

MAKROALGLERİN ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN AĞIR METAL VE BOYAR MADDE GİDERİM KAPASİTELERİNİN KARAKTERİSTİKLERİ VE PERFORMANSLARI

Melda GÜLER

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
ORCID: 0009-0001-7616-7953

Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

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

ÖZET

Endüstriyel atık sulardan çevreye salınan ağır metal ve boyar maddeler son derece toksik etkilerinden dolayı çevre ve canlılar için çok büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Sürdürülebilir alg ve alglerden üretilen adsorbanlar ağır metaller (Pb, As, Hg, Cd, Zn, Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Pd ve Pt), ve tekstil boyar maddeleri (asidik, bazik, küp, dispers, mordan, katyonik, reaktif, indigoid ve antrakinin) gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasında büyük bir potansiyele sahiptir. Algler doğrudan yada alglerden elde edilen biocharların hazırlanması ve modifikasyonu ile ağır metal ve boyar maddelerin giderilmesi son yıllarda literatür çalışmalarında geniş bir yer tutmaktadır. Yeni hazırlama, ön işlem ve modifikasyon yöntemleri ile adsorbanların ağır metal ve boyar madde giderim etkinliği ve seçiciliği artırılmaktadır. Bu yöntemleri ve adsorpsiyon sürecini etkileyen parametrelerin çok fazla olması ise süreç optimizasyonu için makine öğrenme gibi matematiksel yöntemlerin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Alglerin ve biocharların kirletici giderim mekanizmaları oldukça karışık olup çeşitli analiz teknikleri yardımıyla açıklanabilmektedir. Bu çalışmamızda literatürde alg ve alg biocharları ile adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için gerekli yöntemler kısaca açıklanmıştır.

Anahtar kelimeler: Makroalg, Ağır metal, Boyar madde, Adsorpsiyon kapasitesi, Mekanizma

CHARACTERISTICS AND PERFORMANCES OF HEAVY METAL AND DYE REMOVAL CAPACITIES OF MACROALGAE FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

ABSTRACT

Heavy metals and dyestuffs released into the environment from industrial wastewater pose a great threat to the environment and living things due to their highly toxic effects. Sustainable algae and algal adsorbents have great potential for the removal of pollutants such as heavy metals (Pb, As, Hg, Cd, Zn, Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Pd and Pt) and textile dyestuffs (acidic, basic, cube, disperse, mordant, cationic, reactive, indigoid and anthraquinone). The removal of heavy metals and dyes by algae directly or by the preparation and modification of biochars derived from algae has been widely studied in the literature in recent years. New preparation, pretreatment and modification methods can improve the selectivity and efficiency of adsorbents for heavy metal and dyestuff removal. The large number of parameters affecting these methods and the adsorption process necessitates the use of mathematical methods such as machine learning for process optimization.

The pollutant removal mechanisms of algae and biochar are quite complex and can be explained with the help of various analysis techniques. In this study, the methods for increasing the adsorption capacity with algae and algal biochars in the literature are briefly described.

