T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

HATMİ ÇİÇEĞİ VE KARAÇAM KOZALAĞINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLAR İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN HÜMİK ASİT GİDERİMİ

MEHMET EMİN SANDALOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOÇ. DR. AYDIN TÜRKYILMAZ

OCAK - 2025
KASTAMONU

TEZ ONAYI

MEHMET EMİN SANDALOĞLU tarafından hazırlanan "**HATMİ ÇİÇEĞİ VE KARAÇAM KOZALAĞINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLAR İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN HÜMİK ASİT GİDERİMİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **24.01.2025** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Kaan IŞINKARALAR Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Yasemin TURHAN Balıkesir Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Mehmet Emin SANDALOĞLU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATMİ ÇİÇEĞİ VE KARAÇAM KOZALAĞINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLAR İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN HÜMİK ASİT GİDERİMİ

MEHMET EMİN SANDALOĞLU

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN:DOÇ. DR. AYDIN TÜRKYILMAZ

Aktif karbon, en genel tanımı ile porozite yani boşluk/yer/alan etrafını kaplayan/kapatan karbon atomları olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbon: karbon siyahından nükleer grafitlere, karbon fiberlerden elektrot grafitlerinin kompozitlerine ve bunlardan gibi çok daha fazla üyeye sahip olan karbon ailesinin bir üyesidir. Diğer bir deyişle de, farklı boyutlarda, çok küçük miktarlarında devasa yüzey alanlarına sahip olabilen ve bulunduğu ortamda adsorplama yeteneği oldukça yüksek olan maddelerdir. Ortamda bulunan organik maddenin oldukça büyük bir kısmını oluşturan ve genel tabir ile humus olarak adlandırılan yapılar da, ekosistemlerin hem kendi içinde hem de birbirleri ile olan etkileşimleri açısından önem arz etmektedir. Humus olarak adlandırılan maddeler üç kısımda incelenebilmektedir; hümik asitler, fulvik asitler ve hüminler. Hümik ve fulvik asitler genel tabirle belirli pH aralıklarında ve belirli şartlar altında çözünebilen ve etkileşime girebilen kısımları; hüminler ise etkileşime girmeyen diğer kısımları ifade etmektedirler. Etkileşimde bulunan kısımlar olarak hümik ve fulvik asitler, serbets haldeki grupları, girift ve kompleks yapıları ve çoklu bağ yapabilme kapasiteleri ile bulundukları ortam neticesinde hem fayda sağlayabilmekte hem de koşullar olumsuzlaştığında ekosistem için sorunlar ortaya çıkarabilmektedir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, hatmi çiçeği ve karaçam kozalağı bitkilerinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbonlar üretilmiş; değişen sıcaklıklarda ve NaOH muamelesi ile üretilen aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden farklı sıcaklık ve pH değerlerinde hümik asit giderimi çalışılmıştır. Üretilen aktif karbonların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmet-Teler (BET), Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektrometresi (EDX), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Azaltılmış Toplam Yansıtma (ATR) analizleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Hatmi çiçeği için 2M NaOH muamelesinde 600 derecede 21,33 m^2/g, 700 derecede 18,62 m^2/g; Karaçam kozalağı için 2M NaOH muamelesinde 600 derecede 79,48 m^2/g ve 700 derecede 14,64 m^2/g yüzey alanına sahip oldukları tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra aktif karbonların Hümik asit giderim veriminin artan yüzey alanı ve sıcaklıkla arttığı ancak artan pH ile azaldığı bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Aktif Karbon, Hümik Asit, Adsorpsiyon, Kimyasal Aktivasyon, Hatmi Çiçeği, Karaçam Kozalağı

Ocak 2025, 100 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

REMOVAL OF HUMIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBONS OBTAINED FROM HOLLYHOCK FLOWER AND BLACK PINE CONE

MEHMET EMİN SANDALOĞLU

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. AYDIN TURKYILMAZ

Activated carbon can generally be defined as carbon atoms surrounding or enclosing porosity, i.e., voids/spaces. Activated carbon is a member of the carbon family, which includes numerous members such as carbon black, nuclear graphite, carbon fibers, and electrode graphite composites. In other words, activated carbon refers to materials that can have massive surface areas in very small amounts and exhibit high adsorption capacity in their environment. Structures referred to as humus, which form a significant portion of organic matter in the environment, are also crucial for both the internal and mutual interactions of ecosystems. Humus is classified into three components: humic acids, fulvic acids, and humins. Humic and fulvic acids are generally the parts that can dissolve and interact under specific pH ranges and conditions, whereas humins represent the non-interactive parts. Humic and fulvic acids, due to their free groups, intricate and complex structures, and multi-bonding capabilities, can provide benefits in their environment. However, under adverse conditions, they may cause problems for ecosystems. In this master's thesis, activated carbons were produced from mallow flower and Scots pine cones through a chemical activation method. Activated carbons were synthesized using NaOH treatment at varying temperatures. The removal of humic acid from aqueous solutions was studied under different temperature and pH conditions. The characterization of the produced activated carbons was carried out using Scanning Electron Microscopy analysis (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Energy dispersive X-ray (EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Attenuated Total Reflection (ATR) analyses. The surface areas of the produced activated carbons were determined as follows: Mallow flower: 21,33 m^2/g at 600 °C and 18,62 m^2/g at 700 °C with 2M NaOH treatment. Scots pine cone: 79,48 m^2/g at 600 °C and 14,64 m^2/g at 700 °C with 2M NaOH treatment. It was found that humic acid removal efficiency increased with higher surface area and temperature but decreased with increasing pH. This study demonstrates the potential of activated carbons produced from organic materials in water treatment technologies and highlights the relationship between the structural properties of activated carbons and their removal efficiencies.

KEYWORDS: Activated Carbon, Humic Acid, Adsorption, Chemical Activation, Mallow Flower, Scots Pine Cone

January 2025, 100 Page

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca gerek eğitim gerekse de kariyer anlamında desteğini esirgemeyen çalışma süresince her daim yanımda olan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda tüm hayatım boyunca arkamda olan ve attığım her adımda ellerinden geldiğince bana destek çıkan kıymetli annem Feride SANDALOĞLU'na ve kıymetli babam Ali Talip SANDALOĞLU'na sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm bu süreçte tüm dertlerimi sıkılmadan dinleyen ve bana her zaman bir dayanak kaynağı olan kıymetli kız kardeşim Merve SANDALOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Emin SANDALOĞLU

Kastamonu, 2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **xii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Topraktaki Organik Maddeler 3
1.2 Canlı Organizmalar 3
1.3 Toprak Organik Maddesi 3
1.4 Yapısı Değişmeyenler 3
1.5 Dönüşmüş Maddeler/Yapısı Değişenler 4
1.6 Humik Maddeler 4
1.7 Hümik Olmayan Maddeler 4
1.8 Organik Maddenin Topraktaki Görevi 5
1.8.1 Nütrientlerin Bitki Gelişimi İçin Kullanılabilirliği 5
1.8.2 Humusun Toprağın Fiziksel Yapısına, Erozyona Dayanıklılığına, Tamponlama ve Değişim Kapasitesine Etkisi 6
1.8.3 Toprağın Biyolojik Yapısına Etkileri 7
1.9 Hümik Maddelerin Oluşumu 7
1.9.1 Lignin Proteini Teorisi 9
1.9.2 2 ve 3 No'lu Oluşum Mekanizmaları: Polifenol Teorisi 10
1.9.3 4. No'lu Oluşum Mekanizması: Şeker-Amin Kondenzasyonu 12
1.10 Hümik Maddelerin Özellikleri 13
1.10.1 Hümik Asitler 13
1.10.2 Fulvik Asitler 14
1.10.3 Hüminler 14
1.10.4 Hümik Olmayan Maddelerin Karakteristikleri 18
1.10.5 Karbonhidrat Grupları 18
1.10.6 Lipidler 20
1.10.7 Amino Asitler 21
1.11 Hümik Maddelerin Mineral Bileşenleriyle Oluşturduğu Kompleks Yapılar 22
1.11.1 Zayıf Moleküllü Organik Asitlerin Tuzları 22
1.11.2 Alkali Katyonlu Hümik Maddelerin Tuzları 22
1.11.3 Metal İyonları ile Şelatlar Oluşturan Kısım 23
1.11.4 Kil Yüzeyinde Tutulan Kısımlar 23
1.11.4.1 Van der waals kuvvetleri 24
1.11.4.2 Katyon köprüsü ile bağlanma 24
1.11.4.3 Hidrojen bağları 25
1.11.4.4 Fe ve Al'nin sulu oksitleri ile birleşerek adsorpsiyon 26

1.11.4.5 Kil tabakaları arasında adsorplanma 27
1.12 Hümik Maddelerin İçeriğinin Belirlenmesi 27
1.12.1 Organik Maddelerde Karbon Tayini 27
1.12.2 Azot Tayini 28
1.12.3 Spektroskopik Araştırma Yöntemleri 28
1.12.4 Görünür ve Ultraviyole Spektrumu Aralığında 29
1.12.5 Infrared (IR) Spektroskopisi 29
1.12.6 Paramanyetik Elektron Rezonansı (ESR) 32
1.12.7 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) 32
1.13 Ekstraksiyon Metotları 33
1.13.1 Alkali Ekstraksiyonu 34
1.13.2 Seçici ya da Hafif Ekstraksiyon 35
1.13.3 $Na_4P_2O_7$ ve Diğer Nötr Tuzlarla Ekstraksiyon 35
1.13.4 Formik Asit (HCOOH) Eksraksiyonu 36
1.13.5 Organik Şelatlarla Ekstraksiyon 36
1.13.6 Modifiye Edilmiş HSS Yöntemi ile Humus Bileşiklerinin Ekstraksiyonu 37
1.14 Farklı Ortamlardaki Hümik Maddeler 38
1.14.1 Sudaki Hümik Maddeler 38
1.14.2 Allokton Su Hümik Maddesi 39
1.14.3 Otokton Su Hümik Maddesi 39
1.14.4 Sulak Alan Hümik Maddeleri 39
1.14.5 Jeolojik Hümik Madde 39
1.14.6 Zirai Hümik Maddeler 40
1.15 Hümik Asit İçin Arıtım ve Dezenfeksiyon Yöntemleri 40
1.15.1 Klor Kullanımı 40
1.15.2 Ozon(O3) Kullanımı 41
1.15.3 UV Kullanımı 41
1.15.4 Fenton Prosesi 42
1.15.5 Adsorpsiyon ile Giderim 42
1.15.6 Aktif Karbon Kullanımı: 44
1.15.7 Aktif Karbon Üretimi 45
2. LİTERATÜR ÖZETİ 49
3. MATERYAL VE METOT 55
3.1 Materyal 55
3.2 Metot 56
3.2.1 Aktif Karbonların Üretilmesi 56
3.2.2 Adsorpsiyon Çalışmaları 58
3.2.3 Hümik Asit Giderim Veriminin Belirlenmesi 60
4. BULGULAR 61
4.1 Ham Örneklerin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu 61
4.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini 61
4.1.2 BET Yüzey Alanlarının Belirlenmesi 61
4.2 SEM-EDX Görüntü Analizleri 62
4.3 FTIR-ATR Sonuçları 67
4.4 Aktif Karbon Yüzeyine Hümik Asit Adsorpsiyonu 68
4.4.1 Değişen Sıcaklık ile Hümik Asit Adsorpsiyonu 69
4.4.2 pH'ın Etkisi 77
5. SONUÇ VE TARTIŞMA 85

5.1 Aktif Karbonların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi 85
5.1.1 BET Yüzey Alanı Ölçümleri 85
5.1.1.1 Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağının NaOH ile aktivasyonu 85
5.1.2 FTIR-ATR Analizi 87
5.1.2.1 Hatmi çiçeği, karaçam kozalağı ve aktif karbonların FTIR-ATR spektrumları 87
5.1.3 SEM Analizleri 88
5.1.3.1 Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından elde edilen aktif karbonların SEM-EDX sonuçları 88
5.2 Aktif Karbon ile Hümik Asit Adsorpsiyonu 89
5.2.1 Aktif Karbon ile Hümik asit Adsorpsiyonu üzerine Sıcaklığın Etkisi 89
5.2.1.1 Aktif karbon ile hümik asit adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi 90
5.3 Sonuç ve Öneriler 93
KAYNAKLAR 95
ÖZGEÇMİŞ 100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Organik maddenin topraktaki dağılımı 3
Şekil 1.2 Hümik maddelerin oluşum yolları 8
Şekil 1.3 Lignin oluşum teorisi şeması 10
Şekil 1.4 Polifenol teorisi oluşum şeması 11
Şekil 1.5 Şeker-amin oluşum teorisi şeması 13
Şekil 1.6 Hümik asitlerin yapısal olarak genel gösterimi 16
Şekil 1.7 Fulvik asitlerin yapısal olarak genel gösterimi 16
Şekil 1.8 Humus formlarının topraklara göre dağılım grafiği..... 17
Şekil 1.9 Monosakkarit örneği 18
Şekil 1.10 Oligosakkarit örneği..... 19
Şekil 1.11 Polisakkarit örneği 19
Şekil 1.12 Lipid örneği..... 20
Şekil 1.13 Amino asitlerin genel formülü 21
Şekil 1.14 Van der waals kuvvetlerinin temsili gösterimi 24
Şekil 1.15 Katyon köprülenmesi 25
Şekil 1.16 Hidrojen bağları 26
Şekil 1.17 Sulu oksitlerle bağlanma..... 26
Şekil 1.18 Hümik maddelerin IR spektrogramları 31
Şekil 1.19 Dört farklı toprak türünden formik asit ile ekstrakt edilen organik madde miktarları 36
Şekil 3.1 Ham karaçam kozalağı ve ham hatmi çiçeği 56
Şekil 3.2 NaOH ile aktifleştirilmiş numuneler..... 56
Şekil 3.3 Piroliz için kullanılan çelik reaktör..... 57
Şekil 3.4 piroliz işlemi ve kullanılan reaktör 58
Şekil 3.5 Piroliz işlemi gerçekleşen numunelerin nötralizasyonu 58
Şekil 3.6 Adsorpsiyon çalışmalarına örnek..... 59
Şekil 4.1 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri..... 63
Şekil 4.2 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri..... 64
Şekil 4.3 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri..... 65
Şekil 4.4 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri..... 66
Şekil 4.5 Hatmi çiçeğinin 2M NaOH ile aktivasyonundan (A3) 600 ^{o}C ve (A2) 700 ^{o}C'de 67
Şekil 4.6 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan (B3) 600 ^{o}C ve (B2) 700^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen FTIR-ATR spektrumu 68
Şekil 4.7 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi..... 70
Şekil 4.8 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi 70

Şekil 4.9 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi 72
Şekil 4.10 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi 72
Şekil 4.11 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi 74
Şekil 4.12 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi 74
Şekil 4.13 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi 76
Şekil 4.14 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi 76
Şekil 4.15 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi 78
Şekil 4.16 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi 78
Şekil 4.17 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi 80
Şekil 4.18 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi 80
Şekil 4.19 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi 82
Şekil 4.20 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi 82
Şekil 4.21 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi 84
Şekil 4.22 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi 84

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1 Hümik maddelerin kimyasal özellikleri 14
Tablo 1.2 Çeşitli hümik asitlerin elektron mikroskobu altındaki görünümü 15
Tablo 1.3 Hümik maddelerin elementel içerik yüzdeleri 17
Tablo 1.4 Bazı toprak yüzeylerinin hümik asit / fulvik asit Oranı 17
Tablo 1.5 Topraktaki organik maddelerde şeker türlerinin dağılımı 20
Tablo 1.6 Organik maddelerin ekstraksiyonunda kullanılan reaktanlar 33
Tablo 4.1 Farklı NaOH konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarında hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları 61
Tablo 4.2 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar 69
Tablo 4.3 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar 71
Tablo 4.4 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar 73
Tablo 4.5 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar 75
Tablo 4.6 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimine ait deneysel sonuçlar 77
Tablo 4.7 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimine ait deneysel sonuçlar 79
Tablo 4.8 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar 81
Tablo 4.9 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar 83
Tablo 5.1 Hatmi çiçeği 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 700^{o}C'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri 92
Tablo 5.2 Hatmi çiçeği 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 600^{o}C'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri 92
Tablo 5.3 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 700^{o}C'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri 93
Tablo 5.4 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 600^{o}C'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri 93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ºC	**:** Santigrad derece
%	**:** Yüzde
mm	**:** Milimetre
µm	**:** Mikrometre
nm	**:** Nanometre
L	**:** Litre
mL	**:** Mililitre
ml/g	**:** Mililitre/ gram
m^2/g	**:** Metrekare/ gram
mg/L	**:** Miligram/ litre
mg/g	**:** Miligram/ gram
A	**:** Angström
ppm	**:** Milyondaki partikül sayısı
rpm	**:** Dakikadaki tur sayısı
N	**:** Normalite
M	**:** Molarite
meq/g	**:** Miliekivalan/ gram

Kısaltmalar

OM	**:** Organik madde
HA	**:** Hümik asit
FA	**:** Fulvik asit
KOİ	**:** Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	**:** Biyolojik oksijen ihtiyacı
AC	**:** Aktif karbon
CO_2	**:** Karbondioksit
NaOH	**:** Sodyum hidroksit
KOH	**:** Potasyum hidroksit
$ZnCl_2$	**:** Çinko klorür
LiF	**:** Lityum florür
LiBr	**:** lityum bromür
HBF_4	**:** Floro borik asit
$Na_4P_2O_7$	**:** Tetrasodyum pirofosfat
H_2SO_4	**:** Sülfürik asit
$KMnO_4$	**:** Potasyum permanganat
$K_2Cr_2O_7$	**:** Potasyumdikromat
NaCl	**:** Sodyum klorür
NH_2	**:** Amin
OH	**:** Hidroksit
COOH	**:** Karboksilik asit

1. GİRİŞ

Antik çağlardan bu yana tarımla uğraşan insanlar, ürün verimliliği için topraktaki organik maddelerin (OM) önemini bilimsel açıdan olmasa da fark etmişlerdir ve kendi yararları adına çeşitli şekillerde kullanmışlardır. Çevremizde bulunan ve oldukça büyük bir etki alanına sahip olan organik maddelerin faydaları ve zararları araştırılmaya başlandığından beri tartışılmaktadır ve hatta bazıları hala tartışılmaya devam etmektedir.

Organik Maddelerin (OM) pek çoğunun normal sınırlar içerisinde bulundukları ortama faydaları bilimsel olarak kaydedilmiştir. Ancak bu maddelerin doğal koşullardan ayrılıp farklı ortamlara karışması da faydalarından çok çeşitli sorunlara yol açmaktadır. Aslında toprak birbiri ile etkileşim içinde bulunan ve birden çok karmaşık maddeden oluşan bir sistemdir. Toprağın gösterdiği çeşitlilik de bu farklı maddelerin birbiri ile etkileşiminden ortaya çıkan özelliklerin bir sonucudur. Farklı ortamlardan bahsedilirken, bu ortamlar arasında sıklıkla ön sıralarda gelen ve tüm canlı yaşamı için de önemli bir yere sahip olan su ve sucul ortamlardan sıklıkla bahsedilmektedir. Bu ortamlardaki problemlerin başlıca sebepleri arasında yüzeysel sularda bulunan organik maddelerdir. Öyle ki OM'lerin yarısından fazlası hümik formlarda bulunmakta ve bu formlarında neredeyse tamamı suda çözünmüş formda bulunmaktadır. (Selçuk vd. 2004; Thurman 1986). Bu maddeler de koku, tat ve renk gibi problemler ile birlikte arıtma sürecinin bir basamağı olan dezenfeksiyon prosesini etkileyerek istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu yan ürünleri oluşturanların arasında da en yaygın olanı hümik maddelerdir. Tezin ilerleyen kısımlarında oluşum şekilleri ve özelliklerinden bahsedilecek olan hümik maddeler, çeşitli doğa olayları ve beşerî aktiviteler sonucunda su kaynaklarına veya arıtım proseslerine karıştığında, bulundurduğu çok sayıda fonksiyonel gruplar sebebiyle hem kullanılan dezenfektanlar ile hem de suda bulunan diğer maddeler ile reaksiyona girerek kansere ve sinir sistemi tahribatına neden olan yan ürünleri oluşturmaktadırlar. Bu yan ürünlerin başında da trihalometanlar ve haloasetik asit çeşitleri gelmektedir.

Hümik bileşikler tartışılırken yaşanılan büyük sorunlardan bir tanesi de bu bileşiklerin açık şekilde görüleceği üzere çok çeşitli parça/tür/fraksiyonlarının olmasıdır. Aslında terminolojide de terimler yerine uygun şekilde kullanılamamaktadır. Misal olarak humus terimi, bazı bilim insanları tarafından topraktaki tüm organik maddeleri belirtmek- hümik yapılarda dahil olmak üzere- için eşanlamlı olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise bu terim yalnızca hümik bileşikleri belirtmek için kullanılmaktadır (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011; Weber ve Michalczyk, 1997).

OM terimi, topraktaki bozunmamış bitki ve hayvan dokuları, kısmi olarak bozunmuş maddeler ve toprağın kendi biyokütlesi de olmak üzere topraktaki organik maddeleri belirtmek için kullanılmaktadır.

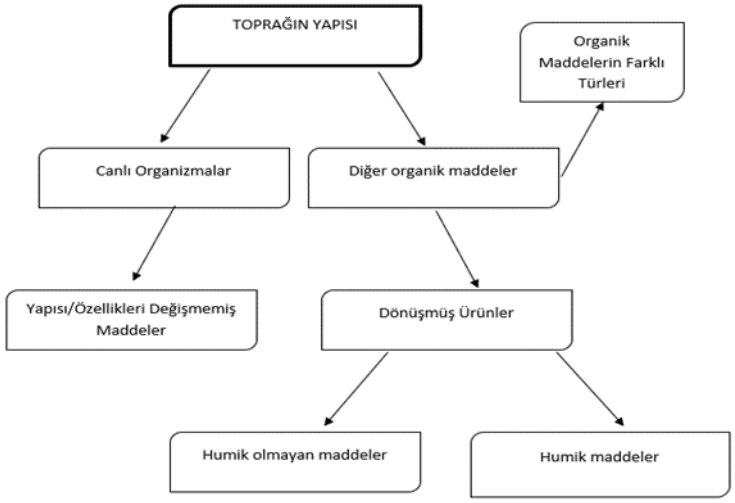
Bu nedenle de tanım aşağıdaki kısımları içermektedir:

1- Polisakkarit ve proteinler gibi yüksek molekül ağırlığına sahip ve ölçülebilir organik materyaller,

2- Şeker, amino asit ve daha küçük ve basit molekül yapısına sahip maddeler,

3- Hümik maddeler

OM, canlı organizmalar tarafından üretilen maddelerin hemen hemen hepsini kendi yapısında içermektedir. Bununla beraber, topraktaki organik madde hümik ve hümik olmayan maddeler şeklinde ikiye ayrılmaktadır (Karakaya, 2010).



Şekil 1.1 Organik maddenin topraktaki dağılımı

1.1 Topraktaki Organik Maddeler

Canlı organizmaların, parçalanmamış, yarı parçalanmış ve parçalanmış kalıntılarıyla birlikte dönüşümlerinden kalan veya üretilen ürünlerin/yan ürünlerin bulunduğu ortama verilen addır.

1.2 Canlı Organizmalar

Toprakta yaşamını sürdüren bitki ve organizmaların tamamını kapsayan bölümdür.

1.3 Toprak Organik Maddesi

Organik kalıntıların mikrobiyal ve kimyasal dönüşümlerinden arta kalan ya da üretilen ürünlerden oluşan, heterojen ve cansız yapı/yapıların tamamıdır.

1.4 Yapısı Değişmeyenler

Eski atıkların taze ve dönüşmemiş hallerine verilen addır.

1.5 Dönüşmüş Maddeler/Yapısı Değişenler

Morfolojik olarak dönüştüğü madde/yapılarla benzerlik göstermeyen yapı/maddelerdir. Aynı zamanda hümik maddelere dönüşüm prosesinin ürünleri olarak da adlandırılmaktadırlar.

1.6 Humik Maddeler

Topraklarda ve sucul ortamlarda oluşabilen ve kolloidal özellik gösteren bu maddeler, ikincil sentez reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan, toprak ve sediment yapısında bulunabilen kahverengi-siyah renkli, nispeten yüksek molekül ağırlığına sahip ürünlerdir (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011; Weber ve Michalczyk, 1997).
Hümik maddeler içerik olarak başlıca ayrıştırılmış amino asit içeren azotça zengin ve aromatik karmaşık yapılardan oluşmaktadır ve amorf, hidrofilik, asidik, moleküler ağırlıkları birkaç yüzden on binlere kadar değişebilen maddelerdir.

Bu terim renkli ve çözünürlük özelliği gösteren maddeleri tanımlamak için genel bir ad olarak da kullanılmaktadır:

1- Hümik Asitler
2- Fulvik Asitler
3- Hüminler

1.7 Hümik Olmayan Maddeler

Karbonhidrat, lipit ve amino asit sınıflarına ait maddeleri kapsayan sınıfı tanımlamaktadır. Topraktaki organik maddenin kimyasal ve kolloidal özellikleri yalnızca serbest haldeyken çalışılabilmektedir. Bu yüzden de çalışmalar yapılırken organik kısmın inorganik matristen- kum, silt ve kil ayrılması gerekmektedir.

1.8 Organik Maddenin Topraktaki Görevi

Organik madde toprağa fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kazandırdığı özelliklerle bitki ve diğer canlı yaşamının devamlılığının sağlanmasında yer alan mekanizmalardandır. Bu açıdan önemleri de şu şekilde sıralanabilmektedir:

1- Nütrient olarak en iyi N ve P kaynağı olmasından dolayı bitki büyüme, gelişme ve diğer yaşamsal faaliyetlerin sürdürülmesinde önemli rol oynamaktadır.
2- Mikro fauna ve mikrofloranın devamlılığı ve aktivitelerinin sürdürülebilmesi için gerekli biyolojik zemini hazırlamaktadır.
3- Sağlam ve iyi bir toprak yapısı oluşmasına katkı sağlayan fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri ile toprağın gözenek yapısı, tarıma elverişliliği, havalanma, nem tutma ve erozyona karşı direnci gibi özellikleri kazanmasına yardımcı olmakla beraber, tamponlama ve değişim kapasitesini de artırmaktadır (Drozd vd., 1996; Weber ve Michalczyk, 1997; Weber ve Wilson, 1974).

Ayrıca Humus dediğimiz yapı direkt bir şekilde olmasa da bitkilerin mikro nütrientleri yapılarına almasında, herbisit ve diğer zirai kimyasalların da etkinliğinin artması ve/veya azalması gibi önemli mekanizmalarda rol almaktadır.

Tabii ki tüm bu anlatılanların toprağın türünden çevresel etmenlere, iklimden toprağın tarımsal geçmişine kadar farklı durumlarda farklı özellikler göstereceği unutulmamalıdır (Stevenson, 1979; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.8.1 Nütrientlerin Bitki Gelişimi İçin Kullanılabilirliği

Organik maddenin bitki büyüme ve gelişmesindeki nütrient kullanımına hem doğrudan hem de dolaylı yoldan etkisi bulunmaktadır. Organik madde, toprakta bulunan mikroorganizmalar tarafından mineralizasyona uğrayarak topraktaki canlılar için N, P ve S kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra diğer kaynaklardan gelen nütrientlerin üretimine de etki etmektedir (Organik madde, azotu dönüştüren bakteriler için enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır).

Humusun nütrient kaynağı olarak kullanılması araştırılırken ele alınması gereken bir diğer önemli faktör de toprağın işlenme geçmişidir. Toprak ilk kez işlenmeye başlandıktan sonra topraktaki hümik yapılar yeni bir denge seviyesine ulaşana kadar azalmaya devam etmektedir. Bu azalma periyodu 10 ila 30 yıl arasında gerçekleşmekte ve değişen şartlara göre farklılık göstermektedir. Toprak teorik olarak denge durumundayken, mikrobiyal aktivite tarafından üretilen herhangi bir madde yeni oluşan humusa eklenerek eksik kısımları tamamlamaktadır (Ran vd., 2022; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.8.2 Humusun Toprağın Fiziksel Yapısına, Erozyona Dayanıklılığına, Tamponlama ve Değişim Kapasitesine Etkisi

Humus birçok toprak türünün yapısında bulunmakla beraber, toprak denilen yağının oluşmasında da rol almaktadır. Yoğun işlenen topraklarda toprak, humus yönünden yeterince zenginse veya zenginleştirilmişse toprağın yapısındaki olumsuz yöndeki değişimler daha az gerçekleşmektedir. Humus kaybı yaşanmaya başladığında toprak daha sert, sıkı yapılı ve dengesiz dağılımda olma eğilimi göstermektedir. Aynı zamanda toprağın havalanma, su tutma ve geçirgenlik kapasiteleri de yine humus varlığında değişim göstermektedir.

Kolay çözünebilen organik maddelerin ortamda sürekliliği, olması gereken şekilde toprak ekosistemine karışması ve agrega olarak adlandırılan toprak partiküllerinin birleşmesini sağlamaktadır (Weber ve Michalczyk, 1997).

Bu agregalar toprağın yeterince gevşek, açık ve granüler yapısının korunmasına yardımcı olmaktadır. Bu sayede de su toprağa daha rahat bir şekilde sızıp/karışıp aşağı katmanlara daha rahat süzülebilmektedir. Bitki köklerinin solunum yapmak ve gelişmek için sürekli bir O_2 akışına ihtiyacı vardır. Topraktaki por genişliğinin fazla olması da atmosfer ve toprak ekosistemleri arasında gaz alışverişinin daha rahat olmasına olanak sağlamaktadır.

Humus, genelde toprağın erozyona karşı direncinin artmasında da rol oynamaktadır. Yani öncelikle toprağın daha fazla su tutmasına olanak sağlamaktadır. Daha da önemlisi yukarıda belirtildiği gibi granüler bir yapı sağlamakta ve bu sayede geniş por yapısına kavuşan toprağa daha su girdisi olmasına ve aşağı doğru süzülebilmesine olanak sağlamaktadır. Toprağın değiş tokuş kapasitesinin %20 ila 70'lik bir kısmı kolloidal halde bulunan humus bileşikleri sayesinde gerçekleşmektedir. Humus yapıları incelendiğinde 300 ila 1400 meq/100 g civarında bir asiditeye sahip olduğu görülmektedir. Bu da toprağa geniş bir pH aralığında tamponlama kapasitesi özelliği kazandırmaktadır (Kumada, 1987; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.8.3 Toprağın Biyolojik Yapısına Etkileri

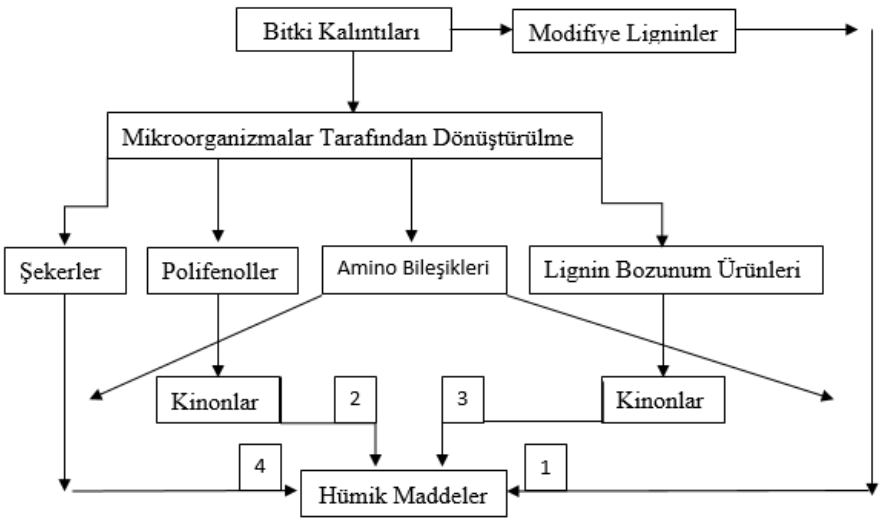
Organik madde, hem makro- hem de mikro fauna ve flora için enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Topraktaki bakteri, aktinomiset ve fungus sayıları genellikle toprağın humus içeriği ile ilişkilidir. Solucanlar ve diğer fauna canlıları toprağa dönen kalıntı miktarından oldukça kuvvetli bir şekilde etkilenmektedir. Topraktaki organik maddeler, bitki büyümesinde direkt olarak fizyolojik etki gösterebilmektedir. Fenolik asitler gibi bazı bileşikler fitotoksik özellik gösterirken, oksinler gibi diğer bileşikler de büyümeye olumlu yönde etki edebilmektedir. Aynı zamanda patojenik organizmaların topraktaki faaliyetlerinin etkileyen faktörlerin birçoğunun da organik madde ile doğrudan veya dolaylı yoldan alakalı olduğu bilinmektedir (Ran vd., 2022; Weber ve Michalczyk, 1997).

Örnek olarak topraktaki organik madde miktarının çokluğu, saprofitler gibi ayrıştırıcı grupların parazitlere oranla daha fazla çoğalmasını ve zararlı grupların azalmasını sağlayabilmektedir. Başka bir örnek olarak antibiyotik ve fenolik asit gibi biyolojik olarak aktif bileşiklerin flora canlılarının patojenlere olan direncini artırması örnek olarak verilebilmektedir.

1.9 Hümik Maddelerin Oluşumu

Bu tür maddelerin oluşum süreçleri oldukça uzun süre araştırılmış ve hala araştırılmaya devam edilmektedir. Aynı zamanda oluşum şekillerinin hem teoride hem de uygulamada ispatlanabildiği gösterilmiştir.

