



**T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAM VE MUAMELE EDİLMİŞ ÇAY ATIKLARININ
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yasemin MERT
(201592121144)**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayten ATEŞ**

**SİVAS
HAZİRAN 2019**

Yasemin MERT'in hazırladığı ve “**HAM VE MUAMELE EDİLMİŞ ÇAY ATIKLARININ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Prof. Dr. Ayten ATEŞ**
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr.Öğr.Üyesi Tülay OYMAK**
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Mehmet YÜCEER**
İnönü Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. ÖZLEM PELİN CAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)' nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-657 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Yasemin MERT, 2019

Çalışma sırasında bana destek olan eşim Osman MERT, ailem, danışmanım Prof. Dr.
Ayten ATEŞ ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

Tarih

İmza

Yasemin MERT

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Ayten ATEŞ'e çok teşekkür ederim.

Tez aşamasında deneysel çalışmalarında destek olan ve bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Dr.Öğt. Üyesi Tülay OYMAK'a ve SEM-EDS analizlerini yapan ve yorumlayan Doç. Dr. Ali ÖZER ve Zeta Potansiyel ölçümlerinde cihazını kullanmamızda destek olan Dr.Öğt.Üyesi Ümit Nazlı TEMEL'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşim ve aileme, yanımda olan tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

ÖZET

HAM VE MUAMELE EDİLMİŞ ÇAY ATIKLARININ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yasemin MERT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

2019, 54 +xiv sayfa

Ham çay atıklarının (RTW) N₂ atmosferinde üç pirolitik sıcaklıkta (500, 700 ve 900 °C) piroliz, N₂'de fosforik asit varlığında 500 °C'de piroliz ve fosforik asit varlığında mikrodalga (MW) ışınlama aktivasyonundan sonra N₂'de 500 °C'de piroliz ile bir dizi biochar üretildi. EDS ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, piroliz sıcaklığının 500 °C'den 900 °C'ye artırılması biocharın karbon içeriğini ve yüzey alanını arttırdı. 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, çoğunlukla biochar üzerinde mezo ve makro gözenekli yapı oluşmuştur. Piroliz sırasında fosforik asidin varlığı, çoğunlukla oksijen içeren fonksiyonel grupların kalmasına ve önemli bir yüzey alanı artışına neden olmasına rağmen, fosforik asidin ayrışmasından salınan oksijen türleriyle karbonun kısmi oksidasyonu nedeniyle biocharın karbon içeriği azalmıştır. Biocharlarda mikro gözenek oluşumu için piroliz öncesi MW aktivasyonu, asit aktivasyonu ve pirolizden ziyade çok daha etkilidir. Şöyle ki, asit piroliz öncesi MW aktivasyonu, biochar yüzey alanını yaklaşık iki kat artırmıştır. Ek olarak, asit aktivasyonu, katyonların asitle uzaklaşmasının bir sonucu olarak biocharların zeta potansiyellerini pozitif bölgeye kaydırmıştır. Ağır metal uzaklaştırma kapasitelerinin değerlendirilmesinde 900 °C'de piroliz edilmiş biochar, kompleksleşme, iyon değişimi ve çökeltme mekanizmaları yoluyla pH 3'te sulu çözeltiden Pb⁺² uzaklaştırmada yüksek verim gösterdi. Asit ile aktive edilmiş biocharlar, yapıdaki fonksiyonel grupların (C = O ve OH) bol miktarda bulunmasından dolayı Cu⁺² ve Cd⁺²'nin uzaklaştırılmasında yüksek kapasite göstermiştir. 900 °C'de piroliz edilen biochar'dan elde edilen adsorpsiyon verileri izoterm modellerine uygulanmış ve Freundlich izotermi, Pb⁺² ve Cu⁺² 'dan elde edilen verilere daha iyi uyarken, Langmuir izoterm modelinin Cd⁺²'ye iyi uyduğu bulunmuştur. Ek olarak, yalancı ikinci mertebeden modeli, Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² adsorpsiyonu için

yalancı birinci mertbeden ve partikül içi difüzyon modellerinden daha yüksek R^2 değerlerine sahiptir. Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} 'nin adsorpsiyon mekanizması, çökelmenin yanı sıra kompleksleşme, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyonu içermektedir.

Anahtar kelimeler: Ham çay atığı, biochar, piroliz, asit aktivasyonu, mikrodalga, adsorpsiyon



ABSTRACT

INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS OF RAW AND TREATED TEA WASTES

Yasemin MERT

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ayten ATEŞ

2019, 54 pages

A series of biochars was produced from raw tea waste (RTW) by pyrolysis at three pyrolytic temperatures (500, 700 and 900 °C) in N₂, pyrolysis at 500 °C in the presence of phosphoric acid in N₂ and pyrolysis at 500 °C in N₂ after microwave (MW) irradiation activation in the presence of phosphoric acid. Based on EDS and N₂-adsorption-desorption isotherms, increase of pyrolysis temperature from 500 °C to 900 °C increased the carbon content and surface area of biochar. At the temperatures above 700 °C, meso and macroporous structure was mostly formed on the biochar. Whereas the presence of phosphoric acid during pyrolysis led to mostly remain of oxygen-containing functional groups and a significant increase of surface area, it decreased carbonization of biochar due to partial oxidation of carbon with oxygen species released from decomposition of phosphoric acid. MW activation before pyrolysis was more effective for formation of micropores of biochars than acid activation and pyrolysis. Namely, MW activation before pyrolysis in acid increased almost two times surface area of biochar. In addition, acid activation shifted zeta potentials of biochars into positive region as a result of leaching of cations with acid. In evaluating heavy metal removal capacities, the biochar pyrolyzed at 900 °C showed high removal efficiency for Pb from aqueous solution at pH 3 through complexation ion exchange and precipitation. Acid activated biochars enhanced sorption capacity of Cu and Cd due to the abundant presence of functional groups (C=O and OH) on the biochars. The adsorption data obtained from the biochar pyrolyzed at 900 °C were applied to isotherm models and found that while the Freundlich isotherm better fits to data obtained from Pb²⁺ and Cu²⁺, the Langmuir isotherm model fits well to Cd²⁺. In addition, the pseudo-second-order

model has higher R^2 values for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} adsorption than pseudo-first-order and intraparticle diffusion models. The adsorption mechanism of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} occurs precipitation as well as complexation, electrostatic interaction, ion exchange and physical adsorption.

Keywords: Raw tea waste, biochar, pyrolysis, acid activation, microwave, adsorption



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER DİZİNİ.....	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Çayın Türkiye’deki Durumu.....	4
1.2.Ağır Metaller.....	5
1.2.1.Kurşun.....	5
1.2.2. Kadmiyum.....	6
1.2.3.Bakır.....	9
2.LİTERATÜR ÖZETİ.....	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
3.1 Malzemeler.....	15
3.2. Biochar üretimi ve karakterizasyonu.....	15
3.3. Adsorpsiyon deneyleri.....	16
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	19
4.1. Örneklerin bileşimi.....	19
4.2 Numunelerin XRD sonuçları.....	20
4.3 Örneklerin SEM görüntüleri.....	22
4.4 Örneklerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri.....	24
4.5 Numunelerin FTIR sonuçları.....	27
4. 6 pH değişimi ve örneklerin pHpzc tayini.....	29
4.7 Numunelerin TGA sonuçları.....	31
4.8 Adsorpsiyon Sonuçları.....	32
4.8.1 pH’ın etkisi.....	32
4.8.2. Adsorpsiyon süresinin etkisi.....	34
4.8.3. Adsorpsiyon izoterm sonuçları.....	34
4.8.4. Kinetik sonuçlar.....	36
4.8.5. Adsorpsiyon Mekanizması.....	37
5. SONUÇ.....	41
KAYNAKLAR.....	43

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.1	Ham çay, ve asit varlığında MW'de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin XRD görünüşleri..... 20
Şekil 4.2a	Ham ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin SEM görünüşleri..... 23
Şekil 4.2b	Asit varlığında MW ve MW sonrası piroliz edilmiş çay örneklerinin SEM görüntüleri..... 24
Şekil 4.3	Ham çay, ve asit varlığında MW'de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin N ₂ adsorpsiyonu desorpsiyonu ve gözenek boyut dağılımı..... 26
Şekil 4.4	Ham ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin FTIR sonuçları..... 28
Şekil 4.5	Asidin varlığında MW'de muamele ve MW sonrası ve öncesi piroliz edilmiş ham çay örnekleri..... 29
Şekil 4.6	Ham çay ve asit varlığında MW'de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin zeta potansiyel eğrileri..... 30
Şekil 4.7	Ham çay ve asit varlığında MW'de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin sıcaklıkla kütle kaybı eğrileri..... 32
Şekil 4.8	Metallerin RTW- P900 ile adsorpsiyon miktarının adsorpsiyon süresi ile değişimi..... 35
Şekil 4.9	Pb ⁺² , Cd ⁺² ve Cu ⁺² ' metallerinin tek ve karışımını adsorplamış RTW- P900'in FTIR sonuçları..... 39
Şekil 4.10	Pb ⁺² , Cd ⁺² ve Cu ⁺² ' metallerinin tek ve karışımını adsorplamış RTW- P900'in SEM görünüşleri..... 40

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Çeşitli toksik ağır metallerin izin verilen limitleri ve sağlığa etkileri	8
Çizelge 2.1 Metaller için adsorpsiyon kapasitesi.....	12
Çizelge 4.1 EDS ve elementer analiz cihazı ile belirlenmiş ham çay, MW ile asit varlığında muamele edilmiş çay ve piroliz edilmiş çay örneklerinin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında kütlece yüzde bileşimleri.....	21
Çizelge 4.2 Ham çay ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı.....	27
Çizelge 4.3 Ham çay ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerininpH değişimi ile izo elektrik nokta değerleri.....	31
Çizelge 4.4 Ham çay, ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerininPb ⁺² ,Cu ⁺² ve Cd ⁺² adsorpsiyon kapasiteleri.....	34
Çizelge 4.5 RTW-P900 ile pH=3’de 3 saat için Cd ⁺² , Cu ⁺² ve Pb ⁺² karışımının farklı başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon kapasiteleri.....	34
Çizelge 4.6 Sulu çözeltilerinden Pb ⁺² ,Cd ⁺² ve Cu ⁺² ’in RTW-P900 ile uzaklaştırılması için adsorpsiyon sabitleri.....	36
Çizelge 4.7 Sulu çözeltilerinden Pb ⁺² ,Cd ⁺² ve Cu ⁺² ’in RTW-P900 ile uzaklaştırılması için kinetik sabitler.....	37

SİMGELER DİZİNİ

P/P°	0.99'da Adsorplanan Hacim [-]
S_{BET}	Çok Noktalı BET Yöntemi Kullanılarak Hesaplanan Yüzey Alanı [m ² g ⁻¹]
V_{Toplam}	P/Po'da Hesaplanan Toplam Gözenek Hacmi [cm ³ g ⁻¹]
V_{Mikro}	Ortalama Gözenek Çapı [cm ³ g ⁻¹]
D_p	Gözenek Çapı [Å]
2θ	360° [Açı]
g	Kütle
kV	Voltaj [kV]

KISALTMALAR DİZİNİ

RTW	:	Ham çay atığı
RTW-Px	:	X sıcaklığında piroliz edilmiş ham çay atığı
RTW-P500	:	500 °C’de piroliz edilmiş ham çay atığı
RTW-A-MW	:	Mikrodalga ve asitle muamele edilmiş ham çay atığı
MW	:	Mikrodalga
BET	:	Brunauer, Emmett ve Teller (Yüzey alanı yöntemi)
XRD	:	X Işını Difraktometresi
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
FTIR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP-MS	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
pH_{pzc}	:	İzoelektrik Nokta

1. GİRİŞ

Nüfus artışı ile birlikte hızlı endüstriyel ve tarımsal gelişim nedeniyle bol miktarda ve zararlı ağır metaller sadece yeryüzünün suyunu (denizleri, gölleri, göletleri ve rezervuarları) kirletmekle kalmaz, aynı zamanda yağmur ve kar sonrasında topraktan sızıntı yaparak yeraltı sularını da kirletebilirler. Bu nedenle, gerek yeryüzü gerekse de yer altı suları çeşitli toksik metaller içerebilir. Madencilik, rafınaj cevherleri, gübre endüstrisi, tabaklama, batarya, kağıt endüstrisi, pestisitler vb. çevreye ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Çelik ve Demirbaş, 2005; Friedman ve Waiss, 1972; Kjellstrom ve ark., 1977; Pastircakova, 2004). Cr, Fe, Se, V, Cu, Co, Ni, Cd, Hg, As, Pb, Zn gibi metal iyonları sadece insanların sağlığı üzerine toksik etki yapmakla kalmaz aynı zamanda diğer yaşayan canlılar için de toksik etkiye sahiptir (Friberg ve Elinder, 1985; Garg ve ark., 2007; Randall ve ark., 1974). Bu metaller arasından en toksik olanları kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko gibi metal iyonlarıdır.

Birçok bölgede sanayileşme, endüstriyel atıkların, özellikle ağır metal içeren atıkların atılması doğal su kaynaklarında kirliliğe neden olmaktadır. İçme suyu ve atık suyun metal iyonu kontaminasyonu, özellikle de kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko gibi metal iyonlarıyla ciddi ve devam eden bir sorundur. Ağır metallerle çevresel kontaminasyon, insanda zihinsel ve merkezi sinir fonksiyonlarında azalmaya, düşük enerji seviyelerine, akciğerlere, böbreklere, karaciğer ve diğer hayati organlara hasar verebilir. Akarsularda ve deniz suyunda ağır metallerin bulunması, canlılar için toksik etkiye sahiptir. Sonuç olarak, hem insan sağlığı hem de diğer canlıların yaşamını tehdit eden ağır metalleri içeren suların arıtımı için birçok ülkede katı yasalar bulunmaktadır. Bu nedenle de ağır metallerin içme sularından giderimi gerekli olmaktadır.

İçme sularından ağır metal iyonlarının giderilmesi yöntemleri kimyasal çöktürme, elektrokimyasal indirgeme, iyon değişimi, membran ile ayırma, adsorpsiyon ve benzeri olarak sıralanabilir (Sewwandi ve ark.,2014; Montes-Hernandez ve ark., 2013). Bunlar arasından adsorpsiyon; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kolay işletme, düşük işletim maliyeti ve çevre dostu özellikleri nedeniyle ağır metal uzaklaştırılmasında umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbent iken

nispeten pahalıdır. Bu nedenle, düşük maliyetli ve kolay bulunabilen adsorbentlerin kullanımı ya da tasarlanması önemli olmaktadır.

Özellikle selüloz içeren tarımsal materyaller potansiyel metal adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. Tarımsal atık biyokütlesinin temel bileşenleri, hemiselüloz, lignin, yağlar, proteinler, basit şekerler ve hidrokarbonlar olup, bu bileşenler ağır metaller ile kompleks oluşturarak, metallerin uzaklaşmasına neden olmaktadır (Bailey ve ark., 1999; Hashem ve ark., 2005a,b, 2007). Bu maddelerin eşsiz kimyasal bileşimleri ile birlikte bol miktarda bulunabilirliği, yenilenebilir olması ve düşük maliyetine ek olarak ekonomik ve çevre dostu olmaları ağır metallerin giderilmesi için uygun bir seçenek olarak görünmektedir. Araştırmalar, pirinç kepeği, pirinç kabuğu, buğday kepeği, buğday kabuğu, ağaçların kabukları, yer fıstığı kabukları, hindistan cevizi kabukları, siyah gram kabuğu, fındık kabukları, ceviz kabukları, pamuk tohumu, çay yaprakları, *Cassia fistül* yaprakları, mısır koçanı, jatrofadeoiled kek, şeker kamışı küspesi, elma, muz, portakal kabuğu, soya gövdeleri, üzüm sapsarı, su sümbülü, şeker pancarı küspesi, ayçiçeği sapsarı, kahve çekirdekleri, kaju, fındık, pamuk sapsarı vb. gibi bitkisel atıkları test etmişlerdir (Annadurai ve ark., 2002; Cimino ve ark., 2000; Hashem ve ark., 2006a, b; Macchi ve ark., 1986; Maranon ve Sastre, 1991; Mohanty ve ark., 2005; Orhan ve Bujukgungor, 1993; Reddad ve ark., 2002; Tee ve Khan, 1988). Bu bitkisel atıklar doğal ya da fiziksel veya kimyasal modifikasyonlardan sonra adsorbent olarak metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir.

Her yıl dünyada 400 bin ton civarında bitkisel atık elde edilmektedir. Bu atıklar ya yanma sistemlerinde direkt olarak ya da daha değerli ve kullanışlı sıvı yakıt veya gaz ürünlere dönüştürülerek kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bir kısmı ise gübreleme ve balyalama gibi muhtelif amaçlarla tüketilmektedir. Ancak yapılan araştırmalar, biyokütle atıklarının yakılarak değerlendirilmesinin ekonomik olmadığını göstermektedir. Bu atıkların değerlendirilmesinde en etkili yol piroliz, sıvılaştırma veya gazlaştırma işlemleridir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı (yağ) ürünün taşınması, depolanması ve kullanılması petrolden elde edilen yağa benzemektedir (Yorgun ve ark., 2000). Sınırlı oksijen koşulları altında piroliz sonucu üretilen biochar ince taneli, gözenekli bir yapıya sahip olup, görünümde mangal kömürüne benzemektedir. Piroliz prosesinin koşulları (sıcaklık, alıkonma süresi vb.) ve biocharın doğası biocharın kalitesini etkilemektedir.

Şöyle ki, piroliz sıcaklığının 300 °C'den 800 °C'e artışı biochar verimini % 67'den % 26'ya azalttığı ve karbon içeriğini % 56'dan %93'e artırdığı bildirilmiştir (Tanaka, 1963). Yapılan bir çalışmada proses sıcaklığının biocharın yüzey alanında etkili olduğu görülmüş, 400 °C'de yüzey alanı 120 m² g⁻¹ iken 900 °C'de 460 m² g⁻¹ olduğu bulunmuştur (Day ve ark., 2005).

Çalışmaların çoğu bitkisel atıklardan ve tarımsal atıklardan üretilmiş biochar ile organik kirliliklerin adsorpsiyonu çalışmalarıdır (Yang ve Sheng, 2003; Chun ve ark., 2004; Zhu ve ark., 2005, Wang ve ark., 2010, Yu ve ark., 2010). Odun ya da keresteden (Mohan ve ark., 2007), kümes hayvanları atıklarından (Uchimiya ve ark., 2010) ve çam ve pirinç kabuğunun hidrotermal sıvılaştırmasından üretilmiş biochar (Cao ve ark., 2009) örnekleri çeşitli ağır metalleri (As, Cd, Pb ve Ni) adsorplayabilmektedir.

Çay atıklarından üretilmiş biocharın adsorpsiyon kabiliyeti asit ile muamele edilerek artırılmakla birlikte mikrodalga (MW) ısıtma teknolojisinin uygulanması çok umut verici sonuçlar verebilmektedir (Ania ve ark., 2005). Bu nedenle, son zamanlarda, mikrodalga enerjisi hem araştırma hem de endüstriyel işlemlerdeki birçok uygulama alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mikrodalga enerjisinin kullanılması karbonlu malzemelerin özelliklerini çok değiştirmesine rağmen, biokütleden üretilmiş biochar üzerine mikrodalga etkisi üzerine az çalışma bulunmaktadır. Nabais ve ark.(2004) aktif karbon elyaflarının mikrodalga ısıtma vasıtasıyla yüzey kimyası modifikasyonu üzerinde çalışmış ve bunun çok etkili bir yöntem olduğunu bildirmiştir. Biyokütleden biochar üretimi ile ilgili literatürde birçok çalışma rapor edilmiş olmasına rağmen, fosforik asit varlığında mikrodalga enerjisi ile işleme tabi tutulmuş atık çaydan hazırlanan biochar ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bir aktivasyon ajanı olarak fosforik asit, lignoselülozik ürünlerden kirletmeyen özellik ve suyla ekstraksiyonla eliminasyon kolaylığı gibi bazı avantajlar sunmaktadır (Puziy ve ark., 2005; Suarez-Garcia ve ark., 2002). Girgis ve El-Hendawy (2002) tarafından fosforik asidin parçacık şişmesi ve biyolojik kütlenin kısmen çözülmesi, bağ parçalanması ve termal bozunmaya dirençli yeni polimerik yapıların yeniden düzenlenmesi ile botanik yapı üzerinde fiziksel ve kimyasal değişiklikler yapılmıştır. H₃PO₄'in bir kimyasal aktive edici ajan olarak kullanılması durumunda, gözenek boyutu dağılımlarının daha heterojen olacağı düşünülmektedir (Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso, 2004). Biocharın özellikleri, H₃PO₄ konsantrasyonuna, adsorplama oranına ve aktivasyon için

kullanılan gazlar gibi hazırlanma koşulları güçlü bir şekilde bağlı olduğu rapor edilmiştir.

