



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KÜF MANTARLARINDA GRAFİT/GRAFEN HİF YAPILARININ
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZGEÇAN MADENLİ

Ağustos 2021

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KÜF MANTARLARINDA GRAFİT/GRAFEN HİF YAPILARININ
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZGECAN MADENLİ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Ağustos 2021

Özgecan MADENLİ tarafından **Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ** danışmanlığında hazırlanan “**Küf Mantarlarında Grafit/Grafen Hif Yapılarının Oluşturulması ve Özelliklerinin Belirlenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Barış ÇALLI

Üye : Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Üye : Doç. Dr. Recep ZAN

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Özgecan MADENLİ



ÖZET

KÜF MANTARLARINDA GRAFİT/GRAFEN HİF YAPILARININ OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

MADENLİ, Özgecan
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Ağustos 2021, 57 sayfa

Fungusların misel yapılarına organik madde, nanomalzemeler ve kompozitler entegre edilerek fungal hif biyokompozit malzemeler üretilmektedir. Fungal türevli biyokompozit yapılar biyolojik kolay parçanabilen aynı zamanda çevresel açıdan düşük bir karbon ayak izine sahip olmalarından dolayı birçok alanda kullanılıp tercih edilmektedir. Bu çalışmada *Aspergillus* suşuna ait fungal hif yapılarında grafit ve RGO tutturularak fungal-hif biyokompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen FHG ve FHRGO biyokompozitleri FT-IR, RAMAN, ve TGA analizler ile karakterize edilmiştir. Ayrıca Biyokompozit üretimi sırasında eş zamanlı olarak β -Glukosidaz, β -ksilosidaz, α -L-arabinofuranosidaz, endoglukanaz, lakkaz ve proteaz enzimlerine bakılarak biyokimyasal yapılarındaki değişim takip edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde Box-Behnken İstatiksel metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar üretilen biyo kompozit yapıların Cr(VI) ağır metalinin gideriminde kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir izotermi ve sözde 2. Derece kinetik modele uygunluğu belirlenmiştir. Bu çalışmada FH, FHG ve FHRGO'nun adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 58.59 mg/g, 568.10 mg/g ve 268.85 mg/g'dır. Biyokompozitler iyi bir adsorpsiyon performansı göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Fungal hif, RGO, grafit, biyokompozit, *aspergillus niger*

SUMMARY

FORMATION AND DETERMINATION OF CHARACTERISTICS THE GRAPHITE / GRAPHENE HIF STRUCTURES WITH MOLD FUNGI

MADENLİ, Özgecan

Nigde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

August 2021, 57 pages

Fungal hyphae biocomposite materials are produced by integrating organic matter, nanomaterials and composites into the mycelial structures of fungi. Fungal-derived biocomposite structures are used and preferred in many areas because they are easily biodegradable and at the same time have a low carbon footprint in terms of environment. In this study, fungal-hyphae biocomposite material was produced by attaching graphite and RGO to fungal hyphae structures of *Aspergillus* strain. The developed FHG and FHRGO biocomposites were characterized by FT-IR, RAMAN, and TGA analyses. In addition, during the production of biocomposites, the changes in their biochemical structures were monitored by simultaneously looking at β -Glucosidase, β -xylosidase, α -L-arabinofuranosidase, endoglucanase, laccase and protease enzymes. Adsorption experiments were carried out using the Box-Behnken Statistical method. The results show that the produced biocomposite structures can be used in the removal of heavy metal Cr(VI). At the same time, its compatibility with Langmuir isotherm and so-called 2nd order kinetic model was determined in adsorption studies. In this study, the adsorption capacities of FH, FHG and FHRGO were 58.59 mg/g, 568.10 mg/g and 268.85 mg/g, respectively. Biocomposites show fairly adsorption performance.

Keywords: Fungal Hyphae, RGO, graphite, biocomposite, *aspergillus niger*

ÖN SÖZ

Niteliği değişen günlük faaliyetler ve sanayileşme her ne kadar teknolojik iyileştirmeler ve modernleşme olarak görülse de göz ardı edilen asıl problem bu gelişmenin yarattığı farklı çevresel sorunlarıdır. Özellikle büyük hacimli üretim yapan endüstriler çevresel boyutta ciddi problemler doğurmaktadır. Bu problemlerin sonucunda günümüzdeki su sorunları göz önüne alındığında geleceğe yönelik teknolojiler üretmek ve sürdürülebilirliğinin sağlamak istenmektedir. Hızla artan nüfus, su kaynaklarının kıtlığı ve iklim değişikliğinin etkisi; atık su arıtımında ve yeni teknolojilerin geliştirilmesine talep doğurmaktadır. Bu tez çalışmasında *Aspergillus niger* küf mantarı ile grafit ve indirgenmiş grafen oksit biyo kompozitleri üretilerek çevre teknolojilerinde kullanılabilir yenilikçi biyo malzeme geliştirilmiştir. Üretilen grafit- fungal hif ve indirgenmiş grafen oksit-fungal hif biyo kompozitlerinin fizikokimyasal aktiviteleri belirlenerek yüksek kapasiteli malzeme üretilmeye çalışılmıştır. Ayrıca üretilen malzemelerin geleneksel atıksu arıtım yöntemlerinden adsorpsiyon teknolojisinde adsorban olarak kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla Cr(VI) ağır metal giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada en yüksek giderim verimini belirlemek için istatistiksel yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak biyo kompozit malzemelerin katma değeri artırılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca hiçbir desteğini esirgemeyen, sabırlı ve iyi niyetli yaklaşımları için ve bana kattığı bilimsel bilgi ve deneyim için çok değerli danışmanım Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK 1002 Projesi Hızlı Destek programı tarafından 120Y087 proje kodu ile desteklenmiştir. Aynı zamanda Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü tarafından MMT 2020/2 BAGEP kodlu proje ile desteklenmiştir. TÜBİTAK'a ve NOHU Bilimsel Araştırma Koodinatörlüğü birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR	xii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Fungusların Özellikleri	2
1.1.1 Fungusların genel özellikleri	2
1.1.2 Fungusların sınıflandırılması	3
1.1.2.1 Filamentli fungus olan küfler	3
1.1.2.2 Mantarlar	4
1.1.2.3 Mayalar.....	4
1.1.3 <i>Aspergillus</i> türleri hakkında genel bilgi.....	4
1.1.3.1 <i>Aspergillus niger</i>	6
1.2 Grafen ve Türevleri.....	8
1.2.1 Grafen oksit	10
1.2.3 İndirgenmiş grafen oksit (RGO).....	11
1.3 Adsorpsiyon Teknolojisi.....	13
1.3.1 Fiziksel adsorpsiyon	16
1.3.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	17
1.3.3 Değişim adsorpsiyonu	18
1.3.4 Adsorpsiyon izoterm modelleri	18
1.3.4.1 Langmuir izoterm modeli.....	19
1.3.4.2 Freundlich izotermi	19
1.3.5 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler	20
1.3.5.1 Adsorban yüzey alanı	20
1.3.5.2 Adsorban gözenek çapı	20
1.3.5.3 Çözeltinin pH değeri	21

1.3.5.4 Ortam sıcaklığı	21
1.3.5.5 Basınç	21
1.4 Ağır Metaller.....	21
1.4.1 Krom	23
BÖLÜM II MATERYAL METOT	26
2.1 Materyal	26
2.2 Metot.....	26
2.2.1 Grafit ve RGO hazırlanması	26
2.2.2 FHG (fungal hif-grafit) ve FHRGO (fungal hif-indirgenmiş grafen oksit) biyokompozit üretimi	27
2.2.3 Karakterizasyon	27
2.2.4 Enzim analizleri	28
2.2.4.1 β -glukosidaz, β -ksilosidaz ve α -L-arabinofuranosidaz enzim analizleri	28
2.2.4.2 Endoglukanaz ve pektinaz enzim analizleri	29
2.2.4.3 Lakkaz enzim analizi.....	29
2.2.4.4 Proteaz enzim analizi	29
2.2.5 Krom (VI) analizi	30
2.2.6 İstatiksel metod.....	30
2.2.7 Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi	31
BÖLÜM III SONUÇ VE TARTIŞMA.....	33
3.1 Karakterizasyon Sonuçları.....	33
3.1.1 RAMAN analiz sonuçları	33
3.1.2 FT-IR analizi sonuçları	35
3.1.3 TGA analizi sonuçları.....	38
3.2 Enzim Analizi Sonuçları.....	39
3.3 RSM İle Box-Behnken İstatistiksel Analizi.....	41
3.3.1 Optimizasyon sonuçlarının 3D ve kontur grafikleri	43
3.4 Adsorpsiyon Kinetikleri.....	45
3.5 FHG ve FHRGO Biyokompozit Malzemeleri İçin Sonuç ve Öneriler.....	48
KAYNAKLAR	49
ÖZ GEÇMİŞ	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. <i>Aspergillus niger</i> türünün familyası	7
Çizelge 1.2. Grafenin Mekanik Özellikleri	9
Çizelge 2.1. FHG ve FHRGO için Box Behnken Design deney deseni	30
Çizelge 3.1. Box-Behnken yanıt yüzeyindeki ikinci dereceden model için tablo X. ANOVA.....	42
Çizelge 3.2. Fungal biyokompozitin farklı adsorbantlar ile karşılaştırılması	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. <i>Aspergillus niger</i> 'in mikroskopik görüntüleri	6
Şekil 1.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi	12
Şekil 1.3. Katı-sıvı faz adsorpsiyon teorisi	14
Şekil 1.4. Adsorbant molekülü içerisinde ve yüzeyinde gerçekleşen partikül ve film difüzyonu	15
Şekil 3.1 FHG ve FHRGO RAMAN analizi sonuçları FH (a), FHG (b), FHRGO (c), krom adsorpsiyonu sonrası FHG (d) ve krom adsorpsiyonu sonrası FHRGO (e)	35
Şekil 3.2. FHG FT-IR Analiz Sonuçları FH (a), 0.5 g/L FHG (b), 1 g/L FHG (c) ve 0.1 g/L FHG (d)	36
Şekil 3.3. FHRGO FT-IR Analiz Sonuçları FH (a), 0.5 g/L FHRGO (b) 1 g/L FHRGO (c) ve 0.1 g/L FHRGO (d)	37
Şekil 3.4. FHG ve FHRGO krom adsorpsiyonu sonrası FT-IR analiz sonuçları FHG (a) ve FHRGO (b)	38
Şekil 3.5. Krom adsorpsiyonu sonrası FHG (a) ve FHRGO (b) kompoziti TGA analizi	39
Şekil 3.6. β -Glukozidaz (a), β -ksilosidaz (b) α -L-arabinofuranosidaz (c), esteraz (d), endoglukanaz (e), pektinaz (f), lakkaz (g) ve proteaz (h) aktiviteleri 0,01 g/L G (mor üçgen), 0,05 g/L G (sarı eşkenar dörtgen), 0,1 g/L G (mavi kare), 0,01 g/L RGO (kırmızı çarpı) varlığında 7 gün boyunca <i>A. niger</i> inkübasyonu sırasında, 0,05 g/L RGO (yeşil boş eşkenar dörtgen) ve 0,1 g/L G (kahverengi boş üçgen). Kontrol olarak G'siz ve RGO'suz <i>A. niger</i> (siyah daire).....	40
Şekil 3.7. FHG için öngörülen yanıt karşı gerçek yanıt korelasyonu.....	43
Şekil 3.8. FHRGO için öngörülen yanıt karşı gerçek yanıt korelasyonu	43
Şekil 3.9. Grafit, krom konsantrasyonu ve zamanın krom giderimi üzerindeki etkisi .	43
Şekil 3.10. RGO, krom konsantrasyonu ve zamanın krom giderimi üzerindeki etkisi	44
Şekil 3.11. FHRGO, FHG ve FH biyokompozitleri tarafından Cr (IV) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece grafiği	45

Şekil 3.12. Cr (IV) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir İzoterm grafiği FHRGO ile (a), FHG ile (b) ve FH ile (c)	46
---	----



SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe	Demir
g	Gram
G	Grafit
GO	Grafen oksit
L	Litre
mg	Miligram
mM	Mili molar
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
U	Enzim birimi
uL	Mikrolitre
Zn	Çinko
μmol	Mikromol

Kısaltmalar

FH	Fungal Hif
FHG	Fungal Hif Grafit
FHRGO	Fungal Hif İndirgenmiş Grafen Oksit
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
RGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
TGA	Termogravimetri Analizi
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Filamentli fungusların vejetatif olarak büyüeyebilen, düşük enerji ihtiyacı ve kolay hifsel ağ oluşumundan dolayı son yıllarda atık geri dönüşümü ve hif kompozit malzeme üretiminde dikkat çekici haleye gelmeye başlamıştır (Haneef vd., 2017; Nawawi vd., 2020). Funguslar; organik madde, nanomalzeme ve kompozitler gibi malzemeler ile hem düşük maliyetli hemde yüksek kalitede fungal hif biyo kompozitleri üretilebilmektedir (Islam vd., 2017). Fungal hif kompozitler fungusların hifsel mikro filamentli ağ yapısı ile oluşmaktadır.

Fungal hif türevli biyo kompozitler biyolojik olarak parçalanabilmelerinin yanında çevreye olan etkisi minimum ve üretilen malzemelerin düşük karbon ayak izine sahip olmaları nedeniyle sentetik malzemelerden daha çok avantajlara sahiptir (Abhijith vd., 2018; Arifin and Yusuf, 2013). Bunun yanı sıra fungal hif bazlı malzemelerin yapısal özellikleri fungus suşuna, büyüme koşullarına ve sentez sırasında/sonrasındaki işlemlere bağlıdır (Chen vd., 2021).

Fungal hif biyo kompozitleri saf hallerine göre malzemeyi güçlendirmek için nano malzemeler gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır (Jones vd., 2019). Özellikle son yıllarda adsorban üretiminde nano malzeme katkılı fungal hif biyokompozit üretimleri önem kazanmaya başlamıştır. Fungal hif yapıları üretimi kolay ve sürdürülebilir bir kaynak olduğundan dolayı atıksu arıtımında verimli ve düşük maliyetli kullanımı ile adsorban olarak ilgi görmeye başlamıştır (Samuel vd., 2018).

Fungal hif yapıları zayıf ve esnek gözenek yapısına sahip olmaları ise adsorpsiyon kapasitelerini düşürmektedir (Chen vd., 2021). Bu nedenledir ki, özellikle Mantarların adsorban kapasitelerinin artırılması amacıyla Fungal hif kompozit yapılarının oluşturulması ve adsorpsiyon sırasında enzim sistemlerinin protein yapılarındaki değişimlerin incelenmesi öncelikli araştırma konusu haline gelmiştir (Chen vd., 2021; Samuel vd., 2018). Son yıllarda üstün özelliklere sahip olduğu bilenen grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi malzemelerin elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı ve manyetik özellikleri ile fungusun entegre edilerek kompozit yapı oluşturulması

adsorpsiyon kapasitesini arttıracakđı düşünölmektedir. Fakat mantar hif yapılarının karmaşıklığı nedeniyle grafen ve türevi malzemelerle oluşturulan kompozit yapılardaki değışimlerle ilgili pek bir bilgi yoktur.

Bu çalışmada *Aspergillus niger* küf mantarının grafit ve RGO ile adsorban biyokompozit malzeme üretimi gerçekleştirilerek grafitin ve RGO'nun çevresel kaderini ve etkilerini nasıl değıştirdiğı protein konformasyonel ve enzim yapılarındaki değışiklikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmanın hipotezini desteklemek ve üretilen biyokompozit malzemeleri karakterize etmek için FT-IR, termogravimetrik analiz (TGA) ve RAMAN spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca üretilen mantar hif grafit (FHG) ve mantar hif RGO (FHRGO) biyokompozit malzemelerinin Cr(VI) ağır metali ile adsorpsiyon kapasiteleri ve mekanizmaları izoterm ve kinetik çalışmaları ile belirlenmiştir. Çalışmanın bu kısımları Bölüm II ve Bölüm III de yer almaktadır.

1.1 Fungusların Özellikleri

1.1.1 Fungusların genel özellikleri

Ökaryotik çok hücreli organizma grubuna dahil olan funguslar hifsel filamentli yapılara sahiptirler. Hif yapıları uzun ve ipliksi bir şekildedir. Fungusların hücre yapıları ve hücre çeperlerinde kitin bulunmaktadır. Hücre çeperleri karbonhidrat polimer zincirlerinden oluşmaktadır. Ayrıca funguslar flimentli dikaryotik, heterotrofik ve bir kısmı da saprofitlerdir. Funguslar oksijenli ortamlarda gelişmektedirler. Büyüme ve gelişimlerinde ki gerekli enerji ve organik maddeyi ortamdan absorblayarak karşılamaktadırlar. Fungusların yaşadıkları ekosistem ve habitatlar çok geniş bir alana sahiptir. Özellikle toprak, su, bitki, hayvan, insan, atıklar ve parazit gibi ortamlarda yaşayabilmektedirler (Wainwright, 1992).

Fungusların hücre duvarlarının yapısında selüloz yapıya benzerlik gösteren mikrofibil birikimleri, kitosan, galaktosan ve glukanlar gibi kitininler bulunmaktadır. Hücre duvarlarında inorganik iyonlar da bulunmaktadır. Genel olarak da %90 a yakını polisakkarit, protein, lipit, polifosfatlardan oluşmaktadır.

Fungusların hücre duvarı yapısı büyük önem teşkil etmektedir. Bunun nedeni ise araştırma ve geliştirme alanlarında hücre duvarlarının doğal kimyasının kullanılmasıdır (Madigan et. al., 1996). Bunların yanı sıra funguslar kolay bir beslenme şekline sahiptir. Fungusların çoğu türleri düşük ve çok yüksek pH, çok düşük ve çok yüksek sıcaklıklar gibi ekstrem zorlu koşullarda yaşayabilme ve gelişme yeteneklerine sahiptir. Funguslar sporları sayesinde geniş bir yayılma ve kendi yaşam koşulunu sağlamaya elverişlidir (Wainwright, 1992).

1.1.2 Fungusların sınıflandırılması

Funguslar ökaryotik canlı grubunda tek veya çok hücreli olarak bulunmaktadır.

Ayrıca funguslar kendi içerisinde 3'e ayrılmaktadır. Bunlar; filamentli küf mantarları, , mantarlar ve mayalardır.

1.1.2.1 Filamentli fungus olan küfler

Küf fungusları doğada çok yaygın olarak bulunmaktadırlar. Funguslar vejetatif hücrelerdir ve filamentli yapıya sahiptirler. Filamentler hifleri, hifler ise miselleri oluşturmaktadır. Fungusların sporları bakterilerden farklı olarak mikropsuz olarak görüntülenebilmektedirler. Fungusların sporları konidia olarak da adlandırılmaktadır ve sporları havada uçarak kolayca dağılabilmektedirler. Sporlar yani konidialar yüksek pigmentasyona sahiptirler. Renk pigmentasyonu siyah, yeşil, sarı, beyaz ve kahverengi olabilmektedirler. Renk pigmentasyonu fungus türlerine göre değişmektedir.

