



**FINDIK KABUĞU VE FINDIK KAVSAĞINDAN
HÜMİK MADDE ELDESİ**

Fatma KARA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

2020

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

FINDIK KABUĞU VE FINDIK KAVSAĞINDAN HÜMİK MADDE ELDESİ
(Humic Substance From Hazelnut Shell and Hazelnut Husk)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma KARA

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

Erzurum
Temmuz, 2020

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

FINDIK KABUĞU VE FINDIK KAVSAĞINDAN HÜMİK MADDE ELDESİ

Dr. Öğr. Üyesi Jale Naktiyok danışmanlığında, Fatma KARA tarafından hazırlanan bu çalışma, 27/07/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ

Jüri Üyesi: Prof. Dr. A.Kadir ÖZER
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ

Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Unvan Ad SOYAD
Enstitü Müdürü

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Dr. Öğr. Üyesi Jale Naktiyok* danışmanlığında sunulan “**FINDIK KABUĞU VE FINDIK KAVSAĞINDAN HÜMİK MADDE ELDESİ**” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	10	30
Kuramsal Temeller	20	30
Materyal ve Yöntem	21	35
Bulgular	4	20
Tartışma	2	20
Tezin Geneli	15	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5’den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Fatma KARA	DR. ÖĞR. ÜYESİ JALE NAKTİYOK
27.7.2020	27.7.2020
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının oluşum, araştırma ve planlama sürecinde bilgisini, yardımını, tecrübesini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, aynı zamanda güler yüzü, samimiyeti ve her zaman bir anne şefkati yaklaşımı olan, hayatımda çok kıymetli ve önemli bir yeri olan Sevgili tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK' a şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca tez çalışmamın deneysel süreç kısmında bana laboratuvar çalışma ortamını sağlayan, birikim ve tecrübeleriyle yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Murat ÇELİK' e ve Dr. Öğr. Üyesi Ufuk ATMACA' ya teşekkürlerimi sunuyorum. Tez dönemi boyunca yardımını esirgemeyen meslektaşlarım Duygu ADIGÜZEL ve Murat FİDAN' a ayrıca teşekkür ederim. Bana olan inancını hiçbir zaman yitirmeyen, her zaman arkamda olan canım babam, annem ve abime, sevgili nişanlıma, bana her zaman yaşam enerjisi veren minik yeğenlerim Ali Uras ve Umay'a ve herkese teşekkür ederim.

Fatma KARA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FINDIK KABUĞU VE FINDIK KAVSAĞINDAN HÜMİK MADDE ELDESİ

Fatma KARA

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

Amaç: Günümüzde çeşitli biyolojik atıkların ve yüksek organik madde içeriğine sahip kaynakların hümit asit kaynağı olarak değerlendirilmesi önemli ölçüde artmıştır. Bu çalışmada Giresun'dan getirtilen atık konumda olan fındık kavsasının ve sadece yakıt olarak kullanılan fındık kabuklarının hümit asit kaynağı olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Bu çalışmada, fındık kabuğundan ve kavsasından hem direkt alkali ekstraksiyon hem de ön- oksidasyonlu alkali ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır.

Bulgular: Elde edilen hümit maddenin yapısal ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Bunun için elementel analiz, ¹H-NMR, SEM, FTIR, BET, TG-DTG/DSC ve TG-FTIR analizleri gerçekleştirildi. TG-DTG/DSC grafiklerinden sentezlenen hümit maddenin üç aşamada bozunduğu anlaşıldı. Özellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleşen üçüncü aşamada keskin ekzotermik bir pik elde edildi. Ayrıca 2.5, 5 ve 10°C/dak'lık ısıtma hızlarında TG-DTG eğrilerinden hümit maddenin bozunma prosesinin kinetik analizi yapıldı. Kinetik analiz için KAS ve FWO yöntemlerine başvuruldu. Farklı dönüşüm aralıklarında farklı aktivasyon enerjileri elde edildi. Her iki yöntemde elde edilen aktivasyon enerjilerinin hemen hemen aynı olduğu gözlemlendi. Aktivasyon enerjisi Bölge 1 için 48.77 kJ / mol, Bölge 2 için 91.58 kJ / mol ve Bölge 3 için 477.92 kJ / mol KAS yöntemi ile hesaplanmıştır.

Sonuç: Atık bir malzeme olan fındık kavsasından elde edilen hümit maddenin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu, yüksek sıcaklıklarda belirgin ekzotermik bir reaksiyonla yandığı/bozunduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Fındık Kabuğu/Kavsığı, Hümit Madde, Termal Bozunma, TG-DTG/DSC, Kinetik Analiz

Haziran 2020, 70 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

HUMIC MATERIAL FROM HAZELNUT SHELL AND HAZELNUT HUSK

Fatma KARA

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Jale NAKTİYOK

Purpose: The evaluation of various biological wastes and sources with high organic matter content as a humic acid source has increased considerably. In this study, the hazelnut husk in the waste position and hazelnut shells used only as fuel, which brought from Giresun, are aimed to evaluate as a source of humic acid.

Method: In this study, both direct alkali extraction and pre-oxidation alkali extraction methods were used from hazelnut husk and shell.

Findings: It was performed the structural and chemical analysis of humic substance. For this, elemental analysis, ¹H-NMR, SEM, FTIR, BET, TG-DTG/DSC and TG-FTIR analyses were performed. It was understood that the synthesized humic substance from TG-DTG/DSC graphics decomposed in three stages. A sharp exothermic peak was obtained, especially at the third stage, which took place at high temperature. In addition, kinetic analysis of the decomposition process of humic substance from TG-DTG curves at 2.5, 5 and 10°C/min heating rates. KAS and FWO methods were used for kinetic analysis. Different activation energies were obtained at different conversion intervals. The activation energies obtained in both methods were observed to be almost the same. Activation energy was calculated as 48.77 kJ/mol for Region 1, 91.58 kJ/mol for Region 2 and 477.92 kJ/mol for Region 3 by KAS method.

Results: It can be said that the humic material obtained from the hazelnut husk, which is a waste material, has high thermal stability and burned or decomposed by a pronounced exothermic reaction at high temperatures.

Keywords: Hazelnut Shell/Husk, Humic Substance, Thermal Decomposition, TG-DTG/DSC, Kinetic Analysis

June, 2020, 70 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
GİRİŞ.....	1
KAYNAK ÖZETLERİ.....	1
Fındık ve Fındık Kullanım Alanları.....	1
Hümik Madde Oluşumu ve Kaynakları	2
Hümik Maddelerin Sınıflandırılması	4
Hümik Asitin Genel Özellikleri	6
Hümik Asitlerin Uygulama Alanları.....	9
Tarım alanında uygulamaları.	9
Çevresel alanlarda uygulamaları.	9
Endüstriyel alanda uygulamaları.....	10
Biyomedikal ve tıp alanlarında uygulamaları.	11
Ekstraksiyon Teknikleri	12
Hümik Maddenin Yüksek Sıcaklıkta Bozunma Kinetiği.....	17
MATERYAL ve YÖNTEM	20
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	20
Fındık kabuğu.	20
Fındık kavsığı (Zurüfu).	20
Deneysel Çalışma.....	21
Nem miktarı.	21
Ekstraksiyon.....	21
Çalışmada Kullanılan Cihazlar	24
Etüv.	24

Elementel analiz cihazı.	24
Termal analiz cihazı.	25
TG-FTIR (EGA) analizi.	27
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).	27
Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR).	28
BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçüm cihazı.....	29
Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).	30
ARAŞTIRMA BULGULARI	32
Doğrudan Alkali Ekstraksiyon	32
İki Adımlı Ekstraksiyon	32
Elde Edilen Örneklerin Karakterizasyonu	33
Elementel analiz.	34
Toplam humik+fülvik asit miktarı tayini.	35
SEM analizi.	35
BET analizi.....	36
TG-DTG/DSC analizi.	37
TG-FTIR analizi.....	39
FTIR analizi.	40
Sentezlenen hümkik maddenin termal bozunma kinetiği.	43
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	55

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Dünyada fındık üretimi.....	2
Tablo 2. Çeşitli biyokimyasal atıklardan elde edilen hümit asit oranları	3
Tablo 3. Örneklerin nem miktarları	21
Tablo 4. Fındık kavrısağından elde edilen % hümit madde verimleri	32
Tablo 5. Fındık kabuğından elde edilen % hümit madde verimleri.....	32
Tablo 6. Fındık kavrısağıının HNO ₃ ile çözünme oranları (%).....	33
Tablo 7. Fındık kabuğıunun HNO ₃ ile çözünme oranları (%)	33
Tablo 8. Fındık kavrısağından elde edilen hümit madde verimleri.....	33
Tablo 9. Fındık kavrısağından elde edilen hümit maddenin elementel analiz sonuçları	35
Tablo 10. Elde edilen hümit maddenin baskın FTIR spektrumları.....	42
Tablo 11. I. Hümit maddenin bozunması için KAS ve FWO yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri (E _a) ve korelasyon katsayısı (r ²)	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Stevenson 1982 lignin teorisi.	3
Şekil 2. Hümkik maddelerin farklı pH ortamlarında çözünmesi.....	4
Şekil 3. Hümkik asidin yapı modeli.	5
Şekil 4. Fülvik asitin yapısal formülü.	5
Şekil 5. Hümkik maddelerin sahip oldukları renk aralıkları.	5
Şekil 6. Hümkik asitlerin etkileşim türleri.	6
Şekil 7. Hümkik asit uygulamasının katyon değişim kapasitesine etkisi.....	7
Şekil 8. Hümkik asit uygulamasının toprak ve bitki kök gelişimi üzerinde etkisi.	7
Şekil 9. Kum taneciklerinin hümkik madde ile etkileşimi.	8
Şekil 10. Fındık kabuğu ..	20
Şekil 11. Fındık kavsığı (Zürufu).	21
Şekil 12. Fındık kavsığından elde edilen fülvik asit.....	23
Şekil 13. Fülvik asitleri alınmış fındık kavsığı.....	23
Şekil 14. Konsantre potasyum humat.....	24
Şekil 15. Kurutulmuş potasyum humat.	24
Şekil 16. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi.	25
Şekil 17. NETZSCH STA 409 PC Luxx eş zamanlı termal analizör.....	26
Şekil 18. TG-FTIR şematik görüntüsü.	27
Şekil 19. SEM cihaz görüntüsü.	28
Şekil 20. Elde edilen hümkik maddenin ¹ H-NMR (400 MHz, D ₂ O) spektrumu	
Şekil 21. Hümkik maddenin SEM görüntüleri.....	35
Şekil 22. Hümkik maddenin por dağılımı.	36
Şekil 23. Elde edilen hümkik maddenin TG-DTG/DSC profilleri.....	37
Şekil 24. Farklı sıcaklıklarda hümkik maddeden açığa çıkan gaz ürünlerinin FTIR spektrumları.	39
Şekil 25. Orijinal, 200, 500, 700 ve 1000°C'deki hümkik maddelerin FTIR spektrumları.	41
Şekil 26. Hümkik maddenin termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen TG eğrileri.	43
Şekil 27. Hümkik maddenin termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen DTG eğrileri.	43
Şekil 28. KAS yöntemine göre dönüşüm (α) değerlerine karşılık sıcaklık değerleri.....	44
Şekil 29. FWO yöntemine göre dönüşüm (α) değerlerine karşılık sıcaklık değerleri.....	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
cm	Santimetre
dak	Dakika
g	Gram
g	Yer çekimi ivmesi
kJ	Kilojoule
L	Litre
m	Metre
m ²	Metrekare
mg	Miligram
nm	Nanometre
nm ³	Nanometreküp
°C	Santigrat derece
s	Saniye
T	Sıcaklık (°C)

Kısaltmalar

ASTM	American Society of Testing Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller Metoduyla Yüzey Alanı Tespiti
C	Karbon
DSC	Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz
FA	Fülvik Asit
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
H	Hidrojen
HA	Hümik Asit
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
HS	Hümik Madde
KOH	Potasyum Hidroksit
N	Azot
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

O	Oksijen
S	Kükürt
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X Işını Kırınım Yöntemi



GİRİŞ

Son yıllarda kimyasal gübrelerin yüksek dozda kullanılması, tarım alanlarını verimsizleştirmeye ve çevre sorunları oluşturmaya başlamıştır. Bu nedenle zirai uygulamalarda toprak yapısını iyileştirmek ve verimi artırmak için organik yapılı gübreler tercih edilmeye başlamıştır. Toprak organik madde ihtiyacını karşılamak için hümik madde kaynakları son zamanlarda büyük önem kazanmıştır. Hümik maddeler genel anlamda toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini etkileyerek bitki gelişimine ve ekosistem dengesine katkıda bulunurlar.

Hümik maddeler, bitki ve mikrobiyal kalıntıların çürümesi ve transformasyonu sırasında biyokimyasal ve kimyasal reaksiyonlarla topraklarda, tortularda ve doğal sularda oluşan oldukça karmaşık ve heterojen karışımlardır (International Humic Substance Society, 2018).

Hümik maddeler toprakta doğal olarak bulunabileceği gibi, turba, linyit, leonardit katmanlarında ve biyokimyasal atıklarda bulunmaktadır. Bitkisel üretimlerde hasat ve hasat sonrası yapılan işlemler ve fabrikasyon işlemleri sonucunda her yıl önemli miktarlarda biyolojik atıklar ortaya çıkmaktadır. Öte yandan organik madde içeriği yüksek olan çeşitli biyolojik atıklar, hümik madde kaynağı olarak değerlendirilmeye başlanmıştır.

Türkiye de her yıl, özellikle Karadeniz kıyılarında büyük miktarda (yaklaşık 500.000 ton) kabuklu fındık üretilmektedir. Fındıkların çoğu ihraç edilmekte, gıda maddesi olarak kullanılmaktadır. Fındık kabuğu, fındık üretilen yörelerde değerli ve yüksek kalorili yakacak olarak kullanılmaktadır. Fındık kavsığı (zürufu), Doğu Karadeniz Bölgesi başta olmak üzere tüm bölgede yetiştiriciliği yaygınlaşan fındık bitkisinin hasat atığıdır. Hasat sonunda 1kg fındıktan yaklaşık 1/5 oranında kuru kavsak arta kalmaktadır. Fındık yaprağı ve meyve kavsakları (zürufları), tabi gübre olarak yeniden fındık bahçesine ve tarım alanlarına döner, aynı zamanda da Doğu Karadeniz bölgesinde hayvan ahırlarını sıcak tutması için ahırların zeminine serilmektedir.

Bu çalışmada, Karadeniz Bölgesi'nden getirtilen atık konumda olan fındık kavsığından ve sadece yakıt olarak kullanılan fındık kabuklarından çok büyük ekonomik değere sahip olan ve toprağa can veren hümik asit eldesi sağlanmıştır. Elde edilen hümik maddenin yapısını daha

iyi anlamak için elementel analiz, SEM, FTIR, NMR, BET ve TGA-DTG/DSC analizleri uygulanmıştır.

Günümüzde çeşitli biyolojik atıkların ve yüksek organik madde içeriğine sahip kaynakların hümik asit kaynağı olarak değerlendirilebilmeleri için bazı analizlerin yapılması gerekir. Çünkü değişik kaynaklardan elde edilen hümik maddelerin benzer ve farklı özelliklerini ortaya çıkararak bunları gruplandırmak, farklı alanlarda kullanılabilirliğini ortaya koymak açısından önemlidir. Organik ve inorganik yapılarda olduğu gibi hümik maddelerin fiziksel ve kimyasal yapısını hızlı, güvenilir ve tekrar edilebilir bir metot olan TGA (TG-DTG/DSC ve TG-FTIR) yöntemleriyle belirlenmesi bu konuda yapılacak olan çalışmalara ivme kazandıracaktır.



KURAMSAL TEMELLER

Fındık ve Fındık Kullanım Alanları

Fındık, diğ er bir adıyla corylus huşgiller ailesinde bulunan, dünyada geniş tüketimi olan dış kısmı sert kabuklu, iç kısmı ise besinsel değeri zengin olan bir meyvedir. Besinsel değerlerinde, potasyum, magnezyum, kalsiyum, demir gibi mineral maddeler; E, B gurubu vitaminler, doymamış yağ asitleri, fitestoreller gibi maddeler içermektedir.

Ülkemizde Karadeniz bölgesi nemli ve ılıman iklim sahiptir. Bu sebeple fındık için en ideal yetiştirme bölgesidir. Kış aylarında çiçeklenmeye başlayan ve tozlaşan tek meyve türüdür. Fındık içi, yağı ve kabuklarıyla çeşitli alanlarda önemli ekonomik bir değere sahiptir.

➤ İ  Fındık Kullanım Alanları;

 okolata sanayisinde, fındığın % 80 oranı kavrulmuş, kıyılmış, öğütülmüş ve en son p re haline getirilerek bisküvi,  okolata ve şekerleme sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İhracat edilemeyen fındıklar rafine edilerek fındık yağı olarak kullanılır. Fındık, kurutma ve kavurma işleminden sonra ambajlanarak çerez olarak ta tüketilmektedir.

➤ Fındık Kabuğunun Kullanım Alanları;

Fındığın sert kabuk kısmı, fabrikalarda kırma işleminden sonra yüksek kalorili yakacak olarak kullanılır. Ayrıca yapılan çalışmalarda boya sanayiinde, kontralit yapımı ve kömürleşme yöntemiyle aktif kömür ve sanayi kömürü üretiminde kullanılmaktadır.

➤ Fındık Kavsadı ve Yapradıının Kullanım Alanları;

Fındığın en dış kısmını çanak yapraklarla saran ‘ otanak ‘adı verilen fındık kavsadı (z rufu) hasat sonrası patozdan ayırma işlemi gerçekleştikten sonra bölgede gübre olarak kullanılmaktadır.

 lke ihracatında önemli ekonomik bir yeri olan fındık, başta Doğu Karadeniz Bölgesinde Giresun ve Ordu başta olmak üzere diğer 37 ilimizde yetiştiriciliği yapılmaktadır. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı verilerine göre, 395 bin aile yaklaşık 700 bin hektar alanda fındık  retimiy le uğraşmaktadır (Fındık Raporu, 2019).

Tablo 1. Dünyada fındık üretimi (www.ticaret.gov.tr > data)

ÜLKELER	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16	2016/17	2017/18
TÜRKİYE	600.000	430.000	660.000	549.000	412.000	646.000	420.000	675.000
İTALYA	107.000	140.000	84.000	132.000	100.000	125.000	130.000	100.000
ABD	24.500	35.000	32.000	35.000	36.300	43.500	32.000	34.000
AZERBAYCAN	39.000	55.000	40.000	30.000	25.000	50.000	35.000	45.000
GÜRCİSTAN	40.000	30.000	28.000	35.000	35.000	40.000	40.000	60.000
İSPANYA	20.000	22.000	16.000	19.500	19.500	20.000	21.000	19.000
DİĞER	27.000	27.000	25.000	25.000	25.000	45.000	42.000	44.500
TOPLAM	857.500	739.00	885.000	825.500	660.773	969.500	720.000	997.500

Kaynak: Türkiye verileri TUİK, diğer veriler INC

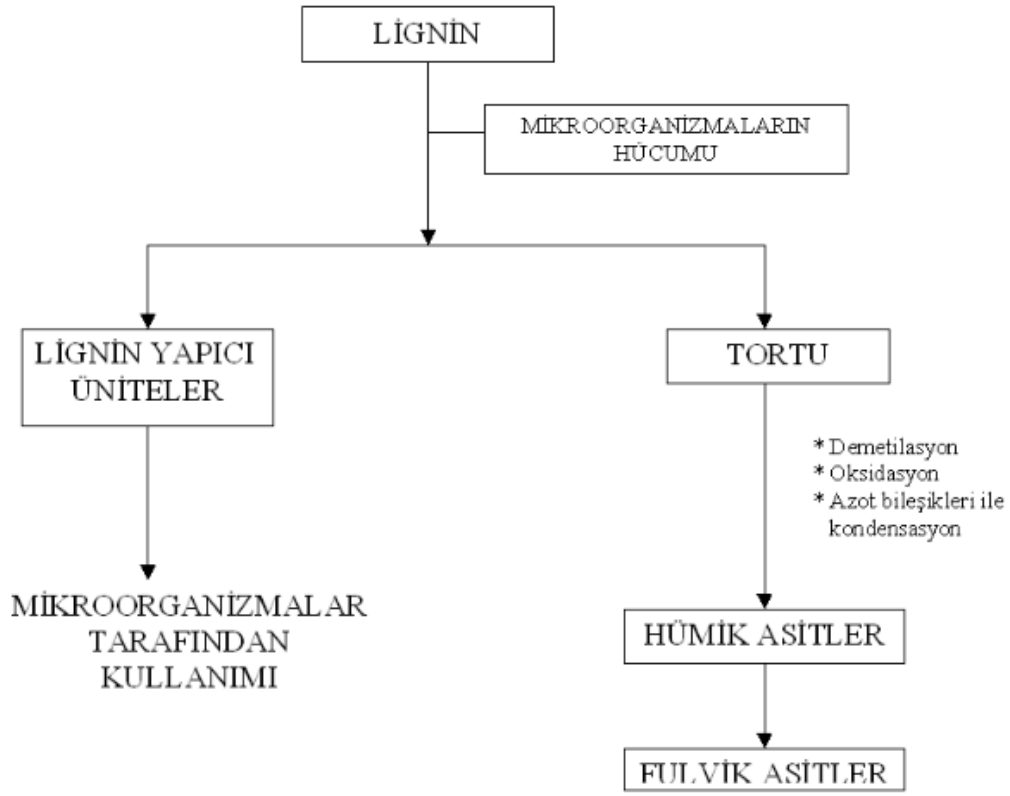
Türkiye, dünyanın en önemli fındık üretici ülkesi olup, dünya fındık üretiminin yaklaşık % 68'i, ülkemiz tarafından gerçekleştirilmektedir (Tablo 1).

