

## Grafit-Kalsiyum Aljinat Modifiyeli Fungal Biyokompozitlerin Tepki Yüzeyi Metodolojisi ile Cr(VI) Giderim Optimizasyonu

Özgecan MADENLİ<sup>1,a</sup>, Ceyhun AKARSU<sup>2,b</sup>, Ece Ümmü DEVECİ<sup>1,c</sup>

<sup>1</sup>Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde  
<sup>2</sup>İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul

<sup>a</sup>ORCID: 0000-0002-8673-3963; <sup>b</sup>ORCID: 0000-0002-0168-9941; <sup>c</sup>ORCID: 0000-0002-7551-188X

### Makale Bilgileri

Geliş : 29.07.2024

Kabul : 23.12.2024

DOI: 10.21605/cukurovaumfd.1606470

### Sorumlu Yazar

Ece Ümmü DEVECİ

ecedevenci@gmail.com

### Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon

Krom (VI) giderimi

Penicillium roqueforti

Grafit

Kalsiyum aljinat boncukları

**Atıf şekli:** MADENLİ, Ö., AKARSU, C., DEVECİ, E.Ü., (2024). Grafit-Kalsiyum Aljinat Modifiyeli Fungal Biyokompozitlerin Tepki Yüzeyi Metodolojisi ile Cr(VI) Giderim Optimizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, 39(4), 1143-1150.

### ÖZ

Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklarda yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen Cr(VI) gibi ağır metaller, doğru yönetilmediği takdirde çevre ve insan sağlığı açısından ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada, *Penicillium roqueforti* mantar misellerinin grafit ve kalsiyum aljinat ile modifiye edilerek biyokompozit sentezlenmesi ve bu biyokompozitin Cr(VI) giderim performansının incelenmesi amaçlanmıştır. Biyokompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri, ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır. Sentezlenen biyokompozitin Cr(VI) giderim performansı, Box-Behnken istatistiksel modeli kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon sürecinde, grafit konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu gibi bağımsız değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, en yüksek giderim veriminin grafit konsantrasyonu 0,1 g/L, adsorpsiyon süresi 11 saat ve Cr(VI) konsantrasyonu 30 mg/L koşullarında elde edildiği belirlenmiştir. Bu koşullar altında %93,3 oranında Cr(VI) giderimi sağlanmıştır. Biyokompozitin yüksek giderim verimliliği, düşük maliyeti ve çevre dostu olması, bu materyalin endüstriyel atık su arıtımında kullanım potansiyelini ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu çalışma biyosorpsiyon yönteminin, geleneksel ağır metal giderim yöntemlerine kıyasla, kimyasal katkı maddesi kullanımının azlığı, operasyonel kolaylık ve yeniden kullanılabilirlik gibi avantajlarını da vurgulamaktadır. Elde edilen sonuçlar, gelecekteki çalışmalara yön verebilecek nitelikte olup, çevre mühendisliği ve atık su yönetimi alanlarında önemli katkılar sunmaktadır.

## Optimization of Cr(VI) Removal Using Response Surface Methodology with Graphite-Calcium Alginate Modified Fungal Biocomposites

### Article Info

Received : 29.07.2024

Accepted : 23.12.2024

DOI: 10.21605/cukurovaumfd.1606470

### Corresponding Author

Ece Ümmü DEVECİ

ecedevenci@gmail.com

### Keywords

Hemp fiber

Denim fabric

Ozone bleaching

Denim washing

**How to cite:** MADENLİ, Ö., AKARSU, C., DEVECİ, E.Ü., (2024). Grafit-Kalsiyum Aljinat Modifiyeli Fungal Biyokompozitlerin Tepki Yüzeyi Metodolojisi ile Cr(VI) Giderim Optimizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, 39(4), 1143-1150.

### ABSTRACT

Environmental pollution by heavy metals such as Cr(VI) resulting from industrial activities poses a serious threat to both environmental and human health. This study aims to synthesize a biocomposite by modifying *Penicillium roqueforti* fungal mycelium with graphite and calcium alginate, and to investigate the Cr(VI) removal performance of this biocomposite. The adsorption capacities of biocomposites are of great importance for economic and environmental sustainability. The Cr(VI) removal performance of the synthesized biocomposite was optimized using the Box-Behnken statistical model. The optimization process examined the effects of independent variables such as graphite concentration, adsorption time, and initial Cr(VI) concentration. Experimental results indicated that the highest removal efficiency was achieved at a graphite concentration of 0.1 g/L, an adsorption time of 11 hours, and a Cr(VI) concentration of 30 mg/L. Under these conditions, a Cr(VI) removal efficiency of 93.3% was achieved. The high removal efficiency, low cost, and eco-friendliness of the biocomposite demonstrate its potential for use in industrial wastewater treatment. Furthermore, this study highlights the advantages of the biosorption method compared to conventional heavy metal removal techniques, such as reduced use of chemical additives, operational ease, and reusability. The results obtained provide valuable insights for future studies and contribute significantly to the fields of environmental engineering and wastewater management.