Bu nedenle, bu çalışmada; çay atığı azot atmosferinde ısı bozundurulması yöntemiyle 500, 700 ve 900 °C sıcaklıklarda piroliz edilmiştir. Ayrıca, fosforik asidin varlığında mikrodalga radyasyonu ile, azot atmosferinde 500 °C'de piroliz ve mikrodalga radyasyonunda asit ile muamele sonrası 500 °C'de piroliz ile biochar örnekleri hazırlanmıştır. Ham çay ve biochar örnekleri FTIR, BET, XRD, SEM-EDS, TGA, zeta potansiyeli gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ham çay ve biochar örnekleri, sulu çözeltilerden bakır, kadmiyum ve kurşun adsorpsiyon için test edilmiş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan 900 °C'de çayın pirolizi ile elde edilmiş biochar ile farklı metal derişimlerinde, farklı pH değerlerinde ve farklı adsorpsiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu metallerin karışımları ile de adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında, biocharın metal içeriği ve morfolojisi SEM-EDS ile belirlenmiştir. Biochar ile metal adsorpsiyon mekanizması metal adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analiz sonuçları ile yorumlanmıştır.

1.1.Çayın Türkiye'deki Durumu

Türkiye'de çay atığı dikkate alındığında, özellikle Doğu Karadeniz Bölgesi'nde üretimi yapılan siyah çay yapraklarının standartlara uymayan hasatı sonucunda, çay işleme fabrikalarından oldukça büyük miktarda atık üretilmektedir. Bu oran normal standartlarda % 3-5 arasında iken yanlış hasattan dolayı %17-18'e kadar artmaktadır. Türkiye'de yılda yaklaşık 150.000 ton çay (kuru bazda) üretilmektedir. 100 kg yeşil çay yapraklarından üretilen kuru çay miktarı ortalama 22 kg'dır ve piyasaya yaklaşık 18 kg çay doldurulur. Diğer 4 kg kuru çay malzemesi atık olup, başka amaçlarla da kullanılabilir. Bu nedenle, Karadeniz Bölgesi'ndeki çay fabrikalarında her yıl tahminen 40.000 ton çay atığı oluşmaktadır. Çok değerli bir hammadde olan çay atıkları değerlendirilmeden çevreye geliş güzel atılarak çürümeye terk edilmekte veya çöp depolama alanına dökülerek büyük çevre problemlerine neden olmaktadır. Bu çay atıkları toz haline getirilip elendikten sonra bazı endüstriyel atık sularda ağır metallerin giderilmesinde aktif karbon yerine kullanılabilir.

1.2. Ağır Metaller

1.2.1. Kurşun

Kurşun (Pb), öncelikli bir kirletici olarak kabul edilen son derece toksik metal olarak bilinir. Çevrede bulunan başlıca kurşun kaynağı plastiklerden, iş bitirme aletlerinden, katod ışın tüplerinden, seramiklerden, lehimlerden, kurşunla yanıp sönen parçalardan ve diğer küçük ürünlerden, kablo ıslahından kaynaklanmaktadır. Kurşun, maruz kalma seviyesine ve süresine bağlı olarak çok çeşitli biyolojik etkilere neden olabilir (Friberg ve Elinder, 1985).

Pb^{+2} iyonu, endüstriyel bir atık suda yaygın olarak bulunan tehlikeli maddeler arasındadır ve bu nedenle de uzaklaştırılması son derece önemlidir. İnsanda anemi, beyin hasarı, zihinsel yetersizlik, iştahsızlık, kusma ve halsizliğe neden olurken, bitki ve hayvanlarda ölüme neden olmaktadır.

Ortamda bulunan kurşun; yağ, çökeltiler ve lağım çamuru gibi parçacıklara güçlü bir şekilde bağlanır, bu nedenle uzaklaştırılması büyük önem taşır. Genel olarak, kurşun, adsorpsiyon veya iyon değişimi yoluyla çözünmeyen bir şekilde çökeltilir veya başka şekilde tutturulur. Yağış süreci kurşunu azaltmak için genellikle yeterli değildir. Konsantrasyonunu, su kalitesi standardının gerektirdiği düzeye (Maruyama ve ark., 1975) göre değişir. Su ve atık sudan adsorpsiyon veya iyon değişimi yoluyla Pb^{+2} giderimine yönelik işlemler son zamanlarda incelenmiştir.

İçme suyundan ya da atık sudan Pb^{+2} uzaklaştırma için adsorbent olarak farklı materyalleri kullanılmaktadır (Gupta ve ark., 2001; Sekar ve ark., 2004; Moufilh ve ark., 2005; Sabriye ve Ali, 2006; Park Petruzzelli ve ark., 1999; Niu ve ark., 1993; Pansini ve Collella, 1990; Demirabas, 2004; Abdel-Halim ve ark., 2003; Amarasinghe ve Williams, 2007). Son yıllarda, bu tip materyallerden gelişmiş düşük maliyetli adsorban eldesi (Wang ve ark., 2009; Sen Gupta ve ark., 2009; Sawalha ve ark., 2009; Mata ve ark., 2009; Salim ve ark., 2008 Aydın ve ark., 2008), kaynak yaratma ve kirlilik azaltma konusundaki çifte fayda sebebiyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu malzemeler arasında tarımsal ürünler ve biyokütle çok yüksek adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir. Bununla birlikte, bu materyallerin uygulanabilirliği, organik maddelerin çözeltiliye geçmesi nedeniyle kullanımı sınırlandırmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, katı adsorbanlar üzerinde kimyasal ve /veya fiziksel muamele yapılmalıdır.

Farklı tarımsal atıklar pirinç samanı, soya fasulyesi kabukları, şeker kamışı küspesi, fıstık kabukları ve ceviz kabukları doğal formda kullanıldığında kurşun giderim yüzdesinin % 98 olduğu bulunmuştur (Johns ve ark., 1998; Bankar ve Dara, 1985). Petioler keçe sapı (PFP), siyah gram kabuklu agro israfı, Humuluslupulus çiçekleri, atık çay yaprakları ve su sümbülü, bu materyallerin uzaklaştırılmasında çalışılmış ve uzaklaştırma yüzdesinin % 70 ile % 98 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Ahluwalia ve Goyal, 2005a; Gardea- Torresdey ve ark., 2002; Iqbal ve ark., 2002, 2005; Kamble ve Patil, 2001; Saeed ve ark., 2005b).

Lee ve ark., (1999) kurşun ve diğer metal iyonlarının fosfor (V) oksiklorid ile modifiye edilmiş elma kalıntıları ile partikül ve kolon çalışmalarında giderildiğini araştırmış ve sonuçları karşılaştırmıştır. NaOH ile ön işlemden geçirilmiş gül yaprakları, sarksum ve süksinik anhidrit ile modifiye edilmiş şeker kamışı da önemli ölçüde kullanılmıştır.

Tarımsal atıklardan hazırlanan aktif karbon da farklı araştırmacılar tarafından araştırılmış ve kurşun giderimi için yüksek verimlilik rapor edilmiştir (Gajghate ve ark., 1991; Kadirvelu ve ark., 2001; Vaughan ve ark., 2001; Wilson ve ark., 2006). Gupta ve ark., (1999), % 65'lik giderim verimi ile kurşun giderimi için uçucu kül kullanmıştır. Akçağaç (Zhangve ark., 1998), Pinussylvestries (Taty-Costodes ve ark., 2003) ve kauçuk odun testere tozunu (Raji ve ark., 1997) kurşun gideriminde test etmiş ve testere tozu ile % 85-90 uzaklaştırma yüzdesi rapor edilmiştir. Pb⁺² giderimi için su ile yıkanmış çay atığı (Ahluwalia ve Goyal, 2005; Amarasinghe ve Williams, 2007) ve asit ile yıkanmış çay atığı (Tee ve Khan, 1988) üzerinde az sayıda çalışma yapılmıştır.

1.2.2 Kadmiyum

Kadmiyum (Cd) en yaygın toksik ağır metallere biri olarak kabul edilir. Atık su ya da içme sularında bulunan Cd toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan doğası nedeniyle halk sağlığı ve çevre kalitesi açısından risk teşkil etmektedir (Wang ve ark., 2005).

Atık su ya da içme sularında bulunan Cd'un giderimi büyük ilgi görmekte ve çok önemli bir araştırma konusu haline gelmektedir. Cd giderim yöntemleri membran ile ayırma, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal yöntemler, iyon değişimi, membran ayırma ve adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır (Fu ve ark., 2011). Son zamanlarda, biyokütle veya modifiye edilmiş biyokütle ile Cd'u sudan uzaklaştırmak için adsorbent olarak kullanılmaktadır (Demirbas ve Hazard, 2008; Fan ve ark., 2015).

Kadmiyumun uzaklaştırılması için pirinç kepeği ve buğday kepeğinin potansiyel kullanımı denenmiş ve önemli ölçüde giderim etkinliği rapor edilmiştir (Montanher ve ark., 2005; Farajzadeh ve Monji, 2004; Singh ve ark., 2005).

Ayrıca, kadmiyumun uzaklaştırılması için doğal ve modifiye edilmiş formda pirinç kepeği, pirinç kabuğu ve siyah gram kabuğu kullanımı üzerine çalışmalar yapılmış ve bunların bağıl etkinliği rapor edilmiştir (Iqbal ve ark., 2005; Kumar ve Bandyopadhyay, 2006; Singh ve ark., 2005; Tarley ve Arruda, 2004). Kadmiyumun uzaklaştırılması için *Peciaglehnii* ve *Abiessachalinensis* gibi bitkilerin kabuğu ve *partheniumun* kurutulmuş bitki biyokütlesi denenmiştir (Ajmal ve ark. 2006, Seki ve ark. 1997). Bezelye, incir yaprağı, bakla, portakal kabuğu, muşamba kabuğu ve kepek gibi bitkilerin diğer kısımlarının adsorban olarak kullanılmasının asidik pH'ta yüksek oranda uzaklaştırılma etkinliği gösterdiği bildirilmiştir (Benaissa, 2006).

Fındık kabukları, yer fıstığı kabukları, ceviz kabukları ve yeşil hindistan cevizi kabukları üzerinde yapılan adsorpsiyon deneyleri, kadmiyumun uzaklaştırılmasında önemli sonuçlar vermiştir (Johns ve ark. 1998; Kurniawan ve ark. 2006). Torbalı küspe, hindistan cevizi özü, yerfıstığı kabuğu ve hurmalarının aktif karbonu üzerinde çalışmalar yapılmış ve bunların giderim verimi % 50 ile % 98 arasında değişmektedir (Kadirvelu ve ark., 2001; Kannan ve Rengasamy, 2005; Krishnan ve Anirudhan, 2003; Mohan ve Singh, 2002; Srivastva ve ark., 1996; Wafwoy ve ark., 1999). Araştırma ayrıca temel işlem görmüş pirinç kabuğu, arıtılmış ardıç lifleri ve sitrik asitle modifiye edilmiş mısır koçanı, modifiye edilmiş fıstık kabukları, süksinik anhidrit ile muamele edilmiş şeker kamışı vb. gibi kimyasal işlem görmüş tarımsal atık materyaller kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Karnitz ve ark., 2007; Min ve ark., 2004; Vaughan ve ark., 2001). Çalışmaların çoğu, tarımsal atıkların doğal formda veya modifiye formda kadmiyum metali iyonlarının giderilmesinde yüksek oranda verimli olduğunu göstermiştir.

Literatürdeki birçok çalışmada, Cd'un biochar ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Çünkü biochardaki hem mineral hem de organik bileşenler, biochar ve Cd arasındaki etkileşim sırasında önemli bir rol oynamaktadır. Genel olarak, mekanizma dört kategoriye ayrılabilir: (1) oksijen içeren fonksiyonel gruplar (-COOH, -OH, -Fe / Al / Mn-OH,) ve Cd (Goswami ve ark., 2016; Fris'ta'k ve ark., 2014) arasındaki yüzey etkileşimi; (2) fosfat, karbonat ve hidroksit gibi anyonlar ile Cd'in çökmesi (Kim ve ark., 2013;

Chen ve ark., 2015; Xu ve ark., 2013; Xu ve ark., 2013); (3) yapıdaki Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} gibi katyonlar ile iyon değişimi (Sun ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2015; Asuquove ark., 2016) ve (4) Cd'nin p elektronları ($C = C$) ile koordinasyonu (Tran ve ark., 2015; Harvey ve ark., 2011).

Çizelge 1.1 Çeşitli toksik ağır metallerin içme suları için izin verilen limitleri ve sağlığa etkileri

Metal kirletici	Uluslararası kuruluşlarca izin verilen sınırlar ($\mu g/l$)		Sağlık tehlikeleri
	WHO	USEPA	
Arsenik	10	50	Kanserojen, karaciğer tümörleri üreten, cilt ve gastrointestinal etkiler.
Civa	0.1	0.2	Cilt, gözler ve kas zarı, dermatit, anoreksi, böbrek hasarı ve şiddetli kas ağrısı için aşındırıcı.
Kadmiyum	0.3	0.5	Kanserojen, akciğer fibrozuna, dispneye ve kilo kaybına neden olur.
Kurşun	10	0.5	Şüpheli kanserojen, iştah kaybı, anemi, kas ve eklem ağrıları, azalan IQ, kısırlığa, böbrek problemine ve yüksek tansiyona neden olur.
Krom	50	100	Şüpheli kanserojen, akciğer tümörleri üreten, alerjik dermatit
Nikel			Kronik bronşit, akciğer fonksiyonlarında azalma, akciğer kanseri ve burun sinüsüne neden olur.
Çinko			"Metal dumanı ateşi" olarak adlandırılan kısa süreli hastalıklara ve huzursuzluğa neden olur.
Bakır		1300	Uzun süreli maruz kalma burun, ağız, gözler, baş ağrısı, karın ağrısı, baş dönmesi, ishal tahrişine neden olur.

1.2.3 Bakır

Bakır (Cu), genellikle yüksek konsantrasyonda oldukça zararlı bir metal olarak kabul edilir. Bu, insanlar tarafından ihtiyaç duyulan temel bir elementtir ve enzim sentezinde, kemik gelişiminde ve dokularda hayati bir rol oynamaktadır (Akarve ark., 2009; Ding ve ark., 2014). Bakırın farklı formları Cu^0 (metal), Cu^+ (bakır iyon), Cu^{+2} (bakır iyon) olup, Cu^{+2} bakır iyonu daha toksiktir (Awual ve ark., 2014). Bakırın temel kaynağı, madencilik endüstrileri, metalürji, kimyasal üretim, çelik endüstrileri, baskı devreleri, elektroliz sanayi, boyalar, gübreler vb. (Mehta ve ark., 2015; Gao ve ark., 2013; Awual ve ark., 2013) gibidir. Bakırın aşırı miktarda alımı, şiddetli mukozal tahrişe, yaygın kılcal damar hasarına, karaciğer ve böbrek hasarına, merkezi sinir problemlerine, depresyona, gastrointestinal rahatsızlığa ve karaciğer ve böbrekte olası nekrotik değişikliklere neden olur (Gündogan ve ark., 2004). Vücutta bakır birikimi karaciğer, beyin ve pankreasta gerçekleşir ve ölümle sonuçlanır (Zhouve ark., 2009). Bu nedenle, suların bakırın geri kazanılması önemlidir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda maksimum $1.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{+2}$ konsantrasyonunu kabul etmiştir (Rao ve ark., 1992). İçme sularından bakır uzaklaştırmak için çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bunlardan fizikokimyasal ve biyosorpsiyon yöntemleri başarıyla uygulanmıştır. Bakır iyonunun uzaklaştırılması için etkili bir yöntem kimyasal çöktürmedir. Bununla birlikte, büyük miktarlarda çamurun bertaraf edilmesi zordur (Kim ve ark., 1983). Kullanılan geleneksel yöntemler arasında iyon değişimi, ters ozmos, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırıcı geri kazanım ve adsorpsiyon yer alır. Bu konvansiyonel teknikler metal iyonlarını azaltabilir, ancak pH aralığındaki sınırlamalardan ve yüksek işletme maliyetlerinden dolayı çok tercih edilmez (Pinner ve ark., 1971). Bu arıtma tekniklerinden aktif karbon adsorpsiyonu, yüksek verimlilik ve kolay işletme özelliği nedeniyle en yaygın kullanılanlardan biridir.

Son yıllarda, düşük maliyetli malzemelerden üretilen adsorbentleri kullanarak bakırın sulu solüsyondan uzaklaştırılmasına büyük önem verilmiştir. Bu amaçla, talaş, silis ve demir oksit (Ajmal ve ark., 1998), kanalizasyon çamuru külü (Pan ve ark., 2003), anataz tipi titanyum dioksit (Kim ve ark., 2003), zeytin değirmeni artıkları (Veglio, ve ark., 2003), inorganik kolloidler (Subramaniam ve Yiocoumi, 2001), yüksek fırın çamuru (Lopez-Delgado ve ark., 1998), Cu^{+2} ile zenginleştirilmiş atıkların arıtılması için, işlevsel silis, kırmızı çamur ve uçucu kül (Bois ve ark., 2003), turba (Gosset ve

ark.,1986), kağıt değirmen çamuru (Calace ve ark.,1997) ve aktif karbon (Goyal ve ark.,2001; Monser ve ark., 2002) çalışmaları rapor edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ağır metal iyonlarının giderilmesi yöntemleri kimyasal çöktürme, elektrokimyasal indirgeme, iyon değişimi, membran ayırma, adsorpsiyon ve benzeri olarak sıralanabilir (Sewwandi ve ark., 2014; Montes-Hernandez ve ark., 2013). Bunlar arasından adsorpsiyon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kolay işletme, düşük işletim maliyeti ve çevre dostu özellikleri nedeniyle ağır metal iyonu uzaklaştırılmasında umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbent iken nispeten pahalıdır. Bu nedenle, düşük maliyetli ve kolay erişilebilir adsorbent bulmak son derece önemli olmaktadır. Örneğin, atık suyun arıtılması için düşük maliyetli adsorbent olarak biocharın değerlendirilmesi dikkate alınmış olup, çay atığı pirolizinin bir yan ürünü olarak elde edilen biochar, ağır metal iyonlarının sulu solüsyonlardan adsorpsiyonla uzaklaştırılmasına yönelik alternatif bir adsorbent madde olarak kullanılmıştır. Çay atıkları su ve atık su içinde çözünmüş halde bulunan ağır metalleri adsorplama kabiliyetine sahiptir. Elaigwu ve ark., bir *P. africana* kabuğunun piroliziyle hazırlanan biochar ile iki ağır metal iyonu, Pb^{+2} ve Cd^{+2} 'nin adsorpsiyonunu incelemiştir (Elaigwu ve ark., 2014). Adsorpsiyonun 30 dakika gibi kısa bir zaman periyodunda maksimum olarak gerçekleştiği bulunmuştur. Biocharın adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi kadar yüksektir.

Çay atıklarından üretilmiş biocharın adsorpsiyon kabiliyeti asit ile muamele edilerek artırılmakla birlikte mikrodalga (MW) ısıtma teknolojisinin uygulanması çok umut verici sonuçlar verebilmektedir (Ania ve ark., 2005). Bu nedenle, son zamanlarda, mikrodalga enerjisi hem araştırma hem de endüstriyel işlemlerdeki birçok uygulama alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mikrodalga enerjisinin kullanılması karbonlu malzemelerin özelliklerini çok değiştirmesine rağmen, biyokütleden üretilmiş biochar üzerine mikrodalga enerjisinin etkisi üzerine az çalışma bulunmaktadır.