Toprakta bitki ve hayvan kalıntılarının bozunmasıyla başlayan bu oluşma süreçleri birkaç farklı şekilde gerçekleşebilmektedir. Bunlardan en bilinen ve klasik olarak kabul edilen teori, Waksman'ın 1932 de ortaya koyduğu Modifiye Lignin teorisidir. Ancak araştırmacıların çoğu, günümüze daha yakın bir zamanda yapılmış olan (Stevenson, 1982) ve Kinonları içeren oluşum yollarını desteklemektedir. Her ne olursa olsun incelenecek bu dört oluşum mekanizmasının geçerliliğini koruduğu unutulmamalıdır. Aynı zamanda bu oluşum yolları tüm toprak dediğimiz yapılarda yürüse de her toprak türü için önem ve oluşum sırasının değiştiği de göz ardı edilmemelidir. Misal olarak Lignin teorisi suyu iyi süzülememiş topraklar ve ıslak sedimentlerde daha çok görülürken (bataklık vb.) polifenolden sentezlenmenin gerçekleştiği yol, belirli orman topraklarında görülmektedir. Bunun yanı sıra sert karasal iklimlerin yaşandığı bölgelerde, yani toprağın nem, sıcaklık ve aldığı ışık miktarında keskin değişikliklerin gerçekleştiği iklimlerde şeker-amin yoğunlaşması denilen yol da bu hümik yapıların oluşmasına olanak sağlayabilmektedir (Drozd J. vd., 1996; Karakaya, 2010; Ormancı, 2011; Weber ve Michalczyk, 1997).



Şekil 1.2 Hümik maddelerin oluşum yolları (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.9.1 Lignin Proteini Teorisi

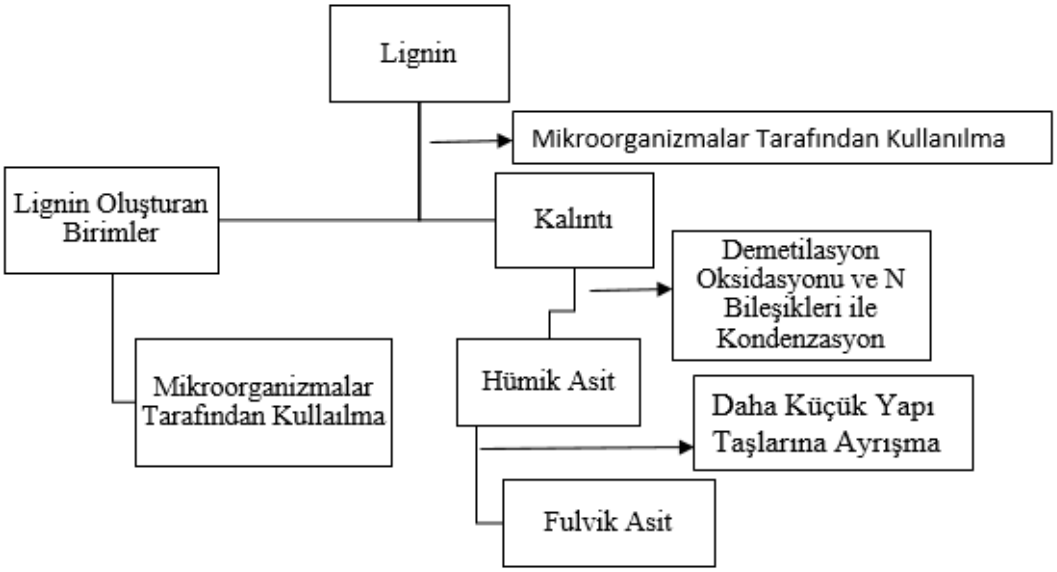
Bu teoriye göre topraktaki hümik yapılar, mikroorganizmaların lignini tam olarak ayrıştıramaması ve bu ayrıştırılmayan kalıntıların toprağa karışmasıyla oluşmaktadır.

Ligninin yapısında gerçekleşen bu değişim Alifatik yan zincirlerin oksidasyonu sonucu, COOH gruplarının ve o-hidroksifenol'ün oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Maddedeki bu değişim önce hümik asitleri ve ardından fulvik asitleri oluşturacak şekilde başka bilinmeyen değişimlere uğramaktadır.

Waksman'a göre oluşum şu şekilde gerçekleşmektedir:

1- Hem Lignin hem de hümik asit'in büyük bir kısmı fungus ve bakteriler tarafından ayrıştırılmıştır.
2- Bu iki madde de belirli kısımlarında alkol ve piridin içinde çözünebilmektedir.
3- Yine bu iki madde de alkali ortamlarda çözünmekte ve asit içinde çökelebilmektedir.
4- OCH_3 grupları içermektedirler.
5- İkisi de asidik yapıdadırlar.
6- Ligninler sulu alkali ortamlarda ısıtıldıklarında metoksil içeren hümik asit formlarına dönüşmektedirler.
7- Hümik asitler oksitlenmiş lignin'e yapısal olarak benzemektedirler (Flaig, 1966; Karakaya, 2010; Weber ve Michalczyk, 1997).

Lignin, diğer bitki kalıntılarına nazaran mikroorganizmalar tarafından daha az tercih edilse de doğada aerobik olarak ayrışması için yeterli derecede reaksiyonlara dahil olmaktadır. Aerobik topraklarda lignin, humus sentezinden önce düşük moleküler ağırlıklı ürünlere parçalanabilmektedir. Öte yandan, Lignini ayrıştıran fungiler, aşırı ıslak tortularda bulunmamaktadırlar. Bu özellikleri neticesinde de modifiye ligninler, turba, göl çökeltileri ve zayıf drenajlı toprakların humusuna büyük oranda bulunmakta ve bu tür alanlarda ayrışmaktadırlar (Flaig, 1966; Karakaya, 2010; Weber ve Michalczyk, 1997).



Şekil 1.3 Lignin oluşum teorisi şeması (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.9.2 2 ve 3 No'lu Oluşum Mekanizmaları: Polifenol Teorisi

3. Oluşum yolunda lignin yine önemli bir rol oynamaktadır. Ancak sürece katıldığı noktalar ilk teoriden farklıdır. Mikrobiyolojik olarak ayrışan ligninden salınan fenolik aldehitler ve asitler, hümik benzeri makromoleküller oluşturmak için amino bileşiklerinin varlığında enzimatik faaliyetler sonucu kinonlara dönüşmektedirler.

2. oluşum teorisi 3. ile oldukça benzer özellikler göstermektedir. Ancak 2. teoride polifenoller lignin temelli olarak üretilmek yerine glukoz gibi daha farklı karbon kaynaklarından üretilmektedirler. Polifenoller enzimler sayesinde ilk önce kinonlara sonrasında ise hümik maddelere çevrilmektedirler.

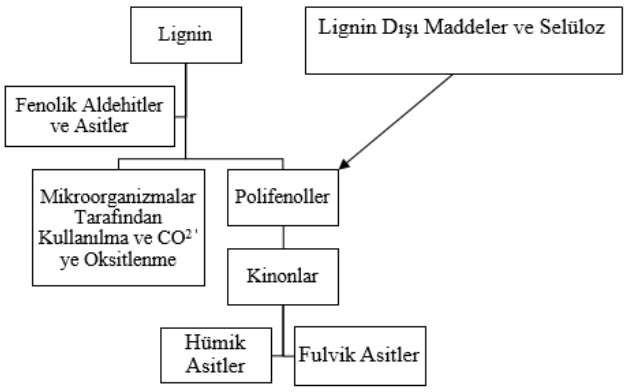
Waksman tarafından ortaya atılan ilk teori günümüzde eski kabul edilmektedir. Mevcut araştırmalara göre lignin kökenli kinonlar, mikroorganizmaların sentezledikleriyle beraber topraktaki hümik maddelerin yapı taşlarını oluşturmaktadırlar. Bir diğer şekilde bu kinonların oluşumu meyve ve sebzelerin kabuklarında meydan gelen fiziksel hasarlarda ve tohum oluşum sürecinde, yani melanin formasyonlarında görülmektedirler (Kononowa, 1968; Karakaya, 2010; Weber ve Michalczyk, 1997).

Flaig'in humus oluşum teorisi şu şekilde açıklanabilmektedir:

- Bitki kalıntılarının ayrışması sırasında selüloz ile olan bağları ayrışan lignin, primer birimlerin (fenilpropan türevleri) oluşumu ile oksidatif parçalanmaya uğramaktadır.
- Lignini oluşturan yapıların yan zincirleri oksitlenmekte, demetilasyon başlamakta ve polifenol oksidaz enzimlerinin faaliyetleri sonucunda da polifenoller kinonlara çevrilmektedir.
- Lignin ve diğer kaynakların ayrışması sonucu oluşan kinonlar, azot içeren bileşiklerle etkileşime geçerek koyu kahve renkte polimerler oluşturmaktadırlar (Weber ve Michalczyk, 1997).

Mikroorganizmalar tarafından yürütülen kısım ise Kononova (1966) tarafından açıklanmıştır. Selüloz ayrıştıran miksobakteriler tarafından ligninin ayrıştırılıp hümik maddelere dönüşmesi şeklinde tanımlanan mekanizma şu şekilde gerçekleşmektedir:

- Fungiler, ortamdaki basit karbonhidratları, bitki artıklarındaki protein ve selüloz kısımları ayrıştırmaktadırlar.
- Ksilem tabakasındaki selüloz aerobik bakteriler tarafından ayrıştırılmaktadır. Bakteriler tarafından üretilen polifenoller polifenol oksidaz enzimleri sayesinde kinonlara dönüşmekte ve bu dönüşen kinonlar da azotlu bileşiklerle reaksiyona girerek kahverengi hümik maddeleri oluşturmaktadırlar.
- Ligninin ayrışması sonucunda salınan fenoller de toprakta humus sentezi için kaynak görevi görmektedirler (Kononowa, 1968; Weber ve Michalczyk, 1997).



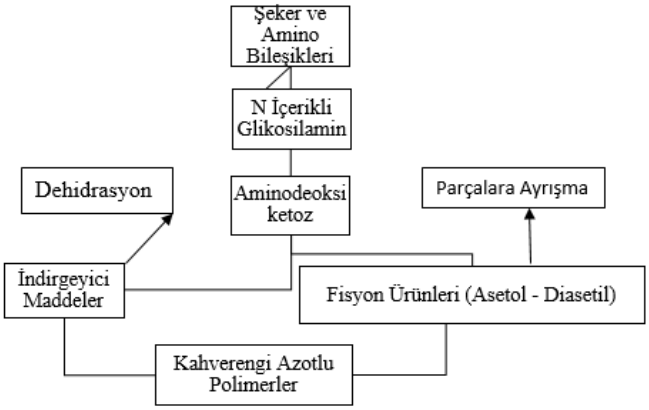
Şekil 1.4 Polifenol teorisi oluşum şeması (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.9.3 4. No'lu Oluşum Mekanizması: Şeker-Amin Kondenzasyonu

Humusun şekerden oluştuğu kavramı humus kimyasının erken safhalarında tartışılmış bir konudur. Bu konsepte göre mikrobiyal metabolizmanın yan ürünleri olarak ortaya çıkan indirgenmiş şeker ve amino asitler belirli gıda maddelerinin uygun sıcaklıklarda dehidrasyonu sonrasında enzimatik olmayan polimerizasyon yollarıyla kahverengi ve azotlu polimerler oluşturmaktadırlar. Bu teoriye gelen itirazlar normal koşullardaki toprak sıcaklıklarında bu reaksiyonların oldukça yavaş gerçekleştiği gerekçesiyledir. Bununla birlikte, toprak ortamındaki sert ve sık değişiklikler (donma ve çözülme, ıslanma ve kuruma), reaktanların katalitik özelliklere sahip mineral maddelerle karışması ile birlikte yoğuşmayı kolaylaştırabilmektedir (Karakaya, 2010; McCarthy vd., 1990; Weber ve Michalczyk, 1997).

Teori, reaktanların (şekerler, amino asitler vb.) mikroorganizmaların faaliyetleri yoluyla bol miktarda üretilmesinden dolayı da mantıklı bulunmaktadır. Şeker-Amin kondenzasyonu azot temelli glukozamin oluşturmak için şekerdeki aldehit grubuna aminin bağlanmasıyla oluşmaktadır. Oluşan glukozamin daha sonra N ikameli-1-amino-deoksi-2-ketozu oluşturmaya başlamaktadır. Bu olay belirli adımlarla gerçekleşmektedir, bunlar: asetol, diasetil vb. gibi 3-karbon zincirli aldehitler ve ketonların parçalanması ve oluşumu; dehidrasyon ve redüktonların ve hidroksimetillerin oluşumu.

Bu bileşiklerin tümü oldukça reaktiftir ve kahverengi renkli ürünler oluşturmak için amino bileşiklerinin varlığında kolayca polimerize olmaktadırlar (Karakaya,2010; Weber ve Michalczyk, 1997).



Şekil 1.5 Şeker-amin oluşum teorisi şeması (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.10 Hümik Maddelerin Özellikleri

1.10.1 Hümik Asitler

Asidik koşullarda suda çözünemeyen (pH<2), ancak daha yüksek pH'larda çözünebilen kısımdır. Sudan çeşitli reaktifler kullanılarak ayrıştırılabilmektedir. Bu yüzden de seyreltik asitte çözünmemektedirler. Topraktaki hümik maddelerin ayrıştırılabilen en büyük ve ana kısmı oluşturmaktadırlar. Renkleri koyu kahverengiden siyaha çalmaktadır. Hümik ve fulvik asitler kısmen yüksek sıcaklıklar olmadığı sürece yanmamaktadırlar ve hümik asitler fulvik asitlerin aksine ısındıklarında erimezler. Aynı zamanda 100 dereceden sonra yapıları bozulmaya başlamaktadır.

Hümik asitlerin moleküllerine bağlı olarak bulunan 60'dan fazla iz elementi bulunmaktadır ve bunlar da canlı biyokütle tarafınan aktif bir şekilde kullanılmaktadır (Flaig, 1966; Karakaya,2010; Ormancı,2011; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.10.2 Fulvik Asitler

Hümik asitlerin su ortamındaki tüm pH koşullarında çözünebilen kısımlarıdır. Çözeltideki hümik asitlerin asidifikasyon ile uzaklaştırılmasından sonra da ortamda kalan kısımdır.

Yani fulvik asitler fulvik asit bulunan alkali çözeltiler asitleştirildiğinde fulvik asitler çökelmeden çözelti içinde kalmaktadırlar ve yarılanma ömürleri 10-50 arasında olmaktadır. Açık sarı, Sarı-kahve renktedirler (Flaig, 1966; Karakaya,2010; Ormancı,2011; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.10.3 Hüminler

Hümik maddelerin suda ne alkali ne de herhangi bir pH aralığında çözünmeyen kısmıdır. Renkleri siyahtır (Karakaya,2010; Ormancı,2011; Weber ve Michalczyk, 1997).

Tablo 1.1 Hümik maddelerin kimyasal özellikleri (Michalczyk ve Weber, 1997)

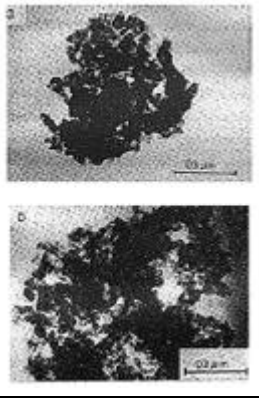
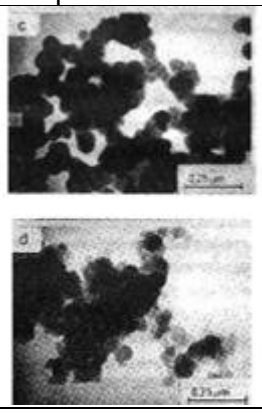
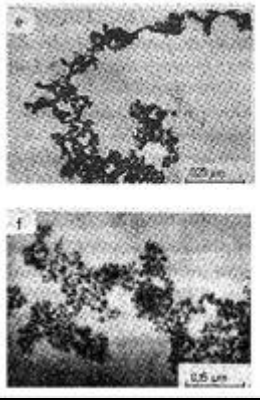
Hümik Maddeler (Renkli Polimerler)				
Fulvik Asit		Hümik Asit		Hüminler
Açık Sarı	Sarı-Kahverengi	Koyu Kahve	Gri-Siyah	Siyah
→ Renk Tonunda Koyulaşma →				
→ Polimerizasyon Artışı →				
2000 → 300 000 Moleküler Ağırlıkta Artış				
%45 → Karbon Miktarında Artış				%62
%48 → Oksijen Miktarında Azalış				%30
1400 → Asidite Oranında Azalış				500
→ Çözünürlükte Azalış →				

Birçok araştırmacı artık tüm koyu renkli hümik maddelerin birbiri ile yakından ilişkili, ancak tamamen aynı olmayan, yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerden oluşan bir sistemin parçası olduğuna inanmaktadırlar. Bu düşünceye göre hümik ve fulvik asitler arasında, moleküler ağırlık, fonksiyonel grupların sayısı (karboksil ve fenolik OH) ve polimerizasyon derecesi gibi parametreler farklılık göstermektedir ve bu şekilde birbirlerinden ayrıştırılabilmektedirler.

Fulvik asitler, özellikle COOH olmak üzere, hümik asitlerden daha fazla asiditeye sahip fonksiyonel gruplar içermektedirler. Fulvik asitlerin toplam asiditesi (900- 1400 meq/100g) hümik asitlerden (400- 870 meq/100g) oldukça yüksektir. Diğer bir önemli fark, fulvik asitlerdeki oksijenin, büyük ölçüde fonksiyonel gruplarda (COOH, OH, C=O) bulunmasıdır. Hümik asitlerdeki oksijenin büyük bir kısmı çekirdeğin yapısal bir bileşeni olarak ortaya çıkmaktadır (Konczak vd., 2021; Weber ve Michalczyk, 1997).

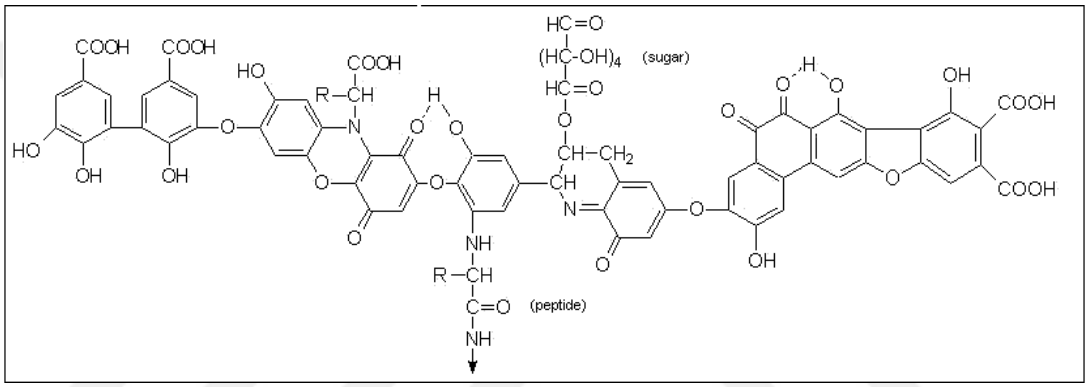
Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde, farklı topraklardaki farklı hümik asitlerin halkalar, zincirler ve kümeler şeklinde görünen polimerik yapılara sahip olduğu ve Makromoleküllerinin boyutları 60-500 A arasında değişebildiği görülmüştür. Bu yapılarda çoğunlukla nem ve hava koşulları tarafından etkilenmektedir. Diğer taksonomik birimlerle karşılaştırıldığında, podsol-toprak topraklarının polimerleri en gevşek yapıyı göstermiştir (Weber ve Michalczyk, 1997).

Tablo 1.2 Çeşitli hümik asitlerin elektron mikroskobu altındaki görünümü (Michalczyk ve Weber, 1997)

Bataklık ve Kumlu Toprak	Haplik Phaeozem	Podzol Toprak
		

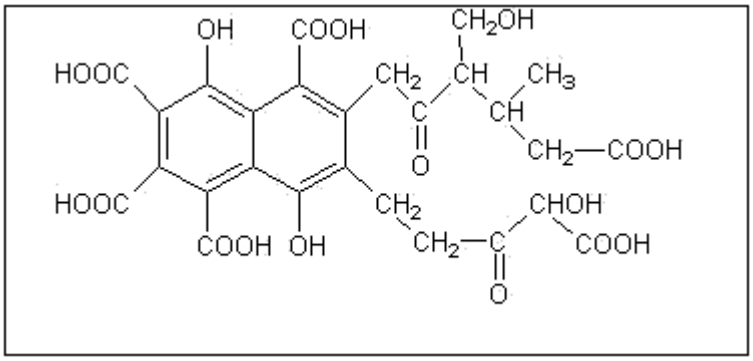
Şekilden de anlaşılacağı gibi hümik maddeler için tek bir yapısal formül yeterli değildir. Çünkü hem çeşitlilik açısından farklılıklar göstermektedirler hem de homojen bir yapıya sahip değildirler. Hümik asitlerin, aromatik gruplar arasındaki bağlantılarda yer alan amino asitler, amino şekerler, peptitler, alifatik bileşikler içeren karmaşık aromatik makromoleküller olduğu düşünülmektedir.

Şekilde gösterilen ve varsayımsal olan hümik asit, serbest ve bağlı fenolik OH grupları, kinon yapıları, köprü birimleri olarak nitrojen, oksijen ve aromatik halkalar üzerine çeşitli şekillerde yerleştirilmiş COOH grupları içermektedir.



Şekil 1.6 Hümik asitlerin yapısal olarak genel gösterimi (Michalczyk ve Weber, 1997)

Fulvik asidin varsayımsal model yapısı (Buffle'ın modeli), her ikisi de oksijen içeren fonksiyonel gruplarla geniş ölçüde değiştirilmiş hem aromatik hem de alifatik yapıları içermektedir.



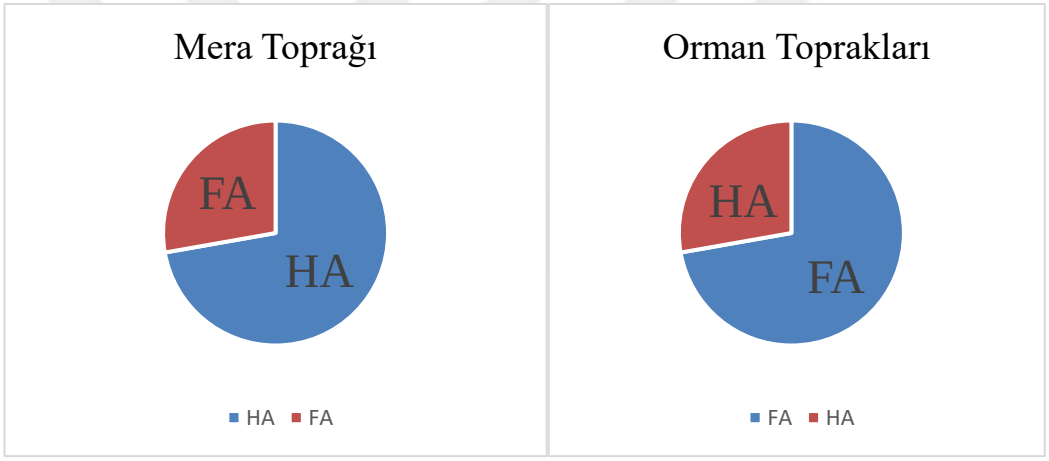
Şekil 1.7 Fulvik asitlerin yapısal olarak genel gösterimi (Michalczyk ve Weber, 1997)

Toprakta bulunan humusun oranı ve buna bağlı olarak içerdiği fraksiyonlar topraktan toprağa çeşitlilik göstermektedir.

Orman yoğunluğu fazla olan bölgelerde toprak fulvik asit miktarınca zenginken, bataklık ve otlak alanlardaki topraklar hümik asitçe zengindir. Hümik asit/ Fulvik asit oranı her zaman olamasa da derinlikle ters orantılıdır. Yani derinliğin artmasıyla azalmaktadır.

Tablo 1.3 Hümik maddelerin elementel içerik yüzdeleri (Michalczyk ve Weber, 1997)

Maddeler	Kuru ve Kül İçermeyen Miktarlar (%)			
	C	H	O	N
Fulvik Asitler	44-49	3,5-5,0	44-59	2,0-4,0
Hümik Asitler	52-62	3,5-5,5	30-33	3,5-5,0
Proteinler	50-55	6,5-7,3	19-24	15-19
Lignin	62-69	5,0-6,5	26-33	-



Şekil 1.8 Humus formlarının topraklara göre dağılım grafiği (HA: Hümik asit; FA: Fulvik asit) (Michalczyk ve Weber, 1997)

Tablo 1.4 Bazı toprak yüzeylerinin hümik asit / fulvik asit Oranı (Michalczyk ve Weber, 1997)

Toprak Türü	Hümik Asit/Fulvik Asit Oranı	Toprak Türü	Hümik Asit/Fulvik Asit Oranı
Normal Çernezyom	2,0-2,5	Gri Orman	1,0
Derin Çernezyom	1,7	Podzollu	0,8
Koyu Kahverengi	1,5-1,7	Tundra	0,3

1.10.4 Hümik Olmayan Maddelerin Karakteristikleri

Topraktaki karbonhidratlar: Karbonhidratlar topraktaki organik maddenin %5-25 kadarını oluşturmaktadır. Bitki kalıntıları, basit şekerler, hemiselüloz ve selüloz formundaki karbonhidratları içermektedirler.

Ancak bunlar, polisakkaritleri ve diğer karbonhidratları ayrıştıran bakteriler, aktinomisetler ve mantarlar tarafından ayrıştırılmaktadırlar (Karakaya, 2010; Weber ve Michalczyk, 1997).

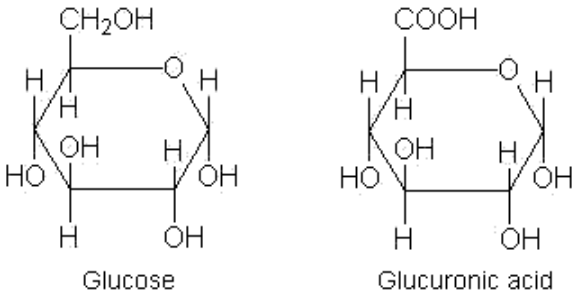
Karbonhidratların Önemi: İnorganik parçacıkları kompleks polisakkaritlerle birleştirerek kararlı agregalar haline dönüştürmektedirler. Ayrıca metal iyonlarıyla da kompleks oluşturarak humus sentezi için iskelet oluşturmaktadırlar.

Bazı şekerler çimlenmeyi ve kök gelişimini uyarabilmektedirler. Polisakkaritlerin etki ettiği diğer alanlar ise yükseltgenme, indirgenme (NH_2 gruplarının oluşumu) ve biyolojik aktivitelerdir (enerji kaynağı) (Karakaya,2010; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.10.5 Karbonhidrat Grupları

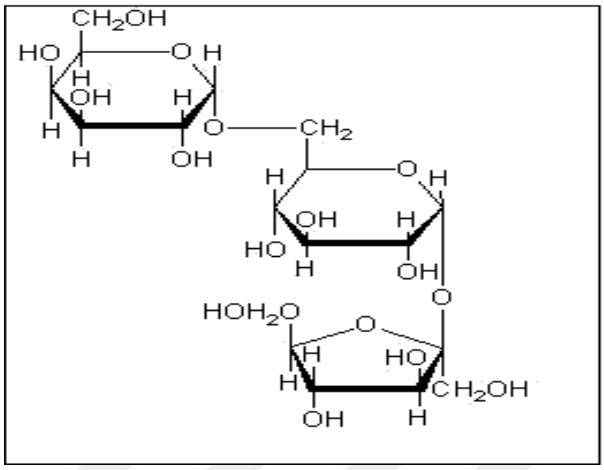
Karbonhidratlar, karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) atomlarından oluşan organik bileşiklerdir. Canlılar için temel enerji kaynağı olup, özellikle bitkiler tarafından fotosentez yoluyla üretilirler. Karbonhidrat yapıları da kendi içlerinde 3 alt gruba bölünebilmektedirler:

1- Monosakkaritler: Yüksek polihidrik alkollerin aldehit ve keton türevleridir



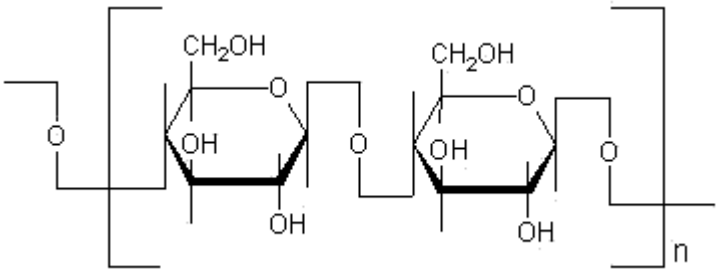
Şekil 1.9 Monosakkarit örneği (Michalczyk ve Weber, 1997)

2- Oligosakkaritler: Birkaç monosakkaritin bir araya gelmesiyle oluşan polimerik karbonhidrat gruplarıdır.



Şekil 1.10 Oligosakkarit örneği (Michalczyk ve Weber, 1997)

3- Polisakkaritler: 8 ya da daha fazla monomerik grup içeren karbonhidratlardır.



Şekil 1.11 Polisakkarit örneği (Michalczyk ve Weber, 1997)

Karbonhidratlar Toprakta:

1- Toprak çözeltilerinde serbest şeker olarak

2- Komplex polisakkaritler

3- Kile ve/veya hümik kolloidlere çok güçlü bir şekilde bağlı olan çeşitli boyut ve şekillerdeki polimerik moleküller.

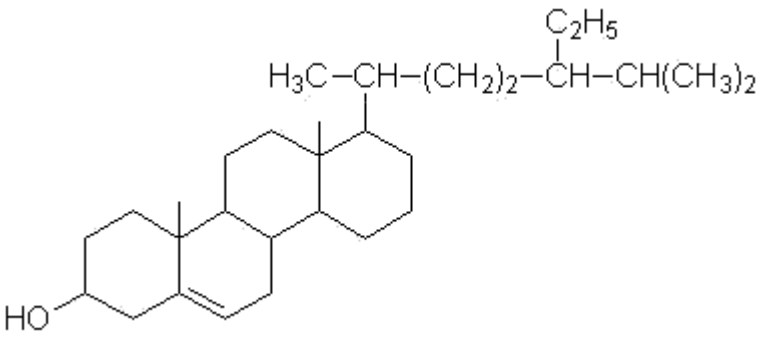
Tablo 1.5 Topraktaki organik maddelerde şeker türlerinin dağılımı (Michalczyk ve Weber, 1997)

Şeker	Organik Madde Yüzdesi
Amino Şekerleri	2-6
Üronik Asit	1-5
Heksoz Şekerleri	4-12
Pentoz Şekerleri	<5
Selüloz	15'e kadar
Diğerleri	İz Miktarda

1.10.6 Lipidler

Bileşik tipinden ziyade bir analitik grubu temsil etmektedirler. Yağ asitleri gibi nispeten basit bileşiklerden steroller, terpenler, polinükleer hidrokarbonlar, klorofil, yağlar, mumlar ve reçineler gibi daha karmaşık maddelere kadar değişen çeşitli grupları temsil edebilmektedirler. Toprak lipitlerinin büyük bir kısmı sözde yağlar, mumlar, reçinelerden oluşmaktadır. Normal aerobik koşullardaki topraklarda lipitler büyük çoğunlukla bitki ve mikrobiyal doku kalıntıları olarak bulunmaktadır.

Toprağın %2-6'lık bir kısmı yağ, mum ve reçineden oluşmaktadır. Lipidler fizyolojik olarak aktiftirler. Bazıları bitkilerde büyümeyi sınırlayıcı etki yaparken bazıları da büyüme hormonu olarak görev almaktadır (Weber ve Michalczyk, 1997).



Şekil 1.12 Lipid örneği (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.10.7 Amino Asitler

Aminoasit, proteinlerin yapı taşı olan organik bileşiklerdir. Karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O) ve azot (N) atomlarından oluşurlar. Bazı aminoasitler kükürt (S) de içerebilir. Aminoasitler toprakta birkaç farklı şekilde bulunabilmektedir:

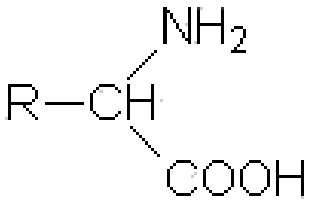
1- Serbest aminoasitler olarak;
- Toprak karışımında
- Toprak mikroporlarında

2- Kil minerallerine bağlı amino asitler, peptitler veya proteinler olarak
- İç ve dış yüzeylerde

3- Hümik kolloidlere bağlı amino asitler, peptitler veya proteinler olarak
- H bağları ve van der Waals' kuvvetleri
- Kinoid-amino asit kompleksleri olarak kovalent bağda

4- Mukoprotein olarak

5- Muramik asit olarak



Şekil 1.13 Amino asitlerin genel formülü (Michalczyk ve Weber, 1997)

Mikroorganizmalar tarafından sürekli olarak kullanıldıkları için topraktaki varlıkları uzun süreli değildir. Bu nedenle, herhangi bir zamanda toprak çözeltisinde bulunan miktarlar, mikroorganizmalar tarafından sentez ve yıkım arasındaki dengeyi temsil etmektedir. Toprağın serbest amino asit içeriği, hava koşullarından, toprağın nem durumundan, bitki türünden ve büyüme aşamasından, organik kalıntıların eklenmesinden ve kültürel koşullardan güçlü bir şekilde etkilenmektedir.

1.11 Hümik Maddelerin Mineral Bileşenleriyle Oluşturduğu Kompleks Yapılar

Yapılan çalışmalar hümik maddelerin çoğunluğunun toprakta serbest halde bulunmadığını ve kolloidal kile bağlı olduğunu göstermektedir. Hümik maddelerin topraktaki mineral kısımlarla girdiği etkileşimler şu şekildedir:

- Zayıf moleküler organik asitlerin tuzları olarak (asetat, oksalat, laktat ve diğerleri).
- Alkali katyonlu hümik maddelerin tuzları şeklinde (hümat, fülvat),
- Metal iyonları ile şelatlar oluşturarak,
- Kil mineral yüzeyinde tutulan maddeler olarak.

