



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



FINDIK ATIKLARINDAN HİDROKÖMÜR
ÜRETİMİ VE ATIK SUDAN AĞIR METAL
İYONLARININ GİDERİLMESİNDE
KULLANIMI

Buğra DİKBASAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Buğra DİKBASAN tarafından hazırlanan “FINDIK ATIKLARINDAN HİDROKÖMÜR ÜRETİMİ VE ATIK SUDAN AĞIR METAL İYONLARININ GİDERİLMESİNDE KULLANIMI” adlı tez çalışması 25/02/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’ nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mustafa KOCABAŞ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sami DURSUN

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Programı (BAP) tarafından 241019045 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Buğra DİKBASAN

Tarih: 25/02/2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FINDIK ATIKLARINDAN HİDROKÖMÜR ÜRETİMİ VE ATIK SUDAN AĞIR METAL İYONLARININ GİDERİLMESİNDE KULLANIMI

Buğra DİKBASAN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sami DURSUN

2025, 56 Sayfa

Jüri

**Dr. Öğr. Üyesi Sami DURSUN
Doç. Dr. Mustafa KOCABAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI**

Ağır metallerin ekosistem boyunca yayılması insan sağlığı başta olmak üzere, hayvanlar, bitkiler ve doğal kaynaklar için oldukça tehlikelidir. Bu nedenle ağır metal iyonunun atık sulardan en etkin şekilde uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Bu tür kirleticileri ortadan kaldırmak veya azaltmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır ve yapılmaya da devam etmektedir. Hidrokömür, su ve atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılması için umut verici bir adsorban olarak ortaya çıkmıştır. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidrokömür, yüzey kompleksleşmesi, elektrostatik etkileşimler ve iyon değişim mekanizmaları yoluyla ağır metalleri yakalamada oldukça etkili olan benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu çalışmada fındık atığından hidrokömür üretilmiş ve üretilen bu adsorbanla Pb ve Cr iyonlarının giderim çalışmaları yapılmıştır. Bu şekilde hem fındık kabuğu atığının değerlendirilmesi sağlanmış hem de çevre için çok zararlı olan ağır metallerin giderimi sağlanmıştır. Üretilen hidrokömürlerin yapısal ve morfolojik özellikleri; TGA, DSC, FE-SEM, FT-IR ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık özellikleri, adsorban dozajları, temas süresi ve pH gibi birçok parametrenin adsorpsiyon üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Farklı parametre ortamlarında yapılan çalışmalarda hidrokömürün, Pb ve Cr iyonlarının sırasıyla %76' sını ve %67' sini giderdiği belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen hidrokömürün adsorpsiyon sistemini daha iyi anlamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri, pseudo-birinci mertebe ve pseudo-ikinci mertebe kinetik modelleri ve Gibbs serbest enerjisi gibi termodinamik parametreler araştırılmıştır. Ayrıca, hidrokömürün bir adsorban olarak yeniden kullanılabilirliği araştırılmış ve malzemenin dört döngüden sonra bile etkili bir şekilde çalışmaya devam ettiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır metal, Fındık atığı, Hidrokömür, Krom, Kurşun

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION OF HYDROCHAR FROM HAZELNUT WASTE AND ITS USE IN THE REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER

Buğra DİKBASAN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

Advisor: Asst. Prof. Sami DURSUN

2025, 56 Pages

Jury

**Asst. Prof. Sami DURSUN
Assoc. Prof. Mustafa KOCABAŞ
Asst. Prof. Gökhan ARICI**

The spread of heavy metals throughout the ecosystem is quite dangerous for human health, animals, plants and natural resources. Therefore, it is important to remove heavy metal ions from wastewater in the most effective way. Numerous studies have been conducted and continue to be conducted to eliminate or reduce such pollutants. Hydrochar has emerged as a promising adsorbent for the removal of heavy metals from water and wastewater. Hydrochar, obtained from hydrothermal carbonization of biomass, has unique physical and chemical properties that are highly effective in capturing heavy metals through surface complexation, electrostatic interactions and ion exchange mechanisms. In this study, hydrochar was produced from hazelnut waste, and Pb and Cr ion removal research was conducted with this adsorbent. In this way, both the evaluation of hazelnut waste was provided and the removal of heavy metals, which are very harmful for the environment. The structural and morphological properties of the produced hydrochars were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared (FT-IR), and EDX analyses. The effects of many parameters, such as initial concentration, temperature, adsorbent dosages, contact time, and pH on adsorption were discussed. In the studies executed in different parameter environments, it was determined that hydrochar removed 76% and 67% of Pb and Cr ions, respectively. Also, Langmuir and Freundlich isotherm models, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models, and thermodynamic parameters like Gibbs free energy were investigated in order to gain a better understanding of the adsorption system of the generated hydrochar. Furthermore, the hydrochar's reusability as an adsorbent was investigated, and it was demonstrated that the material continued to function effectively even after four cycles.

Keywords: Adsorption, Hydrochar, Heavy metal, Hazelnut waste, Lead, Chromium

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Dr. Öğr. Üyesi Sami DURSUN danışmanlığında tamamlanarak, Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalına Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten, çalışmalarım süresince maddi ve manevi her türlü desteğini sağlayan danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sami DURSUN' a sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, akademik ve iş hayatımda sınırsız destekleri için Doç. Dr. Mustafa KOCABAŞ' a teşekkürlerimi sunuyorum

Tez çalışmam için desteklerini esirgemeyen, Demirci Kimya' ya, yöneticilerime ve iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen ve hep yanımda olan değerli eşim ve meslektaşım Kübra Hilal DİKBASAN' a ve sevgisiyle bana daima güç veren oğlum Gökalp DİKBASAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde 241019045 nolu bilimsel araştırma projesi (BAP) ile finansal olarak destek veren Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü' ne de ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Buğra DİKBASAN
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Çevredeki Ağır Metal Kaynakları.....	3
2.1.1. İçme suyundaki ağır metaller.....	3
2.1.2. Atık sulardaki toksik metaller	4
2.2. Ağır Metallerin Yaşam Üzerine Etkisi	5
2.2.1. Ağır metallerin insan sağlığına etkisi	5
2.2.2. Ağır metallerin su sistemleri üzerindeki etkisi	7
2.3. Hidrokömür Üretim Prosesleri.....	8
2.3.1. Hidrotermal karbonizasyon.....	9
2.4. Hidrokömür ile Ağır Metal Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler.....	11
2.4.1. pH etkisi	11
2.4.2. Sıcaklık etkisi.....	12
2.4.3. Temas süresi etkisi	13
2.4.4. Ağır metal başlangıç konsantrasyonu etkisi	13
2.4.5. Rekabet eden iyonlar	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Materyaller ve Kimyasallar	15
3.2. Yöntem.....	15
3.2.1. Metal iyon çözeltilerinin hazırlanması	15
3.2.2. Metal iyon çözeltilerinin hazırlanması	15
3.2.3. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları.....	16
3.3. Karakterizasyon	16
3.4. Veri Analizi.....	17
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	19
4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi.....	19
4.2. Termogravimetrik ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi	21
4.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji dağılım X-ışını Spektrometresi Analizleri	23
4.4. Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları	25
4.5. İzoterm Çalışmaları.....	29
4.6. Kinetik Çalışmaları	32

4.7. Termodinamik Çalışmaları	35
4.8. Hidrokömürün Yeniden Kullanım Çalışmaları.....	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	38
5.1 Sonuçlar	38
5.1 Öneriler	39
KAYNAKLAR	40



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Pb : Kurşun
Cr : Krom
Cu : Bakır
As : Arsenik
Cd : Kadmiyum
Fe : Demir
Zn : Çinko
Hg : Civa
Sb : Antimon
H : Hidrojen
C : Karbon
O : Oksijen
Sn : Kalay
°C : Santigrat Derece
g : Gram
mg : Miligram
L : Litre
mL : Mililitre

Kısaltmalar

TGA : Termogravimetrik analiz
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri
FE-SEM : Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FT-IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi
DSÖ : Dünya sağlık örgütü
EDX : X ışını analizi

1. GİRİŞ

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerdeki artışın yanı sıra bilinçsiz tüketici toplumu su kaynaklarındaki kirliliğin artışıdaki başlıca nedenleridir (Parlak, 2024). Kirliliğin nedeni sadece bunlar ile sınırlı kalmayıp aynı zamanda bazı doğal olaylar da bu duruma neden olabilir (Zbair ve ark., 2019). Örneğin, mineral yataklarından geçen su, erozyon veya çözünme yoluyla yüksek konsantrasyonlarda ağır metal üretebilir (Quevauviller ve ark., 2006). Yapılan araştırmalar, önleyici tedbirler alınmadığı takdirde bu kirliliğin her geçen gün daha da artacağını göstermiştir (Al-Ajji ve Al-Ghouti, 2021). Bu kirliliği önlemek veya azaltmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, buharlaştırma ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılır (Argun ve ark., 2024; Dikbasan ve Dursun, 2025). Bu tekniklerden biri olan adsorpsiyon tekniğinde yüksek tutma kapasitesine, büyük bir yüzey alanına ve büyük gözenek boyutuna sahip adsorbanlar kullanılmaktadır (Altunkaynak ve ark., 2023). Adsorpsiyon sürecinde kullanılan malzemeler arasında uçucu küller, kömürler, zeolitler, metal oksitler ve silika jeller bulunur. Bu adsorbanlardan bazılarının oldukça maliyetli olması nedeniyle hidrokömür kullanımı son zamanlarda önemli ölçüde artmıştır (Crini, 2006; Fan ve ark., 2018).

Biyokütle enerjisini kullanmanın bir yöntemi, hidrokömür üreten hidrotermal karbonizasyondur (Fan ve ark., 2017). Bu teknolojinin yüksek dönüşüm verimliliği ve çok ılımlı reaksiyon koşulları, kavurma ve piroliz gibi diğer yöntemlere göre önemli avantajlar sağlar (Zhang ve ark., 2015; Wang ve ark., 2017b). Hidrokömür süreci, literatürdeki çeşitli araştırma çalışmalarında kullanılır ve üretilen hidrokömürler çok sayıda ve şekilde kullanılır. Yang ve arkadaşları, hidrotermal karbonizasyon yöntemini kullanarak bambudan hidrokömür üretti. Yapılan analizler, bambudan üretilen hidrokömürün yakıt özelliklerini ve yanma davranışını iyileştirebileceğini göstermiştir. (Yang ve ark., 2016). Palmiye kabuğunu hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile hidrokömüre dönüştürdüler ve hidrokömürün kimyasal, yapısal ve dielektrik özelliklerini incelediler (Nizamuddin ve ark., 2016). Mısır sapları, balık atıkları ve çam gibi çeşitli atıklar kullanılarak yapılan birçok hidrokömür üretimi de bu çalışmalara ek olarak verilebilir (Guo ve ark., 2015; Kannan ve ark., 2017).

Türkiye, dünyada en çok fındık üreten ülkedir ve buna bağlı olarak en fazla fındık kabuğu atığına sahip ülke konumundadır (Demirkaya ve ark., 2019). Bu atık

malzemeler genellikle çevreyi kirletmek veya yakıt sağlamak için kullanılır ve bunlar hakkında çok az değerlendirme yapılır. Ek olarak, bu biyokütleler çoğunlukla ucuz olan hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşur. Sonuç olarak, fındık kabuğu atığı gibi tarımsal atıkları hidrokömüre dönüştürmek çok önemlidir. Bu konu üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır ve bu hidrokömürler hem organik hem de inorganik kirleticileri sudan uzaklaştırmada önemli bir rol oynamaktadır. Bu şekilde hem yerel atıklar değerlendirilir hem de diğer yöntemlere kıyasla daha düşük maliyetli bir yöntem kullanılır (Alhashimi ve Aktas, 2017).

Bu çalışmada, tarımsal fındık kabuğu atığından hidrokömür üretimi yapılmış ve elde edilen hidrokömürler adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen hidrokömürlerin kimyasal, termal ve morfolojik özellikleri FT-IR, TGA ve DSC analizleri, FE-SEM ve element analizleri gibi farklı analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, temas süresi, pH ve sıcaklığın hidrokömürler tarafından Pb ve Cr metallerinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ek olarak, adsorpsiyon sistemi hakkında daha fazla bilgi edinmek için kinetik, adsorpsiyon izotermi ve termodinamik araştırma yapılmıştır. Dahası, üretilen hidrokömürün yeniden kullanılabilirliği de geri dönüşüm testi ile incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynak araştırma bölümünde ilk olarak içme suları ve atık sulardaki ağır metal kaynaklarını ve bunların insan sağlığı ve ekosistem üzerindeki etkilerinden bahsedilmiştir. Daha sonra, hidrokömürlerin üretim yöntemleri ve hidrotermal yöntem hakkında bilgi verilmiştir. Ardından adsorpsiyon kapasitesi, temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin hidrokömürlerin ağır metal adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir.

2.1. Çevredeki Ağır Metal Kaynakları

Çok çeşitli kaynaklardan ciddi oranlarda ağır metal çevreye salınmaktadır. Bu kaynakların arasında endüstriyel ve evsel atık suların yanı sıra atmosferik yağış ve yüzey suyu drenajı bulunur. Bunlar arasında endüstriyel atıklar toksik elementleri doğrudan çevreye saldıkları ve bunların su sistemlerinde, toprakta ve havada birikmesine yol açtıkları için ağır metal kirliliğine önemli ölçüde sebep olmaktadır. Bu tür kirlilikler, çevre ve canlı organizmalar için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bu kaynaklardan gelen ağır metaller potansiyel olarak çevre için zararlıdır. Endüstriyel atık atıklarındaki ağır metallerin neden olduğu su kirliliği, ağır metaller gibi inorganik kirleticilerin su ortamında bozunmaması nedeniyle küresel bir sorun haline gelmiştir (Demirci, 2022; Khanzada ve ark., 2024).

2.1.1. İçme suyundaki ağır metaller

Yeraltı suyu, deniz suyunun tuzdan arındırılması sonucu elde edilen içilebilir su ve yüzey suyu, içme suyu için üç temel çıktı kaynağıdır. Özellikle, kıtlık yaşanan bölgelerde ihtiyaç duyulan içme suyunun önemli bir miktarı yalnızca bu tuzlu suları tuzdan arındırma yoluyla sağlanabilir (Kim ve ark., 2015). Su kaynaklarının içeriği, arıtma için kullanılan yöntemler, suyun kalitesi, su dağıtım sistemlerinin bileşimi ve ölçeği ve kullanılan tesisat malzemeleri, içme suyunda bulunan ağır metallerin miktarını önemli ölçüde etkiler. Örneğin Meksika'nın Sonora bölgesindeki kuyulardan ve depolama tanklarından alınan içme suyunun analizi, As, Cd, Cu, Hg ve Pb konsantrasyonlarında önemli artış olduğunu göstermiştir. Çalışmanın dikkate değer bulgularından biri, numunelerin yaklaşık %43'ünün 15 µg/L olarak belirlenen Pb için

belirtilen eylem eşiğini aşmış olmasıdır (Wyatt ve ark., 1998). Yakın alanlarda meydana gelen yangınlar endüstriyel, madencilik ve tarımsal faaliyetler bu kirlenmeye neden olmaktadır. Yapılan çalışmada yukarıda bahsi geçen bu tür faaliyetlerin içme suyu kaynaklarının temizliği konusunda şüphe uyandırdığını vurgulamıştır (Khanzada ve ark., 2024). Gerçekleştirilen bir başka çalışmada, çelik, plastik ve pil endüstrilerinin içme suyuna ağır metal karışmasına neden olan en önemli kaynaklar olduklarını ileri sürülmüştür (Mandour ve Azab, 2011).

2.1.2. Atık sulardaki toksik metaller

Mevcut raporlarda, tarımsal sistemlerde ve alanlarda ağır metal kirleticilerin varlığını ve birikimini araştırmak için toksik metal iyonlarıyla birlikte çeşitli dekontaminasyon yöntemlerini de ele alarak çok geniş bir araştırma ele alınmıştır. Buna ek olarak farklı ülkelerde önemli araştırma çalışmaları yapılmış ve tarımsal tarlalarda kullanılan atık su kaynaklarının üzerinden numuneler alınarak ağır metallerin etkisini incelemiş ve ağır metal kirliliğini tarımla ilişkilendirmiştir.