Küf fungus cinsinden olan *Aspergillus*lar 1965 yılında Raper ve Fennel tarafından 132 türü oldukları bildirilmiştir. Şu an günümüzde yaklaşık 180 tane türü olduğu ve hala yeni türlerinin tanımlandığı bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır. *Aspergillus* türleri çok yüksek miktarlarda sporlar yani konidia üretmektedirler. Bu konidiaların çapları yaklaşık olarak 2 ila 5 µ çapındadırlar (Schuster vd., 2002).

Funguslar organik ve inorganik malzemeleri parçalayabilme kapasitesine hücre içi ve dışı enzimlere sahiptirler. Bu enzimlerin çoğu nükleaz, lipaz ve proteaz yapısındadır. *Aspergillus* cinsleri katalaz, mannitol ve süperoksitdismutaz sentezlemektedirler. Bu

substratlar fungusu oksijen moleküllerinin hidroksil gruplarının ve diğer serbest radikallerin yaratacağı tahribatı engelleyebilmektedirler.(Schuster vd., 2002)

1.1.2.2 Mantarlar

Mantarlarda funguslar gibi filamentli yapıya sahiptirler. Genel olarak besin kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Doğada toprak yapısı içerisinde gelişmektedirler. Bu yüzden yeryüzünden çokça bulunmaktadır. Eşeyli sporları basidiopsor adıyla bilinmektedir.

1.1.2.3 Mayalar

Mayalar hücre bölünmesi ile çoğalmaktadırlar. Çoğu maya türleri Ascomycetes mantar grubunda yer almaktadır. Hücre şekilleri genel yapısı itibari ile oval ve silindirik şeklindedir. Mayalar tek hücrelilerdir fakat bazı koşullarda filamentli olarak gelişebilme yeteneğine sahiptirler. Bazı türleri de patojenik olabilmektedirler ve bunlar hastalık yapıcılar olarak gruplandırılmaktadırlar.

Mayaların en yaygın kullanılan cinsi *Saccharomyces Cerevisiae*'dir. Ticari olarak fermentasyon şartlarında üretilen ürünlerde önemli bir yere sahiptir. Ayrıca genomu çıkartılmış ve tanımlanmış ilk ökoryotik mantar türüdür (Madigan vd., 1996).

1.1.3 *Aspergillus* türleri hakkında genel bilgi

Fungi aleminden olan *Aspergillus*, *Eurotiomycetes* sınıfına ve *Eurotiltes* alt sınıfında bulunup *Trichocomaceae* soyundan gelmektedir. *Aspergillus niger* sınıfında bulunan türler dünya çapında geniş bir yelpazeye sahiptir. Bunların içerisinde en yaygın olanı da *Aspergillus niger* türüdür. Siyah spor kolonilerine sahip izolatlar *Aspergillus niger* olarak tanımlanmaktadırlar. Bu tür grubuna ait fungusların birbirinden ayrılması oldukça zordur (Şekil 1.1). Bu türlere örnek verilecek olursa özellikle *Aspergillus carbonarius*, *Aspergillus japonicus*, *Aspergillus ellipticus*, *Aspergillus heteromorphus* ve *Aspergillus aculeatus*'dur. (Madigan vd., 1996)

Bu tür patojenik olarak bilinmektedir. Birçok farklı alanlarda ekstraselüler enzim ve organik asit üretiminde kullanılmaktadırlar. Biyoteknoloji alanında çok önemli bir yere

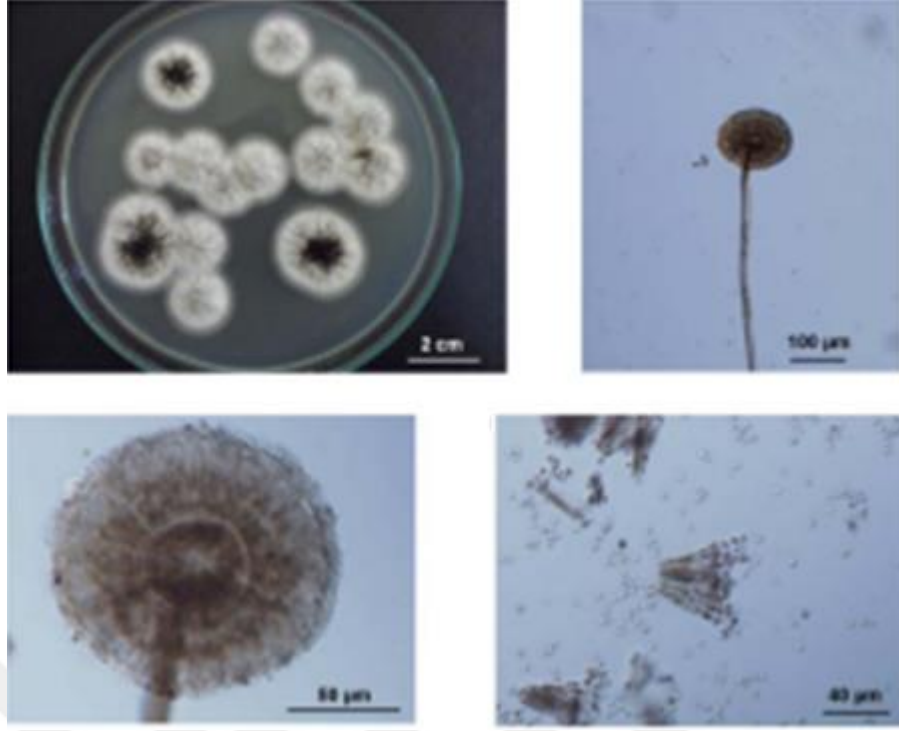
sahip olması nedeniyle türlerin tanımlanması belirgin şekilde yapılmıştır.(Schuster vd., 2002)

Endüstriyel ürün üretimlerinde siyah *Aspergillus* kullanımı çokça yaygındır ve bu alanda araştırmalar hale devam etmektedir. Özellikle gıda endüstrisinde fermente gıda ve içecek üretiminde kullanılmaktadır. *Aspergillus niger* ve *Aspergillus aculeatus* gibi türleri gıda işlemede kullanılan enzimlerin üretiminde endüstriyel sektörlerde yerini almıştır.

Aspergillus türlerinin hücre dışı enzimleri organik, inorganik ve toksik bileşikleri parçalayabilme yeteneğine sahiptir (Deveci vd., 2019).

Çevre biyoteknolojisinde atıkların biyolojik dönüşümünde ve atıksularda bulunan kirleticilerin biyolojik olarak gideriminde *Aspergillus* türlerinin kullanımı oldukça fazladır. Biyoremediyasyon ve biyoakümülyasyon uygulamalarında çeşitli mantar türlerinin kullanımları araştırılmaktadır (Mukherjee vd., 2010).

Aspergillus türleri diğer mikroorganizmalar arasında fizyolojileri ve çevresel çeşitliliğe adaptasyonları sebebiyle toksik bileşik olan hidrokarbonlara karşı yüksek tolerans ve direnç göstermektedir. Toksik kirleticilerin biyolojik bozulmalarında en yüksek kapasiteye sahip potansiyel aday olup bu kirleticilerin gideriminde güçlü bir mekanizmaya sahip olan *Aspergillus* türlerdir (Hassaine and Bordjiba, 2019).



Şekil 1.1. *Aspergillus niger*'in mikroskopik görüntüleri (Senawong vd., 2014)

Aspergillus türleri son yıllarda gıda, çevre sektörleri dışında kompozit ürün üretimlerinde kullanılmaya başlanmıştır. *Aspergillus* türlerinin filamentli yapıları sayesinde hif yapıları biyo kompozit üretiminde tercih edilmeye başlanmıştır (Jones vd., 2020; Manan vd., 2021; Nawawi vd., 2020). Filamentli hif yapısına sahip *Aspergillus* türleri kağıt, tekstil, biyosorbent üretimi, katalizörler için taşıyıcı ve enerji depolama için karbon elektrotlar gibi çeşitli fonksiyonel ürünlerin üretiminde mikro lifleri kullanılarak biyomalzemeler sentezlenmektedir (Manan vd., 2021). Ayrıca hif yapılarından üretilen biyomalzemelerin sürdürülebilir, biyo uyumlu ve biyobozunur olması araştırmacılar tarafından ilgi odağı haline gelmiştir. (Manan vd., 2021)

1.1.3.1 *Aspergillus niger*

Aspergillus niger fungus türü oksijenli ortamlarda substrat olarak organik maddeyi kullanılarak yaşayan filamentli canlıdır. Doğada toprak su gibi kolay fakat çöp, çürüyen bitki gibi zorlu koşullar altında da büyüüp gelişebilen bir fungustur. Fiziksel gelişimleri için geniş bir sıcaklık aralığına sahiptir (6°C – 47 °C). Fakat optimum üreme sıcaklığı 35 – 37 °C arasında değişmektedir. Sıcaklığın yanı sıra *Aspergillus niger* türü geniş bir pH aralığında da gelişim göstermektedir (1.4 – 9.8). *Aspergillus niger*'in

yaşam koşullarındaki sahip bu özellikler sayesinde verimli üretim gösterebilmekte ve aynı zamanda konidyosporları dolayısıyla geniş bir yayılım oluşturmaktadır. *Aspergillus niger* türü hem denizel hem de karasal ortamlarda gelişmesi nedeniyle fenotipinde değişiklikler görülmektedir. Ayrıca *Aspergillus niger* bulunduğu ortamlarda organik asit ve hidrolitik enzim üretimlerinde yüksek oranda bir performans göstermektedir. (Schuster vd., 2002).

Aspergillus niger türünün ait olduğu familya Çizelge 1.1’de verilmiştir:

Çizelge 1.1. *Aspergillus niger* türünün familyası

Alem:	<i>Fungi</i>
Bölüm:	<i>Ascomycota (Asklı mantarlar)</i>
Sınıf:	<i>Eurotimycetes</i>
Takım:	<i>Eurotiales</i>
Aile:	<i>Trichocomaceae</i>
Cins:	<i>Aspergillus</i>
Tür:	<i>Aspergillus niger</i>

Aspergillus niger yıllardır endüstriyel alanda ve laboratuvar ölçeğinde araştırma konusu olmaktadır. Bu fungus türü 1919 yılında sitrik asit üretiminde endüstriyel ölçekte kullanılan ilk organizmadır. Sitrik gıda endüstrisinde geniş bir kullanıma sahip olması dolayısıyla asitler içerisinde üretimi birinci sırada yer almaktadır. *Aspergillus niger* ve *Aspergillus Wenti*’nin sitrik asit üretiminde tercih edilme sebebi endüstriyel ölçekte çok ekonomik olması ve üretim sırasında istenmeyen yan ürün oluşumu olmamasıdır. Ayrıca 1960’lı yıllarda yine gıda endüstrilerinde çeşitli üretimlerde kullanılan enzimlerin üretiminde kaynak olarak yine *Aspergillus niger* tercih edilmiştir (Schuster vd., 2002). Doğal koşullar altında besin maddeleri tüketerek çeşitli enzimleri salgılamaktadır. Yüksek enzim kapasitesi içeren *Aspergillus niger* hem katı faz ortamlarda hem de sıvı ortamlarda gelişebilmektedir. *Aspergillus niger* hücre dışı enzimleri Pektinaz, proteaz, amiloglikozidaz β -Glukosidaz, β -ksilosidaz, α -L-arabinofuranosidaz, lakkaz ve Endoglukanaz üretilmektedir.

Aspergillus niger’in tarihte ilk kullanımları gıda endüstrileri olmasına rağmen şu an günümüz araştırmalarında özellikle biyo transformasyonda büyük öneme sahiptir. Atıksu arıtımı ve fungal hif biyokompozitliği geliştirilmesi hedef haline gelmiştir. Son

10 yıldır biyo-fabrikasyon ve atık geri dönüşümünde filamentli fungus olan *Aspergillus niger* ticari alanda ilgi çekmeye başlamıştır (Nawawi vd., 2020). *A. niger* organik madde üzerinde hifleri miselyumları oluşturarak düşük maliyetli ve yüksek değerlikli kompozit malzemeler üretmek amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel üretimler sonrası büyük bir sorun olan atıkları ve yan ürünlerin hiçbir ticari değeri yok iken *Aspergillus niger* filamentli fungusu aracılığı ile miselyum türevli malzemeler üretilmektedir. Miselyum türevli kompozitler biyolojik olarak parçalanabilen, çevresel etkisi minimum seviyede ve düşük karbon ayak izine sahip olması geleneksel sentetik kompozitlere göre tercih sebebidir (Arifin and Yusuf, 2013; Haneef vd., 2017). Atık kaynaklı çevre dostu alternatif kompozitler ve malzemelerin üretimine örnek verilecek olursa; paneller, döşeme, mobilya ve zemin kaplama gibi malzemelerdir (Jones vd., 2020).

Çok fazla endüstriyel çalışmalarda kullanılması sebebi ile sağlık açısından araştırılan *Aspergillus niger*'ler genel olarak güvenli mikroorganizmalar olarak kabul edilmiştir. Diğer filamentli türlerle de karşılaştırıldığında herhangi bir alerji ve mikopatoloji ile ilgili bir problem henüz tanımlanmamıştır. Patojen etkileri ile biline *Aspergillus fumigatus* türünün aksine *Aspergillus niger* inhalasyon çalışmalarında toksik bir etkiye rastlanmamıştır (Schuster vd., 2002). *Aspergillus niger*'ler patojen olmayan mikroorganizmalar olarak kabul edilmesine rağmen bağışıklık sistemini baskılayan hastalıklar ve vakalar ortaya çıkmıştır. Yapılan araştırmalar ve çalışmaların sonucunda *Aspergillus niger*'in sporlarının yoğun olduğu yerlerde solunum yolu ile yutulmasının ardından sindirim kanalında görülmediği rapor edilmiştir. Fakat bu bilginin aksine *Aspergillus nidulans* türü hayvanların bağırsaklarında tespit edilmiştir. Bu fungus türü insan vücudunda hiçbir zaman bir hastalığın ana sebebi olmadığı bildirilmiştir. Tüm bu sebeplerden dolayı *Aspergillus niger* kaliteli ve yüksek performanslı endüstriyel üretimler için güvenli bir mikroorganizma olarak tercih edilmektedir (Schuster vd., 2002).

1.2 Grafen ve Türevleri

Grafen, atomik olarak ince 2 boyutlu (2B), bal peteği yapısında bir sp² karbon atomu yaprağıdır. Yüksek mekanik mukavemet, elektriksel iletkenlik, moleküler bariyer yetenekleri ve diğer dikkate değer özelliklere sahip olduğu gösterilmiş ve nano dünya

tarafından oldukça yoğun ilgi görmüştür ve görmeye de devam etmektedir (Selvaraj vd., 2020).

Grafenin C-C bağları arasındaki bağ türü kuvvetli kovalent bağlardan oluşmaktadır. Bu bağ yapısı grafene üstün mekanik özellikler kazandırmaktadır (Yazıcı vd., 2016). Aşağıda yer alan Çizelge 1.2’de tek katmanlı bir grafenin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Grafenin Mekanik Özellikleri

Young modülüne göre mekanik dayanım	1100 GPa
Çekme Mukavemeti	130 GPa
Oda sıcaklığında iletkenliği	15.000 cm ² V ⁻¹ S ⁻¹
Geniş yüzey alanı	2675 m ² g ⁻¹
Termal iletkenlik	4840–5300 W m ⁻¹ K ⁻¹

Tek katmanlı bir grafen çelikten 30 kat daha güçlü olması olağanüstü bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca grafen yüksek taşıyıcı ve mobilite gibi diğer özelliklere sahiptir ve bu özelliklerden dolayı neredeyse ışık hızında elektrik akımı sağlayabilmektedir (Yazıcı vd., 2016). Grafen özelliklerine ek olarak gümüş, altın gibi metallerden daha yüksek bir iletkenlik kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra tek katmanlı bir grafenin optik geçirgenliği %97.7’dir (Sabzevari vd., 2018).

Özellikle son 5 yıldır araştırma konusu haline gelen grafen yüksek elektriksel ve termal iletkenlik özelliklerinin yanı sıra esneklik ve yüksek derece de kimyasal stabilite içermektedir. Bu iki boyutlu bal peteği şeklindeki malzemenin esnek ve giyilebilir elektronik ürün üretiminde lif, iplik ve kumaşlar gibi yüksek performansa sahip iletken tekstil ürünlerinde aktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca esneklik ve dayanıklılık gibi özelliklere sahip olması ile gelecek teknolojilerde daha dayanıklı elektrotlar ve yeni nesil elektronik ürün üretiminde (OLED ekran, şeffaf elektrotlar, dokunmatik paneller vb.) kullanımı için geliştirileceği literatürlerde bildirilmiştir. Grafenin diğer bir malzeme üretim potansiyeli mekanik, kimyasal ve biyokimyasal sensörlerde aktif elemanlar olarak kullanılabilmesidir (Stankovich vd., 2007). Grafen uygulama alanlarına bakıldığında geniş bir yelpazeye sahiptir. Nanokompozitlerin güçlendirilmesi, saydam filmler, enerji depolama araçları, elektronik devreler, metal geri kazanımı ve karbon temelli materyaller gibi daha bir çok uygulama alanı vardır (Park and Ruoff, 2009). Bu

yüzden grafene olan talep her geçen gün artmaktadır ve üretimi büyük önem arz etmektedir (Sabzevari vd., 2018).

Bu nedenlerden dolayı grafen; sayısız araştırmanın hedefi haline gelmiş ve polimer bazlı nanokompozitlerin tasarlanması için grafenin polimerlere dahil edilmesine yönelik çalışmalar başlamıştır. Ancak, bozulmamış grafen kullanımı Van der Waals etkileşimlerinden dolayı; aşağıdan yukarıya sentez, zayıf çözünürlük ve çözelti içinde yığılma nedenleriyle zorlayıcı olmuştur. Alternatif olarak yapısal olarak grafene benzer olan bileşikler, saflaştırılmış grafenin avantajını elde etmek ve aynı zamanda yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiş oksijen gruplarıyla doldurmak amacıyla, yukarıdan aşağı bir yöntemle grafit veya diğer karbon kaynaklarından sentezlenebilir. Protonlaşmış grafitin oksidasyonu, çok sayıda istiflenmiş grafit oksit katmanından oluşan grafen oksite (GO) yol açar (Tshikovhi vd., 2020).

1.2.1 Grafen oksit

GO, grafene benzer bir altıgen karbon yapısına sahiptir. Fakat aynı zamanda hidroksil (-OH), alkoxy (C=O-C), karbonil (C=O), karboksil asit (-COOH) ve diğer oksijen bazlı fonksiyonları içerir. Sentezlenme kolaylığının yanı sıra, bu oksijenli gruplar yüksek çözünürlüğe sahip ve nanokompozit malzemelerde kullanımı içinde uygun olan ve ayrıca yüzey işlevselleştirme olasılığı da dahil olmak üzere grafen üzerinde birçok avantajı vardır.