1.11.1 Zayıf Moleküllü Organik Asitlerin Tuzları

Asitlerin (asetik asit, oksalik asit, fumarik asit, laktik asit) minerallerle (manyezit, kalsit, siderit ve diğerleri) ya da mineral asitlerinin tuzlarının Ca, K gibi katyonlarla etkileşime girmesiyle gerçekleşmektedir (Islam vd., 2020; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.11.2 Alkali Katyonlu Hümik Maddelerin Tuzları

Bu maddeler aşağıdaki geniş kapsamlı bileşiklerden oluşmaktadır:

- Hümat (Hümik asidin tuzları)
- Fulvat (Fulvik asidin tuzları)

Bu maddeler doğada bulunan hümik maddelerin en büyük kısmını oluşturmaktadır. Alkali katyonları (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) öncelikli olarak COOH gruplarıyla (RCOONa, RCOOK, …) basit katyon değişimi ile tutulmaktadır. Hümat ve fulvat olarak adlandırılan kısımlar ortamda çoğunlukla Demir ve Alüminyum hidroksit karışımları şeklinde bulunmaktadır (Islam vd., 2020; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.11.3 Metal İyonları ile Şelatlar Oluşturan Kısım

Bir şelat kompleksi, metal iyonu etrafındaki iki veya daha fazla pozisyonun, bir iç halka yapısı oluşturmak için tek bir ligandın donör grubu tarafından doldurulması ile oluşmaktadır. Ligandların topraktaki rolü, basit organik bileşiklerin ve hümik maddelerin fonksiyonel gruplarının oluşturulmasını sağlamaktır (Islam vd., 2020; Weber ve Michalczyk, 1997). Organik gruplaşmaların metal iyonları için azalan oluşum sırası şu şekildedir: Enolat>amin>azot>halka azot>karboksilat>eter>karbonil

Metal iyonlarının şelat oluşum sırası aşağıdaki gibidir: Fe^{3+}> Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}

Hümik ve fulvik asitlerin kompleks oluşturma kapasiteleri çoğunlukla, COOH, fenolik OH ve C=O gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların aktiviteleri sonucunda gerçekleşmektedir. Aynı zamanda ortamdaki organik bileşikler hem suda çözünen hem de çözünmeyen kompleksler oluşturduğu için iki kısımda da rol almaktadır. Düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler metal iyonlarının çözünmesini hızlandırarak/katkı sağlayarak bitki köklerine bu iyonların ulaşmasını sağlamaktadırlar.

Buna karşılık, yüksek moleküler ağırlıklı bileşikler (örn. hümik asitler), çok değerlikli katyonların çökelmesine neden olmaktadırlar. Doğal kompleks oluşturucu ajanlar, ayrışma süreçlerinde ve seskioksitlerin toprak altına hareketinde büyük öneme sahiptirler (Islam vd., 2020; Weber ve Michalczyk, 1997).

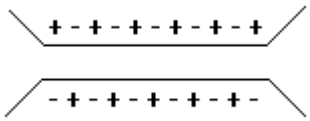
1.11.4 Kil Yüzeyinde Tutulan Kısımlar

Organik maddelerin kil tabakasıyla etkileşimleri sonucu toprak matrisinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak çeşitli etkiler görülmektedir (Islam vd. , 2020; Weber ve Michalczyk, 1997). Hümik maddelerin kil mineralleri tarafından adsorplanmasında birkaç farklı mekanizma görev alabilir ve bu mekanizmalardan en temel olanları şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Van der Waals kuvvetleri,
- Katyon köprüsü ile bağlanma,
- H- bağları,
- Sulu oksitlerle birleşerek adsorbe olma,
- Kil minerallerinin tabakaları arasına adsorplanma.

1.11.4.1 Van der waals kuvvetleri

Bu bağ çeşidi zayıf olmakla birlikte tüm moleküllerin arasında gerçekleşmektedir. Aslında bu kuvvetler her bir atomun elektriksel yükleri sebebiyle oluşan dalgalanmalardan kaynaklanmaktadırlar. Bir atomdaki elektriksel olarak gerçekleşen pozitif dalgalanma, komşu atomda elektriksel olarak negatif bir dalgalanma üretilmesini sağlamakta ve bunun sonucunda da net bir çekim kuvveti ortaya çıkmaktadır. Bu dalgalanmalar sonucu ortaya çıkan çekim kuvvetleri de her bir atom veya molekül çifti için geçerli olmaktadır (Karataş, 2010; Ormancı, 2011; Stevenson F.J. 1979; Weber ve Michalczyk, 1997).



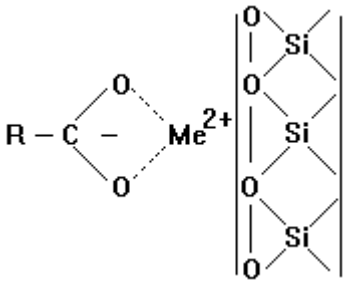
Şekil 1.14 Van der waals kuvvetlerinin temsili gösterimi (Michalczyk ve Weber, 1997)

Van der Waals bağları, özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip nötral polar ve apolar moleküllerin adsorpsiyonunda rol alan önemli kuvvetlerdendir.

1.11.4.2 Katyon köprüsü ile bağlanma

Organik anyonlar normalde negatif yüklü kil yüzeylerinden itildiğinden, Montmorillonit gibi kil mineralleri tarafından hümik ve fulvik asitlerin adsorpsiyonu sadece değişim kompleksinde çok değerlikli katyonlar bulunduğunda ortaya çıkmaktadır. Na^+ ve K^+ katyonlarının aksine çok değerlikli katyonlar hem kil yüzeyindeki hem de asidik fonksiyonel gruplardaki yüklenmeleri nötrleştirdiği için ortamın durumunu koruyabilmektedirler (örnek olarak COO^-).

Hümik ve fulvik asitleri ortama bağlamaktan sorumlu ana katyonlar Ca^{+2}, Fe^{+3} ve Al^{+3} tür. Ca^{+2} iyonu kuvvetli kompleksler oluşturmamasına karşın Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları organik bileşiklerle kuvvetli kompleksler oluşturabilmektedir. Çok değerlikli katyonlar, yüklü iki kısım arasında köprü görevi görmektedirler (Karataş, 2010; Ormancı, 2011; Weber ve Michalczyk, 1997).



Şekil 1.15 Katyon köprülenmesi (Michalczyk ve Weber, 1997)

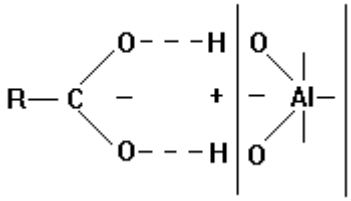
Uzun zincirli organik bir molekülün, kil partikülünün yüzeyindeki birden fazla noktaya bağlanması mümkündür.

1.11.4.3 Hidrojen bağları

Organik moleküldeki polar grupların ve adsorbe edilmiş su molekülleri veya silikat yüzeyindeki oksijenlerin birbirlerine H^+ iyonu sayesinde bağlanmasıyla gerçekleşmektedir.

Tek bir bağın gücü o kadar fazla olmasa da bu kuvvetler birikebilir ve bu nedenle de toplam adsorpsiyon enerjisi oldukça fazla olmaktadır.

Toprakta gerçekleşen kuraklık veya mevcut nemin bitki kökleri tarafından tüketilmesi gibi durumlarda ortamdaki su miktarı azalacağından, hümik maddeler kille daha fazla etkileşime girmektedirler (Karataş, 2010; Ormancı, 2011; Weber ve Michalczyk, 1997).

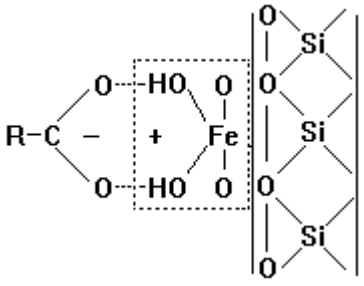


Şekil 1.16 Hidrojen bağları (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.11.4.4 Fe ve Al'nin sulu oksitleri ile birleşerek adsorpsiyon

Kil yüzeyi sulu oksitler ile kaplandığında burada gerçekleşecek reaksiyonlar kilin kendi yüzeyinden ziyade bu oksit kaplı tabakada gerçekleşmektedir. Kil yüzeyindeki bu tabaka da ortamın pH sının yükseltilmesiyle ya da ortamın NaCl veya NH_4Cl ile yıkanması ile giderilebilmektedir. Ancak bu işlen sonucunda da oldukça az miktarda hümik madde geri kazanılabilmektedir. Bu da bu maddelerin çoğunun tamamlayıcı mekanizmalar tarafından tutulmasından kaynaklanmaktadır (Karataş, 2010; Ormancı, 2011; Weber ve Michalczyk, 1997).

Bağlanma olayı veya ligand değişimi, anyonik grubun Fe veya Al tabakasını geçerek kil yüzeyindeki OH tabakası ile birleşmesi ile meydana gelmektedir. Fulvik asitlerin oksit yüzeyinde adsorplanması olayına COO- iyonlarının OH grupları ile yer değiştirmesi eşlik etmektedir. Adsorpsiyon olayı pH'a duyarlı olmasına rağmen organik anyonlar basit tuzlarla kolayca yer değiştirememektedir. Kil mineral yüzeylerindeki organik katyonlarda olduğu gibi, hümik moleküllerin üzerinde birden fazla grup varsa çok güçlü bir bağ oluşmaktadır.



Şekil 1.17 Sulu oksitlerle bağlanma (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.11.4.5 Kil tabakaları arasında adsorplanma

Proteinlerin ve yüklü organik katyonların tabakalarda bulunan silikatlar tarafından tutulması için önemli bir mekanizmadır. Lameller arası boşluklarda adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Ancak hümik ve fulvik asitlerin bu yolla ortama bağlanıp bağlanamadığı tartışılmaktadır. Fulvik asidin montmorillonite tarafından pH <5.5'te lameller arası absorplandığını, Kodama (1967), Schnitzer (1967) ve Theng(1976) çalışmalarında göstermişlerdir. Ancak yüksek molekül ağırlığına sahip hümik asitlerin, lameller arası boşluklara nüfuz edemeyecek kadar büyük olabileceğini de söylemişlerdir (Karataş, 2010; Ormancı, 2011; Weber ve Michalczyk, 1997).

1.12 Hümik Maddelerin İçeriğinin Belirlenmesi

Topraktaki humus içeriği, organik bileşiklerin yapıtaşı olduğu için karbonun kantitatif tayini temeline dayanarak belirlenmektedir. Azotun belirlenmesi ve C: N oranının belirlenmesi de bu hususta önemlidir.

1.12.1 Organik Maddelerde Karbon Tayini

Toprakta karbonun belirlenmesine yönelik tüm yöntemler, maddelerin CO_2'ye kadar oksidasyonuna dayanmaktadır. Bun yöntemler şu şekilde ayrılabilmektedir:

- Gravimetrik yöntemler,
- Volümetrik metotlar

Gravimetrik yöntemlerde, organik maddenin yanmasından sonra gerçekleşen kömür oksidasyonu sırasında yayılan CO_2'nin cihaz tarafından yakalanması prensibi geçerli olmaktadır. Absorpsiyon cihazının ağırlığındaki artışa bağlı olarak CO_2 miktarı belirlenmekte ve ardından C içeriği hesaplanmaktadır. Organik maddenin yakılması kuru (Terlikowski yöntemi) veya ıslak bir şekilde (Knop, Allison yöntemi) gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemler uygun laboratuvar ekipmanı gerektirir ve kütle tayinleri için yaygın olarak kullanılmamaktadır (Weber ve Wilson, 1974; Weber ve Michalczyk, 1997).

Volümetrik yöntemlerde ise, organik maddenin güçlü bir oksitleyici (örn. $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) oksitlenmesi ve sonrasında ortamdan ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Reaksiyondan sonra kalan oksidanın fazlası, indirgeyici çözeltilerle titre edilmektedir (örn. Mohr tuzu $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ $6.H_2O$) (Weber ve Wilson, 1974; Weber ve Michalczyk, 1997).

Volümetrik yöntemler özel ekipman gerektirmemektedir, çok hızlı sonuç vermektedir ve toprak bilimi laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemlerin, yalnızca karbon tarafından değil, aynı zamanda Cl^-, Fe^{+2} içeriği ile de belirlenen oksidasyon yöntemleri olduğuna dikkat edilmelidir.

En çok kullanılan yöntemler şu şekilde sıralanabilmektedir: Westerhoff, Springer, Walkley-Black ve Tiurin (Weber ve Michalczyk, 1997; Weber ve Wilson, 1974).

1.12.2 Azot Tayini

Yöntemin prensibi, kaynayana kadar ısıtılmış konsantre sülfürik asitle toprak organik maddesinin ıslak bir şekilde tam mineralizasyonundan oluşmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar sırasında C ve H, CO_2 ve H_2O'ya oksitlenir ve N, $(NH_4)_2SO_4$'e dönüşmektedir. Bu koşullar altında NO_3, oksitlenerek nitrojen oksitlere ayrışmaktadır. Bu nedenle, toprağı konsantre H_2SO_4 ile ısıtmadan önce, ince öğütülmüş metalik demir veya salisilik asit ve sodyum tiyosülfat eklenerek nitrat formları azaltılmaktadır (Weber ve Michalczyk, 1997; Weber ve Wilson, 1974).

1.12.3 Spektroskopik Araştırma Yöntemleri

Spektroskopinin humus bileşiklerinin incelenmesinde, özellikle kimyasal yöntemlerle birlikte kullanılması, bu bileşiklerin kimyasal yapılarının öğrenilmesi hususunda önemlidir ve sıkça kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemleri kullanmak:

- Yapıldığı ortama ve çevreye zarar vermemesi,
- Deney yapmak için gerekli numune miktarının az olması,
- Uygulama kısmının kolay olması gibi sebeplerden ötürü oldukça avantajlı olmaktadır.

1.12.4 Görünür ve Ultraviyole Spektrumu Aralığında

Görünür ışık bölgesi 200 ila 400 nm arasında, Ultraviyole bölge ise 400 ila 800 nm arasında yer almaktadır. Bu aralıkta gerçekleşen absorblanma olayı bir elektronun kendi bulunduğu enerji yörüngesinden daha yukarı bir enerji yörüngesine geçerken atomik düzeyde titreşimler yayması olayının ölçülmesi sonucu gerçekleşmektedir. Oksijen, kükürt ve halojen atomlarının üzerinde serbest elektron bulunduran bileşikler, C=C benzeri çift bağ içeren yapılarda olduğu gibi ışığı absorblayabilmektedirler. Bu moleküllerin ışığı absorblayan kısımlarına kromofor denmektedir.

Bu tür gruplara örnekler şu şekilde verilebilmektedir: -N=O; -N=N-; -C=N-; -C=C-; C=O; C=S (Weber ve Michalczyk, 1997; Weber ve Wilson, 1974).

Hümik maddeler incelenirken optik yoğunluk eğrilerine bakılmaktadır. Buradan elde edilen verilerde istenilen aralıkta optik yoğunluk ne kadar fazla ise hümik asitlerin miktarı da o kadar fazla olmaktadır. Hümik bileşiklerin belirlenmesinde incelenen yoğunluk aralığı yaygın olarak 465- 665 nm aralığındadır (Karataş,2010; Weber ve Michalczyk, 1997; Weber ve Wilson, 1974).

1.12.5 Infrared (IR) Spektroskopisi

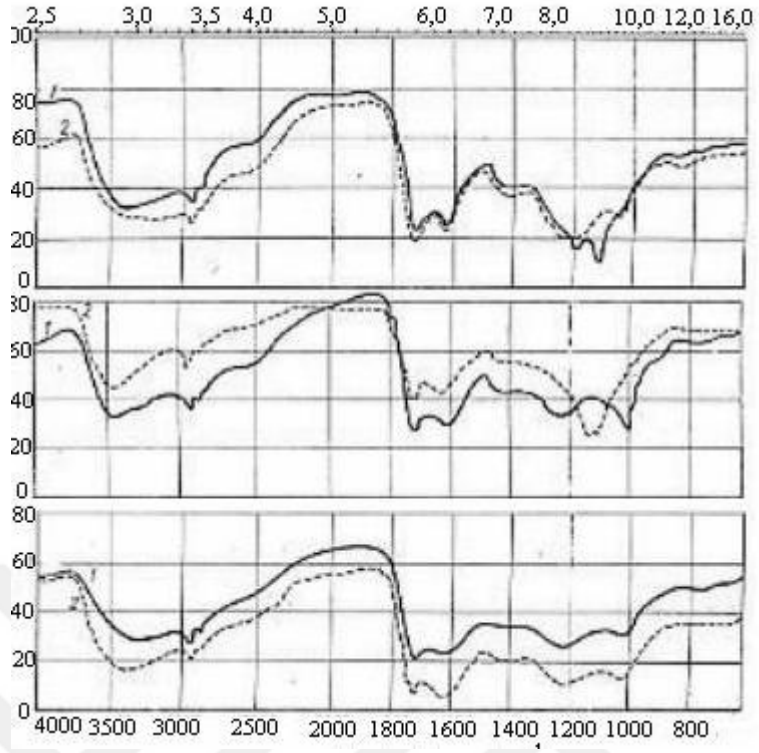
Humus bileşiklerinin infrared spekrogramları, belirli moleküler yapılar için farklı soğrulma aralıklarındadır (Weber ve Michalczyk, 1997; Weber ve Wilson, 1974). Bu alandaki incelemeler birkaç farklı sebepten ötürü önemlidir ve bunlar şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Fonksiyonel grupların türünün, reaktivitesinin ve yapısının belirlenmesinde,
- Karbonhidrat ve proteinlerin yapısının belirlenmesinde,

- Minerallerin ortamda bulunup bulunmadığının ve bunların saflık derecelerinin belirlenmesinde,
- Kantitatif analizlerde kullanılabilirliğinin yüksek olmasından dolayı önemlidir.

Bu absorpsiyon türü fonksiyonel grupların ve kimyasal bağların titreşimi sayesinde gerçekleşmektedir. İki tür titreşim mevcuttur. Bunlar esneme ve eğilme titreşimleridir. Bu gerilmeler de spektrogramlardaki şu aralıklarda belirlenmektedir:

- 3300 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon değerleri -OH gruplarının titreşimlerini ifade etmektedir;
- 2900 cm^{-1} aralığındaki değerler, C-H bağlarının gerilme titreşimlerini ifade etmektedir;
- 1720 cm^{-1} aralığında, ketonların karboksil gruplarının C=O bağını ve karbonil gruplarının C=O bağını ifade etmektedir;
- 1610 cm^{-1} aralığı, aromatik bileşiklerde C=C bağlarını ve C=O bağlarını ifade etmektedir;
- 1460 cm^{-1} aralığında, metil grubundaki C-H bağının eğilme titreşimlerini ifade etmektedir;
- 1390 cm^{-1} aralığında C=O grubuna ait gerilme titreşimlerini veya O-H bağına ait eğilme titreşimlerinin ifade etmektedir;
- 1250 cm^{-1} aralığı, fenollerin C-O gerilme titreşimlerini veya karboksil grubunun -OH deformasyon titreşimlerini ifade etmektedir (Weber ve Michalczyk, 1997; Weber ve Wilson, 1974).



Şekil 1.18 Hümik maddelerin IR spektrogramları (Michalczyk ve Weber, 1997)

Hümik ve fulvik asitlerin IR spektrumları birbirine benzemektedir. Aralarındaki temel fark ise, fulvik asitlerin 1720 cm^{-1} dalga aralığındaki absorpsiyon bölgesinin çok daha kuvvetli olmasıdır (Stevenson, 1982). Humus bileşiklerinin IR spektrogram türleri şu şekilde ayırt edilmektedir:

- Tip 1- hümik asitlerin karakteristik spektrogramları. 3400, 2900, 1720, 1600 ve 1200 cm^{-1} bölgelerindedir.
- Tip 2- 1720 cm^{-1} bölgesin fulvik asitlere özeldir.
- Tip 3- tip 1 ve 2'ye benzer spektrogramlar içermektedir, ancak 1540 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} aralığında proteinler ve karbonhidratlar için daha belirgindir.

Bunun yanı sıra pek çok ortamda, tip 1 ve 2 şeklindeki eğriler görülürken, tip 3 spektrogramları sulu hümik asitlerin karakteristiğini göstermektedir.

1.12.6 Paramanyetik Elektron Rezonansı (ESR)

Hümik bileşikler, tek elektronlu atomlar veya atom grupları içeren ve oldukça yüksek serbest radikal bölgelere sahip maddelerdir. Atomun yörüngesindeki elektronlar dönme hareketi yapmaktadır.

Eğer kabuktaki elektronlar çift ise, her bir çiftteki elektron karşılıklı olarak birbirini dengeleyen zıt bir kuvvete (açısal momentum) sahiptir. Kabukta tek bir elektron olduğunda, spini dengeleyecek karşı bir kuvvet olmadığından atom paramanyetik özellikler göstermektedir. Çoğu maddenin aksine, serbest radikal içeren bileşikler manyetik alan özelliği göstermektedir ve bu da spektroskopik yöntemlerin kullanılmasında olanak sağlamaktadır. Serbest radikaller hümik ve fulvik asitlerin reaksiyonlarının gerçekleşmesinde başlıca rol oynayan yapılardır bu yüzden de reaksiyonları önem arz etmektedir (örn. metal bağlanması). Serbest radikal içeriği açısından hümik maddeler şu şekilde sıralanabilmektedir: fulvik asitler> hümik asitler> hüminler (Riffaldi ve Schnitzer, 1972). Hümik asitlerin paramanyetik elektron rezonansı spektrumları aşağıdaki şekilde belirlenmektedir (Altherton vd., 1967):

- Hümik asitler 1,75 ila 1,90 gauss aralığındaki bölgelerde aktivite göstermektedir,
- pH'a bağlı olarak asidik ortamda (2,8-4,3) okunan değerler dört çizgili iken pH bu noktalardan nötre yaklaşmaya başladığında görülen pikler azalmaktadır.

1.12.7 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Bazı atomların çekirdek kısımları manyetik dönme momentumu yapmaktadır. Bu atomlar manyetik alanlara yerleştirildiğinde ya da radyo dalgaları ile uyarıldığında belirli bir süre için enerji açığa çıkartmaktadırlar.

Bu ölçüm yukarıda bahsedilen prensibe dayanmaktadır 1250 cm-1 aralığı, fenollerin C-O gerilme titreşimlerini veya karboksil grubunun -OH deformasyon titreşimlerini ifade etmektedir (Weber ve Michalczyk, 1997).

1.13 Ekstraksiyon Metotları

Ortamdaki organik maddenin, özellikle de hümik maddelerin özellikleri ve varlığı incelenmek isteniyorsa bu maddeler ortamda serbest halde bulunmalıdır yani diğer kum, silt ve kil gibi inorganik matrislerden arındırılmalıdır.

Ayrıştırma işlemi yapılırken yağlar, reçineler ve mumlar gibi maddeler hekzan, eter, alkol-benzen karışımları gibi solventlerle ayrıştırılırken amino asit ve şekerler gibi spesifik monomerlerin ayrıştırılması için hidroliz kullanılmıştır. İdeal bir ekstraksiyon yöntemi yapılırken aşağıdaki huşulara dikkat edilmelidir 1250 cm^{-1} aralığı, fenollerin C-O gerilme titreşimlerini veya karboksil grubunun -OH deformasyon titreşimlerini ifade etmektedir (Karakaya,2010; Weber ve Michalczyk, 1997):

- Öncelikli amaç ekstrakt edilmek istenen maddenin değişime uğramadan ortamdan alınmasıdır.
- Ekstrakt edilmiş hümik maddeler kil ve katyonlar gibi inorganik kontaminasyonlardan arındırılmış olmalıdır.
- Evrensel olarak uygulanabilmelidir.

Tablo 1.6 Organik maddelerin ekstraksiyonunda kullanılan reaktanlar (Michalczyk ve Weber, 1997)

Materyal Türü	Ekstraksiyon Ajanı	Elde Edilen Organik Madde (%)
Hümik Maddeler	NaOH	80'e kadar
	$Na_4P_2O_7$ ve Diğerleri	30'a kadar
	Organik Şelatlar	30'a kadar
	Formik Asit (HCOOH)	55'e kadar

Bazı Ekstraksiyon yöntemleri şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Alkali Ekstraksiyonu
- "Hafif" Ekstraksiyon
- $Na_4P_2O_7$ ve diğer tuzların Ekstraksiyonu
- Formik asit – HCOOH Ekstraksiyonu
- Organik Şelatlarla Ekstraksiyon
- Modifiye edilmiş HSS yöntemi ile humus bileşiklerinin Ekstraksiyonu

1.13.1 Alkali Ekstraksiyonu

Suda 0,1 ila 0,5 N konsantrasyonlu NaOH çözeltisi hazırlanır ve 1:2 ila 1:5 (g/ml) oranında toprak/çözelti oranı ile karıştırılır. Organik maddenin geri kazanılması için yaygın olarak kullanılan metotlardandır (Weber ve Michalczyk, 1997).

Geri kazanımın en yüksek seviyede olması için tekrarlı bir şekilde ekstraksiyona devam edilmelidir. Bu işlemler yapılmadan önce toprağın Ca ve diğer çok değerlikli katyonları uzaklaştıran seyreltik HCl ile yıkanması, organik maddenin alkali reaktiflerle ekstraksiyonunun etkinliğini artırmaktadır. Toprağın 0,1 veya 0,5 N NaOH ile ekstraksiyonu ile toprak organik maddesinin yaklaşık %75'i ekstrakte edilebilmektedir. Bu yöntem kullanılırken karşılaşılabilecek sorunlar/durumlar şu şekilde sıralanabilmektedir (Weber ve Michalczyk, 1997):

- Alkali çözeltilerin mineralden silikayı çözündürerek ayrıştırması ve bu ayrışan silikanın organik kısmı kontamine etmesi.
- Alkali çözeltilerin, organik yapılardan protoplazmik ve yapısal bileşenleri çözmesi ve ekstrakte olan kısımla karışması.
- Alkali koşullar altında hem ekstraksiyon sırasında hem de ekstraktlar bekletildiğinde, bazı organik bileşenlerin hava ile teması halinde oksidasyonun meydana gelmesi.
- Amino asitler, aldehitler veya kinonlar arasındaki etkileşimler gibi çözeltide başka kimyasal değişiklikler meydana gelmesi.

Çözelti ne kadar alkaliyse ve ekstraksiyon süresi ne kadar uzunsa, ortamda meydana gelen kimyasal değişiklikler de o kadar artmaktadır. Kostik alkali ile topraktan ekstrakte edilen organik madde miktarı ekstraksiyon süresinin artmasıyla artmaktadır (Weber ve Michalczyk, 1997).

1.13.2 Seçici ya da Hafif Ekstraksiyon

Bu yöntemde güçlü alkali reaktiflerinin yerine daha seçici ya da hafif ekstraksiyon çözeltileri kullanılmaktadır (Kompleks oluşturucu maddelerin tuzları ($Na_4P_2O_7$ ve EDTA), sulu ortamdaki organik kompleks oluşturucu maddeler (asetil, aseton) ve çeşitli türlerde organik çözücüler vb.). Bu yöntemle elde edilen organik madde türlerindeki çeşitlilik daha az olmakla birlikte alkali hidroksitlerinin kullanıldığı yöntemlerden daha az organik madde ayrıştırılmaktadır (Weber ve Michalczyk, 1997).

Diğer ekstraksiyonlarda olduğu gibi, karbonatları (HCl) veya silikatları (HCl-HF karışımları) ortamdan ayrıştırmak için, toprağın mineral asitlerle ön işleme tabi tutulması organik maddenin daha net bir şekilde elde edilmesini sağlamaktadır (Weber ve Michalczyk, 1997).

1.13.3 $Na_4P_2O_7$ ve Diğer Nötr Tuzlarla Ekstraksiyon

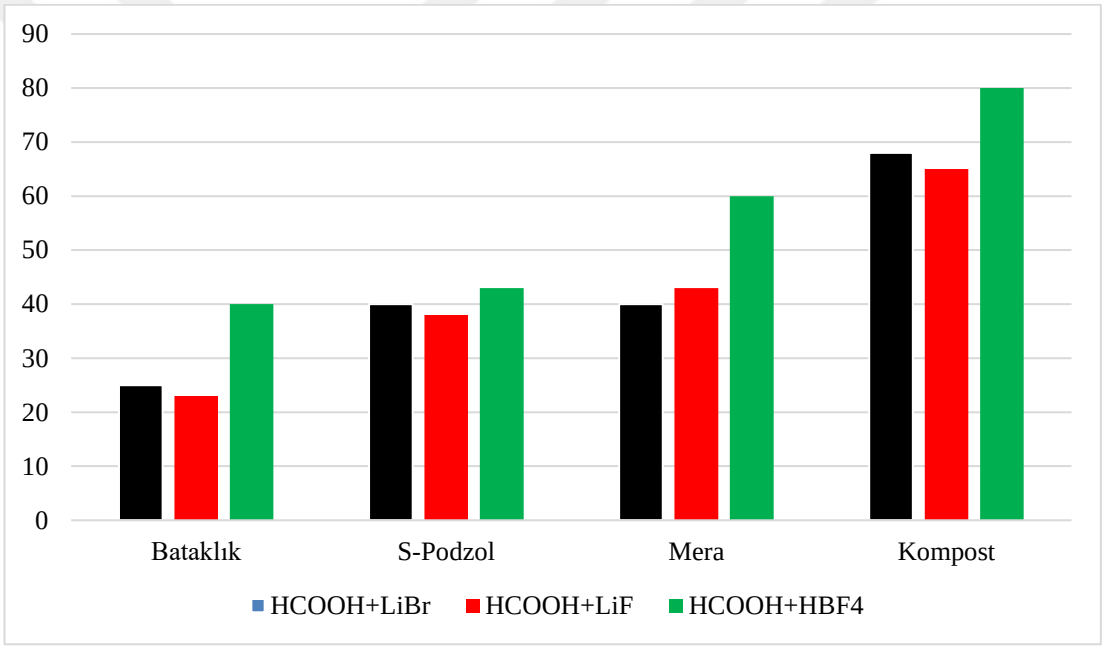
Toprakta genellikle Ca ve diğer çok değerlikli katyonlar (Fe, Al), organik maddenin topaklanmış ve çözünmesi zor halde bulunmasına neden olmaktadır. Bu yöntemin işleyiş şekli, kullanılan reaktanlarla birlikte bu çok değerlikli katyonların çökelmesi veya çözünür kompleksler oluşturması şeklinde gerçekleşmektedir. Yani bu sayede katyonlar inaktif hale geçmekte ve organik madde çözünebilir duruma geçmektedir. Bu amaçla amonyum oksalat($(NH_4)_2C_2O_4$), sodyum pirofosfat ($Na_2H_2P_2O_7$) ve zayıf organik asitlerin tuzları gibi reaktifler kullanılmaktadır. Bu reaktifler arasından en yaygın kullanılanı $Na_4P_2O_7$ (Tetra sodyum Pirofosfat)'tır. Ekstrakte edilen organik miktarı %30'un altında olmakla beraber, organik maddenin yapısında daha az değişiklik meydana gelmektedir.

Bu yöntem kullanılırken, hümik maddenin diğer maddelerle etkileşimini en aza indirmek için ekstraksiyon pH 7 de gerçekleştirilmektedir (Weber ve Michalczyk, 1997).

1.13.4 Formik Asit (HCOOH) Eksraksiyonu

Belirli şartlar altında LiF, LiBr ya da HBF_4 içeren formik asit çözeltileri ile topraktan %55 oranında, komposttan ise %80'den fazla bir şekilde organik madde ekstrakte edilebilmektedir.

Ekstraksiyon için susuz formik asit kullanılması hem ortamda oksitleyici etki göstermemesi hem polar özellik gösteren bir bileşik olması hem de polisakkaritlerde dahil olmak üzere pek çok maddeyi çözmesinden dolayı avantajlı olmaktadır (Weber ve Michalczyk, 1997).



Şekil 1.19 Dört farklı toprak türünden formik asit ile ekstrakt edilen organik madde miktarları (Michalczyk ve Weber, 1997)

1.13.5 Organik Şelatlarla Ekstraksiyon

Çok değerlikli metal iyonları ile şelatlanabilen asetil aseton, cupferron ve hidroksikinolin gibi organik bileşiklerle, Spodosollerden organik maddenin ekstraksiyonu şeklinde tanımlanmaktadır. Spodzol türündeki topraklardaki organik maddeler, humusun Al ve Fe ile kompleks oluşturmasıyla meydana gelmektedir.

Bu toprağın metal şelatlayan bileşiklerle muamele edilmesi organik maddenin ayrıştırılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntem özellikle bu toprak türünde verimli sonuçlar vermektedir (Weber ve Michalczyk, 1997).

