





# Demir katkılı zeolitik imidazol ağ yapısı katalizörler kullanılarak fenton benzeri oksidasyonu ile kristal viyole gideriminde reaksiyon parametrelerinin ve kinetiğinin incelenmesi

## Investigation of reaction parameters and kinetics for crystal violet removal by fenton-like oxidation using iron-doped zeolitic imidazole framework catalysts

Esra Yılmaz Mertsoy<sup>1,\*</sup> , Burcu Palas<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çankırı, 18100, Türkiye

<sup>2</sup> Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye

### Öz

Kristal Viyole (KV), tekstil ve kâğıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan sentetik bir boyadır. Bu boya, çevreye atıldığında su kaynaklarında kalıcı kirliliğe yol açabilir, biyolojik olarak parçalanması zordur ve toksik etkileri nedeniyle sucul yaşamı olumsuz etkiler. Bu nedenle, KV'nin su kaynaklarından etkin bir şekilde giderilmesi büyük önem taşır. KV'nin giderimi, çevre sağlığının korunması, ekosistem dengesinin sürdürülebilmesi ve insan sağlığının olumsuz etkilenmesinin önlenmesi açısından kritik bir konudur. Bu çalışmada Demir yüklü ZIF-8 sentezi gerçekleştirilmiştir (Fe/ZIF-8). Zeolit imidazol ağ yapıları, yüksek kimyasal stabilite ve esneklik sergileyen ve reaksiyonlarda, gaz ayırma ve saflaştırma, gibi uygulamalarda kullanılan çok sağlam yapıya sahip gözenekli koordinasyon polimerleridir. Düşük üretim maliyetleri, kolay sentez yöntemleri ve işlevselleştirilebilirliği nedeniyle atık su arıtım proseslerinde kullanılmak üzere zeolit imidazol ağ yapıları seçilmiştir. Sentezlenen Fe yüklü ZIF-8 Fenton benzeri oksidasyonu yöntemi ile atık sulardan KV uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Fenton benzeri oksidasyonunda Fe-ZIF-8 kullanımı ile 60 dakikada %99.6 KV giderimi sağlanmış ve gerçekleştirilen kinetik çalışmalarda boya gideriminin birinci mertebeden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kristal viyole, Zeolitik imidazol ağ yapısı, Fenton, ZIF-8

### 1 Giriş

Tekstil endüstrisi atık sularının renginin giderilmesi için etkili arıtma yöntemlerinin ve katalizörlerin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Boyalar düşük konsantrasyonlarda bile oldukça görünürdür. Su kütlelerinde boyaların bulunması, ışığın suya nüfuzunu etkiler ve su florasının fotosentetik aktivitesini azaltır. Bazı boyaların metalleme nedeniyle atık sudaki ağır metallerin çevresel etkisi de önemli bir endişe kaynağıdır [1]. Boyar maddelerin su ortamına boşaltılması, bazı boyaların genotoksik, mutajenik ve

### Abstract

Crystal Violet (CV) is a synthetic dye widely used in the textile and paper industries. This dye can cause permanent pollution in water resources when discharged into the environment, is difficult to biodegrade and adversely affects aquatic life due to its toxic effects. Therefore, effective removal of CV from water resources is of great importance. Removal of CV is a critical issue in terms of protecting environmental health, maintaining ecosystem balance and preventing negative effects on human health. In this study, the synthesis of Iron-loaded ZIF-8 (Fe/ZIF-8) was carried out. Zeolite imidazole network structures are porous coordination polymers with very robust structures that exhibit high chemical stability and flexibility and are used in applications such as reactions, gas separation and purification. Zeolite imidazole network structures were selected for use in wastewater treatment processes due to their low production costs, easy synthesis methods and functionalizability. The synthesized Fe-loaded ZIF-8 was used in the removal of CV from wastewater by Fenton-like oxidation method. 99.6% CV removal was achieved in 60 min by using Fe-ZIF-8 in Fenton-like oxidation and the performed kinetic studies determined that the dye removal obeyed the first-order reaction kinetics.

**Keywords:** Crystal violet, Zeolitic imidazolate framework, Fenton, ZIF-8

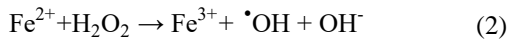
kanserojen etkilerinden dolayı endişe yaratmaktadır. Boyalar genel olarak memelilere karşı düşük toksisiteye sahip olsa da biyolojik bozunma sırasında oluşan aromatik aminler gibi dönüşüm ürünleri zararlı olabilir [2].

Boyalar zamanla ayrışmaya, güneş ışığına maruz kalmaya, oksitleyici maddelere, seyreltilmiş asitlere, deterjanlara ve sabunlara dayanacak şekilde tasarlandığından, karmaşık kimyasal yapıları ve sentetik kökenleri nedeniyle geleneksel arıtma işlemleriyle kolayca giderilemezler [3,4].

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: esrayilmaz@karatekin.edu.tr (E. Yılmaz)  
Geliş / Received: 23.08.2024 Kabul / Accepted: 14.10.2024 Yayımlanma / Published: 15.01.2025  
doi: 10.28948/ngumuh.1537619

KV, canlıların ve çevrenin sağlığını tehdit eden kalıcı bir organik boyadır. Mor renkli bu kimyasal bileşik, tekstil ve kağıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır, ancak su kaynaklarına karıştığında biyolojik olarak parçalanması zor hale gelir ve ciddi kirlilik sorunlarına yol açar. Bu durum, KV'nin su ortamlarından etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını gerekli kılar. KV'nin giderilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon [5], koagülasyon-flokülasyon [6] ve ileri oksidasyon prosesleri [7] gibi teknikler, KV'nin su ortamlarından temizlenmesinde etkili çözümler sunar. İleri oksidasyon yöntemleri ile inatçı organik bileşiklerin tamamen detoksifikasyonunu ve mineralizasyonunu sağlanabilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikalleri ( $\text{OH}\cdot$ ), süperoksit radikalleri ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ve sülfat radikalleri ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) dahil olmak üzere reaktif oksijen türlerinin üretilmesine dayanır [8]. İleri oksidasyon proseslerinin başlıca avantajları; kirleticilerin tam mineralizasyonu, zararsız son ürünler, geleneksel yöntemlere dirençli refrakter bileşiklerin bozunmasında etkili olma, yüksek derecede toksik atıksuların arıtımında kullanılması ve diğer arıtım yöntemleri ile entegre edilebilmesidir [9]. İleri oksidasyon proseslerinde açığa çıkan hidroksil, süperoksit ve sülfat radikali gibi çeşitli reaktif türler seçici olmaksızın geniş bir yelpazedeki organik kirleticileri su, karbondioksit ve basit inorganik tuzlara dönüştürmektedir [10]. Bu radikallerden sülfat radikali ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), yüksek redoks potansiyeli ve uzun yarılanma süresi ile organik madde gideriminde etkili olmaktadır.  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  üretilen ileri oksidasyon prosesleri son yıllarda toksik inatçı organik kirleticilerin iyileştirilmesinde artan bir ilgi görmektedir.

Demir içeren katalizörler varlığında hidrojen peroksitin katalitik parçalanması ile hidroksil radikali açığa çıkaran Fenton ve Fenton benzeri oksidasyonu prosesleri (Denklemler 1 ve 2) en düşük maliyetli ve en kolay uygulanabilir ileri oksidasyon proseslerindedir [11].