Tarımsal sistemlerdeki ağır metal kirleticileri üzerine yapılan araştırmalar, atık su kaynaklarının ciddi sağlık risklerine yol açabildiğini göstermiştir. Örneğin, Ürdün' de arıtılmış atık sular, arpa mahsullerinde Cd^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının birikmesine sebep olmuş olup bu metal iyonları sağlık risklerine neden olabilmektedir (Lahlou ve ark., 2021). Japonya' da arıtılmış atık sular pirinçlerin sulanmasında kullanılmış ve elde edilen bu pirinçlerin yüksek seviyelerde Fe^{+3} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} ve As^{+3} içerdiği bulunmuştur (Minhas ve Yadav, 2015). Hindistan' da evsel atık sular arıtımı işlemine tabi tutulduktan sonra mısır mahsullerinin sulanmasında kullanılmış elde edilen sonuçlar incelendiğinde yüksek seviyelerde ağır metaller içerdikleri tespit edilmiştir (Khanzada ve ark., 2024). Tarlaların sulanmasında kullanılan bölgesel gölet ve nehirlerde ağır metaller içerdiğine dair bazı nitel iddialar da sunulmuştur. Bu gölet veya nehirlerle sanayiler tarafından atılan bazı atıklar veya toprak içerisinde bulunan metal bileşenlerinin yağmur suyu gibi etmenlerle çözülmesi sonucu oluşan ağır metaller karışabilmektedir. Örneğin, Etiyopya' da nehirlerle deşarj edilen atık suların yulaf, yonca, Rodos otu ve Setaria mahsullerinde ağır metal birikimine neden olduğu belirtilmiştir (Fitamo ve ark., 2011).

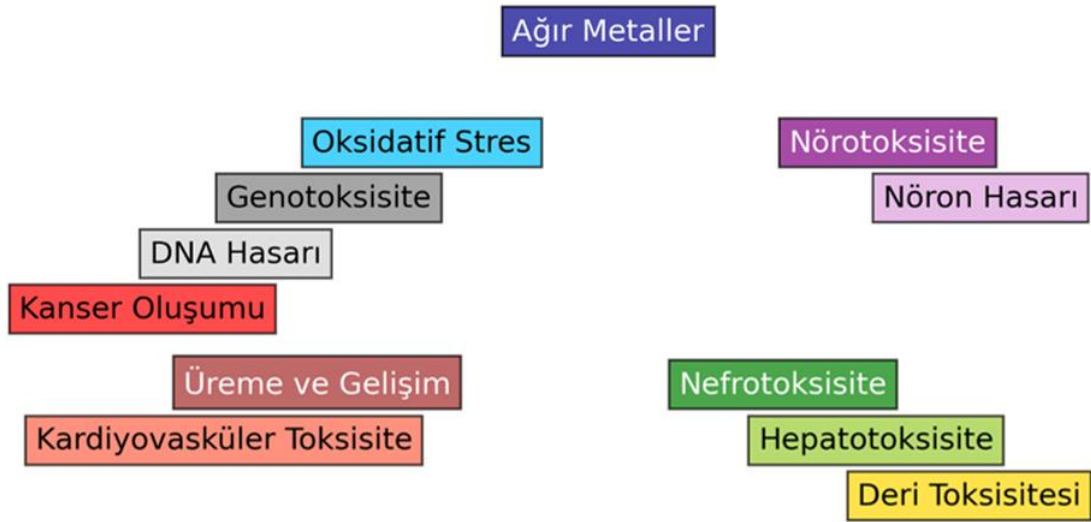
2.2. Ağır Metallerin Yaşam Üzerine Etkisi

İnsanların yaşamlarında tükettikleri gıdalarda bulunan ağır metal miktarları onların yaşam tarzının birçok yönünü önemli ölçüde etkiler. Diyet tercihleri, sağlık ve zindelik, açık hava aktiviteleri, işyeri güvenliği, su kullanımı, yaşam koşulları, hamilelik, ebeveynlik, tüketici tercihleri ve çevre bilinci bu etkiye dahildir. İnsanların diyet tercihleri, mahsullerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde ağır metallerin birikmesiyle ilgili artan endişe nedeniyle etkilenmektedir ve bu da belirli yiyeceklerden veya protein kaynaklarından kaçınmayı gerekli kılmaktadır. Dahası, ağır metal maruziyetinin yol açtığı bir dizi sağlık sorunu arasında kanser, böbrek hasarı, nörolojik bozukluklar ve gelişimsel sorunlar yer almaktadır (Mohammadi ve ark., 2019). Bu sorunlar genel refahı bozar ve sağlık harcamalarını artırır. Madencilik ve imalat gibi endüstriyel ortamlarda, ağır metal maruziyetinin olası tehlikelerini azaltmak için güvenlik protokolleri güçlendirilmelidir. İçme sularının güvenliği konusunda endişe duyan kişiler, tüketilmesinin güvenli olduğundan emin olmak için genellikle su arıtma filtreleri satın alırlar. Beklenmedik ağır metal yutulmasını veya emilimini önlemek için hijyen prosedürlerini takip etmek hayati önem taşır. Balık tutma ve deniz ürünleri tüketimi gibi eğlence etkinlikleri, kontaminasyon endişeleri sonucunda değişebilir. Ev bahçeciliği, ağır metal kirliliği nedeniyle toprak testi ve iyileştirme gerektirebilir. Hamilelik ve ebeveynlik, annelerin ağır metallere maruz kalmasından etkilenir, bu da dikkat ve özen gerektirir. Kirliliği önlemek ve halk sağlığını korumak için daha güçlü yasalar ve politikalar için savunuculuk, artan bir çevresel endişe tarafından körüklenmektedir (Khanzada ve ark., 2024).

2.2.1. Ağır metallerin insan sağlığına etkisi

Chowdhury ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada 35 metalden 23' ünün ağır metal olarak kabul edildiğinden, konut veya iş ortamlarında potansiyel maruziyet nedeniyle insan sağlığı için fark edilebilir bir tehdit oluşturduğundan bahsedilmiştir (Chowdhury ve ark., 2016). Şekil 2.1.'de insan vücudundaki ağır metal toksisitesinin insan vücuduna etkisi sistematik bir şekilde ele alınmıştır. Bu şemada, ağır metallerin hücreler, dokular, organlar, sinir ve bilişsel sistemler vb. üzerindeki zararlı sonuçları gösterilmektedir. Ağır metallerin, özellikle arsenik (As) ve kadmiyumun (Cd) oluşturduğu sağlık tehlikeleri, çeşitli ortamlarda insan sağlığı üzerindeki toksik

etkilerinin olduğu bilinmektedir. İnorganik arsenik, içme suyunda yaklaşık 100 µg/L maruziyet seviyelerinde mesane, akciğer ve cilt kanserleri ve diğer cilt sorunlarıyla bağlantılı bir kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Tsuji ve ark., 2019). Kronik As maruziyeti ayrıca solunum bozukluklarıyla orta düzeyde ilişkili olup ek olarak çocukların bilişsel ve sinirsel gelişimini olumsuz etkilerinin olduğu tespit edilmiştir (Rosado ve ark., 2007; Arain ve ark., 2009). Dahası 200 µg/L' nin altındaki As konsantrasyonlarına sahip su tüketen hamile kadınlar ölü doğum riskinde altı kat artışla karşı karşıyadır (Von Ehrenstein ve ark., 2006). Bangladeş, su kaynaklarının %27'sinden fazlasının güvenli sınırların üzerinde arsenik seviyeleri içermesi nedeniyle ciddi zorluklarla karşı karşıyadır ve bu durum potansiyel olarak yüz binlerce kanserle ilişkili ölüm de dahil olmak üzere önemli sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Chakraborti ve ark., 2010).



Şekil 2.1. Ağır metallerin insan vücuduna etkisi

Sigara, kirli hava ve su yoluyla maruz kalınan kadmiyum ise kanser, gastrointestinal ve merkezi sinir sistemi sorunları, Itai-Itai hastalığı, osteoporoz ve solunum sorunları dahil olmak üzere bir dizi sağlık sorunuyla ilişkilidir. DSÖ, içme suyunda izin verilen maksimum kadmiyum konsantrasyonunun 0,005 mg/L olmasını önermektedir. Devam eden küresel endişe, ağır metal maruziyetini önlemek ve halk sağlığını korumak için sıkı denetleme politikasına oldukça ihtiyaç vardır (Briffa ve ark., 2020; Kinuthia ve ark., 2020; Kesari ve ark., 2021).

2.2.2. Ağır metallerin su sistemleri üzerindeki etkisi

Ağır metaller, suyun kimyasal özelliklerini değiştirerek ve suda yaşayan organizmaları etkileyerek su ekosistemlerini önemli ölçüde etkiler (Sallan ve ark., 2023). Bu durumdan en çok etkilenen grup balıklar olup balıklar metallere esas olarak solungaçları yoluyla maruz kalırlar (Roméo ve ark., 1999). Bu nedenle insanlara su sistemlerinden ağır metal geçişinin ana kaynağı balıklar olup balıklar vasıtasıyla metaller vücut yüzeyinde ve çeşitli iç organlarda da birikebilir (Tekin Özan ve Aktan, 2012). Kurşun, arsenik, kadmiyum ve krom gibi metaller özellikle zararlıdır ve balıklarda enzim aktivitesini etkilemek ve iskelet ve organ hasarına neden olmak gibi bir dizi fizyolojik ve biyokimyasal bozulmaya neden olur (Huseen ve Mohammed, 2019). Kirlenmiş sularda yaşayan balıklar, maruz kalma süresi, sıcaklık ve pH gibi çevresel koşullar ve türlere özgü fizyoloji gibi biyolojik faktörler gibi faktörlerden etkilenecek dokularında metal biriktirir. Metal birikimi için kritik organlar arasında karaciğer, böbrekler ve solungaçlar bulunmaktadır. En yüksek metal konsantrasyonlarına sahip alan ise kas dokularıdır. Bu, işlevsel bozukluklara ve anormalliklere yol açabilir (Jezierska ve Witeska, 2006). Kurşun ve kadmiyum, kalmodulin gibi proteinlere bağlanarak hücresel süreçleri bozabilir, kalsiyum sinyallemesini ve çeşitli metabolik işlevleri etkileyebilir. Dahası, balıkların üreme organlarındaki çinko, kadmiyum ve cıva gibi metallerin yüksek seviyeleri doğurganlığı ve embriyo gelişimini bozar ve genellikle yavrularda daha az canlılığa yol açar (Couture ve Kumar, 2003; Osman ve ark., 2007). İnsan vücudundaki ağır metal çökmesinden kaynaklanan toksisitelere karşı insan dokularını korumak için doğal kaynaklar ve biyoaktif moleküller kullanılarak ağır metal biyoremediasyonu yaygın olarak reçete edilmiştir (Mitra ve ark., 2022). Ağır metal toksisitesinin daha geniş etkileri insanlara kadar uzanır ve maruziyet nörotoksisite ve karsinogenez gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilir (Bertin ve Averbek, 2006). Tedavi yaklaşımları biyoremediasyon tekniklerini ve kadmiyum kaynaklı böbrek hasarını hafiflettiği gösterilen kurkumin gibi biyoaktif moleküllerin kullanımını içerir (Kim ve ark., 2018). Bu tür tedaviler, belirli metal toksisitelerini ve farklı metaller arasındaki karmaşık etkileşimleri ele almak için dikkatlice uyarlanmalıdır.

2.3. Hidrokömür Üretim Prosesleri

Hidrotermal teknolojilerdeki en önemli özellik, yoğun kurutma enerjisi aşamasının ortadan kaldırılarak ıslak biyokütle kaynaklarından değerli ürünler elde edilmesidir. Hidrotermal teknolojiler teorik olarak karbon nötr olarak kabul edildiği için bu yöntemin önemini ve sürdürülebilirliğini daha da ön plana çıkarmaktadır (Nayak ve ark., 2022). Başka bir deyişle, ıslak biyokütle dönüşümünün hidrotermal ve diğer teknolojileri birleştirerek daha az çevresel olarak tehlikeli ve daha sürdürülebilir olacağı konusunda genel bir fikir birliği vardır (Cao ve ark., 2021). Hidrotermal karbonizasyonun ile katı karbon bazlı bir malzeme olarak hidrokömür üretimi ile ilgili şematik diyagram bu çalışmanın da üretim diyagramı olan Şekil 3.1’ de verilmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma ve hidrotermal gazlaştırma, biyo-ham petrol ve sentez gazının yanında bir yan ürün olarak katı hidrokömür elde etmek için kullanılır. Hidrotermal sıvılaştırma ve Hidrotermal gazlaştırma yoluyla sürdürülebilir bir adsorban veya katalizör/katalizör desteği olarak hidrokömür üretiminin iki önemli amacı bulunmaktadır. Bunlardan birisi atık azaltımı diğeri ise enerji sağlanmasıdır (Tekin ve ark., 2014; Sharma ve ark., 2020). Hidrotermal karbonizasyon, nispeten düşük sıcaklıklarda, özellikle 180 ila 260 °C aralığında ve otojen basınç altında çalışan, sentez süresinin birkaç dakikadan birkaç saate kadar değiştiği bir termokimyasal dönüşüm teknolojisi olarak karakterize edilir (Wang ve ark., 2018; Gupta ve ark., 2020). Çalışma koşulları, hidrotermal sürecinde elde edilen ürünün kalitesini önemli ölçüde etkiler. Hidrokömür, işlem suyu ve gazı kapsayan ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, hammaddenin doğası, kalış süresi, sıcaklık, pH, su kalitesi ve katı yükleme gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir (Shyam ve ark., 2022). Hidrotermal işleminin yürütülmesi, ıslak biyokütlenin su bazlı bir ortamda orta sıcaklıklara (200–400 °C) ve yüksek basınçlara (10–25 MPa) tabi tutulmasını içerir ve bunun sonucunda birincil ürün olan sıvı yakıt (biyo-ham petrol) elde edilir. Aynı zamanda, işlem katı (hidrokömür), sulu ve gaz fazları şeklinde yan ürünler verir. Prosedür için potansiyel olarak bir ısı kaynağı görevi gören hidrokömürün etkili kullanımı, ekonomik uygulanabilirliği artırma potansiyeline sahiptir ve hidrokömür karakterizasyonunun önemini vurgular (Toor ve ark., 2011; Broch ve ark., 2013; Elliott ve ark., 2013). Hidrotermal gazlaştırma, karbon açısından zengin biyokütleyi H₂, CH₄, CO₂, CO ve az miktarda daha yüksek hidrokarbonlar dahil olmak üzere bir dizi ana ürüne dönüştürür. Bu işlemde basınçlı sıcak su kullanılır ve yüksek sıcaklıklara (370 °C' nin üzerinde) sahiptir. Üretilen gaz,

bir ısı kaynağı olarak potansiyel uygulamalara sahiptir veya ek hidrojen açısından zengin gaz ürünleri elde etmek için daha fazla rafine edilmeye tabi tutulabilir. Süperkritik su koşulları altında biyokütle ayrışmasının hızlanması, hidrokömür veriminin azalmasına katkıda bulunur (Okolie ve ark., 2020). Ekonomik bir bakış açısından, hidrokömür, sulu çözeltilerden kirleticileri gidermek için umut verici ve düşük maliyetli bir adsorban olarak ortaya çıkmıştır (Ponnusamy ve ark., 2020; Nagappan ve ark., 2021). Hidrokömürün sorpsiyon kabiliyeti, üretim koşullarına ve kullanılan hammaddelere bağlı olarak değişir. Saf hidrokömürler genellikle birkaç faktörden dolayı zayıf sorpsiyon kapasitesi sergiler. İlk olarak, hidrokömür, potansiyel olarak suya sızabilen ve kendi kirliliğine katkıda bulunabilen yüksek miktarda uçucu organik bileşik içerir. Ancak, bu bileşiklerin çoğu suda çözünür olduğundan, hidrokömürü durulamak genellikle uçucu organik bileşikleri gidermek için yeterli değildir. İkinci olarak, hidrokömür tipik olarak düşük yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi sorpsiyon için elverişsiz özelliklere sahiptir ve bu da daha az sayıda mevcut kirletici sorpsiyon alanı ile sonuçlanır. Ek olarak, negatif yüzey yükü, negatif yüklü maddelerin adsorpsiyonunu engeller. Bununla birlikte, bu sınırlamalara rağmen, hidrokömürün çeşitli yüzey işlevsellikleri sayesinde hem polar hem de polar olmayan organik kirleticiler için güçlü sorpsiyon kapasiteleri sergilediği gösterilmiştir. Ancak yakın tarihte yapılan bir çalışma, yüzey polar işlevsel gruplarının ve negatif yükün olmaması nedeniyle hidrokömür tarafından nispeten düşük Sn (III) ve Cd (II) sorpsiyonunu bildirmiştir (Han ve ark., 2017). Bu bulgular, hidrokömürü maliyet etkin bir adsorban olarak kullanırken yüzey alanı, gözenek hacmi, yüzey yükü ve yüzey işlevselliği gibi diğer faktörlerin dikkate alınmasının önemini vurgulamaktadır. Hidrokömürlerin kimyasal modifikasyonunun çeşitli ağır metaller için adsorpsiyon yeteneklerini artırdığı gösterilmiştir (Xue ve ark., 2012; Sun ve ark., 2015). Örneğin, buğday samanı, mısır sapı ve talaş hidrokarbonlarının KOH ile işlenmesi, işlenmemiş olana kıyasla 2-3 kat daha yüksek olan iyileştirilmiş kadmiyum sorpsiyon kapasiteleriyle sonuçlandı (Khanzada ve ark., 2024).

