organic matter removal and 97.47% decolorization efficiencies were achieved.

Keywords:

- Layered Double Hydroxide
- Food Dye
- Box-Behnken Design
- Advanced Oxidation Processes,
- Peroxymonosulfate Activation,
- Hydrogen Peroxide Activation

¹ Burcu PALAS (Orcid ID: 0000-0002-2815-0057), Gülin ERSÖZ (Orcid ID: 0000-0002-5875-5946), Süheyda ATALAY (Orcid ID: 0000-0002-1703-1044), Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Burcu PALAS, e-mail: burcu.palas@ege.edu.tr

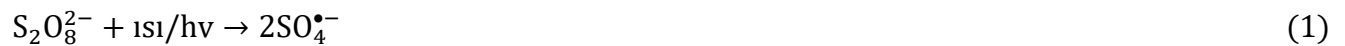
GİRİŞ

Gıda, tekstil, deri, plastik, kağıt, kozmetik ve ilaç endüstrisi dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılan boyar maddelerin atıksular ile su kaynaklarına taşınması önemli küresel çevre sorunlarından biridir. Boyar maddelerin çoğunun doğada mutajenik, toksik etkilerinin olduğu ve kansere neden olduğu bilinmektedir. Her yıl yaklaşık 7×10^5 ton boya deşarj edilmektedir. Boyar madde içeren atıksular ışığın penetrasyonunu ve fotosentezi azaltarak sucul yaşam için bir tehdit oluşturmaktadır (Farhan Hanafi ve Sapawe, 2020; Rathee ve ark., 2019; Vashisht ve ark., 2022).

Gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak yaygın olarak kullanılan tartrazin suda çözünürlüğü yüksek bir azo boyar maddedir. Tartrazin enerji verici içecekler, ekmek, cips, dondurma, sakız, jelatin ve yoğurt gibi gıda maddelerinin yanı sıra ilaç endüstrisinde kapsül şeklinde kullanılmaktadır. Bazı çalışmalarda, tartrazinin alerjileri tetiklediğini ve genotoksik ve sitotoksik etkilere neden olabileceği açıklanmıştır (Alcantara-Cobos, Gutiérrez-Segura, Solache-Ríos, Amaya-Chávez, ve Solís-Casados, 2020; Dos Santos ve ark., 2022; Villabona-Ortiz, Figueroa-Lopez ve Ortega-Toro, 2022).

Boya giderimi için uygulanan adsorpsiyon, koagülasyon, nanofiltrasyon, biyolojik arıtım gibi çok sayıda yöntem arasından ileri oksidasyon prosesleri kirleticilerin bir fazdan diğerine aktarımı yerine tamamen bozunması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Atıksu arıtımında uygulanan çevre dostu yöntemler arasında önemli bir yere sahip ileri oksidasyon proseslerinde açığa çıkan radikaller ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$ ve $\bullet\text{OOH}$) seçici olmaksızın geniş bir yelpazedeki organik kirleticileri H_2O , CO_2 ve basit inorganik tuzlara dönüştürmektedir (Gupta ve ark., 2022).

Bu radikallerden $\text{SO}_4^{\bullet-}$, yüksek bir redoks potansiyeli (2,5-3,1eV) ve uzun yarılanma süresi (30-40 μs) ile organik madde dönüşümünde yüksek verime sahiptir. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tabanlı ileri oksidasyon prosesleri son yıllarda toksik inatçı organik kirleticilerin iyileştirilmesinde artan bir ilgi görmektedir. $\text{SO}_4^{\bullet-}$, radikalleri ısıtma, ultrasonikasyon, UV ışık veya katalizör kullanarak peroksimonosülfat aktivasyonu ile açığa çıkmaktadır (Eşitlik 1-5). Peroksimonosülfat aktivasyonu için Co, Fe, Cu, Ni ve Mn gibi geçiş metalleri içeren katalizörlerin yüksek katalitik performans gösterdiği bilinmektedir (Zeng ve ark., 2018; Zhao ve ark., 2018).



Katalizör kullanımı dışındaki yöntemlerin yüksek enerji tüketimi su arıtımı için pratik uygulamaları kısıtlamaktadır. Bu nedenle, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ üretimi için yüksek verimli ve çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidrotalsit benzeri malzeme olarak bilinen tabakalı çift hidroksitler (TÇH) değiştirilebilir ara katman anyonlarından oluşur ve formülü $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ olarak ifade edilebilir. M^{2+} ve M^{3+} iki değerlikli ve üç değerlikli metalleri, A^{n-} ise ara katman anyonunu ifade etmektedir. Geniş yüzey alanı, kristal yapısı ve moleküler stabilitesi nedeniyle tabakalı çift hidroksitler atıksu arıtımına yönelik uygulamalar için umut verici çok fonksiyonlu malzemeler arasında yer almaktadır. Bakır ve demir iyonları içeren tabakalı çift hidroksitlerin kullanımı ile çok az miktarda metal geçişi ile peroksit aktivasyonu sağlanabilmektedir (Yan ve ark., 2017).

Literatürde atıksulardaki organik kirleticilerin tabakalı çift hidroksit katalizörler kullanılarak ileri oksidasyon proseslerinde giderimi üzerine yayınlanan çalışmalar yer almaktadır. Örneğin, Bai, Liu,

Yin, Duan ve Ma (2017) Co-Fe-TÇH malzemelerin Fenton benzeri oksidasyon ile nitrobenzen giderimi performansını incelemişlerdir. En yüksek giderim değeri (%100), 50 mg/L nitrobenzen başlangıç konsantrasyonu için pH = 2.7, $[H_2O_2]_0 = 500$ mg/L, katalizör dozajı = 1 g/L'de elde edilmiştir (Bai, Liu, Yin, Duan ve Ma, 2017).

Zhao ve ark. (2018) $Fe_3O_4-Cs_xWO_3/NiAl$ tabakalı çift hidroksit kompozitler ile peroksimonosülfat (PMS) aktivasyonu gerçekleştirerek PMS konsantrasyonu, pH ve reaksiyon ortamında bulunan anyonların 2,4-Diklorofenoksiasetik asitin bozunması üzerine etkilerini araştırmışlardır. 20 mg/L 2,4-D, 1 g / L FCW / TÇH ve 0,50 g / L PMS kullanılarak 180 dakikada hemen %90.53 2,4-Diklorofenoksiasetik bozunumu sağlandığı rapor edilmiştir (Zhao ve ark., 2018). Luo ve ark. (2019) Co-Cu-Al tabakalı çift hidroksit katalizörler kullanarak 20 mg/L Asit Turuncu 7, 0.1 g/L CoCuAl-tabakalı çift oksit ve 0.1 g / L PMS deney koşullarında 30 dakika içinde %100 boya giderimi sağlamışlardır (Luo ve ark., 2019).

Yan ve ark. (2017) etilbenzenin bozunması için CuMgFe tabakalı çift hidroksit (CuMgFe-TÇH) ile kataliz edilmiş persülfat kullanmışlardır. 0,08 mmol/L etilbenzen derişimi, pH 7,6, 0,2 g/L CuMgFe-TÇH ve 4 mmol/L persülfat derişimi koşulları altında 24 saatte % 93,7 bozunma elde edilmiştir (Yan ve ark., 2017). Hong ve ark. (2019) üçlü CoMgAl tabakalı çift hidroksitleri peroksimonosülfat varlığında atrazinin sudan uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanmışlardır. 75 mg/L $Co_1Mg_2Al_1-TÇH$, 0,4 mM PMS, 10 mg/L atrazin başlangıç derişim ve pH 6,3 olarak belirlenen optimum koşullar altında %98,7 atrazin giderimini elde edilmiştir (Hong ve ark., 2019).

Literatürde yer alan tabakalı çift hidroksit katalizörler varlığında endüstriyel kirleticilerin oksidasyonu üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalar değerlendirildiğinde tabakalı çift hidroksit katalizörlerin peroksimonosülfat veya H_2O_2 aktivasyonu ile organik madde gideriminde etkili olduğu ve başarılı sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Literatür incelemesi sonucunda tartrazin gıda boyasının tabakalı çift hidroksitler varlığında adsorpsiyonu üzerine çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Ouassif ve ark. (2020) Zn-Al-TÇH adsorbentler (Ouassif ve ark., 2020), Shamsayei, Yamini ve Asiabi (2020) Diatomit/TÇH adsorbentler kullanarak (Shamsayei, Yamini ve Asiabi, 2020) tartrazin adsorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ancak tartrazin gıda boyasının tabakalı çift katalizörler varlığında peroksimonosülfat veya H_2O_2 oksidan kullanımıyla ileri oksidasyon proseslerinde gideriminin incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışma kapsamında insan ve çevre sağlığını tehdit eden endüstriyel kirleticilerin atıksulardan etkili ve çevre dostu arıtım sistemleri ile uzaklaştırılabilmesi için tabakalı çift hidroksit katalizörler hazırlanarak ileri oksidasyon proseslerinde kullanılmıştır. Gıda katkı maddelerinin gideriminde etkili katalizörlerin belirlenebilmesi için çeşitli iki değerlikli kationlar kullanılarak Cu-Fe-TÇH, Co-Fe-TÇH ve Ni-Fe-TÇH katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin performansları ileri oksidasyon proseslerinde peroksimonosülfat ve H_2O_2 aktivasyonu için ayrı ayrı test edilerek en uygun tabakalı çift hidroksitin belirlenmesinin yanı sıra en yüksek giderim değerlerini sağlayan oksidan da tespit edilmiştir.