Nabais ve ark., (Nabais ve ark., 2004) aktif karbon elyaflarının mikrodalga ısıtma vasıtasıyla yüzey kimyası modifikasyonu üzerinde çalışmış ve bunun çok etkili bir yöntem olduğunu belirtmiştir. Biyokütleden biochar üretimi ile ilgili literatürdeki birçok çalışma rapor edilmiş olmasına rağmen, fosforik asit varlığında mikrodalga enerjisi ile

işleme tabi tutulmuş atık çaydan hazırlanan biochar ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada; çay atığı ısı bozundurulması yöntemiyle biochar üretimi gerçekleştirilmiştir.

Biyokömür teknolojisinin gelişimi, sulu çözeltilerde yer alan ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli adsorbent ihtiyacını karşılamak için fırsatlar sağlayabilmektir. Mohan ve ark., (Mohan ve ark., 2007) meşe kabuğu biyokömürü ile kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd)'un giderim verimliliğini ticari bir aktif karbon olan Calgon F400'ünkiyle karşılaştırılabilir olduğunu rapor etmişlerdir. Chen ve ark., (Chen ve ark., 2011) odun veya mısır samanından üretilen biyokömürün sulu çözeltilerden bakır (Cu) ve çinko (Zn) metallerini etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceğini rapor etmiştir. Benzer şekilde, Kong ve ark., (Kong ve ark., 2011) soya fasülyesi sapı biyokömürünün sulu çözeltiden cıvanın % 75-87'ni uzaklaştırdığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, hammaddelerin ön işlenmesi veya kömür yüzeylerinin modifikasyonu gibi biyokömür üretiminde farklı mühendislik yöntemlerinin uygulanması, bazı ticari aktif karbonlara benzer veya hatta yüksek adsorplama kapasiteleri ile çok yüksek etkinlik ve etkin maliyetli biyokömürlerin tasarlanmasına neden olmaktadır. Örnek olarak, daha önceki çalışmalar Yao ve ark., (Yao ve ark., 2011) anaerobik sindirilmiş biyokütleden üretilen biyokömürlerin, ticari aktif karbondan çok daha yüksek kurşun adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Çizelge 2.1'de listelendiği gibi, tarım ve orman kalıntılarının biyokömür hammaddesi olarak artan kullanımının nedeni, onların bolluğu ve düşük maliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, atık biyokütlenin katma değeri yüksek biochar ürünlerine dönüştürülmesi, bol miktarda atık oluşturan tarım ve orman artıklarının bertaraf edilmesi ile işletme maliyeti azaltılabilir. Yıllık tarımsal atık üretimi 500 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Duku ve ark., 2011). Üretilen tarımsal ve orman kalıntılarının çoğunluğu, gıda ve biyoenerji üretimi için şeker kamışı, mısır, yer fıstığı ve palmye yağı gibi ürünlerin hasadından ve işlenmesinden kaynaklanan atık veya yan ürünlerdir. Amerika Birleşik Devletleri dahil olmak üzere birçok ülkede üretilen atıkların çoğu nadiren kullanılmakta olup, bunlar biochar üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. Ayrıca, ahşap ve orman atıkları gibi tarımsal ve orman kalıntıları ve ağaç değirmenlerinden elde edilen atıklar biochar üretimi için cazip hammaddelerdir.

Çizelge 2.1 Metaller için adsorpsiyon kapasitesi

Biyokömür	T(°C)	Metaller için adsorpsiyon kapasitesi									Kaynak
		Cr	Hg	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn	U	Co	
Çam	300					4.3					(Liu ve ark., 2009)
Pirinç çeltiği	300					2.4					(Liu ve ark., 2009)
Mısır samanı	600						12.5	11.0			(Chen ve ark.,2011)
Meşe	450						6.8	4.5			(Chen ve ark.,2011)
Dallı darı otu	300								2.1		(Kumar ve ark.,2011)
Çam kereste	400/450					4.1					(Mohan ve ark.,2007)
Meşe odunu	400/450			0.4		2.6					(Mohan ve ark.,2007)
Çam ağacı	400/450			0.3		3.0					(Mohan ve ark.,2007)
Meşe kabuğu	400/450			5.4		13.1					(Mohan ve ark.,2007)
Şeker pancarı	300	123.0									(Dong ve ark.,2011)
Soya fasulyesi Sapı	700		0.7								(Kong ve ark.,2011)
Keten dilimi	160	14.3		21.1	19.2	87.0	31.6	18.2		17.3	(El-Shafey ve ark.,2002)
	200	25.5		39.1	33.4	147.1	52.1	32.5		31.2	(El-Shafey ve ark.,2002)
Meşe odunu	400-450	3.0									(Mohan ve ark.,2011)
Meşe kabuğu	400-450	4.6									(Mohan ve ark.,2011)
Pirinç çeltiği	300						4.6				(Pellera ve ark.,2012)
	600						0.3				(Pellera ve ark.,2012)
Zeytin ezmesi	300						5.1				(Pellera ve ark.,2012)
	600						0.7				(Pellera ve ark.,2012)
Portakal atığı	300						4.9				(Pellera ve ark.,2012)
	600						0.4				(Pellera ve ark.,2012)
Organik gübre	300						7.9				(Pellera ve ark.,2012)
	600						3.4				(Pellera ve ark.,2012)
Şeker kamışı küspesi	600					6.5					(Inyang ve ark.,2011)
İnek Gübresi	200					140.9					(Cao ve ark., 2009)
	350					101.7					(Cao ve ark., 2009)

Endüstriyel yan ürünler											
Lağım pislği	550					30.88					(Lu ve ark., 2012)
Anaerobik olarak sindirilmiş şeker kamışı küspesi	600					135.5					(Inyang ve ark.,2011)
Anaerobik olarak sindirilmiş şeker pancarı	600					40.8					(Inyang ve ark.,2011)
Anaerobik olarak sindirilmiş hayvansal atıklar	600					51.4					(Inyang ve ark.,2012)
Kurutulmuş lağım çamuru	650	3.00				40.3	6.7				(Otero ve ark.,2009)
Kimyasal olarak aktif malzemeler											
H ₂ O ₂ fıstık kabuğu	300					22.8					(Xue ve ark., 2012)
H ₂ SO ₄ kom sapı	220			36.4							(Youssef ve ark., 2004)
ZnCl ₂ mısır sapı	600			32.4							(Youssef ve ark., 2004)
H ₃ PO ₄ /HNO ₃ fıstık kabuğu	550					35.5					(Xu ve Liu, 2008)
Modern metaller											
Atık lastik kauçuk külü	500					22.4	34.4				(Mousavi ve ark.,2010)
Kemik kömürü	500						47.6	34.7			(Cheung ve ark.,2000)

Tarımsal ve orman kalıntılarında üretilen biyokömürlerin güçlü adsorpsiyon kapasitesi, hammaddenin yüzey özelliklerine bağlanabilir (Sun ve ark., 2014; Wang ve ark., 2015). Örneğin, polifenolik tanenler, flavonoidler ve suberin içeriklere sahip meşe kabuğu biyokömürlerinde oksijen içeren grupların (C=O, C-O, -OH) bolluğu, Pb⁺²'nin giderimi için önemli olan negatif yüzey yüküne sahip olan merkezlere (COO⁻ ve OH⁻) sahip olmalarının bir sonucudur (Mohan ve ark., 2011). Kumar ve ark. (2011), çimlerin piroliz sırasında büyük miktarlarda selülozun uzaklaşması sulu çözeltilerden U (VI) uzaklaştırmak için gerekli olan yüzey fonksiyonel gruplarına sahip gözenekli karbonun oluşumuna neden olduğunu rapor etmiştir. Şeker pancarı kalıntıları gibi diğer tarım atıklarının pirolizi de elektron verici fonksiyonel gruplara (C-OH, C-O, C-O-R) neden olabilmektedir, çünkü besleme stokları galakturonik asit, arabinoz, galaktoz ve birkaç pektin maddesi içeren karmaşık heteropolisakkaritlere sahiptir (Aksu ve Işoğlu, 2005). Bu oksijen içeren fonksiyonel grupları, yüzey adsorplama kabiliyetini kolaylaştırmak

için Cr(VI)'ın Cr(III)'e indirgenmesiyle biyokömür yüzeyinde sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın adsorpsiyonunu hızlandırabilmektedir (Dong ve ark., 2011). Ayrıca, meşe ve çam kerestesi hammaddelerinde Na, K ve Mg gibi katyonların varlığını biyokütlenin katyon değişim kapasitelerini artırabildiği ve bunların asidik pH koşullarında iyon değişim prosesi ile Pb giderimini arttırabileceği de rapor edilmiştir (Mohan ve ark., 2007).

Evcil hayvan atıkları potansiyel bir başka biyokömür hammaddesi kaynağıdır. Kümes hayvanlarının çöpü ve gübresi gibi hayvansal atıklardan üretilen biyokömürler genellikle ağır metalleri bağlayabilen yüksek miktarda kül ve inorganik bileşenlere sahiptir (Duku ve ark., 2011; Cao ve Harris, 2010). Çöktürme ve yüzey kompleksleşmesini içeren çoklu mekanizmalar hayvan atıklarından üretilmiş biyokömür ve sulu ağır metaller arasındaki güçlü etkileşime neden olduğu rapor edilmiştir (Cao ve Harris, 2010; Uchimiya ve ark., 2011).

Biocharın karbonizasyonu 500 ile 900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilecek piroliz sonucu elde edilmiştir. Çay atığından kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen biocharlar ve ham çay ve muamele edilmiş çayın FTIR, BET, ZETA, XRD, SEM, TGA, yüzey asitliği, mineral içeriği ile karakterize edilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip olan adsorbent ile sulu çözeltilerden ağır metal giderimi çalışılmış, pH, adsorban miktarı, temas süresi ve çözelti sıcaklığının adsorpsiyon verimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen yüksek yüzey alanlı biocharın ağır metal gideriminde alternatif, etkin ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Malzemeler

Ham çay atıkları (RTW), Karadeniz Bölgesi Salarha-Rize'de bulunan bir çay fabrikasından elde edildi. RTW ilk önce 0.25 mm ila 0.5 mm arasında değişen bir partikül boyuna öğütüldü ve gece boyunca 80 °C'de bir fırında kurutuldu. RTW, ağırlık olarak yaklaşık % 3.88 kül ve % 7.26 nem ve % 70.29 uçucu madde, % 18.57 sabit karbon, % 31.05 holoselüloz, % 25.68 lignin, % 13.97 özütleyici ve %2.05 yağ içerir (Uzun ve ark., 2010).

Metal çözeltiler, $Pb(NO_3)_2$ (Carlo Erba) 'dan $1000 \text{ mg L}^{-1} Pb^{+2}$, $Cd(NO_3)_2$ (Merck) 'ten $1000 \text{ mg L}^{-1} Cd^{+2}$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Merck) 'den $1000 \text{ mg L}^{-1} Cu^{+2}$ çözeltisi hazırlandı. HCl ve NaOH çözeltileri metal çözeltilerin pH'ını ayarlamak için kullanılmıştır. Ayrıca, ilk metal çözelti pH'sini kontrol etmek için pH 4-6 için amonyum fosfat tamponu ve pH 2-11 için BrittonRobinson tamponu (borik asit, asetik asit ve fosforik asit) - 0.2 M pH için 0.2 M NaOH kullanıldı.

3.2. Biochar üretimi ve karakterizasyonu

Kurutulmuş biyokütle, Protherm fırında saf N_2 ($80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) akışı altında 1 saat $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 'lik bir ısıtma hızı ile 500, 700 ve 900°C 'de pirolize edildi. Pirolizden sonra $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ hacimsel akış hızında N_2 reaktörden geçirildi. Piroliz edilmiş çay atıkları RTW-Px olarak adlandırıldı ve burada, x piroliz reaksiyon sıcaklığını ve P ise pirolizi göstermektedir. H_3PO_4 ile asit aktivasyonu için, 2 g RTW, bir teflon beher içinde 6 g ağırlıkça % 85 H_3PO_4 (Merck) ile karıştırıldı ve 30 saniye süreyle mikrodalga (MW) (Cem Mars 6) radyasyonu ile muamele edildi. MW ekipmanının giriş gücü 900 W ve kullanılan mikrodalga frekansı 2,45 GHz idi. Asit içinde MW muamelesinden sonra, numune $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırında kurutuldu. Asidin varlığında MW radyasyonuna uğramış ham çay örneği RTW-A-MW olarak ifade edildi. MW muamelesinden sonra, numunenin bir kısmı, akan N_2 ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) ile 1 saat boyunca $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de pirolize edildi. Bu örnek, RTW-A-MW-P500 olarak adlandırıldı. RTW-A-MW-P500 ile karşılaştırma için RTW, H_3PO_4 ile RTW 3:1 oranında karıştırılmış ve $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de N_2 atmosferi altında 1 saat boyunca pirolize edildi. Bu örnek RTW-A-P500 olarak gösterildi, burada A piroliz sırasında asitin varlığını gösterdi. Fosforik asit varlığında üretilen tüm numuneler, fosfat türlerinin uzaklaştırılması için birkaç kez distile suyla yıkandı ve yıkanmış numunelerin adına "S" ilave edildi. RTW'nin element bileşimleri (C, H, N, S ve O), biochar ve modifiye biochars taramalı elektron mikroskobu (SEM) üzerindeki bir enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS) (Oxford Inst. INCA) ile belirlendi. Numunelerin pH'ı, dijital bir pH ölçer (Orion, ThermoElectronCorp., Waltham, MA, ABD) kullanılarak deiyonize suda 1:100 (ağırlık / hacim) bir numunenin süspansiyonunda belirlendi. Numunelerin X ışını toz kırınımı (XRD) desenleri, monokromotografik olmayan Cu $K\alpha 1$ radyasyonu (40 kV , 40 mA , $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$) kullanılarak bir RigakuSmartLab X-ışını difraktometresine kaydedildi. Tarama 2θ 'ın $5-65 \text{ }^\circ$ aralığında yapıldı. Ham ve pirolize edilmiş ve modifiye edilmiş çay atıklarında metal adsorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey fonksiyonel grupları, Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FTIR) (BrukerAlpha) ile

tanımlandı. Tüm numunelerin yüzey morfolojileri EDS (Oxford Inst. INCA) ile donatılmış bir saha emisyon taramalı elektron mikroskobu (TESCON-Mira III XMU) kullanılarak incelendi. Brunauer-Emmett-Teller (BET) spesifik yüzey alanları (SBET), toplam gözenek hacimleri ve gözenek çapları bir gaz sorpsiyon analiz cihazı (AUTOSORB 1C, QuantachromeCorp.) kullanılarak tayin edilmiştir. Numunelerin C ve S içeriği, bir element analiz cihazında (IKA) belirlenmiştir.

Zeta potansiyel ölçümleri, bir zeta ölçer (MalvernZetasizer-Nano-Z) kullanılarak yapıldı. 100 cm³ suda 0.005 g numune süspansiyona alınmış ve parçacıklar bir ultrasonik banyo kullanılarak 2 saatte homojenize edilmiştir. Ultra-sonikasyondan sonra, sulu süspansiyon 30 dakika boyunca farklı pH değerlerinde dengelenmiştir. Dengelenmiş karışımlar, tek kullanımlık şırıngalar kullanılarak mikro elektroforez hücresine enjekte edilmiştir. Her ölçümden önce, elektroforez hücresi tekrar kullanımdan önce tekrar tekrar yıkanmıştır.

Ham ve pirolize çay atıklarının termal analizi, bir termogravimetrik analizör kullanılarak bir platin hücrede 25 cm³ min⁻¹'lik bir hava akımı altında 25- 900 °C'lik bir sıcaklıktan 10 °C min⁻¹'lik bir ısıtma hızında gerçekleştirildi (Leco TGA).

3.3. Adsorpsiyon deneyleri

Pb⁺², Cd⁺² ve Cu⁺² metallerin tek ve karışımları ham çay ve biochar adsorbentleri kullanılarak uzaklaştırma deneyleri gerçekleştirildi. pH 3,0, 7,0 ve 9,0'da 50 mg L⁻¹ konsantrasyonunda tek metal çözeltileri ile sorpsiyon çalışmaları yapıldı. Üçlü metal sorpsiyon çalışmaları, pH 4 için 50-150 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında gerçekleştirildi. Tüm sorpsiyon deneyleri için 1 g L⁻¹ adsorban dozu kullanıldı. Ön adsorpsiyon deneylerine dayanarak 3 saatlik bir denge süresi seçildi.

Solüsyonlar 25 °C'de 200 rpm'de manyetik bir karıştırıcıda (IKA-RT10) dengeye ulaştı. Numuneler daha sonra ChromXpert 0.45 µm naylon şırınga ile tek kullanımlık filtreler kullanılarak filtre edildi ve ICP-MS analizinden önce plastik santrifüj tüplerinde tutuldu. Tüm deneyler 25 °C'de yapıldı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltilerdeki metal konsantrasyonları, bir otomatik örnekleyici (Autosampler-TELEDYNE-CETAC-ASX-560) ile donatılmış ICP-MS (ThermoScientificiCAP Q Serisi ICP-MS) ile belirlendi.

Metallerin (Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+}) adsorpsiyon kapasitesi (q_e , $mg.g^{-1}$) ve uzaklaştırma yüzdesi (%) aşağıdaki denklemler kullanılarak belirlendi:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad [3.1]$$

Uzaklaştırma yüzdesi;

$$(R, \%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad [3.2]$$

C_0 ve C_e sırasıyla metallerin ilk ve son metal konsantrasyonlarıdır ($mg L^{-1}$), V , çözelti hacmi (L) ve m , adsorban miktarıdır (g).

Ham ve piroliz edilmiş çay örneklerinin metal adsorpsiyonunun doğasını ve mekanizmasını araştırmak için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Bu amaçla, adsorbanlar, kuvvetli bir çözelti akışına neden olmak üzere 1500 rpm'de karıştırmak üzere hücreye yüklenmiştir. Sıvı filmdeki difüzyonel dirençler, yüksek karıştırma hızı nedeniyle ihmal edilmiştir. 3 mL numune periyodik olarak çözüldü ve ICP-MS ile analiz edildi.

Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli olarak verilmiştir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad [3.3]$$

q_t (mg / g), t zamanında adsorban üzerine adsorbe edilen metal miktarıdır ve k_1 (dk^{-1}), yalancı birinci dereceden kinetik modelin sabitidir (Ho ve McKay, 2000).

Yalancı ikinci dereceden kinetik model (Ho ve McKay, 2000) için denklem aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad [3.4]$$

q_e ve q_t 'nin, sırasıyla denge ve zamandaki adsorbanın kütle birimi başına adsorbe edilen metal miktarıdır .

Yalancı ikinci dereceden kinetiğinin doğrusallaştırılmış formu aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [3.5]$$

Ek olarak, ilk adsorpsiyon oranı h 'dir:

$$h = kq_e^2 \quad [3.6]$$

İntrapartikül difüzyon modeli şu şekilde tarif edilebilir:

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad [3.7]$$

burada k_d eğimden elde edilen partikül içi difüzyon hızı sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-0.5}$) ve C , kesimden elde edilen adsorpsiyon sabitidir.

Langmuir modeli esasen tek tabakalı adsorpsiyon tipini tanımlar (Wong ve ark., 2004). Aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad [3.8]$$

q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve b (L mg^{-1}) Langmuir sabitidir.

Freundlich izotermi, çok tabakalı bir heterojen adsorpsiyon modelinden elde edilir. Freundlich izotermi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad [3.9]$$

burada $k_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-n})$, adsorpsiyon kapasitesine bağı Freundlich adsorpsiyon sabitidir ve n , adsorpsiyon yoğunluğudur. $1/n$ değeri, adsorpsiyonun olduğunu gösteren 0 ile 1 arasında olmalıdır.