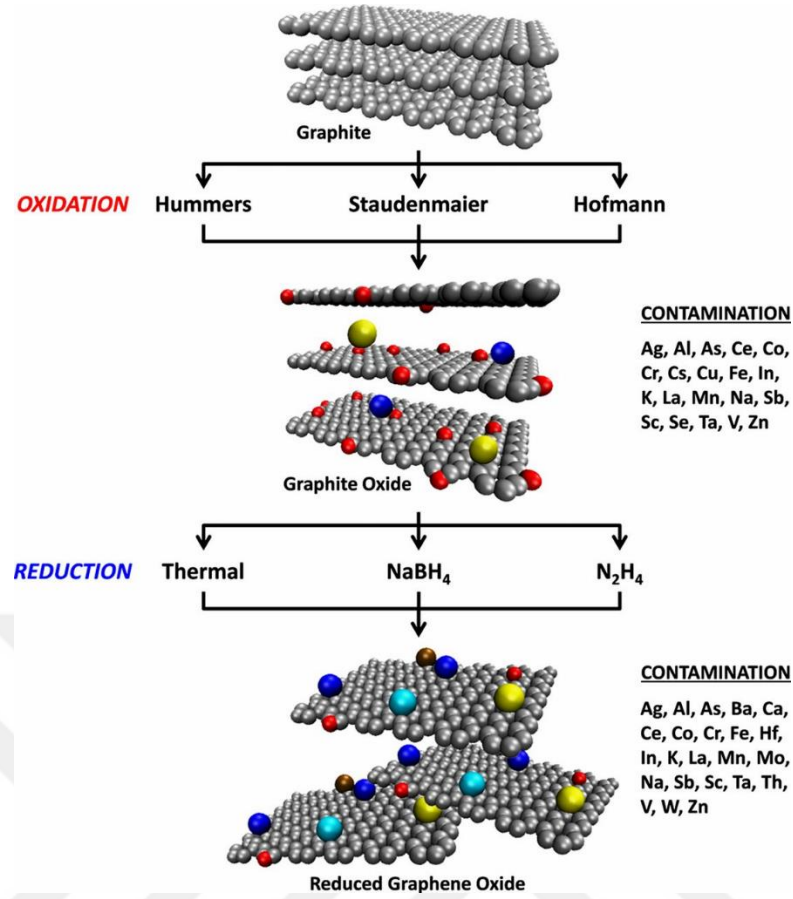
Grafen oksit, 19 yüzyılda Staundemaier, Brodie, Hummers ve Offeman yöntemleri ile sentezlenmektedir. Mellon Endüstriyel Araştırma Enstitüsünde bulunan 2 kimyager tarafında grafen oksiti üretmek için farklı yöntem bulmuşlardır (Zhou ve Bongiorno, 2013). Hummers metodu kullanarak grafen oksit sentezlemek basit, düşük maliyetle yüksek oranda malzeme üretmek gibi birden fazla avantajlar sağlamaktadır (Hanifah ve ark., 2015). Bu sentezleme yöntemi oksidant ve kuvvetli bir asitle birlikte grafitin yükseltgenmesine bağlı reaksiyon gerçekleşmektedir. Sentez sırasında gerçekleşen yükseltgenme derecesi, deney koşullarına, grafitin özelliklerine ve yöntemle bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Park and Ruoff, 2009). Grafen oksitin üretimi sırasında zehirli gaz salınımı gerçekleşmektedir. Hummers yönteminde ise grafit kuvvetli oksidasyon kapasitesine sahip potasyum permanganat vb. kimyasallar ve yüksek derece

konsantrasyona sahip sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyona tabi tutulmaktadır (Marcano vd., 2010). Grafen oksit üretiminde en yaygın kullanılan yöntem modifiye hummers yöntemidir. Bu yöntem ile üretilen grafen oksitin ortalama katman kalınlığı 1 nm ve yan boyutları yaklaşık olarak 1 µm ince grafen oksit pullarından oluşmaktadır (Marcano vd., 2010).

1.2.3 İndirgenmiş grafen oksit (RGO)

Grafen, grafen oksitten farklı olarak başka üretim teknikleri de üretildiği bilinmektedir. Bunlardan bir tanesi de GO yapısındaki oksijen gruplarının sayısını en aza indirme ve bozulmamış grafeninkine daha yakın özellikler elde etmek için indirgenmiş grafen oksidi (rGO) yöntemleri geliştirilmiştir. (Santoso vd., 2020). Bu yöntemde grafen üretiminde hammadde olarak kullanılan grafit ilk olarak kimyasal oksidasyon reaksiyonu ile karbonil (-CO), epoksi (-COC), hidroksil (-OH) ve karboksil (-COOH) gibi farklı fonksiyonel grupların oluşumu ile grafen oksit sentezlenmektedir. GO yapısında sahip olduğu bağ yapılarından dolayı hidrofilik bir özelliğe sahiptir. Bu durum grafen oksitin elektronik uygulamalarda tercih edilmemesine sebep olmaktadır. Bu nedenle grafen oksitin iletkenliğini arttırmak ve kullanımını kolaylaştırmak için GO'nun fonksiyonel grupları indirgenerek (RGO) indirgenmiş grafen oksit üretilmiştir. Bu indirgenme işleminde hidrazin hidrat ve sodyum borhidrür kullanılmaktadır (Tiyek vd., 2019)

Hummers yöntemi birçok varyansları olmasına rağmen GO üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. İndirgenme yöntemlerine bakıldığında termal tavlama, elektrokimyasal indirgenme ve kimyasal indirgenme metotları mevcuttur. Aşağıda yer alan Şekil 1.2'de GO'dan RGO üretimi verilmektedir (An Wong vd., 2014).



Şekil 1.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi (An Wong vd., 2014)

Grafenin türevleri ile ilgili yapılan bilimsel çalışmada, grafenin türevlerinin (GO, rGO, GQDs) polimer nano kompozit malzemelerin üretiminde etkili olduğu kanıtlanmış ve ideal malzeme özelliği ve polimer matrislerindeki dağılıbilirliği sayesinde birçok uygulama alanı açılmıştır.

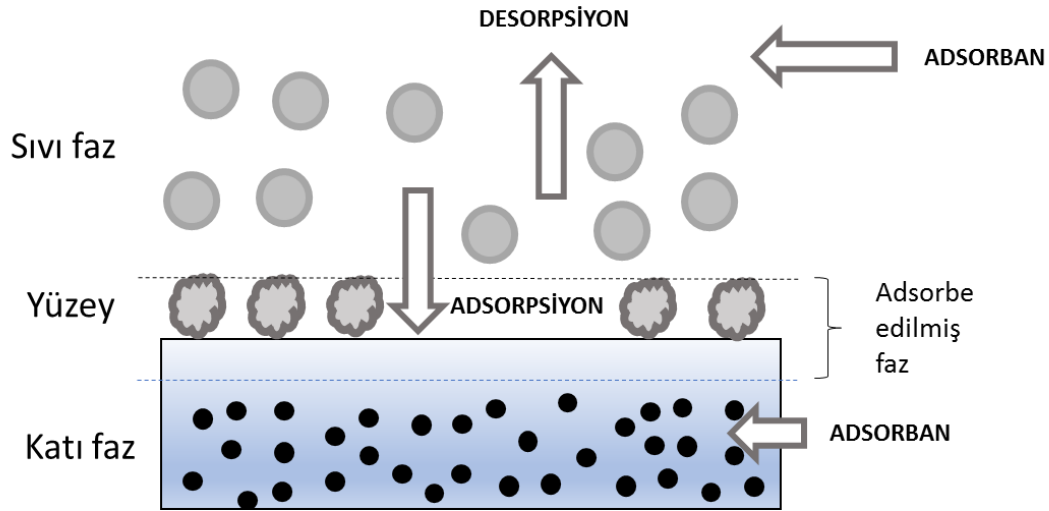
Sp² karbon atomlarının yapısal özelliklerinden dolayı, nanokompozitler de ince dolgu yapısının ayarlanması, üstün membran teknolojilerinin üretiminde belirli boyutta ki moleküllerin seçiciliği mümkündür. Ayrıca GO'nun benzersiz hidrofilik, termal ve elektriksel özellikleri sayesinde uyarılara duyarlı malzemelerin üretiminde kullanılabilir.

Grafenin belirtilen özellikleri dikkate alındığında büyük yüzey alanı, elektriksel iletkenliği ve kimyasal yapısı bakımından sularda kirletici parametreleri uzaklaştırmak için umut verici bir adsorbandır. Adsorpsiyon, atık sular içerisindeki organik ve inorganik kirleticilerin giderimin de etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyonun çalışma

mekanizmasında ortama bırakılan adsorban üzerine kirletici parametrelerin birikme olgusudur. Adsorpsiyon da en önemli parametreler; geniş yüzey alanı ve gözenek hacmidir (Tiwari vd., 2020). Fakat saf (bozulmamış) grafen yapılarında gözeneklilik mevcut değildir. Gözeneklilik özelliğinin olmaması farklı gözenekli yapıya sahip fonksiyonel malzemelerin (kitosan, silika ve jelatin) birleşimi ile hem yüksek kapasiteli adsorbanlar elde edilebilir hem de arıtımda membrana benzer bir işlev katan gözenekli yapı elde edilebilir. Yüksek adsorpsiyon performansı için kullanılan fonksiyonel malzemelerin adsorbat ile etkileşimi, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi bir çok faktöre bağlıdır. Grafen ve türevleri, nano yapılı bir adsorban olarak farklı karakterizasyonlara sahip atıksular içerisinde uygulanabilirliği test edilmiş çalışmalar mevcuttur (Zaaba vd., 2017).

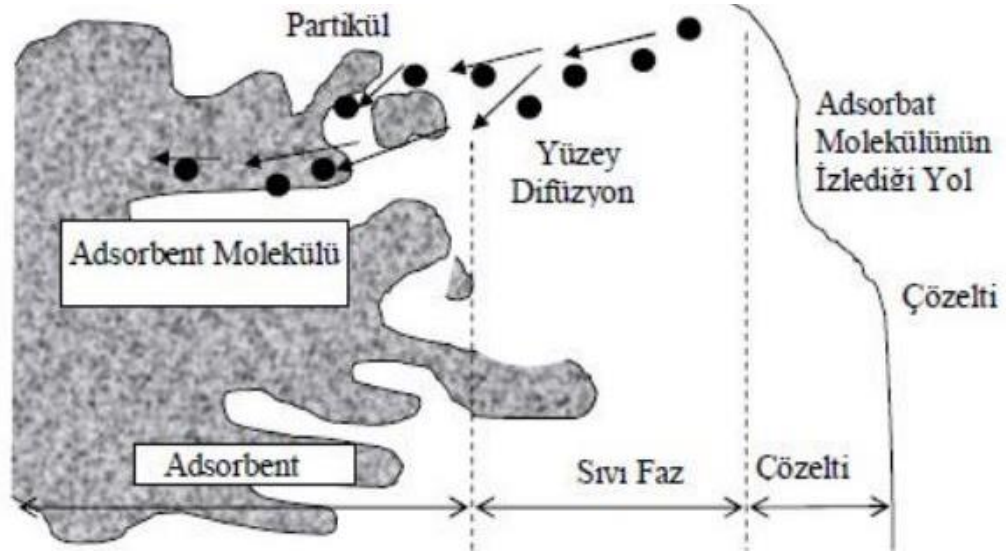
1.3 Adsorpsiyon Teknolojisi

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Adsorpsiyon tarihte ilk olarak 1773'te Scheele ve 1777 yılında da A. Fontana tarafından ortaya atılan bir teoridir. Adsorpsiyon teorisinin ilk analitik çalışmaları Saussure tarafından 1814 yılında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından tanımlanmıştır. Adsorbsiyon, malzeme(lerin) derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorblanan maddde veya adsorbat” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Ayrıca adsorbsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine “desorbsiyon” denir (Kamaraj and Vasudevan, 2014). Şekil 1.3’ de da katı-sıvı arasındaki adsorpsiyon teorisi verilmektedir.



Şekil 1.3. Katı-sıvı faz adsorpsiyon teorisi

Adsorpsiyon mekanizması 4 bölümden oluşmaktadır. Proses içerisinde sıvı fazdan katı yüzeylere doğru bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştiğinde sıvı-katı ara yüzeyleri arasında bir bulk difüzyonu olarak isimlendirilen işlem adsorpsiyon mekanizmasının ilk bölümünü oluşturmaktadır. İki bölümde ise sıvı-katı ara yüzeyine doğru hareket eden adsorbat molekülleri yüzeyden gözenek içerisine yerleşerek film difüzyonunu oluşturmaktadır. Üçüncü bölümde ise adsorban malzemenin gözenek difüzyonunda adsorbatların sahip olduğu farklı boyutlardaki moleküllerinde gözeneklere taşınması ile gerçekleşmektedir. Son işlem basamağında ise adsorban malzemenin gözenek hacimlerine adsorbatların tamamen tutunması ile sonlanmaktadır. Adsorbatların ara kesit yüzeyine olan difüzyon işlemine makro taşınım denir. Ara kesit ve adsorpsiyon merkezi arası taşınım ise mikro taşınım olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1.4’de adsorpsiyon prosesinin çalışma prensibi verilmiştir (Kayman, 2009).



Şekil 1.4. Adsorbant molekülü içerisinde ve yüzeyinde gerçekleşen partikül ve film difüzyonu (Bozkan, 2012)

Atıksular farklı kirletici içerilerine sahip olduğu için karmaşık bir yapıdadır. Bu yüzden içeriğinde bulunan kirletici partiküllerinin adsorplanma yetenekleri farklılıklar göstermektedir. Kirleticilerin yani adsorbatların moleküler yapısı, boyutu ve çözünürlük kat sayısı gibi özellikleri adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Ağır metaller, endüstriyel boyalar ve fenol türevleri kirleticiler özellikle endüstriyel atıklardan yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Geleneksel atıksu arıtma teknolojileri kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, elektrokimyasal arıtım, adsorbsiyon vb. yaygın kullanılan yöntemlerdir (Bensalah vd., 2009; Sajid vd., 2015; Ali vd., 2017; Selvaraj vd., 2020). Bu yöntemlerin bazılarının eksikleri ve maliyeti çevre teknolojileri alanında yeni çalışmalara yol olmuştur. Özellikle adsorpsiyon teknolojisinin daha ekonomik, uygulama kolaylığı ve gelişebilir bir teknoloji olması dolayısıyla daha çok araştırma konusu haline gelmiştir (Öztürk, 2010).

Adsorpsiyon teknolojisi, boya, renk, fenol, ağır metal, pestisit, deterjan kalıntıları gibi kirleticilerin sulardan gideriminde en çok tercih edilen arıtma yöntemidir. Bu yüzden her geçen gün su arıtımında yeni adsorban türleri geliştirilmesi araştırılmaktadır. Bu adsorbanlar kil, kitin, mikrobiyal biyokütle, organik ve tarımsal atıklar ve nano malzemeler kullanılarak üretilmektedir. (Simranjeet Sing vd. 2020). Ayrıca bu malzemeler ile kompozit malzeme entegrasyonları gerçekleştirilerek daha yüksek kapasiteli adsorban üretimi halen araştırılmaktadır.

Adsorpsiyon mekanizmasını matematiksel ifade edilmesinde aşağıdaki denklem kullanılmaktadır:

$$q_e = V (C_0 - C_e) / m \quad (1.1)$$

Adsorpsiyon ifadesinin denklemleri:

$q_e \rightarrow$ Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_0 \rightarrow$ Çözeltinin başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)

$C_e \rightarrow$ Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)

$V \rightarrow$ Çözeltinin hacmi (mL)

$m \rightarrow$ Adsorbentin ağırlığı (g)

q_e adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ve adsorplanan malzeme miktarını belirlemektedir. Birimi mg/g'dır. Adsorpsiyon işlemi sonlandıktan sonra proses içerisinde dengeye ulaştığında, adsorbanın adsorbladığı adsorbat miktarı, sıcaklık, basınç ve derişimin bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır.

Adsorpsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre “fiziksel adsorpsiyon”, “kimyasal adsorpsiyon” ve “değişim adsorpsiyon” olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

1.3.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon adsorbe edilen malzeme zayıf van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorbsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 5-10 kilokalori gibi düşük bir adsorbsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorbsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorbsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorbsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorbsiyon” terimi ile ifade edilmektedir.

1.3.2 Kimyasal adsorpsiyon

Adsorblanan taneciklerin, adsorblanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorbsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılr. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molu başına 20 - 100 kilokalori arasındadır. Bu değer de -olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak- kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Kimyasal adsorbsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim ile meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorbsiyon, adsorbsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorblama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar.

1.3.3 Değişim adsorpsiyonu

Yüzeyde elektriksel çekim kuvvetleri ile iyonik özelliğe sahip adsorbanların çekilmesi ile oluşan adsorpsiyon türüne değişim adsorpsiyonu denir. Bu adsorpsiyon türünde elektriksel yükün fazla olması küçük çaplara sahip iyon partiküllerini daha iyi adsorblayarak tepkimeyi daha güçlü hale getirmektedir. Çoğu adsorpsiyon tepkimelerinde 3 farklı adsorpsiyon türü arka arkaya görülmektedir. Bu nedenle herhangi bir adsorpsiyon tepkimesi tek başına ele alınması zorluk yaratmaktadır (Ergene, 2013).

Bir katı tarafından adsorblanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edilenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır. Adsorpsiyon verileri genellikle “adsorpsiyon izotermi” şeklinde sunulur.

1.3.4 Adsorpsiyon izoterm modelleri

Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermeleridir. En çok Freundlich ve Langmuir izotermeleri çalışılmaktadır.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 nin 0.95’den büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir(Hakizimana vd., 2017).

1.3.4.1 Langmuir izoterm modeli

Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyonu için türetilmiş izoterm modeli langmuir izotermidir. Temeli tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon yöntemine dayanmaktadır.

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = X/M = (q_{max} \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad (1.2)$$

q_e : adsorplanan madde miktarı (mg/g)

X : adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L)

M : Adsorban miktarı (g/L)

C_e : Çözünen maddenin denge konsantrasyonu (mg/L)

b : Lagmuir izoterm sabiti (L/mg)

q_{max} : adsorbanın birim kütlesini tamamen dolduracak adsorbat madde miktarı (mg/g)

Langmuir izoterm modelinin uygulanmasında temel karakteristikleri ayırma faktörü (R_L) değerine göre hesaplanmaktadır.

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (1.3)$$

1.3.4.2 Freundlich izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları

heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Khan vd., 2019). Freundlich izoterminin matematiksel denklemi;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

q_e : denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge derişimi (mg/L)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddetini ($n > 1$) ifade etmektedir.