## 1. GİRİŞ

Küresel ölçekte endüstriyel üretime artan talebin, su kaynaklarının tüketimine ve kirlenmesine yol açması nedeniyle insan tüketimi ve kullanımı için güvenli su kaynakları giderek azaltılmaktadır [1]. Endüstrilerden kaynaklı atıksular içerisinde boyalar, farmasötikler ve ağır metaller başlıca kirleticilerdir. Özellikle çevrede uzun süreli ağır metal maruziyeti hava, su ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır [2]. Dahası ağır metaller yüksek toksisiteleri ve besin zinciri boyunca biyolojik olarak taşınmalarından dolayı arıtım teknolojilerinde daha fazla dikkat çekmektedir [3]. Bu nedenle ağır metallerin atıksulardan giderimi üzerine araştırmalar daha fazla yoğunlaşmıştır.

Krom kirliliği, boyama, deri tabaklama, elektrokaplama vb. gibi endüstrilerde yaygın kullanımı nedeniyle yüksektir [4]. İç sulara deşarj edilen Cr(VI) için maksimum konsantrasyon limiti 0,1 mg/L iken içme sularına deşarj edilen Cr(VI) için maksimum konsantrasyon limiti 0,05 mg/L'dir [5]. Deşarj sınır limitlerini ve çevresel bozulmayı azaltmak için Cr(VI) içeren atık suyun etkili bir şekilde arıtılması gerekmektedir. Cr(VI) giderimi için iyon değişimi, adsorpsiyon, membran ayırma, kimyasal çöktürme, elektrokoagülasyon ve fotokataliz gibi farklı arıtma tekniklerini kullanan çeşitli süreçler ve bu yöntemlerin entegre sistemleri kullanılabilir [6-9]. Ancak bu yöntemlerin yüksek işletme ve bakım maliyetleri, düşük kirletici giderimi ve yüksek enerji gereksinimleri gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar arasında adsorpsiyon teknolojisi diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı bir yöntemdir [10].

Adsorpsiyon prosesleri, düşük maliyetli, yüksek giderim performansı, kolay işletimi ve yeniden kullanılabilme imkanından dolayı ağır metallerin giderilmesini sağlayan etkin bir yöntem olarak araştırılmıştır [11]. Ayrıca adsorban malzeme sentezine bağlı olarak çevre dostu yaklaşımı da dikkat çekicidir [12].

Son yıllarda özellikle karbon bazlı malzemeler kullanılarak kompozit adsorbanların sentezi önemli araştırma konusu haline gelmiştir [13,14]. Grafit, grafen, karbonanotüp, aktif karbon biyokömür ve hidrokömür vb. malzemeler adsorban sentezinde kullanılmıştır [15-17]. Literatür çalışmaları incelendiğinde Staroń ve arkadaşları [3] yaptıkları çalışmada raffia hifleri, Lindnera jadinii ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinden elde edilen hidrokömürden kadmiyum (Cd<sup>II</sup>) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Bali ve Tlili [18] çalışmalarında aktif karbonu kentsel atık sulardan ağır metallerin giderimini incelemişlerdir. Başka bir çalışmada ise Jin ve arkadaşları [19] karbon nanotüp ile modifiye ettikleri kitosan biyokompoziti ile sulu çözümlerden Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) ağır metallerin adsorpsiyonunu araştırdıklarında yüksek kapasitede adsorpsiyon kabiliyeti gösterdiğini raporlamışlardır [19]. Diğer bir çalışma kitosan/indirgenmiş grafen oksit/montmorillonit kullanarak sentezledikleri kompoziti atık sudan Cr(VI) adsorpsiyonu için uygulamışlardır ve araştırmacılar sentezlenen kompozitin adsorpsiyon pH'ını önemli ölçüde etkilediğini bildirmişlerdir [20]. Bu çalışmada ise *Penicillium roqueforti* (*P. Roqueforti*) hücreleri ile grafit-kalsiyum aljinat immobilizasyonu ile biyokompozit sentezlenerek Cr(VI) giderimini etkileyen faktörler istatistiksel modelleme yöntemi ile incelenmiştir.