Hümkik Madde Oluşumu ve Kaynakları

Hümkik maddeler, başlıca çevredeki hayvan ve bitki atıklarının mikrobiyolojik olarak bozunmasıyla oluşan karmaşık yapıya sahip organik maddelerdir. Ayrıca hümkik maddelerin yoğunlaşma polimerizasyonu reaksiyonları, amino asit-şeker etkileşimleri ve lignin biyo bozunmalarından kaynaklandığı da varsayılmaktadır (Şekil 1). Ligninler, proteinler ve karbonhidratlar mikroorganizmalar tarafından ilk olarak basit formlara ayrılır, daha sonra kompleks hümkik madde moleküllerine tekrar sentezlenmektedir (Tubic ve ark. 2013).

Topraktaki organik maddenin büyük bir kısmını hümkik maddeler oluşturmaktadır. Biçimsiz siyah renkli, kısmen aromatik, hidrofilik özelliğe sahip, kompleks, birkaç yüzden birkaç bine kadar geniş bir molekül ağırlığına sahip olan polielektrolit türünde maddelerdir (Szabo 2004).

Önceki yıllarda hümkik maddelerin sadece toprakta olduğu düşünülmüştür. Yapılan araştırmalarda, hümkik maddelerin sadece toprağın ekosistemi ve iklim koşulları ile sınırlı olmadığı gözlemlenmiş ve biyokimyasal kaynakların da hümkik madde içeriğine sahip olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 1. Lignin teorisi (Stevenson, 1982)

Atık maddelerin günümüzde geri dönüşüm olarak kullanılması büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple, son yıllarda yapılan araştırmalarda biyokimyasal atıklar hümik madde kaynağı olarak kullanılmaktadır (Tablo 2). Çeşitli biyokimyasal atıklardan elde edilen hümik asitin kimyasal özellikleri ve oranları değişmektedir (Unsal ve ark. 2001).

Tablo 2. Çeşitli biyokimyasal atıklardan elde edilen hümik asit oranları (Unsal ve ark. 2001)

Kaynak	Hümik Asit (w/w)
Atık su arıtma çamuru	11
Bira atık su arıtma çamuru	13
Ham çay atığı	17
Tütün tozu	8
Kompost cibre	19
Kompost ağaç kabuğu	31

Hümik maddeleri ekosistemde oluşturdıkları kaynaklara göre 3 alt sınıfta inceleyebiliriz.

- **Sulak Alan Hümik Madde;** Hümik madde, turba, yoğun bataklık ve çamur bataklıklardaki sulak alan ekosistemlerinde bulunmaktadır.
- **Jeolojik Hümik Madde;** Kömürleşme sürecini tamamlamamış ve oksidasyona maruz kalan linyit veya leonardit gibi kömür tiplerinden oluşan hümik maddedir.

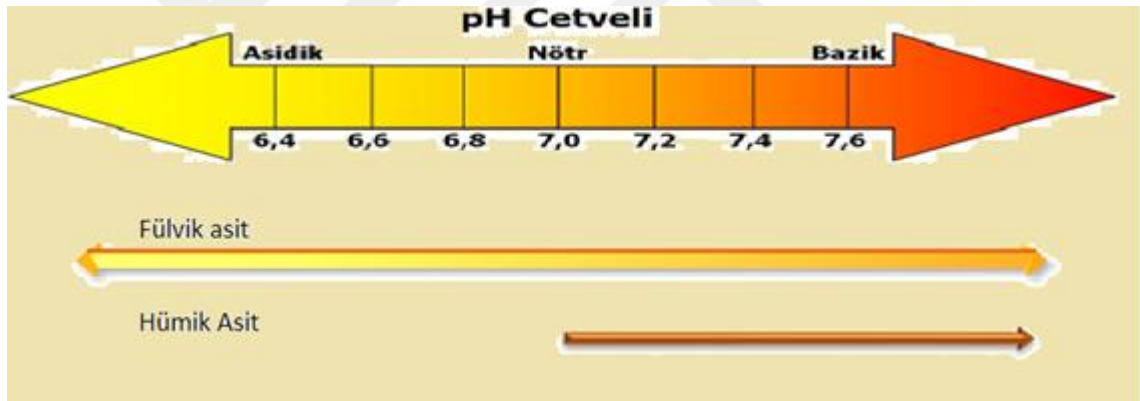
Leonarditi, linyitten ayıran en önemli özelliği içeriğinde oksijen miktarının fazla bulunmasıdır. En fazla hümik asit içeriğine sahip olan maddedir.

- **Zirai Hümik Madde;** Tarımsal, biyokimyasal, endüstriyel, yerel atık ve kirlenmiş sular hümik madde kaynaklarındandır. Fülvik asit ve hümik asit miktarları yoğundur.

Hümik Maddelerin Sınıflandırılması

Karmaşık yapıya sahip olan hümik maddeler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Achard 1786'da topraktan hümik maddeleri ayırıştırarak bulmuştur. Yaptığı çalışmada turbayı bazla ekstrakte ettikten sonra, asidifikasyon işlemi ile tatbik ettikten sonra koyu renkli biçimsiz çökelek madde elde etmiştir. Elde edilen madde, asit ile çözünmeyen bu kısmı hümik asit olarak tanımlamıştır (Achard 1786).

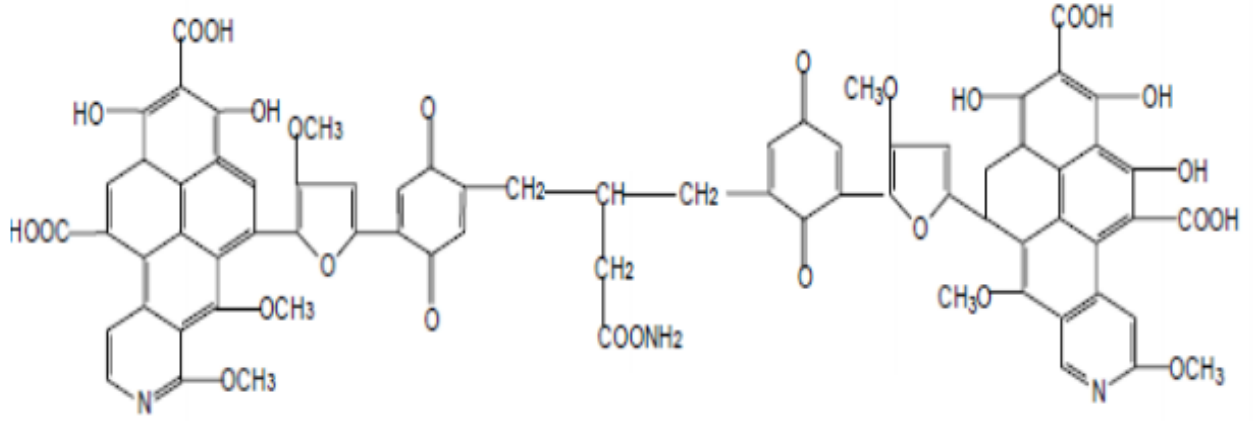
Liebig hümik maddeyi, “alkali ortamda kolayca çözünebilen, fakat suda çözünmeyen, alkalilerin veya asitlerin aksiyonu ile bitkilerin bozulması boyunca üretilen kahverengi bir madde” olarak tanımlar (Şekil 2).



Şekil 2. Hümik maddelerin farklı pH ortamlarında çözünmesi

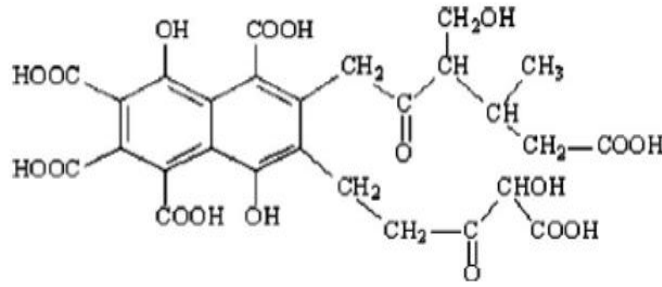
Hümik maddeler yapılarındaki farklılıklardan dolayı, asidik ve bazik çözümlmelerine göre Hümik asit, Fülvik asit ve Hümin olarak 3 gruba ayrılmaktadır.

- **Hümik asit;** Koyu renge sahip, alkali ile ekstrakte olan asitte çözünmeyen hümik maddelerdir. Canlı yapısının 4 ana temel bileşeni C, O, H ve N yanında, bileşimlerinde organik kimyanın önemli öğeleri olan büyük miktarda karboksilik asit grupları, fenolik ve alkolik hidroksil keton ve kinon gibi maddeler içerir. Molekül ağırlığı daha büyük olup uzun zincirlerden oluşmaktadırlar (Şekil 3). Bu yapılarından dolayı toprakta daha uzun süre kalıp daha yavaş parçalanmaktadır. Bu özelliğinden dolayı topraktaki organik madde içeriğini artırmada ve uzun süre korunmasında etkili olmaktadır.



Şekil 3. Hümik asidin yapı modeli. (Lupascu ve Ciobanu, 2009)

➤ **Fülvik Asit;** Açık renkli, alkali ile ekstrakte olabilen, asidifikasyonla hümik asidin çökeltilmesi sonucu çözeltide kalan hümik maddelerdir. Hümik madde, başlıca fenolik ve karboksilik yapıda fazla miktarda oksijen içermektedir. Molekül ağırlığı düşük kısa zincirlere sahiptir (Şekil 4). Bu yapılarından dolayı fulvik asitler hümik asitlere göre toprakta daha kısa sürede parçalanmaktadır. Çözünürlüğü en yüksek olan en düşük karbon içeriğine sahip açık sarı ve sarımsı kahverengindedir.



Şekil 4. Fülvik asitin yapısal formülü. (Rajca ve Bozdek, 2013)

➤ **Hümin;** Humusun alkalide ve asitte çözünemeyen kısmıdır. Şekil 5’de soldan sağa doğru ilerledikçe; renk yoğunluğu, polimerizasyon basamağı, molekül ağırlığı ve karbon içeriği artarken oksijen içeriği, asit değişimi ve çözünürlük azalmaktadır.

HÜMİK MADDELER				
Fülvik Asit		Hümik Asit		Hümin
Açık Sarı	Sarı-Kahverengi	Koyu Kahve rengi	Gri-Siyah	

Şekil 5. Hümik maddelerin sahip oldukları renk aralıkları. (Stevenson 1982)

Hümik Asitin Genel Özellikleri

Hümik asit, koyu kahverengi ve siyah renge sahip olan koloidal bir madde olup su içerisinde çözünme özelliği gösteren maddelerdir. Hümik asitler nemliyen tadı acıdır. Hümik asitin molekül ağırlığını 300' den başlayan 90000 g/mol' e kadar farklı değerlere sahiptir. Bunun sebebi ise hümik asit üretiminde kullanılan farklı hammadde, farklı özütleme ve farklı molekül ağırlığı ölçme metotlarından meydana gelmektedir (Kunç 2002). Hümik asitlerin kimyasal bileşiminde %45-65 C, %30-50 O, %2.5-5 H, %3-5 N ve %0.3-0.5 S bulunur. Partikül büyüklüğü 20-70 nanometredir (Schnitzer 1978).

Hümik asitlerin yapılarında fazla miktarda fonksiyonel grup içerirler. Hümik maddelerin, yapısında bulunan bu fonksiyonel gruplar apolar, polar, iyonik ve iyonlaşabilen türler ile etkileşebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle maddelerle etkileşebilme yetenekleri bulunmaktadır. Yapısındaki gruplarla hümik asitlerin, maddelerle arasındaki etkileşim türleri aşağıdaki gibidir (Şekil 6).

- İyon değişimi sırasında; -COOH ve kısmen -OH grupları ile etkileşim
- Kompleks oluşumu sırasında; -COOH, -OH, -NR₂, -SH, heterosiklik yapılar
- Adsorpsiyon sırasında; Polar ve apolar yapılar ile
- Redoks Tepkimeleri sırasında; Kinon ve hidrokinon yapıları ile reaksiyona girerler.

Yapısal Kısım	Etkileşim türleri
-COOH	Kompleks Oluşturma(metal iyonları için),İyon Değişimi
-OH } >C=O }	Kompleks Oluşturma hidrojen bağlama, indirgeme-oksidasyon
CH _n	Hidrofobik Etkileşim
	Verici-alıcı reaksiyonlar

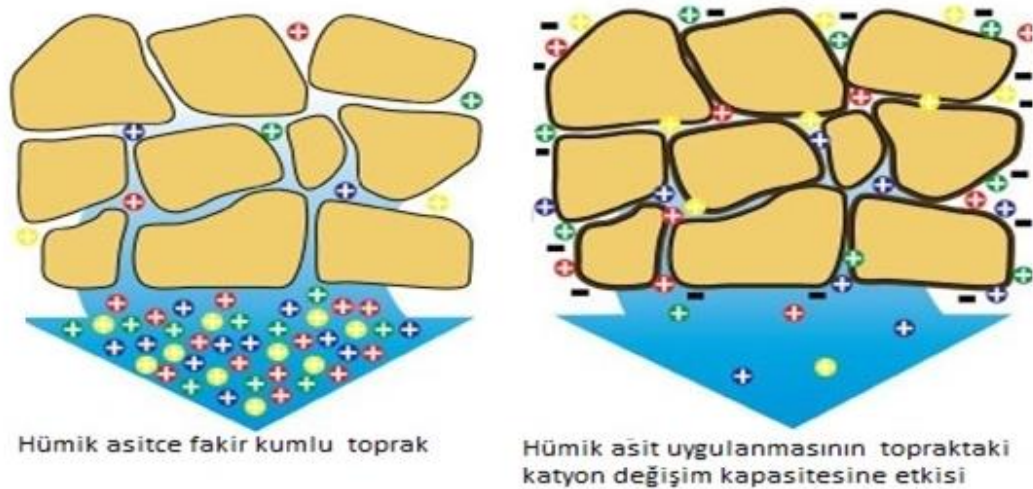
Şekil 6. Hümik asitlerin etkileşim türleri. (<http://humikasit11.blogspot.com/2009/04/humik-maddelerin-islak-kimyas-i.html>)

Hümik asitlerin yapısında bulunan asidik karboksil grupları, metal iyonlarının elektrostatik olarak bağlanabileceği yerlerdir. Yapılarındaki bu fonksiyonel gruplar metal iyonlarıyla, metal oksitlerle, metal hidroksitlerle ve minerallerle metal-organik komplekslerini meydana getirmektedir (Kerndorff ve Schnitzer 1980).

Yapılarında bulunan bir hidroksil grubu üç su molekülü ile bir karboksil grubu da beş su molekülü ile bağ yapabilme yeteneğine sahiptirler. Bu yapılarda bulunan hidroksil grubu ve

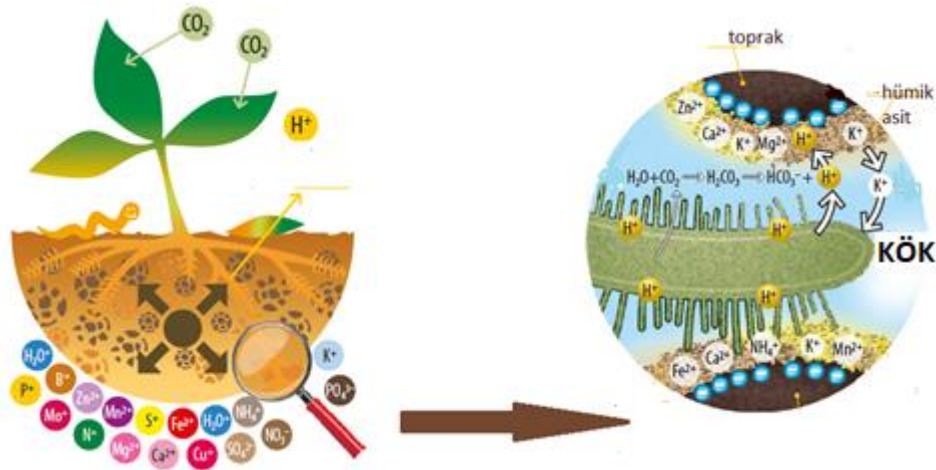
karboksil grupları ayrıca organik maddenin ana temel katyon değiştirici fonksiyonel grupları arasında yer almaktadır.

Hümik maddelerin içeriğinde bulunan bu karboksilik asit grupları, fenolik gibi organik yapılar, onlara negatif (-) elektriksel yük sağlayarak katyonları absorbe etmelerine ve topraklarda doğal şelatlama özelliği göstererek toprak yapısını düzenlerler. Bu özelliğinden dolayı hümik asitler topraktaki elektrostatik güçle tutulan katyonların toprak yüzeyindeki katyon değişim kapasitesini (KDK) ve toprak kalitesi ve verimliliğini artırmaktadır. Hümik asitlerin katyon değişim kapasitesi, kil minerallerinden oldukça yüksektir (Stevenson 1994).



Şekil 7. Hümik asit uygulamasının katyon değişim kapasitesine etkisi. (Tarhan 2011)

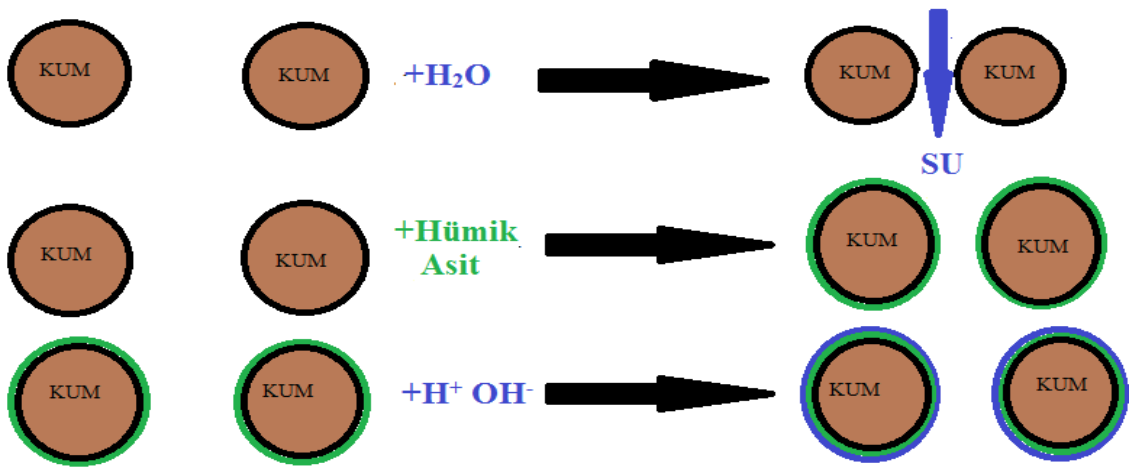
Bitki kökleri tarafından topraktan alınamayan birçok element bulunmaktadır. Hümik maddeler büyük bir pH tampon özelliği göstermektedirler. Küçük bir pH aralığında yetişen bitkiler için, bu tampon özellikleri oldukça önemlidir. Bu özellikler sayesinde toprakları nötralize ederek toprakta bağlı duran birçok elementin bitki tarafından alınmasına yardımcı olmaktadırlar (Şekil 7, Şekil 8).



Şekil 8. Hümik asit uygulamasının toprak ve bitki kök gelişimi üzerinde etkisi

Toprakta artan tuzluluk oranı bitkinin topraktaki suyu almasını engellemektedir. Topraktaki tuz, toprağın negatif elektrik yükünü azaltırken kil kenarlarında pozitif yüklerin artmasına neden olmaktadır. Kil yüzeylerinde artan bu pozitif yükler, negatif yükleri çekerken toprağın daha da sıkılaşmasını ve bitki köklerinin büyümesini olumsuz yönde etkilerler. Hümik asitler topraktaki tuzu parçalayarak bitki köklerine su girişini ve bitkiye bu tuzların kullanılabilir hale gelmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda toprağın gevşemesine yardımcı olmaktadır.

Hümik asitler, hidrofilik özelliğinden dolayı topraktaki suyun buharlaşmasını engellemektedirler. Bu özelliğiyle, kilin çok az bulunduğu topraklarda su tutma kapasitesini arttırmasında önemli rol oynamaktadır. Su sayesinde absorbe olan katyonlar bir kısmı iyonize olurlar ve hümik asitlerin okside olmuş kesimlerinden ayrılırlar. Bu hümik asitlerle bağ yapan iyonlar pozitif bir çekim gücü oluşturmaktadır. Su molekülleri polar bir yapıya sahiptir. Oksijen bulanan kısım kısmi negatif yük, hidrojen tarafı ise kısmi pozitif yük olarak adlandırılır. Pozitif uç olan hidrojen atomu, başka bir negatif uç olan oksijen atomuyla birbirleriyle etkileşim içindedirler. Hidrofilik özellikleriyle kumlu ve kilsiz topraklarda suyun %30 oranında buharlaşmasını azaltırlar. Böylece bitkiler için kurak dönemlerde de toprakta su bulunur (Şekil 9).



Şekil 9. Kum taneciklerinin hümik madde ile etkileşimi

Hümik madde kaynaklarından alkali ekstraksiyonuyla elde edilen hümik asitler $pH > 3$ olan bütün sulu çözeltilerde çözünebilirler. Bu özelliklerinden dolayı sulu çözelti ortamında hümik asitlerin adsorban madde olarak kullanılması olanaksızdır. Bu ortamdan, özellikle metal iyonlarının geri kazanılması, giderilmesi gibi işlemlerde hümik asitleri çözünürsüzleştirme ve katı bir destek maddesine immobilize edilerek hümik asitlerin bu özelliklerinden faydalanabilir.

