PİROLİZ KATI ÜRÜNÜNÜN TOPRAK DÜZENLEYİCİSİ OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA AYGÜN

ESKİŞEHİR 2019

PİROLİZ KATI ÜRÜNÜNÜN TOPRAK DÜZENLEYİCİSİ OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

BÜŞRA AYGÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nisan 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1710F546 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Büşra AYGÜN'ün "Piroliz Katı Ürününün Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanımının Araştırılması" başlıklı tezi 15/03/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**Unvanı Adı Soyadı**	**İmza**
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Esin VAROL	.....
Üye	: Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY	.....
Üye	: Doç. Dr. Serdar GÖNCÜ	.....

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

PİROLİZ KATI ÜRÜNÜNÜN TOPRAK DÜZENLEYİCİSİ OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Büşra AYGÜN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan 2019

Danışman: Doç. Dr. Esin APAYDIN-VAROL

Bu çalışmada piroliz katı ürününün tek başına ve farklı organik gübreler ile birlikte torrefaksiyonu sonucu elde edilen biyokompozitlerin toprak düzenleyicisi ve organik gübre olarak kullanılması araştırılmıştır. Yenilenebilir kaynak olan kayın ağacı talaşının 550^{o}C'de karbonizasyonuyla üretilen katı ürünlere (biyokömür) farklı oranlarda hümik asit, yarasa gübresi ve tavuk gübresi impregnasyonu ardından 160 ^{o}C'de torrefaksiyon uygulanarak 5 farklı ürün oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan hümik asit kayın ağacı talaşından alkali titrasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Biyokömür ve biyokompozitlere 95 gün toprak denemesi yapılarak bitki büyümesine olan etkileri gözlemlenmiş ve biyokömürün toprakta kullanılması sonucunda olası değişikliklerin incelenmesi amacıyla karakterizasyonu yapılmıştır. Biyokömürün toprak düzenleyicisi olarak kullanılması ile topraktaki organik karbon arttırılarak, toprağın iyileştirilmesi ve toprağın kalitesinin arttırılması sağlanmıştır. Toprak özelliklerine bağlı olmakla beraber, biyokömürün su tutma kapasitesini, yararlı element tutumunu, katyon değişim kapasitesini arttırdığı, pH'ı düzenlediği belirlenmiştir.

Elde edilen veriler ışığında sentetik gübrelere alternatif olacak, organik karbon içeriği yüksek, çevre dostu biyokömür temelli toprak düzenleyiciler üretilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbonizasyon, Biyokömür, Biyokompozit, Toprak Düzenleyicisi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE UTILIZATION OF PYROLYSIS SOLID PRODUCT AS SOIL AMENDEMENT

Büşra AYGÜN

Programme in Chemical Engineering
Eskişehir Technical University, Graduate School of Sciences, April 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Esin APAYDIN-VAROL

In this study, the use of pyrolysis solid product and biocomposites obtained as a result of torrefication of this solid product with different organic fertilizers as a soil conditioner and as an organic fertilizer was investigated. The solid product (biochar) which was produced from beech wood sawdust via carbonization at 550^{o}C, was then impregnated with humic acid, bat guano and poultry litter at different ratios to produce five different biocomposites by applying torrefication at 160 ^{o}C. The humic acid used in the study was obtained from beech wood sawdust by alkali titration method. A 95-day soil test was carried out to investigate the effect of biochar application on plant growth and to demostrate any possible changes on the biochar by applying characterization to biochar after its utilization. By using biochar as a soil conditioner, organic carbon in the soil is increased, soil reclamation and the improvement of quality of the soil is provided. Depending on the soil properties it is determined that biochar increases water holding capacity, element holding and cation exchange capacity and regulates pH. In the light of the data obtained, it is concluded that environmentally friendly biochar based soil conditioner with high organic carbon content can be produced as an alternative to synthetic fertilizers.

Keywords: Carbonization, Biochar, Biocomposite, Soil Conditioner.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans çalışmalarım süresince görüşlerini benimle paylaşarak beni yönlendiren, zamanını ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Esin Apaydın Varol'a,

Toprak temin etmemde yardımcı olan Eskişehir Teknik Üniversitesi Park Bahçeler birimi çalışanlarına,

Destekleriyle yanımda olan arkadaşlarıma,

Bu süreçte hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak yanımda olan ve motivasyonumu sağlayan halam Naciye Aygün Karaoğlu'na ve abim Hakan Karaoğlu'na,

Yaşamım boyunca bana her konuda en büyük desteği ve her türlü imkanı veren, her zaman yanımda olup sonsuz sevgi ve ilgilerini sunan anneme, babama ve kardeşime sevgilerimi sunar içtenlikle teşekkür ederim.

Büşra AYGÜN

Nisan, 2019

10/04/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan "bilimsel intihal tespit programı"yla tarandığını ve hiçbir şekilde "intihal içermediğini" beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Büşra AYGÜN

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI ..... **i**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ..... **ii**

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

TEŞEKKÜR ..... **v**

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xii**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiv**

1. GİRİŞ **1**

2. BİYOCHAR **3**

2.1. Biyochar Üretim Teknolojileri 4

2.1.1. Yavaş piroliz 5

2.1.2. Hızlı piroliz 6

2.1.3. Torrefaksiyon 6

2.1.4. Gazlaştırma 7

2.1.5. Ani piroliz 7

2.2. Piroliz Sürecini Etkileyen Faktörler 10

2.3. Pirolizden Elde Edilen Ürünler 11

2.4. Biyochar Karakterizasyonu 12

2.4.1. Termogravimetrik analiz 13

2.4.2. Elementel analiz 13

2.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) 14
2.4.4. X-Işını Difraktometresi (XRD) 16
3. TOPRAK DÜZENLEYİCİSİ OLARAK BİYOCHAR 17
3.1. Biyocharın Fiziksel Özelliklerinin Toprağa Etkisi 19
3.1.1. Yüzey alanı 19
3.1.2. Su tutma kapasitesi 19
3.2. Biyocharın Kimyasal Özellikleri ve Toprağa Etkisi 20
3.2.1. C:N oranı 20
3.2.2. Katyon değişim kapasitesi 21
3.2.3. pH 22
3.3. Biyochar Toprak Etkileşimleri 22
3.4. Biyochar Stabilizasyonu 25
4. BİYOCHARIN ORGANİK GÜBRE OLARAK KULLANIMI 26
4.1. Hümik Asit 26
4.2. Tavuk Gübresi 27
4.3. Yarasa Gübresi 27
5. MISIR BİTKİSİ 29
5.1. Mısırın Gelişme Süreci 29
5.2. Mısırın Yetişmesi İçin Gerekli Faktörler 30
5.2.1. Sıcaklık 30
5.2.2. Işık 30
5.2.3. Toprak 30
5.2.4. Su 30
6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 31
7. DENEYSEL YÖNTEMLER 35

7.1. Hammadde 37
7.2. Karbonizasyon 37
7.3. Termogravimetrik Analiz 38
7.4. Torrefaksiyon 38
7.5. Toprak Karakterizayonu 39
7.6. BC ve Biyokompozitlerin Mineral Analizi 39
7.7. Toprak Uygulaması 39
7.8. BC, Biyokompozit ve Organik Gübrelerin Karakterizasyonu 40
7.8.1 Nem tayini 40
7.8.2. Uçucu madde tayini 40
7.8.3. Kül tayini 40
7.8.4 pH değerlerinin belirlenmesi 41
7.8.5. Su tutma kapasitesinin belirlenmesi 41
7.8.6. Gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk tayini 41
7.8.7. Yüzey alanı belirlenmesi 41
7.8.8. FT-IR spektrumları 41
7.8.9. Elementel analiz 42
7.8.10. X-Işını Difraktometresi (XRD) 42
7.8.11. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri 42
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR ve TARTIŞMA..... 43
8.1. Kayın Ağacı Talaşı Karbonizasyonu 43
8.2. Hümik Asit Eldesi 43
8.3. Termogravimetrik Analiz 44
8.4. Torrefaksiyon 50
8.5. Toprak Karakterizasyonu 50

8.6. BC, Biyokompozit ve Organik Gübrelerin Karakterizasyonu Sonuçları 52
8.6.1. BC ve biyokompozitlerin nem, kül ve uçucu madde içerikleri 52
8.6.2. pH Belirlenmesi 53
8.6.3. Su tutma kapasitesinin belirlenmesi 54
8.6.4. Gerçek ve yığın yoğunluk belirlenmesi 55
8.6.5. Yüzey alanı belirlenmesi 56
8.6.6. Elementel analiz 56
8.6.7. FT-IR spektrumları 57
8.6.8. X-Işını Difraktometresi (XRD) 61
8.6.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri 62
8.7. Toprak Uygulaması 65
8.8. Toprak Uygulama Sonrası Biyochar ve Biyokompozit Karakterizasyonu 68
8.8.1. Gerçek yoğunluk belirlenmesi 68
8.8.2. Biyochar ve biyokompozitlerin bitki besin elementleri 69
8.8.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri 70
9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 73
KAYNAKÇA 77
ÖZGEÇMİŞ

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Isıl bozunma teknolojileri ……..……...…...4
Çizelge 2.2. Küspenin karbonizasyonu ile elde edilen biyocharın özellikleri….....12
Çizelge 2.3. Farklı Biyocharların TGA sonuçları……...13
Çizelge 2.4. Farklı biyocharların C, H, N ve O içerikleri……...14
Çizelge 2.5. Biyochar için genel FTIR sonuçları…….....15
Çizelge 7.1. Biyokompozitlerin isimlendirilmesi……...35
Çizelge 8.1. Kayın ağacı talaşının ön analizleri ve bileşen dağılımları……...43
Çizelge 8.2. Kayın ağacı talaşı termogravimetrik analiz sonuçları…….....48
Çizelge 8.3. Biyochar termogravimetrik analiz sonuçları…….....49
Çizelge 8.4. Hümik asit termogravimetrik analiz sonuçları……49
Çizelge 8.5. Tavuk gübresi termogravimetrik analiz sonuçları…….....49
Çizelge 8.6. Yarasa gübresi termogravimetrik analiz sonuçları…….....49
Çizelge 8.7. Torrefaksiyon verimleri……..50
Çizelge 8.8. Toprak analiz sonucu…….....51
Çizelge 8.9. Toprak verimlilik sonucu…….....51
Çizelge 8.10. BC ve Biyokompozit ön analiz sonuçları…….…….....53
Çizelge 8.11. BC, Biyokompozit ve toprak pH değerleri…….....54
Çizelge 8.12. Toprak, BC ve Biyokompozit su tutma kapasiteleri…….....55
Çizelge 8.13. Toprak, BC ve Biyokompozit yığın yoğunluk ve gerçek yoğunlukları.....56
Çizelge 8.14. BC, Biyokompozit ve toprak yüzey alanları…….....56
Çizelge 8.15. Elementel analiz sonuçları (% ağırlıkça)……...57
Çizelge 8.16. BC, HA, TG ve YG FT-IR sonuçları……....60
Çizelge 8.17. Mısır bitkisi büyüme değerleri……...67
Çizelge 8.18. BC ve Biyokompozit gerçek yoğunlukları (toprakta uygulama sonrası)...68
Çizelge 8.19. BC ve biyokompozitlerin analiz sonuçları…….....……..69
Çizelge 8.20. BC-toprak birlikte analiz sonuçları……...…….....70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Biyokütleye uygulanan ısıl dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürün dağılımları……...…….....9
Şekil 5.1. Mısır gelişim evreleri……..…….……..29
Şekil 7.1. Biyochar üretim süreci……...…….36
Şekil 7.2. Hümik asit üretim süreci……...…….36
Şekil 7.3. Biyokompozit üretim süreci……..…….36
Şekil 7.4. Sabit yatak tipi piroliz deney düzeneği……..…….38
Şekil 8.1. Alkali çözelti miktarının HA verimine etkisi……..…….....44
Şekil 8.2. Kayın ağacı talaşı TGA ve dTG eğrileri……...…….....46
Şekil 8.3. Biyochar TGA ve dTG eğrileri……..…….47
Şekil 8.4. Hümik asit TGA ve dTG eğrileri……..……..47
Şekil 8.5. Tavuk gübresi TGA ve dTG eğrileri……..…….48
Şekil 8.6. Yarasa gübresi TGA ve dTG eğrileri……..……48
Şekil 8.7. Toprak bünye üçgeni……...…….....…….52
Sekil 8.8. BC, toptrak ve organik gübrelerin FT-IR spektrumları……...……59
Şekil 8.9. BC_YG, BC_HA FT-IR spektrumları……...……..…….....59
Şekil 8.10. BC_TG_4:1, BC_TG_4:2, BC_TG_4:3 FT-IR spektrumları…….60
Sekil 8.11. BC ve Bikompozitler XRD profilleri…….……62
Şekil 8.12. Kayın ağacı talaşı SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)…….63
Şekil 8.13. Biyochar SEM görüntüleri (250x-250x-500x -1kx)……...63
Şekil 8.14. BC_HA SEM görüntüleri (250x-250x-500x -1kx…….....64
Şekil 8.15. BC_TG_4:2 SEM görüntüleri (500x-1kx-2kx-4kx)…….....64
Şekil 8.16. BC_YG SEM görüntüleri (500x-1kx-2kx-4kx)…….....65
Şekil 8.17. Mısır Bitkisi Gelişimi a) 40 gün b)70 gün c)90 gün sonra……..66
Şekil 8.18. Bitki büyüme eğrileri ve standart sapmaları…….....67
Şekil 8.19. Bitki büyüme eğrileri…….....68
Şekil 8.20. BC_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)……71
Şekil 8.21. BC_HA_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)…….....71

Şekil 8.22. BC_TG_4:2_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)…….……72
Şekil 8.23. BC_YG_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)…….....72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Standartları)
BC	: Biyochar
BC_HA	: Biyochar Hümik Asit Biyokompoziti
BC_TG	: Biyochar Tavuk Gübresi Biyokompoziti
BC_TG_4:1	: 4:1 Oranında Biyochar Tavuk Gübresi Biyokompoziti
BC_TG_4:2	: 4:2 Oranında Biyochar Tavuk Gübresi Biyokompoziti
BC_TG_4:3	: 4:3 Oranında Biyochar Tavuk Gübresi Biyokompoziti
BC_YG	: Biyochar Yarasa Gübresi Biyokompoziti
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
EC	: Electrical Conductivity (Elektriksel iletkenlik)
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (Fourıer dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi)
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KDK	: Katyon Değişim Kapasitesi
KT	: Kayın Ağacı Talaşı
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
XRD	: X Işını Difraktometresi

1. GİRİŞ

Dünyadaki hızlı nüfus artışı ile gıda ve enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Bununla birlikte, CO_2 salınımlarının yol açtığı küresel ısınmanın hızla ilerlemesi çağımızın en önemli sorunlarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenlerle, son yıllarda yapılan çalışmalar artan ihtiyaçların giderilmesinde çevre dostu yeni teknolojilerin ve ürünlerin geliştirilmesini hedeflemektedir.

Günümüzde tarım alanlarının azalması, sanayileşmenin artması ve topraktan elde edilecek ürüne olan talebin artışı, daha yoğun girdi kullanımı ile birim alanda daha fazla üretim yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Tarım arazilerinde yoğun toprak işleme, gübre ve pestisit kullanımı gibi amenajman uygulamaları belirli bir süre verim artışına neden olsa da, uzun vadede toprağın en önemli fonksiyonu olan üretkenliğine zarar vermektedir. Ayrıca, daha fazla üretim amacı ile toprağa yapılan bu baskı su kaynaklarına ve biyo-çeşitlilik üzerine de olumsuz etki yaparak dünyanın birçok yerinde yaşamsal kaynakların bozulmasına neden olmaktadır [1].

Küresel ısınmanın etkilerini azaltmak için yapılan çalışmaların bir bölümü topraktaki organik materyalin korunması ve miktarının artırılmasını hedeflemektedir. Bu amaçla, organik maddenin azalmasına neden olan yoğun toprak işlemenin azaltılarak, işlemesiz ya da azaltılmış işlemeli tarım yapılması önerilmektedir. Aynı zamanda, çeşitli organik materyaller toprağa karıştırılarak organik karbon içeriği artırılmaya çalışılmaktadır. Son yıllarda, organik materyallerin, oksijensiz ortamda pirolizi veya az miktarda oksijen varlığında gazlaştırma işlemi sonucunda elde edilen yüksek karbon ve mineral içerikli ürünü olan "Biyochar (Biyokömür)" da bu amaçla kullanılmaktadır [2].

Biyochar sözcüğü biyos (canlı) ve char (odun kömürü) sözcüklerinden meydana gelmektedir. Biyochar, maden kömürü gibi siyah renkte olup, esasen maden kömüründen farklıdır. Karbonca zengin, organik bir madde olan biyochar, biyokütlenin oksijensiz veya düşük oksijenli ortamda en yüksek 700°C sıcaklıkta yavaş bozunmasıyla elde edilmektedir [3,4].

Biyochar temel olarak nem, kül, kararlı karbon ve kararsız karbondan oluşmaktadır [5]. Bu ana unsurların biyochar içindeki oranı piroliz sıcaklığına ve süresine bağlı olmakla birlikte biyochar üretmede kullanılan hammaddenin ne olduğuyla doğrudan ilgilidir [6]. Bu nedenle farklı koşullarda üretilecek biyochar içerik veya fiziksel

kompozisyonu bakımından farklı özelliklerde olmaktadır. Dolayısıyla toprağın yapısında meydana getireceği değişiklikleriyle olumlu veya olumsuz etki yapacak olan biyocharın yapısı önemlidir [5].

Son yıllarda yapılan çalışmalar biyochar uygulamasının toprakta organik madde içeriğini ve toprağın verimliliğini arttırdığını göstermiştir. Toprağa biyochar eklenmesi, daha iyi toprak dokusu, daha fazla gözeneklilik, iyi yapı, yoğunluk ve partikül boyutu dağılımı sağlar. Biyochar yüksek gözeneklilik ve dolayısıyla geniş yüzey alanına sahip olduğundan, toprak için yararlı mikroorganizmalara yaşam alanı sağlanmasına yardımcı olur. Ayrıca, önemli anyonların ve katyonların bağlanmasına da aracıdır. Birçok araştırmada, biyochar eklenmesiyle ekin büyüme oranının arttığı, su kalitesinin iyileştiği, besin sızıntısının azaldığı, toprak asitliğinin azaldığı, daha fazla su tutulduğu ve gübre kullanımının azaldığı kanıtlanmıştır [6,7].

Bu çalışmada biyocharın toprak düzenleyicisi olarak kullanılması ile özellikle tarıma elverişsiz, kumlu topraklarda, su tutma kapasitesinin iyileştirilmesi, toprakta organik karbon miktarının arttırılarak toprağın iyileştirilmesi ve toprağın kalitesinin arttırılması amaçlanmıştır. Biyocharın toprakta doğrudan uygulanması ile karbon tutundurma aracı olarak kullanımına ek olarak, bitki büyümesine yararlı olabilecek gübre etkisi incelenmiştir. Yenilenebilir kaynak olan kayın ağacı talaşının karbonizasyonuyla elde edilen biyochar kullanılmış olup, biyokompozit toprak düzenleyiciler biyochar ve belirli oranlarda hümik asit/ yarasa gübresi/tavuk atığının karıştırılarak torrefaksiyon işlemiyle elde edilmiştir. Üretilen biyochar ve biyokompozitlerin özellikleri belirlenerek, toprakta uygulama sonrası oluşabilecek değişiklikler incelenmiştir.

2. BİYOCHAR

Biyochar oksijensiz ortamda (piroliz) organik meteryallerin ısıl bozunmasıyla oluşan kararlı ve yüksek karbon içerikli üründür. Toprak düzenleyicisi olarak kullanılması nedeniyle kömürden (char) ayrı tutularak biyochar (biyokömür) olarak adlandırılır [3].

Biyochar temel olarak nem, kül, kararlı karbon ve kararsız karbondan oluşmaktadır [5]. Piroliz sıcaklığı ve süresi ile biyochar üretmede kullanılan organik madde elde edilen biyocharın bileşimini belirlemektedir [6]. Bu anlamda; üretilecek biyochar, içerik veya fiziksel kompozisyonu bakımından bir diğeri ile aynı özellikte olmayacaktır [5].

Biyochar ağırlıkça % 60'dan fazla karbon (C) içerir ve bu karbonun toprakta kalma süresi, üretim ve besleme koşullarına bağlı olarak 1000 yıla kadar uzatılabilir [8].

Biyochar işlevleri ve uygulamaları, farklı fizikokimyasal özellikleri nedeniyle değişebilir. Biyochar teknolojisi, iklim değişikliğini hafifletmeye ve toprak verimliliğini artırmaya yardımcı olması nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Buna ek olarak, birçok araştırmada, biyocharın, sulu çözeltilerden ağır metaller, besinler ve farmasötikler de dahil olmak üzere farklı türdeki kirletici maddeleri uzaklaştırmak için alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir [9].

Atmosferdeki küresel sera gazı emisyonları 1990'dan 2010'a kadar % 35 artarak yaklaşık 50 giga ton/yıl CO_2 eşdeğerine ulaşmıştır. CO_2, CH_4 ve N_2O gibi gazlar özellikle fosil yakıtların yakılması, orman arazilerinin yok olması ve toprak bozulmasının etkisiyle atmosfere salınır, dolayısıyla iklim değişikliğine neden olurlar. Biyochar'ın kararlı yapısı, atmosferden karbon çekerek, su ve toprak kalitesini iyileştirirken karasal ekosistemlere karbon kaynağı sağlar. Biyocharın geniş arazilerde uygulaması, iklim değişikliğinin azaltılması için kullanılabilir. Bitkilerin fotosentez yoluyla yakaladıkları karbondioksit (CO_2), ayrışma veya yanma sırasında atmosfere yayılır. Biyokütlenin biyochara dönüştürülmesiyle, fotosentez ile absorbe edilen CO_2 artık serbest bırakılmayarak, biyocharın yapısında tutulur, bu durum karbondioksit (CO_2) emisyonlarını düşürür [10].

Tarımsal yoğunlaşmanın en önemli sonuçlarından birisi karbonun atmosfere karbondioksit şeklinde aktarılması ve böylece ekosistemde karbon kaynaklarının azalmasıdır. Tarım işlemleri toplam küresel insan kaynaklı (antropojenik) sera gazı emisyonlarının % 10-12'sini oluşturmaktadır. Küresel iklim değişikliğini önlemek için

sera gazı emisyonları azaltılmalıdır. Biyochar yüksek oranda bozunmaya karşı oldukça kararlı olan karbon içerir, bu yüzden biyochar kararlı bir şekilde karbon tutulmasını gerçekleştirebilir [11].

Karbonun biyochar içinde depolanmasının, 0,1–0,3 milyar ton/yıl CO_2 emisyonunu önleyebileceği tahmin edilmektedir. Yaklaşık 339,4 ton / yıl biyochar üretimi, toplam yıllık CO_2 emisyonlarının % 1,5'ine denk gelen 0,50 milyar ton CO_2/yıl tutabilir. Ayrıca, biyocharın özellikleri sayesinde toprak düzenleyicisi olarak uygulanması N_2O emisyonlarını % 80'e kadar azaltabilir [10].

Biyocharla birlikte organik gübre uygulaması, iklim değişikliğinin azaltılmasına katkıda bulunan, kimyasal gübre uygulama oranını azaltan, ürün verimliliğini arttıran ve su tutma özelliğini geliştiren yeni bir stratejidir. Bu da daha sürdürülebilir bir tarıma katkıda bulunur [10].

2.1. Biyochar Üretim Teknolojileri

Biyochar genellikle piroliz, gazlaştırma, torrefaksiyon flash karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon yoluyla üretilir. Çizelge 2.1.'de ısıl dönüşüm yöntemleri özetlenmiştir. Şekil 2.1.'de ise biyokütleye uygulanan ısıl dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürün dağılımları verilmiştir. Bunlar arasında, karbonizasyon ve yavaş piroliz biyochar üretmek için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Isıtma hızına ve kalma süresine bağlı olarak, iki genel piroliz türü vardır: Yavaş piroliz ve hızlı piroliz [11].

Çizelge 2.1. *Isıl bozunma teknolojileri* [12]

Piroliz yöntemi	**Kalma süresi**	**Isıtma hızı**	**Sıcaklık**	**Ürünler**
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Yavaş piroliz	5-30 dakika	Düşük	600	Sıvı, katı, gaz ürün
Hızlı piroliz	0,5-5 saniye	Çok yüksek	650	Biyoyağ
Ani-sıvılaştırma	<1 saniye	Yüksek	<650	Biyoyağ
Ani-gazlaştırma	<1 saniye	Yüksek	>650	Kimyasallar, gaz ürün
Gazlaştırma	0,5saniye-5 dakika	Orta	>700	Gaz, sıvı, katı ürün
Torrefaksiyon	10–60 dakika	Yavaş	150-300	Katı, gaz ürün

Süreç şartlarına bağlı olarak değişen miktarlarda gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvı piroliz ürünleri olarak sayılmaktadır. 650ºC'nin üzerindeki sıcaklıklar gaz ürün için uygulanırken, düşük sıcaklıklar sıvı ürün için uygulanmaktadır [13]. Piroliz süresi ve sıcaklık, ürün verimi ve ürün çeşitliliği üzerinde en etkili parametrelerdir. Elde edilmesi istenen ürüne göre çeşitli piroliz yöntemleri uygulanmaktadır. Örneğin; uzun sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum sıvı ürün verimine, yüksek sıcaklık ve uzun sürede gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum gaz ürün verimine ulaşılır [13].

Biyokütle hammaddelerinin pirolizi, endotermik bir işlem olmasına karşın reaktanların sıcaklıklarına bağlı olarak ekzotermik tepkimeler de içerebilmektedir. Yüksek oranda oksijenli hemiselülozikleri ve selülozikleri içeren biyokütlenin pirolizi, 400'den 450°C'ye kadar olan sıcaklıklarda endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise ekzotermiktir. İyi tasarlanmış bir sistemde gerekli sıcaklığa ulaşıldıktan sonra, pirolizi sürdürmek için ek bir ısı kaynağına ya az miktarda gereksinim duyulmakta ya da hiç gerekmemektedir [14]. Biyokütle hammaddelerinin tipi ve bileşimi, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, bekleme süresi ve katalizör kullanımı gibi çeşitli parametrelerin etkileri ile ürün seçiciliğinin ve ürün verimlerinin değiştirilebilmesi, ileri biyokütle piroliz proseslerinin geliştirilmesine yol açmıştır [13].

2.1.1. Yavaş piroliz

Yavaş piroliz, biyokütlenin enerji içeriği yüksek ve daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile oksijensiz ortamda, uzun sürede ve düşük ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozundurma sürecidir. Isıtma işlemi bazen birkaç gün devam edebilir ve karbonizasyon amaçları için kullanılır. Yavaş piroliz, odun kömürü üretiminde uygulanmaktadır [15].

Yavaş pirolizle yüksek oranda biyochar elde edilir. Yavaş piroliz yaklaşık olarak %35 biyochar, % 30 sıvı ürün % 35 sentez gazı ile verimleri sonuçlanır [11].

Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında uçucu ürün verimi açısından bir hayli fark vardır. Hızlı pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler reaksiyon

ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermekte ve tekrar katıya dönüşme tepkimeleri oluşmaktadır. Bu dönüşüm olayları ise uçucu ürün verimini azaltmaktadır [15].

2.1.2. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleşen termokimyasal dönüşüm prosesidir. Biyokütle, havasız ortamda aniden ısıtılır, uçucu bişeşenler oluşur ve yoğunlaşarak koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür [16]. Hızlı piroliz sistemleri olarak kategorize edilen prosesler, genellikle 400-650ºC aralığında ve birkaç saniye gibi düşük bekleme süreleri ile sürekli modda çalıştırılmaktadır [17].

Hızlı piroliz genellikle yüksek biyo-yağ verimini destekler, ancak char oluşumunu engeller. Hızlı piroliz ile, yaklaşık olarak % 12 biyochar, % 13 sentez gazı ve % 75 sıvı ürün veriminin elde edilebileceği tahmin edilmektedir [11].

2.1.3. Torrefaksiyon

Torrefaksiyon, biyokütleden daha yüksek kalitede ürün üretilmesini sağlayan ısıl ön işlemdir. Biyokütledeki oksijeni uzaklaştırarak içeriğindeki karbon oranını arttırmak amacıyla uygulanır [18].

Biyokütlenin torrefaksiyonu, inert veya indirgenmiş ortamda tipik olarak 200-300°C arasında değişen sıcaklıklarda uygulanan piroliz olarak tarif edilebilir. Torrefaksiyon sırasında sık görülen biyokütle reaksiyonları, hemiselüloz, lignin ve selülozun karbonizasyonunu, devolatilizasyonunu ve depolimerizasyonunu içerir. Torrefaksiyon süreci, düzgün yapıda katı ürün-char- üretmenin yanı sıra, yoğunlaşabilen (su, organik ve lipidler) ve yoğunlaştırılamayan gazların (CO_2, CO ve CH_4) oluştuğu bir süreçtir. Tipik olarak torrefaksiyon sırasında kütlenin % 70'i başlangıçtaki enerji içeriğinin % 90'ınını içeren katı ürün olarak alınırken, kütlenin % 30'u yoğunlaşabilir ve yoğunlaşamayan ürünlere dönüştürülür. Biyokütlenin torrefaksiyonu malzemenin parçacık şeklini, boyutunu, dağılımını, nem, karbon, hidrojen içeriğini ve ısıl değerini etkiler. Ham biyokütle ile karşılaştırıldığında, torrefaksiyon işlemine tutulan biyokütlenin karbon içeriği ve ısıl değeri ağırlıkça % 15-25 artarken, nem içeriği % 3 düşer.