Buna göre, bu çalışma sulu çözümlerden Cr(VI)'yı hızla adsorbe edebilen yeni kalsiyum aljinat boncukları olarak kalsiyum aljinat/grafit mantar hiflerini sentezlemeyi amaçlamıştır. Adsorpsiyon performansı ve Cr(VI)'nın giderimini etkileyen faktörler, gerçek atıksu arıtımında da kullanılan Design Expert 13.0 ile Tepki yüzeyi metodolojisi (RSM) altında Box-Behnken tasarımı (BBD) kullanılarak model uyumu ve önemli varyans analizi araştırılmıştır.

## 2. YÖNTEM

### 2.1. Fungal Biyokompozitlerin Hazırlanması

*P. roqueforti*, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuvarı'ndan temin edilerek, iki ay boyunca 4 °C'de patates dekstroz agarda (PDA) çoğaltılmıştır. Daha sonra mikroorganizma, 30 °C'de büyümeleri için steril PDA plakasına aktarılmıştır. Yaklaşık 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> spor mL<sup>-1</sup>'e karşılık gelen toplam spor süspansiyonu elde edilmiştir ve bu süspansiyon immobilizasyon yöntemi ile Ca-alginat sentezi için kullanılmıştır. %2 sodyum aljinat çözeltisi elde etmek için, 8 g alginik asit sodyum tuzu 400 mL distile suya eklenmiş ve oda sıcaklığında (25±2 °C) 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

*P. roqueforti* sporları ve grafit, hazırlanan sodyum aljinat çözeltisine eklenmiş ve homojen bir dağılım elde etmek için manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra, mikroorganizma sporları ile grafit eklenen sodyum aljinat çözeltisi, bir şırınga kullanılarak kalsiyum klorür çözeltisine damla damla eklenmiştir.

Daha sonra, 15 dakika boyunca kalsiyum klorür çözeltisinde bekletilen kalsiyum aljinat boncukları, Deveci vd. (2019) yöntemine göre hazırlanan suş bazal besiyerinde üç gün inkübe edilmiştir. Kalsiyum aljinat içinde immobilize edilen canlı küf sporları, üç günlük inkübasyonun ardından büyümüş ve boncukların yüzey alanı artmıştır. İnkübasyonun sonunda, PR/G-Ca olarak adlandırılan modifiye aljinat bazlı biyokompozitler elde edilmiştir [23]. PR/G-Ca biyokompoziti steril koşullar altında bazal besiyerinden ayrılarak Cr(VI) çözeltisi içeren erlenlere aktarılmıştır.

## 2.2. Tepki Yüzey Metodolojisi ile Deneysel Tasarım

RSM, matematiksel ve istatistiksel tasarım araçlarını kullanarak ampirik modeller oluşturmaktadır. pH, başlangıç konsantrasyonu ve süre gibi bağımsız giriş faktörlerinin, sistem yanıtı gibi bağımlı çıktı değişkenleri üzerindeki etkisini göstermek için kullanılmaktadır. Bu strateji, bağımsız faktörler ve yanıt geliştirilip iyileştirilerek, minimum sayıda deney yapılmasını sağlamaktadır. Bu istatistiksel yaklaşım, adsorpsiyon sürecini ve bağımsız faktörlerin yanıt (%-giderim) üzerindeki etkisini açıklamaya yardımcı olmaktadır [22]. Bu çalışmada deneysel tasarım için Design-Expert 12.0 yazılımı kullanılarak BBD yaklaşımı uygulanmıştır. PR/G-Ca için üç farklı seviyede üç bağımsız değişkenle toplam 17 deney modellenmiştir. Modelin doğruluğu ve değişkenlerin anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) kullanılarak değerlendirilmiştir. Çizelge 1, bağımsız değişkenlerin seviyelerini ve deneysel aralığını göstermektedir.

**Çizelge 1.** PR/G-Ca biyokompozitleri ile Cr(VI) giderimi için istatistiksel modelin deneysel tasarımı

Set	Grafit (g/L)	Zaman (sa)	Cr(VI) (mg/L)
1	0,55	6,00	30,00
2	0,55	1,00	50,00
3	1,00	1,00	30,00
4	0,55	6,00	30,00
5	1,00	6,00	50,00
6	0,55	1,00	10,00
7	0,10	6,00	10,00
8	0,10	11,00	30,00
9	0,10	6,00	50,00
10	1,00	6,00	10,00
11	0,55	6,00	30,00
12	1,00	11,00	30,00
13	0,55	11,00	10,00
14	0,55	6,00	30,00
15	0,55	6,00	30,00
16	0,55	11,00	50,00
17	0,10	1,00	30,00