Hümik Asitlerin Uygulama Alanları

Tarım alanında uygulamaları

Hümik maddelerin toprağa sağladığı yararlar şunlardır:

- Topraktaki organik madde miktarını, toprağın su tutma kapasitesini, kararlılığını arttırma, bitkide kök gelişimini, büyümeyi ve dolayısıyla meyve verimini arttırma,
- Topraktaki mineral maddelerin ve diğer mikro elementlerin bitki tarafından emilimini kolaylaştırma,
- Toprağı zararlı maddelere ve kirliliklere karşı direnç kazandırması gibi etkileri bulunmaktadır (Valdrighi et al. 1996, Lipczynska and Kochany 2008).

Toprağın yapısını ve dokusunu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak etkileyen hümik maddeler tarım uygulamalarında kullanılan en önemli bileşenlerdir (Benz et al. 1998). Hümik maddeler, toprağın, killi, balçık katmanlarını parçalayarak toprağı yumuşak ve kolay işlenebilir hale getirirler. Hidrofilik özellikleriyle toprağın su tutma kabiliyetini artırır, tohumu çimlendirmesini hızlandırırlar. Topraktaki mikroorganizma popülasyonunun gelişmesini sağlar ve koloni haline getirirler.

Eyheraguibel ve arkadaşları (2008), kavak zürufundan hümik maddelerin mısır bitkisinin büyüme ve gelişimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Hidroponik ortamda büyüttükleri mısır fidanlarını hümik asit uygulanmasıyla birlikte kök, gövde ve yapraklarının yaş ağırlık oranlarını sırasıyla % 48.8, % 60 ve % 57.3 olarak gözlemlemişlerdir. Hümik asit; mısır bitkisindeki kuru ağırlıkları ise % 35.8, % 102.2 ve % 53.2 oranında yükselmiştir. Aynı zamanda mısır fidanlarına hümik asit eklenmesiyle kök ve gövde uzunluklarında % 23 ve % 72.5 oranında artış olmuştur.

Çevresel alanlarda uygulamaları

Günümüzde yeraltı suyu ve yüzey suları, ağır metaller ve organik kirleticiler tarafından kirletilmektedirler. Kirlilik öncelikle, endüstriyel alanlardaki bakır, nikel, kobalt, krom, kadmiyum, kurşun vb. gibi ağır metal içeren atık çözeltilerin boşaltılmasıyla başlamaktadır. Hümik asitlerin yapısındaki fenolik ve karboksilik gruplar adsorban yüzeyiyle, metal iyonu ile etkileşim kurarlar. Metaller, hümik asitle kovalent bağ oluşturabilirler. Hümik asitlerin yapısal özelliklerinden dolayı, kimyasal ayırma yöntemi olan adsorpsiyon metoduyla ağır metallerin ve organik kirleticilerin ortamdaki uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Hümik asitle kaplanmış olan yüzeydeki metal iyonu adsorpsiyonun, fülvik asitle kaplanmış olan yüzeydeki adsorpsiyondan daha fazla olması hümik asidin moleküler yapı itibarıyla fülvik asitten daha

büyük molekül yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yani hümit asitte daha fazla sayıda fonksiyonel grup bulunmaktadır (Liang et al. 2011).

Kutluca (2007), hümit asitlerin metal tutma ve ligand değıştirme özellikleri üzerinde yaptığı tez çalışmasında, hümit asitin çözünürsüzleştirme ve immobilize yöntemiyle, sulu bir ortamda geniş pH aralığında çözünmeyen hale dönüştürmüş; kesikli ve sürekli sistem yöntemlerini kullanarak metal tutma ve ligand değıştirme özelliklerini araştırmıştır. Kullandıkları iki sistemde de hümit asitin, metalleri seçici absorpladığı ve adsorbent ligand değıştirici materyal olarak kullanılabileceğini gözlemlemişlerdir.

Kömür biyodönüşümü alanında Amerika Birleşik Devletleri'nde faaliyet gösteren biyoteknoloji şirketi Arctech Inc. firması kömürden toprak düzenleyici madde ve adsorban madde üretilmesi konularında çalışmalar gerçekleştirmektedir. Firma tarafından biyoteknolojik yöntemle üretilmiş sıvı haldeki hümit esaslı adsorban, zirai açıdan uygun metal içeren sudaki metalleri kompleksleme yoluyla giderdikten sonra sistemden ayrılarak gübre olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel alanda uygulamaları

Seramik sanayisinde hümitli maddeler başlıca işlenmemiş seramiklerin mekanik olarak dayanıklılığını artırmak, döküm özelliklerini verimli hale getirmek, boyamak ve çanak çömleğin hazırlanma aşamasında kullanılır. Hümit asitler geleneksel olarak seramikte sıvılaştırıcı ve dağıtıcı ajanlar olarak kullanılmıştır. Akışkan halde hazırlanan seramik kütlelerin üretilen çamurun reolojik davranışını optimize etmek için sıvılaştırıcı maddelere ihtiyacı vardır. Kurutma için enerji maliyetlerini düşük tutmak ve yüksek yoğunluklara ulaşmak için yüksek bir sert madde konsantrasyonu amaçlanmaktadır. Sıvılaştırıcı madde olarak hümit asitler viskoziteyi, reolojiyi, kütlelerin pH değerini doğrudan ve çizgileri, çatlama direncini ve soğurma süresini dolaylı olarak etkiler. Örneğin, yağ bazlı ve su bazlı sondaj sıvılarında sıvı kaybı katkı maddesi olarak kullanılabilirler. Hümit asitler, sondaj sıvılarında kullanıldığında üç tür fonksiyona sahiptir. Her şeyden önce, viskozite ve jel kuvvetlerini azaltır. İkincisi, inceltici, çözücüler, dispersanlar ve reolojik kontrol ajanları olarak işlev görürler. Üçüncüsü, yukarıda belirtildiği gibi, sıvı kaybı ajanları ve emülgatörleri olarak da işlev görürler.

Hümit maddeler kâğıt sanayinde, yüksek çekim direncine sahip kâğıdın üretiminde ve kâğıdın geri dönüşümünde kullanılmaktadır. Aynı zamanda yapılan bir başka çalışmada özel olarak üretilen kâğıtları dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Siyah renklendirme maddeleri, özel dolgu maddeleri, asfalt/yağ/mum/reçine özellik değıştiricileri olarak düşünölmeli ve özel kâğıt üretimi sırasında susuz sıvıların nüfuz etmesinin önlenmesinin önemli olduğu yerlerde

kullanılabilir. Hümik maddelerin diğer uygulama alanları ise iyon değıştirci, sentetik hidrokarbonların ve akaryakıtın kaynağı olarak uygulanmaktadır.

Organofilik ve jelleşmeyen koloidal dolgu maddeleri, iyileştirici madde (elastiklik, darbe direnci, modifier vb.), pigment dağıtıcı vb. olarak kauçuk sanayiinde kullanılmaktadır. Hümik asitler, suyun yüzey gerilimini azaltmaya yardımcı olur. Çimentonun tamamen ince bir şekilde ayrılmasına (dağılmasına) yol açar, böylece katı parçacıklar arasındaki sürtünme azalır, bu da betonun çok yönlülüğü ve işlenebilirliği ile sonuçlanır.

Biyomedikal ve tıp alanlarında uygulamaları

Doğanın sütü olarak bilinen hümik maddeler, cilt aknelerinden, cerrahi yanık vb. yaralardan, kıl dönmesine kadar her çeşit cilt problemlerinde kullanılırlar. Avrupa Birliği Kozmetik İçerikleri (CosIng) listesinde yer alan hümik asitler, fülvik asitler, sodyum hümat, ülmik asit, hümin, himatomelanik asit gibi hümik maddeler cilt onarıcı olarak belirtilmiştir.

Hümik maddeler anti-mikrobiyal, antiviral, anti-inflamatuar (iltihap önleyici) ve anti-neoplastik özellikleri ile tıp alanlarında kullanılmaktadır. Hümik maddelerin insanlardaki ve hayvanlardaki birçok biyokimyasal etkileri belgelenmiştir. Bunlar protein sentezinin artması, östrojenin uyarılması, gibi iltihap yapıcı medyatörlerin engellenmesini içermektedir. Hümik maddelerin biyolojik aktivitesi içeriğindeki polifenollere ve polikarboksilik asitlerden almaktadır.

Hümik maddelerin anti bakteriyel ve antiviral özellikleri sayesinde yeni tıbbi uygulamalarda, çocuklarda yaygın olan ağır solunum hastalıklarının fulvik asit besin takviyelerinde, fülvik asitlerin kanser ve kansere neden olan virüslere karşı koruyucu bir güce sahip olduğunu göstermektedir. Yapılan araştırmada hümik madde terapileri kullanarak ölümcül kanser ve tümörlerin tedavi edebileceğini ortaya konmuştur (Joone et al. 2003).

Hümik asit zarın mucus epiteline ve enfeksiyonlara ve toksinlere karşı gaz yolunda koruyucu bir film oluşturabilmektedir. Hümik asitlerin adstringent etkilerinin makro-kolloidal yapısı mide ve bağırsakların mukoza zarlarını etkisiz hale getirir. Farelerde profilaktik uygulanan hümik asitlerin, etanol ile indüklenen mide hasarının uzamasını önemli ölçüde azalttığı bulundu. Farelere deneysel gastrik ve duodenal ülserler ile uygulanan TPP, iyileşme sürecini önemli ölçüde hızlandırdı. Hümik asitlerin *Mikrokokus luteus* bakteri ile etkileşebildiğini bildirmiştir. Bu durumda, hümik asitler organizmayı enzim lizozim tarafından hücre duvarı parçalanmasına karşı korumuştur.

Ekstraksiyon Teknikleri

Ekstraksiyon; yöntemi iki veya daha fazla bileşenli karışımlardan uzaklaştırılması istenen maddeyi çözücü yardımı ile ayırma tekniklerine ekstraksiyon denir. Sıvı bir karışım içerisinde bir bileşen sıvı bir çözücü ile ayrılıyorsa buna ‘sıvı–sıvı ekstraksiyon’, katı bir karışımdan bir bileşen veya grup ayrılacaksa bu tekniğe ise ‘katı–sıvı ekstraksiyon’ denilir.

➤ Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu

Bir çözelti içerisindeki, çözünmüş bir maddeyi çözeltiyle karışmayan başka bir sıvı ile temas ettirerek ayırma işlemine sıvı–sıvı ekstraksiyonu denir. Karışımdaki bileşenlerin faz dağılımı ile ayrılmasıyla oluşan bir prosestir. Basit bir ekstraksiyon işlemi çözünen, taşıyıcı ve çözücü olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Ekstraktörden besleme sıvısı ile ayrılan zengin faza rafinat (sulu faz) ve içerisinde istenilen bileşen olan zengin faza ekstrakt (organik faz) denir. Örneğin, asetik asitten suyun uzaklaştırılması için organik bir çözücü yardımıyla sıvı–sıvı ekstraksiyonu kullanılır.

➤ Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

Çoğu biyolojik, inorganik ve organik maddeler bir katı içinde farklı bileşenlerin karışımı olarak bulunurlar. Katı fazdan istenilen çözünen unsuru ayırmak veya istenmeyen bir çözünen bileşeni uzaklaştırmak için katı, sıvı fazla temas ettirilebilir. İki faz iyice temas ettirildikten sonra çözünen kısımlar katıdan sıvı faza doğru yayılabilirler. Bu ayırma sürecine katı–sıvı ekstraksiyonu ya da liçing denilir. Biyolojik ve gıda endüstrilerinde çoğu ürünler katı–sıvı ekstraksiyonu ile doğal yapılarından ayrılırlar. Örneğin şekerin şeker pancarından suyla özütlenmesi yoluyla ayrılmasıdır. Bir başka en basit örnek ise çay, kurumuş çay yapraklarının su ile özütlenmesiyle meydana gelmektedir.

Katıların özütlenmesi için inorganik ve organik maddelerin katı hazırlama yönteminde mevcut çözünülebilir bileşenin oranına, orijinal katı içindeki dağılımına, katının doğasına, çözünülebilir madenin çözünemeyen madde yapısı tarafından tamamıyla sarılıp sarılmadığına ve tanecik boyutuna bağlıdır. Hayvansal ve bitkisel maddeler de katı hazırlama yönteminde ise çözünülebilir kısımlar genel olarak hücrelerin içinde bulunmaktadır. Hücre duvarları, direnç oluşturduğundan özütleme oldukça yavaş olmaktadır. Bu durumda maddenin liçing işleminden önce kurutulup hücre duvarlarının çatlayıp bozulması özütlemeyi hızlandırır. Böylece çözücü çözüneni doğrudan çözebilir.

Antunes et al. (2007) yaptıkları çalışmada gölsel çökeltilerden izole edilen iki farklı hümik asidin (HA), termal özelliklerini karakterize ederek, hümik maddelerin (HS) değişen yapısal ve fonksiyonel özelliklerini belirlemişlerdir. Aktivasyon enerjisi (E) ve üstel faktör (A)

gibi kinetik parametreler Freeman-Carroll yöntemi dikkate alınarak belirlenmiştir. Sonuçlar, bu parametrelerin HA yapılarının dekarboksilasyonu ve doymamışlık kaybı ile ilişkili olabileceğini göstermiştir.

Prado et al. (2002), ticari hümik asit (HA), daha önce 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS) ile modifiye edilmiş silika jel (SiAPTS) üzerine tutturulmuş ve termal olarak incelemiştir. HA, SiAPTS'ye, yüzeye adsorpsiyon ve kovalent kimyasal immobilizasyon olmak üzere iki yolla sabitlenmiştir. Adsorpsiyon, sulu bir çözeltide HA'ya SiAPTS ilave edilerek SiHA1 üretilirken, kimyasal immobilizasyon, N, N-dimetilformamid içerisinde süspanse edilen HA'nın SiAPTS ile SiHA2 verecek şekilde reaksiyona sokulması suretiyle gerçekleştirilmiştir. FTIR, her iki prosedürü kullanarak HA'nın immobilizasyonunu doğrulamıştır ve termogravimetrik sonuçlar, bağlantılı bileşiklerin önemli ölçüde termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Doğal HA 200°C'ye kadar bir termal stabilite sunarken, bağlantılı bileşik 750°C'ye kadar bir termal stabilite sunduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Giovanela et al. (2004), deniz, östuarin, gölsel ve karasal ortamlardan elde edilen sedimanter fulvik (FA) ve hümik asitler (HA) ile elementel analiz, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve termal bozunma (TG-DTG) üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada, H/C ve N/C atom oranları ve kızılötesi spektrumları, alg ve/veya karasal organik madde kaynaklarının numuneler, su (hem deniz hem de tatlı su) gibi maddeler üzerindeki hümik maddelerin kapsamı ele alınmıştır. Azot bakımından daha zengin ve doymuş karasal malzemelerde hümik asidin fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan analizler sonrasında, FT-IR spektrumları, mevcut azotun çoğunlukla amid gruplarının bir parçası olduğu görülmüştür. TG analizlerine göre, tüm numuneler için iki ana adım gözlenmiş; birincisi, 40-100°C arası (nem kaybı), ikincisi ise 270-440°C arasındır. 90°C, 400°C ve 900°C'ye ısıtılmış örneklerin FT-IR spektrumları, ısıtma üzerine, karboksil içeriği (özellikle FA için) ve alifatikliğin azaldığını, aromatikliğin (özellikle HA için) arttığı gözlemlenmiştir. 270-470°C bozunma aşamasının dekarboksilasyon ve doymamışlık kayıpları ile ilgili olabileceği düşünülmüş, buna rağmen, her iki HS türünün, 400°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra bile, tipik orijinal kızılötesi spektral özelliklerinin çoğunu koruyan, yüksek ısıya dayanıklı malzemeler olduğu sonucuna varılmıştır.

Amir et al. (2004), yaptıkları çalışmada, kompostlamanın, farklı arıtma sürelerinde kanalizasyon çamuru ve saman karışımından çıkarılan hümik asitlerin kimyasal yapısı üzerindeki etkisi incelenmiş, örneklerin elementel, FTIR ve ¹³C-NMR analizleri yapılmıştır. Sonuçlar kompostlama sırasında alifatik bileşiklerde bir azalma ve aromatik yapılarda fenolik, metoksilik ve karboksilik gruplar gibi fonksiyonel gruplarda artış olduğunu göstermiştir. İkinci

bileşiklerin ise, mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olduğu ve bu nedenle yeni oluşturulan hümik asit yapılarının bir parçası olarak korunduğu sonucu elde edilmiştir.

Kucerik *et al.* (2004), pH 7, 8, 9 ve 10'da fosfat ve pirofosfat tamponları ile sırayla ekstrakte edilen hümik asitlerin (HA) diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve termogravimetri (TG) analizlerini incelemişlerdir. HA fraksiyonlarının termo-oksidatif davranışını karakterize etmek ve ayrıntılı olarak değerlendirmek için termal analiz ve FTIR spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Fosfat tamponları veya pirofosfatlar ile ekstre edilen HA numunelerinin ekzotermik DSC profilleri, orijinal numuneye kıyasla daha düşük sıcaklıklarda olduğu görülmüş ve hümik moleküllerin dar pikler verdiğini göstermiştir. Deneysel veriler HA fraksiyonu bileşiminin ekstraksiyon sırasında kullanılan pH' a bağımlı olduğunu göstermiştir. Düşük pH' ta ekstrakte edilen numunelerde gözlenen daha yüksek alifatiklik derecesi, alifatik kısımlar ve fonksiyonel grupların ayrışması ve rekombinasyon reaksiyonlarıyla ilişkili birinci ayrışma aşamasının DSC pik sıcaklığını dikkate değer şekilde etkilememiştir. Öte yandan, daha yüksek sıcaklık aralığında aromatik yapıların tahrip olduğu gözlenmiştir. HA numunelerinin davranışı (spesifik fraksiyonların ayrılmasından sonra bile), yüksek sistem karmaşıklığı göstermiş, bu da oksidasyon sırasında karmaşık fiziksel ve kimyasal süreçlerle sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, gözlenen stabilite ve salınan ısı birçok faktörden etkilenmiş, aralarında hümik maddenin uçucu kısmının buharlaşması ve hümik moleküller arasındaki zayıf etkileşimlerin hafif bir katkısı olduğu düşünülmüştür.

Tonbul ve Erdoğan (2007), yaptıkları çalışmada, düşük kalorili Anadolu (Türkiye'nin doğusunda, Bingöl) kömüründen gelen hümik asit numunelerinin termogravimetrik analizini (TGA) atmosfer basıncı altında incelenmişlerdir. Numuneler, dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15 ve 20°C/dak) organik maddenin bozunması için 800°C'ye kadar tabi tutulmuştur. Hümik asit numuneleri 170-206°C arasında bozunmaya başlamış ve kalıntı miktarı ısıtma hızına göre %55-60 arasında değişmiştir. Numunelerin her biri tek adımda kütle kaybı göstermiştir. Aktivasyon enerjisi değerlerini Coats ve Redfern yöntemi ve Arrhenius yöntemi ile belirlemek için örneklerin TG/DTG verileri analiz edilmiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri, Coats ve Redfern yöntemi ve Arrhenius yönteminden elde edilene benzer ve 25-29 kJ/mol arasında değişmiştir.

Kolokassidou *et al.* (2007), sıcaklığın toprak hümik asidinin stabilitesi üzerindeki etkileri bu çalışmada incelenmiştir. Sıcaklığın malzemenin kimyasal özellikleri üzerindeki etkisini anlamak için Gohy-573 hümik asit (HA) ve sulu çözelti (pH 6.0, 0.1 mol L⁻¹ NaClO₄) içinde çözünmüş katı numuneleri araştırılmış, mevcut araştırmada katı numunelere uygulanan yöntemler, termogravimetrik analiz (TGA), kütle spektrometrisi (TPD-MS) ile birleştirilmiş sıcaklık programlı desorpsiyon ve FTIR analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda,

desorbe edilen su miktarının sıcaklığa bağlı olduğu ve 70°C'ye kadar bu işlemin tamamen geri dönüşümlü olduğu görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda (>110°C), karbondioksit (110-240°C) ve karbon monoksit (140-240°C) oluşumuna neden olan kademeli bozunma meydana gelmiştir, bu nedenle, Gohy-573 hümkik asidinin 70°C'nin üzerinde ısı işleminden geçmesinin, malzemenin kimyasal özelliklerini etkileyebilecek geri dönüşü olmayan yapısal değişikliklere yol açtığını ortaya konmuştur.

Rotaru *et al* (2008), yapılan çalışmada, ham kömürün farklı bileşenlerini içeren farklı maddelerin ekstrakte edilmesiyle elde edilen hümkik maddelerin ayrışma ve termal etkileri tespit edilmiştir. Tespit işleminde termal analiz (TG, DTG, DTA ve DSC) yöntemi kullanılmıştır. Tüm bozunma aşamalarını ortaya çıkarmak için izotermal olmayan bir doğrusal sıcaklık rejimi uygulanmıştır. Termal analiz çalışmaları ile her bir fraksiyonun miktarı ve kullanılan teknolojik saflaştırma işlemleri sırasında ortaya çıkan ilişkilendirmeler belirlenebilmiştir. İncelenen linyitin pirolizinin olağan bir davranış sergilerken kullanılan farklı bileşenli (NH_4^+ ve K^+) humatların piroliz davranışının farklı özellikler sahip oldukları gözlenmiştir.

Asing *et al.* (2009), Mukah, Sarawak, ticari HA ürünü (leonardit), nemlendirilmiş turba ve çeşitli kompost türlerinden alt bitümlü kömürlerden HA ekstrakte edilmiş ve kimyasal özellikleri karşılaştırmışlardır. Çeşitli kömürlerden elde edilen HA verimi % 1.5-11.1 arasında değişirken, kompostlar HA'yı % 4.2-16.5 gibi değerler almışlardır.