K_f değeri adsorbanın adsorpsiyon yeteneği ile orantılı iken n değeri ilse adsorbatın adsorplanma kapasitesi ile orantılıdır. Freundlich izoterminin doğrusal denklemi ise;

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.5)$$

1.3.5 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

1.3.5.1 Adsorban yüzey alanı

Adsorpsiyon işlemlerinde kimyasal reaksiyon esnasında yüzey alanı genişliği reaksiyonu pozitif yönde etkilemektedir. Geniş yüzey alanına sahip adsorbanların kullanılması gözenek hacmi ile doğru orantılı olarak daha çok kirleticinin tutunmasına neden olarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

1.3.5.2 Adsorban gözenek çapı

Adsorpsiyon teknolojisinde yeni adsorban malzemeler üretilirken en çok diikat edilen nokta gözenek hacminin arttırılmasıdır. Çünkü adsorpsiyonun temelini oluşturan sistem, adsorban malzemenin gözeneklerine adsorbatların tutunması hareketidir. Adsorbat moleküllerinin geniş gözenek çaplarına tutunması yine adsorpsiyon kapasiteni olumlu yönde etkileyecektir.

1.3.5.3 Çözeltinin pH değeri

Adsorbanların yüzeyleri içinde bulundukları ortamın pH değerine göre fonksiyonel grupları değişmektedir. Çözelti halinde bulunan adsorbat, adsorban yüzeyine tutunmaktadır. Genellikle maddelerin nötr olduğu durumlarda adsorplama hızını arttırmaktadır. Adsorpsiyon hızının artması H^+ ve OH^- iyonlarının miktarına bağlı olarak adsorplanma yeteneklerine bağlıdır. Çözelti içerisinde fazla miktar H^+ ve OH^- iyonları bulunursa bu iyonlar kendi aralarında adsorban malzemeye tutunmak için yarış haline girmektedirler. Bu da adsorban yüzeyine adsorbat moleküllerinin daha az adsorblanması sorununu ortaya çıkarmaktadır.

1.3.5.4 Ortam sıcaklığı

Adsorpsiyon proseslerinde genel olarak reaksiyonlar ekzotermiktir. Bu durumda reaksiyon sırasında ortama ısı geçişi olmaktadır yani ortama ısı aktarılır. Bu sebeple adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda daha yüksek kapasitelere ulaşmaktadır. Ekzotermik reaksiyonlar sırasında açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyon da yoğunlaşma yani diğer bir deyişle kristallenme enerji mertebesi gerçekleşmektedir. Bu durum kimyasal adsorpsiyon sırasında ise kimyasal reaksiyon enerji mertebesinde olmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon kapasitesinde sıcaklık önemli bir parametredir.

1.3.5.5 Basınç

Basınç parametresi daha çok gaz halde bulunan maddelerin adsorpsiyonu için önemli bir faktördür. Gaz halde bulunan maddenin adsorpsiyonu sırasında basınç arttıkça adsorbatların adsorbanlanma miktarı artmaktadır.

1.4 Ağır Metaller

Elementler içerisinde yoğunluğu 5 g / cm^3 'ten büyük ve atom ağırlığı 50'den büyük olanlar ağır metallerdir. Ağır metal elementleri krom (Cr), çinko (Zn), demir (Fe), kurşun (Pb), kobalt (Co), Nikel (Ni), bakır (Cu) ve kadmiyum (Cd)'dir (MADENLİ vd., 2021). Ağır metaller doğada kendiliğinden bulunan bileşiklerdir. En belirgin özellikleri doğada bozulmadan kalabilmektedir. Bu ağır metaller su, gıda ve hava ile bir

şekilde canlı vücuduna taşınabilmektedir. İnsan sağlığı için bazı elementler iz miktarda bulunması gerekli olsada ağır metallerin canlı metabolizmasında fazla miktarlarda bulunması toksik etki yaratmaktadır. Ayrıca ağır metaller birikme özelliğine sahip olması nedeniyle tehlikeli maddeler gurubuna girmektedir.

Endüstriyel gelişimlerin artması ile doğal ekosistemler ve canlılar için ağır metal deşarjları her geçen gün artmaktadır. Bu durum toprak ve su ekosisteminin yanında canlı organizmalar üzerindeki etkileri olumsuz bir şekilde artmaktadır. Canlı metabolizmasında ağır metal birikimi biyobirikim olarak adlandırılmaktadır. Biyobirikim ile doğada ve canlı da zaman içerisinde kimyasal konsantrasyonun artması demektir (Özbolat and Tuli, 2016).

Endüstriyel üretimlerden kaynaklı olarak atık sularda ağır metal kirleticilerine rastlanmaktadır. Bu durum su ve toprakta ağır metal kirliliğine yol açmaktadır. Atıksularda ağır metal birikimi insanları yaşam tarzlarına ve yerel bölgelerde kurulmuş endüstriyel hizmetlere bağlı olmaktadır. Ağır metaller yüksek konsantrasyonlarda deşarj edildiğinde organizmalarda ve mikroorganizmalarda zehirli etki oluşturduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Özbolat and Tuli, 2016).

Ağır metal maruziyeti alzheimer, parkinson, depresyon, baş ağrısı, ağızda metalik tat ve iltihaplanma, tiroid problemleri, cilt problemleri, sindirim problemleri, hormon problemleri, kardiyovasküler problemler, bağışıklık sistemi problemleri, prostat problemleri ve kanser gibi ciddi hastalıklara neden olabilmektedir. Ağır metallerin neden olduğu bu sağlık sorunları ciddi teşhisler gerektirmektedir.

Ağır metal gideriminde geleneksel atıksu arıtma teknolojileri kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, elektrokimyasal arıtım, adsorbsiyon vb. metotlar yaygın kullanılan yöntemlerdir (Selvaraj vd., 2020). Bu yöntemlerin bazılarının yetersizliği ve bazılarının da maliyeti çevre ve arıtım teknolojileri alanında yeni çalışmalara yol açmıştır.

Belirtilen arıtım teknolojileri arasında geliştirilebilmesi ve uygulanabilirliği açısından en verimli adsorpsiyondur (Selvaraj vd., 2020).

Son yıllarda nanoteknoloji alanında çeşitli atıkların kullanılması dahil olmak üzere karbon temelli malzemelerin üretimi üzerine çalışmalar artmıştır. Bu nano yapıli karbon malzemelerin verimleri yüksek teknolojik malzeme üretiminde kullanılarak çevre problemlerinin çözümünde uygulanması son yıllarda popüler bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu nano yapıli karbon-malzemelerden biri olan grafen 2004 yılında ilk defa izole dilişinden bu yana pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır (Imran Ali vd. 2019). Grafenin birçok alanda kullanılmasının başlıca sebepleri; yüksek elektrik ve ısı iletkenliğı, yüksek mukavemete ve yüksek ışıık geçirgenliğıne sahip olmasıdır. Bunların yanında, grafenin kristal yapısı (bal peteğı örgüsü), çok ince olması (angström kalınlığında), yüksek yüzey alanına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı arıtım ve giderim teknolojilerinde kirleticilerin sulardan uzaklaşmasında tercih edilmektedir. Grafenin yüzey özellikleri ile birlikte elektronik, kimyasal ve termal özelliklerinin kullanıldığı fotokataliz, kataliz, inorganik metallerin uzaklaştırılması ilaç, organik kirleticilerin giderimin de kullanılmaktadır. Karbon temelli ürünlerin atık su remediyaşyonunda kullanılması genel olarak adsorpsiyon veya biyokompozit üretimi ile olmaktadır.

1.4.1 Krom

Krom doğada kayalarlarda ve tortul çökeltilerde doğal halde bulunmaktadır. Dünyada krom rezervleri Kazakistan, Hindistan, Rusya ve Güney Afrika ülkelerinde bulunmaktadır (Wren Tracy vd., 2020). Krom elementi kimyasal element grupları içerisinde grup VI da yer almaktadır. Genel olarak Cr (III) olarak var olmaktadır. Dünyanın yer kabuğunda bulunan elementler içerisinde 21. sırada olmasına rağmen yer çekirdeğinde ce yer kabuğı ile çekirdek arasında yer alan manto da daha yüksek miktarlarda bulunmaktadır.

Krom cevherleri ekonomik açıdan değeriendirildiğinde en önemlisi kromittir. ($FeCr_2O_4$). Bunun yanı sıra canlı yaşamı için krom doğal bir bileşen olduğı için ihtiyaç duyulan bir iz elementtir. Fakat yüksek konsantrasyonlara sahip krom metalinin özellikle yükseltgenmiş halde bulunan altı değeriikli krom canlılar için toksik etkiye sahiptir.

Dünyada kromitin kullanıldığı alanlara bakıldığında metalürji endüstrisinde (çelik yapımı), ateşe dayanıklı işlemlerde (cam üretimi, metal endüstrileri içerisinde fırın astarlarında tuğla ve harç için) ve kimyasal uygulamalarda (potasyum dikromat, amonyum dikromat, sodyum dikromat, sodyum kromat, potasyum kromat ve kromik asit vb. kimyasal) kimya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Krom kimyasal olarak karmaşık bir yapıya sahiptir. +1 ve +6 değerlikleri arasında farklı oksidasyon formlarında olabilmektedir. Fakat en yaygın krom formları +3 ve +6 değerliğine sahip durumda olanlardır. Bunları yanı sıra en çözünen ve kirletici olarak ortamlarda bulunan krom (VI)'dır. Endüstriyel üretimler sonrası salınımlar ve deşarjlar gerçekleşmesinden dolayı hava, su ve toprak ekosistemlerinde krom olabilmektedir (Seven vd., 2018; Yerli vd., 2020).

Su kirliliğinde kirleticiler içerisinde krom ağır metali ciddi bir çevre sorunu olarak görülmemesine rağmen geçmiş zamanlarda alıcı ortamlara verilen krom içerikli arıtılmamış atıksular canlı yaşamını tehdit edilmiş aynı zamanda çevre felaketlerine sebep olmuştur (Vardhan vd., 2019).

Krom atomunun değerlilikleri kromun toksik seviyesini belirlemektedir. İnsanlar kroma maruz kalabilir ve çeşitli yollarla (temas, solunum, sindirim vb.) vücuda alabilmektedirler.

Yiyecek ve içecek yoluyla yani beslenme ile vücuda krom (VI) bileşiğinin alınması yutakta ve midede farklı hastalıklara sebep olmaktadır. Bu durum vücutta toksik etkilerin belirtilerdir. Krom +3, krom +6 ye göre daha az toksisiteye sahiptir. Bu yüzden canlı yaşamını tehdit eden bir sorun olarak görülmemektedir.

Solunum yolu, soluma ve deri teması ile yüksek konsantrasyonlarda kroma maruz kalan kişiler genellikle mesleki yollardan dolayı maruz kalmaktadır. Kroma maruz kalan kişilerde en yaygın görülen hastalık solunum problemleridir. Çalışan kişilerde mesleki maruziyetlerinden dolayı en çok akciğer kanseri hastalığı görülmüştür. Bu durum krom +6 değerliğine maruziyette en çok görülmektedir. Kroma yüksek konsantrasyonlarda maruziyet genel olarak deri, çelik ve krom imalat endüstrilerindendir.

Krom +3 değerlikli bileşikler suda çok az çözünmektedir. Bu yüzden doğal su kaynaklarında sınırlı miktarlarda bulunmaktadır. Krom +6 bileşikleri oksijenli ortamlarda durumu stabildir ve herhangi bir tepkimeye girmemektedir. Fakat oksijensiz ortamlarda krom +6, krom +3'ü indirgenmektedir ve ortamda tersi reaksiyon görülmesi muhtemeldir.

Krom daha çok denizde balıklarda ve yosunlarda görülmektedir. Krom +6 bileşiklerinin sular için tehlike sınıfı 3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca çok toksik grupta yer almaktadır. Bitkilerde 500 ve 6000 ppm arasındaki konsantrasyonlarda bitkilerin zarar görmediği belirlenmiştir. Ayrıca topraktaki kireç ve fosfat gibi alkali grupların varlığı krom hassasiyetini daha da azalttığı düşünölmektedir. Kendiliğinden hava yoluyla kuruyan toprak genellikle 2 ve 100 ppm aralığında krom içermektedir. Toprakta krom çözünürlüğü diğer toksik ağır metallerin çözünürlüğüne göre daha düşük seviyededir. Ayrıca toksisite seviyesi ortamın pH değerine de bağlı olarak da değişmektedir.

Kirlenmiş toprak ve su bölgelerinden yaygın olarak krom +6 bileşiği bulunmaktadır. Krom ağır metali redoks şartlarına bağlı olarak +3 değerlikli oksidasyon durumunda oluşabilmektedir. Krom (+6) oksijenli ortamlarda sığ sularda yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Aynı zamanda yeraltı sularında da yoğun bir şekilde krom +6 kirliliği ile karşılaşmaktadır. Yeraltı sularında oksijensiz ortamlarda krom +6, +3' e indirgeyebilmektedir. Ek olarak farklı artı değerlikli metallerin varlığında krom kolayca çökebiyen kromat ve dikromat formunda bulunabilmektedir. Sonuç olarak ağır metal kirliliği toksik ve ölümcöl etkileri nedeni ile kaynağında önlenmelidir.

BÖLÜM II

MATERYAL METOT

2.1 Materyal

Aspergillus niger suşu Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümü, Çevre Mikrobiyolojisi laboratuvarından temin edilmiştir. *Aspergillus niger* suşu fungal hif-grafit (FHG) ve fungal hif indirgenmiş grafen oksit (FHRGO) üretiminde kullanılmak için Patato Dextro Agar (PDA) ortamında pasajlanarak çoğaltılmıştır. Tüm deneyler 250 ml'lik erlenmayer de 100 ml stok bazal ortamda 0 g/L, 0.1 g/L, 0.5 g/L ve 1 g/L konsantrasyonlarda G ve RGO kullanılarak sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübasyonda fungal hif biyokompozitleri üretilmiştir. Üretim esnasında günlük olarak süpernatantları alınarak -80°C 'de örnekler saklandı. Daha sonra örnekler enzim analizleri için liyofilize edilerek β -Glukosidaz, β -ksilosidaz, α -L-arabinofuranosidaz, esteraz, endoglukanaz, pektinaz, lakkaz ve proteaz enzim analizleri gerçekleştirildi. Süpernatantları alınan fungal hif biyokompozitler ise karakterizasyon analizleri için -80°C saklandı. Üretilen biyokompozitlerin adsorpsiyon özelliğinin belirlenmesi için yanıt yüzey metodolojisine göre Box-Behnken istatistiksel modeli kullanılarak Cr(VI) ağır metal analizi gerçekleştirildi.

2.2 Metot

2.2.1 Grafit ve RGO hazırlanması

Deneyisel çalışmalarda ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) üretiminde kullanılmak üzere Sigma Aldrich marka grafit temin edilmiştir. Grafitin partikül boyutu $<20\ \mu\text{m}$ ve %99.5 saflığa sahiptir.

RGO (indirgenmiş grafen oksit) Modifiye Hummers yöntemi ile üretildi. İlk olarak grafen oksit sentezinde kullanılan kimyasal türleri, oranları ve reaksiyon süreleri optimizasyonu gerçekleştirildi. Grafen oksit sentezi için 7.5 mL Sülfürik asit (H_2SO_4) ve 0.9 g potasyum permanganat (KMnO_4) cam beher içerisinde 30 dakika karıştırılmış ve ardından ortama grafit tozu eklenmiştir. Daha sonra ortam rengi kahverengi olana

kadar distile su eklenmiştir. Ortam sıcaklığı 4 °C sabitlenmiştir. Grafen oksidin son adımı olarak ortama H₂O₂ eklenerek çözelti rengi kahverengiden sarıya dönmüştür. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilerek oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra ortama distile su eklenmiştir. Çözelti daha sonra birkaç saat sonikasyona tabi tutularak grafit oksit tabakaları ayrılması ile Grafen oksit elde edilmiştir.

Elde edilen grafen oksitten, RGO (indirgenmiş grafen oksit) üretmek için indirgenme işleminde hidrazin hidrat kullanılarak kimyasal yöntem kullanılmıştır. İndirgenme işlemi için grafen oksit çözeltisi ultrasonik banyoda 5 saat tutulduktan sonra ortama hidrazin hidrat damlatıldı. Daha sonra çözelti süzme aşamasında distile su ve metanol ile yıkanmıştır. Ardından 70 derece sıcaklıkta kurutulmuştur. Elde edilen malzemenin doğruluğu için spektroskopik analizleri yapılarak RGO olduğu doğrulanmıştır.

2.2.2 FHG (fungal hif-grafit) ve FHRGO (fungal hif-indirgenmiş grafen oksit) biyokompozit üretimi

Aspergillus niger için hazırlanan 2 g/L glikoz, 5 g/L NH₄NO₃, 1 g/L KH₂PO₄, 2 g/L maya özütü, 0.25 g/L MgSO₄.7H₂O, 0.3 mg/L FeSO₄.7H₂O, 0.4 mg/L ZnSO₄.7H₂O, 0.4 mg/L CuSO₄.5H₂O ve MnSO₄.2H₂O 0.15 mg/L içeren stok bazal ortam pH 5’de ve 1.2 atm basınç altında 15 dakika boyunca 121°C de sterilize edildikten sonra ortam erlen meyer şişelerine (250 mL) 100 mL olarak yerleştirilmiştir. Ortama 1 ml mantar spor hacmi ve farklı konsantrasyonlarda Grafit ve RGO eklenerek 27.5°C’ de 125 rpm de inkübasyon gerçekleştirilerek FHG ve FHRGO biyokompozit küreler oluşturulmuştur.

2.2.3 Karakterizasyon

FHG ve FHRGO'nun fonksiyonel gruplar, Fourier dönüştürülmüş kızılötesi spektroskopisi (FT-IR, Bruker Vertex-70) ile oda sıcaklığında 4000'den 400 cm⁻¹'e tahmin edildi. Kompozit yapıyı ve kaliteyi daha anlaşılır kılmak için RAMAN spektrumları (Renishaw, Via) kullanıldı.

Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG-DSC/DTA PT1600), numunelerin termal stabilitesini ve bileşimini keşfetmek için farklı sıcaklıklarda ve farklı atmosferlerde numunelerdeki kütle değişimini ölçmek için yapıldı.

2.2.4 Enzim analizleri

Karboksil metil selüloz (CMC), narenciye pektin (CP), guaiacol, p-Nitrofenol (pNP), p-Nitrofenil- β -D-glukopiranozit (pNG), p-nitrofenil- β -D-ksilopiranosid (pNX), p-nitrofenil- α -L-arabinofuranozid (pNAF), p-nitrofenil butirat (pNB), azo-kazein, sıgır serum albümini (BSA) Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO) satın alındı. SDS-PAGE analizinde kullanılan akrilamid, bis-akrilamid, SDS, amonyum persülfat, β -merkaptotanol Merck'ten (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir. Protein standardı Thermo Fisher Scientific'ten (San José, CA, ABD) sağlandı.