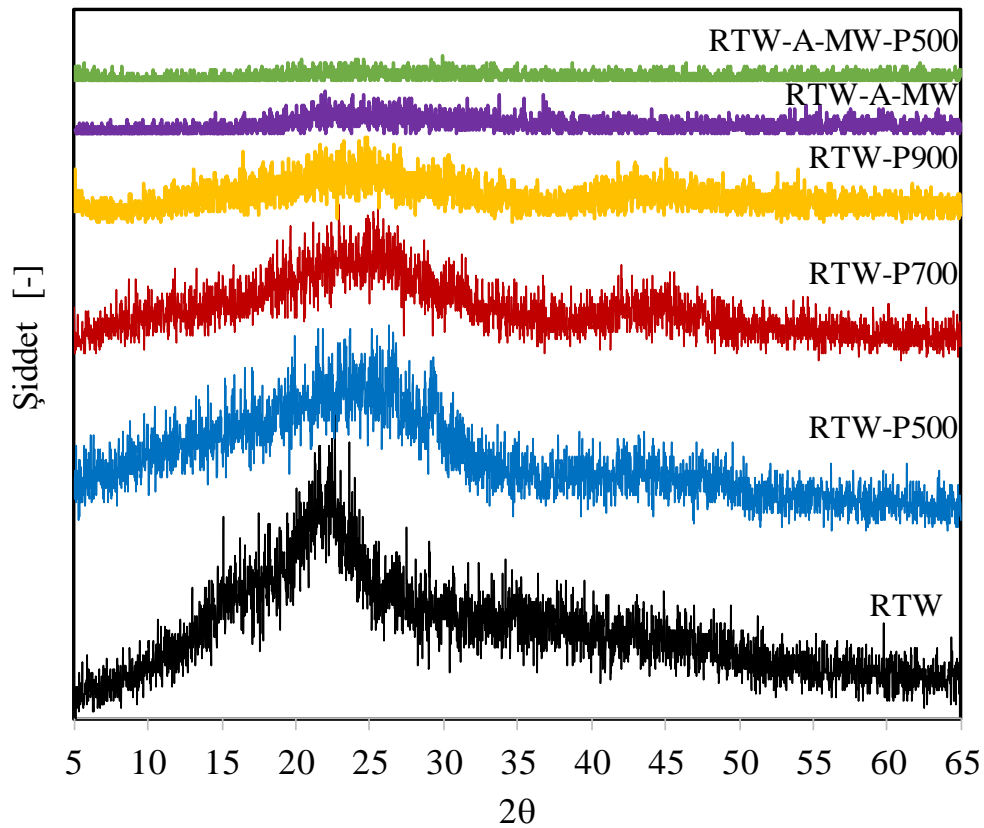
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Örneklerin bileşimi

RTW, biochar ve modifiye biocharların elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1'de listelenmiştir. Ek olarak, numunelerin C ve S yüzdeleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. RTW, ağırlıkça % 60.4 C, % 3.7 N ve % 34.4 O'nun yanı sıra Al, S, Cl, K, Ca, Na ve Mg'nin küçük yüzdelerinden oluşur. Element analiz cihazı ile RTW'nin bileşimi % 43.0 C ve % 0.13 S olup, elementel analiz cihazı ile EDS arasındaki farklı karbon içeriği farklı analiz yöntemlerinden kaynaklanmaktadır. Piroliz ve MW-asit muamelesinden sonra numunelerin azot yüzdeleri hafif olarak azalmıştır. RTW'nin piroliz sıcaklığının artırılması, karbon içeriğini ağırlıkça % 43'ten % 77'ye artırmıştır. Karbon içeriğindeki artış, biocharın kömüre benzer bir yakıt olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Pütün ve ark., 2007). Pirolizden sonra O/C oranında bir düşüş, dekarboksilasyon ve sonradan hidroksil grupları ve alifatik grupların (H/C 'deki düşüş nedeniyle) kaybı ve dehidratasyon nedeniyle gözlenmiştir. Kimyasal yapı açısından, biochar genellikle oldukça aromatik olarak kabul edilir. Görülebileceği gibi, bu karakteristik yapı, çok düşük H/C ve O/C değerleri nedeniyle, enerjik tütün tohumlarının artığı içindeki biochar'da dikkat çekicidir (Sharma ve ark., 2004). Asit varlığında piroliz ve MW işleminden sonra, Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi biochar numunelerinde bir miktar fosfat kalmıştır ve numunelerin distile suyla yıkanmasıyla bu fosfat uzaklaştırılmıştır. Asitte MW ile muamele, piroliz sırasında fosforik asidin ayrışmasından salınan oksijen türleri ile karbonun kısmen oksidasyonu ve MW'da düşük sıcaklıkta (180 °C) piroliz sırasında karbon türünün kısmen oksidasyonundan RTW'in karbon içeriğini biraz artırmıştır. RTW-A-MW'nin 500 °C'de pirolizi, uçucu ve azotlu bileşiklerin uzaklaştırılmasından dolayı karbon içeriğini artırmıştır. RTW'nin asit pirolizi, RTW'nin karbon içeriğini artırmıştır, ancak karbonun kısmi oksidasyonu nedeniyle RTW-P500'den daha düşüktür.

4.2 Numunelerin XRD sonuçları

Şekil 4.1, numunelerin XRD desenlerini göstermektedir. 22.5° 'de karakteristik pik ve 15° ve 16.5° 'de omuzlar, kristal yapıdaki selüloz I'i göstermektedir (Terinte ve ark., 2011). Piroliz sıcaklığının 500°C 'den 900°C 'ye yükseltilmesi, 43° 'de ortalanan difraksiyonun maksimum noktasını gözlemleyerek, amorf karakterli selülozun parçalanması ve grafitik karbon oluşumu nedeniyle selüloz pikinde azalma meydana gelmektedir (Peng ve ark., 2013). MW'de RTW'nin asitle muamele edilmesi, asit varlığında karbonun kısmen oksidasyonu nedeniyle selüloz pikinin tamamen kaybolmasına neden olmuştur. Asit destekli MW muamelesinden sonra, numunelerin pirolizi, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi kırınım düzenini önemli ölçüde değiştirmiştir.



Şekil 4.1 Ham çay, ve asit varlığında MW'de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin XRD görünümleri

Çizelge 4.1 EDS ve elementer analiz cihazı ile belirlenmiş ham çay, MW ile asit varlığında muamele edilmiş çay ve piroliz edilmiş çay örneklerinin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında kütlece yüzde bileşimleri

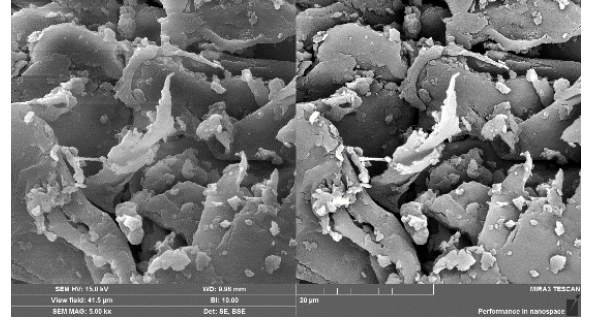
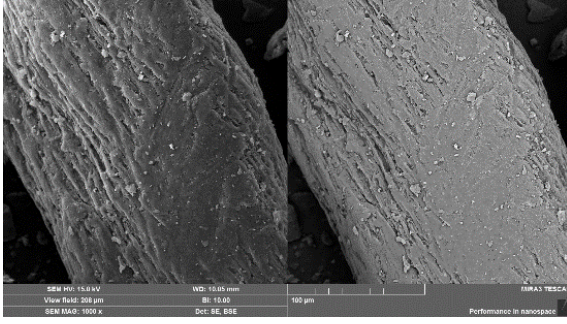
Örnek	C	N	C*	S*	O	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Si	P	Pb	Cu	Cd	S
RTW	60.4	3.7	43	0.1	34.4	0.02	0.05	0.20	0.2	0.8	0.20	-	-	-	-	-	-
RTW-P500	82.8	-	70.4	0.2	13.6	-	0.14	0.14	-	2.0	0.35	0.1	0.2	-	-	-	-
RTW-P700	67.2	4.1	74.3	0.4	19.2	0.06	0.42	0.60	0.2	6.4	0.80	0.2	0.7	-	-	-	-
RTW-P900	81.2	2.2	77.3	0.4	11.2	-	0.20	0.32	-	4.1	0.34	0.1	0.2	-	-	-	-
RTW-A-MW	22.6	3.3	-	-	57.8	-	0.02	0.04	-	0.2	0.05	-	16.0	-	-	-	-
RTW-A-MW-W	63.4	4.4	-	-	31.6	-	-	0.02	0.03	0.02	-	0.4	0.10	-	-	-	0.1
RTW-A-MW-P500	28.0	3.7	-	-	51.6	-	-	0.08	-	0.2	0.05	0.7	15.6	-	-	-	-
RTW-A-MW-P500-W	75.9	-	-	-	21.6			0.11	0.06	-	-	0.8	1.2	-	-	-	0.1
RTW-A-P500	15.4	2.9	-	-	56.6	-	-	-	-	-	-	0.6	13.4	-	-	-	-
RTW-A-P500-W	78.2	-	-	-	20.5	-	-	-	0.04	-	0.08	1.0	0.2	-	-	-	-
RTW-P900-Cd, Cu, Pb	69.7	-	-	-	14.8	-	0.16	0.30	0.2	1.1	1.12	0.2	-	4.08	5.3	2.1	0.8
RTW-P900-Cd	82.4	-	-	-	13.2	-	0.17	0.20	0.1	0.4	0.63	0.1	0.4	-	-	2.3	-
RTW-P900-Cu	89.6	-	-	-	9.0	-	0.08	0.11	0.1	0.3	0.17	0.1	0.2	-	0.3	-	-
RTW-P900-Pb	83.4	-	-	-	11.4	-	0.10	0.13	0.1	0.4	0.25	0.2	0.2	3.32	-	-	0.2

*Elementer analizleyici ile belirlenmiş bileşen analizi

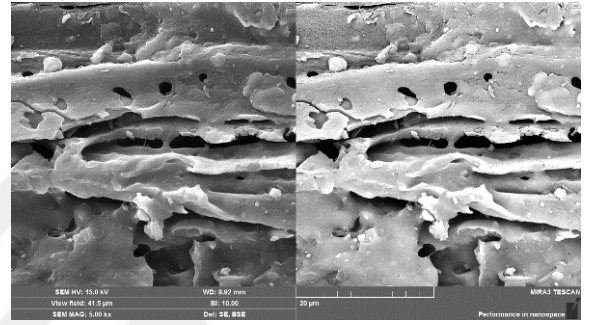
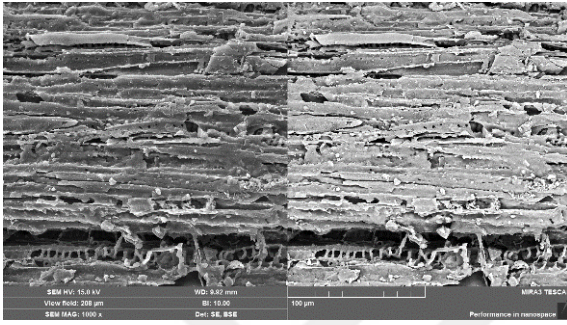
4.3 Örneklerin SEM görüntüleri

Ham ve piroliz edilmiş numunelerin yüzey morfolojisinin taramalı elektron mikrografları, Şekil 4.2a'da gösterilmektedir. RTW'nin yüzeyi büyük ölçüde pürüzsüzdür ve daha az çatlak ve boşluğa sahiptir. RTW, 500°C 'de piroliz edildiğinde, RTW-P500 numunesi, yapıda çeşitli boyutlardaki bazı taneciklere ek olarak çatlaklara ve yarıklara sahiptir. Piroliz sıcaklığının 700 ve 900 °C'ye yükseltilmesi, XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi selülozun karbonizasyonuna bağlı olarak numunelerin mezoporozitesini artırmaktadır. Aynı zamanda, doğal bir materyalin 700 ve 900 °C 'nin pirolizinden elde edilen bal peteği yapısında olması da önemlidir.

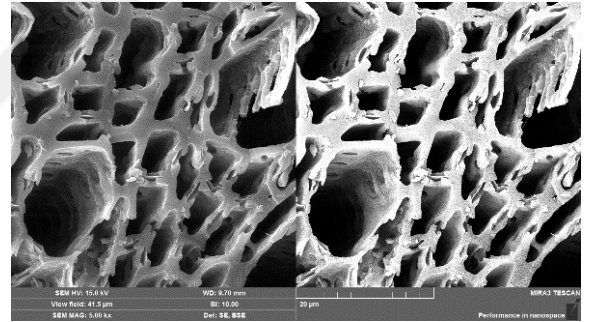
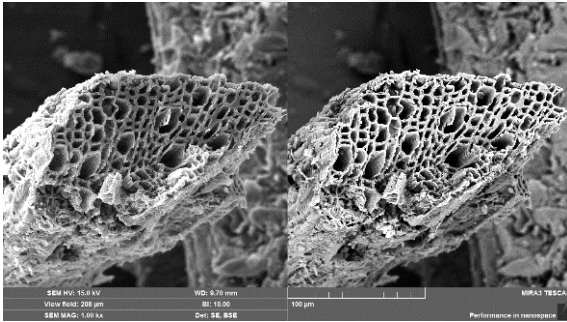
MW ile muamele edilmiş ve RTW'nin H₃PO₄ varlığında pirolizi, Şekil 4.2b'de gösterilmiştir. MW ile muamele düzensiz ve heterojen yüzey morfolojisine neden olur. RTW-A-MW'ın yüzeyi açık bir şekilde MW ısıtma ve fosforik asit ile aktivasyon yoluyla pürüzlü bir yüzey morfolojisi göstermektedir (Prahas ve ark., 2008). RTW-A-MW'ın pirolizi, karbonizasyon sırasında gözeneklerin büyük ölçüde aglomerasyon ve erimesiyle daha pürüzsüz bir yüzeye yol açmaktadır. Fosforik asit varlığında RTW'nin pirolizi, pürüzlü ve gözenekli yüzey morfolojileri ile düzlemsel bir doku oluşturmaktadır.



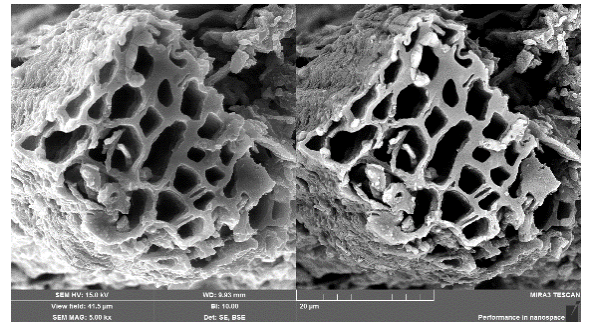
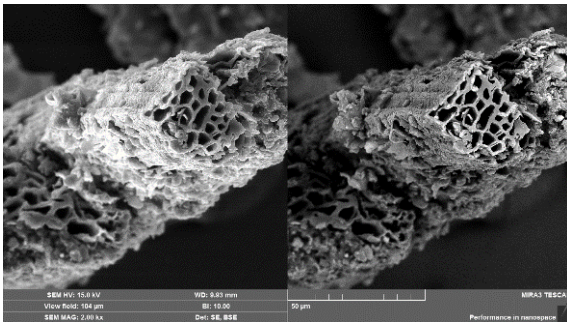
RTW



RTW-P-500

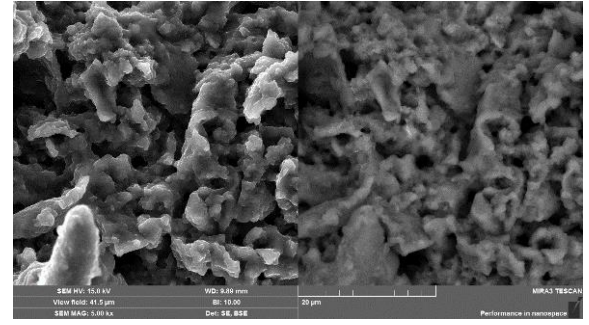
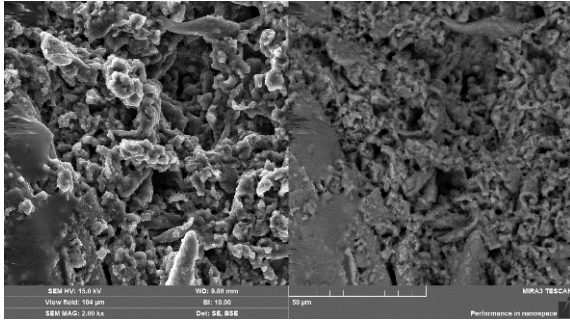


RTW-P700

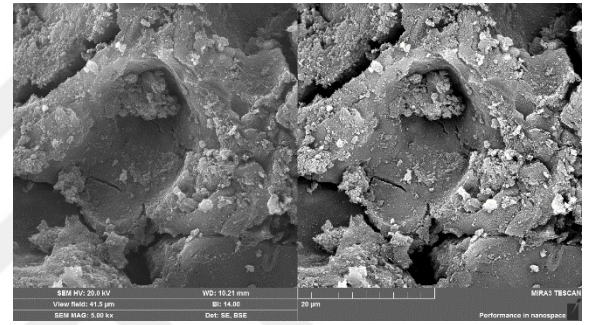
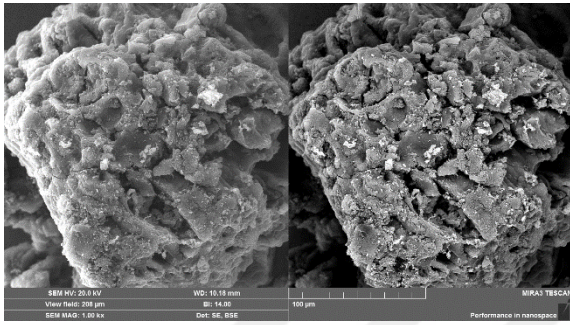


RTW-P900

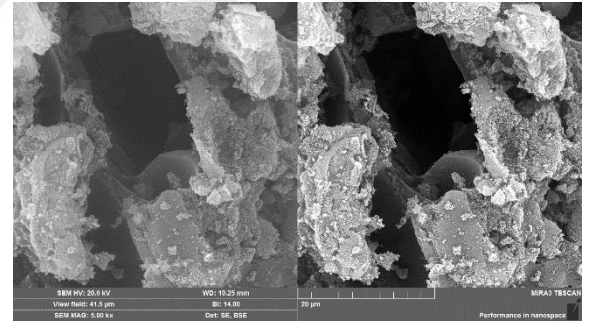
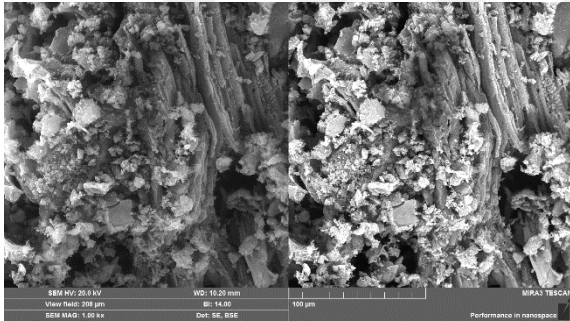
Şekil 4.2a Ham ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin SEM görüntüleri