Seçilen katalizör ve oksidan varlığında en uygun reaksiyon koşullarının belirlendiği parametrik çalışma planı yanıt yüzey yöntemi ile oluşturulmuştur. Merkezi kompozit tasarım, Box-Behnken tasarımı ve Doehlert matrisi, süreç optimizasyonu için uygulanan en yaygın olarak kullanılan çok seviyeli yanıt yüzey yöntemleridir. Box-Behnken tasarımının en büyük avantajı, gerekli deney sayısını azaltabilmesi ve çok sayıda faktör için kullanılabilmesidir. Prosesleri optimize etmek için sadece üç faktör seviyesi (düşük, orta ve yüksek) kullanıldığından, deneylerin hiçbiri uygun olmayan sonuçlar verebilecek koşullar altında (örneğin çok düşük pH değerleri) yapılmamaktadır. Deneysel çalışmaların

sayısı önemli ölçüde azaldığından, Box-Behnken yönteminin uygulanmasıyla zamandan tasarruf etmek mümkündür (Ba-Abbad, Chai, Takriff, Benamor ve Mohammad, 2015; Zolgharnein, Shahmoradi, ve Ghasemi, 2013).

Literatürde boyaların sudan uzaklaştırılmasında Box-Behnken tasarımı ile oluşturulan deney planının kullanıldığı çok sayıda çalışma yer almaktadır. Boya gideriminde uygulanan adsorpsiyon (Alipour ve ark., 2021), fotokataliz (Buu ve ark., 2023), Fenton benzeri oksidasyonu (Soufi ve ark., 2022), peroksimonosülfat aktivasyonu (Bouzayani, Rosales, Pazos, Elaoud ve Sanromán, 2019), elektrokoagülasyon (de Oliveira ve ark., 2020) ve sonokataliz (Mahdavi ve Ashraf Talesh, 2021) gibi atıksu arıtım sistemlerin en uygun işletme koşullarının belirlenmesinde Box-Behnken tasarımı yaygın olarak uygulanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında katalizör yüklemesi, oksidan dozajı ve pH gibi parametrelerin en uygun değerleri yanıt yüzey yöntemleri ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında belirlenmiştir. Tabakalı çift hidroksitlerin peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit aktivasyonu performanslarının karşılaştırılması ve gıda boyası oksidasyonunda çeşitli iki değerlikli metal içeren tabakalı çift hidroksitlerin katalitik aktivitelerinin test edilmesi bu çalışmanın özgün yönlerini oluşturmaktadır.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar

Demir nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, %99–102), bakır nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Tekkim Kimya), kobalt nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba), nikel nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %99–102) ve sodyum hidroksit (Merck, $\geq\%99$) tabakalı çift hidroksit katalizörlerini hazırlamak için kullanılmıştır. Hedef kirletici olarak tartrazin ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$, 534.36 g/mol, Sigma Aldrich, $\geq\%85$) kullanılmıştır. Hidrojen peroksit (H_2O_2 , Merck, %35) ve Oxone[®] (potasyum peroksimonosülfat, Sigma-Aldrich) oksidan olarak tartrazinin katalitik oksidasyonunda kullanılmıştır.

Katalizör hazırlanışı ve karakterizasyonu

Tabakalı çift hidroksitler, birlikte çöktürme yöntemine göre hazırlanmıştır (Khataee ve ark., 2019; Mandal, Mayadevi ve Kulkarni, 2009; Mikami ve ark., 2016; Shi, Wang, Sun, Zhang ve Wang, 2020). İki değerlikli metal/üç değerlikli metal molar oranı 3 olacak miktarlarda iki değerlikli metal nitrat (bakır, kobalt veya nikel nitrat tuzu) ve demir nitrat nonahidrat saf suda çözülerek pH 10'a ulaşıncaya kadar 2 N NaOH çözeltisi damla damla çözeltiye ilave edilmiştir. Karıştırılan çözelti çökelek oluşumu gözlemlendikten sonra süzülerek oda sıcaklığında bekletilmiş ve son adımda 80°C'de 8 saat süre ile kurutulmuştur.

Elde edilen Cu-Fe-TÇH, Co-Fe-TÇH, ve Ni-Fe-TÇH katalizörlerin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobu ile Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde incelenmiştir. Katalizörlerin FT-IR spektrumları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Katalizör seçimi deneylerinde en iyi sonuç veren tabakalı çift hidroksit için XRD ve BET yüzey alanı analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin XRD deseni $2\theta=5-80^\circ$ aralığında kaydedilmiştir. BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek botuyu analizleri 350°C ve 3 saat degaz koşulları uygulanarak yapılmıştır.

Deney sistemi ve prosedürü

Peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit aktivasyonu deneyleri beher ve manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 20 mg/L tartrazin çözeltilerini pH'sı istenen değere

seyreltik sülfürik asit veya sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Belirlenen miktarda tabakalı çift hidroksit katalizör boya çözeltilisine eklenmiştir. Katalizörlerin adsorpsiyon ve oksidasyon performanslarının ayırt edilebilmesi için adsorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar oksidan eklemekten sadece katalizör varlığında karıştırma uygulanmıştır. Yarım saat sonunda oksidan olarak peroksimonosülfat veya hidrojen peroksit eklenip karıştırma uygulanarak bir saatlik oksidasyon gerçekleştirilmiştir.

Deneysel Planı

Katalizör ve oksidan seçimi deneylerinde Cu-Fe-TÇH, Co-Fe-TÇH ve Ni-Fe-TÇH olmak üzere çeşitli iki değerlikli metal iyonları ile hazırlanan katalizörlerin boya giderimi performansları hidrojen peroksit ve peroksimonosülfat oksidanlar varlığında ayrı ayrı incelenmiştir. Atıksularda tespit edilen tartrazin derişimi ve peroksimonosülfat aktivasyonu ile boya giderimi üzerine yapılan literatür araştırmasına göre katalizör seçimi deneylerinde tartrazin başlangıç derişimi, 20 mg/L (Rodriguez ve ark., 2016), boya/oksidan molar oranı =1/10 (Chen ve ark., 2014), katalizör yüklemesi 0,2 g/L (Gong ve ark., 2017; Zeng ve ark., 2018) olarak belirlenmiştir.

En etkili tabakalı çift hidroksit ve oksidan türü seçildikten sonra, seçilen katalizör ve oksidan varlığında katalizör yüklemesi, pH ve oksidan/boya molar oranının etkilerinin incelendiği parametrik çalışma planı yanıt yüzey metodolojisi ve Box–Behnken tasarımına göre oluşturulmuştur. Parametrik çalışma deney koşulları Çizelge 1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1. Tabakalı Çift Hidroksit Kullanılarak Tartrazin Giderimi Üzerine Gerçekleştirilecek Deneysel Çalışma Koşulları (KY:Katalizör yüklemesi, O/B: Oksidan/Boya molar oranı)

| Deneysel No | KY, g/L | pH | O/B |
|-------------|---------|----|-----|
| 1 | 0.2 | 3 | 10 |
| 2 | 2 | 3 | 10 |
| 3 | 0.2 | 11 | 10 |
| 4 | 2 | 11 | 10 |
| 5 | 0.2 | 7 | 5 |
| 6 | 2 | 7 | 5 |
| 7 | 0.2 | 7 | 15 |
| 8 | 2 | 7 | 15 |
| 9 | 1.1 | 3 | 5 |
| 10 | 1.1 | 11 | 5 |
| 11 | 1.1 | 3 | 15 |
| 12 | 1.1 | 11 | 15 |
| 13 | 1.1 | 7 | 10 |
| 14 | 1.1 | 7 | 10 |
| 15 | 1.1 | 7 | 10 |

Analiz

Oksidasyon süresince tartrazin derişimindeki değişim, reaksiyon sıvısından alınan örneklerin Thermo Genesys 10S UV-VIS Spektrofotometrede analizi ile belirlenmiştir. Tartrazin maksimum pik verdiği 428 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerindeki azalma kromofor taşıyan azo (-N=N-) bağlarının kırılması ile gerçekleşen renk giderimini ifade etmektedir. Spektrumda 257 nm’de yer alan pikteki azalış ise benzen benzeri aromatik yapıların parçalanmasını göstermektedir (Chen ve ark., 2022; Dung ve ark., 2022). Renk giderimi ve organik madde giderimi değerleri Eşitlik 6 ve 7 ile hesaplanmıştır:

$$\text{Organik Madde Giderimi, \%} = \left[\frac{A_{O@257 \text{ nm}} - A_{t@257 \text{ nm}}}{A_{O@257 \text{ nm}}} \right] \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Renk Giderimi, \%} = \left[\frac{A_{O@428 \text{ nm}} - A_{t@428 \text{ nm}}}{A_{O@428 \text{ nm}}} \right] \times 100 \quad (7)$$

