



## LAVANTA BİTKİSİ ÖZÜTÜ KULLANILARAK SiNH<sub>2</sub>@FeNP NANOKOMPOZİTİNİN YEŞİL SENTEZİ İLE SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ: DENEYSEL TASARIM YAKLAŞIMI

M. Yunus PAMUKOĞLU<sup>1</sup>, Bülent KIRKAN<sup>2</sup>, Belgin YOLDAŞ<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Su Enstitüsü, Isparta, Türkiye

### Anahtar Kelimeler

Metilen Mavisi (MM),  
Nanokompozit,  
Yeşil Sentez,  
Lavanta Bitkisi,  
Adsorpsiyon.

### Öz

Bu çalışmada, lavanta bitkisi (*Lavandula angustifolia*) özütü kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompoziti ile sulu çözeltiden metilen mavisi (MM) boyar maddesinin giderilmesi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanarak incelenmiştir. Yeni sentezlenen bu malzeme ile sulu çözeltiden metilen mavisi gideriminde adsorpsiyon sürecini etkileyen çözelti pH'ı, adsorban dozu ve başlangıç boya konsantrasyonu parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozitinin yapısı FTIR, SEM ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Deney tasarımı sonuçlarından elde edilen verilere göre, pH, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ve adsorban dozaj değerleri sırasıyla 10, 42,7 mg/L ve 0,5 g/L'de tutulduğunda yaklaşık %75 metilen mavisi boya giderim veriminin elde edilebileceği belirlenmiştir. Bu veriler ışığında yeşil sentez metodu ile üretilen bu nanokompozitin çevre dostu, ucuz, uygulanabilirliği kolay ve etkili bir adsorban olduğu görülmektedir.

## GREEN SYNTHESIS OF SiNH<sub>2</sub>@FeNP NANOCOMPOSITE USING LAVENDER EXTRACT AND REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION: EXPERIMENTAL DESIGN APPROACH

### Keywords

Methylene Blue,  
Nanocomposite,  
Green Synthesis,  
Lavender Plant,  
Adsorption.

### Abstract

In this study, the removal of methylene blue (MM) dyestuff from aqueous solution with SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanocomposite synthesized by green synthesis method using lavender plant (*Lavandula angustifolia*) extract was investigated by applying Box-Behnken experimental design method. The effect of solution pH, adsorbent dose and initial dye concentration parameters, which affect the adsorption process, on the removal of methylene blue from aqueous solutions with this newly synthesized material was investigated. The structure of the obtained SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanocomposite was characterized using FTIR, SEM and XRD techniques. According to the data obtained from the experimental design results, it was determined that approximately 75% methylene blue dye removal efficiency could be obtained when pH, initial methylene blue concentration and adsorbent dosage values were kept at 10, 42.7 mg/L and 0.5 g/L, respectively. In the light of these data, it is seen that this nanocomposite produced by the green synthesis method is an environmentally friendly, inexpensive, easy to apply and effective adsorbent.

### Alıntı / Cite

Pamukoğlu, M.Y., Kırkan, B., Yoldaş, B., (2022). Lavanta Bitkisi Özütü Kullanılarak SiNH<sub>2</sub>@FeNP Nanokompozitinin Yeşil Sentezi ile Sulu Çözeltiden Metilen Mavisinin Giderimi: Deneysel Tasarım Yaklaşımı, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 10(1), 272-285.

### Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

M.Y. Pamukoğlu, 0000-0003-3337-0860  
B. Kırkan, 0000-0003-3462-0681  
B. Yoldaş, 0000-0002-4104-3184

### Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	05.10.2021
Revizyon Tarihi / Revision Date	17.11.2021
Kabul Tarihi / Accepted Date	25.11.2021
Yayın Tarihi / Published Date	23.03.2022

\* İlgili yazar/ Corresponding author: belginbabaryoldas@gmail.com, +90-0246-313-3460

## 1. Giriş (Introduction)

Dünya çapında son on yılda nanoteknoloji araştırmaları hızla artmış ve nano ölçekli cihazların gelişimi ile daha gelişmiş sensörlerin ve yeni malzemelerin geliştirilmesine yol açmıştır.

Nanopartikül, parçacık boyutu 10 ila 100 nm arasında değişen mikroskobik bir parçacıktır ( Kumar ve Rajeshkumar, 2018). Nanoteknoloji, gıda ambalaj malzemeleri, farmakoloji, biyomedikal bilimler (Nasrollahzadeh vd., 2019) ve kişisel bakım ürünlerinin yanı sıra katalizörler, ilaç taşıyıcıları (Kumar vd., 2016) gibi geniş bir uygulama alanına sahip bir bilim alanıdır. Son yıllarda, bilimsel araştırma ve uygulamalar açısından nanoteknoloji alanı güzel bir gelişme göstermiştir (Eren ve Baran, 2019; Erşan vd., 2020).

Nanoparçacıkların sentezi kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak üç farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Nanoparçacıkların biyolojik yöntemle sentezi, maliyet düşüklüğü, işlem kolaylığı, daha az kimyasal madde kullanımı, daha az enerji gereksinimi ve çevre dostu olması nedeniyle fiziksel ve kimyasal yöntemlerden üstündür (Ebrahiminezhad vd., 2018; Kharissova vd., 2013). Son zamanlarda, farklı metal nanoparçacıkların sentezlenmesi için biyolojik sentez yöntemi ile birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Nanopartiküllerin sentezi için bitkiler, mantarlar, algler, mayalar ve bakteriler gibi farklı yeşil kaynaklar kullanılmaktadır (Monga vd., 2020; Demir, 2021).

Yeşil sentez işlemi, kimyasal sentezde sıklıkla kullanılan sodyum borohidrit veya hidrazin hidrat gibi kimyasal maddelerin kullanılmadığı, biyolojik ajanların kullanıldığı çevre dostu bir yöntemdir (Iravani, 2011). Bitkinin yaprak, meyve, ağaç kabuğu, tohum gibi çeşitli kısımlarından elde edilen ekstraktlardaki biyomoleküller, öncü olarak kullanılan metal (demir, gümüş, altın vb.) iyonlarını indirgeme özelliğine sahiptir. Bu biyomoleküllerin örnekleri flavonoidler, alkaloidler, terpenoidler, polifenoller ve şekerdir. Bu maddeler nanoparçacık sentezinde indirgeyici ve kararlaştırıcı olarak rol oynamaktadır (Saif vd., 2016). Bu sayede nanoparçacık sentezi daha kolay, daha hızlı ve daha ekonomik bir yöntem olmaktadır.

FeNP'lerin su ve topraktaki kirleticilerin giderilmesinde kullanımı, on yılı aşkın bir süredir dünyanın çeşitli ülkelerinde uygulanmaktadır (Fu vd., 2014). Literatürde beta-laktam antibiyotikler, boya, klorlu solventler, klorlu pestisitler, nitrozamin, organofosfat, nitroaromatik, metaller, metaloidler, aktinit gibi birçok kirletici giderimini kapsayan çalışma mevcuttur (Crane ve Scott 2012; Mehrazar vd., 2015; Pan vd., 2019; Sui vd., 2019).

Lacivert renkte bir boya olan metilen mavisi (MM), suda, etanolde ve kloroformda kolayca çözünüp kuvvetli su tutma özelliğine sahiptir (Hameed, 2009; Arabi ve Sohrabi, 2014; Ngulube vd., 2019).

Boyarmaddeler biyobozunur olmadıkları ve toksik bileşikler içermeye olasıları yüksek oldukları için alıcı sular için risk oluşturma potansiyeline de sahiptirler. Alıcı su kaynaklarında çok küçük konsantrasyonlarda bile boyar maddelerin bulunması estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularından boyarmadde içeren renk giderme işlemleri ekolojik önem kazanmaktadır. Boyama işlemlerinde kumaşa renk vermek için kullanılan boyar maddelerin kompleks kimyasal yapıları ve sentetik kökenlerine bağlı olarak saflaştırılması da oldukça zordur (Moussavi ve Khosravi, 2011).

Bu çalışmada, çevreye zarar vermeyen, ucuz ve basit bir yöntemle sentezlenmiş olan FeNP nanopartiküllerin biyosentezinde lavanta bitkisi (*Lavandula angustifolia*) özütü kullanılmıştır. FeNP üretimine metal tuzu/bitki özütü oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Biyosentez yöntemi ile sentezlenmiş olan FeNP metalik nanopartiküller silikajel destek materyali üzerine modifiye edilerek yeni SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozit elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozitin yapısının karakterizasyon işleminden sonra, yeşil biyosentez yöntemiyle üretilen bu nanokompozit malzeme kullanılarak MM'nin sulu çözeltiden giderimi incelenmiştir. Giderim çalışmalarında değiştirilen parametrelerin etkileşimlerini ortaya çıkarmak için Box-Behnken deney tasarımı uygulanmıştır.

## 2. Kaynak Araştırması (Literature Survey)

Kumar vd., (2016), yaptıkları çalışmada Lavanta (*Lavandula angustifolia*) yaprak özütünü kullanarak altın nanopartiküllerin (AuNP'ler) yeşil sentezi ve bunların antioksidan aktivitesini sulu faz koşulları altında değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda avantajlarına bakıldığında, gelecekteki tıbbi ve endüstriyel uygulamalar için atıl atmosfer içermeyen AuNP'lerin yeşil sentezini önermişlerdir.