Torrefaksiyon öğütme enerjisini yaklaşık % 70 oranında azaltır ve torrefaksiyon işlemine tutulmuş biyokütlenin, parçacık yüzey alanı ve parçacık boyutu dağılımı gelişir [19].

Torrefaksiyon işlemi biyokütlenin özelliklerini geliştirdiği için ısıl işlemler arasında önemi giderek artmaktadır. Geliştirilen özellikler arasında sabit karbon oranının artması, daha yüksek ısıl değere sahip ürün elde edilmesi, göreceli olarak daha homojen karakterli yapıya sahip olması, oksijen ve uçucu bileşen içeriklerinin azalmasından dolayı yakma işlemi sırasında daha az emisyon üretmesi, daha kolay öğütülebilmesi ve düşük nem içeriğinden dolayı biyobozunmaya uğramaması gibi özellikler yer almaktadır [18,20].

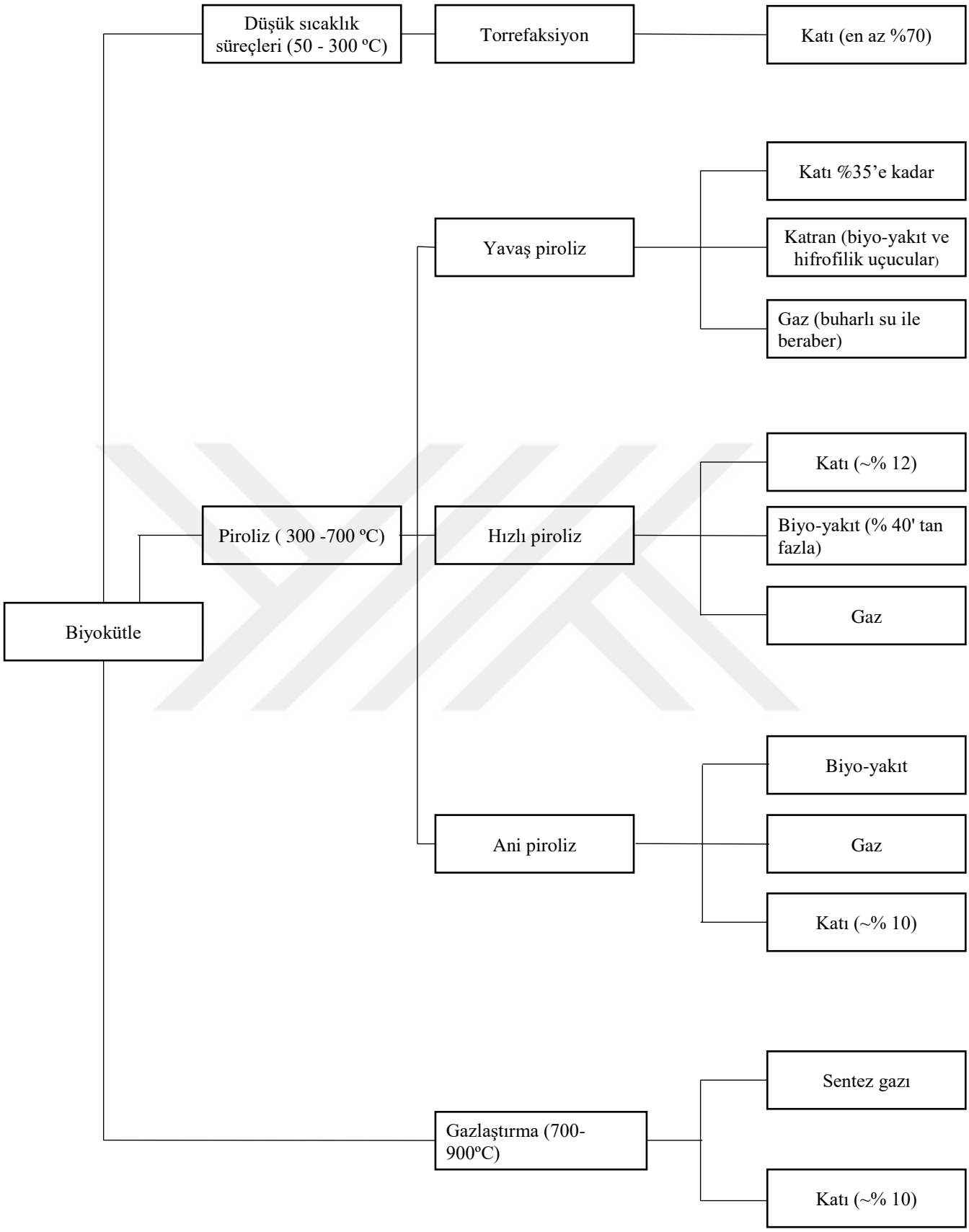
2.1.4. Gazlaştırma

Gazlaştırma, yüksek sıcaklıklarda (T>700 °C), atmosferik veya yüksek basınç altında kontrollü oksitleyici madde ile sentez gazı olarak adlandırılan yanıcı gazların üretilmesini sağlayan, biyokütlenin termo-kimyasal dönüşümüdür. Gaz, esas olarak karbon monoksit (CO), hidrojen (H_2) ve metan (CH_4)'dan oluşur. Oksitleyici madde, hava, oksijen, buhar veya bu gazların karışımları olabilir. Tipik gazlaştırma işleminde, verim ortalamaları yaklaşık %10 biyochar, % 5 sıvı (biyo-yağ) ve % 85 gazdır (sentez gazı). Bakteriler tarafından ayrıştırılabilen (biyobozunur) atıklar aynı zamanda gazlaştırma için de kullanılabilir. Ayrıca bununla beraber, yüksek sıcaklıktan dolayı klorür ve potasyum gibi aşındırıcılar giderilir, bu da temiz gaz üretilmesini sağlar [21, 22].

2.1.5. Ani piroliz

Ani (flash) piroliz, biyokütleden hidrokarbonların eldesi açısından etkin bir yöntemdir. Ani pirolizin en belirgin özelliği ısıtma hızı ve biyokütlenin piroliz ortamında kalma süresidir. Ani pirolizde ısıtma hızı 100 ºC/saniye'nin üzerinde ve kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir. Böylece yoğun ısıtma sağlamak mümkündür. Flaş pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de, elde edilen uçucu ürün veriminin daha yüksek olmasıdır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresi yavaş pirolizde oluşan uçucu ürün verimini azaltan bir faktördür. Bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanabilmesi ise ani pirolizin bir başka avantajıdır. Yavaş ısıtma koşullarında

bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü güç olup, ikincil reaksiyon ürünleri oluşmaktadır. Ani piroliz ile sıvı üretimi yüksek ısıtma hızlarında elde edilir. Elde edilen sıvı ürün iyileştirme işlemleri sonucunda benzin ve motorin gibi ürünlere dönüştürülmektedir [14].



Şekil 2.1. *Biyokütleye uygulanan ısıl dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürün dağılımları* [23]

2.2. Piroliz Sürecini Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaksiyon süresi, basınç, reaktör tipi ve katalizör olarak sıralanabilir.

Piroliz sıcaklığı; piroliz ürünlerin verimlerini ve bileşimini etkileyen en önemli değişkendir. Sıcaklığın değişmesi ile katı, sıvı, gaz ürün veriminde ve içeriğinde önemli değişikliklerin meydana geldiği belirlenmiştir. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla ürünlerin elementel bileşiminin değiştiği ve H/C ve O/C oranlarının azaldığı görülmüştür [24].

Isıtma hızı; piroliz ürün verimlerini ve bileşimini etkileyen bir diğer önemli faktördür. Isıtma hızı ve reaksiyon süresi birlikte ele alındığında, yüksek ısıtma hızı ve orta reaksiyon süresinde yüksek sıcaklıkta gaz ürün verimi artarken; düşük sıcaklıkta sıvı ürün verimi artmaktadır [25].

Parçacık boyutu; piroliz işleminde önemli bir faktördür. Parçacık boyutundaki artış ile kütle transferi sınırlaması söz konusu olur ve merkez sıcaklık yüzeyin sıcaklığından daha düşük olur, böylece katı ürün veriminde artış olurken sıvı ve gaz ürünlerin veriminde azalma meydana gelir [26,27]. Piroliz ürün verimini ve bileşimini etkileyen diğer bir faktör de piroliz ortamıdır. Piroliz işlemi normal, sürükleyici gaz (N_2) ve su buharı gibi ortamlarda yapılabilmektedir. Sürükleyici gaz kullanılması ortamdaki uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonlara uğramadan ortamı terk etmesine yardımcı olduğundan, sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır. Fakat, çok yüksek miktarda sürükleyici gaz kullanımı soğutma ünitesinin yeterli olmayışı nedeniyle uçucu bileşenlerin sıvı ürüne dönüşmeden sistemi terk etmesine, yani sıvı ürün veriminin düşmesine neden olabilir [28]. Su buharı ortamının sıvı ürün verimini artırıcı etkileri vardır. Su buharı hidrojen bağlarını kırarak, polimerleşmeyi önlemekte ve uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak sıvı ürün miktarını arttırmaktadır [29].

Basınç; piroliz ortamındaki uçucu bileşenlerin verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur ve aynı zamanda katı ürün verimini artırır. Düşük basınçta ise sıvı ürün verimi artış göstermektedir [30].

Katalizör kullanımı sıvı ürün veriminde artış ve sıvı ürün özelliklerinde iyileşme sağlayabilmektedir. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürün yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu

için farklı katalizörler kullanılarak deoksijenasyon reaksiyonları ile ürünün kalitesi iyileştirilebilir. Özellikle asidik zeolit katalizörleri kullanılarak sıvı üründeki oksijenli bileşiklerin konsantrasyonu azaltılabilir ve yakıt özelliklerinde bir iyileşme sağlanabilir [31].

Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerinde etkisi olduğu yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Literatürde reaksiyon süresinin azaltılmasının sıvı ürün veriminde artışa neden olduğu bulunmuştur [29].

Reaktörde kalma süresi ve sıcaklık, ürün verimini ve ürün dağılımını en çok etkileyen değişkenlerdir. Reaktörde kısa kalma süresi sonunda maksimum sıvı ürün verimi elde edilmesine karşılık, reaktörde uzun kalma süresi ve düşük sıcaklıklarda maksimum char verimi elde edilmektedir [32].

Biyochar üretimi için piroliz koşulları (hızlı veya yavaş piroliz), hammadde karakteristiklerinin yanı sıra, nihai biyocharın fiziksel ve kimyasal özellikleri (ör., bileşim, parçacık ve gözenek boyutu dağılımı) üzerinde önemli etkiye sahiptir. Piroliz reaktörleri, kesikli ve sürekli çalıştırılabilir. Çoğu durumda, sürekli reaktörler tercih edilir. Sabit ve akışkan yataklı pirolizörler, burgu / vida tipi pirolizörler ve döner fırınlar sürekli sistemler arasında sayılabilir. Bu reaktörler, sürekli olarak hammadde girişini ve biyokömür, biyo-petrol ve sentez gazlarının çıktısını içerir ve çoğu zaman, daha yüksek biyokömür verimleri ve parti işlemlerinden daha yüksek operasyonel verimlilik ile sonuçlanır [11].

2.3. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır [33]. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük mol kütleli bileşiklerle, yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek mol kütleli organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleye benzer ve oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, biyoyağ veya tar olarak adlandırılmaktadır [34]. Piroliz sonucu elde

edilen ürünlerden olan katı ürün, char veya biyoyakıt olarak da adlandırılır. Katı ürün gerek elementel ve ön analizi gerekse bazı yüzey özellikleri bakımından hammaddeden farklıdır. Katı ürün yakıt olarak kullanılabileceği gibi, yüzey özellikleri uygunsa doğrudan; değilse aktifleştirmeden sonra adsorban olarak kullanılabilir. Ayrıca katı ürünü su buharı, CO_2 gibi reaktiflerle gazlaştırmak da mümkündür. Koklaşabilen kömürlerin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürüne ise kok adı verilir ve metalürji sanayiinde kullanılır [35].

2.4. Biyochar Karakterizasyonu

Hammaddenin türü; biyochar karbon içeriği, katyon değişim kapasitesi, sabit karbon, karbon tutma kapasitesi, mineral konsantrasyonları ve kül içeriği gibi biyochar özelliklerini etkiler. Bu nedenle, belirli bir uygulama için istenen özelliklere sahip biyocharın optimize edilmesi, hammadde stoğunun dikkatli bir şekilde seçilmesini gerektirir [11].

Üretilen biyocharın önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri tercih edilen hammadde (ürün atığı, enerji bitkisi, kereste atığı, şehir atığı, hayvan gübresi) ve piroliz işleminin gerçekleştirildiği koşullara (temel olarak sıcaklık ve süre) bağlı olarak büyük değişkenlikler göstermektedir [35, 36]. Küspe pirolizine sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 2. 2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. *Küspenin karbonizasyonu ile elde edilen biyocharın özellikleri* [36]

Parametre veya özellik	Biyochar				Hammadde
Ortalama sıcaklık (°C)	490	690	740	830	
Spesifik yüzey alanı (m^2/g)	Nd	269,9	321,5	272,7	Nd
EC (mS/m)	7,78	7,15	6,95	7,83	Nd
pH	7,46	7,59	7,68	7,89	Nd
Toplam N (%)	0,58	0,45	0,32	0,44	0,19
Toplam C (%)	70,46	70,97	65,22	73,9	46,12
Mineral (mg/ 100 g)	3361,2	4600,5	5358,5	4363,4	840,97

Nd: belirlenmedi

EC: Elektriksel İletkenlik

Biyochar karakterizasyonunda fiziksel ve kimyasal testler önemli yer tutmaktadır. Bunlar; pH, BET analizi, boehm titrasyonu, yığın yoğunluk,^{13}C NMR, katyon değişim kapasitesi analizi, olarak sıralanabilir. Bu testlerin yanısıra FTIR ve Raman spektroskopisi, NMR spektroskopisi, X-ışını Soğurma İnce Yapı (NEXAFS) spektroskopisi ve 'geleneksel' elementel analiz; termo gravimektrik analiz yöntemleri gibi farklı enstrümantal teknikler de günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır [37].

2.4.1. Termogravimetrik analiz

Piroliz işlemi sırasında aromatik karbon, karbonatlar ve çok sayıda uçucu organik bileşik oluşur. Termogravimetrik analiz (TGA), temel olarak uçucu maddenin ağırlık kaybını sıcaklığa bağlı olarak oksijensiz ortamda belirlenmesini sağlar [38].

Termogravimetrik analiz yöntemleri, analiz sırasında örneği çevreleyen atmosfere dayalı olarak iki ana kategoriye ayrılır. Bunlar; oksitleyici atmosferde değişen sıcaklıkta örneğin kütlesindeki değişimi inceleyen yöntemlerdir.

İnert atmosfer altında, biyokütle veya biyochar gibi organik örnekler, artan sıcaklıkla birlikte, ana ürünler olarak karbon, organik buharlar ve gazlar olarak ayrışma gösterirler [37]. Çizelge 2.3.'de biyochar'ın ısıl bozunması sırasında meydana gelen kütle kaybı verilmiştir.

Çizelge 2.3. *Farklı Biyocharların TGA sonuçları (% ağırlıkça)* [37]

		Isıl bozunma aralığı (ºC)		
Biyochar	Piroliz sıcaklığı (ºC)	25-200 Nem (%)	200-500 Organik karbon (%)	500-900 Organik karbonatlar (%)
Okaliptus Ağacı	400	5,96	11,61	15,30
Okaliptus Ağacı	550	5,59	6,62	12,62
Kestane Ağacı	450	5,17	20,09	18,39
Tavuk Gübresi	550	6,21	3,97	10,99

2.4.2. Elementel analiz

Elementel Analiz, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan karbon, hidrojen, azot ve kükürtün aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır. Cihazın çalışma prensibi örneğin yüksek sıcaklıkta (≥1100º C) yakılıp gaz haline getirilmesine dayanır. Gaz haldeki örnek taşıyıcı olarak kullanılan inert gaz olan helyum ile kromatografi kolonuna gönderilir. Burada gaz

örnek oksijen akımında hızlı yakılır (oksidasyon). Kantitatif yanma işlemini tam olarak gerçekleştirmek için uygun katalizörlerin bulunduğu yükseltgenme ve ardından indirgenme bölgesinden geçirilir. İşlem sonrasında C, H, N, S elementleri CO_2, H_2O, N_2 ve SO_2 gazlarına dönüştürülür ve termal iletkenlik detektörüne gönderilerek her bir gazın miktarıyla orantılı elektrik sinyali kaydedilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir [37]. Çizelge 2.4.' te farklı biyokütlelerden, farklı koşullarda elde edilen biyochar örneklerinin C, H, N ve O içerikleri verilmiştir. Lignoselülozik hammaddeden elde edilen katı ürünlerin karbon içeriklerinin %60'ın üzerinde olduğu görülmektedir.

Çizelge2.4. *Farklı biyocharların C, H, N ve O içerikleri (% ağırlıkça)* [37]

	T(°C)	%C	%H	%N	%O
Okaliptus Ağacı	450	68,6	3,53	0,59	22,8
Okaliptus Ağacı	550	74	2,87	0,60	15,1
Kestane Ağacı	450	67,2	3,59	0,17	26,6
Tavuk Gübresi	550	41,4	1,75	1,71	19,5

2.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi, fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanır. İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir [39].

FTIR spektroskopisi, toprak bileşenlerini tanımlamak, biyocharın fonksiyonel gruplarını belirlemek ve hem inorganik hem de organik bileşenlerin yapısal özelliklerini aydınlatmak için yaygın olarak kullanılır [37]. Çizelge 2.5'de biyocharın genel FTIR sonuçları verilmiştir.

Çizelge 2.5. *Biyochar için genel FTIR sonuçları* [37]

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Fonksiyonel grup**	**Atomik yapı ve gruplar**
3670-3630	O-H gerilim bandı	Hidroksil
3600-3200	O-H gerilim bandı	Su ve hidrojen bağlı hidroksil grupları
3080-3020	C-H gerilim bandı	Aromatik yapılar
2990-2950	C-H gerilim bandı	Asimetrik alifatik yapılar, $–CH_3$ grupları
2950-2920	C-H gerilim bandı	Asimetrik alifatik yapılar, $-CH_2$
2890-2870	C-H gerilim bandı	Simetrik alifatik yapılar, $-CH_3$ grupları
2870-2840	C-H gerilim bandı	Simetrik alifatik yapılar, $-CH_3$ grupları
1740-1650	C=O gerilim bandı	Karboksilikasidler, amidler, esterler ve ketonlar
1650-1610	H-O-H bükülme bandı	Su
1610-1580	C=C gerilim bandı	Halka yapılar
1590-1520	COO^-	Amide-II ve karboksilat anyonları
1510-1485	Aromatik iskelet titreşimi	Aromatik yapılar
1480-1440	C-H deformasyonu titreşimi	$-CH_2$
1390-1310	O-H bükülme bandı, C-H deformasyonu	Fenol, $-C(CH_3)$
1280-1200	C-OH gerilim bandı, O-H deformasyonu	Karboksil, ester/amid
1160-1020	C-O gerilim bandı	Polisakkarit, karbonhidrat
1140-1000	Si-O gerilim bandı	Kil mineralleri
940-820	M-O-H O-H bükülme bandı	Kil mineralleri
900-700	O-H bükülme bandı	Aromatik yapılar
800-780	Si-O simetrik gerilim bandı	Kuvars

2.4.4. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Kristal yapıdaki bileşikler piroliz sıcaklığına bağlı olarak, piroliz ürünü ve biyochar üretiminde kullanılan organik maddedeki elementlerden oluşur. Kristal yapıdaki bileşikler hakkında bilgiler önemlidir çünkü kristaller amorf malzemenin aksine iyi tanımlanmış fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir.

Biyochardaki kristalli malzemelerin tanımlanması, biyochar ile iyileştirilmiş topraklarda biyolojik elverişliliğin tahmin edilmesinde ve toprakta gerekli olan, gerekli olmayan ve toksik elementlerin toprak çözeltisine salımının tahmin edilmesinde yararlı olabilir.

Biyocharın mineralojik analizi, biyochar üretimi sürecindeki hammadde (besleme) kirliliğinden kaynaklanabilecek mineral safsızlıklarını da belirleyebilir. X ışını difraksiyonu (XRD), bir karışımdaki kristalli katıları diğer kristal fazları veya amorf fazları tanımlamak için yaygın olarak kullanılan ve malzemenin bütünlüğünü koruyan bir tekniktir [37].

3. TOPRAK DÜZENLEYİCİSİ OLARAK BİYOCHAR

Piroliz sonrası elde edilen katı ürünün (char), toprakta uygulanması ile toprak kalitesinin arttırılması ve karbon tutundurularak iklim değişikliklerini ertelemesi gibi avantajlar sağladığı yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır [40].

Biyocharın toprakta kullanım tarihi oldukça eskilere dayanmaktadır [3]. Terra preta toprağı olarak bilinen verimli topraklar kısmen de olsa ayrışmaya dayanıklı olan ve toprakta yüzlerce yıl bozunmadan kalabilen biyochara iyi bir örnektir [41].

Biyochar, toprağın fiziksel (örneğin su tutma kapasitesi, O_2 içeriği ve nem seviyesi), kimyasal (örneğin, kirleticilerin immobilizasyonu ve karbon tutma) ve biyolojik (örneğin mikrobiyal bolluk, çeşitlilik ve aktivite) özelliklerini iyileştirir. Bu özellikler toprakta karbon tutulumuna, sera gazı (CH_4, N_2O ve CO_2) gibi emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunur ve bu nedenle toprak sağlığında genel bir iyileşmeye neden olur [10]. Yüksek karbon içeriğine sahip biyochar, kararlı ve kararsız olmak üzere iki tip karbon içerir. Kararlı karbon, oksidasyona ve mikroskobik canlıların enzimlerine göre dayanıklı yıkılması oldukça zor olan, dolayısıyla yüzlerce hatta binlerce yıl toprakta kalabilen güçlü yapılarken, kararsız karbon birkaç yıl içersinde parçalanıp atmosfere CO_2 olarak dönmektedir. Biyochar içindeki kül bitkilere besin maddesi sağlayabilmekte ve toprak pH'sını arttırıcı etki yapmaktadır. İyi bir biyochar, kararlı karbon oranı yüksek olandır. Biyochar içindeki kararlı karbon, toprakta binlerce yıla kadar bozunmadan kalabilmektedir [5].

Biyochar toprağın kalitesinin arttırılması adına diğer organik katkı maddelerinin tamamından daha etkin bir katkı materyalidir. Bu özelliğinin nedeni yüksek yük yoğunluğu ve buna bağlı yüksek besin elementi tutma kapasitesi ile spesifik kimyasal ve kolloidal yapısından dolayı diğer organik materyallere göre mikrobiyal parçalanmaya karşı olan direnci gibi sahip olduğu spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleridir [42,43,44,45,46]. Biyochar'ın toprağa uygulanması karbon depolamasına katkıda bulunurken, aynı zamanda gübre olarak da işlev görür [47,48]. Çeşitli çalışmalarda topraklara biyochar ilavesinin toprak verimliliğini artırdığı ve bu nedenle tarım arazileri üzerinde ürün verimini artırdığı gözlenmiştir [48,49]. "Siyah karbon" biyochar'a benzer polisiklik aromatik karbon yapısı nedeniyle çok kararlı fiziksel ve mikrobiyal bozulmaya karşı koyar kristalin morfolojisi toprakta kalmasına imkan verir [47]. Pirolizden sonra

oksitler, hidroksitler ve karbonatlara (kül) dönüşen biyochardaki katyonlar, toprağa uygulandığında kireçleme maddesi yani pH düzenleyecisi olarak görev yapar [47,48].

Biyochar, tarlada toprak düzenleyicisi şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli yapısı sayesinde genel toprak kalitesini, toprağın su tutma kapasitesini arttırır, uzun süre su tutulmasında yardımcı olur [41,42,50,51]. Böylece biyochar sulama maliyetinin azaltılmasını sağlar. Biyochar'ın toprağa eklenmesi, artmış katyon değişim kapasitesi (KDK) ile sonuçlanır ve bu da süzülerek kaybolma (leaching) yoluyla gerçekleşen besin kayıplarını azaltmaktadır [52]. Biyochar yüksek KDK'ya sahip olduğundan, toprakta bulunan besin maddelerini tutabilme kapasitesine sahiptir, bu nedenle yağış nedeniyle yıkanmış olan toprağın besin kullanım verimliliğini arttırır. Biyochar yapısında bulunan kararlı karbon nedeniyle de toprakta kullanıldığında olumlu etki yapmaktadır [22].

Biyochar'ın topraktaki uygulamaları, kirletici maddeleri topraktan giderir. Biyochar, yüklü yüzey fonksiyonel grupları aracılığıyla polar bileşikleri bağlayan benzersiz bir özelliğe sahiptir; bu özellik, rizosferik ağır metalleri ve zirai ilaçları biyochar'ın yüzeyinde hareketsizleştirmeye yardımcı olur ve bunların bitkiler tarafından alınmasını engeller [10].

Biyochardaki kül kalıntısının varlığından kaynaklanan alkali, toprak alkali metallerin karbonatları, bir miktar silika, ağır metaller, organik ve inorganik azot toprakta pH ve elektrisel iletkenliğin artmasına neden olur [22].

Biyochar uygulaması, toprakta toplam C, organik C, toplam N, mevcut P ve Ca, Mg, Na ve K gibi değişebilir katyonların artmasını ve bitkilerde toksisiteye neden olan Al'nin azalmasını sağlar. Bitki, biyochar uygulamasından sonra bu besin maddelerinin birçoğunu alır. Biyochar ile düzenlenmiş toprakta bitkilerin besin alımı artmakta, toprakta yüksek Ca ve Mg mevcudiyeti sağlamakta ve bitki verimi artmaktadır. Topraktaki biyochar düzenlemesi, hasat nedeniyle çıkarılmış olan besinlerin çoğunu geri dönüştürür. Biyochar, toprak yığın yoğunluğunu azaltan düşük yoğunluklu bir malzemedir ve böylece suyun toprağa sızmasını, kök penetrasyonunu, toprağın havalanmasını ve toprağın agregat stabilitesini arttırır [53].

Biyochar, organik yapısı, ince taneli ve oldukça gözenekli yapısıyla diğer toprak katkı malzemelerinden ayrılmaktadır. Ham organik maddeler bitkilere ve toprak

mikroorganizmalarına besin sağlarken, biyochar aynı zamanda bitkilerin besin ve su alımını arttıran bir katalizör işlevi görür. Diğer toprak düzenleyiciler ile karşılaştırıldığında besinleri ve suyu adsorbe etmesi ve yararlı mikroorganizmaların gelişmesi için bir yaşam alanı sağlaması gibi özellikleri nedeniyle biyochar öne çıkmaktadır [54].

3.1. Biyocharın Fiziksel Özelliklerinin Toprağa Etkisi

Biyochar sahip olduğu fiziksel özellikleri ile toprağın iyileştirilmesine katkıda bulunur. Bu iyileşmede biyochar özellikleri kadar, toprağın yapısı da önemlidir.

3.1.1. Yüzey alanı

Biyocharın en önemli fiziksel özelliklerinden bir tanesi, biyochar ile toprak ortamı arasındaki etkileşimin boyutunu birinci derecede etkileyen yüzey alanıdır. Yüzey alanı üretildiği hammaddenin doğasına bağlı olarak büyük miktarda değişkenlik gösterir. Biyokütlenin piroliz sıcaklığının artması ile birlikte uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına paralel olarak yüzey alanı artmaktadır [55]. Organik bileşiklerin kaybolması biyocharın yapısında gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır. Yüksek yüzey alanı, biyocharın toprak kalitesinin sürdürülebilirliğinin sağlanması adına uygun bir katkı maddesi olmasını sağlamaktadır. Özellikle suyun daha kısıtlı olduğu bölgelerde toprakta suyu uzun süre tutabilen katkı maddelerinin kullanımı bitkisel üretimde sürdürülebilirliği sağlayacak önemli bir unsurdur [56]. Yüksek yüzey alanına sahip biyocharların kimyasal reaksiyonlarda da en aktif madde olması, daha fazla besin elementi tutması beklenmektedir [57].

3.1.2. Su tutma kapasitesi

Hammaddeye bağlı olarak biyochar ve hidrochar materyallerinin yüzeyleri suyu adsorbe edebilen veya suyu uzaklaştıran özelliklere sahiptir [58,59,60,61]. Saturasyon noktasında tutulan suyun serbest bir şekilde drene olduktan sonra kalan kısmı "tarla kapasitesi" nem içeriği olarak tanımlanmaktadır. Bu nem içeriği bitkiler için yarayışlı olan su içeriği olarak kabul edilmektedir [62].

Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde biyocharın oldukça gözenekli olan yapısı sayesinde biyocharın toprağın su tutma kapasitesine ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi olduğu görülmüştür [63,64].