A_o : Boya çözeltisinin başlangıçtaki absorbans değeri, mg/L

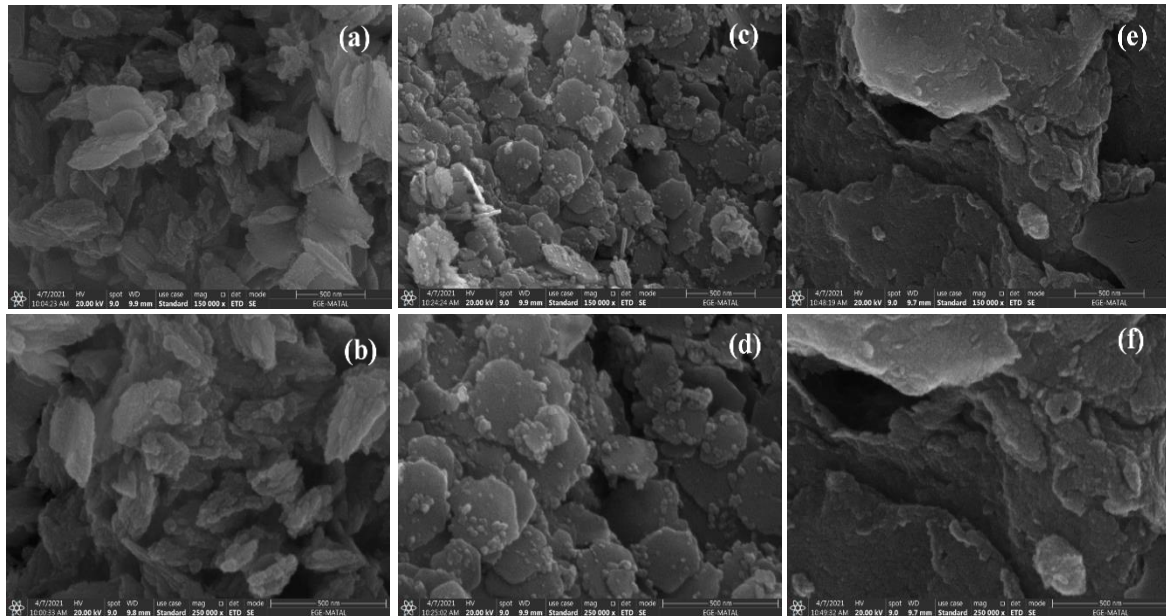
A_t : Boya çözeltisinin giderim sonrasındaki absorbans değeri, mg/L

BULGULAR VE TARTIŞMA

Katalizör Karakterizasyonu

Yüzey morfolojisinin incelenmesi

Tabakalı çift hidroksitlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Taramalı elektron mikrografları 150000 ve 250000 kat büyütmelerde tespit edilmiştir. Şekil 1'de yer alan mikrograflara göre Cu-Fe-TÇH yaprak benzeri yapılardan oluşurken, Co-Fe-TÇH altıgen veya disk benzeri tabakalardan oluşmaktadır. Bakır ve kobalt içeren tabakalı çift hidroksitler nispeten daha homojen yapılar gösterirken Ni-Fe-TÇH farklı büyüklükteki parçacıkların aglomerasyonu ile daha heterojen bir tabakalı yüzey morfolojisi sergilemektedir. Katalizör seçimi deneylerinde gıda boyası gideriminde en etkili olduğu belirlenen Co-Fe-TÇH katalizörler genellikle 200-300 nm aralığında değişen çaplara sahip disk benzeri tabakalardan oluşmuştur. Bu çalışmada sentezlenen tabakalı çift hidroksit katalizörlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri literatürde çeşitli tabakalı çift hidroksit malzemeler için verilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile uyumludur (Khan, Khan ve Asiri, 2016; Rouahna, Ouakouak, Barkat ve Srasra, 2020; Tonelli, Gualandi, Musella ve Scavetta, 2021; Zheng ve Chen, 2017).

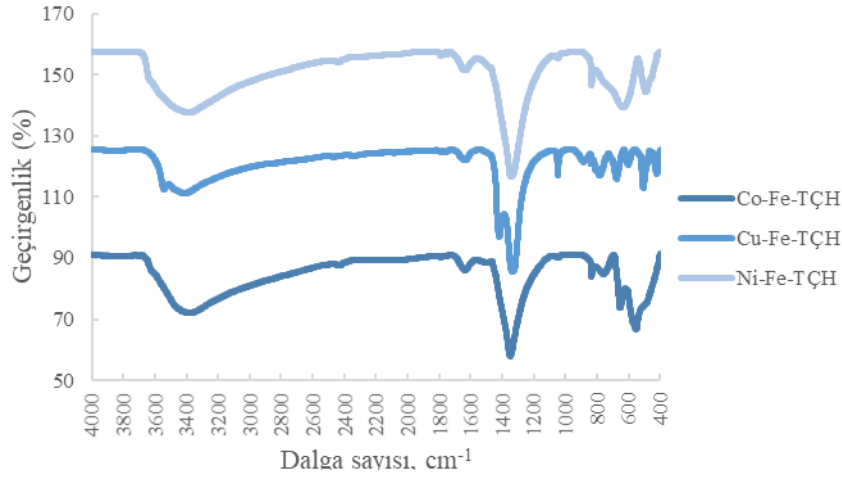


Şekil 1. Cu-Fe-TÇH (a,b), Co-Fe-TÇH (c,d) ve Ni-Fe-TÇH (e,f) Katalizörlerin Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

FT-IR analizi

Tabakalı çift hidroksit katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 2'de gösterilmektedir. FT-IR analizine göre, tabakalı çift hidroksit spektrumları güçlü ve iyi tanımlanmış absorpsiyon bantları göstermiştir. Tabakalı çift hidroksitlerin 3400 ve 1630 cm^{-1} civarındaki O-H ve H-O-H titreşimlerine karşılık gelen tipik bantları, ara katman su molekülleri ile ilişkili metal hidroksil gruplarından kaynaklanan hidroksil gerilme modu ve su moleküllerinin bükülme modundan kaynaklanmaktadır (Gholami, Dinpazhoh, Khataee, Hassani ve Bhatnagar, 2020; Zhang, Zhang, Bi ve Chen, 2013). 1050 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bantları, ara katman NO_3^- anyonunun asimetrik gerilme

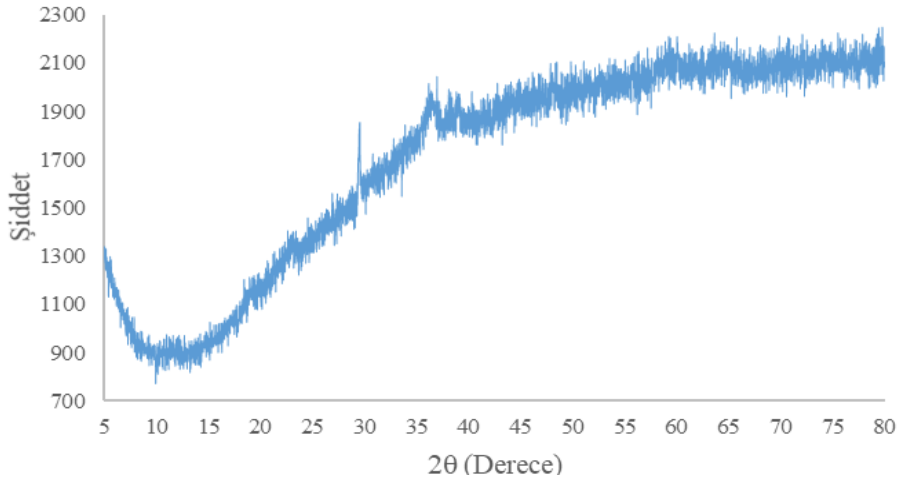
bandına karşılık gelmektedir (H. Wu, Zhang, Long, Zhang ve Jie, 2020; L. Wu ve ark., 2017). 1000 cm^{-1} in altındaki dalga sayılarında gözlenen IR bantları, metal-oksijen (M–O–H veya O–M–O) titreşim modlarını göstermektedir (Said, Elhossieny, Riad ve Mikhail, 2018; Yusuf, Moheb ve Dinari, 2021).



Şekil 2. Tabakalı Çift Hidroksit Katalizörlerin FT-IR Spektrumları

XRD analizi

Katalizör seçimi deneylerinde en yüksek performansı sergileyen Co-Fe-TÇH katalizör için XRD analizi gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Co-Fe-TÇH'nin kırınım desenine göre tabakalı çift hidroksitlerin katmanlı yapısının $2\theta = 11,5^\circ, 23,1^\circ, 36,5^\circ, 38,6^\circ, 59,1^\circ$ ve $60,5^\circ$ 'deki altı karakteristik piki (003), (006), (012), (009), (018), (110) ve (113) düzlemlerinden kaynaklanan kırınım piklerine karşılık gelmektedir (Deng ve ark., 2021; Khodayar ve ark., 2022).



Şekil 3. Co-Fe-TÇH Katalizörün XRD Deseni

Yüzey alanı analizi

Katalizör seçimi deneylerinde en yüksek katalitik aktiviteyi sergileyen Co-Fe-TÇH için yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar literatürde çeşitli tabakalı çift hidroksitler için rapor edilen değerler ile karşılaştırmalı olarak revize makalede Çizelge 2'de sunulmuştur. Literatürdeki çalışmalarda hazırlanan tabakalı çift hidroksitlerin yüzey alanları değişkenlik göstermektedir. Örneğin Mandel ve ark. (2013) saf tabakalı çift hidroksitlerin yüzey alanlarının 1 ile $7\text{ m}^2/\text{g}$ arasında değiştiğini rapor ederken Rosaiah ve ark. (2023) hazırladıkları tabakalı çift hidroksitlerin yüzey alanlarının 29 ile $47\text{ m}^2/\text{g}$ arasında değiştiğini belirtmişlerdir (Mandel ve ark., 2013; Rosaiah ve ark., 2023). Çizelge 2'ye göre, bu çalışmada sentezlenen Co-Fe-TÇH