Katalizör kullanımı dışındaki ileri oksidasyon yöntemlerinin yüksek enerji tüketimi su arıtma için pratik uygulamaları kısıtlamaktadır. Bu nedenle, radikal üretimi için yüksek verimli ve çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Metal-organik ağ yapıları (MOF), yüksek yüzey alanı ve geniş gözeneklilik gibi özellikleri ile dikkat çeken bir malzeme ailesidir. Organik bağlayıcılar, yalnız elektronlarını metal iyonlara verebilirken, metal iyonlar da bu elektronları kabul ederek metal organik ağ yapılarını oluşturmaktadır. Kolay üretilmesi, yüksek yüzey alanı, işlevselleştirilebilirlik ile özelliklerinin değiştirilebilir olması avantaj sağlamaktadır. MOF'ların sentez sonrası işlevselleştirilmesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirmeye yönelik etkili ve çok yönlü bir strateji olarak bilinmektedir.

MOF'lar, sonsuz dizide koordine olabilen organik bağlayıcıların metal iyonlarına köprü bağlanması ile oluşan yapılardır. Metal organik ağ yapılarının özelliklerini

etkileyen en önemli faktörler metal iyonları ile organik bağlayıcılarıdır. Oldukça düzenli, kristal yapıdaki bu malzemenin en belirgin avantajı istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olmasıdır. Çok düşük yoğunluklu, gözenekli kristal yapıdaki bu bileşiklerin çok büyük yüzey alanları vardır [12, 13]. Günümüzde 3000'den fazla bileşiği bulunan MOF'ların 1 gramı 6000 metrekare yüzey alanına sahiptir. Geçiş metalleri (Cu, Zn), toprak metalleri (Sr, Ba) blok elementleri (In, Ga) MOF sentezinde kullanılmaktadır.

MOF'ların çok yönlü yapısının, modifikasyonları için önemli bir rol oynadığı öngörülmektedir. Özellikle zeolitik imidazolat çerçeveler (ZIF'ler), geçiş metalleri ve imidazolat bağlayıcılara dayanan ve MOF'ların bir alt ailesi olarak çok gözenekli yapıları, homojen gözenek boyutları, yüksek termal ve kimyasal dayanıklılık ve zeolit benzeri özellikleri nedeniyle yeni bir gözenekli malzeme türü olarak ortaya çıkmıştır [14]. ZIF-8, MOF ailesine ait bir malzemedir ve Zn(II) iyonları ile 2-metilimidazolat ligandlarının birleşiminden oluşur [14]. Zeolit imidazolat ağ yapıları, yüksek kimyasal stabilite ve esneklik sergileyen ve reaksiyonlarda, gaz ayırma ve saflaştırma, gibi uygulamalarda kullanılan çok sağlam yapıya sahip gözenekli koordinasyon polimerleridir (MOF). Bu özellikler, onları adsorpsiyon ve kataliz gibi çevre dostu uygulamalarda ideal hale getirir. ZIF-8'in demir ile modifiye edilmesi, bu malzemenin Fenton oksidasyonunda kullanılabilirliğini artırır. Demir yüklü ZIF-8, demir iyonlarının daha homojen bir şekilde dağılmasını sağlar ve bu da hidroksil radikallerinin üretimini artırır. Sonuç olarak, KV gibi zor parçalanan bileşenlerin daha etkin ve hızlı bir şekilde oksitlenmesini sağlar. Ayrıca, ZIF-8'in yapısal kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği, bu malzemenin sürdürülebilir ve ekonomik bir çözüm olarak tercih edilmesini sağlar.

Literatürde KV gideriminde çeşitli malzemelerin ve çeşitli giderim yöntemlerinin etkinliğini incelenmiştir. Duan vd. (2019) [15] Mn-bazlı MOF kullanılarak KV adsorpsiyonu çalışmışlar ve 5 dakika sonunda % 70'lik KV giderimi gerçekleştirmişlerdir. Zhou ve Zhang (2016) [16], selüloz bazlı adsorbanların KV giderimindeki etkisi araştırmıştır ve bu malzemelerin çevre dostu bir alternatif olduğu gösterilmiştir. KV için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 50 °C'de 218.82 mg.g-1 olarak bulunmuştur. Rahmat vd. (2019) [17] MnO<sub>2</sub>/NF katalizörü kullanarak fotokatalitik KV giderimi çalışmışlar ve en iyi fotokatalitik performans, görünür ışık altında ve 90 dakika sonunda %97 olarak bulmuşlardır. Chen vd. (2011) [18] demir oksit kaplı granül aktif karbonun (FeGAC) varlığının KV'nin giderilmesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin oksidatif reaksiyonunu incelemişlerdir. pH 3 deney koşulunda %71 KV giderimi sağlanmıştır. Huand vd. (2020) [19] ultraviyole/persülfat (UV/PS) işlemi ile KV bozunumu araştırılmıştır. KV bozunma verimliliği %91.6 olarak saptanmıştır. Wu vd. (2023) [20] sünger yapıdaki fıstık kabuğu karbon nanokompozitine Fe ekleyerek elde ettikleri Fe/SPSC katalizörünü kullanarak %95.5 KV bozunma oranı elde etmişlerdir

Bu çalışmada insan ve çevre sağlığını tehdit eden endüstriyel kirleticilerin atıksulardan etkili ve çevre dostu

arıtım sistemleri ile uzaklaştırılabilmesi için demir yüklü metal organik ağ yapısında katalizör hazırlanarak en uygun maliyetli ve kolay uygulanabilir ileri oksidasyon proseslerinden Fenton benzeri oksidasyonunda kullanılmıştır. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde demir katkılı zeolitik imidazol ağ yapısında katalizörler kullanılarak Fenton benzeri oksidasyonu prosesinde gideriminin incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, gerçekleştirilen çalışma kapsamında Fe/ZIF-8 malzemesinin KV gideriminde katalitik aktivitesinin incelenmesi, katalizör yüklemesi, oksidan dozajı ve sıcaklık gibi reaksiyon parametrelerinin etkileri araştırılarak en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi ve kinetik çalışmalarda Fe/ZIF-8 varlığında KV oksidasyonunu açıklayan reaksiyon hız modelinin türetilmesi bu çalışmanın özgün yönlerini oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında elde edilen kinetik veriler boyar madde içeren atık suların yenilikçi katalizörler kullanılarak arıtımında pilot veya daha büyük ölçekli reaktör sistemlerinin geliştirilmesi için alt yapı oluşturmaktadır. Çalışma bu yönüyle metal organik ağ yapısında katalizörlerin çevre dostu katalitik proseslerde kullanımı alanındaki literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır.