Ebrahiminezhad vd., (2017), yaptıkları çalışmada metilen mavisi giderimi için Akdeniz servisi ekstraktı kullanarak demir nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Oluşturulan ultra küçük nanokümlerin boya gideriminde oldukça iyi bir performans sergilediği bildirilmiştir.

Dinesh vd., (2012), yaptıkları çalışmada indirgeyici ajan olarak Glycyrrhiza glabra kök özütünü kullanarak gümüş nanopartiküllerin biyosentezini gerçekleştirmişlerdir. Gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonunda SEM, EDX, XRD ve FTIR kullanmışlardır.

Abak (2008), de yaptığı yüksek lisans tezinde sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındikkabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiğini çalışmıştır. Çalışma sonuçlarına göre adsorpsiyon dengesine erişmek için 24 saatlik sürenin yeterli olduğuna karar verilmiştir. MM'nin giderim derecesi, çözelti pH'sı, iyon şiddeti ve sıcaklıktaki artma ve tane boyutundaki azalma ile arttığı belirtilmiştir. Denge verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edilmiş ve izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Sonuçların Langmuir izoterminin denge verileri ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğunu belirtmiştir.

### 3. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

#### 3.1. Adsorban ve Kullanılan Kimyasal Maddeler (Adsorbent and Chemicals Used)

Çalışmada kullanılan lavanta bitkisi, Isparta İli'ndeki yerel satıcılardan temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal reaktifler analitik saflıktadır ve Merck veya Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. pH ayarlamaları 0,01 M'lık nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

#### 3.2. Lavanta Bitkisi Özütünün Hazırlanması (Preparation of Lavender Plant Extract)

Lavanta bitkisi saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında bir hafta kurutulmuştur. Ardından yüzey alanını arttırmak için öğütücü ile toz haline getirilmiştir. Lavanta bitkisinin özütünü hazırlamak için 5 gr lavanta tozu tartılıp 60 °C'de 100 ml saf su içerisine alınmıştır. Oluşan çözelti yaklaşık 20 dakika 60 °C sabit sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan koyu sarı renkli çözelti oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakılmış, soğumuş olan çözelti 4000 rpm'de 5 dk boyunca santrifüjlendikten sonra tekrar ardından filtre kâğıdı ile süzülüp, oluşan süzüntü deneyler için +4 °C'de buzdolabında bekletilmiştir.

#### 3.3. FeNP'nin Sentez Şartlarının Belirlenmesi (Determination of Synthesis Conditions of FeNP)

Elde edilen lavanta bitkisi özütü, FeNP sentezi için kullanılmıştır. 10 mM'lık FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O çözeltisi metalik nanopartiküllerin sentezinde metal tuzu olarak kullanılmıştır. Sentez deneylerinde toplam hacim 30 ml olacak şekilde farklı metal iyonu/özüt çözeltilerinin hacim oranları 25/5, 20/10, 15/15, 10/20, 5/25 olarak denemeler yapılmıştır. Sentez deneylerinde ortam pH'ı olarak doğal pH değeri alınıp, pH ayarlaması yapılmamıştır. Metalik nanopartikül sentezinde belirlenen sürelerde 400 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırdıktan sonra UV-vis spektrofotometre ile zaman içinde çözelti renk değişimi ile birlikte oluşan FeNP için yüzey plazmon rezonans (SPR) pikleri olarak belirlenen maksimum absorban değerleri 410 nm'de ölçülerek izlenmiştir. Çalışmanın diğer aşamalarında 410 nm dalga boyundaki elde edilen absorban değerleri dikkate alınmıştır. Sentez çalışmalarında FeNP sentezine etki edecek olan Fe<sup>2+</sup>/özüt hacimsel oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiş ve optimum sentez koşulları sırası ile 10/20, 180 dk ve 55 °C olarak belirlenmiştir.

#### 3.4. SiNH<sub>2</sub>@FeNP Nanokompozit Sentezi (SiNH<sub>2</sub>@FeNP Nanocomposite synthesis)

Silika jelin 3-aminopropil trimetoksisilan ile reaksiyonundan elde edilen malzeme katı destek olarak kullanılmıştır (Sadeghi ve Sheikhzadeh, 2009). SiNH<sub>2</sub>@FeNP sentezi için SiNH<sub>2</sub> maddesinden 0,5 g alınarak üzerine 10 ml 10mM Fe<sup>2+</sup> çözeltisi ilave edilmiş ve 15 dk süre ile 55 °C'de, 400 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözelti üzerine 20 ml lavanta özütü damla damla ilave edilip karıştırma işlemine 3 saat süre ile devam edilmiştir. Oluşan son karışım 15 dakika santrifüj edilmiş ve elde edilen çökelek 2 defa saf su ilavesiyle santrifüj işlemi uygulanarak yıkama işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonrasında elde edilen kahverengi çökelek etüvde 6 saat süre ile 80 °C'de kurutulmuştur.

#### 3.5. SiNH<sub>2</sub>@FeNP Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu (Characterization of SiNH<sub>2</sub>@FeNP Nanocomposites)

Elde edilen nanokompozitlerin kristal yapısını belirlemek için X-ışını toz difraktometri (XRD) ölçümü yapılmıştır. Yüzey ve morfolojik özellikleri belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Malzemelerin yapısında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR spektrumları, bir Perkin Elmer Spectrum BX model spektrofotometre ile alınmıştır. Metalik nanoparçacıkların sentez aşamasında parametreleri optimize etmek için UV/Vis spektrofotometresi kullanılmıştır.

### 3.6. Deneysel Prosedür ( Experimental procedure)

Metilen mavisinin SiNH<sub>2</sub>@FeNP üzerine adsorpsiyonu deneyleri orbital bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç MM konsantrasyonu, SiNH<sub>2</sub>@FeNP miktarı ve MM adsorpsiyonunu etkileyen pH parametreleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda temas süresi, çalkalama hızı ve ortam sıcaklığı parametreleri sırasıyla 120 dakika, 200 rpm ve 25°C'de sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra katı faz ve çözelti fazı santrifüj kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. Tüm deneyler paralel olarak üç kez tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması kullanılmıştır. SiNH<sub>2</sub>@FeNP adsorpsiyon kapasitesi ve MM giderim yüzdesi aşağıdaki (1) ve (2) denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$\text{Yüzde MM Giderim} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Denklemden, C<sub>i</sub>, C<sub>e</sub> ve C<sub>f</sub> başlangıçtaki, dengedeki ve çözeltide kalan MM konsantrasyonlarını (mg/L), V çözeltinin hacmini (mL) ve W adsorban miktarını (g) belirtmektedir.

### 3.7. Analitik Yöntemler (Analytical Methods)

Çalışmada çözeltilerdeki MM konsantrasyonları 665 nm'de WTW PhotoLab 6100 UV-VIS Spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. pH değerlerinin ölçümü için Milwaukee modeli kullanılmıştır. Nanokompozitlerin yüzey morfolojisini belirlemek için FEI Quanta FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozitinin yapısal özelliklerini incelemek için Bruker D8 Advance markalı X-Ray Difraktometre (XRD) kullanılmıştır. FTIR spektrumları, bir Perkin Elmer Spectrum BX model spektrofotometre üzerinde alınmıştır. Kesikli (batch) yöntemiyle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları WiseShake SHO-1D model çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 3 kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir.

### 3.8. Box-Behnken Deneysel Tasarımı Kullanılarak Kesikli Çalışmaların Yapılması (Making Discrete Studies Using Box-Behnken Experimental Design)

Üç faktörlü ve ikinci dereceden terimli sistemlerin değerlendirileceği durumlar için (Nigiz, 2018), Box Behnken Deneysel Tasarım yaklaşımı olan özel bir deneysel tasarım şeması kullanılmıştır. Bu kapsamda literatürdeki çalışmalara bakılarak farklı deney parametrelerinin (nanokompozit miktarı, sıcaklık, kirletici konsantrasyonu vb.) çalışma aralıkları belirlenmiş ve Box-Behnken deney tasarımı yardımıyla optimum deneysel parametreler belirlenmiştir. Çözeltide kalan MM miktarları UV-VIS yöntemi ile analiz edilmiştir.

### 3.9. Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarımı (Box-Behnken Statistical Experiment Design)

Hazırlama koşullarını ve MM giderme verimini optimize etmek için faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Tepki yüzeyi yöntemi (TYT) tasarımları, etkileşimi ve hatta ikinci dereceden etkileri tahmin etmemize izin vermektedir ve bu nedenle bize araştırılan yanıt yüzeyinin (yerel) şekli hakkında fikir vermektedir. Box-Behnken tasarımı, üç faktör (başlangıç konsantrasyonu (X<sub>1</sub>), adsorban dozajı (X<sub>2</sub>) ve pH (X<sub>3</sub>) ve üç seviye (düşük, orta ve yüksek) içeren bir TYT problemi için maksimum verimliliğe sahiptir. Bu nedenle, gerekli çalışma sayısı, merkezi bir kompozit tasarıma kıyasla daha azdır.