RTW-A-MW



RTW-A-MW-P500



RTW-A-P500

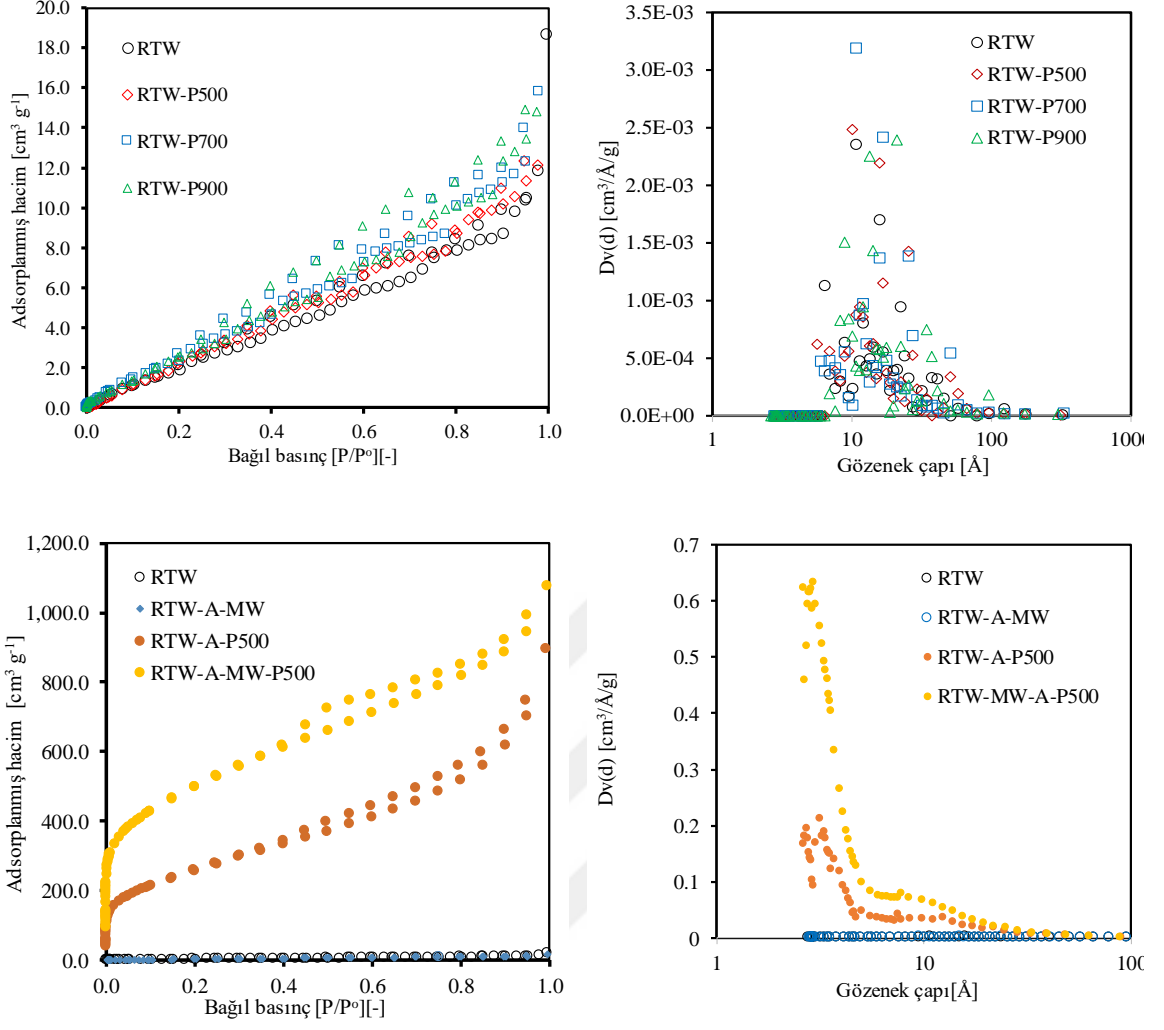
Şekil 4.2b Asit varlığında MW ve MW sonrası piroliz edilmiş çay örneklerinin SEM görüntüleri

4.4 Örneklerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri

N₂ adsorpsiyonu -desorpsiyonu izotermeleri ve ham ve piroliz edilmiş çay atıklarının gözenek boyut dağılım eğrileri, Şekil 4.3'te gösterilmektedir. İşlemden bağımsız olarak, tüm numuneler, mezoporlarda meydana gelen kılcal yoğunlaşma ile bağlantılı olan mikro gözenekli ve mezo gözenekli yapıların ve histerisis halkasının kombinasyonunu

içeren IUPAC sınıflamasına göre tip IV izoterm sergilemektedirler (Liu ve ark., 2005). Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, RTW'nin pirolizi, histerisis döngüsünün daha yüksek hacim değerlerini kaydırmakta ve ortalama mezopor çapı artmaktadır. Bu artışı, Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2'de gösterilen veriler de desteklemektedir. RTW ve RTW-P900'ün yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı sırasıyla $10.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve 55.6 \AA ve $14.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve 79.9 \AA 'dir.

RTW'nin pirolizi ve mikrodalga işleminden sonra fosforik asit varlığında azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı eğrileri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. RTW'nin asit varlığında pirolizi, Çizelge 4.2'deki ortalama gözenek çapının azalmasıyla artan mikro-gözeneklilik nedeniyle yüzey alanını arttırmaktadır. Bununla birlikte, asit destekli MW ile muamele ve daha sonra piroliz, gözenek özelliklerinin önemsiz değişikliklerine rağmen RTW'nin yüzey alanını hafifçe arttırmaktadır. Literatürde (Hoseinzadeh Hesas ve ark., 2013), atıkların asit aktivasyonunun, yapısal bozulma ve yüzeyde defektlerin oluşumuyla homojen olmayan mikro yapı oluşumuyla homojen olmayan mikroyapı ile yüzey alanında önemli miktarda artışa neden olduğu rapor edilmiş olup bu çalışmada asidin varlığı mikro yapıyı önemli miktarda artırmıştır.



Şekil 4.3 Ham çay ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu ve gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.2 Ham çay ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı

Örnek	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	V_{Toplam}^b ($cm^3 g^{-1}$)	V_{Mikro} ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (Å) ^c
RTW	10.4	0.029	0.004	55.6
RTW-P500	13.6	0.035	0.006	51.8
RTW-P700	11.9	0.039	0.012	66.2
RTW-P900	14.0	0.030	0.056	79.9
RTW-A-P500	931	1.080	0.374	23.4
RTW-A-MW	18.5	0.018	0.005	19.2
RTW-A-MW-P500	1763	1.460	0.764	16.6

^a Çok noktalı BET ile belirlenmiş yüzey alanı; ^b $P/P_0 = 0.99$ 'da hesaplanmış toplam yüzey alanı; ^cDR ile belirlenmiş ortalama gözenek çapı

4.5 Numunelerin FTIR sonuçları

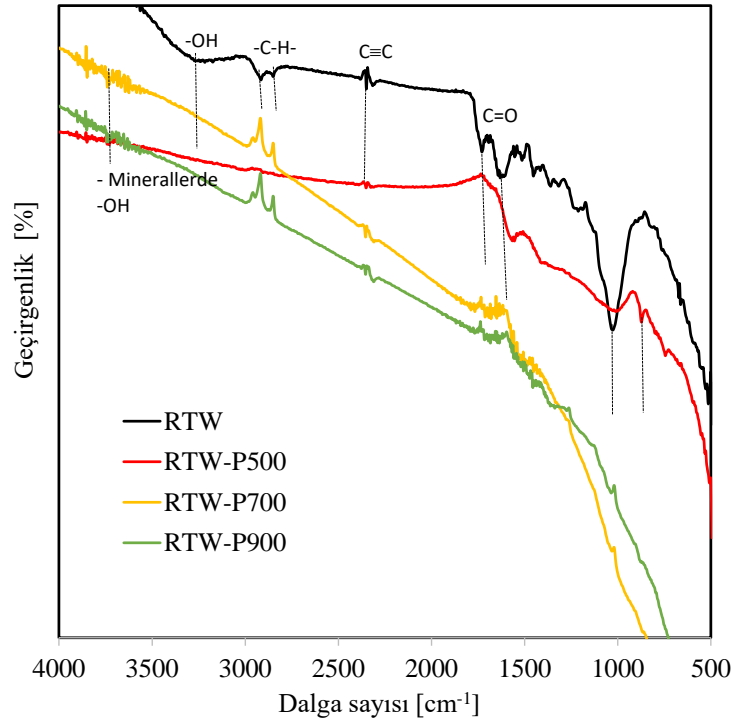
Ham ve piroliz edilmiş çay atıklarının FTIR spektrumları sonuçları, Şekil 4.4'te gösterilmiştir. RTW spektrumunda gözlenen pikler metil C-H germe bileşiklerini ($\sim 2920\text{ cm}^{-1}$) ve metilen C-H germe ($\sim 2850\text{ cm}^{-1}$) bileşikleridir. Bunlar, RTW'nin hemiselülozunda aromatik karbonil/ karboksil $C = O$ ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) (Naumann ve ark., 2005; Pandey ve Pitman, 2003), aromatik $C = C$ ve $C = O$ ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), selüloz ve hemiselülozda alifatik COC ve alkol-OH ($1160\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$) gruplarıdır (Novak ve ark., 2009). RTW'de gözlenen bantlar artan piroliz sıcaklığı ile değişir. RTW'de -OH türleri, ~ 3250 ve 3730 cm^{-1} 'de gözlemlendi. $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant, selülozik ve lignöz bileşenlerin dehidroksilasyonu, dehidrojenasyonu ve aromatisasyonunun bir sonucu olarak RTW'nin pirolizi ile ortadan kaybolmuştur (Li ve ark., 2013). Ayrıca, CH (2920 ve 2850 cm^{-1}), $C = O$ ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), $C = C$ ve $C = O$ ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), alifatik COC ve alkol-OH ($1160\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$), düşük piroliz sıcaklığında (500°C) azalmış ve hemiselüloz ve ligninin, XRD sonuçlarında görüldüğü gibi termal degradasyonu nedeniyle piroliz sıcaklığının 700°C 'den 900°C 'ye artması ile artmıştır. Novak ve ark. (Novak ve ark., 2009), aromatiklikte bir artış ve 400°C 'nin üzerine piroliz sıcaklığında üretilen biocharın polaritesinde bir düşüş rapor edilmiştir.

H_3PO_4 varlığında üretilen biocharların FTIR sonuçları, Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Yıkılmamış biocharlardaki birçok bant, numunedeki fosfor türlerinin varlığına bağlı

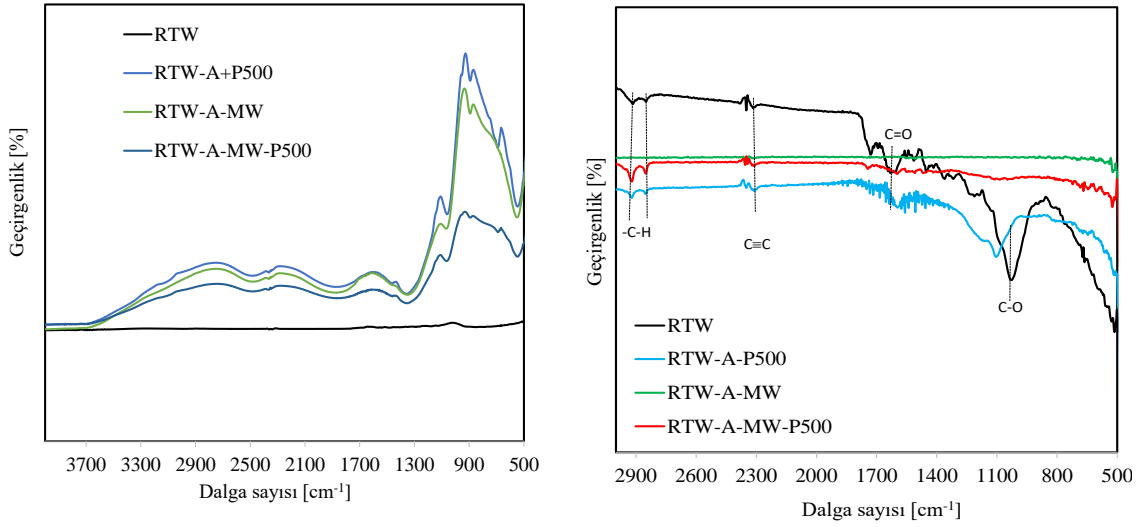
olarak 550 ila 1300 cm^{-1} arasında görünür (Liou, 2010). $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ 'deki omuz, polifosfattaki P-O-P'nin ya da asit fosfat esterlerdeki iyonize bağlantı P^+-O^- 'nun germe titreşimlerini temsil edebilir (Guo ve Rockstraw, 2007). Bu bantların yoğunluğu, asit mikrodalga işlemi (RTW-A-MW) tarafından üretilen biocharın 500 °C 'deki piroliziyle azalmış ve fosfor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta uçucu hale geldiğini doğrulamıştır.

Asitlerde, alkollerde, fenollerde, eterlerde ve esterlerde $\text{C} = \text{O}$, 1300-1000 cm^{-1} 'de gözlendiği ve bu bantların, belirsiz bir bant tahsisine yol açan çeşitli oksijen ve fosfor bileşiklerinden (Vinke ve ark., 1994) kaynaklanan adsorpsiyon bantlarının üst üste geldiği bildirilmektedir. Numunelerin yıkanmasından sonra fosfor türleri kaybolmuştur.

MW işlemi, Şekil 4.5'te görüldüğü gibi asit varlığında yapısal deformasyon nedeniyle C-O'nun (1025 cm^{-1} 'den 1100 cm^{-1} 'e) ve $-\text{C}=\text{O}$ 'nun 1615 cm^{-1} 'den 1558 cm^{-1} 'e kaymasına neden olmuştur. MW ile muamele bağımsız olarak asit pirolizi, C-H ve $\text{C}\equiv\text{C}$ türlerini önemli ölçüde etkilememiştir. Bununla birlikte, MW'taki asit işlemi, karbonlu türlerin kısmi oksidasyonuna bağlı olarak C-O ve $\text{C}=\text{O}$ türlerini önemli ölçüde azaltmıştır. Bu, biocharların inorganik fraksiyonlarının etkili bir şekilde uzaklaştırılmasından ve asit varlığında karbonun yeniden kristalleşmesinin engellenmesinden kaynaklanabilir.



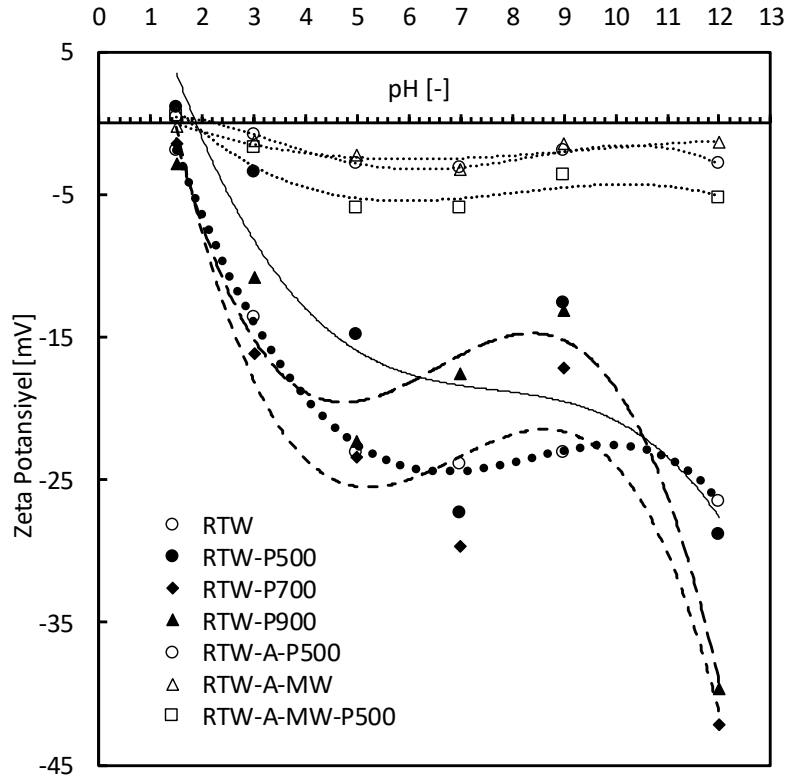
Şekil 4.4 Ham ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin FTIR sonuçları



Şekil 4.5 Asidin varlığında MW’de muamele ve MW sonrası ve öncesi piroliz edilmiş ham çay örnekleri

4. 6 pH değişimi ve örneklerin pH_{pzc} tayini

Ham ve piroliz edilmiş numunelerin pH değişimi ve izoelektrik noktaları Çizelge 4.3'te listelenmiştir. RTW'nin $pH = 7$ 'de sudaki mevcudiyeti, asidik grupların bazik gruplar üzerindeki baskınlığı nedeniyle pH'ını ($pH = 5.15$) düşürmüştür (Mestre ve ark., 2007). Bununla birlikte, RTW'nin pirolizi, piroliz sıcaklığının artırılmasıyla alkali tuzların organik maddelerden ayrıldığı yüzeyde artan bazik gruplar nedeniyle suyun pH değerini arttırmıştır (Al-Wabel ve ark., 2013; Gundogdu ve ark., 2013; Yuan ve ark., 2011) ve önemsiz bir şekilde pH_{pzc} 'lerini değiştirmiştir (izoelektrik nokta). RTW'nin H_3PO_4 varlığında MW radyasyonu ile pirolizi, FTIR sonuçlarına göre çoğunlukla fonksiyonel grupların muhafaza edilmesi nedeniyle suyun pH değerini önemli ölçüde azaltmıştır. Numunelerin Şekil 4.6'daki zeta potansiyeli, RTW pirolizinin, fonksiyonel grupların uzaklaştırılması ile artan piroliz sıcaklığı ile zeta potansiyel eğrilerini pozitif bölgeye kaydırıldığını göstermiştir. Asit varlığında piroliz ve MW işlemi, inorganik türlerin uzaklaştırılmasından dolayı RTW'nin önemli ölçüde pozitif bölgesini değiştirmiştir.



Şekil 4.6 Ham çay ve asit varlığında MW'de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin zeta potansiyel eğrileri

RTW ve biochar, Şekil 4.4 ve 4.5'de görüldüğü gibi oksijen içeren fonksiyonel grupları (örneğin, COO^- , $-\text{COH}$, $-\text{OH}$ ve CO_3^{2-}) içerir. Biocharlar üzerindeki COO^- ve OH^- 'nin varlığı, biocharların yüzey yükünü büyük ölçüde değiştirir. Biocharların zeta potansiyel sonuçları, pH'ı düşürmenin $-\text{COO}^-$ ve $-\text{O}^-$ 'nin H^+ ile etkileşimi sonucunda oluşan biocharın pozitif yükünü artırdığı şeklinde yorumlamayı desteklemektedir. Yüksek piroliz sıcaklığı, bu grupların Şekil 4.5'teki biocharlar üzerinde azalmasına veya hatta kaybolmasına neden oldu, bu da biocharlar için zeta-potansiyel-pH eğrilerinin pozitif değerlere kaymasına neden olmuş (Şekil 4.6) ve bu nedenle daha az negatif yüzey yüküyle sonuçlanmış olabilir.

Asidin varlığı RTW'nin MW ile muamelesi ve pirolizi, katyonların önemli ölçüde uzaklaştırılması ve fonksiyonel grupların kısmen uzaklaştırılması ile zeta-potansiyel-pH eğrilerinin pozitif bölgeye kaymasına neden olmuştur.

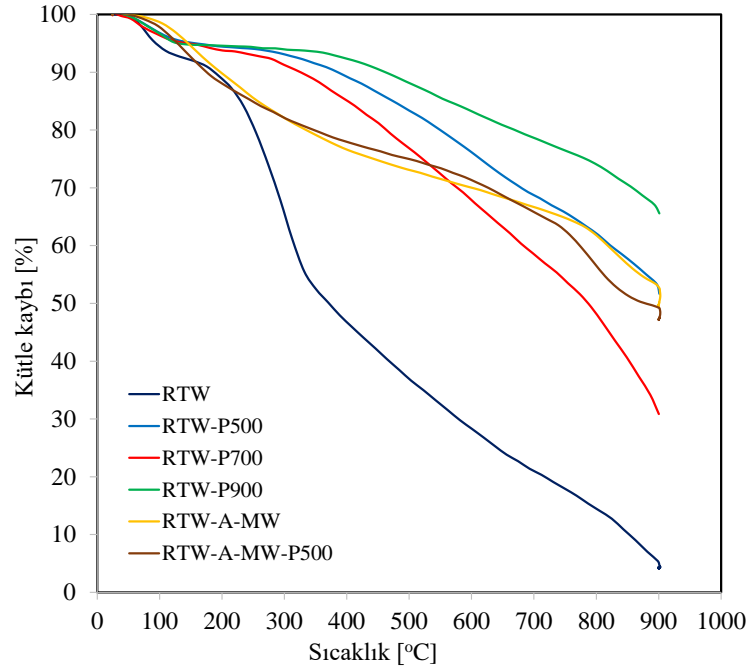
Çizelge 4.3 Ham çay ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin pH değişimi ile izo elektrik nokta değerleri

Örnek	Son pH	pH _{pzc}
RTW	5.2	1.5
RTW-P500	13.6	1.9
RTW-P700	13.8	1.5
RTW-P900	14.0	1.5
RTW-A-MW	3.38	1.5
RTW-A-MW-P500	3.43	1.5
RTW-A-P500	3.52	2.0

4.7 Numunelerin TGA sonuçları

Şekil 4.7'deki termogravimetrik analiz sonuçları, ham ve piroliz edilmiş çay atıklarının termal bozunması yoluyla ağırlık kaybını göstermektedir. İlk ağırlık kaybı (m ~% 2), RTW ve RTW-P500, RTW-P700 ve RTW-P900 için ~75°C 'de, ham maddenin parçalanmaya başlamasından sonra suyun buharlaşmasından ve CO₂ salınmasından dolayı gözlenmiştir. RTW'nin ~180 °C 'nin (m~% 45) üzerindeki ağırlık kaybı, uçucu organik bileşiklerin ortadan kaldırılmasıyla 330 °C'ye kadar keskin bir şekilde azalmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin parçalanmasından dolayı 330-675°C arasındaki RTW ağırlık kaybı % 32.4'dür. 700 °C 'nin üzerinde, RTW'nin neredeyse tamamen ayrışması gözlemlenmiştir ve artık kütle çoğunlukla kömür ve kül içermektedir (RT başlangıç RTW'sinin ~% 4.3'ü). Literatüre göre (Jahirul ve ark., 2012), hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 200-350 °C, 300-430 °C ve 250-550 °C olarak rapor edilmiştir. RTW'nin esas olarak selüloz ve hemiselülozun yanı sıra lignini içerdiği doğrulanmıştır. Biocharların önemli ağırlık kaybı, piroliz sıcaklığına bağlı olarak, çoğunlukla piroliz sırasında parçalanamayan selüloz ve lignin varlığına bağlı olabileceğinden, 300 ila 380 °C sıcaklıkta başlar. Ek olarak, artan pirolizle birlikte daha az kütle kaybı bu bulguyu doğrulamıştır.