Fenton oksidasyonunda demir yüklü ZIF-8 kullanımı, geleneksel Fenton prosesine göre çeşitli avantajlar sunar. ZIF-8, metal-organik çerçeveler (MOF'lar) ailesinden bir malzeme olarak yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği ile bilinir. Bu özellikler, ZIF-8'in demir iyonları ile modifiye edilmesi durumunda, demir iyonlarının daha homojen bir şekilde dağılmasına ve daha geniş bir yüzeyde aktif hale gelmesine olanak tanır. Bu durum, Fenton reaksiyonu sırasında daha fazla hidroksil radikali üretimine yol açar, böylece organik kirleticilerin, özellikle KV gibi zor parçalanabilen bileşiklerin, daha etkin ve hızlı bir şekilde oksitlenmesini sağlar. Literatürde AgCe@ZIF-67 katalizör ile Fenton benzeri oksidasyonunda sırasıyla 50 ve 109 dakika içerisinde %94 Rhodamin B ve %96 kristal viyole boya giderimi elde edilmiştir [21]. Assila vd. (2023) ZIF-8 nanopartiküllerini farklı demir türleriyle ( $Fe^{2+}$  veya  $Fe_3O_4$ ) modifiye ederek Fenton benzeri oksidasyonunda tartrazin giderimi performanslarını test etmişlerdir. En iyi katalizör olarak belirlenen Fe1ZIF-8 ile %66.5 tartrazin giderimi sağlanmıştır [22]. Yine Fenton benzeri oksidasyonunda CuCo-ZIF katalizörü varlığında metilen mavisi ve metil turuncusu giderimi çalışılmış ve tamamen giderimi için gerekli reaksiyon sürelerini sırasıyla 100 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir [23].

Bu çalışma kapsamında Fe metal katkısı ile hazırlanan ZIF-8 metal organik ağ yapısındaki katalizörlerin Fenton benzeri oksidasyonu ile KV boyar maddesi giderim performansları incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2 Materyal ve metot

### 2.1 Kimyasallar

Çinko nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma-Aldrich), demir sülfat heptahidrat ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , Sigma), 2-metilimidazol ( $C_4H_6N_2$ , Sigma - Aldrich), Metanol ( $CH_3OH$ , Merck) katalizör sentezinde kullanılmıştır. Kristal Viyole ( $C_{25}N_3H_{30}Cl$ , Sigma -Aldrich) kirletici boya olarak

kullanılmıştır, Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ , Merck) oksidasyon amacıyla kullanılmıştır.

### 2.2 Fe katkılı ZIF-8 (Fe/ZIF-8) sentezi

1.5 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 75 mg  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 70 mL metanolde çözüldü (çözelti A) ve 3.3 g 2-metilimidazol, 70 mL metanolde çözüldü (çözelti B). 30 dakika karıştırıldıktan ve homojen bir çözelti elde edildikten sonra, çözelti B yavaşça çözelti A'ya eklenerek karışık bir çözelti oluşturulmuştur. Karışım daha sonra oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Bundan sonra, kombinasyon bir gün boyunca iç mekân ortamında dinlendirilmiştir. Son olarak, katı madde, emülsiyon 8000 rpm'de santrifüj edildikten sonra yüksek saflıkta metanol kullanılarak 3 kez yıkanmıştır [24]. Daha sonra numune  $100^\circ C$ 'de 12 saat kurutulmuş ve Fe-ZIF-8 olarak adlandırılmıştır.

### 2.3 Sentezlenen Fe/ZIF-8 katalizörün karakterizasyonu

Sentezlenen malzemenin morfolojik özelliklerinin, yüzey alanı, gözenek yapısının incelenmesi için Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) haritalama, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Laboratuvarı'nda (ÇANKAM), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Termal gravimetrik analiz (TGA) ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, 77 K'da bir Quantachrome Nova Touch LX4 üzerinde toplanan azot adsorpsiyon verileri kullanılarak BET yöntemiyle karakterize edilmiştir. Adsorbanların XRD desenleri,  $CuK\alpha$  radyasyonu kullanılarak Rigaku Ultima-IV cihazında,  $2\theta$  aralığında  $2^\circ - 20^\circ$  arasında, saniyede  $0,2^\circ$  hızla taranarak elde edilmiştir. TGA analizi, SDT Q600 cihazında, azot atmosferi altında,  $30^\circ C$ 'den  $600^\circ C$ 'ye kadar,  $5^\circ C$ /dakika hızla ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey yapısı ve elementel bileşimler, 20 kV'de çalışan bir Carl Zeiss Sigma 300 VP SEM cihazı ile analiz edilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumları,  $450 - 4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında Bruker Tensor II analiz cihazı ile kaydedilmiştir.

### 2.4 Deney sistemi ve prosedür

Fenton benzeri oksidasyonu deneyleri beher ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fenton benzeri oksidasyonu deneylerinde çeşitli sıcaklıklarda  $pH=3$ 'te KV boya giderimi gerçekleştirilmiştir. 5 ve 10 mg/L KV boya çözeltilerinin pH'sı seyreltik sülfürik asit çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. Sıcaklık istenen değere geldiğinde belirlenen miktarlarda Fe/ZIF-8 katalizör ve  $H_2O_2$  tepkime ortamına eklenerek karıştırma uygulanmıştır. 60 dakikalık oksidasyon deneylerinde alınan sıvı örnekleri analiz edilerek KV giderimi belirlenmiştir.

### 2.5 Analiz

KV çözeltilerinin derişimlerdeki değişim UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Absorbans ölçümleri boyar maddenin UV-görünür bölge spektrumlarında en yüksek piklerin gözlemlendiği

dalgaboylarında ( $\lambda_{max}$ ) yapılmıştır. KV renk giderimi 590 nm de [25] ölçülen absorbands değerleri ile Denklem 3'e göre belirlenmiştir:

$$\text{KV giderim yüzdesi: Renk Giderimi, \%} \\ = \left[ \frac{A_o|_{@590 \text{ nm}} - A_t|_{@590 \text{ nm}}}{A_o|_{@590 \text{ nm}}} \right] \times 100 \quad (3)$$

$A_o$ : Başlangıç anında ölçülen absorbands değeri,  $A_t$ : Reaksiyon süresince herhangi bir anda ölçülen absorbands değeri

### 2.6 Kinetik çalışma

Kinetik çalışma, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (298, 303, 313, 323 K) incelenmiştir. Boya giderim verileri, etkili katalizör miktarı ve  $H_2O_2$  belirlendikten sonra 10 mg/L KV, 100 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonunda, 0.5 g/L katalizör miktarı varlığında ve pH 3 te gerçekleştirilmiştir.

Literatürdeki Fenton ve Fenton benzeri oksidasyonu çalışmalarında pH değerinin genellikle 3'te optimize edildiği rapor edilmektedir [26]. Literatürde pH 3 değerlerinin üzerinde  $H_2O_2$ 'nin  $H_2O$  ve  $O_2$ 'ye bozunması gibi nedenlerle Fenton proseslerinde önemli ölçüde performans düşüşü olabileceği belirtilmektedir [27]. Ayrıca, hidroksil radikal oluşumu düşük pH değerlerinde  $H_2O_2$ 'nin  $H^+$  iyonlarıyla reaksiyona girerek  $H_3O_2^+$  (oksonyum iyonları) oluşturması nedeniyle azalmaktadır. Ek olarak, daha az asidik koşullarda, katalizörün ferrik hidroksit çöktürmeleri oluşturması yoluyla deaktivasyonu nedeniyle oksidasyon verimlilikleri azalmaktadır. Ayrıca daha düşük pH değerlerinde tepkime ortamındaki hidroksil radikallerini süpürücü etkiye sahip protonların artışı da boya gideriminde düşüşe neden olabilmektedir [28].