Oliveria *et al.* (2009), bu çalışmada, Araçá ve Iara topraklarından ekstrakte edilen hümkik maddeler (HS), TGA ve DTA, elektronik paramanyetik rezonans ile incelenmiştir. Hümkik maddenin dehidrasyonu, C/H, C/N ve C/O atom oranları ve termal bozunma ile ilişkili stabilite ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasıyla karakterize edilmiştir. Elementel analiz ile termal davranış gözlemleri, sadece 800°C'nin üzerinde ayrılan kil parçacıkları içinde fosilleşmiş organik karbonun varlığını göstermiştir.

Sirbu *et al.* (2010), yapılan çalışmada, dört farklı hümkik asit örneğinin termal davranışı incelenmiştir. Laboratuvar ortamında hazırlanan iki örnek ve iki ticari hümkik asitten alınan örneklerde termal analiz (TG, DTG, DTA ve DSC) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler dinamik hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Moraes *et al.* (2011), yaptıkları araştırma, fulvik ve hümkik asitlerin tarım ve ormancılık, alanlarında kullanımıyla birlikte bu asitlerin kimyasal ve yapısal değişiklikleri üzerinedir. Toprak fulvik ve hümkik asit fraksiyonları 0-6 ve 6-12 cm tabakalardan ekstrakte edildikten sonra, elementel analiz, termogravimetrik analiz ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Analizler sonucunda, hümkik asitlerin elementel analizi, fulvik asitler için bulunan verileri doğrulamış, C, H ve N seviyelerinde azalma olduğu gözlenmiş, O içeriklerinde ise bir artış

olduğu görülmüştür. Ağırlık kaybı yüzdesi termal olarak en kararlı bölgedeki hümik asitler için en yüksek 300-600°C sıcaklık aralığında olduğu görülmüş, FTIR analiziyle de toprak fulvik asitleri, 1708 ve 1408 cm⁻¹'deki emilim bantlarını azalttığı, ardından aromatik C'ye atfedilen 1608 cm⁻¹'deki emilim bandında bir artış olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, bu davranış, yapının aromatik karakterinde bir artış olduğunu göstermiş, bu işlemler sonrasında daha aromatik bir karaktere sahip hümik maddelerin önemi vurgulanmıştır. Bu da besleyici madde döngüsünün iyileştirilmesini ve sistemdeki verimliliğin korunması gerektiğini göstermiştir.

Purmalis *et al.* (2011), Letonya'daki bataklıklardan elde edilen iki turba örneklerinde turba ve turba hümik asitlerinin kökenlerine göre termal bozunmaları açıklanmıştır. Diferansiyel termal analiz sonuçları, turba bozunmasının karakterinin, turba bileşimine, yaşına ve kökenine bağlı olduğunu göstermiştir. Termal bozunma parametrelerinin araştırılması, turba ve karşılık gelen hümik asitler arasındaki farkların yanı sıra turba yaşı, bozunma derecesi ve bozunma prosesinin karakteri arasındaki bağlantıların belirlenmesine yani organik materyalin olgunluğunun belirlenmesine yardımcı olmuştur. Buna göre, turba ve turba hümik asitlerinin kökeninin tanımlanması için termal analiz yöntemlerinin kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Quaqoudi *et al.* (2014), yaptıkları çalışmada, ligno-selüloz atıklardan ekstrakte edilen hümik asitlerin (HA) kimyasal yapısını karakterize etmek için FTIR ve termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) yöntemleri kullanılmıştır. FTIR, her iki hümik madde de lignin bozunma ürünlerinin varlığını gösteren aromatik ve fenolik yapılara rastlanmıştır. Ayrıca hem alifatik hem de aromatik bileşenler tespit edilmiştir. Bozulmaya dirençli bazı alifatik yapıların kalıcılığı eşit olarak gözlenmiştir.

Rosa *et al.* (2015), yapılan çalışmada, alkali ekstraksiyonunun Brezilya toprak örneklerinden ekstrakte edilen hümik maddelerin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Brezilya'da toplanan yedi farklı toprak örneğinden hümik maddeler, Uluslararası Hümik Maddeler Derneği (IHSS) tarafından önerilen prosedür kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Topraklar, Hümik maddeler ve hüminler termogravimetri ve diferansiyel termal analiz ile karakterize edilmiş, her materyalden yaklaşık 8 mg (toprak, HS ve hümin) bir platin potaya konulup, sentetik hava atmosferinde (100 ml/dk) 10°C/dak ısıtma hızında sürekli olarak 20-750°C arasında ısıtılmıştır. Termal analiz, HS ve hümin fraksiyonlarında bulunan organik maddelerin içeriği ve yapısal özellikleri arasında topraklarına göre bir fark olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar alkalik ekstraksiyonunun ekstraksiyon işlemi sırasında hümik maddelerin özelliklerini değiştirdiğini göstermiştir.

Souza *et al.* (2017), bu çalışmada, hümik asit (HA) ekstraksiyonu için hammadde olarak sub-bitümlü kömür kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, ekstraksiyon işlemi uygulanmış, hümik maddeye elementel analiz, kızılötesi spektroskopi (FTIR), termal davranış (TGA/DTA), zeta potansiyeli, bulanıklık ve mikro yapı tarama elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Analizler sonucunda karboksilik ve fenolik gruplar tanımlanmış ve sonuç olarak yapı ve yüzey özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.

Hümik Maddenin Yüksek Sıcaklıkta Bozunma Kinetiği

İzotermal olmayan termogravimetri, yüksek sıcaklık bozunma reaksiyonların kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanan bir yöntemdir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı integral yöntemler,
2. Ağırlık değişim hızının kullanıldığı diferansiyel yöntemler,
3. Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların dikkate alınan fark diferansiyel yöntemler,
4. İlk hızlara yürütülebilen özel yöntemler,
5. Lineer olmayan ısıtma hızının uygulandığı yöntemler,

Bunlar içinde en çok tercih edilen yöntemler integral ve diferansiyel yöntemlerdir.

Kinetik sonuçların değerlendirilmesinde en önemli noktalardan birisi ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) protokolü temel alınarak en basit ve en yaygın metotların kullanılmasına yöneliktir. Protokol gereğince herhangi bir modele dayanmayan (model-free) ve modele dayanan (model-fitting) ifadeleri kullanarak, termogravimetri (TGA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) gibi termal analiz yöntemleri aracılığıyla elde edilen verilerden kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, ön-üstel faktör ve reaksiyon modeli) güvenilir bir şekilde değerlendirilmesi için rehberlik sunmaktadır (Brown 2000; Maciejewski 2000; Vyazovkin 2000; Vyazovkin et al. 2011).

Herhangi bir modele dayanmayan (model-free) metotlar, reaksiyon modeli seçmeden Arrhenius parametrelerini belirleyebilmektedir. Kinetik analizde elde edilen en önemli bilgi, dönüşüm oranına(α) karşılık aktivasyon enerjisinin (E) değişimini belirlemektir. Böylelikle çok basamaklı reaksiyonlar tanımlanabilmekte ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Termogravimetrik analizde dönüşüm oranı aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (2.1)$$

Reaksiyon hızı ise,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.2)$$

şeklinde belirtilir ve α , t sürede reaksiyona girmiş maddenin dönüşüm oranıdır. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını gösteren bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabitidir. Buna göre Arrhenius hız eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.3)$$

İzotermal olmayan bir sistemde ısıtma hızı (β);

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.4)$$

şeklinde verilir ve β sabit bir değerdir.

Eş. 2 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(\alpha) \quad (2.5)$$

Eş. 4'teki dT/dt ve Eş. 3'teki k değeri, Eş. 5'te yerine yazılarak düzenlendiğinde,

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (2.6)$$

bulunur. Özellikle çok düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının ihmal edilebilecek kadar düşük olması durumunda, Eş. 6'nın sol ve sağ tarafları 0'dan α 'ya ve 0'dan T'ye kadar integre edilirse:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.7)$$

$g(\alpha)$ yeni bir fonksiyondur ve Eş. 7'deki $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ ifadesinden dolayı sıcaklık integrali de denilmektedir. $g(\alpha)$ 'nın analitik bir çözümü de bulunmamaktadır.

$$x = E/RT \text{ yazılarak } \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \text{ değeri } \frac{E}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) P(x) \text{ 'ye dönüştürülür.}$$

$P(x)$, x'in sonsuz bir fonksiyonudur. Eş. 7'deki yerine yazılarak aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{EAP(x)}{R\beta} \quad (2.8)$$

E/R ifadesi sabit olduğundan dolayı $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ değeri, $P(x)$ fonksiyonunun değerine bağlıdır. Bir çalışmada $P(x)$ fonksiyonunu değerlendirilmiş x'in $20 \leq x \leq 60$ aralığında $P(x)$ 'in $\log(P(x)) = -2,315 - 0,4567x$ olabileceğini ifade edilmiştir (Doyle 1962).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu

KAS metodu reaksiyon mekanizması bilinmeden dönüşümün (α) oranları için aktivasyon enerjisinin hesaplanabileceği integral metottur (Kissinger 1956; Akahira and Sunose 1965). KAS metodu bu metot Eş. 6'nın diferansiyelinin alınmasına dayanır. Buna göre,

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT} + \ln \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (2.9)$$

elde edilir. Her bir ısıtma hızında α için aktivasyon enerjisi, $\ln \beta/T^2$ ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden bulunmaktadır.

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu

FWO metodu ise izotermal olmayan verileri değerlendirmek için kullanılan integral metotlardan birisidir (Flynn and Wall 1966; Ortega 1996). Doyle yaklaşımı ve Eş.7'nin logaritmik şeklini kullanılarak, FWO yöntemiyle lineer eşitliği elde edilir:

$$\log(\beta) = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 2,315 - 0,457 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (2.10)$$

Eş. 10'da her iki tarafın $\ln$ değeri hesaplanırsa Eş. 11 elde edilir.

$$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (2.11)$$

Her bir ısıtma hızı için reaksiyonun dönüşüm oranı (α) ele alındığında, $\ln \beta$ 'ya karşı $1/T$ grafiklerinin eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında ve Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında kimyasal analizler ise DAYTAM' da (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) gerçekleştirilmiştir.

Fındık kabuğu

Bu çalışmada odunsu sert bir malzeme olan fındikkabuğu kullanılmıştır. Fındikkabuğu kırma ve öğütme işleminden sonra belirli bir boyuta getirilmiştir.



Şekil 10. Fındık kabuğu (<http://www.kabuk.gen.tr>)

Fındık kavsığı (Zurüfu)

Deneysel çalışmamızda fındık harmanından sonra fındık işleme makinelerinin fındığın odunsu sert kabuk kısmının yeşil kabuktan ayrılması sonucu oluşan posa malzemesi olan fındık kavsığı diğer bir adıyla fındık zurüfu kullanılmıştır.



Şekil 11. Fındık kavsığı (Zürufu)

Deneysel Çalışma

Nem miktarı

Çalışmamızda kullandığımız örnekler öğütüldükten sonra belirli bir miktar alınarak 110°C’de 2 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra nem miktarları hesaplanmıştır. Nem miktarı tayini yapılırken aşağıdaki hesaplama basamakları takip edilmiştir.

$$\% \text{ Nem} = [(m_1 - m_2) / m] \times 100$$

m_1 = Alınan örnek ağırlığı + sabit tartıma getirilen kurutma kabının ağırlığı

m_2 = Kurutulmuş örnek + sabit tartıma getirilen kurutma kabının ağırlığı

m = Alınan örneğin ağırlığı

Tablo 3. Örneklerin nem miktarları

ÖRNEKLER	NEM (%)
Fındık Kabuğu	13
Fındık (Kavsığı)	34

Ekstraksiyon.

Bu çalışmada Fındık Kabuğu ve Fındık Kavsığından hümit maddelerin (fulvik + hümit asit) elde edilmesi için sırasıyla;

1. Doğrudan alkali ekstraksiyonu
2. İki adımlı ekstraksiyon
 - a) Ön yükseltgenme basamağı
 - b) Ekstraksiyon basamağı

yöntemleri uygulanmıştır.

1. Doğrudan alkali ekstraksiyonu

Bu ekstraksiyon metodunda, fındikkabuğu ve fındık kavsığı numunelerine farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan KOH çözeltisi ilave edilmiştir. Hüyük asit üretiminde kullanılan KOH çözeltileri sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mol/L gibi farklı konsantrasyonlar kullanılmıştır. KOH ile 24 saat boyunca ekstraksiyon işlemine tabii tutulmuştur. Hazırlanan her bir konsantrasyona ait örnekler için hüyük asit verimi üzerine sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Çalışma sıcaklıkları 60, 70 ve 80°C olarak seçilmiştir. Elde edilen hüyük maddeden (fulvik asit + hüyük asit) hüyük asidi ayırabilmek için çözeltiliye HCl ilave edilmiştir. Hüyük asitler, asidik ortamda ($\text{pH} < 7$) çözünmedikleri için katı partiküller halinde çözeltiliden ayrılmıştır.

2. İki adımlı ekstraksiyon

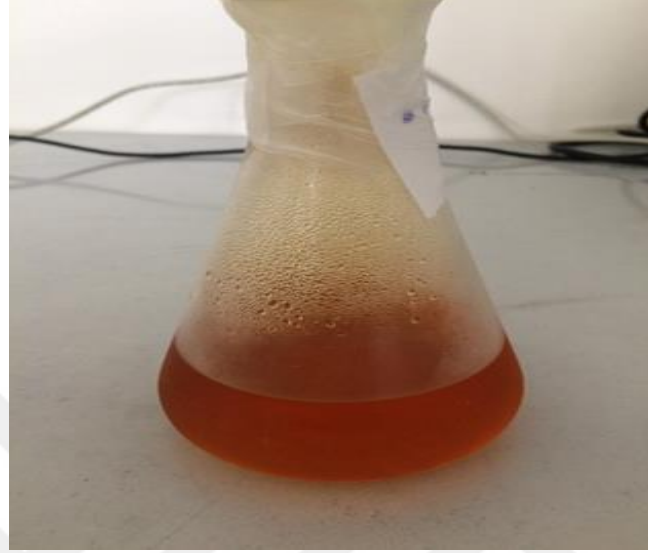
Literatürde hüyük asit ekstraksiyonunda ön yükseltgenme basamağının hüyük madde kaynağındaki metoksi ($-\text{OCH}_3$) gruplarının karboksilik asit ($-\text{COOH}$) gruplarına dönüşmesi sonucu artan fonksiyonel grup miktarı ile ekstraksiyon veriminin arttığı belirtilmektedir (Tarhan, 2011; Fong vd, 2006).

Bu sebeple fındık kabuğu ve kavsığından hüyük maddelerinin eldesinde verimi artırmak için HNO_3 ile ön yükseltgenme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra HNO_3 ile oksitlenen örnekler, KOH ile muamele edilerek hüyük asidin çözünmesi yani süzüntüye geçmesi sağlanmıştır. Elde edilen kalıntı iyice yıkanarak kurutulmuş ve tartılmıştır. Süzüntü, oda sıcaklığında bekletilmiş daha sonra buharlaştırılarak suyu giderilmiş ve kurutulmuştur. Örnekler yapısal analizler için uygun koşullarda saklanmıştır.

a) Ön yükseltgenme basamağı

Fulvik asitler tüm pH şartlarında yani asidik ve bazik ortamlarda kolaylıkla ekstrakte edilebilirler. Çalışmaların çoğunda biyokimyasal maddelerden hüyük asit elde edilirken doğrudan alkali ekstraksiyonu uygulanmakta daha sonra elde edilen karışım asitlendirilerek hüyük asit çöktürülmekte ve fulvik asit sıvı fazda elde edilmektedir. Çalışmamızda ise hüyük asidin, asidik ortamda çözünürlüğü olmaması prensibinden yola çıkarak iki adımlı ekstraksiyon işlemi için öncelikler HNO_3 ile muamele edilmiştir.

Ön yükseltgenme işlemi için farklı konsantrasyonlarda 3, 6 ve 12 M (mol/L) HNO_3 kullanılmıştır. Seçilen bu asit konsantrasyonları için Fındık Kabuğu ve Fındık Kavsığı örnekleri 60, 70 ve 80°C gibi sıcaklıklarda 3 saat boyunca çalkalanarak örneklerden fulvik asit elde edilmiştir. Daha sonra kalıntı saf su ile yıkanarak etüvde 110°C’de 2 saat kurutulmuş ve tartım yapılmıştır. Tartılan miktarlardan HNO_3 ile çözünme oranları hesaplanmıştır.



Şekil 12. Fındık kavsığından elde edilen fülvik asit



Şekil 13. Fülvik asitleri alınmış fındık kavsığı

b) Ekstraksiyon basamağı

Bu adımda ön yükseltgeme işleminde HNO_3 ile okside olan kalıntılar alınarak ekstraksiyon işlemine geçildi. Referans numune olarak fındık kavsığından 3 ve 12 M HNO_3 ile yıkanan kalıntılar seçildi. Örnekler 0.5, 1 ve 2 M’lık KOH çözeltisi ile 7 saat boyunca 60, ve 80°C’deki sıcaklıklarda çalkalandı. Daha sonra kalan kısım KOH’li çözelti ve saf su ile iyice

yıkılarak süzöntüler birleştirildi. Kalıntı, etüvde 110°C’de 2 saat kurutuldu ve tartım yapıldı. Tartılan miktarlardan verim hesabı yapılmıştır.

Bu arada elde edilen süzöntü (potasyum humat çözeltisi) uygun koşullarda suyu tamamen uzaklaşınca kadar buharlaştırılmış ve kurutulmuştur. Potasyum humat çözeltisi ve potasyum humat çözeltisinden buharlaştırılarak kurutulan potasyum humat Şekil 14 ve Şekil 15’de görölmektedir.



Şekil 14. Konsantre potasyum humat



Şekil 15. Kurutulmuş potasyum humat

Elde edilen örneklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelemek üzere elementel analiz, ^1H -NMR, SEM, BET, TGA-DTG/DSC, TG-FTIR ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Etüv

Fındık kabuğu ve fındık kavsığı ekstraksiyon işlemlerinden önce kurutulmuştur. Bunun için örnekler, 110°C’de 2 saat etüvde bekletilmiştir.

Elementel analiz cihazı

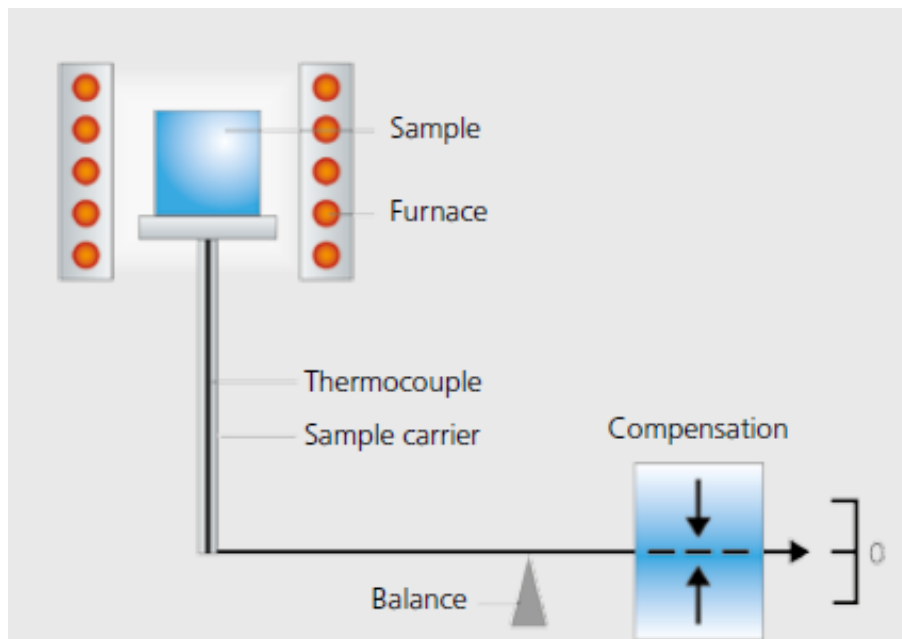
Sentezlenen maddelerin elementel analizleri LECO CHNS-932 cihazında yapılmıştır. Bu cihaz ile organik madde içindeki C, H, N ve S gibi temel elementlerin kantitatif analizleri yapılır. Cihaz, numunenin çok yüksek sıcaklıkta yakılması prensibine dayanır. C, H, N ve S

elementleri CO₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazlarına dönüştürülür. Uygun dedektörler aracılığıyla gazlar tespit edilir ve kantitatif analizi gerçekleştirilir.

Termal analiz cihazı

Termogravimetrik analiz, belirli bir sıcaklık programında (izotermal ya da izotermal olmayan ısıtma programında) sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak herhangi bir maddenin ağırlığında meydana gelen değişimlerin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Bu analizde, numunenin sıcaklığı artırılarak termogravimetrik analizin kalbi olan termobalans (terazi) yardımıyla numunenin ağırlığındaki değişim ölçülür. Bu değişim sıcaklığa ya da zamana karşı kaydedilir. Elde edilen eğrilere termogravimetrik eğriler ya da termogram denilmektedir. Analizde, fırın ortamı belli bir atmosfer altında tutulmaktadır. Atmosfer ya oksitlenme özelliğini tayin etmek için oksijen ya da hava gibi etkin bir gaz ya da deney koşulları altında maddeyi etkilemeyen inert bir gaz (örneğin azot) olabilir.

Ağırlık kaybı eğrileri; ağırlık ordinatta (ordinat boyunca ağırlık azalırken), sıcaklık (T) veya zaman (t) apsiste (soldan sağa artarak) olmak üzere kaydedilir. Bunlar tek bir ısıtma hızında kaydedilebildikleri gibi, birden fazla ısıtma hızında da kaydetmek mümkündür. Ağırlık kaybı eğrilerinin geometrik şekillerinden yararlanılarak incelenen madde hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Bozunan maddenin, ara ve son ürünlerinin termal stabilitesi ve bozunma kompozisyonunda bazı fizikokimyasal verilerin elde edilmesi mümkündür. Eğer ölçülen özelliklerde anlamlı bir değişiklik söz konusuysa ancak kimyasal sistemi önemli ölçüde ilgilendiren yararlı bilgiler elde edilir (Earnest 1984). Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi Şekil 16'da verilmiştir.