3.2. Biyocharın Kimyasal Özellikleri ve Toprağa Etkisi

Biyocharın kimyasal içeriği uzun vadede kullanımda toprağın yapısında değişikliğe neden olmaktadır. Biyochar yapısında bulunan C, H, N ve O, biyocharın asit-baz özelliği ile katyon değişim kapasitesi en önemli etkenlerdendir.

3.2.1. C:N oranı

Toprakta biyocharın parçalanması ile taze biyokütlenin parçalanması arasındaki farklılıkları termo-kimyasal işlem sırasında meydana gelen başlangıçtaki karbon kaybı ve daha sonra "kararlı halde" geriye kalan karbon miktarını düşünerek açıklamak gerekmektedir. Biyokütle ile biyochar karşılaştırıldığında; biyokütlede var olan karbonun tamamı biyokütle ile toprağa uygulanıyor iken, biyochar halinde biyokütledeki karbonun sadece %50'si toprağa uygulanabilmektedir. Piroliz sırasında karbonun yaklaşık %50'si kaybolmaktadır. Buna karşılık ham biyokütle içerisindeki karbonun büyük kısmı toprağa uygulandıktan sonraki kısa bir süre içerisinde mikroorganizmalar tarafından parçalandığından kaybolmaktadır. Belirli bir zaman sonra ayrışma stabil hale geçmekte ve başlangıçta biyokütle içerisinde var olan karbonun sadece küçük bir kısmı toprakta kalmaktadır. Bunun tam aksine, biyochar içerisindeki karbon ayrışmaya karşı oldukça dirençlidir ve uzun dönemde toprakta biyokütle uygulamasına göre daha yüksek miktarda karbon depolanmaktadır [65]. Farklı biyocharlar toplam karbon içeriği açısından birbirlerinden önemli düzeyde farklılık göstermektedirler. Bir materyaldeki karbonun azota olan oranı (C:N) toprak ile karıştırıldığında organik materyalin toprağa mineral madde sağlama yeteneğini göstermektedir. Biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak biyocharın C:N oranı büyük değişkenlik göstermektedir [65,66].

Karbon içeriğinin oldukça yüksek olması, toprağa uygulanan biyocharın da çok uzun yıllar bozulmadan kalmasına katkı sağlamaktadır. Piroliz ile karbonca zenginleşen biyocharda oluşan karbonlu yapı mikroorganizmalar tarafından parçalanamamaktadır.

Yapılan birçok çalışma esas alındığında, biyocharın üretildiği koşullar ve uygulanan toprağa bağlı olarak yüzlerce yıl toprakta kalabileceği görülmektedir [65,66].

Biyocharın C:N oranının yüksek olması piroliz sırasında oluşan ve daha sonra ortamdan uzaklaşan azot oksit oluşumu ile ilişkilendirilmiştir [67,68]. Biyocharın C:N oranının yüksek olması, uygulandıkları zaman azotun uzun süre immobilize olacağının da bir göstergesidir. C:N oranı yüksek olan biyocharların besin elementlerince zengin olan kompost, sıvı hayvan gübresi ve diğer materyaller ile karıştırılması C:N oranının düşürülmesine neden olacaktır. Bu ön işlem ile biyochar karışımdaki besin elementlerini adsorbe edebilecek ve toprağa uygulandıklarında ürünlerin besin elementlerinden faydalanmaları da sağlanacaktır [69,70,71].

3.2.2. Katyon değişim kapasitesi

Biyocharların katyon değişim kapasiteleri (KDK) de diğer özellikler gibi yüksek değişkenlik göstermektedir. Materyalin KDK'sı onun K, Ca, Mg gibi pozitif besin elementlerini tutabilme kapasitesinin bir göstergesidir. Aynı zamanda materyalin yüzey alanı ile eksi yük miktarının da bir göstergesidir. Biyochar ile toprak ortamı arasındaki kimyasal etkileşimin çoğunlukla biyocharın yüzey kimyası tarafından yönetildiğini ifade eden Brewer, ligno-sellüloz içeriği yüksek olan biyokütlenin yüzey fonksiyonel gruplarının çoğunlukla hidroksil (-OH), karboksilik asit (-COOH) ve az miktarda da metil grupları ($-CH_3$) gibi alkil zincirlerinden oluştuğunu bildirmiştir [65]. Bu nedenle, biyokütlenin polar, hidrofilik ve oldukça reaktif olduğu belirtilmiştir. Ancak, piroliz sonrasında oluşan biyocharın yüzey kimyasında önemli değişiklikler olmaktadır. Oksijen, hidrojen ve azot dahil olmak üzere yapıdaki fonksiyonel grupların çoğunluğu buharlaşmakta ve yerlerinde aromatik karbon yüzeyleri kalmaktadır. Yeni oluşan bu yüzeyler indirgenmiş, polar olmayan ve hidrofobik yapıdadırlar. Ancak, zamanla hava ile temas ettiklerinde, hidroksil (-OH), karbonil (C -O) ve karboksilik asit (-COOH) gibi oksijen içeren yeni fonksiyonel grupları oluşturacak şekilde karbon oksitlenmektedir. Bu durumda, yüzey yeniden polar bir hal almaktadır. Oksijen içeren bu fonksiyonel gruplar toprağın organik maddesine benzerdir ve değişken yüklere sahiptirler [46].

Yüksek KDK değerine sahip olan biyochar malzemeleri, toprağa uygulandıklarında özellikle kumlu toprakların bir kısım fonksiyonlarının daha iyi yerine getirmesine neden

olacağından, toprak kalitesinin iyileşmesine katkıda bulunurlar. Bazı biyochar örneklerinde KDK değerleri düşük olsa dahi, toprağa uygulama ile birlikte bu değeri zamanla artabilir. Cheng ve Lehmann yaptıkları çalışmada, meşe ağacından elde edilen biyocharın fonksiyonel gruplarının asitliği ve negatif yük miktarının kontrollü aerobik inkübasyon koşullarında zamanla artığını göstermişlerdir [46].

3.2.3. pH

Bitkisel üretimde verimliliği, toprakta biyo-çeşitliliği ve yarayışlı besin elementlerinin konsantrasyonlarını etkileyen en önemli toprak özelliklerinin başında toprağın pH'sı gelmektedir. Bu nedenle, alkali ve çok kuvvetli alkali pH'ya sahip olan biyocharların yüksek pH'ya sahip toprakta kullanımlarında oldukça dikkatli olunması gerekmektedir. Birçok durumda, biyochar asit karakterli toprağın kalitesinin arttırılması amacı ile kullanılmıştır [72]. Biyochar alkaliliğinin organik fonksiyonel grupları, karbonatlar ve inorganik alkali bileşenlerden kaynaklanmaktadır [73]. Biyocharın atmosferik karbondioksit ile teması ile birlikte zamanla pH değişmektedir. Bu dönüşüm süreci içerisinde alkali hidroksitler karbonatları oluşturacak şekilde reaksiyona girdiklerinden pH zamanla düşmektedir [5]. Ayrıca, biyocharda var olan bazik bölgeler zamanla mikroorganizmaların etkisi ile oksidasyona uğradıklarında, konsantrasyonları azalmaktadır. Bu durumda, toprağa uygulanan biyocharın toprakta geçici bir pH yükselmesine neden olacağı düşünülebilir [58]. Biyochar'ın asidik toprağa eklenmesi toprak pH'sında bir artış göstermektedir [41]. Bu nedenle, biyochar, toprak üzerinde bir kireçlenme etkisine sahiptir. Zhang ve ark. toprak pH'sındaki artışın, nitritin nitröz okside dönüşümüne katılan enzimlerin aktivitesini baskıladığını ve böylece toprakta azot bulunabilirliğini arttırdığını ileri sürmüşlerdir [74].

3.3. Biyochar Toprak Etkileşimleri

Biyocharın toprakta uygulanması ile toprak verimliliğinin arttırılması, toprağın su tutma kapasitesinin, organik madde miktarının artması ve özellikle de mikroorganizmalara yaşam alanı sağlaması nedeniyle toprağı zenginleştirmesi söz konusudur.

Bilinen en eski verimli toprak olan Terra preta toprağı üzerine yapılan çalışmalar bu topraklarda yıllarca art arda biyochar birikiminin olduğunu göstermiştir. Terra preta toprağının en önemli özelliklerinden birinin biyochar varlığında azotun topraktan yıkanıp gitmesini azaltmasıdır [43]. Biyocharın ekin verimliliğini artırmasında kısmen içeriğindeki K, N, Ca ve P gibi bitki besin elementleri etkili olmakla beraber, kendi içeriğinden kaynaklanan bu sınırlı gübre etkisi Terra preta gibi toprakları açıklamaya yetersizdir [75]. Biyocharın toprakta besin elementerini tutması özelliği ekin verimliliği artışındaki en önemli etmen gibi gözükmektedir [76].

Biyochar, oldukça geniş yüzey alanına sahiptir ve bu özelliğinden dolayı su tutma kapasitesi yüksektir. Sahip olduğu geniş yüzey alanını genellikle 500 ºC'den yüksek sıcaklıklarda piroliz işlemi sırasında edinir [77]. Geniş yüzey alanına sahip olan biyochar, uygulandığı toprakta su tutma kapasitesini artırmaktadır [78,79].

Biyochar hem toprağın su tutma kapasitesini hem de besin elementlerinin topraktaki bulunurluğunu artırmaktadır. Özellikle kumlu topraklarda biyochar uygulamasının ürün veriminde artışa neden olduğu görülmektedir [80,81].

Toprak kalitesinin en önemli unsurlarından bir diğeri de toprak organik maddesidir. Organik maddeler, topraktaki birçok bitki besin maddesinin kaynağını oluşturur. Terra preta toprağında yüksek oranda organik maddeye rastlanması içeriğindeki biyochardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Terra preta toprağının katyonları tutma yeteneğide tamamen toprak organik madde içeriğiyle ilgilidir [82]. Terra preta toprağında KDK (Katyon Değişim Kapasitesi) ile organik madde içeriğinde birbiriyle paralel artış gösterme eğilimi gözlenmiştir [83]. Diğer bir yaklaşım da Terra preta'da yüksek oranda bulunan organik maddenin içerdiği biyochar dolayısıyla sahip olduğu geniş yüzeyli makromoleküler yapısından kaynaklandığı şeklindedir [84].

Terra preta toprağında organik madde, topraktaki siyah karbon yüzeyine tutunmaktadır. Siyah karbonun, yüzeyinde meydana gelen oksitlenme ve yüzeyine tutunan organik maddeler sonucu, toprağın birim yüzey alandaki KDK'sı artmaktadır [42]. Biyochar toprakta organik maddece zengin olan agregat oluşumunu destekleyerek, yüzeyine tutunan çözünmüş organik karbonlarla, toprakta organik madde miktarını arttırmaktadır [85,86]. Chan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada turp bitkisi yetiştirilen

saksı deneyinde toprağa yapılan biyochar uygulaması topraktaki organik karbon miktarını artırmıştır [49].

Biyocharın toprakta yaptığı en önemli etkileşimlerden biri de mikroorganizmalar için yaşam kaynağı oluşturması ve böylelikle toprak mikrobiyal yapısını etkilemesidir**.** Biyochar ile düzenlenmiş toprak, özellikle mantar kolonileri gibi, mikroorganizmaların büyümesi için daha uygun bir pH'ya sahiptir. Gözenekliliği sayesinde, işlenmiş topraktaki yüksek miktardaki biyochar, mikroorganizmaların yetişmesi için gerekli olan habitatı arttırır. Biyochar yüzeyinde makro-gözenek yoğunluğuna sahiptir ve bu gözeneklerde minerallerin ve küçük organik parçacıkların birikmesini sağlar. Yüksek yüzey alanına (spesifik yüzey alanı; SSA) sahip olan biyocharın adsorpsiyon gücü, genellikle düşük spesifik yüzey alanına sahip biyocharlardan çok daha yüksektir.

Biyochar ile toprak solucanlarının varlığının toprak üzerinde olumlu etkileri bilinmektedir. Toprak solucanları ve biyochar mineral besin maddelerinin varlığını arttırmada, önemli rol oynamaktadır. Toprak solucanları ve biyochar'ın bitki metabolizması üzerindeki etkileri arasındaki temel fark, toprak solucanları bitki büyüme faktörlerini dolaylı etkilerken, biyochar toprak mikrobiyal topluluklarını da etkilemekte ve mikroorganizmaların aktivitesini yükseltmektedir. Toprak biyotası, toprağın işleyişi için önemli birçok ekosistem hizmetini sağlar. Mikrobiyal popülasyonların, siyah karbon açısından zengin topraklarda daha da yüksek olabileceğini belirtmiştir, bu yüzden toprak düzenleyicisi olarak biyochar, toprak biyotasında hayati bir rol oynamaktadır. Ayrıca, biyochar düzenlemelerinden sonra toprağın mikrobiyal biyokütlesinde artışın yanı sıra toprağın mikrobiyal topluluğunun bileşiminde de bir değişim gözlenmiştir. Mikroorganizmaların çoğalması biyolojik süreçlerden etkilenen biyochar'ın yapısı ve gözeneklerinden kaynaklanmaktadır [53].

Zirai verimliliğiyle bilinen Terra preta toprağının komşu topraklarda bulunmayan, bölgeye özel bir mikroorganizma popülasyonunu barındırdığı görülmüştür. Bu topraklardaki verimlilikle ilişkilendirilen bu mikroorganizma popülasyonu, Terra preta gibi özel bir habitatın sonucu oluşmuş bir popülasyondur. Ancak, bu topraktan ekstrakte edilerek başka bir toprağa aşılanması sonucu, mikroorganizmaların aşılandığı yerde yeni bir elverişli toprak oluşturması beklenemez. Bunun yanında bahsi geçen mikroorganizmaların sürdürülebilirlik anlamında topraktaki besin ve karbon

dinamiklerini değiştiren bir işleve sahip olup olmadığı açıklığa kavuşmuş değildir [87,88].

Biyochar toprakta mikrobiyal aktiviteyi artırabilmektedir. Jien ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya göre çok yıpranmış ve asidik (Ph < 4) olan toprakta biyochar uygulaması sonrası mikrobiyal biyokütlede artış meydana gelmiştir [79].

3.4. Biyochar Stabilizasyonu

Biyochar, yapılandırılmış homojen bir malzeme değildir; bunun yerine, bir dizi kimyasal yapıya ve heterojen elementel bileşime sahiptir. Bu değişkenlik, piroliz ve biyokütle ana maddesinin koşullarına dayanır. Heterojen yapı, gözlemlenen reaksiyon hızlarında farklılıklar ve bununla birlikte toplam kimyasal ve mikrobik stabiliteyi uyarmaktadır. Biyochar yapısında bulunan oksijen ile karbon (O:C) molar oranının biyolojik karar stabilitesi ile az ilişili olduğu düşünülmektedir. Genel olarak, 0,2'den düşük O:C oranınn en az 1000 yıllık biyochar yarılanma ömrü sağladığı bilinmektedir. O:C oranı, esas olarak üretim sıcaklığının bir fonksiyonudur. Ayrıca üretim sonrası şartlandırma / oksidasyon da, O:C oranını etkilemektedir [6].

Biyochar kararlılığı ve ayrışması, toprak kalış süresini, karbon katkısını ve dolayısıyla küresel karbon döngüsündeki rolünü anlamak için esastır [89].

4. BİYOCHARIN ORGANİK GÜBRE OLARAK KULLANIMI

Organik gübreler toprağın kalitesini, tortusunu arttırmak ve bitki büyümesinde besin sağlamak için kullanılır. Bitki gelişimi ve genel olarak bitki sağlığı için gerekli olan diğer elementlerin yanı sıra azot, fosfor ve potasyum sağlarlar [90]. Toprağın su tutma kapasitesi, toprak strüktürü ve toprak havalanmasını iyileştirmekte, toprak mikrobiyal biomasını harekete geçirerek toprak verimlilik durumunu geliştirmektedirler. Yüzey toprağında yeteri kadar fazla ayrışmış organik madde atıklarının bulunması mineral toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini düzeltip, fosfat aktivitesini arttırmaktadır [91]. Günümüzde organik tarımın önem kazanmasıyla birlikte organik gübre kullanımına olan ilgi artmıştır. Hümik asit, tavuk-yarasa gibi hayvan gübreleri, organik maddelerle doğal yollarla hazırlanan kompostlar yaygın kullanılan organik gübrelerdir.

4.1. Hümik Asit

Hümik asitler, toprak organik maddesinin bir kısmından (%65-70) oluşan humin maddeler olarak adlandırılır. Bu organik kompleksler toprakta doğal olarak bulunur. Humin maddeler, karboksil (COOH–) ve fenolik (OH–) grupları nedeniyle, toprak özelliklerini ve bitkilerin fizyolojik özelliklerini etkiler. Hümik asitin birçok faktör ile bitki büyümesi üzerinde doğrudan ve dolaylı etkileri vardır [92]. Canlı yapısının dört temel elementi C, O, H ve N yanında, bileşimlerinde önemli oranda karboksilik asit grupları, fenolik ve alkolik hidroksil keton ve kinon barındıran hümik asitler, günümüz tarımında giderek daha etkin bir rol oynamaktadır. Hümik maddeler topraktaki suyun buharlaşma hızını düşürür, geniş bir pH aralığında tampon özelliği gösterir. Hümik asitler negatif yükleri sayesinde katyonları bağ yaparak tutarlar, böylece bitki kökleri tarafından kolayca emilirler [93].

Hümik asit (HA), toprağın agregasyonunu, havalanmasını, yapısını, su geçirgenliğini, verimliliğini, katyon değişim kapasitesini ve nem tutma kapasitesini artırır ve iyileştirir [92]. Özellikle hümik asitin bitki biyokütlesini artırdığı, etkinin kök gelişiminde daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca topraktaki mikrobiyal popülasyonun mikrobiyal aktivitesini arttırır. Bununla beraber bitkilerin stres koşullarına, hastalık ve zararlılara dayanıklılığının artırıldığı ifade edilmektedir [94]. Yaprak gelişimi, kök ve kök uzaması, çiçeklenme vb. gibi bitkilerin büyüme parametrelerinde etkendirler. Bunun

yanında bitki büyümesini etkileyen maddelerin serbest enzimler olarak üretimi gibi bazı biyolojik işlemlere dahil edilirler [92].

4.2. Tavuk Gübresi

Tavuk gübresi, toprağın organik madde ve gübre gereksinimini gidermek amacıyla tarımda uzun süredir kullanılmaktadır [95]. Azot içeriği yönünden diğer çiftlik gübrelerine oranla daha değerlidir, bu nedenle gübreleme programlarının çoğunda yer almaktadır. Azota ek olarak toprağa, fosfor, kükürt ve kalsiyum başta olmak üzere birçok besin elementlerini de sağlamakta ve toprağa organik madde kazandırmaktadır. Bitkilerin ve toprak canlılarının gelişimini hızlandırır. Toprak mikroorganizmalarının popülasyonunun artmasını sağlar [96,97].

Nem içeriği az ve kuru madde miktarı yüksektir [96]. Tavuk gübresinin EC (elektriksel iletkenlik) değeri yüksektir bunun sebebi çeşitli elementlerin (Cu, Ar vb.) ve inorganik tuzların (Na, Ca K, Mg vb.) konsantrasyonlarının fazla olmasıdır. Tavuk gübresi içeriğindeki azotun % 65'i, fosforun % 50'si ve potasyumun % 75'i gübrenin uygulandığı ilk yılda bitki tarafından alınabilir [95].

Tavuk gübresi, toprağa suyun girişini arttırır ve yüzey akışını azaltır, toprağın çatlamasını engeller. Tarım ilaçları, ağır metaller ve birçok kirleticinin olumsuz çevresel etkisini azaltır. Toprak tanelerinin kümeleşmesine yardımcı olarak erozyon tehlikesini önler [97].

4.3. Yarasa Gübresi

Yarasa gübresi amonyak, ürik asit, fosforik asit, oksalik asit ve yüksek konsantrasyonlarda nitrat içerir. Gübre üretiminde büyük hacimlerde fosfora ihtiyaç duyulur. Yarasa gübresi zengin fosfor içeriği ile son derece etkin bir fosforlu gübredir. Fosfor bitkilerde kök büyümesinde etkili olduğu için taban gübresi olarak fosforlu gübreler tercih edilmekte ve yüksek fosfor içeren yarasa gübresinin taban gübresi olarak kullanımını mümkün kılmaktadır [98].

Yarasa gübresi, N, P, K ve Ca bakımından zengindir ve dolayısıyla dünyanın birçok yerinde gübre olarak kullanılmaktadır. Yüksek N, P, K içeriği toprak kalitesini iyileştirmeye ve bitki büyümesi için besin sağlamaya yardımcı olur. Zengin besin

kaynağının yanı sıra önemli olan diğer faktör ise yarasa gübresinin mikrobiyal faunasıdır. Mikrobiyolojik canlılar ve yarasalar arasında muhteşem bir simbiyoz vardır. Yüksek oranda bakteri oluşumu, topraktaki organik maddelerin ayrışmasını arttırmaktadır [90].

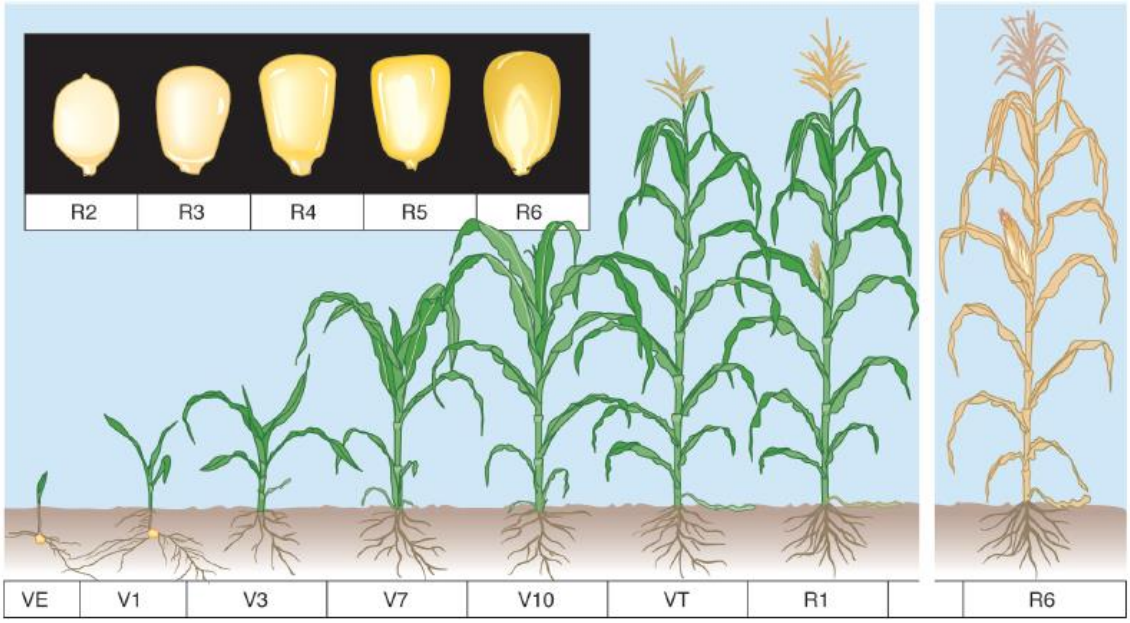
Yarasa gübresindeki bakteriler biyoremidasyon (zehirli ve atık maddelerin uzaklaştırılması) özelliğine sahiptir. Bu, yarasa gübresinin topraklardaki toksik (zehirli) etkinin temizlenmesine yardımcı olabileceği anlamına gelir. Buna ek olarak, yarasa gübresinde bulunan bakteriler su tutma kapasitesini arttırır ve toprağı geliştirerek hava boşluğu yaratır. Yarasa gübresindeki bakteriler verimli ayrıştırıcılardır, dolayısıyla toprak hastalıklarının ve tehlikeli nematodların insidansının kontrol edilmesine yardımcı olur [99].

5. MISIR BİTKİSİ

Bu çalışmada üretilen biyochar ve biyokompozitlerin toprakta kullanımı sırasında mısır bitkisinin gelişimine olan etkileri incelenmiştir. Bu bölümde mısır bitkisi hakkında kısaca bilgi verilecektir.

5.1. Mısırın Gelişme Süreci

Mısır bitkisinin gelişme süreci ve farklı evreleri Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. *Mısır gelişim evreleri* [100]

R1: Koçan püskülünün oluştuğu dönemdir.

R2: Tanelerin su topladığı evredir**.** Koçan püskülü çıktıktan sonraki 10-14. günlerde R2 dönemi başlar.

R3: Evresi koçan püskülü çıkışından sonraki 18-22. günler arasını kapsamaktadır. Taneler sarı renktedir ve iç kısmı nişasta birikiminden dolayı sütlü beyazdır

R4: Tanelerin sararmaya başlayıp süt doldurduğu evredir. Bu dönemde tane içinde azalan sıvı ve artan katı kısım hamur kıvamını oluşturur. Taneler %70 nem içerir

R5: Mısırın koçan püskülü çıktıktan sonraki 35 ve 42. günler R5 dönemini oluşturur. Koçan kabuğu koyu kırmızı renk almakta ve taneler sertleşmektedir.

R6: Fizyolojik olgunluk dönemidir. Mısırın R6 dönemi ise koçan püskülü çıkışından sonraki 55-65. günler arasıdır. Koçan üzerindeki tüm taneler maksimum kuru ağırlığa ve maksimum kuru madde birikimine ulaştığı zaman R6 safhasına gelinir [101,102,103].

5.2. Mısırın Yetişmesi İçin Gerekli Faktörler

Sıcaklık, ışık, toprak ve su mısır bitkisinde verimi etkileyen faktörlerdendir.

5.2.1. Sıcaklık

Mısır sıcak iklim bitkisidir. Mısır ekimine toprak sıcaklığının en az 10-12 ºC'ye ulaştığı devrede başlanır. Düşük sıcaklıklarda çimlenme oranı genellikle düşüktür. Mısır bitkisinin vejetasyon süresi çeşidin erkenciliğine bağlı olarak 90 ile 130 gün arasındadır. Mısırın minimum çimlenme sıcaklığı 8-10 ºC, uygun büyüme sıcaklığı ise 20-30 ºC 'dir.

5.2.2. Işık

Mısır bitkisi gölgeye çok hassastır. Işık yoğunluğunun % 30-% 40 azalması olgunlaşmayı 5-6 gün geciktirir. Sıcak iklim bitkisi olan tatlı mısır günde en az sekiz saat doğrudan güneş ışığı istemektedir.

5.2.3. Toprak

Mısır tuzluluğa karşı çimlenme döneminde oldukça dayanıklıdır. Ancak tuzluluğun artması çimlenmeyi geciktirir. Bununla beraber mısır tuza ve tuzlu sulama suyuna hassas bir bitkidir. Mısır toprak yönünden seçici bir bitkidir. İdeal toprak; bitki besin maddelerince zengin, drenajı iyi, yüksek su tutma kapasitesine sahip, çabuk ısınabilen ve pH 'sı 5.5-8 arasında olan topraklar olmalıdır. Bu özellikleri taşıyan tınlı ve tınlı-killi topraklarda mısır çok iyi gelişir. Aşırı kumlu veya killi topraklarda iyi verim alınamaz.

5.2.4. Su

Mısırın yetişme periyodu boyunca 500 mm su alması gerektiği ve bunun aylara dağılımı bölgelere göre değişmekle beraber genel olarak Mayısta 75 mm, Haziranda 100 mm, Temmuzda 175 mm, Ağustosta 100 mm, Eylülde 50 mm olması gerekmektedir. Mısır kuraklığa dayanıksız bir bitkidir [104,105,106].

6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Son yıllarda önemli araştırma konuları arasında biyochar üretimi, karakterizasyonu ve toprak düzenleyicisi olarak uygulamaları yer almaktadır. Bu bölümde bu konularda yapılan çalışmaların bir kısmı özetlenmiştir.

Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi'nde yapılan araştırmada 2 yıllık bir tarla denemesi kurulmuştur. Pamuk sapı, mısır koçanı ve fıstık kabuğu biyochara dönüştürülerek organik toprak iyileştiricisi olarak kullanımı ve bunların mısır yetiştiriciliğinde küresel ısınmaya olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada sonuçlar iki aşamada ele alınmıştır. İnkübasyon sonuçlarında toprağa uygulanan biyochar ile toprak pH'sı, organik madde, yarayışlı fosfor, toplam karbon, toplam azot, $NH4^{+}$-N ve $NO3^{-}$-N, katyon değişim kapasitesi (KDK), değişebilir ve çözünebilir katyon (Ca^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2} ve K+) gibi ölçümlerle kontrollere göre iyileşmeler gözlemlenmiştir. Olumlu sonuçlar doz artışına bağlı olarak da doğrusal artış göstermiştir. Biyochar uygulamasının toplam C (%), toplam N (%), Organik madde (%), katyon değişim kapasitesi (cmol kg^{-1}), değişebilir katyon (cmol kg^{-1}) pozitif yönde artırdığı ve mısır verimini artırmada da kontrole göre istatiksel olarak anlamlı derecede farklılıklar olduğu belirlenmiştir. 2. aşama olan sera gazları denemesinde ise; yıllar bazında biyochar uygulamalarının sera gazı emisyonlarında azalmaya neden olduğu görülmüştür. Sera gazlarından CO_2 ve CH_4 emisyonları biyochar uygulamaları ile kontrole göre azalırken, N_2O gazı emisyonunun uygulamalara bağlı olarak kontrole göre arttığı görülmüştür. Nitroz oksit gaz emisyonunun N gübresi uygulamaları ile arttığı belirlenmiştir [107].