## 3 Bulgular ve tartışma

### 3.1 Karakterizasyon sonuçları

Fe/ZIF-8 katalizörüne ait FTIR spektrumu Şekil 1'de gösterilmektedir. 800-1500  $cm^{-1}$  arasındaki sarı bölge, ZIF ailesinin sentezinde kullanılan bağlayıcıya ait karakteristik bantı göstermektedir. 1635  $cm^{-1}$  civarındaki sinyal C=C gerilme moduna, 1580  $cm^{-1}$ 'deki bant ise C=N gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1440  $cm^{-1}$ 'deki pik, imidazol grubundaki anti-simetrik  $CH_3$ 'ün bükülme moduyla ilişkilendirilebilir [29]. 1145 ve 995  $cm^{-1}$ 'deki karakteristik tepe noktaları imidazol halkasındaki C=N ve C-N titreşimlerine atfedilebilir [30]. 1113  $cm^{-1}$ 'deki pik imidazol bağlayıcı grubunda C-C ve C-H titreşimine karşılık gelmektedir. Yine imidazol halka gerilmesi bölgesinde yer alan 1045  $cm^{-1}$  ve 929  $cm^{-1}$ 'deki pikler C-H ve N-H gruplarının halka gerilmeleri ile ilişkilendirilmektedir [29]. 425  $cm^{-1}$ 'de belirgin bant ise demir iyonlarının bağlayıcıda yer alan azot atomlarıyla birleşerek imidazolat yani ZIF yapısı oluşturduğunu göstermektedir [31, 32].

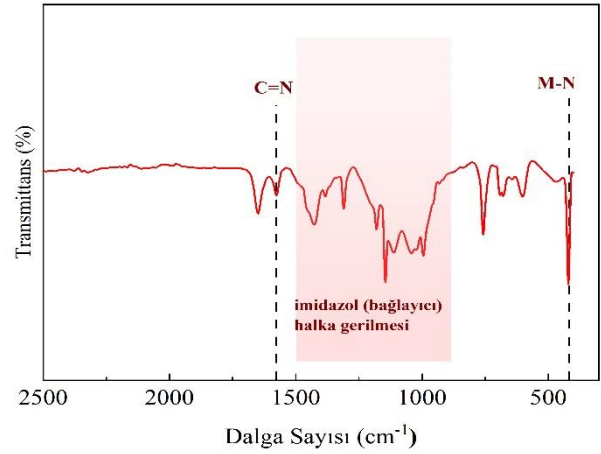
Bu bulgular, Fe/ZIF-8 sentezinin başarılı oluşumunu kanıtlamaktadır. FTIR verilerine ait pikler Tablo 1 de gösterilmektedir. Sentezlenen katalizörün XRD kırınım deseni Şekil 2'de gösterilmiştir.

Cambridge Kristalografi Veri Merkezi'nden (Cambridge Crystallographic Data Center) edinilen simüle edilen Fe/ZIF-8 (CCDC 899389) ve önceki çalışmalarla uyumluluk

gösteren bu katalizör 7.40°, 10.40°, 12.75°, 14.75°, 16.45° ve 18.00° noktalarında güçlü kırınım piklerine sahiptir [33]. Bu kırınım pikleri (110), (200), (211), (220), (310) ve (222) düzlemlerine karşılık gelmektedir.

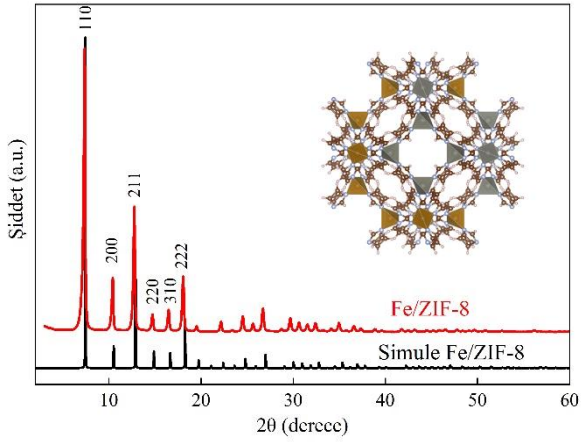
**Tablo 1.** FTIR analizine ait pikler ve ilişkili bağ türleri

Dalga sayısı	Bağ türü
1635 $cm^{-1}$	C=C gerilme modu
1580 $cm^{-1}$	C=N gerilme modu
1440	anti-simetrik $CH_3$ 'ün bükülme modu
1145	C=N titreşimi
1113 $cm^{-1}$	C-C and C-H titreşimi
1045	C-H halka gerilmesi
995	C-N titreşimi
929	N-H halka gerilmesi
760	aromatik C-H germe bantı
425 $cm^{-1}$	Fe-N

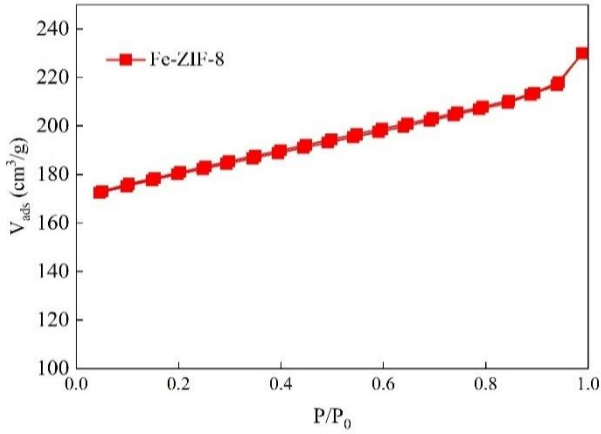


**Şekil 1.** Fe/ZIF-8 katalizörüne ait FTIR spektrumu

Azot ( $N_2$ ) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında önemli bilgiler sunar. Fe/ZIF-8'in BET yüzey alanı ve gözenek yapısı, Şekil 3'te gösterildiği gibi azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak karakterize edilmiştir. 430  $m^2/g$  özgül yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Histerezis döngüsünün olmaması, malzemenin mikrogözenekli yapısının baskın olduğunu ve adsorpsiyon ve desorpsiyonun tamamen geri dönüşümlü olduğunu gösterir. Bu durum, mikrogözeneklerin tamamen dolması ve sonrasında basınç değişimiyle azotun aynı şekilde salınması ile açıklanabilir. Toplam gözenek hacmi, doygunluğa yakın tek bir bağıl basınç noktasındaki ( $p/p_0 \approx 0.99$ ) adsorpsiyon verileri kullanılarak 7.33  $cm^3/g$  olarak belirlenmiştir.

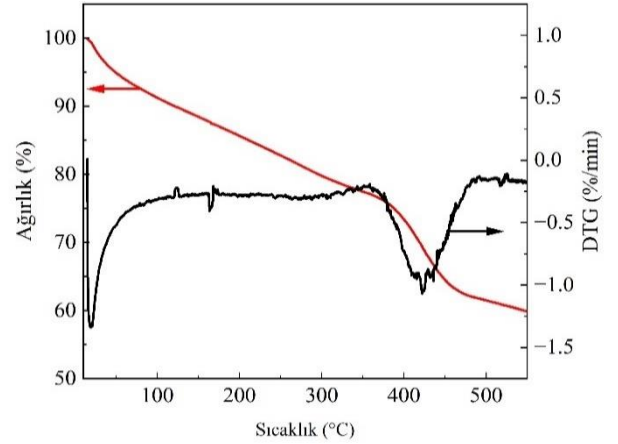


Şekil 2. Fe/ZIF-8 katalizörüne ve simüle edikmiş haline ait XRD deseni



Şekil 3. Fe/ZIF-8 katalizörüne ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi

Şekil 4 Fe/ZIF-8 katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği kütle kaybını detaylandırmaktadır. İlk olarak, 100-150 °C aralığında katalizörün içerdiği suyun buharlaşması sonucu yaklaşık %12 oranında bir kütle kaybı gözlemlenmiştir.

