

MAKROALGLERDEN ELDE EDİLEN BİOCHARLARIN AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Harun AYDIN

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
ORCID: 0000-0003-4953-732X

Yunus Emre ŞİMŞEK

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
ORCID: 0000-0001-6722-2052

ÖZET

Pestisitler, ilaç endüstrisi atıkları, organik ve inorganik maddeler, tekstil boyar maddeleri ve ağır metaller gibi farklı kirleticiler küresel su kirliliği artışına neden olmaktadır. Bu kirleticiler eko sistem ve insan üzerindeki ölümcül nelerinden dolayı hızlı bir şekilde buldukları ortamdan uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Atık su arıtımı özütleme, filtreleme, yükseltgenme, indirgeme, iyon değişim, çöktürme elektrokimyasal yöntemler ve adsorpsiyon gibi teknikler ile bertaraf edilmektedir. Adsorpsiyon sürecin basitliği, düşük maliyeti ve farklı çalışma koşullarındaki etkinlikleri ile diğer arıtım süreçlerinden bir adım daha öne çıkmaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve düşük maliyetli biocharlar endüstriyel atık sulardaki ağır metal gideriminde sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak biocharların fizikokimyasal özellikleri, adsorpsiyon mekanizması, ve modifiye biocharların kullanılması adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Son yıllarda fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar ile bahsedilen bu özelliklerinin iyileştirilmesi ile ağır metal adsorpsiyon kapasitelerinin araştırılmasına hız verilmiştir. Özellikle mikro dalga modifikasyonu ile elde edilen biocharların fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ile çalışmalar literatürde kısıtlı da olsa yer verilmektedir. Bu çalışmamızda farklı biyokütle kaynaklı biocharların gözenek dağılımı, elementel bileşim, pH, spesifik yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve yüzey fonksiyonel gruplar gibi fizikokimyasal özelliklerinin etkisi araştırılmaktadır.

Anahtar kelimeler: Makroalg, Biochar, Ağır Metal, Adsorpsiyon, Modifikasyon, Mikrodalga

UTILIZATION OF BIOCHARS FROM MACROALGAE FOR HEAVY METAL REMOVAL

ABSTRACT

Different pollutants such as pesticides, pharmaceutical industry waste, organic and inorganic substances, textile dyestuffs and heavy metals are causing global water pollution to increase. These pollutants need to be rapidly removed from the environment due to their lethal effects on the ecosystem and humans. Wastewater treatment is disposed of by techniques such as extraction, filtration, oxidation, reduction, ion exchange, precipitation, electrochemical methods and adsorption. Adsorption is one step ahead of other treatment processes due to its simplicity, low cost and effectiveness in different operating conditions. Biochars with high adsorption capacity and low cost are frequently used for heavy metal removal in industrial wastewater. However, the physicochemical properties of biochars, adsorption mechanism, and the use of modified biochars directly affect the adsorption capacity. In recent years, it has been accelerated to investigate the heavy metal adsorption capacities by improving these properties with physical and chemical modifications. In particular, studies on improving the physicochemical properties of biochars obtained by microwave modification are included in the literature, albeit limited.

In this study, the effect of physicochemical properties such as pore distribution, elemental composition, pH, specific surface area, cation exchange capacity and surface functional groups of biochar from different biomass sources is investigated.

Keywords: Macroalgae, Biochar, Heavy Metal, Adsorption, Modification, Microwave

GİRİŞ

Ağır metal kirleticileri yoğunluğu $4 \pm 1 \text{ g/cm}^3$ olan bakır (Cu), Çinko (Zn), Civa (Hg), kadmiyum (Cd), Kurşun (Pb), Kalay (Sn), Mangan (Mn), Arsenik (As), Krom (Cr), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Gümüş (Ag) ve Alüminyum (Al) metallerini içermektedir. Bu metaller sulu ve toprak sistemlerinde son derece zehirli olduğu bilinmektedir [Nnadeem vd., 2006]. Hızlı küresel ekonomik gelişim, artan nüfus ve endüstrileşmeye bağlı olarak ağır metal kirliliği sulu ve karasal çevrede ciddi boyutlara ulaşmıştır. Yüksek stabilitiye sahip ağır metallerin kendiliğinden bozunması güç olduğundan hızlı bir şekilde ekosistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Ağır metallerin özellikle sulu çevreden uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, elektrokimyasal ve redoks yöntemleri, iyon değişim, adsorpsiyon ve membran ayırma gibi teknikler kullanılmaktadır [Demirbaş, 2008]. Adsorpsiyon; tasarımı kolaylığı, hiçbir zehirli yan ürün üretmemesi, farklı ağır metal kirleticileri için farklı koşullardaki etkinliği ve düşük üretim ve işletme maliyeti gibi avantajlara sahip olup diğer atık su arıtım yöntemlerinden bir adım öne çıkmaktadır [Sukmana vd. 2021].