Tavuk altlığı ve fındık kabuğu biyocharı uygulamalarının, toprağın bazı kimyasal özellikleri ve buğday verim parametreleri üzerine olan etkilerini belirlemek için, Ankara İli Haymana ilçesinde bir yıl süreli tarla denemesi yapılmıştır. Biyochar tek başına 150 ve 300 kg da^{-1} dozlarında ve kimyasal gübrelerle birlikte 0-20 cm toprak derinliğine karşılık gelen parselleri deneme desenine göre uygulanmıştır. Hasat sonrası alınan toprak örneklerine yapılan analizlerde, toprağa uygulanan biyocharın, toprağın organik madde, azot, kireç, pH, EC, iz element ve ağır metal kapsamları üzerinde önemli etkisi olmadığı, ancak fosfor, potasyum, kalsiyum ve magnezyum miktarını artırdığı görülmüştür. Tavuk altlığı biyocharının fındık kabuğu biyocharına göre daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Biyocharın Diamonyum Fosfat (DAP) gübresiyle beraber uygulandığında; bitki boyu ve

başakta tane sayısı üzerinde en fazla etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Toprağa uygulanan biyochar danenin P, K, Ca ve Mg kapsamlarına etki etmiş ve danede en yüksek element içerikleri ise biyocharın kimyasal gübreyle birlikte uygulanmasıyla elde edilmiştir [108].

Çok sayıda çalışma biyochar uygulamasının ekinlerde önemli verim artışı sağladığını ortaya koymuştur. Major ve ark., dört yıllık tarla denemesinin her yılında toprakta kök bölgesine uygulanan biyochar sonrası mısırda verim artışı gözlemiştir [75,109].

Christoph Steiner ve Georgia Üniversitesi'ndeki arkadaşları, % 20 çam yongası biyochar ile kümes hayvanları atıklarının kompostlanması üzerine deneyler yapmışlardır. Kompostlama süresi 42 gün sürmüştür. Sonuçta, toplam N (Azot) kaybının % 52'ye kadar azaltıldığı gözlenmiştir [68].

Kammann ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; biyochar- azot/fosfor/potasyum (NPK) gübre karışımının toprağa etkisini incelemiştir. Mısır tohumları için yapılan 6 denemenin sonuçları aşağıda verilmiştir.

- Deneme 1: kontrol toprağı ile hazırlanmıştır.
- Deneme 2 ve 3: kontrol toprağına % 2 ve % 5 biyochar içeriği kullanılmıştır. Bu bitkilerde kontrol bitkilerine göre daha fazla büyüme görülmüştür; ancak fark açık bir şekilde görülmemiştir.
- Deneme 4: kontrol toprağına % 0,75 oranında sıvı NPK gübresi eklenmiştir. Ortalama olarak bu bitkilerin, kontrol bitkilerinden %11 daha fazla büyüdüğü gözlenmiştir.
- Deneme 5: % 0,74 oranında NPK gübresi ile ağırlıkça % 2 biyochar ile karıştırılmıştır. Ortalama olarak bu bitkiler, kontrol bitkilerinden % 38 daha fazla büyümüştür.
- Deneme 6: % 0,68 oranında NPK gübresi ile ağırlıkça % 5 biyochar ile karıştırılmıştır. Ortalama olarak bu bitkiler, kontrol bitkilerinden % 41 daha fazla büyümüştür [110].

Tek başına verim artışında etkili olmadığı durumlarda biyochar, azot (N) gübresiyle beraber kullanıldığında fark yaratmıştır. Chan ve arkadaşları biyochar uygulamasının turp bitkisinin veriminde tek başına etkili olmadığını, ancak, N (azot) varlığında verimin arttığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, turp veriminin tek başına azotlu gübre kullanıldığında biyochar-azot gübresine göre daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Bu da, biyochar'ın, bitkinin N(azot) kullanımını etkin bir şekilde geliştirdiğini göstermiştir. N

gübresinin (100 kg N ha^{-1}) varlığında, 10 ve 50 $ton.ha^{-1}$'de biyochar uygulanması ile turp veriminin sırasıyla % 42 ve % 96 arttığı belirtilmiştir [52]. Bu da, azotun sulama ya da yağışlarla yıkanıp gitmediğini biyochar sayesinde toprakta tutulduğunu düşündürmektedir [43].

Major ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çaılışmada, biyochar'ın uygulandığı alanda mısır tanelerinin veriminin % 28; kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), K (potasyum) ve P (fosfor)'nin bulunabilirliğinin ise % 17-% 600 arttığını gözlemlemişlerdir. Bu araştırmanın sonunda Major ve ark., biyochar varlığında gübrenin verimliliğinin arttığını ve bu nedenle de topraktaki besin maddesinin kullanılabilirliğin de büyük bir potansiyele sahip olduğunu düşünmüşlerdir [75].

Araştırmalar, toprağa biyokömür uygulamasının topraktaki organik karbonu arttırdığını, su tutma kapasitesini ve toprak havalandırmasını geliştirdiğini, katyon değişim kapasitesini artırdığını, asitli toprakların pH'sını nötralize ettiğini ve toprak mikrobiyal ekolojisini geliştirdiğini göstermiştir [111]. Örnek olarak, Karhu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Güney Finlandiya'da 9 ton/hektar oranında biyochar eklenen tarım arazisinde toprak su tutma kapasitesi %11 artmıştır [78].

Biyochar'ın asidik toprağa eklenmesi toprak pH'sında bir artış göstermiştir [41]. Biyochar, toprak üzerinde kireçlenme etkisine sahiptir. Zhang ve arkadaşları toprak pH'sındaki artışın, nitritin nitröz okside dönüşümüne katılan enzimler'in aktivitesini baskıladığını ve böylece toprakta azot bulunabilirliğini arttırdığını ileri sürmüştür [74].

Biyochar eklenmiş arazi toprağından (20t/ha) 3 yıl boyunca gözlenen N_2O salınımının %50'den %80' e kadar farklı oranlarda azaldığı gözlenmiştir [112]. Benzer bulgular laboratuvar ortamında da elde edilmiştir. 100 gün boyunca biyocharlı topraktan salınan N_2O üretiminde düşüş olduğu tespit edilmiştir. Biyocharın ağırlıkça %20, %30 ve %60 oranlarında toprağa eklendiği durumlar için söz konusu olan bu düşüş, biyocharın daha az eklenmesi durumunda (%2-10) görülmemiştir [113].

Hoshi, Van Zwieten ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada çay ve buğdaya biyochar uygulandığında toprak pH'sının arttığını veya gelişime paralel yönde düzenlendiğini rapor etmişlerdir [114,115]. Başka bir denemede, biyochar uygulaması ile (elde edilen hammaddeye bağlı olarak) KDK miktarında %40'ın üzerinde bir artış görülürken, pH'da bir birimlik bir artış saptanmıştır [80,116,117]. Cheng ve arkadaşları

yaptıkları çalışmada, biyocharın KDK üzerinde hem pozitif hem de negatif değişimlere neden olabildiğini belirlemişlerdir. Yüksek oranda kül içeren hammaddeden elde edilen biyocharın KDK'sı artarken, yüksek piroliz sıcaklıklarında KDK değerinin düştüğü görülmüştür [118].

Zhai ve arkadaşları yaptıkları araştırmada, mısır artıklarından elde edilen biyocharın farklı dozları (% 0, 2, 4 ve 8) kullanılarak iki farklı pH' ya sahip (6,38 ve 8,27) toprakta 42 günlük inkubasyon denemesi yapılmıştır. Biyochar uygulama dozlarının toprağın pH'sı üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda biyochar uygulamalarının; pH içeriği düşük olan toprakta %8 oranında (pH 6,38'den 7,12'e) arttırdığı; yüksek pH içeriği olan toprakta ise pH üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Çalışmada mısırdan elde edilmiş biyocharların alkalin topraklarda yarayışlı fosfor (P) içeriğini artırmada daha etkin olduğu ortaya koyulmuştur [119].

Vertisol killi toprakla yapılan bir çalışmada, pirinç kavuzu biyocharı ve kömür uçucu kül materyalleri % 0, 2, 4 ve 6 oranında toprakla karıştırılarak 180 gün süresince inkübasyona bırakılmış ve bu sürenin sonunda toprağın fiziksel özellikleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. Biyochar uygulanan toprakta su tutma kapasitesi artmış ve yarayışlı su içeriğine sahip olduğu görülmüş; bu durumun nedeninin toprağın mezo-por ve mikro-por gözenekliliğindeki artıştan kaynaklandığı düşünülmüştür. Yapılan araştırma, killi topraklarda bu iki materyalin toprağın fiziksel özelliklerini olumlu yönde etkilemesinden dolayı toprak iyileştiricisi olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir [120].

Farklı oranlarda biyochar uygulamalarının, topraktaki iz elementlerin biyoyarayışlılığı üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Okaliptus odununun 550 °C de pirolizi ile ede edilen biyochar kumlu topraklara uygulanarak mısır bitkisinde As, Cd, Cu, Pb ve Zn alımı araştırılmıştır. Çalışma sonuçları biyochar kullanımının iz elementlerin bitki için yarayışlı şekilde alınmasında önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Mısır bitkisinin köklerinde As, Cd, Cu'nun konsantrasyonları biyochar uygulaması ile azalmış, Pb ve Zn'nin dışındaki elementlerde artan element konsantrasyonuna bağlı olarak bitkideki konsantrasyonların değiştiği tespit edilmiştir. Biyochar uygulamaları ile ekstrakte edilebilir Zn ile As artarken, Cu'nun etkilenmediği ve Pb azalırken Cd'nin değişken olduğu saptanmıştır [121].

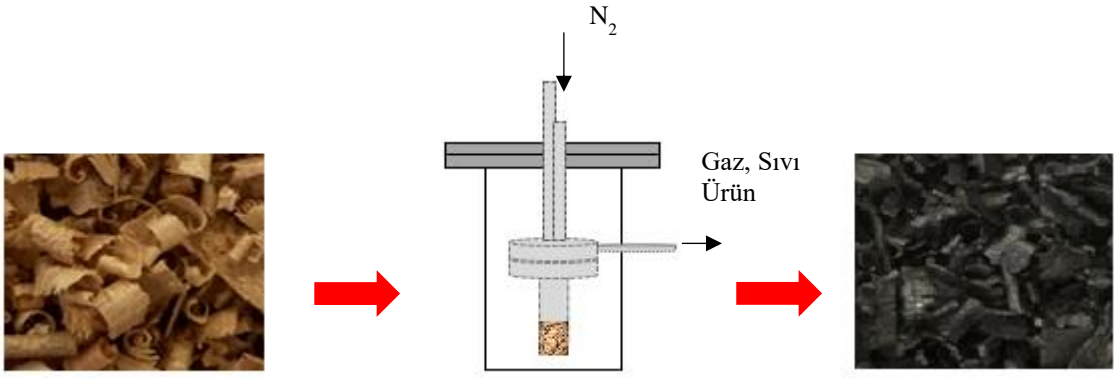
7. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde tez çalışması sırasında uygulanan deneysel işlemler anlatılacaktır. Çalışmanın deneysel akış diyagramı Şekil 7.1-7.2.-7.3'de gösterilmiştir. Hammaddelerin ön analizleri, piroliz, Hümik asitin elde edilmesi, torrefaksiyon koşullarının belirlenmesi, torrefaksiyon, hammaddelerin termogravimetrik analizi, elde edilen biyochar (BC) ve biyokompozitlerin karakterizasyonları ve toprak uygulama süreci hakkında bilgiler verilecektir.

Karakterizasyonda ise, termogravimetrik analiz, yüzey alanı, yığın ve gerçek yoğunluk, katyon değişim kapasitesi, nem kül uçucu madde tayini, su tutma kapasitesi, elementel analiz, fonksiyonel grup tayinleri, X-ışını kırınım analizi ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile yüzey morfolojisininin nasıl belirlendiği anlatılacaktır. Bu bölümden itibaren biyokompozitler Çizelge 7.1.' deki gibi belirtilecektir.

Çizelge 7.1. *Biyokompozitlerin isimlendirilmesi*

Organik gübre	**Biyokompozit (toprakta kullanımdan önce)**	**Biyokompozit (toprakta kullanımdan sonra)**
Hümik asit	BC_HA	BC_HA_T
Tavuk gübresi	BC_TG	BC_TG_T
Yarasa gübresi	BC_YG	BC_YG_T



Şekil 7.1. *Biyochar üretim süreci*

Şekil 7.2. *Hümik asit üretim süreci*

Şekil 7.3. *Biyokompozit üretim süreci*

7.1. Hammadde

Biyochar üretiminde hammadde olara kayın ağacı talaşı (KT) kullanılmıştır. Biyokütle örneği 105 °C etüvde kurumaya bırakıldıktan sonra Retsh–Vibra marka elek setinde sekiz farklı parçacık boyutunda elenip ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Biyokütlenin karbonizasyonu için 1,8>Dp>1,25 parçacık boyutu kullanılmıştır.

Hümik asit üretiminde hammadde olarak kayın ağacı talaşı kullanılmıştır. Biyokütle örneği 105 °C etüvde kurumaya bırakıldıktan sonra Retsh–Vibra marka elek setinde sekiz farklı parçacık boyutunda elenmiştir. Özütlenme deneyleri için 224µm>Dp>112µm parçacık boyutundaki kayın ağacı talaşı seçilmiştir.

Hümik asit üretimi kayın ağacı talaşından ekstraksiyon, alkali titrasyon ve santrifüj uygulamalarıyla elde edilmiştir. 10g kayın ağacı talaşı oda sıcaklığında 24 saat 1N KOH (50-100-150-200 ml) ile muamele edilmiştir. Oluşan karışım daha sonra süzülerek sıvı ekstrakta alkali titrasyon uygulanmıştır. Önce 1N HNO_3 ile pH 7 olana kadar titre edilmiş, daha sonra konsantre HCl ile pH 1'e düşürülmüştür. Katı olarak çöken hümik asit santrifüj ile ayrılmış ve oda oda sıcaklığında kurutulmuştur. Farklı miktarlarda KOH ile elde edilen hümik asitler tartılarak, hümik asit verimi eşitlik 7.1'deki gibi hesaplanmıştır.

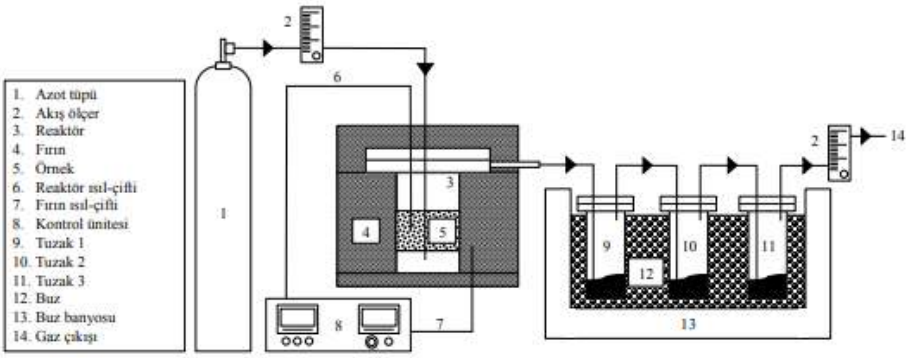
$$\text{HA verimi (\%)} = \frac{\text{HA Miktarı(g)}}{\text{Hammadde Miktarı (g)}} \times 100 \qquad (7.1.)$$

Eskişehir Tepebaşı ilçesi, Satılmışoğlu Mahallesi'nde bulunan kümes tavuklarından temin edilen tavuk gübresi açık havada kurutulduktan sonra Retsh–Vibra marka elek setinde üç parçacık boyutunda elenmiştir. 600µm >Dp>425µm, 425µm >Dp>224, 224µm>Dp>112 µm parçacık boyutundaki tavuk gübreleri karıştırılarak hammadde hazırlanmıştır.

Yarasa gübresi ise Aydın ilinde üretilen MRB marka sıvı olarak temin edilmiştir.

7.2. Karbonizasyon

Kayın ağacı talaşının termal dönüşümü için yavaş piroliz deneyleri MSE_pyrolysis_850 sabit yataklı piroliz reaktörü ile 10^{o}C/dk ısıtma hızında, 550^{o}C'de sabit sıcaklıkta ve 100 ml/dk azot atmosferinde yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 7.4' te verilmiştir**.**



Şekil 7.4. *Sabit yatak tipi piroliz deney düzeneği*

Reaktörde kalan katı ürün, doğrudan tartılarak verimi eşitlik 7.2.'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Biyochar verimi (\%)} = \frac{\text{Biyochar Miktarı} - (\text{Biyochar Miktarı x \%Nem})}{\text{Biyokütle Miktarı} - (1 - \%\text{Nem} - \%\text{Kül})} \times 100 \qquad (7.2.)$$

7.3. Termogravimetrik Analiz

Biyokompozit malzeme elde etmek için uygulanacak torrefaksiyon işleminin parametrelerinin belirlenmesi için biyochar, tavuk gübresi, hümik asit ve yarasa gübresi Labsys Evo Sta TGA marka ve model analiz cihazında 25 °C'den 1000 °C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında, 20ml/dk azot atmosferi altında ısıtılarak bozundurulmuştur.

7.4. Torrefaksiyon

Biyokompozit üretimi için uygulanan torrefaksiyon işlemi öncesinde biyochar, hümik asit, tavuk gübresi ve yarasa gübresi ile doyurulmuştur.

Toprağa yarayışlı olacak oranda hümik asit saf su ile karışırılarak 2 saat ultrosonik ses dalgasında çözünmesi için bekletilmiştir. Daha sonra biyochar ilave edilip karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında ağzı kapalı şekilde 24 saat bekletildikten sonra 80 °C etüvde 24 saat nemini kaybetmesi sağlanmıştır.

Toprağa yarayışlı olacak oranda tavuk gübresi saf su ile karıştırılmıştır. Biyochara 4:1, 4:2 ve 4:3 oranlarında tavuk gübresi eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında ağzı kapalı şekilde 24 saat bekletildikten sonra, 80 °C etüvde 24 saat nemini kaybetmesi sağlanmıştır.

Toprağa yarayışlı olacak oranda yarasa gübresi saf su ile karıştırılıp, üzerine tekrar saf su eklenmiştir. Biyochar ilave edilip oda sıcaklığında ağzı kapatılı şekilde 24 saat bekletildikten sonra 80 °C etüvde 24 saat nemini kaybetmesi sağlanmıştır.

Biyochara belirli oranlarda toprakta gübre görevi görecek organikler (hümik asit, tavuk gübresi, yarasa gübresi) eklendikten sonra torrefaksiyon işlemi statik ortamda 160ºC'de 1 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Torrefaksiyon uygulamasının verimleri eşitlik 7.3.'deki gibi hesaplanmışır.

$$\text{Torrefaksiyon verimi (\%)} = \frac{\text{Torrefaksiyon Sonrası Numune Miktarı (g)}}{\text{Torrefaksiyon Öncesi Numune Miktarı (g)}} \times 100 \qquad (7.3)$$

7.5. Toprak Karakterizayonu

Araştırmada kullanılan toprak örneği Eskişehir Teknik Üniversitesi 2 Eylül Yerleşkesi'nden, Park Bahçeler biriminin bitki yetiştirme esaslarına göre temin edilmiştir. Toprak örneğinin bünye (kum, silt, kil içeriği), KDK ve degişebilir (Ca, Mg, K, Na) analizleri Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

7.6. BC ve Biyokompozitlerin Mineral Analizi

Biyochar ve biyokompozitlerinin mineral analizleri (toplam N, toplam P, toplam K) Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

7.7. Toprak Uygulaması

Bünye ve mineral analizleri yapılan toprak, uzunluğu 34 cm, alt çapı 32 cm, üst çapı 38 cm olan saksılara yaklaşık 42 kg olacak şekilde koyulmuştur. BC, BC_HA, BC_TG_4:1, BC_TG_4:2, BC_TG_4:3, BC_YG, saksılara uygulanıp 2 kontrol örneğiyle beraber 8 saksıya 95 günlük mısır bitkisi büyüme denemeleri yapılmıştır. Mısır bitkisinin su ihtiyacının fazla olması nedeniyle 1 gün aralıklarla 2,5 L su verilmiştir, sıcaklığın fazla olduğu Ağustos ayında hergün sulanmıştır. Uygulama süresince bitki gelişimleri gözlemlenmiştir ve bitki boyu ölçümleri alınmıştır.

7.8. BC, Biyokompozit ve Organik Gübrelerin Karakterizasyonu

Bu bölümde biyochar ile biyokompozitlere toprakta kullanımınında önce ve toprakta kullanımdan sonra uygulanan analizler açıklanmıştır.

Toprağa uygulanan biyochar, kimyasal, termal ve spektroskopik prosedürler kullanılarak karakterize edilmiştir. Fourier-dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, X-ışınları Kırınım Analizi, elementel analiz, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri gibi teknikler kullanılmıştır.

7.8.1 Nem tayini

Biyochar ve biyokompozitlerin nem tayini Precisa XM60 nem tayini cihazında yapılmıştır**.**

7.8.2. Uçucu madde tayini

Uçucu madde tayini ASTM D1762-84 yöntemine göre uygulanmıştır. Eşitlik 7.4. ile uçucu madde yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Uçucu Madde: } [(B-C)/B)]\times 100 \qquad (7.4.)$$

Eşitlikte;

B: Tartılan kuru örnek (g)

C: 950 ^{o}C işlem sonrası tartılan örnek (g)

7.8.3. Kül tayini

Örneklerin kül miktarları ASTM D1762-84 yöntemine göre belirlenmiştir. Eşitlik 7.5.'ten numunedeki kül yüzdesi hesaplanmıştır

$$\% \text{ Kül} = (D\times B)\times 100 \qquad (7.5)$$

D: Kalıntı (g)

B= Tartılan kuru örnek (g)

7.8.4 pH değerlerinin belirlenmesi

Biyochar ve biyokompozitler 1:40 hacim oranında saf su ile karıştırılıp 90 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 30 dakika bekletildikten sonra pH değerleri PT_10 Sartorius marka pH metre ile ölçülmüştür.

7.8.5. Su tutma kapasitesinin belirlenmesi

Biyochar, biyokompozitlerin ve toprak örneğinin su tutma kapasitesilerinin belirlenmesi için örnekler 1:10 hacim oranında saf su ile karıştırılıp kontes cam kolonlar içinde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra karışımdan kalan suyun uzaklaştırılması için 0,7 bar'da 10 dakika vakumlanmıştır. Suyun tamamen uzaklaştırılması için cam kolon kütle sabitlenene kadar 40 ± 2°C etüvde bekletilmiştir. Su tutma kapasitesi Eşitlik 7.6.'ya göre hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{Su tutma kapasitesi} = \frac{\text{Tutulan su miktarı(g)}}{\text{Numune (g)}} \times 100 \qquad (7.6.)$$

7.8.6. Gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk tayini

Biyochar ve biyokompozitlerin gerçek yoğunluk (ρs), değerleri Ultrapyc 1200 E marka He piknometresiyle, yığın yoğunluk değerleri ise ASTM E 873-82 metodu kullanılarak belirlenmiştir.

7.8.7. Yüzey alanı belirlenmesi

BET yüzey alanı 77 K'de N_2 adsorpsiyonu ile Quantachrome Autosorb analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Deney öncesinde örneklere 130 ^{o}C'de degaz işlemi uygulanmıştır.

7.8.8. FT-IR spektrumları

Fonsiyonel grupların belirlenmesi için Thermo Fisher Scientific-Nicolet ™ İS ™ 10 marka ve model FTIR cihazı kullanılmıştır. Spektrumunun alınabilmesi için nemi giderilmiş örnekler KBr ile 99:1 oranında karıştırılarak peletleri basılmıştır.

7.8.9. Elementel analiz

Biyochar ve biyokomposiztlerin C, H, N içerikleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO CHNS 628 cihazında belirlenmiştir.

7.8.10. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Biyochar ve biyokompozitlerin atomik kristal yapısını belirlemek amacıyla X-ışını difraksiyon metodu kullanılmaktadır. 80°C etüvde bekletilen toz halindeki örneklerin difraksiyon profilleri Rigaku (MiniFlex600) marka XRD analiz cihazında 2θ açısında, 5 ile 70° aralığında ve 2°/ dakika tarama hızında (40 kV / 15mA) alınmıştır.

7.8.11. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri

Biyochar ve biyokompozitlerin yüzey yapısı SEM ile gözlemlenmiştir. Zeiss-SUPRA 40 vp model SEM cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesi örnekler altın-paladyum film ile kaplanmıştır.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, şekiller ve çizelgeler halinde verilmiş ve literatürdeki veriler ile karşılaştırılmıştır.

8.1. Kayın Ağacı Talaşı Karbonizasyonu

Kısa ve ön analizleri tamamlanmış olan kayın ağacı talaşına 550 °C'de uygulanan yavaş piroliz sonrasında yaklaşık %25 verim ile biyochar elde edilmiştir. Çizelge 8.1.'de hammaddenin özellikleri verilmiştir. Düşük kül ve yüksek lignin içeriği ile kayın ağacı talaşı biyochar üretimi için uygun bir hammadde olarak görülmektedir.

Çizelge 8.1. *Kayın ağacı talaşının ön analizleri ve bileşen dağılımları* [122]

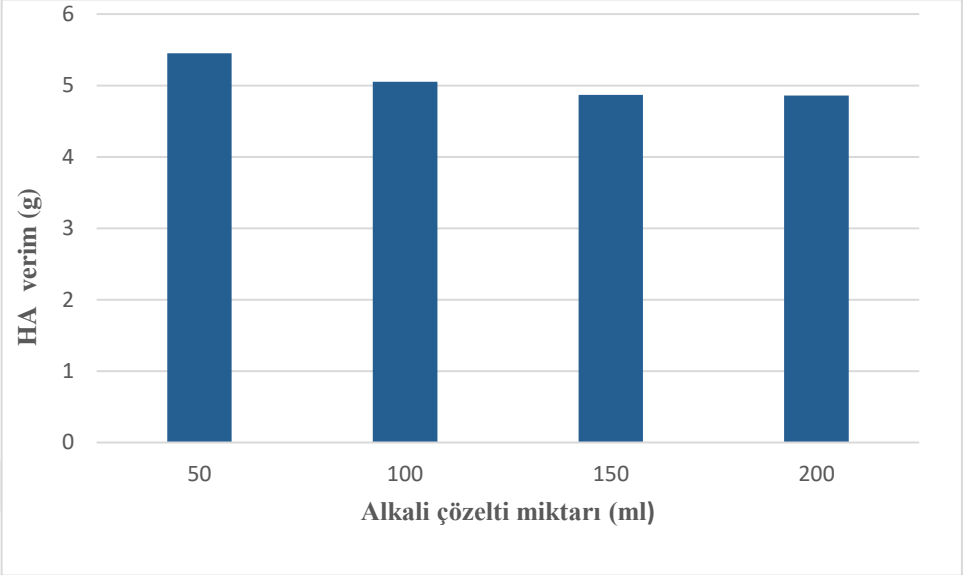
Kısa Analizler	**% Ağırlıkça**
Nem	8,9
Kül	0,51
Uçucu Madde	75,6
Sabit Karbon*	14,9
Lignin	25,3
Selüloz**	41,1
Hemiselüloz	25,7
Ekstraktif Madde	7,9

*100- (nem+uçucu madde+kül)

**100- (% Ekst.+% Hemiselüloz+% Lignin)

8.2. Hümik Asit Eldesi

224µm>Dp>112µm parça boyutundaki kayın ağacı talaşı farklı miktarda (50-100-150-200 ml) 1N KOH içinde çözündürülüp; ekstraksiyon alkali titrasyon ve santrifüj uygulamalarıyla elde edilen hümik asit değişen KOH miktarlarına göre verimi Şekil 8.1'de verilmiştir. Buna göre KOH miktarı arttıkça verimin azaldığı ancak miktarın verime etkisinin çok fazla olmadığı görülmüştür.



Şekil 8.1. *Alkali çözelti miktarının HA verimine etkisi*

8.3. Termogravimetrik Analiz

Kayın ağacı talaşına termogravimetrik analiz uygulanarak ısıl bozunma davranışları ve ısıl kararlılığı belirlenmiştir. Şekil 8.2.'de kayın ağacı talaşının ısıl bozunma eğrisi görülmektedir. Biyokütle bozunmasının iki ana basamakta tamamlandığı gözlenmiştir. Sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının verildiği eğride 43-146 ºC sıcaklıkları arasında kayın ağacı talaşının içerdiği nemin uzaklaştığı görülmektedir. 1. aşamada 144-321 °C sıcaklıkları arasında hemiselüloz bozunmasına, T: 321-390 ºC arasında selüloz bozunmasına ve 2. aşamada 390-990 ºC sıcaklıkları arasında ise yavaş bir şekilde gerçekleşen lignin bozunmasına bağlı kütle kayıplarını göstermektedir.