2.3.1. Hidrotermal karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon diğer termal dönüşüm süreçlerine kıyasla nispeten düşük sıcaklıklarda (150–300 °C) işlenme olasılığı ile karakterize edilir (Zhao ve ark., 2017). Hidrotermal karbonizasyon genellikle dehidratasyon, polimerizasyon ve

karbonizasyon aşaması olmak üzere üç ardışık aşamadan oluşmaktadır (Ouadi ve ark., 2017). Hidrotermal karbonizasyon üzerinde daha fazla durmak gerekirse, ıslak biyokütlelerin orta sıcaklıkta ve otojen basıncında termal dönüşümüne giden yenilikçi bir yolu temsil eder. Biyokütle hammaddesinin, suyun varlığında, biyo-yağa, gaza ve yüksek karbon miktarı ($> \%60$) gösteren, hidrokömür adı verilen zengin bir karbonize katı maddeye dönüştürülmesinden oluşur (Wilk ve ark., 2019). Son araştırmalar, hidrotermal karbonizasyonun atık su arıtımı ve ağır metal giderimi gibi çevresel uygulamalarda önemli bir rol oynayabileceğini vurgulamıştır (Zhao ve ark., 2017). Hidrotermal karbonizasyon aparatı, bir termokupl, bir elektrikli fırın, bir basınç göstergesi, bir soğutma ceket, bir karıştırıcı ve biyokütlenin alt kritik faz bölgesinde önemli termodinamik değişikliklere uğradığı bir valften oluşacak şekilde tanımlanabilir. Eklenen su ve başlangıçtaki biyokütle nemi, reaksiyon ortamı olarak kabul edilir. Ekzotermik reaksiyon, hammaddede bulunan içsel nemin, hammadde karbonizasyonunu daha da artıran su buharına dönüşmesine neden olur. Su fazındaki hızlı değişim genellikle reaktörün iç basıncında 2 ile 15 MPa arasında değişen dikkat çekici bir artışa neden olur (Lu ve ark., 2015).

Hidrotermal karbonizasyon için literatürde çeşitli avantajlar bildirilmiştir, Bunlardan birisi kuru piroliz işlemine kıyasla tehlikeli yan ürünlerin olmamasıdır (Strugała-Wilczek ve Stańczyk, 2015). Dahası, yüksek oranda nemlendirilmiş malzemeler kurutma işleminden sonra daha az miktarda ürünle sonuçlanmıştır. Bu nedenle, hidrotermal karbonizasyon için daha fazla çeşitlilikte biyokütle düşünülebilir. Ek olarak, hidrotermal karbonizasyon daha az enerji kullanır ve pirolize karşılık gelen yüksek verim üretir. Pirolizde ön kurutmanın üretilen hidrokömür verimini düşürdüğünü belirtmek önemlidir (Zhao ve ark., 2017). Hidrokömürlerin ekotoksikolojisi, çevre üzerindeki olası olumsuz etkileri önlemek için doğru bir şekilde değerlendirilmelidir (Agarwal ve ark., 2020). Aslında, hidrokömürlerin çoğunun asidik yönü ve uzun zincirli ağır metal bileşiklerinin üretimi, atık su arıtma alanlarında uygulamaları için bir dezavantaj oluşturabilir. Ayrıca hidrokömürün iklim değişikliği üzerindeki etkisini de içerebilir. Dahası, toksik etkileri ortadan kaldırmak için toksik hidrokömürün biyolojik son arıtımı gereklidir (Azzaz ve ark., 2020). Hidroklorür toksisitesi şu ana kadar uzun süredir üzerinde çalışılan sıcak bir araştırma alanıdır (Babeker ve Chen, 2021).

2.4. Hidrokömür ile Ağır Metal Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

Ağır metal gideriminde kullanılan hidrokömürün adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği çeşitli faktörlerden etkilenebilir. Bu faktörleri anlamak, hidrokömürün ağır metalle kirlenmiş atık suları arıtımı için bir adsorban olarak tasarımını ve uygulamasını optimize etmek için oldukça önemlidir (Khanzada ve ark., 2024).

2.4.1. pH etkisi

Çözeltinin pH' ı, hidrokömürlerin ağır metal adsorpsiyonunda önemli bir role sahiptir. pH, ağır metal iyonlarının ve hidrokömür üzerindeki yüzey fonksiyonel gruplarının iyonlaşmasını, türleşmesini ve çözünürlüğünü (çökmesini) etkiler (Sun ve ark., 2015). Genel olarak, hidrokömüre ağır metal adsorpsiyonu daha yüksek pH değerlerinde (alkali koşullar) artar. Bunun nedeni, hidrokömürün yüzeyinin daha negatif yüklü hale gelerek pozitif yüklü metal iyonlarını çekmesi ve bağlamasıdır. Öte yandan, As (III) ve Cr (VI) gibi anyonik türler için, adsorpsiyon düşük pH değerlerinde tercih edilecektir. Ancak, özgül davranış, hidrokömürde bulunan ağır metal türleşmesine ve yüzey fonksiyonel gruplarına bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, hedef ağır metale ve istenen adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak, hidrokömür kullanılarak ağır metal adsorpsiyon süreçlerini optimize etmek için genellikle pH ayarlaması kullanılır. KOH-modifiye edilmiş hidrokömürler, pH 4,0 ila 8,0 aralığında yüksek kadmiyum alımı gösterirken, diğer toksik metalik iyonlar (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2}) için pH değerleri 4,0 ila 6,0 aralığındaydı. Ayrıca, pH>8,0' de birçok metal iyonunun çökeceğini vurgulamak önemlidir. Hatta bazı metaller pH 7,0' de çökebilir. Bu, katyonik metalik iyonların adsorpsiyonunda pH' ın 6,0-7,0 aralığını geçmemesi gerektiğinin bir nedenidir. Çok metalli bir sistemde, modifiye edilmiş hidrokömürler, modifiye edilmemiş hidrokömürlerden daha yüksek sorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Sıralamanın $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ şeklinde olduğu söylenebilir (Sun ve ark., 2015)(Khushk vd., 2019). Cr(VI) gideriminden bahsedilecek olursa Cr(VI) için optimum pH' ın 2 olduğu tespit edilmiştir. Çünkü Cr(VI)' nın asidik pH' ta dikromat türleri olarak bulunmasıdır. Bir çalışmada ise, farklı pH değerlerinde (pH=2,0–7,0) adsorbanın Pb^{+2} ve Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırılmıştır. Hidrokömürün dalgalanan yüzey yükü nedeniyle, etkili adsorpsiyon pH=2 ile pH=6 arasında gerçekleşmiştir. pH=5,5' in altında, pozitif yük iyonları iterken, yük pH=5,5' e yakın negatif hale geldikçe etkileşim

iyilemiştir. Cu^{+2} nin Pb^{+2} den daha yüksek hidrasyon enerjisi nedeniyle, adsorpsiyonu Pb^{+2} den daha zayıftır ve bu da giderim için daha güçlü çekici kuvvetler gerektirmiştir (Nadarajah ve ark., 2021). KOH modifiyeli hidrokömürlere Cd adsorpsiyonu pH=2,0 ile 4,0 arasında önemli ölçüde artmış, pH=4,0 ile 8,0 arasında oldukça verimli (%90-98) kalmış ve pH=10,0' da hidroksil komplekslerinin oluşumu veya hatta $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ' nin çökmesine izin verilmesi sonucunda hafifçe azalmıştır. Hidrokömürler için daha geniş bir etkili pH aralığı, yüzey kompleksleşme bölgelerinin iyileştirildiğini göstermektedir. Sonraki testler için uygun bir pH değeri 6,0 olarak seçilmiştir (Sun ve ark., 2015; Khanzada ve ark., 2024).

pH' ın adsorbat çözeltisi üzerindeki etkisinin adsorpsiyon sistemini geliştirmek için çok önemli olduğu düşünüldüğünde, pH_{pzc} veya zeta potansiyeli herhangi bir yeni adsorban materyali karakterize etmede vazgeçilmezdir. Adsorban, pH değeri < pH_{pzc} olan çözeltilerde pozitif yüklü bir yüzey sunar. Tersine, pH çözeltileri > pH_{pzc} için, adsorbanın yüzeysel yükü negatif hale gelir. Farklı hidrokömür adsorbanlarının pH_{pzc} değerlerine dayanarak, araştırmada araştırılacak bir pH aralığı tanımlamak mümkündür (Burdzy ve ark., 2022).

2.4.2. Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon kapasitesini ve davranışını etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi ağır metallerin adsorpsiyon sürecinde ortamın sıcaklığıdır. Çoğu adsorpsiyon sürecinin, belirli bir noktaya kadar sıcaklık artışıyla iyileşen ve daha sonra desorpsiyon süreci nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda düşen bir adsorpsiyon verimliliği vardır. Ek olarak, ekzotermik veya endotermik bir adsorpsiyon süreci, adsorpsiyon sıcaklığının bunu nasıl etkilediğini belirler (Salleh ve ark., 2011). Moleküller, daha yüksek sıcaklıklarda adsorban aktif bölgelerine doğru daha hareketli olduklarından, endotermik adsorpsiyon süreçleri daha yüksek adsorpsiyon verimliliğine sahiptir (Senthilkumaar ve ark., 2006). Bununla birlikte, ekzotermik adsorpsiyon süreci, artan sıcaklıklarla adsorpsiyon yeteneğinde bir azalma göstermektedir; bu, adsorplanan molekülleri adsorpsiyon bölgelerine bağlayan kuvvetlerde meydana gelen azalma ile açıklanabilir (Nandi ve ark., 2009).

2.4.3. Temas süresi etkisi

Temas süresi, hidrokömür ile metal içeren çözelti arasındaki temas süresini ifade eder. Ağır metal adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir faktördür. Başlangıçta, adsorpsiyon hızı tipik olarak yüksektir ve zaman geçtikçe dengeye ulaşana kadar kademeli olarak yavaşlar. Daha uzun temas süreleri genellikle metal iyonları ile hidrokömür yüzeyi arasındaki etkileşimin uzaması nedeniyle ağır metallerin hidrokömüre adsorpsiyonunun artmasıyla sonuçlanır. Dengeye ulaşmak için gereken temas süresi, özgül ağır metal, hidrokömür özellikleri ve ağır metallerin başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Proses verimliliği ve ekonomisi göz önünde bulundurularak yeterli adsorpsiyonu sağlamak için temas süresini optimize etmek önemlidir (Khanzada ve ark., 2024).

2.4.4. Ağır metal başlangıç konsantrasyonu etkisi

Çözeltideki ağır metallerin başlangıç konsantrasyonu, hidrokömürün adsorpsiyon kapasitesini ve verimliliğini önemli ölçüde etkiler. Genellikle, ağır metallerin başlangıç konsantrasyonu arttıkça, hidrokömürün adsorpsiyon kapasitesi de belirli bir noktaya kadar artar. Bunun nedeni, daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında, hidrokömür yüzeyindeki mevcut adsorpsiyon alanlarını işgal etmek için daha fazla metal iyonunun mevcut olmasıdır. Ancak, adsorpsiyon alanları çok yüksek konsantrasyonlarda doymuş hale gelebilir ve bu da adsorpsiyon verimliliğinin azalmasına neden olabilir. Bu nedenle, hidrokömürün optimum adsorpsiyon sergilediği konsantrasyon aralığını anlamak, etkili ağır metal giderme prosesleri tasarlamak için çok önemlidir. Uygun hidrokömür dozajını seçerken, desorpsiyon süreci sırasında ağır metallerin potansiyel salınımını dikkate almak da önemlidir (Nadarajah ve ark., 2021). 30 °C' de başlangıç Pb^{+2} ve Cu^{+2} konsantrasyonlarının daha yüksek adsorpsiyon verimliliğini göstermiştir. Pb^{2+} daha yüksek kimyasal sertlik nedeniyle üstün adsorpsiyon gösterirken, yüzey fonksiyonel gruplarının doygunluğu artan konsantrasyonlarla birlikte verimliliğin azalmasına yol açmaktadır (Khanzada ve ark., 2024).

2.4.5. Rekabet eden iyonlar

Çözeltideki diğer iyonların varlığı, hidrokömür tarafından ağır metal adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkileyebilir. Bu rekabet eden iyonlar, hidrokömür yüzeyindeki mevcut adsorpsiyon alanları için ağır metallerle rekabet edebilir. Bu iyonların doğası ve konsantrasyonu, hidrokömürün adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliğini belirlemede hayati bir rol oynar. Örneğin, çözünmüş organik madde veya diğer metal iyonları, hidrokömür yüzeyine karşı yüksek bir afiniteye sahip olabilir, ağır metal iyonlarının yerini alabilir ve adsorpsiyonlarını azaltabilir. Çözünmüş organik madde (hümkik artı fulvik asitler) ayrıca metalik iyonları kompleksleştirebilir ve hidrokömür ile etkileşime girebilir. Çözünmüş organik maddenin metalik iyonların alımını nasıl etkileyeceğini tahmin etmek kolay değildir. Rekabetçi iyonların varlığı, hidrokömür yüzeyi ile ağır metal iyonları arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimleri, kompleksleşmeyi ve iyon değişim süreçlerini de etkileyebilir. Bu nedenle, çözeltinin bileşimini ve rekabet eden iyonların potansiyel varlığını anlamak, hidrokömür tarafından ağır metal adsorpsiyonunu tahmin etmek ve optimize etmek için çok önemlidir. Bu nedenle herhangi bir adsorpsiyon sistemi için eş zamanlı türlerin (çözünmüş organik madde, diğer katyonik metalik iyonlar, diğer anyonik metalik iyonlar) etkisi deneysel olarak kontrol edilmelidir (Khanzada ve ark., 2024).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller ve Kimyasallar

Fındık kabuğu atıkları, Türkiye' nin kuzeybatı kesiminde bulunan Düzce ilinden temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan kurşun iyonları için kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$, %99,95 saflık derecesi) ve krom iyonları için ise krom (III) nitrat nonahidrat ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, %99,00 saflık derecesi) kimyasalları Sigma-Aldrich tarafından temin edilmiştir.

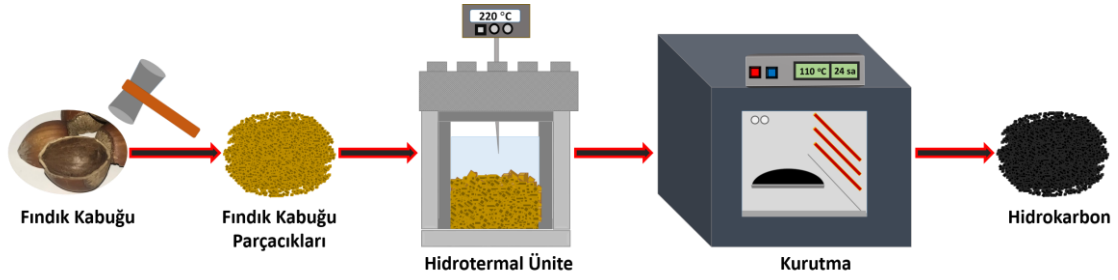
3.2. Yöntem

3.2.1. Metal iyon çözeltilerinin hazırlanması

Adsorpsiyon testleri için kullanılan ağır metal kaynakları $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve $Pb(NO_3)_2$, stok çözeltileri oluşturmak için 1000 mg/L deiyonize suda çözölmüştür. Uygun çalışma çözeltileri, bu stok çözeltisinin uygun hacimlere seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.2. Metal iyon çözeltilerinin hazırlanması

Fındık atıklarını temizlenmesinde için ilk önce musluk suyu, ardından %96' lık saflık derecesine sahip saf su kullanıldı. Daha sonra bir fırın yardımıyla $70^\circ C$ ' de 12 saat kurutuldu. Temizlenen ve kurutulan fındık kabukları daha küçük parçacıklar haline getirilmek için ezildi. Bu parçacıklar deiyonize su içeren bir hidrotermal reaktöre aktarıldı ve hidrotermal ünitenin kapağı sıkıca kapatıldı. Ardından reaktörün sıcaklığı $220^\circ C$ ' ye ayarlandı ve 180 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutuldu. Reaksiyon sona erdiğinde reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kapağı açıldı. Elde edilen hidrokömür bir filtre kağıdı yardımıyla filtrelendi ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Ardından hidrokömür $110^\circ C$ ' de bir fırında 24 saat kurutulduktan sonra adsorpsiyon araştırmalarında kullanılmak üzere bir kaba alınarak muhafaza edilmiştir. Yukarıda bahsedilen fındık kabuğu atığından hidrokömürün üretimine ait şematik diyagram Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Fındık kabuğu atıklarından hidrokömür üretimi

3.2.3. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları sırasında her bir deneyde Pb^{+2} ve Cr^{+3} den yalnızca biri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Adsorpsiyon çalışmalarında farklı parametrelerin etkisi oldukça önemli olduğu için çok sayıda parametre göz önünde bulundurularak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerden birisi pH etkisi olup pH' ın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için, pH = 2, 4, 6, 8 ve 10' da adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Burada, pH ayarlamaları HCl veya NaOH çözeltileri kullanılarak yapıldı. 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C' de gerçekleştirilen sıcaklık etkisi testlerine ek olarak, 0-240 dakika aralığında temas süresi çalışmaları yürütülmüştür. Her deneyde, 50 mg/L ağır metal konsantrasyonuna sahip 100 mL ağır metal çözeltisine 50 mg hidrokömür kullanılmıştır. Her temas süresinden sonra konsantrasyon UV-görünür spektrofotometre (VWR 3100-PC) ile kontrol edilmiştir.