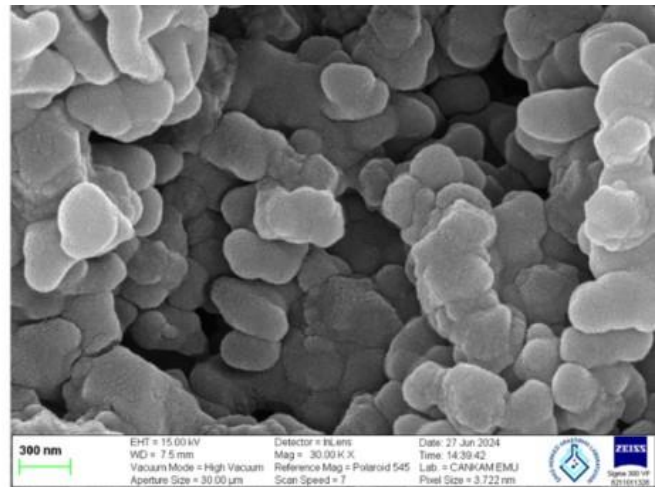
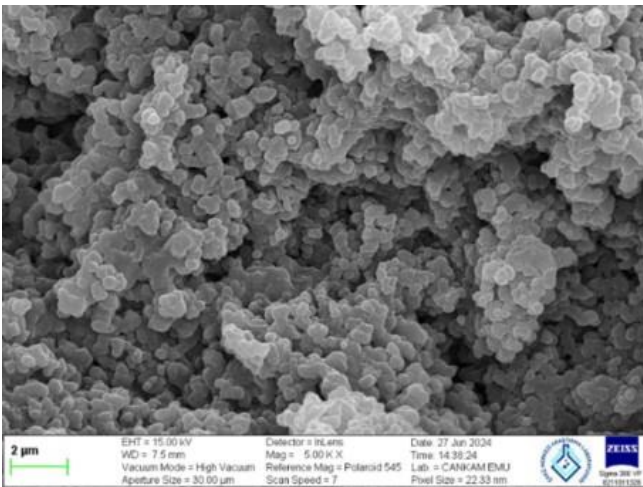


Şekil 4. Fe/ZIF-8 katalizörüne ait TGA ve DTG profilleri

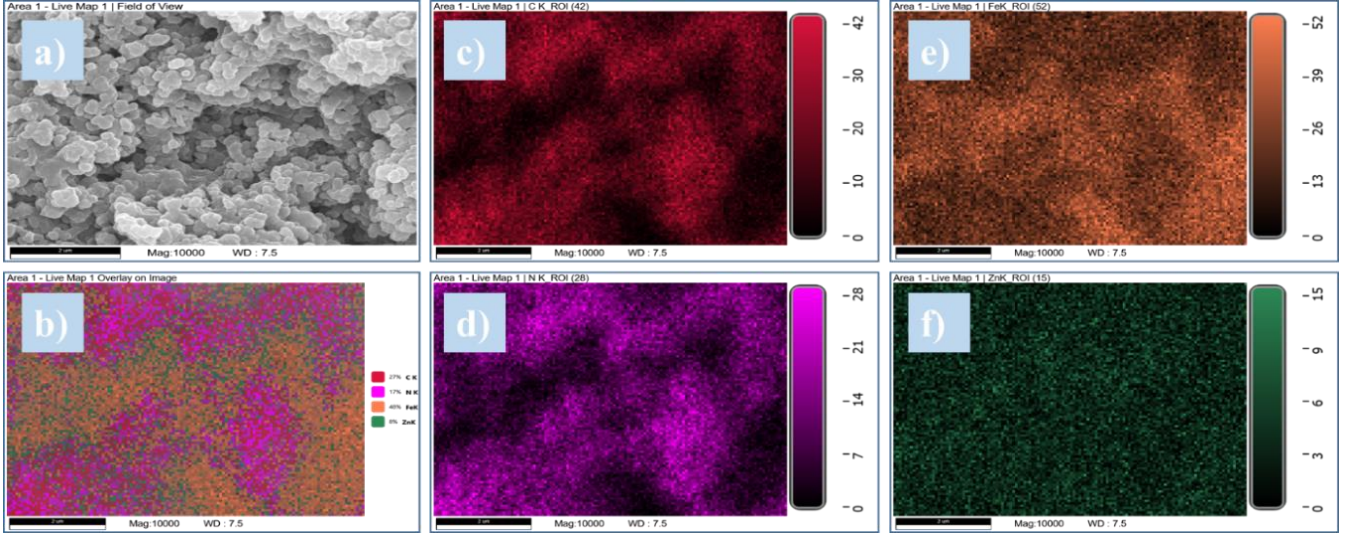
350 °C'yi aştıktan sonra ise, sentezlenen ZIF yapısının kararlılığını kaybettiği ve yapının tamamen bozulduğu gözlemlenmiştir. Bu bozulma, kütle kaybında ani ve belirgin bir düşüşle kendini göstermiştir ve yapının termal kararlılık sınırlarının ötesine geçildiğini işaret eder. SEM analizine göre (Şekil 5), Fe/ZIF-8 kristalleri, tipik ZIF-8 morfolojisi olan küçük ve monodispers, rombik dodekahedron yapı nanopartikülleridir. Ortalama parçacık boyutu 150 nm civarında olan bu malzemenin SEM-EDX haritalama analizi (Şekil 6) yapıda çinko ve demir elementlerinin bir arada bulunduğunu ortaya koymaktadır. SEM-EDX analizine göre yapıda bulunan elementler C, N, Fe ve Zn kütlece miktarları sırasıyla % 35.88, % 28.16, %22.19 ve % 13.77 olarak saptanmıştır.

### 3.1 Katalizör miktarının etkinliğinin incelenmesi

KV boyasının sudan uzaklaştırılması için Fe/ZIF-8 katalizörünün boya giderimi performansları hidrojen peroksit varlığında incelenmiştir. Reaksiyon koşulu 5 mg/L KV çözeltisi içerisine 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek pH 3 değerinde ve 30°C sıcaklık değerinde 3 farklı katalizör miktarının etkisi boya giderimine etkisi Şekil 7 de gösterilmektedir.



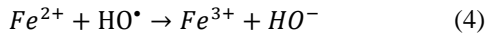
Şekil 5. Fe/ZIF-8 katalizörüne ait SEM analiz sonucu



**Şekil 6.** Fe/ZIF-8 katalizörüne a) genel tarama, b) tüm elementler, c) C, d) N, e) Fe ve f) Zn elementine ait SEM – EDX haritalama analiz sonucu haritalama analizi

Katalizör olmadan KV giderimi bir saat sonunda % 8.61 değerine ulaşırken, 0.5 g/L katalizör varlığında % 43.52 ye ulaşmıştır. 0.5 g/L değerine kadar katalizör yüklemesini ile KV gideriminde iyileşme görülmüştür. Belli bir noktaya kadar artan katalizör miktarının giderimin artmasına sebep olması katalizör miktarının artırılması, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısının artmasına neden olması ve böylece hidroksil radikallerinin oluşumunu hızlandırması ile açıklanabilir [34]. Katalizör miktarının daha fazla artması 30 dakika sonunda giderim değerini değiştirmekten 60 dakika sonunda bu değeri düşürmüştür.