Bu çalışmada, pH, metilen mavisi konsantrasyonu ve SiNH<sub>2</sub>@FeNP dozajı gibi işletme parametrelerinin metilen mavisi giderim yüzdeleri ve SiNH<sub>2</sub>@FeNP adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkilerini belirlemek için Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Bu deneylerde metilen mavisi konsantrasyonu (X<sub>1</sub>=10-100 mg/L), SiNH<sub>2</sub>@FeNP dozu (X<sub>2</sub>=0,5-4 g/L) ve pH (X<sub>3</sub>=4-10) bağımsız değişkenler, yüzde metilen mavisi giderimleri ve SiNH<sub>2</sub>@FeNP adsorpsiyon kapasiteleri ise bağımlı değişkenler olarak kabul edilmiştir. Sırasıyla -1, 0 ve +1 olarak belirlenen her bir değişkenin düşük, orta ve yüksek düzeyleri Tablo 1'de sunulmuştur.

**Tablo 1.** Box-Behnken istatistiksel deney tasarımında bağımsız değişkenlerin düzeyleri (Levels of independent variables in Box-Behnken statistical experiment design)

Değişken	Sembol	Kodlanmış Değişken Seviyeleri		
		Düşük	Orta	Yüksek
		-1	0	+1
Metilen mavisi kons. (mg/L)	X <sub>1</sub>	10	55	100
SiNH <sub>2</sub> @FeNP dozu (g/L)	X <sub>2</sub>	0.5	2.25	4
pH	X <sub>3</sub>	4	7	10

Tüm deneylerde sıcaklık, çalkalama süresi ve karıştırma hızı literatüre dayalı olarak sırasıyla 20 °C, 120 dakika ve 200 rpm olarak ayarlanmıştır (Arabi ve Sohrabi 2014; Erşan vd., 2020; Moussavi ve Khosravi 2011). Deneysel tasarım yönteminde toplam 17 farklı test grubu oluşturulmuş ve test sonuçlarının tekrarlanabilirliğini test etmek için merkez noktası beş kez tekrarlanmıştır. Tepki fonksiyonu katsayıları, deneysel veriler ve Stat-Ease Design Expert 7.0.3 Trail bilgisayar programı kullanılarak regresyon ile belirlenmiştir (Pamukoglu vd., 2017). Deneysel sonuçlar, aşağıda sunulan standart ikinci dereceden polinom denklemi ile doğrulanmıştır;

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^3 + b_{44}X_4^4 \quad (3)$$

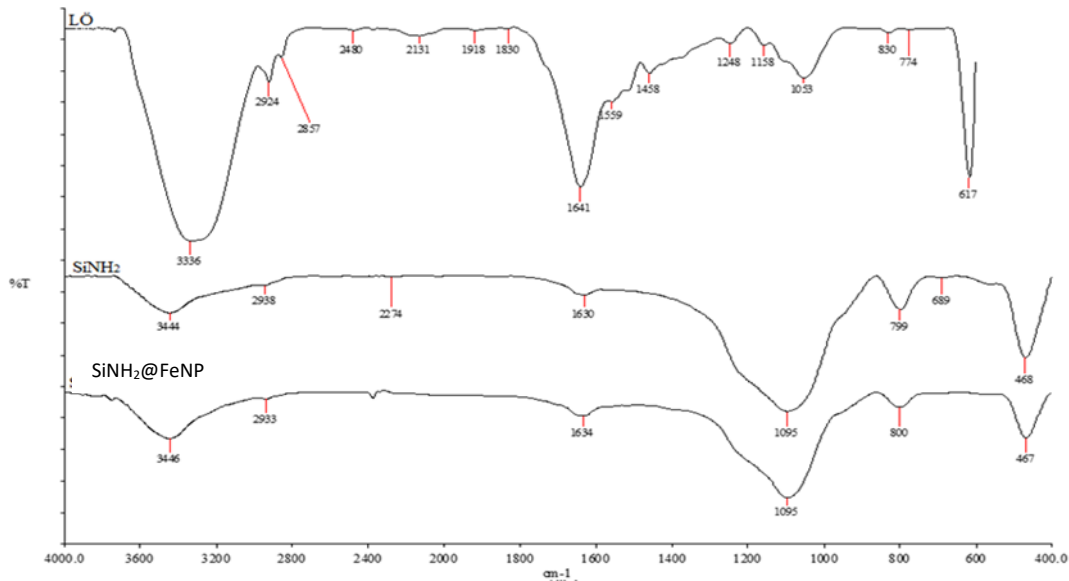
burada Y, tahmin edilen tepkidir (yüzde Metilen mavisi giderimleri ve SiNH<sub>2</sub>@FeNP adsorpsiyon kapasiteleri), b<sub>0</sub> ofset terimidir ve b<sub>i</sub> lineer etkidir, b<sub>ii</sub> ve b<sub>ij</sub> ise kare ve etkileşim etkileridir, X ise sırasıyla bağımsız değişkenlerdir.

#### 4. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

##### 4.1. Sentezlenen Nanokompozitin FTIR Analizi ( FTIR Analysis of Synthesized Nanocomposite )

Biyosentez yöntemi ile lavanta özütü kullanılarak sentezlenmiş olan SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozitinin FTIR spektrumları SiNH<sub>2</sub> destek malzemesi ve lavanta özütü ile birlikte karşılaştırmalı olarak Şekil 1'de verilmiştir.

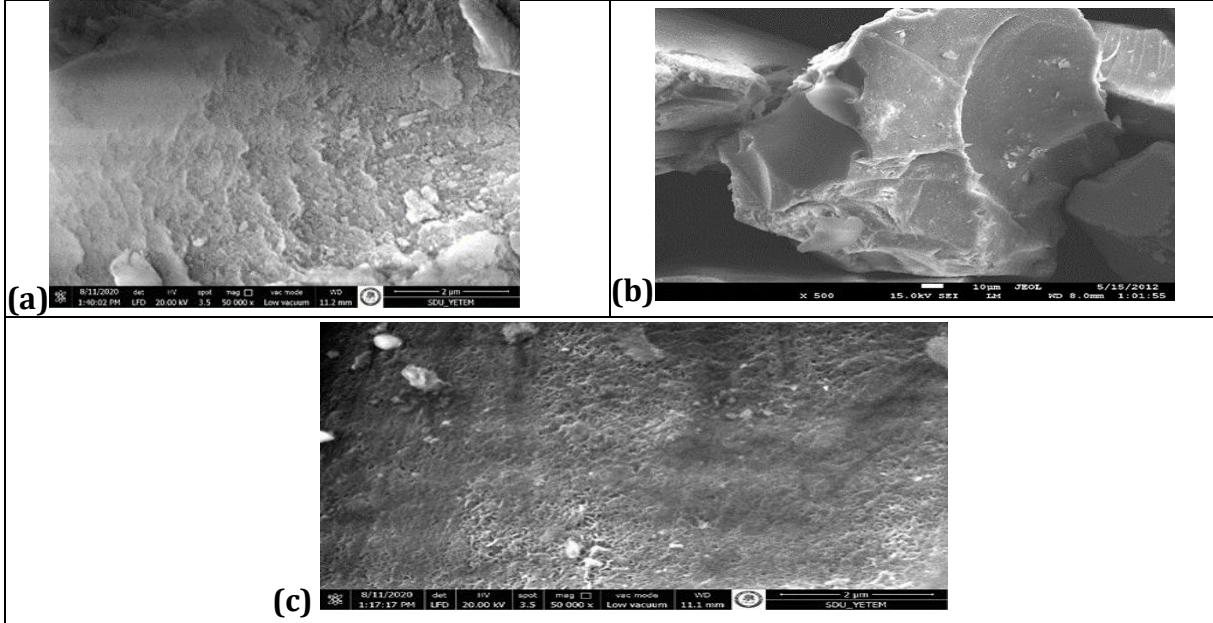
Kullanılan lavanta özütleri demir iyonlarının indirgenmesi yanında aynı zamanda oluşan demir nanopartiküllerin kararlılaştırılması için de etkin bir rol almaktadır. Lavanta su özütlerinin sıvı olarak alınmış olan FTIR spektrumlarına bakıldığında 3336 cm<sup>-1</sup>'de su molekülleri nedeniyle geniş bir spektrum elde edilmiştir. Spektrumlarda 1641 cm<sup>-1</sup>'de özütte mevcut C=O fonksiyon gruplarını temsil eden spektrumlar görülmektedir. Ayrıca lavanta özütünde karakteristik pikler 2924, 2857, 2131, 1458, 1248, 1158, 1053 ve 617 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde elde edilmiştir. SiNH<sub>2</sub> destek maddesi ve FeNP modifiye edilmesi sonrasında elde edilmiş olan SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozitinin FTIR spektrumları arasında Şekil 1'de görüldüğü gibi bariz farklılıklar gözlenmemesine rağmen bazı spektrumlarda görülen kaymalar modifiye işleminin gerçekleştiğini düşündürmektedir. Sentezlenmiş olan nanokompozitin SiNH<sub>2</sub> destek maddesinin üzerine modifiye olan FeNP nanopartiküllerinin fonksiyonel grup içermemesi nedeniyle spektrumlarda bariz farklılıklar gözlenmemektedir. Elde edilen SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozitinin IR spektrumu SiNH<sub>2</sub> spektrumu ile karşılaştırıldığında, 3446 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gözlenen ve O-H gerilme piklerine ait spektrum, 1634 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki gerilme piklerinin alkolik ve fenolik O-H gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompoziti için karakteristik pikler 1095, 800 ve 467 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde elde edilmiştir. Ayrıca parmak izi bölgesinde SiNH<sub>2</sub> destek maddesi için elde edilen 468 cm<sup>-1</sup> pikinin SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozitinde gözlenen kaymalarında FeNP modifikasyonunun gerçekleştiğini gösterdiği düşünülmektedir (Cao vd., 2020; Pan vd., 2020; Perrotti vd., 2019; Xiao vd., 2015).