3.3. Karakterizasyon

Hidrotermal ünite ile üretilen hidrokömürlerin kimyasal yapıları FT-IR (Vertex-70 Bruker) spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Fındık kabuğu atığının ve hidrotermal süreç neticesinde elde edilen hidrokömürlerin termal davranışı TGA ve DSC analiz çalışmaları kullanılarak incelenmiştir. Bu analizler, Mettler Toledo marka cihazla N_2 atmosferinde (25-800 °C sıcaklık aralığı, 20 °C/dk ısıtma hızı) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarından önce ve sonra adsorpsiyonda kullanılan hidrokömürlerin mikro yapıları ve morfolojileri Zeiss Gemini 500 marka FE-SEM kullanılarak incelenmiştir. Adsorbanların adsorplama kabiliyetini belirlemek amacıyla çözelti konsantrasyonunun kontrolü için VWR 3100-PC marka UV-görünür spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.4. Veri Analizi

Üretilen hidrokömürlerin adsorpsiyon kapasitesini ve ağır metal iyon giderim yüzdelerini belirlemek için 1 ve 2 numaralı denklemler kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \quad (1)$$

$$\%Bozunma = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Burada C_0 (mg/L) ve C_e (mg/L) sırasıyla çözeltideki ağır metal iyonlarının başlangıç ve denge konsantrasyonlarını temsil eder. Adsorbanın ağırlığı M (g), testlerde kullanılan çözeltinin hacmi V (L) ve adsorbe edilen ağır metal iyonlarının miktarı q_e (mg/g) ile temsil edilir.

Çalışmada, optimum bir adsorpsiyon sistemi tasarlamak için adsorpsiyon izoterm çalışmaları yürütülmüştür. Denge izoterm verileri, en çok tercih edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin kullanımıyla değerlendirilmiştir. Denklem 3, Langmuir adsorpsiyon izotermi temsil etmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

Bu denklemde, q_{max} (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_L (l/mg) ise Langmuir sabitini ifade eder. Bir diğer önemli izotermelerden birisi olan Freundlich adsorpsiyon izotermi denkleminin denklemi ise Denklem 4'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Denklemdaki K_F (mg/g) ve n sırasıyla Freundlich sabitini ve heterojenlik faktörünü temsil eder.

Hidrokömürün adsorpsiyon kinetiğini, pseudo-birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanarak araştırıldı. Denklem 5 ve 6, sırasıyla bu iki modellere ait denklemlerdir.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

Bu denklemdeki K_1 , pseudo-birinci dereceden hız sabitini ifade etmektedir. q_e ve q_t , dengede ve belirli bir zamanda adsorban üzerine adsorbe edilen ağır metal iyonlarının miktarlarını göstermektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Denklem 6' daki ifadelerden bahsedilecek olursa K_2 , denklemdeki pseudo-ikinci dereceden hız sabitini ifade etmektedir. q_e ve q_t ise Denklem 5' te de bahsedildiği gibi, herhangi bir zamanda adsorban üzerine adsorbe edilen ağır metal iyonlarının miktarları göstermektedir.

Adsorpsiyonla ilgili termodinamik parametreler, aşağıda verilen denklemlerle (Denklem 7 ve 8) verilmiştir. Verilen veriler kullanılarak grafiğin eğimi ve kesişiminden ΔS_0 ve ΔH_0 değerlerinin hesaplanmasını ve ardından Gibbs serbest enerji değerini belirlemek için kullanılmıştır.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

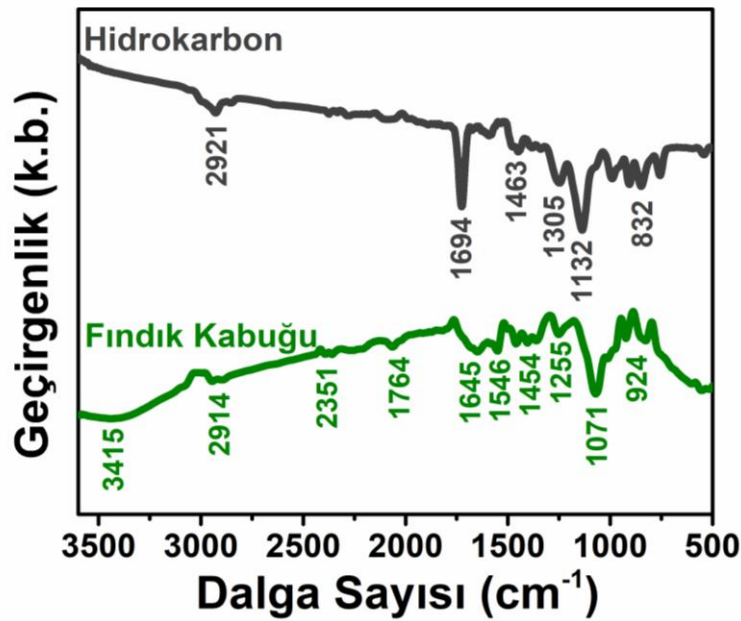
Burada K_L (mL/g), R ve T (K) sırasıyla çözeltinin dağılım katsayısını, gaz sabitini ve sıcaklığını temsil eder.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası hidrokömüre ait tüm karakterizasyonlar ve farklı parametrelerde gerçekleştirilen tüm adsorpsiyon çalışmaları ve elde edilen sonuçlar bu bölümde ele alınmıştır.

4.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi

Üretilen hidrokömürlerin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmek ve ağır metal adsorpsiyon çalışmalarından sonra hidrokömürde meydana gelen değişiklikler hakkında fikir edinmek için FT-IR testleri gerçekleştirildi. Hidrotermal işlem öncesi yani fındık kabuğu atığına ait ve hidrotermal işlem sonrası yani hidrokömüre ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1' de verilmiştir.

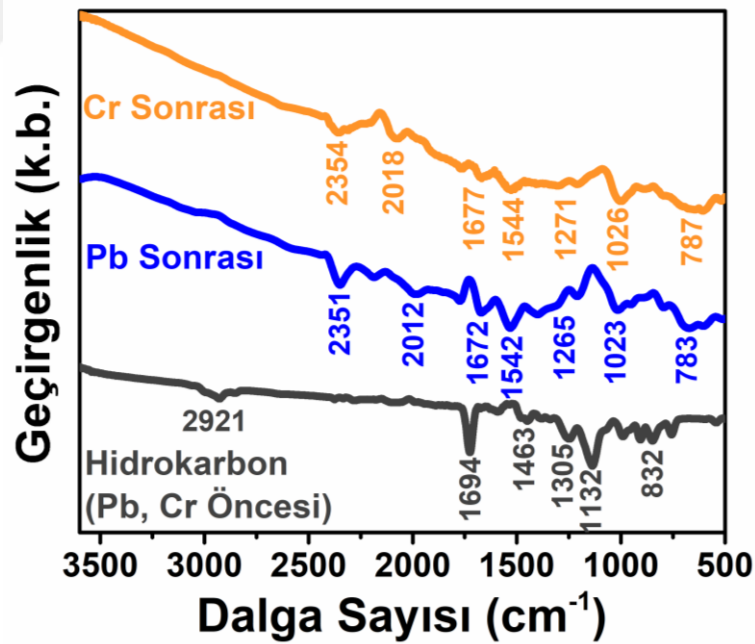


Şekil 4.1. Fındık kabuğu atığı ve hidrokömüre ait FT-IR spektrumları

Fındık kabuğuna ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3415 cm^{-1} de bir pik gözlenmiş ve bu pikin fındık kabuğunda bulunan selüloz, lignin ve hemiselülozda yaygın olarak bulunan -OH gerilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir (Tran ve ark., 2020; Dursun, 2023). 2914 cm^{-1} deki görülen pik ise C-H titreşim bandı ile açıklanabilir. 1546 ve 1454 cm^{-1} de bulunan pikler ise sırasıyla karboksil grubunun C=O titreşim ve C-O gerilme etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Pehlivan ve ark.,

2009). C-N bağlarının titreşimi sonucu oluşan pik ise 1247 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Ek olarak 1071 ve 924 cm^{-1} de gözlenen pikler ise sırasıyla alkollerin ve karboksilik asitlerde bulunan C-O bağları ile ilişkilendirilebilir (Al-Ajji ve Al-Ghouti, 2021).

Hidrokömür ile ilgili spektrum incelendiğinde ise hidroliz işleminden dolayı hidrotermal işlem öncesine yani fındık kabuğu atığına göre önemli bir değişim ve pik oluşumu gözlenir. O-H bandına ait pik, dehidratasyon nedeniyle hidrokömüre ait spektrumda değildir. Çünkü dehidratasyon genellikle makromoleküllerin hidrolize edilmesinden sonra oluşan bir reaksiyondur. Hidrofilik hidroksil gruplarının hidrotermal olarak uzaklaştırılması sonucunda hidrofobisite artar ve 1600 cm^{-1} de fındık kabuğu atığında nadiren görülen pik hidrokömür spektrumunda daha fazla gözlenir. Ayrıca hidroliz parçalanmasını takiben dehidratasyon ve dekarboksilasyon, 1305 cm^{-1} deki karboksilik asit O-H bandını daha belirgin hale getirir (Reza ve ark., 2014). Ek olarak, hidrokömürü oluşturan C=C ve C-H bağlarına karşılık gelen pikler sırasıyla 1463 cm^{-1} ve 832 cm^{-1} de mevcuttur (Reza ve ark., 2014).



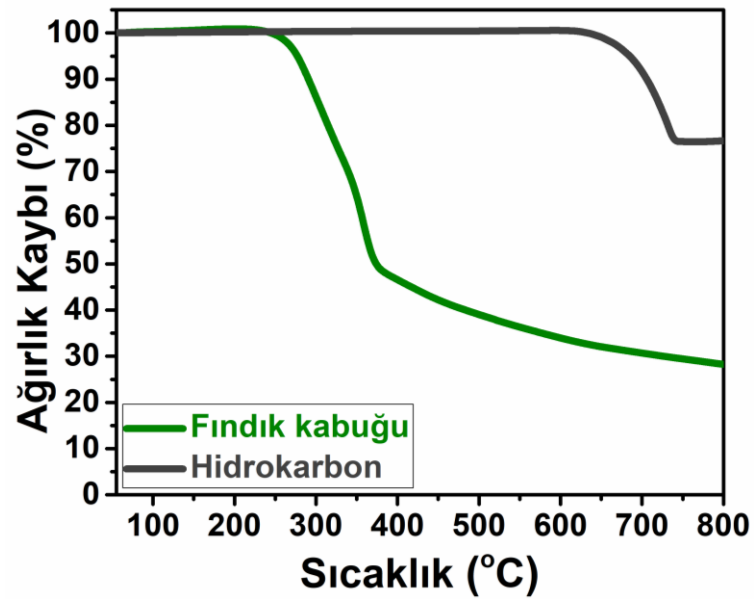
Şekil 4.2. Hidrokömürlerin Pb ve Cr iyonlarının adsorpsiyonu öncesine (hidrokömür) ve sonrasına ait FT-IR spektrumları

Hidrokömürün adsorpsiyon olayında başarılı olup olmadığını ve hidrokömürün kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olmak için Pb ve Cr iyonlarının varlığında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonrası

numunelere FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2’ de Pb ve Cr iyonları adsorbe edilmeden önce ve sonraki spektrumlarla FT-IR eğrisini göstermektedir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası Pb ve Cr iyon spektrumları arasındaki farkları vurgulamak için hidrokömürün spektrumunun grafikte yeniden verilmiştir. Pb ve Cr iyonlarının hidrokömürle etkileşimi, piklerin konumlarında bir kaymaya neden olmuştur. Çok düşük dalga sayılarına sahip piklerin varlığı, Pb ve Cr-hidrokömür bağlarının varlığıyla kanıtlanmaktadır (Kołodzyńska ve ark., 2017; Mandal ve ark., 2017; Wang ve ark., 2017a).

4.2. Termogravimetrik ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi

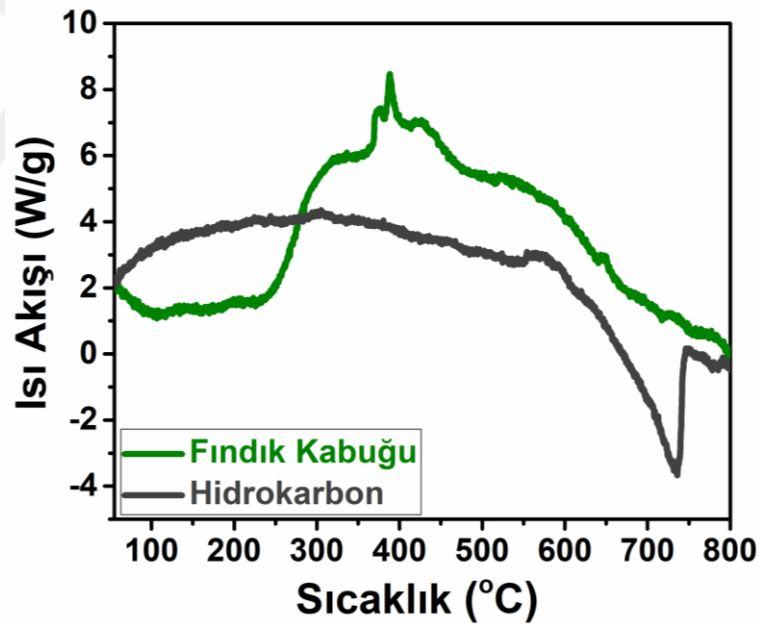
Fındık kabuğu atığı ve bundan elde edilen hidrokömür örneklerinin termal davranışı TGA-DSC analizleri kullanılarak incelendi. Elde edilen bulgular Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ te verilmiştir. 20 °C/dk ısıtma hızıyla, analizler 25 ila 800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3’ te fındık kabuğu ve hidrokömüre ait termogravimetrik analiz sonucu verilmiştir. TGA grafiğindeki fındık kabuğunun spektrumuna bakıldığında, 200 °C’ ye kadar malzemenin kütlesinde gözle görülür bir azalması kaydedilmediği gözlemlenebilir. Bu, fındık kabuğunun çok düşük iç neme sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.3. Fındık kabuğu atığının ve hidrokömürün termogravimetrik analiz grafiği

Ancak sıcaklık 200 ile 560 °C arasında iken fındık kabuğunun ağırlığında %64'lük bir düşüşün gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu durum fındık kabuğunu yapısındaki selüloz ve ligninin parçalanması ile açıklanabilir (Mahmood ve Ceylan, 2021; Dursun, 2023). Hidrokömür numunesi incelendiğinde, yaklaşık 700 °C'ye kadar, hidrokömürün hacminde bir azalma olmadığını gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybının 700 °C civarında başlaması, hidrokömürün yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu gösterir (Palniandy ve ark., 2019).

Sıcaklıklar 700 °C'yi aştığında, kütlede yalnızca %21'lik bir azalma tespit edilmiştir. Fındık kabuğuna ait numunedeki kütle kaybı 200 °C'de başlarken, bu kayıp hidrokömürlerde 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenmiştir. Bu sonuç hidrokömürün termal kararlılığının fındık kabuğuna kıyasla oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

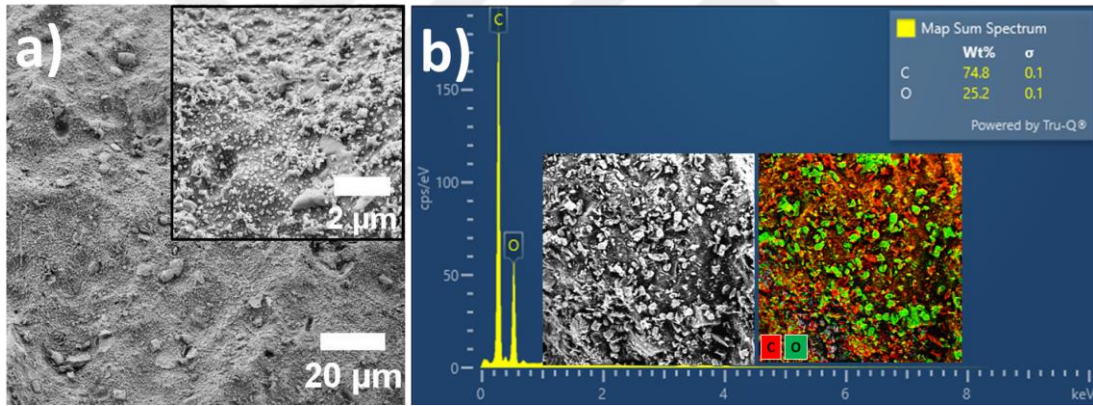


Şekil 4.4. Fındık kabuğu atığının ve hidrokömürün diferansiyel taramalı kalorimetre analiz grafiği

TGA grafiğindeki bu sonucu destekleyen diğer grafik diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiğidir. Şekil 4.4'te fındık kabuğu ve hidrokömüre ait DSC analiz sonucu verilmiştir. DSC grafiğine eğrisindeki fındık kabuğu ve hidrokömüre ait spektrumlara bakıldığında, fındık kabuğuna kıyasla hidrokömürün termal kararlılığının yüksek olduğunu gözlemlenmektedir (Siddiqi ve ark., 2020).