1.13.6 Modifiye Edilmiş HSS Yöntemi ile Humus Bileşiklerinin Ekstraksiyonu

Bu yöntem 20 adım ile tanımlanmıştır ve bu adımlar şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Numune oda sıcaklığında 1 M HCl ile 1-2 arasında bir pH değerine getirilmektedir. 10:1 oranında sıvı/numune oranına ulaşmak için 0,1 M HCl ile numune hacmi ayarlanmalı ve süspansiyon 1 saat çalkalanmalıdır.
- Çözelti santrifüj edilmektedir ve süpernatant tortudan ayrılmalıdır. Süpernatant XAD-8 izolasyonu için muhafaza edilmelidir.
- Geri kalan tortu 1 M NaOH ile pH 7'ye getirilmelidir. Sonrasında N_2 varlığında yine 10:1 çözelti/numune olacak şekilde numune hacmi ayarlanmalıdır.
- Süspansiyon yine N_2 varlığında aralıklı bir şekilde 4 saat çalkalanmalıdır. Alkali süspansiyonun 8-12 saat çökelmesi beklendikten sonra süpernatant santrifüj ile ayrıştırılmalıdır.
- Ayrıştırılan süspansiyon 6 M HCl ile pH 1'e getirilmektedir ve 12-16 saat beklemeye alınmalıdır.
- Hümik asit (çökelek) ve fulvik asitleri (süpernatant- FA Ekstresi 2) ayırmak için santrifüj yapılmalıdır.
- Ayrılan çökelek haldeki hümik asiti yeniden çözmek için N_2 varlığında olabildiğince az 0,1 M KOH eklenmektedir. 0,3 M (K^+) elde etmek için katı KCl eklendikten sonra askıda katı maddelerin çökelmesi için yüksek hızda santrifüjlenmelidir.
- Adım 5'teki gibi hümik asit yeniden çökeltilmelidir. Santrifüjlendikten sonra süpernatant ve çökelti birbirinden ayrılmalıdır.
- Hümik asit çökeltisi 0,1 M HCl/0,3 M HF solüsyonunda oda sıcaklığında bir gece çalkalanmaktadır.
- Sonrasında bu gece boyu çalkalanan çözelti santrifüjlenmeli ve gerekirse, kül içeriği yüzde 1'in altına düşene kadar HCI/HF işlemi tekrarlanmalıdır (adım 9).

- Çökelti su ile bulamaç kıvamına gelene kadar karıştırılmalı ve bir diyaliz tüpüne aktarılmalıdır. Sonrasında ise diyalizden çıkan su negatif yüklü Cl verene kadar distile suyun ile diyalizine ve Cl'nin $AgNO_3$ ile testine devam edilmelidir.
- Elde edilen hümik asit dondurularak (freeze-dry) kurutulmalıdır.
- Adım 2'deki süpernatant bir XAD-8 kolonundan geçirildikten sonra fulvik asit içeren XAD-8 kolonu saf su ile durulanmalıdır.
- XAD-8 kolonu 0,1 M NaOH ve ardından saf su ile kolondan ayrılmalıdır.
- Ardından beklenmeden 6 M HCl ile pH 1'e ayarlanmalı ve sonrasında 0.3 M HF konsantrasyonuna ulaşana kadar konsantre HF eklenmelidir. Burada amaç solüsyon hacminin, fulvik asit çözünürlüğünü sürdürmek için yeterli olmasını sağlamaktır.
- Adım 6'daki süpernatantı bir XAD-8 kolonundan (ilk numunenin kuru ağırlığının gramı başına 1,0 mL reçine) geçirin.
- Adım 14 ve 15'i tekrarlayın.
- Adım 15 ve 17'deki son süzüntüler birleştirilmeli ve bu solüsyon cam kolondaki XAD-8 reçinesinden geçirilmelidir (kolon hacmi numune hacminin 1/5'i olmalıdır). Sonrasında saf su ile durulanmalıdır.
- Fulvik asitin bulunduğu kolon 0.1 M NaOH ve saf su ile yıkandıktan sonra süzüntü katyon değişim reçinesinden geçirilmelidir.
- Sonrasında bu reçineden de çıkan süzüntü freeze-dry ile kurutulmalıdır (Weber ve Michalczyk, 1997).

1.14 Farklı Ortamlardaki Hümik Maddeler

1.14.1 Sudaki Hümik Maddeler

Akarsularda, denizlerde, göllerde ve okyanuslarla birlikte bunların tortularında bulunan kısmı ifade etmek için kullanılmaktadır. Su ortamında en çok bulunan hümik madde türü fulvik asitlerdir. Bunun yanı sıra bu ortamların sedimentlerinde ise hümik asit de oldukça fazla bulunabilmektedir. Oluşum orijinlerine göre 2 grupta incelenebilmektedir (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011).

1.14.2 Allokton Su Hümik Maddesi

Su ortamına dışardan gelen maddelerdir. Yani toprakta oluştuktan sonra sucul ortamlara ulaşmasıyla değişim göstermektedir. Sucul ortam tarafından fiziksel ve kimyasal değişimlere uğraşmalarına rağmen, karasal hümik maddelerle ilişkilendirilebilmektedirler (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011).

1.14.3 Otokton Su Hümik Maddesi

Sucul ortama özgü organizmaların yaşamsal faaliyetlerinden meydana gelmektedirler. Bu tür maddeler karbonhidrat-protein komplekslerinden oluşmaktadırlar. Derin sulardaki oksijensiz bölgelerde oluşan sapropel ve kapropel maddeleri bu başlık altındaki maddelere örnek olarak verilebilmektedir (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011).

1.14.4 Sulak Alan Hümik Maddeleri

Bataklık, turba ve çamurlu bataklık gibi sulak ekosistemlerdeki maddelerden oluşmaktadır. Bu maddelerin hümik madde içeriği turbadan çamurlu bataklığa gidildikçe artmaktadır. Hümik maddelerin farklı turba ortamlarında farklılık gösterip göstermediği henüz bilinmemektedir. Bunun sebebi, bataklık yosunundan oluşan turbanın çalı bitkileri ve odunsu bitkilerden oluşan turbadan kimyasal olarak farklı olmasıdır. Bu alanlarda oluşan hümik maddelerin oluşumu karasal hümik maddelerle benzerlik de göstermektedir (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011).

1.14.5 Jeolojik Hümik Madde

Çeşitli kömür tiplerinde bulunan hümik maddeleri tanımlamaktadır. Çoğunlukla hümik asitten bulunmakla beraber hümin oranı da oldukça fazladır. Çünkü fulvik asitlerin çoğu reaksiyonlarla polimerize olarak hümik asit formuna çevrilmektedir. Yıkanma sonucunda da fulvik asit miktarı azalabilmektedir. Biriken tortuların jeolojik yaşları hesaplanarak yine jeolojik ve paleontolojik alt gruplara ayrılmaktadırlar (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011).

1.14.6 Zirai Hümik Maddeler

Tarımsal, endüstriyel, yerel atıklar ve kontamine olmuş sulardaki maddelerden meydana gelmektedirler. Hem hümik hem de fulvik asit içermektedirler. Genelde sarımtırak ve kahve renkte olup bulundukları ortam şartlarından dolayı fulvik asit miktarı fazla olmaktadır (Karakaya, 2010; Ormancı, 2011).

1.15 Hümik Asit İçin Arıtım ve Dezenfeksiyon Yöntemleri

Hem günlük kullanım hem de ticari proseslerde kullanılan sular, ihtiyaç duyulan kullanım amacına göre çeşitli arıtım işlemlerine tabi tutularak, yapılacak işe ve kullanılacağı ortama uygun hale getirilmektedirler. Bu işlemler yapılırken de kullanılacak olan suyun alındığı kaynağa göre suya uygulanacak işlemler de farklılık göstermektedirler (örneğin: yeraltı sularının yüzeysel sulardan daha az prosese tabi tutulması gibi…). Arıtım için tesislere gelen sular, genel hatları ile değinilecek olursa, ızgaralar, havalandırma ünitesi, koagülasyon-flokülasyon, çöktürme, filtreleme ve dezenfeksiyon işlemlerinden geçmektedirler. Tabii ki burada tüm bu işlemlerin arasına ihtiyaca göre farklı prosesler eklenebilmektedir. Bu tez içerisinde çalışılan konu gereği aktif karbon kısmına ağırlık verilmeye çalışılmıştır. Filtreleme işleminden sonra proseste ısrarla kalan maddelerin giderimi için iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi prosesler de eklenerek ağır metaller, sertlik, tat ve koku gibi sorunlar da ekstra olarak giderilebilmektedir. Arıtma proseslerinin genellikle son adımı olan dezenfeksiyon aşamasında, suda bulunan patojenlerin giderilmesi ve suyun ulaşacağı yere kadar olan süreçteki kaçak, arıza vb. sorunlardan etkilenmemesi için gerekli dozlama işlemleri yapılmaktadır. Dezenfeksiyon aşamasında kullanılan dezenfektanlardan en yaygınları; klor, klordioksit ve diğer klorlu kimyasallar, fenoller, iyot, ozon vb. şeklinde örneklendirilebilmektedir. Bunlara ek olarak fiziksel işlemler olarak da adlandırılan ısı kullanımı ve ultraviole (UV) ile de dezenfekte edilebilmektedirler. (Gündağ, 2017).

1.15.1 Klor Kullanımı

Fiyatının uygun olması, rahatlıkla uygulanabilmesi ve bakiye klor olarak da uzun süreler su ortamında bulunabilmesinden dolayı sıklıkla tercih edilebilmektedir.

Ancak klorlama ile ilgili yaşanan sorunların en başında suda bulunan kimyasallarla zararlı yan ürünler oluşturması geldiğinden alternatifleri halen araştırılmaktadır. Klorun oluşturduğu zararlı yan ürünlerin başında Trihalometanlar (THM) gelmektedir. Hümik asitler de THM oluşumuna katkı sağladığından dolayı klorlama yönteminin bu açıdan sorunlara yol açabileceği ihtimali göz önünde bulundurulmalıdır. Dezenfeksiyon prosesinden sonra oluşan bu uçucu organikler canlılar için kanserojen etki göstermektedirler. Yapısal olarak karbon (C), hidrojen (H) ve bunlara ek olarak klorür veya bromür halojen gruplara sahiptirler (Gündağ, 2017).

1.15.2 Ozon(O3) Kullanımı

Ozonun tarih sahnesindeki ilk kullanımı su arıtımı ile başlamaktadır, günümüze geldiğimizde ise arıtım süreçlerinin pek çok aşamasında ve farklı iş kollarında kullanımı yaygınlaşmıştır. Oksitleme özelliği oldukça fazla olan ozonun kullanım alanları; tat, renk, koku ve bulanıklık giderimi, dezenfeksiyon sırasında ortaya çıkan zararlı yan ürünlerin bertarafı, KOI ve BOI giderimi, ön arıtma ve son zamanlarda araştırmalarda sıklıkla görülen mikro plastik ve mikro-kirleticilerin giderimi vb. şekilde uzatılarak sıralanabilmektedir. Ozonun kullanılırken bilinmesi gereken önemli parametrelerden bir tanesi suda bulunan organik maddenin miktarıdır. Bu parametreyi ozonun suya temas süresi takip etmektedir. Ozonlama prosesi sırasında su ortamındaki diğer bileşenlere karşı aşırı saldırgan olan OH. radikaller oluşmaktadır ve bu sebeple ozon oldukça kararsız bir kimyasaldır (Gündağ, 2017).

1.15.3 UV Kullanımı

Klorlama ve diğer dezenfeksiyon işlemlerindeki olumsuz sonuçlara karşı bulunan metotlardan bir tanesi olan UV kullanımı, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile X ışınları arasındaki aralıkta gerçekleşmektedir. UV_{vakum}, UV_A, UV_B, UV_C, olarak dört sınıfta incelenmektedir. Yukarıda verilen sıraya uygun şekilde; 100 ve 200 nm arası, 200 ve 280 nm arası, 280 ve 315 nm arası, 315 ve 400 nm arasındaki dalga boylarında etki göstermektedirler. Bunların arasında da en etkili olanlar UV_B ve UV_C'dir (Gündağ, 2017).

1.15.4 Fenton Prosesi

Hemen hemen bilinen tüm OM'leri rahatlıkla parçalayabildiği için kullanılan bir metottur. Aynı zamanda ozonlama işlemi sırasında bahsedilen OH. Radikallerinin oluşmasına yardımcı olmaktadır. Bu metot temelinde Demir (II) ile Hidrojen Peroksit (H2O2)'in hidroksit radikallerini meydana getirdiği reaksiyon olarak özetlenmektedir.

$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow OH. + OH^- + Fe^{+3}$ (Fenton Prosesi)

Çok uzun ve karmaşık kimyasal reaksiyonlar sonucunda hidroksit radikalleri oluşmakta ve bu da bu uzun reaksiyon silsilesinin başlamasına öncü olmaktadır. (Gündağ, 2017). Tabii ki fenton prosesinin doğru bir şekilde gerçekleşmesinde pH (2-4 arası, 3 -optimal), hidrojen peroksit, demir iyon oranı ve demir/hidrojen peroksit oranı gibi parametrelerin uygun aralıkta olması gerekmektedir. (Gündağ, 2017).

1.15.5 Adsorpsiyon ile Giderim

Yukarıda bahsedilen metotlar fiziko-kimyasal arıtma metotları olup arıtmada giderilmesi istenen maddelerin pek çoğunu bertaraf edebilmektedir. Ancak bu arıtma işlemlerine rağmen su içerisinde, suyun tat ve koku kalitesini düşüren kirleticiler kalabilmektedir (Worch, 2012). Bu kısımda bahsedilecek olan adsorpsiyon ile arıtım da kirleticileri sıvı ve gaz ortamlardan, faz-transfer mekanizması ile ayırmak için oldukça sık kullanılan metotlardan birisidir. Bir nevi doğal süreçlerin bir kopyası olan bu metot, kirleticileri su ortamından istenilen maddenin yüzeyine tutundurma/geçirme işlemidir. (Worch, 2012).

Aynı zamanda kolay üretimi, üretim yapılabilecek maddenin fazla olması, herhangi bir toksisitesinin bulunmaması, nispeten ucuz elde edilebilmesi ve geri dönüşüm/kazanım açısından faydalı bir rol oynamasından ötürü de sıklıkla arıtım süreçlerinde tercih edilmektedir. Tabii ki her alanda olduğu gibi burada da doğal yollarla ve sentetik şekilde üretilebilen adsorbentler bulunabileceği gibi her ikisinin de kendilerine göre avantaj ve dezavantajları bulunabilmektedir.

Doğal olarak üretilenler için yukarıda bahsedilen olumlu özelliklerine rağmen, duruma göre üretim istemeleri yani her alanda direkt olarak kullanılamaması gibi olumsuz özelliklere sahip olabilmektedir (örnek: Kil, zeolit, perlit, oksitler ve biyopolimer…). Aynı şekilde sentetik adsorbentler için de istenilen durum/özelliklere göre kolaylıkla üretilebilmesi ve yüksek yüzey alanına sahip olması gibi olumlu özellikleri bulunabilirken, üretim aşamaları, maliyet ve üretim proseslerinin getirmiş olduğu kirlilik riski de olumsuz özellikleri arasındadır (karbonlu, polimerik, aktif karbonlar, silika jeller, alumina vb.) (Demir vd., 2014).

Kullanılan adsorpsiyon ajanları sahip oldukları özellikler neticesinde, bulunduğu ortamdaki kirleticiler ile temasta bulunarak giderimin gerçekleşmesini sağlamaktadırlar. Burada kirleticileri yüzeyinde tutan maddeler adsorbent veya adsorban olarak adlandırılırken; yüzeyde tutunan maddelere de adsorbat denilmektedir. Ancak her ne olursa olsun yukarıda bahsedilen üretim metotlarından hangisi olursa olsun, oldukça az adsorbent kaybı ile işlemler gerçekleştirilebilmektedir. Prosesin adından da anlaşılacağı üzere bir yüzeyde tutunma işlemi olduğundan ötürü, kullanılan maddenin yüzey alanının büyüklüğü verimle doğru orantılı olarak artmaktadır (Çakır, 2023; Gündağ, 2017; İlhan, 2010; Weber, 1972).

Adsorpsiyonlar türlerine göre fiziksel ve kimyasal olarak iki kategoriye ayrılmaktadır. Fiziksel adsropsiyon, moleküllerin Van der Waals kuvvetleriyle ve tersinir bir şekilde gerçekleştiği adsorpsiyon türüdür. Fiziksel adsorpsiyonda tutulan maddeler adsorbentin yüzeyinde hareketli bir halde bulunmaktadırlar. Yani adsorbentin iç kısımlarına yerleşmek yerine asorbentin yüzeyinde yayılmış bir halde bulunmaktadır. Bu işlem için de herhangi bir aktivasyon enerjisine gerek olmamaktadır (Çakır, 2023; Gündağ, 2017).

Diğer bir adsorpsiyon türü olan kimyasal adsorpsiyonda ise tutulan maddeler adsorbentin yüzeyinde bir katman oluşturmaktadırlar ve bu işlem elektron transferi ile gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli bağlar oluşturmaktadırlar ve bu yüzden de nadiren tersinir özellik gösteriler. Burada bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır.

Fiziksel ile arasındaki farklardan bir tanesi de fiziksel adsorpsiyonda yüzeyde hareketli bulunan kısım çok katmanlı olabilirken, kimyasal adsorpsiyonda tek katmanlı şekilde gerçekleşmektedir (Çakır, 2023; Gündağ, 2017).

Tabii ki her proseste olduğu gibi adsorpsiyon prosesinde de prosesi etkileyen parametler bulunmaktadır. Diğer proseslerin çoğunda olduğu gibi burada da sıcaklık, ortam pH'sı, temas süresi, kullanılan miktar, yüzey alanı, kullanılan adsorbentin pH'sı ve çözünürlük gibi parametreler önem arz etmektedir.

1.15.6 Aktif Karbon Kullanımı

Aktif karbon, en genel tanımı ile porozite yani boşluk/yer/alan etrafını kaplayan/kapatan karbon atomları olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbon: karbon siyahından nükleer grafitlere, karbon fiberlerden elektrot grafitlerinin kompozitlerine ve bunlardan gibi çok daha fazla üyeye sahip olan karbon ailesinin bir üyesidir. Diğer bir deyişle de: Farklı boyutlarda, çok küçük miktarlarında devasa yüzey alanlarına sahip olabilen ve bulunduğu ortamda adsorplama yeteneği oldukça yüksek olan maddelerdir (Çakır, 2023; Çetingürbüz,2022; Marsh ve Rodriguez-Reinoso., 2006).

Aktif karbonlar, adsorpsiyon işlemleri için en sık kullanılan maddeler arasında yer almaktadır. Bir önceki kısımda da belirtildiği gibi doğada bulunan pek çok maddeden üretildiği gibi, sentetik olarak da üretilebilmektedirler. Yemişlerin kabuğundan, otsu bitkilerden, ağaç kabuklarından, tarımsal ürünlerin kendileri ve artıklarından, linyit ve kömür gibi daha pek çok aralıkta sıralanabilecek madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır (Çetingürbüz, 2022). Bu üretim yapılacak maddeler seçilirken de organik madde (yani karbon miktarı) içeriğinin fazla ve inorganik kısmın az olması, nispeten rahat ve ucuz ulaşılabilmesi gibi olanaklar hem üretim hem de kalite açısından önem arz etmektedir (Çakır, 2023).

Aktif karbonlar ticari ve araştırma amaçlı kullanımlarında toz, granül ve pelet şeklinde bulunabilmektedirler. Toz aktif karbon, dane çapı 0,18 mm ve daha küçük halde bulunmaktadır.

Yüzey alanının da fazla olması sebebi ile sıvı ortamlarda ve baca gazı arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pelet aktif karbonlar, toz aktif karbonun sıkıştırılarak 0,8 ila 5 mm dane çapına getirilmiş halidir. Yapısal olarak dayanıklı olması sebebi ile genellikle gaz ortamında arıtım işlemlerinde sıklıkla tercih edilse de sıvı ortamlarda da kullanılabilmektedir. Granüler aktif karbonlar ise dane çapı 0,2 ila 5 mm arasında değişen, üniform bir şekle sahip olmayan ve yine genellikle sıvı veya gaz ortamlarda arıtım sağlamak için kullanılan adsorpsiyon ajanlarıdır (Çakır, 2023; Gündağ, 2017).

Aktif karbonların yukarıda belirtilen sıvı ve gaz fazlardaki kullanımlarına örnek verilecek olursa: Sıvı fazdaki uygulamalarda; arıtım prosesleri için katı maddeler, organik madde, dezenfeksiyon işlemindeki yan ürünler, ağır metal, renk, koku, N ve P, KOİ-BOİ ve patojenlerin ortamdan uzaklaştırılması; ticari amaçlı uygulamalarda ise kişisel bakım ürünleri, ilaç sanayi, madencilikte değerli madenlerin ayrıştırılması gibi örnekler verilebilmektedir. Gaz fazında ise; arıtımda gaz filtreleri, geri kazanım işlemleri, taşıtlar ve emisyon değerlerinin kontrolü; yine ticari amaçlı kullanımlarda temizlik, tohumlu bitkilerden yağ eldesi, patlayıcı üretimi, boya sanayi gibi pek çok alanda kullanılabilmektedir (Çakır, 2023; Çetingürbüz, 2022).

Aktif karbonlar bünyesinde bulundurduğu gözenek büyüklüklerine göre de sıralanabilmektedir ve bunlar mikro, mezo ve makroporlar olarak isimlendirilmektedir. Mikroporların yarıçapı 2 nm'den küçük, mezoporların yarıçapı 2-50 nm arasında ve makroporların yarıçapı 50 nm'den büyüktür (Türkyılmaz, 2011).

1.15.7 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbonlar üretilirken ham madde seçimi oldukça önemlidir çünkü hammaddenin olabildiğince az inorganik madde içermesi, organik yani karbon yapısının fazla olması, rahatlıkla/bol bulunabilmesi ve bozulmadan saklanabilmesi elde edilecek aktif karbonun kalitesini artırmaktadır (Işınkaralar, 2020). Bulunduğumuz dönem çerçevesinde aklımıza gelebilecek pek çok materyalden aktif karbon üretilebilmektedir. Genel itibariyle odun türleri, kemikler, tarım sanayisi yan ve ana ürünleri gibi pek çok alanın girdi-çıktıları aktif karbon üretiminde ve araştırmalarında kullanılmaktadır.

Tabii ki bu üretimler kullanım amacına ve yerine göre değişiklikler sergileyebilmektedir. İhtiyaca göre modifiye edilebilmeleri versital kullanım alanına sahip olmalarını sağlamaktadır (Çetingürbüz, 2022). Kullanıldıkları alanlara göre kabaca dört gruba ayırabildiğimiz aktif karbonları şu şekilde sıralayabilmek mümkümdür: Toz aktif karbon, granüler aktif karbon, pelet ve küresel şekilli aktif karbon. Bunların kullanım alanlarından kısaca bahsedilecek olursa:

Toz aktif karbonlar kimyasal aktivasyon ile üretilmektedir. Kolay kullanımları ve nispeten hızlı sonuç vermeleri nedeniyle sağlık ve atık su arıtımı gibi endüstriyel alanlarda kullanılabilmektedirler. Granüler aktif karbonlar, toz aktif karbonlara nazaran daha büyük dane çapına sahip olduklarından gazların saflaştırılması gibi alanlarda kullanılabilmektedirler. Atık su arıtımında da kullanılabilen granüler aktif karbonlar, toz aktif karbonlar kadar verimli olmadıkları için ilk olarak tercih edilmemektedirler. Son olarak küresel şekilli aktif karbonlar, petrol ve kömür gibi hidrokarbonca zengin maddeler kullanılarak üretilmektedirler. Küre şeklini alabilmeleri için katran, naftalin veya tetralin içinde eritilmektedirler. Bu sayede diğer aktif karbonlara göre daha fazla oksijen içeriğine sahip olmaktadırlar. Hem hava geçirgenliğinin yüksek olması hem de yüzey alanı sayesinde adsorplama özelliklerinden en iyi şekilde yararlanılabildiği için sıkça tercih edilebilmektedirler (Çetingürbüz, 2022). Aktif karbonlar hammadde halinde iken yapılarında %5'e kadar gereksiz yapı maddeleri bulundurmaktadırlar. Üretim yapılırken bu yapı maddelerinin uzaklaştırılmasına kül oranının azaltılması işlemi denilmektedir. Aktif karbonlar üretim aşamasında aktivasyon ajanı adı verilen kimyasal maddeler ile muamele edilmektedirler.

Bu aktivasyon ajanları, aktif karbonlarda porların ve yüzey alanlarının oluşması hususunda görev almaktadırlar. Kullanılan aktivasyon ajanlarının tür ve özelliklerine göre düşük ya da yüksek sıcaklıklarda verim oranları değişebilmektedir. Tabii ki uygulama süresi, piroliz sıcaklığı ve kullanılan ajan konsantrasyonu da aktif karbonun yüzey alanı özelliklerini etkileyen parametreler arasındadır. Tüm bu süreçler sonucunda aktif karbonun en dış yüzeyinde makroporlar oluşmaktadır.

Bu makroporlar iç kısımdaki mezoporlara geçişin sağlanmasında önem arz etmektedir. Tüm bu boşlukların yeterli miktarda olması adsorpsiyonun asıl gerçekleştiği mikroporlara ulaşım açısından da büyük önem arz etmektedir (Çetingürbüz, 2022; Türkyılmaz, 2011).

Aktif karbonların üretimi yapılırken temel amaç: Karbon iskeletinin ve maddenin kendine has özelliklerinin ön plana çıkarılmasıdır. Bu da karbon iskeletinden karbon içeriği olmayan tüm maddelerin uzaklaştırılması ile meydana gelebilmektedir. Hammadde seçildikten sonraki üretim kısmı ise iki şekilde gerçekleşebilmektedir: Fiziksel veya Kimyasal aktivasyon. Bunlardan fiziksel kısmını da iki aşamaya bölebiliriz, bunlar: Karbonizasyon/piroliz ve bu aşamadan sonra elde edilen karbonca zengin yapının aktivasyonudur.

Piroliz aşamasında hammadde, inert bir gaz varlığında 600 ila 900 oC arasındaki sıcaklıklarda yakılarak H ve O'den ayrıştırılır ve bir karbon iskeleti elde edilir. İkinci adımda ise elde edilen bu yapının yüzey alanının artırılması için çalışmaya uygun sıcaklıklarda oksitleyici gazlar kullanılmakta aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyonda ise hammaddenin asit, baz veya tuzlar eşliğinde ve belirli sıcaklıklarda bozundurulması prensibine dayanmaktadır. Bu aşamada hammadde, seçilen kimyasal ile yeterince karıştırılır ve kimyasalı emmesi sağlanır.

Bu işlem tamamlandıktan sonra hammadde ve kimyasal karışımı, belirlenen sıcaklık aralıklarında piroliz işlemine tabi tutulmaktadır. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra AC kimyasaldan arındırılarak nötralize edilmekte ve sonrasında kurutulmaktadır. Sodyum Hidroksit (NaOH), sülfürik asit (H_2SO_4), Çinko klorür ($ZnCl_2$), Kral suyu, magnezyum klorür vb. en çok kullanılan aktivasyon kimyasallarıdır.

Fiziksele kıyasla kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi daha avantajlı olmaktadır çünkü aktivasyon sıcaklıkları göreceli olarak daha azdır, gözenek yapıları daha düzgün, yüzey alanı daha geniş olmaktadır ve tüm süreç tek basamakta gerçekleşmektedir. Tabii ki yine çoğu proseste olduğu gibi burada da seçilen kimyasal, süre, sıcaklık, miktar ve boyut üretimin çıktılarını etkileyen parametrelerdir (Çakır, 2023; Gündağ, 2017; Türkyılmaz, 2011).

Bu çalışmada hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından üretilmiş aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden hümik asit giderimi yapılmıştır. Kullanılan hümik asit çözeltisi Astra Humat markasından hazırlanan stok çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ürünün hümik asit yüzdesi %65'dir. Numunelerin kimyasal aktivasyonu sodyum hidroksit (NaOH) yapılmıştır. Üretim sonucunda yüzey alanı istenilen aralıkta olan aktif karbonlar (AC) ile hümik asit içeren atıksu farklı sıcaklık ve pH değerleri kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile arıtılmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Omri vd., (2013) yaptıkları çalışmada, badem kabuğundan ürettikleri aktif karbon ile endüstriyel bir atık madde olan fosforlu asit çözeltisinden hümik asit giderilebilirliğini çalışmışlardır. Numunenin karbonizasyonu 450 ^{o}C bir saat gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte azot gazı kullanmışlardır. Bu işlemden sonra da karbondioksit varlığında 850 ^{o}C iki saat fiziksel aktivasyonu gerçekleştirmişlerdir. Üretilen aktif karbon yine azot gazı varlığında soğutulduktan sonra 105 ^{o}C bir gün kurutulmuş ve öğütülerek kullanıma hazır hale gelmiştir. Sonrasında yüzey alanı, yüzeydeki fonksiyonel gruplar ve yüzey morfolojisinin tayini için gerekli ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Aktif karbonun yüzey alanı 1000'in üzerinde bulunmuştur. Bu aşamalardan sonra 10 ve 100 mg/L arası hümik asit konsantrasyonu, 3 ve 10 arası pH; 25 ve 45 ^{o}C arası sıcaklık, 1 ve 10 saat arası da temas süresi seçilmiştir. Deney sonucunda temas süresinin daha uzun tutulması gerektiği, sıcaklık ile adsorplanmanın arttığı, pH'ın artması ile adsorpsiyonun azaldığı ve aktif karbon dozunun arttıkça giderimin arttığını bulmuşlardır. Bu işlemlerden sonra tezin başlığında da olan fosforik asit çözeltisi hazırlanmış ve 50 ^{o}C ve 1 pH'ta dengeye gelene kadar reaksiyona bırakmışlardır. Bu işlemler sonucunda öncesinde yapılan deney sonuçlarına yakın giderim verimleri elde edilmiştir. En son olarak da ticari olarak üretilmiş bir aktif karbon ile karşılaştırması yapılmış ve hazır alınan aktif karbonun daha düşük verimle giderim yaptığı görülmüş ve kendi ürettiklerinin daha başarılı olduğu belirtilmiştir.

Daifullah vd., (2003) yaptıkları çalışmada, pirinç kabuğunu fosforik asit ile aktifleştirerek ürettikleri aktif karbonların hümik asit giderimindeki verimlerini çalışmışlardır. Kütlece 30, 40, 50, 60 ve 70 konsantrasyonlarda fosforik asit ile belirlenen miktarda pirinç kabukları aktifleştirilmeye başlanmıştır. Sonrasında asit emdirilen numuneler 80 derece bir saat ısıtıldıktan sonra bir gün boyunca oda sıcaklığında bırakılmış ve sonrasında yine 80 ^{o}C'de bir gün kurutulmuştur. Bu işlemlerden sonra 400, 500, 600 ve 700 ^{o}C sıcaklıklarda karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve nötralize edildikten (pH 6,5 civarı) sonra kurutulup istenilen dane çapında muhafaza edilmişlerdir.

Yine önceki çalışmada belirtildiği gibi aktif karbonların belirli özelliklerinin bilinmesi için BET, FTIR ve gravimetrik yöntemler kullanılmıştır. Sonrasında hümik asit stok çözeltisi hazırlanarak deneyler bu stok çözeltiden hazırlanan seyreltme işlemleri ile devam etmiştir. Deney sonucunda aktif karbon ve hümik asit çözeltisinin 120 saatin sonunda dengeye geldiğini, kullanılan AC miktarı arttıkça giderim veriminin arttığını, AC'nin partikül boyutunun ve porların boyutlarının etkilerini, düşük pH'ta giderimin arttığını, belirli katyonların varlığında giderimin arttığını ve sıcaklık arttıkça giderimin arttığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda da giderimin sağlandığı ve giderimin daha çok mikroporlar sonra mezoporlar sayesinde olduğunu, bunun da başta numuneyi aktifleştirmekte kullanılan fosforik asit miktarı ile bağlantılı olduğunu bulmuşlardır.

Naghizahed vd., (2017) çalışmalarında, aktif karbonun humik asit giderimini ve bu aktif karbonun ultrasonik rejenerasyon verimini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan aktif karbon, bir petrol endüstrisinin araştırma merkezinden alınmıştır. Deneylerinde pH, adsorbent dozajı, hümik asit konsantrasyonu ve temas süresinin hümik asit giderim verimine ve aktif karbon rejenerasyonu sonrası geri kazanıma olan etkisini incelemişlerdir. Deneyleri sonucunda ise en iyi adsorpsiyonun pH 3'te; en iyi rejenerasyon veriminin ise pH 11'de olduğunu bulmuşlardır. Ultrasonik rejenerasyonun aktif karbon geri kazanımında oldukça verimli olduğunu ve aktif karbonun sulu çözeltilerden hümik asit gidermede faydalı bir metot olduğu sonucuna varmışlardır.

Ferro-Garcia vd., (1998) çalışmalarında, aynı endüstriden elde ettikleri farklı yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden hümik asit giderimi çalışmışlardır. Aynı zamanda ortamdaki Cr (III) varlığı ve yokluğunda aktif karbonun adsorplama verimini de incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda da ortamda Cr (III) bulunduğunda hümik, tanik ve galik asit adsorplanma miktarının arttığını bulmuşlardır. Buna ek olarak pH'ın yüksek olduğu deney setlerinde de aktif karbona yapısındaki özelliklerden dolayı Cr (III)'ünde absorplandığını bulmuşlardır.

Ferraz vd., (2020) çalışmalarında, yulaf kabuklarını fosforik asit ile aktifleştirerek ve farklı sıcaklıklar kullanarak elde ettikleri aktif karbonlar ile katı atık depolama sahalarından çıkan sızıntı sularında renk ve KOİ giderimi çalışmışlardır. Giderim verimlerini çalışırken karşılaştırma amacıyla sentetik bir sızıntı suyu numunesi de hazırlamışlardır. Ürettikleri aktif karbonların kimyasal ve yüzeysel özelliklerini belirledikten sonra pH, aktif karbon miktarı ve temas süresi parametrelerinde çalışmışlardır. Çalışma sonucunda ise oda sıcaklığında ve pH 4'ün en verimli giderim verimi koşullarını verdiğimi bulmuşlardır.