Keywords: Macroalgae, Heavy metal, Dyestuff, Adsorption capacity, Mechanism

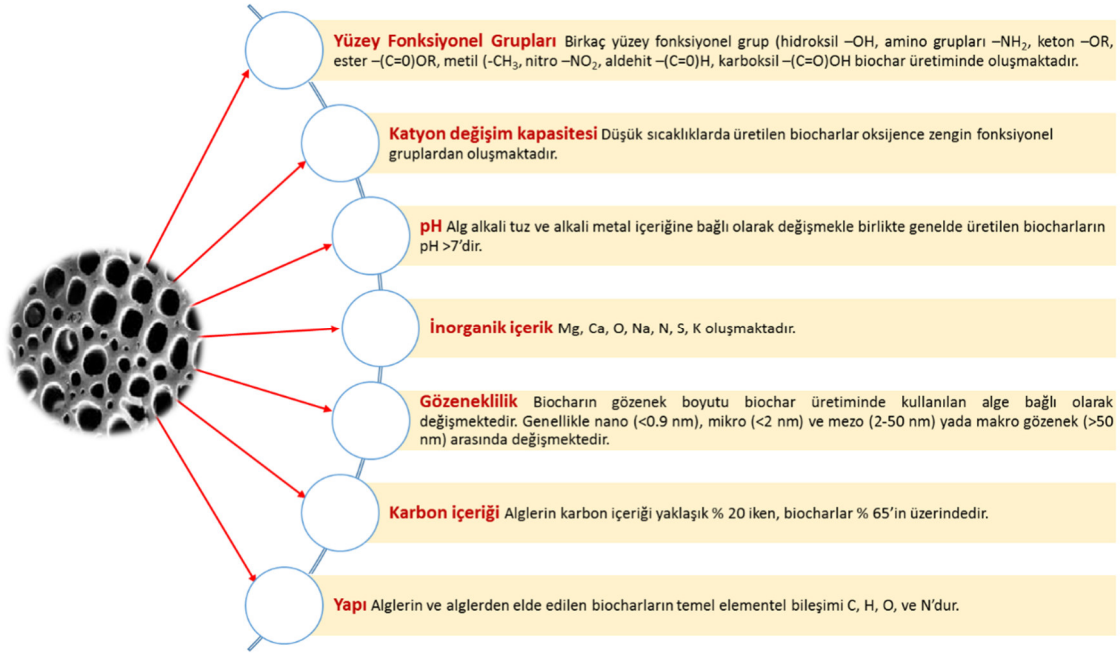
GİRİŞ

Tehlikeli kimyasallardan kaynaklanan kirlilik canlı sistemler ve çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Sanayi atıklarından çevreye salınan toksik kirleticilerin özellikle sulu ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Şekil 1’de gösterildiği gibi endüstriyel ölçekte ağır metal ve boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan teknolojiler gösterilmiştir. Çöktürme sudaki çözünmeyen kirletici tuzlarını çöktürmek için anyonlar kullanılmaktadır. Çöktürme süreci ekonomik bir süreç olsa da düşük pH çözeltisi ve kirletici çözeltisindeki diğer iyonlar sürecin etkinliğini doğrudan etkilemektedir. Bu giderim süreci kimyasal bir çöktürücünün varlığında gerçekleştirildiğinden gerekli bağlayıcı sitelerin (sites) olmayışı, yüksek su içeriği ve çevresel riskler gibi bazı dezavantajlara sahiptir [Gray, 1999]. İyon değişim; hızlı giderim kinetiği, büyük hacimlerdeki atık suların giderimindeki kapasitesi ve etkili giderim kapasitesi gibi avantajlara sahiptir. İyon değişim süreci ise atık su ile anyonlar veya katyonlar ile iyon değişimi için katı formda bir iyon değiştirici kullanılmaktadır. Bu sürecin dezavantajları ise pahalı, seçici olmayan bir süreç, çözelti pH’na çok hassas olması ve yüksek derişime sahip kirletici çözeltilerinde etkili olamayışıdır. Elektro ekstraksiyon süreci bir katot plakası ile çözünmeyen anottan oluşan sulu kirletici çözeltisindeki elektrik akımı geçişine dayanan bir süreçtir. Pozitif yüklü kirletici iyonları negatif yüklü katodun yüzeyine tutunurlar ve sürecin ilerlemesi yüzeydeki birikme ve kirleticinin bu şekilde ilerlemesi ile gerçekleştirilmiş olur. Korozyon elektro ekstraksiyon sürecini etkileyen önemli bir parametredir [Kurniawan vd., 2006]. Koagülasyon; özellikle çözülebilir metal iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırmasında kullanılır. Flokülasyon; yumaklar (floc) ve bağlatıcı partiküllerin büyük aglomeratların oluşumuna dayanan bir arıtım sürecidir. Koagülasyon-flokülasyon sürecinin avantajı yüksek bir arıtım çamuru oluşumuna neden olurken, dezavantajı ise yüksek kimyasal ajan tüketimi ve artan hacimlerde arıtım çamurudur [Aderhold vd., 1996]. Flotasyon ise sulu çözeltilerden boyar maddelerin ayrılması için kabarcık bağlanması tekniğine dayanan bir arıtım tekniğidir. Bu teknik yüksek seçicilik, düşük alıkonma zamanı ve küçük partiküllerin ayrılması gibi faydalara sahip olsa da yüksek ilk yatırım ve işletim maliyeti ile süreç bakımı gibi istenmeyen süreç özelliklerine sahiptir [Rubio vd., 2002]. Membran filtreleme kirleticilerin uzaklaştırılması için farklı tipte filtrelerin kullanıldığı bir arıtım yöntemidir. Süreçte daha az katı atık oluşumu, minimum kimyasal tüketimi, yüksek seçicilik gibi avantajlar sahiptir. Fakat flotasyon gibi yüksek ilk yatırım ve işletim maliyetine sahiptir [David vd., 2008].