4.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji dağılım X-ışını Spektrometresi Analizleri

Hidrokömürlerin ağır metal iyonları adsorpsiyon çalışmalarından önce ve sonrasına ait mikro yapıları ve yüzey morfolojileri FE-SEM görüntüleme tekniği kullanılarak incelenmiştir. Hidrokömlerin adsorpsiyondan önce, hidrokömlerin Pb adsorpsiyonundan sonra ve hidrokömlerin Cr adsorpsiyonundan sonra FE-SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.5(a), 4.6(a) ve 4.7(a)' da gösterilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait farklılıkları daha iyi görebilmek için adsorpsiyon öncesi hem de sonrası EDX ve elementel haritalama analizleri yapılmıştır. Şekil 4.5(b), 4.6(b) ve 4.7(b)' de verilen görüntüler ise hidrokömlerin sırasıyla adsorpsiyondan önce ve Pb ve Cr adsorpsiyonundan sonra EDX ve element haritalama analiz sonuçlarıdır.

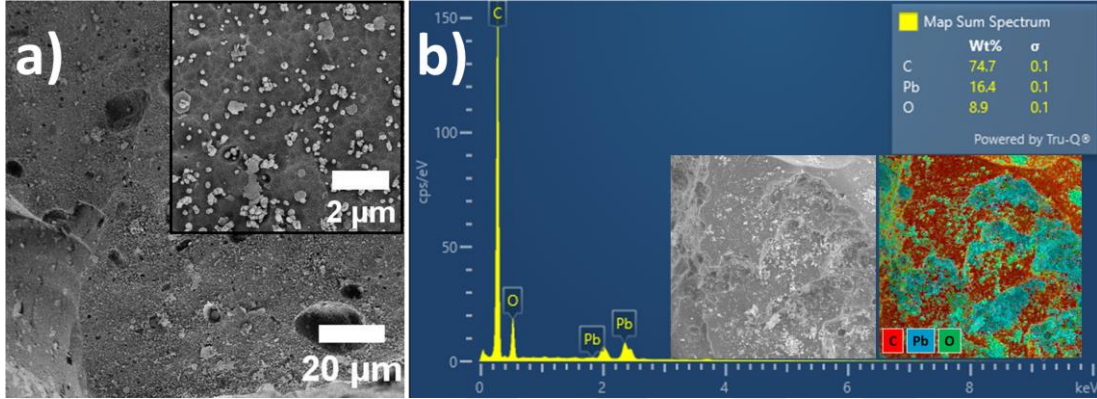


Şekil 4.5. (a) Adsorpsiyondan öncesine ait FE-SEM görüntüsü ve (b) EDX ve element haritalama analizleri

Şekil 4.5(a)' da adsorpsiyon işleminde kullanılmayan hidrokömüre ait görüntüye bakıldığında hidrokömür yüzeyinin oldukça pürüzlü olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.5(b)' de bu numuneye ait EDX' e bakıldığında ise C ve O' nun beklenen oranlarda olduğu haritalama görüntüsüne bakıldığında ise C ve O' nun dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir.

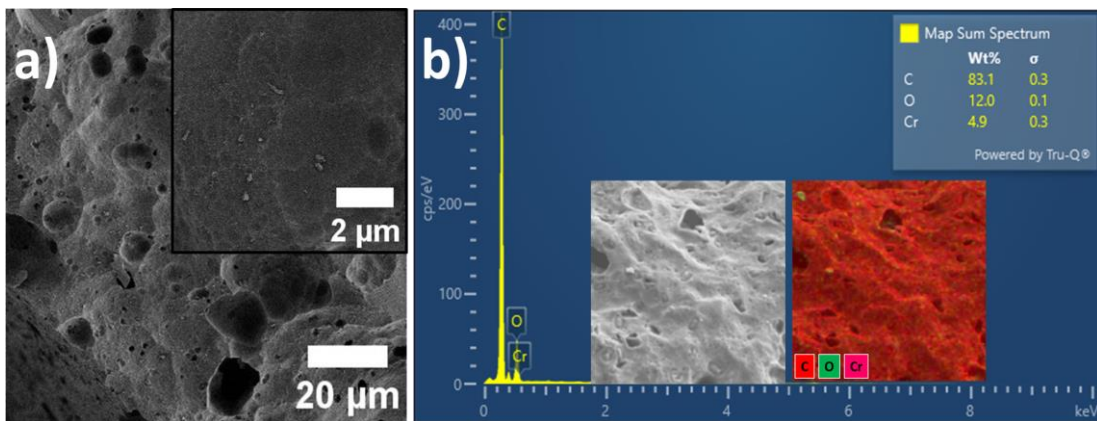
Şekil 4.6(a)' da ise Pb iyonlarını adsorplamak için kullanılan hidrokömlere ait FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüye bakıldığında hidrokömürün pürüzlü olan yüzeyinde kısmi dolmalar olduğu ve bazı kısımlarında ise Pb iyonlarına ait olduğu elementel haritalama ile desteklenen çökeltiler gözlemlenmiştir. Şekil 4.6(b)' de bu

numuneye ait EDX' e bakıldığında ise C, Pb ve O' nun beklenen oranlarda olduğu ve haritalama görüntüsüne bakıldığında ise Pb iyonlarının hidrokömürün üzerine tutunduğu net bir şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Hidrokömürün Pb adsorpsiyonundan sonrasına ait FE-SEM görüntüsü ve (b) adsorpsiyondan EDX ve element haritalama analizleri

Şekil 4.7(a)' ya bakıldığında Cr iyonlarını adsorplamak amacıyla kullanılan hidrokömürlere ait FE-SEM görüntüsü verilmiştir. FE-SEM görüntüsüne bakıldığında Pb iyonunun adsorplanması sonucu ortaya çıkan görüntüde olduğu gibi hidrokömürün pürüzlü olan yüzeyinde muhtemelen Cr iyonlarının adsorplanması neticesinde kısmi dolmaya maruz kalması sonucu daha pürüzsüz bir durumda olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.7(b)' de bu durumu destekler niteliktedir.



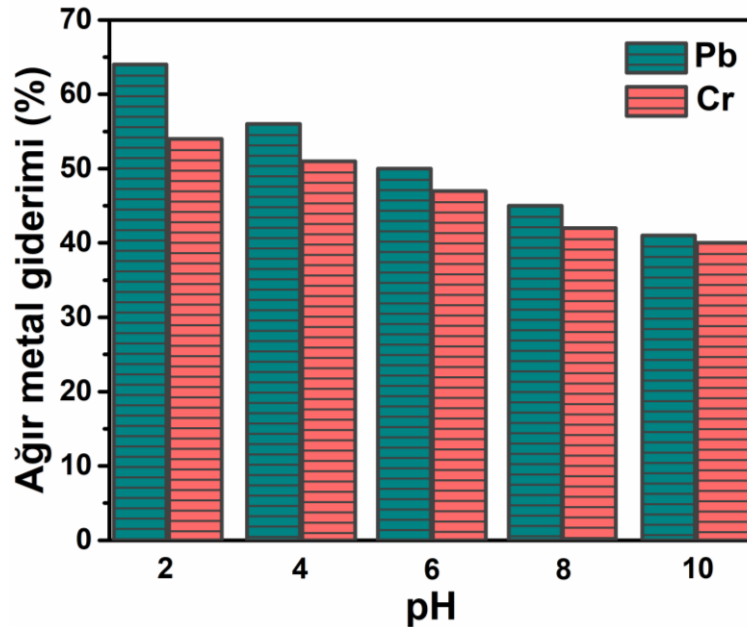
Şekil 4.7. Hidrokömürün Cr adsorpsiyonundan sonrasına ait FE-SEM görüntüsü ve (b) adsorpsiyondan EDX ve element haritalama analizleri

EDX analizine bakıldığında C, Cr ve O' nun beklenen oranlarda olduğu ve daha dikkat çekici olan ise haritalama görüntüsünde Cr iyonlarının kendine özel renklerinin

görüntü üzerinde tespit edilmesi Cr iyonlarının hidrokömür üzerine başarılı bir şekilde tutunduğu göstermektedir. Daha öncesinde gerçekleştirilen FT-IR analizi sonrası FE-SEM görüntüleri ve bunla ilişkili olarak EDX ve elementel analiz sonuçları da Pb ve Cr ağır metallerinin hidrokömür ile başarılı bir şekilde absorplandığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.5(b)'de verilen elementel analiz grafiğinde sadece C ve O elementleri gözlenirken, Şekil 4.6(b)' de Pb ve Şekil 4.7(b)' de Cr elementleri açıkça gözlenmektedir. Bu analizler ağır metallerin hidrokömür tarafından başarılı bir şekilde adsorplandığını göstermektedir.

4.4. Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

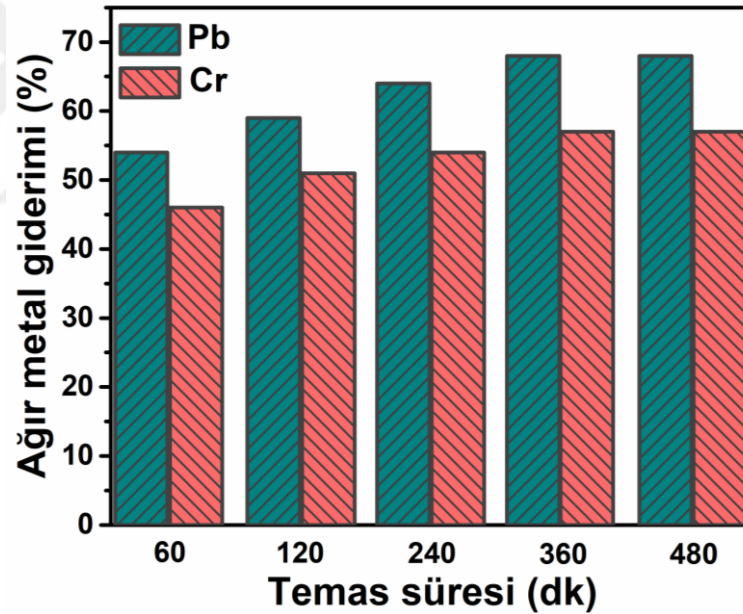
Ortamin başlangıç pH' ı adsorpsiyon süreci için çok önemlidir. Bu durum göz önüne alınarak, pH' ın Pb ve Cr giderimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve Şekil 4.8'da verilmiştir. pH=2' den 10' a yükseldikçe, denemelerde hem Pb hem de Cr' un gideriminin azaldığı tespit edilmiştir. pH' ın ağır metal iyonları ile hidrokömür yüzey yükleri arasındaki etkileşime olan etkisi bu durumu açıklamaktadır. Bir literatür araştırmasına göre, fındık kabuğundan üretilen biyokarbonun zeta potansiyeli 3,81' dir (Zhang ve ark., 2023).



Şekil 4.8. Başlangıç pH'ının ağır metal giderimi üzerindeki etkisi

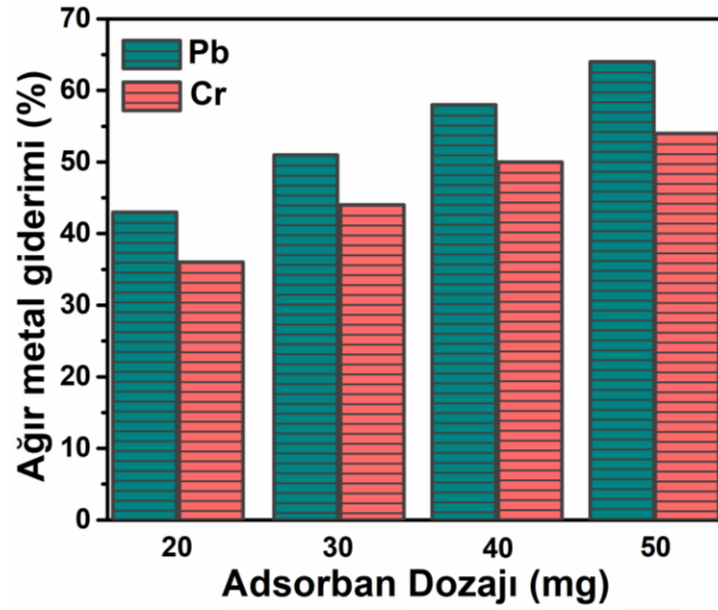
Farklı bir çalışmaya göre, Cr (VI) iyonlarının formları çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişmektedir. 6,1' in altındaki pH değerlerinde, Cr (VI)' nın baskın formu HCrO_4 olarak tespit edilmiştir (Rha ve Jo, 2021). Ağır metallerin giderimi, pozitif yüklü hidrokömür ile negatif yüklü Cr (VI) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimle düşük pH seviyelerinde daha da teşvik edilir. Ayrıca, alkali bir ortamda, OH rekabeti Pb ve Cr iyonlarının hidrokömür yüzeyine göç etmesini de durdurabilir ve bu da daha yüksek pH seviyelerinde ağır metal gideriminin etkinliğini azaltabilir (Liu ve ark., 2020).

Adsorpsiyonda bir diğer önemli parametre temas süresi olduğundan temas süresi üzerine bazı çalışmalar yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.9' da verilmiştir. Ağır metallerin giderimi başlangıçta hızlı olmasına rağmen, zaman geçtikçe kısmen azalmıştır. 360. dakikaya kadar giderim veriminde artış gözlenirken, sistemin 360. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



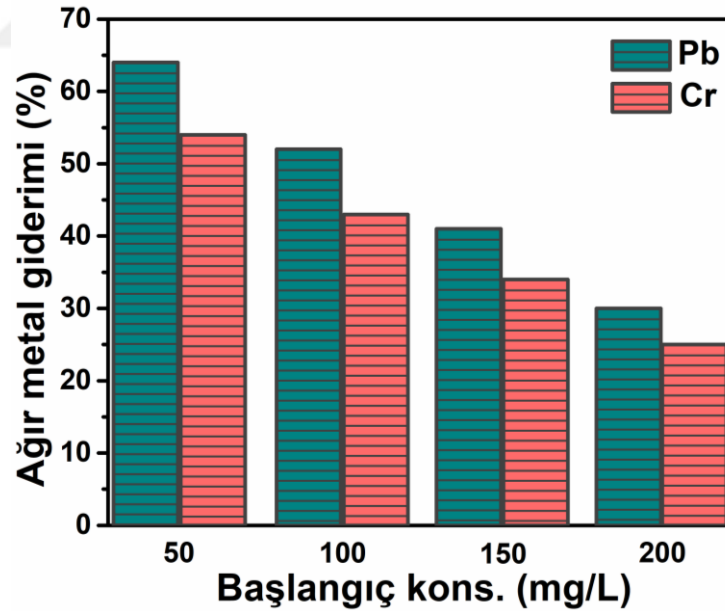
Şekil 4.9. Temas süresinin ağır metal giderimi üzerindeki etkisi

Dengeden sonra adsorpsiyon işlemi 120 dakika daha sürdürülmüş ancak ağır metal gideriminde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum, başlangıçta adsorban yüzeyinde adsorpsiyon için çok sayıda aktif bölgeye ihtiyaç duyulmasına, ancak zamanla yüzeydeki bağlanma bölgelerinin sayısının azalmasına ve dengeden sonra adsorban yüzeyinin aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşmasına bağlanabilir (Changmai ve ark., 2018).



Şekil 4.10. Adsorbant dozağının ağır metal giderimi üzerindeki etkisi

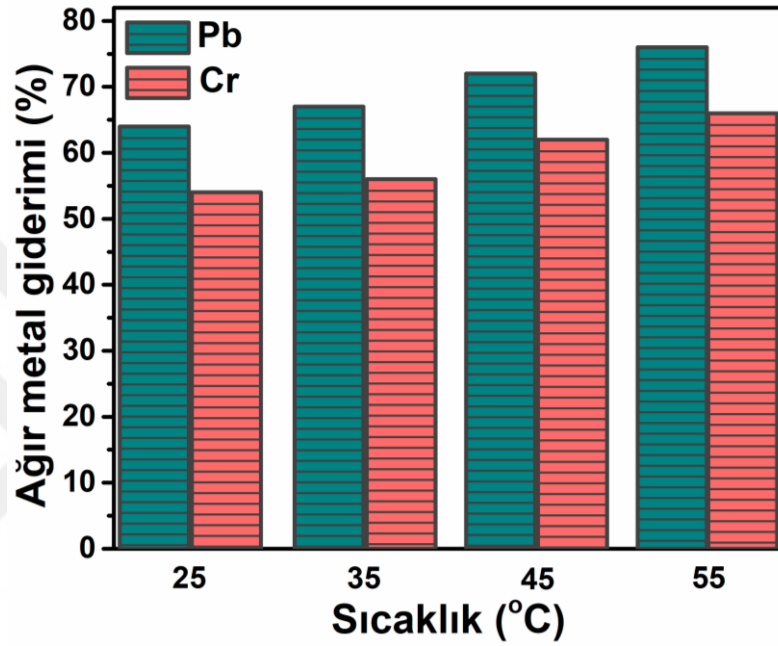
Adsorbant dozağı adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bir diğér parametredir. Çalışmada önce çeşitli ağırlıklarda adsorbantlar eklenmiştir, ortamın pH' ı 2' ye düşürülmüş ve 240 dakikalık ağır metal giderme deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11. Ağır metallerin başlangıç konsantrasyonunun ağır metal giderimi üzerindeki etkisi

Sonuçlar Şekil 4.10'de gösterilmiştir. Grafik, adsorbant miktarı arttıkça ağır metal giderme etkinliğinin de arttığını göstermektedir. 20 mg hidrokömür kullanılarak yapılan çalışmalarda sırasıyla %44 Pb ve %40 Cr iyonları giderilirken, bu değér 50 mg hidrokömür kullanımında %64 ve %54' e ulaşmıştır.