2.2.4.1 β -glukosidaz, β -ksilosidaz ve α -L-arabinofuranosidaz enzim analizleri

β -Glukosidaz, β -ksilosidaz ve α -L-arabinofuranosidaz aktiviteleri, sırasıyla substrat olarak pNG, pNX ve pNAF kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlendi. Analizler Karnchanatat (2007) ve arkadaşlarına göre uygulandı. 125 uL 10 mM substrat çözeltisi, 62.5 uL 100 mM sitrat tamponu (pH 4.2) ve 62.5 uL enzim çözeltisi içeren reaksiyon karışımı, 47 °C'de 10 dakika inkübe edildi. Reaksiyon, 500 uL önceden soğutulmuş 0.5 M Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilerek durduruldu. Öte yandan, esteraz aktivitesi, substrat olarak pNB kullanılarak küçük bir modifikasyonla Adıgüzel'e (2020) göre tespit edildi. Analiz için, 0.04 g Triton X-100 ve 100 uL enzim solüsyonu ile desteklenmiş 890 uL 100 mM sitrat tamponu (pH 4.2) içeren bir karışıma 10 uL 200 μ M pNPB (izopropanol içinde çözülmüş) ilave edildi. Deney, 47 °C'de 5 dakika boyunca gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda yukarıda bahsedilen enzimler için 410 nm'de absorbans artışı kaydedilmiştir. Daha sonra, salınan pNP konsantrasyonu, bir pNP standart eğrisi kullanılarak hesaplandı. Bir birim (U) enzim aktivitesi, tanımlanan koşullar altında dakikada 1 μ mol pNP salmak için gereken enzim olarak tanımlandı.

2.2.4.2 Endoglukanaz ve pektinaz enzim analizleri

Endoglukanaz ve pektinaz aktiviteleri, substrat olarak sırasıyla CMC ve CP ile dinitrosalisilik asit (DNS) yöntemiyle analiz edildi. 50 mM sitrat tamponu (pH 4.2) ile hazırlanan 150 µL substrat çözeltisi (%1) ve 50 µL enzim çözeltisi karışımı 47 °C'de 10 dakika inkübe edildi ve ardından 400 µL DNS reaktifi (4.5 g/L 3,5) -dinitrosalisilik asit, 90.9 g/L sodyum potasyum tartrat, 7.3 g/L sodyum hidroksit reaksiyonu durdurmak için ilave edildi. 99 °C'de 5 dakika inkübe edildikten sonra karışıma 1 ml distile su ilave edildi. 540 nm'de absorbans izlendi ve CMC ve PC'den indirgeyici şeker salımı, sırasıyla glikoz ve galakturonik asit standart eğrileri kullanılarak hesaplandı. Bir ünite (U) enzim aktivitesi, dakikada salınan 1 µmol glukoz veya galakturonik asit eşdeğeri olarak tanımlandı.

2.2.4.3 Lakkaz enzim analizi

Lakkaz analiz, substrat olarak guaiacol kullanılarak yapıldı. Reaksiyon, 0.1 mM CuSO₄ ve 2 mM guaiakol içeren 50 mM sitrat tamponuna (pH 4.2) 100 uL enzim solüsyonu eklenerek başlatıldı. Reaksiyon karışımı, 15 dakika boyunca 47°C'de tutuldu. 465 nm'de absorbanstaki değişim ölçülmüştür. Bir birim lakkaz aktivitesi, dakikada 1 µmol guaiakol'u oksitlemek için gereken enzim olarak ifade edildi.

2.2.4.4 Proteaz enzim analizi

Proteaz analizi, hafif modifikasyon ile Lam ve arkadaşlarına (2018) göre substrat olarak azo kazein kullanılarak gerçekleştirildi. 120 µL enzim çözeltisi ve 50 mM sitrat tamponu (pH 4.2) içinde hazırlanan 480 µL %1 azo kazein çözeltisi ile hazırlanan reaksiyon karışımı 47 °C'de 30 dakika inkübe edildi. Reaksiyon, 600 uL %10 trikloroasetik asit çözeltisi ilave edilerek sonlandırıldı. Karışım, 30 dakika buz üzerinde tutulduktan sonra santrifüjlendi (13 000 x g, 10 dakika). 800 uL süpernatant alındı ve 200 uL 1.8 M NaOH çözeltisi ile birleştirildi. Daha sonra 420 nm'de absorbans ölçüldü. Bir ünite enzim aktivitesi, tahlil koşulları altında 1 mL enzim çözeltisi ile dakikada 0.01 absorbans artışına neden olan enzim miktarı olarak değerlendirildi.

2.2.5 Krom (VI) analizi

Krom (VI) analizi difenilkarbazit kolorimetrik yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu metot kolorimetrik ölçüm yöntemi ile Cr+6 iyonunun analizini kapsamaktadır. Asit çözeltisi içinde difenilkarbazit reaksiyonu sonucu kırmızı-bordo renkli bir çözelti oluşturulur ve 540 nm’de absorbansı ölçülerek çözeltinin Cr (VI) miktarı belirlenmiştir.

2.2.6 İstatiksel metod

FGH ve FHRGO tarafından adsorpsiyonu en üst düzeye çıkarmak için optimum koşullar istatistiksel yazılım (Design Expert 7.0.0) kullanılarak Box-Behnken Design (BBD) optimizasyon modeli ile belirlendi. BBD kullanılarak hazırlanan FHG ve FHRGO ile ayrı ayrı 16 deney seti içeren deney deseni Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bağımsız değişkenler olarak, zaman (1-11 h), krom konsantrasyonu (10-50 mg/L) ve grafit/RGO (0.1-1 g/L) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.1. FHG ve FHRGO için Box Behnken Design deney deseni

Deney no	Factor 1 FHG ve FHRGO kons. (g/L)	Faktör 2 Zaman (saat)	Faktör 3 Krom Kons. (mg/L)
1	0.55	6	30
2	0.55	1	50
3	1	1	30
4	0.55	6	30
5	1	6	50
6	0.55	1	10
7	0.1	6	10
8	0.1	11	30
9	0.1	6	50
10	1	6	10
11	0.55	6	30
12	1	11	30
13	0.55	11	10
14	0.55	6	30
15	0.55	6	30
16	0.55	11	50
17	0.1	1	30

2.2.7 Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi

Bir adsorpsiyon işlemi için gerekli denge süresini ve ideal temas süresini belirlemek için kinetik çalışma yapılmalıdır. FHG ve FHRGO biyokompozitlerinde kromu ve optimum durumda sıvı ortamda adsorpsiyon hızını belirlemek için birinci mertebe (Hakizimana vd., 2017), ikinci mertebe (Kamaraj ve Vasudevan, 2015), sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe (Khan vd., 2019) modelleri uygulanmıştır.

Birinci mertebe kinetik denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\ln C_t = -K_1 t + \ln C_0 \quad (2.1)$$

Denklem aşağıdaki gibi basitleştirilmiştir:

$$C_t = C_0 e^{-K_1 t} \quad (2.2)$$

İkinci mertebe kinetik denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q/q_t = 1/q_e^2 k_2 + t/q_e \quad (2.3)$$

Yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik denklemi aşağıdaki gibidir:

$$d_q/d_t = k_1/q_e - q \quad (2.4)$$

$$1/q_t = 1/q_e^2 k_2 + 1/q_e \quad (2.5)$$

Bunların yanı sıra denge sınırlamasını ifade etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır (Gil vd. 2018).

Langmuir izoterm modeli lineerleştirilmiş denklemi aşağıdaki gibidir:

$$C_e/q_e = 1/q_m/K_L + C_e/q_m \quad (2.6)$$

Freundlich izoterm modeli lineerleştirilmiş denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.7)$$



BÖLÜM III

SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1 Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1 RAMAN analiz sonuçları

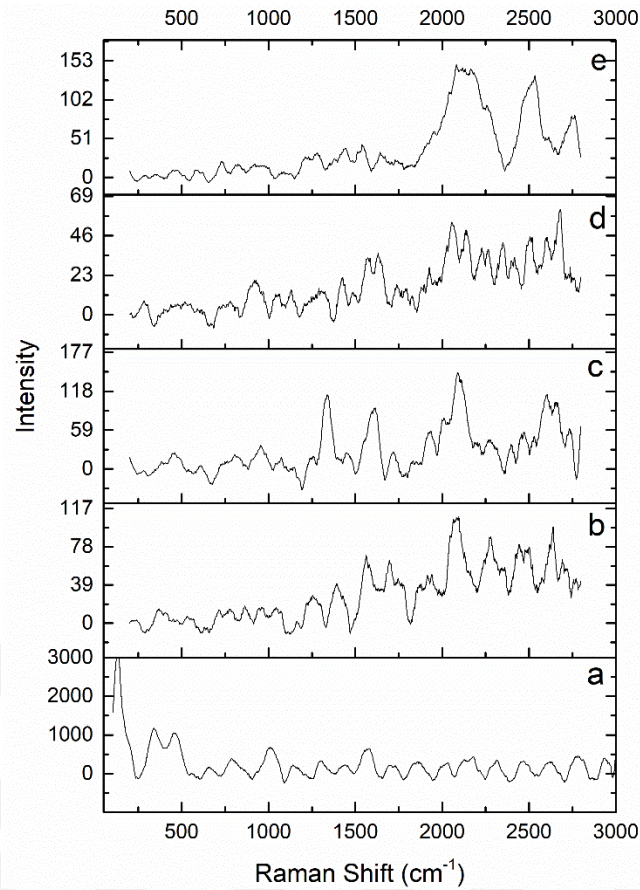
RAMAN spektroskopisinin temeli RAMAN saçılması olarak bilinmekte olup fotonların esnek olmayan saçılma prensibine dayanmaktadır. Tipik olarak moleküllerin titreşim durumlarını belirlemek için kullanılan spektroskopik bir yöntemdir. RAMAN spektroskopisi, moleküllerin tanımlanabileceği yapısal bir parmak izi sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında üretilen fungal hif biyokompozitler krom adsorpsiyonu öncesi ve sonrası hallerinin moleküler yapısının belirlenmesi için 785 nm’de lazer ışını kullanılarak Renishaw/Invia model/marka RAMAN mikroskopi altında analizleri gerçekleştirilmiştir. RAMAN mikroskopunda biyolojik içerikli örneklerin analizinde genellikle optimum lazer ışın dalga boyu 785 nm seçilmektedir. Genel olarak RAMAN spektroskopisinde, her spektrum hem RAMAN hem de floresan mekanizmalarından kaynaklanan elementleri içerir. Bununla birlikte, gerçek RAMAN spektral özellikleri uyarma dalga boyu ile uyum içinde değişirken, floresans mekanizmalarından kaynaklanan spektral özellikler bu kaymalardan bağımsızdır.

Son yıllarda biyolojik çalışmaların karakterizasyonunda yerinde ve zamanında analizler için RAMAN mikroskopi tercih edilmektedir. Farklı konsantrasyonlarda grafit ve RGO kullanılarak üretilen fungal hif kompozitler krom ağır metal giderimi sonrası Box-Behnken istatistiksel verilerine göre optimum malzeme 0.1 g/L grafit içeriğine sahip FHG ve 0.01 g/L RGO içeriğine sahip FHRGO belirlenmiştir. Belirlenen optimum kompozit yapılarında şekil 3.1 verilen RAMAN analizleri 500-3000 cm^{-1} skalasında taranarak yapılmıştır. Mikroorganizma çalışmalarında rapor edilen RAMAN spektrumları karmaşık bir yapı sunmaktadır. RAMAN spektrumları fungal suşlarının iç ve dış moleküler yapısı ile birlikte biyokimyasal özellikleri hakkında bilgi verebilmektedir. RAMAN spekturumunda tüm fungus türleri için protein, lipid, sakkarit, karbonhidrat ve

nükleik asitler aynı spesifik pikleri vermektedir. Şekil 3.1 (a) da görüldüğü gibi *Aspergillus niger* suşunun RAMAN spektral bölgesinde 1639 cm^{-1} C-N ve C-C tek bağ yapısını temsil etmektedir. 1609 cm^{-1} dalga boyunda N-H deformasyon grubu görülmektedir. Ayrıca 1576 cm^{-1} dalga boyunda amid I ve amid II varlığını ispat ederken 1547 cm^{-1} fungal yapıdaki protein varlığını göstermektedir. Ek olarak 567 cm^{-1} ve 461 cm^{-1} spektral bölgelerde görülen pikler karbonhidrat pikleridir.

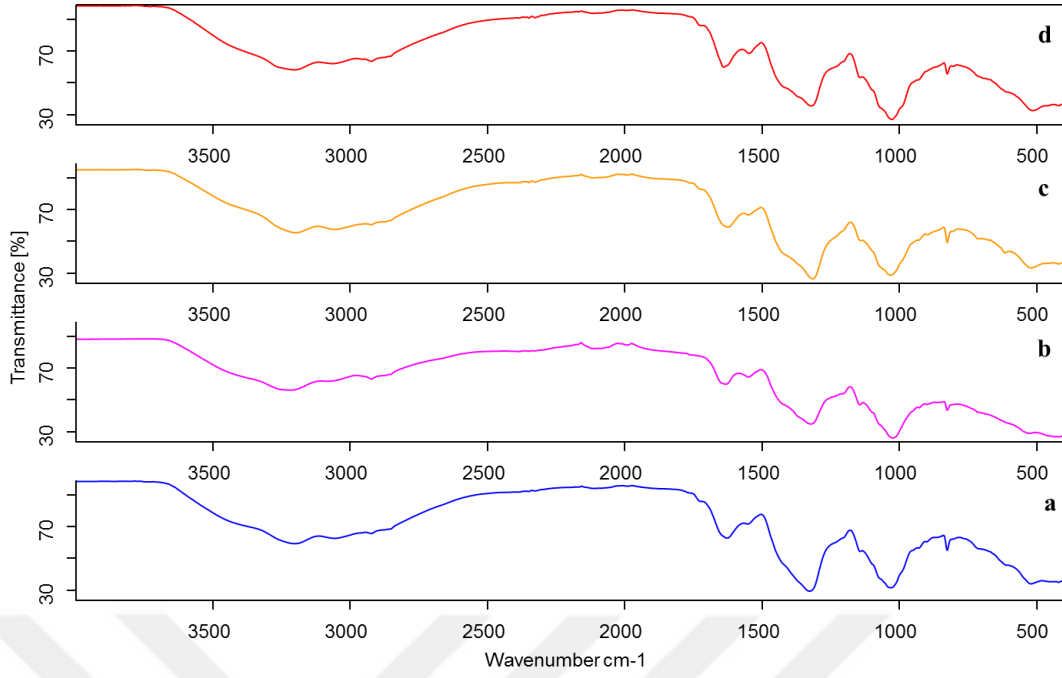
Tüm karbon yapıları malzemelerin RAMAN spektrogramları nihai yapısı ne olursa olsun hepsinin ortak bir özelliği yani belirgin pikleri vardır. $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde yoğun pikler görülmektedir. RAMAN spektrogramlarında D ve G tepe noktaları bulunmaktadır. Bu D ve G tepe noktalarının görünür pikleri sırasıyla 1360 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} pik noktalarıdır. Şekil 3.1. (b) ve (c) de D ve G pikleri belirgin şekilde görülmektedir. Bu durum fungal hif biyokompozit yapılarında kullanılan grafit ve RGO nun göstergesidir. Şekil 3.1. (b) FHG biyokompozitine ait RAMAN spektrogramıdır. Burada 1600 cm^{-1} görünen pik grafitte ait bir G tepe noktasıdır. Şekil 3.1 (c) de FHRGO biyokompozitine ait RAMAN spektrogramı görülmektedir. Bu biyokompozitte $1353,20\text{ cm}^{-1}$ D bandı tepe noktasını piki RGO'ya ait piktir. Ayrıca $1586,56\text{ cm}^{-1}$ spektrogram piki G bandında yer alan RGO'ya ait tepe noktasıdır. Buna ek olarak şekil 3.1 (c) de görüldüğü gibi $2706,20\text{ cm}^{-1}$ ve $2918,93\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde gelen pikler 2D bandını göstermektedir. Şekil 3.1 (b) ve Şekil 3.1 (c) de görünen FHG ve FHRGO yapısında *Aspergillus niger*'e ait pikler şekil 3.1 (a) ile kıyaslandığında karbonhidrat, lipid ve protein yapılarının bozulduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1 FHG ve FHRGO RAMAN analizi sonuçları FH (a), FHG (b), FHRGO (c), krom adsorpsiyonu sonrası FHG (d) ve krom adsorpsiyonu sonrası FHRGO (e)

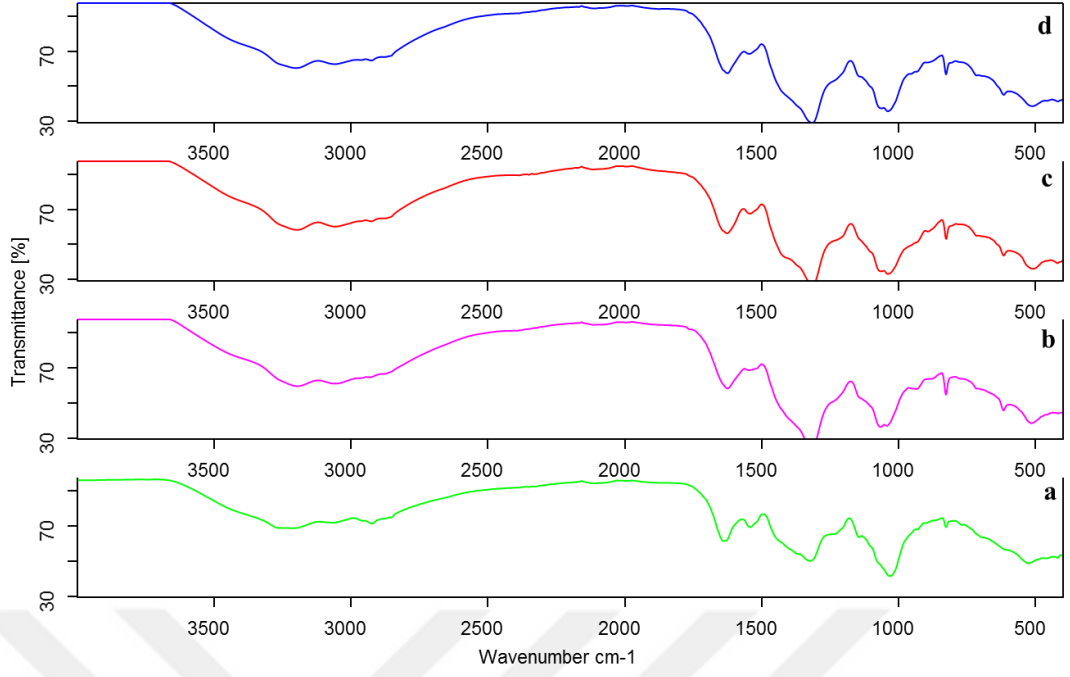
3.1.2 FT-IR analizi sonuçları

Şekil 3.2, bozulmamış *A. niger* ve krom yüklü biyokütlenin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Biyokütlenin karmaşık yapısı, kontrol numunesindeki bir dizi absorpsiyon tepe noktası ile incelenmiştir. 3.359 cm⁻¹ civarındaki bant –OH gruplarının varlığını gösterirken, 1.740 cm⁻¹ bandında uzanan C=O grupları –COOH varlığını göstermiştir. 2,928 cm⁻¹'deki bant, mantar membran fosfolipidlerinde bulunan yağ asitlerine atfedilen –CH₃ ve >CH₂ fonksiyonel grupları dahil –CH gerilmesini temsil etmektedir. 1.647 ve 1.546 cm⁻¹'deki orta derecede güçlü absorpsiyon bantları sırasıyla amid I ve amid II olarak gözlenirken, 1.035 cm⁻¹'deki bant polisakkaritlerin P–O alkil (fosfor bileşikleri) varlığı görülmüştür (Yee ve ark. 2004). –CN gerilmesi 1.350–1.000 cm⁻¹ dalga boyu civarında da görülebildiğinden, 1.074 ve 1.313 cm⁻¹'deki zayıf tepe noktaları, protein fraksiyonlarının –CN germe titreşimi olarak tanımlanmıştır (Bai ve Abraham 2002).