Chen vd., (2022) çalışmalarında, toz aktif karbonun, sulu çözeltilerde çoğu zaman birlikte bulunan Cr (VI) ve hümik asit ikilisinin giderimine olan etkisini incelemişlerdir. Aynı zamanda bu iki kimyasal maddenin birbirlerinin giderimine olan etkilerine de değinmişlerdir. Deneyde kullanılan aktif karbonları, kromu ve hümik asiti hazır olarak temin etmişlerdir. Kendileri hazırladıkları farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerle deneye başlamışlar ve pH 3'ten 11'e kadar olan bir aralıkta oda sıcaklığında çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Çalışma sonunda ise ortamda krom ve hümik asitin birlikte bulunmasının adsorplanmayı arttırdığını, hümik asit miktarı arttıkça giderim veriminin de arttığını, artan pH ile giderimin azaldığını ve krom ile kirlenmiş sulu çözeltilerin aktif karbon ile arıtımında hümik asitin yardımcı olarak kullanılabileceğini savunmuşlardır.

Ebrahimi vd., (2019) çalışmalarında, mısır püskülünden elde ettikleri aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden hümik asit giderimi ve bu arıtma prosesinin kinetiklerini çalışmışlardır. Deneyleri yaparken pH 3-10, temas süresi (5-80 dakika), sıcaklık (25-55 ^{o}C), adsorbent dozu ve nihai hümik asit konsantrasyonu parametrelerini göz önünde bulundurmuşlardır. Aktif karbonu üretmeden önce püsküller HCl ile yıkayıp metallerden arındırmışlar ve sonrasında yıkayıp kurutarak $NaHCO_3$ çözeltisine yatırarak nötralize etmişlerdir. Kendi hazırladıkları hümik asit içeren çözelti ile deneyleri tamamlamışlardır. Sonuç olarak kinetik modelin psödo ikinci seviyeden olduğunu ve ekonomik değeri olmayan ürünlerden üretilen aktif karbonların arıtım için kullanılmasının başarılı olduğunu savunmuşlardır.

Wang vd., (2022) çalışmalarında, kanalizasyon çamurundan elde ettikleri ve sol-gel metodu ile ürettikleri aktif karbonları titanyum oksit ile modifiye ederek, sulu çözeltilerden hümik asit giderimini incelemişlerdir. Aktif karbonu ürettikten sonra kurdukları karmaşık düzenek ile aktif karbona titanyum oksit ile muamele etmişlerdir. Bunu yapmalarındaki amacın, titanyum oksitin hümik asit giderimine katkı sağlayacağı düşüncesi olduğunu belirtmişlerdir. Deneyi 15 ^{o}C sıcaklıkta yürütmüşlerdir. Deney sonucunda titanyum oksit ile muamele edilen aktif karbonların, hümik asit gideriminde verimi arttırdığı ve bu metodun ekonomik olarak da rahat uygulanabileceğini belirtmişlerdir.

Zhang vd., (2015) çalışmalarında, deniz kabuğu eklenerek kalsiyumca zenginleştirilmiş kömür külü kullanarak sulu çözeltilerden hümik asit giderimi çalışmışlardır ve bu ürünü toz aktif karbon ve alum ile karşılaştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda yüzey alanına bakılmaksızın zenginleştirilmiş kömür külünün diğer iki maddeden daha fazla verim elde ettiğini bulmuşlardır. Düşük pH değerinin giderimi hızlandırdığını ve buna benzer atık maddelerin geri kazanımıyla fayda sağlanabileceğini savunmuşlardır.

Wang vd., (2024) çalışmalarında, sulu çözeltilerden alkalice zenginleştirilmiş aktif karbonlar ile hümik asit giderimi çalışmışlardır. Aktifleştirme ajanı olarak da peroksimonosülfat kullanmışlardır. Çalışma sonucunda kullandıkları ajanın yüzey alanı ve gözenekleri arttırdığı için giderim verimini de ciddi ölçüde giderdiği sonucuna varmışlardır.

Fatombi vd., (2020) çalışmalarında, yerfıstığı kabuklarını H_3PO_4 ile aktifleştirerek aktif karbon üretmişlerdir ve bu aktif karbonlar ile 2,4-diklorofenoksiasetik asit giderimi çalışmışlardır. Aynı zamanda sulu çözeltideki tuz iyonları ve hümik asit varlığının da bu arıtma işlemine olan etkisini gözlemlemeye çalışmışlardır. Çalışmalarının sonucunda ortamda bulunan tuz iyonları ve hümik asitin, giderilmek istenen maddenin giderilmesinde azalmaya yol açtığı, bunun sebebinin de bu maddelerinde aktif karbon tarafından adsorplanması olduğu bulunmuştur.

Aynı zamanda ürettikleri aktif karbonun, rejenerasyon işleminden sonra beş defaya kadar yeniden kullanılabildiği bulunmuş ancak her rejenerasyondan sonra giderim veriminin düştüğü belirtilmiştir.

Hu vd., (2022) çalışmalarında, gıda atıklarından ürettikleri aktif karbonları farklı koagülanlar iler karıştırarak sulu çözeltilerden KOİ giderimi çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan atık suyu ise aktif karbonu ürettikleri atık gıda maddelerinden elde etmişlerdir. Çalışmada koagülan olarak da polimerik ferrik sülfat, poli alüminyum sülfat ve poliakrilamidler kullanmışlardır. Çalışmayı sadece koagülan, sadece aktif karbon ve ikisinin karışımı olmak üzere üç adımda gerçekleştirilmişlerdir. Çalışmalar sonucunda doğru oranlarda karıştırılmış olan aktif karbon ve koagülanların, tek başlarına kullanıldığı zamanlardan daha efektif olduğu ve ekonomik olarak faydalı bir uygulama olduğunu belirtilmişlerdir.

Behera vd., (2010) çalışmalarında, aktif karbon, kaolinit ve montmorillonit adsorbentlerini kullanarak sulu çözeltilerden triklosan giderimini çalışmışlardır. Bunun yanı sıra pH, çözeltinin iyonik kuvveti ve humik asitin bu giderim proseslerine olan etkilerini de incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda bu üç adsorbentin asidik aralıkta hem çözeltinin iyonik kuvvetinin arttığı hem de daha fazla giderim sağladığını tespit etmişlerdir. Buna karşılık hümik asit varlığının triklosan adsorplanmasını kısıtladığı bulunmuştur.

Daniel vd., (2023) çalışmalarında, deve dikeni bitkisine fosforik asit ile muamele ederek ürettikleri aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi çalışmışlardır. Buna ek olarak aktif karbonun adsorplama kalitesi kütle yoğunluğu, yüzey morfolojisi, hidrojen kapasitesi/gücü, iyot sayısı ve metilen mavisi indeksi parametreleri yapılan çalışmada incelenmiştir. Deney setinde kullanılan sulu çözelti laboratuvar ortamında hazırlanmıştır ve deney, oda sıcaklığında nötr pH değerinde yapılmıştır.

Deney sonucunda, ürettikleri aktif karbonun fosforik asit ile aktifleştirilmesinin bir önceki çalışmalarında kullandıkları sülfürik aside göre daha fazla yüzey alanı, düzenli por yapısı, mezo ve mikropor oluşumu sağladığı bulunmuştur. Aynı zamanda çalışmanın yapıldığı alanda istilacı tür olan deve dikeni bitkisinin de bu sayede hem kontrol altına alınacağı hem de katma değer olarak geri döneceği belirtilmiştir.

Duan vd., (2002) çalışmalarında, tatlı ve tuzlu sulardan toz aktif karbon ile hümik asit giderimi çalışmışlardır. Kullanılan aktif karbon hazır alınmış olup, sıvı çözeltiler düşük iletkenliğe sahip su, sentetik deniz suyu ve musluk suyu olarak belirlenmiştir. İlk iki çözelti laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Çalışma Jar test ile yapılmış ve nötr pH aralığında çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, sulu çözeltilerden aktif karbon ile hümik asit gideriminin çözeltideki tuz konsantrasyonu ile bağlantılı olduğunu, iletkenliği düşük su ve musluk suyuna göre sentetik deniz suyunun daha uygun bir ortam olduğunu ve aynı zamanda aktif karbon ile birlikte alumun da kullanılmasının çok daha iyi sonuç verdiğini bulmuşlardır.

Zhang vd., (2021) çalışmalarında, kavak talaşı ve bambu tozu hammaddelerinden aktif karbon üretmişlerdir ve bu aktif karbonları Mg/Al-LDH ile muamele ederek manyetik özellik kazandırmışlardır. Bu aktif karbon ile de laboratuvar ortamında ürettikleri hümik asitli çözeltiden, pH 3-11 arası ve oda sıcaklığında giderim yapmışlardır. Çalışma sonucunda, reaksiyonların pH 3-4 aralığında 20 dakika içerisinde dengeye geldiğini ve oldukça hızlı bir şekilde giderim yapıldığını bulmuşlardır. Buna ek olarak aktif karbonu gerçek atık su numunelerinde de denemişlerdir ve hem giderim hem de rejenerasyonda başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

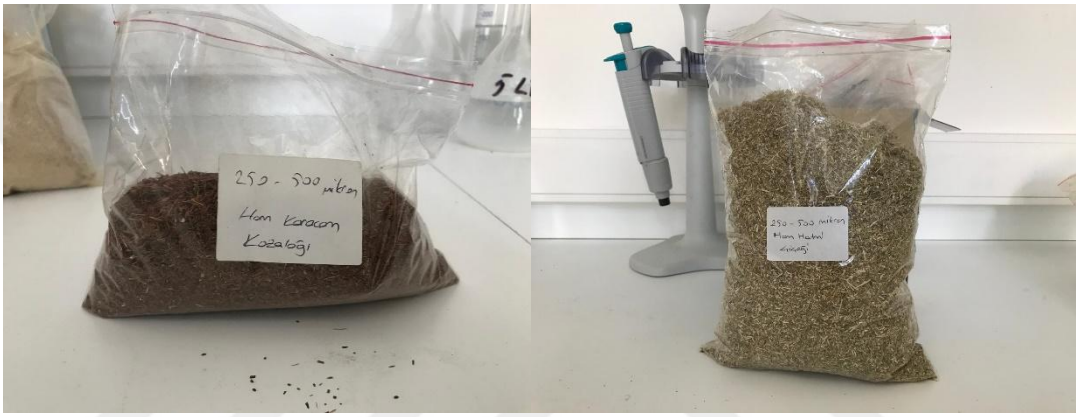
Yapılan bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında hammadde olarak karaçam ağacının kozalağı ve hatmi çiçeği kullanılmıştır. Kullanılan bu maddeler Waring 8011EB ticari blender ile dane boyutu 250 ila 500 mikron olana kadar öğütülmüştür. Hammaddeleri kimyasal olarak aktive etmek için NaOH kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi sonrası Memmert UF 110 marka etüvde 105 ^{o}C de bir gün boyunca kurutulan numuneler, reaktörde azot gazı varlığında piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Piroliz işleminden sonra nötralizasyon işlemine tabi tutulan numuneler %5'lik HCl çözeltisi ile nötralize edilip, bol saf su ile durulanmıştır. Bu işlemlerden sonra yine 105 ^{o}C de bir gün kurutma işlemine tabi tutulan numunelerin BET ve SEM analizleri yapılmıştır. BET analizinde Quantachrome, SEM analizlerinde ise Quanta Feg 250 markalı taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Sulu çözeltilerde Hümik asit giderimi için laboratuvarda hazırlanan çözeltide Astra markasının Astra Humat ürünü kullanılmış ve 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Bu işlemlerden sonra yapılan deneyler konsantrasyon, sıcaklık ve pH olmak üzere farklı parametrelerle yürütülmüştür. Deneylerde çalkalama işlemi için IKA KS 3000'i control markalı cihaz, pH ayarlamak için Hanna HI 2211 markalı cihaz ve piroliz işlemi için Carbolite Gero Yüksek Sıcaklık Fırını (Kül Fırını) kullanılmıştır. Sulu çözeltiden Hümik asit giderim oranının belirlenmesi için de yapılan deney sonrasında Lange DR3900 Vis marka spektrofotometrede 289 nm'de abs birimi ile ölçümler alınmıştır.

3.2 Metot

3.2.1 Aktif Karbonların Üretilmesi

Çalışmada hammadde olarak kullanılan karaçam Kozalağı ve hatmi Çiçeği yukarıda da belirtildiği gibi 250 ila 500 mikron aralığında tane boyutu olacak şekilde öğütüldükten sonra, analitik saflıkta olan NaOH ile kimyasal aktivasyon işlemine tabii tutulmuşlardır.

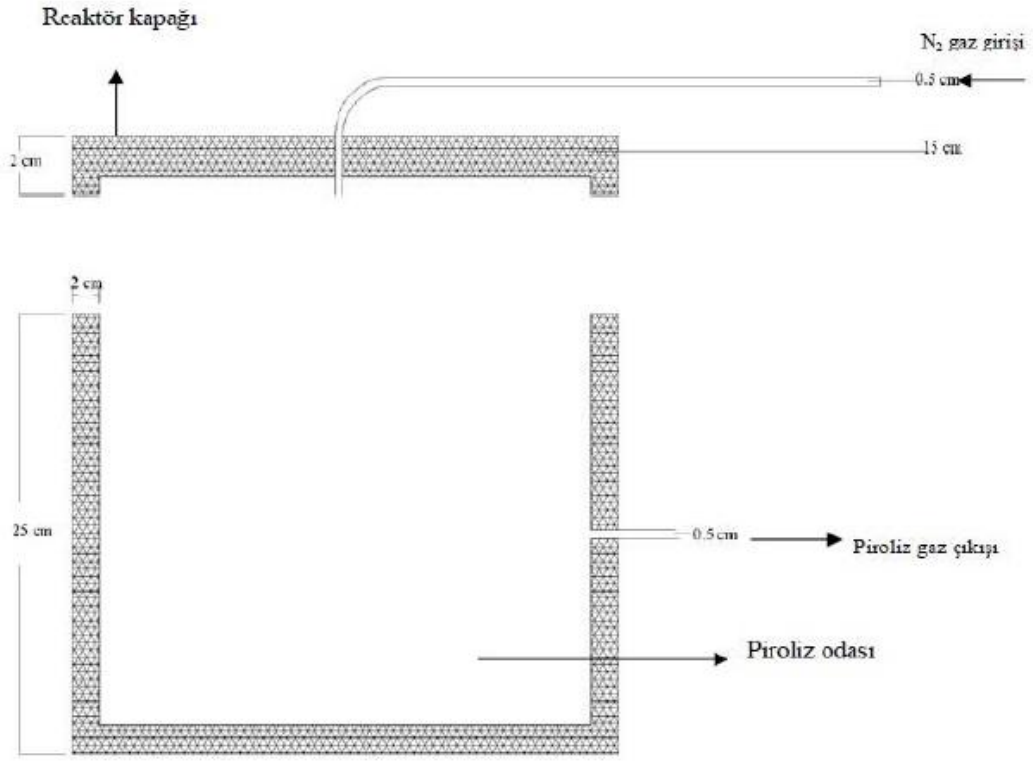


Şekil 3.1 Ham karaçam kozalağı ve ham hatmi çiçeği



Şekil 3.2 NaOH ile aktifleştirilmiş numuneler

Kimyasal aktivasyon işlemine başlamak için 1 L ve 2 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Sonrasında bu çözelti 0,5 L ve 1 M NaOH çözeltisine seyreltilerek 1 M ve 2 M olacak şekilde iki farklı NaOH çözeltisi elde edilmiştir. Bu işlemi takiben her iki hammaddeden 6'şar behere 10'ar gram öğütülmüş numune tartılmış ve bir miktar saf su ile ıslatılmışlardır. Devamında bu numunelerin 6 tanesi (3'er adet 10'ar gram hatmi çiçeği ve karaçam kozalağı) 2 M 50'şer mL ve diğer 6 tanesi de (3'er adet 10'ar gram hatmi Çiçeği ve karaçam Kozalağı) 1 M 50'şer mL NaOH ile karıştırılarak oda sıcaklığında bir gün boyunca bekletilmiştir. Bir günün sonunda 105 ^{o}C etüve alınarak bir gün de kurutulmaya bırakılmışlardır. Kurutma işlemi biten numuneler 600, 700 ve 800 ^{o}C sıcaklıklarda 10 psi'lik azot gazı varlığında çelik reaktör içinde 1'er saat piroliz işlemine tabii tutulmuşlardır. Numunelerin soğutma süreci de yine azot gazı varlığında yapılmıştır.

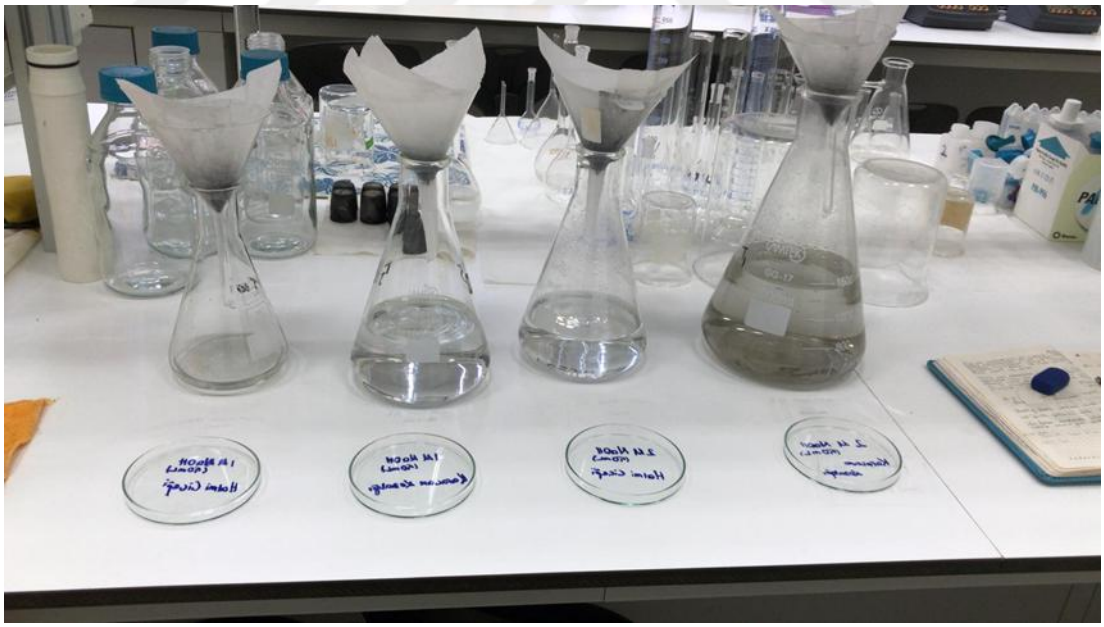


Şekil 3.3 Piroliz için kullanılan çelik reaktör (Türkyılmaz, 2011)



Şekil 3.4 Piroliz işlemi ve kullanılan reaktör

Numuneler soğuduktan sonra nötralizasyon işlemi için hacimce %5'lik HCl çözeltisi ile yıkanıp 2'şer litre saf su ile durulanmışlardır. Yine bu işlemi takiben numuneler, 105 ^{o}C'de bir gün kurutulduktan sonra gerekli analizler için kullanılacak kısmı ayrılmış ve deneyin diğer aşamaları için muhafaza edilmişlerdir. Yüzey alanı olarak en başarılı sonuç veren numuneler diğer parametreler için optimize edilerek seçilmişlerdir.



Şekil 3.5 Piroliz işlemi gerçekleşen numunelerin nötralizasyonu

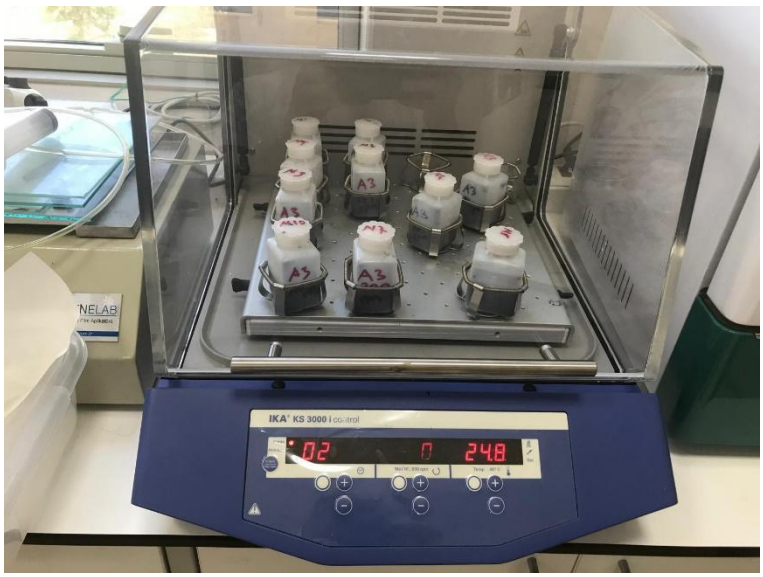
3.2.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri pH ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi olmak üzere iki farklı parametrede gerçekleştirilmiştir.

Farklı sıcaklıklardaki pirolizler sonucu üretilmiş olan aktif karbonlar yapılan deneyler için adsorbent olarak kullanılmışlardır. Hazırlanmış olan stok çözelti 1000 ppm olup, deneyde farklı konsantrasyonlarda çalışılacağı için bu stok çözeltiden 2, 5, 10, 15, 20, 40, 50, 80, 100 ve 150 ppm konsantrasyonunda çözeltiler seyreltilerek 10 farklı konsantrasyonda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar yapılırken seyreltilen konsantrasyonlar 50 mL olacak şekilde ayarlanmıştır.

Deneye başlamak için 10 farklı konsantrasyon için 10 adet reaksiyon kabına 0,02'şer g aktif karbon tartılmış ve yukarıda belirtilen ppm konsantrasyonları sırasıyla eklenerek reaksiyon kaplarının ağızları sıkıca kapatılmıştır. Sonrasında çalkalayıcıya yerleştirilen reaksiyon kapları 200 rpm'de ve 25 ^{o}C'de bir gün boyunca çalkalanmaya bırakılmıştır. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon kapları oda sıcaklığında bir gün boyunca bırakılarak aktif karbonun çökelmesi sağlanmıştır. Bu işlemler 45 ve 60 ^{o}C sıcaklıklar için tekrarlanmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelendikten sonra pH çalışmalarına başlanmıştır.

Bu deney setinde ise yine aynı miktarda aktif karbon ve hümik asit çözeltisi reaksiyon kaplarına eklenmiş ve bu sefer 25 derecede çözeltilerin pH'ları 3; 4,5 ve 6'ya ayarlanarak üç farklı pH'ta adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yine 200 rpm hızda gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında da bir gün boyunca oda sıcaklığında çökelmeye bırakılmışlardır.



Şekil 3.6 Adsorpsiyon çalışmalarına örnek

3.2.3 Hümik Asit Giderim Veriminin Belirlenmesi

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarına takiben sulu çözeltiden hümik asitin giderim verimi de araştırılmıştır. Yukarıda belirtilen çökeltme işlemlerinden sonra, otomatik pipetler aracılığıyla reaksiyon kaplarından süpernatant alınarak vakit kaybedilmeden spektrofotometrede quartz kaplar kullanılarak 289 nm dalga boyunda ölçümler alınmış, giderim verimi hesaplanmış ve kaydedilmiştir. Yapılan her bir deney setinde aynı işlem tekrarlanmış ve deneyin de amacı olan hümik asit giderim verimi deneyin başarısını belirleyen etken olmuştur. Deney süresi boyunca farklı sıcaklık, konsantrasyon ve pH'lar incelenerek toplamda 240 adet reaksiyon kabı ile adsorpsiyon çalışması yürütülmüştür.

4. BULGULAR

Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağının toz haline getirilerek üretilen aktif karbonlara ait yüzey karakteristik ve hümik asit adsorpsiyona için elde edilen deneysel sonuçlar bu bölümde verilmektedir.

4.1 Ham Örneklerin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından elde edilen aktif karbonların, BET yüzey alanı, SEM-EDX ve FTIR-ATR cihazları kullanılarak yüzey ham örneklerin ve bunlardan elde edilen aktif karbonların yüzey özelikleri ve gözenek dağılımları incelendi. Devamında hümik asit adsorpsiyonu değişen pH ve sıcaklık şartlarında çalışıldı.

4.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini

Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından elde edilen aktif karbonların 2 M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C ve 700 ^{o}C'de pirolizinden üretilen aktif karbonlara ait BET yüzey alanı sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

4.1.2 BET Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

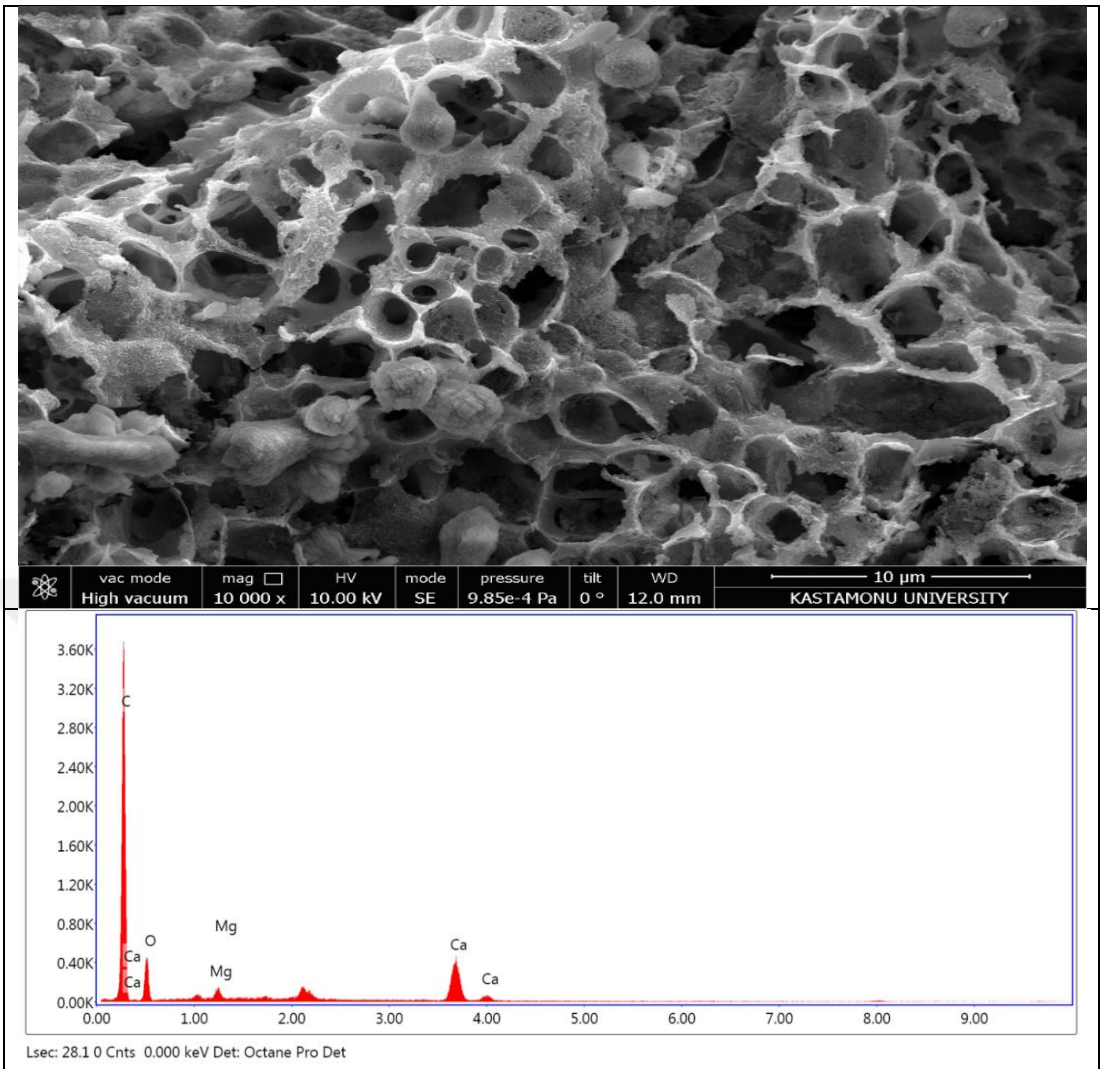
Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından elde edilen aktif karbonların ham haldeki yüzey alanları sırasıyla 4,39 ve 2,39 m2/g olarak bulunmuştur ve 2 M NaOH ile aktivasyonundan sonra ede edilen BET yüzey alanları tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1 Farklı NaOH konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarında hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları

Aktivasyon ajanı Derişimi (M)/ham madde	Yüzey alanı (m^2/g)	Sıcaklık (^{o}C)
Ham Hatmi çiçeği	4,39	25
2M NaOH/Hatmi çiçeği	21,33	600
2M NaOH/Hatmi çiçeği	18,62	700
Ham karaçam kozalağı	2,39	25
2M NaOH/Karaçam kozalağı	79,48	600
2M NaOH/Karaçam kozalağı	14,64	700

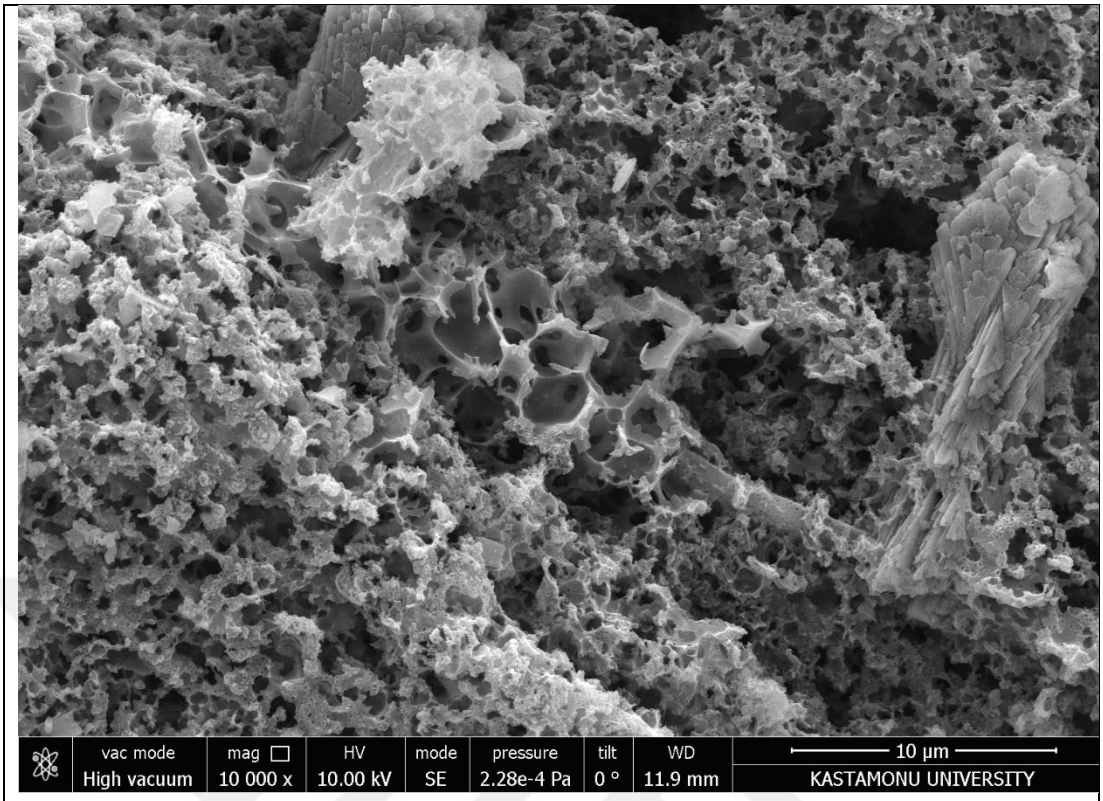
4.2 SEM-EDX Görüntü Analizleri

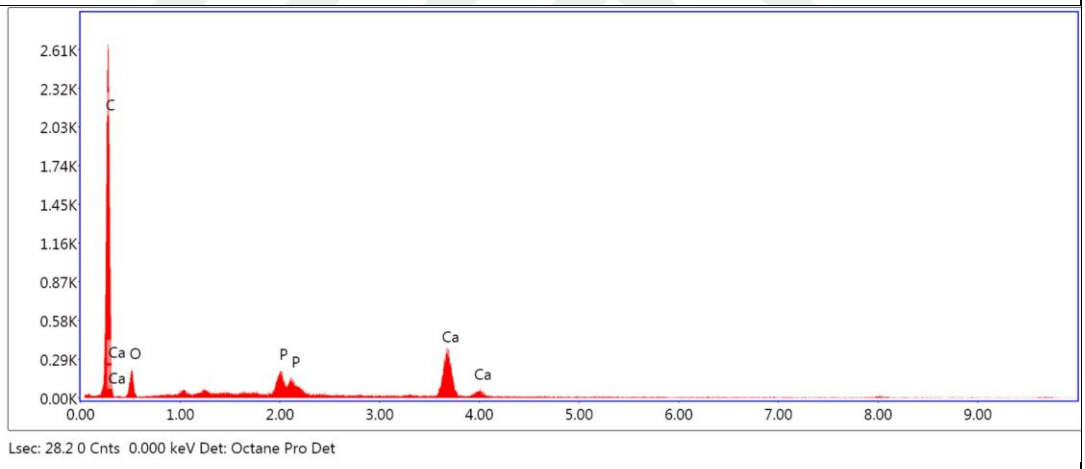
Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve ham bitkisel örneklerin aktivasyondan sonraki elementel analiz sonuçlarını içeren EDX sonuçlarına ait veriler, Şekil 4.1, Şekil 4.2 Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.



Element	Ağırlık%	Atomik%
C	64,66	75,98
O	21,29	18,78

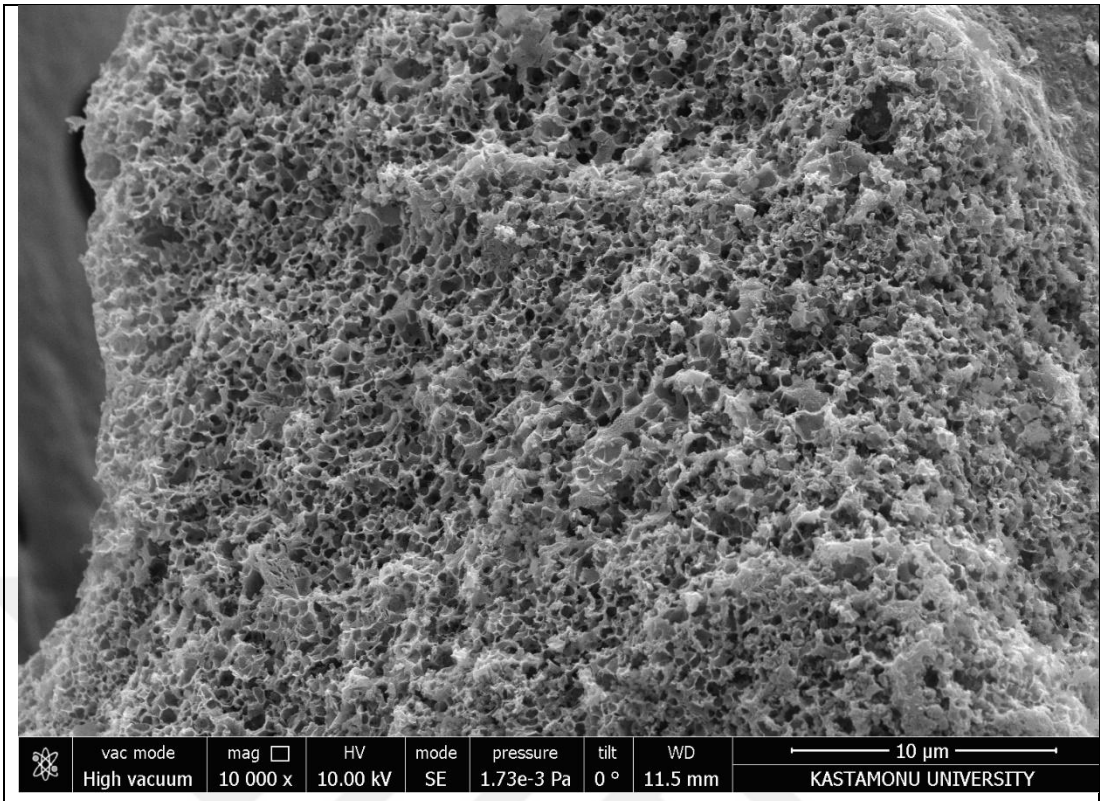
Şekil 4.1 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri

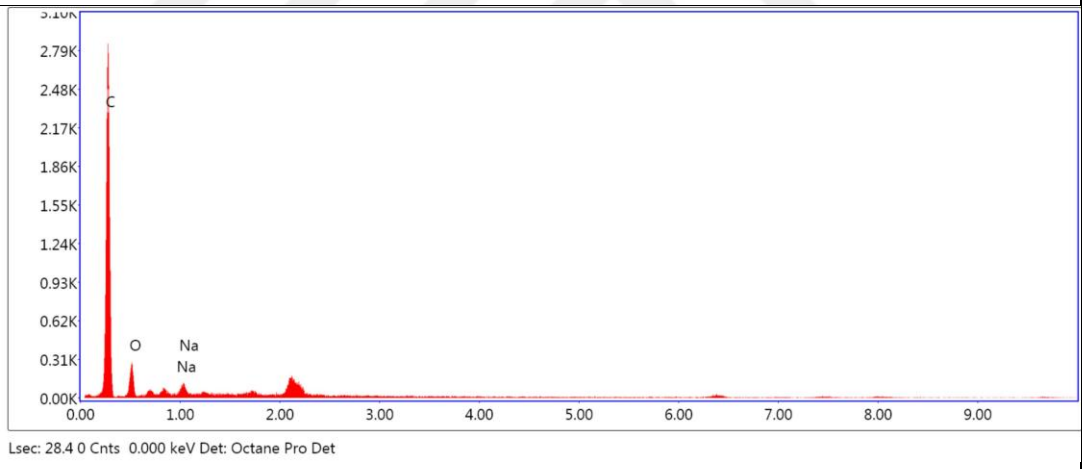




Element	Ağırlık%	Atomik%
C	70,57	82,70
O	12,42	10,93

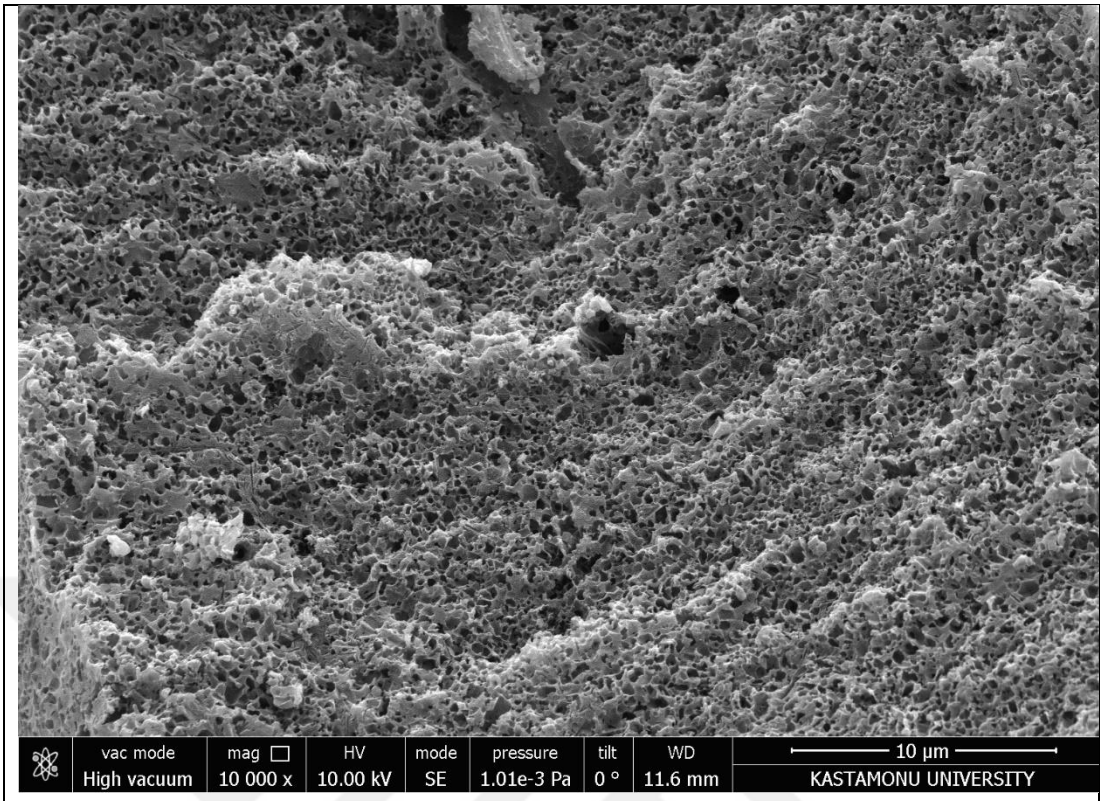
Şekil 4.2 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri

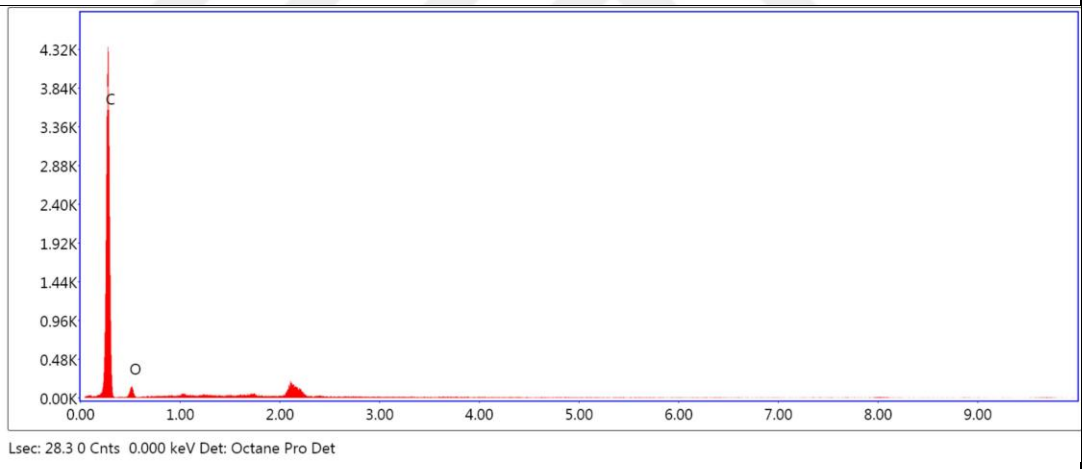




Element	Ağırlık%	Atomik %
C	78,17	83,23
O	19,03	15,21

Şekil 4.3 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 °C'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri



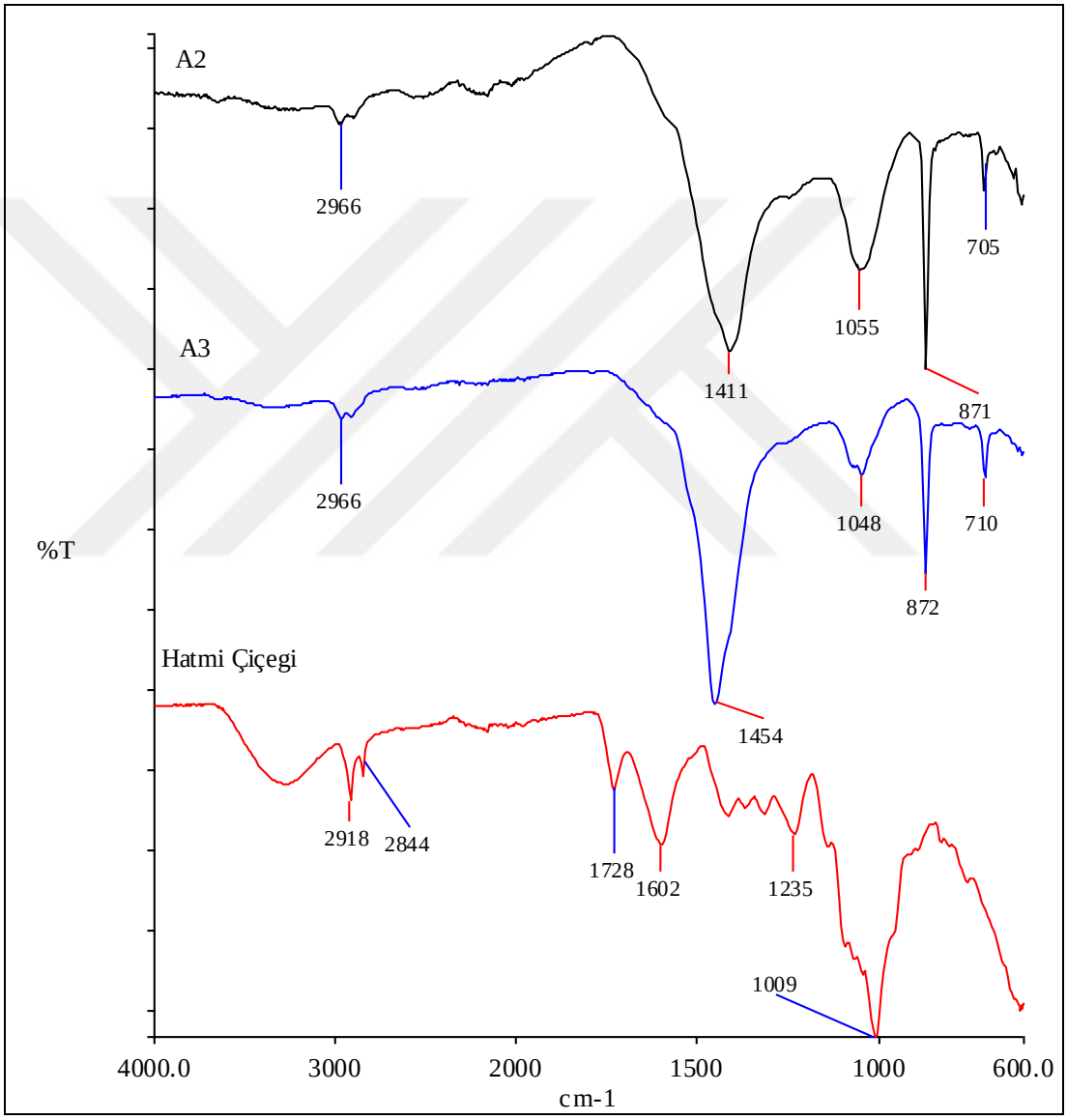


Element	Ağırlık%	Atomik%
C	90,36	92,58
O	9,64	7,42

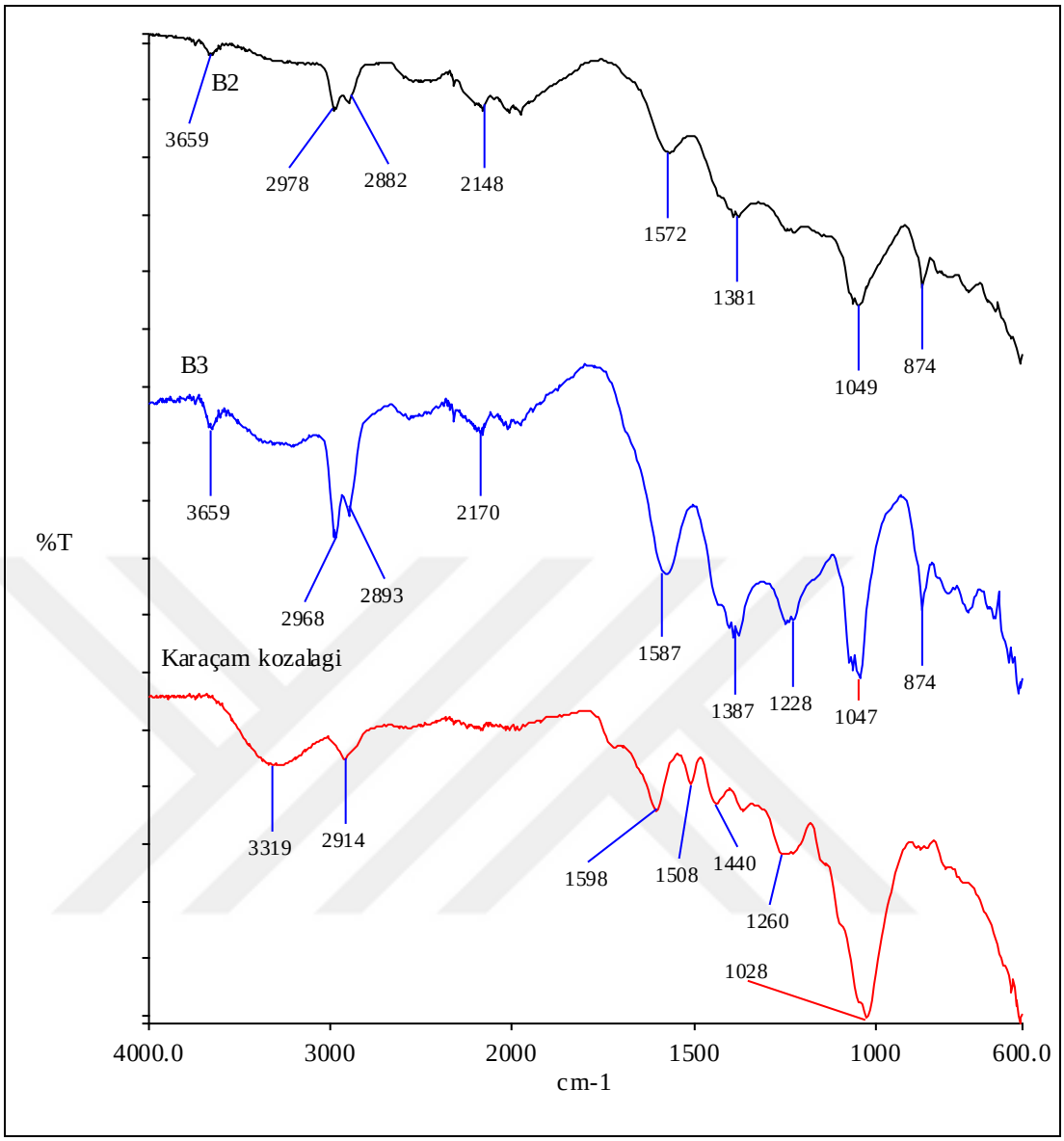
Şekil 4.4 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen SEM-EDX ve elementel analiz verileri

4.3 FTIR-ATR Sonuçları

Ham hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından, ham örneklerin 600ºC ve 700ºC'de 2 M NaOH ile aktivasyonunda ede edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6,'de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde ham örneklerin yapısında bulunan bazı fonksiyonel grupların aktif karbonda yapıdan uzaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.5 Hatmi çiçeğinin 2M NaOH ile aktivasyonundan (A3) 600 ºC ve (A2) 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen FTIR-ATR spektrumu



Şekil 4.6 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan (B3) 600 ºC ve (B2) 700ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen FTIR-ATR spektrumu

4.4 Aktif Karbon Yüzeyine Hümik Asit Adsorpsiyonu

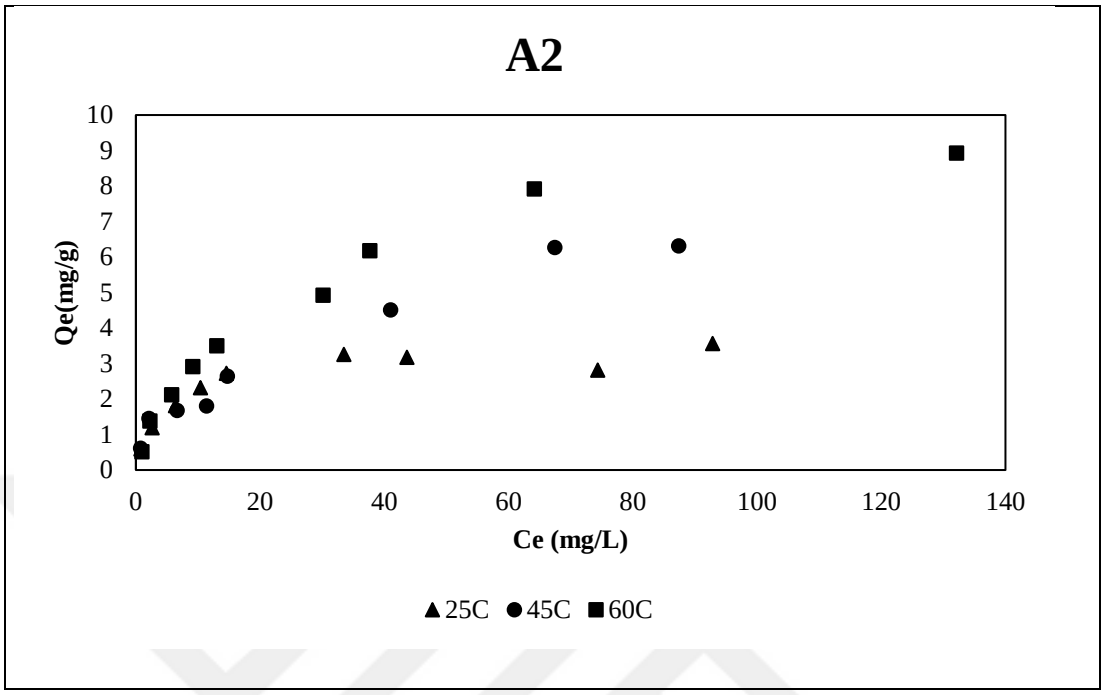
Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından üretilen aktif karbonların Hümik asit adsorpsiyonuna değişen sıcaklık ve pH'ın etkileri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

4.4.1 Değişen Sıcaklık ile Hümik Asit Adsorpsiyonu

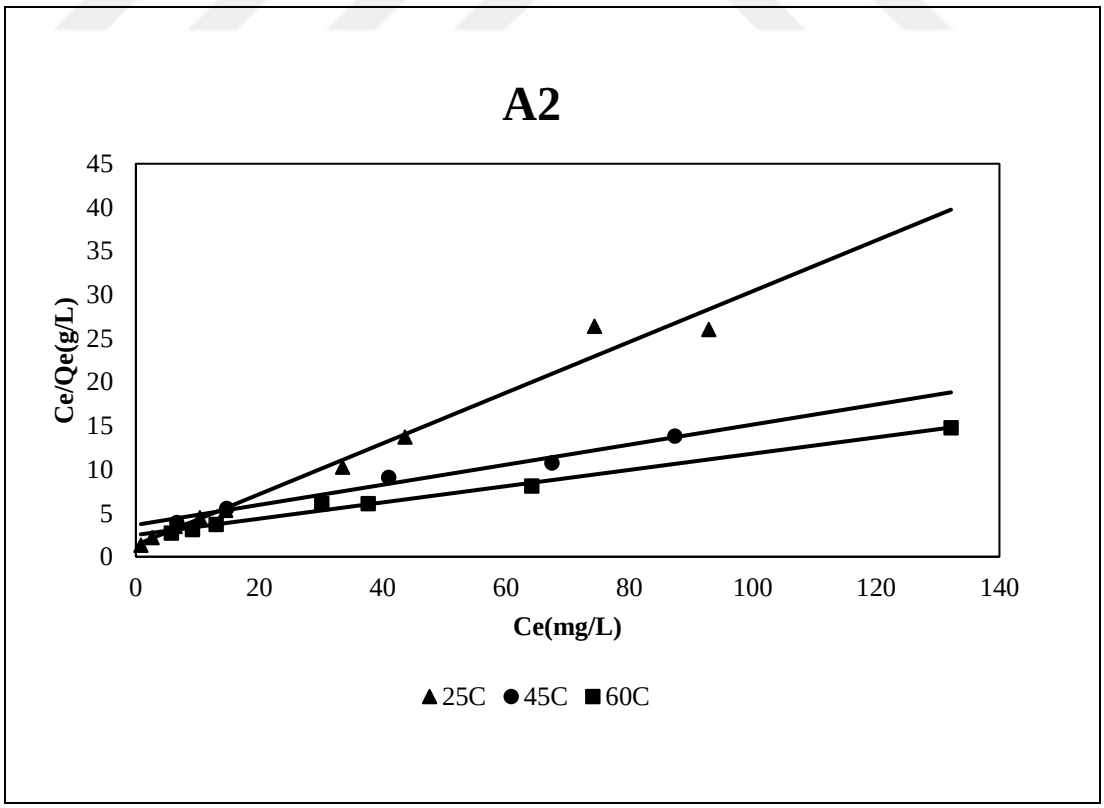
Hümik Asit çözeltisinin farklı sıcaklıklarda aktif karbonlar üzerine adsorpsiyon sonuçları ve grafikleri, Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilerek Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de grafiği çizilmiş ve elde edilen sonuçlara göre sıcaklık artışıyla beraber Hümik asit adsorpsiyonunda da artış olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.2 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	**t (ºC)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**C_e/q_e (g/L)**
2	25	0,795	0,602	1,320
5		2,613	1,193	2,190
10		6,363	1,8181	3,5
15		10,363	2,318	4,470
20		14,545	2,727	5,333
40		33,477	3,261	10,264
50		43,636	3,181	13,714
80		74,363	2,818	26,387
100		92,863	3,568	26,025
2	45	0,772	0,613	1,259
5		2,090	1,454	1,437
10		6,636	1,681	3,945
15		11,386	1,806	6,301
20		14,704	2,647	5,553
40		36,545	1,727	21,157
50		40,977	4,511	9,0831
80		67,454	6,272	10,753
100		87,363	6,318	13,827
2	60	0,9545	0,522	1,826
5		2,227	1,386	1,606
10		5,750	2,125	2,705
15		9,159	2,920	1,826
20		13	3,5	1,606
40		30,136	4,931	2,705
50		37,636	6,181	3,136
80		64,159	7,920	3,7142
100		132,136	8,931	14,793



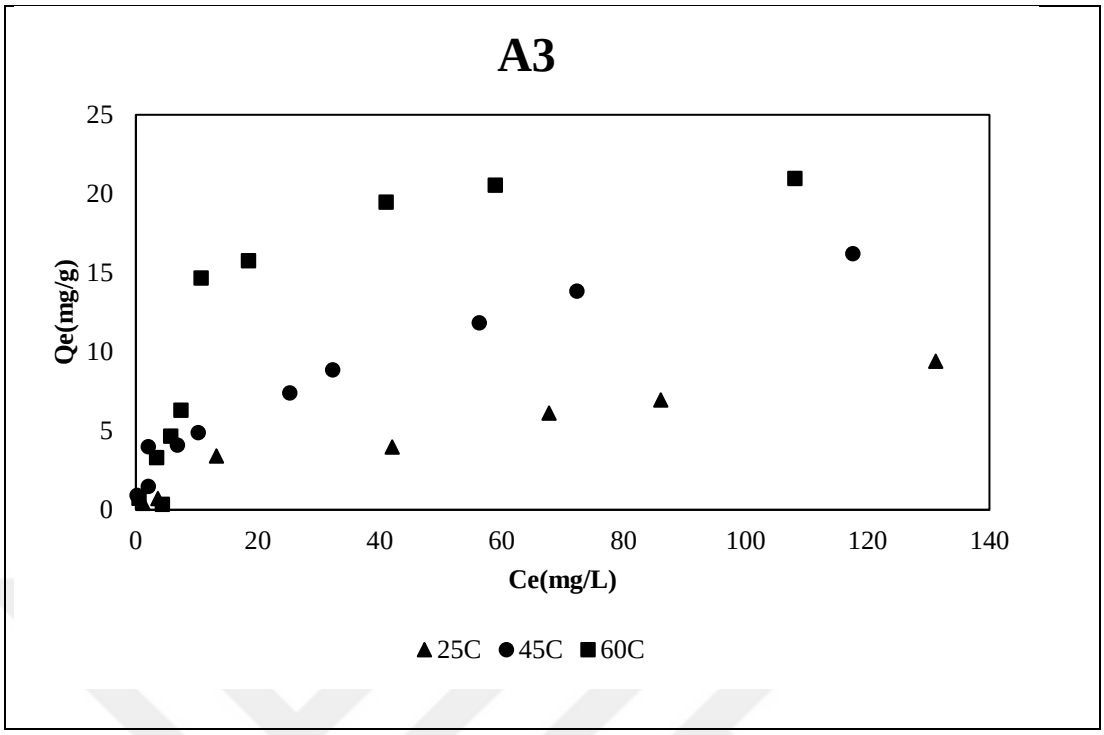
Şekil 4.7 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi



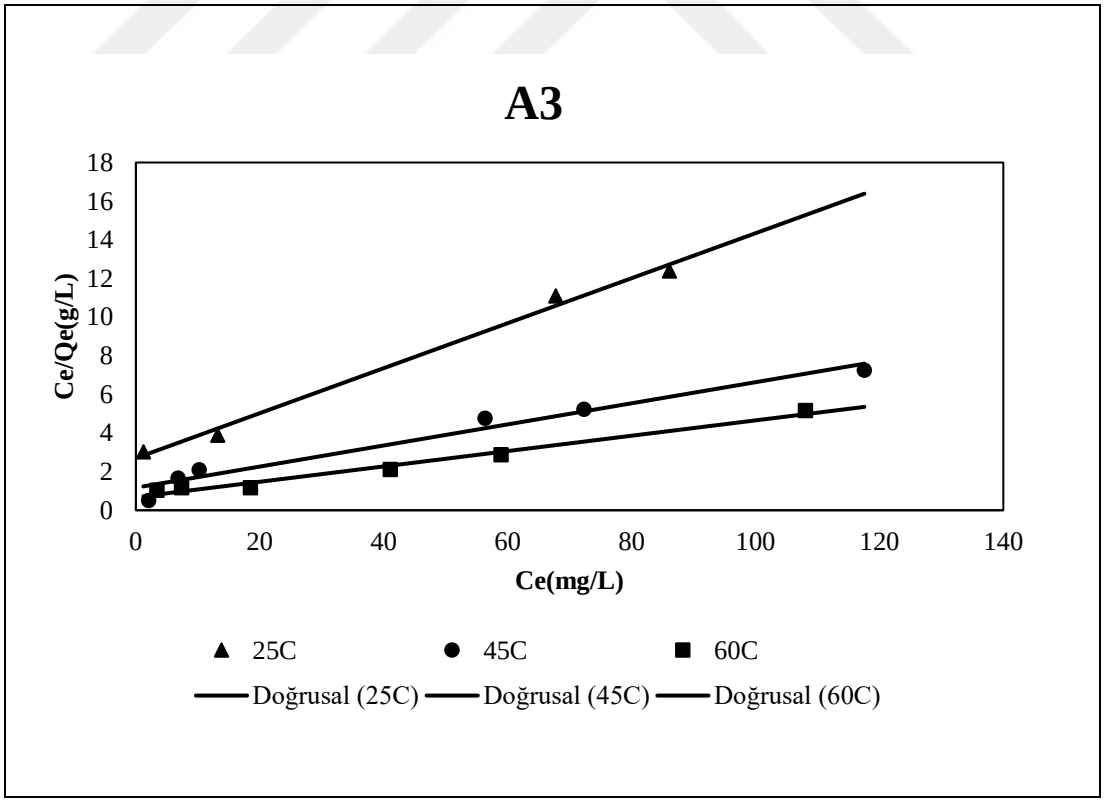
Şekil 4.8 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.3 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	t (^{o}C)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)
2	25	1,204	0,397	3,028
5		3,590	0,704	5,096
10		9,181	0,409	22,444
15		14,522	0,238	60,857
20		13,204	3,397	3,886
40		11,772	14,113	0,834
50		42,045	3,977	10,571
80		67,772	6,113	11,085
100		86,090	6,954	12,379
2	45	0,181	0,909	0,2
5		2,045	1,477	1,384
10		2,029	3,985	0,509
15		6,818	4,090	1,666
20		10,227	4,886	2,093
40		25,227	7,386	3,415
50		32,272	8,863	3,641
80		56,318	11,840	4,756
100		72,318	13,840	5,224
2	60	0,522	0,738	0,707
5		4,318	0,340	12,666
10		3,409	3,295	1,034
15		5,681	4,659	1,219
20		7,386	6,306	1,171
40		10,681	14,659	0,728
50		18,454	15,772	1,170
80		41,045	19,477	2,107
100		58,909	20,545	2,867



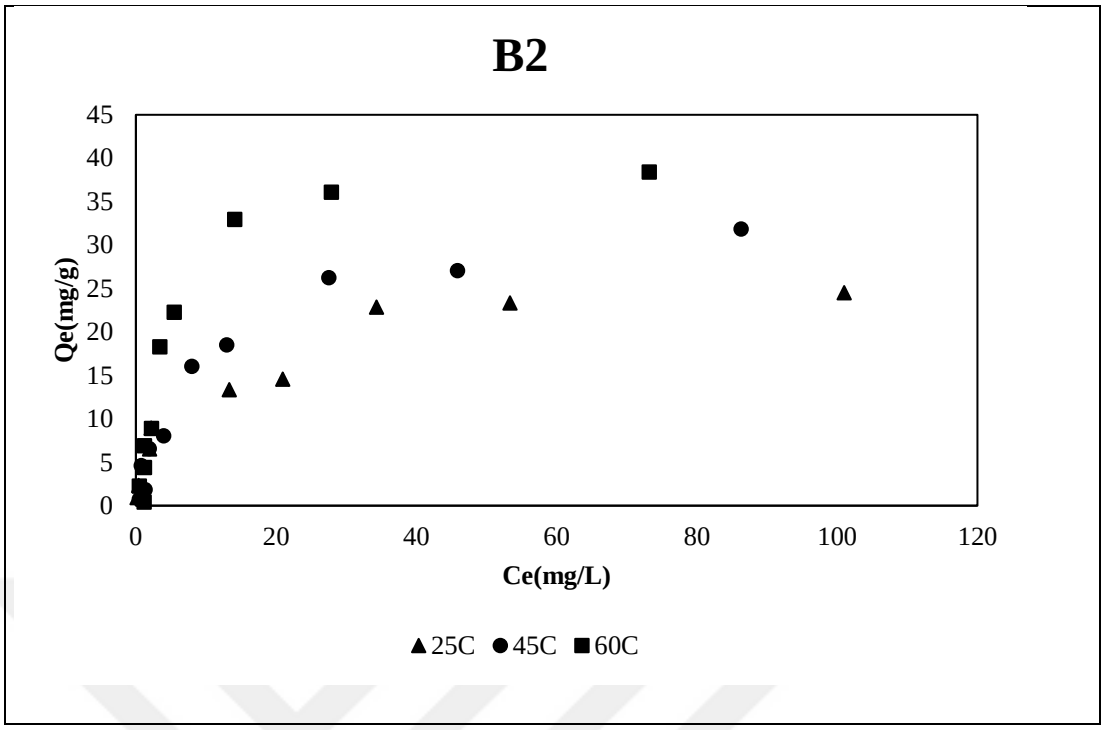
Şekil 4.9 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi



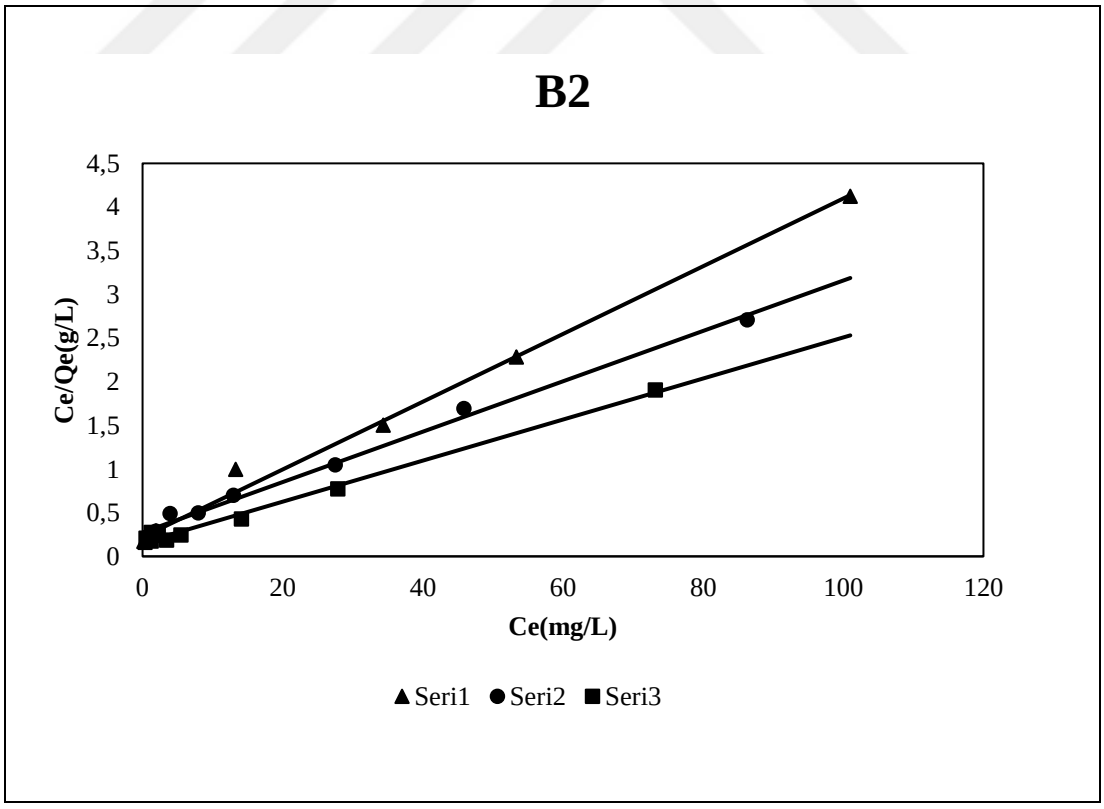
Şekil 4.10 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.4 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	t (^{o}C)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)
2	25	0,159	0,920	0,172
5		0,372	2,313	0,161
10		1,136	4,431	0,256
15		1,920	6,539	0,293
20		2,163	8,918	0,242
40		13,295	13,352	0,995
50		20,909	14,545	1,437
80		34,318	22,840	1,502
100		53,318	23,340	2,284
2	45	0,5	0,75	0,666
5		1,281	1,859	0,689
10		0,770	4,614	0,166
15		1,897	6,551	0,289
20		3,931	8,034	0,489
40		7,954	16,022	0,496
50		12,954	18,522	0,699
80		27,5	26,25	1,047
100		45,863	27,068	1,694
2	60	1,181	0,409	2,888
5		0,470	2,264	0,207
10		1,204	4,397	0,273
15		1,204	6,897	0,174
20		2,204	8,897	0,247
40		3,409	18,295	0,186
50		5,454	22,272	0,244
80		14,090	32,954	0,427
100		27,863	36,068	0,772



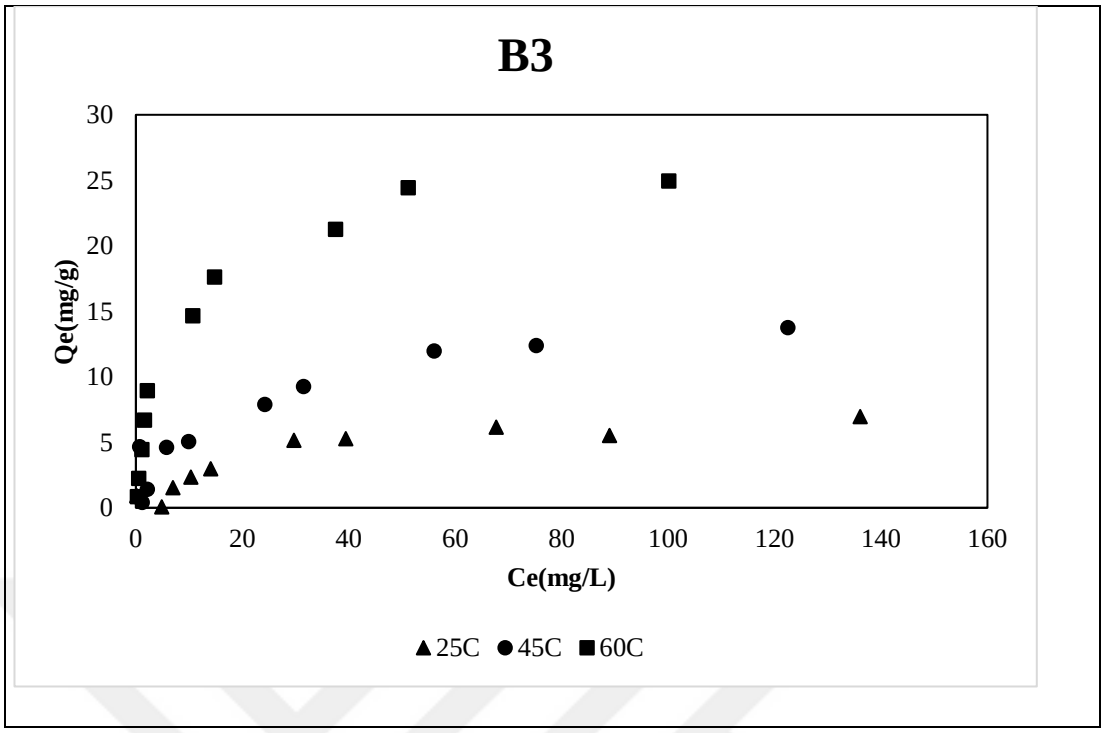
Şekil 4.11 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi



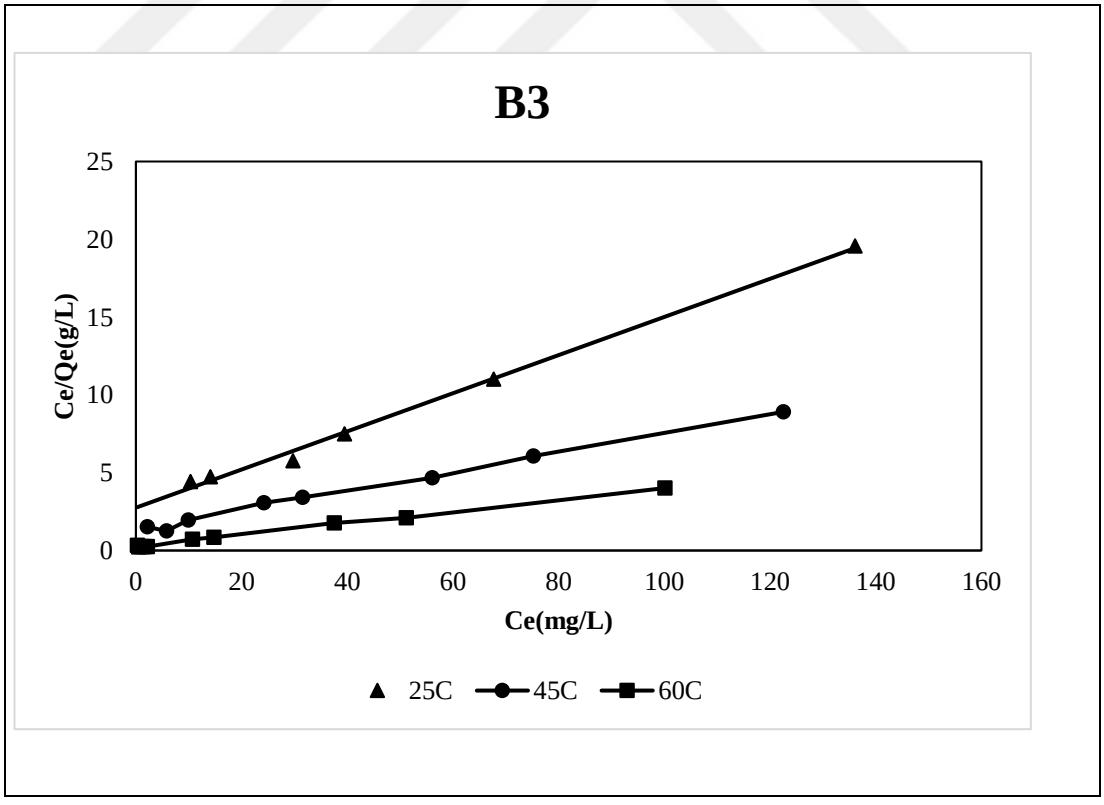
Şekil 4.12 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.5 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	**t (^{o}C)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**C_e/q_e (g/L)**
2	25	0,175	0,912	0,191
5		4,840	0,079	60,857
10		6,945	1,527	4,547
15		10,322	2,338	4,413
20		14,056	2,971	4,730
40		29,681	5,159	5,753
50		39,454	5,272	7,482
80		67,704	6,147	11,012
100		88,977	5,511	16,144
2	45	1,181	0,409	2,888
5		2,159	1,420	1,52
10		0,681	4,659	0,146
15		5,772	4,613	1,251
20		9,909	5,045	1,963
40		24,227	7,886	3,072
50		31,5	9,25	3,405
80		56,045	11,977	4,679
100		75,227	12,386	6,073
2	60	0,279	0,860	0,324
5		0,527	2,236	0,235
10		1,1	4,45	0,247
15		1,606	6,696	0,239
20		2,127	8,936	0,238
40		10,681	14,659	0,728
50		14,772	17,613	0,838
80		37,5	21,25	1,764
100		51,136	24,431	2,093



Şekil 4.13 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin sıcaklıkla değişimi



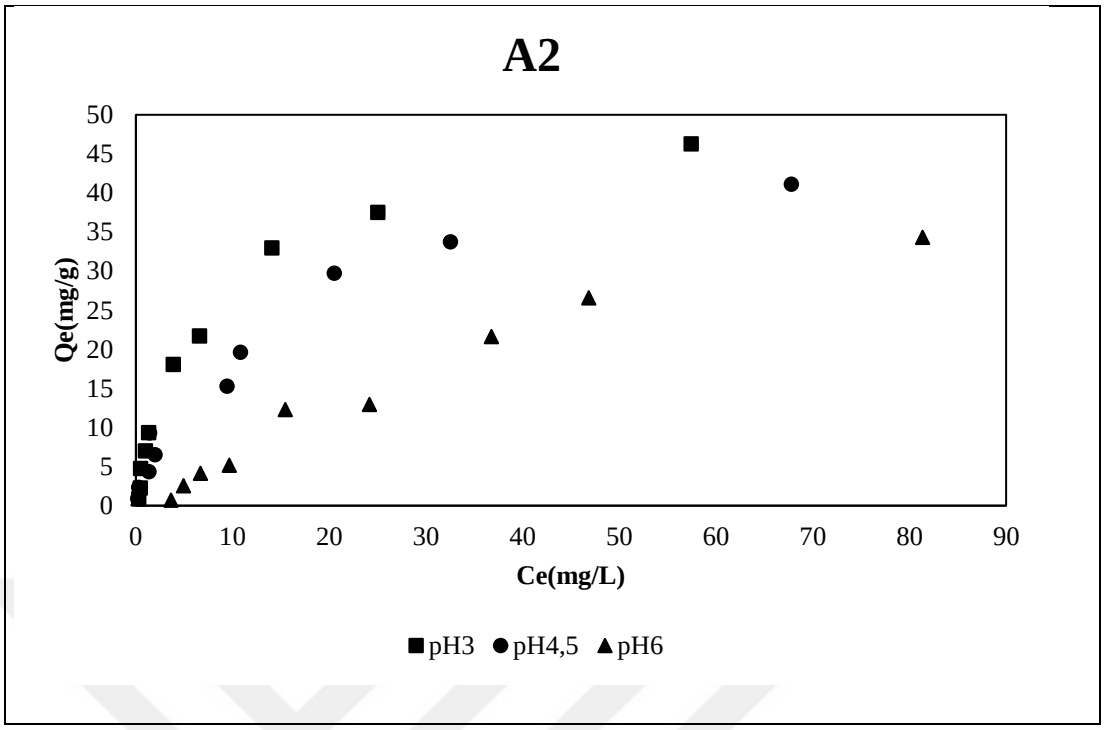
Şekil 4.14 Karaçam Kozalağı 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Langmiur adsorpsiyon izotermi

4.4.2 pH'ın Etkisi

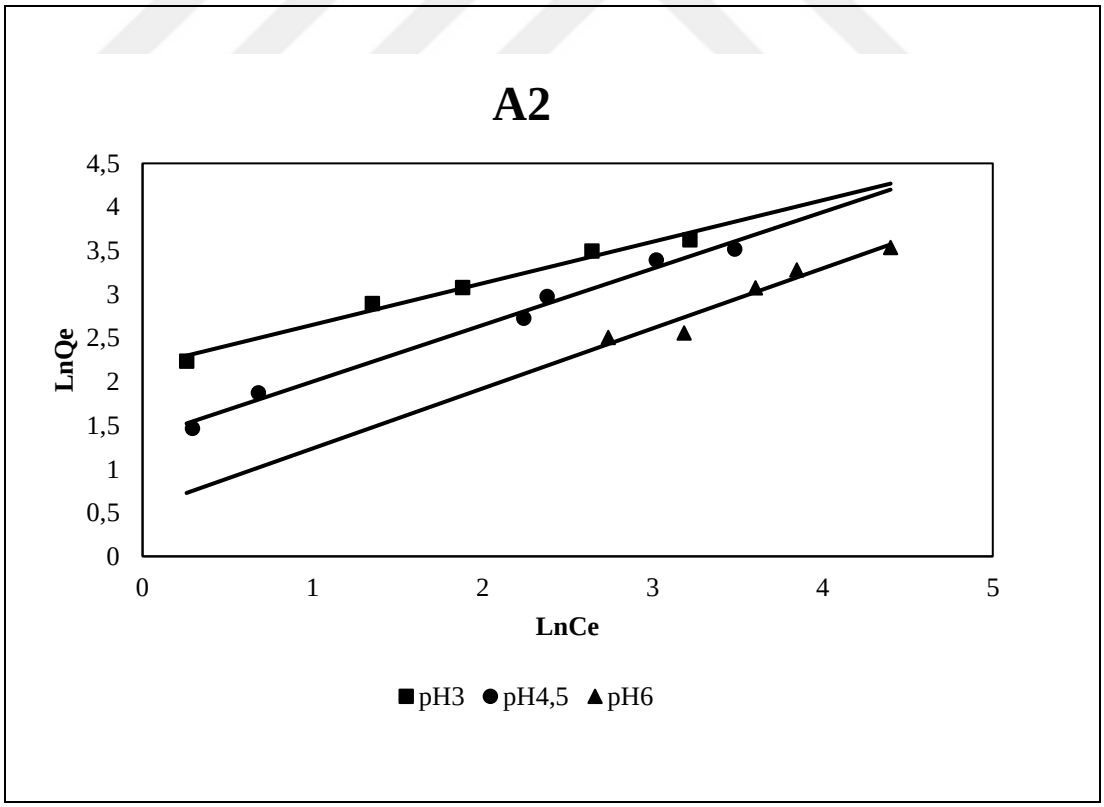
Oda sıcaklığında hümik asit adsorpsiyonu için değişen pH'larda yapılan adsorpsiyon deneylerine ait sonuçlar; Tablo 4.6, Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da verilerek; Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de grafikleri çizilmiş ve sonuçlara göre çözeltilerin artan pH'sı ile aktif karbon üzerine hümik asit adsorpsiyonunda azalma görülmüş ve elde edilen izotermlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.6 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	pH	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)
2	3	0,295	0,852	0,346
5		0,454	2,272	0,2
10		0,477	4,761	0,100
15		0,977	7,011	0,139
20		1,295	9,352	0,138
40		3,863	18,068	0,213
50		6,568	21,715	0,302
80		14,045	32,977	0,425
100		25	37,5	0,666
2	4,5	0,181	0,909	0,2
5		0,295	2,352	0,125
10		1,340	4,329	0,309
15		1,977	6,511	0,303
20		1,409	9,295	0,151
40		9,409	15,295	0,615
50		10,795	19,602	0,550
80		20,522	29,738	0,690
100		32,522	33,738	0,963
2	6	0,23	0,885	0,259
5		3,613	0,693	5,213
10		4,931	2,534	1,946
15		6,681	4,159	1,606
20		9,636	5,181	1,859
40		15,454	12,272	1,259
50		24,136	12,931	1,866
80		36,75	21,625	1,699
100		46,840	26,579	1,762



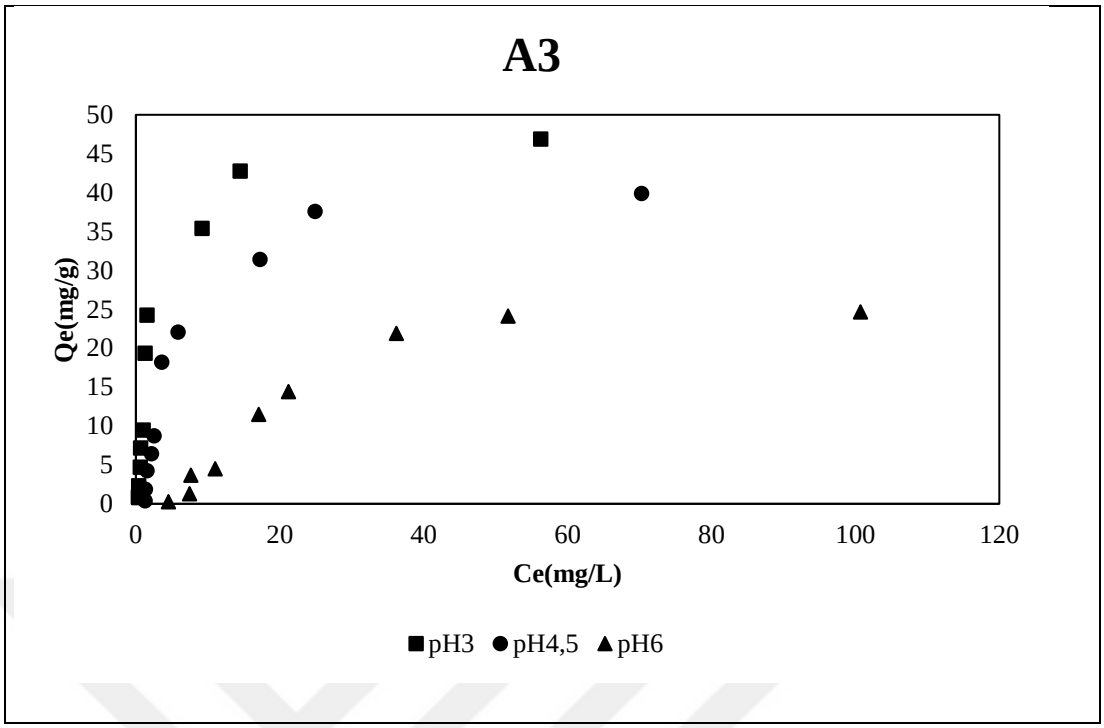
Şekil 4.15 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi



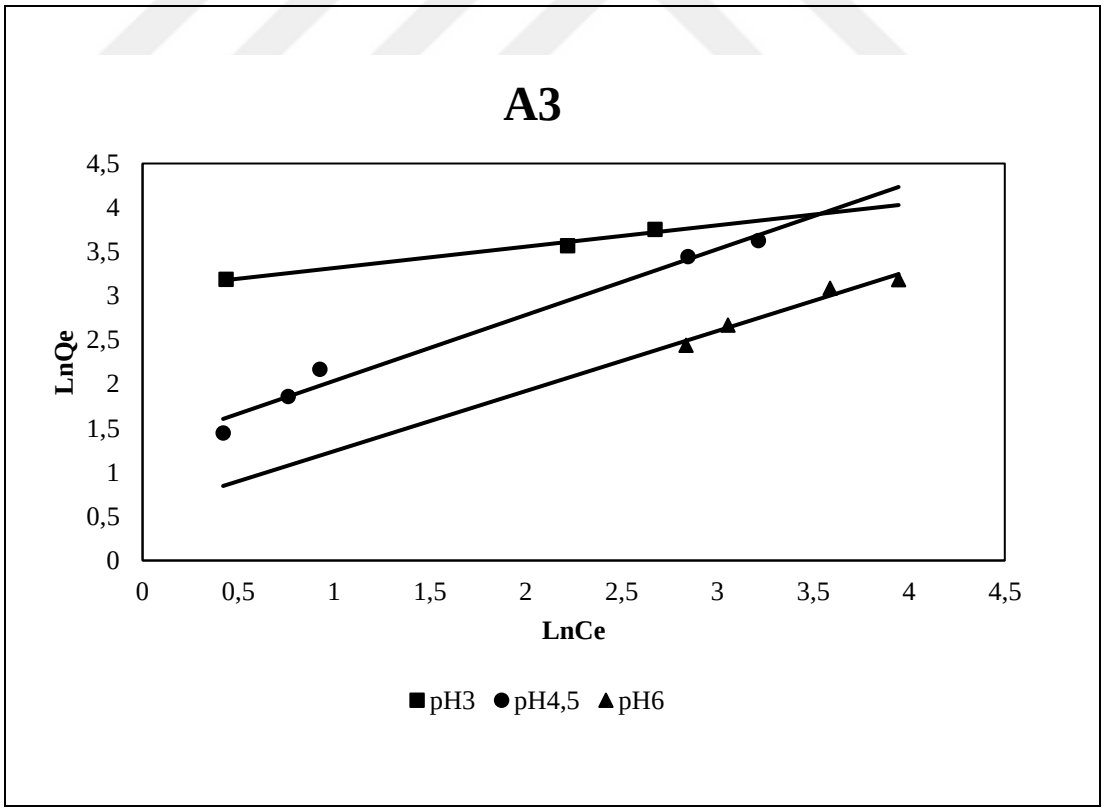
Şekil 4.16 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.7 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**C_e/q_e (g/L)**
2	3	0,318	0,840	0,378
5		0,363	2,318	0,156
10		0,590	4,704	0,125
15		0,659	7,170	0,091
20		1,022	9,488	0,107
40		1,272	19,363	0,065
50		1,545	24,227	0,063
80		9,181	35,409	0,259
100		14,5	42,75	0,339
2	4,5	1,25	0,375	3,333
5		1,295	1,852	0,699
10		1,522	4,238	0,359
15		2,136	6,431	0,332
20		2,522	8,738	0,288
40		3,568	18,215	0,195
50		5,863	22,068	0,265
80		17,227	31,386	0,548
100		24,886	37,556	0,662
2	6	0,393	0,803	0,489
5		4,5	0,25	18
10		7,454	1,272	5,857
15		7,613	3,693	2,061
20		11	4,5	2,444
40		17,045	11,477	1,485
50		21,204	14,397	1,472
80		36,181	21,909	1,651
100		51,727	24,136	2,143



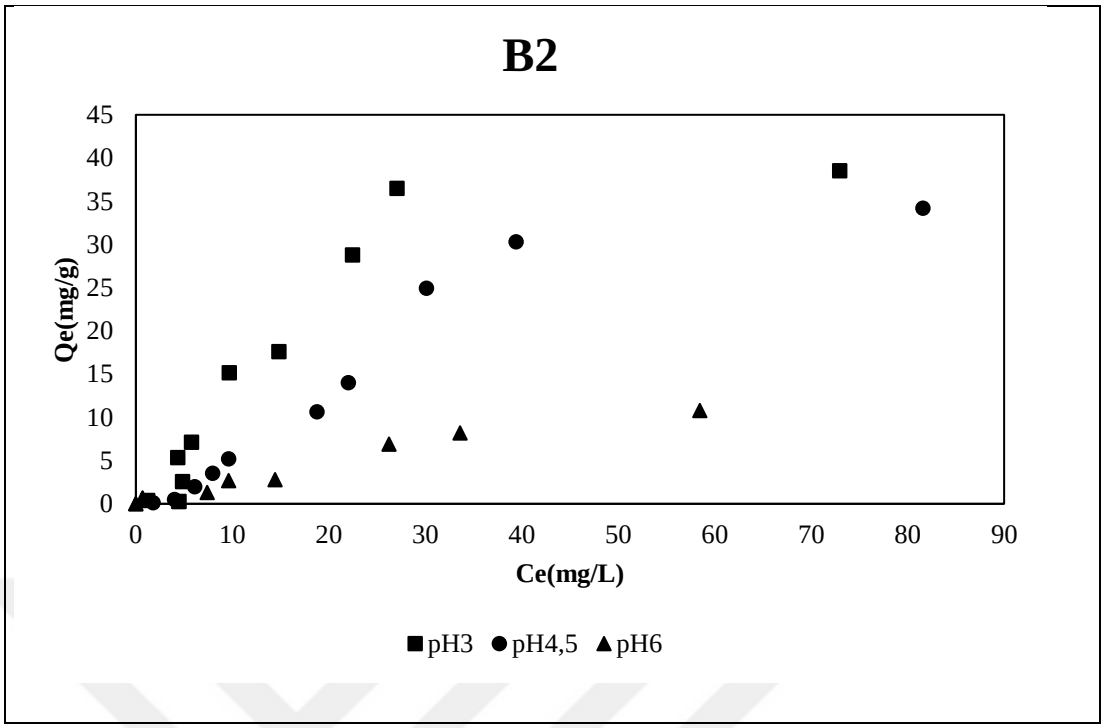
Şekil 4.17 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi



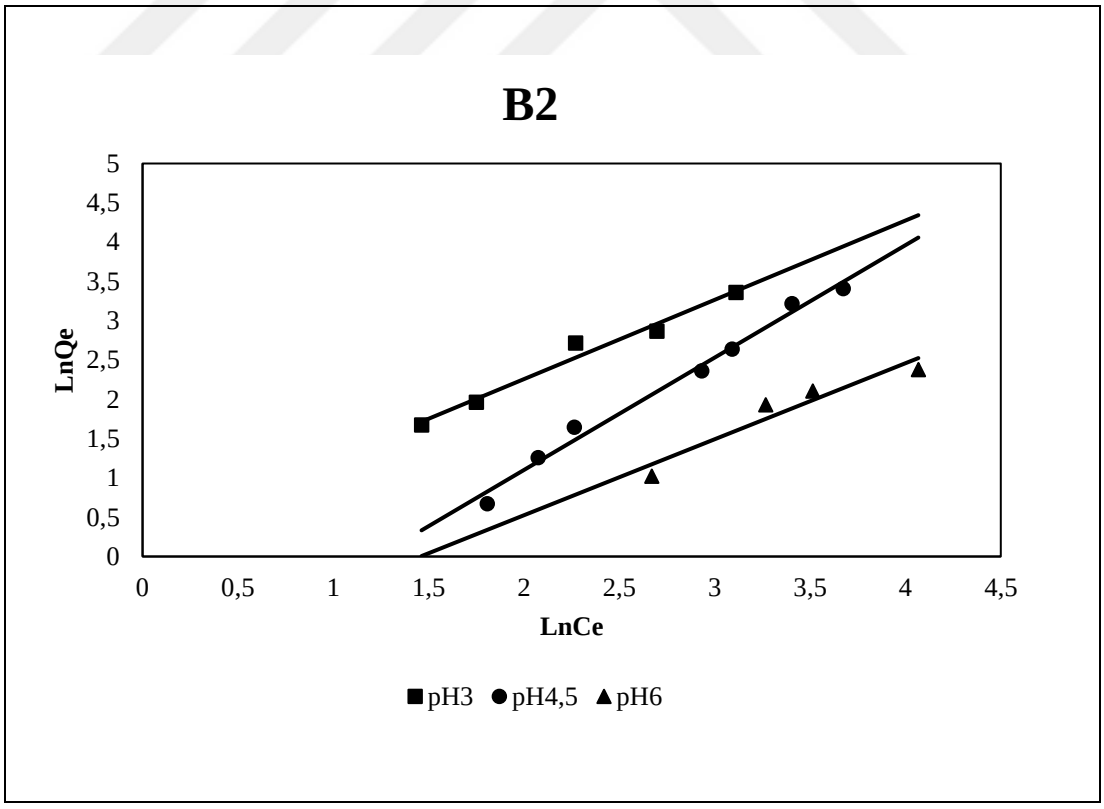
Şekil 4.18 Hatmi çiçeği bitkisinin 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.8 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**C_e/q_e (g/L)**
2		1,227	0,386	3,176
5		4,454	0,272	16,333
10		4,840	2,579	1,876
15		4,318	5,340	0,808
20	3	5,75	7,125	0,807
40		9,681	15,159	0,638
50		14,818	17,590	0,842
80		22,431	28,784	0,779
100		27,045	36,477	0,741
2		1,772	0,113	15,6
5		4	0,5	8
10		6,090	1,954	3,116
15		7,954	3,522	2,258
20	4,5	9,613	5,193	1,851
40		18,75	10,625	1,764
50		22	14	1,571
80		30,113	24,943	1,207
100		39,409	30,295	1,300
2		0,681	0,659	1,034
5		4,431	0,284	15,6
10		7,386	1,306	5,652
15		9,613	2,693	3,569
20	6	14,431	2,784	5,183
40		26,227	6,886	3,808
50		33,590	8,204	4,094
80		58,431	10,784	5,418
100		0,681	0,659	1,034



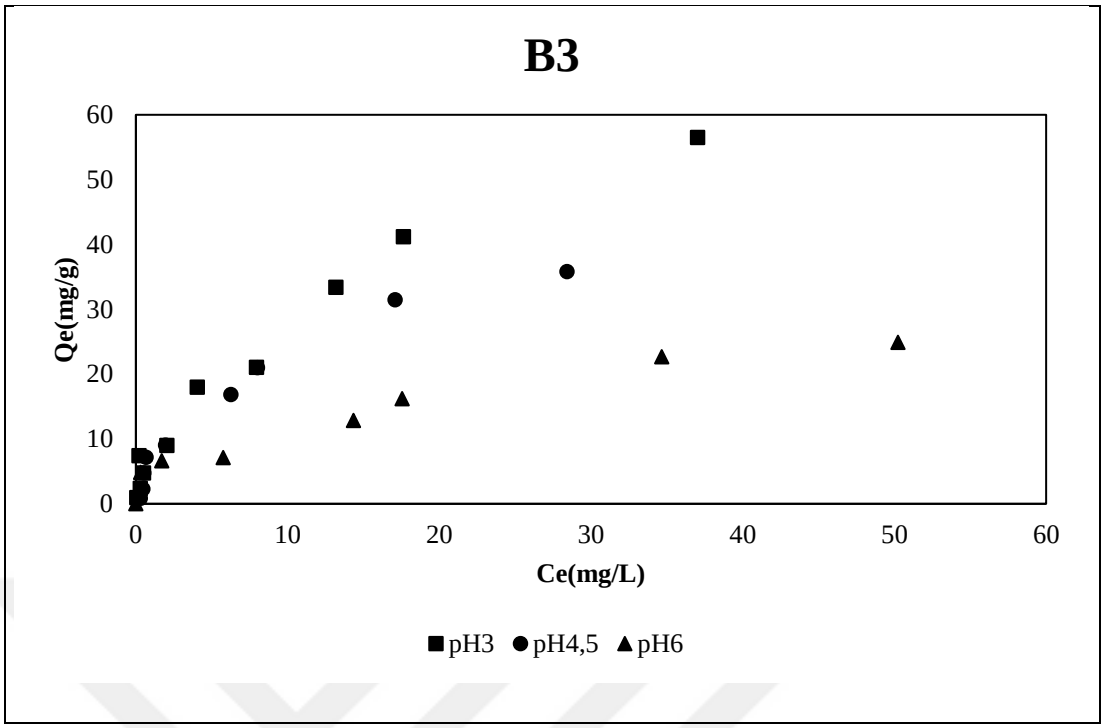
Şekil 4.19 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi



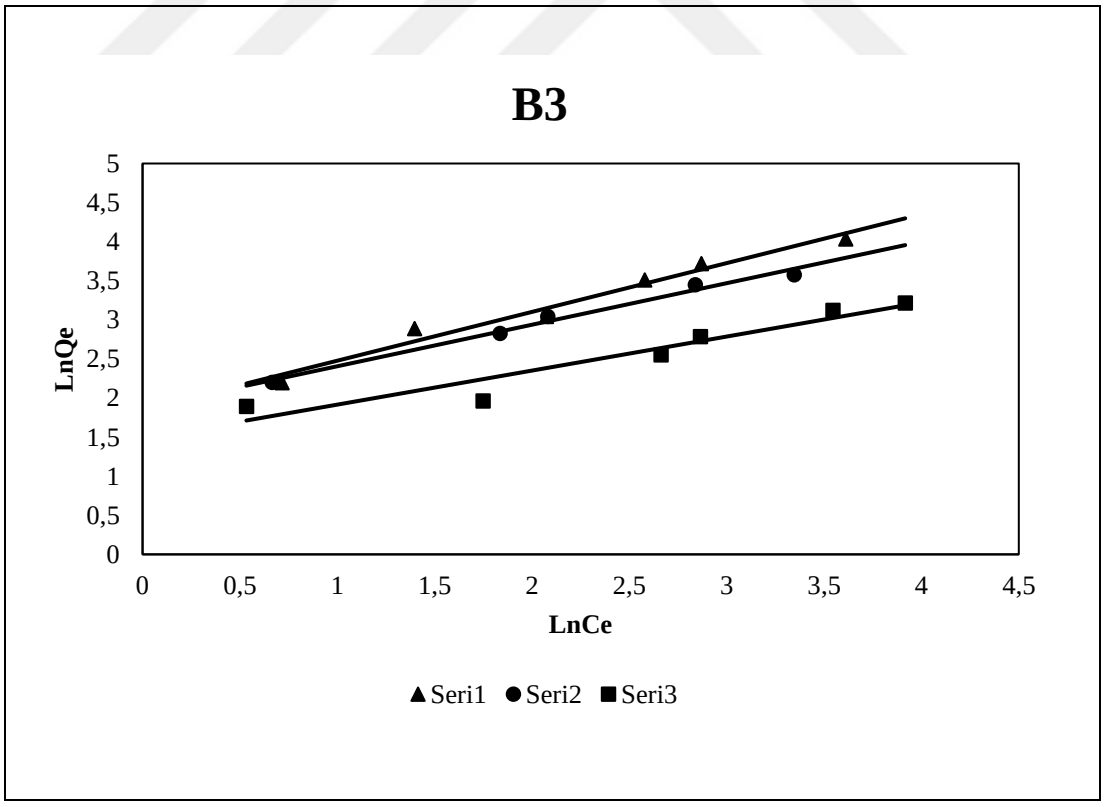
Şekil 4.20 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 700 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.9 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ^{o}C'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel sonuçlar

C_o (mg/L)	pH	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)
2	3	0,061	0,969	0,063
5		0,275	2,362	0,116
10		0,5	4,75	0,105
15		0,204	7,397	0,027
20		2,045	8,977	0,227
40		4,045	17,977	0,225
50		7,954	21,022	0,378
80		13,181	33,409	0,394
100		17,636	41,181	0,428
2	4,5	0,295	0,852	0,346
5		0,461	2,269	0,203
10		0,509	4,745	0,107
15		0,661	7,169	0,092
20		1,945	9,027	0,215
40		6,265	16,867	0,371
50		8,009	20,995	0,381
80		17,090	31,454	0,543
100		28,409	35,795	0,793
2	6	0,681	0,659	1,034
5		0,256	2,371	0,108
10		0,306	4,846	0,063
15		1,704	6,647	0,256
20		5,75	7,125	0,807
40		14,340	12,829	1,117
50		17,545	16,227	1,081
80		34,659	22,670	1,528
100		50,227	24,886	2,018



Şekil 4.21 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit adsorpsiyonun pH ile değişimi



Şekil 4.22 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonundan 600 ºC'de 1 saat piroliz ile elde edilen Aktif karbona Hümik asit gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1 Aktif Karbonların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağı materyallerinin 2 M NaOH çözeltisi kullanarak 600 ^{o}C ve 700 ^{o}C'de üretilen aktif karbonların, yüzey morfolojisinin belirlenmesinde BET, FTIR-ATR ve SEM-EDX cihazları ile karakterize edilmiştir.