Başlangıç konsantrasyonunun ağır metal giderimi üzerindeki etkisi, değişen konsantrasyonlarda Pb ve Cr iyonları kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmalar 50 mg adsorban kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ağır metal konsantrasyonuna bağlı ağır metal giderim yüzdesindeki değişimi gösteren grafik Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.12. Sıcaklığın ağır metal giderimi üzerindeki etkisi

Grafiğin gösterdiğine göre hem Pb hem de Cr konsantrasyonlarının artması, bu metallerin giderim değerlerinde azalmaya neden olmaktadır. 50 mg/L konsantrasyonda Pb ve Cr kullanıldığında, %giderim değeri sırasıyla %64 ve %54 iken, 200 mg/L konsantrasyonda Pb ve Cr kullanıldığında, bu değer %30 ve %26' ya düşmektedir. Bu durum, metal iyonlarının düşük konsantrasyonlarda adsorbanın bağlanma bölgeleriyle etkileşime girme yeteneğinin artmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, bu ağır metal iyonlarının konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyon için gerekli aktif bölgeler doymaya başlamakta ve adsorban daha fazla ağır metal gidermekte zorlanmaktadır (Dursun, 2023). Adsorpsiyon kapasitesi söz konusu olduğunda hem adsorban dozajının hem de ağır metal başlangıç konsantrasyonunun metal giderme verimliliği üzerindeki etkisi genellikle aktif yüzey alanı ile ilişkilendirilebilir. Adsorban dozajı yüksek olduğunda

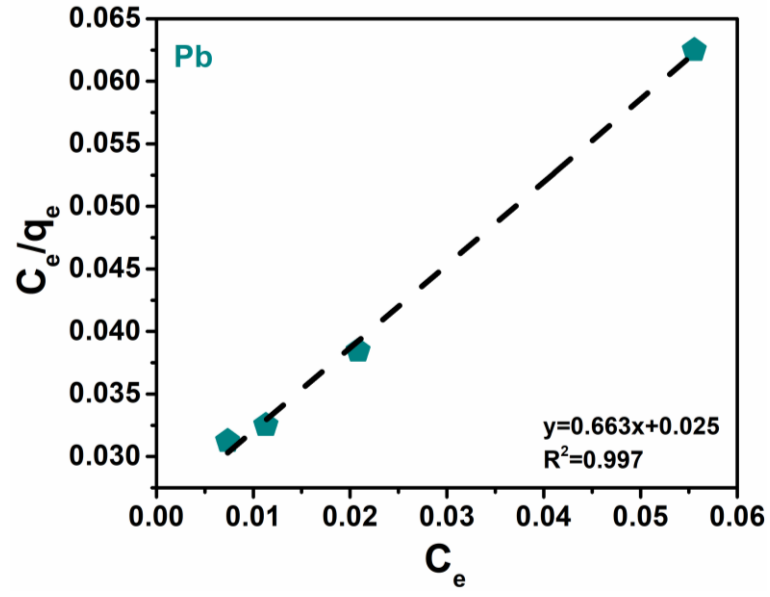
daha fazla aktif alan olacaktır. Ancak yeterli ağır metal olmayacağı için yeterli etkileşim olmayabilir. Bu, adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olur.

Sıcaklık parametresi ağır metallerin giderimi için çok önemlidir. Bu nedenle, çalışmanın bu aşamasında sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4.12' de, farklı sıcaklık değerlerindeki adsorpsiyon ortamlarının ağır metallerin giderimi üzerine yaptıkları etki ve elde edilen sonuçlar sunmaktadır. Sonuçlara göre, sıcaklık arttıkça hem Pb hem de Cr gideriminde bir artış tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde sırasıyla %64 ve %54 Pb ve Cr giderimi gerçekleşirken, 55 °C' de gerçekleştirilen deneylerde bu değerler sırasıyla %75 ve %66 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça ağır metal giderimindeki artış, işlemin kimyasal olduğu anlamına gelmektedir. Sıcaklıktaki artış, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için üstesinden gelinmesi gereken aktivasyon enerjisini azaltmış ve ağır metal iyonları ile hidrokömür adsorbanı arasındaki değişimi artırmıştır (Jonasi ve ark., 2017). Ayrıca, sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesindeki artış, endotermik bir adsorpsiyon sürecini göstermektedir. Sıcaklığın etkisiyle ilgili çalışmalar ve sonuçlar, termodinamik özelliklerin araştırılması bölümünde kullanılacaktır.

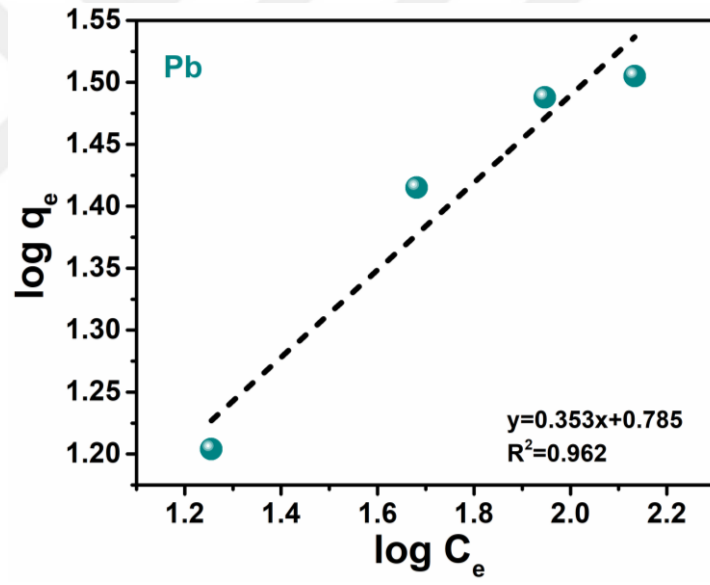
4.5. İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon verimliliğini belirlemek için adsorpsiyon izotermine odaklanmak gerekmektedir. Bu amaçla adsorpsiyon izotermi denildiğinde ilk akla gelen Langmuir ve Freundlich izotermi oluğu için bu çalışmada bu izotermilerden yararlanılmıştır. Her iki izotermi de kısaca ele almak gerekirse, Langmuir izotermi yüzeye bağlı moleküllerin tek bir katmanda bağlı olduğunu belirtirken, Freundlich izotermi çok katmanlı heterojen yüzeylerden bahseder (Jonasi ve ark., 2017).

Bu bölümde, önce hem Pb hem de Cr için her bir metal iyonunun farklı konsantrasyonları kullanılarak ölçümler gerçekleştirildi. 100 mL ortam çözeltisi, 50 mg adsorban ve pH=2 deneylerdeki diğer parametrelerdir. Veri analizi başlığı, hesaplamalarda kullanılan denklemler ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Denklemlerden yararlanılarak uygun grafikler oluşturulmuştur.

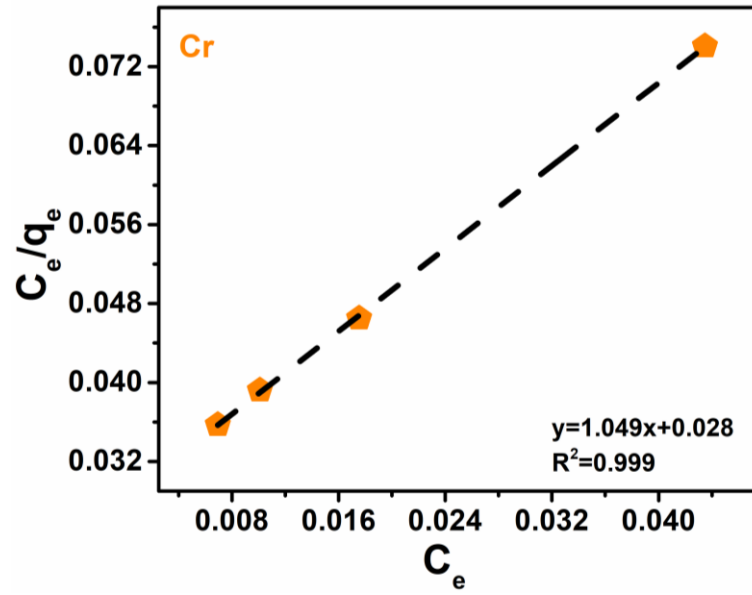


Şekil 4.13. Pb iyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



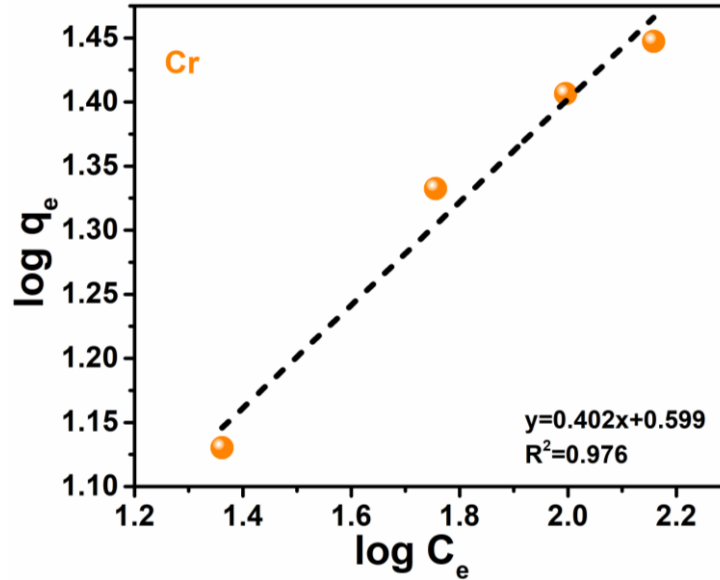
Şekil 4.14. Pb iyonuna ait Freundlich izoterm grafiği

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’ te verilen grafikler sırasıyla Pb metaline ait Langmuir ve Freundlich izotermelerine aittir. Benzer şekilde Cr metaline ait Langmuir ve Freundlich izotermelerine ait grafikler ise sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’ de verilmiştir.



Şekil 4.15. Cr iyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

Çizelge 4.1, deneysel veriler üzerinde yapılan hesaplamaların bulgularını göstermektedir. Pb iyonlarının varlığında yapılan çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermelerinin R^2 (korelasyon katsayıları) değerleri sırasıyla 0,997 ve 0,962 olarak belirlenmiştir. Cr iyonlarının varlığında ise Langmuir ve Freundlich izotermeleri için bu değerler sırasıyla 0,999 ve 0,976 olmuştur.



Şekil 4.16. Cr iyonuna ait Freundlich izoterm grafiği

Her iki ağır metal için Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modeline göre daha yüksek bir korelasyon katsayısına sahip olduğu açıktır. Bu sonuç

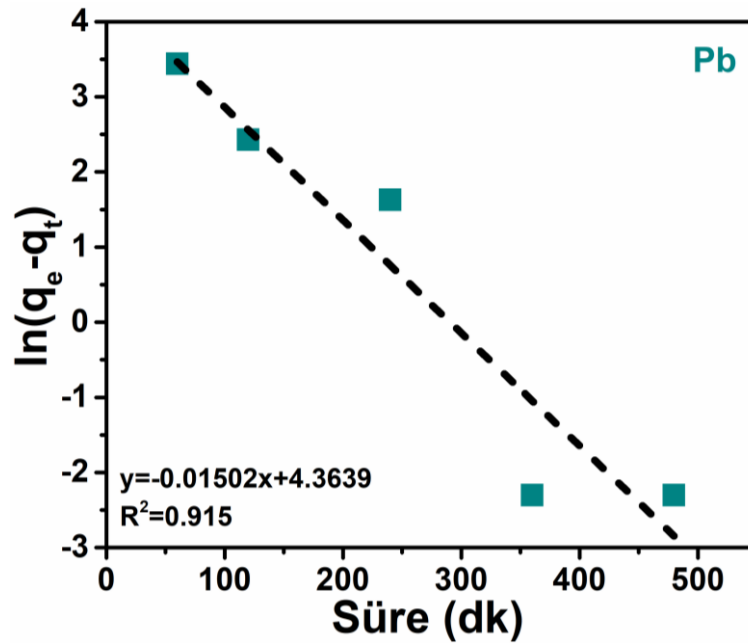
hidrokarbonların aktif bölgelerinin eşit afiniteye sahip olarak metal iyonlarını paylaştığını ve tek tabakalı adsorpsiyonun aktif olduğunu göstermektedir. Ayrıca her iki metalin adsorpsiyonunda hesaplanan n değerleri incelendiğinde sonuçların 1 ile 10 arasında olması bu metallerin uygun bir adsorpsiyon sürecine tabi tutulduğunu göstermektedir (Gholivand ve ark., 2015).

Çizelge 4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

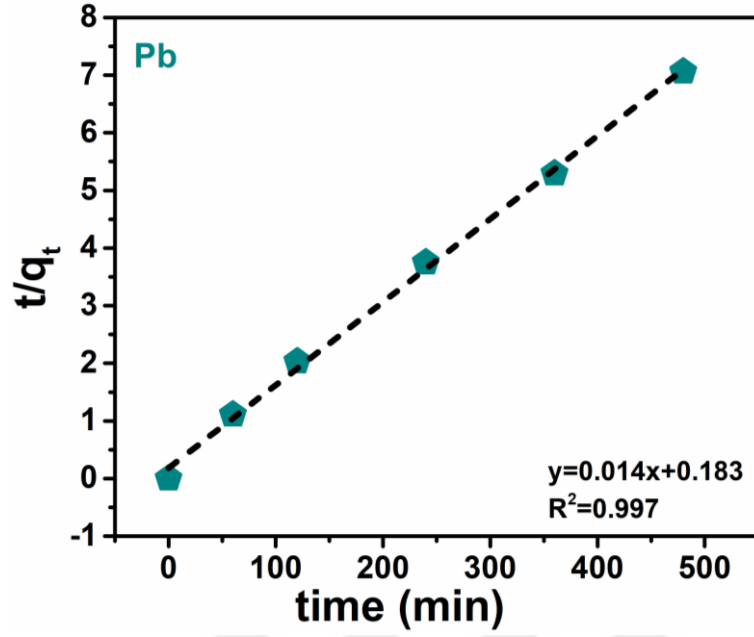
	Langmuir			Freundlich		
	q_{maks} (mg/g)	K_1	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
Pb	39.308	0.038	0.997	6.121	2.833	0.962
Cr	35.198	0.027	0.999	4.152	2.487	0.976

4.6. Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir edinmek için adsorpsiyon kinetik çalışmaları yürütülmüştür. Kinetik deneyler, pseudo-birinci ve pseudo-ikinci dereceden kinetik modeller kullanılarak yürütülmüştür. Her iki modele ilişkin denklemler, veri analizi bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