Şekil 1. Lavanta özütü (LÖ), SiNH<sub>2</sub> ve SiNH<sub>2</sub>@FeNP FTIR spektrumları (FTIR spectra of lavender extract (LÖ), SiNH<sub>2</sub> and SiNH<sub>2</sub>@FeNP)

#### 4.2. Sentezlenen Nanokompozitin SEM Analizi (SEM Analysis of Synthesized Nanocomposite)

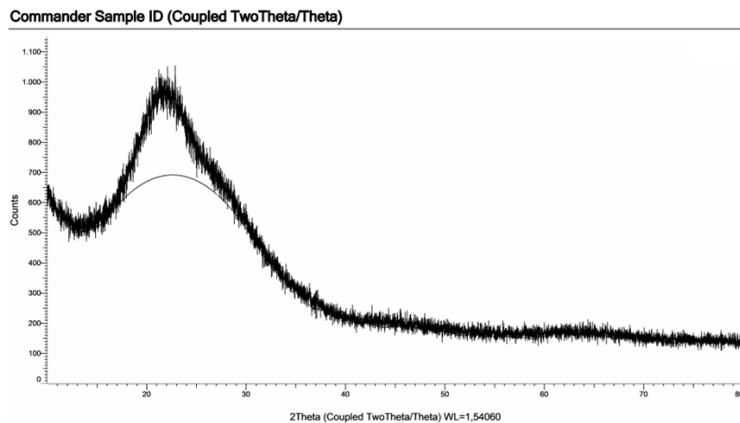
Biyosentez yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin yüzey morfolojisini belirlemek için FEI Quanta FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Biyosentez yöntemiyle elde edilen  $\text{SiNH}_2@FeNP$  nanokompozitlerin SEM görüntüleri ile bu çalışmada destek materyali olarak kullanılan ham silika jelin görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden sentezlenen nanokompozit, ham silika jel ve  $\text{SiNH}_2@FeNP$  ile karşılaştırıldığında nanokompozitlerin yüzey morfoljisinde değişiklikler olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar, diğer analiz yöntemlerinden elde edilen bulguları destekler niteliktedir (Cao vd., 2020; Perrotti vd., 2019; Xiao vd., 2015).



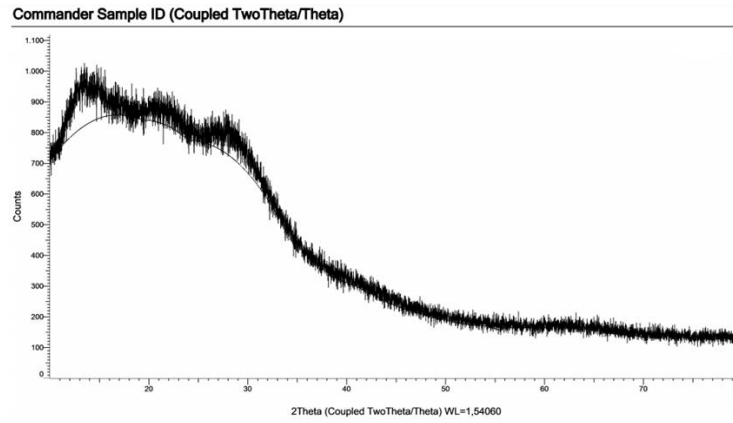
Şekil.2. SEM görüntüleri (a)  $\text{SiNH}_2$ , (b) Ham Silika jel ve (c)  $\text{SiNH}_2@FeNP$  nanokompoziti (SEM images of (a)  $\text{SiNH}_2$ , (b) Crude Silica gel and (c)  $\text{SiNH}_2@FeNP$  nanocomposite)

#### 4.3. Sentezlenen Nanokompozitin XRD Analizi (XRD Analysis of Synthesized Nanocomposite)

Çalışmada biyosentez yöntemiyle elde edilen  $\text{SiNH}_2@FeNP$  nanokompozitinin yapısal özelliklerini incelemek için Bruker D8 Advance markalı X-Ray Difraktometre (XRD) kullanılmıştır. XRD analizinden sonra elde edilen spektrumlardan sentezlenen malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bu çalışmada elde edilen nanokompozitlerin ve destek malzemesi  $\text{SiNH}_2$ 'nin XRD analizinden sonra elde edilen spektrumlar Şekil 3. ve Şekil 4'te verilmiştir.  $\text{SiNH}_2@FeNP$  nanokompozitler için elde edilen XRD spektrumlarında bir kristal demir piki tespit edilememiştir. Bu durum  $\text{SiNH}_2$  destek malzemesi yüzeyi üzerine kaplanan demir nanoparçacıkların amorf bir yapıya sahip olduğunu ve çok küçük yapı kristallerin XRD ile tespit edilemeyecek bir formda olduğunu göstermektedir (Lohrasbi vd., 2019; Pan vd., 2019; Wang vd., 2014; Xiao vd., 2015). Ayrıca  $\text{SiNH}_2$  destek malzemesi için elde edilen XRD spektrumu ile nanokompozitler için elde edilen XRD spektrumu karşılaştırıldığında, gözlemlenen mevcut farklılıklardan dolayı modifikasyon işleminin gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 3.  $\text{SiNH}_2$ 'nin XRD Spekturumu (XRD Spectrum of  $\text{SiNH}_2$ )



Şekil 4. SiNH<sub>2</sub>@FeNP'nin XRD Spekturumu (XRD Spectrum of SiNH<sub>2</sub>@FeNP)

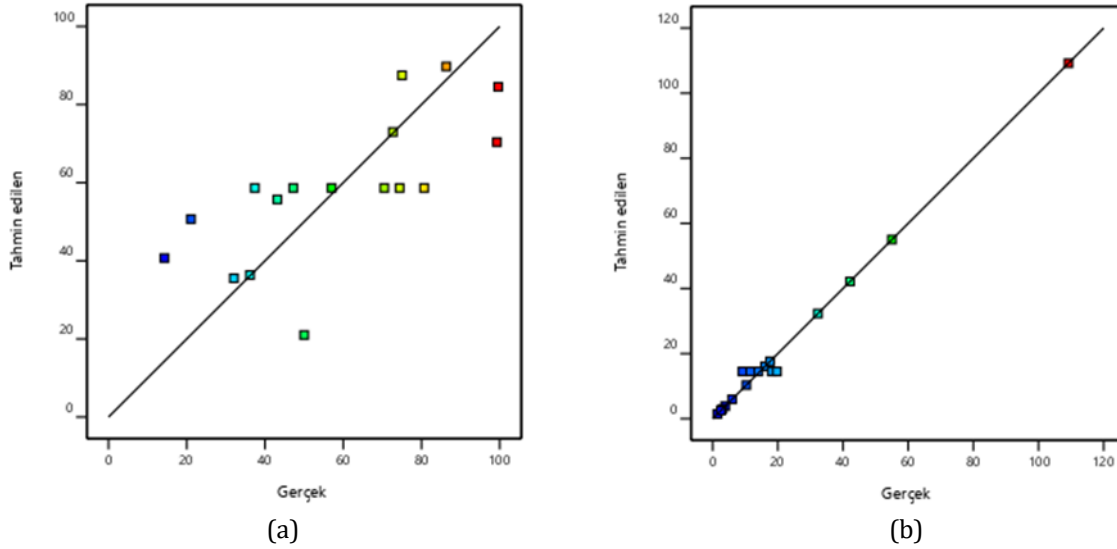
#### 4.4. MM Giderimi Değerlendirilmesinde Deneysel Optimizasyon (Experimental Optimization in Evaluation of MM Removal)

SiNH<sub>2</sub>@FeNP nanokompozit üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu hem deney sonuçlarının değerlendirilmesinde hem de literatürde yeni olan deney sayısının optimize edilmesinde Box-Behnken istatistiksel deneysel optimizasyonu kullanılarak incelenmiştir (Elmoubarki vd., 2017; Pamukoğlu ve Kargı, 2009). Deney tasarımına bağlı olarak gerçek ve kodlanmış bağımsız değişkenler ile birlikte yüzde çözümde tahmin edilen ve ölçülen metilen mavisi değerleri Tablo 2'de özetlenmiştir. Metilen mavisinin giderilmesinde 17 farklı deney seti gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 2.** Metilen mavisi giderim yüzdesinin değerlendirilmesinde Box-Behnken deneysel istatistiksel tasarımı için gerçek ve kodlanmış bağımsız değişkenler (Actual and coded independent variables for the Box-Behnken experimental statistical design for the evaluation of percent methylene blue removal)