Şekil 1. Ağır metal ve boyar madde giderimi için arıtım teknolojileri

Bu teknolojiler arasında adsorpsiyon tasarım kolaylığı, yüksek giderim kapasitesi ve etkili ağır metal ve boyar madde adsorban kapasitesi gibi bazı avantajlara sahiptir [Crini, 2005]. Adsorpsiyon bir molekülün gaz ya da sıvı fazdan katı yüzeyine olan transferine neden olan bir yüzey olayıdır. Süreç fiziksel kuvvetler ya da kimyasal bağlar aracılığıyla olmaktadır. Biochar atık biyokütleden elde edilen yüksek karbon içeriğine sahip, katı ve ısıya dayanıklı bir malzemedir. Biyokütlenin biochara dönüşümü piroliz, gazlaştırma, torefikasyon, hidrotermal karbonizasyon yada hızlı karbonizasyon ısıl dönüşüm süreçleri ile gerçekleştirilmektedir [Klinghoffer vd., 2015; Gautam vd., 2015; Abdulyekeen vd., 2021]. Kolay hazırlanması, büyük yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, yüksek katyon değiştirme kapasitesi ve stabilitesi gibi özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır [Osman vd., 2022]. Biocharın temel fiziksel ve kimyasal özellikleri Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Biocharın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Algler deniz suyu ve taze su çevrelerinde büyük miktarlarda bulunan ve büyüklüklerine göre tek hücreli mikroalgler ve çok hücreli makroalgler olarak sınıflandırılmaktadır. Geleneksel karasal bitkiler ile karşılaştırıldığında hızlı büyüme, işlenmemiş (kültürlenmemiş) ortamlarda yetişebilme, tuzlu su ya da tatlı sulara kolayca gelişebilme, daha az besleyiciye ihtiyaç duyma ve daha fazla CO₂ tüketilebilme gibi ayrıcalıklı özelliklere sahiptir [Tawfik vd., 2022]. Alglerden doğrudan (ölü ya da canlı) yada alg biocharı ile adsorpsiyon, ayırma ve ağır metal ve boyar maddelerin sabitleme (immobilization) üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmamızda alglerin doğrudan veya aktivasyon ve modifikasyonlar ile ağır metal ve boyar madde giderimine ilişkin kuramsal ve deneysel çalışmalara hakkında bilgiler verilecektir.

ARAŞTIRMA VE BULGULAR

BOYAR MADDELERİN ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

Kentleşme ve sanayileşmenin hızlı gelişmesinden dolayı doğal ve sentetik boyaların hazırlanmasında ve geliştirilmesinden önemli bir ilerleme sağlanmıştır. Her yıl 700000 milyon ton sentetik boya üretilmekte ve işlenmemiş boyaların % 85'i tekstil endüstrisinin çeşitli kollarından sulu ortamlara salınmaktadır [Shaikh vd., 2022]. Son yıllarda atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon ile giderim çalışmalarına hız verilmiştir. Yu ve arkadaşlar [Yu vd., 2021] Congo red boyar maddelerin giderilmesi için kolera alginden biochar hazırlamışlar ve adsorpsiyon kapasitesinin 164.35 mg/g ulaşıldığını belirtmişlerdir. Yao ve arkadaşları [Yao vd., 2020] ise wakameden (*Undaria pinnatifida*) ürettikleri biocharların reaktif boya 145 giderim çalışması sonucu kapasitenin 48.33 mg/g olduğunu göstermişlerdir. Malasit yeşilinin giderilmesi için yapılan bir çalışmada [Pathy vd., 2022] ise Kombuchanın 500 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılabilirdiği gösterilmiştir. Katyonik bir boya olan kristal mor Boakye ve arkadaşları tarafından *Saccharina japonica* makro algi kullanılarak giderim çalışmaları sonucunda kapasite 1719 mg/g'a kadar ulaşılmıştır [Boakye vd., 2019].

Ulva lactuca alginden üretilen biocharın Remazol açık mavi R, Remazol açık turuncu 3 R, Remazol açık mor 5 R ve Remazol siyah B kapasiteleri sırasıyla 0.301 mmol/g, 0.292 mmol/g, 0.265 mmol/g ve 0.224 mmol/g olarak bulunmuştur [Gokulan vd., 2019]. Spirulina platensis alginin 450 °C piroliz sıcaklığında elde edilen biocharın ise metilen mavisi gideriminde 57.80 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı literatürde gösterilmiştir [Nautiyal vd., 2017].

ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ ADSORPSİYONU İÇİN ALG BİOCHARININ KULLANILMASI

Toksik metal iyonlarının neden olduğu su kirliliği çok ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Yüksek toksite, yüksek stabilite, canlılarda kanser oluşumu ve suda kolayca bozulmaz özelliklerinden dolayı gıda zinciri ile insan vücuduna giren bu metal iyonları çok ciddi hastalıklara neden olmaktadır [Niazi vd., 2016]. Bu sebeplerden dolayı bu iyonların atık sulardan hızlıca uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu iyonlar suda Cu (II), Zn (II), Ni (II), Cd (II), Pb (II), Fe (III), As (III), Ag (I), Cr (VI) ve Hg (II) biçimlerinde bulunmaktadır. Bu metal iyonlar arasında kadmiyum uzaklaştırılması en güç metal iyonlarının başında gelmektedir. Liu ve arkadaşları [Liu vd., 2021] mavi algden elde edilen biocharın Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon ile uzaklaştırılması ile kapasitenin 135.7 mg/g olduğunu göstermişlerdir. Son ve takım arkadaşları [Son vd., 2018] Co²⁺ için 26.99 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip kelp (Laminariales Phaeophyceae) biocharını üretebilmişlerdir. Farklı bir algden (Ascophyllum nodosum) benzer bir şekilde üretilen biocharın kapasitesi ise Co²⁺ ağır metal iyonu için 223 mg/g olarak bulunmuştur [Katiyar vd., 2021]. Lucaci ve arkadaşları ise 11.90 mg/g Co²⁺ adsorpsiyonuna sahip atık alglerden biochar üretmeyi başarmışlardır [Lucaci vd., 2019]. Atık sulardan Nikel giderimi için mavi alglerden üretilen biocharın giderim etkinliği ise %98.87 olarak bulunmuştur [Wang vd., 2020]. Chlorella ve spirulindan elde edilen biocharların Pb²⁺ kapasitelerinin sırasıyla 131.41 ve 154.56 mg/g olduğu Yang ve arkadaşlarının kesikli reaktör adsorpsiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir [Yang vd., 2021]. Elektrokaplama sanayisi atık sularında karşılaşılan Zn²⁺ metalinin kahverengi algden elde edilen biocharın maksimum giderim kapasitesine optimum koşullarda 1.78mmol/g olarak elde edilmiştir [Senthilkumar vd., 2022]. As⁵⁺ giderim için yeşil deniz otu alginin biocharı kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi 7.67 mg/g değerine ulaşılmıştır [Ge vd., 2020]. U⁶⁺ gideriminde yeşil alg biocharı kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 100.2 mg/g olduğu deneysel çalışmalarda gösterilmiştir [Wang vd., 2021]. Kırmızı alglerden üretilen biocharın ise Ag⁺ kapasitesi maksimum 4.7 mg/g olduğu Babu ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [Babu vd., 2021].

ALG BİOCHAR ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN ARTIRILMASI

İşlem görmemiş algin ve hem de algden üretilen biocharın düşük gözeneklilik, düşük yüzey alanı ve aktif sitelerden noksanlığı nedeniyle ağır metal ve boyar madde kapasiteleri düşüktür [Singh vd., 2021]. Bu yüzden algler ve biocharları fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar aracılığıyla adsorpsiyon performansları artırılmaktadır.

Asit modifikasyon gözenek yapısı ile birlikte metal gibi alg ve biocharlarının metaller gibi safsızların giderilmesi ve adsorban yüzeyinde asidik fonksiyonel gruplarının artırılması adsorpsiyon kapasitelerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Nitrik asit, fosforik asit, sülfürik asit ve klorik asit gibi asitler ile yapılan modifikasyonlar Gracilaria conferta, Eisenia bicyclis, Ulva lactuca, Sargassum fluitans, Cladophora prolitera, Padina pavonica, and Zostera marina gibi alglerin bakır, çinko, kadmiyum, krom, nikel, kobalt ve cıva gibi ağır metallerin adsorpsiyon ile giderim çalışmaları sonucunda alg biocharının metal iyonlarına bağlanma ve adsorpsiyon kapasitelerinde artışa neden olduğu literatürde gösterilmiştir [Zhao vd., 1994].