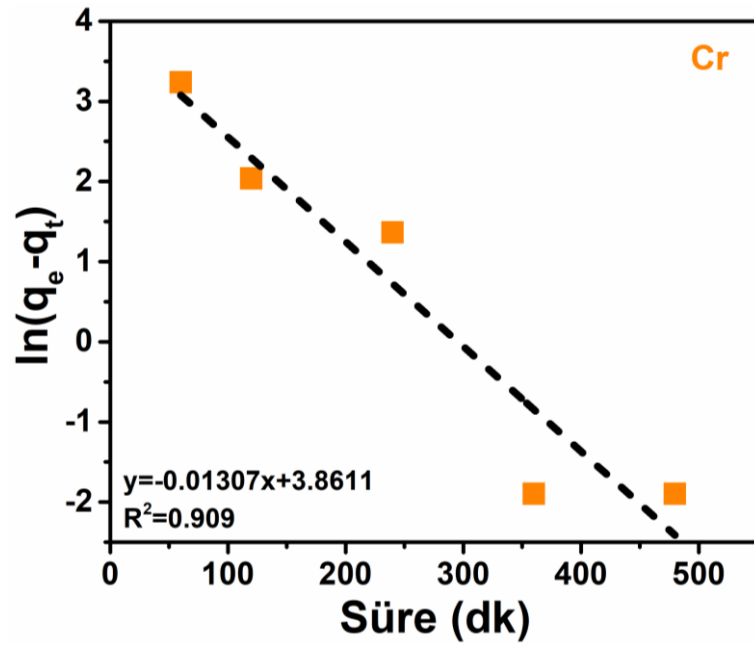


Şekil 4.17. Pb iyonuna ait pseudo-birinci dereceden kinetik model grafiği

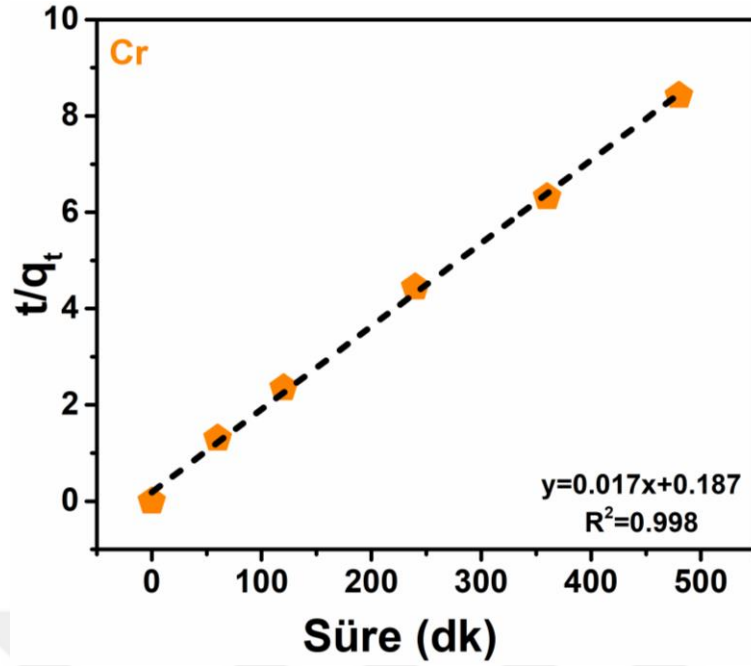


Şekil 4.18. Pb iyonuna ait pseudo-ikinci dereceden kinetik model grafiği

Denklemlerden yararlanılarak uygun grafikler oluşturulmuştur. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’ te verilen grafikler sırasıyla Pb meteline ait pseudo-birinci dereceden kinetik ve Pseudo-ikinci dereceden kinetiklerine aittir. Benzer şekilde Cr meteline ait pseudo-birinci dereceden kinetik ve Pseudo-ikinci dereceden kinetiklerine ait grafikler ise sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’ de verilmiştir.



Şekil 4.19. Cr iyonuna ait pseudo-birinci dereceden kinetik model grafiği



Şekil 4.20. Cr iyonuna ait pseudo-ikinci dereceden kinetik model grafiği

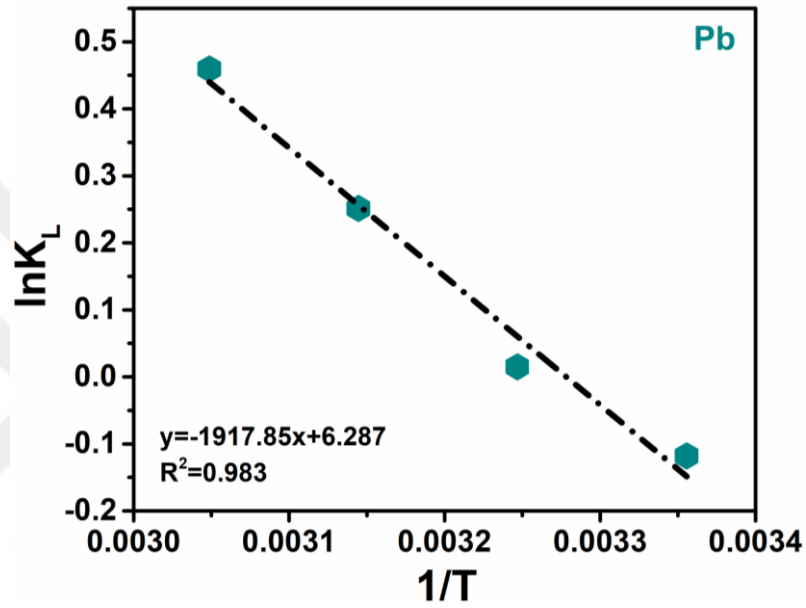
Çizelge 4.2, deneysel verileri kullanarak denklemlerden türetilen sonuçları sunmaktadır. Tablo, Pb metali mevcut olduğunda, pseudo-ikinci dereceden kinetik modelin korelasyon değerinin (0,997), pseudo-birinci dereceden kinetik modelin korelasyon değerinden (0,915) daha yüksek olduğunu ve 1' e yaklaştığını göstermektedir. Aynı durum Cr için de geçerlidir (pseudo-birinci dereceden kinetik modelin korelasyon değeri 0,909' dur ve pseudo-ikinci dereceden kinetik modelin korelasyon değeri 0,998' dir). Bu bulgular, pseudo-ikinci dereceden kinetik modelin her iki metal iyonunun hidrokarbonlarla adsorpsiyonunu açıklayabileceğini göstermektedir (39).

Çizelge 4.2. Pseudo-birinci mertebeden ve ikinci mertebeden kinetik modelin adsorpsiyon hız sabitleri.

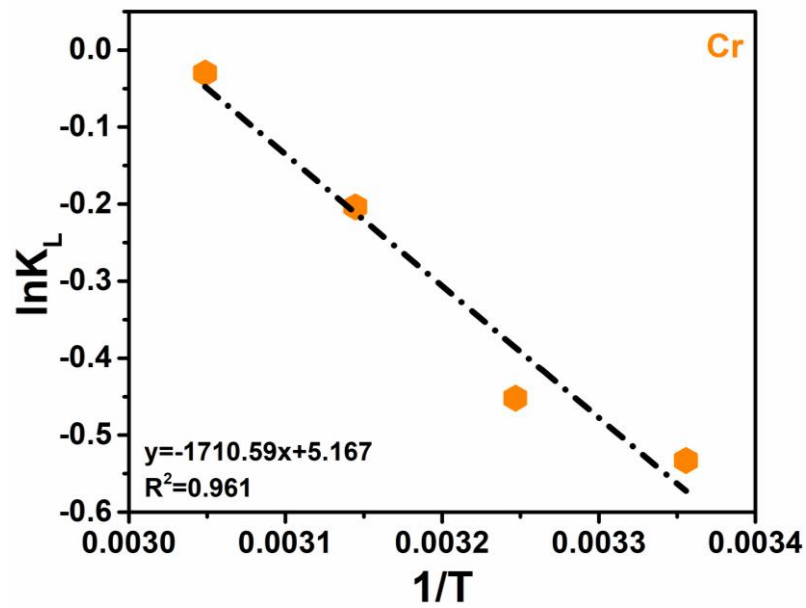
	Pseudo-birinci derece			Pseudo-ikinci derece		
	K_1 (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
Pb	-0.00027	78.671	0.915	0.00113	69.444	0.997
Cr	-0.00031	65.578	0.909	0.00158	58.139	0.998

4.7. Termodinamik Çalışmaları

Termodinamik parametreler de adsorpsiyon süreci hakkında fikir verir. Bu parametreler arasında yer alan entalpi, Gibbs serbest enerjisi ve entropi değişimlerini belirlemek için gereken denklemler "Veri Analizi" başlığı altında verilmiştir. Denklemlerden yararlanılarak uygun grafikler oluşturulmuştur. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22' te verilen grafikler sırasıyla Pb ve Cr metallerine ait grafikler verilmiştir.



Şekil 4.21. Pb iyonuna ait $1/T$ - $\ln K_L$ grafiği



Şekil 4.22. Cr iyonuna ait $1/T$ - $\ln K_L$ grafiği

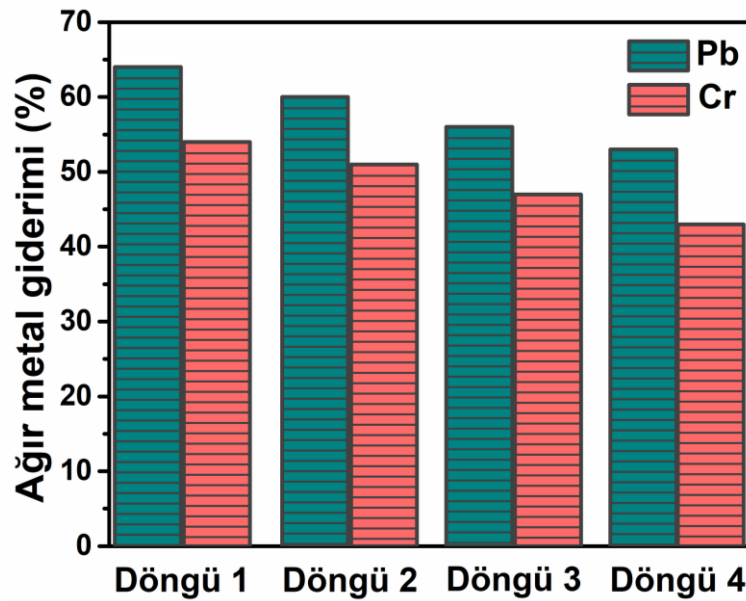
Hem Pb hem de Cr iyonlarının adsorpsiyonunda $\Delta H'$ nin pozitif olduğu gözlemlenmiştir. Bu, sürecin her iki metal adsorpsiyonunda da endotermik olduğu anlamına gelir (Torğut ve Demirelli, 2018; Kaya ve Yıldız Uzun, 2020).

Çizelge 4.3. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

T (K)	Pb			Cr		
	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
298	1.884482	-0.01834	52.27178	1.686733	-0.01532	42.96343
308		-0.03851			-0.03045	
318		-0.66444			-0.51664	
328		-1.25314			-1.16897	

4.8. Hidrokömürün Yeniden Kullanım Çalışmaları

Adsorban olarak kullanılan malzemelerin tekrar kullanılabilir olması kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, genellikle tekrar kullanılabilirlik testleri yapılır ve kullanılan malzemenin adsorban olarak kullanılmaya ne kadar uygun olduğu hakkında bilgi edinilebilir. Şekil 4.23, bu çalışma bölümünde adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinin testinden elde edilen bulguları göstermektedir.



Şekil 4.23. Hidrokömür yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi

Bu deneyin parametreleri dahilinde, dört döngü gerçekleştirildi. İkinci, üçüncü ve dördüncü döngülerden sonra, Pb ağır metalinin gideriminde sırasıyla %6,2, %7,0 ve %5,3'lük bir azalma gözlenmiştir. Bu durum Cr ağır metali için ise sırasıyla, %6,5, %7,6 ve %6,8' lük bir azalma olarak hesaplanmıştır. Bu bulgulara göre, adsorban, her iki ağır metal ortamında da dört döngüden sonra bile ağır metallerin gideriminde önemli bir rol oynamaya devam etmektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada adsorban üretiminde kullanılan malzeme atıktan elde edildiğinden hem adsorban üretim maliyetini oldukça düşük tutacak hem de ağır metallerin gideriminde kullanılacağı için çevre temizliğini artıracaktır. Hidrokarbon üretim yöntemi kullanılarak üretilen Pb ve Cr metal iyonlarının gideriminde adsorbanlar kullanılmıştır. Öncelikle üretilen hidrokarbonların karakterizasyonu yapılmış ve karakterizasyonlar sonucunda hidrokömürün başarılı bir şekilde üretildiği görülmüştür. Adsorpsiyon için uygun koşullar, adsorban dozajından pH' a, temas süresinden ağır metallerin konsantrasyonuna kadar birçok farklı parametre dikkate alınarak belirlenmiştir. Düşük pH koşullarında adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu, en yüksek adsorpsiyonun pH=2' de gerçekleştiği belirlenmiştir. Temas süresi çalışmasında ise adsorpsiyon veriminin başlangıçta zaman geçtikçe arttığı, adsorpsiyon veriminin 360 dakikada optimum olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorban dozajı arttıkça ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda artış görülürken, kullanılan ağır metal iyon konsantrasyonundaki artış adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemiştir. Sonuç olarak deneylere göre Pb ve Cr iyonları için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 39.308 ve 35.198 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sistemi hakkında daha fazla bilgi edinmek için adsorbanın kinetik, izoterm ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. Öncelikle adsorpsiyon verimliliğini belirlemek için adsorpsiyon izotermine odaklanılmış ve Langmuir' in en uygun izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir edinmek için adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılmış ve ikinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyon için daha uygun olduğu belirtilmiştir. Ek olarak, adsorpsiyon süreci hakkında daha fazla bilgi edinmek için termodinamik özellikler incelenmiş ve her iki ağır metal iyonu için adsorpsiyon çalışmalarının Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olduğu, yani adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğu keşfedilmiştir. Ayrıca hem Pb hem de Cr iyonlarının varlığında hidrokömür adsorbanının yeniden kullanılabilirliği üzerine deneyler yapılmış ve adsorbanın dört döngüden sonra bile hala aktif bir rol oynadığı fark edilmiştir. Bu sonuçlar, adsorban olarak seçilen malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin benzer malzemelere kıyasla yeterli olduğunu göstermiştir. Ayrıca, geri dönüşüm çalışmaları

sonucunda üretilen adsorban malzemenin oldukça dayanıklı ve kullanılabilir olduğu görülmüştür.

5.1 Öneriler

Bu çalışma sayesinde yeni, ekonomik ve etkili bir hidrokömür üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında Pb ve Cr ağır metal iyonlarının atık sulardan giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öneri olarak bu hidrokarbonu sadece bahsi geçen Pb ve Cr metalleri için değil de diğer atık sularda çokça bulunan ve endüstride en çok tercih edilen diğer ağır metaller için de kullanılabilir. Ayrıca bununla da sınırlı kalınmayıp yine atık sularda bulunan kanserojen boyaların uzaklaştırılmasında da kullanılabilir. Ayrıca çalışma kapsamında mümkün olduğu kadar ayrıntılı ele alınsa da hidrokömürün adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için adsorpsiyonu etkileyen parametrelerde bazı değişiklikler yapılabilir ve verim arttırılmaya çalışılabilir. Ek olarak yine kaynak araştırma bölümünde ele alınan hidrokömür üretiminde kullanılan hidrotermal karbonizasyon deneylerinde bazı parametrelerde değişiklikler yapılarak daha gözenekli, fazla yüzey alanına sahip ve daha iyi adsorpsiyon özelliği sergileyen hidrokömürler üretilir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A. ve Patel, C. M., 2020, A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101602.
- Al-Ajji, M. A. ve Al-Ghouti, M. A., 2021, Novel insights into the nanoadsorption mechanisms of crystal violet using nano-hazelnut shell from aqueous solution, *Journal of Water Process Engineering*, 44, 102354.
- Alhashimi, H. A. ve Aktas, C. B., 2017, Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: a meta-analysis, *Resources, Conservation and Recycling*, 118, 13-26.
- Altunkaynak, Y., Canpolat, M. ve Yavuz, Ö., 2023, Sulu Çözeltilerden Pb²⁺ İyonlarının Uzaklaştırılmasında Atık Portakal Kabuklarının Kullanılması: Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11 (2), 1105-1120.
- Arain, M. B., Kazi, T. G., Baig, J. A., Jamali, M. K., Afridi, H. I., Jalbani, N., Sarfraz, R. A., Shah, A. Q. ve Kandhro, G. A., 2009, Respiratory effects in people exposed to arsenic via the drinking water and tobacco smoking in southern part of Pakistan, *Science of The Total Environment*, 407 (21), 5524-5530.
- Argun, G., Çalık, G. ve Alpoğuz, H. K., 2024, Cr (VI) Metal Katyonunun Elektromembran Ekstraksiyonu ile Uzaklaştırılması ve Kinetik Olarak İncelenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 12 (3), 1267-1278.
- Azzaz, A. A., Khiari, B., Jellali, S., Ghimbeu, C. M. ve Jeguirim, M., 2020, Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 127, 109882.
- Babeker, T. M. A. ve Chen, Q., 2021, Heavy metal removal from wastewater by adsorption with hydrochar derived from biomass: current applications and research trends, *Current Pollution Reports*, 7, 54-71.
- Bertin, G. ve Averbeck, D., 2006, Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review), *Biochimie*, 88 (11), 1549-1559.
- Briffa, J., Sinagra, E. ve Blundell, R., 2020, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon*, 6 (9).
- Broch, A., Jena, U., Hoekman, S. K. ve Langford, J., 2013, Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae, *Energies*, 7 (1), 62-79.
- Burdzy, K., Aurich, A., Hunger, S., Jastrzab, R., Zabiszak, M. ve Kołodyńska, D., 2022, Green citric acid in the sorption process of rare earth elements, *Chemical engineering journal*, 437, 135366.