## 2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Tüm adsorpsiyon deneyleri, 250 mL'lik bir erlenmeyer kullanılarak 100 mL aktif hacimde gerçekleştirilmiştir. Erlenmeyerler, 150 rpm dönüş hızında bir çalkalayıcı (IKA KS 4000i) kullanılarak karıştırılmıştır. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (10-50 mg/L), grafit konsantrasyonu (0,1-1,0 g/L) ve zaman (1-11 saat) gibi giriş faktörleri araştırılmıştır (Çizelge 1). Son olarak, çözeltideki Cr(VI) konsantrasyonu, 540 nm'de görünür UV-VIS spektrofotometre ile difenil karbazit yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Tüm deneyler üç kez tekrarlanmış ve adsorpsiyon sürecini ve verimliliğini belirlemek için modellerin hesaplanmasında ortalama değer kullanılmıştır. Yüzde giderim ve adsorbe edilen miktar hesaplamak için Eşitlik (1) ve (2) kullanılmıştır.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

Bu eşitliklerdeki  $C_i$  ve  $C_e$  sırasıyla başlangıç ve son konsantrasyonları (mg/L),  $V$  çözeltinin hacmi (L) ve  $m$  adsorbanın kütlesi (g)'dir.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. BBD İstatistiksel Değerlendirmesi

PR/G-Ca ile Cr(VI) adsorpsiyonu için deneysel tasarım BBD istatistiksel modeli ile düzenlenen deneysel tasarım Çizelge 1'de verilmiştir. Araştırılan 3 bağımsız değişkenin (grafit konsantrasyonu, zaman ve Cr(VI) konsantrasyonu) Cr(VI) adsorpsiyon verimliliği üzerindeki bireysel ve etkileşimlerinin incelendiği bir yaklaşım sunmaktadır. Faktörleri arasındaki ilişkiyi geliştirmek için ikinci dereceden polinom modeli seçilmiştir. Tepki için regresyon modelinin anlamlılığı ANOVA testlerinin sonuçları kullanılarak değerlendirilmiştir. ANOVA, bir veri setindeki toplam varyasyona dayalı parametreler hakkındaki hipotezleri test etmek için kullanılan istatistiksel bir tekniktir [23]. PR/G-Ca biyokompoziti için ANOVA test sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

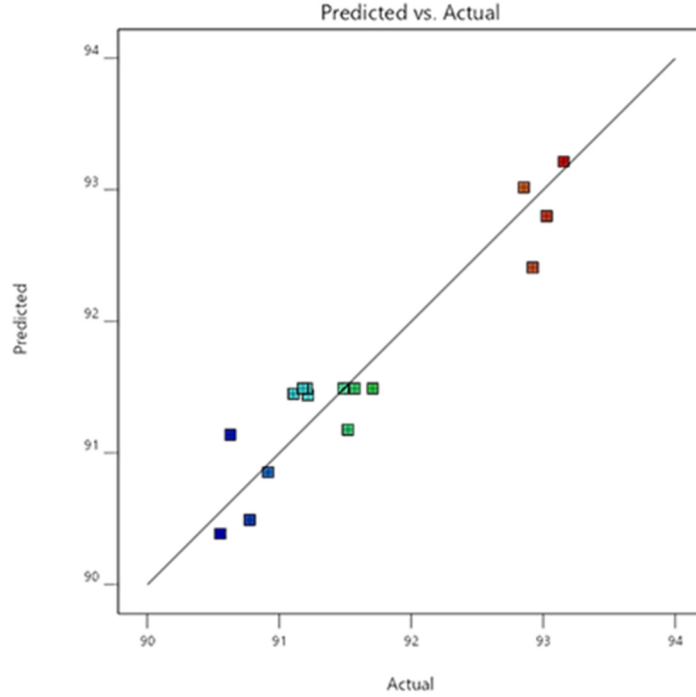
Çizelge 2. Cr(VI) giderimi için varyans analizi (ANOVA)

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	p-value	
<b>Model</b>	10,48	9	1,16	6,65	0,0103	significant
A-Grafite konsantrasyonu	0,5905	1	0,5905	3,37	0,1090	
B-Zaman (saat)	6,59	1	6,59	37,62	0,0005	
C-Cr(VI) konsantrasyonu	1,33	1	1,33	7,62	0,0281	
AB	0,0674	1	0,0674	0,3848	0,5547	
AC	0,6526	1	0,6526	3,72	0,0949	
BC	0,5058	1	0,5058	2,89	0,1331	
A <sup>2</sup>	0,6462	1	0,6462	3,69	0,0963	
B <sup>2</sup>	0,0020	1	0,0020	0,0114	0,9181	
C <sup>2</sup>	0,1159	1	0,1159	0,6614	0,4429	
<b>Residual</b>	1,23	7	0,1752			
Lack of Fit	1,08	3	0,3585	9,49	0,0272	significant
Pure Error	0,1510	4	0,0378			
<b>Cor Total</b>	11,71	16				