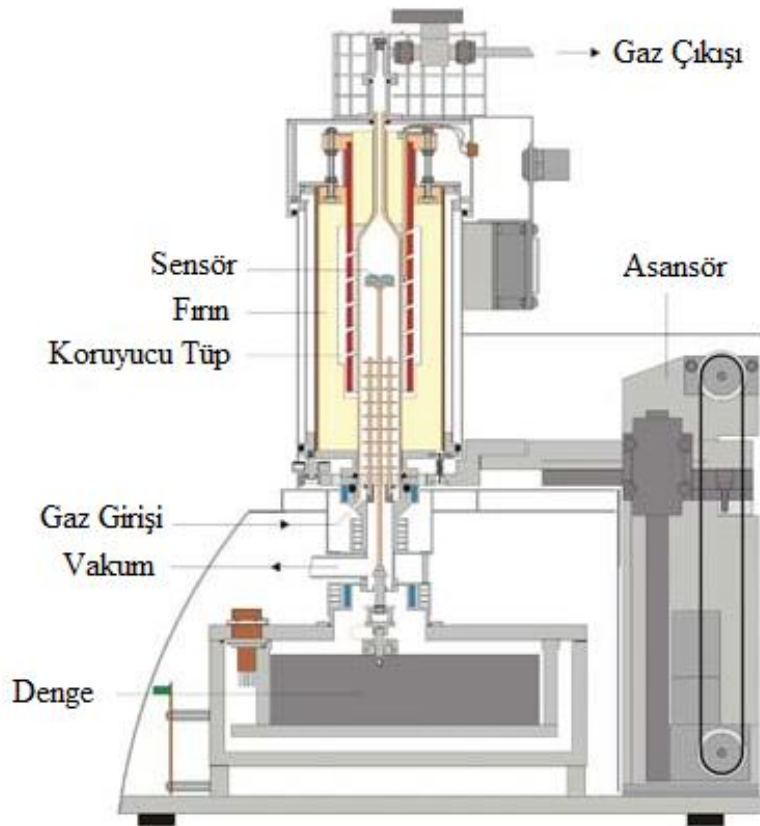


Şekil 16. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi

Termogravimetrik analiz, aşağıda sıralanan temel bileşenlerden oluşmaktadır:

- Mikro-balans (terazi)
- Isıtma cihazı (fırın)
- Sıcaklık ölçümü ve kontrolü için bir ünite
- Kütle ve sıcaklık değişimlerini belirleyen ısıtma programı
- Numune etrafındaki atmosferi kontrol eden bir sistem

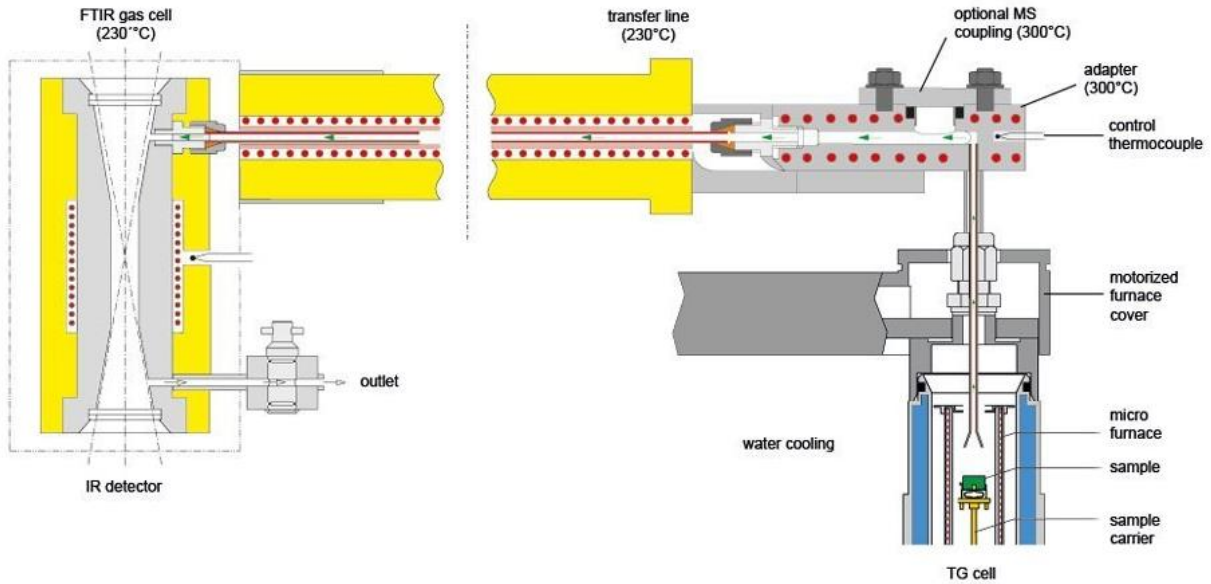
Elde edilen hümkik asidin yapısal değişimini, yüksek sıcaklık dayanımı yani termal davranışının belirlemek için Netzsch STA 409 PC Luxx marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Cihazın denge ve sıcaklık kontrol sistemi 0.001 mg ağırlık kaybını ve 0,1 K sıcaklık değişimini tam olarak ölçebilmektedir. Toz haline getirilmiş hümkik madde örnekleri, (yaklaşık 20 mg) pan içerisine yerleştirilerek hava atmosferinde 25°C'den 1000°C'ye kadar 2.5, 5 ve 10°C/dak gibi farklı ısıtma hızlarında ısıtılarak termogravimetrik analiz deneyleri yapılmıştır. Deneyler eş zamanlı TG-DTG/DSC aparatıyla gerçekleştirilmiştir. TG-DTG/DSC profillerinden hümkik madde örneklerinin sıcaklık artışıyla bozunma prosesi için kütle kayıpları ve karakteristik sıcaklıkları reaksiyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı elde edilmiştir.



Şekil 17. NETZSCH STA 409 PC Luxx eş zamanlı termal analizör

TG-FTIR (EGA) analizi

Termogravimetrik analiz, her türlü organik/inorganik katı veya sıvıların karakterizasyonu için ideal bir yöntemdir. Termodinamik geçişler, termal kararlılık, bozunma ve kimyasal reaksiyonlar geniş bir sıcaklık aralığında yüksek hassasiyetle tespit edilebilir ve ölçülebilir. Bununla birlikte, sıcaklığa maruz bırakılan örneklerin yapısal bileşimi hakkında ayrıntılı bir bilgi elde etmek için proses boyunca oluşan gazların analizi çok önemlidir. Termogravimetrik Analiz (TGA), sıcaklığın fonksiyonu olarak numunenin ağırlık kaybı yüzdesini ölçer, ancak oluşan gazların kimyasal bileşimi hakkında herhangi bir bilgi sağlamaz. Termal analizde gaz analizi için FTIR gibi bir spektroskopinin kombinasyonu bu analitik boşluğu doldurur. FTIR analizi, malzemenin davranışı hakkında daha derin bir bilgiler sağlar ve analiz edilen malzemenin parmak izini ortaya çıkarır.



Şekil 18. TG-FTIR şematik görüntüsü

Termogravimetrik Analiz ile Infrared Spektroskopi (TG-IR) kombinasyonu, en yaygın kullanılan gaz analizi türüdür. Ek olarak, düşük konsantrasyonlarda bileşenlerin varlığını tespit etmek için tek başına IR her zaman yeterli değildir. TGA ve FT-IR spektrometresi ile oluşan gazların tanımlanması sağlanır, bu sayede termal analizde meydana gelen işlemlerin daha kapsamlı bir çalışması yapılabilir. TG-IR, oluşan gazların çeşitli uygulamalar için uygundur.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi, mikro ve nano yapıların morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Görüntü, odaklanmış bir elektron demetinin örnek yüzeyini taramasıyla şekillenir. SEM, elektron demetini oluşturmak için bir elektron tabancası, demeti örnek üzerine odaklamak için elektromanyetik lenslerden ve

diyaframlardan oluşur. Elektron tabancasından yayılan elektronların yörüngesi manyetik alan üreten bobinlere uygulanan akımla ayarlanır ve örnekten yayılan elektronlar dedektörle toplanıp yükseltilerek görüntü oluşturulur (Aşar 2011).

Numunelerin morfolojik yapılarının tespit edilmesinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 19. SEM cihaz görüntüsü

Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR)

Modern infrared spektrometri, günümüz bilim adamları tarafından her tip moleküler türün kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. Özellikle organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Bu analiz ile sıvılar, çözeltiler, macunlar, tozlar, filmler, lifler, gazlar ve yüzeyler makul bir numune alma tekniği ile incelenebilir.

Infrared spektroskopi, bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. İnfrared spektrum, genellikle numuneden infrared radyasyon geçirilir ve bu radyasyonun belirli fraksiyonunun belirli bir enerji seviyesinde absorplandığının belirlenmesiyle elde edilir. Absorpsiyon spektrumundaki herhangi bir pikin sahip olduğu enerji, örnek molekülün titreşim frekansına karşılık gelir.

IR spektroskopisi görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümünü esas alır. Bu analizde

en yaygın kullanılan bölge dalga boyu 2.5-25 µm yani dalga sayısı 4000-400cm⁻¹ arasındaki kırmızı ötesi bölgesindeki spektrumlardır. 0.8-2.5 µm (12500-4000cm⁻¹) yakın kırmızı ötesi, uzak kırmızı ötesi ışımının sınırı 2.5-15 µm (4000-666cm⁻¹) olarak verilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgelerde spektrum gözlemek zordur. Bu yüzden de 2.5-25 µm arasında kırmızı ötesi bölgesindeki spektrumlar incelenir.

Atomların titreşim hareketlerinden dolayı elektriksel bir alan meydana gelir. Bundan dolayı analizi yapılan malzemedeki atom titreşimlerinden kaynaklanan elektriksel alan, IR ışınının titreşiminin elektriksel alanına uyarsa ışın soğurulur. Böylece malzemenin IR spektrumları elde edilir. IR spektroskopisi ile malzemenin yapısı hakkında bilgi edinileceği gibi malzemenin miktarı ve farklı malzemelerin karşılaştırmaları da yapılabilir (Hasançebi 2006, Stuart 2004).

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımı ile örneklerin yapıları karakterize edilmiştir. Spektrumlar 4000-400 cm⁻¹ aralığında Bruker VERTEX 70v marka cihazla alınmıştır.

BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçüm cihazı

Katı maddelerin yüzey alanını ölçmek için kullanılan BET cihazında adsorben olarak çok düşük kaynama sıcaklığına sahip azot gazı kullanır. Azot molekülleri kaynama noktası civarında katının bütün yüzeyinde tek tabaka halinde tutulur (adsorplanır). Tek bir azot molekülünün kapladığı alan bilindiğinden maddenin yüzeyinde adsorplanan azot miktarını ölçmekle yüzey alanı hesaplanabilir. Bu moleküllerin çapı küçük olduğu için çok ince kapillerlere bile girebilirler.

Yüzey alanı ölçülecek katı tartılıp örnek hücreesine konulduktan sonra gaz giderme işlemine tabi tutularak hücre içi ve katı yüzeyi temizlenir. Bu hücre sıvı azot içine daldırılarak hücre içinden geçen azot gazının katı yüzeyine adsorplanması sağlanır ve bir gaz kromatografi sisteminde adsorpsiyon piki elde edilir. Daha sonra hücre, sıvı azot içinden çıkarıldığında azotun kaynama noktası çok düşük olduğu için adsorplanan gaz desorbe olur ve desorpsiyon piki elde edilir. Bu piklere karşılık gelen azot hacimleri kalibrasyon yapılarak bulunur. Ayrıca ortam sıcaklığı ve basıncı, azotun kısmi basıncı ve doygunluk basıncı da tespit edildikten sonra,

$$S = \left(1 - \frac{P_a}{P_o}\right) \frac{A}{A_c} \frac{N \cdot A_{cs} \cdot P}{R \cdot T \cdot W} V_c \quad (2)$$

bağıntısından örneğin spesifik yüzey alanı hesaplanır. Bu bağıntıda:

Pa	= Azotun kısmi basıncı (atm)
R	= İdeal gaz sabiti (82.1 ml.atm/K.mol)
Po	= Azotun doygunluk basıncı (atm)
N	= Avagadro sayısı (6,02.10 ²³)
P	= Ortam basıncı (atm)
Vc	= Kalibrasyon hacmi (mL)
A	= Desorpsiyon pikinden elde edilen count sayısı
T	= Ortam sıcaklığı (K)
Ac	= Kalibrasyon pikinden elde edilen count sayısı
W	= Örnek ağırlığı (g)
Acs	= Bir molekül azotun kesit alanı (16,2.10 ⁻²⁰ m ²)
S	= Spesifik yüzey alanı (m ² /g)

Numunelerin yüzey alanı, por çapları, por boyut dağılımı gibi tayinleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve BJH metotları ile elde edilmiştir. Analizler Micromeritics 3 Flex marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), kabaca 4–900 MHz aralığındaki radyo frekansı bölgesinde yer alan elektromanyetik ışınların absorpsiyonunu ölçme esasına dayanır. Ultraviyole, görünür bölge ve infrared ışınlarının absorpsiyonunda atomların dış kabuk elektronları söz konusu iken NMR olayında atomların çekirdekleri devreye girer. Ayrıca absorpsiyon için gerekli olan farklı enerjilerde çekirdek spin hallerinin oluşması için analiti, şiddetli bir manyetik alana koymak gerekir.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, kimyasal yapıların aydınlatılması için kimyacıların ve biyokimyacıların elindeki en önemli silahlardan birisidir. Bu teknik absorplayıcı türlerin kantitatif tayinleri için de yararlıdır.

NMR spektroskopinin teorik temelleri, 1924'te Pauli tarafından atılmıştır. Pauli, bazı çekirdeklerin spin özelliği taşıdığını ve manyetik momente sahip olduğunu dolayısıyla bir manyetik alan maruz kalınca spin hallerinin enerjilerinin yarılabileceğini öne sürdü.

Bu teoriyi izleyen on yıl içinde, Pauli'nin postülatları deneylerle doğrulandı. Fakat kuvvetli bir manyetik alanda alanın indüklediği enerji seviyesi yarılmasının bir sonucu olarak, çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorpladığını ilk gösterenler, 1946'da birbirinden bağımsız çalışan Bloch ve Purcell oldu.

Kimyasal yapıların incelenmesi için ilk yüksek ayırma gücüne sahip NMR cihazı, organik inorganik ve biyokimyanın gelişmesinde önemli rol oynadı.

NMR spektrometrelerin iki türü vardır: Sürekli dalga (CW) NMR spektrometreleri ve pulslu veya Fourier dönüşümlü NMR spektrometreleri (FT-NMR). Günümüzde çoğunlukla Fourier dönüşümlü NMR spektrometreleri kullanılmaktadır. Her iki cihazda da numune, şiddeti birkaç tesla olan kuvvetli bir manyetik alana konur. Sürekli dalga spektrometreleri, ışın kaynağından gelen frekans yavaş yavaş taranırken bir absorpsiyon sinyalinin ölçülmesi bakımından optik absorpsiyon cihazlarına benzer. Bazı cihazlarda manyetik alan şiddeti taranırken kaynağın frekansı sabit tutulur. Pulslu cihazlarda ise numune, manyetik alanda dik doğrultuda, periyodik radyo frekansı pulsları ile ışınlanır. Bu uyarma pulsları, bir zaman-bağımlı sinyali ortaya çıkarır ve bu sinyal, iki ardışık puls arasında geçen süre içinde azalıp sıfırlanır. Bu sinyal daha sonra Fourier dönüşüm işlemi kullanılarak frekans bağımlı sinyale dönüştürülür ve böylece sürekli dalga cihazından elde edilene benzer bir spektrum elde edilir.

ARAŞTIRMA BULGULARI

Doğrudan Alkali Ekstraksiyon

Bu yöntemde hümitik madde üretiminde 0.5, 1 ve 2 mol/L gibi farklı konsantrasyonlardaki KOH çözeltileri kullanılmıştır. KOH ile ekstraksiyon işlemi 24 saat boyunca devam etmiştir. Örnekler için hümitik madde verimi üzerine sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Sıcaklıklar 50, 60 ve 70°C olarak seçilmiştir. Daha sonra çözelti HCl ile asitlendirilerek hümitik asidin çökmesi sağlanmıştır. Çöken kısım süzölmüş, iyice kurutulduktan sonra tartım yapılmıştır. Hümitik asit verimleri ise Tablo 4 ve Tablo 5’de gösterilmektedir.

Tablo 4. Fındık kavsagından elde edilen % hümitik madde verimleri

KOH (mol/L)	50°C	60°C	70°C
0.5	15.49	16.71	17.35
1	24.78	25.60	27.50
2	33.01	34.86	35.05

Tablo 5. Fındık kabuğundan elde edilen % hümitik madde verimleri

KOH (mol/L)	50°C	60°C	70°C
0.5	2.27	4.04	5.77
1	3.28	7.34	7.05
2	6.38	7.67	7.46

İki Adımlı Ekstraksiyon

Fındık kabuğu ve fındık kavsagından hümitik maddelerinin eldesinde verimi artırmak için 3, 6, 12 M’lık HNO₃ ile ön yükseltgenme işlemi uygulanmıştır. Bunun için örnekler 60, 70 ve 80°C’de 3 saat boyunca çalkalanmıştır. İşlem sonunda elde edilen süzöntü, kalıntıdan süzölerek ayrılmıştır. Fındık kavsagı ve fındık kabuğu kalıntıları her biri ayrı ayrı olmak üzere saf suyla iyice yıkanmış, etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Tartımlarından yola çıkarak fındık

kabuğu ve kavsığının HNO_3 ile çözünme oranları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 6. Fındık kavsığının HNO_3 ile çözünme oranları (%)

HNO_3 (mol/L)	60°C	70°C	80°C
3	60.67	60.63	60.74
6	66.67	66.14	68.22
12	80.98	80.29	80.35

Tablo 7. Fındık kabuğunun HNO_3 ile çözünme oranları (%)

HNO_3 (mol/L)	60°C	70°C	80°C
3	48.60	48.07	47.25
6	64.10	63.92	65.49
12	66.3	67.08	68.01

3 M ve 12 M HNO_3 ile 80°C’de yıkanan Fındık kavsığı örnekleri alınarak 0.5, 1 ve 2 mol/L konsantrasyonlardaki KOH ile muamele edilmiş ve hümik asidin çözünmesi sağlanmıştır. Buradan elde edilen çözelti kalıntıdan süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra süzöntüler 60°C’de tamamen buharlaştırılmıştır. Elde edilen kalıntı iyice yıkanarak kurutulmuş, verim hesabı için tartılmıştır. Sonuçlar Tablo 8’de verilmiştir.

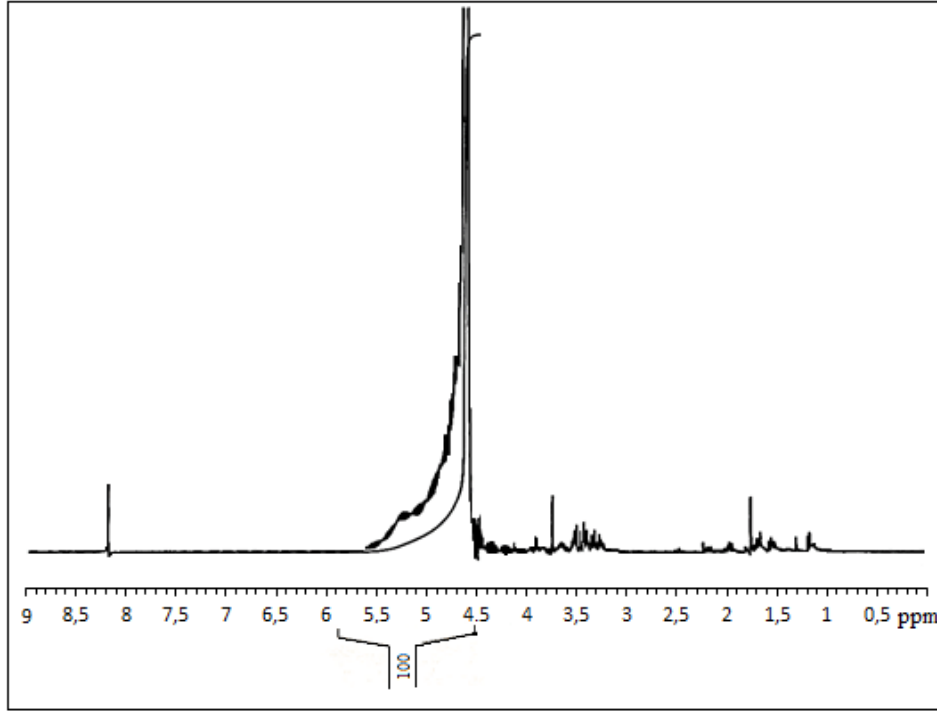
Tablo 8. Fındık kavsığından elde edilen hümik madde verimleri

KOH (mol/L)	3M HNO_3	12M HNO_3
0.5	18.1	13.7
1	18.1	13.8
2	18.8	13.6

Elde Edilen Örneklerin Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada, iki adımlı ekstraksiyon işleminde 3 M HNO_3 ile 80°C’de yıkanan fındık kavsığının 2 M KOH ile çözünmesi sonucunda elde edilen örnek buharlaştırılarak kurutulmuştur. Kurutulan bu maddeden örnekler alınarak karakterizasyon yapılmıştır. Karakterizasyon için elementel analiz, ^1H -NMR, SEM, FTIR, TG-DTG/DSC ve TG-FTIR analizleri kullanılmıştır.