- Cao, Y., He, M., Dutta, S., Luo, G., Zhang, S. ve Tsang, D. C., 2021, Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152, 111722.
- Chakraborti, D., Rahman, M. M., Das, B., Murrill, M., Dey, S., Mukherjee, S. C., Dhar, R. K., Biswas, B. K., Chowdhury, U. K. ve Roy, S., 2010, Status of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: a 14-year study report, *Water research*, 44 (19), 5789-5802.
- Changmai, M., Banerjee, P., Nahar, K. ve Purkait, M. K., 2018, A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co (II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (1), 246-257.
- Chowdhury, S., Mazumder, M. J., Al-Attas, O. ve Husain, T., 2016, Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Science of The Total Environment*, 569, 476-488.
- Couture, P. ve Kumar, P. R., 2003, Impairment of metabolic capacities in copper and cadmium contaminated wild yellow perch (*Perca flavescens*), *Aquatic Toxicology*, 64 (1), 107-120.
- Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource technology*, 97 (9), 1061-1085.
- Demirci, A., 2022, Savunma ve Silah Sanayi Atık Sularından Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Cr (VI) İyonunun Uzaklaştırılması ve Proseste Kullanılan Kimyasalların Giderim Performanslarının Değerlendirilmesi.
- Demirkaya, E., Dal, O. ve Yüksel, A., 2019, Liquefaction of waste hazelnut shell by using sub-and supercritical solvents as a reaction medium, *The Journal of Supercritical Fluids*, 150, 11-20.
- Dikbasan, B. ve Dursun, S., 2025, The Production of Hydrochar from Hazelnut Waste and its Use in the Removal of Pb (II) and Cr (III), *Duzce University Journal of Science and Technology*, 13 (1), 573-587.
- Dursun, S., 2023, Production of novel hazelnut shell-based semi-IPN biocomposite absorbents and their use in removing heavy metal ions from water, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (15), 44276-44291.
- Elliott, D. C., Hart, T. R., Schmidt, A. J., Neuenschwander, G. G., Rotness, L. J., Olarte, M. V., Zacher, A. H., Albrecht, K. O., Hallen, R. T. ve Holladay, J. E., 2013, Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor, *Algal research*, 2 (4), 445-454.
- Fan, F., Zheng, Y., Huang, Y., Lu, Y., Wang, Z., Chen, B. ve Zheng, Z., 2017, Preparation and characterization of biochars from waste *Camellia oleifera* shells by different thermochemical processes, *Energy & Fuels*, 31 (8), 8146-8151.

- Fan, F., Yang, Z., Li, H., Shi, Z. ve Kan, H., 2018, Preparation and properties of hydrochars from macadamia nut shell via hydrothermal carbonization, *Royal society open science*, 5 (10), 181126.
- Fitamo, D., Leta, S., Belay, G., Lemma, B. ve Olsson, M., 2011, Phytoavailability of heavy metals and metalloids in soils irrigated with wastewater, Akaki, Ethiopia: A greenhouse study, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 20 (7), 745-766.
- Gholivand, M. B., Yamini, Y., Dayeni, M., Seidi, S. ve Tahmasebi, E., 2015, Adsorptive removal of alizarin red-S and alizarin yellow GG from aqueous solutions using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 529-540.
- Guo, S., Dong, X., Wu, T., Shi, F. ve Zhu, C., 2015, Characteristic evolution of hydrochar from hydrothermal carbonization of corn stalk, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 116, 1-9.
- Gupta, D., Mahajani, S. M. ve Garg, A., 2020, Investigation on hydrochar and macromolecules recovery opportunities from food waste after hydrothermal carbonization, *Science of The Total Environment*, 749, 142294.
- Han, L., Sun, H., Ro, K. S., Sun, K., Libra, J. A. ve Xing, B., 2017, Removal of antimony (III) and cadmium (II) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars, *Bioresource technology*, 234, 77-85.
- Huseen, H. M. ve Mohammed, A. J., 2019, Heavy metals causing toxicity in fishes, *Journal of Physics: Conference Series*, 062028.
- Jezierska, B. ve Witeska, M., 2006, The metal uptake and accumulation in fish living in polluted waters, *Soil and water pollution monitoring, protection and remediation*, 107-114.
- Jonasi, V., Matina, K. ve Guyo, U., 2017, Removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using alkaline-modified pumice stone powder (PSP): equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Turkish Journal of Chemistry*, 41 (5), 748-759.
- Kannan, S., Gariepy, Y. ve Raghavan, G. V., 2017, Optimization and characterization of hydrochar produced from microwave hydrothermal carbonization of fish waste, *Waste management*, 65, 159-168.
- Kaya, N. ve Yildiz Uzun, Z., 2020, Investigation of effectiveness of pyrolysis products on removal of alizarin yellow GG from aqueous solution: a comparative study with commercial activated carbon, *Water Science and Technology*, 81 (6), 1191-1208.
- Kesari, K. K., Soni, R., Jamal, Q. M. S., Tripathi, P., Lal, J. A., Jha, N. K., Siddiqui, M. H., Kumar, P., Tripathi, V. ve Ruokolainen, J., 2021, Wastewater treatment and

reuse: a review of its applications and health implications, *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-28.

- Khanzada, A. K., Al-Hazmi, H. E., Kurniawan, T. A., Majtacz, J., Piechota, G., Kumar, G., Ezzati, P., Saeb, M. R., Rabiee, N. ve Karimi-Maleh, H., 2024, Hydrochars as a bio-based adsorbent for heavy metals removal: A review of production processes, adsorption mechanisms, kinetic models, regeneration and reusability of hydrochar, *Science of The Total Environment*, 173972.
- Kim, D., Amy, G. L. ve Karanfil, T., 2015, Disinfection by-product formation during seawater desalination: a review, *Water research*, 81, 343-355.
- Kim, K. S., Lim, H.-J., Lim, J. S., Son, J. Y., Lee, J., Lee, B. M., Chang, S.-C. ve Kim, H. S., 2018, Curcumin ameliorates cadmium-induced nephrotoxicity in Sprague-Dawley rats, *Food and Chemical Toxicology*, 114, 34-40.
- Kinuthia, G. K., Ngure, V., Beti, D., Lugalia, R., Wangila, A. ve Kamau, L., 2020, Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication, *Scientific reports*, 10 (1), 8434.
- Kołodzyńska, D., Bąk, J., Koziół, M. ve Pylychuk, L., 2017, Investigations of heavy metal ion sorption using nanocomposites of iron-modified biochar, *Nanoscale Research Letters*, 12, 1-13.
- Lahlou, F.-Z., Mackey, H. R. ve Al-Ansari, T., 2021, Wastewater reuse for livestock feed irrigation as a sustainable practice: A socio-environmental-economic review, *Journal of Cleaner Production*, 294, 126331.
- Liu, L., Liu, X., Wang, D., Lin, H. ve Huang, L., 2020, Removal and reduction of Cr (VI) in simulated wastewater using magnetic biochar prepared by co-pyrolysis of nano-zero-valent iron and sewage sludge, *Journal of Cleaner Production*, 257, 120562.
- Lu, Y., Levine, R. B. ve Savage, P. E., 2015, Fatty acids for nutraceuticals and biofuels from hydrothermal carbonization of microalgae, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (16), 4066-4071.
- Mahmood, M. A. ve Ceylan, S., 2021, Insights into reaction modeling and product characterization of hazelnut shell pyrolysis, *BioEnergy Research*, 1-11.
- Mandal, A., Singh, N. ve Purakayastha, T., 2017, Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal, *Science of The Total Environment*, 577, 376-385.
- Mandour, R. ve Azab, Y., 2011, The prospective toxic effects of some heavy metals overload in surface drinking water of Dakahlia Governorate, Egypt, *Int J Occup Environ Med (The IJOEM)*, 2 (4 October).

- Minhas, P. ve Yadav, R., 2015, Long-term impact of wastewater irrigation and nutrient rates II. Nutrient balance, nitrate leaching and soil properties under peri-urban cropping systems, *Agricultural Water Management*, 156, 110-117.
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H. ve Alhumaydhi, F. A., 2022, Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity, *Journal of King Saud University-Science*, 34 (3), 101865.
- Mohammadi, A. A., Zarei, A., Majidi, S., Ghaderpoury, A., Hashempour, Y., Saghi, M. H., Alinejad, A., Yousefi, M., Hosseingholizadeh, N. ve Ghaderpoori, M., 2019, Carcinogenic and non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals in drinking water of Khorramabad, Iran, *MethodsX*, 6, 1642-1651.
- Nadarajah, K., Bandala, E. R., Zhang, Z., Mundree, S. ve Goonetilleke, A., 2021, Removal of heavy metals from water using engineered hydrochar: Kinetics and mechanistic approach, *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101929.
- Nagappan, S., Bhosale, R. R., Nguyen, D. D., Chi, N. T. L., Ponnusamy, V. K., Woong, C. S. ve Kumar, G., 2021, Catalytic hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other value-added products—A review, *Fuel*, 285, 119053.
- Nandi, B., Goswami, A. ve Purkait, M., 2009, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, 42 (3-4), 583-590.
- Nayak, S., Goveas, L. C., Selvaraj, R., Vinayagam, R. ve Manickam, S., 2022, Advances in the utilisation of carbon-neutral technologies for a sustainable tomorrow: A critical review and the path forward, *Bioresource technology*, 364, 128073.
- Nizamuddin, S., Mubarak, N., Tiripathi, M., Jayakumar, N., Sahu, J. ve Ganesan, P., 2016, Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell, *Fuel*, 163, 88-97.
- Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K. ve Kozinski, J. A., 2020, Optimization and modeling of process parameters during hydrothermal gasification of biomass model compounds to generate hydrogen-rich gas products, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (36), 18275-18288.
- Osman, A. G., Mekki, I. A., Verreth, J. ve Kirschbaum, F., 2007, Effects of lead nitrate on the activity of metabolic enzymes during early developmental stages of the African catfish, *Clarias gariepinus* (Burchell, 1822), *Fish Physiology and Biochemistry*, 33, 1-13.
- Ouadi, M., Jaeger, N., Greenhalf, C., Santos, J., Conti, R. ve Hornung, A., 2017, Thermo-Catalytic Reforming of municipal solid waste, *Waste management*, 68, 198-206.

- Palniandy, L. K., Yoon, L. W., Wong, W. Y., Yong, S.-T. ve Pang, M. M., 2019, Application of biochar derived from different types of biomass and treatment methods as a fuel source for direct carbon fuel cells, *Energies*, 12 (13), 2477.
- Parlak, V., 2024, Classification of Pollution and Their Entry Routes into Aquatic Ecosystems, In: *Aquatic Toxicology in Freshwater: The Multiple Biomarker Approach*, Eds: Springer, p. 123-137.
- Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S. ve Bhanger, M. I., 2009, Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *Journal of hazardous materials*, 167 (1-3), 1203-1208.
- Ponnusamy, V. K., Nagappan, S., Bhosale, R. R., Lay, C.-H., Nguyen, D. D., Pugazhendhi, A., Chang, S. W. ve Kumar, G., 2020, Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications, *Bioresource technology*, 310, 123414.
- Quevauviller, P., Thomas, O. ve Derbeken, A. v., 2006, Wastewater quality monitoring and treatment, Wiley Online Library, p.
- Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G. ve Mumme, J., 2014, Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production, *Appl. Bioenergy*, 1 (1), 11-29.
- Rha, S. ve Jo, H. Y., 2021, Waste foundry dust (WFD) as a reactive material for removing As (III) and Cr (VI) from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, 412, 125290.
- Roméo, M., Siau, Y., Sidoumou, Z. n. ve Gnassia-Barelli, M., 1999, Heavy metal distribution in different fish species from the Mauritania coast, *Science of The Total Environment*, 232 (3), 169-175.
- Rosado, J. L., Ronquillo, D., Kordas, K., Rojas, O., Alatorre, J., Lopez, P., Garcia-Vargas, G., del Carmen Caamaño, M., Cebrián, M. E. ve Stoltzfus, R. J., 2007, Arsenic exposure and cognitive performance in Mexican schoolchildren, *Environmental health perspectives*, 115 (9), 1371-1375.
- Sallan, M. I. B. M., Al-Hazmi, H. E., Suratman, S., Alkhadher, S. A. A., Szeląg, B., Majtacz, J., Kowal, P., Kurniawan, T. A. ve Piechota, G., 2023, Anthropogenic trace metals in Setiu Wetland: Spatial and seasonal distribution and implications for environmental health, *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104172.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A. ve Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280 (1-3), 1-13.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P. ve Subburaam, C., 2006, Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *Journal of hazardous materials*, 136 (3), 800-808.

- Sharma, R., Jasrotia, K., Singh, N., Ghosh, P., Srivastava, S., Sharma, N. R., Singh, J., Kanwar, R. ve Kumar, A., 2020, A comprehensive review on hydrothermal carbonization of biomass and its applications, *Chemistry Africa*, 3, 1-19.
- Shyam, S., Arun, J., Gopinath, K. P., Ribhu, G., Ashish, M. ve Ajay, S., 2022, Biomass as source for hydrochar and biochar production to recover phosphates from wastewater: A review on challenges, commercialization, and future perspectives, *Chemosphere*, 286, 131490.
- Siddiqi, H., Bal, M., Kumari, U. ve Meikap, B., 2020, In-depth physiochemical characterization and detailed thermo-kinetic study of biomass wastes to analyze its energy potential, *Renewable Energy*, 148, 756-771.
- Strugała-Wilczek, A. ve Stańczyk, K., 2015, Comparison of metal elution from cavern residue after underground coal gasification and from ash obtained during coal combustion, *Fuel*, 158, 733-743.
- Sun, K., Tang, J., Gong, Y. ve Zhang, H., 2015, Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 16640-16651.
- Tekin, K., Karagöz, S. ve Bektaş, S., 2014, A review of hydrothermal biomass processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687.
- Tekin Özcan, S. ve Aktan, N., 2012, Relationship of heavy metals in water, sediment and tissues with total length, weight and seasons of *Cyprinus carpio* L, 1758 from Işikli Lake (Turkey), *J Zool*, 44 (5), 1405-1416.
- Toor, S. S., Rosendahl, L. ve Rudolf, A., 2011, Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies, *Energy*, 36 (5), 2328-2342.
- Torğut, G. ve Demirelli, K., 2018, Comparative adsorption of different dyes from aqueous solutions onto polymer prepared by ROP: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 3503-3514.
- Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J. ve Nguyen, D. D., 2020, Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste, *Science of The Total Environment*, 725, 138325.
- Tsuji, J. S., Chang, E. T., Gentry, P. R., Clewell, H. J., Boffetta, P. ve Cohen, S. M., 2019, Dose-response for assessing the cancer risk of inorganic arsenic in drinking water: the scientific basis for use of a threshold approach, *Critical reviews in toxicology*, 49 (1), 36-84.

- Von Ehrenstein, O., Guha Mazumder, D., Hira-Smith, M., Ghosh, N., Yuan, Y., Windham, G., Ghosh, A., Haque, R., Lahiri, S. ve Kalman, D., 2006, Pregnancy outcomes, infant mortality, and arsenic in drinking water in West Bengal, India, *American journal of epidemiology*, 163 (7), 662-669.
- Wang, P., Tang, L., Wei, X., Zeng, G., Zhou, Y., Deng, Y., Wang, J., Xie, Z. ve Fang, W., 2017a, Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb (II), *Applied Surface Science*, 392, 391-401.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, T., Li, C. ve Zeng, G., 2017b, Acetic acid and sodium hydroxide-aided hydrothermal carbonization of woody biomass for enhanced pelletization and fuel properties, *Energy & Fuels*, 31 (11), 12200-12208.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C. ve Zeng, G., 2018, A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247.
- Wilk, M., Magdziarz, A., Jayaraman, K., Szymańska-Chargot, M. ve Gökalp, I., 2019, Hydrothermal carbonization characteristics of sewage sludge and lignocellulosic biomass. A comparative study, *Biomass and Bioenergy*, 120, 166-175.
- Wyatt, C. J., Fimbres, C., Romo, L., Mendez, R. ve Grijalva, M., 1998, Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico, *Environmental research*, 76 (2), 114-119.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R. ve Ro, K. S., 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, *Chemical engineering journal*, 200, 673-680.
- Yang, W., Wang, H., Zhang, M., Zhu, J., Zhou, J. ve Wu, S., 2016, Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo, *Bioresource technology*, 205, 199-204.
- Zbair, M., Ahsaine, H. A., Anfar, Z. ve Slassi, A., 2019, Carbon microspheres derived from walnut shell: Rapid and remarkable uptake of heavy metal ions, molecular computational study and surface modeling, *Chemosphere*, 231, 140-150.
- Zhang, J., Liu, J. ve Liu, R., 2015, Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate, *Bioresource technology*, 176, 288-291.
- Zhang, Y., Tang, Y., Yan, R., Li, J., Li, C. ve Liang, S., 2023, Removal performance and mechanisms of aqueous Cr (VI) by biochar derived from waste hazelnut shell, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (43), 97310-97318.

Zhao, P., Li, Z., Li, T., Yan, W. ve Ge, S., 2017, The study of nickel effect on the hydrothermal dechlorination of PVC, *Journal of Cleaner Production*, 152, 38-46.