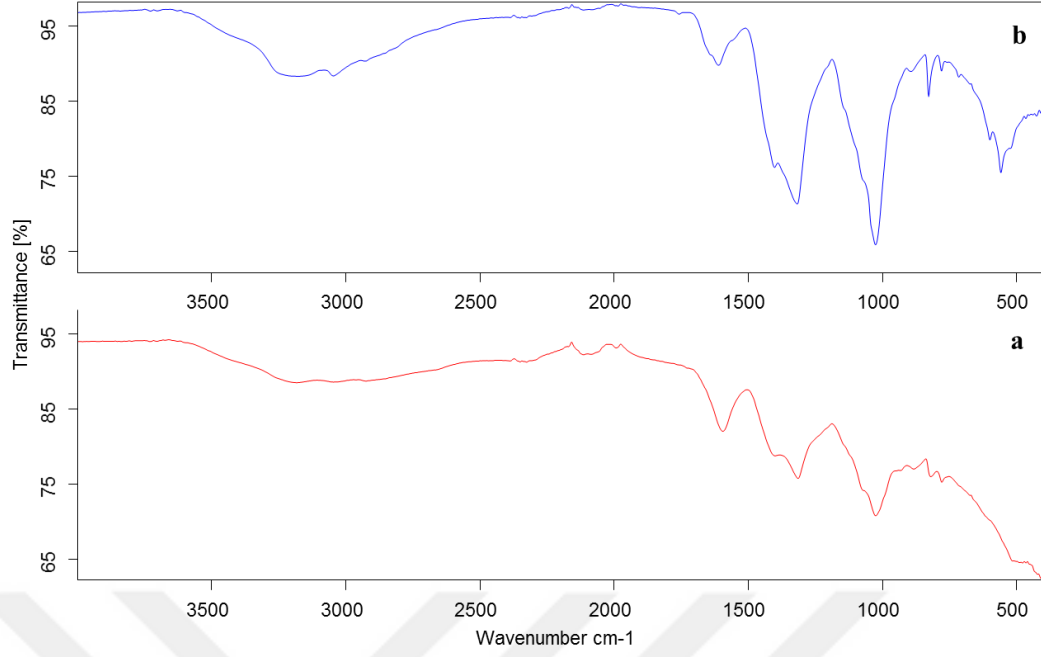
Şekil 3.2. FHG FT-IR Analiz Sonuçları FH (a), 0.5 g/L FHG (b), 1 g/L FHG (c) ve 0.1 g/L FHG (d)

Şekil 3.3, krom adsorpsiyonundan sonra biyokütle spektrumundaki dalgalanmayı göstermektedir. Bandın genişliği ve yoğunluğundaki 3.359 cm⁻¹ civarındaki azalma ve bandın 1.740 cm⁻¹'deki zayıflığı kontrol spektrumuna göre toplu olarak hidroksil ve karboksil gruplarının adsorpsiyona katkıda bulunduğunu göstermiştir. –CH gruplarının 2.928 cm⁻¹ bandında azalması fosfolipidin azalmasına karşılık gelmektedir. Spektral analiz, Cr adsorpsiyonundan sonra –NH (2.360 cm⁻¹) ve –CN (1.074 ve 1.313 cm⁻¹) absorpsiyon yoğunluğunda birkaç dikkate değer azalma olduğunu göstermiştir; bu, –NH ve –CN protein grubunun Cr(VI) bağlanması anlamına gelmektedir. Benzer şekilde, 1.035 cm⁻¹ bandında bariz bir zayıflık meydana geldi ve bu da polisakkaritten oluşan –PO₄⁻³ ün Cr(VI) bağlanmasına katıldığını düşündürmektedir. Fungal hücre zarının ana bileşimleri olarak fosfolipid, protein ve polisakkarit Cr(VI) biyosorpsiyonunda önemli roller oynamıştır.



Şekil 3.3. FHRGO FT-IR Analiz Sonuçları FH (a), 0.5 g/L FHRGO (b) 1 g/L FHRGO (c) ve 0.1 g/L FHRGO (d)

Orta derecede küçülen 1,647 ve 1,546 cm⁻¹'deki pikin yoğunluğu, amid I ve amid II'nin bir şekilde Cr (VI) bağlanmasına dahil olduğunu göstermiştir. Farklı deneysel koşullarda çeşitli fonksiyonel gruplar ifade edilmiş olsa da, sonuçlarımız temel olarak karboksilat, amin, fosfat, hidroksil, sülfhidril ve diğer fonksiyonel gruplar dahil olmak üzere birçok potansiyel “ligand”ın metal alım bölgeleri olduğu bildirilen makalelerle uyumlu olduğu görülmüştür. Bozulmamış ve Cr(VI) ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütlenin FT-IR spektrumunda bu fonksiyonel grupların tanımlanması, *A. niger* biyokütlesi tarafından kromun biyosorpsiyonuna katkılarının göstergesidir. Tamamlayıcı bir analiz olarak, Cr(VI) ile mantar takviyesinin RAMAN spektroskopisi testi yapılmıştır.



Şekil 3.4. FHG ve FHRGO krom adsorpsiyonu sonrası FT-IR analiz sonuçları FHG (a) ve FHRGO (b)

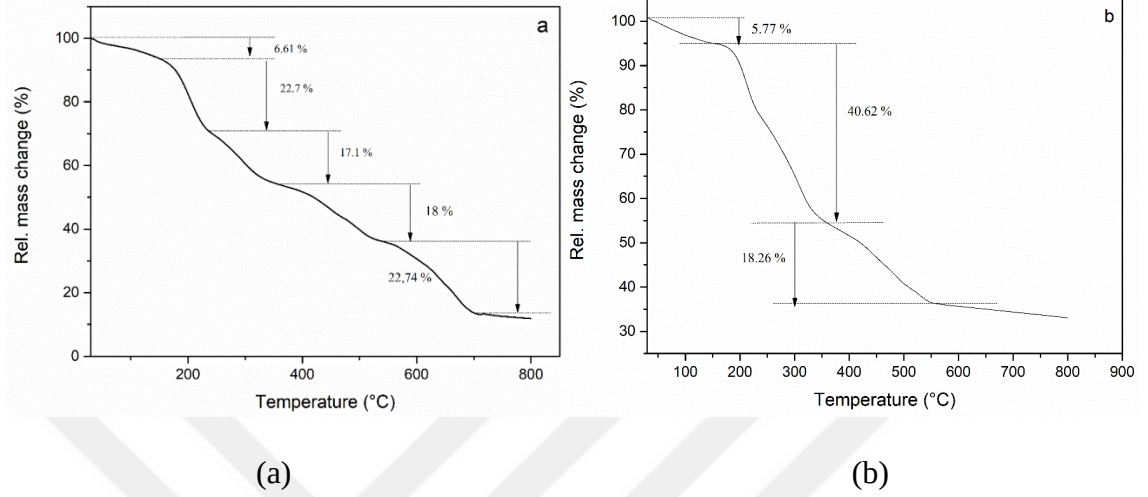
3.1.3 TGA analizi sonuçları

Termogravimetrik analizler malzemelerin zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı gösterdiği kütle kaybı eğrisini göstermektedir. FHG ve FHRGO krom adsorpsiyonu sonrası bitokompozitler 10 dakikalık bir ısıtma hızında 800 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak şekil 3.5 (a) ve şekil 3.5 (b) verilen eğriler elde edilmiştir.

FHG biyokompozitine ait TGA analizi sonucu şekil 3.5 (a) da verilmektedir. Sıcaklık başlangıçtan 400 °C ye ulaşıncaya kadar %22.7'lik kütle kaybı, ardından 400-600 °C arasında toplam da % 35'lik bir kütle kaybı gözlemlenmektedir. 600-800 °C derece de kütle kaybının sabitlendiği noktaya kadar % 22.74'lük bir kayıp daha eğride izlenmektedir. FHG de ağırlık kaybı 3 aşamada incelenmiştir. Zamana bağlı sıcaklığa karşı gösterdiği kütle kaybı direnci FHRGO' ya göre daha yüksektir. Fakat FHG, FHRGO'ya göre daha yüksek bir kütle kaybına uğramıştır.

FHRGO Biyokompozitinde TGA eğrisi Şekil 3.5 (b) de görülmektedir. Sıcaklık 300 °C'ye ulaştığı ana kadar sadece %5'lik bir kütle kaybı gerçekleşip ardından, 400 °C ye ulaştığında %40'lik ani bir kütle kaybı görülmektedir. 400-600 °C arasında %18'lik bir

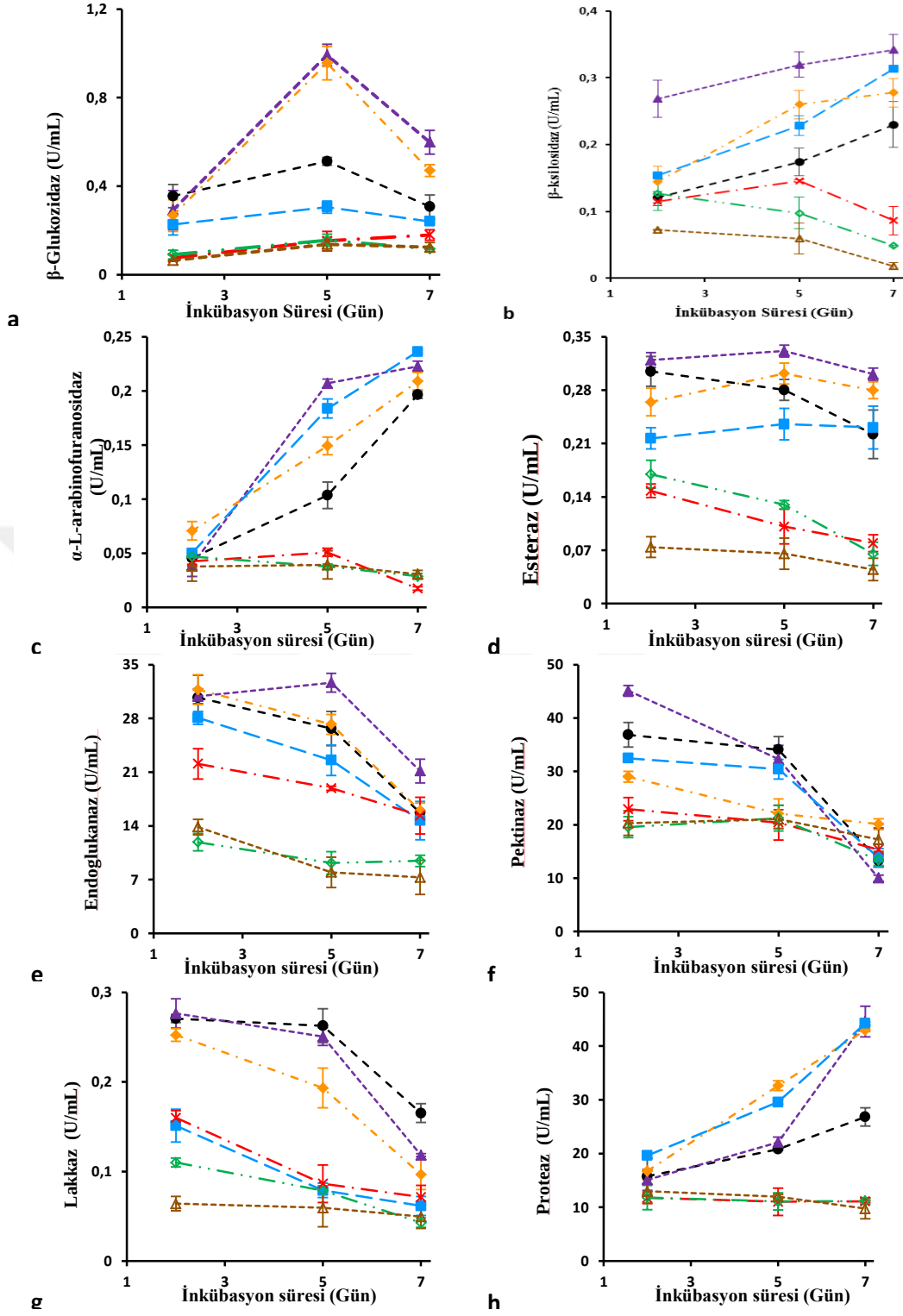
kayıp gözlendikten sonra kütle kaybı 800 °C'ye kadar neredeyse sabitlenmiştir. Toplam %62'lik bir kütle kaybı hesaplanmıştır. Bu durum ağır metal tutumunun FHRGO biyokompozinde fazla olduğunun göstergesidir.



Şekil 3.5. Krom adsorpsiyonu sonrası FHG (a) ve FHRGO (b) kompoziti TGA analizi

3.2 Enzim Analizi Sonuçları

Aspergillus niger'in grafit (G) ve indirgenmiş grafit oksit (RGO) ile inkübasyonu sırasında hücre dışı enzimlerin aktiviteleri araştırılmıştır. Şekil 3.6'da G ve RGO'nun 8 farklı enzim sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 3.6. β-Glukoizidaz (a), β-ksilozidaz (b) α-L-arabinofuranosidaz (c), esteraz (d), endoglukanaz (e), pektinaz (f), lakkaz (g) ve proteaz (h) aktiviteleri 0,01 g/L G (mor üçgen), 0,05 g/L G (sarı eşkenar dörtgen), 0,1 g/L G (mavi kare), 0,01 g/L RGO (kırmızı çarpı) varlığında 7 gün boyunca *A. niger* inkübasyonu sırasında, 0,05 g/L RGO (yeşil boş eşkenar dörtgen) ve 0,1 g/L G (kahverengi boş üçgen). Kontrol olarak G'siz ve RGO'suz *A. niger* (siyah daire).

Sonuçlar, 5 günlük inkübasyondan sonra β -glukozidaz salgılanmasının 0.01 ve 0.05 g/L konsantrasyonlarda G ile uyarıldığını gösterdi (Şekil 3.6 a). G konsantrasyonu 0,1 g/L'ye ulaştığında salgıda olumsuz bir etki gözlemlendi. Ayrıca, test edilen tüm konsantrasyonlarda RGO varlığında β -glukozidaz aktivitesinin azaldığı tespit edildi. β -ksilosidaz aktivitesi, kontrole kıyasla 5 ve 7 gün süreyle G ile inkübasyon sırasında arttı (Şekil 3.6b). 0.01 ve 0.05 konsantrasyonlarında RGO, inkübasyonun 2. gününde β -ksilosidaz aktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, daha uzun inkübasyon süresi ile β -ksilosidaz aktivitesinin azaldığı gözlemlendi. α -L-arabinofuranosidase ile ilgili benzer bir eğilim gözlemlendi (Şekil 3.6c). *A. niger*, G ile 0,01 ve 0,05 g/L konsantrasyonlarında 5 gün süreyle inkübe edildikten sonra esteraz aktivitesinde önemli bir artış gözlemlendi (Şekil 3.6d). Inkübasyonun 2. gününde 0.05 g/L G ile esteraz aktivitesinde ilerleyici bir azalma olduğu gözlemlenmektedir. Inkübasyon süresinin uzaması ile kontrole göre enzim aktivitesinde artış meydana geldi. RGO'nun varlığı, esteraz aktivitesinde önemli bir azalma ile sonuçlanmıştır. Şekil 1e'de gösterildiği gibi, endoglukanaz aktivitesi, 5 günlük inkübasyondan sonra sadece 0.01 g/L G ile önemli ölçüde arttı. 0,05 g/L G ile inkübasyon sırasında aktivitede önemli bir artış yoktur. Daha yüksek RGO konsantrasyonu ($\geq 0,05$ g/L) aktiviteyi önemli ölçüde azalttı. En yüksek pektinaz aktivitesi, *A. niger* 2 gün boyunca 0.01 g/L G ile inkübe edildiğinde tespit edilmiştir. (Şekil 3.6f). Inkübasyon süresi uzadıkça aktivitenin kontrole göre daha az olduğu gözlemlendi. Pektinaz aktivitesi RGO ile ilk 5 günde önemli ölçüde azalmasına rağmen inkübasyon sonunda kontrole göre daha yüksekti. Şekil 3.6g'den ne G ne de RGO'nun lakkaz aktivitesini desteklemediği belirlenmiştir. Hem G hem de RGO'nun tüm konsantrasyonları için inkübasyonun sonunda lakkaz aktivitesinde kayda değer bir azalma kaydedildi. Şekil 3.6h'de gösterildiği gibi, inkübasyon sonunda proteaz aktivitesinin kontrole karşı G ile artırıldığı tespit edildi. Ek olarak, RGO ile inkübe edilenler dışında proteaz aktivitesinde bir artış gözlemlendi.

3.3 RSM İle Box-Behnken İstatistiksel Analizi

Bu çalışmada, krom(VI) iyonlarının FHG ve FHRGO üzerine adsorpsiyonu Box-Behnken istatistiksel yöntemi ile optimize edilmiştir. Üç bağımsız değişkenin optimizasyon üzerindeki etkileri araştırılmış ve sonuçlar sırasıyla kontur (şekil 3.7) ve tahmin edilen (şekil 3.8) grafiklerde gösterilmiştir. Hem FHG hem de FHRGO için Box-Behnken deneysel tasarım yazılımı tarafından tasarlanan 16 adsorpsiyon deneyi

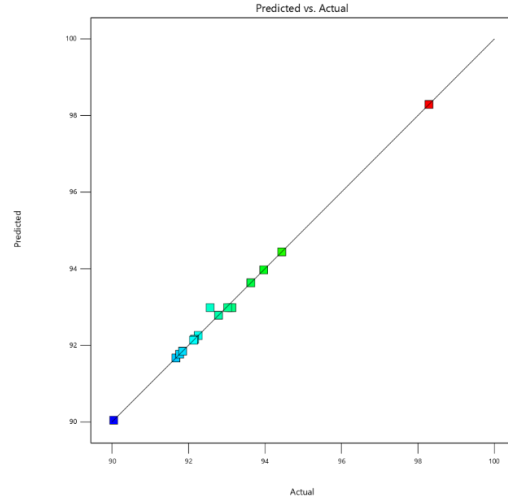
yapıldı. Adsorpsiyon verimlerinde optimum sonucu tahmin etmek için Box- yardımıyla ikinci dereceden denklem elde edilmiştir.