^1H -NMR analizi



Şekil 20. Elde edilen hümik maddenin ^1H -NMR (400 MHz, D_2O) spektrumu

Şekil 20' de, fındık kavağından elde edilen hümik maddenin ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. Bu grafikte üç kimyasal bölgenin varlığı anlaşılmaktadır:

- 0.5-3 ppm aralığında alifatik protonlar,
- 3-4.2 ppm aralığında karbonhidrat yapılarının yüksek oranları ve alifatik gruplarda heteroatom (özellikle oksijen atomları) içeriği,
- 8-8.2 ppm aralığında aromatik rezonanslar.

^1H -NMR spektrumu literatürdeki sonuçlarla uyumludur, yani yapı içinde yüksek oranda bulunan alifatik gruplar, karbonhidratlar ve aromatik moleküller hümik madde varlığını göstermektedir (Nadi, 2012).

Elementel analiz

İki basamaklı ekstraksiyon sonucunda elde edilen hümik maddelerin elementel analiz sonuçları Tablo 9'da gösterilmektedir.

Tablo 9. Fındık kavsagından elde edilen hümkik maddenin elementel analiz sonuçları

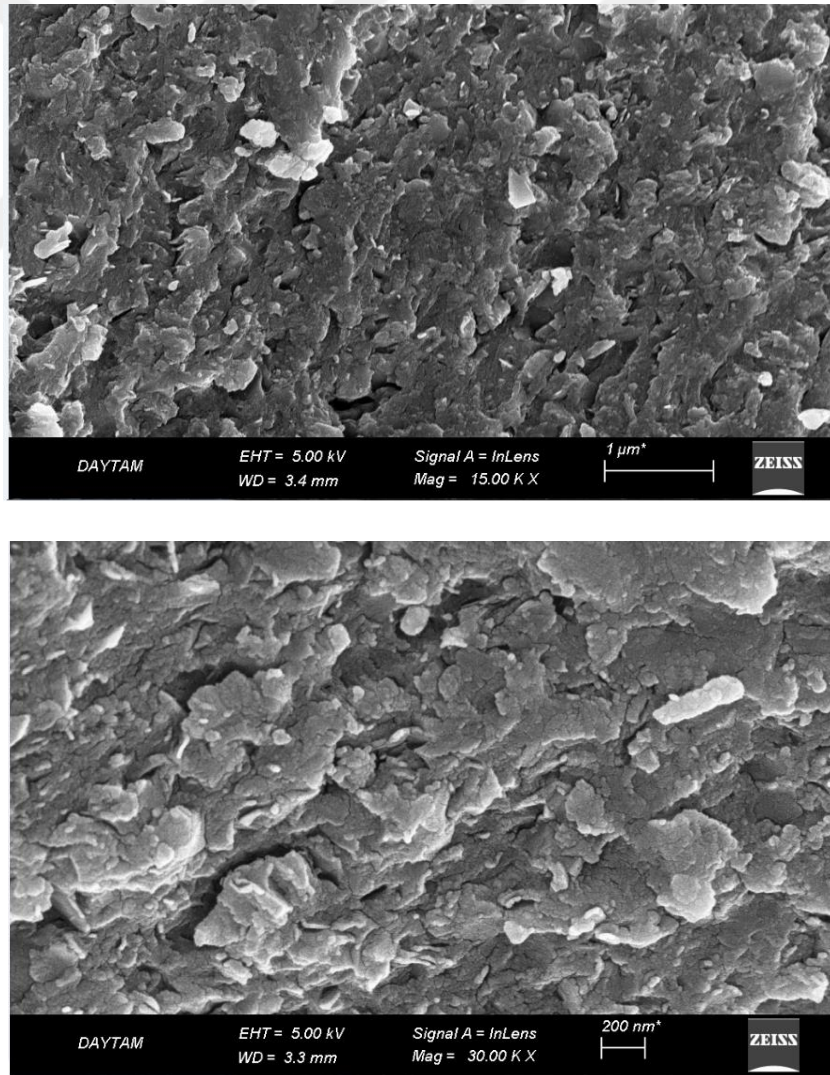
C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
27.57	3.04	1.40	0.05

Toplam humik+fölvik asit miktarı tayini

Bu analiz TKİ Kurumu Genel Müdürlüğü Merkez Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. Analiz için humik madde TS 5869 ISO 5073 Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Humik Asitlerin Tayini' metoduna göre toplam humik ve fölvik asit miktar tayini yapılmıştır. Buna göre kuru humik maddede Toplam Humik+Fölvik Asit oranı % 67.50 olarak belirlenmiştir.

SEM analizi

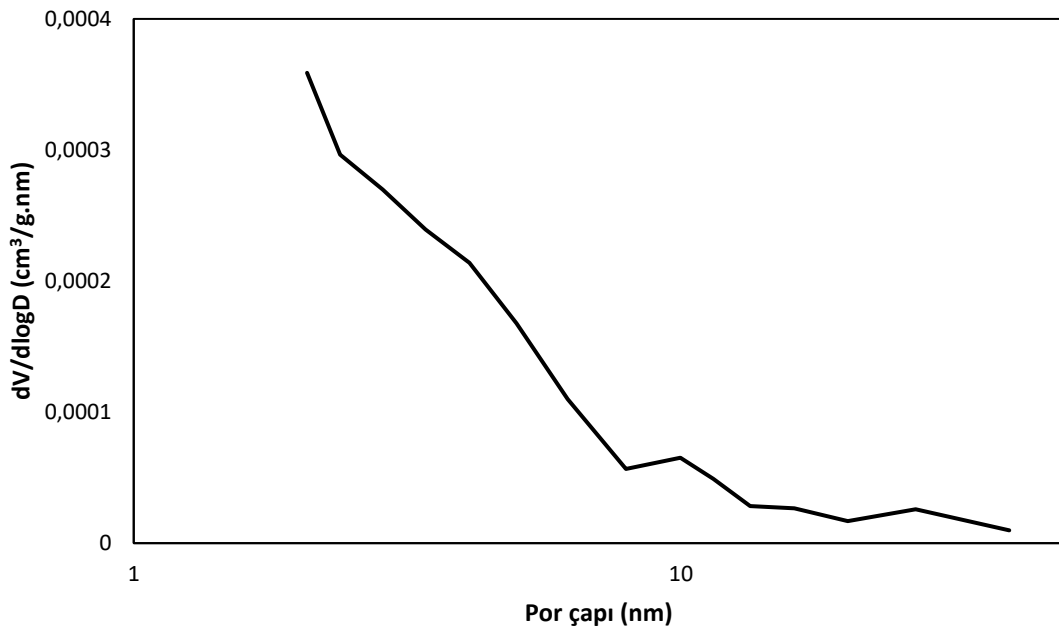
İki basamaklı ekstraksiyon sonucunda elde edilen hümkik asitlerin SEM görüntüleri Şekil 21'de görölmektedir.



Şekil 201. Hümkik maddenin SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden hümik maddenin oldukça amorf ve girintili/çıkıntılı ya da sıkıştırılmış mikro agregalar gibi bir yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu görüntüler literatürde bulunan hümik asidin SEM görüntüleriyle uyum içindedir (Araujo *et al.* 2014). Changlung *et al.* (2007) tarafından yapılan bir çalışmada hümik asidin agrega yapısının ağır metallerin doğal ortamlarda taşınmasında çok önemli bir fonksiyon olduğunu belirtmektedir. Doğal ortamda hümik asidin makro moleküler yapısı ve şekli hakkındaki bilgi, metal iyonlarının hümik asit-metal iyon-mineral üçlü sistemlerindeki davranışlarının değerlendirilmesi için gerekli olduğu da belirtilmektedir.

BET analizi



Şekil 212. Hümik maddenin por dağılımı

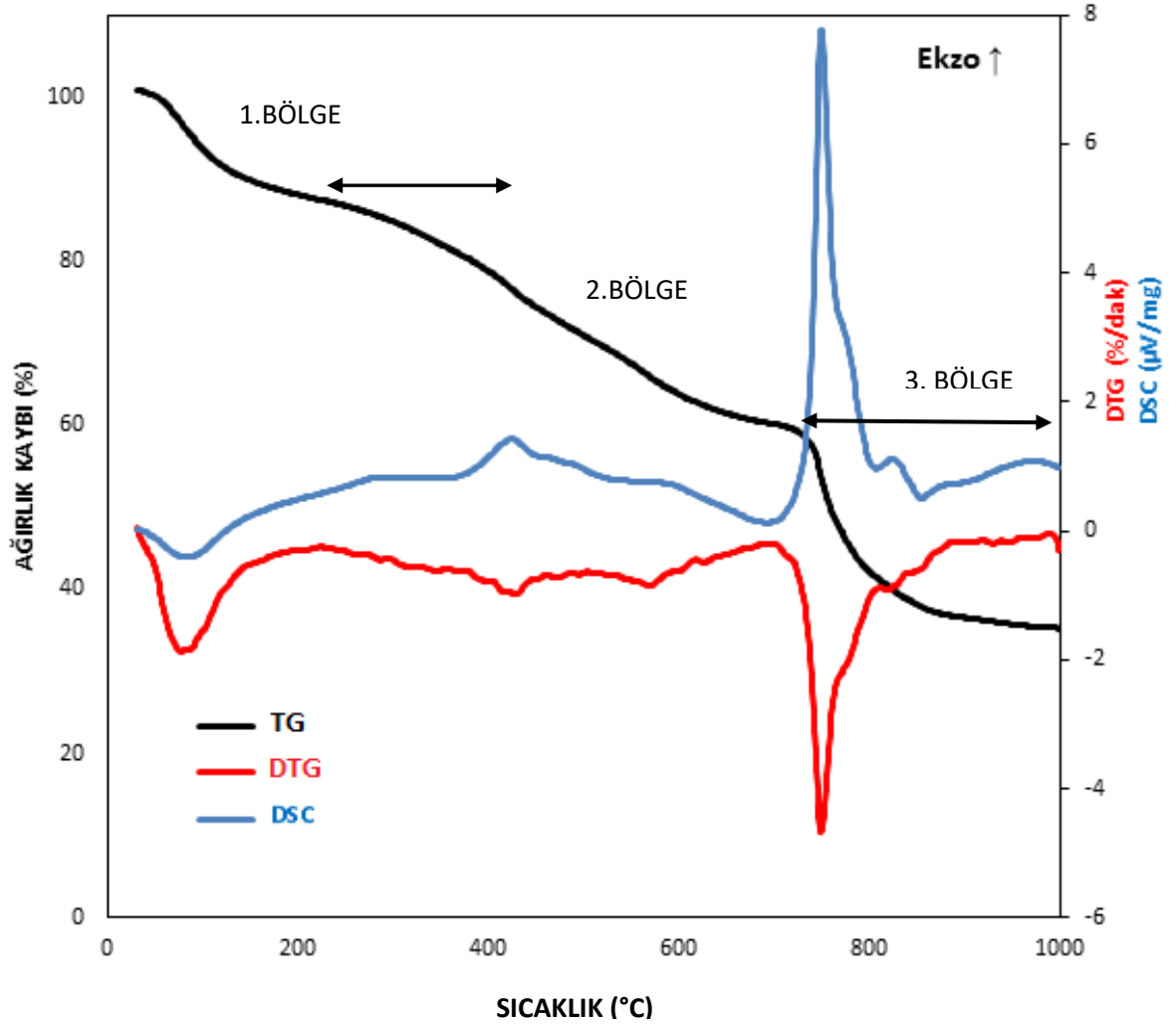
Hümik maddenin por yapısını belirlemek için yapılan BET analizinde spesifik yüzey alanları (S_{BET}), por dağılımı elde edilmiştir. Buna göre BET yüzey alanı $S_{BET}=0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Şekil 22'de ise hümik maddenin por boyut dağılımları görülmektedir. Por boyut dağılımını belirlemek için genellikle BJH metodu (özellikle 2-50 nm por çapı) kullanılmaktadır.

Literatürde topraktan elde edilen hümik asit örneklerinin BET yüzey alanlarının 0.7 ile $18 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değiştiği vurgulanmaktadır (Chiou *et al.* 1992).

Elde ettiğimiz hümik maddenin yüzey alanının değerini SEM görüntüleri doğrular niteliktedir. SEM görüntülerinde yapının ne kadar amorf ve gözeneksiz olduğu görülmektedir. Por dağılım grafiğinde ise yaklaşık olarak 10 nm' ye sahip mikro por yapının olduğunu anlaşılmaktadır.

TG-DTG/DSC analizi

Şekil 23’de hümik maddenin termal analiz cihazında non-izotermal şartlar altında 10°C/dak ısıtma hızında ve hava ortamında 25°C’den 1000°C’ye kadar elde edilen TG-DTG/DSC grafikleri görülmektedir. Böylelikle hümik maddenin hava ortamında bozunması incelenerek yapı içinde var olan aromatikler, organik asitler, alkanlar, ketonlar ve heterosiklik gibi yapıların termal kararlılığı nasıl etkilendiği de bu profiller üzerinde açıklama imkanı bulunmaktadır.



Şekil 223. Elde edilen hümik maddenin TG-DTG/DSC profilleri

Elde edilen hümik maddenin TG-DTG/DSC eğrilerinden bozunma prosesi için % kütle kayıplar ve karakteristik sıcaklıklar (reaksiyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı) elde edilebilmektedir.

Şekil 23’deki TG eğrisi incelendiği zaman hümik maddenin hava ortamında non-izotermal şartlar altında bozunma olayının üç adımda gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre;

➤ **1. Bölge (25-180°C):** Öncelikle hümik madde nemini kaybeder. Bu bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %11,6 civarındadır. Başlangıçta esas olarak tabakalar arasında ya da kapiler porlarda adsorplanmış olarak bulunan suyun uzaklaşması daha sonra 110°C ile 180°C arasında hümik maddenin yapısındaki organik bileşiklerden hidroksil fonksiyonlarının uzaklaşması gerçekleşir. Bu durum DTG grafiğinde oldukça keskin bir pik, aynı zamanda DSC eğrisinde ise endotermik bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır.

➤ **2. Bölge (180-700°C):** Bu bölgede ise hümik maddeden uçucuların uzaklaşması ve artan sıcaklıkla yapıdaki karbonun yanması gerçekleşmektedir. Ağırlık kaybı yaklaşık %27,8'dir ve DSC eğrisinde çok küçük bir ekzotermik pik görülür.

➤ **3. Bölge (700-1000°C):** Burada, %32 kütle kaybına, DSC eğrisinde karşılık gelen keskin bir ekzotermik tepe eşlik eder. TG profiline göre bozunma sonunda kalıntı yaklaşık %35.35 olarak bulunmuştur.

Literatürde, TGA cihazında farklı malzemelerden (linyit, turba, toprak, sular altında toprak, atıklar, vb.) elde edilmiş hümik maddenin ayrışması hakkında birçok çalışma vardır (Oliveria *et al.* 2006; Rosa *et al.* 2005; Purmalis 2011). Bu çalışmalarda, bozunmalarının yaklaşık 500-600°C'ye kadar bittiği, ancak Oliveria *et al.* (2006) tarafından yaptıkları çalışmada, İara topraklarından NaOH ile ekstrakte edilen hümik maddenin bozunmasında 630-950°C arasında keskin ekzotermik bir zirve görülmüş ve organik madde içindeki mineral oksitlerin veya karbonatların bu bölgede bozunacağını açıklamışlardır.

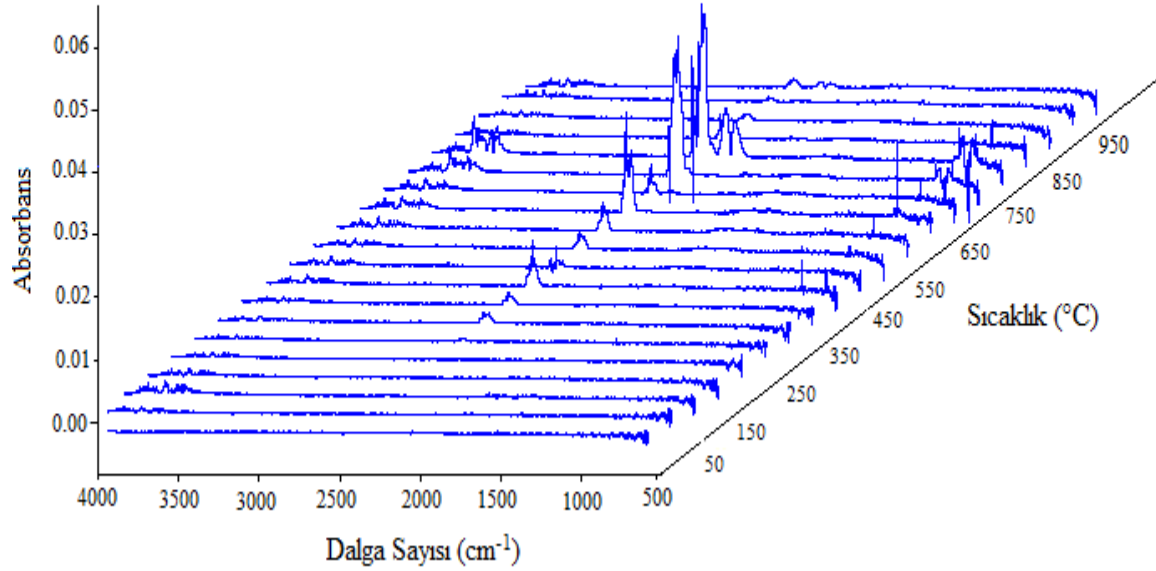
Doğan vd. (2015), leonarditten baryum humat üretmiş ve TG analizini incelemişlerdir. TG analizinde baryum humatın leonarditten daha fazla kül içeriğine sahip olduğunu ve bizim çalışmamızda elde ettiğimiz hümik madde gibi daha fazla inorganik malzemeye sahip olduklarını gözlemlemişlerdir. Baryum humatın leonarditten bozunma sıcaklığı 600°C ile 850°C arasındadır. Literatürdeki sonuçlar sonuçlarımızla çok uyumludur.

Literatürde hümik asitlerin termal bozunmasıyla aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Kolokassidou vd, 2007):

- Hümik asitler, lignin ve selüloz gibi moleküllerden daha karardır.
- Protonlu hümik asit, karşılık gelen tuz formundan daha az karardır.
- Hümik asitlerin metal iyonları (özellikle ağır metal iyonları), malzemenin termal bozunmasını destekler.

Çalışmamızda, TG-DTG / DSC analizi, hümik maddenin FTIR analizler (200, 500, 700 ve 1000°C'de) ve TG-FTIR analizi ile desteklendi. Böylece sentezlenen maddenin kimyasal yapısı daha iyi açıklanmaya çalışıldı. Hangi yapıların oluştuğu, bozunma sırasında hangi gazların salındığı gibi sorunların cevapları aranmıştır.

TG-FTIR analizi



Şekil 234. Farklı sıcaklıklarda hümik maddeden açığa çıkan gaz ürünlerinin FTIR spektrumları

Hümik madde için hava ortamında oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dak'lık ısıtma hızında EGA olarak bilinen TG-FTIR analizi gerçekleştirilmiş ve çıkan gazların FTIR spektrumları (4000-500 cm^{-1}) aralığında Şekil 24'de gösterilmiştir. TG-FTIR analizinde, 10°C/dak ısıtma hızında hümik maddenin bozunması ile açığa çıkan gazlar bozunma sırasında oluşan kimyasal reaksiyonların da belirlenmesine yardımcı olur (Yang *et al.* 2016; Scaccia 2013; Wang *et al.* 2018, Stuart 2004). Şekil 24 incelendiği zaman başlangıçta 4000-3600 cm^{-1} aralığında O-H spektrumu görülür. Sıcaklığın artmasıyla yaklaşık 350°C'de 2400-2220 cm^{-1} aralığında CO₂'in piki görülmeye başlar ve 450°C'de pikin miktarı önemli ölçüde artmaktadır. 500°C'de CO₂ piki azalmakta fakat 650°C'de pikin değeri yine artmaktadır. 700°C'de CO₂ piki azalıp 750-800°C'de maksimum değerine ulaşır. Ayrıca 800°C'de 2220-2050 cm^{-1} CO spektrumu kendini göstermektedir. Özellikle 4000-3600 cm^{-1} 'de O-H spektrumu 750-800°C'de maksimum değerdedir. 10°C/dak ısıtma hızı için DTG profilinde belirtilen başlangıç sıcaklıkları, maksimum pik sıcaklıkları ile TG-FTIR analizinde çıkan gazların pik yoğunlukları arasında önemli bir uyum bulunmaktadır. Daha önceden TG-DTG analizinde hümik maddenin bozunma prosesinin üç adımda gerçekleştiği belirtilmişti. Bu adımların başlangıç bitiş ve en hızlı olduğu noktalar DTG eğrisi üzerinde gösterilmişti. Bu sıcaklıklara bağlı olarak TG-FTIR analizinde çıkan gazların miktarı, maksimum pik sıcaklıklarında en fazla değere sahiptir. Yani

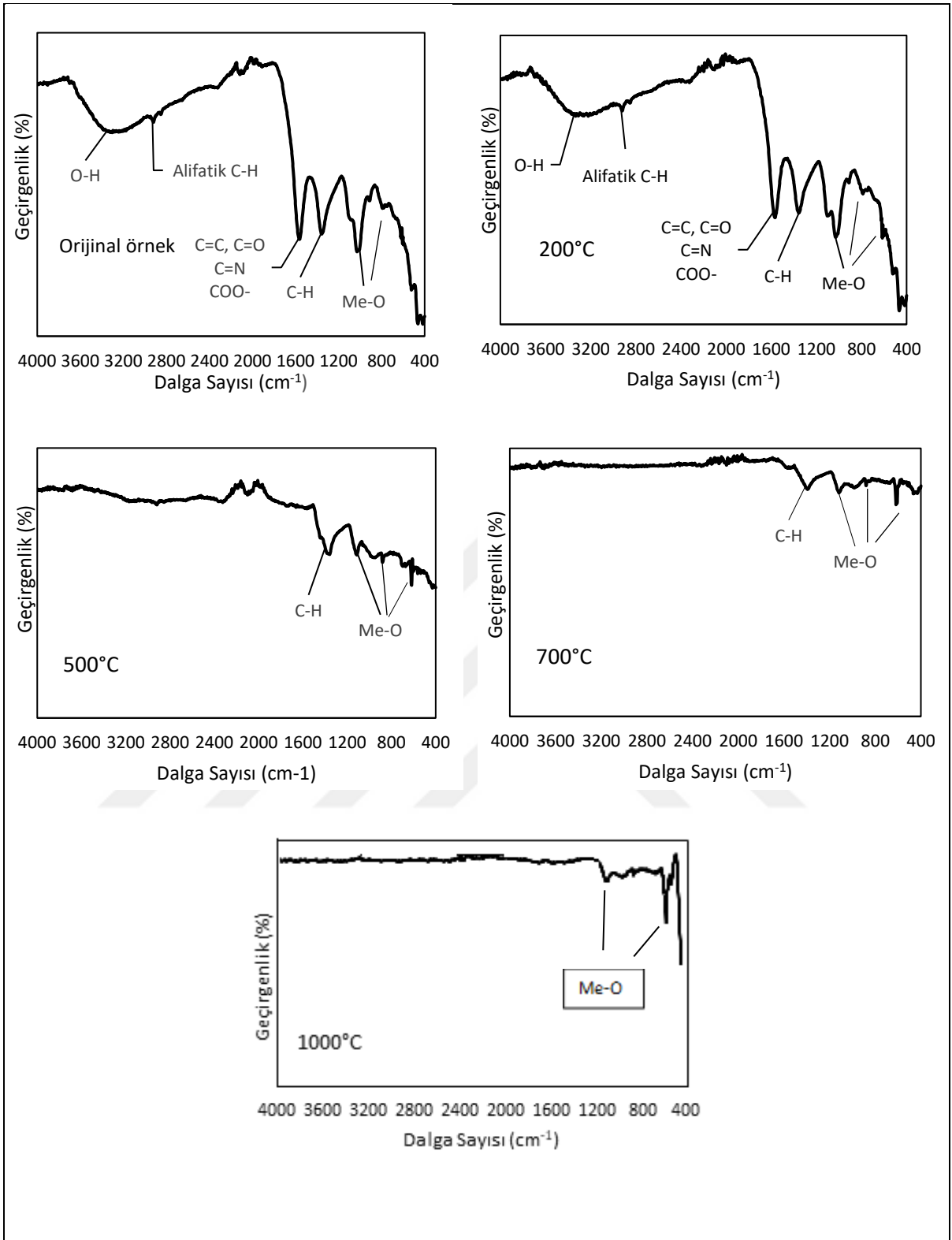
DTG eğrisindeki maksimum pik sıcaklıklarında, en fazla yayılan gaz miktarları (TG-FTIR) karşılık gelmektedir.