Biochar yüksek karbon içeriğine sahip ve sınırlı oksijen ya da inert atmosfer koşullarında $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den düşük sıcaklıklarda biyokütlenin termokimyasal dönüşüm süreçleri ile elde edilen katı bir materyaldir. Biochar üretiminde kullanılan biyokütle kaynağı olarak bitkiler, gıda atıkları, tarımsal, evsel ve kentsel atıklar, odun ve orman artıkları kullanılmaktadır. Bu kaynaklardan elde edilen biocharın gözenek yapısı ve dağılımı, spesifik yüzey alanı, kompleks yüzey aktif fonksiyonel grupları ve stabil kimyasal özelliklere sahip kendine özgü bazı karakteristik özelliklere sahiptir. Şekil 1'de gösterildiği gibi çeşitli biyokütle ham materyallerinin ve üretim koşullarının kullanılması ile hazırlanan biocharların adsorpsiyon karakteristikleri de farklı olmaktadır. Ayrıca aynı ham madde ve aynı koşullarda hazırlanan biocharların farklı ağır metal gideriminde farklı adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Çoğu biochar atık sulardan ağır metal gideriminde kullanılmasına rağmen bazı modifikasyonlar ile adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon seçiciliği artırılmaktadır. Literatürde karşılaştığımız biocharların adsorpsiyon kapasite artışı sadece biochar üretim süreçlerinin optimizasyonunun yanında adsorpsiyon süreçlerini etkileyen mineral içeriği, pH, sıcaklık, ağır metal derişimi, adsorpsiyon zamanı ve adsorban miktarı gibi değişkenlere de bağlıdır. Bu çalışmamızda biochar kaynağı olarak kullanılan bir makroalg olan *Vallisneria Spiralis* makro alginin üretim sürecinin ve ağır metal giderimde adsorpsiyon kapasitesini etkileyen süreçler, biochar ve ağır metal arasındaki etkileşimi, biochar ile ağır metal adsorpsiyonundaki mekanizmayı açıklayacağız.



Şekil 4 Biochar üretimini etkileyen faktörler

Ham Materyalin Etkileri

Biocharı oluşturan temel elementler biocharın üretim sürecinde kullanılan ham materyaller ile yakından ilişkilidir. Çeşitli biyokütle ham materyalindeki selüloz, hemiselüloz ve lignin oranlarının biochar temel bileşimini doğrudan etkilemektedir. Tablo 1’de farklı ham materyallerden farklı sıcaklıklarda elde edilen biocharın temel bileşenlerini göstermektedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi farklı biyokütle kaynakları farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve ürün-biyokütle arasındaki ilişkiler elementel kompozisyon şeklinde verilmiştir. Nzediegwu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [Nzediegwu vd., 2021] ise üç farklı lignoselülozik (çam talaşı, kanola sapı ve buğday sapı) ve bir lignoselülozik olmayan (hayvan gübresi) farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi sonucunda pH ve yüzey yükünün ham materyalin kökeninden daha az fakat biocharların spesifik yüzey alanlarının daha fazla etkilendiğini göstermişlerdir.

Tablo1 farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen biocharın elementel içeriği

Ham materyal	Sıcaklık (°C)	Elementel bileşim				Referans
		C	H	N	O	
	300	63.29	4.40	0.52	31.79	
Buğday sapı	450	70.20	4.28	0.47	25.05	[Li vd., 2020]
	600	36.48	3.59	3.20	56.73	
Şeker kamışı küspsesi	500	85.59	2.82	1.11	37.48	[Liu ve Zhang, 2009]
	500	17.70	1.70	2.30	78.57	
Arıtma çamuru	550	19.60	1.80	2.10	76.50	[Song vd., 2014]
	400	60.20	2.43	2.16	35.21	
İnek gübresi	600	58.76	1.45	8.01	31.78	[Kolodynska vd., 2014]
	180 (ZnCl ₂)	23.53	2.21	2.66	71.60	
Chlorella vulgaris	180 (H ₃ PO ₄)	72.31	2.86	5.04	19.79	[Sukuyo vd., 2019]

Liu ve arkadaşları [Liu vd., 2009] çam odunu talaşı ve pirinç kabuklarından hazırlanan biocharların kurşun (Pb) ağır metal giderimi çalışmaları sonucunda çam talaşı biocharının iki kat daha fazla adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını göstermişlerdir.

Piroliz (Karbonizasyon) Sıcaklığının Etkisi

Biochar üretiminde farklı piroliz sıcaklıklarına maruz bırakılan biyokütlenin biochar özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Piroliz sıcaklığının artışı ile hidrojen, nitrojen, sülfür ve diğer elementler ile katyon değişim kapasitesi ve yüzey oksijen içeren fonksiyonel grupların miktarında artış olurken biocharın aromatikleşme derecesi de artar [Zhang vd.,2020 Qiu vd., 2021]. Bu koşullar genelde ağır metal adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok az bir etkiye sahiptir. Ancak piroliz sıcaklığının artışı ile birlikte spesifik yüzey alanı, boşluk yapısı ve biochar alkalinitesini değiştirerek adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [Zhang vd., 2020] farklı sıcaklıklardaki kavak talaşı biocharının fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Aldehit ve keton grupları 200 °C'de oluşmaya başladıkları ve 500 °C'de elde edilen adsorbanın bu gruplarca baskın olduklarını DRIFTS ve Raman Spektroskopisi analizleri yardımıyla göstermişlerdir.