H₃PO₄ mevcudiyetinde üretilen biocharların nihai ağırlık kaybı, azot atmosferi altında termal olarak üretilen ve bunun diğer birçok karbon materyali için rapor edildiği gibi fosfor tarafından kısmi oksidasyondan kaynaklanabileceği RTW-P500'den daha yüksektir (Lee ve Radovic, 2003; McKee ve ark., 1984; Oh ve Rodriguez, 1993).



Şekil 4.7 Ham çay ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin sıcaklıkla kütle kaybı eğrileri

4.8 Adsorpsiyon Sonuçları

4.8.1 pH’in etkisi

Örneklerin adsorpsiyon performansını değerlendirmek için, farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş ve MW ve 500 °C’de fosforik asit varlığında piroliz edilmiş bir dizi numune sulu çözeltilerden Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması için test edilmiştir. Biochar, piroliz koşullarına, aktivasyona ve işleme koşullarına bağlı olarak çeşitli yüzey fonksiyonel grupları (özellikle oksijen içeren gruplar, örneğin karboksilat, COOH ve hidroksil, -OH) içerir ve bunların miktarları, çözeltinin pH’ının artmasıyla değişir. $pH < pH_{pzc}$ (izoelektrik noktası) için, biochar yüzeyi pozitif olarak yüklenmiştir, anyonların adsorpsiyonunu desteklemektedir (Abdel-Fattah ve ark., 2015; Oh ve ark., 2012). Bu şartlar altında katyonlar ve pozitif yüklü biochar arasında elektrostatik itme meydana gelecektir. Öte yandan, $pH > pH_{pzc}$ için katyonlar, negatif yüklü olan biochar yüzeyi ile kolayca emilebilir (Abdel-Fattah ve ark., 2015; Oh ve ark., 2012). Bu nedenle, numunelerin adsorpsiyon kapasitesi, üç başlangıç çözeltisi pH değerinde belirlenmiş ve Çizgelge 4.4 'de sıralanmıştır. RTW'nin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cd^{+2} için pH 7.0’da 17.6 mg g^{-1} , Cu^{+2} için pH 9.0’da 45.0 mg g^{-1} ve Pb^{+2} için

pH 7.0'da 47.8 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Bulgular Wan ve ark.'nın daha önce bildirdiği sonuçlarla tutarlıdır. (Pb⁺² için 33.3 mg g⁻¹, Cd⁺² için 16.8 mg g⁻¹, pH 5.0'da Cu⁺² için 21.0 mg g⁻¹) (Wan ve ark., 2014), Çay ve ark., (Cu⁺² ve Cd⁺²) tek başına 8.6 ve 11.2 mg olarak hesaplanan gram çay atığı ve sırasıyla 5,5 pH'da ikili sistemler için 6.6 ve 2.6 mg olarak hesaplanmıştır. Amarasinghe ve Williams en yüksek Cu ve Pb alımı sırasıyla 48 ve 65 mg g⁻¹ olarak rapor etmiştir (Amarasinghe ve Williams, 2007). Bununla birlikte, MINTEQA (3.1) yazılımı kullanılarak yapılan fizikokimyasal hesaplamalar, pH 7 değerinde Pb⁺² çözeltisinde, kurşunun % 18 PbOH⁺ olarak bulunduğunu ve Cu⁺² çözeltisinde bakırın % 28.8 Cu₂(OH)₂⁺² ve % 37.2 Cu₃(OH)₄⁺² içerdiğini göstermiştir. Diğer yandan, Cd⁺² pH 7'de karardır. Metallerin hidroksil formları kolayca adsorbe edilebildiğinden veya çökme eğiliminde olduğundan, numunelerin Pb ve Cu adsorpsiyon kapasitelerinin bir karşılaştırması pH 4.0'da yapıldı. En yüksek Pb adsorpsiyon kapasitesi, 900 °C 'de (RTW-P900) piroliz edilmiş biochar üzerinde bulundu ve değeri, Pb⁺² için 20.1 mg g⁻¹ idi. Cu⁺² ve Cd⁺² 'nin RTW-P900 ile ayrılma miktarları, pH 7.0'de 14.6 mg g⁻¹, pH 7.0'de sırasıyla 35.1 mg g⁻¹ idi. Ek olarak, adsorpsiyondan sonra RTW-P900'ün metal içeriği SEM-EDS (Çizelge 4.1) ile belirlendi ve bunların (Cd⁺², Cu⁺² ve Pb⁺²) ağırlık yüzdeleri sırasıyla % 2.26, 0.29 ve 3.32 idi. Karakterizasyon sonuçlarına dayanarak, RTW-P900'ün en yüksek Pb²⁺ metal adsorpsiyon kapasitesi, Pb⁺²'nin bir kısmının, Şekil 4.5'te görüldüğü gibi adsorpsiyon süresi boyunca biochar üzerinde artan pH ile çökebileceği temel karakteriyle ilişkili olabilir. Mohan ve arkadaşlarının (2014) incelemelerine dayanarak, üretilen biocharın adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH'ları, piroliz sıcaklıkları, biochar cinsi, adsorbant konsantrasyon aralıkları, biochar dozları, partikül gibi çeşitli parametrelerin bir fonksiyonudur. Bu nedenle, çay bazlı biocharların adsorpsiyon kapasitelerini literatür verileri ile doğrudan karşılaştırmak zordur. Fosforik asit varlığında piroliz ve MW radyasyonu ile üretilen biocharların metal adsorpsiyon kapasitesi, RTW ve RTW-P500'den biraz daha yüksektir. Asit varlığında pirolize edilmiş biocharlarla Cu⁺² ve Cd⁺²'nin ayrılma miktarı, oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından dolayı RTW-P900'ünkinden daha yüksektir.

pH 4'te Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² karışımı için RTW-P900'ün adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.5'de listelenmiştir. RTW-P900'ün maksimum metal adsorpsiyon kapasitesi Cd⁺² için 5.4 mg g⁻¹, Cu⁺² için 2.9 mg g⁻¹ ve Pb⁺² için 3.7 mg g⁻¹. RTW-P900'ün

adsorpsiyon sonrası metal içeriği, SEM-EDS sonuçlarıyla, miktarlarının ağırlık olarak % 4.08 Pb²⁺, % 5.34 Cu²⁺ ve % 2.14 Cd²⁺ olduğu doğrulanabilir.

Çizelge 4.4 Ham çay, ve asit varlığında MW’de muamele edilmiş çay ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş çay örneklerinin Pb²⁺,Cu²⁺ ve Cd²⁺ adsorpsiyon kapasiteleri

Örnek	Pb ²⁺			Cu ²⁺			Cd ²⁺		
	3	7	9	3	7	9	3	7	9
pH	3	7	9	3	7	9	3	7	9
RTW	5.3	47.8	47.8	2.0	38.0	45.0	7.6	17.6	7.2
RTW-P500	6.7	50.0	50.0	3.2	43.2	49.8	5.1	14.2	2.6
RTW-P700	7.2	50.0	50.0	5.4	0.0	50.0	11.0	15.5	16.9
RTW-P900	20.1	50.0	50.0	14.6	47.3	50.0	6.9	35.1	32.2
RTW-A-MW	7.3	-	-	4.3	-	-	5.6	-	-
RTW-A-MW-P500	11.8	-	-	13.2	-	-	11.5	-	-
RTW-A-P500	6.1	-	-	17.6	-	-	7.8	-	-

Çizelge 4.5 RTW-P900 ile pH=4’de 3 saat için Cd²⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ karışımının farklı başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon kapasiteleri

Metal karışımlarının ilk konsantrasyonları (mg L ⁻¹)			Metal adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)		
Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
55.4	54.8	40.2	5.4	2.2	3.7
74.8	45.5	55.4	2.9	2.9	3.3
152.2	103.8	103.4	4.9	2.4	2.9

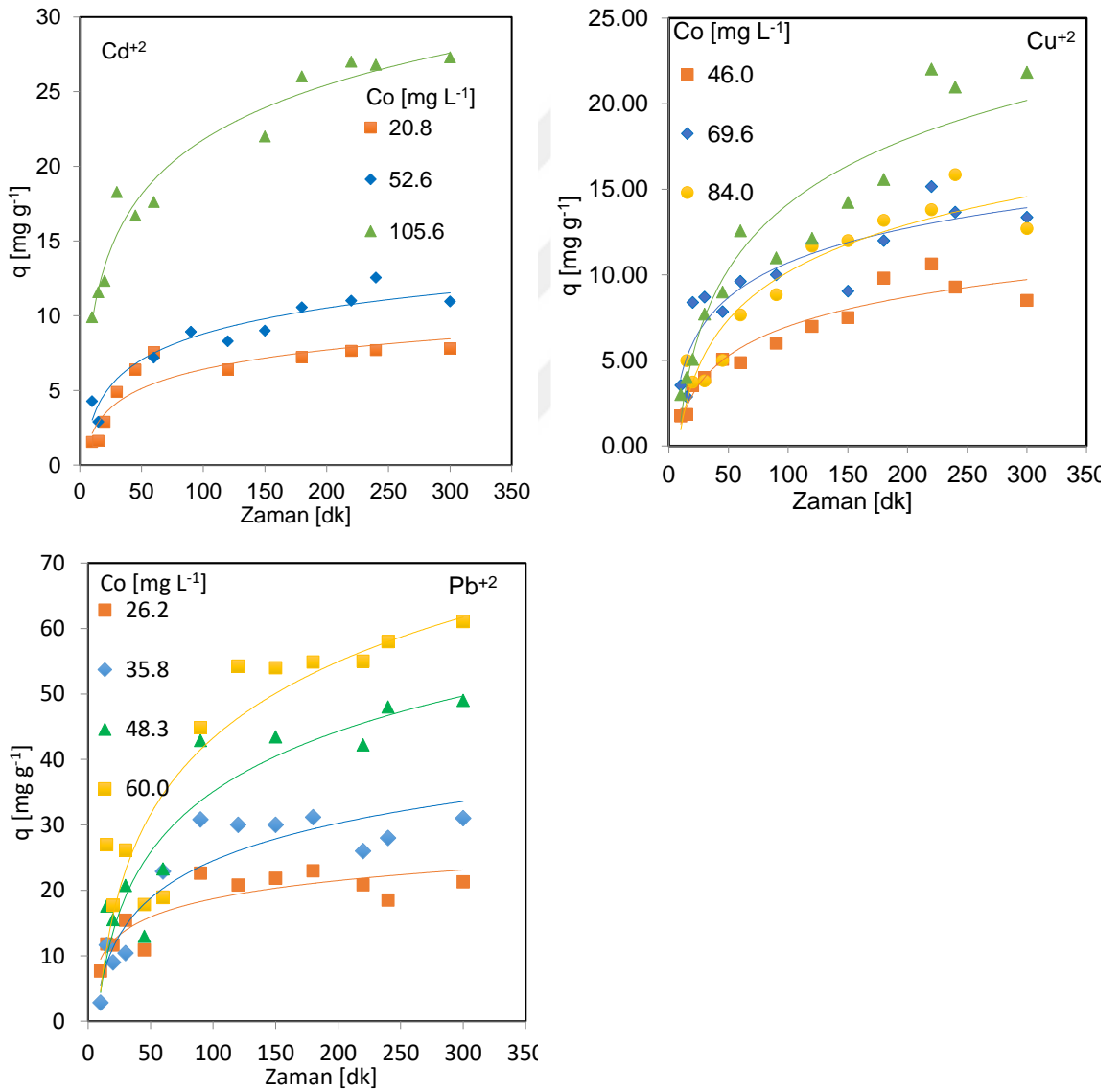
4.8.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Cd²⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ metallerinin her birinin adsorpsiyon süresi ile RTW- P900 ile adsorpsiyon miktarının değişimi Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Her üç metalin RTW- P900 ile adsorpsiyon süresine 3 saatte ulaşılmış ve denge süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.

4.8.3 Adsorpsiyon izoterm sonuçları

RTW-P900 biochar ile sulu çözeltilerden zamana bağlı Pb²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺’in adsorpsiyonu için elde edilen Şekil 4.8’deki verilere Langmuir ve Freundlich izoterm

modelleri uygulanmış ve sağlanmış parametreler Çizelge 4.6’da listelenmiştir. R^2 değerlerine göre Pb^{+2} için Freundlich izotermi, Cu^{+2} için hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ve Cd^{+2} için Langmuir izotermi daha uygunluk göstermektedir. Langmuir izotermine göre, Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} metalleri için RTW-P900’ün maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıra ile 54.36, 83.33 ve 50.0 mg/g olarak hesaplanmıştır. Freundlich izotermindeki $1/n$ değerinin her üç metal için 0 ile 1 aralığında olması adsorpsiyonun RTW-P900 yüzeyinde güçlü olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermilerindeki b ’nin değeri metallerin bağlanma afinitesini göstermekte olup, metallerin bağlanma afinitesi sıralaması $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2}$ şeklindedir.



Şekil 4.8 Metallerin RTW- P900 ile adsorpsiyon miktarının adsorpsiyon süresi ile değişimi

Çizelge 4.6 Sulu çözeltilerinden Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} 'in RTW-P900 ile uzaklaştırılması için adsorpsiyon sabitleri

	İzoterm model					
	Freundlich izoterm			Langmuir izoterm		
Metal	k_F ($mg\ g^{-1})(mgL^{-1})^{-n}$	$1/n$	R^2	q_m ($mg\ g^{-1}$)	b ($L\ mg^{-1}$)	R^2
Pb^{+2}	16.08	0.363	0.99	54.36	2.4	0.91
Cu^{+2}	0.93	0.771	0.99	83.33	0.006	0.99
Cd^{+2}	1.32	0.686	0.99	50.0	0.013	1.00

4.8.4 Kinetik sonuçlar

Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} 'in RTW-P900 ile uzaklaştırılması için birinci mertebeden yalancı kinetik, ikinci mertebeden yalancı kinetik ve partikül içi difüzyon modeli farklı başlangıç derişimlerinde metaller ile elde edilmiş verilere uygulanmış ve bulgular Çizelge 4.7'de listelenmiştir. R^2 değerlerine göre, en iyi uyum her üç metal türü için ikinci mertebeden yalancı mertebe modeli ile bulunmuştur. Şöyle ki, adsorpsiyon hızı metal derişimi adsorbent üzerinde yer alan boş konumların karesi ile orantılıdır. Bu model bir divalent metal bağlarının iki monovalent bağ merkezlerini içeren 1:2 bağlanma stokiometrisinin varlığını göstermektedir (Lasheen ve ark., 2011).

Çizgelge 4.7 Sulu çözeltilerinden Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} 'in RTW-P900 ile uzaklaştırılması için kinetik sabitler

Derişim	Birinci mertebeden yalancı kinetik			İkinci mertebeden yalancı kinetik			Partikül içi difüzyon			
	$mg L^{-1}$	q_e ($mg g^{-1}$)	k_1	R^2	k	q_e ($mg g^{-1}$)	R^2	k_d	C (mg/g)	R^2
Pb^{+2}										
26.2	19.8	0.061	0.92	0.006	11.40	0.99	1.15	0.80	0.93	
35.8	31.4	0.006	0.83	0.004	13.88	0.97	0.60	2.39	0.96	
48.3	35.2	0.002	0.82	0.006	12.19	0.95	1.26	0.99	0.99	
Cd^{+2}										
20.8	3.9	1×10^{-5}	0.4	0.530	1.29	0.97	1.00	0.24	0.68	
44.52	14.2	1×10^{-5}	0.81	0.020	5.61	0.98	1.00	0.29	0.88	
Cu^{+2}										
46.0	11.4	1×10^{-5}	0.92	0.015	7.69	0.97	0.263	2.31	0.63	
69.6	14.8	1×10^{-5}	0.72	0.008	10.30	0.99	0.311	4.03	0.47	

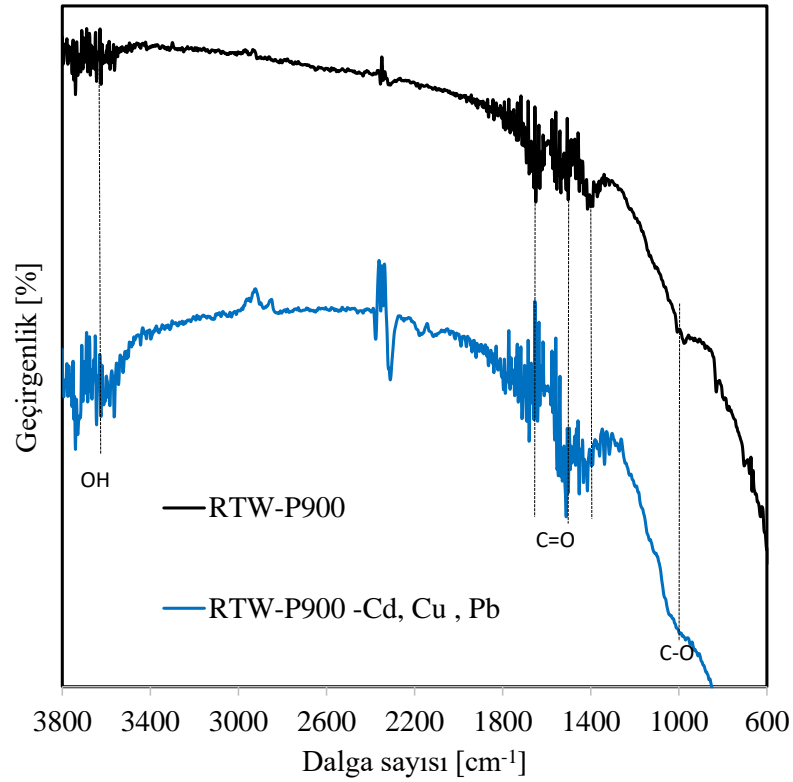
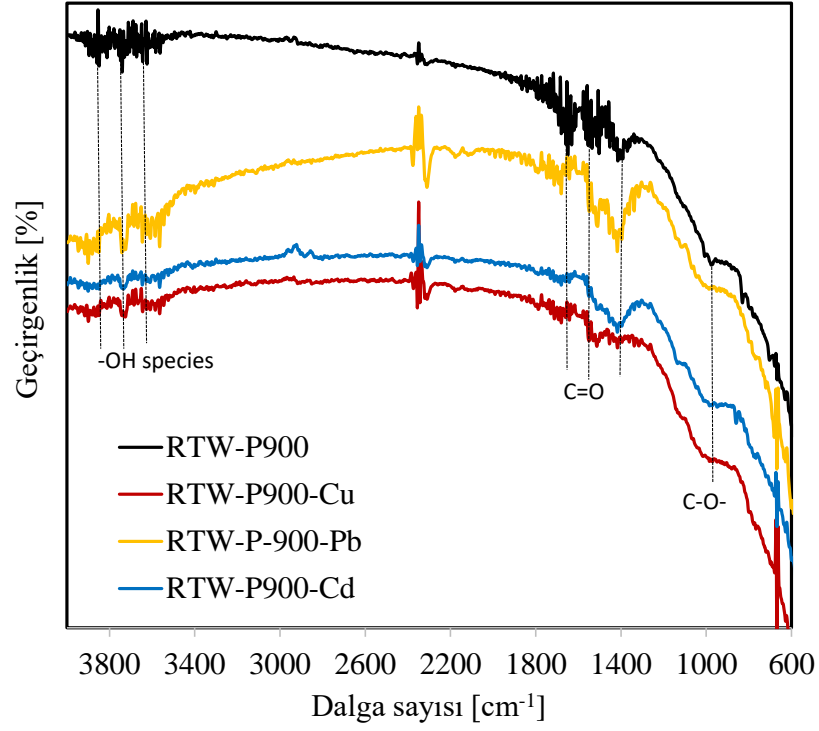
4.8.5 Adsorpsiyon Mekanizması