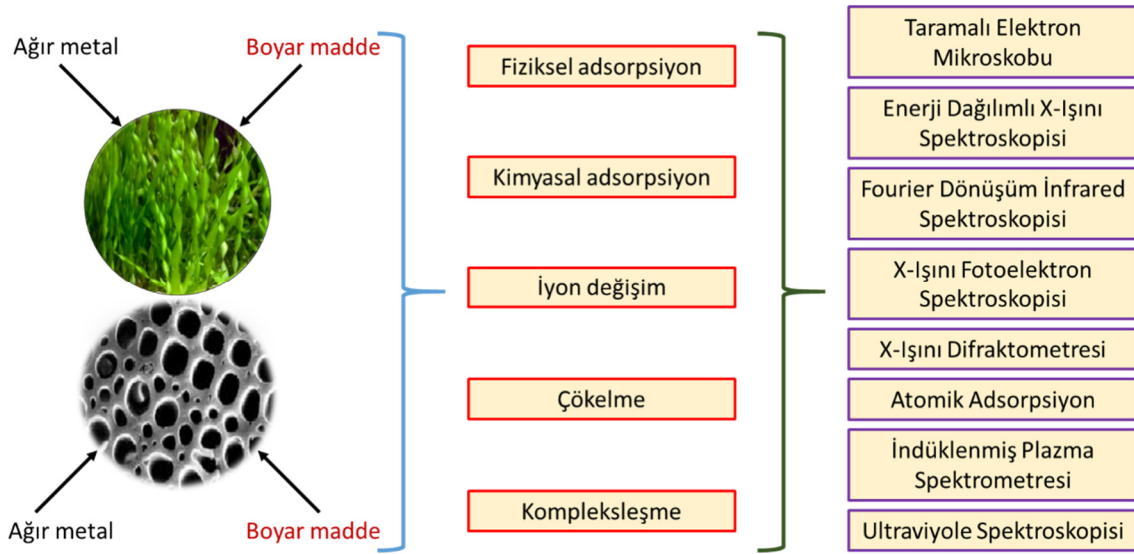
Sargassum duplicatum alginin 3M sülfirik asit ile modifikasyonu sonucu ise bakır, kadmiyum ve kurşun iyon adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 280.11, 130.51 ve 113.60 mg/g olduğu bulunmuştur [Suharso vd., 2010]. Hedge ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise farklı asit modifikasyonlarının (sülfirik, nitrik ve hidroklorik asit) Spirulina platensi alginin Cr (VI) modifikasyonu sonucu hidroklorik modifikasyonu sonucu elde edilen biocharın daha yüksek bir kapasiteye ulaşıldığını göstermişlerdir [Hegde vd., 2016]. Deniz otu makro alginden fosforik asit modifikasyonu sonucu elde edilen adsorbanın metilen mavisi gideriminde %97.5 değerine ulaşılabildiği gösterilmiştir [Xu vd., 2023].

Alkali modifikasyonu özellikle mikro gözenek yapısını değiştirerek biocharların adsorpsiyon kapasitesini değiştirebilmektedir. Ayrıca bazik grupların yüzey fonksiyonel gruplar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Undaria pinnatifida alginin Metilen mavisi, Rodamin B ve Malasit yeşili giderim çalışmaları sonucunda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 37.96, 17.76 ve 104.87 mg/g iken bu algden elde edilen biocharın KOH modifikasyonu sonucu Metilen mavisi, Rodamin B ve Malasit yeşili boyar maddelerin giderim kapasiteleri 687.41, 486.95 ve 996.72 mg/g'a yükselmiştir [Yao vd., 2020]. Sargassum hemiphyllum KHCO₃ aktivasyonu ile yapılan bir çalışmada [Truong vd., 2024] ise krom ağır metal giderim kapasitesi 153.8 mg/g olarak bulunmuştur. Chlorella algi 700 °C'de pirolizi sonucu Fe₂(SO₄)₃ modifikasyonu ile en yüksek civa ağır metal giderimi 90 mg/g olarak bulunmuştur [Ge vd., 2024]. Aftab ve arkadaşları ise KOH modifikasyonu ile 600 °C'de elde edilen biocharın Kongo red boyar madde gideriminde 69.93 mg/g kapasiteye ulaşılabildiğini göstermişlerdir.