P value, model terimlerinin değerlerinin anlamlılığını analiz etmek için kullanılmaktadır. P value 0,05'ten küçükse, model terimleri anlamlı kabul edilir [21]. Başka bir deyişle, P value ne kadar küçükse, model terimi değeri o kadar anlamlıdır. PR/G-Ca biyokompoziti için anlamlı model terimleri B ve C'dir. Bu durum zaman ve Cr(VI) konsantrasyon değişkenlerinin de Cr(VI) adsorpsiyon giderimi üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı görülmektedir. Ayrıca Model Value değerinin 6,65 olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu kadar büyük bir F değerinin gürlütden kaynaklanma ihtimali yalnızca %1,03'tür. Model uyumsuzluğu F-value değeri ise 9,49'dir ve Lack of Fit uyumluluğunun anlamlı olduğunu göstermektedir. Test edilen faktörler ile tepki arasındaki ampirik ilişkiler, PR/G-Ca biyokompoziti için Eşitlik (3) kullanılarak sunulmuştur.

$$\begin{aligned} \gamma_1 = & +91,49 + 0,271 * A + 0,90 * B \pm 0,4084 * C + 0,12 * AB \pm 0,40 * AC \pm 0,35 * BC \\ & + 0,39 * A^2 + 0,021 * B^2 \pm 0,16 * C^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Denklemlerde, pozitif katsayılar parametrelerin etkileşim etkilerini gösterirken, negatif katsayılar antagonistik etkileri göstermektedir [24]. Ayrıca, yanıt faktörleri ANOVA ile analiz edilmiş ve PR/G-Ca biyokompoziti 0,90 regresyon katsayısı (R2) değeri elde edilmiştir. Şekil 1’de gösterildiği üzere, gerçek ve öngörülen değerler arasında güçlü bir korelasyon belirgindir.



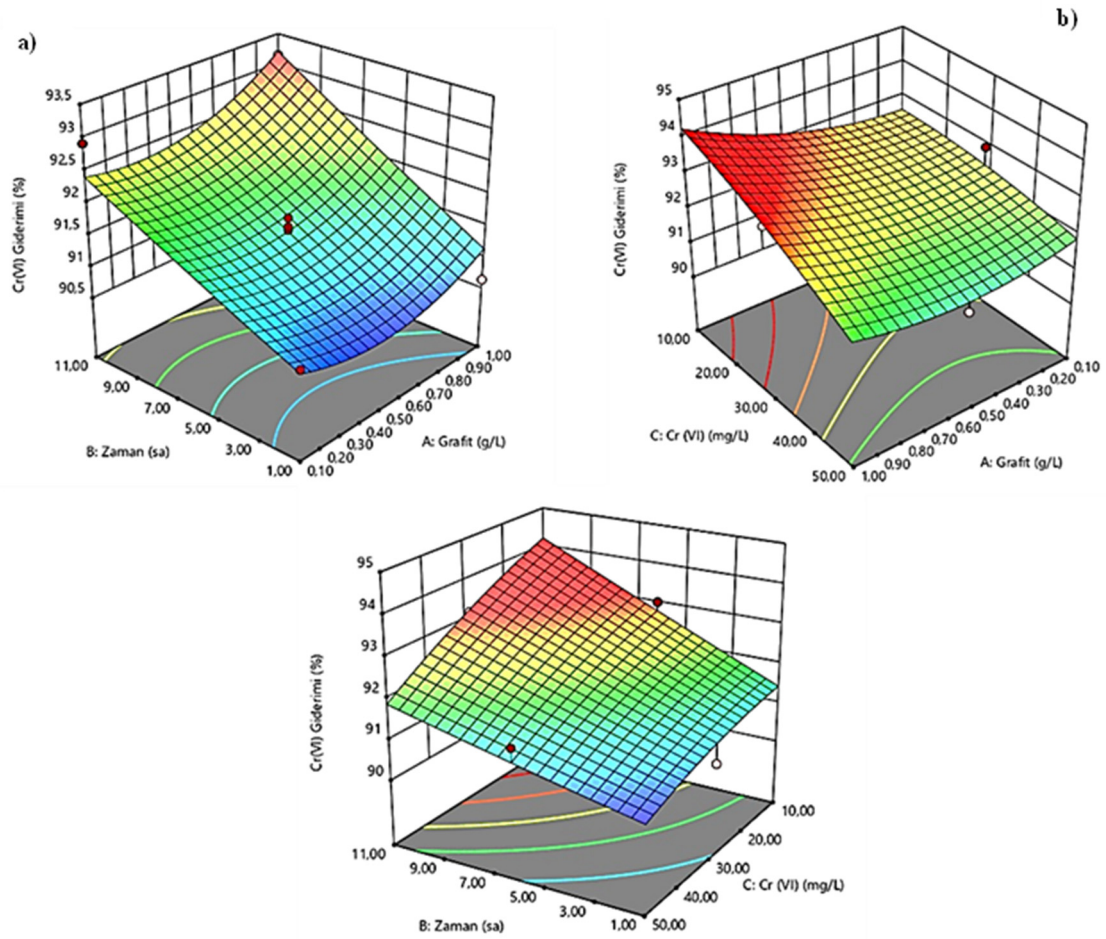
Şekil 1. PR/G-Ca biyokompozitinin Cr (VI) giderimi için gerçek ve öngörülen giderme verimliliğinin korelasyonu