Bu üç bileşen kimyasal yapılarındaki farklılıklar nedeniyle farklı ısıl dayanımlar göstermiştir. Hemiselülozdan farklı olarak selüloz, dalları olmayan uzun bir glikoz polimerinden oluşur, yapısı düzenlidir ve çok güçlüdür. Bu nedenle selülozun termal stabilitesi yüksektir. Lignin, çeşitli dallara sahip aromatik halkalardan oluşur. Lignin içindeki kimyasal bağların aktivitesi, ligninin ısıl bozunmasının çok geniş bir aralıkta (100-900 ºC) meydana gelmesine yol açar. Literatürde lignin bozunmasının 150-900 ºC sıcaklıkları arasında yavaş bir şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir. Kayın ağacı talaşının içerisinde en yüksek termal kararlılığa sahip yapı lignin yapısı olarak tespit edilmiştir [123].

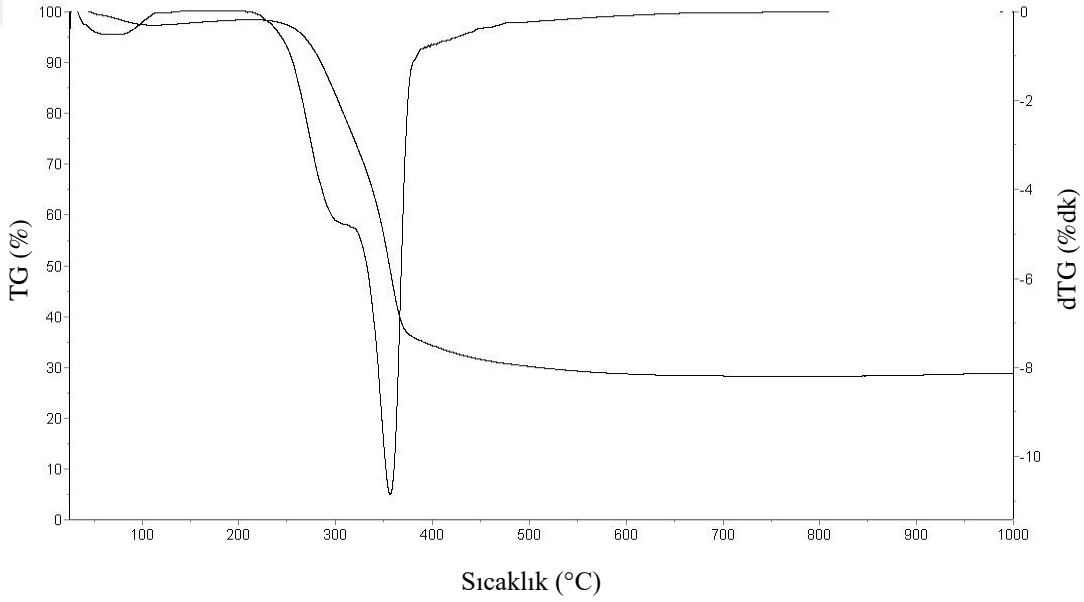
Kayın ağacı talaşının toplam kütle kaybı % 71,51 olarak belirlenmiştir. Bozunma aşamalarına göre yüzdesel kütle kayıpları Çizelge 8.2.'de verilmiştir.

Kayın ağacı talaşı hammaddesi ile 550 °C yavaş piroliz koşullarında üretilen biyochara termogravimetrik analiz uygulanarak ısıl bozunma davranışları ve ısıl kararlılığı belirlenmiştir. Şekil 8.3.'de biyocharın ısıl bozunma eğrisi görülmektedir. Sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının verildiği eğride 39-182 °C sıcaklıkları arasında biyocharın içerdiği nemin uzaklaştığı görülmektedir. 180-550 °C sıcaklıkları arasında ise termal kararlılığını korumuştur. Bu durum biyocharın 550 ºC'de piroliz koşullarında üretilmesinden kaynaklanmaktadır. 550 °C'dan itibaren kütle kayıpları meydana gelmiştir. Toplam kütle kaybı ise % 33,9 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar (Çizelge 8.3.) literatür ile uyum içerisindedir [124].

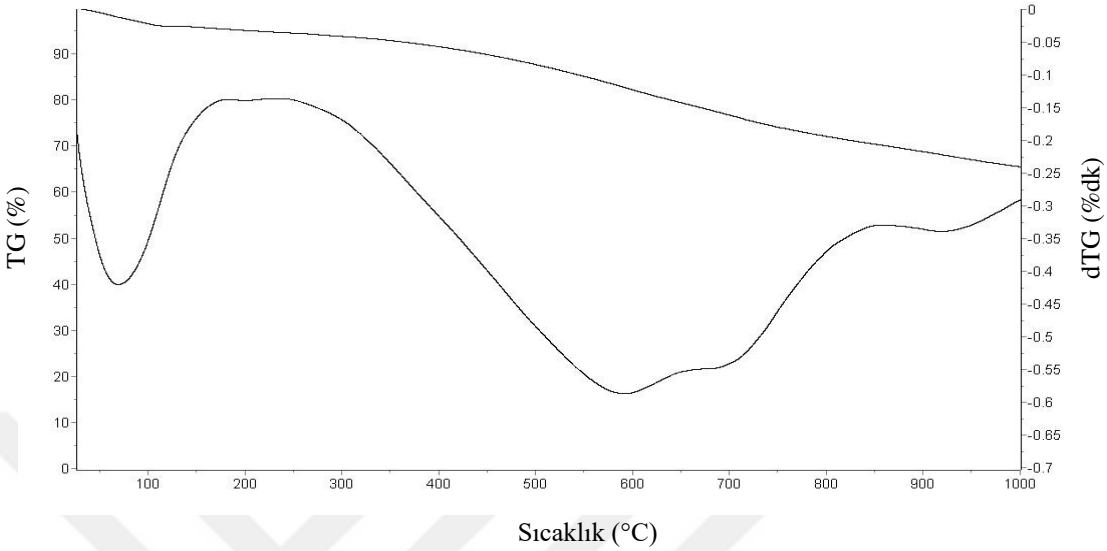
Hümik asite termogravimetrik analiz uygulanarak ısıl bozunma davranışları ve ısıl kararlılığı belirlenmiştir. Şekil 8.4.'te hümik asitin ısıl bozunma eğrisi görülmektedir. Sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının verildiği eğride; hümik asitin, termal dönüşümü iki adımda gerçekleşmiştir. 29-140 °C sıcaklık aralığında hümik asitin içerdiği serbest su veya adsorbe edilen su buharlaşarak az miktarda bir kayıp gerçekleşmiştir. 140-300 °C sıcaklıkları arasında karbonhidratların parçalanması ve karboksil, metil, metilen ve alkol gruplarının kaybının yanı sıra, doymamışlıktan kaynaklanan kayıplar görülmüştür. 300-650 °C sıcaklıkları arasında alifatik zincirdeki tek bağların ayrışmasına bağlı kütle kaybı, karbon zincirinin oksidasyonu ve aromatik yapıların çoklu yoğunlaşmasından kaynaklanan kayıplar gözlenmiştir [125]. Çizelge 8.4.'den de görülebileceği gibi toplam kütle kaybı ise % 77,494 olarak gerçekleşmiştir.

Tavuk gübresine termogravimetrik analiz uygulanarak ısıl bozunma davranışları ve ısıl kararlılığı belirlenmiştir. Şekil 8.5.'de tavuk gübresinin ısıl bozunma eğrisi görülmektedir. Sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının verildiği eğride 41-171 °C sıcaklıkları arasında tavuk gübresinin içerdiği nemin uzaklaştığı görülmektedir. 171-309 °C sıcaklıkları arasında 1. aşama bozunma, 309-405 °C sıcaklıkları arasında ise 2. aşama bozunma gerçekleşmiştir. Son aşama bozunma ise 405-995 °C arasında görülmüştür [123]. Toplam kütle kaybı ise % 62,681 olarak gerçekleşmiştir. Bozunma aşamalarına göre yüzdesel kütle kayıpları Çizelge 8.5.'de verilmiştir

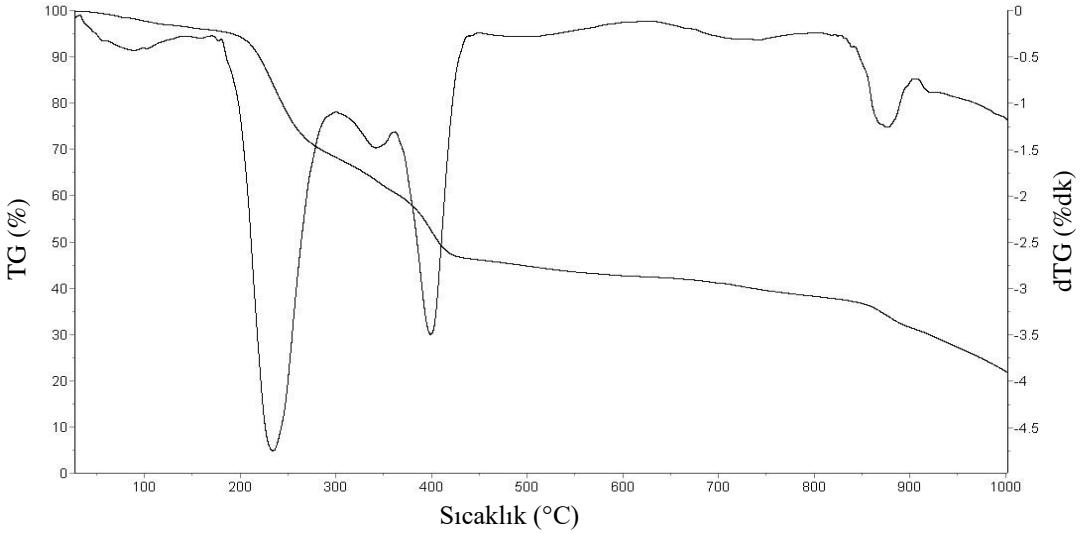
Yarasa gübresine termogravimetrik analiz uygulanarak ısıl bozunma davranışları ve ısıl kararlılığı belirlenmiştir. Şekil 8.6'da yarasa gübresinin ısıl bozunma eğrisi görülmektedir. Sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının verildiği eğride 27-189 ^{o}C sıcaklıkları arasında yarasa gübresinin içerdiği yüksek oranda nemin kaybolduğu görülmektedir. Yarasa gübresinin ısıl bozunmasının 189 ^{o}C sıcaklığında tamamlandığı tespit edilmiştir. Toplam kütle kaybı % 95,3 olarak belirlenmiştir. Bölgelere göre yüzdesel kütle kayıpları Çizelge 8.6'da verilmiştir.



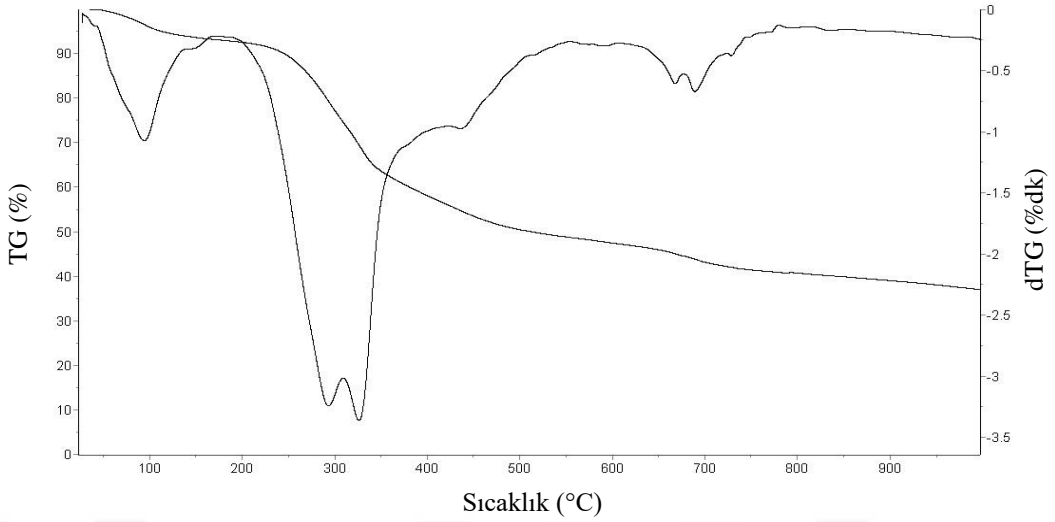
Şekil 8.2. *Kayın ağacı talaşı TGA ve dTG eğrileri*



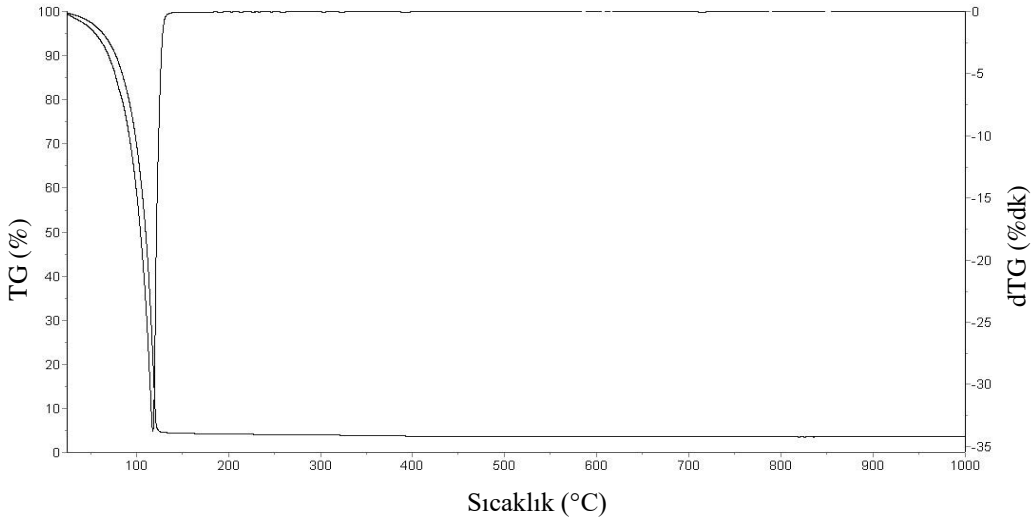
Şekil 8.3. *Biyochar TGA ve dTG eğrileri*



Şekil 8.4. *Hümik asit TGA ve dTG eğrileri*



Şekil 8.5. *Tavuk gübresi TGA ve dTG eğrileri*



Şekil 8.6. *Yarasa gübresi TGA ve dTG eğrileri*

Çizelge 8.2. *Kayın ağacı talaşı termogravimetrik analiz sonuçları*

Biyokütle	**Nem kaybı**		**1.Aşama**				**2.Aşama**		**Toplam kütle kaybı (%)**
			Hemiselüloz		**Selüloz**		**Lignin**		
	Sıcaklık Aralığı (ºC)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (ºC)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (ºC)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (ºC)	Kütle Kaybı (%)	
KT	43-146	2,4	144-321	23,7	321-390	39,1	390-990	6,3	71,5

Çizelge 8.3. *Biyochar termogravimetrik analiz sonuçları*

Hammadde	Nem kaybı		1.Aşama		Toplam kütle kaybı (%)
			Organik madde		
	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	
BC	39-182	4,1	180-996	29,8	33,9

Çizelge 8.4. *Hümik asit termogravimetrik analiz sonuçları*

Hammade	Nem kaybı		1.Aşama				2.Aşama		Toplam kütle kaybı (%)
			Karbonatların parçalanması		Karbon zincirinin oksidasyonu		Organik karbon bozunması		
	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	
HA	29-140	3,3	140 -300	36,1	300-650	14,4	627-954	23,7	77,5

Çizelge 8.5. *Tavuk gübresi termogravimetrik analiz sonuçları*

Hammadde	Nem kaybı		1.Aşama		2.Aşama		3.Aşama		Toplam kütle kaybı (%)
			Hemiselüloz		Selüloz		Lignin		
	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	
TG	41-171	6,7	171-309	18,6	309-405	16,8	405-995	20,6	62,7

Çizelge 8.6. Y*arasa gübresi termogravimetrik analiz sonuçları*

Hammadde	1. Aşama	
	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)
YG	27-189	95,3

8.4. Torrefaksiyon

Hümik asitin 184°C'den itibaren bozunmaya başlaması, yarasa gübresinin sıvı olması nedeniyle yüksek sıcaklarda buharlaşması ve diğer örneklerin de bozunma sıcaklığı göz önüne alınarak çalışmada torrefaksiyon sıcaklığı 160°C olarak belirlenmiştir.

160 ºC'de 1 saat bekleme süresince gerçekleştirilen torrefaksiyon işleminden elde edilen verimler ve standart sapmaları Çizelge 8.7'da verilmiştir.

Çizelge 8.7. *Torrefaksiyon verimleri*

Örnek	Verim (%)	Standart sapma (±)
BC_HA	96,26	0,88
BC_TG_4:1	96,65	1,1861
BC_TG_4:2	95,37	0,0733
BC_TG_4:3	94,32	0,0660
BC_YG	95,425	0,4455

8.5. Toprak Karakterizasyonu

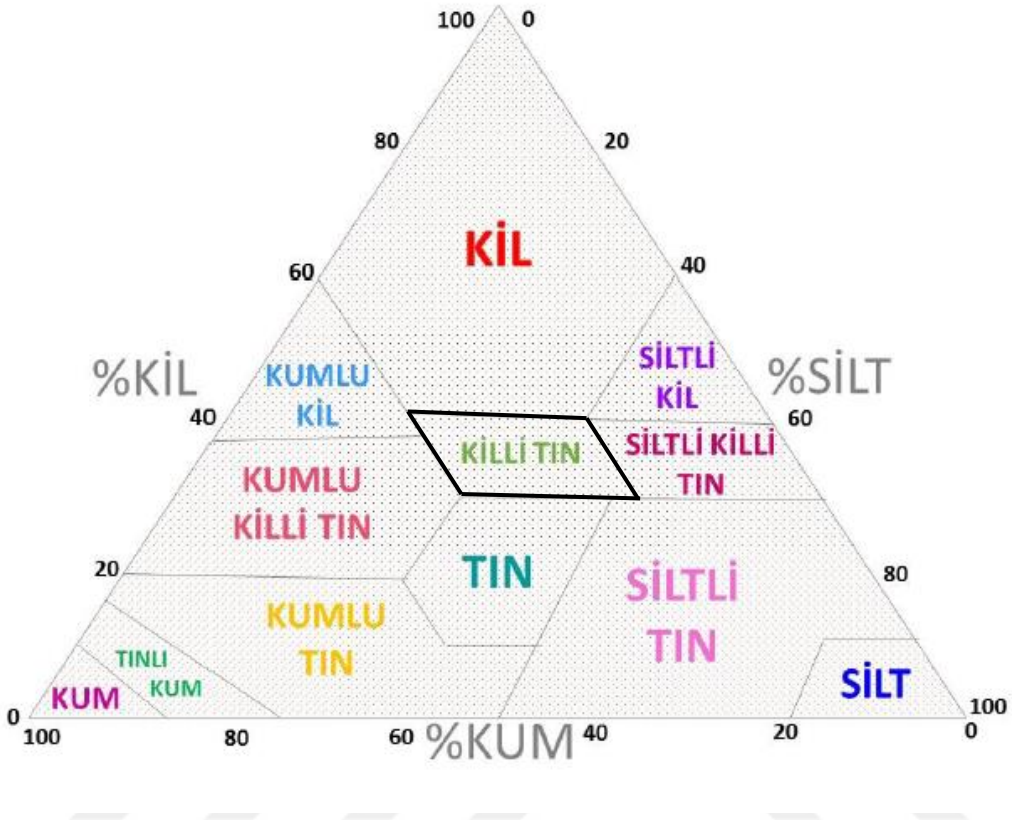
Uygulamada kullanılacak olan toprağın bünye ve mineral analiz sonuçları bu bölümde verilmiştir. Toprak analiz raporu Çizelge 8.8.'de toprak verimlilik sonuçları Çizelge 8.9'da verilmiştir. Şekil 8.7'de verilen toprak bünye üçgenine göre çalışmada kullanılan toprak örneğinin killi tın olduğu görülmektedir. pH ve Elektriksel iletkenlik (EC) değerlerine göre ise hafif alkali özellikte ve tuzsuz olduğu belirlenmiştir. Orta kireçli olan toprak örneğinde taplom azot ve organik karbon ile organik madde içeriği düşük, bitkiye yarayışlı fosfor çok fazla, bitkiye yarayışlı potasyum ise yeterlidir. Toprakta pH ve kireç fazla olduğundan bitki için yarayışlı potasyum ve fosfor bitki tarafından alınamayabilir. Bu durumda, bağlı fosfor biyochara tutundurularak alınabilir hale getirilebilir. Biyochar ve biyokompozit uygulaması ile toprağın ve bitkinin organik maddelerin emiliminin artmasının sağlanacağı düşünülmektedir. Toprakta değişebilir Ca yeterli, Mg ve K fazla, KDK değeri ise yüksektir.

Çizelge 8.8.*Toprak analiz sonucu*

Analiz parametreleri	**Birim**	**Analiz sonucu**	**Analiz yöntemi**
Ph		8,06	Saturasyon
Organik Karbon	%	0,55	Walkley Black
Toplam Azot	%	0,05	Kjeldahl
Kum	%	55,1	Bouyoucos Hidrometre
Silt	%	16,1	Bouyoucos Hidrometre
Kil	%	28,8	Bouyoucos Hidrometre
Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	me /100 g	19,29	Sodyum Asetat
Değişebilir Ca	me /100 g	8,45	Amonyum Asetat
Değişebilir Mg	me /100 g	8,21	Amonyum Asetat
Değişebilir K	me /100 g	0,84	Amonyum Asetat
Değişebilir Na	me /100 g	1,19	Amonyum Asetat

Çizelge 8.9. *Toprak verimlilik sonucu*

	Saturasyon	**pH**	**EC**	**Kireç**	**Organik madde**	**Bitkilerde yarayışlı**	
	(işba) %	**Doymuş Toprakta**	**(çamurda) dS/m**	**%**	**%**	**Fosfor P_2O_5 kg/da**	**Potasyum K_2O kg/da**
Toprak Örneği	60	8,06	1,028	10,08	0,95	14,44	128



Şekil 8.7.*Toprak bünye üçgeni* [126]

8.6. BC, Biyokompozit ve Organik Gübrelerin Karakterizasyonu Sonuçları

8.6.1. BC ve biyokompozitlerin nem, kül ve uçucu madde içerikleri

Biyochar ve biyokompozitlerin ön analiz sonuçları Çizelge 8.10'da verilmiştir. Biyochar, BC_YG ve BC_HA örneklerinin kül içerikleri % 3,25-3,54 arasındadır. Tavuk gübresinin eklenmesi ile kül içeriğinin arttığı görülmektedir. En yüksek oranda (4:3) tavuk gübresi eklenmiş biyokompozitte kül içeriği %20,17 olarak belirlenmiştir. Toprakta kullanım söz konusu olduğunda biyochar içinde bulunan inorgoniklerin (kül) bitki büyümesinde yararlı olduğu bilinmektedir [5].

Çizelge 8.10. *BC ve Biyokompozit ön analiz sonuçları (% ağırlıkça)*

Örnek	Nem	Kül	Uçucu madde	Sabit karbon*
Toprak	5,33	-	-	-
BC	6,8	3,54	19,30	70,36
BC_HA	7,36	3,25	18,50	70,89
BC_TG_4:1	5,62	10,56	25	58,82
BC_TG_4:2	4,94	14,67	29,3	51,09
BC_TG_4:3	4,95	20,17	31,55	43,33
BC_YG	4,84	3,54	19,12	72,5

*Farktan hesaplanmıştır 100- (nem+uçucu madde+kül)

8.6.2. pH Belirlenmesi

BC ve biyokompozitlerin pH değerleri Çizelge 8.11' de verilmiştir. Biyochar tek başına incelendiğinde 8,87 pH değeriyle bazik özellik göstermektedir. Organik gübrelerin eklenmesiyle elde edilen biyokompozitlerin pH değerleri düşmüş ve bazik özellik azalmıştır. Biyochar toprak asitliğini azaltmak için uygulanabilir. Ancak, yüksek pH'ya sahip toprakta kullanımlarında dikkatli olunması gerekmektedir. Organik gübreler tek başına kullanıldıklarında asit oranları fazla oldukları için toprağa ve bitkiye zararlıdır. Bu sebeple biyochar içerikli biyokompozitler organik gübrelerin pH' sını dengeleyerek daha ideal toprak pH'sını sağlar.

Toprak pH'sı, besin bulunabilirliğini, besin toksisitesini etkilediği ve bitki kök hücrelerinin protoplazması üzerinde doğrudan etkisi olduğu için bitki büyümesinde önemli bir faktördür. Ayrıca, besinlerin dönüşümünden sorumlu olan toprak mikroorganizmalarının bolluğunu ve aktivitesini de etkiler. Toprağın pH'sı nötre yakın olduğunda (pH = 6,5-7,5) bitki besin maddelerinin çoğu kolayca bulunur. Bu sebeple, bu tür nötr pH değerine yakın topraklarda besin türü zenginliği yüksektir, hem asidik hem de alkali topraklarda bu çeşitlilik azalır [53]. Bu nedenle, özellikle bu tip topraklarda biyochar uygulanması olumlu etkiler yapar.

Çizelge 8.11 . *BC, Biyokompozit ve toprak pH değerleri*

Örnek	pH
Toprak	8,24
BC	8,87
BC_HA	8,47
BC_TG_4:1	8,13
BC_TG_4:2	8,38
BC_TG_4:3	8,12
BC_YG	8,49

8.6.3. Su tutma kapasitesinin belirlenmesi

Toprak, biyochar, biyokompozit ve toprak+biyochar örneklerinin su tutma kapasitesi Çizelge 8.12' de verilmiştir. Toprak su tutma kapasitesi 0,41 g/g olmasına karşın, BC uygulaması sonucu bu değer 0,61 g/g' a kadar yükselmiştir. Biyochar için su tutma kapasitesi 2,10 g/g'dır. Biyokompozitler içinde ise en yüksek su tutma kapasitesi değerine BC:TG oranı 4:3 olduğunda ulaşılmıştır.

Su tutma kapasitesi toprak kalitesinin ve verimliliğinin bir göstergesidir. Su tutma kapasitesinin artması toprak organik maddesini artırır, toprak yapısını, yığın yoğunluğunu, gözenekliliği ve suyun toprağa girme oranını (sızma oranını) iyileştirir. Su tutma kapasitesi genel olarak toprakta, silt ve kil büyüklüğündeki partiküllerin yüzdesi arttıkça, artar. Küçük parçacıklar olan kil ve silt, büyük kum parçacıklarından çok daha büyük bir yüzey alanına sahiptir. Ayrıca bu toprak çeşitleri suyu tutan mikroskobik gözeneklere sahiptir. Bu sebeple killi ve siltli topraklar kumlu topraklara göre daha yüksek su tutma kapasitesine sahiptir [78,79,80,81]. Kumlu topraklarda su tutma kapasitesini arttırmak için biyochar ve biyokompozitler kullanılabilir.

Çizelge 8.12. *Toprak, BC ve Biyokompozit su tutma kapasiteleri*

Örnek	Su Tutma Kapasitesi (g/g)
Toprak	0,41
BC	2,10
BC_HA	2,35
BC_TG_4:1	2,20
BC_TG_4:2	2,50
BC_TG_4:3	2,75
BC_YG	1,95
Toprak:Char (5,0:0,10)	0,44
Toprak:Char (5,0:0,50)	0,61

8.6.4. Gerçek ve yığın yoğunluk belirlenmesi

Biyochar, toprak yığın (bulk) yoğunluğunu azaltan düşük yoğunluklu bir malzemedir ve böylece suyun toprağa sızmasını, kök penetrasyonunu, toprağın havalanmasını ve toprağın agregat stabilitesini arttırır. Yığın yoğunluk, toprak yapısının ve su tutma kapasitesinin, toprağın sıkışmasının ve toprak sağlığının iyi bir göstergesidir. Yığın yoğunluk kullanılabilir su kapasitesi, toprak porozitesi, bitki besinlerinin kullanılabilirliği, temel toprak sürecini ve verimliliği etkileyen toprak mikroorganizmalarının aktivitesini etkiler. Yığın yoğunluk toprak çeşitlerine göre değişmektedir [53].

Biyochar, biyokompozitler ve toprağın yığın yoğunluk, gerçek yoğunluk değerleri ve standart sapmaları Çizelge 8.13'de verilmiştir. Toprak ve biyochar yığın yoğunlukları karşılaştırıldığında, biyochar ve biyokompozitlerin yığın yoğunluklarının oldukça düşük olduğu dikkat çekmektedir. Bu da toprak kalitesini arttırmada etkilidir.

Çizelge 8.13. *Toprak, BC ve Biyokompozit yığın yoğunluk ve gerçek yoğunlukları*

Örnek	Yığın Yoğunluk (g/cm^3)	Gerçek Yoğunluk (g/cm^3)
Toprak	1,038	2,5784 ± 0,0005
BC	0,1178	1,5946 ± 0,0010
HA	0,52501	1,4281 ± 0,0008
BC_HA	0,1180	1,6309 ± 0,0008
BC_TG_4:1	0,1396	1,5132 ± 0,0025
BC_TG_4:2	0,1510	1,8075 ± 0,0029
BC_TG_4:3	0,1570	2,0131 ± 0,0013
BC_YG	0,1365	1,6548 ± 0,0008

8.6.5. Yüzey alanı belirlenmesi

Biyochar, biyokompozitlerin ve toprağın N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenen, BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanları Çizelge 8.14'de verilmiştir. Biyochara organik gübre emdirilerek ve torrefaksiyon uygulanarak gözeneklerin kapanması ile yüzey alanında azalma olmuştur.