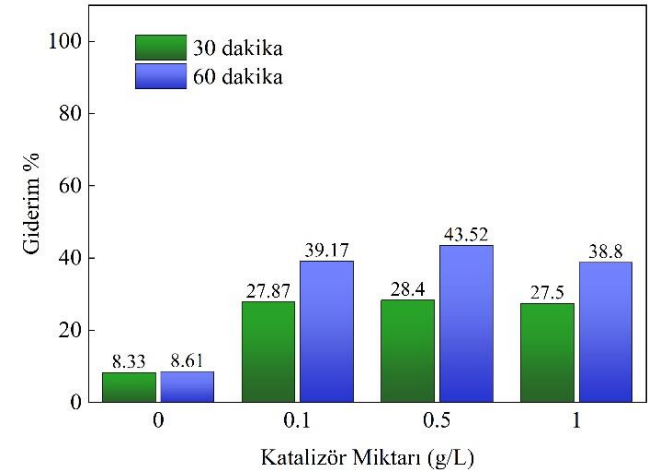
Katalizör yüklemesinin artırılması KV oksidasyonunu desteklese de, yüksek miktarda katalizör, aşırı miktardaki demir iyonlarının hidroksil radikalleriyle birleşerek ferrik ( $Fe^{3+}$ ) ve hidroksit iyonları ( $HO^-$ ) üretmesi nedeniyle (Denklem 4) oksidasyon oranlarını düşürebilmektedir [35]. Bu sebeple katalizör miktarı 0,5 g/L sabit tutularak daha sonraki çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



### 3.2 $H_2O_2$ miktarının etkisinin incelenmesi

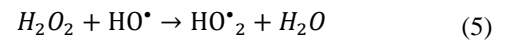
Fenton benzeri reaksiyonlar oksitleyici madde konsantrasyonu arttıkça hızla ilerlese de, aşırı  $H_2O_2$  kullanımı, radikal oluşumunu artırarak istenmeyen yan reaksiyonlara ve yol açabilir. Bu yüzden, optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonunun belirlenmesi çevresel ve ekonomik açıdan önemlidir. KV gideriminde başlangıç  $H_2O_2$  etkisi boya konsantrasyonu, katalizör yüklemesi, sıcaklık ve pH sırasıyla 10 mg/L, 0.5 g/L, 50°C ve 3'te sabit tutulurken 10, 25, 50, 100 ve 150 mM'lik bir  $H_2O_2$  konsantrasyon aralığında test edilmiştir. Başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonuna göre değişen bozunma ve renk giderimi profilleri Şekil 8'de verilmiştir.  $H_2O_2$  eklenmesi,  $H_2O_2$ 'nin  $\bullet OH$ 'ye ayrışması yoluyla hidroksil radikallerinin oluşumuna ve dolayısıyla boyanın oksidasyonuna neden olmuştur. Düşük  $H_2O_2$  konsantrasyonunda (10 mM), KV giderimi verimlilikleri sırasıyla %40.1 olarak değerlendirilirken,  $H_2O_2$

konsantrasyonu 100 mM değerine ulaştığında giderme verimlilikleri %99.6'ya yükselmiştir.



**Şekil 7.** Katalizör miktarı etkisi

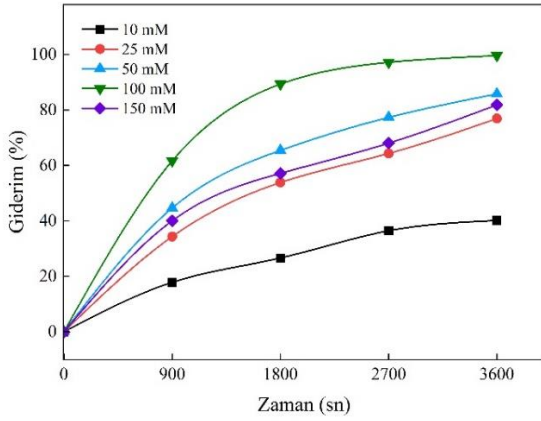
$H_2O_2$  konsantrasyonundaki daha fazla artış (150 mM değeri), KV giderim verimliliğini artırmadığı görülmüştür. Denklem 5'te gösterildiği gibi aşırı miktarda  $H_2O_2$  kullanıldığında hidroksil radikallerinin uzaklaştırılması meydana gelebilir ve giderim yüzdesinde ki azalma buna bağlanabilir. Bu nedenle, bu çalışmada, 100 mM başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu optimum koşul olarak seçilerek kinetik çalışma bu koşul altında yapılmıştır.



### 3.3 Sıcaklık etkisi ve kinetik çalışma

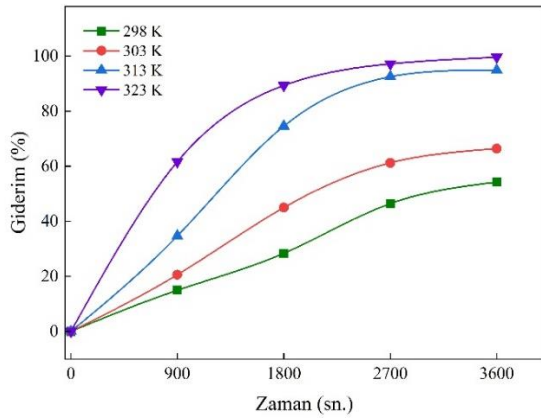
KV giderimi üzerindeki sıcaklığın etkisini açıklamak amacıyla, reaksiyon sıcaklığı 298, 303, 313, 323 K'e ayarlanmıştır. Sıcaklığın boya giderme verimliliğine etkisi Şekil 9'da gösterilmiştir.  $H_2O_2$  ile  $\bullet OH$  radikalleri gibi

oksitleyici türler üreten ferrik/feröz iyonlar arasındaki reaksiyonun hızının artması sebebiyle KV gideriminin sıcaklığın artırılmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Fenton benzeri oksidasyon sürecinde boyaların ayrışması karmaşıktır ve birçok katalitik adımı içerir; psödo-birinci dereceden renk giderim reaksiyonları için aşağıdaki basitleştirilmiş mekanizma önerilmiştir [36, 37]. Bu çalışmada KV giderim kinetiğini ifade etmek için psödo-birinci ve psödo-ikinci dereceden modelleri test edilmiştir. Bu modeller arasında, psödo-birinci dereceden reaksiyon modeli genellikle boyaların Fenton benzeri oksidasyonunu açıklayan en uygun model olarak belirlenir [36].