TG-FTIR analizine dayanarak, 650°C ile 850°C arasında oluşan ekzotermik reaksiyondan salınan CO₂ yoğunluğunun diğer sıcaklıklardan daha fazla olduğu ve bu sıcaklık aralığındaki reaksiyonun karbonlu bir yapının bozunmasından dolayı olduğu söylenebilir. Ancak bu durumu daha belirginleştirebilmek için farklı sıcaklıklarda bulunan örneklerin FTIR analizlerine ihtiyaç duyulmuştur.

FTIR analizi

Elde edilen hümik maddenin yapısını daha iyi anlayabilmek için FTIR analizi yapıldı. Özellikle üç bölgeye ayrılan TG grafiğinde hangi yapıların hangi sıcaklıkta bozunduklarını anlayabilmek için FTIR analizine başvuruldu. Orijinal, 200, 500, 700 ve 1000°C'deki örneklerin spektrumları Şekil 25' de görülmektedir. Orijinal hümik maddede genellikle gözlenen türler arasında O-H, C-H, aromatik C=C, C-O, ve C=O, Si-O/silikat içerikli yapılar bulunduğu dikkati çekmektedir. Çizelge 24 ise FTIR spektrumlarına karşılık gelen fonksiyonel grupları ve bağları içermektedir.

3700-3000 cm⁻¹'de OH gerilimi, 3000-2800 cm⁻¹'de alifatik ve aromatik CH gerilimi, 1800-1450 cm⁻¹'de COOH ve ketonlara ait olan C=C, C=O gerilimi, 1450-1400 cm⁻¹'de inorganik bileşikler için CO₃⁻² gerilmesi ve 1400-1180 cm⁻¹'de CH₃ simetrik gerilme gerçekleşmektedir. Genellikle alifatik eter C-O, alkol C-O ve -OH gerilimi 1180-1000 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. Literatürde, FTIR spektrumlarında -COO, -CH ve -OH gruplarının varlıkları, saf potasyum humat yüzeyinde zengin oksijen içeren fonksiyonel grupları gösterdiği belirtilmektedir (Geng ve diğerleri, 2018). Genellikle atomlar arası titreşimlerin neden olduğu metal oksit bantları ise (Me-O) 1000 cm⁻¹'in altındaki görülür (Stuart, 2004; Elbeyli ve Pişkin, 2006; Kliche and Popovic, 1990).



Şekil 245. Orijinal, 200, 500, 700 ve 1000°C'deki hümik maddelerin FTIR spektrumları

Tablo 10. Elde edilen hümik maddenin baskın FTIR spektrumları

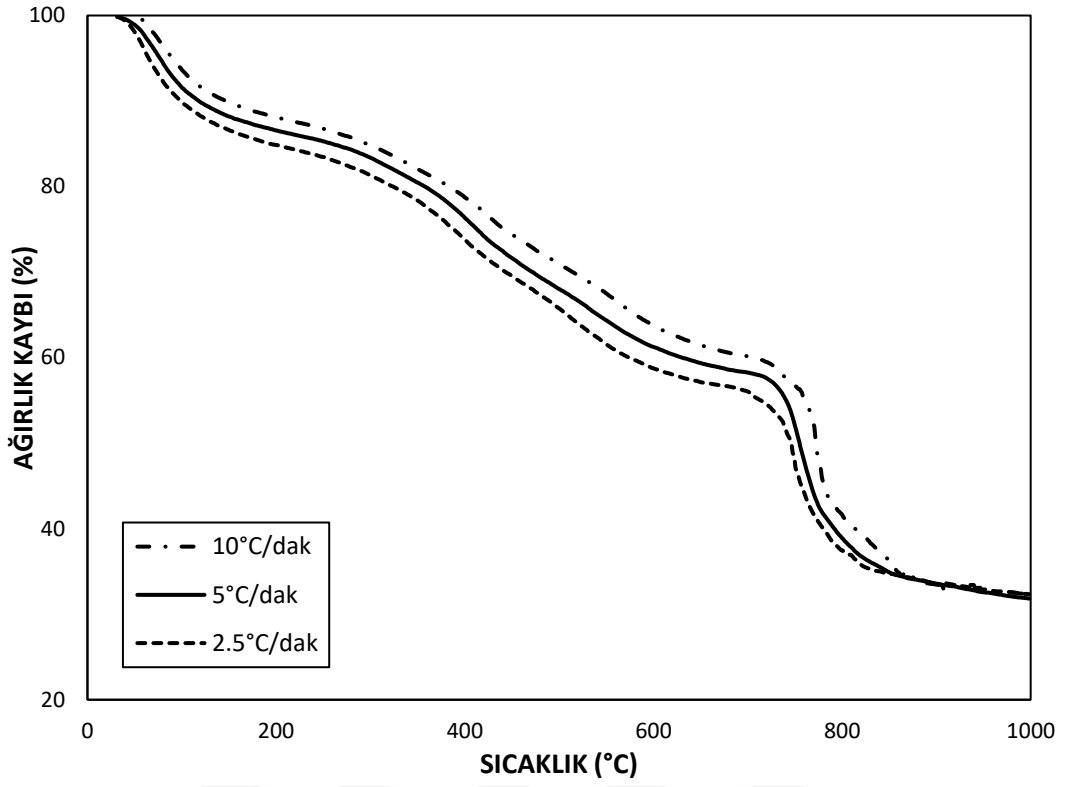
Bantlar (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
3700-3000	O-H, N-H gerilimi
3000-2800	Alifatik C-H gerilimi
1800-1450	COOH ve ketonların C=O gerilimi, aromatik C=C, COO ⁻ simetrik gerilimi, C=N, C=O gerilimi
1450-1400	İnorganik bileşenler için CO ₃ ⁻² gerilimi
1400-1180	CH ₃ simetrik gerilimi
1180-1000	C-O-C polisakkarit ya da polisakkarit gibi maddelerin gerilimi, Si-O-C, -OH gerilimi
< 1000	Me-O gerilimi

Sıcaklık artışının yapı içinde bazı grupların azalmasına, hatta bazı grupların da (3700-3200 cm⁻¹'de -OH, 3000-2800 cm⁻¹ de CH, 1800-1500 cm⁻¹'de C=C, C=O gibi) kaybolmasına sebep olmaktadır.

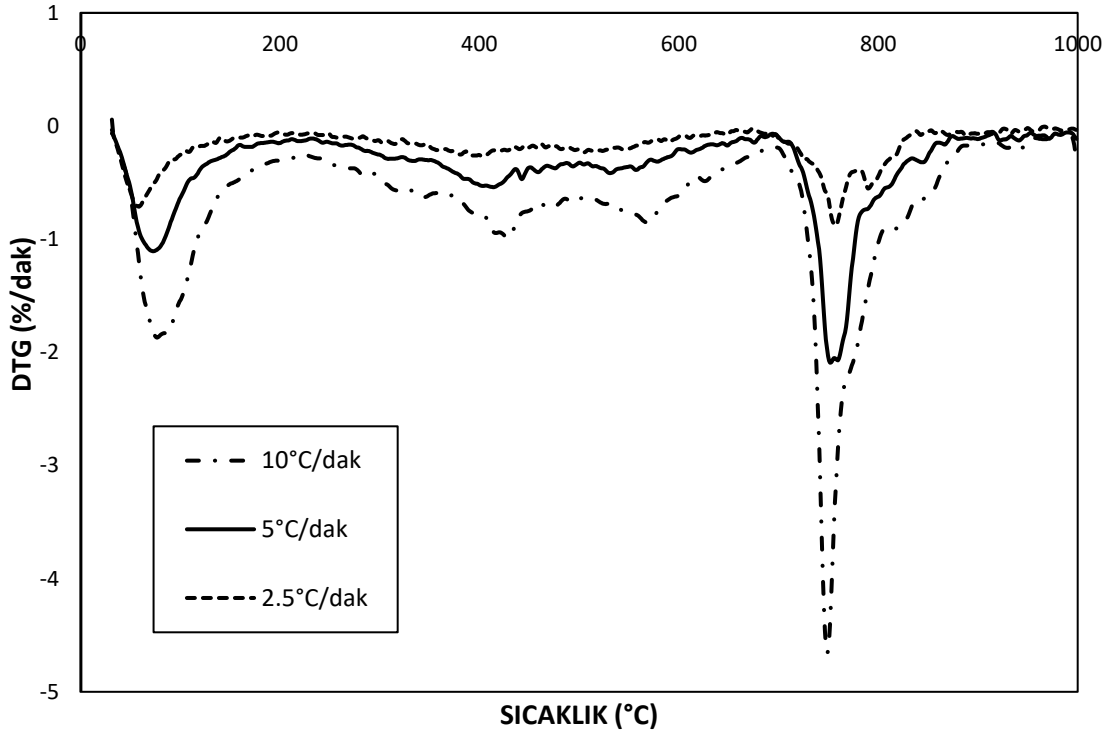
3000-2800 cm⁻¹'de görülen alifatik C-H gerilimi artık 200°C'den sonra artık görülmemeye başlamıştır. 500°C'deki örnekte 1800-1500 cm⁻¹ aralığına düşen C=C ve C=O grupları görünmemektedir. 700°C'de 1500-1200 cm⁻¹ belirgin olan pik 1000°C'de kaybolmaktadır. TG verileriyle FTIR sonuçları düşünüldüğünde, FTIR spektrumlarında 1500-1200 cm⁻¹ pik değerinin TG profilinde büyük ekzotermik pik oluşturduğu sonucuna varılabilir.

Şekil 24'teki TG-FTIR ve Şekil 25'deki FTIR spektrumu, KOH ile ekstraksiyon yoluyla fındık kabuğundan gelen hümik maddedeki karbonlu yapının 700°C'de bile hasar görmediği veya bozulmadığı bilgisini vermektedir. Literatürde kil matriksine dahil olan organik karbonun 700°C'den sonra bozulduğu belirtilmektedir (Oliveira *et al.* 2006).

Sentezlenen hümkik maddenin termal bozunma kinetiği



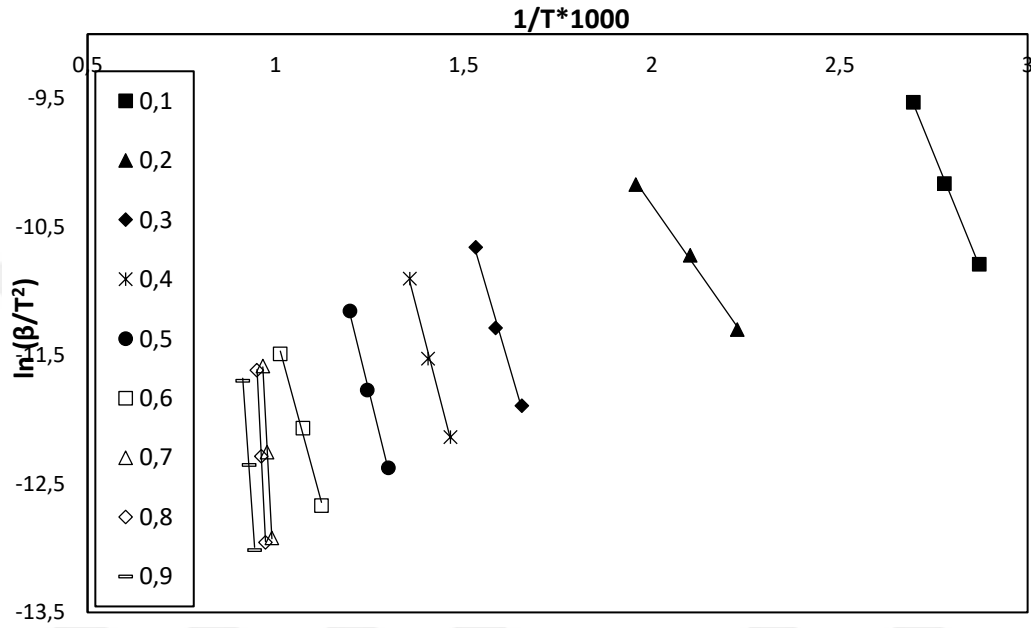
Şekil 256. Humik maddenin termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen TG eğrileri.



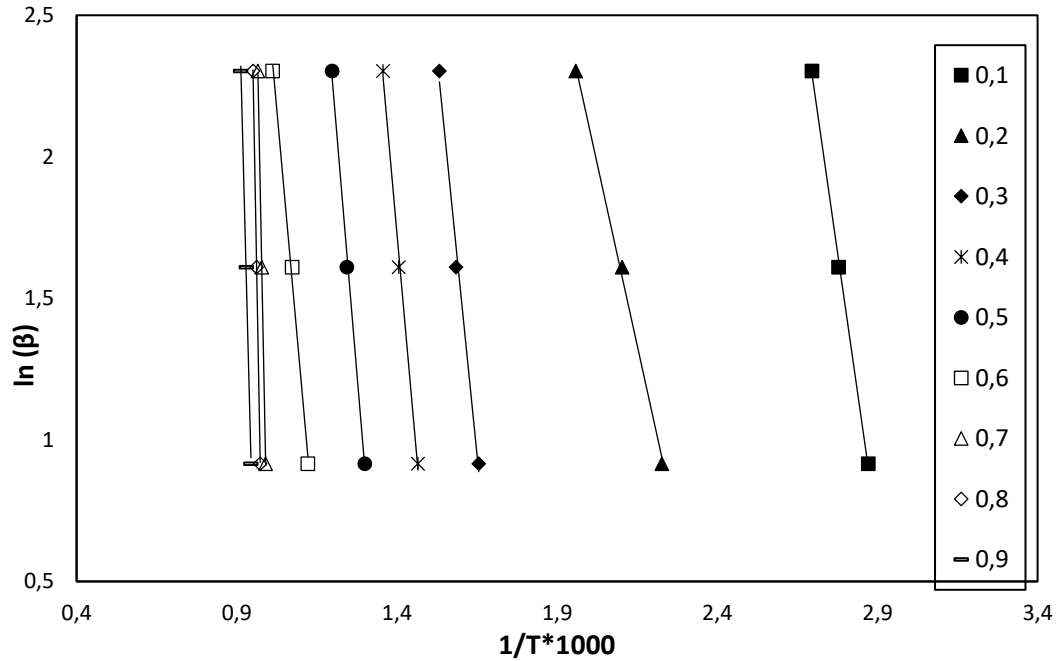
Şekil 267. Hümkik maddenin termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen DTG eğrileri

Şekil 26'daki TG eğrilerinde ısıtma hızının artışı ile bozunmaların daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 27'deki DTG eğrilerinde daha belirgin bir şekilde görülmektedir.

Yapılan çalışmada hümik maddenin bozunma eğrisi tek bölge olarak kabul edilmiş ve buna göre her bir sıcaklık için dönüşüm (α) değerleri TG verilerinden hesaplanmıştır. Dönüşüm değerleri aktivasyon enerjisinin hesaplanması için KAS ve FWO yöntemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 278. KAS yöntemine göre dönüşüm (α) değerlerine karşılık sıcaklık değerleri



Şekil 289. FWO yöntemine göre dönüşüm (α) değerlerine karşılık sıcaklık değerleri

Tablo 11. I. Hümik maddenin bozunması için KAS ve FWO yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri (Ea) ve korelasyon katsayısı (r²)

KAS Method			FWO Method	
α	Ea (kJmol ⁻¹)	r ²	Ea (kJmol ⁻¹)	r ²
0.1	59.76	0.9985	62.49	0.9987
0.2	37.78	0.987	40.60	0.9982
0.3	82.97	0.9915	88.78	0.9931
0.4	94.07	0.9964	100.63	0.997
0.5	99.89	0.9965	106.65	0.9971
0.6	89.4	0.9954	99.81	0.9969
0.7	460.77	0.9996	454.15	0.9996
0.8	495.06	0.9999	487.02	0.9999
0.9	347.25	0.9974	347.117	0.9977

Hümik maddenin TG deneyleri farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5 ve 10°C/dak) gerçekleştirildi. Kinetik analiz için hümik maddenin genel bozunma prosesi 25°C ile 1000°C sıcaklık aralığı dikkate alınmıştır. Şekil 28 ve Şekil 29' dan görülebileceği gibi, kinetik analiz sırasıyla KAS ve FWO yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir ve her dönüşüm değeri için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri, KAS yönteminde $\ln(\beta/T^2)$ ' ye karşılık $(1/T \cdot 1000)$ grafiğinin eğiminden ve FWO yönteminde ise $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $(1/T \cdot 1000)$ grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır.

Şekil 28 ve 29 incelendiği zaman tüm lineer eğrilerin birbirine paralel olmadıkları, ancak 0.1-0.2, 0.3-0.6 ve 0.7-0.9 dönüşüm aralıklarında birbirlerine paralel oldukları görülmektedir. Ayrıca bu bölgelere ait olan aktivasyon enerjilerinin ise düşük, orta ve yüksek değerlerde olması da oldukça anlamlıdır. KAS yöntemine göre 0.1-0.2 dönüşüm aralığı için ortalama aktivasyon enerjisi yaklaşık 48.77 kJmol⁻¹'dir. Bu düşük aktivasyon enerjisi değeridir ve (TG-DTG eğrisindeki Bölge 1) hümik maddedeki nemin giderilmesine karşılık gelir. 0.3-0.6 dönüşüm aralığı için ortalama aktivasyon enerjisi 91.58 kJmol⁻¹'dir. Bu orta aktivasyon enerji değeridir ve (TG-DTG eğrisindeki Bölge 2) hümik maddedeki karbonlu yapıların oksidasyonundan uçucu maddelerin uzaklaşmasına karşılık gelir. Aromatik karbonil/karboksil bileşikler 700°C'ye kadar bozunurlar. 0.7-0.8 dönüşüm aralığı için ortalama aktivasyon enerjisi 477.92 kJmol⁻¹ ve 0.9 dönüşüm değeri için 347.25 kJmol⁻¹'dir. Bunlar yüksek aktivasyon enerjisi değerleridir ve (TG-DTG eğrisindeki Bölge 3) hümik maddedeki inorganik yapı içinden CO₃⁻² ve -CH₃ bileşiklerinin ayrıldığını gösterir.

Dönüşüm değerlerine (α) karşılık aktivasyon enerji değişimleri Tablo 12’de verilmiştir. Bu değerlerin yüksek korelasyon katsayılarına (r^2) sahip oldukları ayrıca KAS ve FWO yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjilerinin yaklaşık olarak aynı sonuçlar verdiği yine Tablo 11’den görülmektedir.



SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışmamızda findıkkabuğu ve findık kavsagından hümkik maddeler (fülvik asit + hümkik asit) elde edilmiştir. Yapısal analizler, basit ve ucuz bir yöntem olan HNO_3 ile oksitlenen findık kavsagının KOH ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen potasyum humat için yapılmıştır. ^1H -NMR, SEM, BET, FTIR, TG-DTG/DSC ve TG-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

^1H -NMR analizi ile yapıda yüksek oranda alifatik, aromatik ve karbonhidratlı yapıların olduğu görülmüştür.