Çizelge 8.14. *BC, Biyokompozit ve toprak yüzey alanları*

Örnek	BET yüzey alanı (m^2/g)
Toprak	48,40
BC	19,8
BC_HA	12,64
BC_TG_4:1	3,11
BC_TG_4:2	2,90
BC_TG_4:3	2,53
BC_YG	13,56

8.6.6. Elementel analiz

Kayın ağacı talaşı, biyochar ve biyokompozitlerin içerdiği C, H, N, O yüzdeleri Çizelge 8.15'de literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Biyochar literatürde karbonca zengin katı madde olarak tanımlanır. Üretilen biyocharın karbon içeriği

ağırlıkça % 83,76 olarak belirlenmiştir. Wanek ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmayla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [127, 128].

Kayın ağacı talaşından laboratuvar koşullarında elde edilen hümik asitin %29.26 C, %3,99 H içerdiği görülmektedir.

Tavuk gübresi ise %34,79 C, %4,70 H içermektedir. Literatürde tavuk gübresi yaklaşık olarak 6:1 ile 25:1 arasında C:N oranına sahiptir. Elementel analiz sonucu incelendiğinde C:N oranı 10 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir [129,130,131].

Biyokompozitlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, tavuk gübresi oranı arttıkça azot içeriğinin arttığı görülmüştür.

Çizelge 8.15. *Elementel analiz sonuçları (% ağırlıkça)*

Örnek					**Kaynaklar**
	N	C	H	* O	
Kayın ağacı talaşı	<0,3	49,1	5,7	44,5	[127]
Biyochar	0,40	80,30	1,60	9,88	[128]
Hümik asit	2,60	56,20	4,48	34,90	[129]
Tavuk gübresi	3,84	41,75	5,44	48,45	[130]-[131]
KT	0,08	49,01	6,71	44,20	Bu çalışma
BC	0,25	83,76	3,14	12,85	Bu çalışma
HA	1,46	29,26	3,99	65,29	Bu çalışma
TG	3,37	34,79	4,70	57,14	Bu çalışma
YG	1,05	9,02	8,41	81,25	Bu çalışma
BC_HA	0,18	81,89	3,13	14,80	Bu çalışma
BC_TG_4:1	0,54	80,07	3,22	16,17	Bu çalışma
BC_TG_4:2	0,68	72,02	3,48	23,82	Bu çalışma
BC_TG_4:3	1,11	58,89	3,94	36,06	Bu çalışma
BC_YG	0,16	82,96	3,22	13,66	Bu çalışma
BC_T	0,23	81,14	3,09	15,54	Bu çalışma

* Farktan hesaplanmıştır.

8.6.7. FT-IR spektrumları

Toprak, biyochar ve organik gübrelerin FT-IR spektrumları Şekil 8.8.'de sonuçları ise çizelge 8.16'da verilmiştir. BC'nin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2925 cm^{-1}'' de gözlemlenen band alifatik C-H gerilimi titreşimiyle ilişkilidir. 1680 cm^{-1}''deki band karboksil gruplarının karbonil grupları gerilim titreşimine aittir. 1570 cm^{-1}''deki band ise

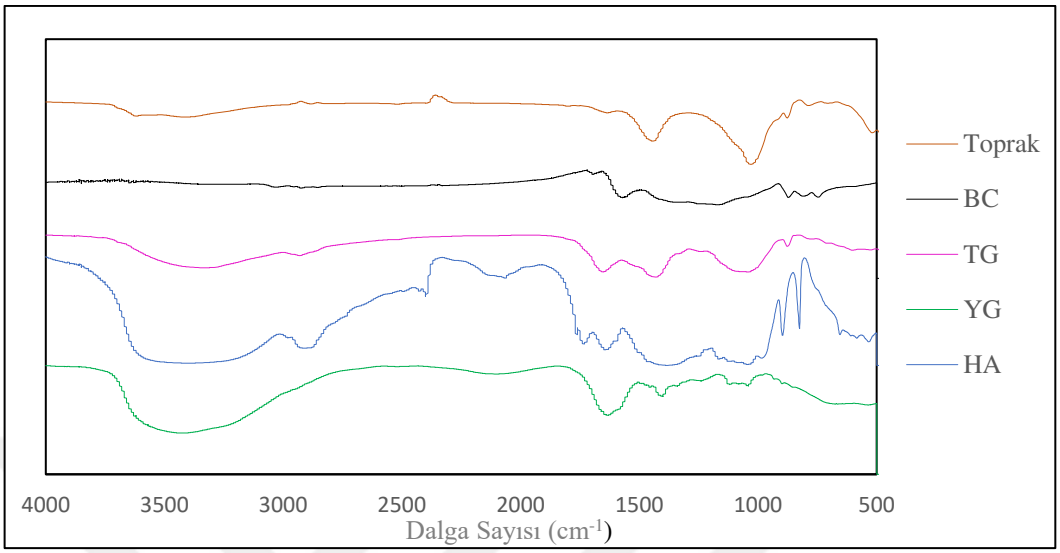
C = O gerilim ve aromatik C = C titreşimlerini belirtirken; 862 cm^{-1} aromatik C-H atomları tarafından üretilen düzlem dışı deformasyonu temsil eder [132].

Hümik asitin FTIR spektrumu incelendiğinde, O-H gerilim titreşimlerinden kaynakalanan geniş ve şiddetli bantlar 3600–3000 cm^{-1} de görülmektedir. 2950-2800 cm^{-1}'deki band (alifatik C-H gerilimi ve metil (CH_2) grubuna aittir. 1750-1680 cm^{-1}'deki band ise COOH'nin C=O gerilimini belirtirken; 1670-1550 cm^{-1} aromatik C=C, COO^-, H-bağlı C=O titreşimlerini göstermektedir. 1280–1230 cm^{-1} COOH'nin C-O gerilimi ve OH deformasyonu ve 1040 cm^{-1} Si-O gerilimi. Bu titreşimler hümik maddelerin en karakteristik özellikleri olan OH, $COOH^-$ ve COO gruplarının baskın olduğunu göstermektedir. FTIR spektrumlarının sonuçları, hümik asitin aromatik yapıya sahip olduğunu göstermektedir [129,133].

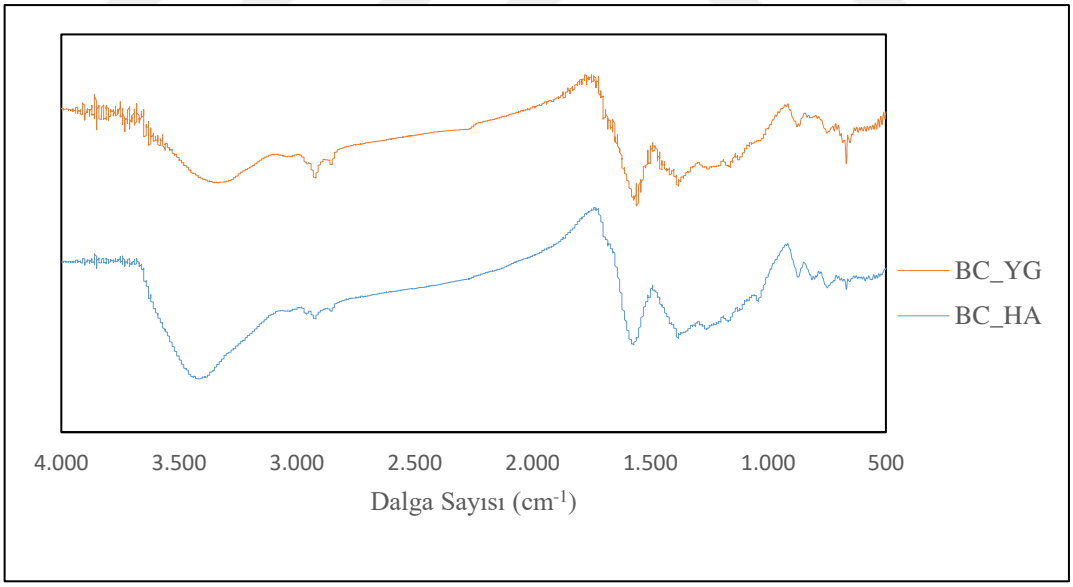
Tavuk gübresi örneğinde ise, 3380 cm^{-1} da fonksiyonel band görülmektedir. 2920 cm^{-1} 'de, CH_2 gruplarının alifatik C-H gerilimi titreşimlerini göstermektedir. 1640 cm^{-1}' deki band CO_2H'nın C = O gerilimi ve birincil amidlerin (amid I) C = O grubuna aittir. 1570 cm^{-1} (ikincil amid (amid II), NH bükülme titreşimlerini) belirlerken; 1448 cm^{-1} (CH_2 deformasyonlarını), 1420 cm^{-1} C-H bükülme bandı ile alifatik yapıları, 1250 cm^{-1} C-OH gerilim bandı ve O-H deformasyonunu 1150 ve 1040 cm^{-1}'deki titreşim ise karbohidratların CO gerilimini ve 862 cm^{-1} furanların C-H deformasyonunu göstermektedir [134].

Yarasa gübresinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3270 cm^{-1} da gözlemlenen geniş band sekonder amidler simetrik NH gerilimi gruplarına aittir. 1630 Amid I'de C=O gerilimini ve belirtirken; 1400 cm-^{1} 'deki dalga boyu kitinden kaynaklanan CH bükülme titreşimini, 1040-1120 cm^{-1} sakkarit monomerinin C-O-C gerilimi titreşimini göstermektedir [135].

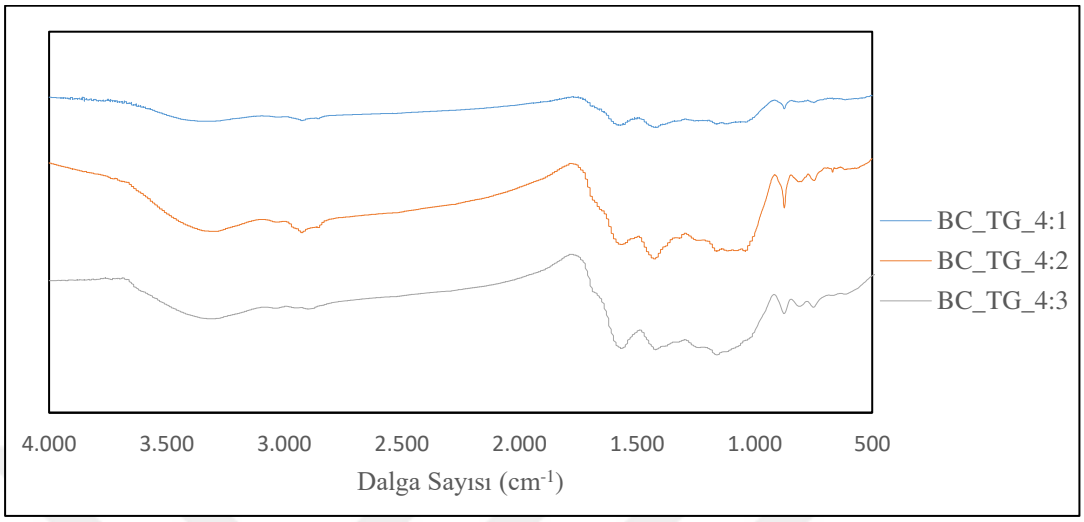
Biyokompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 8.9.-10'da görülmektedir. Emdirme ve torrefaksiyon sonucunda elde edilen malzemenin temel olarak bileşenlerin sahip olduğu fonksiyonel grupları içerdiği, torrefaksiyon ile uçucu maddelerin uzaklaşması nedeniyle özellikle C-H, C-N fonksiyonel gruplarında azalma olabileceği görülmektedir.



Sekil 8.8. *BC, toprak ve organik gübrelerin FT-IR spektrumları*



Şekil 8.9. *BC_YG, BC_HA FT-IR spektrumları*



Şekil 8.10. *BC_TG_4:1, BC_TG_4:2, BC_TG_4:3 FT-IR spektrumları*

Çizelge 8.16.*BC, HA, TG ve YG FT-IR sonuçları*

Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Fonksiyonel Grup**	**Atomik yapı ve gruplar**	**BC**	**HA**	**TG**	**YG**
3600-3200	O-H gerilim bandı	Su ve hidrojen bağlı hidroksil grupları, hidroksil asit, fenol	-	3400	3380	-
3370-3270	N-H gerilimi	Amid II (Sekonder amid)	-	-	-	3270
2950-2800	C-H gerilim bandı	Asimetrik alifatik yapılar,-CH_2	2925	2880	2920	-
1740-1640	C=O gerilim bandı	Karboksilik asidler, amidler, esterler ve ketonlar	1680	1730	1640	-
1670-1630	C=O gerilimi	Amid I Primer amidler	-	-	1640	1630
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1570	1620	-	-
1590-1520	NH bükülme	Amide-II ve karboksilat anyonları	-	-	1570	-
1480-1440	C-H deformasyonu titreşimi	-CH_2	-	-	1448	-
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	-	-	1420	-
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	-	-	-	1400
1390-1310	O-H bükülme bandı, C-H deformasyonu	Fenol,-$C(CH_3)$	-	1370	-	-

Çizelge 8.16.(Devam) *BC, HA, TG ve YG FT-IR sonuçları*

1280-1200	C-OH gerilim bandı, O-H deformasyonu	Karboksil, ester/amid	-	1240	1250	-
1160-1020	C-O gerilim bandı	Polisakkarit, karbonhidrat	-	-	1150,1040	-
1140-1000	Si-O gerilim bandı	Kil mineralleri	-	1040	-	-
1182-970	C-O-C gerilim bandı	Monosakkaritlerin eter veya alkol grupları	-	-	-	1040,1120
940-820	M-O-H O-H bükülme bandı	Kil mineralleri	-	-	862	-
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	862	-	-	-
885-814	C-H deformasyonu	Furan halkası	-	-	862	-

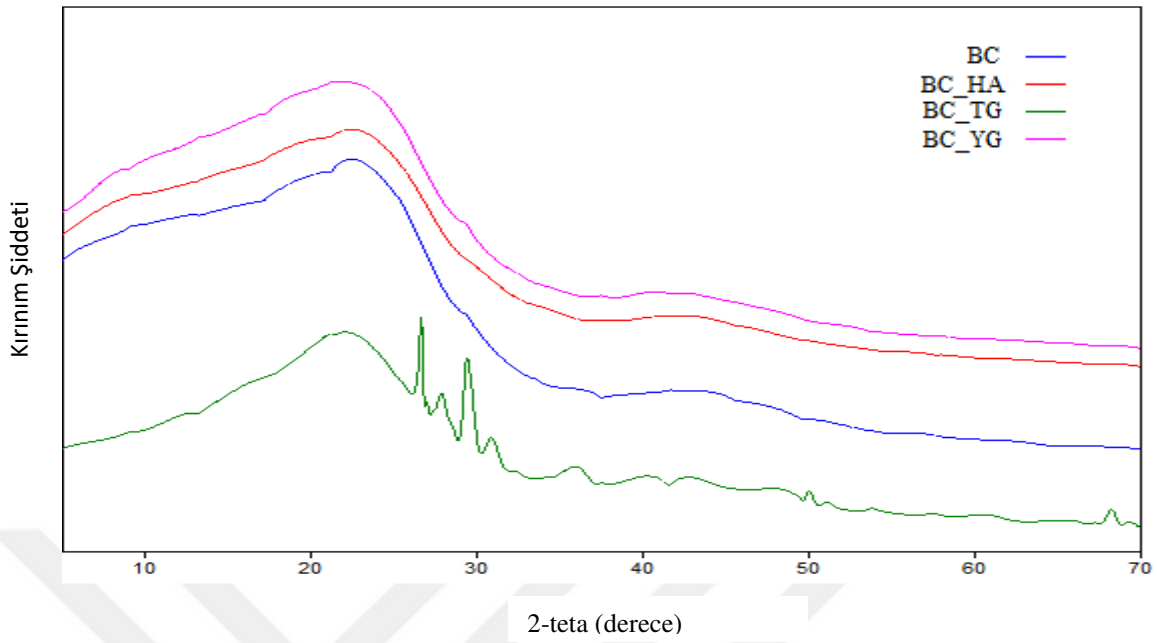
8.6.8. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Biyochar, BC_HA, BC_TG_4:2, BC_YG örneklerinin XRD profilleri Şekil 8.11.'de verilmiştir.

Şekil 8.11 incelendiğinde biyocharın 2 teta 23^0 'deki geniş piki aromatik karbonun varlığını gösterir. Bu geniş pike amorf karbonun varlığı da etki göstermiştir. Bu pikin şiddeti genellikle aynı hammaddeden üretilen biyochar için artan piroliz sıcaklığı ile artar [37].

Gözlemlenen diğer bir pik se 43,5° 'de tespit edilmiştir: Bu pik, biyocharın yapısında turbostratik karbon kristalitlerin oluşumuna karşılık gelir. Sonuçların Keiluweit ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın XRD sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür [132]. Şekil 8.11 incelendiğinde; BC_HA'nın XRD kırınım deseni, literatatürde belirtilen III.tip G bandına sahip kırınım deseni göstermiştir. G bantları literatürde aromatik yapı olarak tanımlanmıştır. Bu sonuç hümik asitin aromatik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [136].

BC_TG'nin XRD kırınım desenleri incelendiğinde 2θ = 30º, 37º, 40,1º, 47,9º $CaCO_3$ (kalsit'i), 2θ = 12º $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (weddellit'i) ve 2θ = 28,2 ° ve 31,1 ° 'daki iki pik ise kalsiyum fosfatın bir formu olan β-$Ca_3(PO_4)_2$ (whitlockite'ı) göstermektedir [137,138]. Bu da kalsiyumun tavuk gübresinin en önemli inorganik bileşenlerinden olduğunu göstermektedir.



Sekil 8.11. *BC ve Bikompozitler XRD profilleri*

8.6.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

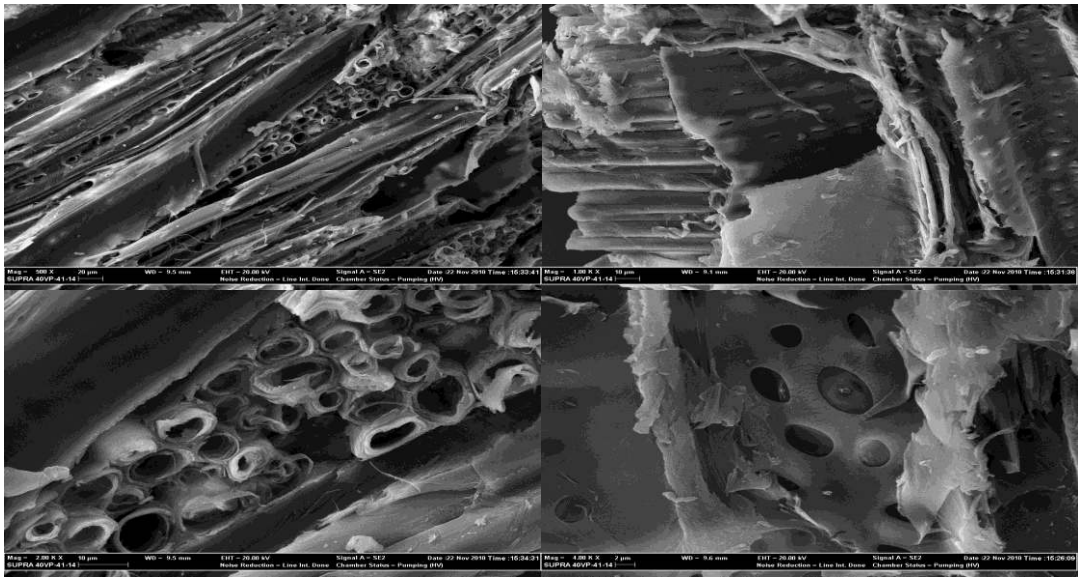
Kayın ağacı talaşı, 550 °C'de yavaş piroliz koşullarında kayın ağacı talaşından üretilen biyochar ve 160°C' de torrefaksiyon uygulamasıyla elde edilen biyokompozitlerin toprakta kullanım öncesi SEM görüntüleri alınmıştır.

Kayın ağacı talaşı ve biyocharın sem görüntüleri Şekil 8.12-8.13'de verilmiştir. Kayın ağacı talaşının morfolojik yapısını tanımlamak için SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüsü incelendiğinde; yüzeyde yatay, trakeit olarak bilinen odun borularının yapısı görülmektedir. Bu yapı bitkilerde su taşıma işlevinin yanı sıra destek olma işlevide sağlar. Kayın ağacı talaşı SEM görüntülerinde gözlemlenen bir diğer bölge, uzun-ince liflerin ve lifleri içeren damarların varlığıdır. Ayrıca kayın ağacı talaşının SEM görüntülerinde gözenek duvarları boyunca lignin varlığı gözlemlenmiştir.

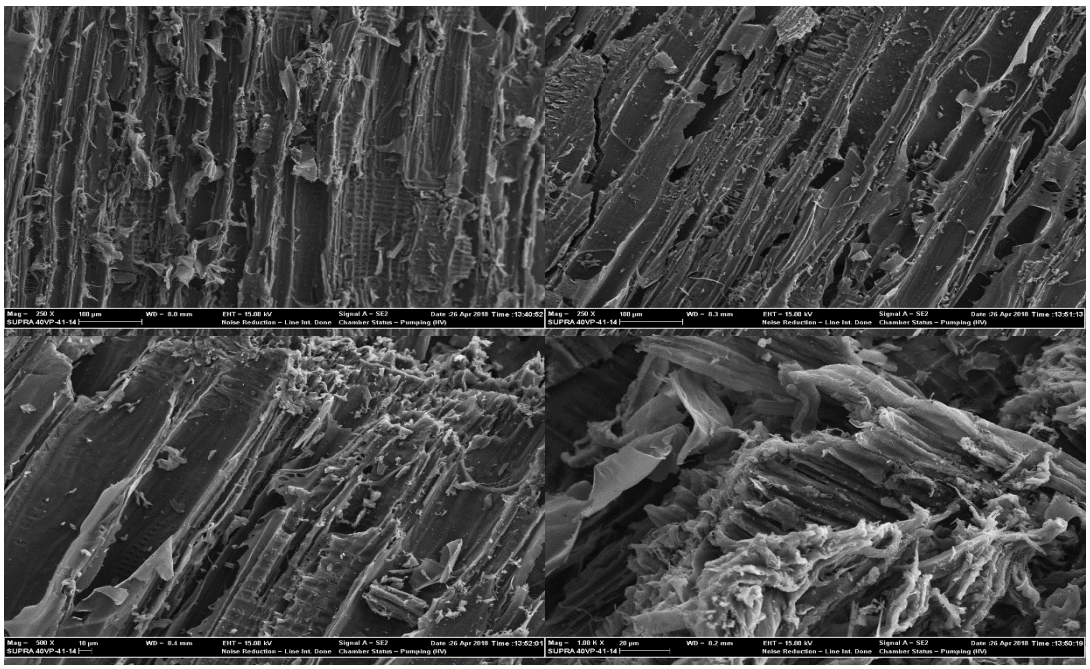
Tipik olarak, biyochar gözenekliliği, mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2 -50 nm) ve makro gözenekler (> 50 nm) olarak Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) kuralları izlenerek sınıflandırılmıştır [61]. Büyük gözenekler mikrobiyal aktivetenin artmasında önemli rol oynarlar. Kayın ağacı talaşı hammaddesinden, 550 °C'de yavaş piroliz koşullarında üretilen biyocharın makro gözenekli yapıya sahip olduğu ve makro gözenekli yapıların bir dizi paralel alan

içerisinde yapılandığı görülmektedir. Bu durumunun literatüre uygun olduğu belirlenmiştir [139].

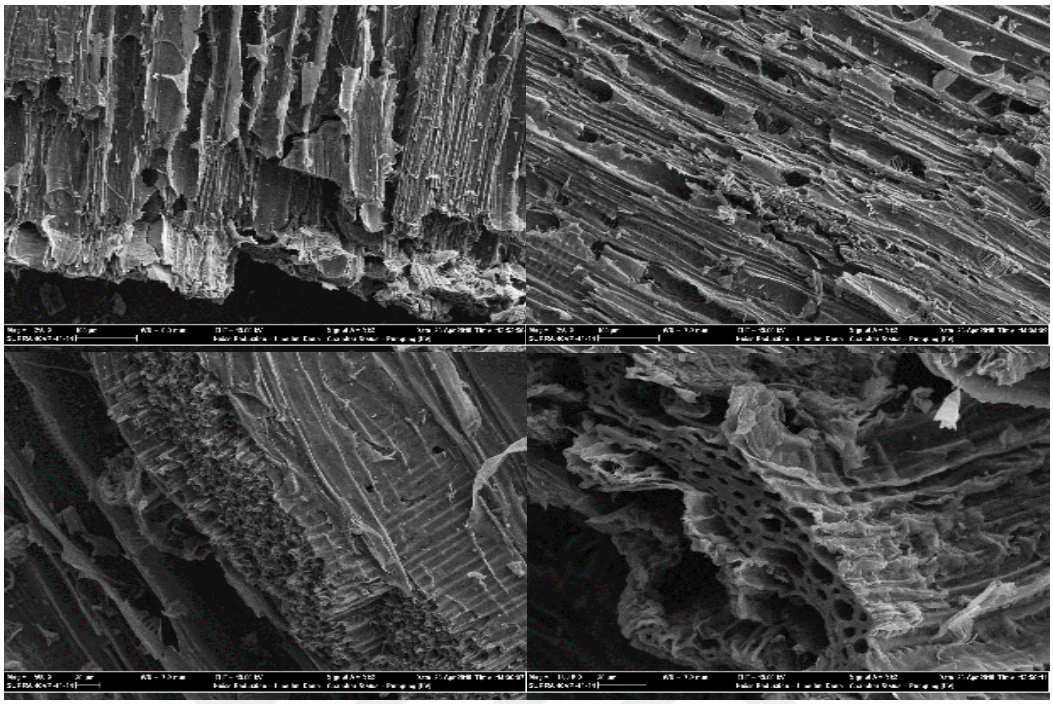
Biyokompozitlerin SEM görüntülerinin biyochar ile benzer olduğu, biyocharın yapısını koruduğu görülmektedir. Biyokompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 8.14-8.15-8.16.' da verilmiştir.