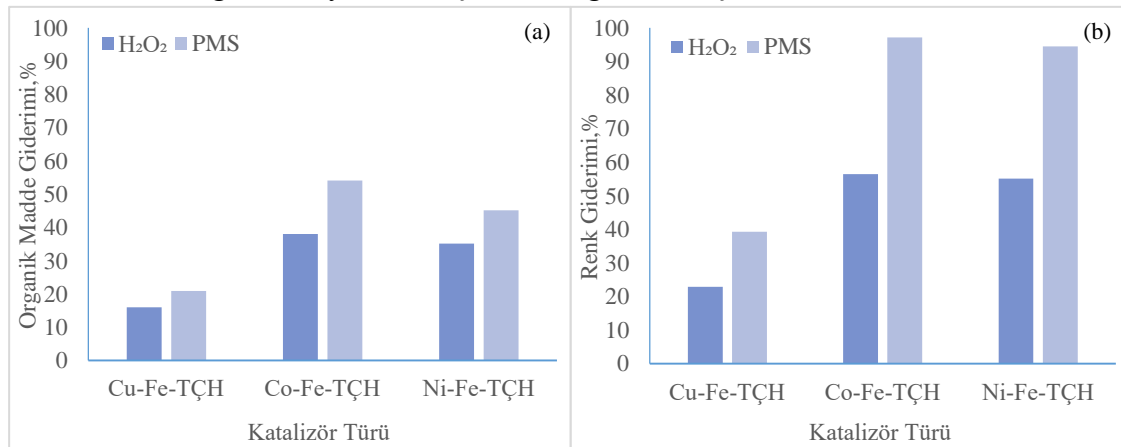
katalizörün 22.63 m²/g olarak ölçülen yüzey alanı literatürdeki çalışmalarda verilen yüzey alanlarına göre kabul edilebilir aralıktadır. Ayrıca, literatürdeki çalışmalarda kullanılan tabakalı çift hidroksit malzemelerin genel olarak bu çalışmada sentezlenen Co-Fe-TÇH gibi mezopor gözenek yapısına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 2. Literatürdeki Çalışmalarda ve Bu Çalışmada Kullanılan Tabakalı Çift Hidroksitlerin Yüzey Alanı, Gözenek Boyutu ve Hacmi Analiz Sonuçları

| | Bu Çalışma | (Utami, Ahmad, Zahara, Lesbani ve Mohadi, 2022) | (Xu ve ark., 2017) | (Jemini, Singh ve Pal, 2022) |
|------------------------------------|------------|---|---------------------------|------------------------------|
| Tabakalı çift hidroksit türü | Co-Fe-TÇH | Ni-Al-TÇH | S ₄ /Co-Fe-TÇH | Zn-Cr-TÇH |
| BET yüzey alanı, m ² /g | 22.63 | 3.288 | 21.069 | 27.439 |
| Gözenek hacmi, cm ³ /g | 0.164 | 0.006 | 0.187 | 0.027 |
| Gözenek boyutu, nm | 28.91 | 16.983 | 24.753 | 2.183 |

Katalizör ve oksidan seçimi deneyleri

Tartrazin gıda boyasının sudan uzaklaştırılması için çeşitli tabakalı çift hidroksitlerin katalitik performansları iki farklı oksidan kullanılarak test edilmiştir. Katalizör ve oksidan seçimi deneylerinde Cu-Fe-TÇH, Co-Fe-TÇH ve Ni-Fe-TÇH olmak üzere çeşitli iki değerlikli metal iyonları ile hazırlanan katalizörlerin boya giderimi performansları hidrojen peroksit ve peroksimonosülfat oksidanlar varlığında ayrı ayrı incelenmiştir. Deneylerde tartrazin başlangıç derişimi, pH, oksidan boya/molar oranı ve katalizör yüklemesi sırasıyla 20 mg/L, 3, 10 ve 0.2 g/L'de sabit tutulmuştur. Elde edilen organik madde ve renk giderimi yüzdeleri Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Tabakalı Çift Hidroksitlerin Hidrojen Peroksit ve Peroksimonosülfat Aktivasyonu ile (a) Organik Madde Giderimi ve (b) Renk Giderimi (Reaksiyon koşulları: Tartrazin başlangıç derişimi=20 mg/L, pH=3, oksidan boya/molar oranı=10, katalizör yüklemesi=0.2 g/L)

Deney sonuçlarına göre en yüksek organik madde ve renk giderimi değerleri peroksimonosülfat varlığında elde edilmiştir. Peroksimonosülfat varlığında gerçekleştirilen deneylerde renk giderimi %39.2 ile %97.2 arasında değişirken H₂O₂ varlığında elde edilen renk giderimi değerleri %22.9 ile %56.4 arasında değişmiştir. Kobalt ve nikel içeren tabakalı çift hidroksitler genel olarak bakır içeren tabakalı çift hidroksite göre daha yüksek katalitik performans sergilemiştir. En yüksek organik madde ve renk giderimi Co-Fe-TÇH ve peroksimonosülfat varlığında %54.1 ve %97.2 olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullarda Cu-Fe-TÇH ve Ni-Fe-TÇH kullanılarak %20.9 ve %45.1 organik madde giderimi ve %39.2 ve %94.5 renk giderimi elde edilmiştir.

Sülfat radikali kaynağı olarak peroksimonosülfat, termodinamik olarak hidrojen peroksitten daha güçlü bir oksidandır ve hidrojen peroksitin suda kendiliğinden ayrışma özelliği göz önünde

bulundurulduğunda daha kararlı bir yapıya sahiptir. Kobalt en iyi peroksimonosülfat aktivasyonu sağlayan metaller arasında gösterilmektedir. Geçiş metalleri ile peroksimonosülfat aktivasyonu ısı, ultraviyole veya ultrason kullanımı nedeniyle enerji tüketiminin yüksek olduğu aktivasyon sistemlerine kıyasla yüksek enerji gereksinimini ortadan kaldırması ve arıtım maliyetlerini azaltması nedeniyle elverişli bir yöntemdir (Zhang, Zhang, Xiang, Teng ve Wang, 2017).

Katalizör ve oksidan seçimi deneylerinde belirlenen en etkili katalizör ve oksidan varlığında reaksiyon parametrelerinin etkilerinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi için yanıt yüzey yöntemleri kullanılmıştır.

Reaksiyon parametrelerinin etkileşimi ve organik madde ve renk giderimi üzerine etkileri

Deneyel tasarım değişkenlerin yanıt fonksiyonu üzerine etkilerini incelemek amacıyla kullanılmaktadır. Deneylerin istatistiksel tasarımı ile klasik deneysel çalışmalara göre deney sayısını azaltılmakta, değişkenler arası etkileşimler incelenmekte ve çok değişkenli sistemlerde parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi mümkün olmaktadır. Modifiye edilmiş merkezi kompozit deneysel tasarım olan Box-Behnken tasarımı diğer yanıt yüzey yöntemlerine göre az sayıda deney ile yanıt fonksiyonunun hesaplanmasını sağlayarak deneysel çalışma maliyetini ve süresini düşürmektedir (Oktav Akdemir, 2022; Solak, 2019).

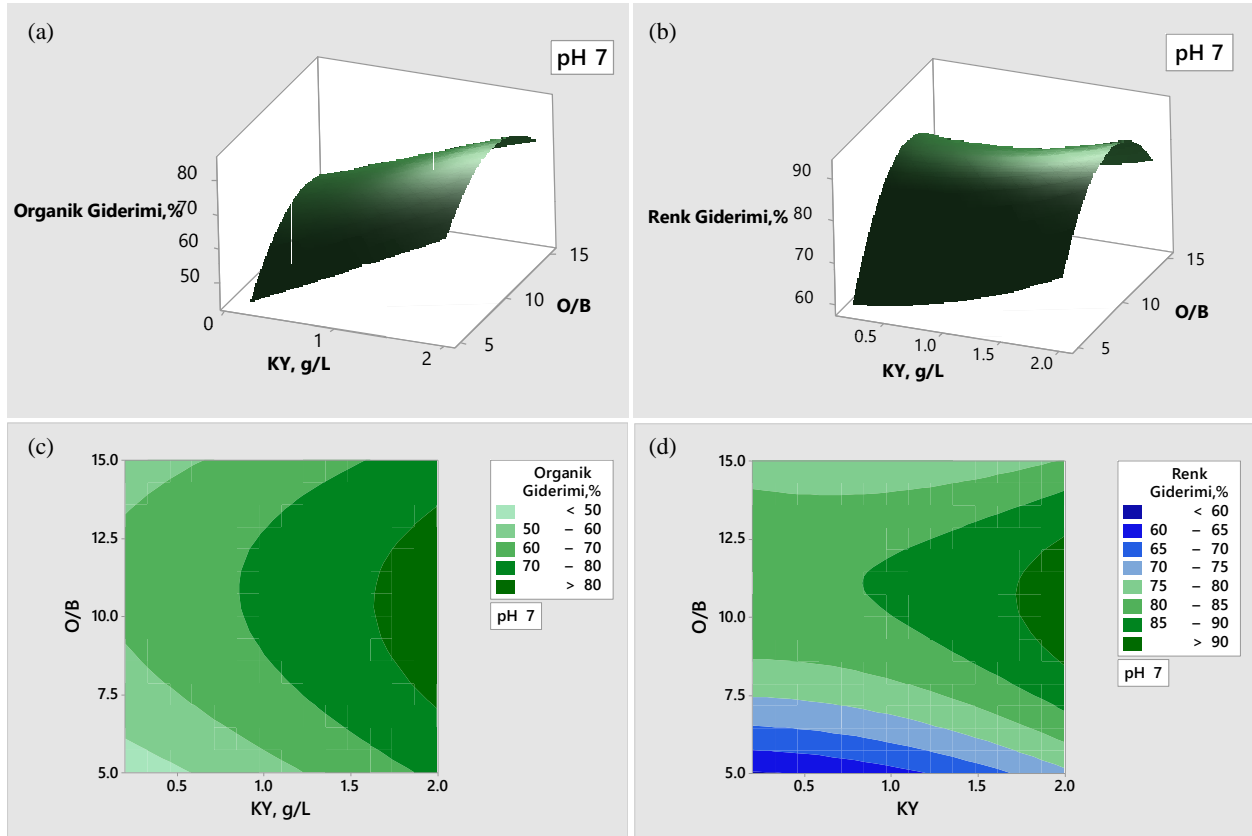
Tartrazin gıda boyasının sudan uzaklaştırılmasında en etkili olduğu tespit edilen Co-Fe-TÇH varlığında en uygun reaksiyon koşullarının belirlendiği bir parametrik çalışma yapılmıştır. Parametrik çalışmada katalizör yüklemesi, pH ve oksidan/boya molar oranının organik madde ve renk giderimi üzerine interaktif etkileri incelenmiştir. Oksidan olarak katalizör seçimi deneylerinde daha iyi sonuç veren peroksimonosülfat kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemlerinden Box-Behnken tasarımı ile oluşturulan deney planında reaksiyon parametrelerinin alt ve üst limitleri katalizör yüklemesi için 0.2-2 g/L, pH için 3-11, oksidan/boya molar oranı için 5-15 olarak tanımlanmıştır.