Sonuç olarak, FHG ve FGRGO adsorbanları ile Cr(VI) giderimi için optimum faktörler ve yanıtlar bulunmuştur. Kompozit oluşturulmadan saf *A. niger* ile (FH) ile %45 krom giderimi olurken, FHG adsorbanı ile % 98 krom, FHRGO adsorban ile % 99 krom giderildi.

FHG ve FHRGO adsorbanlarının krom giderimindeki uygunluğunu test etmek için en uygun parametreler krom konsantrasyonu, zaman ve karbonlu malzemelerin konsantrasyonu olarak seçilmiştir. Bu parametrelerin etkisi ve doğruluğu varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır.

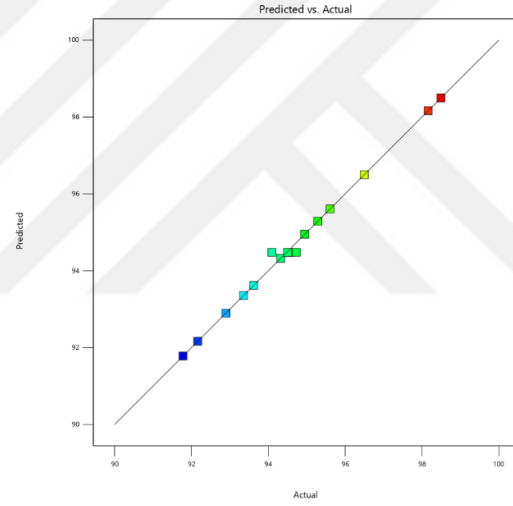
ANOVA adı verilen varyans analizi, istatistiksel bir yöntemdir. Bir veri setindeki toplam varyasyon ile istatistiksel modelin değişkenleri üzerindeki hipotezlerin doğruluğunu belirlemek için varyasyon kaynaklarında bulunan unsurları parçalara ayıran bir varyans analizidir. Yanıt yüzeyi kuadratik modeli için ANOVA çizelge 3.1'de verilmiştir. Bağımsız değişkenlerin birbirleriyle etkileşimi p değeri ile yorumlanmıştır. Tabloda görüldüğü gibi FHG ve FHRGO F değeri değerleri sırasıyla 67.39 ve 78.58 şeklindedir. Bu değer model için önemlidir. P value Değerler Prob > F olup, 0.0005 ve 0.0004'den küçük olduğu için sonuçlar modelin anlamlı terimleri olduğunu göstermektedir. 0.1000'den büyük değerler, modelin önemli terimlerinin olmadığını göstermektedir. Ayrıca her iki adsorban malzeme için de A, B, C, AB, AC, BC, A2, B2 ve C2 anlamlı model terimlerini temsil etmektedir. Model terim değerlerinin 0.1'den büyük olması model terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir. FHG ve FHRGO adsorbanları için model belirleme katsayısı (R²) sırasıyla 0.9951 ve 0.9988 olarak elde edildi. Ayrıca bu R² değerleri oldukça yüksektir. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de görüldüğü gibi gerçek ve tahmin edilen değerler arasında iyi bir korelasyon olduğu görülmektedir. Ek olarak, şekil 3.7 ve şekil 3.8'deki veri noktaları, tahmini ve gerçek değerlerin doğruluğunu gösteren düz çizgilerdir. Sonuç olarak, model terimleri ve katsayıları incelendiğinde her iki adsorban malzemeye ait değerler istatistiksel model için yüksek anlamlılık ve uygunluk göstermektedir.

Cr(VI) Removal via
Color points by value of
Cr(VI) Removal via
90.0442 90.2879



Şekil 3.7. FHG için öngörülen yanıtı karşı gerçek yanıt korelasyonu

Cr(VI) Removal via
Color points by value of
Cr(VI) Removal via
91.7810 90.4839



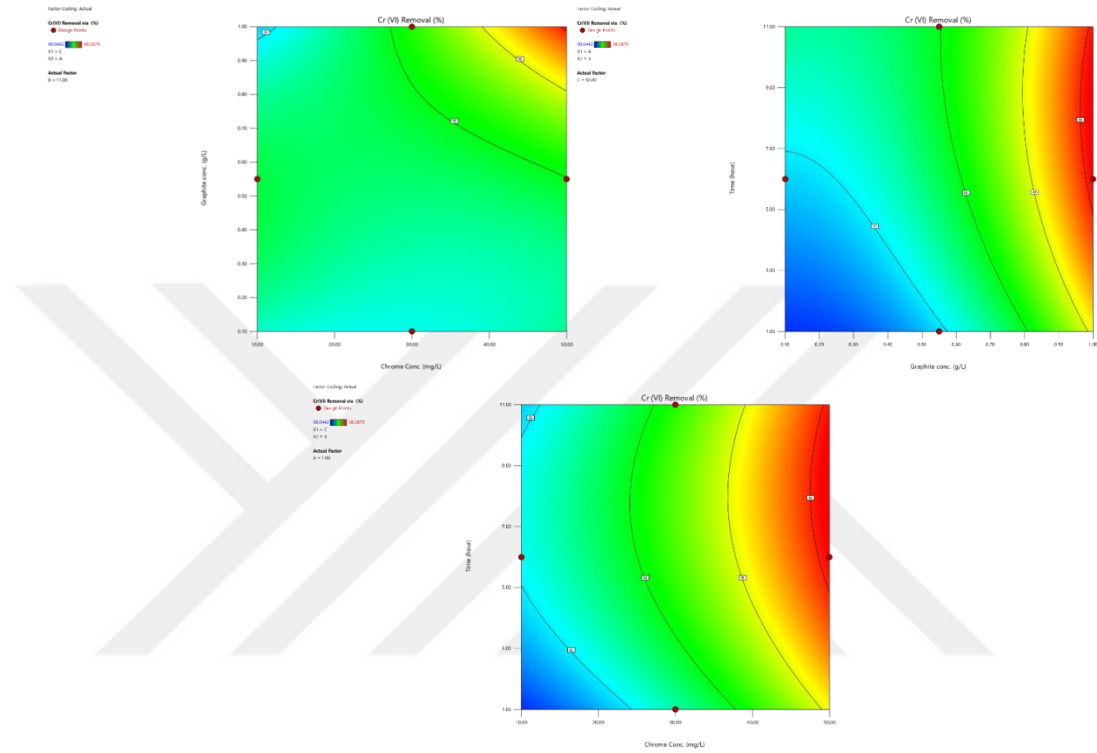
Şekil 3.8. FHRGO için öngörülen yanıtı karşı gerçek yanıt korelasyonu

Çizelge 3.1. Box-Behnken yanıt yüzeyindeki ikinci dereceden model için tablo X. ANOVA

FHG						FGRGO					
Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	P-value	Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	P-value
Model	46.71	12	3.89	67.39	0.0005	Model	0.9988	12	4.37	78.58	0.0004
A	12.28	1	12.28	212.55	0.0001	A	0.37	1	0.37	6.73	0.0604
B	3.28	1	3.28	56.83	0.0017	B	20.71	1	20.71	372.86	< 0.0001
C	6.157E-004	1	6.157E-004	0.011	0.9227	C	4.67	1	4.67	84.03	0.0008
AB	0.078	1	0.078	1.35	0.3104	AB	0.24	1	0.24	4.33	0.1059
AC	9.08	1	9.08	157.21	0.0002	AC	3.77	1	3.77	67.86	0.0012
BC	0.097	1	0.097	1.68	0.2646	BC	1.09	1	1.09	19.69	0.0114
A²	7.770E-004	1	7.770E-004	0.013	0.9133	A²	0.35	1	0.35	6.31	0.0659
B²	1.47	1	1.47	25.49	0.0072	B²	1.96	1	1.96	35.20	0.0040
C²	1.05	1	1.05	18.21	0.0130	C²	2.82	1	2.82	50.68	0.0021
A²B	7.342E-003	1	7.342E-003	0.13	0.7395	A²B	1.81	1	1.81	32.55	0.0047
A²C	4.77	1	4.77	82.57	0.0008	A²C	0.097	1	0.097	1.74	0.2573
AB²	0.54	1	0.54	9.40	0.0374	AB²	2.63	1	2.63	47.39	0.0023
Lack of Fit	Significant					Lack of Fit	Significant				
Pure Error	0.23	4	0.058			Pure Error	0.22	4	0.056		
Cor Total	46.94	16				Cor Total	52.61	16			

3.3.1 Optimizasyon sonuçlarının 3D ve kontur grafikleri

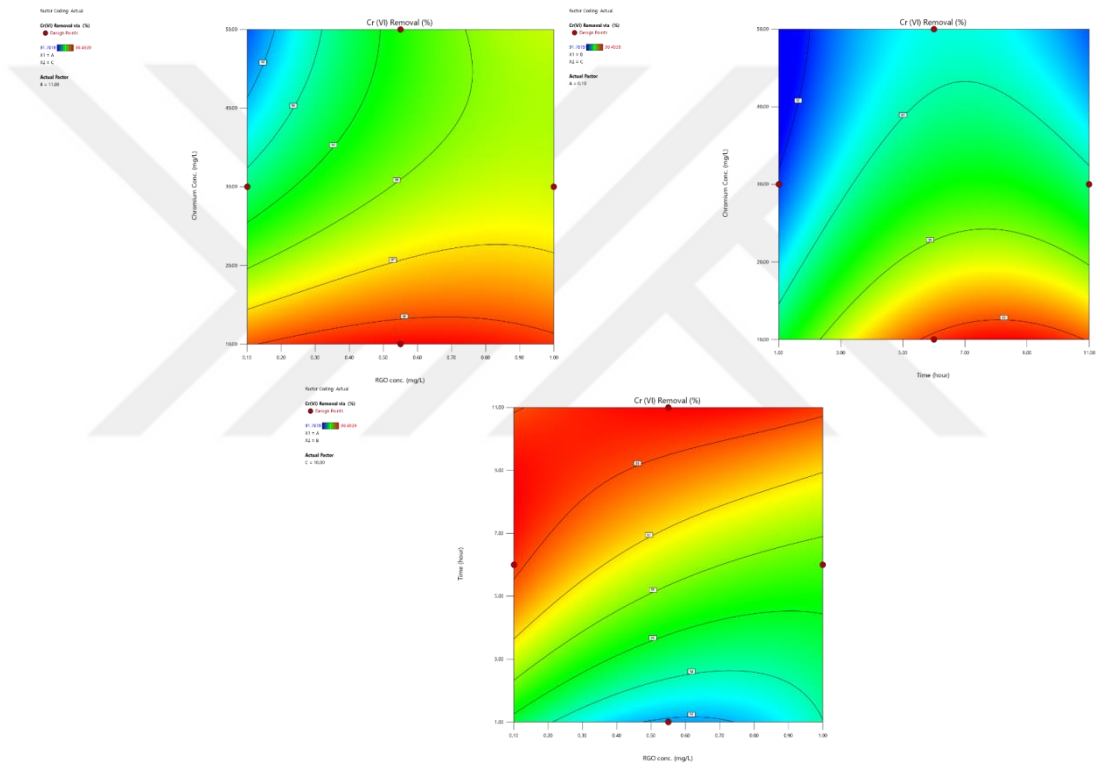
Faktörler arasındaki etkileşim etkilerini bulmak için kontur yanıt yüzey çizimleri kullanıldı. Kullanılan istatistiksel model, FHG ve FHRGO için 3 bağımsız değişken içermektedir.



Şekil 3.9. Grafit, krom konsantrasyonu ve zamanın krom giderimi üzerindeki etkisi

Biyokompozit oluşumda kullanılan Grafit konsantrasyonu ile reaksiyon ortamındaki krom konsantrasyonu arasındaki ilişki incelendiğinde krom konsantrasyonundaki artışın grafit konsantrasyonu üzerine önemli bir etkiye sahip değilken kompozit oluşumundaki grafit konsantrasyonunun orta değerinde (0,5 g/L) daha etkili olduğu Şekil 3.9’da görülmektedir. Bu durum yapılan optimizasyon çalışmasının uygun aralıklarda faktör değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 3.9’dan anlaşıldığı gibi 1 g/L grafit konsantrasyonunda 50 mg/L krom konsantrasyonunda en yüksek krom giderimi elde edilmiştir. Bu durum grafit ile oluşturulan fungal hücrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olumlu bir etkiye sahip olduğu göstermektedir. Şekil 3.9 B’de görüldüğü gibi grafit ile oluşturulan biyokompozit yapıda krom konsantrasyonunun artışı ağır metal adsorpsiyonuna olumlu bir etkiye sahiptir. Krom konsantrasyonu arttıkça zamana bağlı

olarak adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermektedir. Zaman kendi içinde değerlendirdiğinde etkili bir faktör olarak görülmesi de grafit konsantrasyonu ile yakından ilgili olduğu açıkça görülmektedir. Krom adsorpsiyonu üzerine zamanın ve biyokompozit yapısında grafit konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde kompozit yapısındaki grafit konsantrasyonunun artışı ağır metal adsorpsiyonunu arttırmakta ve maksimum adsorpsiyon verimi olarak belirlenen 1 g/L grafit 7. saat ve 50 mg/L krom değerinde % 98 krom giderimini sağlamaktadır. Krom konsantrasyonunun reaksiyon ortamındaki artışı adsorpsiyon kapasitesini arttırırken zaman da etkili bir faktör olduğu belirlenmiş ve 7 saat olan orta değerinde maksimum giderim saptanmıştır.



Şekil 3.10. RGO, krom konsantrasyonu ve zamanın krom giderimi üzerindeki etkisi

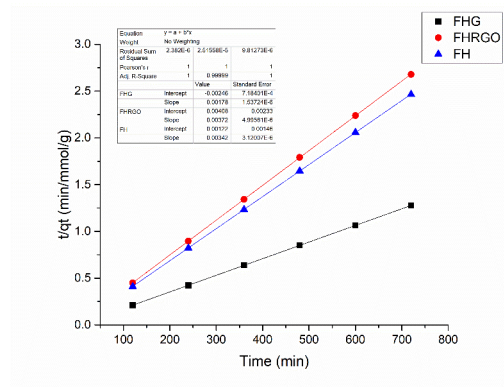
RGO ile oluşturulan biyokompozit yapının mikrobiyal adsorpsiyon kapasitesine göre oldukça yüksektir. Biyokompozit yapısında bulunan RGO derişim aralığı maksimum krom giderimi sağlanırken krom konsantrasyonu arttıkça giderim verimi düşmekte ama bu düşüşte RGO konsantrasyonunun bir etkisi söz konusu değildir. Şekil 3.10B’de görüldüğü gibi krom konsantrasyonunun azalması giderim verimin olumlu yönde etkilemiştir. Ancak yüksek krom konsantrasyonunda da % 99 krom giderimi söz konusudur. RGO ile oluşturulan biyokompozitlerde ağır metal adsorpsiyonunda zaman

etkili bir parametre olup maksimum giderim orta zaman değerinde (7 saat) belirlenmiştir. Şekil 3.10C'de RGO konstrasyonun zamana bağlı krom giderimi üzerine etkisi incelendiğinde zamanın etkili bir faktör olduğu ve zaman arttıkça ve RGO konsantrasyonu düştükçe krom giderimi maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda etkili bir adsorpsiyon kapasite artışının gözlenmesi bu çalışma için önemlidir.

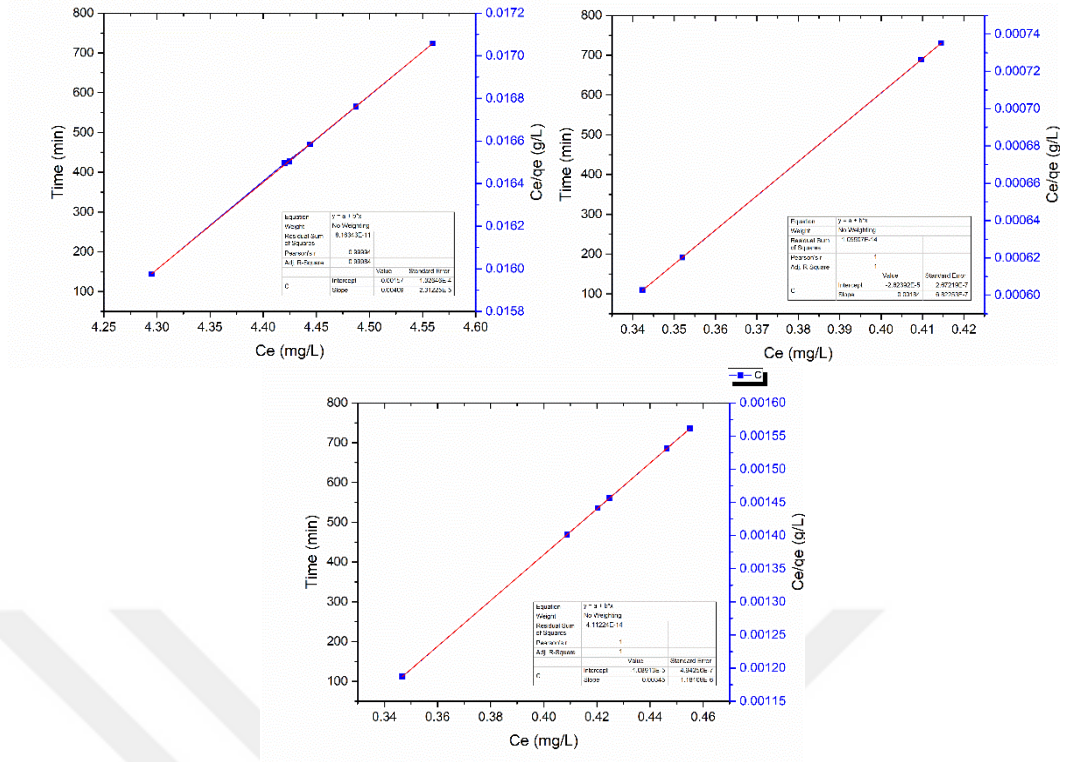
3.4 Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyona etki eden adımları anlamak açısından, adsorpsiyon kinetiği çalışması adsorpsiyon işleminin hızı hakkında daha fazla bilgi vermektedir. Bu nedenle, kinetik çalışması, optimum çalışma sonuçları ile ilgili denklemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birinci, ikinci, yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modeller arasında, optimum çalışma koşulları için regresyon katsayısı karşılaştırılarak en iyisi belirlendi. FHRGO 50 mg/L konsantrasyonu optimum olarak belirlenirken FHG ve FH için bu değer 10 mg/L olduğuna dikkat edilmelidir.