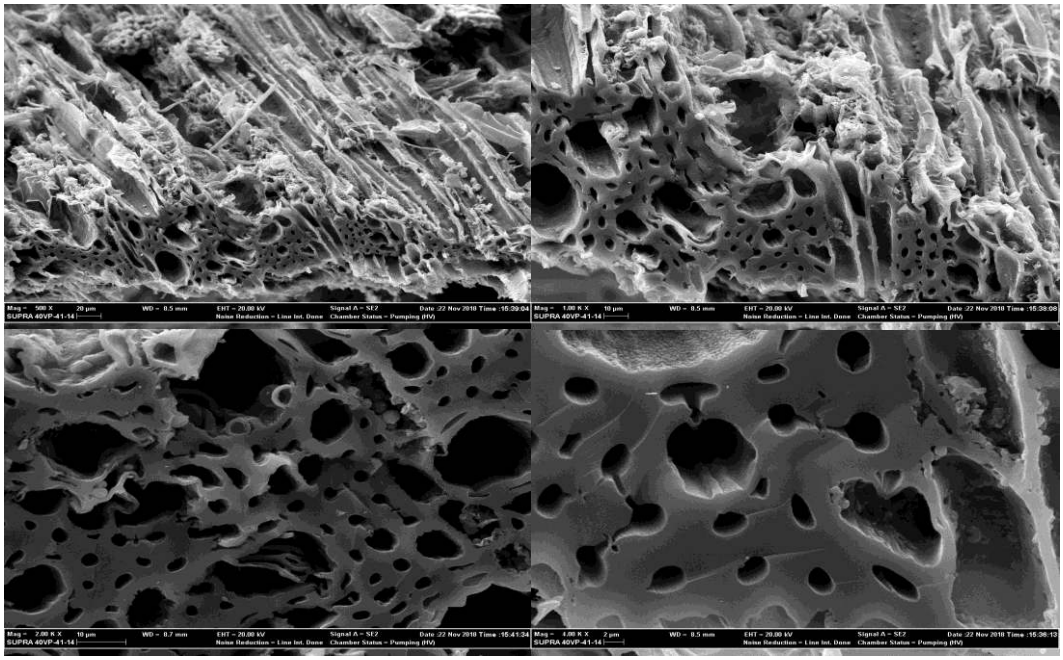
Şekil 8.12. *Kayın ağacı talaşı SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)*



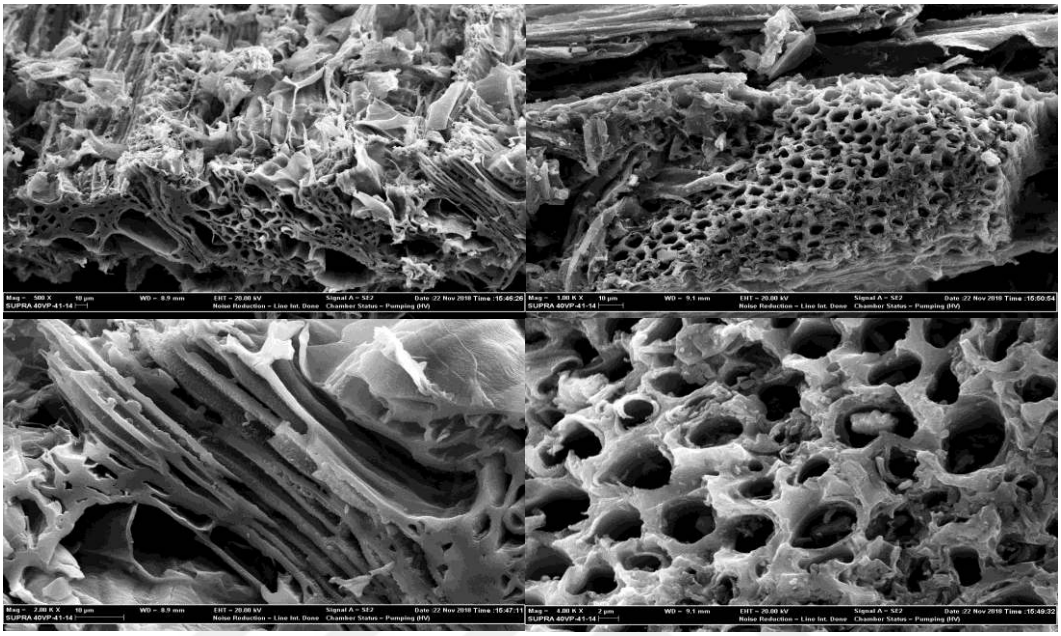
Şekil 8.13. *Biyochar SEM görüntüleri (250x-250x-500x -1kx)*



Şekil 8.14. *BC_HA SEM görüntüleri (250x-250x-500x -1kx)*



Şekil 8.15. *BC_TG_4:2 SEM görüntüleri (500x-1kx-2kx-4kx)*



Şekil 8.16. *BC_YG SEM görüntüleri (500x-1kx-2kx-4kx)*

8.7. Toprak Uygulaması

Bu bölümde BC ve biyokompozitlerin toprakta uygulanmasıyla beraber, 95 günlük deneme sürecindeki gözlemler anlatılmıştır. 10 gün aralıklarla toprak yüzeyinden tepe püskülünün ucuna kadar olan sap kısmı ölçülerek mısır bitkilerinin boyları belirlenmiştir. Şekil 8.17 ve Çizelge 8.17'da görüldüğü gibi; BC_YG uygulanması mısırların gelişimi tohumların ekilmesini takip eden günlerde hızlıyken, 40. günden itibaren BC_TG_4:3 uygulanan mısırların büyümesi hızlanmıştır. Mısır boylarının ortalaması alındığında en verimli olan uygulama BC_TG_4:2 olmuştur. Şekil 8.18-19'da bitki büyüme eğrileri ve standart sapmaları verilmiştir.

a)

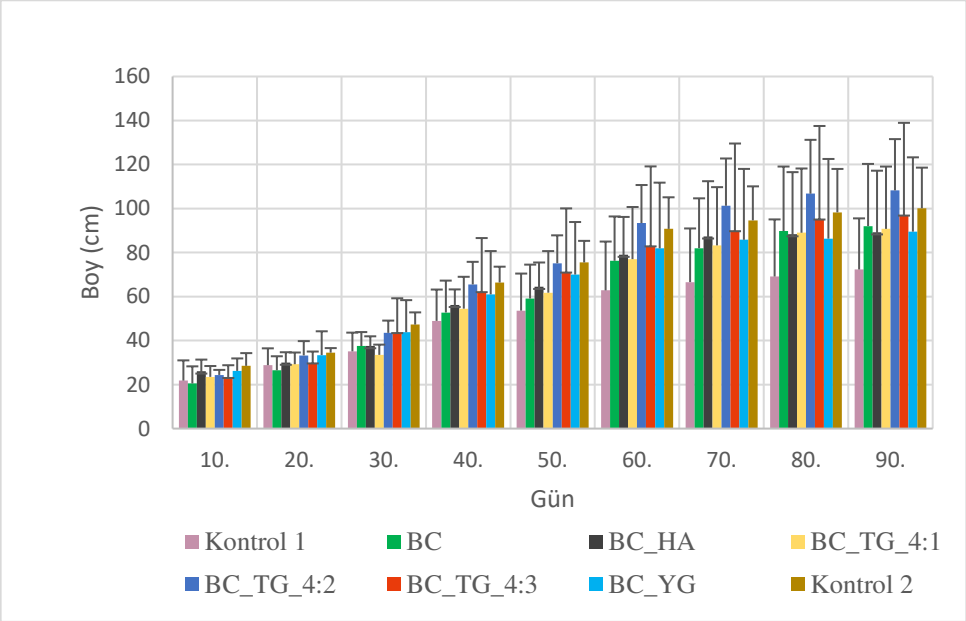
b)

Şekil 8.17. *Mısır Bitkisi Gelişimi a) 40 gün b)70 gün c)90 gün sonra*

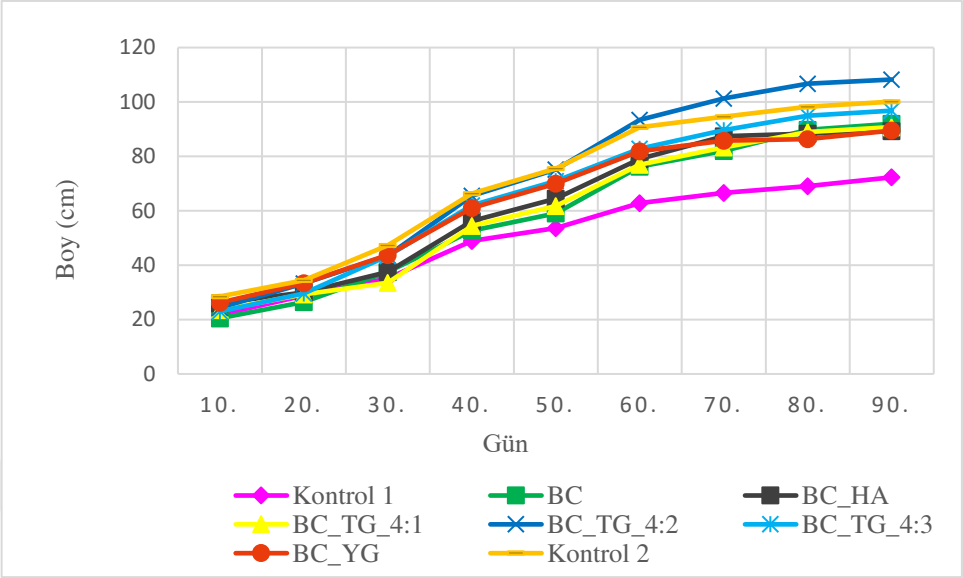
Soldan sağa Kontrol 1, BC, BC_HA, BC_TG_4:1, BC_TG_4:2, BC_TG_4:3, BC_YG, Kontrol2

Çizelge 8.17. *Mısır bitkisi büyüme değerleri*

	Kontrol 1	BC	BC_HA	BC_TG_4:1	BC_TG_4:2	BC_TG_4:3	BC_YG
10.gün	21,8 ± 9,20	20,5 ± 7,78	26 ± 5,35	23,5 ± 4,93	24,38 ± 2,29	23 ± 5,79	26,22 ± 5,66
20.gün	28,8 ± 7,66	26,5 ± 6,36	30 ± 4,69	29,25 ± 5,32	33,25 ± 6,5	29,6 ± 5,41	33,4 ± 10,81
30.gün	35,1 ± 8,50	37,5 ± 6,36	37,5 ± 4,43	33,5 ± 4,65	43,5 ± 5,57	43,4 ± 15,81	43,8 ± 14,57
40.gün	48,94 ± 14,24	52,75 ± 14,50	56,25 ± 7	54,5 ± 14,48	65,5 ± 10,28	62 ± 24,58	61 ± 19,67
50.gün	53,6 ± 16,85	59,1 ± 15,41	64,45 ± 11,03	61,75 ± 18,91	75,125 ± 12,69	70,9 ± 29,16	70 ± 23,87
60.gün	62,8 ± 22,19	76,25 ± 20,15	79,05 ± 17,13	77 ± 23,69	93,375 ± 17,31	82,8 ± 36,35	81,9 ± 29,87
70.gün	66,56 ± 24,39	82 ± 22,63	87,375 ± 25,04	83,25 ± 26,47	101,25 ± 21,5	89,7 ± 39,85	85,8 ± 32,21
80gün	69,1 ± 25,96	89,75 ± 29,34	88,375 ± 28,16	89 ± 29,20	106,75 ± 24,47	95 ± 42,52	86,3 ± 36,23
90.gün	72,3 ± 23,23	92 ± 28,28	89,25 ± 27,94	90,75 ± 28,33	108,25 ± 23,30	96,8 ± 42,14	89,5 ± 33,77



Şekil 8.18. *Bitki büyüme eğrileri ve standart sapmaları*



Şekil 8.19. *Bitki büyüme eğrileri*

8.8. Toprak Uygulama Sonrası Biyochar ve Biyokompozit Karakterizasyonu

Toprak uygulama sonrasında biyochar yüzeyinde ve yapısında oluşan olası değişikliklerin belirlenmesi amacıyla karakterizasyonu yapılmıştır.

8.8.1. Gerçek yoğunluk belirlenmesi

95 günlük toprak uygulamasından sonra topraktan alınan ve yüzeyleri temizlenen biyochar ve biyokompozitlerin gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 8.18'de verilmiştir. Toprakta kullanım sonrası yüzeyde bulunan makro gözenekler mikrobiyal aktiviteler ve canlı organizmalar tarafından kapandığı için gerçek yoğunluk değerlerinde artış olmuştur**.**

Çizelge 8.18. *BC ve Biyokompozit gerçek yoğunlukları (toprakta uygulama sonrası)*

Örnek	Gerçek Yoğunluk (g/cm^3)
BC	2,2832 ± 0,0028
BC_HA	1,9035 ± 0,0013
BC_TG_4:1	1,9791 ± 0,0031
BC_TG_4:2	2,1197 ± 0,0013
BC_TG_4:3	2,3223 ± 0,0012
BC_YG	2,1341 ± 0,0012

8.8.2. Biyochar ve biyokompozitlerin bitki besin elementleri

Biyochar ve biyokompozitlere uygulanan analiz sonuçları Çizelge 8.19-20 de verilmiştir. Biyochar sonuçlarına bakıldığında, bazik özellik gösterdiği, potasyum açısından zengin olduğu görülmektedir. Biyochar ile tavuk gübresi kullanılarak elde edilen biyokompozitin toprak için gerekli olan tüm minerallerce zenginleştiği görülmektedir.

Biyochar ve biyokompozit eklenmiş toprak örnekleri ile mısır bitkisi yetiştirilmesinden sonra saksılardan alınan toprak örneklerinin toplam azot, fosfor ve potasyum içerikleri Çizelge 8.19.'da verilmiştir. 95 gün bitki büyüme süresi tamamlandığında alınan örneklerde toplam azot, fosfor ve potasyum içeriklerinde azalma olduğu görülmektedir. Bitkinin büyümesi sırasında gerekli olan minerallerin alındığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 8.20'de biyochar-toprak örneklerinin bitki yetiştirme öncesi ve sonrası analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, uygulama sonrasında toplam katyon değişim kapasitesinde azalma olduğu, ancak değişebilir katyonların miktarlarında önemli bir değişme olmadığı görülmektedir. Biyochar uygulaması ile toprağın KDK değerinin arttığı saptanmıştır.

Çizelge 8.19. *BC ve biyokompozitlerin analiz sonuçları*

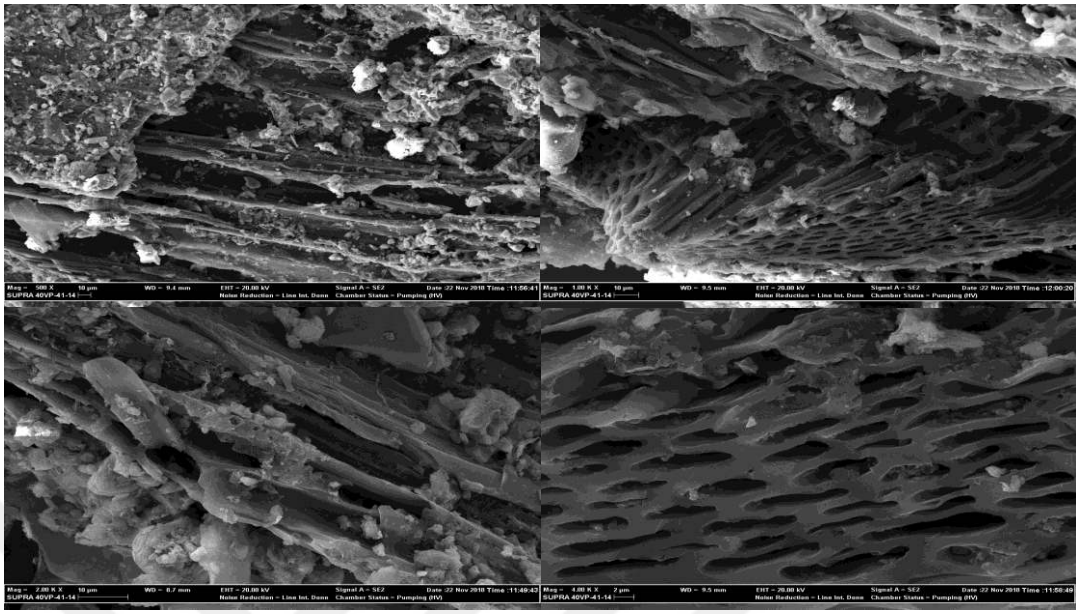
Analiz parametreleri	**Toplam Azot (N)**	**Toplam Fosfor (P)**	**Toplam Potasyum (K)**
Analiz Birimleri (%)	mg kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$
BC	0,18	528	3279
BC_T	0,15	470	2071
BC_HA	0,15	670	4483
BC_HA_T	0,26	358	1916
BC_TG_4:2	0,25	980	3638
BC_TG_4:2_T	0,21	457	1408
BC_YG	0,15	578	3463
BC_YG_T	0,09	385	1714

Çizelge 8.20. *BC- toprak birlikte analiz sonuçları*

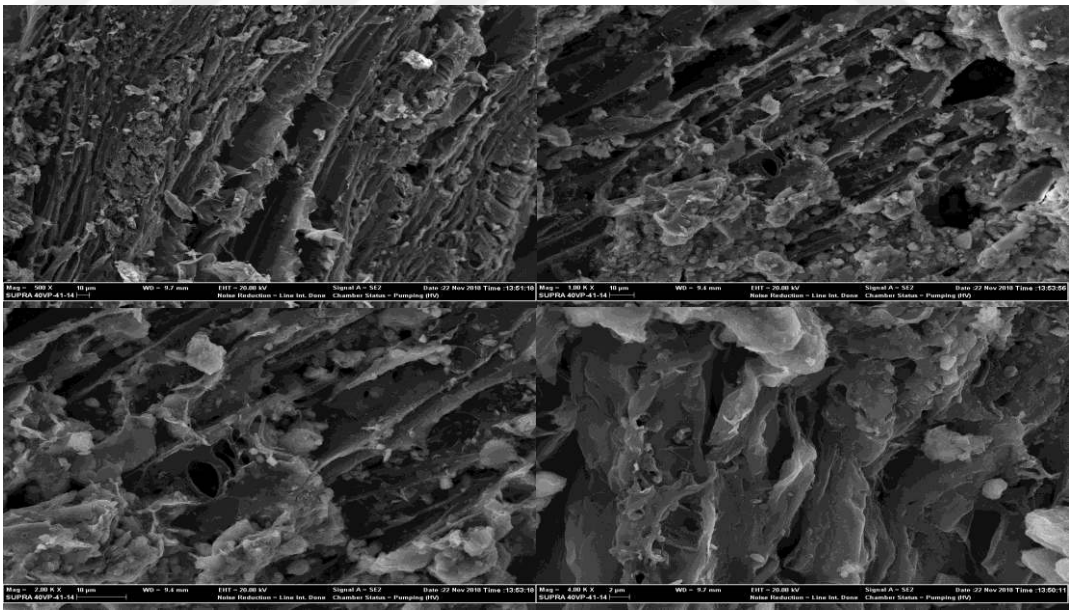
Analiz Parametreleri	**Birim**	**BC_Toprak (uygulamadan önce)**	**BC_Toprak_S (uygulamadan sonra)**	**Analiz Metodu**
pH		8,06	-	Saturasyon
Katyon Değişim Kapasitesi	me /100 g	19,37	15,58	Sodyum Asetat
Değişebilir Ca	me /100 g	10,59	10,93	Amonyum Asetat
Değişebilir Mg	me /100 g	9,48	12,55	Amonyum Asetat
Değişebilir K	me /100 g	0,91	1,11	Amonyum Asetat
Değişebilir Na	me /100 g	3,14	4,95	Amonyum Asetat

8.8.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

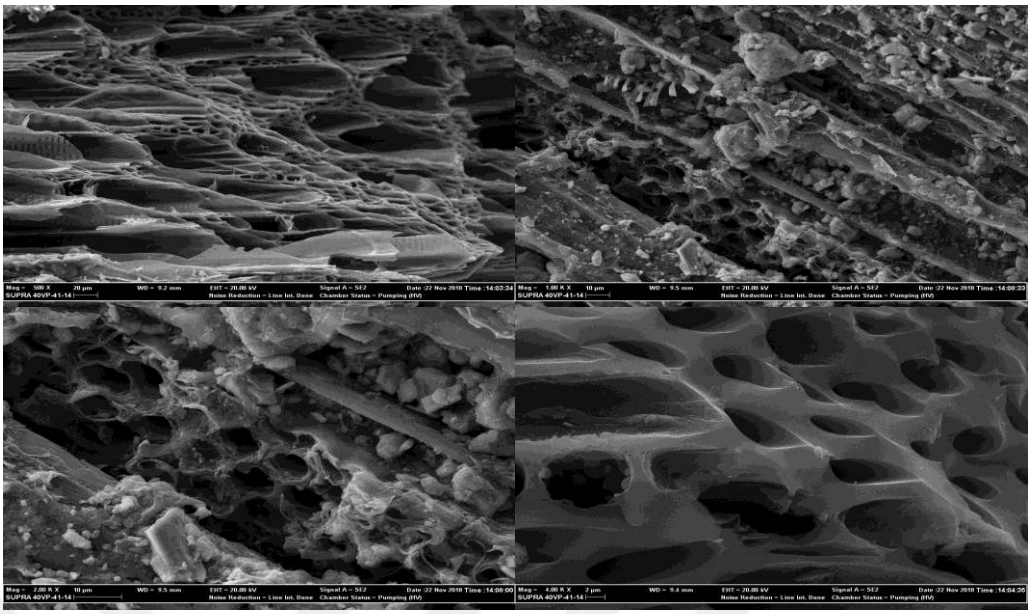
Biyocharın toprakta kullanımından sonraki SEM görüntülerine bakıldığında biyocharın kararlı yapısını koruduğu görülmektedir. Gözeneklerin kapanmadığı dolayısıyla biyocharın su tutma kapasitesi özelliğini koruduğu belirlenmiştir. Biyochar yüzeyinde görülen ipliksi yapıların varlığı mikrobiyal aktivitelerin olduğunu göstermektedir. Biyochar ve biyokompozitlerin toprakta kullanım sonrasına ait SEM görüntüleri Şekil 8.20-8.21-8.22 ve 8.23’ de verilmiştir.



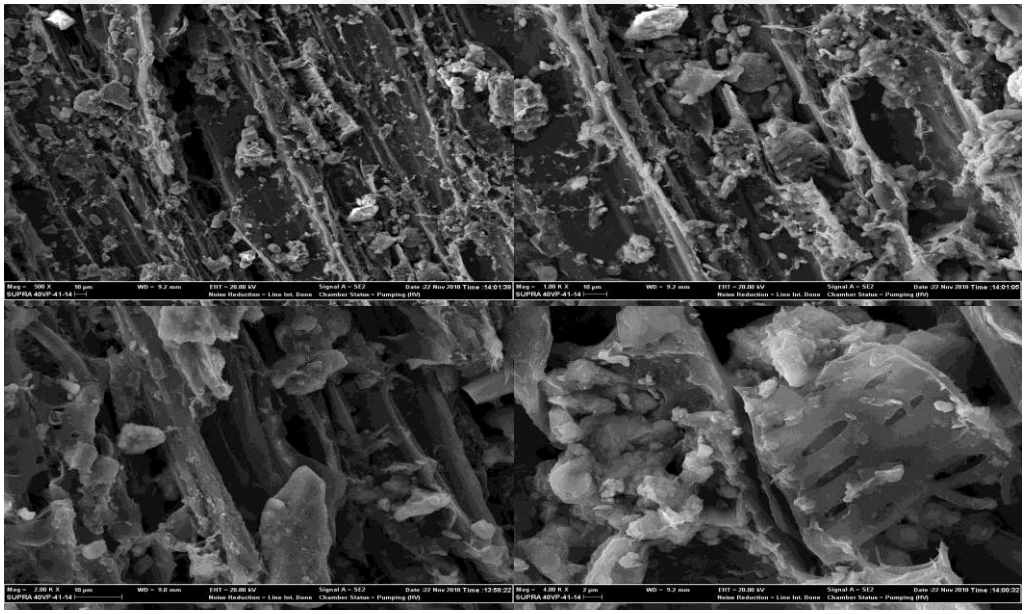
Şekil 8.20. *BC_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)*



Şekil 8.21. *BC_HA_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)*



Şekil 8.22. *BC_TG_4:2_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)*



Şekil 8.23. *BC_YG_T SEM görüntüleri (500x -1kx-2kx-4kx)*

9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında yenilenebilir kaynak olan kayın ağacı talaşının karbonizasyonuyla elde edilen biyochara farklı oranlarda organik gübreler (hümik asit, tavuk gübresi, yarasa gübresi) ile birlikte torrefaksiyon uygulanarak, sentetik gübrelere alternatif, organik karbon içeriği yüksek, çevre dostu, biyochar temelli toprak düzenleyiciler elde edilmiş ve bunların karakterizasyonu çalışılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hümik asit yine aynı biyokütle kaynağından (kayın ağacı talaşı) ekstraksiyon, alkali titrasyon ve santrifüj uygulamalarıyla laboratuvar ortamında elde edilmiştir. Biyochar ve biyokompozitlerin 95 gün toprak denemesi yapılarak çevreye ve bitkiye olan etkileri gözlemlenmiş ve belirli süre toprakta kullanılan biyochar ve biyokompozitlerde oluşacak değişimler incelenmiştir. Biyochar ve biyokompozitlerin toprakta kullanımından önce ve 95 günlük toprak denemesinden sonra karakterizasyonları yapılarak karşılaştırılmıştır.

Organik gübreler besin maddelerinin alınmasını sağlayarak toprak organik maddesi düzeylerini artırır ve toprak verimliliğine katkıda bulunurlar. Aynı zamanda bitkilerin ve toprak canlılarının gelişimini hızlandırarak toprak mikroorganizmalarının popülasyonunun artmasını sağlarlar. Kümes hayvanları atıkları, yüksek fosfor ve azot içeriğine sahiptir, ancak, toprakta doğrudan kullanıldığında bitkide yanmalara neden olabilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada biyochara farklı oranlarda tavuk gübresi impregnasyonu ile elde edilen biyokompozitler kullanılarak tavuk gübresinin seyreltilmesi sağlanmış, toprağa olan negatif etkileri azaltılmıştır. Topraktaki organik maddelerin ana içeriği humustur. Hümik asit, humusun en aktif maddesidir. Sürekli artmakta olan kimyasal gübre kullanımı, humusun tükenmesine neden olmaktadır. Humus, gübre alımını kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle biyochara hümik asit impregne edilerek toprakta uygulamaya hazır biyochar temelli hümik asit (BC_HA) elde edilmiştir.

Biyochar ve biyokompozitlerin karakterizasyon sonucunda biyochar, yarasa gübresi ve hümik asit impregnasyonu ve torrefaksiyonu sonucunda elde edilen biyokompozit örneklerinin kül içeriklerinin % 3,25-3,54 aralığında olduğu belirlenmiştir. Tavuk gübresinin eklenmesi ile kül içeriği artmış olup, en yüksek oranda (4:3) tavuk gübresi eklenen biyokompozitte kül içeriği %20,2 olarak belirlenmiştir. Biyocharın içeriğindeki kül bitkilere besin maddesi sağlayabilmekte ve toprak pH'sını arttırıcı etki

yapmaktadır. Biyocharın 8,87 pH değeriyle bazik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Asit nötürleştirme potansiyeline sahip biyochar, toprak asitliğini azaltmak için uygulanabilir. Bitki gelişimi için en ideal toprak nötr pH'ya yakındır. Bu pH'ya sahip topraklarda mikroorganizmalar aktiftir ve toprak besin elementlerince zengindir. Bitkiler için yarayışlı olan organik gübrelerin çoğunluğu asidik özellik gösterdiğinden, biyochar içerikli biyokompozitler pH' yı dengeleyerek daha ideal toprak pH'sını sağlarlar.

Uygulamada kullanılan toprak örneğinin bünyesi killi tın olup, hafif alkali ve tuzsuz özellikte olduğu belirlenmiştir. Orta kireçli olan toprak örneğinde toplam azot ve organik karbon ile organik madde içeriği düşük, bitkiye yarayışlı fosfor çok fazla, bitkiye yarayışlı potasyum ise yeterlidir. Toprakta pH ve kireç fazla olduğundan bitki için yarayışlı potasyum ve fosfor bitki tarafından alınamayabilir. Bu durumda, bağlı fosfor biyochara tutundurularak bitki tarafından kolaylıkla alınabilir hale getirilebilir. Biyochar ve biyokompozit uygulaması ile toprağın ve bitkinin organik maddeleri emiliminin artmasının sağlanacağı düşünülmektedir.

Toprak analiz sonuçlarına göre, biyochar uygulanmış toprakta katyon değişim kapasitesi ve değişebilir Ca, Mg, K, Na değerleri artmıştır. Toprağa biyochar ilave edildiğinde toprağın su tutma kapasitesi yaklaşık % 50 oranında artmıştır. Bu olumlu artış biyocharın gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. İklim değişiklikleri nedeniyle özellikle ülkemizin de içinde bulunduğu Akdeniz coğrafyasında kuraklaşmanın hızla ilerleyeceği öngörüldüğünde, toprakta biyochar uygulamasının az miktarda su ile bitki yetiştirilmesinde yarayışlı olacağı düşünülmektedir. Özellikle suyun kısıtlı olduğu koşullarda, tarıma elverişsiz, kumlu topraklarda, su tutma kapasitesinin iyileştirilmesi ile toprak kalitesi iyileştirilerek bitki performansı artırılacaktır.

Toprak, biyochar ve biyokompozit malzemeler XRD ve FTIR ile karakterize edilerek içerdikleri fonksiyonel gruplar, mineraller belirlenmiştir. Tavuk gübresi ile elde edilen biyokompozitte amid gruplarının varlığı saptanmış olup, bitki büyümesi için yarayışlı azot içeriğine sahip organik gübre elde edildiği görülmüştür.

Biyochar ve biyokompozitlerin toplam karbon içerikleri elementel analiz ile belirlenmiştir. Karbonizasyon sonucunda karbon miktarının arttığı, biyochar uygulaması ile toprakta karbon birikiminin sağlanabileceği görülmüştür.

Yapılan çalışmada biyochar ve biyokompozit uygulanan toprakta mısır bitkisinin büyüme eğrileri çıkarılmıştır. Belirli aralıklarla mısır bitkisinin boyu ölçülerek biyochar ve biyokompozitlerin verime etkileri incelenmiştir. BC_TG_4:3 uygulanan toprakta mısır bitkisinin gelişiminin en fazla olduğu görülmüştür. Biyochar bitki köklerinin toprak içinde daha kolay ilerlemesini sağlayarak bitki gelişimini hızlandırmaktadır.

SEM sonuçları incelendiğinde, biyocharın toprakta uygulanmasıyla mikrobiyal aktivitelerin devam ettiği, gözenekli yapının korunduğu görülmüştür. Bu da, biyocharın mikroskobik canlıların enzimlerine dayanıklı olup, kararlı yapısını koruduğunu göstermektedir. Ayrıca biyochar gözenekleri sayesinde farklı canlılar için yaşam alanı oluşturmakta, toprak biyotasını düzenlemektedir.

95 gün bitki büyüme süresi tamamlandığında biyochar ve biyokompozit örneklerinde toplam azot, fosfor ve potasyum içeriklerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Biyochar ve biyokompozitler bitki gelişimine uygun pH' ya ve yeterli organik maddeye sahip olduğu için bitkinin büyümesi sırasında gerekli olan minerallerin alınabilir forma gelmesine katkıda bulunarak kökler tarafından adsorbe edilmesini sağlamıştır.

Ayrıca, bazik pH'ya sahip olan biyochar uygulaması ile bitki yetiştirilmesi sonrasında toprağın bazikliğinin korunması sağlanmıştır. Yüksek asit mikrobiyal aktivitelerin yavaşlamasına ve asitli hüminlere neden olur. Nitrifikasyon bakterileri nötr ve yüksek pH'da aktiftirler. Bitki yüksek asitte azotun NH_4 formundan yararlanamaz biyochar uygun pH sağlayarak toprak reaksiyonları için gerekli koşulları sağlamış ve organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanıp azot fosfar ve potasyumun bitki için yarayışlı forma dönüşmesine katkı sağlamıştır.