Deney Tekrar Sayısı	Gerçek ve kodlanmış bağımsız değişkenler		
	(X <sub>1</sub> ) MM kons. (mg/L)	(X <sub>2</sub> ) SiNH <sub>2</sub> @FeNP doz (g/L)	(X <sub>3</sub> ) pH
1	100 (+1)	2,25 (0)	4 (-1)
2	55 (0)	0,5 (-1)	4 (-1)
3	55 (0)	4 (+1)	10 (+1)
4	55 (0)	2,25 (0)	7 (0)
5	10 (-1)	2,25 (0)	10 (+1)
6	10 (-1)	4 (+1)	7 (0)
7	10 (-1)	2,25 (0)	4 (-1)
8	100 (+1)	2,25 (0)	10 (+1)
9	55 (0)	2,25 (0)	7 (0)
10	10 (-1)	0,5 (-1)	7 (0)
11	55 (0)	2,25 (0)	7 (0)
12	55 (0)	4 (+1)	4 (-1)
13	100 (+1)	0,5 (-1)	7 (0)
14	55 (0)	2,25 (0)	7 (0)
15	100 (+1)	4 (+1)	7 (0)
16	55 (0)	0,5 (-1)	10 (+1)
17	55 (0)	2,25 (0)	7 (0)

Box-Behnken deneysel istatistiksel tasarımı ile MM giderim ve adsorban kapasitesi yüzdesinin değerlendirilmesinde gerçek ve tahmin edilen deneysel sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Deneysel veriler analiz edildiğinde, SiNH<sub>2</sub>@FeNP'nin MM giderim ve adsorban kapasitesi yüzde olarak bulunmuştur. Yüzde giderim ve adsorban kapasitesi deney setlerinin belirleme katsayısı (R<sup>2</sup>) değerleri sırasıyla 0,228 ve 0,313 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 5.** MM giderim yüzdesinin (a) ve adsorban kapasitesinin (b) değerlendirilmesinde Box-Behnken deneysel istatistiksel tasarımıyla gerçek ve tahmin edilen deneysel sonuçlar (Actual and predicted experimental results with Box-Behnken experimental statistical design in the evaluation of MM removal percentage (a) and adsorbent capacity (b))

Deneysel verilerden hesaplanan katsayılar kullanılarak yüzde Metilen Mavisi giderimi için aşağıdaki çözüm fonksiyonu elde edilmiştir;

$$\text{Yüzde Metilen Mavisi giderimi (Kodlanmış değişkenlere göre)} = +58,65 + 4,40 * X_1 - 3,398 * X_2 + 12,95 * X_3 - 22,70 * X_1 * X_2 - 20,29 * X_1 * X_3 - 8,97 * X_2 * X_3 \quad (4)$$

Öte yandan, Denklem 4 aşağıdaki denklem (5) ile temsil edilebilir;

$$\text{Yüzde Metilen Mavisi giderimi (Reel değişkenlere göre)} = +58,65 + 4,40 * \text{MM Kons.} - 3,398 * \text{Adsorbent dozu} + 12,95 * \text{pH} - 22,70 * \text{MM Kons.} * \text{Adsorbent dozu} - 20,29 * \text{MM Kons.} * \text{pH} - 8,97 * \text{Adsorbent dozu} * \text{pH} \quad (5)$$

#### 4.5. Varyans Analizi ( Analysis of Variance)

Modelin temsili ve Metilen Mavisi giderim yüzdesinin değerlendirilmesinde deneysel sonuçlar Tablo 3'te gösterilmiştir. Deneysel verilerin istatistiksel tasarım programı ile analizi sonucunda ikinci dereceden model en uygun model olarak belirlenmiştir (p-değeri < 0,0050).

**Tablo 3.** Metilen Mavisi giderim yüzdesinin değerlendirilmesinde model ve deneysel sonuçların temsili (Representation of model and experimental results in the evaluation of percent Methylene Blue removal)

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri	Belirleme
Ortalama&Toplam	58482,52	1	58482,52			
Doğrusal&Ortalama	1623,65	3	541,22	0,7564	0,5382	
2FI&Doğrusal	<b>4030,00</b>	<b>3</b>	<b>1343,33</b>	<b>2,55</b>	<b>0,1147</b>	<b>Önerilen</b>
Kuadratik&2FI	498,25	3	166,08	0,2436	0,8634	
Küçük& Kuadratik	3457,55	3	1152,52	3,50	0,1286	Benzeşen
Kalan	1315,66	4	328,92			
Toplam	69407,63	17	4082,80			

Yanıtlardaki eğriliğin önemini %95'lik bir güven düzeyinde belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. ANOVA sonuçları, denklemlerin her bir yanıt ile önemli değişkenler arasındaki gerçek ilişkiyi yeterince temsil ettiğini göstermiştir. F değeri, modellerin anlamlı olduğunu ve "Prob > F" değerinin 0,05'ten küçük değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Özellikle ilişkili P değerine sahip daha büyük F değeri (0,05'ten küçük, güven aralıkları), deneysel sistemlerin daha az hata ile etkin bir şekilde modellenebileceği anlamına gelmektedir (Elmoubarki vd., 2017). Metilen Mavisi giderim yüzdesinin değerlendirilmesinde ikinci dereceden çözüm modeli için ANOVA ve uygunluk testi sonuçları Tablo 4'te sunulmuştur. Analiz testi ile (1,79) olarak hesaplanan F değeri modelin önemini ortaya koymaktadır. P değeri 0,05'ten (%95) büyük olduğunda değişken parametrelerin birbiri ile ilişkisi anlamsız bulunmuştur. Öte yandan, model değerlendirmesinde tüm değişken parametreler (pH, MM ve adsorban konsantrasyonu) önemsiz bulunmuştur.



**Tablo 4.** Yüzde metilen mavisi giderimi değerlendirilmesinde  $\text{SiNH}_2\text{@FeNP}$  kuadratik çözüm modeli için ANOVA ve uyum test sonuçları (ANOVA and fit test results for the  $\text{SiNH}_2\text{@FeNP}$  quadratic solution model in the evaluation of percent methylene blue removal)

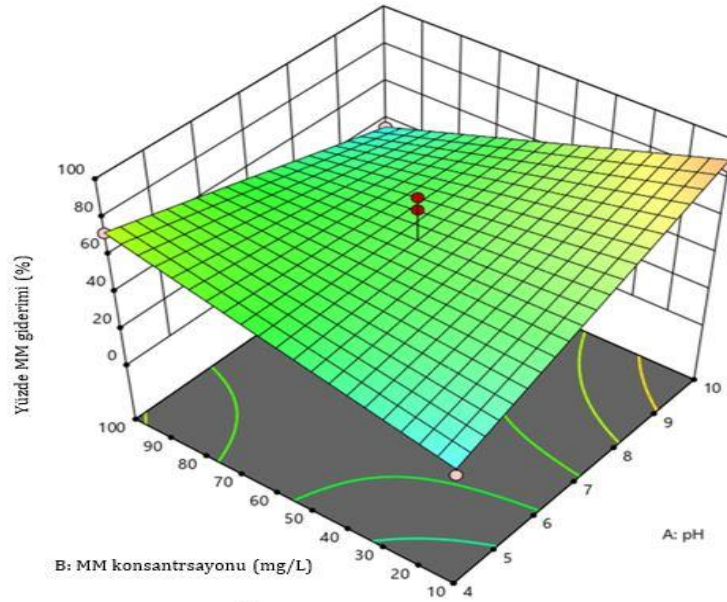
Kaynak	Kareler toplamı	$d_f$	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri	Belirleme
Model	5653,65	6	942,27	1,79	0,1989	Önemsiz
A-pH	154,76	1	154,76	0,2936	0,5998	
B-MM Kons.	127,03	1	127,03	0,2410	0,6341	
C-Adsorbent Doz.	1341,86	1	1341,86	2,55	0,1417	
AB	2061,71	1	2061,71	3,91	0,0762	
AC	1646,42	1	1646,42	3,12	0,1076	
BC	321,86	1	321,86	0,6106	0,4527	
Kalanlar	5271,47	10	527,15			
Uyum	3955,80	6	659,30	2,00	0,2610	Önemsiz
Hata	1315,66	4	328,92			
<b>Toplam Düzeltme</b>	<b>10925,12</b>	<b>16</b>				

#### 4.6. Yanıt Yüzey Analizi (Response Surface Analysis)

Çalışılan üç faktöre (pH, başlangıç MM konsantrasyonu ve adsorban dozajı) göre adsorbe edilen MM miktarının yanıt yüzeyinin grafiksel gösterimi, değişkenler arasındaki etkileşimlerin daha iyi anlaşılmasını sağlamak ve her bir değişkenin optimum seviyesini belirlemek için kullanılmıştır. Bu nedenle, yanıt yüzeylerinin (3D) eğrilerini çizerek yanıtların evrimini açıklamak için matematiksel modelin grafikleri aşağıda verilmiştir.