Halit modifikasyonu gözenek genişlemesi ve halojen içeren fonksiyonel grupların artışına neden olup işlem görmemiş alg ve alg biocharının adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasında kullanılan bir modifikasyon yöntemidir. Literatürde karşılaştığımız halit ajanları metal halitler (FeCl₃, ZnCl₂, MgCl₂, KCl, CuCl₂) ve metal olmayan halitlerden (NH₄Cl, NH₄Br) oluşmaktadır. Enteromorpha prolifera hazırlanan biocharların Cr (VI) giderimi işlem görmemiş biochar için 12.85 mg/g iken modifikasyon sonucu be değer 95.223 mg/g' a yükselmiştir [Wang vd., 2020]. Benzer bir çalışmada ise deniz otu alginin biocharın adsorpsiyon kapasitesi 71.4 mg/g iken ile ZnCl₂ modifiye biocharının adsorpsiyon kapasitesi 384 mg/g olarak bulunmuştur [Nguyen vd., 2022]. Halit modifikasyonu ile elde edilen biocharlar ağır metal gideriminde de kullanılmaktadır. Isochrysis galbana algi CaCl₂ modifikasyonu ile hazırlanan biocharın Cr(III) gideriminde 335.27 mg/g kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [Kadimpati vd., 2013].

AĞIR METAL VE BOYAR MADDE ADSORPSİYON MEKANİZMALARI

Ağır metal ve boyar maddelerin algler ve biocharlar ile olan etkileşim mekanizmaları oldukça karışıktır. Olası mekanizmalar kısaca Şekil 3'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için ağır metal ve boyar madde özellikleri adsorban yüzeyi yapısal özelliği ve adsorpsiyon parametreleri gibi özelliklerinin analizlerini gerektirmektedir. Adsorban yüzeyi çeşitli fonksiyonel gruplardan oluşmakta ve bu gruplar ağır metal ve boyar madde bağlanma mekanizmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Alginat, sülfat, fukoidan, selüloz ve sülfat galaktanlardan oluşmakta iken alglerden üretilen biocharlar ise asidik grupları (karboksil, lakton, fenol ve anhidsritler) ve bazik gruplar (piron, karbonil, ether ve kuinon) içermektedir [Li d., 2011; Chojnacka vd., 2005].



Şekil 3. Adsorpsiyon mekanizmaları

SONUÇ

Algerin doğrudan ya da çeşitli dönüşüm süreçleri yada modifikasyonları sonucu elde edilen biocharın sulu çözeltilerden ağır metal ve boyar madde gideriminde kullanılmasının literatürde gösterildiği gibi etkili, ucuz ve çevre dostu bir giderim yöntemi olduğu açıktır. Alger bu istenmeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında doğrudan kullanılabilen gibi adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için çeşitli yöntemler literatürde gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan bu yöntemlerin yanında adsorpsiyon kapasitesini etkileyen adsorban (doğrudan yada biochar) miktarı, pH, temas süresi, kirletici ilk derişimi ve sıcaklık gibi adsorpsiyon parametreleri de deneysel olarak belirlenerek maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulunmak zorundadır. Ayrıca deneysel çalışmalar sonucunda adsorpsiyon kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon süreci sistemlerinin endüstriyel ölçekte modellenmesi için gerekli bilgiyi vermektedir. Adsorbanın hazırlanmasında ve adsorpsiyon sürecinde kullanılan parametrelerin fazla olmasından dolayı sürecin optimizasyonu için Yüzey Yanıt Yöntemi ve Makine Öğrenmesi (Yapay Sinir Ağları, Rassal Orman, Destek Vektör Makineleri vb.) gibi regresyon ve sınıflandırma algoritmaları da kullanılmaktadır.

TEŞEKKÜR

“Makroalgerin Endüstriyel Atık Sulardan Ağır Metal ve Boyar Madde Giderim Kapasitelerinin Karakteristikleri ve Performansları” adlı çalışma (BAP Proje No: 2018-01.BŞEÜ.03-07) Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Desteğinden ötürü birimize teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30, 38–70.
- Gray, N.F., 1999. *Water Technology*. John Wiley & Sons, New York, pp. 473–474.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2006. Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* 118, 83–98.
- Aderhold, D., Williams, C.J., Edyvean, R.G.J., 1996. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bioresour. Technol.* 58, 1–6.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 15, 139–155.

David, W.O.C., Colin, B., Thomas, F.O.D., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresour. Technol.* 99, 6709–6724.

Gautam, P.K., Gautam, R.K., Chattopadhyaya, M.C., 2015. Pandey, Preparation of activated carbon from Alligator weed (*Alternanthera philoxeroides*) and its application for tartrazine removal: Isotherm, kinetics and spectroscopic analysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 2560–2568.

Klinghoffer, N.B., Castaldi, M.J.A., 2015. Nzihou, Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification, *Fuel* 157, 37–47.

Abdulyekeen, K.A., Umar, A.A., Patah, M.F.A., Daud, W.M.A., 2021. Torrefaction of biomass: Production of enhanced solid biofuel from municipal solid waste and other types of biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 150, 111436.