### 3.2. Etkileşimin Yanıt Yüzey Optimizasyonu Üzerindeki Etkileri

Bu çalışmada, PR/G-Ca biyokompozitinin Cr(VI) adsorpsiyonunda bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimi belirlemek için 3D grafikleri kullanılmıştır. PR/G-Ca için grafit, zaman ve Cr(VI) konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Cr(VI) giderme oranındaki değişimi Şekil 2 (a-c)’de verilmiştir. PR/G-Ca için Cr(VI) adsorpsiyonunda, grafit konsantrasyonu 0,1 g/L, 11 saat adsorplama süresinde ve 30 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda maksimum seviyeye ulaştığı belirlenmiştir. Şekil 2a’da adsorpsiyon süresi arttıkça Cr(VI) giderim oranının arttığı görülmektedir. Fakat grafit konsantrasyonu artması adsorpsiyon süresini azaltmaktadır. Bu grafit konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyon giderimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde, bu çalışma sonuçlarına paralel olarak, biyokompozit sentezinde katkı/modifiye malzemelerin adsorpsiyon verimini artırdığı gözlemlenmiştir [14,25,26].

Şekil 2b’de ise Cr(VI) ve grafit konsantrasyonlarının giderim verimi üzerine etkileri verilmiştir. Cr(VI) konsantrasyonu 30 mg/L ve grafit konsantrasyonu maksimum (1 g/L) seviyeye ulaştığında Cr(VI) giderimi %93,15 ulaşmıştır. Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azalmıştır. Adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinde yeterli boş gözeneklerin mevcut olması, sulu ve katı fazlarda adsorban arasında büyük bir konsantrasyon gradyanı bulunmaktadır. Bu durum krom adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarla uyumludur [27,28].

Öte yandan Cr(VI) konsantrasyonundaki artışın denge süresinde ve adsorpsiyon giderim miktarında belirgin bir artışa yol açtığı Şekil 2c’de belirtilmiştir. Ayrıca Cr (VI) konsantrasyonları 10 mg/L’den 50 mg/L’ye arttıkça Cr (VI) giderim oranı yüzdesi %93’ten %89’a kadar düşmüştür. Sonuçlar, PR/G-Ca tarafından Cr(VI) adsorpsiyonunda 3 bağımsız değişkeninin de güçlü bir şekilde etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. PR/G-Ca biyokompoziti Cr(VI) adsorpsiyon parametrelerinin etkileşimlerine ilişkin 3D grafikleri

### 3.3. PR/G-Ca Biyokompozitinin Adsorpsiyon Giderim Verimi Daha Önce Bildirilen Adsorbanla Karşılaştırılması

Ham, ön yıkama, ozon ağartma ve ozonla sararmayı önleme için yıkama işlemi uygulanmış %78 pamuk-%22 kenevir içeren denim kumaşa ait hava geçirgenliği testi sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Denim kumaşın ham değeri 89,4 l/m<sup>2</sup>/s ile yüksek bir hava geçirgenliğine sahiptir. Rinse yıkama sonrası hava geçirgenliği azalma göstermiş olup 55,0 l/m<sup>2</sup>/s değerine sahiptir. Uygulanan ozon ağartma ve ozonla sararmayı önleme için yıkama işlemlerinden sonra yumuşak su ile ıslatılmış %50 ozon kapasitesinde 15 dakika işlem görmüş olan denim kumaşlar en düşük 44,6 l/m<sup>2</sup>/s'lik hava geçirgenliği değerine sahiptir. Çoğunlukla 5. dakika'dan 10. dakika'ya kadar hava geçirgenliğinde artış görülürken 15. dakika sonrasında azalma görüldüğü için ozonun kumaş yapısına zarar verdiği düşünülmektedir. Yumuşak suda sert suda bulunan iyonların bulunmaması nedeniyle ozon verimi olumsuz etkilenmemiş, kumaş çekmesi daha fazla görülmüş, sıklık değerleri artış göstererek hava geçirgenliği değerini azaltmıştır.