5.1.1 BET Yüzey Alanı Ölçümleri

Organik atıklarla kirlenen sucul ortamdan bu kirleticilerin gideriminde başvurulan en önemli yöntemlerin başında gelen Adsorpsiyon yönteminde adsorbentin kirleticileri yüzeyinde tutmasında önemli parametrelerden biri BET yüzey alanının büyüklüğüdür. Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağının ham materyal olarak seçilmesi ve daha sonra NaOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların yüzey alanları ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı sonuçları tablo 1'de verilmiş ve sonuçları literatür ile tartışılmıştır.

5.1.1.1 Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağının NaOH ile aktivasyonu

Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağının NaOH ile aktivasyonu 600 ve 700 ^{o}C sıcaklıklarda aktif karbonlar elde edilmiş ve BET yüzey alanları Tablo 4.1'de verilmiştir. Aktif karbon hazırlanmasında incelenen en önemli özelliklerden ikisi, aktivasyon sıcaklığının ve aktive edici madde miktarının etkileridir (Wang vd., 2022). Yapılan çalışmalar göstermiştir ki kimyasal aktivasyonda, kimyasal konsantrasyon ve aktivasyon sıcaklığı gibi parametreler yüzey özelliklerini ve aktif karbonun kalitesini etkilemektedir (Spencer vd., 2024).

Ogou vd., (2023) İspanyol kömürünün kimyasal aktivasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, NaOH'ın kömürlerde daha yüksek mikro gözenek oluşumuna katkısının KOH'tan daha iyi bir aktivasyon maddesi olduğunu öne sürmüşlerdir.

Bu durumu ise hem sodyum hem de potasyum kömür iç yapısına nüfuz ederek grafit tabakalarının ayrılmasına ve bunun sonucunda gözeneklerin gelişmesine bağlamışlardır.

Ganan vd., (2004) bitümlü kömür zifti ile KOH aktivasyonlu çalışmalarında, 375 ^{o}C ile 850 ^{o}C aralığında karbonizasyon sıcaklığı ile BET yüzey alanı arasında güçlü bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlar ve sıcaklık 375 ^{o}C'den 900 ^{o}C'ye çıktıkça yüzey alanı artmış ve 850 ^{o}C'de en yüksek değere ulaşmaktadır. 850 ^{o}C'nin üzerinde aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanında önemli bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Yaptığımız çalışmaya ait BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde hem hatmi çiçeği hem de karaçam kozalağından ede edilen aktif karbonların sıcaklık artışı ile beraber yüzey alanlarında azalma görülmektedir. Birçok çalışmada bu durum por göçmesi olarak sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Vakili vd., (2023) yaptığı çalışmada, aktivasyon süresi ve sıcaklığın daha fazla artması, karbon parçacıklarının aşınarak yapıdaki mezo ve mikro gözeneklerin yok olmasına neden olduğunu, devamında ise, aşırı yanma reaksiyonları sırasında makro gözenekler oluşarak, BET yüzey alanı, mikro gözenekler ve toplam gözenek hacmi azaldığını ifade etmişlerdir. Yine benzer durum Uçar vd., (2009) ile ham materyal olarak kullandıkları narın ZnCI2 ile aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlarda görülmüştür.

Alhamed vd., (2009) yine hurma çekirdeğini ZnCI2 ile 700 ^{o}C'de aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbonlarda karbon iskeletinin yapısal bozulmasıyla BET yüzey alanının azaldığını ifade etmişlerdir.

Sonuç olarak aktivasyon sıcaklığı aktif karbon üretiminde özellikle BET yüzey alanı oluşumunda etkili parametrelerden biri olup piroliz sıcaklı seçiminde hem ham materyalin karakteristik özellikleri hem de aktivasyon sıcaklı seçimi dikkate alınmalıdır.

5.1.2 FTIR-ATR Analizi

5.1.2.1 Hatmi çiçeği, karaçam kozalağı ve aktif karbonların FTIR-ATR spektrumları

Ham hatmi çiçeği, karaçam kozalağı ve bunlardan elde edilen aktif karbonları için elde edilen FTIR-ATR spektroskopisi ile yüzeydeki fonksiyonel grupların aktivasyon öncesi ve sonrası için yapılan ölçümlere ait sonuçlar FTIR-ATR Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmektedir. Ham hatmi çiçeği için elde edilen FTIR-ATR spektrumunda ki 2918 cm^{-1}'de metilen (-CH2-) ve metil (CH3-) gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerine, 1728 cm^{-1} de karboksilik asit grup pikleri, 1602 de aromatik C=C çift bağların titreşimine, 1009 cm^{-1} de ise yine aromatik C-H titreşim piklerine aittir. Hatmi çiçeğinin 600 ve 700 ^{o}C'de pirolizinden sonra 2918 cm^{-1}'deki metilen ve metil piklerindeki küçülme ile bu grup pikleri 2966 cm^{-1} ye kaymıştır. Yine aktivasyon sonrasında görülen 1411 ve 1454 cm^{-1} pikleri alkan yapılarındaki C-H titreşim piklerini ifade etmektedir. Karaçam kozalağı için ise, 3319 cm^{-1} de O-H titreşim pikine ait iken, 1598 de yine aromatik C=C titreşim pikini, 1028 cm^{-1} de ise eter yapısındaki C-O-C titreşimleri ifade etmektedir. Aktivasyondan sonraki suyun yapıdan uzaklaşmasıyla beraber OH piklerinde azalma görülmekle beraber 600 ve 700 ^{o}C'de elde edilen aktif karbonların yapısında bulunan 2968 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H titreşim pikleri, 2170 cm^{-1} de C≡C ve C≡N üçlü bağ gerilme titreşimleri görülmektedir. Yine 158 cm^{-1} de ise aromatik C=C titreşim piki görünmektedir. Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağı FTIR-ATR spektrumunda görülen fonksiyonel gruplara ait piklerin bazıları aktivasyondan sonra yapıdan kaybolmasına rağmen, aromatik yapıdaki fonksiyonel grupların bazıları ise elde edilen aktif karbonların yapısında da görülmektedir. Sun vd., (2012) yaptığı çalışma da karboksilik asit ve fenolik grupların Hümik asit adsorpsiyonunda önemli rol oynadığını göstermişlerdi. Yoon vd., (2004) yaptığı çalışmaya göre düşük pH'larda az miktarda iç küre kompleksleşmesi mümkün olsa da adsorpsiyonun büyük ölçüde dış küre kompleksleşmesi yoluyla gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Bunu da çalışmalarında FTIR spektrumları ile göstermişlerdir.

Sonuçlar incelendiğinde hem hatmi çiçeğinin hem de karaçam kozalağının FTIR spektrumları benzer özellikler göstermekte ve dolayısıyla hümik asitin adsorpsiyonu için fonksiyonel grupların yapıdaki varlığı adsorpsiyonun sıcaklık ile artışına katkıda bulunmaktadır.

5.1.3 SEM Analizleri

Ham bitkisel örnekler ve ondan elde edilen aktif karbonların yüzey morfolojisi hakkında SEM görüntüleri, bilgiler vermektedir. Hatmi çiçeği, karaçam kozalağı ve ondan elde edilen aktif karbonların yüzey morfolojisindeki değişmeler, oluşan gözenekler SEM görüntülerinden elde edilmektedir. EDX sonuçlarına göre ise, ham örnek ve aktif karbonda pirolizden sonraki yapıdaki % elementel bileşikler hakkında bilgiler verilmektedir.

5.1.3.1 Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından elde edilen aktif karbonların SEM-EDX sonuçları

Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından NaOH aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 4.1, Şekil .42, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Hatmi çiçeğinin 700 ^{o}C'de elde edilen sem görüntülerindeki porların 600 ^{o}C'ye göre daha belirgin olduğu ve por genişlikleri dikkate alındığında makro por oluşumunun ağırlıkta olduğu görülmektedir. Literatürde genel itibariyle BET yüzey alanı artışı yapıdaki mikro gözenek alanı ile paralel olduğu görülmektedir. Örneklerimizin BET yüzey alanı sonuçları ile SEM görüntüleri beraber analiz edildiğinde ise, SEM görüntülerinde görülen porların mikro pordan ziyade makro por olduğu, bunun ise BET yüzey analiz sonuçları ile paralellik gösterdiği düşünülmektedir. Aynı zamanda elde edilen aktif karbonlarda yüzeyde oluşan gözeneklerin heterojen bir şekilde dağıldığı SEM görüntülerinde görülmektedir. Ayrıca hümik adsorpsiyonu genel itibariyle fonksiyonel gruplar aracılığıyla olsa bile aktif karbonların yüzeyindeki makro porlarda adsorpsiyon için oldukça önem kazanmaktadır.

SEM görüntülerinin yanında elde edilen EDX verilerine göre ise, sırasıyla hatmi çiçeği, 700 ^{o}C ve 600 ^{o}C'de elde edilen aktif karbonların yaklaşık %64,66; %70,57, karaçam kozalağı için ise, 78,17 ve 90,36 karbon içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Ayrıca bu sonuçları FTIR-ATR sonuçları ile de desteklenmektedir. EDX sonuçlarına göre karbon içeriği artışı sıcaklık ile ters orantılı olarak gerçekleşmiştir. Dolayısıyla sıcaklık artışı bize bazı yapıların uzaklaşarak karbon miktarının azaldığını göstermektedir.

5.2 Aktif Karbon ile Hümik Asit Adsorpsiyonu

Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar ile hümik asitin farklı derişimdeki çözeltilerinden aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın ve pH değişiminin etkisi araştırılmış ve sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

5.2.1 Aktif Karbon ile Hümik asit Adsorpsiyonu üzerine Sıcaklığın Etkisi

Aktif karbonların yüzeyine hümik asit adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimine ait veriler tablo 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de verilmekte grafikleri ise şekil 4.7, 4.9, 4.11 ve 4.13'de gösterilmektedir. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi adsorpsiyon reaksiyonlarda ısı değişiminin yönü hakkında bilgi vermektedir. Farklı sıcaklıklarda (25 ^{o}C, 45 ^{o}C ve 60 ^{o}C)'da yapılan adsorpsiyon deneylerinde Sıcaklık artışıyla beraber hümik asit adsorpsiyonunda artış meydana gelmektedir. Al-Essa ve Khalili, (2018) kaolin ile yaptıkları çalışmada sıcaklık artışıyla beraber kaolinite adsorbe edilen Hümik asit miktarının arttığını göstermişlerdir. Daifullah vd., (2004) pirinç kabuğunun aktivasyonundan elde ettikleri aktif karbon ile hümik asit adsorpsiyonu çalışmasında, Sıcaklık artışıyla dengede adsorbe edilen hümik asit miktarındaki artışın, önceleri yavaş olan bazı adsorpsiyon adımlarının hızlanmasından veya adsorban yüzeyinde oluşan bazı aktif bölgelerden kaynaklanabileceğinden bahsetmişlerdir.

Literatürden de görüldüğü gibi sıcaklık artışı sulu çözeltilerden kirlilik gideriminde adsorpsiyon açısından pozitif etki yaratarak adsorpsiyonu hızlandırmakta ve adsorbe olan kirletici miktarını artırmaktadır. Ve ayrıca bu olayın adsorpsiyon olayına yürütücü gücün endotermik ısı değişimi olduğu söylenebilir.

Aktif karbon yüzeyinde adsorbe olan hümik asit için Langmuir İzoterm verileri Şekil 4.8, 4.10, 4.12 ve 4.14'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre hümik asit adsorpsiyonu için Langmiur izoterminin daha uygun olduğu görülmüştür. Langmiur izotermine ait sabitler, aşağıdaki izoterm formülüne göre hesaplanıp tablo 10, 11, 12 ve 13'de verilmektedir. Ce/qe ile Ce arasında çizilen grafiğin eğim ve kayım değerlerinden qm ve K sabitleri hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (5.1)$$

5.2.1.1 Aktif karbon ile hümik asit adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi

Aktif karbonların sulu çözeltilerden kirlilik gideriminde önemli parametrelerden biri olan pH genel itibariyle hem adsorbentin hem de adsorbatın yüzey özellikleri ile değişim göstermektedir. Adsorpsiyonda pH çalışmalarında adsorpsiyon olayında yürütücü güç adsorbent ve adsorbat arasındaki elektrostatik güçtür. Bu gücün oluşumunda en önemli faktör olarak karşımıza aktif karbon ve hümik asitin yüzey yükü olduğu söylenebilir. Adsorbe olan hümik asit açısından bu durumu değerlendirdiğimizde, Hümik asit çözeltisinin zayıf asidik fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle bileşiklerin karışımları olarak düşünülebilir ve azalan pH ile, bu grupların daha fazlası yüksüz olmakta ve dolayısıyla daha fazla adsorbe olmaktadır (Daifullah vd., 2004). Bu durum adsorbatın ve adsorbentin bağlanmasında, pH azaldıkça bağlanma enerjisinin artması şeklinde karşımızı çıkmaktadır.

Islam vd., (2020) yaptığı çalışmada da bulunan sonuçlar, aktif karbon örneklerine adsorpsiyonun 3 veya 4'ün üzerindeki pH değerlerinde azaldığını ve esasen 12 saat içinde tamamlandığını, artan pH ile adsorpsiyondaki azalmanın genel olarak aktif karbonun yüzeyindeki negatif yükler ile negatif yüklü Hümik asit molekülleri arasındaki elektrostatik itmeden kaynaklandığı ileri sürülmüşlerdir.

Fatombi vd., (2020) yaptığı çalışmada, pH 3,2'nin altındaki değerlerde, aktif karbon yüzeyindeki karboksilik ve fenolik fonksiyonel grupların protonlandığını ve dolayısıyla aktif karbon yüzeyinin pozitif yüklenerek, adsorbent ve adsorbatın elektrostatik olarak etkileşerek adsorpsiyon olayının gerçekleştiğini ifade ederek, adsorpsiyonun azaldığını göstermişlerdir.

Ham bitkisel materyalin pirolizden sonra yüzeyinde kalan fonksiyonel gruplar, özellikle adsorpsiyon deneylerinde pH'nın etkisinin incelenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu fonksiyonel gruplardan genellikle karboksilik asitin aktif karbonun yapısında kalması ile oluşan aktif karbonun yüzeyinin asidik, bazik olmasında etkili oluşmaktadır. (Türkyılmaz, 2011). Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağından elde edilen aktif karbonlar ile hümik asit adsorpsiyonu 25^{o}C'de pH 3, 4,5 ve 6'da gerçekleştirilmiştir. Hatmi çiçeği için; Şekil 4.7'de, 2M NaOH ile 600 ^{o}C'de ve Şekil 45'de ise 700 ^{o}C'de, yine şekil 4.9 ve şekil 4.11'de ise 2M NaOH ile aktive edilen karaçam kozalağı örneklerinin hümik asit adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisini incelenmiştir. Grafiklere göre düşük pH'larda hümik asit adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Bu durumun düşük pH değerlerinde hem hümik asit yüzeyinin pozitif yüklenmesi hem de aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların elektrostatik etkileşimlerindeki artıştan kaynaklandığı görülmektedir. Tüm yüzeylerde bulunan artan pH ile hümik asit adsorpsiyonunda azalma, elektrostatik etkileşimin adsorpsiyonda rol oynadığını göstermektedir (Islam vd., 2020). Sonuç olarak çalışmamızda özellikle pH 3'de hümik asit adsorpsiyonu yüzey fonksiyonel grupların ve hümik asit yüzeyi ile elektrostatik etkileşimi güçlendirmesiyle adsorpsiyon artışı gözlenmiştir. Dolayısıyla düşük pH'larda sulu çözeltilerden hümik asit giderim verimi daha fazla olacaktır. Ayrıca, aktif karbonların hümik asit için adsorpsiyon hesaplanmasında sıklıkla kullanılan Freundlich izotermi sabitleri Kf, n ve R2 tablo 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre hümik asit için değişen pH ile adsorpsiyon izotermi Freundlich İzotermi ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Freundlich İzoterm sabitleri Kf, n aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (McKay vd., 1985).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5.2)$$

Tablo 5.1 Hatmi çiçeği 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 700ºC'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

Sıcaklık (ºC)	**pH**	**Langmuir izotermi**			**Freundlich izotermi**		**R^2**
		q_m (mg/g)	**K (L/mg)**	**R^2**	**K_f**	**n**	
25	Doğal	3,44	0,21	0,98	2,08	1,02	0,98
45	Doğal	9,10	0,03	0,98	1,10	3,84	0,83
60	Doğal	11,11	0,03	0,99	1,22	2,22	0,92
25	3	52,63	0,11	0,96	8,75	2,08	0,98
25	4,5	50,00	0,08	0,96	3,86	1,54	0,99
25	6	111,1	0,006	0,54	1,76	0,99	0,99

Tablo 5.2 Hatmi çiçeği 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 600ºC'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

Sıcaklık (ºC)	**pH**	**Langmuir izotermi**			**Freundlich izotermi**		**R^2**
		q_m (mg/g)	**K (L/mg)**	**R^2**	**K_f**	**n**	
25	Doğal	8,33	0,04	0,99	1,03	2,50	0,87
45	Doğal	18,51	0,05	0,97	1,66	2,12	0,88
60	Doğal	25,64	0,06	0,98	2,27	1,85	0,81
25	3	52,63	0,17	0,92	21,54	4,17	0,98
25	4,5	50,00	0,08	0,87	3,63	1,33	0,98
25	6	45,45	002	0,63	1,75	1,47	0,97

Tablo 5.3 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 700ºC'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

Sıcaklık (ºC)	**pH**	**Langmuir izotermi**			**Freundlich izotermi**		**R^2**
		q_m (mg/g)	**K (L/mg)**	**R^2**	**K_f**	**n**	
25	Doğal	26,31	0,18	0,99	6,61	2,00	0,83
45	Doğal	35,71	0,10	0,99	5,25	2,32	0,90
60	Doğal	43,47	0,15	0,99	5,98	0,90	0,93
25	3	58,82	0,03	0,84	1,27	0,99	0,97
25	4,5	76,92	0,01	0,51	5,75	0,70	0,98
25	6	15,87	0,03	0,80	6,04	0,93	0,97

Tablo 5.4 Karaçam kozalağının 2M NaOH ile aktivasyonunu ile 600ºC'de elde edilen aktif karbon yüzeyine hümik asit adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

Sıcaklık (ºC)	**pH**	**Langmuir izotermi**			**Freundlich izotermi**		**R^2**
		q_m (mg/g)	**K (L/mg)**	**R^2**	**K_f**	**n**	
25	Doğal	8,33	0,43	0,99	1,27	2,12	0,88
45	Doğal	16,66	0,04	0,99	2,22	2,56	0,97
60	Doğal	25,00	0,16	0,99	5,64	2,77	0,93
25	3	62,5	0,12	0,88	6,35	1,61	0,97
25	4,5	0,80	0,22	0,89	6,84	1,88	0,98
25	6	27,02	0,12	0,91	2,66	1,69	0,98

5.3 Sonuç ve Öneriler

Elde edilen sonuçlara göre;

1. Hatmi çiçeği ve karaçam kozalağının ham bitkisel materyal olarak seçilmesi ve devamında NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar için yüzey alanları sırasıyla, hatmi çiçeği için; 600 ºC için, 21,33 m^2/g, 700 ºC için; 18,62, karaçam kozalağı için 600ºC'de, 14,64 ve 700ºC için ise 79,48 m^2/g olarak bulunmuştur.

2. Elde edilen FTIR-ATR görüntüleri ile fonksiyonel gruplarda bazı değişiklikler olmasına karşın aktif karbonlarda aromatik ve karboksilik grupların var olduğu görülmektedir.

3. Artan BET yüzey alanı ile adsorplanan hümik asit adsorpsiyonunun arttığı,

4. Adsorpsiyon sıcaklığı artışıyla sulu çözeltilerden hümik asit adsorpsiyonunun arttığı,

5. Çözelti ortamında pH artışının hümik asit adsorpsiyonunu azalttığı,

6. Sıcaklı ile yapılan Deneyler sonucunda Langmuir izotermi ile uyumlu iken, pH çalışmalarında izotermi Freundlich izotermi ile uyumu olduğu görülmüştür.

Yapılan bu tez ile sulu çözeltilerde oldukça zararlı olan hümik madde kirliliğinin gideriminde hem karaçam kozalağı hem de hatmi çiçeğinden elde edilen aktif karbonların bu kirleticilerin adsorpsiyonunda etkili olduğu kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

Al-Essa, K. & Khalili, F. (2018). Adsorption of humic acid onto Jordanian kaolinite clay: effects of humic acid concentration, pH, and temperature. Science Journal of Chemistry, 6(1), 1-10.

Alhamed, Y. & Bamufleh, H. (2009). 'Sulfur removal from model diesel fuel granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl2. Elsevier, 87.

Behera, S. K., Oh, S. Y. & Park, H. S. (2010). Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. Journal of Hazardous Materials, 179 (2010) 684–691. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.056.

Chen, Y., Qian, Y., Ma, J., Mao, M., Qian, L. & An, D. (2022). New insights into the cooperative adsorption behavior of Cr (VI) and humic acid in water by powdered activated carbon. Science of the Total Environment, 817 (2022) 153081. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153081.

Çakır, D. (2023). Orman Gülü Yaprağı ile Aktif Karbon Üretimi ve Evsel Atıksularda Kimyasal Oksijen İhtiyacı Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kastamonu.

Çetingürbüz, E. (2022). Orman Endüstrisi Kabuklarından Aktif Karbon Eldesinin Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kastamonu.

Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S. & Gad, H. M. H. (2003). A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 235 (2004) 1–10, doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.

Daniel, L. S., Rahman, A., Hamushembe, M. N., Kapolo, P., Uahengo, V. & Jonnalagadda, S. B. (2023). The production of activated carbon from Acacia erioloba seedpods via phosphoric acid activation method for the removal of methylene blue from water. Bioresource Technology Reports 23 (2023) 101568. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101568.

Demir, E. &Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, Derleme. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 70-79.

Drozd J. & Weber J. (red.) (1996): The role of humic substances in the ecosystem and in environmental protection. PTSH, Wrocław.

Duan, J., Wilson, F., Graham, N. & Tay, J. H. (2002). Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. Desalination 151 (2002) 53-66. PII: SO011-9164(02)00972-4.

Ebrahimi, M., Bagheri, S., Taleghani, M. M. & Ghorabani, M. (2019). Humic acids elimination from aqueous media utilizing derived activated carbon from raw maize tassel on equilibrium, thermodynamic and kinetics. Desalination and Water Treatment. 160 (2019) 250–259. doi:10.5004/dwt.2019.24336.

Fatombi, J. K., Agani, I., Osseni, S. A., Idohou, E. A., Neumeyer, D., Verelst, M., Mauricot, R. & Aminou, T. (2020). Influence of salts and humic acid on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removing from aqueous solution by peanut shell activated carbon. Desalination and Water Treatment. 189 (2020) 250–263. doi: 10.5004/dwt.2020.25597.

Ferraz, F. M. & Yuan, Q. (2020). Performance of oat hulls activated carbon for COD and color removal from landfill leachate. Journal of Water Process Engineering, 33 (2020) 101040. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101040.

Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautiasta-Toledo, I. & Moreno-Castilla, C. (1998). Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions. Langmuir 1998, 14, 1880-1886.

Flaig W. (1966): "The Chemistry of Humic Substances", w: The Use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies. Report of FAO/AEA Technical Meeting. Pergamon, New York, 103-127.

Ganan, J., González-García, C. M., Gonzalez, J. F., Sabio, E., Macıas-Garcıa, A., & Díaz-Díez, M. A. (2004). Preparation of activated carbons from bituminous coal pitches. Applied surface science, 238(1-4), 347-354).

Gündağ, Ö. (2017). Sularda Hümik Asit Giderim Alternatiflerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Tekirdağ.

He, T., Deng, L., Lai, B., Xu, S., Wang, L., Zhang, L., Zheng, D. & Hu, C. (2022). The performance of Fe2+/ClO system in advanced removal of fulvic acid under mild conditions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3). Doi: 10.1016/107515.

Hu, R., Liu, Y., Zhu, G., Chen, C., Hantoko, D. &Yan, M. (2022). COD removal of wastewater from hydrothermal carbonization of food waste: Using coagulation combined activated carbon adsorption. Journal of Water Process Engineering. 45 (2022) 102462. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102462.

Islam, M. A., Morton, D. W., Johnson, B. B. & Angove, A. J. (2020). Adsorption of humic and fulvic acids onto a range of adsorbents in aqueous systems, and their effect on the adsorption of other species: A review. Separation and Purification Technology, 247. Doi: 10.1016/2020.116949.

Işınkaralar, K. (2020). At Kestanesi (Aesculus hippocastanum L.) Kabuğundan Üretilmiş Aktif Karbon ile İç Ortam Havasından Formaldehit ve BTEX Giderimi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara

İlhan, E. D. (2010). Assesment of Molecular Size Distribution Effects on the Nonselective Oxidation of Trace Metal Humic Acid Binary System, Yüksek Lisans Tezi. Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Karakaya, S. (2010). Orman Gülü Humusundaki Fulvik Asit Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Konczak, M., Siatecka, A., Nazarskovsky, M. A., Czech, B. & Oleszczuk, P. (2021). Sewage sludge and solid residues from biogas production derived biochar as an effective bio-waste adsorbent of fulvic acids from wateror wastewater. Chemosphere, 278. Doi:10.1016/2021.130447.

Kononowa M. (1968): Substancje organiczne gleby ich budowa, właściwości i metody badań. PWRiL, Warszawa.

Kumada K. (1987): Chemistry of soil organic matter. Elsevier.

Li, J., Li, X., Ma, S., Zhao, W., Xie, W., Ma, J., Yao, Y. & Wei, W. (2022). Comparing the influence of humic/fulvic acid and tannic acid on Cr (VI) adsorption onto polistirene microplastics: Evidence for the formation of Cr (OH)3 colloids. Chemosphere, 307(1). Doi: 10.1016/135697.

Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F. (2006). Activated Carbon. First Edition. Great Britain: Elsevier.

Mc Carthy P., Malcolm R.L., Clapp C.E. & Bloom P.R. (1990): An introduction to soil humic substances, Humic substances in soil and crop sciences: selected readings, W: American Society of Agronomy, Soil Science of America. Madison, 1-12.

McKay, G., Otterburn, M.S., & Aga, A.J. (1985) Water, Air and Soil Pollution, 24, (1985), 307.

Naghizadeh, A., Momeni, F. & Kamani, H. (2018). Study of Ultrasonic Regeneration and Adsorption of Humic Acid on Activated Carbon. Health Scope. 2018 May; 7(2): e80338., doi: 10.5812/jhealthscope.80338.

Oglou, R. C., Gokce, Y., Yagmur, E., & Aktas, Z. (2023). Production of demineralised high quality hierarchical activated carbon from lignite and determination of adsorption performance using methylene blue and p-nitrophenol: The role of surface functionality, accessible pore size and surface area. Journal of Environmental Management, 345, 118812.

Omri, A., Benzina, M., Trabelsi, W. & Ammar, N. (2014). Adsorptive removal of humic acid on activated carbon prepared from almond shell: approach for the treatment of industrial phosphoric acid solution. Desalination and Water Treatment. 52:10-12, 2241-2252, DOI: 10.1080/19443994.2013.800003.

Ormancı, T. (2011). İçme Suyunda Fulvik Asit Varlığında Fe (II) ve Mn (II)'nin Batık Membran Sistemiyle Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ran, S., He, T., Zhou, X. & Yin, D. (2022). Effects of fulvic acid and humic acid from different sources on Hg methylation in soil and accumulation in rice. Journal of Enviromental Sciences, 119, 93-105. Doi: 10.1016/2022.02.023.

Selcuk H., Sene J. J., Sarikaya H. Z., Bekbolet M. & Anderson M. A., (2004) 'An innovative photocatalytic technology in the treatment of river water containing humic substances', Water Sci. Technol. 49 (2004) 153–158.

Spencer, W., Senanayake, G., Altarawneh, M., Ibana, D., & Nikolai, A. N. (2024). Review of the effects of coal properties and activation parameters on activated carbon production and quality. Minerals Engineering, 212, 108712.

Stevenson F.J. (1979): "Humus", The Encyclopedia of Soil Science Part 1. Dowden, Hutchinson and Ross, Pennsylvania.

Sun, D. D., & Lee, P. F. (2012). TiO2 microsphere for the removal of humic acid from water: Complex surface adsorption mechanisms. Separation and purification technology, 91, 30-37.

Türkyılmaz, A. (2011). Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Balıkesir.

Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., & Karagöz, S. (2009). Preparation And Characterization Of Activated Carbon Produced From Pomegranate Seeds By ZnCI2. Activation Applied Surface Science, 8890-8896.

Vakili, A., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, Z., Zinadini, S., Mohammadi, P., Azizi, S., ... & Abdulgader, M. (2023). The impact of activation temperature and time on the characteristics and performance of agricultural waste-based activated carbons for removing dye and residual COD from wastewater. Journal of Cleaner Production, 382, 134899.

Wang, G., Wang, J., Yu, T., Guo, X. & Chen, Y. (2022). Efficient removal of humic acid in water using a novel TiO2 composite with biochar doping. Royal Society of Chemistry. RSC Adv., 2022, 12, 31966. DOI: 10.1039/d2ra05358f.

Wang, H., Qiao, C., Chen, C., Liu, B., Du, J., Wu, Q., Feng, X., Zhan, S. & Guo, W. Q. (2024). Synergistic adsorption and singlet oxygenation of humic acid on alkali-activated biochar via peroxymonosulfate activation. Chinese Chemical Letters. S1001-8417(24)00763-0. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.110244.

Wang, J., Liu, J., Zhang, L., Dai, S., Li, A., & Chen, J. (2022). Synergistic effect of physico-chemical properties and reaction temperature on the gasification of coal-waste activated carbon-slurry coke for H2 production. Fuel, 327, 125076

Weber, J. H. & Wilson, S. A. (1974). The Isolation and Characterization Of Fulvic and Humic Acid From River Water. Water Research, 9, 1079-1084.

Weber, J. W. (1976) Physicochemical Processes for Water Quality Control. John Wiley and Sons, Inc., U.S.A, 199-259.

Weber, J & Michalczyk, A. (1997). Soil Humic Substances. Department of Soil Science & Agricultural Environment Protection, of the Agricultural University of Wroclaw, Poland.http://karnet.up.wroc.pl/~weber/humic.html , Erişim tarihi: 20/11/2022.

Worch E. (2012) 'Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modelling', De Gruyter, 2012.

Yang, R., Li, Z., Huang, B., Luo, N., Huang, M., Wen, J., Zhang, Q., Zhai, X. & Zeng, G. (2018). Effects of Fe (III)-fulvic acid on Cu removal via adsorption versus coprecipitation. Chemosphere, 197, 291-298. Doi: 10.1016/2018.01.042.

Yoon, T. H., Johnson, S. B., & Brown, G. E. (2004). Adsorption of Suwannee River fulvic acid on aluminum oxyhydroxide surfaces: an in situ ATR-FTIR study. Langmuir, 20(14), 5655-5658.

Zhang, J., Lu, W., Zhan, S., Qiu, J., Wang, X., Wu, Z., Li, H., Qiu, Z. & Peng, H. (2021). Adsorption and mechanistic study for humic acid removal by magnetic biochar derived from forestry wastes functionalized with Mg/Al-LDH. Separation and Purification Technology, 276 (2021) 119296. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119296.

Zhang, Y., Zhang, X., Song, Y. & Wang, J. (2015). Enhanced performance of calcium-enriched coal ash for the removal of humic acids from aqueous solution. Fuel, 141 (2015) 93–98. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.054.