Katalizör yüklemesi ve oksidan/boya molar oranının interaktif etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde kirletici giderimini etkileyen en önemli parametrelerden katalizör yüklemesi ve oksidan derişiminin etkileşimi ve organik madde ve renk giderimi üzerine etkilerini gösteren üç boyutlu yüzey ve kontur grafikleri Şekil 5'te verilmiştir.

Sonuçlara göre, katalizör yüklemesi arttıkça renk ve organik madde giderimi de artmaktadır. Daha yüksek katalizör yüklemesinde boya giderimindeki artış katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin artışı ile açıklanabilir (Zhu, Zhu, Zhang, Lu ve Qiu, 2019). Sabit başlangıç boya derişiminde oksidan miktarındaki artış belirli bir noktaya kadar organik madde ve renk giderimini artırmıştır. Oksidan/boya molar oranı optimum değerinin üzerine çıktığında fazla miktardaki oksidanın reaktif radikaller üzerindeki süpürme etkisi, sülfat radikallerin kendi kendini süpürmesi ve daha az reaktif $SO_5^{\bullet-}$ radikallerinin oluşumu (Eşitlik 8-10) nedeniyle boya gideriminde düşüş meydana gelmektedir (Huang, Chen, Wang, Guo ve Crittenden, 2017; Oh ve ark., 2021):





Şekil 5. Katalizör Yüklemesi ve Oksidan/Boya Molar Oranının Renk Giderimi ve Organik Madde Giderimi Üzerine Etkileri

Şekil 5 c ve d’de yer alan kontur grafiklerine göre %80’in üzerinde organik madde giderimi ve %90’ın üzerinde renk giderimi sağlanabilmesi için katalizör yüklemesinin 1.7 g/L’nin üzerinde olması ve oksidan/boya molar oranının 8.5-12.5 arasında tutulması önerilmektedir.

Peroksimonosülfat aktivasyonu süresince, katalizör yüzeyindeki Co^{2+} peroksimonosülfatı $\text{SO}_4^{\bullet-}$ açığa çıkarmak üzere aktive ederken, Co^{3+} peroksimonosülfat ile düşük hızda reaksiyona girerek önceki değerlik durumuna indirgenmektedir (Eşitlik 11 ve 12).



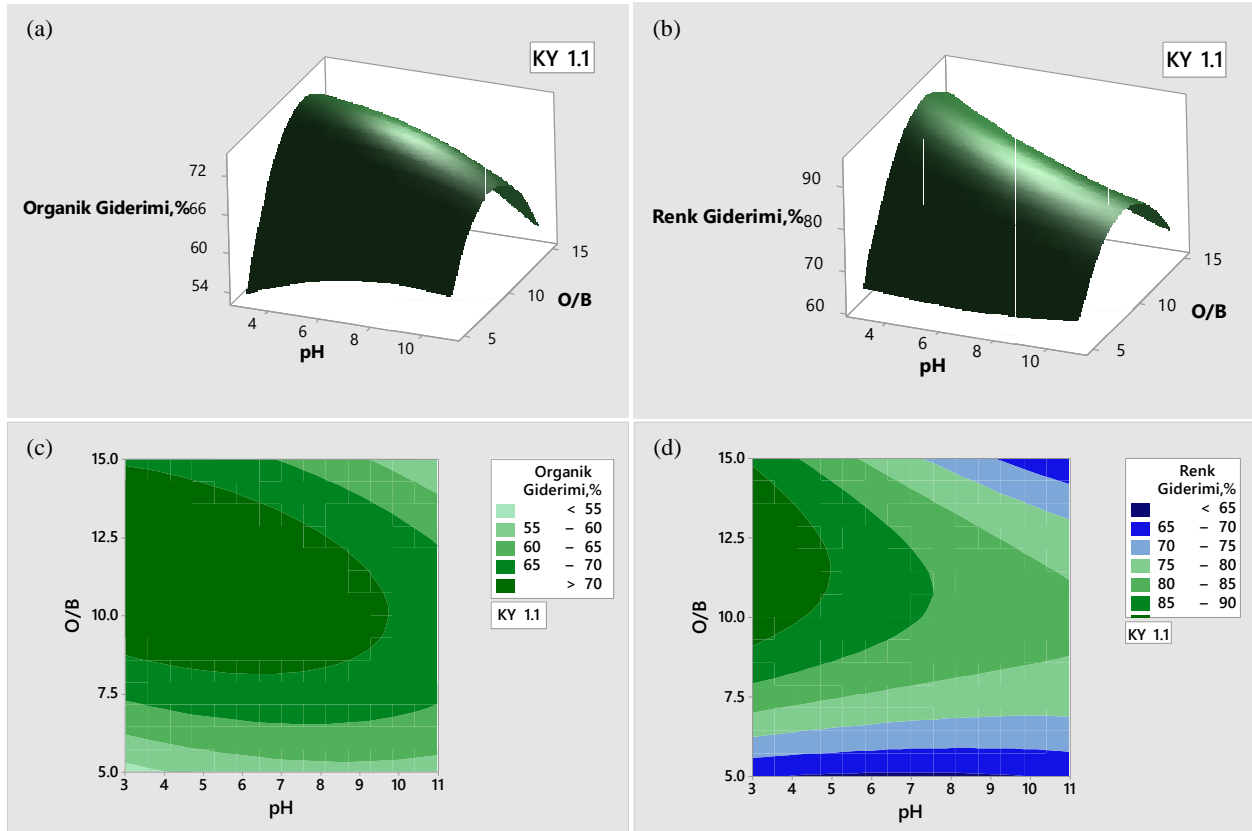
Ayrıca literatürde önerilen aktivasyon mekanizmalarına göre, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ ile reaksiyona girmesi ile hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) açığa çıkabilmektedir. Süperoksit radikali ($\text{O}_2^{\bullet-}$) oluşumu, HSO_5^- iyonunun hidrolizi süresince HSO_4^- ve H_2O_2 açığa çıkması ile başlamaktadır. Açığa çıkan hidrojen peroksit $\bullet\text{OH}$ radikali ile reaksiyona girerek hidroperoksil (HO_2^{\bullet}) radikali oluşumuna ve takip eden bölünme reaksiyonunda $\text{O}_2^{\bullet-}$ üretilmesine neden olmaktadır. Süperoksit radikallerin su veya hidroksil radikali ile etkileşime girmesiye singlet oksijen $^1\text{O}_2$ radikalleri açığa çıkmaktadır (Jin ve ark., 2023).

pH ve oksidan/boya molar oranının interaktif etkisi

Peroksimonosülfat aktivasyonu ile kirletici gideriminde genellikle pH 2-9 aralığında yüksek sonuçlar elde edilmekte ve çok asidik veya bazik koşullarda giderim değerleri düşmektedir. Aşırı asidik ortamda fazla miktardaki H^+ iyonları, peroksimonosülfat moleküllerindeki O-O ile güçlü hidrojen bağları oluşturmakta ve katalizör ile peroksimonosülfat arasındaki reaksiyonu inhibe etmektedir. Güçlü alkali koşullar altında ise iki değerlikli peroksimonosülfat anyonları oluşmakta ve

oluşan anyonlar ile negatif yüklü katalizörler arasındaki elektrostatik itici kuvvetler reaktif oksijen türlerinin üretimini engellemektedir (Zhao ve ark., 2021).

Ancak model kirleticinin ayrışma sabitine ve kullanılan katalizörlerin izoelektrik noktasına bağlı olarak çözelti veya atıksu pH değerinin peroksimonosülfatın heterojen aktivasyonu üzerine etkisi değişiklik göstermektedir ve literatürde pH etkisi ile ilgili farklı sonuçlar yer almaktadır. Peroksimonosülfat aktivasyonu ile tartrazin gideriminde pH ve oksidan derişiminin etkileşimli etkisini gösteren yüzey ve kontur grafikleri Şekil 6'da verilmektedir.



Şekil 6. pH ve Oksidan/Boya Molar Oranının Renk Giderimi ve Organik Madde Gideirmi Üzerine Etkileri

Yüzey grafiklerine göre, oksidan/boya molar oranı boya gideriminde çözelti pH'sına göre daha etkili olmuştur. Boya çözeltilisinin başlangıç pH'sı 3-11 aralığında değiştiğinde organik madde ve renk giderimi yüzdelerinde büyük bir fark gözlenmemektedir. Benzer şekilde Fu, Ma, Zhao, Xu ve Zhan (2019) peroksimonosülfat aktivasyonu ile boya gideriminde pH 3-11 aralığında katalitik performansta küçük farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir (Fu, Ma, Zhao, Xu ve Zhan, 2019). Şekil 6'da yer alan kontur grafiklerine göre O/B molar oranı 11 civarında iken 3-11 aralığındaki tüm pH değerlerinde %65'in üzerinde organik madde giderimi ve %80'in üzerinde renk giderimi elde edilebilmektedir.

Reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

DeneySEL verilere göre organik madde ve renk giderimini açıklayan model denklemlerin türetilmesi için ikinci dereceden polinom denklemi kullanılmıştır. Tüm doğrusal ve kareli terimler ve etkileşim ögeleri göz önüne alındığında, ikinci dereceden yanıt modeli Eşitlik 13'te tanımlanmıştır:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (13)$$

Eşitlikte yer alan Y süreç yanıtını, k model sayısını, i ve j model için dizin sayılarını, x_1, x_2, \dots, x_k kodlanmış bağımsız değişkenleri, β_0 ofset terimini, β_i birinci dereceden (doğrusal) ana etkiyi, β_{ii} ikinci

dereceden etkiyi, β_{ij} etkileşim etkisini ve ϵ hatayı (tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki tutarsızlıkları) ifade etmektedir (Sharma, Singh ve Dilbaghi, 2009; Yetilmezsoy, Demirel ve Vanderbei, 2009).

Analiz sonuçlarının Box-Behnken tasarımına göre değerlendirilmesi için Minitab 17 programı kullanılmıştır. Proses değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel modeller çoklu regresyon analizi yapılarak elde edilmiştir. Organik madde ve renk giderimi için uygun ikinci derecede regresyon modelleri kuadratik olarak Eşitlik 14 ve 15'te sırasıyla oluşturulmuştur:

Organik Madde Giderimi,

$$\% = -22.5 + 20.7 KY + 4.43 \text{ pH} + 12.02 \text{ O/B} + 0.28 KY* KY - 0.152 \text{ pH}*\text{pH} - 0.460 \text{ O/B}*\text{O/B} - 0.508 KY*\text{pH} - 0.470 KY*\text{O/B} - 0.234 \text{ pH}*\text{O/B} \quad (14)$$

$$\text{Renk Giderimi, \%} = 5,1 - 2,95 KY - 0,79 \text{ pH} + 16,26 \text{ O/B} + 3,11 KY* KY + 0,086 \text{ pH}*\text{pH} - 0,6168 \text{ O/B}*\text{O/B} + 1,010 KY*\text{pH} - 0,592 KY*\text{O/B} - 0,3005 \text{ pH}*\text{O/B} \quad (15)$$

Organik madde giderimi model denklemi için regresyon katsayısı (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_{adj}) %93.38 ve %81.46 iken renk giderimi model denklemi için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla %96.43 ve %90.01 olarak bulunmuştur. R^2 değerlerinin 1'e yakın olması kuadratik modellerin yanıtına uygun olduğunu ve deneysel değerler ve model değerler arasındaki korelasyonun uygun olduğunu göstermektedir.

Deneysel tasarım çalışması süresince toplanan verilere göre deney sonuçlarına etki eden parametrelerin etki değerlerinin hesaplanması için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Türetilen modellerin anlamlılığı ve yeterliliği Fisher varyasyon oranı (F) ve olasılık değerinden (p) belirlenmiştir. Modelin anlamlı kabul edilmesi için p değerinin 0,05'ten düşük olması beklenmektedir (Akay, 2020). Cu-Fe-TÇH katalizör kullanılarak peroksimonosülfat aktivasyonu ile tartrazinin sudan uzaklaştırılmasında organik madde ve renk giderimi için elde edilen verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 3 ve 4'te gösterilmiştir.

Organik madde giderimine ait ANOVA çizelgesi incelendiğinde F-değeri 7.83 ve p değeri 0.018 (<0.05) olarak bulunmuştur. Organik madde giderimi model denkleminde en önemli terimin katalizör yüklemesinin lineer etkisi olduğu ve oksidan/boya molar oranının kuadratik etkisinin de %95 güven aralığında istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3'te renk giderimi için verilen varyans analizi sonuçlarına göre 15.02 ve 0.004 olarak bulunan F ve p değerleri modelin anlamlılığını göstermektedir. Model denkleminde oksidan/boya molar oranının kuadratik etkisi 0.001 p değeri ile en etkili terimdir. Katalizör yüklemesi ve pH'nın kuadratik etkileri ve katalizör yüklemesi ve pH etkileşimi istatistiksel olarak önemli bulunmazken diğer reaksiyon parametrelerinin tüm lineer, etkileşimli ve kuadratik etkilerinin önemli olduğu belirlenmiştir. Analizler sonucunda Co-Fe-TÇH katalizör ile peroksimonosülfat aktivasyonunda gıda boyası giderimi için oluşturulan regresyon modelleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Optimizasyon çalışmalarında hem organik madde giderimi hem renk giderimi maksimize edilerek reaksiyon parametrelerinin optimum değerleri belirlenmiştir. En uygun reaksiyon koşulları 2 g/L katalizör yüklemesi, pH 3 ve 11.36 oksidan/boya molar oranı olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullarda organik madde giderimi ve renk giderimi %87.35 ve %97.47 olarak hesaplanmıştır.

Tabakalı Çift Hidroksit Katalizörler Kullanılarak Peroksimonosülfat ve Hidrojen Peroksit Aktivasyonu ile Gıda Boyalarının Giderimi: Box-Behnken Tasarımı ile Reaksiyon Koşullarının Optimizasyonu

Çizelge 3. Tabakalı Çift Hidroksit Kullanılarak Peroksimonosülfat Aktivasyonu ile Organik Madde Giderimi Değerlendirilmesinde Kuadratik Çözüm Modeli İçin Varyans Analizi Sonuçları

| Kaynak | Serbestlik Derecesi | Düzeltilmiş kareler toplamı | Düzeltilmiş kareler ortalaması | F-Değeri | p-Değeri |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------|----------|
| Model | 9 | 1857.44 | 206.38 | 7.83 | 0.018 |
| Doğrusal | 3 | 1236.35 | 412.12 | 15.64 | 0.006 |
| KY (Katalizör yüklemesi) | 1 | 1099.66 | 1099.66 | 41.73 | 0.001 |
| pH | 1 | 47.04 | 47.04 | 1.79 | 0.239 |
| O/B (Oksidan/Boya molar oranı) | 1 | 89.66 | 89.66 | 3.40 | 0.124 |
| Kare | 3 | 502.10 | 167.37 | 6.35 | 0.037 |
| KY*KY | 1 | 0.19 | 0.19 | 0.01 | 0.936 |
| pH*pH | 1 | 21.90 | 21.90 | 0.83 | 0.404 |
| O/B*O/B | 1 | 487.60 | 487.60 | 18.50 | 0.008 |
| İki yönlü etkileşim | 3 | 118.99 | 39.66 | 1.51 | 0.321 |
| KY*pH | 1 | 13.38 | 13.38 | 0.51 | 0.508 |
| KY*O/B | 1 | 17.90 | 17.90 | 0.68 | 0.447 |
| pH*O/B | 1 | 87.71 | 87.71 | 3.33 | 0.128 |
| Hata | 5 | 131.75 | 26.35 | | |
| Uyum Eksikliği | 3 | 131.06 | 43.69 | 126.87 | 0.008 |
| Saf hata | 2 | 0.69 | 0.34 | | |
| Toplam | 14 | 1989.19 | | | |

Çizelge 4. Tabakalı Çift Hidroksit Kullanılarak Peroksimonosülfat Aktivasyonu ile Renk Giderimi Değerlendirilmesinde Kuadratik Çözüm Modeli İçin Varyans Analizi Sonuçları

| Kaynak | Serbestlik Derecesi | Düzeltilmiş kareler toplamı | Düzeltilmiş kareler ortalaması | F-Değeri | p-Değeri |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------|----------|
| Model | 9 | 1889.82 | 209.980 | 15.02 | 0.004 |
| Doğrusal | 3 | 715.47 | 238.489 | 17.06 | 0.005 |
| KY (Katalizör yüklemesi) | 1 | 164.66 | 164.657 | 11.78 | 0.019 |
| pH | 1 | 278.55 | 278.547 | 19.93 | 0.007 |
| O/B (Oksidan/Boya molar oranı) | 1 | 272.26 | 272.263 | 19.48 | 0.007 |
| Kare | 3 | 948.61 | 316.205 | 22.62 | 0.002 |
| KY*KY | 1 | 23.41 | 23.405 | 1.67 | 0.252 |
| pH*pH | 1 | 7.02 | 7.024 | 0.50 | 0.510 |
| O/B*O/B | 1 | 877.90 | 877.897 | 62.81 | 0.001 |
| İki yönlü etkileşim | 3 | 225.74 | 75.246 | 5.38 | 0.050 |
| KY*pH | 1 | 52.89 | 52.891 | 3.78 | 0.109 |
| KY*O/B | 1 | 28.41 | 28.408 | 2.03 | 0.213 |
| pH*O/B | 1 | 144.44 | 144.438 | 10.33 | 0.024 |
| Hata | 5 | 69.89 | 13.978 | | |
| Uyum Eksikliği | 3 | 67.53 | 22.511 | 19.10 | 0.050 |
| Saf hata | 2 | 2.36 | 1.178 | | |
| Toplam | 14 | 1959.71 | | | |

Optimum koşullarda 60 dakikalık PMS aktivasyonu ile elde edilen %97.47'lik tartrazin giderimi literatürde çeşitli katalizörler varlığında gerçekleştirilen PMS aktivasyonu sonuçları ile karşılaştırıldığında, Co-Fe-TÇH'nin diğer katalizörlere benzer veya daha yüksek boya giderim performansı sergilediği görülmektedir. Örneğin, Fu ve ark. (2019) Fe₃O₄ ve grafitleştirilmiş gözenekli biyokömür kompozit malzeme kullanarak PMS aktivasyonu prosesinde 100 dakikada %95 tartrazin giderimi tespit etmişlerdir (Fu ve ark., 2019). Stevanović ve ark. (2022) kobalt destekli kitosan türevi karbon-smektit katalizörler kullanarak PMS aktivasyonu ile 60 dakikada %98 tartrazin giderimi sağlamışlardır (Stevanović ve ark., 2022). Tuna ve Şimşek (2023) CaFe₂O₄ katalizör varlığında

görünür bölge ışık ile deteklenen PMS aktivasyonu prosesinde 180 dakika içinde %98.1 tartrazin giderimi elde etmişlerdir (Tuna ve Simsek, 2023). You ve ark. (2022) reaksiyon sıvısına iyon eklenmediği durumda sıfır değerlikli demir ve PMS aktivasyonu ile 60 dakikada %43.1 tartrazin giderimi olduğunu rapor etmişlerdir (You ve ark., 2022).