Çizelge 3. Cr(VI) ağır metal giderimi için sentezlenmiş adsorbanların karşılaştırılması

Adsorban	Cr(VI) giderim verimi	Referans
AOrGO-Ca	%93,3	[30]
PRrGO-Ca	%98,9	[30]
Aktif karbon ve <i>Bacillus subtilis</i> immibilizasyonu	%90,0	[31]
Sodyum bikarbonatla modifiye <i>Swietenia mahagoni</i> kabuğu	%69,0	[32]
Kitin/bentonit	%91,0	[33]
PR/G-Ca	%93,0	<b>Bu çalışma</b>

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışma, *P. roqueforti* mantar miselleri ile grafit ve kalsiyum aljinatın modifikasyonu yoluyla yüksek verimli bir biyokompozit sentezlemiş ve Cr(VI) gideriminde etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Box-Behnken istatistiksel modeli kullanılarak optimize edilen koşullar altında %93,3 oranında Cr(VI) giderimi sağlanmıştır. Sonuçlar, biyokompozitin düşük maliyeti, yüksek giderim verimliliği ve çevre dostu özellikleri sayesinde endüstriyel atık su arıtımında önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, biosorpsiyon yönteminin avantajları, geleneksel ağır metal giderim yöntemlerine kıyasla önemli ölçüde öne çıkmaktadır.

#### 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120Y087 numaralı proje ile finanse edilmiştir.

#### 6. KAYNAKLAR

1. Kumar, R., Barakat, M.A., Al-Mur, B.A., Alseroury, F.A., Eniola, J.O., 2020. Photocatalytic degradation of cefoxitin sodium antibiotic using novel BN/CdAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119076.
2. Liang, S., Cai, W., Dang, C., Peng, X., Luo, Z., Wei, X., 2023. Synthesis of sodium alginate/phosphorus tetramethylmethyl sulfate biocomposite beads with exceptional adsorption rate for Cr(VI) removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109317.
3. Staroń, P., Kuciakowski, J., Chwastowski, J., 2023. Biocomposite of hydrochar and Lindnera jadinii with magnetic properties for adsorptive removal of cadmium ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110270.
4. Zou, H., Zhao, J., He, F., Zhong, Z., Huang, J., Zheng, Y., Zhang, Y., Yang, Y., Yu, F., Bashir, M.A., Gao, B., 2021. Ball milling biochar iron oxide composites for the removal of chromium (Cr(VI)) from water: Performance and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125252.
5. Dognani, G., Hadi, P., Ma, H., Cabrera, F.C., Job, A.E., Agostini, D.L.S., Hsiao, B.S., 2019. Effective chromium removal from water by polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane. *Chemical Engineering Journal*, 372, 341-351.
6. Djellabi, R., Su, P., Elimian, E.A., Poliukhova, V., Nouacer, S., Abdelhafeez, I.A., Abderrahim, N., Aboagye, D., Andhalkar, V.V., Nabgan, W., Rtimi, S., 2022. Advances in photocatalytic reduction of hexavalent chromium: From fundamental concepts to materials design and technology challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103301.
7. Khan, S.U., Islam, D.T., Farooqi, I.H., Ayub, S., Basheer, F., 2019. Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: Process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation. *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 118-130.
8. Kononova, O.N., Bryuzgina, G.L., Apchitaeva, O.V., Kononov, Y.S., 2019. Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 2713-2720.
9. Rezugui, S., Ghazouani, M., Bousselmi, L., Akrou, H., 2022. Efficient treatment for tannery wastewater through sequential electro-Fenton and electrocoagulation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107424.
10. Sabzehmeidani, M.M., Mahnaee, S., Ghaedi, M., Heidari, H., Roy, V.A.L., 2021. Carbon-based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds. *Materials Advances*, 2, 598-627.
11. Avila, M., Burks, T., Akhtar, F., Göthelid, M., Lansåker, P.C., Toprak, M.S., Muhammed, M., Uheida, A., 2014. Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 245, 201-209.
12. Doyo, A.N., Kumar, R., Barakat, M.A., 2023. Recent advances in cellulose, chitosan, and alginate-based biopolymeric composites for adsorption of heavy metals from wastewater. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 151, 105095.
13. Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., Wang, Y., Li, Y., 2010. Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk. *Chemical Engineering Journal*, 162, 677-684.