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi, t/q_t 'nin zamana (min) karşı grafiği, sözde saniye mertebesi için bir düz çizgi grafiği ortaya çıkmıştır. Şekil 3.11'te görülen üç lineer grafiğin tümü, 0,99999'dan büyük korelasyon katsayısı değerlerine sahip farklı adsorban ajanlarla krom konsantrasyonunun uzaklaştırıldığını göstermektedir. (Hyder vd., 2015).



Şekil 3.11. FHRGO, FHG ve FH biyokompozitleri tarafından Cr (IV) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece grafiği



Şekil 3.12. Cr (IV) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir İzoterm grafiği FHRGO ile (a), FHG ile (b) ve FH ile (c)

Şekil 3.12, genellikle kabul edilen 0.80'den daha yüksek, 0,9999 ve 1 korelasyon katsayısına sahip bir Langmuir grafiğini göstermektedir; bu, adsorpsiyon işlemi için elde edilen verilerin, aktif bölgelerin homojen dağılımını ve tek katmanlı adsorpsiyon gösteren Langmuir izoterm modeliyle iyi uyum sağladığını göstermektedir.

FH, FHG ve FHRGO partiküllerinin krom iyonu çıkarma kapasitesi, Çizelge 3.2'de gösterildiği gibi daha önce rapor edilmiş literatür verileriyle karşılaştırıldı. Adsorbanlarımızın, bildirilen birçok adsorbandan daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi değeri gösterdiği görülebilir.

Çizelge 3.2. Fungal biyokompozitin farklı adsorbantlar ile karşılaştırılması

Adsorbant	Metal iyonları	q_m (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Kinetik model	Refererans
Amidoximated-poly(methacrylic acid-acrylonitrile) microgels	Cr(II)	166.5	Langmuir	-	(Liu vd., 2014)
β -Cyclo dextrin based microgels	Cd(II)	98.88	Freundlich	-	(Huang vd., 2013)
Attapulgate-poly(acrylic acid-acrylamide) microgels	Pb(II)	158.73	Freundlich	Yalancı 2. mertebeden	(Ajmal vd., 2015)
Commercial activated carbon	Pb(II)	20.3	Langmuir	Yalancı 1. mertebeden	(Asuquo vd., 2017)
Commercial activated carbon	Cd(II)	27.3	Langmuir	Yalancı 2. mertebeden	(Asuquo vd., 2017)
ZnO & TiO ₂ @ZnO monoliths	Pb(II) & Cd(II)	790 & 978	- Freundlich	Yalancı 2. mertebeden	(Sharma vd., 2019)
RGO	Cr (VI)	17.141	Langmuir	Yalancı 1. mertebeden	(de la Luz-Asunción vd., 2019)
Activated olive bagasse	Cr (VI)	88.59	Langmuir	Yalancı 2. mertebeden	(Demiral vd., 2008)
FH	Cr (VI)	58.59	Langmuir	Yalancı 2. mertebeden	Bu çalışma
FHG	Cr (VI)	568.10	Langmuir	Yalancı 2. mertebeden	Bu çalışma
FHRGO	Cr (VI)	268.85	Langmuir	Yalancı 2. mertebeden	Bu çalışma

Bilindiği gibi, Freundlich izotermi, adsorbe edilen metal iyonları ile adsorbe eden heterojen bir yüzey üzerinde gerçekleşen belirli bir sistemi ifade eder (El Nemr vd., 2008). Ancak Langmuir modeli, adsorpsiyonun tek katmanlı olduğunu öne sürer (Albadarin et al, 2012). Diğer bir deyişle adsorban yüzeyinin aynı enerjiye sahip bölgelerden oluştuğu kabul edilmektedir. Langmuir'in Freundlich'in sonuçlarından daha iyi sonuçları, altı değerlikli krom moleküllerinin adsorplanmasının adsorpsiyon mekanizmasının, adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağların oluşumunu içerdiğini ima eder (Geng ve diğerleri, 2018).

Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi farklı adsorbanlar ile Cr gideriminin çalışıldığı çalışmalarda q_m değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarının sistematik bir incelemesi yapıldığında krom giderimi için q_m değerlerinin 3,6 ile 177 mg/g arasında değiştiği görülmektedir (Baral et. al., 2006; Zhang vd., 2010; Anandkumar et.al, 2011).

3.5 FHG ve FHRGO Biyokompozit Malzemeleri İçin Sonuç ve Öneriler

Bu tez çalışmasında FHG ve FHRGO biyo kompozit malzemeleri farklı konsantrasyonlarda üretildi. *Aspergillus niger* biyokimyasal yapısını bozmadan en verimli kompozit yapının oluşturulması için sentez sırasında enzim analizleri gerçekleştirildi. En verimli kompozit yapılar 0.1 g/L grafit konsantrasyonuna sahip FHG ve 0.01 g/L RGO konsantrasyonuna sahip FHRGO enzim sonuçlarına göre belirlenmiştir. Literatürden farklı olarak üretilen bu fungal kompozit yapılarının tanımlanması için FT-IR, RAMAN ve TGA analizleri gerçekleştirilerek yapıdaki bağ yapıları ve değişimlerinin varlığı gösterildi. RAMAN verilerine göre *Aspergillus niger* suşunun biyokimyasal yapısındaki değişik enzim analizleri ile desteklendi. Ayrıca RAMAN sonuçlarına Cr(VI)'nın Cr(III) 'e indirgenerek kompozit yapıya tutunması belirlendi. TGA verilerine bakıldığında kütle kaybı FHRGO'ya göre FHG'de daha yüksek gözlemlendi. Malzemenin termal kararlılığındaki gelişmeler izlendi. FHG ve FHRGO adsorpsiyon kapasiteleri lagmuir izoterminin sözde 2. Dereceye uygun olduğu belirlendi ve adsorpsiyon kapasiteleri FH, FHG ve FHRGO için sırasıyla 58.59 mg/g, 568.10 mg/g ve 268.85 mg/g'dır. Bu çalışma fungal biyo kompozitlerin ağır metal gideriminde yüksek verimli olduğunu ve kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

Abhijith, R., Ashok, A. and Rejeesh, C.R., "Sustainable packaging applications from mycelium to substitute polystyrene: a review". **Mater. Today Proc.** 5, 2139–2145, 2008.

Ajmal, M., Siddiq, M., Aktas, N. and Sahiner, N., "Magnetic Co-Fe bimetallic nanoparticle containing modifiable microgels for the removal of heavy metal ions, organic dyes and herbicides from aqueous media". **RSC Adv.** 5, 43873–43884, 2015.

Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N.M., "Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent". **Chem. Eng. J.** 179, 193–202, 2012.

Ali, I., Basheer, A.A., Mbianda, X.Y., Burakov, A., Galunin, E., Burakova, I., Mkrtchyan, E., Tkachev, A. and Grachev, V., "Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater". **Environ. Int.** 127, 160–180, 2019.

Ali, I., Alothman, Z.A. and Alwarthan, A., "Uptake of propranolol on ionic liquid iron nanocomposite adsorbent: Kinetic, thermodynamics and mechanism of adsorption". **J. Mol. Liq.** 236, 205–213, 2017.

An Wong, C.H., Sofer, Z., Kubešová, M., Kučera, J., Matějková, S. and Pumera, M., "Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements". **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** 111, 13774–13779, 2014.

Anandkumar, J. and Mandal, B., "Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies". **J. Hazard. Mater.** 186, 1088–1096, 2011.

Arifin, Y.H. and Yusuf, Y., "Mycelium Fibers as new resource for environmental sustainability". **Procedia Eng.** 53, 504–508, 2013.

Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F. and Fan, X., "Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies". *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 679–698, 2017.

Baral, S.S., Das, S.N. and Rath, P., "Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust". *Biochem. Eng. J.* 31, 216–222, 2006.

Bensalah, N., Alfaro, M.A.Q. and Martínez-Huitle, C.A., "Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye". *Chem. Eng. J.* 149, 348–352, 2009.

Bozkan, H., Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Yüksek Lisans Tezi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2012.

Chen, R., Cheng, Y., Wang, P., Wang, Q., Wan, S., Huang, S., Su, R., Song, Y. and Wang, Y., "Enhanced removal of Co(II) and Ni(II) from high-salinity aqueous solution using reductive self-assembly of three-dimensional magnetic fungal hyphal/graphene oxide nanofibers". *Sci. Total Environ.* 756, 143871, 2021.

de la Luz-Asunción, M., Pérez-Ramírez, E.E., Martínez-Hernández, A.L., Castano, V.M., Sánchez-Mendieta, V. and Velasco-Santos, C., "Non-linear modeling of kinetic and equilibrium data for the adsorption of hexavalent chromium by carbon nanomaterials: Dimension and functionalization". *Chinese J. Chem. Eng.* 27, 912–919, 2019.

Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F. and Karabacakoğlu, B., "Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models". *Chem. Eng. J.* 144, 188–196, 2008.

Deveci, E.Ü., Akarsu, C., Gönen, Ç. and Özay, Y., "Enhancing treatability of tannery wastewater by integrated process of electrocoagulation and fungal via using RSM in an economic perspective". *Process Biochem.* 84, 124–133, 2019.

El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O. and El-Sikaily, A., "Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed". *J. Hazard. Mater.* 152, 263–275, 2008.

Fahrul, M., Hanifah, R., Jaafar, J., Aziz, M., Fauzi, A., Rahman, M.A. and Dzarfan, M.H., "Synthesis of graphene oxide nanosheets via a modified hummers' method and its physicochemical properties". *J. Teknol.* 1, 189–192, 2015.

Geng, Y., Zhang, J., Zhou, J. and Lei, J., "Study on adsorption of methylene blue by a novel composite material of TiO₂ and alum sludge". *RSC Adv.* 8, 32799–32807, 2018.

Hakizimana, J.N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P. and Naja, J., "Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches". *Desalination* 404, 1–21, 2017.

Haneef, M., Ceseracciu, L., Canale, C., Bayer, I.S., Heredia-Guerrero, J.A. and Athanassiou, A., "Advanced Materials from Fungal Mycelium: Fabrication and Tuning of Physical Properties". *Sci. Rep.* 7, 1–11, 2017.

Hassaine, A. and Bordjiba, O., "Removal of hydrocarbons from liquid media by *Aspergillus niger* van Tieghem". *Shengtai Xuebao/ Acta Ecol. Sin.* 39, 300–305, 2019.

Huang, Z., Wu, Q., Liu, S., Liu, T. and Zhang, B., "A novel biodegradable β -cyclodextrin-based hydrogel for the removal of heavy metal ions". *Carbohydr. Polym.* 97, 496–501, 2013.

Hyder, A.H.M.G., Begum, S.A. and Egiebor, N.O., "Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char". *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1329–1336, 2015.

Islam, M.R., Tudryn, G., Bucinell, R., Schadler, L. and Picu, R.C., "Morphology and mechanics of fungal mycelium". *Sci. Rep.* 7, 1–12, 2017.

Jones, M., Mautner, A., Luenco, S., Bismarck, A. and John, S., "Engineered mycelium composite construction materials from fungal biorefineries: A critical review". **Mater. Des.** 187, 108397, 2020.

Jones, M.P., Lawrie, A.C., Huynh, T.T., Morrison, P.D., Mautner, A., Bismarck, A. and John, S., "Agricultural by-product suitability for the production of chitinous composites and nanofibers utilising *Trametes versicolor* and *Polyporus brumalis* mycelial growth". **Process Biochem.** 80, 95–102, 2019.

Kamaraj, R. and Vasudevan, S., "Chemical engineering research and design evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution". **Chem. Eng. Res. Des.** 93, 522–530, 2014.

Kayman, E., Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeklerinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 2009

Khan, S.U., Islam, D.T., Farooqi, I.H., Ayub, S. and Basheer, F., "Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: Process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation". **Process Saf. Environ. Prot.** 122, 118–130, 2019.

Liu, P., Jiang, L., Zhu, L. and Wang, A., "Novel covalently cross-linked attapulgite/poly(acrylic acid- co -acrylamide) hybrid hydrogels by inverse suspension polymerization: Synthesis optimization and evaluation as adsorbents for toxic heavy metals". **Ind. Eng. Chem. Res.** 53, 4277–4285, 2014.

Madenli, Ö., Deveci, E.U. ve Gönen, Ç., "Ağır metal gideriminde grafen uygulamaları adsorpsiyon teknolojisi". **Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg.** 33, 151–159, 2021.

Madigan, T. M., Martinko, J. M. and Parker, J., Biology of Microorganisms. New Jersey: **Prentice Hall**, 1996.

Manan, S., Ullah, M.W., Ul-Islam, M., Atta, O.M. and Yang, G., "Synthesis and applications of fungal mycelium-based advanced functional materials". *J. Bioresour. Bioprod.* 6, 1–10, 2021.

Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., "Improved synthesis of graphene oxide". *ACS Nano* 4, 4806–4814, 2010.

Mukherjee, A., Das, D., Kumar Mondal, S., Biswas, R., Kumar Das, T., Boujedaini, N. and R. Khuda-Bukhsh, A., "Tolerance of arsenate-induced stress in *Aspergillus niger*, a possible candidate for bioremediation". *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73, 172–182, 2010.

Nawawi, W.M.F.B.W., Jones, M., Murphy, R.J., Lee, K.Y., Kontturi, E. and Bismarck, A., "Nanomaterials derived from fungal sources-is it the new hype?". *Biomacromolecules* 21, 30–55, 2020.

Özbolat, G. ve Tuli, A., "Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri". *Arşiv Kaynak Tarama Derg.* 25, 502–521, 2016.

Öztürk, S. Bazı liken türleri ile (*Flavoparmelia caperata* (L.) Hale ve *Platismatia glauca* (L.) W.L. Culb. & C.F. Culb) Cr+6'nın biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Erzurum, 2010.

Park, S. and Ruoff, R.S., "Chemical methods for the production of graphenes". *Nat. Nanotechnol.* 4, 217–224, 2009.

Sabzevari, M., Cree, D. and Wilson, L., "Preparation and characterization of graphene oxide cross-linked composites", *Canadian Society for Mechanical Engineering (CSME) International Congress*, 2018.

Sajid, M., Ilyas, M., Basheer, C., Tariq, M., Daud, M., Baig, N. and Shehzad, F., "Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 4122–4143, 2015.

Samuel, M.S., Subramaniyan, V., Bhattacharya, J., Chidambaram, R., Qureshi, T. and Pradeep Singh, N.D., "Ultrasonic-assisted synthesis of graphene oxide – fungal hyphae: An efficient and reclaimable adsorbent for chromium(VI) removal from aqueous solution". **Ultrason. Sonochem.** 48, 412–417, 2018.

Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D.O., Prasetyoko, D., "Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water". **Mater. Today Chem.** 16, 100233, 2020.

Schuster, E., Dunn-Coleman, N., Frisvad, J. and Van Dijck, P., "On the safety of *Aspergillus niger* - A review". **Appl. Microbiol. Biotechnol.** 59, 426–435, 2002.

Selvaraj, M., Hai, A., Banat, F. and Haija, M.A., "Application and prospects of carbon nanostructured materials in water treatment: a review". **Journal of Water Process Engineering** 33, 2020.

Senawong, T., Khaopha, S., Misuna, S., Bunyatratchata, W., Sattayasai, N., Senawong, G., Surapaitoon, A. and Sripa, B., "Histone deacetylase inhibitory activity and antiproliferative activity of the cultured medium of *aspergillus niger* strain TS1". **Chiang Mai J. Sci.** 41, 981–991, 2014.

Seven, T., Can, B., Darende, B.N. ve Ocak, S., "Hava ve toprakta ağır metal kirliliği. ulus". **Çevre Bilim. Araştırma Derg.** 1, 91–103, 2018.

Sharma, P.R., Sharma, S.K., Antoine, R. and Hsiao, B.S., "Efficient removal of arsenic using zinc oxide nanocrystal-decorated regenerated microfibrillated cellulose scaffolds. ACS sustain". **Chem. Eng.** 7, 6140–6151, 2019.

Singh, S., Kumar, V., Datta, S., Dhanjal, D.S., Sharma, K., Samuel, J. and Singh, J., "Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation". **Sci. Total Environ.** 709, 135895, 2020.

Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T. and Ruoff, R.S., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". **Carbon N. Y.** 45, 1558–1565, 2007.

Tiwari, S.K., Sahoo, S., Wang, N. and Huczko, A., "Graphene research and their outputs: status and prospect". **J. Sci. Adv. Mater. Devices**, 2020.

Tiyek, İ., Yazıcı, M., Alma, M.H. and Karataş, Ş., "The investigation of the electromagnetic shielding effectiveness of multi-layered nanocomposite materials from reduced graphene oxide-doped P(AN-VAc) nanofiber mats/PP spunbond". **J. Compos. Mater.** 53, 1541–1553, 2019.

Tshikovhi, A., Mishra, S.B. and Mishra, A.K., "Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater". **Int. J. Biol. Macromol**, 2020.

Vardhan, K.H., Kumar, P.S. and Panda, R.C., "A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives". **J. Mol. Liq.** 290, 111197, 2019.

Wainwright, M., An Introduction to Fungal Biotechnology. **John Wiley & Sons.**, 1992.

Wren Tracy, J., Guo, A., Liang, K., Bartram, J. and Fisher, M., "Sources of and solutions to toxic metal and metalloid contamination in small rural drinking water systems: a rapid review". **Int. J. Environ. Res. Public Health** 17, 1–17, 2020.

Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M.S., Alma, M.H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ. and Yıldız, K., "Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummer's methods and its characterization". **Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Derg. Part C Tasarım ve Teknol.** 4, 41–48, 2016.

Yerli, C., Çakmakçı, T., Sahin, U. ve Tüfenkçi, Ş., "Ağır metallerin toprak, bitki, su ve insan sağlığına etkileri". **Türk Doğa ve Fen Derg.** 9, 103–114, 2020.

Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashim, U., Tan, S.J., Liu, W.W. and Voon, C.H., "Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence". ***Procedia Eng.*** 184, 469–477, 2017.

Zhang, S., Shao, T., Bekaroglu, S.S.K. and Karanfil, T., "Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: effects of background solution chemistry". ***Water Res.*** 44, 2067–2074, 2010.

Zhou, S. and Bongiorno, A., "Origin of the chemical and kinetic stability of graphene oxide". ***Sci. Rep.*** 3, 1–7, 2013.



ÖZ GEÇMİŞ

Özgecan MADENLİ, yılında’nın..... İlçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimiyılında.....’da tamamladı, Lise eğitimini yılında tamamladı. yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden Haziran yılında mezun oldu.....,yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca bilimsel araştırma projesinde araştırmacı, TÜBİTAK 1002 projesinde bursiyer olarak çalışmalarına devam etmiştir. Yüksek lisans eğitimi boyunca 2 adet uluslararası makale, 3 adet ulusal makale ve 3 adet uluslararası kongre bildirisi yayınlamıştır. Halihazırda akademik kariyerine doktora eğitimi ile devam edecektir.