SONUÇ

Peroksimonosülfat ve hidrojen peroksitin çeşitli iki değerlikli metaller kullanılarak aktivasyonu ile model gıda katkı maddesi olarak seçilen tartrazinin sudan uzaklaştırılması üzerine gerçekleştirilen çalışmada en etkili katalizör ve oksidan sırasıyla Co-Fe-TÇH ve peroksimonosülfat olarak belirlenmiştir. Yanıt yüzey yöntemlerinden Box-Behnken tasarımına göre planlanan parametrik çalışmada katalizör yüklemesi ve oksidan/boya molar oranının çözelti pH'sına göre organik madde ve renk giderimi üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum koşullar altında (katalizör yüklemesi=2 g/L, pH=3 ve O/B=11.36) %87.35 organik madde giderimi ve %97.47 renk giderimi hesaplanmıştır. Co-Fe-TÇH katalizörünün çevre dostu ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak gıda endüstrisi atıksularının etkili şekilde arıtılmasında yüksek bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: FKB-2021-22402).

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akay, S. (2020). Ultrasonik Ortamda Biyokömür Kullanarak Sulu Çözeltilerden 5-Florourasilin Giderilmesi: Yanıt Yüzey Modellemesi ve Optimizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 15(2), 264–286. <https://doi.org/10.29233/sdufeffd.800157>
- Alcantara-Cobos, A., Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Amaya-Chávez, A. ve Solís-Casados, D. A. (2020). Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110212>
- Alipour, M., Vosoughi, M., Mokhtari, S. A., Sadeghi, H., Rashtbari, Y., Shirmardi, M. ve Azad, R. (2021). Optimising the basic violet 16 adsorption from aqueous solutions by magnetic graphene oxide using the response surface model based on the Box–Behnken design. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101(6), 758–777. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1671378>
- Ba-Abbad, M. M., Chai, P. V., Takriff, M. S., Benamor, A. ve Mohammad, A. W. (2015). Optimization of nickel oxide nanoparticle synthesis through the sol-gel method using Box-Behnken design. *Materials and Design*, 86, 948–956. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.176>

- Bai, J., Liu, Y., Yin, X., Duan, H. ve Ma, J. (2017). Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide. *Applied Surface Science*, 416, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.117>
- Bouzayani, B., Rosales, E., Pazos, M., Elaoud, S. C. ve Sanromán, M. A. (2019). Homogeneous and heterogeneous peroxymonosulfate activation by transition metals for the degradation of industrial leather dye. *Journal of Cleaner Production*, 228, 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.217>
- Buu, T. T., Ngoc, B. K., Quan, V. M., Hai, N. D., Nam, N. T. H. ve Hieu, N. H. (2023). The removal enhancement of organic contaminations and optimization of the photocatalytic efficiency by Box-Behnken design using ZnO-TiO₂/porous graphene aerogel. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28100-z>
- Chen, D., Ma, X., Zhou, J., Chen, X. ve Qian, G. (2014). Sulfate radical-induced degradation of Acid Orange 7 by a new magnetic composite catalyzed peroxymonosulfate oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.004>
- Chen, X., Zhou, Y., Li, J., Pillai, S. C., Bolan, N., He, J., ... Wang, H. (2022). Activated peroxydisulfate by sorghum straw-based biochar for enhanced tartrazine degradation: Roles of adsorption and radical/nonradical processes. *Environmental Pollution*, 316(P2), 120665. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120665>
- de Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., Neto, E. F. A., de Lima, A. C. A., Amazonas, Á. A., da Silva, L. T. V. ve do Nascimento, R. F. (2020). Removal of natural organic matter from aqueous solutions using electrocoagulation pulsed current: optimization using response surface methodology. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.323>
- Deng, Y., Zou, X., Liu, Z., Wang, J., Wang, Z. ve Tang, J. (2021). Co₇Fe₃/CoFe₂O₄@C Lamellar composites derived from Co-Fe LDH/PVA as an effective heterogeneous activator of peroxymonosulfate. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 157244. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157244>
- Dos Santos, J. R., de Sousa Soares, L., Soares, B. M., de Gomes Farias, M., de Oliveira, V. A., de Sousa, N. A. B., ... de Castro E Sousa, J. M. (2022). Cytotoxic and mutagenic effects of the food additive tartrazine on eukaryotic cells. *BMC Pharmacology & Toxicology*, 23(1), 95. <https://doi.org/10.1186/s40360-022-00638-7>
- Dung, N. T., Duong, L. T., Hoa, N. T., Thao, V. D., Ngan, L. V. ve Huy, N. N. (2022). A comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton degradation of tartrazine in water using CoFe₂O₄/carbon felt cathode. *Chemosphere*, 287(P2), 132141. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132141>
- Farhan Hanafi, M. ve Sapawe, N. (2020). A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, 31(Part 1), A141–A150. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>
- Fu, H., Ma, S., Zhao, P., Xu, S. ve Zhan, S. (2019). Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe₂O₄ magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: Structure dependence and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 360, 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.207>

- Fu, H., Zhao, P., Xu, S., Cheng, G., Li, Z., Li, Y., ... Ma, S. (2019). Fabrication of Fe₃O₄ and graphitized porous biochar composites for activating peroxy monosulfate to degrade p-hydroxybenzoic acid: Insights on the mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 375, 121980. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121980>
- Gholami, P., Dinpazhoh, L., Khataee, A., Hassani, A. ve Bhatnagar, A. (2020). Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium. *Journal of Hazardous Materials*, 381, 120742. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120742>
- Gong, C., Chen, F., Yang, Q., Luo, K., Yao, F., Wang, S., ... Zeng, G. (2017). Heterogeneous activation of peroxy monosulfate by Fe-Co layered double hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B. *Chemical Engineering Journal*, 321, 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.117>
- Gupta, A. D., Singh, H., Varjani, S., Awasthi, M. K., Giri, B. S. ve Pandey, A. (2022). A critical review on biochar-based catalysts for the abatement of toxic pollutants from water via advanced oxidation processes (AOPs). *Science of the Total Environment*, 849, 157831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157831>
- Hong, Y., Peng, J., Zhao, X., Yan, Y., Lai, B. ve Yao, G. (2019). Efficient degradation of atrazine by CoMgAl layered double oxides catalyzed peroxy monosulfate: Optimization, degradation pathways and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 370, 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.127>
- Huang, T., Chen, J., Wang, Z., Guo, X. ve Crittenden, J. C. (2017). Excellent performance of cobalt-impregnated activated carbon in peroxy monosulfate activation for acid orange 7 oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9651–9661. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8648-7>
- Jemini, Singh, S. ve Pal, B. (2022). Efficient ZnCr LDH/monoclinic-WO₃ composites for Degradation of Tetracycline under Visible Light. *ChemistrySelect*, 7(48). <https://doi.org/10.1002/slct.202203846>
- Jin, X., Huang, Y., He, S., Chen, G., Liu, X., He, C., Chen, Q. (2023). Preparation of Co-Fe based Prussian blue analogs loaded nickel foams for Fenton-like degradation of tetracycline. *Applied Catalysis A: General*, 650, 118985. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118985>
- Khan, S. A., Khan, S. B. ve Asiri, A. M. (2016). Layered double hydroxide of Cd-Al/C for the Mineralization and De-coloration of Dyes in Solar and Visible Light Exposure. *Scientific Reports*, 6, 14–18. <https://doi.org/10.1038/srep35107>
- Khataee, A., Sadeghi Rad, T., Nikzat, S., Hassani, A., Aslan, M. H., Kobya, M. ve Demirbaş, E. (2019). Fabrication of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide (NiFe-LDH/rGO) nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity for the degradation of moxifloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 375, 122102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122102>
- Khodayar, N., Noori, A., Rahmanifar, M. S., Shabangoli, Y., Baghervand, A., El-Kady, M. F., ... Mousavi, M. F. (2022). Super-Fast and Super-Long-Life Rechargeable Zinc Battery. *Advanced Energy Materials*, 12(43), 2202784. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202784>
- Luo, L., Wang, Y., Zhu, M., Cheng, X., Zhang, X., Meng, X., ... Hao, H. (2019). Co-Cu-Al Layered Double Oxides as Heterogeneous Catalyst for Enhanced Degradation of Organic Pollutants in Wastewater by Activating Peroxy monosulfate: Performance and Synergistic Effect. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00167>

- Mahdavi, R. ve Ashraf Talesh, S. S. (2021). Enhanced selective photocatalytic and sonocatalytic degradation in mixed dye aqueous solution by ZnO/GO nanocomposites: Response surface methodology. *Materials Chemistry and Physics*, 267, 124581. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124581>
- Mandal, S., Mayadevi, S. ve Kulkarni, B. D. (2009). Adsorption of aqueous selenite [Se(IV)] species on synthetic layered double Hydroxide Materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(17), 7893–7898. <https://doi.org/10.1021/ie900136s>
- Mandel, K., Drenkova-Tuhtan, A., Hutter, F., Gellermann, C., Steinmetz, H. ve SEXTL, G. (2013). Layered double hydroxide ion exchangers on superparamagnetic microparticles for recovery of phosphate from waste water. *J. Mater. Chem. A*, 1(5), 1840–1848. <https://doi.org/10.1039/C2TA00571A>
- Mikami, G., Grosu, F., Kawamura, S., Yoshida, Y., Carja, G. ve Izumi, Y. (2016). Harnessing self-supported Au nanoparticles on layered double hydroxides comprising Zn and Al for enhanced phenol decomposition under solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 260–271. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.031>
- Oh, W. Da, Zaeni, J. R. J., Lisak, G., Lin, K. Y. A., Leong, K. H. ve Choong, Z. Y. (2021). Accelerated organics degradation by peroxymonosulfate activated with biochar co-doped with nitrogen and sulfur. *Chemosphere*, 277, 130313. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130313>
- Oktav Akdemir, E. (2022). Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kitosan ile Koagülasyonunda Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Yönteminin Uygulanması, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 241–248.
- Ouassif, H., Moujahid, E. M., Lahkale, R., Sadik, R., Bouragba, F. Z., Sabbar, E. M. ve Diouri, M. (2020). Zinc-Aluminum layered double hydroxide: High efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100401. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100401>
- Rathee, G., Awasthi, A., Sood, D., Tomar, R., Tomar, V. ve Chandra, R. (2019). A new biocompatible ternary Layered Double Hydroxide Adsorbent for ultrafast removal of anionic organic dyes. *Scientific Reports*, 9(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52849-4>
- Rodriguez, J. A., Ibarra, I. S., Miranda, J. M., Barrado, E. ve Santos, E. M. (2016). Magnetic solid phase extraction based on fullerene and activated carbon adsorbents for determination of azo dyes in water samples by capillary electrophoresis. *Analytical Methods*, 8(48), 8466–8473. <https://doi.org/10.1039/c6ay02631a>
- Rosaiah, P., Vadivel, S., Prakash, N. G., Dhananjaya, M., Al-Asbahi, B. A., Roy, S., ... Park, S.-H. (2023). Fabrication of Porous Ni-Co LDH Nanocomposites as Efficient Electrodes for Supercapacitors. *International Journal of Energy Research*, 2023, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2023/5793868>
- Rouahna, N., Ouakouak, A., Barkat, D. ve Srasra, E. (2020). Zn-Al layered double hydroxide: Synthesis, characterization and application for orthophosphates ions adsorption in aqueous medium. *Materials Research Express*, 7(4). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab73fe>
- Said, S., Elhossieny, M., Riad, M. ve Mikhail, S. (2018). Pristine Cu (Co)/Fe layered double hydroxides (Co(Cu)/Fe-LDH) as active catalysts for the transalkylation of toluene to trimethylbenzenes. *Molecular Catalysis*, 445, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.038>

- Shamsayei, M., Yamini, Y. ve Asiabi, H. (2020). A novel diatomite supported layered double hydroxide as reusable adsorbent for efficient removal of acidic dyes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 00(00), 1–17. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1743833>
- Sharma, P., Singh, L. ve Dilbaghi, N. (2009). Optimization of process variables for decolorization of Disperse Yellow 211 by *Bacillus subtilis* using Box–Behnken design. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1024–1029. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.104>
- Shi, Z., Wang, Y., Sun, S., Zhang, C. ve Wang, H. (2020). Removal of methylene blue from aqueous solution using Mg-Fe, Zn-Fe, Mn-Fe layered double hydroxide. *Water Science and Technology*, 81(12), 2522–2532. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.313>
- Solak, M. (2019). Kimyasal Spreyleme Atıksuyunun Arıtımında Elektrokoagülasyon Prosesinin Optimizasyonu: Box-Behnken Dizaynı. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(3), 1367–1377. <https://doi.org/10.29130/dubited.518579>
- Soufi, A., Hajjaoui, H., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., Qourzal, S. ve Barka, N. (2022). Heterogeneous Fenton-like degradation of tartrazine using CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol-gel combustion. *Applied Surface Science Advances*, 9, 100251. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100251>
- Stevanović, G., Jović-Jovičić, N., Krstić, J., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P., Popović, A. ve Ajduković, M. (2022). Nanocomposite Co-catalysts, based on smectite and biowaste-derived carbon, as peroxymonosulfate activators in degradation of tartrazine. *Applied Clay Science*, 230, 106718. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106718>
- Tonelli, D., Gualandi, I., Musella, E. ve Scavetta, E. (2021). Synthesis and characterization of layered double hydroxides as materials for electrocatalytic applications. *Nanomaterials*, 11(3), 1–20. <https://doi.org/10.3390/nano11030725>
- Tuna, Ö. ve Simsek, E. B. (2023). Enhanced visible-light-assisted peroxymonosulfate activation of low-cost perovskite CaFe_2O_4 for tartrazine degradation: Experimental design modelling. *Materials Research Bulletin*, 159, 112090. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112090>
- Utami, H. P., Ahmad, N., Zahara, Z. A., Lesbani, A. ve Mohadi, R. (2022). Green Synthesis of Nickel Aluminum Layered Double Hydroxide using Chitosan as Template for Adsorption of Phenol. *Science and Technology Indonesia*, 7(4), 530–535. <https://doi.org/10.26554/sti.2022.7.4.530-535>
- Vashisht, A., Rai, R., Thakur, S., Kondal, S., Singh, K. A., Manju, ... Gilhotra, V. (2022). Anaerobic Processes in Dye Removal. In *Biological Approaches in Dye-Containing Wastewater* (s. 95–118). https://doi.org/10.1007/978-981-19-0545-2_4
- Villabona-Ortíz, Á., Figueroa-Lopez, K. J. ve Ortega-Toro, R. (2022). Kinetics and Adsorption Equilibrium in the Removal of Azo-Anionic Dyes by Modified Cellulose. *Sustainability*, 14(6). <https://doi.org/10.3390/su14063640>
- Wu, H., Zhang, Y., Long, S., Zhang, L. ve Jie, X. (2020). Tribological behavior of graphene anchored Mg-Al layered double hydroxide film on Mg alloy pre-sprayed Al coating. *Applied Surface Science*, 530, 146536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146536>
- Wu, L., Zheng, Z., Pan, F., Tang, A., Zhang, G. ve Liu, L. (2017). Influence of Reaction Temperature on the Controlled Growth of Mg-Al LDH Film. *International Journal of Electrochemical Science*, 6352–6364. <https://doi.org/10.20964/2017.07.74>

- Xu, H., Yuan, Y., Liao, Y., Xie, J., Qu, Z., Shanguan, W. ve Yan, N. (2017). [MoS₄]²⁻ Cluster Bridges in Co-Fe Layered Double Hydroxides for Mercury Uptake from S-Hg Mixed Flue Gas. *Environmental Science & Technology*, 51(17), 10109–10116. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02537>
- Yan, J., Chen, Y., Qian, L., Gao, W., Ouyang, D. ve Chen, M. (2017). Heterogeneously catalyzed persulfate with a CuMgFe layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.007>
- Yetilmezsoy, K., Demirel, S. ve Vanderbei, R. J. (2009). Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 551–562. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.035>
- You, W., Liu, L., Xu, J., Jin, T., Fu, L. ve Pan, Y. (2022). Effect of Anions and Cations on Tartrazine Removal by the Zero-Valent Iron/Peroxymonosulfate Process: Efficiency and Major Radicals. *Catalysts*, 12(10), 1114. <https://doi.org/10.3390/catal12101114>
- Yusuf, S., Moheb, A. ve Dinari, M. (2021). Green phenol hydroxylation by ultrasonic-assisted synthesized Mg/Cu/Al-LDH catalyst with different molar ratios of Cu²⁺/Mg²⁺. *Research on Chemical Intermediates*, 47(4), 1297–1313. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04402-0>
- Zeng, H., Zhang, W., Deng, L., Luo, J., Zhou, S., Liu, X., ... Crittenden, J. (2018). Degradation of dyes by peroxymonosulfate activated by ternary CoFeNi-layered double hydroxide: Catalytic performance, mechanism and kinetic modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 515, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.016>
- Zhang, B., Zhang, Y., Xiang, W., Teng, Y. ve Wang, Y. (2017). Comparison of the catalytic performances of different commercial cobalt oxides for peroxymonosulfate activation during dye degradation. *Chemical Research in Chinese Universities*, 33(5), 822–827. <https://doi.org/10.1007/s40242-017-6413-6>
- Zhang, H., Zhang, G., Bi, X. ve Chen, X. (2013). Facile assembly of a hierarchical core@shell Fe₃O₄@CuMgAl-LDH (layered double hydroxide) magnetic nanocatalyst for the hydroxylation of phenol. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 5934. <https://doi.org/10.1039/c3ta10349h>
- Zhao, C., Shao, B., Yan, M., Liu, Z., Liang, Q., He, Q., ... Tang, L. (2021). Activation of peroxymonosulfate by biochar-based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants: A review. *Chemical Engineering Journal*, 416, 128829. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128829>
- Zhao, G., Chen, X., Zou, J., Li, C., Liu, L., Zhang, T., ... Jiao, F. (2018). Activation of peroxymonosulfate by Fe₃O₄-Cs_xWO₃/NiAl layered double hydroxide composites for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(48), 16308–16317. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04453>
- Zheng, Y. ve Chen, Y. (2017). Preparation of polypropylene/Mg-Al layered double hydroxides nanocomposites through wet pan-milling: formation of a second-staging structure in LDHs intercalates. *RSC Advances*, 7(3), 1520–1530. <https://doi.org/10.1039/c6ra26050k>
- Zhu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Lu, H. ve Qiu, Y. (2019). Efficient degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated with MgCuFe-layered double hydroxide. *RSC Advances*, 9(4), 2284–2291. <https://doi.org/10.1039/C8RA09841G>
- Zolgharnein, J., Shahmoradi, A. ve Ghasemi, J. B. (2013). Comparative study of Box-Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. *Journal of Chemometrics*, 27(1–2), 12–20. <https://doi.org/10.1002/cem.2487>