Uygulama sonrasında toplam katyon değişim kapasitesinde azalma olduğu, ancak değişebilir katyonların miktarlarında önemli bir değişme olmadığı görülmektedir. Toprak ve biyochardaki organik maddelerin negatif yüklü olması ve organik maddelerin bitki tarafından alınmasıyla negatif iyonlardaki değişim katyon değişim kapasitesinde azalmaya sebep olmuştur.

Hümik asit, tavuk gübresi ve yarasa gübresinin toprağa yararlarından dolayı, organik gübre emdirilmiş biyochar içerikli biyokompozitler biyocharın yüksek yüzey alanı sayesinde toprak kalitesinin sürdürülebilirliğinin sağlanması adına uygun bir katkı maddesidir. Buna karşın, toprağa ve suya karışan sentetik gübreler, kimyasallar besin

zinciri ile tüm canlılara ulaşarak hayati tehlikelere yol açmaktadır. Bu nedenle, toksik etkiye neden olmayan, doğaya, canlılara zarar vermeyen, doğal kaynakları kirletmeyen ve doğal dengeyi bozmayan sağlıklı besinler elde etmek için organik gübre içerikli biyochar kullanılabilir.

Türkiye topraklarının KDK değeri düşük (özellikle de yüksek kum içeriğine sahip topraklar) ve organik madde içeriği yetersizdir. KDK değeri düşük olan toprakta gübreleme sonrası toprağa geçen besin elementleri tutulamaz. Bu topraklarda besin elementlerinin yıkanma kayıpları da yüksektir. Yüksek KDK ve su tutma kapasitesine sahip olan biyocharın uygulanması ülkemiz topraklarının kalitelerinin iyileştirilmesi için önemli avantajlar sağlayacaktır.

Sonuç olarak biyocharın çevreye dost, gübre amaçlı kullanılabilecek toprak düzenleyicisi ve iyileştiricisi olduğu belirlenmiştir. Biyochar, toprak özelliklerini iyileştirmekte, hem çevresel iyileştirici hem de bitkisel üretimde toprak düzenleyicisi olarak kullanılmakta ve ekonomik olarak başka şekilde kullanımları mümkün olmayan organik artıkların değerlendirilmesini sağlamaktadır. Ayrıca iklim değişikliği ile mücadele gibi olumlu özellikleri nedeniyle ve gelecekte kimyasal gübrelemenin yasaklanacağı da göz önünde bulundurulduğunda, biyochar içerikli biyokompozit malzemelerin toprak düzenleyicisi olarak kullanımı çevre dostu çözümler sunacaktır.

KAYNAKÇA

[1] Türkeş, M. (2003). Sera gazı salımlarının azaltılması için sürdürülebilir teknolojik ve davranışsal seçenekler. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Çevre Bilim Ve Teknoloji Küreselleşmenin Yansımaları, Ankara, s.267-285.

[2] Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota–a review. Soil Biology and Biochemistry, 43(9), 1812-1836.

[3] Lehmann, J. and Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management, Science and Technology. London: Earthscan Publications, 1-12.

[4] Kwapinski, W., Byrne, C.M., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J., Hayes, M. (2010). Biochar from biomass and waste, Waste Biomass Valorization, 1, 177-189.

[5] McLaughlin, H., Anderson, P. S., Shields, F. E., Reed, T. B. (2009). All biogas are not created equal, and how to tell them apart. In proceedings of the North American Biochar Conference, Boulder, Colorado. https://biyochar-international.org/sites/default/files/AllBiyochars--Version2--Oct2009.pdf. (Erişim tarihi:23.04.2017)

[6] Spokas, K.A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratio, Carbon Management, 1(2), 289-303.

[7] Rehman, H.A. and Razzaq, R. (2017). Benefits of biochar on the agriculture and environment - A Review. Journal of Environmental Analytical Chemistry, 4(3), 5-7.

[8] Kuzyakov, Y., Bogomolova, I., and Glaser, B. (2014). Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ^{14}C analysis. Soil Biology and Biochemistry Journal, 70, 229–236.

[9] Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M,. Zhou,Y., Chen, H., Yang L. (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. Chemical Engineering Journal, 240 ,574-578.

[10] Oliveira, F. R., Patel, A. K., Jaisi, D. P. Adhikari,S., Lu, H., Khanal S.K. (2017). Environmental application of biochar. Current status and perspectives. Bioresource Technology , 246, 110-122.

[11] Vijayaraghavan, K. (2016). Biochar production strategies, potential feedstocks and applications. Journal of Environment and Biotechnology Research, 4(1), 41-49.

[12] Bridgewater, A.V. and Grassi, G. (1991). Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization, Luxembourg: Elseiver Applied Science.

[13] Küçük, M.M. and Demirbaş, A. (1987). Biomass Conversion Processes, Energy Conversion and Management, 38(2), 151-165.

[14] Tetik, E. (1997). Kolza sap samanının pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[15] Özyurtkan, M.H. (2006). Melez kavağın karbonizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[16] Murvvanashyaka, J.N., Pakdel, H, and Roy, C. (2001). Separation of syringol from birch wood derived vacuum pyrolysis oil, Separation and Purification Technology, 24(3), 155-165.

[17] Klass, D.L (1998). Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals.U.S.A: Academic Press.

[18] Van der Stelt, M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, J.H.A., Ptasinski, K.J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. Biomass and Bioenergy, 35(9), 3748-3762.

[19] Tumuluru, J.S., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Christopher, C.T., Boardman. R.D. (2011). A review on biomass torrefaction process and product properties for energy application. Industrial Biotechnology, 7(5), 384-401.

[20] Chen, Y., Yang. H., Yang, Q., Hao, E., Zhu,, Chen, H. (2014). Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation, Bioresource Technology, 156, 70-77.

[21] Nartey, O.D. and Zhao, B. (2014). Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview. Advances in Materials Science and Engineering, 2014,1-12.

[22] Narzari, R., Bordoloi, N., Chutia, R.S., Borkotoki, B., Gogoi, N., Bora A., Kataki, R. (2015). Biology, biotechnology and sustainable development, Chapter 2. Dr. Hiranjit Choudhury (Editor), biochar: An Overview on its production, properties and potential benefits. (pp.13-31). India: Research İndia Publications.

[23] Bridgwater, AV. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical Engineering Journal, 91(2-3),87-102.

[24] Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Chı, Y., Yan, J.H., Cen, K.F. (1999). Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: Influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.50(2), 149-162.

[25] Bridgwater, T., Toft, A.J. and Brammer, J.G. (2002). A techno- economic comparasion of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6(3),181-246.

[26] Encınar, J.M., Gonzalez, J.F. and Gonzalez, J. (2000). Fixed-bed pyrolysis of Cynara Cardunculus L. Product yields and compositions. Fuel Processing Technology,68(3),209- 222.

[27] Şensöz, S. and Kaynar, D. (2006). Bio-oil production from soybean (glycine max L.); fuel properties of bio-oil. Industrial Crops and Products, 23(1),99-105.

[28] Şensöz, S., Angın, D. and Yorgun, S. (2000). Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (brassicanapusl.): Fuel properties of bio-oil. Biomass and Bioenergy,19(4),271-279.

[29] Rahman, A.N.E., Akmal, M.A. and Prasad, K.B.S. (2001). Pyrolysis of solid wastes. Journal Of Scientific and Industrial Research, 60,52-59.

[30] Uzun, B.B. (2005). Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[31] Aho, A., Kumar, N., Eranen, K., Salmı, T., Hupa, M., Murzın, D.Y. (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the Zeolite Structure. Fuel, 87(12), 493-2501.

[32] Rao, T.R and Sharma, A. (1998). Pyrolysis rates of biomass materials. Energy, 23(ll), 973- 978.

[33] Doğru, M. (1997). Ayçiçek pres küspesinin sürükleyici akım reaktöründe flash pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.Fen Bilimleri Enstitüsü.

[34] Eken, S. (2007). Seyitömer linyiti ve çam kabuğunun ortak pirolizinden elde edilen katıların adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi.Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[35] Sohi S., Lopez Capel E., Krull E., Bol, R. (2009). Biochar climate change and soil: A review to guide future research. Land and Water Science Report. Australia: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation.

[36] Ueno, M., Kawamitsu, Y., Komiya, Y., Sun, L. (2007). Carbonisation and gasification of bagasse for effective utilisation of sugarcane biomass. International Sugar Journal ,110(1309), 22-26.

[37] Singh, B., Arbestain, M.C, and Lehmann J. (2017). Biochar: A Guide to Analytical Methods. Australia and New Zealand: CSIRO publishing.

[38] EBC European Biyochar Certificate (2012). Guidelines for a sustainable production of biochar. Arbaz, Switzerland: European Biochar Foundation (EBC). Version 4.8. http://www.european-biyochar.org/en/download. (Erişim tarihi: 10.08.2018).

[39] Varol Apaydın, E. (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[40] Bruckman, V.J., Varol Apaydın, E., Uzun, B.B., Liu, J. (2016). Biochar: A regional supply chain approach in view of climate change mitigation. England: Cambridge University Press.

[41] Glaser, B., Lehmann, J. and Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – A review, Biology and Fertility of Soils, 35, 219-230.

[42] Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luisao, F.J., Petersen, J., Neves, E.G. (2006). Black

carbon increases cation exchange capacity in soils. Soil Science Society of America Journal ,70,1719-1730.

[43] Lehmann, J., Junior, J.P.S., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsoil of the Central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments. Plant and Soil, 249, 343-357.

[44] Baldock, J.A. and Smernik, R.J. (2002). Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinus resinosa (Red pine) wood, Organic Geochemistry, 33(9), 1093-1109.

[45] Lehmann, J., Liang, Be, Solomon, D., Lerotic, M., Luizäo, F., Kinyangi, F., Schäfer, T., Wirick, S., Jacobsen, C. (2005). Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. Global Biogeochemical Cycles, 19(1), 1013.

[46] Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., Burton, S.D. (2008). Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. Journal of Geophysical Research, 113(G2), G02027.

[47] Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W. (2001). The Terra Preta phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. The Science of Nature,88(1), 37–41.

[48] Marris, E. (2006). Putting the carbon back: black is the newgreen. Nature international journal of science,442(7103), 624–626.

[49] Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment, Australian Journal of Soil Research. 45(8), 629-634.

[50] Belanger, N.I., Cote B., Fyles, J.W., Chourchesne, F., Hendershot, W.H. (2004). Forest re-growth as the controlling factor of soil nutrient availability 75 years after fire in a deciduous forest of southern Quebec. Plant and Soil, 262(1-2),363-372.

[51] Keech, O., Carcaillet, C. and Nilsson, M.C. (2005). Adsorption of allelopathic compounds by wood-derived charcoal: The role of wood porosity. Plant and Soil, 272(1), 291-300.

[52] Lehmann, J. (2007). Bio-energy in the black. Frontiers in Ecology and the Environment, 5(2007), 381-387.

[53] Krishnakumar, S., Rajalakshmi, A.G., Balaganesh, B., Manikandan, P., Vinoth, C., Rajendran, V. (2014). Impact of biochar on soil health. International Journal of Advanced Research, 2(4), 933-950.

[54] Josiah, H., DuPonte, M., Sato, D., Kawabata. (2010). The Basics of Biochar: A Natural Soil Amendment. College of Tropical Agriculture and Human Resources University of Hawaii at Manoa, Soil and Crop Management 30, 1-6.

[55] Downie, A., Crosky, A. and Munroe, P. (2009). Physical Properties of Biyochar. Lehmann, J. and Joseph, S. (Editors), In Biochar for Environmental Management Science Technology and Imlementation (pp. 13-32). London: Earthscan.

[56] Vartapetyan, R. and Voloshchuk, A. (1995). The mechanism of the adsorption of water molecules on carbon adsorbents. Russian Chemical Reviews ,64 (11). 985-1001.

[57] Laine, J., Simoni, S. and Calles, R. (1991). Preparation of activated carbon from coconut Shell in a small scale cocurrent flow rotary kiln. Chemical Engineering Communications, 99(1), 15-23.

[58] Joseph, S.D., Arbestain, M.C., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., Van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B.P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R.J., Amonette, J.E. (2010). An ınvestigation into the reactions of biochar in soil. Australian Journal of Soil Research, 48(7), 501-515.

[59] Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C., Xing, B. (2004). Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. Environmental Science and Technology ,38 (17), 4649-4655.

[60] Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, L.V., Lin, X., Chan, W.G., Hajaligol, M.R. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. Fuel, 83(11), 1469-1482.

[61] Gray, M., Johnson, M.G., Dragila, M.L, Kleber, M. (2014). Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. Biomass and bioenergy, 61, 196-205.

[62] Kinney, T, J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. Biomass and Bioenergy, 41, 34-43

[63] Ogawa, M., Okimori, Y. and Takahashi, F. (2006). Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation: three case studies. Mitigation and adaptation strategies for global change 11, 429-444.

[64] Yu, X.Y., Ying, G.G., Kookana, R.S. (2006). Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54(22), 8545-8550.

[65] Brewer, C.E. (2012). Biyochar characterization and engineering, Doctor Of Phılosophy Dissertation. Lowa USA: University of Iowa, Chemical Engineering, Biorenewable Resources and Technology.

[66] Vaccari, F. P., Baronti, S., Lugato, E., Genesio, L., Castaldi, S., Fornasier, F., Miglietta, F. (2011). Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. European Journal of Agronomy, 34(4), 231-238.

[67] Sheth, A.C. and Bagchi, B. (2005). Investigation of nitrogen-bearing species in catalytic steam gasification of poultry litter. Journal of the Air and Waste Management Association , 55(5), 619-628.

[68] Steiner, C., Das, K.C., Melear, N., Lakly, D. (2010). Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar. Journal of Environmental Quality ,39 (4), 1236-1242.

[69] Ghezzehel, T.A., Sarkhot, D V. and Berhe, A. A. (2014). Biochar can be used to capture essential nutrients from dairy waste water and improve soil physico-chemical properties. Solid Earth, 5, 953-962.

[70] Wang, B., Lehmann, J., Hanley, K., Hestrin, R., Enders, A. (2015). Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. Chemosphere, 138, 120-126.

[71] Cui, X, Hao, H., Zhang, C., He, Z.s Yang, X. (2016). Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. Science of The Total Environment, 539, 566-575.

[72] Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y.K., Jung, J., Hyun, S. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. Bioresource technology, 148, 196-201.

[73] Fidel, R.B. (2012). Evaluation and implementation of methods for quantifying organic and ınorganic components of biochar alkalinity. Master of Science Thesis.Lowa USA: University of Lowa.

[74] Zhang, A. F., Pang, X., and Li, L.Q. (2009). Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation. Journal of Agro Environment Science, 28, 2459-2463.

[75] Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., Lehmann, J. (2010). Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol, Plant Soil, 333, 117-128.

[76] Chan, K.Y., Zwieten, V.L., Meszaros, I., Dowine, A., Joseph, S. (2008) Using poultry litter biochar as soil amendments, Australian Journal of Soil Research 46(5), 437-444.

[77] Singh, R., Babu, J.N., Kumar, R., Srivastava, P., Singh, P., Raghubanshi, A.S. (2015). Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: an ecological perspective. Ecological Engineering, 77(C), 324-347.

[78] Karhu, K., Matilla, T., Bergström, I., Regina, K. (2011) Biochar addition to agricultural soil increased CH_4 uptake and water holding capacity - Results from a short-term pilot field study.Agriculture, Ecosystems and Environment, 140(1), 309-313.

[79] Jien, S.H. and Wang, C.S. (2013). Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil, Catena, 110, 225-233.

[80] Tryon, E.H. (1948). Effect of charcoal on certain physical, chemical, and biological properties of forest soils, Ecological Monographs, 18(1) 81-115.

[81] Jeffery, S., Verheijena, F.G.A., van der Velde, M. and Bastos, A.C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop

productivity using meta-analysis, Agriculture, Ecosystems and Environment, 144(1), 175-187.

[82] Sombroek, W.G. (1966). Amazon Soils: A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon Region, Wageningen. Nederland: Center for Agricultural Publications and Documentation.

[83] Sombroek, W.G., Nachtergaele, F.O., Hebel., A. (1993). Amounts, dynamics and sequestering of carbon in tropical and subtropical soils. AMBIO A Journal of the Human Environment, 22(7), 417-426.

[84] Solomon, D., Lehmann, J., Thies, J., Schäfer T., Liang, B., Kinyangi, J., Neves, E., Petersen, J., Luizã F., Skjemstad J. (2007). Molecular signature and sources of biochemical recalcitrance of organic C in Amazonian Dark Earths, Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(9), 2285-2298.

[85] Liang, B., Lehmann, J., Sohi, S.P., Theis, J.E., O'Neill, B., Trujillo, L., Gaunt, J., Solomon, D., Grossman, J., Neves, E.G. and Luizão, F.J. (2010). Black carbon affects the cycling of non-blackcarbon in soil, Organic Geochemistry, 41(2), 206-213.

[86] Thies, J.E. and Rillig, M.C. (2009). Characteristics of biochar: Biochar properties. Lehmann, J. and Joseph, S. (Editors), In Biyochar for Environmental Management Science Technology and Implementation (pp.85-105). London: Earthscan.

[87] O'Neill B., Grossman, J., Tsai, S.M., Gomes, J.E., Garcia, C.E., Solomon, C.E., Liang, B., Lehmann, J., Thies, J. (2006). Isolating unique bacteria from Terra preta systems: Using culturing and molecular techniques as tools for characterizing microbial life in Amazonian Dark Earths. At 18th World Congress of Soil Science. Philadelphia.

[88] Yin, B., Crowley, D., Sparovek, G., de Melo, W.J., Borneman, J. (2000). Bacterial functional redundancy along a soil reclamation gradient. Applied and Environmental Microbiology, 66(10), 4361-4365.

[89] Carvalho, J.L.N., Nogueirol, R.C., Menandro, L.M.S., Bordonal,R.C., Borges,C.D., Cantarella, H., Franco, H.C.J. (2016). Agronomic

and environmental implications of sugarcane straw removal: a major review. Global Change Biology Bıoenergy, 9(7), 1181-1195.

[90] Bharambe, C.M. (2007). Microbıal ecology of bat guano and it's ımpact on associated ecosystems. Doctor Of Philosophy Dissertation.Amravati India: Sant Gadge Baba Amravati University, Department of Zoology In The Faculty of Science.

[91] Fayetörbay Kaynar, D. (2014). Tavuk gübresi, fosforlu gübre ve bacillus megaterıum m-3 uygulamalarının adi fiğin ot ve tohum verimine etkisi. Doktora Tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[92] Esringü, A., Sezen I., Aytatlı, B., Ercişli, S. (2015). Effect of humic and fulvic acid application on growth parameters in Impatiens walleriana L. Akademik Ziraat Dergisi, 4(1),37-42.

[93] Akıncı, Ş. (2011). Hümik asitler, bitki büyümesi ve besleyici alımı. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, 23(1), 46-56.

[94] Gürsoy, M., Nofouzi, F., Başalma, D. (2016). Humik asit uygulama zamanı ve dozlarının kışlık kolzada verim ve verim öğelerine etkileri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25 (Özel sayı-2), 131-136.

[95] Ata, N. (2018). Değişik düzeyde uygulanan tavuk gübresi ve fertigasyon ec'lerinin örtüaltı baharlık domates (solanum lycopersicum) yetiştiriciliğinde verim ve kalite üzerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Antalya: Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[96] Karaçancı, A. (2010). Serada organik hıyar yetitiriciliğinde ahır ve tavuk gübresi kullanımının etkileri. Doktara Tezi. İzmir: Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[97] Yenilmez, T. (2016). Çevre dostu organik gübreler. Yüksek Lisans Tezi.Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[98] Soba, M.R. (2012). Topraktan ve yapraktan uygulanan yarasa gübresinin domates ve biber bitkilerinde beslenme ile ürün miktarı ve meyvede bazı kalite özelliklerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[99] Bhat, H.R. and Sreenivasan, M.A. (1990). Records of bats in Kyasanur forest disease area and environs in Karnataka State, India with ecological notes. Mammalia, 54(1), 69-106.

[100] Ulger, A. C., Becker, H. C., Khant, G. (1987). Response of maize inbred lines and hybrids to increasing rates of nitrogen fertilizer. Journal of Agronomy and Crop Science ,159, 57-163.

[101] Bell, J. (2017). Corn growth stages and development. Texas: Texas A&M AgriLife Extension and Research.

[102] Cox, W.J., Kalonge, S., Cherney, D.J.R., Reıd, W.S. (1993). Growth Yield and Quality of Forage Maize Under Different Nitrogen Management Practices. Agronomy journal 85(2), 341-347.

[103] Nafziger, E. (2012). Corn, Chapter2. In Illinois Agronomy Handbook. (pp.13-26). Urbana, Illinois: College of Agricultural, Consumer and Environmental Sciences http://extension.cropsciences.illinois.edu/handbook/ (Erişim tarihi:10.08.2018).

[104] Dallar, A., (2017). Farklı sıcaklık ve tuz konsantrasyonlarının bazı silajlık mısır çeşitlerinin çimlenme özellikleri üzerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Antalya: Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[105] Süzer, S., (2003). Mısır tarımı. Edirne: Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü.

[106] Mısır Hastalık ve zararları ile mücadele https://kilis.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Yeti%C5%9Ftiricilik%20D%C3%B6k%C3%BCmanlar%C4%B1/m%C4%B1s%C4%B1r.pdf. (Erişim tarihi:27.08.2018).

[107] Sayğan, E.P. (2017). Biyokömürün (biyochar) toprak düzenleyicisi olarak kullanım potansiyellerinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Şanlıurfa: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[108] Namlı, A., Akça, M.O. ve Akça, H. (2017). Tarımsal atıklardan elde edilen biyokömürün buğday bitkisinin gelişimi ve bazı toprak özellikleri üzerine etkileri. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi, 5 (1), 39-47.

[109] Kishimoto, S. and Sugiura, G. (1985). Charcoal as a soil conditioner. In Symposium on Forest Products Research International – Achievements and the Future. Pretoria: CSIR Conference Centre pp. 12-23.

[110] Kammann, C., Glaser , B. and Schmidt, H.P. (2016). Combining biyochar and organic amendments, Chapter 6 in: Simon Shackley, Greet Ruysschaert, Kor Zwar and Bruno Glaser (editors): Biochar in European Soils (pp. 136). London: Routledge.

[111] Ronsse, F., Hecke, S.V., Dıckınson, D., Prıns, W. (2013). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: İnfluence of feedstock type and pyrolysis conditions. Global Change Bıology Bioenergy, 5, 104–115.

[112] Rondon, M., Ramirez, J.A. and Lehmann, J. (2005). Greenhouse Gas Emissions Decrease with Charcoal Additions to Tropical Soils. 3th USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry, Baltimore, USA.

[113] Spokas, K.A., Koskinen, W.C., Baker, J.M., Reicosky, D.C. (2009). Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil, Chemosphere, 77(4),574-581.

[114] Hoshı, T., (2001). Growth Promotion of Tea Trees by Putting Bamboo Charcoal in Soil. Proceedings of International Conference on O-cha (tea) Culture and Science, Tokyo, Japan. pp.147-150.

[115] Van Zwieten, L., Kimber, S., Downie, A., Chan, K.Y., Cowie, A., Wainberg, R., Morris, S. (2007). Papermill char benefits to soil health and plant production. proceedings conference of the ınternational agrichar initiative. Terrigal, Australia.

[116] Mikan, C.J. And Abrams, M.D. (1995). Altered forest composition and soil properties of historic charcoal hearths in southeastern Pennsylvania. Canadian Journal of Forest Research, 25(5), 687–696.

[117] Topolıantz, S. Ponge, J.F., Arrouays, D., Ballof, S., Lavelle, P. (2002). Effect of organic manure and endogeic earthworm pontoscolex corethrurus (Oligochaeta:

Glossoscolecidae) on soil fertility and bean production. Biology and Fertility of Soils, 36(4),313-319.

[118] Cheng, C.H., Lehmann, J., and Engelhard, M.H. (2008). Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(6), 1598-1610.

[119] Zhai, L., Caıji, Z., Lıu, J., Wang, H., Ren, T., Gaı, X., X, B., Liu, H.L. 2014. Short-term effects of maize residue biochar on phosphorus availability in two soils with different phosphorus sorption capacities. Biology and Fertility of Soils, 51(1), 113-122.

[120] Gao LU, S., Fang Sun, F., Tong Zong, Y. (2014). Effect of rice husk biochar and coal fly ash on some physical properties of expansive clayey soil (Vertisol) Catena 11437–44.

[121] Namgay, T., Singh, B., Singh. B.P. (2010). Influence of biyochar application to soil on the availability of As. Cd. Cu. Pb. and Zn to maize (Zea mays L.) Australian Journal of Soil Research, 48(7) ,638-647.

[122] Saraçoğlu, E., Uzun, B.B, Varol Apaydın, E. (2017). Upgrading of fast pyrolysis bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds. İnternational journal of hydrogen energy, 42(33), 1-11.

[123] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H., Zheng. C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 86(12), 1781-1788.

[124] Zhao, S.X., Ta, N., Wang, X.D. (2017). Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. Energies, 10(9), 1-15.

[125] De Souza, F., Bragança, S.R. (2018). Extraction and characterization of humic acid from coal for the application as dispersant of ceramic powders. Journal of Materials Research and Technology, 7(3), 254-260.

[126] Ulusal, A. (2016). Biyokütleden piroliz yöntemi ile üretilen biyocharın çevresel etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensititüsü.

[127] Haarlemmer, G., Guizani, C., Anouti, S., Déniel, M., Roubaud, A., Valin, S. (2016). Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood. Fuel, 174, 180-188.

[128] Prommer, J., Wanek, W., Hofhansl, F., Trojan, D., Offre, P., Urich, T., Schleper, C., Sassmann, S., Kitzler, B., Soja, G., Hood Nowotny, R.C. Biochar decelerates soil organic nitrogen cycling but stimulates soil nitrification in a temperate arable field trial. (2014). Plos One, 9(1), 1-16.

[129] Helal, A.A., Murad, G.A. Helal, A.A. (2011). Characterization of different humic materials by various analytical techniques. Arabian Journal of Chemistry, 4(1), 51-54.

[130] Er, A., Özdemir S. (2018). Tavuk gübresi ve tarımsal atıkların biyoyakıt karakterlerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (2), 489-494.

[131] Rizzo, P.F., Torre, V.D., Riera, N.I., Crespo, D., Barrena R., Sánchez, A. (2013). Co-composting of poultry manure with other agricultural wastes: process performance and compost horticultural use. Journal of Material Cycles and Waste Management ,17(1), 42-50.

[132] Behazin, E., Ogunsona, E., Rodriguez Uribe, Arturo., Mohanty, A.K., Misra, M., Anyia, A.O., (2016). Mechanical, chemical, and physical properties of wood and perennial grass biochars for possible composite application. Bioresources, 11(1), 1334-1348.

[133] Giovanela, M., Parlanti, E., Soriano Sierra, E. J., Soldi, M. S., Sierra M. M. D. (2004). Elemental compositions, FTIR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. Geochemical Journal, 38(3), 255-264.

[134] Schnitzer, M. I., Monreal, C.M., Facey, G. A., Fransham, P.B. (2007). The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyses of chicken manure, biooils and char by ^{13}C and ^{1}H NMR and FTIR spectrophotometry. Journal of Environmental Science and Health Part B, 42(1), 71-77.

[135] Wurster, C.M., Mcfarlane, D.A., Bird, M.I., Ascough, P., Athfield, N.B. (2010). Stable isotopes of subfossil bat guano as a long-term envıronmental archive:

Insıghts from a grand canyon cave deposit. Journal of cave and karst studies, 72(2), 111-121.

[136] Schnitzer, M., Kodama, H., Ripmeester, J. A. (1991). Determination of the aromaticity of humic substances by x-ray diffraction analysis. Soil Science Society of America Journal, 55(3), 745-750.

[137] Hunger, S., Sims J. T., Sparks, D.L. (2008). Evidence for struvite in poultry litter: Effect of storage and drying. Journal of Environmental Quality, 37(4), 1617-1625.

[138] Lee, J., Choi, D., Ok, Y.S., Lee, S.R., Kwon, E.E. (2017). Enhancement of energy recovery from chicken manure by pyrolysis in carbon dioxide. Journal of Cleaner Production, 164, 146-152.

[139] Mulabagal, V., Baah, D.A. Egiebor, N.O., Chen, W.Y., (2015). Biochar from biomass-A strategy for carbon dioxide sequestration, soil amendment, power generation and CO_2 utilization, in Handbook of Climate Mitigation and Adaptation (p.p. 1-31). USA: Springer Publishers.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra AYGÜN

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Çanakkale / 1991

E-Posta : busraygun@hotmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2019, Yüksek Lisans, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Proses ve Reaktör Tasarımı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- 2016, Lisans, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği

Yayınları ve Bilimsel Faaliyetleri:

2018, Bildiri, AYGÜN, B. VAROL-APAYDIN E. Carbon In The Soıl: Preparatıon And Characterızatıon Of Bıochar From Beech Wood Sawdust. The World Conference On Carbon . Madrid, İspanya.