Osman, A.I., Fawzy, S., Farghali, M., El-Azazy, M., Elgarahy, A.M., Fahim, R.A., Maksoud, A.A., Ajlan, A.A., Yousry, M., Saleem, Y., Rooney, D.W., 2022. Biochar for agronomy, animal farming, anaerobic digestion, composting, water treatment, soil remediation, construction, energy storage, and carbon sequestration: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20, 2385–2485.

Tawfik, A., Eraky, M., Alhajeri, N.S., Osman, A.I., Rooney, D.W., 2022. Cultivation of microalgae on liquid anaerobic digestate for depollution, biofuels and cosmetics: a review, *Environ Chem Lett* 20, 3631–3656.

Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Islam, R.U., Ghfar, A.A., Naushad, M., Bundschuh, J., Maity, J.P., Mondal, N.K., 2022. Fabrication of biochar-based hybrid Ag nanocomposite from algal biomass waste for toxic dye-laden wastewater treatment, *Chemosphere* 289, 133243.

Yu, K.L., Lee, X.J., Ong, H.C., Chen, W., Chang, J., Lin, C., Show, P.L., Ling, T.C., 2021. Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling, *Environ. Pollut.* 272, 115986.

Yao, X., Ji, L., Guo, J., Ge, S., Lu, W., Chen, Y., Cai, L., Wang, Y., Song, W., 2020. An abundant porous biochar material derived from wakame (*Undaria pinnatifida*) with high adsorption performance for three organic dyes, *Bioresour. Technol.* 318, 124082.

Gokulan, R., Prabhu, G.G., Jegan, J., 2019. Remediation of complex remazol effluent using biochar derived from green seaweed biomass, *Int. J. Phytoremediat.* 21, 1179–1189.

Nautiyal, P., Subramanian, K.A., Dastidar, M.G., 2017. Experimental investigation on adsorption properties of biochar derived from algae biomass residue of biodiesel production, *Environ. Process.* 4, 179–193.

Pathy, A., Krishnamoorthy, N., Chang, S.X., Paramasivan, B., 2022. Malachite green removal using algal biochar and its composites with kombucha SCOBY: An integrated biosorption and phycoremediation approach, *Surf. Interfaces* 30, 101880.

Boakye, P., Tran, H.N., Lee, D.S., Woo, S.H., 2019. Effect of water washing pretreatment on property and adsorption capacity of macroalgae-derived biochar, *J. Environ. Manag.* 233, 165–174.

Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I., Shahid, M., White, J.C., Nawaz, M.F., Bashir, S., Shakoor, M.B., Choppala, G., Murtaza, G., Wang, H., 2016. Removal and recovery of metals by biosorbents and biochars derived from biowastes, in: M.N.V. Prasad, K. Shih (Eds.), *Environmental Materials and Waste*, Academic Press, 2016, pp. 149–177.

Liu, P., Rao, D., Zou, L., Teng, Y., Yu, H., 2021. Capacity and potential mechanisms of Cd (II) adsorption from aqueous solution by blue algae-derived biochars, *Sci. Total Environ.* 767, 145447.

Katiyar, R., Patel, A.K., Nguyen, T., Singhania, R.R., Chen, C., Dong, C., 2021. Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed, *Bioresour. Technol.* 328, 124829.

Lucaci, A.R., Bulgariu, D., Ahmad, I., Lisa, G., Mocanu, A.M., Bulgariu, L., 2019. Potential use of biochar from various waste biomass as biosorbent in Co(II) removal processes, *Water-SUI* 11, 1565.

Wang, H., Wang, H., Zhao, H., Yan, Q., 2020. Adsorption and Fenton-like removal of chelated nickel from Zn-Ni alloy electroplating wastewater using activated biochar composite derived from Taihu blue algae, *Chem. Eng. J.* 379, 122372.

Yang, Z., Hou, J., Wu, J., Miao, L., 2021. The effect of carbonization temperature on the capacity and mechanisms of Pb(II) adsorption by microalgae residue-derived biochar, *Ecotox. Environ. Safe.* 225, 112750.

Senthilkumar, R., Saravanakumar, K., Prasad, D.M.R., Prasad, B.S.N., Shaik, F., 2022. Effective batch and column remediation of zinc(II) from synthetic and electroplating effluents using biochar from brown alga, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 10317–10324.