Şekil 8. Başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı etkisi

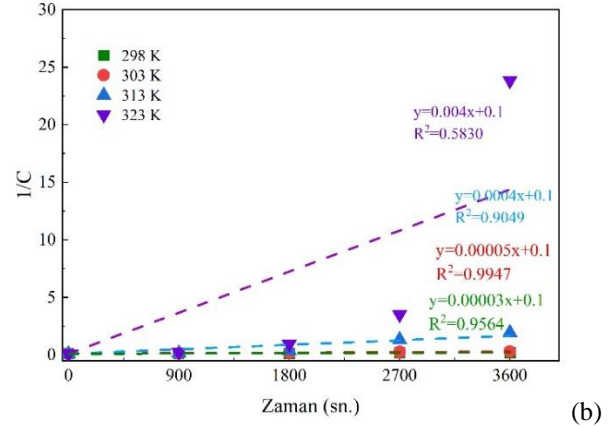
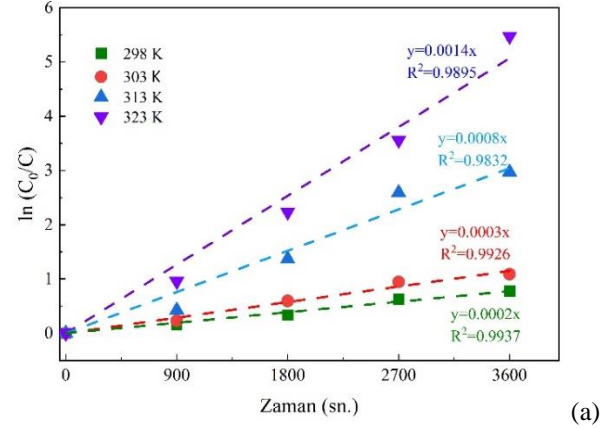
Şekil 10 (a) ve (b)' de kinetik modellerin doğrusallaştırılmış biçimlerine göre elde edilen grafikler gösterilmektedir ve KV giderim reaksiyonunun incelenen sıcaklıklarda yalancı birinci dereceden modele uygunluğu görülmektedir.



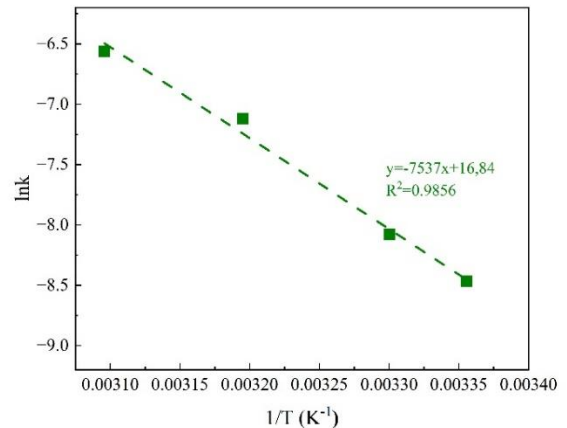
Şekil 9. Sıcaklık etkisi

298, 303, 313, 323 K'deki yalancı birinci dereceden reaksiyon hızı sabitleri sırasıyla 0.0002, 0.0003, 0.0008 ve 0.0014 sn<sup>-1</sup> olarak ve R<sup>2</sup> değerleri 0.98-0.99 aralığında hesaplanmıştır. Sıcaklık artışına bağlı olarak reaksiyon hızlarındaki artış, tepkime maddelerinin katalizör yüzeyine transferinin, reaksiyonun ve son ürünlerin katalizör yüzeyinden transferinin yüksek reaksiyon sıcaklıkları tarafından desteklendiğini göstermektedir [38].

Aktivasyon enerjisi yalancı birinci dereceden reaksiyon hızı sabitleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü, sıcaklığa göre değişen kinetik hız sabitleri kullanılarak Arrhenius denkleminin (Denklem 5) doğrusallaştırılmış biçimine göre Şekil 11 çizilerek hesaplanmıştır.



Şekil 10. KV giderimine ait kinetik model grafikleri (a) yalancı birinci derece ve (b) yalancı ikinci derece



Şekil 11. Fe/ZIF-8 katalizör varlığında KV giderimi için elde edilen Arrhenius grafiği

$$k = Ae\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

A: Arrhenius sabiti (sn<sup>-1</sup>), E: Aktivasyon enerjisi (J/mol), R: İdeal gaz sabiti, 8,314 J/molK, T: Sıcaklık (K)

Bu çalışma kapsamında aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü 62.70 kJ/mol ve  $2.1 \times 10^7 \text{ sn}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4 Sonuçlar

Bu çalışmada Demir yüklü ZIF-8 sentezi gerçekleştirilmiştir (Fe/ZIF-8). Sentezlenen Fe yüklü ZIF-8 Fenton benzeri oksidasyonu yöntemi ile atık sulardan KV uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Sentezlenen katalizör farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

10 mg/L KV konsantrasyonu, 0.5 g/L katalizör miktarı, pH=3, ve 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ve 50 °C sıcaklık altında 1 saatin sonunda KV giderimi en yüksek değeri olan %99.6 ya ulaşmıştır. Yapılan kinetik çalışma sonucunda en uygun kinetik modelin birinci merteye olduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisi 65.70 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje Numarası: 124M775) ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (MF081123B21) tarafından desteklenmiştir.

#### Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

**Benzerlik oranı (iThenticate):** %14

#### Kaynaklar

- [1] P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E.S. Upatham, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125, 385–392, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00107-6).
- [2] S. Gita, S.P. Shukla, N. Saharan, C. Prakash, G. Deshmukhe, Toxic Effects of Selected Textile Dyes on Elemental Composition, Photosynthetic Pigments, Protein Content and Growth of a Freshwater Chlorophycean Alga *Chlorella vulgaris*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102, 795–801, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02599-w>.
- [3] M. Motola, E. Dworniczek, L. Satrapinsky, G. Chodaczek, J. Grzesiak, M. Gregor, T. Plecenik, J. Nowicka, G. Plesch, UV light-induced photocatalytic, antimicrobial, and antibiofilm performance of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers prepared on titanium mesh and Ti sputtered on silicon. *Chemical Papers*, 73, 1163–1172, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0667-4>.
- [4] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 201–222, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>.
- [5] N. Sen, N.R. Shefa, K. Reza, S.M.A.Z. Shawon, M.W. Rahman, Adsorption of crystal violet dye from synthetic wastewater by ball-milled royal palm leaf sheath. *Scientific Reports*, 14, 1–17, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52395-8>.
- [6] E. Fosso-Kankeu, A. Webster, I.O. Ntwampe, F.B. Waanders, Coagulation/Flocculation Potential of Polyaluminium Chloride and Bentonite Clay Tested in the Removal of Methyl Red and Crystal Violet. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42, 1389–1397, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2244-x>.
- [7] Z. Zhang, F. Chen, R. Liu, C. Sun, H. Fan, Crystal violet degradation in the ozone/persulfate/ferroferic oxide system: A heterogeneous catalytic process for simultaneous catalysis of ozone and persulfate. *Journal of Cleaner Production*, 434, 139937, 2024. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.139937>.
- [8] R. Yu, J. Zhao, Z. Zhao, F. Cui, Copper substituted zinc ferrite with abundant oxygen vacancies for enhanced ciprofloxacin degradation via peroxymonosulfate activation. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 121998, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121998>.
- [9] R.A.K. Hirani, A. Hannan, N. Rafique, L. Shi, W. Tian, H. Wang, H. Sun, Three-dimensional rGO/CNT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> macro discs as an efficient peroxymonosulfate activator for catalytic degradation of sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 460, 132400, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.132400>.
- [10] A.D. Gupta, H. Singh, S. Varjani, M.K. Awasthi, B.S. Giri, A. Pandey, 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, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157831>.
- [11] J.-H. Sun, S.-P. Sun, G.-L. Wang, L.-P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74, 647–652, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.04.006>.
- [12] V.F. Yusuf, N.I. Malek, S.K. Kailasa, Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega*, 7, 44507–44531, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>.
- [13] A.K. Adhikari, K. Lin, Improving CO<sub>2</sub> adsorption capacities and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation efficiencies of MOF-74 (Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1348–1360, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.086>.
- [14] C. Liu, Q. Liu, A. Huang, A superhydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) with high steam stability for efficient recovery of bioalcohols. *Chemical Communications*, 52, 3400–3402, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5cc10171a>.
- [15] X. Duan, R. Lv, Z. Shi, C. Wang, H. Li, J. Ge, Z. Ji, Y. Yang, B. Li, G. Qian, A new metal-organic framework with suitable pore size and ttd-type topology revealing highly selective adsorption and separation of organic dyes. *Journal of Solid State Chemistry*, 277, 159–162, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2019.06.012>.
- [16] Y. Zhou and M. Zhang, Response to Comment on