##### 4.6.1. MM Konsantrasyonu ve pH Arasındaki İlişki (Relationship Between MM Concentration and pH)

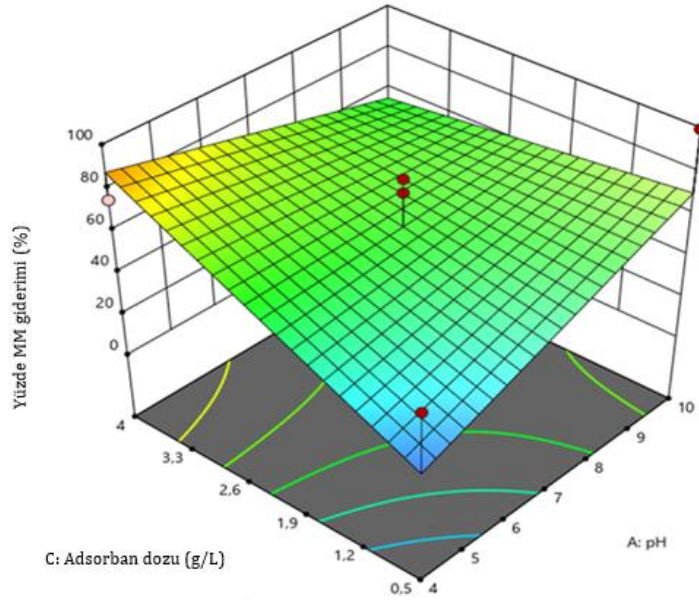
$\text{SiNH}_2\text{@FeNP}$  için farklı pH ve Metilen mavisi (MM) konsantrasyonlarında yüzde metilen mavisi giderimlerinin değişimleri Şekil 6.'da verilmiştir. Şekilde gösterilen tüm verilerin değerlendirilmesinde adsorban dozu=2,25 g/L, sabit tutulmuş ve diğer parametreler değiştirilmiştir. Şekil 6'da da görüldüğü üzere yüksek yüzde MM giderimlerine ulaşılabilmesi için pH değerini yüksek ve MM konsantrasyonlarını düşük tutmak gerekmektedir. %90' a yakın bir MM giderimine ulaşabilmek için pH değeri 10 ve MM konsantrasyonunu ise 10 mg/L'de tutmak gerektiği görülmektedir.



**Şekil 6.**  $\text{SiNH}_2\text{@FeNP}$  için farklı metilen mavisi konsantrasyonu ve pH değişimlerinde yüzde MM giderimlerinin değişimleri, (Adsorbent dozu: 2,25 g/L sabit) (Changes of percent MM removals at different methylene blue concentrations and pH changes for  $\text{SiNH}_2\text{@FeNP}$ , (Adsorbent dose: 2.25 g/L fixed))

##### 4.6.2. Adsorban Dozu ve pH Arasındaki İlişki (Relationship Between Adsorbent Dose and pH)

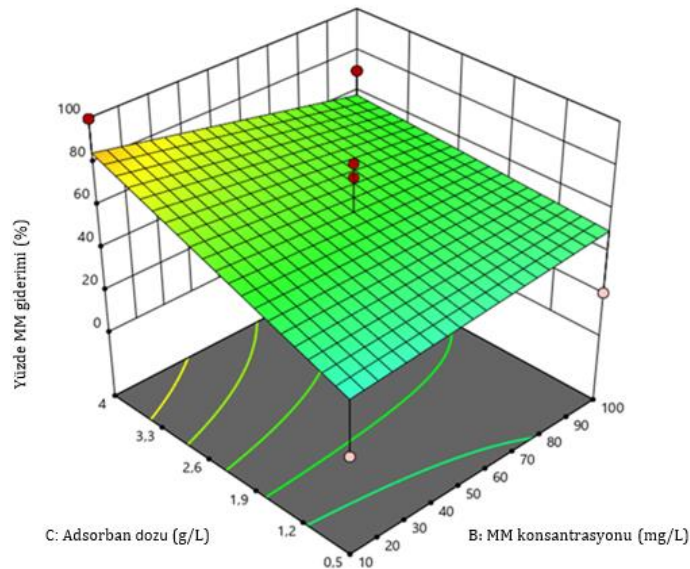
$\text{SiNH}_2\text{@FeNP}$  için farklı pH ve adsorban dozu konsantrasyonlarında yüzde metilen mavisi giderimlerinin değişimleri Şekil 7.'de verilmiştir. Şekilde gösterilen tüm verilerin değerlendirilmesinde metilen mavisi konsantrasyonu=55 mg/L, sabit tutulmuş ve diğer parametreler değiştirilmiştir. Şekil 7'de de görüldüğü üzere yüksek yüzde MM giderimlerine ulaşılabilmesi için pH değerini düşük ve adsorban dozunu yüksek tutmak gerekmektedir. %87' ye yakın bir MM giderimine ulaşabilmek için pH değeri 10 ve adsorban dozunu ise 4 g/L civarında tutmak gerekmektedir.



**Şekil 7.** SiNH<sub>2</sub>@FeNP için Farklı pH ve adsorban dozu konsantrasyonlarında yüzde MM giderimlerinin değişimleri, (Metilen mavisi konsantrasyonları=55 mg/L sabit) (For SiNH<sub>2</sub>@FeNP, changes in percent MM removals at different pH and adsorbent dose concentrations, (Methylene blue concentrations=55 mg/L fixed))

#### 4.6.3. MM konsantrasyonu ve Adsorban Dozu Arasındaki İlişki (Relationship Between MM Concentration and Adsorbent Dose)

SiNH<sub>2</sub>@FeNP için farklı metilen mavisi konsantrasyonu ve adsorban dozu konsantrasyonlarında yüzde metilen mavisi giderimlerinin değişimleri Şekil 8.'de verilmiştir. Şekilde gösterilen tüm verilerin değerlendirilmesinde pH =7, sabit tutulmuş ve diğer parametreler değiştirilmiştir. Şekil 8'de de görüldüğü üzere yüksek yüzde MM giderimlerine ulaşılabilmesi için metilen mavisi konsantrasyonunu düşük ve adsorban dozunu yüksek tutmak gerekmektedir. %85' e yakın bir MM giderimine ulaşabilmek için metilen mavisi konsantrasyonu 10 mg/L ve adsorban dozunu ise 4 g/L'de tutmak gerekmektedir.



**Şekil 8.** SiNH<sub>2</sub>@FeNP için farklı metilen mavisi konsantrasyonu ve adsorban dozu konsantrasyonlarında yüzde MM giderimlerinin değişimleri, (pH=7 sabit) (Changes of percent MM removals at different methylene blue concentration and adsorbent dose concentrations for SiNH<sub>2</sub>@FeNP, (pH=7 constant))

#### 4.7. Adsorpsiyon Kapasitesinin Değerlendirilmesinde Deneysel Optimizasyon (Experimental Optimization in Evaluation of Adsorption Capacity)

Deneysel verilerden hesaplanan katsayılar kullanılarak MM adsorpsiyon miktarı için aşağıdaki çözüm fonksiyonu elde edilmiştir;

$$\begin{aligned} \text{MM adsorpsiyon kapasitesi (Kodlanmış değişkenlere göre)} = & +14,51+12,46*X_3+13,61*X_2-6,23*X_1-4,66*X_3*X_1- \\ & 14,65*X_3*X_2-6,04*X_1*X_2+13,87X_3^2-14,97X_2^2+16,74*X_1^2+0,0000*X_3*X_2*X_1-2,83*X_3^2-30,77*X_3^2*X_1 \\ & 15,91*X_3*X_2^2+0,0000*X_3X_1^2+0,0000X_2^2X_1^*+0,0000*X_2X_1^2+0,0000*X_3^3+0,0000*X_2^3+0,0000X_1^3 \end{aligned} \quad (6)$$

Öte yandan, denklem 6 aşağıdaki denklem (7) ile temsil edilebilir;

$$\begin{aligned} \text{MM adsorpsiyon kapasitesi (Gerçek değişkenlere göre)} = & +14,51+12,46*pH+13,61*Adsorbent \text{ dozajı}-6,23*MM \\ & \text{konsantrasyonu}-4,66* pH * MM \text{ konsantrasyonu} -14,65* pH * Adsorbent \text{ dozajı} -6,04* MM \text{ konsantrasyonu} * \\ & \text{Adsorbent dozajı} +13,87 pH^2-14,97 Adsorbent \text{ dozajı}^2+16,74* MM \text{ konsantrasyonu}^2+0,0000* pH * Adsorbent \\ & \text{dozajı} * MM \text{ konsantrasyonu} -2,83* pH^2-30,77* pH^2* MM \text{ konsantrasyonu} 15,91* pH * Adsorbent \text{ dozajı} \\ & ^2+0,0000* pH MM \text{ konsantrasyonu}^2+0,0000 Adsorbent \text{ dozajı}^2 MM \text{ konsantrasyonu}^*+0,0000* Adsorbent \\ & \text{dozajı}*MM \text{ konsantrasyonu}^2+0,0000* pH^3+0,0000* Adsorbent \text{ dozajı}^3+0,0000 MM \text{ konsantrasyonu}^3 \end{aligned} \quad (7)$$

Adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirilmesinde model ve deneysel sonuçların temsili Tablo 5'te gösterilmiştir. Deneysel verilerin istatistiksel tasarım programı ile analizi sonucunda Doğrusal ve Ortalama modelin en uygun model olduğu belirlenmiştir. Doğrusal ve ortalama model önerilen olup, MM yüzde giderim ile karşılaştırma yapabilmek için önerilen model yerine benzeşen kübik ve kuadratik seçilerek analizler yapılmıştır.