Metallerin RTW-P900 ile adsorpsiyon mekanizması, Şekil 4.9'da görüldüğü gibi katyon yüklü biocharların FTIR sonuçlarıyla açıklanabilir. Katyon yüklü RTW-P900 için 1390 cm^{-1} 'de $-COOH$ 'nin simetrik germe titreşiminin bant yoğunluğu, özellikle Pb^{+2} ve Cd^{+2} adsorpsiyonu için artmıştır. 1560 cm^{-1} 'de $-COOH$ 'ın anti-simetrik germe titreşimi, Pb^{+2} için 1509 cm^{-1} , Cu^{+2} için 1513 cm^{-1} ve Cd^{+2} için 1500 cm^{-1} değerine yükselmiştir. Buna ek olarak, 1635 cm^{-1} 'deki maksimum noktaları ve OH, $3500-3800 \text{ cm}^{-1}$ 'deki maksimum noktaları, örneğin 1635 cm^{-1} 'de (Pb^{+2} için 1680 cm^{-1} 'e, Cu^{+2} ve Cd^{+2} için 1678 cm^{-1} 'e kayma) ve 3624 cm^{-1} (Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} için 3565 cm^{-1} 'e kayma), 3748 cm^{-1} (Pb^{+2} için 3742 cm^{-1} 'e, Cu^{+2} için 3726 cm^{-1} 'e kayma) ve 3818 cm^{-1} (Pb^{+2} için 3897 cm^{-1} 'e kayma, Cu^{+2} için 33850 cm^{-1} , Cd^{+2} için 3889 cm^{-1}). Bu spektrum sonuçları, katyonlar Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ve $-OH$, $-C=C$ veya $C=O$, $-CO$, $-CH$ fonksiyonel gruplarının yanı sıra iyon değişimi ve katyon-p arasındaki yüzey komplekslerinin oluşumu için ek kanıt sağlar. $-COOH$ 'nin Cu^{+2} ile etkileşiminin siyah karbon FTIR

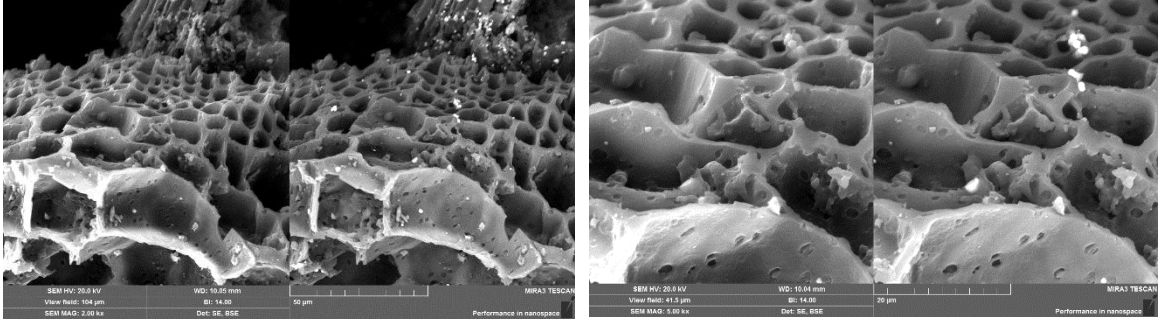
spektrumunu değiştirdiği buğday samanından üretilmiş bir siyah karbon sistemi için de benzer sonuçlar bildirilmiştir (Wang ve ark., 2011).

Metal karışımı içeren RTW-P900'n FTIR spektrumları, tek metal yüklü RTW-P900'e benzer bir eğilim gösterir; -OH ve C=O fonksiyonel gruplarının dalga boyu daha yüksek değerlere kaymış ve yoğunlukları artmıştır. Metal adsorpsiyonu ile -C = O piki ortadan kaybolmuştur. Bu bulgular, metallerin biochar ile adsorpsiyon mekanizmalarının, çoğunlukla, biochar yüzeylerinde metaller ve fonksiyonel gruplar (karboksil grubu (C = O), bağlı -OH grubu ve -CN germe) arasındaki kompleksleşme reaksiyonları ile oluştuğunu göstermektedir. RTW için Pb^{+2} ve Cu^{+2} 'nin öncelikle karboksil (C = O) ve -OH gruplarına bağlanabileceği, ancak Cd^{+2} -CN gerilmesine ve karboksil grubuna bağlanabildiği rapor edilmiştir.

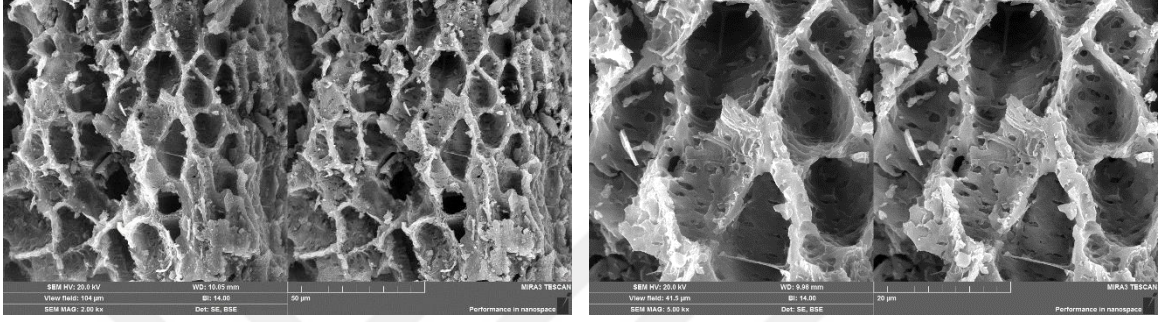
Metal adsorpsiyonundan sonra, RTW-P900'n SEM resimleri, Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Metal adsorpsiyonlu RTW-P900 rneklerinin gözenek çapı, bazı fonksiyonel grupların znmesi nedeniyle genişlemiştir. RTW-P900 ile Pb^{+2} adsorpsiyonundan sonra, RTW-P900'n yüzeyinde kurşun kristalleşmesi görülebilir, bu da Pb^{+2} 'nin biochar üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının çökeltme, kompleksleştirme, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyondan oluşmaktadır. Öte yandan, Cu^{+2} ve Cd^{+2} 'nin ayrılma mekanizması çoğunlukla kation ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasındaki kompleksleşme ile meydana gelir.



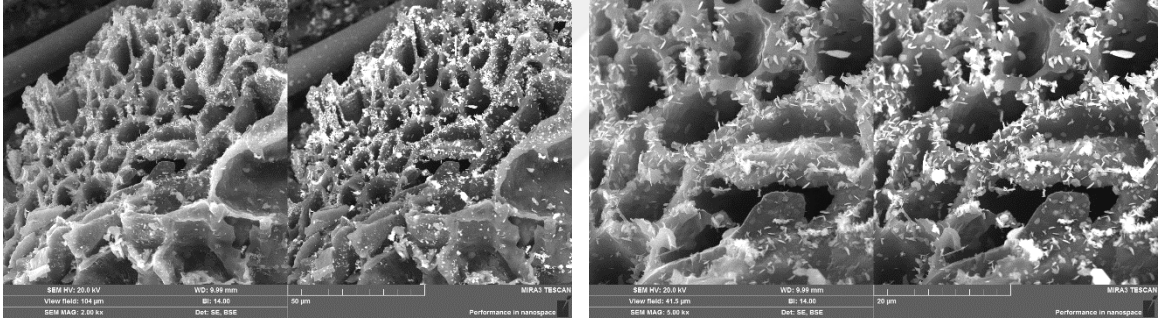
Şekil 4.9 Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin tek ve karışımını adsorplamış RTW-P900'in FTIR sonuçları



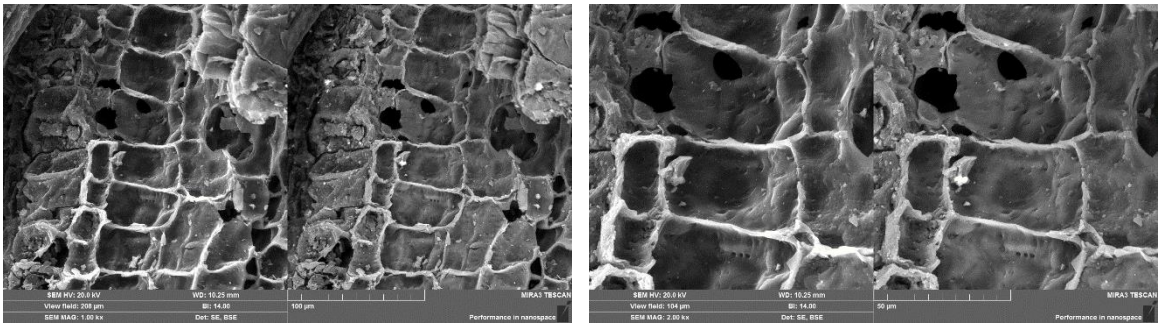
Cd adsorplanmış RTW-P900



Cu adsorplanmış RTW-P900



Pb adsorplanmış RTW-P900



Pb, Cd ve Cu karışımı adsorplanmış RTW-P900

Şekil 4.10 Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} ' metallerinin tek ve karışımını adsorplanmış RTW-P900'in SEM görüntüleri

5. SONUÇ

Ham çay atığından (RTW) üretilen biocharlar, N₂ akışında 500, 700 ve 900 °C'de ve fosforik asit varlığında mikrodalga radyasyonu (MW) muamele ile, mikrodalga radyasyonu sonrasında 500 °C'de N₂ akışında piroliz ile ve fosforik asit varlığında 500 °C'de N₂ akışında piroliz ile biochar örnekleri sentezlenmiştir. Ham çay ve biochar örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi Pb⁺², Cd⁺² ve Cu⁺² metallerinin tek ve karışımlarının uzaklaştırılması için test edilmiştir.

Ham çay, asit atmosferinde MW radyasyonu ile muamele edilmiş ve piroliz edilmiş çay örnekleri XRD, SEM, EDS, TGA, FTIR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve zeta potansiyeli kullanılarak karakterize edilmiştir. Piroliz sıcaklığının artırılması, selülozik ve linyöz bileşenlerin dehidroksilasyonu, dehidrojenasyonu ve aromatisasyonunun bir sonucu olarak RTW'nin karbonizasyonunu, ısıl kararlılığını ve yüzey alanını arttırmıştır. Bununla birlikte, piroliz sırasında fosforik asitin varlığı ile karbonlaşmayı azalttığı ve RTW'deki çoğu fonksiyonel grubun korunmasına yol açtığı görülmüştür. Ayrıca, fosforik asit varlığında piroliz ve MW aktivasyon sonrasında piroliz sonucu, biochar örneklerinin yüzey alanı önemli miktarlarda arttırmıştır. Bu, yapıda asit varlığında mikro gözeneklerin oluşumunun bir sonucu olabilmektedir.

SEM sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığının 500 °C'den 900 °C'e artması ile mezo ve makro gözeneklilik artmış ve bal peteği görünümünde yapı gözlenmiştir. Asit varlığında piroliz ile ise, mikro gözenekli düzlemsel bir yapı gözlenmiş olup, yapıda aglomerasyonlar tespit edilmiştir.

FTIR sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığının 500 °C'den 900 °C'e artması fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasına neden olurken, asit varlığında fonksiyonel gruplar korunmuştur.

Hem pirolitik koşullarda piroliz hem de asit varlığında piroliz, biochar örneklerinin ısıl kararlılığında iyileşmelere neden olduğu TGA sonuçlarından gözlenmiştir. Isıl stabiliteye ek olarak, hem pirolitik hem de asit varlığında piroliz, fonksiyonel grupların ve katyon türlerinin yapıdan uzaklaşması sonucu, biocharlarının zeta potansiyelleri pozitif bölgeye kaymaktadır.

900° C'de üretilen biochar üzerinde en yüksek Pb⁺² giderim etkinliği tespit edilirken, fosforik asit varlığında piroliz edilmiş biocharlar üzerinde en yüksek Cu⁺² ve Cd⁺² giderimi bulunmuştur. Bu nedenle, Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² metallerinin tek ve karışımlarının adsorpsiyonu 900 °C'de piroliz edilmiş biochar ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Pb⁺² ve Cu⁺² türlerinin yüksek pH değerlerinde çökmesi nedeniyle çalışmalar pH=4'de, Cd⁺²'in adsorpsiyon çalışmaları ise pH=7'de gerçekleştirilmiştir. Her üç metal de biochar yüzeyinde 3 saatte dengeye ulaşmıştır. FTIR ve SEM sonuçların göre, ayrılma mekanizması çoğunlukla Pb⁺² için çökme başta olmak üzere Cu⁺² ve Cd⁺² için de kompleksleşme, iyon değişimi ve elektrostatik etkileşim ile gerçekleşmektedir.

Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi verileri kullanılarak Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² metallerinin her biri için Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmış olup, Pb⁺² ve Cu⁺² için Langmuir izoterm, Cd⁺² için ise Freundlich izoterm deneysel verilere daha iyi uyum sağlamıştır. Ayrıca, her bir metale kinetik veriler de uygulanmış olup, metal türüne bağlı olmaksızın, her üç metal de yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygunluk sağlamıştır.

Tez çalışmasının devamında, ham çay örneklerinden üretilen biochar farklı ağır metallerin gideriminde test edilebilir, Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² metallerinin uzaklaştırılması için adsorpsiyon kolonu ile deneysel çalışmalar yapılabilir ve biocharın rejenerasyon deneyleri ile tekrar kullanılabilirliği çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Fattah, T.M., Mahmoud, M.E., Ahmed, S.B., Huff, M.D., Lee, J.W., Kumar, S.** (2015). Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. *J. Ind. Eng. Chem.* 22, 103–109.
- Abdel-Halim, S.H., Shehata, A.M.A., El-Shahat, M.F.** (2003). Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Res.* 37, 1678–1683.
- Ahluwalia, S.S., Goyal, D.** (2005a). Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution. *Eng. Life Sci.* 5, 158–162.
- Ajmal, M., Khan, A.H., Ahmad, S., Ahmad, A.** (1998) *Water Res.* Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes 32, 3085.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R., Khan, M.A.** (2006). Adsorption studies on parthenium hysterophorus weed: Removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *J. Hazard. Mater. B135*, 242–248.
- Akar, S.T., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak Ozge, Demir, T.A., Gedikbey, T.** (2009). Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurgy.* 97 98–104.
- Aksu, Z., Işoğlu, I.A.** (2005). Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochem.*
- Al-Wabel, M.I., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Nadeem, M., Usman, A.R.A.** (2013). Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresour. Technol.* 131, 374–379.
- Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R.A.** (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from waste water. *Chem. Eng. J.* 132, 299–309.
- Ania, C.O., Parra, J.B., Menéndez, J.A., Pis, J.J.** (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Micropor Mesopor Mater.* 85(1–2):7–15.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.L.** (2002). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Sci. Technol.* 47, 185–190.
- Asuquo, E.D., Martin, A.D., Environ, J.** (2016). Chem. Eng. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies . 4, 4207.
- Awual, M.R., Ismael, M., Khaleque, M.A., Yaita, T.** (2014). Ultra-trace copper(II) detection and removal from wastewater using novel meso-adsorbent, *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2332–2340.
- Awual, M.R., Yaita, T., El-Safty, S.A., Shiwaku, H., Suzuki, S., Okamoto, Y.** (2013). Copper(II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent, *Chem. Eng. J.* 221, 322–330.
- Aydin, H., Bulut, Y., Yerlikaya, C.** (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.* 87, 37–45.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D.** (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33, 2469–2479.
- Bankar, D.B., Dara, S.S.** (1985). Effectiveness of *Soyimida febrifuga* bark for scavenging lead ions. *Proc. Nation. Semin. Pollut. Cont. Environ. Manage.* 1, 121.

- Benaissa, H.** (2006). Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 132, 189–195.
- Bois, L., Bonhomme, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G., Tessier, F.** (2003). *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 221, 221.
- Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M., Tosti, G.** (1997). Chemosphere Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge 51, 797.
- Cao, X., Harris, W.** (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation, *Bioresour. Technol.* 101, 5222–5228.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W.** (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine, *Environ. Sci. Technol.*
- Cao, X.D., Ma, L.N., Gao, B., Harris, W.** (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine *Environ. Sci. Technol.* 43, pp. 3285-3291.
- Celik, A., Demirbas, A.** (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes. *Energy Sources* 27, 1167–1177.
- Chen, T., Zhou, Z., Han, R., Meng, R., Wang, H., Lu, W.** (2015). Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere* 134, 286.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., et al.** (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 102, 8877–8884.
- Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G.** (2000). Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, *Sep. Purif. Technol.*
- Chun, Y., Sheng, G.Y., Chiou, C.T., Xing, B.S.** (2004). Compositions and sorptive properties of cropresidue-derived chars *Environ. Sci. Technol.* 38, pp. 4649-4655.
- Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G.** (2000). Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Res.* 34, 2955–2962.
- Day, D., Evans R.J., Lee, J.W., Reicosky D.** (2005). Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuelutilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration *Energy*, 30, pp. 2558-2579.
- Demirbas, A.** (2004). Adsorption of lead and calcium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification. *J. Hazard. Mater.* B109, 221–226.
- Demirbas, A., Hazard, J.** (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Mater.* 157, 220.
- Ding, Y., Shen, S.Z., Sun, H., Sun, K., Liu, F.** (2014). Synthesis of L-glutathione-capped-ZnSe quantum dots for the sensitive and selective determination of copper ion in aqueous solutions, *Sensors Actuators, B Chem.* 203, 35–43.
- Dong, X., Ma, L.Q., Li, Y.** (2011). Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing, *J. Hazard. Mater.* 190, 909–915.
- Duku, M.H., Gu, S., Ben Hagan, E.** (2011). Biochar production potential in Ghana - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 3539–3551.
- Elaigwu, S. E., Rocher, V., Kyriakou, G., & Greenway, G. M.** (2014). Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 205, 3467–3473.

- El-Shafey, E.I., Cox, M., Pichugin, A.A., Appleton, Q.** (2002). Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*
- Fan, Y., Zhai, S., Liu, N., Lv, J., Lei, Z., An, Q.** (2015). *Res. Chem. Intermed.* 42, 869.
- Farajzadeh, M.A., Monji, A.B.** (2004). Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Sep. Purif. Technol.* 38, 197–207.
- Friberg, L., Elinder, C.G.** (1985). *Encyclopedia of Occupational Health*, third ed. International Labor Organization, Geneva.
- Friedman, M., Waiss, A.C.** (1972). Mercury uptake by selected agricultural products and by-products. *Environ. Sci. Technol.* 6, 457–458.
- Friš'ta'k, V., Pipi's'ka, M., Lesny', J., Soja, G., Friesl-Hanl,W., Packova', A.** (2014) *Environ. Monit. Assess.* 187, 1.
- Fu, F., Wang, Q., Environ, J.** (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Manag.* 92, 407.
- Gajghate, D.G., Saxena, E.R., Vittal, M.** (1991). Removal of lead from aqueous solution by activated carbon. *Ind. J. Environ. Health* 33, 374–379.
- Gao, J., Liu, F., Ling, P., Lei, J., Li, L., Li, C., Li, A.** (2013). High efficient removal of Cu(II) by chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification, *Chem. Eng. J.* 222, 240–247.
- Gardea-Torresdey, J.L., Hejazi, M., Tiemann, K.J., Parsons, J.G., Duarte-Gardea, M., Henning, J.** (2002). Use of Hop (*Humulus lupulus*) agricultural by-products for the reduction of aqueous lead (II) environmental health hazards. *J. Hazard. Mater.* 91, 95–112.
- Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D.** (2007). Removal of hexavalent Cr from aqueous solutions by agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 140, 60–68.
- Girgis, B.S., El-Hendawy, A.A.** (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Micropor Mesopor Mater;*52(2):105–17.
- Gosset, T., Trancart, J., Thevenot, D.R.** (1986). Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics. *Water Res.* 20, 21.
- Goswami, R., Shim, J., Deka, S., Kumari, D., Katak, R., Kumar, M.** (2016). Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures. *Ecol. Eng.* 97, 444.
- Goyal, M., Rattan, V.K., Aggarwal, D., Bansal, R.C.** (2001). Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. *Colloids Surf.* 190, 229.
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Imamoglu, M., Onal, Y.** (2013). Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104, 249–259.
- Guo, Y., Rockstraw, D.A.** (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.* 98, 1513–1521.
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S.** (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solution using red mud – an aluminium industry waste. *Water Res.* 35, 1125–1134.

- Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, S., Park, K.T.** (1999). Removal of Cr VI from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash. *The Environmentalist* 19, 129–136.
- Gündogan R., Acemioglu B., Alma M.H.** (2004). Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *J. Colloid Interface Sci.* 269, 303.
- Harvey, O.R., Herbert, B.E., Rhue, R.D., Kuo, L.J.** (2011). Metal interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5550 .
- Hashem, A., Abdel-Halim, E.S., El-Tahlawy, K.F., Hebeish, A.** (2005a). Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid. *Adsorp. Sci. Technol.* 23, 367–380.
- Hashem, A., Abou-Okeil, A., El-Shafie, A., El-Sakhawy, M.** (2006a). Grafting of high-cellulose pulp extracted from sunflower stalks for removal of Hg (II) from aqueous solution. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 45, 135–141.
- Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A., Hussein, D.A.** (2005b). Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review. *Energy Edu. Sci. Technol.* 19, 69–86.
- Hashem, A., Aly, A.A., Aly, A.S., Hebeish, A.** (2006b). Quaternization of cotton stalks and palm tree particles for removal of acid dye from aqueous solutions. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 45, 389–394.
- Ho, Y. S., McKay, G.** (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.*, 34, 735–742.
- Hoseinzadeh Hesas, R., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N., Arami-Niya, A.** (2013). The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*
- Inyang ,M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P.,et al.** (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass, *Bioresour. Technol.*
- Inyang, M., Gao, B., Ding, W., Pullammanappallil, P., Zimmerman, A.R., Cao, X.** (2011). Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse, *Sep. Sci. Technol.* 46, 1950–1956.
- Iqbal, M., Saeed, A., Akhtar, N.** (2002). Petiolar felt sheet of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water. *Biores. Technol.* 81, 151–153.
- Iqbal, M., Saeed, A., Akhtar, N.** (2005). Removal and recovery of lead II from single and multiple (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.* 117, 65–73.
- Johns, M.M., Marshall, W.E., Toles, C.A.** (1998). Agricultural byproducts as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 71, 131–140.
- Kadirvelu, K., Namasivayam, C., Thamaraiselve, K.** (2001). Removal of heavy metal from industrial wastewaters by adsorption on to activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Biores. Technol.* 76, 63–65.
- Kamble, S.K., Patil, M.R.** (2001). Removal of heavy metals from waste water of thermal power station by water-hyacinths. *Ind. J. Environ. Protect.* 21, 623–626.
- Kannan, N., Rengasamy, G.** (2005). Comparison of Cd adsorption on various activated carbon. *Water Air Soil Pollut.* 163, 185–201.

- Karnitz, Jr., O., Gurgel, L.V.A., Melo, J.C.P., Botaro, V.R., Melo, T.M.S., Gil, R.P.F., Gil, L.F.** (2007). Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Biores. Technol.* 98, 1291–1297.
- Kim, B.M., Amodeo, P.A.** (1983). Calcium sulfide process for treatment of metal-containing wastes. *Environ. Prog.* 2, 175.
- Kim, M., Hong, K., Chung, J.G.** (2003). The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection. *Water Res.* 37, 3524.
- Kim, W.K., Shim, T., Kim, Y.S., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J.** (2013). Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresour. Technol.* 138C, 266.
- Kjellstrom, T., Shiroishi, K., Erwin, P.E.** (1977). Urinary beta₂-microglobulin excretion among people exposed to cadmium in the general environment. *Environ. Res.* 13, 318–344.
- Kong, H., He, J., Gao, Y., Wu, H., Zhu, X.** (2011). Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar, *J. Agric. Food Chem.* 59, 12116–12123.
- Krishnan, K.A., Anirudhan, T.S.** (2003). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA.* 29, 147–156.
- Kumar, S., Loganathan, V.A., Gupta, R.B., Barnett, M.O.** (2011). An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization, *J. Environ. Manage.* 92, 2504–2512.
- Kumar, U., Bandyopadhyay, M.** (2006). Sorption of Cd from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores. Technol.* 97, 104–109.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S.** (2006). Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewater laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* 366, 409–426.
- Lasheen, Mohamed R., Ammar, Nabila S., Ibrahim, Hanan S.** (2011). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies.
- Lee, Y.J., Radovic, L.R.** (2003). Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics. *Carbon N. Y.* 41, 1987–1997.
- Liou, T.H.** (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158, 129–142.
- Liu, Z., Zhang, F.S.** (2009). Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass, *J. Hazard. Mater.* 167, 933–939.
- Lopez-Delgado, A., Perez, C., Lopez, F.A.** (1998). Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Water Res.* 32, 989.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., Qiu, R.** (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar, *Water Res.* 46, 854–862.
- Macchi, G., Marani, D., Tirivanti, G.** (1986). Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environ. Technol. Lett.* 7, 431–444.
- Maruyama, T., Hannah, S.A., Cohen, J.M.** (1975). Metals removed by physical and chemical treatment processes. *J. Water Pollut. Contam. Fed.* 47, 440–445.

- Mata, Y.N., Bla'zquez, M.L., Ballester, A., Gonza'lez, F., Mun'oz, J.A.** (2009). Optimization of the continuous biosorption of copper with sugar-beet pectin gels. *J. Environ. Manage.* 90 (5):1737–1743.
- McKee, D.W., Spiro, C.L., Lamby, E.J.** (1984). The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives. *Carbon N. Y.* 22, 285–290.
- Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S.K.** (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water /wastewater — A review, *J. Water Process Eng.* 7, 244–265.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P.** (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon N. Y.* 45, 1979–1988.
- Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., Park, J.K.** (2004). Improvement of cadmium ion removal by base treated juniper fiber. *Water Res.* 38, 1289–1295.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., et al.,** (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interface Sci.* 310, 57–73.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., Pittman, C.U.** (2011). Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent, *J. Hazard. Mater.*
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U.** (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresour. Technol.*
- Mohan, D., Singh, K.P.** (2002). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Res.* 36, 2304–2318.
- Mohan Jr, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gomez-Serrano, V., Gong, H.** (2007). Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Colloid Interface Sci.*, 310, pp. 57-73.
- Mohanty, K., Jha, M., Biswas, M.N., Meikap, B.C.** (2005). Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *Chem. Eng. Sci.* 60, 3049–3059.
- Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F.** (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Coll Surf A*;241(1–3):15–25.
- Monser, L., Adhoum, N.** (2002). Modified Activated Carbon for the Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cyanide from Wastewater *Sep. Purif. Technol.* 26, 137.
- Montanher, S.F., Oliveira, E.A., Rollemberg, M.C.** (2005). Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *J. Hazard. Mater. B* 117, 207–211.
- Montes-Hernandez, G., Renard, F., Chiriach, R., Findling, N., Ghanbaja, J., Toche, F.** (2013). Sequential precipitation of a new goethite–calcite nanocomposite and its possible application in the removal of toxic ions from polluted water. *Chem Eng J.*;214:139–48.
- Moufih, M., Aklil, A., Sebti, S.** (2005). Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate. *J. Hazard. Mater.* 119, 183–188.
- Mousavi, H.Z., Hosseynifar, A., Jahed, V., Dehghani, S.A.M.** (2010). Removal of lead from aqueous solution using waste tire rubber ash as an adsorbent, *Brazilian J. Chem. Eng.*
- Nabais, J.M.V., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R., Menendez, J.A.** (2004). Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. *Carbon*;42(7):1315–20.

- Naumann, A., Navarro-González, M., Peddireddi, S., Kües, U., Polle, A.** (2005). Fourier transform infrared microscopy and imaging: Detection of fungi in wood. *Fungal Genet. Biol.* 42, 829–835.
- Niu, H., Xu, Xue S., Wang, J.H., Volesky, B.** (1993). Removal of lead from aqueous solutions by penicillium biomass. *Biotechnol. Bioeng.* 42, 785–787.
- Novak, J., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K.C., Ahmedna, M., Rehrah, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., Schomberg, H.** (2009). Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann. Environ. Sci.*, 3 *Annals of Environmental Science*.
- Oh, S.G., Rodriguez, N.M.** (1993). In situ electron microscopy studies of the inhibition of graphite oxidation by phosphorus. *J. Mater. Res.* 8, 2879–2888.
- Oh, T.K., Choi, B., Shinogi, Y., Chikushi, J.** (2012). Effect of pH conditions on actual and apparent fluoride adsorption by biochar in aqueous phase. *Water. Air. Soil Pollut.* 223, 3729–3738.
- Orhan, Y., Bujukgungor, H.** (1993). The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol.* 28, 247–255.
- Otero, M., Rozada, F., Morán, A., Calvo, L.F., García, A.I.** (2009). Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects, Desalination.
- Pan, S., Lin, C., Tseng, D.** (2003). Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. *Resour. Conserv. Recycl.* 39, 79.
- Pandey, K.K., Pitman, A.J.** (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 52, 151–160.
- Pansini, M., Collella, C.** (1990). Dynamic data on lead uptake from water by chabazite. *Desalination* 78 (2), 287–295.
- Park, K.H., Park, M.A., Jang, H., Kim, E.K., Kim, Y.H.** (1999). Removal of heavy metals, cadmium (II) and Pb(II) ions in water by saragassum. *Anal. Sci. Technol.* 12 (3), 196–202.
- Pastircakova, K.** (2004). Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials. *Energy Edu. Sci. Technol.* 13, 97–104.
- Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., et al.** (2012). Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products, *J. Environ. Manage.*
- Peng, C., Yan, X. Bin, Wang, R.T., Lang, J.W., Ou, Y.J., Xue, Q.J.** (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochim. Acta* 87, 401–408.
- Pinner, R., Crowle, V.** (1971). *Electroplat. Met. Finish.* 3, 13.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S.** (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J.* 140, 32–42.
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D.** (2005), Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*;43(14):2857–68.
- Pütün, A.E., Önal, E., Uzun, B.B., Özbay, N.** (2007). Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue. *Ind. Crops Prod.* 26, 307–314.

- Raji, C., Shubha, K.P., Anirudhan, T.S.** (1997). Use of chemically modified sawdust in the removal of Pb (II) ions from aqueous media. *Ind. J. Environ. Health* 39, 230–238.
- Randall, J.M., Hautala, E., Waiss, Jr. A.C.** (1974). Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural by-products. In: *Proceedings of the Fourth Mineral Waste Utilization Symposium*. Chicago.
- Rao, C.S.** (1992). *Environmental Pollution Control Engineering*, Wiley Eastern, New Delhi.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Ralet, M.-C., Thibault, J.-F., Cloirec, P.L.** (2002). Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydr. Polym.* 49, 23–31.
- Sabriye, D., Ali, C.** (2006). Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard. Mater.* 138, 409–415.
- Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M.W.** (2005b). Removal and recovery of lead (II) from single and multiple, (Cd, Ni, Cu, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.* 117, 65–73.
- Salim, R., Al-Subu, M., Dawod, E.** (2008). Efficiency of removal of cadmium from aqueous solutions by plant leaves and the effects of interaction of combinations of leaves on their removal efficiency. *J. Environ. Manage.* 87, 521–532.
- Sawalha, M.F., Peralta-Videa, J.R., Sanchez-Salcedo, B., Gardea-Torresdey, J.L.** (2009). Sorption of hazardous metals from single and multi-element solutions by saltbush biomass in batch and continuous mode: interference of calcium and magnesium in batch mode. *J. Environ. Manage.* 90, 1213–1218.
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S.** (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of Pb(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.* 279, 307–313.
- Seki, K., Saito, N., Aoyama, M.** (1997). Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. *Wood Sci. Technol.* 31, 441–447.
- Sen Gupta, B., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.K.** (2009). Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *J. Environ. Manage.* 90, 954–960.
- Sewwandi B., Vithanage, M., Wijesekara, S., Mowjood, M., Hamamoto, S., Kawamoto, K.** (2014). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto Humic Acid-Treated Coconut (Cocos nucifera) Husk. *J. Hazard Toxic Radioact Waste*;18(2):04014001.
- Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G., Hajaligol, M.R.** (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin, in: *Fuel*. pp. 1469–1482.
- Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H.** (2005). Removal of cadmium from waste water using agricultural waste using rice polish. *J. Hazard. Mater.* A121, 51–58.
- Srivastva, S.K., Gupta, V.K., Mohan, D.** (1996). Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from waste water using activated carbon developed fertilizer waste material. *Environ. Model. Assess.* 1, 281–290.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D.** (2002). Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *J. Anal Appl Pyrolysis*;63(2):283–301.
- Subramaniam, K., Yiocoumi, S.** (2001). Modelling Kinetics of Copper Uptake by Inorganic Colloids under High Surface Coverage Conditions. *Colloids Surf.* 191, 145.
- Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., Song, Z.** (2014). Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotox. Environ. Safe.* 106, 226.
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., et al.** (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties, *Chem. Eng. J.*

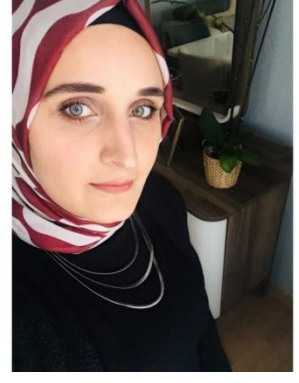
- Tanaka, S.** (1963). Fundamental study on wood carbonization. In: Bulletin of Experimental Forest of Hokkaido University.
- Tarley, C.R.T., Arruda, M.A.Z.** (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling byproducts. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* 54, 987–995.
- Taty-Costodes, V.C., Favdvet, H., Porte, C., Delacroix, A.** (2003). Removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions, by adsorption onto saw dust of *Pinus sylvestris*. *J. Hazard. Mater.* B105, 121–142.
- Tee, T.W., Khan, R.M.** (1988). Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environ. Technol. Lett.* 9, 1223–1232.
- Terinte, N., Ibbett, R., Schuster, K.C.** (2011). Overview on Native Cellulose and Microcrystalline Cellulose I Structure Studied By X-Ray Diffraction (Waxd): Comparison Between Measurement Techniques. *Lenzinger Berichte* 89, 118–131.
- Tran, H.N., You, S.J., Chao, H.P.** (2015). Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. *Waste Manage. Res.* 34, 129.
- Uchimiya, M., Chang, S., Klasson, K.T.** (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups, *J. Hazard. Mater.*
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S.C., Wartelle, L.H., Rodger, J.E.** (2010). Immobilization of heavy metal ions (Cu^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , and Pb^{II}) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J. Agric. Food Chem.*, 58, pp. 5538–5544.
- Uzun, B.B., Apaydin-Varol, E., Ateş, F., Özbay, N., Pütün, A.E.** (2010). Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel* 89, 176–184.
- Vaughan, T., Seo, C.W., Marshall, W.E.** (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solutions using modified corncobs. *Biores. Technol.* 78, 133–139.
- Veglio, F., Beolchini, F., Prisciandaro, M.** (2003). Sorption of copper by olive mill residues. *Water Res.* 37, 4895.
- Vinke, P., van der Eijk, M., Verbree, M., Voskamp, A.F., van Bekkum, H.** (1994). Modification of the surfaces of a gasactivated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia. *Carbon N. Y.* 32, 675–686.
- Wafwoy, W., Seo, C.W., Marshall, W.E.** (1999). Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1117–1121.
- Wang, H.L., Lin, K.D., Hou, Z.N., Richardson, B., Gan, J.** (2010). Sorption of the herbicide terbutylazine in two New Zealand forests soil amended with biosolids and biochars *J. Soils Sediments*, 10, pp. 283–289.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., et al.** (2015). Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass, *Chemosphere*.
- Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tao, S.** (2005). Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. *Sci. Total Environ.* 350, 28.
- Wang, X.S., Li, Z.Z., Tao, S.R.** (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *J. Environ. Manage.* 90, 721–729.
- Wang, X.S., Miao, H.H., He, W., Shen, H.L.** (2011). Competitive adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, and $\text{Cd}(\text{II})$ ions on wheat-residue derived black carbon. *J. Chem. Eng. Data*.

- Wilson, W., Yang, H., Seo, C.W., Marshall, W.E.** (2006). Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Biores. Technol.* 97, 2266–2270.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G.** (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan - equilibrium isotherm analyses. *Process Biochem.*, 39, 693–702.
- Xu, T., Liu, X.** (2008). Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb²⁺ from Aqueous Solution, *Chinese J. Chem. Eng.*
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L.** (2013). Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars. *Chemosphere* 92, 955.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., Gao, B.** (2013). Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 358.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A.R., et al.** (2012). Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests, *Chem. Eng. J.*
- Yang, Y.N., Sheng, G.Y.** (2003). Enhanced pesticide desorption by soils containing particulate matter from crop residue burns *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp. 3635-3639.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., et al.** (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings, *J. Hazard. Mater.* 190, 501–507.
- Yorgun, S., Ensöz, S. ve Koçkar, Ö.M.** (2000). Characterization of The Pyrolysis Oil Produced in The Slow Pyrolysis of Sunflower-extracted Bagasse. *Biomass and Bioenergy*, 20, 141-148.
- Youssef, A.M., El-Nabarawy, T., Samra, S.E.** (2004). Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium(II) ions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*
- Yu, X.Y., Pan, L.G., Ying, G.G., Kookana, R.S.** (2010). Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars *J. Environ. Sci.*, 22, pp. 615-620.
- Yuan, J.H., Xu, R.K., Zhang, H.** (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102, 3488–3497.
- Zhang, F., Wang, X., Yin, D., Peng, B., Tan, C., Liu, Y., Tan, X., Wu S.** (2015). Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *J. Environ. Manage.* 153, 68.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C.** (1998). Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*. *Water Res.* 32, 1437–1444.
- Zhou, Y.T., Branford-White, C., Nie, H.L., Zhu, L.M.** (2009). Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid, *J. Colloids Interface Sci.* 330, 29–37.
- Zhu, D.Q., Kwon, S., Pignatello, J.J.** (2005). Adsorption of single-ring organic compounds to wood char coals prepared under different thermo-chemical conditions *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 3990-3998.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı : Yasemin MERT
Doğum Yeri ve Tarihi : Suşehri - 13.07.1993
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dil : İngilizce
Ev Adresi : Çarşıbaşı Mah. 9.sokak Mert Apt. Kat:3
Sivas-Merkez
Tel : 0(507) 185 54 27
Mail : jasmin.iron@hotmail.com



Eğitim ve Akademik Durumu

(2015-2019) Cumhuriyet Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı-Yüksek Lisans
(2011-2015) Cumhuriyet Üniversitesi-Kimya Mühendisliği-Lisans
(2007-2011) Abidinpaşa Anadolu Lisesi

İş Tecrübesi

(2015-2018) Suşehri Belediyesi İçmesuyu Paket Arıtma Tesisi

Kongreler

- Demir, Y., Oymak, T., Ateş, A., “Modification and characterization of tea waste for removal of heavy metals from aqueous solutions”, 3. International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE) – Çeşme- İzmir, Turkey, 24-27 April 2017
- Demir, Y., Oymak, T.,Ateş, A.,”Modification and characterization of tea waste for removal of dyes from solutions”, ICOCEE – CAPPADOCIA 2017 Nevşehir, TURKEY, May 8 - 10, 2017

Sertifikalar

- ICP-MS
- LPG Sorumlu Müdür Yetki Belgesi

Diğer

- B Tipi Sürücü Ehliyeti (2013)-Aktif

Referanslar

Cumhuriyet Üniversitesi Prof. Dr. Ayten ATEŞ (05325155224)

Cumhuriyet Üniversitesi Dr.Öğr. Üyesi Tülay OYMAK (05058086779)