14. Madenli, Ö., Akarsu, C., Adigüzel, A.O., Altuntepe, A., Zan, R., Deveci, E.Ü., 2022. Synthesis of graphite/rGO-modified fungal hyphae for chromium(VI) bioremediation process. *Environmental Technology*, 45(5), 811-826.
15. Deveci, E.Ü., Madenli, Ö., Akarsu, C., Zan, R., 2024. Synthesis of reduced graphene oxide-fungal hyphae biochar/iron oxide composite: characterization, adsorption performance, and removal mechanisms. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-14.
16. Zhang, Q., Hou, Q., Huang, G., Fan, Q., 2020. Removal of heavy metals in aquatic environment by graphene oxide composites: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 190-209.
17. Wu, L., Li, M., Sun, Q., Zhang, C., 2020. Preparation of RGO and anionic polyacrylamide composites for removal of Pb(II) in aqueous solution. *Polymers*, 12(6), 1426
18. Bali, M., Tlili, H., 2019. Removal of heavy metals from wastewater using infiltration-percolation process and adsorption on activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 249-258.
19. Jin, J., Sun, J., Lv, K., Huang, X., Wang, J., Liu, J., Bai, Y., Guo, X., Zhao, J., Liu, J., 2021. Magnetic-responsive CNT/chitosan composite as stabilizer and adsorbent for organic contaminants and heavy metal removal. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116087.
20. Yu, P., Wang, H.-Q., Bao, R.-Y., Liu, Z., Yang, W., Xie, B.-H., 2017. Self-assembled sponge-like chitosan/reduced graphene oxide/montmorillonite composite hydrogels without cross-linking of chitosan for effective Cr(VI) sorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 1557-1566.
21. Deveci, E.Ü., Akarsu, C., Gönen, Ç., Özyay, Y., 2019. Enhancing treatability of tannery wastewater by integrated process of electrocoagulation and fungal via using RSM in an economic perspective. *Process Biochemistry*, 84, 124-133.
22. Qiu, T., Yan, H., Li, J., Liu, Q., Ai, G., 2018. Response surface method for optimization of leaching of a low-grade ionic rare earth ore. *Powder Technology*, 330, 330-338.
23. Prabha, P.H., Ranganathan, T.V., 2018. Process optimization for evaluation of barrier properties of tapioca starch-based biodegradable polymer film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 361-370.
24. Cho, I.H., Zoh, K.D., 2007. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes and Pigments*, 75, 533-543.
25. Khan, T.A., Nazir, M., Ali, I., Kumar, A., 2017. Removal of Chromium(VI) from aqueous solution using guar gum-nano zinc oxide biocomposite adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2388-S2398.
26. Samuel, M.S., Shah, S.S., Subramaniyan, V., Qureshi, T., Bhattacharya, J., Pradeep Singh, N.D., 2018. Preparation of graphene oxide/chitosan/ferrite nanocomposite for Chromium(VI) removal from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119, 540-547.
27. Mthombeni, N.H., Onyango, M.S., Aoyi, O., 2015. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 242-251.
28. Alemu, A., Lemma, B., Gabbiye, N., 2019. Adsorption of chromium (III) from aqueous solution using vesicular basalt rock. *Cogent Environmental Science*, 5(1), 1650416.
29. Banerjee, M., Basu, R.K., Das, S.K., 2018. Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 693-702.
30. Madenli, Ö., Akarsu, C., Deveci, E.Ü., 2023. Effective removal of hexavalent chromium by novel modified alginate-based biocomposites: Characterization, kinetics and equilibrium studies. *Ceramics International*, 49, 16440-16450.
31. Sukumar, C., Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Kamala-Kannan, S., Shanthi, K., 2017. Removal of Cr(VI) using co-immobilized activated carbon and *Bacillus subtilis*: Fixed-bed column study. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19, 251-258.
32. Rangabhashiyam, S., Nandagopal, M.S.G., Nakkeeran, E., Selvaraju, N., 2016. Adsorption of hexavalent chromium from synthetic and electroplating effluent on chemically modified *Swietenia mahagoni* shell in a packed bed column. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188, 1-13.
33. Saravanan, D., Gomathi, T., Sudha, P.N., 2013. Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 53, 67-71.