**Tablo 5.** Adsorpsiyon miktarlarının değerlendirilmesinde SiNH<sub>2</sub>@FeNP için model denkliklerindeki uyum analizi (Analysis of fit in model equivalences for SiNH<sub>2</sub>@FeNP in the evaluation of adsorption amounts)

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri	Belirleme
Ortalama&Toplam	8133,15	1	8133,15			
Doğrusal&Ortalama	<b>5088,69</b>	<b>3</b>	<b>1696,23</b>	<b>3,43</b>	<b>0,0493</b>	<b>Önerilen</b>
2FI&Doğrusal	1090,97	3	363,66	0,6811	0,5834	
Kuadratik&2FI	2844,67	3	948,22	2,66	0,1292	
Kübik& Kuadratik	2415,62	3	805,21	40,97	0,0018	Benzeşen
Kalan	78,62	4	19,65			
Toplam	19651,71	17	1155,98			

İkinci dereceden çözüm modeli için ANOVA test sonuçları Tablo 6'da sunulmuştur. Modellerin uygunluğunu belirlemek için varyans analizi testi (ANOVA) yapılmıştır. 48,51'lik Model F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Gürültü nedeniyle bu kadar büyük bir F değerinin ortaya çıkma olasılığı yalnızca %0.01 idi. 0,05'ten küçük P değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda A, B, C, AC, A<sup>2</sup>,B<sup>2</sup> ve C<sup>2</sup> önemli model terimleridir.

**Tablo 6.** Adsorpsiyon miktarlarının değerlendirilmesinde SiNH<sub>2</sub>@FeNP kuadratik çözüm modeli için ANOVA ve uyum test sonuçları (ANOVA and fit test results for SiNH<sub>2</sub>@FeNP quadratic solution model in the evaluation of adsorption amounts)

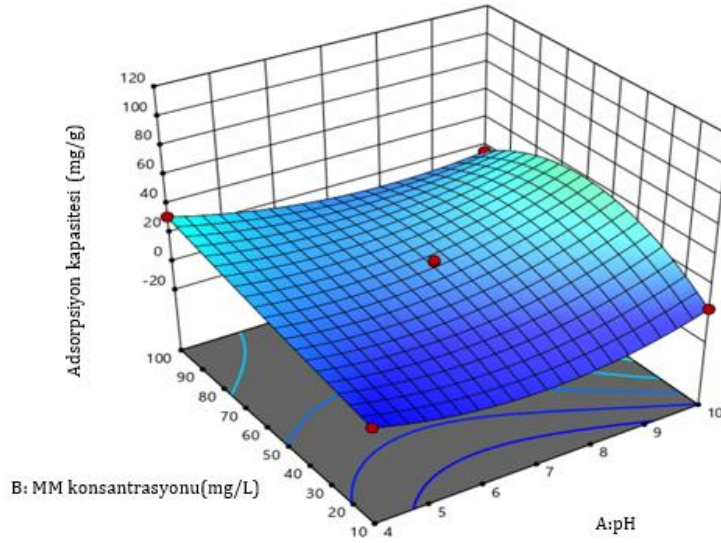
Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri	Belirleme
Model	11439,95	12	953,33	48,51	0,0010	Önemli
A-pH	620,53	1	620,53	31,57	0,0049	
B-MM Kons.	740,75	1	740,75	37,69	0,0036	
C-Adsorban Doz.	155,16	1	155,16	7,89	0,0483	
AB	86,87	1	86,87	4,42	0,1034	
AC	858,10	1	858,10	43,66	0,0027	
BC	145,99	1	145,99	7,43	0,0527	
A <sup>2</sup>	810,11	1	810,11	41,22	0,0030	
B <sup>2</sup>	943,25	1	943,25	47,99	0,0023	
C <sup>2</sup>	1180,39	1	1180,39	60,06	0,0015	
ABC	0,0000	0				
A <sup>2</sup> B	15,98	1	15,98	0,8129	0,4182	
A <sup>2</sup> C	1893,46	1	1893,46	96,34	0,0006	
AB <sup>2</sup>	506,18	1	506,18	25,76	0,0071	
AC <sup>2</sup>	0,0000	0				
B <sup>2</sup> C	0,0000	0				
BC <sup>2</sup>	0,0000	0				
A <sup>3</sup>	0,0000	0				
B <sup>3</sup>	0,0000	0				
C <sup>3</sup>	0,0000	0				
Hata	78,62	4	19,65			
Toplam düzeltme	11518,57	16				

#### 4.7.1. MM Konsantrasyonu ve pH arasındaki İlişki (Relationship between MM Concentration and pH)

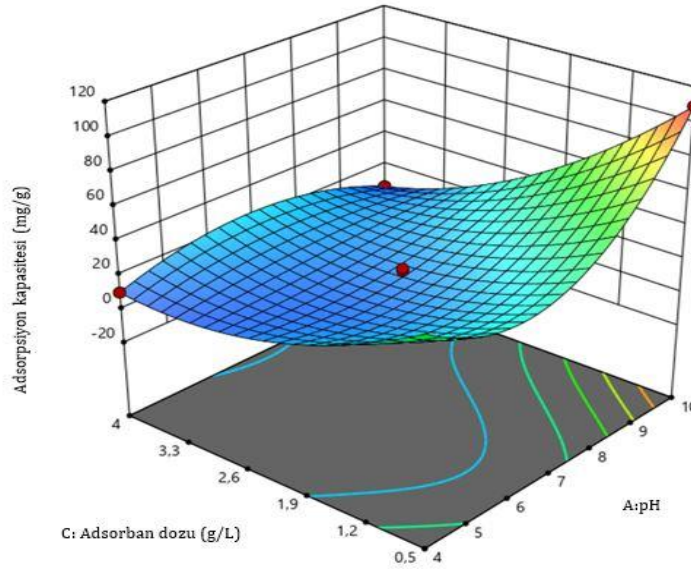
SiNH<sub>2</sub>@FeNP için farklı pH ve Metilen mavisi (MM) konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin değişimleri Şekil 9'da verilmiştir. Şekilde gösterilen tüm verilerin değerlendirilmesinde adsorban dozajı=2,25 mg/g sabit tutulmuş ve diğer parametreler değiştirilmiştir. Şekil 9'da da görüldüğü üzere yüksek adsorbent kapasitesine ulaşabilmesi için pH değerini ve metilen mavisi konsantrasyonunu yüksek tutmak gerekmektedir. 30 mg/g'a yakın MM adsorpsiyonuna ulaşabilmek için pH değeri 10 ve metilen mavisi değerini 100 mg/L'de tutmak gerekmektedir.

#### 4.7.2. Adsorbent Dozu ve pH Arasındaki İlişki (Relationship Between Adsorbent Dose and pH)

SiNH<sub>2</sub>@FeNP için farklı pH ve adsorbant dozajı değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin değişimleri Şekil 10.'da verilmiştir. Şekilde gösterilen tüm verilerin değerlendirilmesinde MM=55 mg/L de sabit tutulmuş ve diğer parametreler değiştirilmiştir. Şekil 10'da da görüldüğü üzere MM'nin yüksek adsorpsiyonu için pH değerini yüksek ve adsorbant dozajını düşük tutmak gerekmektedir. 110 mg/g'a yakın bir değere ulaşabilmek için pH değeri 10 ve adsorbant dozajını 0,5mg/g'da tutmak gerekmektedir.



**Şekil 9.** SiNH<sub>2</sub>@FeNP için farklı pH ve metilen mavisi konsantrasyonlarında adsorbant kapasitesi değişimleri, (adsorbant dozajı=2,25 mg/g sabit) (Adsorbent capacity changes for SiNH<sub>2</sub>@FeNP at different pH and methylene blue concentrations, (adsorbent dosage=2.25 mg/g fixed))

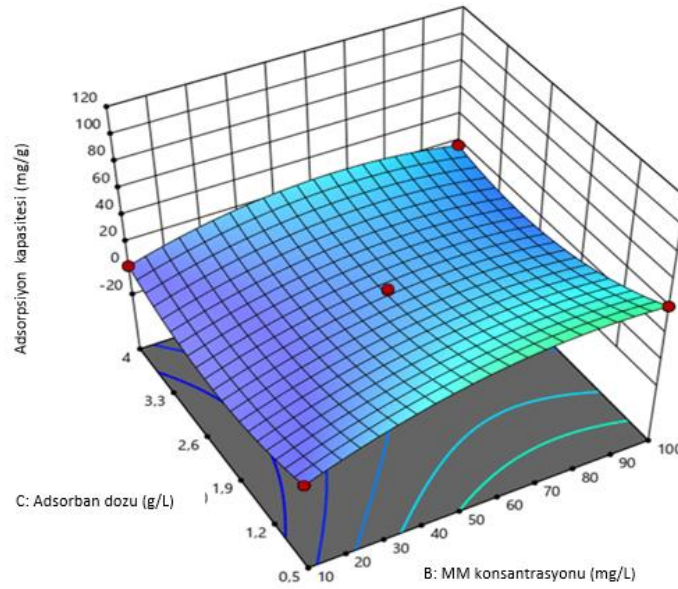


**Şekil 10.** SiNH<sub>2</sub>@FeNP için Farklı pH ve adsorbant doz konsantrasyonlarında adsorbant kapasitesi değişimleri, (Metilen mavisi konsantrasyonları=55 mg/Lsabit) (Adsorbent capacity changes at different pH and adsorbent dose concentrations for SiNH<sub>2</sub>@FeNP (Methylene blue concentrations=55 mg/L fixed))

#### 4.7.3. Adsorbent Dozu ve MM Konsantrasyonu Arasındaki İlişki (Relationship Between Adsorbent Dose and MM Concentration)

SiNH<sub>2</sub>@FeNP için farklı adsorbant dozajı ve metilen mavisi (MM) konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin değişimleri Şekil 11.'de verilmiştir. Şekilde gösterilen tüm verilerin değerlendirilmesinde pH=7'de sabit tutulmuş ve diğer parametreler değiştirilmiştir. Şekil 11'de de görüldüğü üzere yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmesi için adsorbant dozajı kapasitesini değerini düşük, metilen mavisi değerini yüksek tutmak

gerekmektedir. 41 mg/g' a yakın bir MM adsorpsiyonuna ulaşabilmek için adsorban dozajı miktarını 0,5 mg/g ve metilen mavisi değerini 100mg /L 'de tutmak gerekmektedir.