Ge, Y., Zhu, S., Chang, J., Jin, C., Ho, S., 2020. Immobilization of Hg(II) on high-salinity *Spirulina* residue-induced biochar from aqueous solutions: Sorption and transformation mechanisms by the dual-mode isotherms, *Environ. Pollut.* 265, 115087.

Wang, B., Zheng, J., Li, Y., Zaidi, A., Hu, Y., Hu, B., 2021. Fabrication of δ -MnO₂-modified algal biochar for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105625.

Babu, A.N., Reddy, D.S., Mohan, G.V.K., Kumar, G.S., Dora, T.K., 2021. Mathematical investigation into the sequential adsorption of silver ions and brilliant green dye using biochar derived from *Gracilaria Rhodophyta* algae, *Biomass Convers Bior* 13, 10065–10084.

Truong, Q.M., Nguyen, T.B., Chen, C.W., Chen, W.H., Bui, X.T., Dong, C.D., 2024. KHCO₃-activated high surface area biochar derived from brown algae: A case study for efficient adsorption of Cr(VI) in aqueous solution, *Environmental Research Volume* 247, 118227

Ge, Y., Zhu, S., Wang, K., Liu, F.I., Zhang, S., Wang, R., Ho, S.H., Chang, J.S., 2024. One-step synthesis of a core-shell structured biochar using algae (*Chlorella*) powder and ferric sulfate for immobilizing Hg(II), *Journal of Hazardous Materials*, 133991.

Hota, A., Patro, S.G.K., Panda, S.K., Khan, M.A., Hasan, M.A., Islam, S., Alsubih, M., Khan, N.A., Zahmatkesh, S., 2024. Removing fluoride ions from wastewater by Fe₃O₄ nanoparticles: Modified Rhodophytes (red algae) as biochar, *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104776.

Aftab, R.A., Zaidi, S., Khan, A.A.P., Usman, M.A., Chani, M.T.S., Abdullah, M., Asiri, M., 2023. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling, *Alexandria University Alexandria Engineering Journal, Alexandria Engineering Journal*, 71, 355-369.

Xu, J., Fu, M., Ma, Q., Zhang, X., You, C., Shi, Z., Lin, Q., Wang, X., Feng, W., 2023. Modification of biochar by phosphoric acid via wet pyrolysis and using it for adsorption of methylene blue, *RSC Adv.*, 13, 15327-15333

Hegde, S.M., Babu, R.L., Vijayalakshmi, E., Patil, R.H., Kumar, M.N., Kiran Kumar, K.M., Nagesh, R., Kavya, K., Sharma, S.C., 2016. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution using chemically modified *Spirulina platensis* algal biomass: an ecofriendly approach. *Desalin. Water Treat.* 57, 8504–8513.

Zhao, Y., Hao, Y., Ramelow, G.J., 1994. Evaluation of treatment techniques for increasing the uptake of metal ions from solution by nonliving seaweed algal biomass. *Environ. Monit. Assess.* 33, 61–70.

Suharso, Buhani, Sumadi, 2010. Immobilization of *S. duplicatum* supported silica gel matrix and its application on adsorption–desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions. *Desalination* 263, 64–69.

Kadimpati, K.K., Mondithoka, K.P., Bheemaraju, S., Challa, V.R.M., 2013. Entrapment of marine microalga, *Isochrysis galbana*, for biosorption of Cr(III) from aqueous solution: isotherms and spectroscopic characterization. *Appl Water Sci* 3, 85–92.

Yao, X., Ji, L., Guo, J., Ge, S., Lu, W., Chen, Y., Cai, L., Wang, Y., Song, W., 2020. An abundant porous biochar material derived from wakame (*Undaria pinnatifida*) with high adsorption performance for three organic dyes, *Bioresour. Technol.* 318, 124082.

Hegde, S.M., Babu, R.L., Vijayalakshmi, E., Patil, R.H., Kumar, M.N., Kiran Kumar, K.M., Nagesh, R., Kavya, K., Sharma, S.C., 2016. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution using chemically modified *Spirulina platensis* algal biomass: an ecofriendly approach. *Desalin. Water Treat.* 57, 8504–8513.

Nguyen, T., Truong, Q., Chen, C., Doong, R., Chen, W., Dong, C., 2022. Mesoporous and adsorption behavior of algal biochar prepared via sequential hydrothermal carbonization and ZnCl₂ activation, *Bioresour. Technol.* 346, 126351.

Li N., Ma, X., Zha, Q., Kim, K., Chen, Y., Song, C., 2011. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry, *Carbon*, 49, 15, 5002-5013.