- 'removal of Crystal Violet by a Novel Cellulose-Based Adsorbent: Comparison with Native Cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 1148, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04874>.
- [17] M. Rahmat, A. Rehman, S. Rahmat, H.N. Bhatti, M. Iqbal, W.S. Khan, S.Z. Bajwa, R. Rahmat, A. Nazir, Highly efficient removal of crystal violet dye from water by MnO<sub>2</sub> based nanofibrous mesh/photocatalytic process. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 5149–5159, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.08.038>.
- [18] C.C. Chen, W.C. Chen, M.R. Chiou, S.W. Chen, Y.Y. Chen, H.J. Fan, Degradation of crystal violet by an FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 420–425, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.09.042>.
- [19] Y.R. Huang, Y. Kong, H.Z. Li, X.M. Wei, Removal of crystal violet by ultraviolet/persulfate: Effects, kinetics and degradation pathways. *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100780, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.100780>.
- [20] M. Wu, S. Li, S. Zhou, F. Li, T. Li, H. Li, Fe/sponge structure peanut shell carbon composite preparation for efficient Fenton oxidation crystal violet. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 105457–105473, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29828-4>.
- [21] O.P. Kumar, M.A. Nazir, S.S.A. Shah, A. Hashem, A. Kumar, E.F. Abd Allah, A. ur Rehman, Ternary metal conjugated ZIF-67 coordination with Ag and Ce for the efficient Fenton-like remediation of dyes under visible light. *Optical Materials*, 150, 115228, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115228>.
- [22] O. Assila, N. Vilaça, A.R. Bertão, A.M. Fonseca, P. Parpot, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, F. Baltazar, M. Bañobre-López, I.C. Neves, Optimization of iron-ZIF-8 catalysts for degradation of tartrazine in water by Fenton-like reaction. *Chemosphere*. 339 139634, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139634>
- [23] T.H. V. Luong, T.H.T. Nguyen, B. V. Nguyen, N.K. Nguyen, T.Q.C. Nguyen, G.H. Dang, Efficient degradation of methyl orange and methylene blue in aqueous solution using a novel Fenton-like catalyst of CuCo-ZIFs. *Green Process Synthesis*, 11, 71–83, 2022. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0006>.
- [24] J. Li, T. Tian, Y. Jia, N. Xu, S. Yang, C. Zhang, S. Gao, W. Shen, Z. Wang, Adsorption performance and optimization by response surface methodology on tetracycline using Fe-doped ZIF-8-loaded multi-walled carbon nanotubes. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 4123–4136, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22524-9>.
- [25] A. Ravi, P. Annamalai, V. Sankar, K.R. Achutharaman, H. Valdes, A. SaravanaVadivu, V. Muthaiah Pillai, S.A. Alharbi, Sustainable synthesis, superior performance: Nanoflower-like  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from solvent-free solid state for photocatalytic crystal violet degradation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 157, 105413, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105413>.
- [26] M. Siddique, R. Farooq, G.J. Price, Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1206–1212, 2014. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2013.12.016>
- [27] J.H. Sun, S.P. Sun, G.L. Wang, L.P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74, 647–652, 2007. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2006.04.006>.
- [28] S.A. Walling, W. Um, C.L. Corkhill, N.C. Hyatt, Fenton and Fenton-like wet oxidation for degradation and destruction of organic radioactive wastes. *Npj Materials Degradation*, 5, 1–20, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00192-3>.
- [29] A.H.A. Rahim, S.R. Majid, Ni/Co-based zeolitic-imidazolate framework pseudocapacitance in asymmetrical cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53, 1727–1737, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01888-x>.
- [30] C. Wu, Q. Liu, R. Chen, J. Liu, H. Zhang, R. Li, K. Takahashi, P. Liu, J. Wang, Fabrication of ZIF-8@SiO<sub>2</sub> Micro/Nano Hierarchical Superhydrophobic Surface on AZ31 Magnesium Alloy with Impressive Corrosion Resistance and Abrasion Resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 11106–11115, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16848>.
- [31] Z. Huang, J. Zhou, Y. Zhao, H. Cheng, G. Lu, A.W. Morawski, Y. Yu, Stable core-shell ZIF-8@ZIF-67 MOFs photocatalyst for highly efficient degradation of organic pollutant and hydrogen evolution. *Journal of Materials Research*, 36, 602–614, 2021. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00117-5>.
- [32] Y. Zhang, S.J. Park, Facile construction of MoO<sub>3</sub>@ZIF-8 core-shell nanorods for efficient photoreduction of aqueous Cr (VI). *Applied Catalysis B: Environmental*, 240, 92–101, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.08.077>.
- [33] N.A.H. Md Nordin, S.M. Racha, T. Matsuura, N. Misdan, N.A. Abdullah Sani, A.F. Ismail, A. Mustafa, Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Synthesis and preparation. *RSC Advances*, 5, 43110–43120, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ra02230d>.
- [34] H. Ghasemi, S. Mozaffari, S.H. Mousavi, B. Aghabarari, N. Abu-Zahra, Decolorization of wastewater by heterogeneous Fenton reaction using MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO hybrid catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105091, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105091>.
- [35] H. Ghasemi, B. Aghabarari, M. Alizadeh, A. Khanlarkhani, N. Abu-Zahra, High efficiency decolorization of wastewater by Fenton catalyst: Magnetic iron-copper hybrid oxides. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101540, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101540>.
- [36] M. Nie, Y. Li, J. He, C. Xie, Z. Wu, B. Sun, K. Zhang, L. Kong, J. Liu, Degradation of tetracycline in water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres as Fenton-like catalysts:

- Kinetics, mechanisms and pathways. *New Journal of Chemistry*, 44, 2847–2857, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0nj00125b>.
- [37] B. Guo, T. Xu, L. Zhang, S. Li, A heterogeneous fenton-like system with green iron nanoparticles for the removal of bisphenol A : Performance, kinetics and transformation mechanism. *Journal of Environmental Management*, 272 111047, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111047>.
- [38] N. Nuñez, E. Lima, M. Vásquez Mansilla, G.F. Goya, Á. Gallo-Cordova, M. del P. Morales, E.L. Winkler, Effect of temperature and copper doping on the heterogeneous fenton-like activity of  $Cu_xFe_{3-x}O_4$  nanoparticles. *Applied Surface Science*, 656, 159655, 2024. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2024.159655>