**Şekil 11.** SiNH<sub>2</sub>@FeNP için farklı adsorban dozajı ve metilen mavisi konsantrasyonlarında adsorbant kapasitesi değişimleri, (pH=7 sabit) ( Adsorbent capacity changes for SiNH<sub>2</sub>@FeNP at different adsorbent dosages and methylene blue concentrations, (pH=7 constant))

## 5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada, adsorban olarak SiNH<sub>2</sub>@FeNP kullanılarak metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı kullanılmıştır. Bununla birlikte, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmadan çıkarılabilecek başlıca sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- SiNH<sub>2</sub>@FeNP'nin yapısı FTIR, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir,
- Yaklaşık %75 'lik bir giderim elde etmek için adsorban dozu ve pH sırasıyla 0,5 g/L ve 9 gibi yüksek tutulmalıdır,
- Metilen Mavisii konsantrasyonu orta seviyelerde tutulmalıdır (yaklaşık 42 mg/L).
- Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen bu sonuçlar lavanta bitkisi özütü kullanılarak elde edilen adsorbanın tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında tercih edilebilir bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

## Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2021-8299 proje numarası ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

## Kaynaklar (References)

- Arabi, S., Sohrabi, M. 2014. Removal of Methylene Blue, a Basic Dye, from Aqueous Solutions Using Nano-Zerovalent Iron. *Water Science and Technology* 70(1),24–31. doi: 10.2166/wst.2014.189.
- Cao, Y., Zhou, G., Zhou, R., Wang, C., Chi, B., Wang, Y., Hua, C., Qiu, J., Jin, Y., Wu, S., 2020. Green Synthesis of Reusable Multifunctional  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bentonite Modified by Doped TiO<sub>2</sub> Hollow Spherical Nanocomposite for Removal of BPA. *Science of the Total Environment* 708,134669. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134669.
- Crane, R. A., T. B. Scott. 2012. Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology. *Journal of Hazardous Materials* 211–212:112–25. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
- Demir, M. 2021. Green Synthesis of Spherical-Shape Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>CO<sub>3</sub> Particles. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* , 9(1), 330 – 335. doi: 10.21923/jesd.726228.
- Ebrahiminezhad, A., Taghizadeh, S., Ghasemi, Y., Berenjian, A., 2018. Green Synthesized Nanoclusters of Ultra-Small Zero Valent Iron Nanoparticles as a Novel Dye Removing Material. *Science of the Total Environment* 621,1527–32. doi:

- 10.1016/j.scitotenv.2017.10.076.
- Elmoubarki, R., Taoufik, M., Moufti, A., Tounsadi, H., Mahjoubi, F.Z., Bouabi, Y., Qourzal, S., Abdennouri, M., Barka, N., 2017. Box-Behnken Experimental Design for the Optimization of Methylene Blue Adsorption onto Aleppo Pine Cones. *Journal of Materials and Environmental Science* 8(6), 2184–91.
- Eren, A., Baran, M.F., 2019. Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles (AgNPs) from Maize (*Zea Mays* L.). *Applied Ecology and Environmental Research* 17(2),4097–4105. doi: 10.15666/aeer/1702\_40974105.
- Erşan, M., Güler, Ü. A., Doğan, H., Sarraj, B., 2020. Kolemanit Destekli NZVI Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Giderimi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 9(1),114–27. doi: 10.28948/ngumuh.681256.
- Fenglian, F., Dionysios D. D., Liu, H., 2014. The Use of Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation and Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Hazardous Materials* 267,194–205. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.
- Hameed, B. H., 2009. Evaluation of Papaya Seeds as a Novel Non-Conventional Low-Cost Adsorbent for Removal of Methylene Blue. *Journal of Hazardous Materials* 162(2-3),939–44. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.120.
- Iravani, S., 2011. Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Green Chemistry* 13(10),2638. doi: 10.1039/c1gc15386b.
- Kharissova, O.V., Rasika Dias, H. V., Kharisov, B. I., Pérez, B.O., Pérez, V.M. J., 2013. The Greener Synthesis of Nanoparticles. *Trends in Biotechnology* 31(4),240–48. doi: 10.1016/j.tibtech.2013.01.003.
- Kumar, B., Smita, K., Vizuete, K.S., Cumbal, L., 2016. Aqueous Phase Lavender Leaf Mediated Green Synthesis of Gold Nanoparticles and Evaluation of Its Antioxidant Activity. *Biology and Medicine* 8(3). doi: 10.4172/0974-8369.1000290.
- Lohrasbi, S., Kouhbanani, M. A. J., Beheshtkoo, N., Ghasemi, Y., Amani, A. M., Taghizadeh, S., 2019. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Plantago Major Leaf Extract and Their Application as a Catalyst for the Decolorization of Azo Dye. *BioNanoScience* 9(2),317–22. doi: 10.1007/s12668-019-0596-x.
- Mehrazar, E., Rahaie, M., Rahaie, S., 2015. Application of Nanoparticles for Pesticides, Herbicides, Fertilisers and Animals Feed Management. *International Journal of Nanoparticles* 8(1),1–19. doi: 10.1504/IJNP.2015.070339.
- Yukti, M., Kumar, P., Sharma, R. K., Filip, J., Varma, R. S., Zbořil, R., Gawande, B.M., 2020. Sustainable Synthesis of Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Remediation. *ChemSusChem* 13(13),3288–3305. doi: 10.1002/cssc.202000290.
- Gholamreza, M., Khosravi, R., 2011. The Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption onto Pistachio Hull Waste. *Chemical Engineering Research and Design* 89(10),2182–89. doi: 10.1016/j.cherd.2010.11.024.
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., Issaabadi, Z., 2019. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. *Interface Science and Technology*. 28, 199-322.
- Nigiz, F. 2018. Yüzey Yanıt Metodu ile Optimize Edilen Metil Laurat Üretiminin Membran Reaktörde Uygulaması. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 6(1), 47-55. doi: 10.21923/jesd.375201.
- Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V., Maity, A., 2019. Preparation and Characterisation of High Performing Magnesite-Halloysite Nanocomposite and Its Application in the Removal of Methylene Blue Dye. *Journal of Molecular Structure* 1184,389–99. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.02.043.
- Pamukoglu, M. Y., Kargi, F., 2009. Removal of Cu(II) Ions by Biosorption onto Powdered Waste Sludge (PWS) Prior to Biological Treatment in an Activated Sludge Unit: A Statistical Design Approach. *Bioresource Technology* 100(8),2348–54. doi: 10.1016/j.biortech.2008.11.032.
- Pamukoglu, M. Y., Kirkan, B., Senyurt, M., 2017. Removal of Thorium(IV) from Aqueous Solution by Biosorption onto Modified Powdered Waste Sludge: Experimental Design Approach. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314(1),343–52. doi: 10.1007/s10967-017-5349-0.
- Zibin, P., Lin, Y., Sarkar, B., Owens, G., Chen, Z., 2019. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Red Peanut Skin Extract: Synthesis Mechanism, Characterization and Effect of Conditions on Chromium Removal. *Journal of Colloid and Interface Science* 558,106–14. doi: 10.1016/j.jcis.2019.09.106.
- Perrotti, T. C., Freitas, N. S., Alzamora, M., Sánchez, D. R., Carvalho, M.F., 2019. Green Iron Nanoparticles Supported on Amino-Functionalized Silica for Removal of the Dye Methyl Orange. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(4),103237. doi: 10.1016/j.jece.2019.103237.
- Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E., 2009. Solid Phase Extraction Using Silica Gel Modified with Murexide for Preconcentration of Uranium (VI) Ions from Water Samples. *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3),861–68. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.053.
- Sadia, S., Tahir, A., Chen, Y., 2016. Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications. *Nanomaterials* 6(11),1–26. doi: 10.3390/nano6110209.
- Chieh, S., Zhu, X., Djilali, N., 2019. Modeling of PEM Fuel Cell Catalyst Layers: Status and Outlook. Vol. 2. Springer Singapore.
- Kumar, S. V., Rajeshkumar, S., 2018. Plant-Based Synthesis of Nanoparticles and Their Impact. Vol. 1. Elsevier Inc.
- Ting, W., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2014. Green Synthesis of Fe Nanoparticles Using Eucalyptus Leaf Extracts for Treatment of Eutrophic Wastewater. *Science of the Total Environment* 466–467,210–13. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.022.
- Jianan, X., Gao, B., Yue, Q., Gao, Y., Li, Q., 2015. Removal of Trihalomethanes from Reclaimed-Water by Original and Modified Nanoscale Zero-Valent Iron: Characterization, Kinetics and Mechanism. *Chemical Engineering Journal* 262,1226–36. doi: 10.1016/j.cej.2014.10.080.