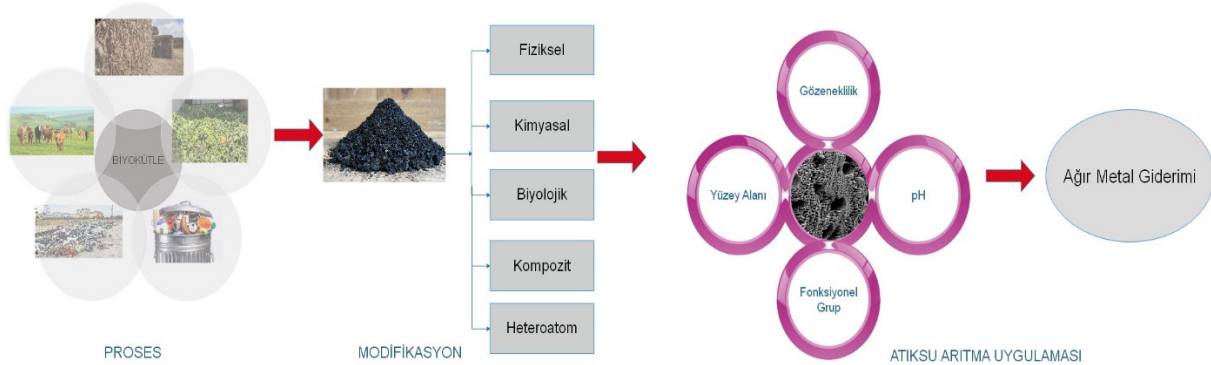
Biyokütle kaynağı, biochar hazırlama yöntemleri, piroliz sıcaklığı, ön işlem yöntemleri ve biocharın modifikasyon yöntemleri ağır metal adsorpsiyonu ve biochar yüzeyine bağlanma yeteneğini belirlemedeki en önemli deneysel parametrelerdir. Sulu ortamda çeşitli ağır metaller için maksimum adsorpsiyon kapasitesi Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2 Çeşitli kaynaklardan elde edilen biocharların ağır metal adsorpsiyon kapasitesi

Ham materyal	Piroliz sıcaklığı (°C)	Ağır metal	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Referans
Kanarya otu	450	Pb(II) Cd (II)	358.70 139	[Xie vd., 2016]
Çam talaşı	700	Cu(II)	1.47	[Jiang vd., 2016]
Tavuk gübresi	600	Ni(II)	10.94	[Higashikawa vd., 2016]
Mandalina kabuğu	500	Pb(II)	86.96	[Abdelhafez ve Li, 2016]
Aritma çamuru	550	Pb(II)	30.88	[Lu vd., 2012]
Spirogyra	600	Cu(II)	98.82	[Djezzar vd. 2024]

Biochar Modifikasyon Yöntemleri

Literatürdeki çalışmaların çoğu modifiye edilmeyen biocharın adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olduğunu ve adsorpsiyon performansını düzeltmek için biocharların modifiye edilmesi gerektiğini göstermektedir. Şekil 2’de gösterildiği gibi modifikasyon yöntemleri temel olarak iki kategoriye göre sınıflandırılmaktadır. İlk olarak biocharın hazırlanmasında ham materyalin doğrudan modifiye edilmesini içerirken ikinci kategoride hazırlanan biocharın modifikasyonunu içermektedir [Hu vd., 2019]. Ham materyalin modifikasyonunda farklı kimyasallar ile ham materyaller bir ön işleme tabi tutulmaktadır. Ayrıca biochar fiziksel, kimyasal ya da fizikokimyasal yöntemler ile modifiye edilebilir. Biochar modifikasyonu ile spesifik yüzey alanı artırılabilir ve yüzey yükleri ve fonksiyonel grupların dağılımı ve miktarı adsorpsiyon kapasitesini artıracak şekilde değiştirilebilmektedir [Ma vd., 2014]. Fiziksel aktivasyon şu an en sık kullanılan fiziksel modifikasyon yöntemidir ve bu yöntemde aktivatör olarak CO₂, amonyak, ozon ve su buharı kullanılmaktadır. Biyokütlenin yüksek sıcaklık kullanılarak hazırlanan biocharın bu gazların kullanılması ile aktive edilerek spesifik yüzey alanlarında bir artışa neden olmaktadır. Son yıllarda mikro dalga ısıtma aktivasyonuna ilişkin çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Geleneksel ısıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında mikro dalga mezo gözenek oluşumunda, spesifik yüzey alanının artırılmasında ve yüzey asidik oksijen içeren grupların azaltılmasında kullanılmaktadır [Ji vd., 2007; Hesas vd., 2013].



Şekil 5: Biochar modifikasyon yöntemi ve kullanımı

Ultraviole (UV) radyasyonu biocharın yüzeyinde oksidasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilir. Hidroksil, karboksil ve diğer fonksiyonel gruplar biocharın yüzeyinde oluşabilir ve bu gruplar atık sulardaki ağır metal iyonları ile reaksiyona girerek hem ağır metal gideriminde kullanılır ve hem de kimyasal ajan modifikasyonu ile ikincil bir kirlilik engellenmiş olur. Peng ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada [Peng vd., 2018] mısır koçanı atıklarından elde edilen biochar 0, 4, 8, 12, 16 ve 24 saat boyunca 365 nm dalga boyunda UV radyasyonuna maruz bırakılmıştır. Elde edilen UV-modifiye biochar Cr(VI) ağır metal gideriminde kullanılmış ve modifiye biocharın adsorpsiyon kapasitesi 1.11 mg/g'dan 20.04 mg/g'a yükseldiğini göstermişlerdir.

Biocharın nitrojen doplanması ile adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik düzeltilebilmektedir. Doplamada kullanılan ana ajanlar NH₃, üre, NH₄HCO₃ ve azot içeren organiklerdir. Chu ve arkadaşlarının soya posasından elde edilen biocharın N- doplanması sonucu Cr (VI) ağır metal gideriminde yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine (3.30 mmol/g) sahip olduğunu belirtmişlerdir [Chu vd., 2020].

Biochardaki spesifik yüzey alanı ve fonksiyonel grupların değiştirilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında güçlü asitler, güçlü bazlar ve oksidanlar kullanılmaktadır. Güçlü asitler biochardaki mineraller ile reaksiyona girerek biochar boşluk yapısını artırarak spesifik yüzey alanını artırmış olurlar. Benzer şekilde güçlü bazların biochar üzerinde kullanılması oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupların artmasına ve bu şekilde ağır metal pozitif iyonların yüzeyde daha fazla tutunacak sitelere sahip olmasına yol açmaktadırlar [Li vd., 2016]. Sargassum hemiphyllum makro alginin KHCO₃ alkali aktivatörü ile modifiye edilen biocharın Cr(VI) adsorpsiyonunda 160 mg/g kadar maksimum ağır metal giderim kapasitesine ulaşıldığını belirtilmiştir [Turong, 2024].

Mikro dalga ışınlaması (irradiation) moleküler seviyede reaksiyon hızlarını artırma, yüksek ürün verimi ve seçicilik gibi yeteneklerinden dolayı bir modifikasyon yöntemi olarak son yıllarda biochar üretiminde kullanılmaktadır. Elektromanyetik ısıtmada biyokütle yada biochar elektromanyetik enerjiyi soğurur ve ısıtma hacimsel olarak modifiye edilecek malzemede meydana gelir [Mubarak vd., 2016; Zubrik vd., 2018]. Sonrasında ısı iç iletim mekanizması ile sıcak noktalardan malzemenin içi kısmına aktarılır. Geleneksel yöntemde ise ısı sıcak çevreden konveksiyon ile gerçekleşirken malzeme içersindeki ısı aktarımı kondüksiyon ile transfer edilir [Liv d., 2016]. Mubarak ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada [Mubarak vd., 2016] mikro dalga ve geleneksel yöntem ile elde edilen biocharların yüzey alanlarını incelemişler ve mikro dalga ile modifiye edilen biocharın daha yüksek bir yüzey alanına ulaştığını belirtmişlerdir. Yap ve arkadaşları ise Hindistan cevizi kabuklarının 20 dakika ve 800 W mikro dalga ışımasına maruz bırakarak ürettikleri adsorbanların Cd(II) ve Pb (II) ağır metal giderimde etkin bir şekilde kullanılabileceği ifade etmişlerdir [Yap vd., 2017].

Biocharları Kullanarak Atık Sulardan Ağır Metal Giderimini Etkileyen Faktörler

Biocharın adsorpsiyon ile ağır metal gideriminde gözenek yapısı, yüzey katyon değişim kapasitesi, biochardaki yüzey fonksiyonel grupların çeşidi ve miktarı gibi faktörlerin yanında biochar (adsorban) miktarı, sıcaklık, pH, ağır metal ilk derişimi gibi faktörler adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir [Yang vd., 2021]. Genellikle biocharın spesifik yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artar. Bu artış ile biochar yüzeyinde daha fazla adsorpsiyon sitelerinin oluşmasına neden olmaktadır. Adsorpsiyon süreci için gözenek büyüklüğüde önemlidir. Küçük gözeneğe sahip biochar büyük ağır metal iyonlarının yüzeye çekememektedir. Laminariales yosun makro alginden hazırlanan biocharın Cu(II) gideriminde 63.52 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir [Son vd., 2018]. Yüzey yükü biochar ile ağır metal adsorpsiyonunun etkileyen önemli bir parametredir.

Biocharın yüzey yük noktası (Ph_{Pz}) yüzey net yükünün 0 olduğu çözelti pH'dır. Çözelti $pH < Ph_{Pz}$ durumunda biochar pozitif yüklüdür ve metal anyonlarını bağlar. $pH > Ph_{Pz}$ durumunda ise biochar negatif yüklü olup metal katyonlarını yüzeye bağlamaktadır [Li vd., 2017].

Biochar miktarı ağır metal adsorpsiyonunda önemli bir faktördür. Çoğunlukla ağır metal içeren sulu çözeltilerde biochar miktarının artışı adsorplanan ağır metal miktarı ile yakın bir ilişkiye sahiptir. Biochar miktarı belli bir değere ulaştığı zaman adsorpsiyon kapasitesi sabit kalmaktadır. Bu yüzden maksimum adsorpsiyon kapasitesi optimal biochar miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Aynı zamanda miktar aşırı yüksek uygulandığında adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır. *Ulva reticulata* makro alginden 400 °C'de elde edilen biocharın 2.5 g/L miktarında kullanılması ile adsorpsiyon kapasiteleri Zn (II) için %59.20, Ni (II) için % 77.7 ve Cr (VI) için %95.33 maksimum değerlerine ulaşılmıştır [Ravindiran vd., 2024].

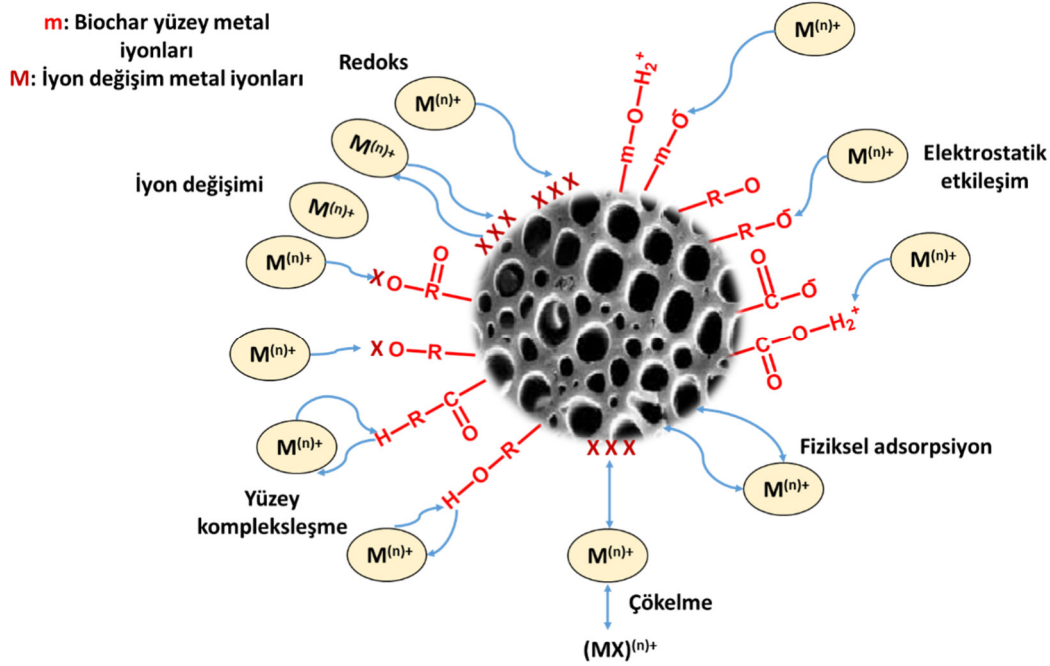
Literatürdeki adsorpsiyon çalışmaları adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklıktaki artışı adsorpsiyon lehine yürümektedir. *M. Aeruginosa* elde edilen biocharın 25 °C'deki Cu (II) giderimi %83.24 iken sıcaklığın 35 °C'e yükseltilmesi adsorpsiyon verimini %92'e çıkarmıştır [Zeng vd., 2022].

Çözelti asiditesi ya da bazlılığı ağır metal çözeltilerine bağlı olarak çözeltideki H^+ derişimine bağlıdır. pH ağır metal iyonları morfolojisini ve biochar üzerindeki yüzey yük dağılımını etkiler. Düşük pH'larda negatif yükü azaltan biochar üzerindeki yüzey grupları H^+ ile etkileşime girerek adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Ağır metal çözelti pH'ı artarken yüzeydeki fonksiyonel gruplar proton kaybeder ve negatif yükte artışa neden olup adsorpsiyon kapasitesini artırır [Qing, 2010]. Ayrıca ağır metal katyonları alkaline çökelekleri bazik bir çözelti oluştururlar. Her bir ağır metal çözeltilerinin uygun bir pH aralığı vardır. Çok yüksek ya da çok düşük pH'lar ağır metal çözeltilerinde adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Zeng ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada *M. Aeruginosa* alginin biocharının farklı pH'larda Cd (II) için pH=8, Ni (II) için pH=7'de maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarını göstermişlerdir [Zeng vd., 2022].

Biochar üzerinde ağır metal adsorpsiyonu ağır metal çözeltilerinin ilk derişimine de bağlıdır. Ağır metal çözelti ilk derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesini artırma eğilimindedir. Bu eğilimin nedeni ağır metal çözelti derişimi düşük iken ağır metal iyonları sadece biochar yüzeyinde adsorplanır. Ağır metal iyon derişimi arttıkça ağır metal iyonları ve biocharın içyapısı önem kazanmaya başlamaktadır [Mohan ve Pittman, 2007]. *Chlorella vulgaris* alginin Hg(II) adsorpsiyonunda 50 mg/L ağır metal çözelti derişiminde adsorpsiyon kapasitesi 38.02 mg/g iken ağır metal derişimi 200 mg/L yükseltildiğinde adsorpsiyon kapasitesi 132.98 mg/g olduğunu deneysel çalışmalarında göstermişlerdir [Kumar vd., 2020].

Biochar Ağır Metal Adsorpsiyon Mekanizması

Biocharın adsorpsiyon aktivitesi spesifik yüzey alanı, yüzey aktif fonksiyonel grupların sayısı ve katyon değişim kapasitesine bağlıdır [Gupta vd., 2020]. Ağır metal adsorpsiyon mekanizmasının bulunması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi, elektrostatik adsorpsiyon, çökeltme, kompleksleşme ve indirgenme basamaklarından hangisinin etkin olduğunu göstermekte yardımcı olmaktadır (Şekil 3).



Şekil 6: Biochar ağır metal adsorpsiyon mekanizması

Fiziksel adsorpsiyon biochar yüzeyindeki moleküller ile ağır metal iyonları arasındaki Van der Waals kuvvetleri tarafından neden olmaktadır. Ağır metal iyonları ya biochar yüzeyine adsorplanır ya da biocharların gözeneklerine difüze olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon moleküler kuvvetler tarafından neden olduğundan adsorpsiyon çekim kuvvetinin (affinity) zayıf olma eğilimindedir. Bu yüzden adsorpsiyon süreci tersinir olabilmektedir.

İyon değişimi biochar üzerindeki negatif yüklü yüzey grupları ile çözeltideki pozitif yüklü ağır metal iyonları arasındaki fiziksel iyon değişimini içermektedir. İyon değişimi Kulombik (Coulombic) yüklerden kaynaklanmaktadır. İyon değişimi genelde düşük adsorpsiyon kapasitelerine neden olmaktadır. Chen ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada mikroalg içeren atık çamurlardan üretilen biocharın Cr (III) ve Cr (VI) adsorpsiyon mekanizmalarını incelemişler ve Cr (III) iyonlarının daha fazla biochar üzerinde adsorplandıklarını; bunun nedeninin ise biochar üzerindeki Mg^{2+} ve Cr^{6+} arasında iyon değişimine neden olduğunu ifade etmişlerdir [Chen vd., 2015].

Kompleksleşme; hidroksil, karboksil ve karbonil gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar ağır metal adsorpsiyonu için adsorpsiyon siteleri oluştururlar. Bu fonksiyonel gruplardaki oksijen atomları üzerindeki çiftleşmemiş (yalın) elektron çiftleri ağır metal iyonları dış orbitali ile koordinasyon bağları oluşturarak ağır metali biochar üzerine bağlamış (immobilize) olurlar [Huang vd., 2018].

Biochar üzerindeki yüzey yükleri ve ağır metal yükü arasındaki elektrostatik etkileşim bir diğer adsorpsiyon mekanizmasıdır. Biochar yüzeyindeki negatif yüklerin fazla miktarda olması elektrostatik etkileşim ile pozitif yüklü ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun mümkün kılmaktadır [Uchimiya vd., 2012]. Elektrostatik etkileşimlerin gücü çözelti pH, ağır metallerin valans durumu, iyonik çap ve biyocharın sıfır potansiyeli ile yakından ilgilidir. Park ve arkadaşları kırmızı bir alg türü olan *Porphyra tenera* biocharının yüksek pH değerlerinde Cu (II) adsorpsiyon kapasitesinin artmış olduğunu ve bunun nedeninin elektrostatik kuvvetler altında biocharın yüzey yükünün değişmiş olduğunu öne sürmüşlerdir.

SONUÇ

Metal adsorpsiyonu için büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olan biochar son derece zehirli ağır metallerin giderilmesinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Ağır metaller ile kirlenmiş atık suların giderilmesinde biochar kullanımı hala laboratuvar ölçeğinde araştırmalara devam edilmekte olup büyük ölçekte atık su artım endüstrilerinde kullanılmamaktadır. Ham materyallerin kaynağı, piroliz koşulları ve modifikasyon yöntemleri biochar veriminde ve fizikokimyasal özelliklerini farklı olmasına neden olmaktadır. Sadece biochar üretimi için değil ağır metal gideriminin veya kapasitesinin artırılmasında uygulama hızı, adsorban miktarı, ağır metal ilk derişimi ve pH gibi faktörlerinden deneysel olarak ortaya konulması gerekmektedir. Ağır metal giderimi sonrası biocharın atık sulardan tümüyle ayrılması adsorpsiyon süreçlerindeki karşılaşılan zorlukların başında gelmektedir. Manyetik biocharlar gibi bazı modifikasyonlar ile biocharın atık sulardan ayrılması üzerine çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca giderim sürecini etkileyen değişkenler optimizasyon çalışmaları özellikle yapay Sinir Ağları (ANN), Yüzey Yanıt Yöntemi (RSM) yada Destek Vektör Makinaları (SVR) gibi teknikler ile yürütülebilmektedir. Sonuç olarak ağır metal yüklü atık suların biochar ile giderilmesi ümit vaat eden atık suların temizlenmesi için önemli olup gelecek çalışmalar daha çok biocharın adsorplama kapasitelerinin iyileştirilmesine yöneliktir.

TEŞEKKÜR

“Makroalglerden Elde Edilen Biocharların Ağır Metal Gideriminde Kullanılması” adlı çalışma (BAP Proje No: 2022-02.BŞEÜ.03-03) Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Desteğinden ötürü birimize teşekkür ederiz.

REFERANSLAR

- Xu, Y., Luo, G.Q., He, S.W., FF, D., Pang, Q., Xu, Y.Q., Yao, H. Efficient removal of elemental mercury by magnetic chlorinated biochars derived from co-pyrolysis of Fe(NO₃)₃-laden wood and polyvinyl chloride waste, *Fuel* 239 (2019) 982–990.
- Jiang, S., Huang, L., Nguyen, T.A.H., Ok, Y.S., Rudolph, V., Yang, H., Zhang, D. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions, *Chemosphere* 142 (2016) 64–71.
- Xie, C.R., Wang, Z.W., Zhu, J.M., Gao, J.H., Zhang, H.Y., Xie, X.Y., Jin, C. Study on the adsorption characteristics of heavy metal lead and copper in walnut green skin biochar, *Acta. Sci. Cir.* 36 (2016) 1190–1198.
- Zhang, C.T., Zhang, Z.M., Zhang, L.J., Li, Q.Y., Li, C.C., Chen, G.Z., Zhang, S., Liu, X., Hu, Q. Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range, *Bioresour. Technol.* 304 (2020), 123002.
- Kołodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.B.H., Kwapinski, W., Hubicki, Z., Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 295–305.
- Song, X.D., Xue, X.Y., Chen, D.Z., He, P.J., Dai, X.H. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation, *Chemosphere* 109 (2014) 213–220.
- Liu, Z., Zhang, F.S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 933–939.

Nzediegwu, C., Arshad, M., Ulah, A., Naeth, M.A., Chang, S.X., Fuel, thermal and surface properties of microwave-pyrolyzed biochars depend on feedstock type and pyrolysis temperature, *Bioresour. Technol.* 320 (2021), 124282.

Higashikawa, F.S., Conz, R.F., Colzato, M., Cerri, C.E.P., Alleoni, L.R., Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 965–972.

Abdelhafez, A.A., Li, J.H. Removal of Pb (II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61 (2016) 367–375.

Ma, Y., Liu, W.J., Zhang, N., Li, Y.S., Jiang, H., Sheng, G.P., Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 169 (2014) 403–408.

Demirbas, A., Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 220–229.

Li, Z.H., Xing, B., Ding, Y., Li, Y.C., Wang, S.R., A high-performance biochar produced from bamboo pyrolysis with in-situ nitrogen doping and activation for adsorption of phenol and methylene blue, *Chin. J. Chem. Eng.* 28 (11) (2020) 2872–2880.

Kumar, m., Singh, A.K., Sikandar, M., 2020. Biosorption of Hg (II) from aqueous solution using algal biomass: kinetics and isotherm studies, *Heliyon.* 2020 Jan; 6(1): e03321. Published online 2020 Jan 30. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03321

Son, E.B., Poo, K.M., Chae, K.J. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass, 2018, *Sci Total Environ* 2018 Feb 15;615:161-168. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.171.

Chu, B., Amano, Y., Machida, M., Preparation of bean dreg derived N-doped activated carbon with high adsorption for Cr(VI), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 5, 2020, 124262.

Djezzar, Z., Ai, di, A, rehali, H., Ziad, S, Othmane, T., Characterization of activated carbon produced from the green algae *Spirogyra* used as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of copper(ii): application in industrial wastewater treatment, *RSC Adv.*, 2024,14, 5276-5289, 10.1039/D3RA08678J

M. Nadeem, A. Mahmood, S.A. Shahid, S.S. Shah, A.M. Khalid, G. McKay, Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 604–613.

Sukmana, , H., Bellahsen, N., Pantoja, F., Hodur, C., Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review, *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 17(1), 49-68, doi.org/10.1556/446.2021.00029

Sukuyo, A., djoyowasito, G., Wibisino, Y Unravelling the Potency of Activated Carbon Powder Derived from Cultivated Marine Microalgae as a Promising Filler in Mixed Matrix Membranes, *AgriEngineering* 2019, 1(2), 188-204; <https://doi.org/10.3390/agriengineering1020014>

Qiu, B., Tao, X, Wang, H., Li, W., ding, X., C, H., Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105081, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>

Truong, Q.M., Nguyen, T.N., Chen, C.W., Chen, W.H., Bui, X.T., dong, C.D., KHCO₃-activated high surface area biochar derived from brown algae: A case study for efficient adsorption of Cr(VI) in aqueous solution, 2024, *Environmental Research*, 247, 118227, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118227>

Ravindiran, G., Rajamanickam S., Ramalingam M., Hayder G., Sathaiah B.K., M.K.R., Gaddam Muniyasamy S.K., Arunkumar, P., Conversion of seaweed waste to biochar for the removal of heavy metal ions from aqueous solution: A sustainable method to address eutrophication problem in water bodies, *Environmental Research*, 214, 117551, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117551>.

Zeng, G., He, Y., Liang, D., Wang, F., Luo, Y., Yang, H., Yang, Q., wang, J., gao, P., Wen, X., yu, C., sun, D., Adsorption of Heavy Metal Ions Copper, Cadmium and Nickel by *Microcystis aeruginosa*, *Int J Environ Res Public Health*. 2022 Nov; 19(21): 13867. doi: 10.3390/ijerph192113867

Ji, Y., Li, T., Zhu, L., Wang, X., Lin, Q. Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2) (2007) 506–512.

Hesas, R.H., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N., Arami-Niya, A. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 100 (2013) 1–11.

Peng, Z., Zhao, H., Lyu, H., Wang, L., Huang, H., Nan, Q., Tang, J. UV modification of biochar for enhanced hexavalent chromium removal from aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res* 25 (11) (2018) 10808–10819.

Li, M.L., Zhang, Z.Q., Li, R.H., Wang, J.J., Ali, A. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.* 86 (2016) 876–884.

Yang, H.P., Dong, Z.G., Liu, B., Chen, Y.Q., Gong, M., Li, S.J., Chen, H.P. A new insight of lignin pyrolysis mechanism based on functional group evolutions of solid char, *Fuel* 288 (2021), 119719.

Li, H.B., Dong, X.L., Silva, E.B., Oliveira, L.M., Chen, Y.S., Ma, L.Q., Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications, *Chemosphere* 178 (2017) 466–478.

Qing, C., Study on the adsorption of lanthanum(III) from aqueous solution by bamboo charcoal, *J. Rare Earth* 28 (2010) 125–131.

Mohan, D., Pittman Jr. C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53.

Gupta, S., Sireesha, S., Sreedhar, I., Patel, C.M., Anitha, K.L., Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents, *J. Water Process Eng.* 38 (2020), 101561.

Chen, T., Zhou, Z., Xu, S., Wang, H., Lu, W. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge, *Bioresour. Technol.* 190 (2015) 388–394.

Huang, F., Gao, L.Y., Deng, J.H., Chen, S.H., Cai, K.Z., Quantitative contribution of Cd²⁺ adsorption mechanisms by chicken-manure-derived biochars, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (28) (2018) 28322–28334.

Uchimiya, M., Bannon, D.I., Wartelle, L.H., Lima, I.M., Klasson, K.T., Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature, *J. Agr. Food Chem.* 60 (2012) 5035–5044.

Yap, N.W., Mubarak, N.M., Sah, J.N., Abdullah, E.C., Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater,

Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 45, 25 January 2017, Pages 287-295, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.09.036>

Mubarak, N.m, Sahu, J.H., Abdullah, E.C., Jayakuma, N.S. Plam oil empty fruit bunch based magnetic biochar composite comparison for synthesis by microwave-assisted and conventional heating, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 120 (2016) 521–528, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.026>.

Zubrik, A., Matik, M., Lovas, M., Stefusova, K., Dankova, Z., Hredzak, S., Vaclavikova, M., Bendek, F., Briancin, J., Machala, L., Pechousek, J. One-step microwave synthesis of magnetic biochars with sorption properties, *Carbon Lett.* 26 (2018) 31–42, <https://doi.org/10.5714/CL.2018.26.031>.

Li, J., Dai, J., Liu, G., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., He, Y., Huang, Y. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review, *Biomass-- Bioenergy* 94 (2016) 228–244, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.010>.