SEM analizinde hümkik maddenin oldukça amorf ve sıkıştırılmış mikro agregalardan oluştuğu anlaşılmıştır.

BET yüzey alanı, hümkik madde için $S_{\text{BET}}=0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Por boyut dağılımında ise hem mikropor bölgesinde (7.94-13.37 nm) ve hem de mezopor bölgesinde (20.19-39.81 nm) çok küçük bir alana sahiptir. BET ve SEM analizleri birbirlerini doğrular niteliktedir.

Hümkik maddenin yapısını daha iyi anlayabilmek için orijinal, 200, 500, 700 ve 1000°C 'deki örneklerin FTIR analizleri yapıldı. Orijinal hümkik maddede genellikle gözlenen türler arasında O-H, C-H, aromatik C=C, C-O, ve C=O, Si-O/silikat içerikli yapılar bulunduğu anlaşıldı. Sıcaklık arttıkça yapı içinde bazı grupların azaldığı, hatta bazı grupların da ($3700\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ 'de -OH, $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ de C-H, $1800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ 'de C=C, C=O gibi) kaybolduğu görülmektedir. $1800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ aralığına düşen C=C ve C=O grupları 500°C 'de; 700°C 'de çok belirgin olarak görülen $1500\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığına düşen inorganik yapı içindeki CO_3^{2-} ve CH_3 grupları ise 1000°C 'de kaybolmaktadır.

Hümkik maddenin $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, hava ortamında 25°C 'den 1000°C 'ye kadar TG-DTG/DSC analizleri yapıldı. Hümkik maddenin hava ortamında bozunması üç adımda gerçekleşmektedir. 1. Adımda $25\text{-}180^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında hümkik madde %11.6 oranında nemini kaybetmiştir. Bu durum DTG grafiğinde oldukça keskin bir pik, aynı zamanda DSC eğrisinde ise endotermik bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. 2. Adımda $180\text{-}700^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ise hümkik maddeden uçucuların uzaklaşması ve artan sıcaklıkla yapıdaki karbonun yanması gerçekleşmektedir. Ağırlık kaybı yaklaşık %27.8'dir ve DSC eğrisinde küçük ekzotermik bir pik olarak görülür. 3.adım olan $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 32 kütle kaybı, DSC eğrisinde karşılık gelen keskin bir ekzotermik pik eşlik eder. Bu adımda inorganik

matris içinde bulunan organik karbonun bozunduğu düşünülmektedir. TG profiline göre bozunma sonunda elde edilen kalıntı yaklaşık % 35.35 olarak bulunmuştur.

Çalışmamızda, TG-DTG/DSC analizi, TG-FTIR analizi ile desteklenmiştir. Özellikle düşük sıcaklıklarda yapıdan suyun uzaklaştığı görülür. Sıcaklığın artmasıyla yaklaşık 350°C’de 2400-2220 cm⁻¹ aralığında CO₂’in piki görülmeye başlamış CO₂ maksimum değerine 750-800°C’de ulaşmıştır. Ayrıca 800°C’de 2220-2050 cm⁻¹ CO spektrumu kendini göstermektedir. Yine 4000-3600 cm⁻¹’de O-H spektrumu 750-800°C’de maksimum değerdedir. Bu analizle DTG eğrisindeki maksimum pik sıcaklıklarında, en fazla yayılan gaz miktarları (TG-FTIR) karşılık geldiği anlaşılmıştır.

TG-FTIR analizine dayanarak, 650°C ile 850°C arasında oluşan ekzotermik reaksiyondan salınan CO₂ ve H₂O miktarının diğer sıcaklıklardan daha fazla olduğu ve bu sıcaklık aralığında reaksiyonun karbonlu bir yapının bozunmasından dolayı olduğu söylenebilir.

TG-DTG/DSC, TG-FTIR ve farklı sıcaklıklarda çekilen FTIR sonuçları beraber düşünüldüğünde, FTIR spektrumunda görülen 1500-1200 cm⁻¹ aralığındaki pikin TG-DTG/DSC profilinde büyük bir ağırlık kaybına ve belirgin ekzotermik bir pike sebep olduğu anlaşılmıştır.

Bununla beraber hümik maddenin farklı ısıtma hızlarında bozunma eğrileri elde edilerek bozunma olayının kinetik analizi de gerçekleştirilmiştir. Kinetik analiz KAS ve FWO yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Her dönüşüm değeri için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. KAS yöntemine göre (TG-DTG eğrisindeki Bölge 1) aktivasyon enerjisi 48.77 kJmol⁻¹dür ve hümik maddedeki nemin giderilmesine karşılık gelir. 0.3-0.6 dönüşüm aralığı için ortalama aktivasyon enerjisi 91.58 kJmol⁻¹dür ve (TG-DTG eğrisindeki Bölge 2) hümik maddedeki karbonlu yapıların oksidasyonundan uçucu maddelerin uzaklaşmasına karşılık gelir. Aromatik karbonil/karboksil bileşikleri 700°C’ye kadar bozunurlar. 0.7-0.8 dönüşüm aralığı için ortalama aktivasyon enerjisi 477.92 kJmol⁻¹ ve 0.9 dönüşüm değeri için 347.25 kJmol⁻¹dür ve (TG-DTG eğrisindeki Bölge 3) hümik maddedeki inorganik yapı içinden CO₃⁻² ve -CH₃ bileşiklerinin ayrıldığını gösterir.

Elde edilen bu sonuçlarla hümik maddenin belirgin karakteristik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Literatürdeki verilerle karşılaştırıldığı zaman, elde edilen hümik maddenin ısıl kararlılığı, davranışı ve bozunma kinetiğinin farklı olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda önemli bir enerji açığa çıkararak bozunması diğer hümik maddelere göre farkını ortaya koymuştur. FTIR analizi ile yapılan termal analiz deneyleri, hümik maddenin 700°C’nin üzerinde bozunduğu ve inorganik bileşenlerin karbonlu yapıyı çok dirençli hale getirdiğini

göstermiştir. Başka bir deyişle, bileşenler hümik maddeye yüksek termal stabilite kazandırmıştır.

Hümik maddelerin termal stabilitesini araştırmak, bunların su içeriği, yapısı, stabilitesi, mikrobiyal parçalanabilirliği ve çözünürlüğü üzerinde güçlü bir etkisi olduğundan oldukça önemlidir. Ayrıca hümik bir maddenin termal davranışı bu tür maddelerin kökenine, tipine (örneğin, fulvik veya hümik asit) ve yapısal özelliklerine son derece bağlıdır.

Sonuç olarak, atık bir malzeme olan fındık kavrısından elde edilen hümik maddenin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu, yüksek sıcaklıklarda belirgin ekzotermik bir reaksiyonla yandığı/bozunduğu söylenebilir.



KAYNAKLAR

- Alpay, Ş., 2013. Hümik Asit Esaslı Absorban Maddelerle Ağır Metal Giderimi, s. 19-21.
- Achard, F.K., 1786. *Chemische Untersuchung des Torfs*, 2, 391–403.
- Akahira, T., Sunose, T., 1971. Joint Convention of Four Electrical Institutes, *Science Technology*, 16, 22-31
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Revel, J.C., 2004. Elemental analysis, FTIR and ¹³C-NMR of humic acids from sewage sludge composting. *Agronomie, EDP Sciences*, 24 (1), pp.13-18.
- Antunes, M., Fernandes, A.N., Crespo, J.S., Giovanella, M., *Thermal Degradation of Humic Acids From Aquatic Environments*, 2007. 9 Congresso Brasileiro de Polimeros, Portugal.
- Araujo, J. R., Archanjo, B.S., de Souza, K.R., Kwapinski, W., Falcão, N.P.S., Novotny, E. H., Achet, C.A., 2014. Selective extraction of humic acids from an anthropogenic Amazonian dark earth and from a chemically oxidized charcoal, *Biol Fertil Soils* DOI 10.1007/s00374-014-0940-9.
- <http://www.arctech.com/actosol.html>, 20.04.2020.
- Asing, J., Wong, N.C., Lau, S., 2009. Optimization of Extraction Method and Characterization of Humic Acid Derived from Coals and Composts, *J. Trop. Agric. And Fd. Sc.* 37-2, 211–223.
- Aşar, N. 2011. Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Sentezlenmesi ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aybek A.Ş. 1996. Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ateşli A., 2006. Hümik Maddelerin İçme Suyu Dezenfeksiyonu Prosesine Etkileri' Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi.
- Benz, M., Schink, B., Brune, A., 1998. Humic acid reduction by *Propionibacterium freudenreichii* and other fermenting bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 4507-4512.
- Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O, Li, C., Tang Tong B., Roduit B., Malek J., Mitsunashi T., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 125-143.
- Burnham, A. K., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project-Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods, *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 165-170.
- Büyükköskün, T., 2008. Hümik Asitin Vicia faba (Bakla) da Fide Gelişimine ve Alüminyum Toksisitesine Etkisinin Belirlenmesi, Doktora tezi, M.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Changlung, C., Wang, X., Jiang, H., Hu, E., 2007. Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM, *Colloids Surface A* 302, 121–125.
- Chiou, C.T., Fwu, J., Lee, Boyd, S. A., 1992. The surface area of soil organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2, 404-406.
- Doğan H, Koral M, Vatansever A, Inan T, Ziypak M et al. New method for the production of barium humate from Turkish coal. *Advances in Chemical Engineering Science* 2015; 5: 290-298.
- Doyle, CD. 1962. Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *J Appl Polym Sci.* 6, 639-42.

- Duncan, D.A., Bodle, W.W., Banejerd, D.P., 1981. Energy from biomass and waste, 5th Symposium, Papers: Institute of Gas Technology, Chicago, pp. 917.
- Earnest, C.M. 1984, Modern thermogravimetry, Anal. Chem. 56, 1471A.
- Elbeyli Y, and Pişkin S 2006. Combustion and pyrolysis characteristics of Tunçbilek lignite. J Therm Anal Calorim. 83(3):721-726.
- Eyheraguibel, B., Silvestre, J., Morard, P., 2008. Effects of Humic Substances Derived from Organic Waste Enhancement on the Growth and Mineral Nutrition of Maize, Bioresource Technology, 99, 4206.
- Fındık Raporu 2018 yılı, 2019. T.C. Ticaret Bakanlığı Esnaf, Sanatkarlar ve Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü
- Flynn, J., Wall, L.. 1966. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 4(5), 323-328.
- Fong, S.S., Seng, L., Chong, W.N., Asing, J., Nor, M.F.M., Pauzan, A.S.M., 2006. Characterization of the Coal Derived Humic Acids from Mukah, Sarawak as Soil Conditioner, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 17, No. 3, 582-587.
- Geankoplis, C.J., Taşınma Süreçleri ve Ayırma Süreçleri İlkeleri, Çeviri, 4. Basım, s.802-803.
- Gerasimowicz, W.V., and Byler, D.M., 1985. Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids, Soil Sci 139(3), 270–278.
- Gezici, O., 2010. Akış enjeksiyon-kromatografik yöntemlerle immobilize hüyük asidin sabit faz özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 28-33.
- Giovanella, M., Parlanti, E., Soriano-Sierra, E.J., Soldi, M.S., Sierra, M.M.D., 2004. Elemental Compositions, FT-IR Spectra and Thermal Behaviour of Sedimentary Fulvic and Humic Acids From Aquatic And Terrestrial Environments Geochemical Journal, Vol. 38, pp. 255- 264.
- Gigliotti, G., Businelli, D., Guisquiani, P.L., 1999. Composition changes of soil humus after massive application of urban waste compost: a comparison between FT-IR spectroscopy and humification parameters, Nutr Cycl Agroecosyst 55(1), 23–28.
- Gonzalez S., Fernandez-Lorente M., Gilaberte-Calzada Y., 2008, The latest on skin photoprotection. Clin Dermatol
- Hasançebi, Ö., 2006. Sol-Gel Yöntemi ile Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hill M.K., 2010. Understanding Environmental Pollution, Third Edition Cambridge University Press, New York, pp. 534.
- <https://humic-substances.org>, International Humic Substances Society. 2018. What are humic substances?, 25.05.2020.
- Joone, G.K., Dekker, J., Van Rensburg C.E., 2003. Investigation of the immunostimulatory properties of oxihumate. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 58, 263-267.
- Kabay, T., 2018. Ejons International Refereed & Indexed Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences ISSN 2602 – 4136, 37-44.
- Kaçar, B., ve Katkat, A.V., 1999. Bursa. Gübreler ve Gübreleme Tekniğı, Uludağ Üniversitesi Vakfı, Yayın No: 144, Vipaş Yayın No: 20.
- Karakuş, K., 2008. Üniversitemizdeki polietilen ve polipropilen atıkların polimer kompozit üretiminde değerlendirilmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.
- Kerndorff, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of Metals on Humic Acid, Geochimica Cosmochimica Acta, 44, 1701.
- Kimya mühendisliğine giriş 1. Basım – Ayırma süreçleri prosesleri, s19.
- Kissinger, H., 1956. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 57(4), 217-221.

- Kliche K, Popovic ZV 1990. Far-infrared spectroscopic investigations on CuO. *Physical Review B*, 42, 10060-10066.
- Klöcking R., Helbig, B., Schotz, G., Schacke, M., Wutzler, P., 2002. Anti-HSV-1 activity of synthetic humic acid-like polymers derived from p-diphenolic starting compounds, *Antiviral Chemistry & Chemotherapy*, 13, 241–249.
- Kolokassidou, C., Pashalidis, I., Costa, C.N., Efstathiou, A.M., Buckau, G., 2007. Thermal Stability of Solid And Aqueous Solutions of Humic Acid, *Thermochimica Acta*, 454, 78–83.
- Kucerík, J., Ková, J., Peka, M., 2004. Thermoanalytical Investigation of Lignite Humic Acids Fractions *Journal of Thermal Analysis And Calorimetry*, Vol. 76 (2004) 55–65
- Kunç, Ş., 2002. Hümik Asitlerin Tarımda Kullanımı (III), *Hasad Dergisi*, s.50.
- Kutluca, M., 2007. Hümik Asitlerin Metal Tutma Ve Ligand Değiştirme Özelliklerinin İncelenmesi, s.1-103.
- Liang L., Lv J., Luo L., Zhang J., Zhang S., 2011. Influence of Surface-coated Fulvic and Humic Acids on the Adsorption of Metal cations to SiO₂ Particles, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 389, 27-32.
- Lipczynska, E., and Kochany, J., 2008. Effect of humic substances on the fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH, *Chemosphere*, 73, 745–750.
- Lupascu, T., Ciobanu, M., 2009. Adsorption of humic acids and of some metal ions from aqueous solutions on activated carbons, *5th International Conference on Environmental Engineering and Management* 8.
- Maciejewski, M., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield, *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 145-154.
- Majakova, E.F., and Proskurjakov, V.A., 1972. *Proc. 4th International Peat Congress*, Ontaniemi, pp. 235.
- Moraes, G.M., Xavier, F.A.S., Mendonça, E.S., Filho, J.A.A., Oliveira, T.S., 2011. Chemical and Structural Characterization of Soil Humic Substances under Agroforestry and Conventional Systems, *R. Bras. Ci. Solo*, 35, 1597-1608.
- Nadi, M., 2012. Characterization of soil humic substances in Hungarian and Iranian soils. *Szent István University Doctoral School of Environmental Sciences. Ph.D. Dissertation.*
- Oliveira, L.C., Ribeiro, C.A., Rosa, A.H., Botero, W.G., Rocha, J.C., Romão, L.P.C., Dos Santos, A., 2009. Thermal Decomposition Kinetics of Humic Substances Extracted from Mid-Rio Negro (Amazon Basin) Soil Samples, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 6, 1135-1141.
- Ortega, A., 1996. Some successes and failures of the methods based on several experiments, *Thermochimica Acta*, 284, 379-387.
- Oyuryuz Z., Gurel, A Hümik Maddelerin Kullanım Alanı ve Sektöründe Girişimcilik 2012. 8347-34.

- Pflug, W. ve Ziechman, W., Humic acids and the disruption of bacterial cell walls by lysozyme. *Soil Biol. Biochem.* 1982. 14, 165-166
- Prado, A.G.S., Sales, J.A.A., Airoidi, C., 2002. The Increased Thermal Stability Associated with Humic Acid Anchored Onto Silica Gel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 191–197.
- Purmalis, O., Porsnovs, D., Klavins, M., 2011. Differential Thermal Analysis of Peat and Peat Humic Acids *Scientific Journal of Riga Technical University Material Science and Applied Chemistry*, 24.
- Quaoudi, F.Z., Fels, L., Winterton, P., Lemee, L., Ambles, A., Hafidi, M., 2014. Study of Humic Acids during Composting of Ligno-Cellulose Waste by Infra-Red Spectroscopic and Thermogravimetric/Thermal Differential Analysis, *Compost Science & Utilization*, 22:188–198.
- Rajca M., Bodzek M., 2013. Kinetics of fulvic and humic acids photodegradation in water solutions, *Separation and Purification Technology* 120:35–42
- Ravdnitz, H., 1958. Concerning a Pigment Commonly Attributed to The Presence of Leuco-Anthocyanin. *Science*, 128:782.
- Rosa, A.H., Oliveira, L.C., Bellin, I.C., Rocha, J.C., Romao, L.P.C., Filho, N.L.D., 2005. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils, *Thermochimica Acta* 433, 77–82.
- Rotaru, A., Nicolaescu, I., Rotaru, R., Neaga. C., 2008. Thermal Characterization of Humic Acids and Other Components of Raw Coal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92-1, 297–300.
- Scaccia, S., 2013. TG-FTIR and kinetics of devolatilization of Sulcis coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:95-102.
- Schnitzer, M., 1978. *Soil Organic Matter*. Editors: M. Schnitzer and S.U. Khan, Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- Schulze, D.G., Nagel, J.L., Van, G.E., Scoyoc, T.L. Henderson, M.F., Baumgardner and D.E. Stott, 1993. Significance of Organic Matter in Determining Soil Colors. *Soil Color Proceedings of Symposium*, San Antonio, Texas, 21-26 october 1990. Edited by Bingham, J.M., Ciolhosz, E.J., 71-90, Madison, USA; Soil Sci. Soc. America Inc
- Senesi, N., Miano, T.M., Brunetti, G., 1996. Humic-like sub-stances in organic amendments and effects on native soil humic substances, In: Piccolo A (ed), *Humic substances in terrestrial ecosystems*, Elsevier, Amsterdam, pp 531–59.
- Shaw, D.V., 1991. Variation for Objective and Subjective Measures of Fresh Fruit Color in Strawberries, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 116(5), 894-898.
- Sîrbu, C.E., Cioroianu, T.M., Rotaru, P., 2010. About The Humic Acids and Thermal Behaviour of Some Humic Acids, *Physics Auc*, 20-1, 120-126.
- Soler-Rovira P.A., Brunetti, G., Polo, A., 2003. Effects of amendment with composted sludge on soil humic acid properties, *Compost Sci Util* 11(2), 176–184.
- Souza, F., Braganc, S. R., 2018. Extraction and characterization of humic acid from coal for the application as dispersant of ceramic powders, *J Materials Research and Technology*, 7(3), 254–260.
- Stevenson, F.J. 1982. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. Wiley Interscience, New York.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction*, 2nd. Edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, 285.
- Stuart, B., *Infrared Spectroscopy*. New York, USA: John Wiley & Sons, 2004, pp.138.
- Szabo, P., 2004. Characterization of alginite humic acid content, *Desalination*, 163, 85-91.
- Tarhan, İ., 2011. *Hümik Maddelerin Bazı Biyokimyasal Kaynaklardan Ekstraksiyonu ve Akış Enjeksiyon Sistemleriyle Tayin Metotlarının Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.

- Tonbul, Y., Erdogan, S., 2007. Investigation of Pyrolysis Kinetics of Humic Acids from Low Rank Anatolian Coal by Thermal Analysis, *Energy Sources, Part A*, 29-10, 931-938.
- Tubic, A., Agbaba, J., Dalmacija, B., Molnar, J., Snezana Maletic, Watson, M., Perovic, S.U., 2013. Insight into changes during coagulation in NOM reactivity for trihalomethanes and haloacetic acids formation, *Journal of Environmental Management* 118, 153-160.
- Unsal, T., Ok, S.S., 2001. Description of characteristics of humic substances from different waste materials, *Bioresource Technology*, 78, 239-242.
- Valdrighi, M., Pera, A., Agnolucci, M., Frassinetti, S., Lunardi, D. and Vallini, G. 1996. Effect of humic acids on phosphate level and energetic metabolism of tobacco BY-2 suspension cell cultures, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 58, 133-144.
- Vaughan, D., Mac Donald, I.R., 1976. Some Effect of Humic Acid on Cation Uptake by Parenchyma Tissue. *Soil Biology and Biochemistry*, 8(5), 415-421.
- Verstraete, W., Devliegher, W., 1997. Formation of nonbioavailable organic residues in soil: perspectives for site remediation. *Biodegradation* 7, 471-485.
- Vyazovkin, S., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-The Light at the End of the Tunnel, *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 155-163.
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, L. M., Pérez-Maqueda, L. M., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520, 1–19.
- Waksman, S.A., 1938. *Humus: origin, chemical composition, and importance in nature.* Williams and Wilkins Co., Baltimore.
- Wang K, Deng J, Zhang Y, Wang C 2018. Kinetics and mechanisms of coal oxidation mass gain phenomenon by TG-FTIR and in situ IR analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 132:591-598.
- Yang J, Chen H, Zhao W, Zhou J. 2016. TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 296-309.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Fatma KARA
Doğum tarihi:	31.03.1992
Doğum Yeri:	Giresun
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Aydınlr Mahallesi 77 nolu sokak no:273 Giresun/Merkez
E-mail:	fatma.kara.g@gmail.com
Eğitim	
Lise:	Atatürk Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi/Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi/Kimya Mühendisliği/ Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilimdalı
Doktora:	
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi