



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**HÜMİK MADDELERİN
LEONARDİTLERDEN EKSTRAKSİYONU VE
HÜMİK ASİT İÇERİKLERİNİN İNFRARED
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

Yasemin AĞAÇAYAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Yasemin AĞAÇAYAK tarafından hazırlanan “**Hümik Maddelerin Leonarditlerden Ekstraksiyonu ve Hümik Asit İçeriklerinin İnfrared Spektroskopisi İle İncelenmesi**” adlı tez çalışması 29/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin KARA


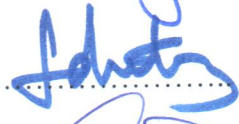
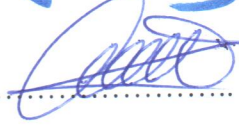
Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ

Üye

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

İmza


.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Yasemin AĞAÇAYAK

02/09/2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS

HÜMİK MADDELERİN LEONARDİTLERDEN EKSTRAKSİYONU VE HÜMİK ASİT İÇERİKLERİNİN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ

Yasemin AĞAÇAYAK

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ

2019, 60 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ

Prof. Dr. Hüseyin KARA

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Hüyük maddeler, doğada bozunmuş olan bitki ve hayvan kalıntılarının kimyasal ve biyolojik olarak parçalanması sonucu oluşan organik maddelerdir. Ayrıca, hüyük maddeler sarıdan siyaha renkleri değişen yüksek molekül ağırlığına sahip heterojen maddeler olarak bilinirler. Özellikle, linyitler, leonarditler, organik atıklar ve biyolojik atıklar hüyük maddeler için iyi bir kaynak olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, Muğla-Milas ve Kahramanmaraş-Elbistan bölgelerine ait leonarditler İlgin TKİ AŞ'den temin edilmiştir. Numuneler üzerinde ekstraksiyon işlemleri 4 farklı ekstraksiyon süresinde yapılmıştır. KOH ve NaOH alkali çözeltileri kullanılarak hüyük asit elde edilmiştir. Ekstraksiyon yüzdesinin süreye bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Hem standart hüyük asit hem de leonarditten elde edilen hüyük asitlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) spektrumları çekilmiş, ayrı ayrı ve karşılaştırmalı olarak spektrumlar değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ekstraksiyon, FTIR, hüyük madde, hüyük asit, leonardit.

ABSTRACT

MSc THESIS

**EXTRACTION OF HUMIC SUBSTANCES FROM LEONARDITES AND
INVESTIGATION OF HUMIC ACID CONTENTS BY INFRARED
SPECTROSCOPY**

Yasemin AGACAYAK

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

Advisor: Assist. Prof. Dr. Fatih DURMAZ

2019, 60 Pages

Jury

Assist. Prof. Dr. Fatih DURMAZ

Prof. Dr. Hüseyin KARA

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Humic substances are organic substances formed as a result of chemical and biodegradation of plant and animal residues degraded in nature. In addition, humic substances are known as high molecular weight heterogeneous substances whose colors vary from yellow to black. In particular, lignites, leonardites, organic wastes and biological wastes are seen as a good source of humic substances.

In this study, leonardites belonging to Muğla-Milas and Kahramanmaraş-Elbistan regions were obtained from Ilgin TKİ joint stock company. Extraction was carried out on the samples in four different extraction times. Humic acid was obtained by using KOH and NaOH alkali solutions. The variation of percentage of extraction based on time was investigated. FTIR spectra were taken to determine the functional groups of humic acids obtained from both standard humic acid and leonardite.

Keywords: Extraction, FTIR, humic substances, humic acid, leonardite.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarından Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ danışmanlığında tamamlanmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu tezin her adımında yardımlarını esirgemeyen hocama teşekkür ederim. Desteklerinden ötürü, başta Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Hüseyin KARA hocama ve diğer bölüm hocalarıma, lisansüstü öğrenci ve diğer personel arkadaşlarıma da teşekkür ederim. Ayrıca emeği geçen Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü hocaları ve personeline de teşekkür ederim. Bu tez aşamasında bana katlanan ve desteklerini esirgemeyen kızlarım, Emine, Merve ve Ayşe AĞAÇAYAK'a sonsuz şükran ve minnetlerimi sunarım.

Yasemin AĞAÇAYAK
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Leonardit	3
2.1.1. Leonarditin genel özellikleri	3
2.1.2. Leonarditin kullanım alanları	4
2.2. Hümik Maddeler	5
2.2.1. Hümik maddelerin sınıflandırılması	5
2.2.2. Hümik maddelerin oluşumu ve bozunması	7
2.2.3. Hümik maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.2.4. Hümik maddelerin kullanım alanları	11
2.3. Hümik Maddelerin Elde Edilme Yöntemleri	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. Numunelerin Hazırlanması	14
3.2. Numunelerin Analizi.....	15
3.3. Hümik Asit Ekstraksiyon Deneyleri	15
3.4. FTIR Analizleri	17
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	18
4.1. Alkali Çözeltilerle Yapılan Ekstraksiyon Deneyleri	18
4.1.1. Muğla-Milas leonarditinden hümik maddelerin ekstraksiyonu	18
4.1.2. Kahramanmaraş-Elbistan leonarditinden hümik maddelerin ekstraksiyonu	19
4.2. Elde Edilen Hümik Asitlerin FTIR Analizleri	20
4.2.1. Muğla-Milas numunesinden eldedilen hümik asitlerin FTIR spektrumları ..	21
4.2.2. Kahramanmaraş-Elbistan numunesinden eldedilen hümik asitlerin FTIR	
spektrumları	35
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	599

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hümik maddelerin sınıflandırılması (Rice, 2008).	6
Şekil 2.2. pH değerlerine bağlı olarak hümik maddelerin çözünmesi	7
Şekil 2.3. Hümik maddelerin oluşumu.....	8
Şekil 2.4. Hümik maddelerin (hümik asit, fulvik asit ve hümin) fiziksel ve kimyasal özellikleri.	9
Şekil 2.5. Hümik asitin yapı modeli (Stevenson, 1982).....	10
Şekil 2.6. Fülvik asitin yapı modeli (Buffle ve ark., 1977)	10
Şekil 3.1. Numune alma işlemi.	14
Şekil 3.2. Leonardit numunelerinin orijinal nemini koruması için kapalı kaplarda saklanması.....	14
Şekil 3.3. Numune azaltma konileme-dörtleme işlemi.....	15
Şekil 3.4. Hümik asit eldesi için gerçekleştirilen deneysel aşamalar.....	16
Şekil 4.1. 1 nolu numune için KOH ve NaOH kullanılarak zamana karşı yapılan deneylerin ekstraksiyon % grafiği... ..	19
Şekil 4.2. 2 nolu numune için KOH ve NaOH kullanılarak zamana karşı yapılan deneylerin ekstraksiyon % grafiği.	20
Şekil 4.3. 1 nolu numunenin KOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	22
Şekil 4.4. 1 nolu numunenin KOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	23
Şekil 4.5. 1 nolu numunenin KOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	24
Şekil 4.6. 1 nolu numunenin KOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	25
Şekil 4.7. 1 nolu numunenin KOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.	26
Şekil 4.8. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	27
Şekil 4.9. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	28

Şekil 4.10. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	29
Şekil 4.11. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	30
Şekil 4.12. 1 nolu numunenin NaOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.....	31
Şekil 4.13. 1 nolu numunenin 6 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.....	32
Şekil 4.14. 1 nolu numunenin 12 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.	33
Şekil 4.15. 1 nolu numunenin 24 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.	34
Şekil 4.16. 1 nolu numunenin 48 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.	35
Şekil 4.17. 2 nolu numunenin KOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	36
Şekil 4.18. 2 nolu numunenin KOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	37
Şekil 4.19. 2 nolu numunenin KOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	38
Şekil 4.20. 2 nolu numunenin KOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	39
Şekil 4.21. 2 nolu numunenin KOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.....	40
Şekil 4.22. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	41
Şekil 4.23. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	42
Şekil 4.24. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	43
Şekil 4.25. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.	44
Şekil 4.26. 2 nolu numunenin NaOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.....	46

Şekil 4.27. 2 nolu numunenin 6 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.	47
Şekil 4.28. 2 nolu numunenin 12 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.	48
Şekil 4.29. 2 nolu numunenin 24 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.	49
Şekil 4.30. 2 nolu numunenin 48 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.	49
Şekil 4.31. 1 nolu numuneden KOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları.	50
Şekil 4.32. 1 nolu numuneden NaOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları.	50
Şekil 4.33. 2 nolu numuneden KOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları.	51
Şekil 4.34. 2 nolu numuneden NaOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları.	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Leonarditlerin kalitesine göre sınıflandırılması (Engin ve Cöcen, 2012).....	4
Çizelge 2.2. Doğal kaynakların içerdiği hümik asit yüzdeleri (Jackson, 1994; Tarhan, 2011; Ay, 2015).....	5
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan leonardit numunelerinin analizi.....	15
Çizelge 4.1. 1 nolu leonardit numunesi kullanılarak yapılan ekstraksiyon deney sonuçları	18
Çizelge 4.2. 2 nolu leonardit numunesi kullanılarak yapılan ekstraksiyon deney sonuçları	19
Çizelge 4.3. Hümik asit FTIR spektrumunun bant titreşim bölgeleri (Tatzber ve ark., 2007; Koopal ve ark, 1998)	21

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

FTIR: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi

HM : Hümik Madde

HA : Hümik Asit

FA : Fulvik Asit

OM: Organik Madde

TKİ: Türkiye Kömür İşletmeleri



1. GİRİŞ

Kömür, yanabilen sedimanter kökenli organik bir kayaç olup, bileşiminde karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementleri içermektedir. Milyonlarca yıl bulunduğu bölgenin jeolojik ve atmosferik şartlarının etkisi altında değişime uğramış bitki ve bitki artıkları olarak bilinmektedirler (Ateşok, 2009; Al, 2011). Bu şartlar altında organik atıklar zamanla değişime uğramakta ve sonuçta turba, linyit, taş kömürü ve antrasitler oluşmaktadır. Özellikle, bitkisel ve bununla birlikte hayvansal organik atıkların mantarlar, bakteriler ve farklı enzimler ile serbestleşmesi sonucunda organik tortul kütlelerin oluştuğu bilinmektedir. Bu kütlere ise turba adı verilmektedir. Turbaların üst üste depolanması ve bazı süreçler geçirmesi (dehidratasyon, demetanisasyon ve dekarboksilasyon) ile organik tortul kayaç haline dönüşerek kömürleri oluşturduğu da bilinmektedir (Kavuşan, 2007; Al, 2011).

Bununla birlikte kömür tabakalanmalarının yüzeye yakın kısımlarında yüksek miktarlarda hümik ve fulvik asit içeren bir kısmın olduğu ve bu kısımlarda leonardit yataklanmalarının oluştuğu belirtilmektedir (Olivella ve ark., 2002, Aylene ve ark., 2000, Piccolo ve Mbagwu 1989).

Leonardit, Dr. Leonard tarafından Amerika Birleşik Devletleri'nin eyaletlerinden biri olan Kuzey Dakota'da keşfedilmiştir. Leonardit içerdiği hümik maddelerden dolayı ayrıca humat, organik humat veya humus olarak da bilinmektedir (Young ve Frost 2001). Yüksek hümik asit içeriğine ulaşan leonarditler kömürleşme sürecini tam olarak tamamlamamış ve yüksek oksidasyona maruz kalmışlardır. Oksijen yüzdesinin fazla olması ve yakıt olarak kullanma imkanının olmayışı leonarditleri linyitlerden ayıran en önemli özelliğidir (Piccolo ve ark., 1997, Ricca ve ark., 1993). Leonarditler, metamorfizma ve hümifikasyon şiddetine bağlı olarak %50-80 hümik asit içermektedirler. Renkleri siyah veya kahverengi tonları arasında değişmekte sertlikleri ise düşük olup kolaylıkla ufalanabilmektedirler. pH değeri 3 ila 5 arasında iken yoğunluğu ortalama 0,80 g/cm³ civarındadır. Alkali ortamlarda özellikle KOH ve NaOH çözeltilerinde yüksek çözünürlüğe sahiplerdir. Bunun yanında suda çözünürlükleri çok düşük veya yok denecek kadar azdır. Çözelti rengi siyah parlak ve yağlı köpüklü bir görünüm arz etmektedir. Hümik maddelerden, hümik asit elde etmek için birçok yöntem kullanılmakta olup, en çok kullanılan yöntemler Kreulen ve Macar yöntemleridir. Alkali ortam oluşturmak için, en çok NaOH ve KOH kimyasalları

seçilmektedir. Bunların kullanılmasının sebebi ise ekonomik açıdan ucuz kimyasallar olmasıdır (Bentli ve ark., 2017).

Bu tez çalışmasında, Muğla Milas ve Kahramanmaraş Elbistan bölgelerine ait leonarditler Ilgın TKİ AŞ'den temin edilmiştir. Numunelerin organik madde (OM), hümik asit (HA) + fülvik asit (FA), nem, azot (N) yüzdeleri ve pH değerleri tespit edilmiştir. Bu numuneler üzerinde ekstraksiyon işlemleri yapılarak hümin, hümik asit ve fülvik asit ayrımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hümik asitlerin, Fourier Transformlı Infra Red (FTIR) spektrumları incelenerek değerlendirilmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Leonardit

Leonardit, milyonlarca yıl boyunca bitki ve hayvan kalıntılarının sulak yerlerde ve bataklık tabanlarında tortulaşması; buna ilaveten atmosferik ve jeolojik şartlar etkisinde, canlı atıklarının bozunması ve humifikasyonu sonucunda oluşan organik yapılardır (Özkan, 2007).

Ayrıca leonardit düşük rank ve ısıl değerine sahip olup, yüzeye çok yakın depolanmış linyit yatakları üzerinde, tam olgunlaşmamış, yüzeyin etkisi ile yüksek basınç altında okside olmuş özel bir kömür olarak bilinmektedirler (Kalaitzidis ve ark., 2003). Leonarditlerin, yakıt olarak kullanılmaması ve oksijen yüzdesinin fazla olması ile linyitten ayırt edilebilmesi mümkün olabilmektedir (Engin ve Cöcen, 2012)

1940 ve 1950'lerde bilim adamları toprak ve bitkilerden doğal olarak meydana gelen hümik maddelerin yararlarını araştırmış, araştırmalar devam ederken hümik asitçe zengin ve ekonomik değere sahip olan leonarditi keşfetmişlerdir (Odzoba ve ark., 2001). Leonardit, özellikle içerdiği hümik maddelerden dolayı humat, organik hümüt veya humus adları ile anılmaya başlanmıştır (Young ve Frost 2001).

2.1.1. Leonarditin genel özellikleri

Tarım sektöründe kara altın olarak bilinen leonardit çamur kıvamında bir yapıya sahiptir (Engin ve Cöcen, 2012). Gri ve kahverengi tonları ile siyaha kadar değişen yumuşak ufalanabilir özelliktedirler (Bentli ve ark., 2017). Organik toprak grubu içerisinde yer alan leonarditler, kömürleşme sürecini tam olarak tamamlayamamış ve linyitlerin üst bölgesinde oksitlenerek ve daha sonra humifikasyona uğrayarak oluşmuşlardır (Fong ve ark., 2006).

Leonarditlerin alkali çözeltilerde yüksek çözünürlük değeri olması önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Bunun yanında hümik asit (HA) içeriği, bünyesindeki organik madde miktarı, pH değeri, karbon ve azot miktarı, C/N oranı, özgül ağırlığı gibi parametreler de leonarditin kalitesini belirleyici özellikler arasında yer almaktadır.

Leonarditin %25-40 nem ve %50-80 hümik asit içerdiği literatürde belirtilmektedir (Şeker ve Ersoy, 2005; Engin ve Cöcen, 2012; Bentli ve ark., 2017).

Şeker ve Ersoy (2005)'e göre kurutma işleminin gerçekleştirilmesiyle nem içeriğinin %15-20'lere düşürülebildiği ifade edilmektedir. Yoğunluğunun ortalama $0,80 \text{ g/cm}^3$, pH değerinin ise ortalama 4 olduğu bilinmektedir. Belli oranlarda seyreltilmiş KOH ve NaOH çözeltilerinde çözünürlüğünün yüksek olduğu fakat su içerisinde çözünürlüğünün ise düşük olduğu belirtilmektedir (Adiloğlu ve ark., 2015; Engin ve Cöcen, 2012; Olivella ve ark., 2002). Yapılan çalışmalar neticesinde tam anlamıyla bir sınıflandırma yapılmadığı belirtilmekte olsa da Çizelge 2.1'de verilen kalite sınıflamasına göre değerlendirmeler yapılmaktadır.

Çizelge 2.1. Leonarditlerin kalitesine göre sınıflandırılması (Engin ve Cöcen, 2012).

Kalite	Hüyük asit (HA), %	Organik madde (OM), %	C/N	Alkali çözeltilerde çözünürlük	pH	Yoğunluk (g/cm^3)
Düşük	35-40	$35 \geq$	21 ± 1	Düşük	$6,5 \pm 1$	$1,4 \pm 0,1$
Orta	50-65	$50 \geq$	19 ± 1	Orta	$5,5 \pm 1$	$1,2 \pm 0,1$
Yüksek	65-85	$65 \geq$	17 ± 1	Yüksek	4 ± 1	$0,8 \pm 0,1$

2.1.2. Leonarditin kullanım alanları

1990'lı yıllardan sonra leonarditler ülkemizde diğer organik maddelere alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Akıncı, 2011). Tarım arazilerinde ürün ve toprak verimi artıran bir organik gübre olarak kullanılmaya başlanmış ve organik içeriği düşük tarım topraklarının değerlendirilmesi için ilave edilmektedir (İlhan, 1993; Karaman ve ark., 2012; Turan ve ark., 2013; Yürek ve ark., 2013).

Özellikle, tarımda, toprak düzenleyicisi olarak ilave edilen, hüyük asit üretiminde temel hammadde kaynağı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, sondaj çamuru içerisine katkı maddesi, toprak ıslahı ve temizlenmesinde, bunun yanında pis kokuların giderilmesinde temizleyici olarak kullanılmaktadır. Organik mineraller bakımından zengin olmasından dolayı hayvan yeminin içerisine katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Hava-su gibi filtreme sistemlerinde tutucu özelliğinden faydalanılmaktadır. Leonarditlerin derin sulardaki petrol, yağ ve radyoaktif içerikli kirlenmelerin temizlenmesinde kullanıldığı da bilinmektedir. Son yıllarda, kozmetik ürünlerde ve vitamin haplarında kullanılmasına yönelik çalışmalar da yapılmıştır (Dizman ve ark., 2012).

2.2. Hümik Maddeler

Hümik maddeler, doğada bozunmuş olan bitki ve hayvan artıklarının kalıntılarının kimyasal ve biyolojik olarak parçalanması sonucu oluşan organik maddelerdir. Ayrıca, hümik maddeler sarıdan siyaha kadar renkleri değişen yüksek molekül ağırlığına sahip heterojen maddeler olarak bilinirler. Özellikle, linyitler, leonarditler, organik atıklar (çay, zeytin karasuyu, cibre vb.) ve biyolojik atıklar hümik maddeler veya organik maddeler için iyi bir kaynak olarak görülmektedir. Bu hümik madde bulduran kaynaklar hümik asit, fulvik asit ve hümin içermektedir. Doğal kaynaklarda bulunan hümik asit oranları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

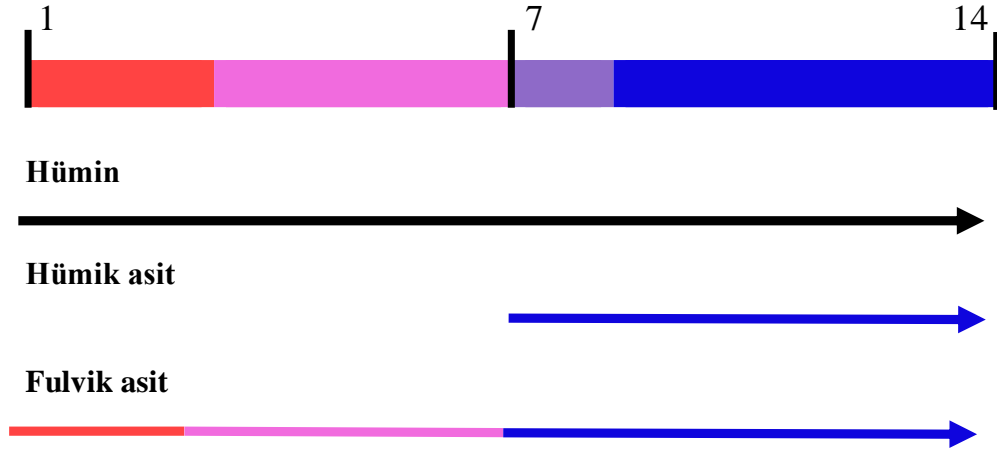
Çizelge 2.2. Doğal kaynakların içerdiği hümik asit yüzdeleri (Jackson, 1994; Tarhan, 2011; Ay, 2015).

Doğal Kaynaklar	% Hümik Asit
Leonardit	40-90
Deniz yosunu	20-40
Torf	10-30
Linyit	10-30
Hayvan gübresi	5-15
Toprak	1-5
Aritma çamuru	1-5
Taşkömürü	0-1

2.2.1. Hümik maddelerin sınıflandırılması

Hümik maddeler asit ve bazlardaki çözünürlüklerine göre hümik asit, fülvik asit ve hümin olmak üzere üç kısma ayrılır (Stevenson, 1982; Sparks, 2003; Szabo, 2004; Rice, 2008) (Şekil 2.1). Hümik asit, fülvik asitin aksine daha büyük molekül ağırlığına sahip olup daha uzun sürede parçalanır (Şener, 2011).

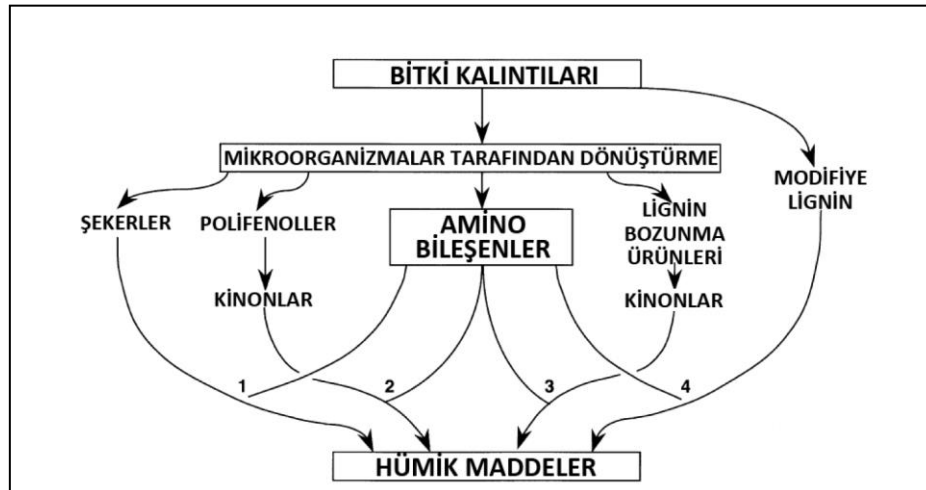
Bitki ve hayvan kalıntılarında oluşan hümik maddelerin yapıları tam olarak net olmamakla birlikte yapılarında çok sayıda fonksiyonel grup barındırırlar. Araştırmalar sonucunda turbaların yüklü miktarda hümik asit içerdiği belirtilmektedir (Zelazny ve Carlisle, 1974; Kononova, 1966), fakat nadiren turbadaki hümik maddenin çoğunun fülvik asitten oluştuğu da gözardı edilmemelidir (Schnitzer, 1967).



Şekil 2.2. pH değerlerine bağlı olarak hümik maddelerin çözünmesi

2.2.2. Hümik maddelerin oluşumu ve bozunması

Bitkilerin, hayvansal ve mikrobiyal artıkların, kısacası biyolojik kalıntıların zamanla çoğalarak mineral maddeye dönüşmesi esnasında ortaya CO₂ açığa çıkmakta iken, organik maddelerin depolanması hümik madde formunda ortaya çıkmaktadır. Bu organik maddelerin birikmesi, iklim koşullarına, diğer mineral madde türlerine, jeolojik zamanlara, toprak yapısına ve işlenişine bağlı olduğu belirtilmektedir (Stevenson, 1994). Stevenson (1994), tarafından hümik maddelerin oluşumunun (humuslaşma) 4 yolla olduğu ve leonarditler gibi turbalaşmış topraklarda hümik maddelere fazlaca rastlandığı ifade edilmiştir. Hümik maddelerin sulu ortamda oluşumu ise yosunların su tabanında tortulaşması veya durgun suyu besleyen akıntıların getirdiği bitki kalıntılarının birikmesi sonucunda oluştuğu ifade edilirken; bazı doymamış yağların hümik maddeleri oluşturduğu da bilinmektedir. Bu bitki kalıntılarının mikroorganizmalar tarafından şeker, polifenoller-kinonlar, lignin-kinonlar ve amino bileşenlere dönüştürülmesi ile toprakta hümik madde olarak depolandığı belirtilmektedir. Oluşum için gerçekleşen döngünün özeti aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Hümik maddelerin oluşumu.

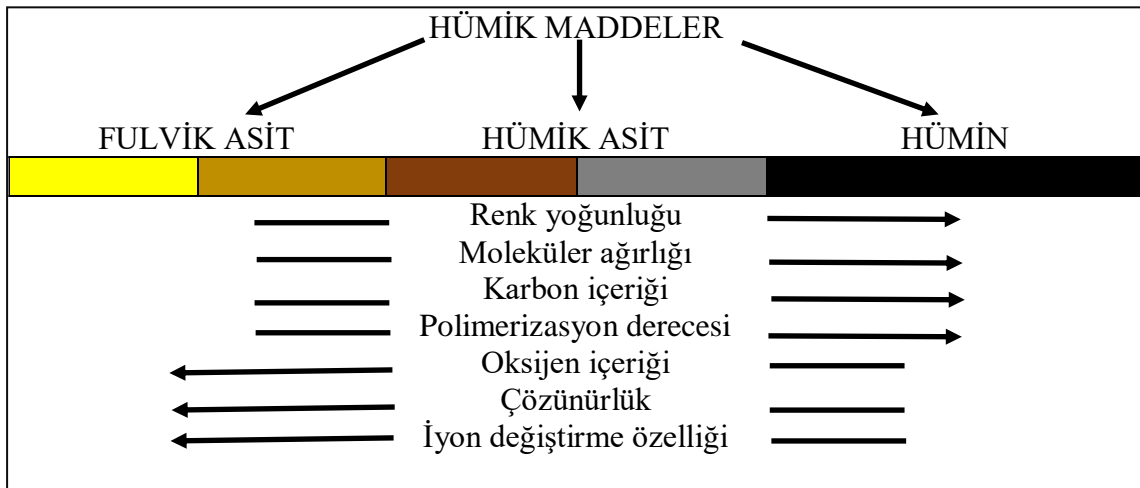
Heterojen yapıda olan hümik maddeler, refrakter özellik gösteren bozunmaya dayanıklı yapılardır (MacCarthy 2001). Metallerle yaptıkları kompleks yapılar bozunmayı dahada zorlaştırmaktadır (McKeague ve ark., 1986). Fakat bazı mikroorganizmalar hümik maddelerin bozunmasında etkindir (Grinhut ve ark., 2007). Genellikle su içerisinde bakteriplanktonlar tarafından kalıntıların hümik maddelere dönüşümü mümkündür. Bu yolla bozunmaya dirençli hümik maddeler fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşurlar (Sönmez, 2011).

2.2.3. Hümik maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Toprak, linyit, turba kömürü, kanalizasyon suları, kaynak suları gibi ortamlardaki çöktülerinden oluşan organik maddelerin çoğunu temsil eden yapılar hümik maddelerdir. Genellikle toprakta bulunan hümik maddelerin bünyesinde yaklaşık %50 oranında humin, %40 oranında humik asit ve %10 oranında fulvik asit bulunduğu düşünülmektedir (Chiou, 1989).

Hümik maddelerin (hümik asit, fulvik asit ve hümin) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklılık gösterdiği bilinmektedir (Şekil 2.4).

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, soldan sağa doğru gidildikçe; renk yoğunluğu, polimerizasyon derecesi, moleküler ağırlığı ve karbon içeriği artmaktadır. Sağdan sola gidildikçe ise oksijen içeriği, iyon değişimi ve çözünürlüğün arttığı görülmektedir.



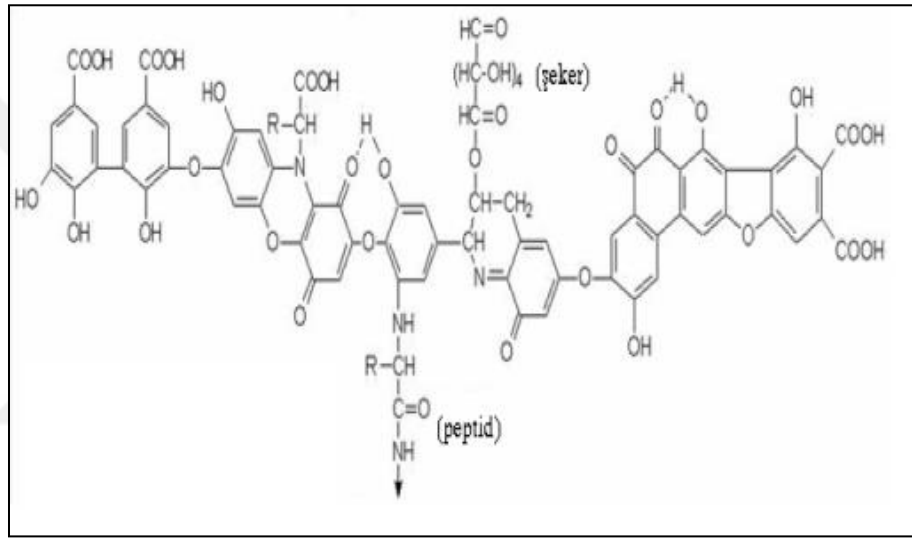
Şekil 2.4. Hümic maddelerin (hümic asit, fulvik asit ve hümin) fiziksel ve kimyasal özellikleri

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi, soldan sağa doğru gidildikçe; renk yoğunluğu, polimerizasyon derecesi, moleküler ağırlığı ve karbon içeriği artmaktadır. Sağdan sola gidildikçe ise oksijen içeriği, iyon değişimi ve çözünürlüğün arttığı görülmektedir. Fulvik asit rengi açık sarı ile sarı-kahverengi iken; hümic asit rengi koyu kahverengi ile gri-siyah olmaktadır. Hüminlerin ise siyah renkte olduğu görülmektedir. Molekül ağırlıklarının 2,000-300,000 arasında değiştiği, fulvik asitin %45 karbon içeriği var iken hüminlerin karbon içeriğinin %62 olduğu belirtilmektedir. Buna ilaveten oksijen içeriğinin yaklaşık olarak hüminlerde %30 iken, fulvik asitte ise %48 olmaktadır (Stevenson, 1982; Topkafa, 2006).

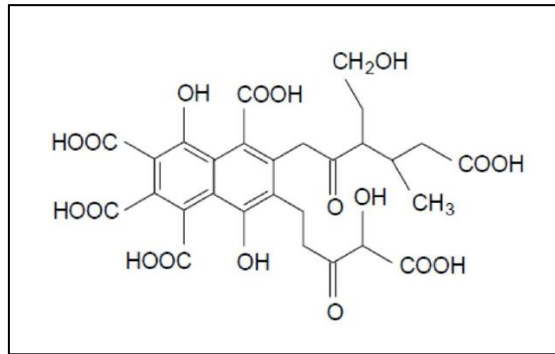
Humik maddelerinin en önemli parçalarından biri hümic asitlerdir. Bunlar, koloidal parçalar halinde dağılmış ve kokusuzdur. Doğal olarak hidrofilik yapıya sahip olup ekşimsi ve biraz acımsı tadı olmasından dolayı asidik içeriğe sahip olduğu söylenebilir (Orlov, 1985). Tan (2003) tarafından şeker kristalleri gibi ve hümic asit kristallerinin yüksek elektrostatik yüke sahip olduğu ifade edilmiştir. Hümic asitin yapısında bulunan –COOH grubu en önemli fonksiyonel grup olarak bilinirler. Hümic asitler ultraviyole ışınlarının iletimini sağlar. Bu nedenle canlılar için son derece önemlidir.

Hümic asitlerin ısıtıldığında erimeydiği, aksine hava ve azot ortamında ısıtıldığı zaman bozunduğu, oksitleyici ortamlarda özellikle 150-240°C’de oksitlenmenin gerçekleştiği bilinmektedir. 105°C’nin üzerinde yapılan kurutma işlemlerinde de hümic asitlerde değişimlerin görüldüğü tespit edilmiştir (Orlov, 1985; Sönmez, 2011).

Alkali ortamda asit ve suda çözünebilen bir diğer hümik madde fulvik asit olarak bilinir. Bunlarda hümik asitler gibi amorf yapıda olup kolloidal olarak dağıldığı varsayılmaktadır. Yine aynı şekilde hidrofilik yapıya sahip olup asidik özelliktedirler. Diğerlerine göre en küçük molekül ağırlığına sahip oldukları yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir. Suda zor çözünme ve polimerleşme özelliğine sahiptir. Genellikle liyofilizasyon (dondurularak kurutma) işlemi kullanılır. Fulvik asitlerin ısıtılması sırasında alev alarak yapısının bozulması mümkündür. Özellikle oksitleyici ortamında 190-200°C’de yanmaya başladığı (Orlov, 1985; Sönmez, 2011), bu nedenle ekstraksiyon işlemlerinin düşük sıcaklıklarda yapılmasının uygun olacağı varsayılmaktadır. Hümik asit ve fulvik asitin yapı modelleri sırasıyla Şekil 2.5 ve 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.5. Hümik asitin yapı modeli (Stevenson, 1982).



Şekil 2.6. Fulvik asitin yapı modeli (Buffle ve ark., 1977).

Hüminler, alkali ve asidik ortamda çözünmeyen hümik maddelerdir. Hümik asitten ayrılmasını sağlayan alifatik polisakkarit bileşenler içermektedir (Tan, 2003). Bu

içerdiği polisakkarit bileşenler hümin moleküllerinin alkali çözücülerde çözünmemesinin sebebi olarak bilinmektedir (Sönmez, 2011).

2.2.4. Hümik maddelerin kullanım alanları

Organik maddece zengin olan hümik maddeler, özellikle toprak yapısını düzenlemek ve bitki gelişimini sağlamak için kullanılmaktadır. Son zamanlarda hümik maddelerin daha birçok farklı alanda da kullanıldığı bilinmektedir. Genellikle, kullanıldığı dört yaygın alan vardır. Bunlar tarım, çevre, endüstri ve biyomedikal olarak sınıflandırılabilir.

Hümik maddelerden elde edilen hümik asitler, tarımsal alanda organik besin olarak kullanılmaktadır. Özellikle toprağın yapısını ve dokusunu fiziksel olarak iyileştirme özelliğine sahip olup; toprağın kolay işlenebilir hale gelmesini sağlar. Toprağın bünyesinden suyun buharlaşmasını azaltır (Benz ve ark., 1998). Asidik ve bazik toprakların nötr pH değerine gelmesini sağlar. Bünyesindeki karbonun oksitlenmesi ile açığa çıkan enerjinin etkisiyle bitkilerin soğuk ve buzlanmaya karşı doğrudan gübre olarak toprağa uygulanabilirliği ifade edilirken (Kozak, 1967); bitki gelişiminde ve ürün alımında %10-30 arası bir artış gözlemlendiği ifade edilmektedir (Faust, 1996).

Genellikle endüstriyel alanlarda seramik, boya, baskı mürekkepleri, çimento, plastik üretimi, poliüretan köpüklerin sertleştirilmesi, deri sanayi, ağaç işleme vb. kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde seramiklerin mekanik mukavemetini arttırıcı özellik gösterir. Kağıt üretiminde mukavemeti arttırır ve kâğıdın geri dönüşümünde de kullanılır. Çimento katkı maddesi olarak sertleştirme zamanını ayarlamak için ve nemlendirme elemanı olarak da kullanım alanı bulmaktadır (Oyuryüz Şenel ve Gürel, 2012).

Hümik maddeler toksik metalleri ve kirletici maddeleri sudan uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Ayrıca atık gazların berterafı için de hümik maddelerden yararlanılmaktadır (Shin ve ark., 1999).

Tıp ve biyomedikal alanda, hümik maddelerin türevleri; mikrop önleyici, iltihap önleyici ve tümör-kanser önleyici, vb. olarak kullanılırken, ayrıca hümik maddelerin erken yaşlanma, selülit dağıtıcı ve kırışıklıklar içinde kullanıldığı bilinmektedir. Kan dolaşımını hızlandırma özelliğinden dolayı zararlı maddeleri vücuttan

uzaklaştırmaktadır. Kozmetik alanında içerdiği doğal nemden dolayı güzellik ve bakım malzemelerinin içerisinde de kullanılmaktadır (Ay, 2015).

2.3. Hümik Maddelerin Elde Edilme Yöntemleri

Maddenin içinde bulunduğu karışımdan çevreye zarar vermeden ekonomik olarak saf bir madde elde etmek için kullanılan yöntemlere ayırma adı verilirken; birbirleri arasında etkileşim olmadan iki farklı faz arasında madde transferi temeline dayanan ayırma ve saflaştırma işlemlerine de ekstraksiyon denilmektedir.

Hümik asit eldesi için birçok çalışma bulunmakta olup farklı ekstraksiyon yöntemlerinin uygulandığı bilinmektedir. Son yıllarda, gerek kömür kaynaklı gerekse organik malzemelerden, bunun yanında katı evsel atıkların da kullanılması ile hümik asit ve fulvik asit elde edilme çalışmaları da göze çarpmaktadır. Bu yöntemler bazı araştırmacılar tarafından kullanılmış olup, bazı çalışmalar ile ilgili literatür bilgileri aşağıda verilmiştir.

Kara (1988) tarafından yapılan çalışmada Konya çevresinde çıkarılan Beyşehir, Ilgın ve Ermenek linyitlerinden ekstraksiyon sonucu elde edilen hümik asitlerin yapıları farklı çözücüler kullanılarak tayin edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen ekstraktların IR spektrumları incelenerek çözünen ve elue edilen maddeler hakkında bilgi edinilmiştir.

Kural (1978) tarafından yapılan çalışmada linyitlerden hümik asit eldesi için üç farklı yöntem (ISO, Macar ve Krulen) uygulamış ve en uygun yöntemin “Krulen Yöntemi” olduğunu bildirilmiştir. Grabwska ve Gryglewicz (2005), Polonya linyitleri kullanarak hümik asit eldesi için çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada hümik asitlerin elementel analizleri yapılmış sonuç olarak: %58,8 C, %3,7 H, %5,9 N, %0,5 S ve %31,1 O olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sodyum hidroksit ve hidroklorik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Karr (2001) tarafından yapılan başka bir çalışmada okside olmuş linyitlerde hümik asit analizinin belirlenmesinde kolorimetrik yöntem (Mesa Verde) ve gravimetrik yöntem (American Colloid Company) uygulanmış ve kolorimetrik yöntemin hem hümik hem de fulvik asit içeriğini belirlemede en iyi yöntem olduğu belirtilmiştir.

Francioso ve ark., (2003) tarafından ince tane boyutuna öğütülmüş havada kuru linyit numuneleri kullanılarak azot gazı altında NaOH çözeltisi içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hümik asit çökmesi için HCl ile asitlendirilmiştir.

Sonuç olarak, elde edilen katı hümik asitler tekrar NaOH ile santrifüj yapılarak Na-Hümat eldesi gerçekleştirilmiştir.

Pehlivan ve Arslan (2006), kömür numunelerinden katı hümik asit eldesi için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada 1'er g kömür numuneleri distile su ile muamele edilmiş ve NaOH çözeltisi ilave edilerek kaynatılmıştır. Soğutulan çözelti 3200 dev/dak hızında santrifüj edilmiş süzölmüş ve HCl ile asitlendirilerek hümik asit eldesi gerçekleştirilmiştir.

Skhonde ve ark., (2006) tarafından Güney Afrika bitümlü kömürleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada ekstrakte edilen hümik asitlerin yapısal bileşimi hakkında bilgiler verilmiştir. Sonuç olarak sıcaklık artışının hümik asitin bileşimindeki karboksilik ve fenolik asit gruplarının oluşumuna etki ettiği belirlenmiştir.

Dekker ve Cronje (1991) ise oksitlenmiş kömürler üzerinde hümik asit elde etmek için çalışmalar gerçekleştirmiş ve patent almıştır. Bu çalışmada, okside olmuş kömürün her gramı başına NaOH ilave ederek ekstraksiyon işlemi gerçekleştirmiştir. 100-180°C arasındaki sıcaklıklar kullanılarak 2 saat süre ile deneyi devam ettirmiştir. Asit ile muamele edildikten sonra hümik asit katı olarak çökmüş ve elde edilen hümik asit veriminin yaklaşık olarak %80'e ulaştığı belirtilmiştir.

Detroit ve Lebo (1997) tarafından yapılan bir araştırmada leonarditlerden alkali ortamda pH 10-11 değerine getirilerek 110-170°C'de çözelti sodyum, potasyum ve amonyum bisülfid ile yaklaşık 2 saat ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürülen hümik asit filtre edilmiş ve katı halde elde edilen hümik asit veriminin yaklaşık %75 civarında olduğu belirtilmiştir. Gerçeker (1973), hümik asit içeriği %36,3 olan Fethiye bölgesindeki turbanın yapmış olduğu çalışmalar sonucunda %70,8 hümik asit ve %8,04 azot içeren bir gübre elde ettiğini ifade etmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, Muğla-Milas ve Kahramanmaraş-Elbistan bölgelerine ait leonarditler İlgın TKİ AŞ'den temin edilmiştir. Bu numuneler üzerinde ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilerek hümin, hümik asit ve fulvik asit ayrımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hümik asitlerin, FTIR spektrumları incelenerek değerlendirilmiştir.

3.1. Numunelerin Hazırlanması

Kahramanmaraş-Elbistan ve Muğla-Milas bölgelerine ait yaklaşık 50'şer kg leonardit numunesi deneylerde kullanılmak üzere laboratuvara getirilmiştir. Uygun numune alma yöntemleri ile alınan numuneler (Şekil 3.1.) kapalı kaplar içerisinde oksitlenmemesi için muhafaza edilmiştir (Şekil 3.2). Homojenlik sağlanması için numune azaltma yöntemlerinden biri olan konileme-dörtleme (Şekil 3.3) yapılarak deneysel çalışmalar için numuneler hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. Numune alma işlemi



Şekil 3.2. Leonardit numunelerinin orijinal nemini koruması için kapalı kaplarda saklanması.



Şekil 3.3. Numune azaltma konileme-dörtleme işlemi

3.2. Numunelerin Analizi

Bu tez çalışmasında, hümik asit elde etmek için hümik madde içeren 2 adet numune (leonardit) kullanılmıştır. Bu numunelerin organik madde (OM), hümik asit (HA) + fulvik asit (FA), nem, azot (N) yüzdeleri ve pH değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan leonardit numunelerinin analizi.

Analizler	Numune Adı		Kullanılan Analiz Yöntemleri
	Muğla-Milas	Kahramanmaraş-Elbistan	
OM, %	54,5	53,6	550°C’de kül fırınında kuru yakma yöntemi (Kacar, 1994).
HA + FA, %	50,5	41,2	TS 5869, ISO 5073 yöntemi (TSE, 2003).
Nem, %	16,2	18,5	70°C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutmuştur.
N, %	1,79	0,68	Kjeldahl Yöntemi (Bremner, 1965).
pH	6,80	6,67	1/10 oranında sulandırma (Jackson,1967)

Leonardit analizleri 23.02.2018 tarih ve 30341 sayılı resmi gazetede yayımlanan “Tarımda kullanılan, organik, mineral ve mikrobiyal gübrelere dair yönetmelik” kapsamında bulunan analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

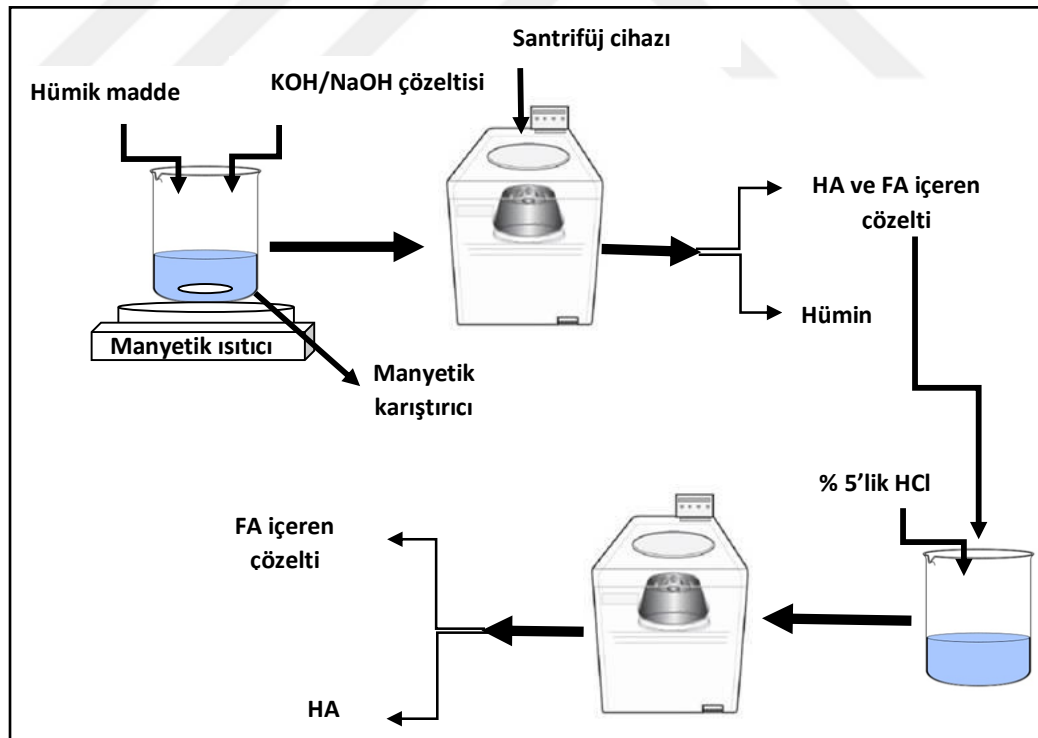
3.3. Hümik Asit Ekstraksiyon Deneyleri

Muğla-Milas ve Kahramanmaraş-Elbistan bölgesine ait iki farklı leonardit numunesi kullanılarak hümik asit ekstraksiyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve karıştırma işlemleri için Chiltern marka HS31 model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı plaka, filtrasyon işlemleri için MSE Mistral marka 2000 model santrifüj cihazı, pH ölçüm

işlemleri için Hanna marka 213 model pH metre cihazı ve kurutma işlemleri için ise Mido marka 2AL model etüv kullanılmıştır.

Ekstraksiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi için hazırlanmış numuneler 50'şer g hassas terazide tartılarak 1000 mL'lik cam beher içine alınmıştır. Ekstraksiyon deneyleri, 1 M'lık 500 mL KOH ve yine 1 M'lık 500 mL NaOH çözeltileri ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 80°C'de atmosfer basıncı altında sürekli karıştırılarak farklı sürelerde (6, 12, 24 ve 48 saat) yapılmıştır.

Ekstraksiyon sonrasında çözelti soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra bu çözelti santrifüj cihazında 2500 dev/dak hızında 30 dakika santrifüj edilerek içerisindeki çözünmeyen katı kısmın (hümin) uzaklaştırılması sağlanmıştır. Hümik maddelerden hümik ve fulvik asit ekstraksiyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çözelti içerisine %5'lik HCl ilave edilerek pH'sı 2'nin altına düşürülmüş ve hümik asit katı halde çöktürülmüştür. Hümik ve fulvik asit içeren çözüldüden hümik asitin uzaklaştırılması için çözelti 2500 dev/dak hızında yaklaşık 30 dakika santrifüj edilerek katı hümik asitin çözüldüden ayrılması sağlanmıştır. Hümik asitin elde edilmesi için gerçekleştirilen deneysel aşamalar Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Hümik asit eldesi için gerçekleştirilen deneysel aşamalar.

3.4. FTIR Analizleri

Leonardit numunelerinden elde edilen hümik asitlerdeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sahibi olmak için farklı alkali ortamlarda ve farklı sürelerde yapılmış ekstraksiyonlar sonucu elde edilen hümik asit numunelerinin FTIR spektrumları KBr ile pellet oluşturmadan yansıma esasına göre elde edilmiştir. Analizler Bruker marka Vertex 70 model FTIR spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında yapılmıştır.



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Alkali Çözeltilerle Yapılan Ekstraksiyon Deneyleri

Alkali ortam olarak KOH ve NaOH çözeltileri kullanılarak iki farklı bölgeden alınan leonardit numunelerinden hümik asit ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon yüzdesinin süreye bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Deneyler, 1000 mL'lik beher içerisinde 50 g numuneler ile yapılmıştır. 500 mL hacminde, 1 M KOH ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiş olup Şekil 3.4'deki deneysel aşamalar takip edilerek katı hümik asit numuneleri elde edilmiştir.

4.1.1. Muğla-Milas leonarditinden hümik maddelerin ekstraksiyonu

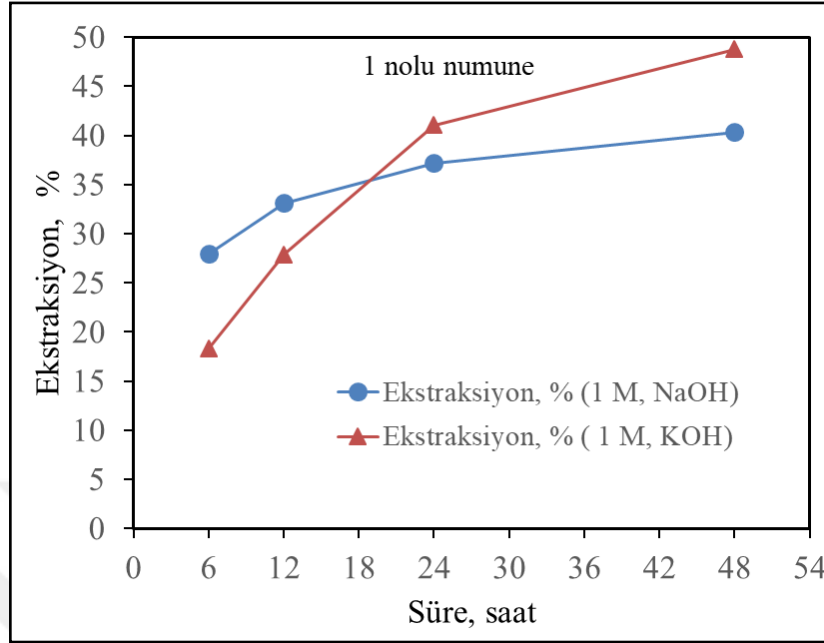
Muğla-Milas (1 nolu numune) numunesinden hümik asit eldesi için yapılan ekstraksiyon deneyleri 6, 12, 24 ve 48 saat ekstraksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen katı hümik madde 105°C'de yaklaşık 2 saat içinde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Ağırlıkça, başlangıçta kullanılan leonardit miktarına bağlı olarak ekstraksiyon yüzdesi belirlenmiştir. 1 nolu numune kullanılarak yapılan ekstraksiyon deney sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Alkali çözeltiler içerisinde zamana bağlı olarak ekstraksiyon % değerleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. 1 nolu leonardit numunesi kullanılarak yapılan ekstraksiyon deney sonuçları.

Süre, saat	Ekstraksiyon, %	
	KOH	NaOH
6	18,29	27,94
12	27,91	33,14
24	41,04	37,20
48	48,79	40,30

Çizelge 4.1'deki her iki alkali ortam için elde edilen sonuçlara bağlı olarak çizilen zamana karşı ekstraksiyon yüzde grafikleri incelendiğinde, ekstraksiyon süresinin artması ile % ekstraksiyon değerinin de arttığı görülmektedir. 1 nolu numune kullanılarak KOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %18,3 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %48,8 değerine ulaşmıştır. NaOH ile yapılan deneylerde ise 6 saatte katı

hümik asit %27,9 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda %40,3 değerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.1. 1 nolu numune için KOH ve NaOH kullanılarak zamana karşı yapılan deneylerin ekstraksiyon % grafiği.

4.1.2. Kahramanmaraş-Elbistan leonarditinden hümik maddelerin ekstraksiyonu

Kahramanmaraş-Elbistan (2 nolu numune) numunesinden hümik asit eldesi için yapılan ekstraksiyon deneyleri 1 nolu numune için belirlenen deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. 2 nolu numune kullanılarak yapılan ekstraksiyon deney sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Her bir alkali çözelti içerisinde zamana bağlı olarak ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

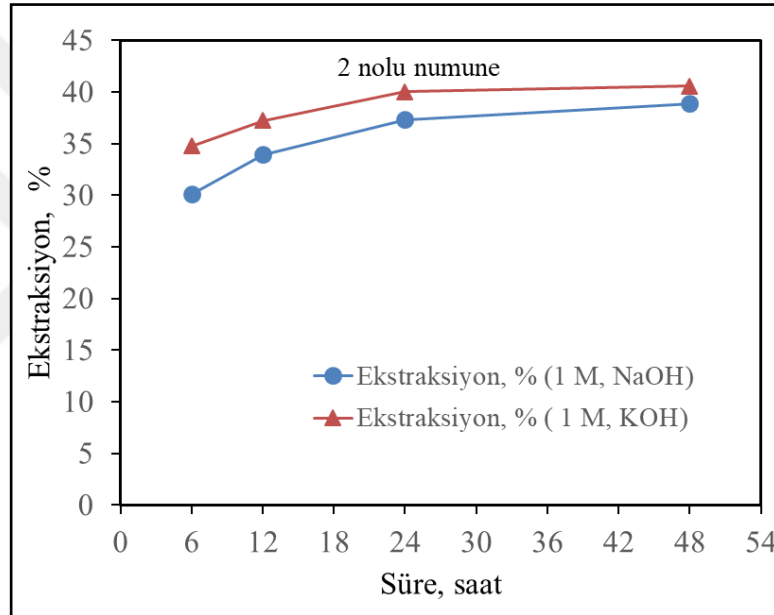
Çizelge 4.2. 2 nolu leonardit numunesi kullanılarak yapılan ekstraksiyon deney sonuçları.

Süre, saat	Ekstraksiyon, %	
	KOH	NaOH
6	34,75	30,11
12	37,23	33,93
24	40,02	37,33
48	40,58	38,89

Çizelge 4.2’deki her iki alkali ortam için elde edilen sonuçlara bağlı olarak çizilen zamana karşı ekstraksiyon yüzde grafikleri incelendiğinde, ekstraksiyon süresinin artması ile ekstraksiyon yüzde değerlerinin de arttığı görülmektedir. 2 nolu

numune kullanılarak KOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %34,8 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %40,6 değerine ulaşmıştır. NaOH ile yapılan deneylerde ise 6 saatte katı hümik asit %30,1 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda %38,9 değerine ulaştığı görülmektedir.

Çizelgelerdeki sonuçlar ve çizilen grafikler değerlendirildiğinde, en yüksek verim ile elde edilen katı hümik asit KOH ortamında elde edildiği görülmektedir. Deneylerden de görüldüğü üzere, iki ekstraktantın periyodik cetvelde aynı grupta yer almasından dolayı kimyasal reaksiyonların benzer şekilde olmasının olası sebebi olduğu söylenebilir (Huey ve ark., 2010).



Şekil 4.2. 2 nolu numune için KOH ve NaOH kullanılarak zamana karşı yapılan deneylerin ekstraksiyon % grafiği.

4.2. Elde Edilen Hümik Asitlerin FTIR Analizleri

Hem standart hümik asit hem de leonarditten elde edilen hümik asitlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FTIR spektrumları çekilmiş, ayrı ayrı ve karşılaştırmalı olarak spektrumlar incelenmiştir. Çizelge 4.3’de verilmiş olan, hümik asitlerin farklı dalga sayısı bölgelerine ait titreşim bantları göz önünde bulundurulmuş, ayrıca OMNIC 7.3 programı yardımıyla grafik çizimleri ve değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3. Hümik asit FTIR spektrumunun bant titreşim bölgeleri (Tatzber ve ark., 2007; Koopal ve ark, 1998).

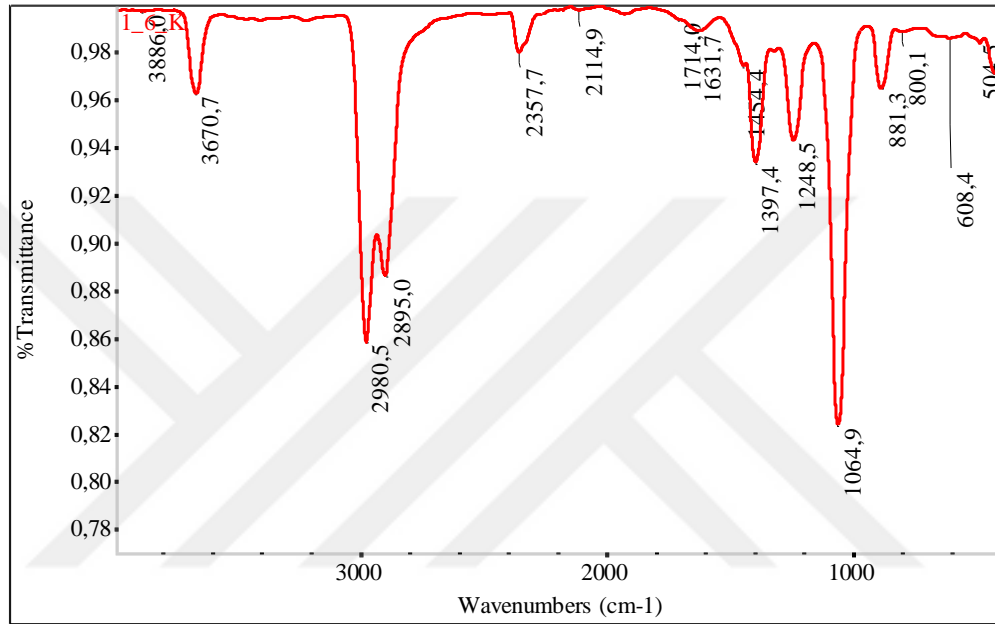
Dalga sayısı, cm^{-1}	Titreşim bantları	Fonksiyonel gruplar-yapılar
3400-	O-H gerilme titreşim bantları	- COOH ; Ar-OH ; R-OH
3100-3400	O-H gerilme esnek titreşim bantları	- COOH ; Ar-OH ; R-OH
3000-3100	-CH esneme titreşim bantları	Aromatik CH_x
2800-3000	-CH esneme titreşim bantları	Alifatik CH_x
2100-2400	Sülfürden kaynaklı titreşim bandı	Sülfone grupları (sülfonik asit)
1650-1800	C=O gerilme titreşim bantları	-COOH ; aldehit ; keton yapıları
1550-1650	C=C gerilme titreşim bantları	Aromatik yapılar
1300-1550	C-H eğilme titreşim bantları	Alifatik yapılar; COO- için asimetrik gerilme
1100-1300	C-O-C esneme titreşim bantları	Karbonhidratların C-O-C yapısı
900-1100	C-O titreşim, Si-O esneme bantları	Polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C-O grupları ve silikatlardan gelen Si-O, S=O, P-O-alkil ya da =C-O-C'dan geldiği varsayılan katkılar
450-900	C-O gerilme; Si-O gerilme	Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı

4.2.1. Muğla-Milas numunesinden eldedilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

Muğla-Milas (1 nolu) leonarditlerinden KOH ortamında farklı sürelerde yapılmış ekstraksiyon sonucunda elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da, bu numuneye ait standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları ise Şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.3'de 1 nolu numune için KOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3886-3670 cm^{-1} aralığındaki pikler, O-H gerilme titreşim bantlarının meydana getirdiği piklerdir. Bu pikler özellikle mineral kaynaklı olup, hidroksil gruplarının veya fenolik bileşiklere bağlı olarak meydana gelen -OH pikleri olarak da bilinirler (Huai ve ark., 1994). Aromatik veya alifatik CH_x yapılarına ve hidrokarbon çeşitliliğine bağlı olarak ortaya çıkan - CH_x titreşim bandı ise 2986-2895 cm^{-1} dalga sayılarında pik verdiği görülmektedir. 2357 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bandı belirgin bir pik vermektedir. Bu pikler özellikle 2400-2100 cm^{-1} dalga sayıları arasında (Tatzber ve ark., 2007; Koopal ve ark, 1998) küçükü büyüklü pikler halinde görülmektedir. 1714-1631 cm^{-1} aralığında, -COOH ; aldehit ; keton yapılarına bağlı olarak C=O gerilme

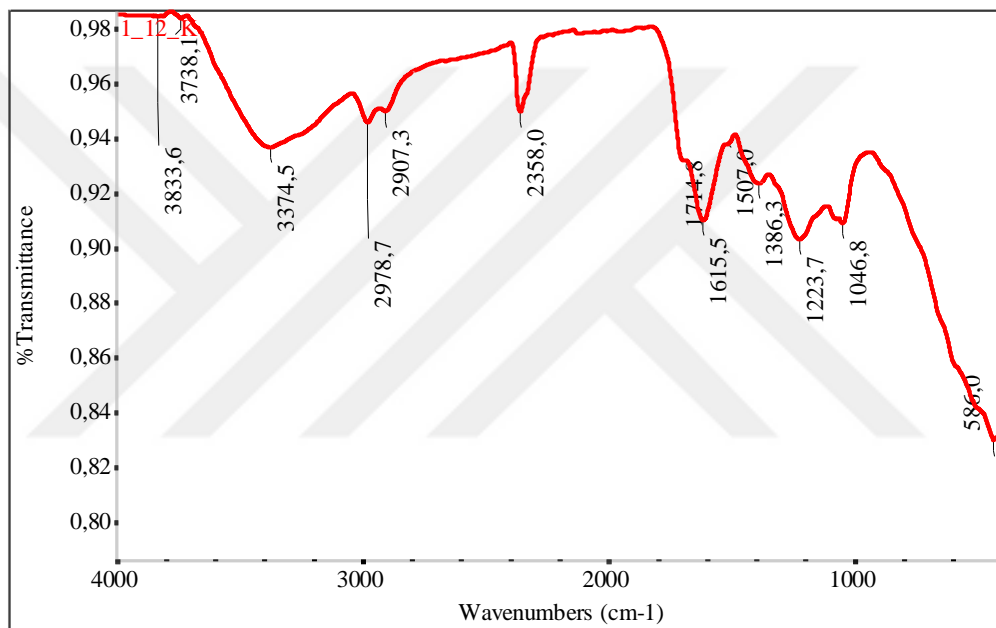
titreşim bandı, 1454-1248 cm^{-1} dalga sayılarında COO-/alifatik yapılara bağlı olarak, C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1064 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C-O grupları ve silikatlardan gelen Si-O, S=O, P-O-alkil ya da =C-O-C'dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C-O titreşim, Si-O esneme bantları olarak belirlenmiştir. 881-504 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler ise Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı C-O gerilme; Si-O gerilmesinin meydana getirdiği piklerdir.



Şekil 4.3. 1 nolu numunenin KOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.4'de 1 nolu numune için KOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3833-3738 cm^{-1} aralığındaki pikler, O-H gerilme titreşim bantlarının meydana getirdiği piklerdir. Bu piklerin ekstraksiyon süresinin artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin sudan ve minerallerden kaynaklı -OH gruplarının azalmasıyla alakalı olduğu düşünülmektedir. 3374 cm^{-1} O-H gerilme esnek titreşim bantları olarak bilinir ve -COOH ; Ar-OH ; R-OH gruplarının varlığının olduğunu ifade eder. 2978-2907 cm^{-1} dalga sayısında bir önceki elde edilen hümik asit numunesindeki piklere benzer -CH_x titreşim bantları görülmektedir. Sülfürden kaynaklı titreşim bandı 6 saatlik ekstraksiyon spektrumunda görüldüğü gibi yine 12 saatlik sonunda da 2358 cm^{-1} dalga sayısında belirgin olarak pik vermektedir. 1714-1615 cm^{-1} dalga sayılarında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=C gerilme titreşim bandı belirgin pik verdiği

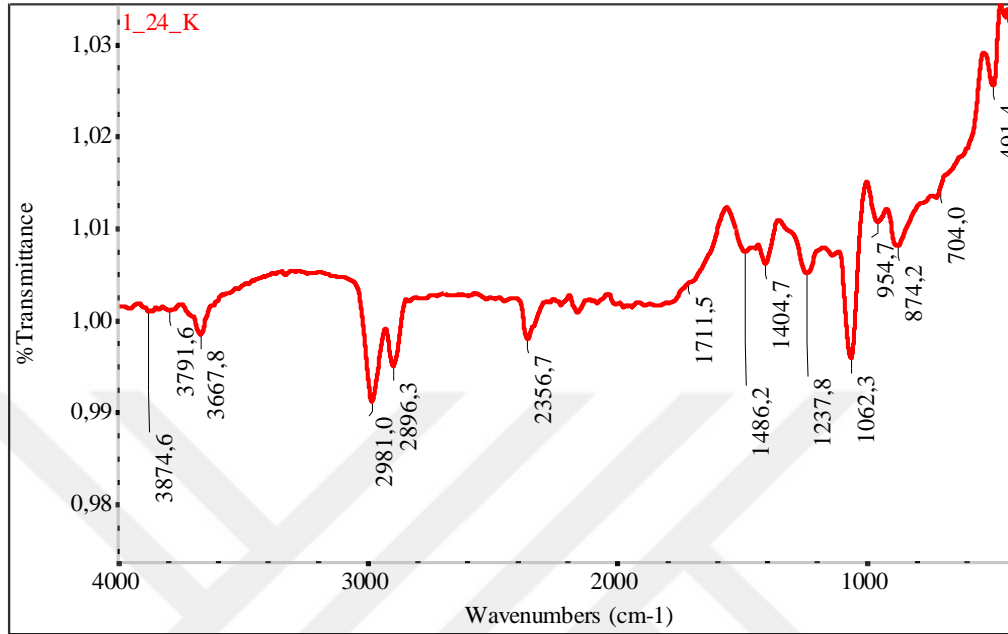
görülmektedir. 1507 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak C=C gerilme titreşim bandı $1386\text{-}1223\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında COO- /alifatik yapılara bağlı olarak, C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1046 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C-O grupları ve silikatlardan gelen Si-O, S=O, P-O-alkil ya da =C-O-C'dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C-O titreşim, Si-O esneme bantları olarak belirlenmiştir. $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı C-O; Si-O gerilmesi görülmemektedir. Hümik asitlerin ekstraksiyonu sonucunda bünyelerinde bulunan mineral maddelerin Şekil 4.5'de bir kısmı uzaklaştırılırken; Şekil 4.6'da tamamına yakınının uzaklaştığı $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasındaki piklerin kaybolmasından anlaşılmaktadır (Kara, 1988).



Şekil 4.4. 1 nolu numunenin KOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

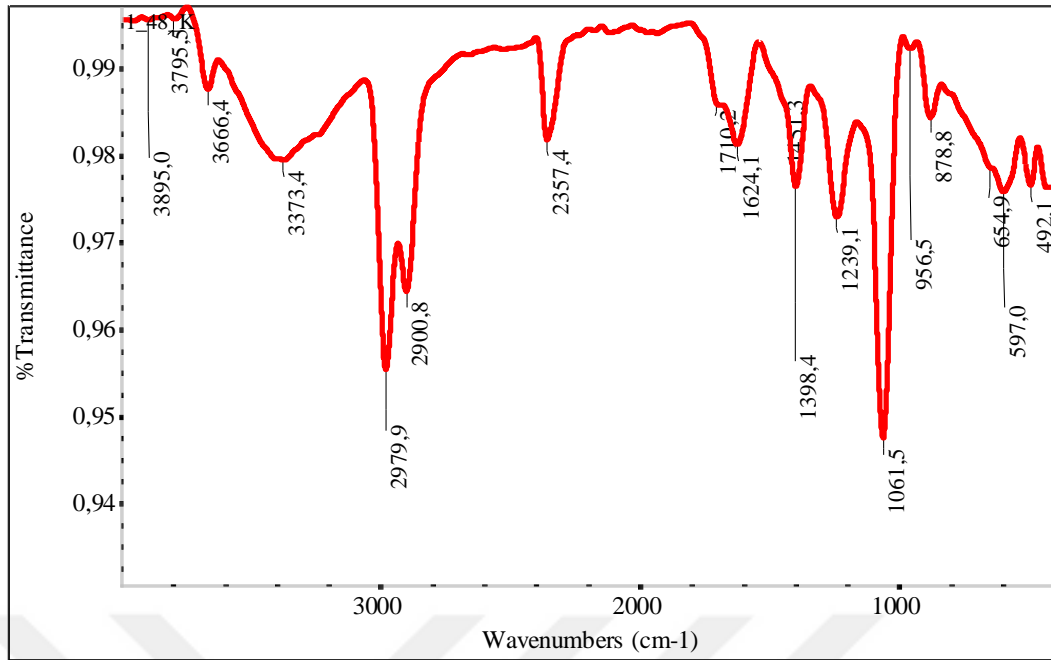
Şekil 4.5'de 1 nolu numune için KOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda $3874\text{-}3667\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler O-H gerilme titreşim bantlarını ifade etmektedir. Aynı şekilde bu pikler süre ile azalmaktadır. Belirgin olarak, $-\text{CH}_x$ titreşim bantları $2981\text{-}2896\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik vermektedir. Sülfürden kaynaklı 2356 cm^{-1} dalga sayısında 6-12 saatlik ekstraksiyon piklerinden daha kısa pikler verdiği görülmektedir. 1711 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O gerilme titreşim bandının omuz verdiği bir pik görülmektedir. $1486\text{-}1237\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarındaki pikler, COO-/alifatik yapılara bağlı olarak, C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmelerinin meydana getirdiği pikleri ifade etmektedir. $1062\text{-}954\text{ cm}^{-1}$

dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C–O grupları ve silikatlardan C–O titreşim, Si–O esneme bantları olarak belirlenmiştir. 900-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında Si–O–Al/Fe/Mg kaynaklı C–O; Si-O gerilmelerinin çok fazla olmadığı görülmektedir.



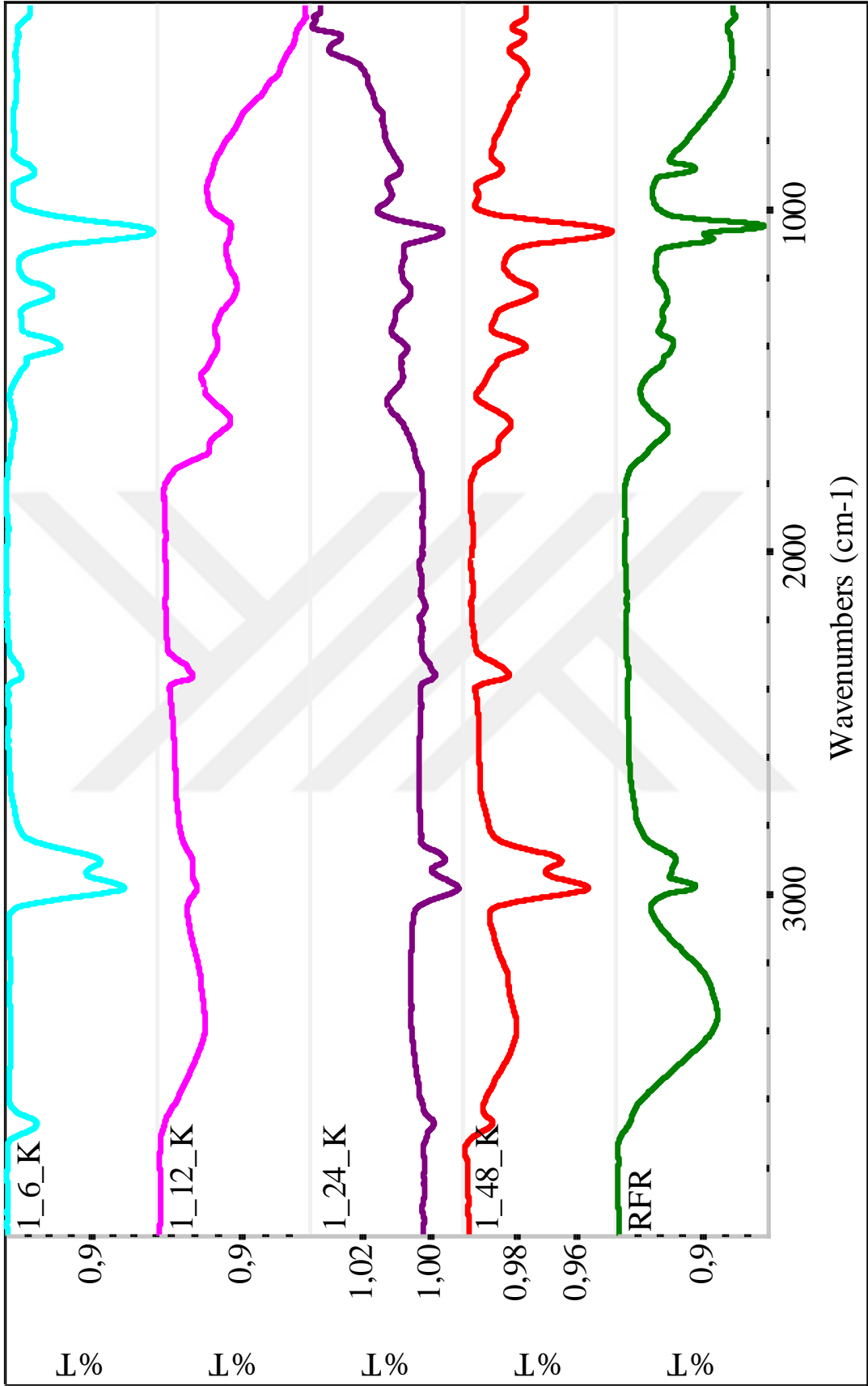
Şekil 4.5. 1 nolu numunenin KOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.6’da 1 nolu numune için KOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3895-3666 cm^{-1} aralığındaki pikler, O–H gerilme titreşim bantlarının meydana getirdiği piklerdir. Bu piklerin süre arttıkça belirsizleştiği görülmektedir. 3373 cm^{-1} O-H gerilme esnek titreşim bantları olarak bilinir ve - COOH ; Ar-OH ; R-OH gruplarının varlığını ifade eder. 2979-2900 cm^{-1} dalga sayısında bir önceki elde edilen hümik asit numunesindeki piklere benzer $-\text{CH}_x$ titreşim bantları görülmektedir. 2357 cm^{-1} dalga sayısında belirgin diğer spektrumlara benzer pik vermektedir. Karboksil C=O gerilme titreşim bantları 1710 cm^{-1} dalga sayısında belirgin olarak pik vermektedir. 1398 -1239 cm^{-1} aralığında COO^- /alifatik yapılara bağlı olarak, C–H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1061 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C–O grupları ve silikatlardan gelen Si–O, S=O, P-O-alkil ya da =C–O–C’den geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C–O titreşim, Si–O esneme bantları olarak belirlenmiştir. Çok şiddetli olmamakla beraber, 900-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında Si–O–Al/Fe/Mg kaynaklı C–O; Si-O gerilmelerinin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. 1 nolu numunenin KOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

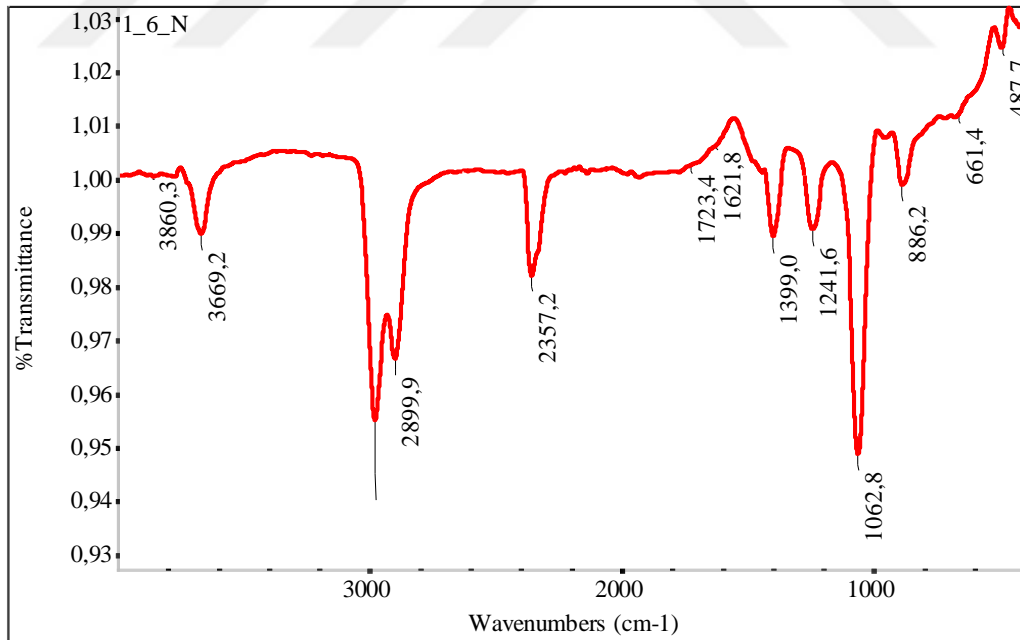
Şekil 4.7’de 1 nolu numunenin KOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrum sonuçları verilmektedir. 2900-2800 cm^{-1} aralığındaki C-H gerilme bantları alkali numunelerin ekstraksiyonu sonucunda belirgin pikler vermekte olup çözünmeden kalan kısım olarak tanımlanabilir. Bu alifatik kısımlardan daha ziyade fonksiyonel aromatik kısımların ekstrakte edildiği anlamına gelmektedir (Kara, 1988). 2400-2100 cm^{-1} aralığındaki sülfür kaynaklı titreşim bantlarının zamanla azalma gösterdiği de açıkça görülmektedir. 1800-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve 1400-1100 cm^{-1} aralığında aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları hümik asitlerin genel karakteristik bantları olduğu ifade edilebilir. 1 nolu numune kullanılarak KOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %18,3 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %48,8 değerine ulaşmıştır. Ekstraksiyon süresinin artması ile, karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarının, aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantlarının belirginleşmesi yüksek verim ile hümik asit elde edildiğinin kanıtıdır. Ayrıca FTIR spektrumları incelendiğinde, 1070-1050 cm^{-1} dalga sayıları aralığında değişen mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinin şiddetinde değişimler olduğu söylenebilir (Aksoğan Korkmaz ve Bentli, 2018).



Şekil 4.7. 1 nolu numunenin KOH ortamında standart hümitik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.

Muğla-Milas (1 nolu) leonarditlerinden NaOH ortamında farklı sürelerde ekstraksiyon sonucunda elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’de, bu numuneye ait standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları ise Şekil 4.12’de verilmiştir.

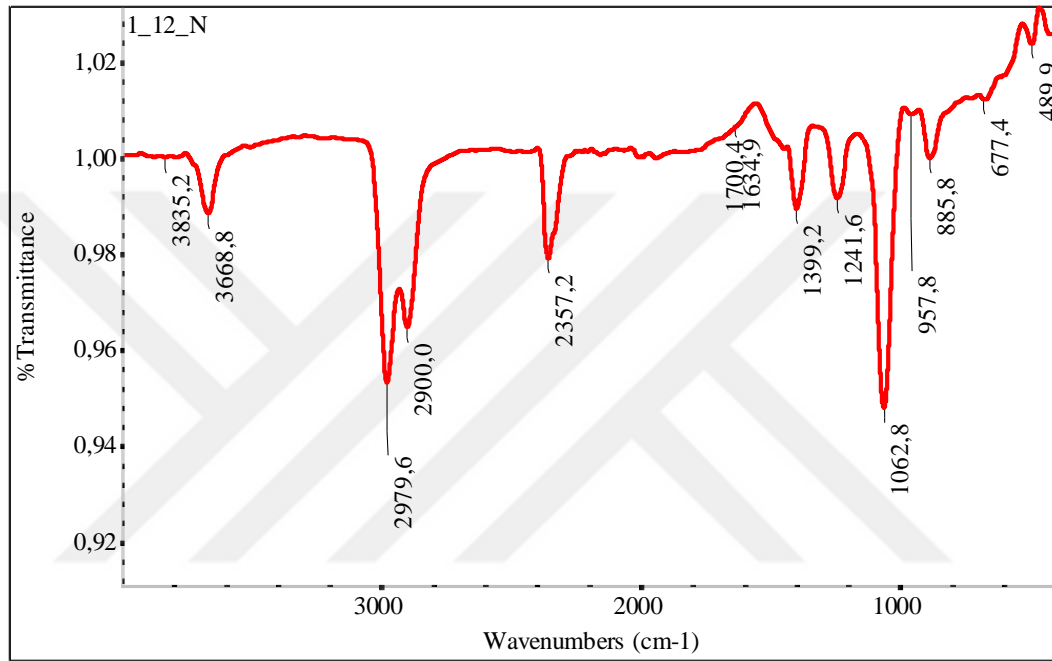
Şekil 4.8’de 1 nolu numune için NaOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3860-3669 cm^{-1} aralığındaki pikler, O–H gerilme titreşim bantlarının, 2989-2886 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik veya alifatik CH_x yapılarına ve hidrokarbon çeşitliliğine bağlı olarak ortaya çıkan $-\text{CH}_x$ titreşim bantlarının, 2357 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bantlarının, 1723-1621 cm^{-1} aralığında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O gerilme titreşim bandına ait piklerdir. 1399-1241 cm^{-1} aralığında C-H eğilme titreşim bantlarının ve karbonil gerilmelerinin, 1062-955 cm^{-1} aralığındaki pikler, polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C-O grupları ve silikatlardan gelen Si-O, S=O, P-O-alkil ya da =C-O-C’dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C-O titreşim, Si-O esneme bantlarının, 886-487 cm^{-1} aralığındaki pikler ise Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı C-O gerilme; Si-O gerilmesinin meydana getirdiği piklerdir.



Şekil 4.8. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

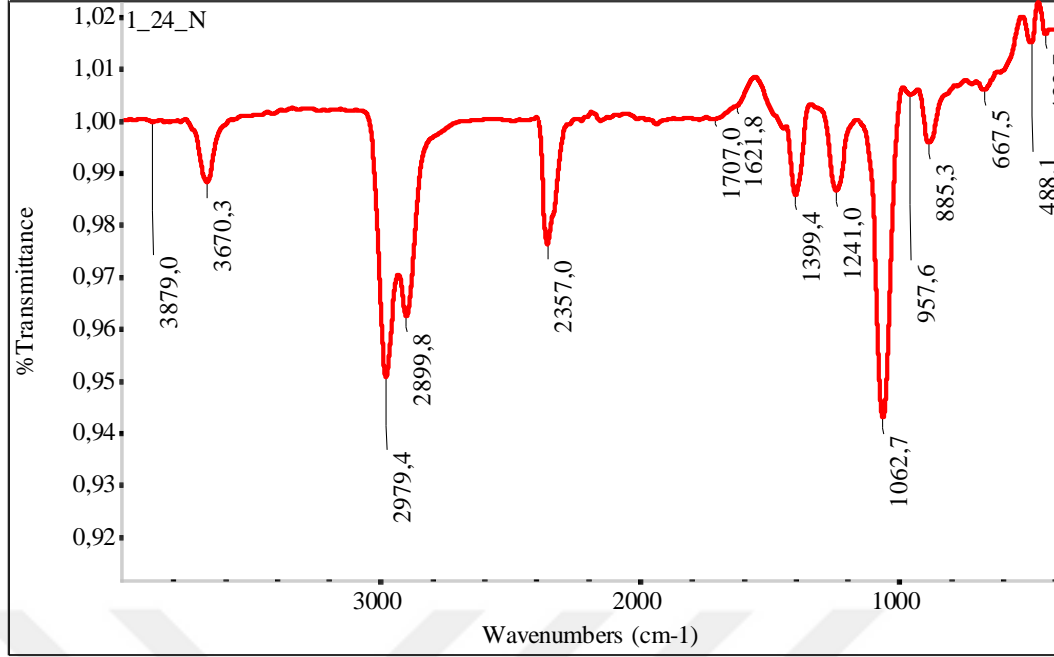
Şekil 4.9’da 1 nolu numune için NaOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda

3835-3668 cm^{-1} aralığında benzer şekilde yine O–H gerilme titreşim bantları, 2979-2900 cm^{-1} aralığında $-\text{CH}_x$ titreşim bantları, 2357 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bantları, 1700-1634 cm^{-1} aralığında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O gerilme titreşim bantları, 1399-1241 cm^{-1} aralığında C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1062-957 cm^{-1} aralığında C-O titreşim, Si-O esneme bantları, 855-489 cm^{-1} aralığında ise C-O gerilme; Si-O gerilme bantları görülmektedir.



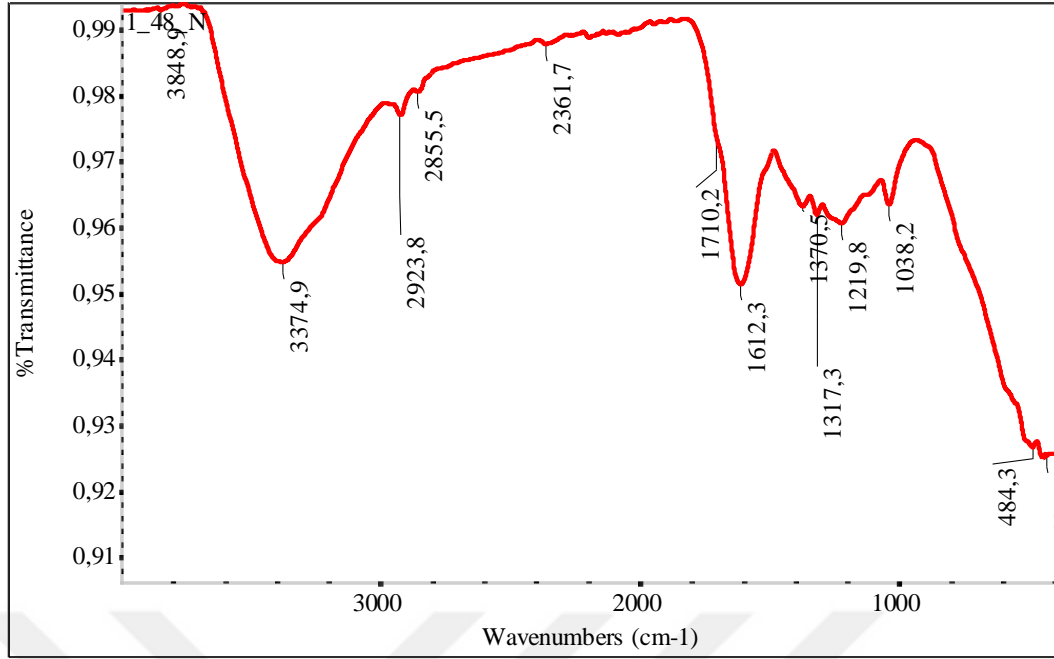
Şekil 4.9. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.10'da 1 nolu numune için NaOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3879-3670 cm^{-1} aralığında benzer şekilde yine O–H gerilme titreşim bantları, 2979-2899 cm^{-1} aralığında $-\text{CH}_x$ titreşim bantları, 2357 cm^{-1} dalga sayısı sülfürden kaynaklı titreşim bantları, 1707-1621 cm^{-1} aralığında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O gerilme titreşim bantları, 1241-1399 cm^{-1} aralığında C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1062-957 cm^{-1} aralığında C-O titreşim, Si-O esneme bantları, 855-488 cm^{-1} aralığında ise C-O gerilme ve Si-O gerilme bantları görülmektedir.



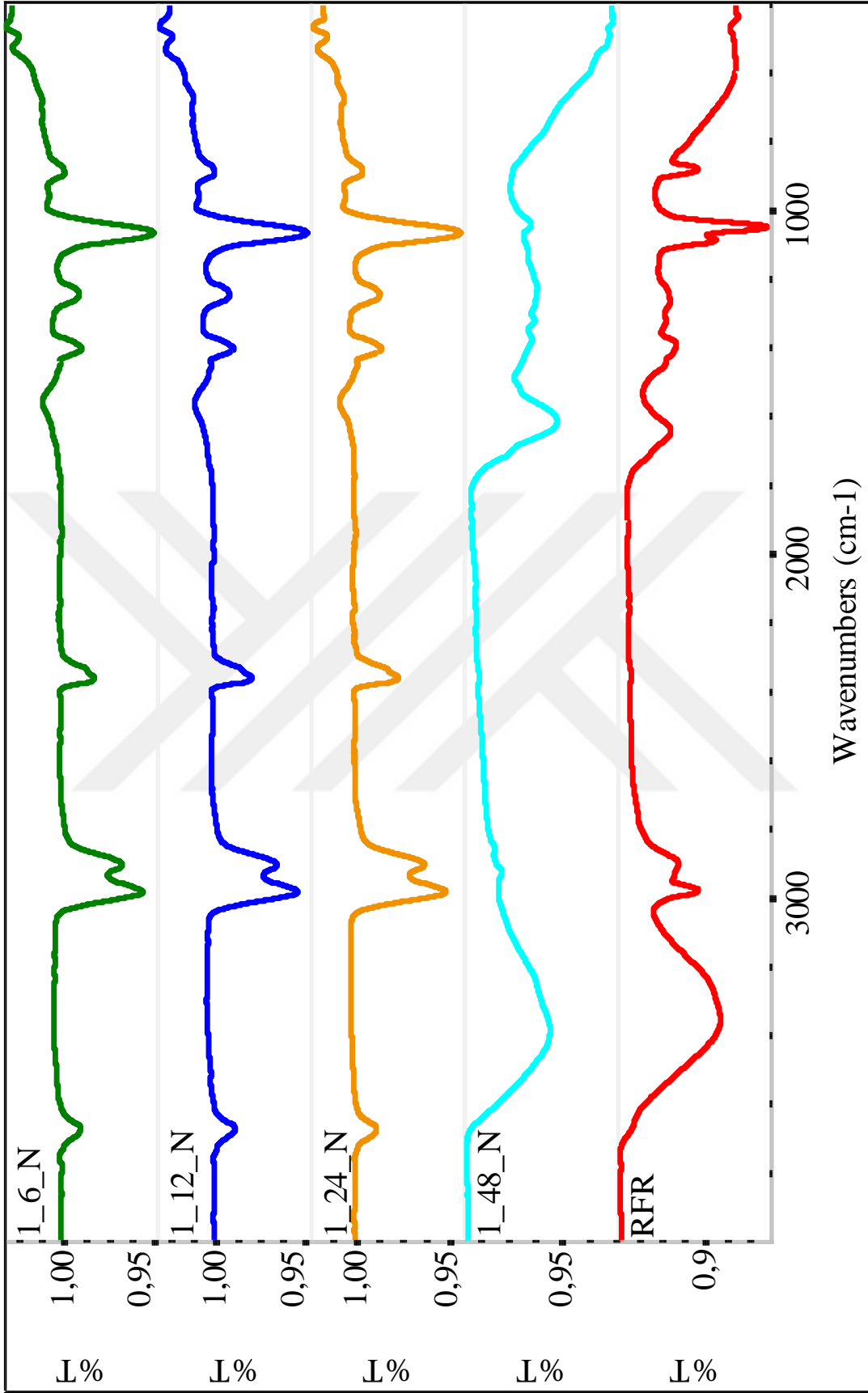
Şekil 4.10. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.11’de 1 nolu numune için NaOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3848 cm^{-1} dalga sayısında benzer şekilde yine O–H gerilme titreşim bandı düşük şiddetli görülürken 3670 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin yok olduğu görülmektedir. Ek olarak 3374 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme esnek titreşim bandı ortaya çıkmaktadır. $2923\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$ aralığında --CH_x titreşim bantları, 2361 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bantlarının meydana getirdiği piklerin şiddeti azalmaktadır. Karboksil C=O gerilme titreşim bantları $1710\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirgin olarak pik vermektedir. $1370\text{--}1219\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1038 cm^{-1} dalga boyutunda C-O titreşim, Si-O esneme bantları görülmektedir. $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-O gerilme; Si-O gerilme bantlarının oluşturduğu piklerin kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.11. 1 nolu numunenin NaOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

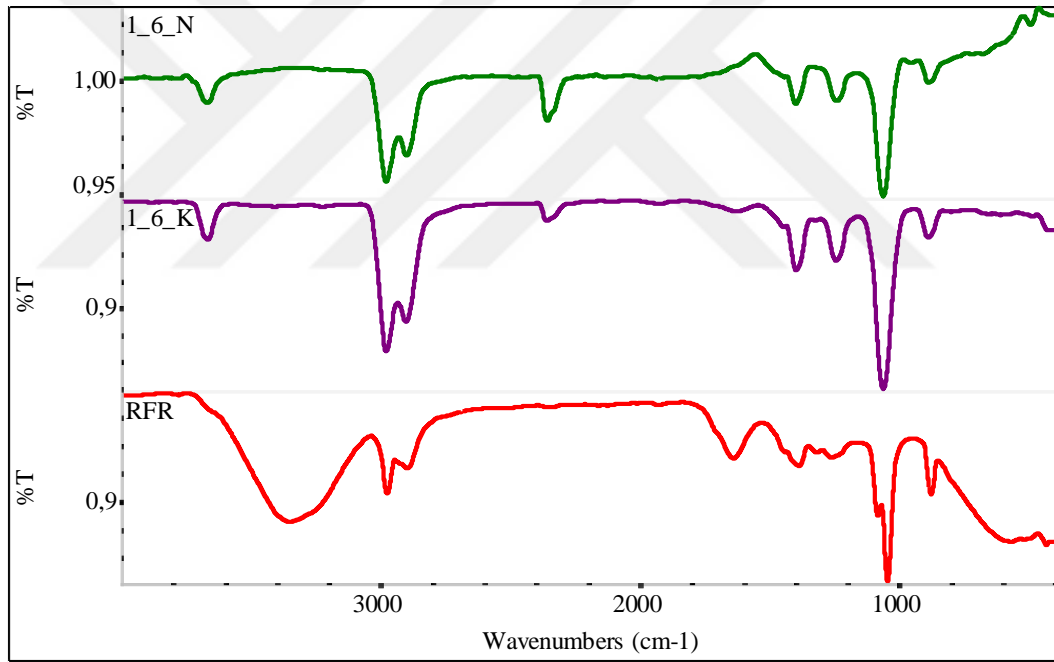
Şekil 4.12’de 1 nolu numunenin NaOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrum sonuçları verilmektedir. 2900-2800 cm⁻¹ aralığındaki C-H gerilme bantları alkali numunelerin ekstraksiyonu sonucunda belirgin pikler vermekte olup çözünmeden kalan kısım olarak tanımlanabilir. 2400-2100 cm⁻¹ aralığındaki sülfür kaynaklı titreşim bantlarının zamanla azalma gösterdiği de açıkça görülmektedir. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan 1700-1600 cm⁻¹ aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve 1400-1100 cm⁻¹ aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları bütün spektrumlarda açıkça görülmektedir. 1 nolu numune kullanılarak NaOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %27,9 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %40,3 değerine ulaşmıştır. Ekstraksiyon süresinin artması ile, karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarının, aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantlarının belirginleşmesi yüksek verim ile hümik asit elde edildiğinin kanıtıdır. Mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde değişimler gözlenmektedir. Özellikle 48 saatlik ekstraksiyon sonucunda bu piklerin tamamına yakınının ortadan kaybolduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.12. 1 nolu numunenin NaOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.

Muğla-Milas (1 nolu) leonarditlerinden farklı sürelerde NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16’da verilmiştir.

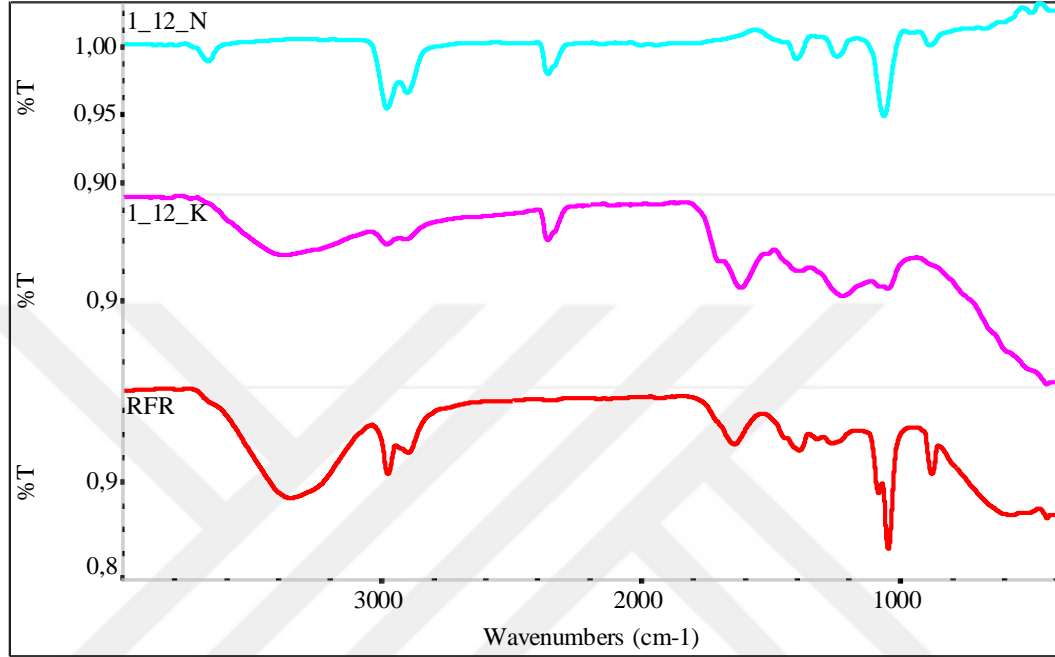
Şekil 4.13 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda çözünmeden kalan kısımların pikleri, 2900-2800 cm^{-1} aralığında C-H gerilme bantları belirgin bir şekilde görülmektedir. 2400-2100 cm^{-1} aralığında sülfür kaynaklı titreşim bantları olarak tanımlanabilir. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan 1700-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve 1400-1100 cm^{-1} aralığında aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları bütün spektrumlarda açıkça görülmektedir. Mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde değişimler gözlenmektedir. 1 M NaOH ile yapılan deneylerde şiddetinin azaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.13. 1 nolu numunenin 6 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.

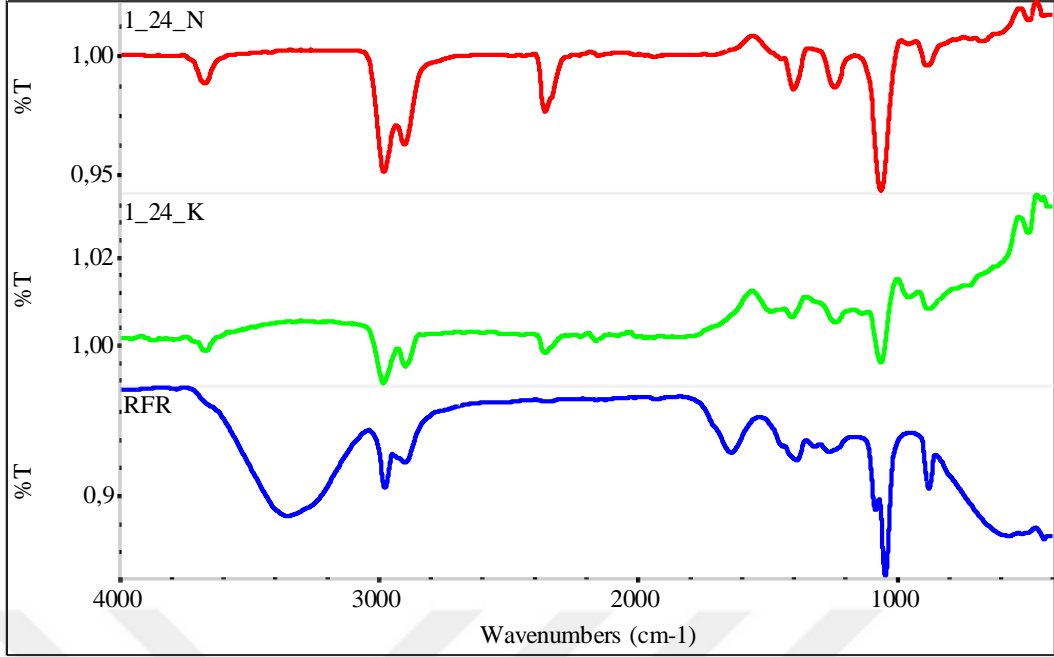
Şekil 4.14 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda çözünmeden kalan kısımların pikleri, 2900-2800 cm^{-1} aralığında C-H gerilme bantları belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu pikler 12 saatlik ekstraksiyon sonucunda 1 M NaOH ile yapılan deneylerde daha belirgindir. 2400-2100 cm^{-1} aralığındaki sülfür kaynaklı titreşim bantları olarak tanımlanabilir. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan 1700-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O

titreşim bantları KOH ile yapılan ekstraksiyon sonucunda daha belirgin piklerin olduğu gözlemlenmektedir. 1400-1100 cm^{-1} aralığında aromatik ve alifatik C-O gerilme ve –OH deformasyon çiftinin bantları bütün spektrumlarda açıkça görölmektedir. Mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde değişimler gözlenmektedir. Her iki alkali ortamda da şiddetinin azaldığı açıkça görölmektedir.



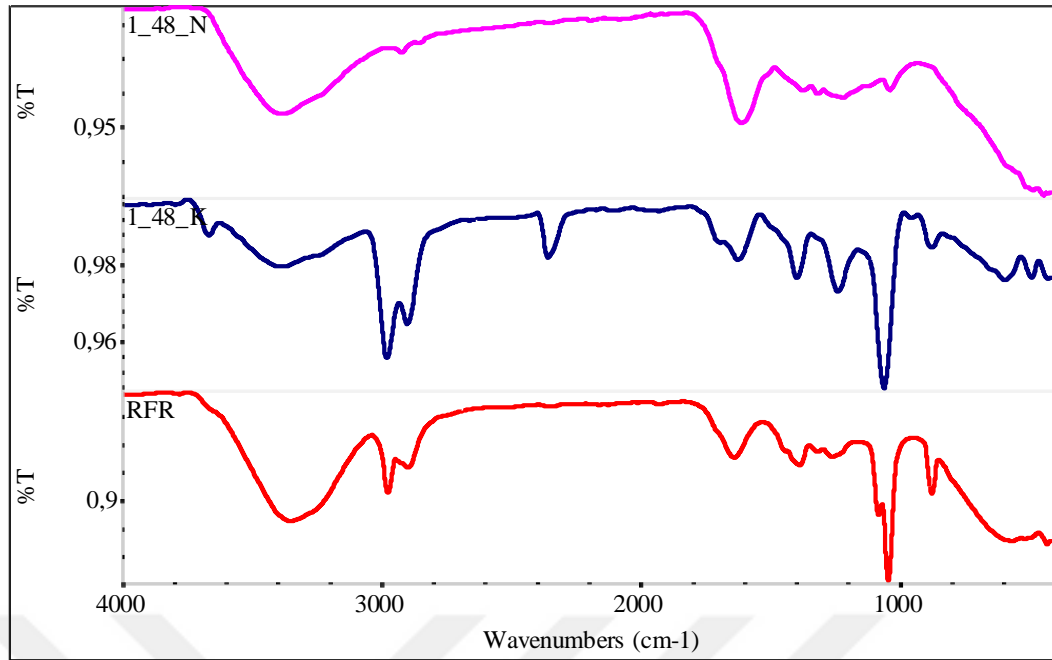
Şekil 4.14. 1 nolu numunenin 12 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.

Şekil 4.15 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda çözünmeden kalan kısımların C-H gerilme bant pikleri, aynı dalga aralığında ($2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) kendini göstermektedir. $2400\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki sülfür kaynaklı titreşim bantlarının 1 M KOH ile yapılan deneylerden elde edilen hümik asit spektrumunda pik boyutunun kısaldığı gözlenmektedir. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlar ve $1400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aromatik ve alifatik C-O gerilme ve –OH deformasyon çiftinin bantları bütün spektrumlarda açıkça görölmektedir. Mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde değişimler gözlenmekte olup, her iki ortamda yapılan deneylerden elde edilen hümik asit FTIR spektrumunda bu piklerin azaldığı açıkça görölmektedir.



Şekil 4.15. 1 nolu numunenin 24 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.

Şekil 4.16 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda çözünmeden kalan kısımların C-H gerilme bant pikleri, aynı dalga boylarında ($2800-2900\text{ cm}^{-1}$) kendini göstermektedir. $2400-2100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki sülfür kaynaklı titreşim bantları sadece KOH ekstraksiyonu sonunda çekilen spektrumda gözlenmektedir. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve $1400-1100\text{ cm}^{-1}$ aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları bütün spektrumlar da oldukça belirgin bir şekilde gözükmektedir. Mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde değişimler gözlenmekte olup fark edilebilecek şekilde azalmalar görülmektedir.



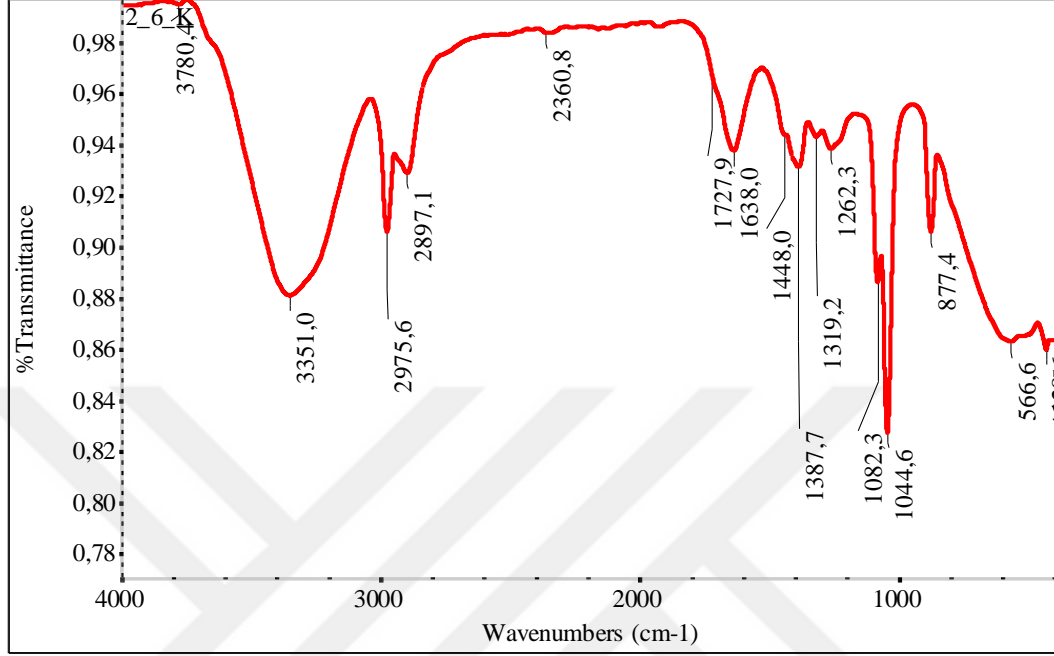
Şekil 4.16. 1 nolu numunenin 48 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

4.2.2. Kahramanmaraş-Elbistan numunesinden eldedilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

Kahramanmaraş-Elbistan (2 nolu) leonarditlerinden KOH ortamında farklı sürelerde ekstraksiyon sonucunda elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.17, 4.18 4.19 ve 4.20’de, bu numuneye ait standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları ise Şekil 4.21’de verilmiştir.

Şekil 4.17’de 2 nolu numune için KOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3780 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, O–H gerilme titreşim bantlarının meydana getirdiği piktir. 3351 cm^{-1} O-H gerilme esnek titreşim bantları olarak bilinir ve - COOH; Ar-OH; R-OH gruplarının varlığının olduğunu ifade eder. $2975\text{-}2897\text{ cm}^{-1}$ aralığında $-\text{CH}_x$ titreşim bantları görülmektedir. Sülfürden kaynaklı titreşim bandı 2360 cm^{-1} dalga sayısında ufak bir pik vermektedir. $1727\text{-}1638\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları belirgin pik verdiği görülmektedir. 1448 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak C=C gerilme titreşim bandı $1387\text{-}1262\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında COO⁻ /alifatik yapılara bağlı olarak, C–H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, $1082\text{-}1044\text{ cm}^{-1}$ aralığında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C–O grupları ve silikatlardan gelen Si–O, S=O, P–O-alkil ya da

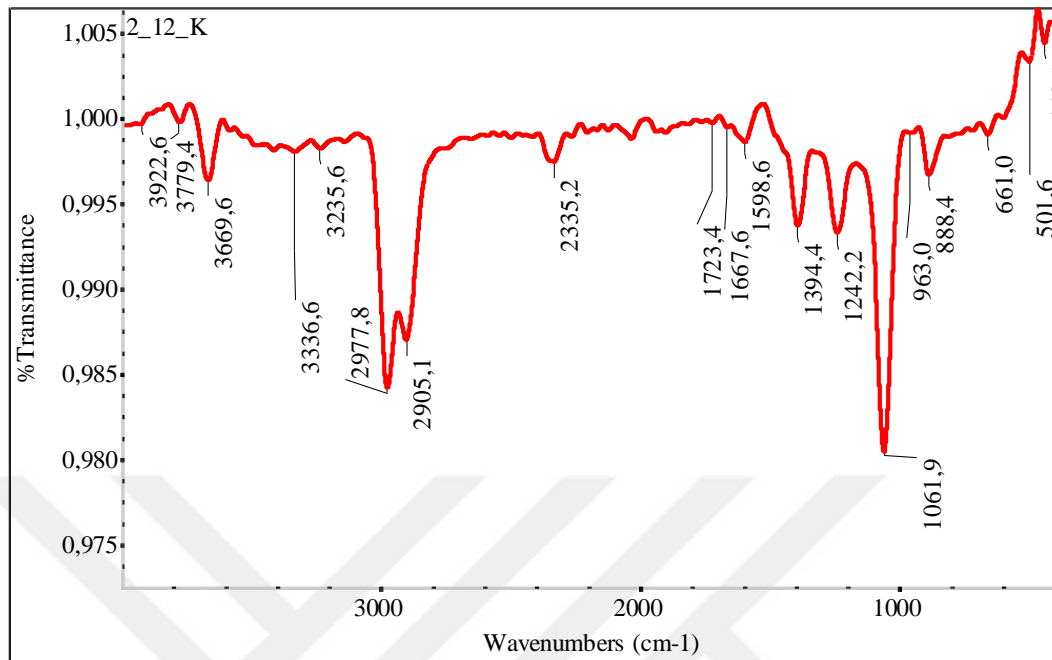
=C-O-C'dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C-O titreşim, Si-O esneme bantları olarak belirlenmiştir. 900-400 cm^{-1} dalga sayısında Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı C-O; Si-O gerilmesi görülmektedir.



Şekil 4.17. 2 nolu numunenin KOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

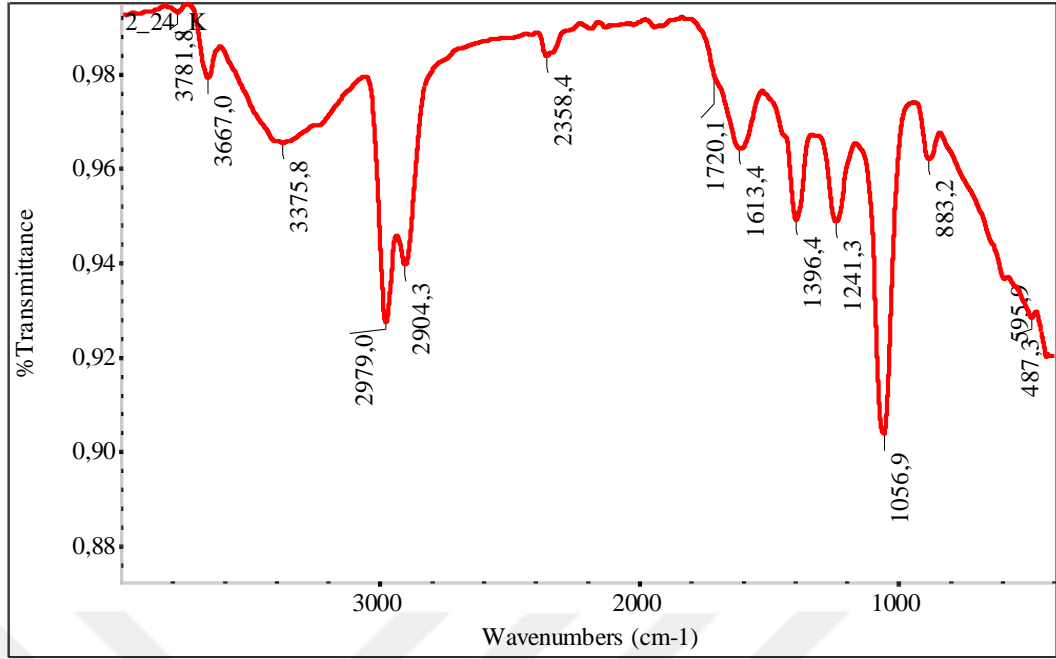
Şekil 4.18'de 2 nolu numune için KOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3922-3669 cm^{-1} aralığındaki mineral kaynaklı pikler, O-H gerilme titreşim bantlarının meydana getirdiği piklerdir. 3336-3235 cm^{-1} aralığındaki O-H gerilme esnek titreşim bantları azda olsa görülmektedir. Aromatik veya alifatik CH_x yapılarına ve hidrokarbon çeşitliliğine bağlı olarak ortaya çıkan $-\text{CH}_x$ titreşim bandı ise 2977-2905 cm^{-1} aralığında pik verdiği görülmektedir. 2335 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bandında az da olsa pik vermektedir. 1723-1667 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarından ileri gelen pikler bulunmaktadır. 1598 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak C=C gerilme titreşim bandı, 1394-1242 cm^{-1} aralığında COO- alifatik yapılara bağlı olarak, C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1061 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C-O grupları ve silikatlardan gelen Si-O, S=O, P-O-alkil ya da =C-O-C' dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C-O

titreşim, Si-O esneme bantları olarak belirlenmiştir. 888-501 cm^{-1} aralığındaki pikler ise Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı C-O gerilme; Si-O gerilmesinin meydana getirdiği piklerdir.



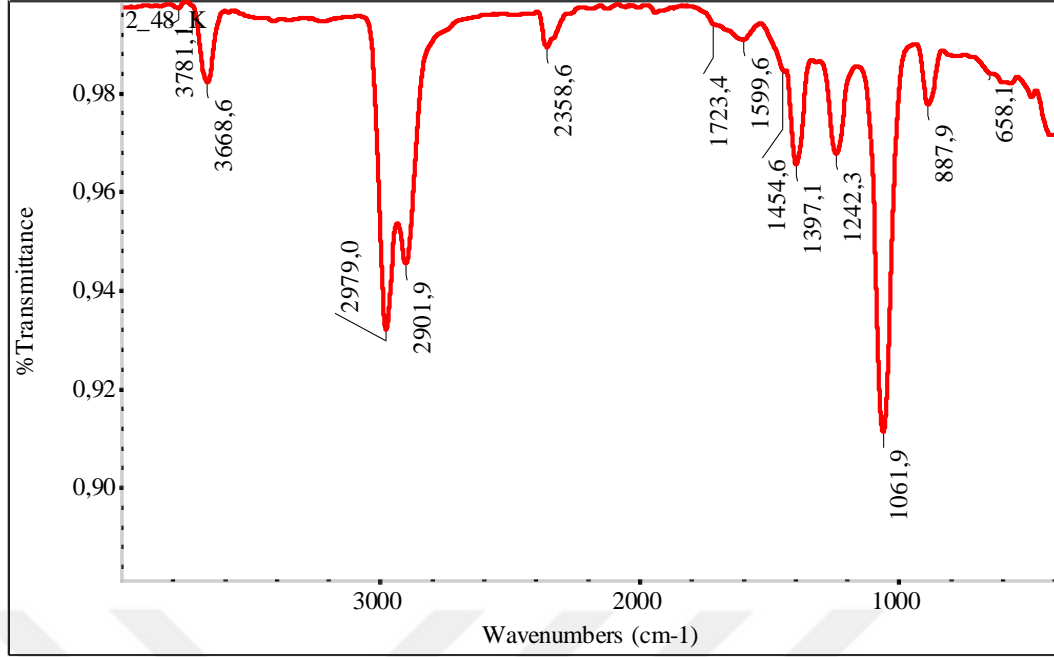
Şekil 4.18. 2 nolu numunenin KOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.19’da 2 nolu numune için KOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3781-3667 cm^{-1} aralığındaki pik, O-H gerilme titreşim bantlarının meydana getirdiği piktir. 3375 cm^{-1} – COOH; Ar-OH ; R-OH gruplarının bulunduğu O-H gerilme esnek titreşim bandı görülmektedir. 2979-2904 cm^{-1} dalga sayısında –CH_x titreşim bantları görülmektedir. Sülfürden kaynaklı titreşim bandı 2360 cm^{-1} dalga sayısında ufak bir pik vermektedir. 1723-1613 cm^{-1} aralığında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarından ileri gelen pikler bulunmaktadır. 1396-1241 cm^{-1} aralığında COO- /alifatik yapılara bağlı olarak, C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1056 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C-O grupları ve silikatlardan gelen Si-O, S=O, P-O-alkil ya da =C-O-C’ dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C-O titreşim, Si-O esneme bantları olarak belirlenmiştir. Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı C-O; Si-O gerilmesi azalmış olup sadece 883 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir.



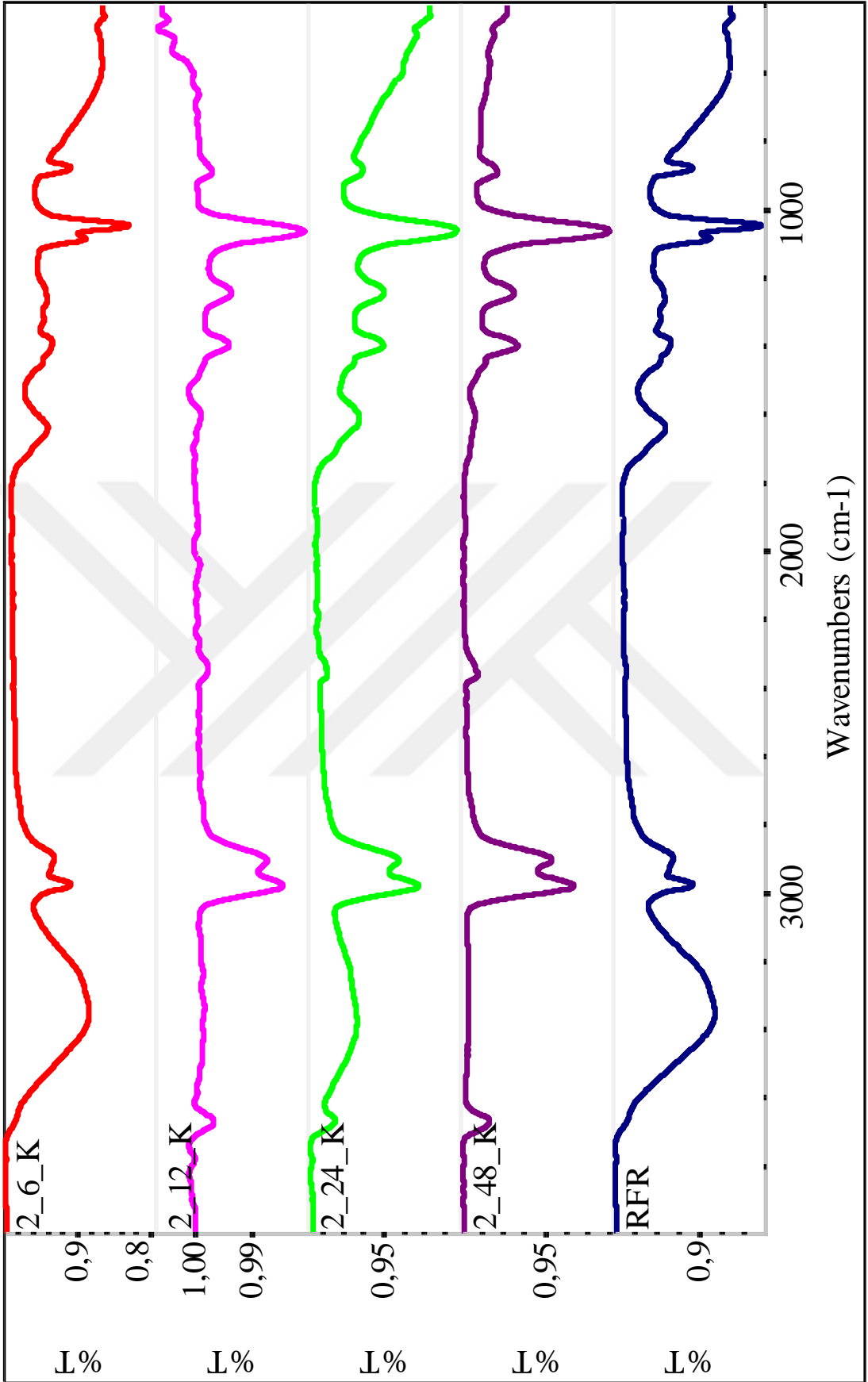
Şekil 4.19. 2 nolu numunenin KOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.20’de 2 nolu numune için KOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3781-3667 cm⁻¹ aralığında O-H gerilme titreşim bantları görülmektedir. 2979-2901 cm⁻¹ aralığında -CH_x titreşim bantları göze çarpmaktadır. Sülfürden kaynaklı titreşim bandı 2358 cm⁻¹ dalga sayısında ufak bir pik vermektedir. 1723 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarından ileri gelen pik bulunmaktadır. 1599 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak C=C gerilme titreşim bandı belirgin pik verdiği görülmektedir. 1397-1242 cm⁻¹ aralığında COO⁻ /alifatik yapılara bağlı olarak, C-H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1061 cm⁻¹ dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C-O grupları ve silikatlardan gelen Si-O, S=O, P-O-alkil ya da =C-O-C’ dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C-O titreşim, Si-O esneme bantları olarak belirlenmiştir. Si-O-Al/Fe/Mg kaynaklı C-O; Si-O gerilmesi azalmış olup sadece 887 cm⁻¹ dalga sayısında belirgin pik halinde görülmektedir.



Şekil 4.20. 2 nolu numunenin KOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

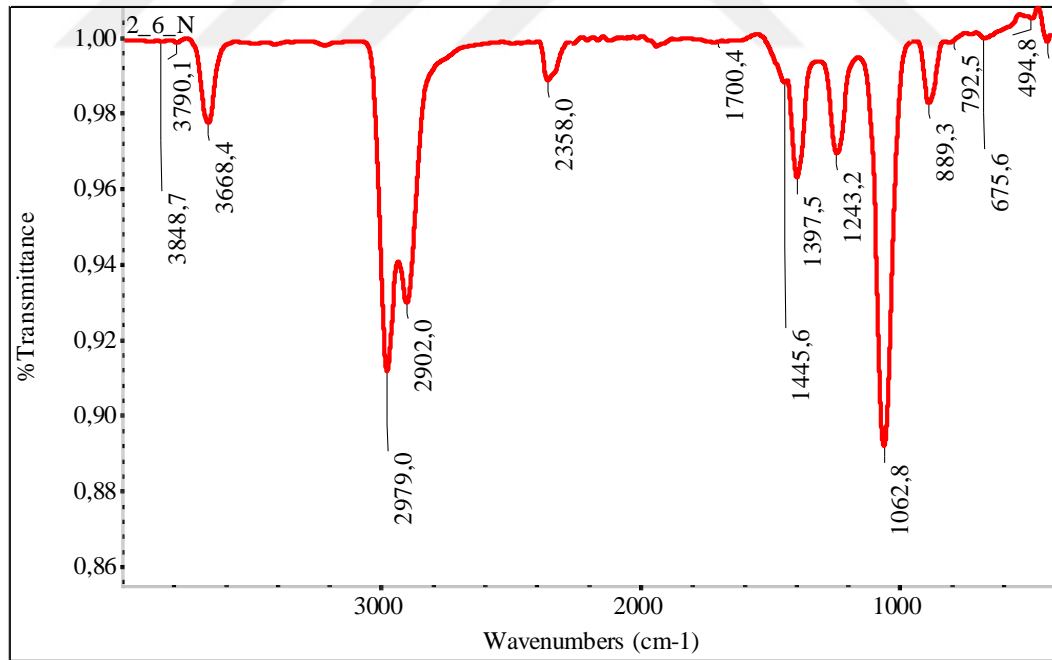
Şekil 4.21’de 2 nolu numunenin KOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrum sonuçları verilmektedir. 2900-2800 cm^{-1} aralığındaki C-H gerilme bantları alkali numunelerin ekstraksiyonu sonucunda belirgin pikler verdiği aromatik kısımların ekstrakte edildiği görülmektedir. 2400-2100 cm^{-1} aralığında sülfür kaynaklı titreşim bantları bulunmaktadır. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan, 1700-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve 1400-1100 cm^{-1} aralığında aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları fazlasıyla görülmektedir. 2 nolu numune kullanılarak KOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %34,8 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %40,6 değerine ulaşmıştır. Ekstraksiyon süresinin artması ile, karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarının, aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantlarının fazlalığı açıkça görülmektedir. Ayrıca FTIR spektrumları incelendiğinde, 1070-1050 cm^{-1} aralığında değişen mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinin şiddetinde fazla bir değişim olmamaktadır. Bununla birlikte minerallerden kaynaklı C-O; Si-O gerilmelerinin azlığı da göze çarpmaktadır.



Şekil 4.21. 2 nolu numunenin KOH ortamında standart hümkik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.

Kahramanmaraş-Elbistan (2 nolu) leonarditlerinden NaOH ortamında farklı sürelerde ekstraksiyon sonucunda elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.22,4.23,4.24 ve 4.25’de, bu numuneye ait standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları ise Şekil 4.26’da verilmiştir.

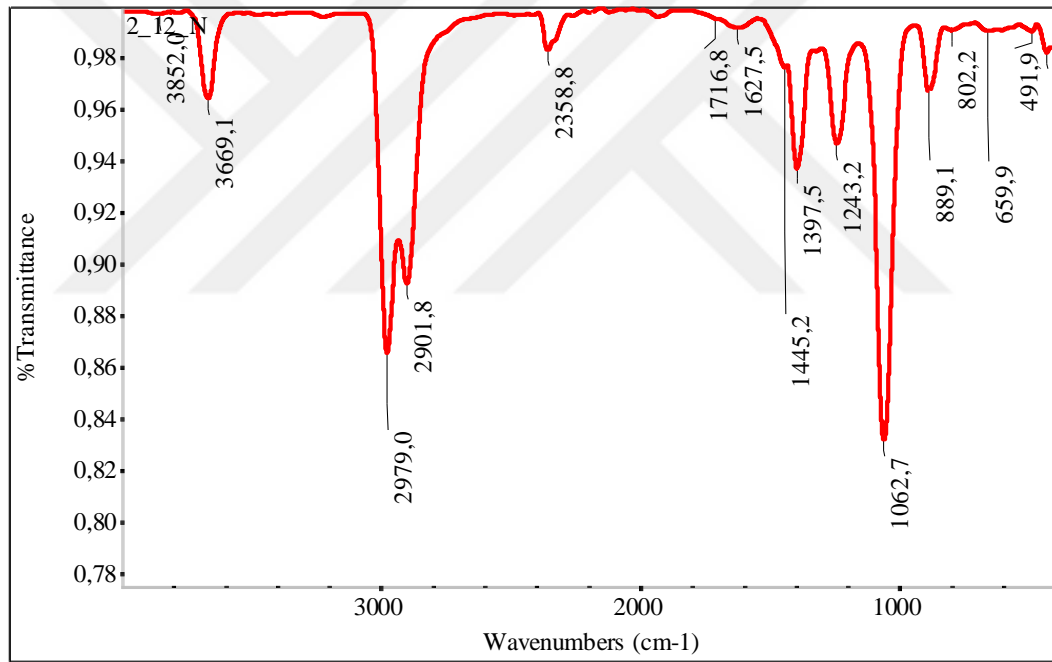
Şekil 4.22’de 2 nolu numune için NaOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3848-3668 cm^{-1} aralığında O–H gerilme titreşim bantları görülmektedir. 2979-2902 cm^{-1} aralığında $-\text{CH}_x$ titreşim bantları göze çarpmaktadır. Sülfürden kaynaklı titreşim bandı 2358 cm^{-1} dalga sayısında ufak bir pik vermektedir. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan, 1700 cm^{-1} dalga sayısında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bandına ait küçük bir pik görülmektedir. 1397-1243 cm^{-1} aralığında COO^- /alifatik yapılara bağlı olarak, C–H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri, 1062 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C–O grupları ve silikatlardan gelen Si–O, S=O, P–O-alkil ya da $=\text{C}–\text{O}–\text{C}$ ’dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C–O titreşim, Si–O esneme bantları olarak belirlenmiştir. Si–O–Al/Fe/Mg kaynaklı C–O; Si-O gerilmeleri 889-494 cm^{-1} aralığında görülmektedir.



Şekil 4.22. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 6 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.23’de 2 nolu numune için NaOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda

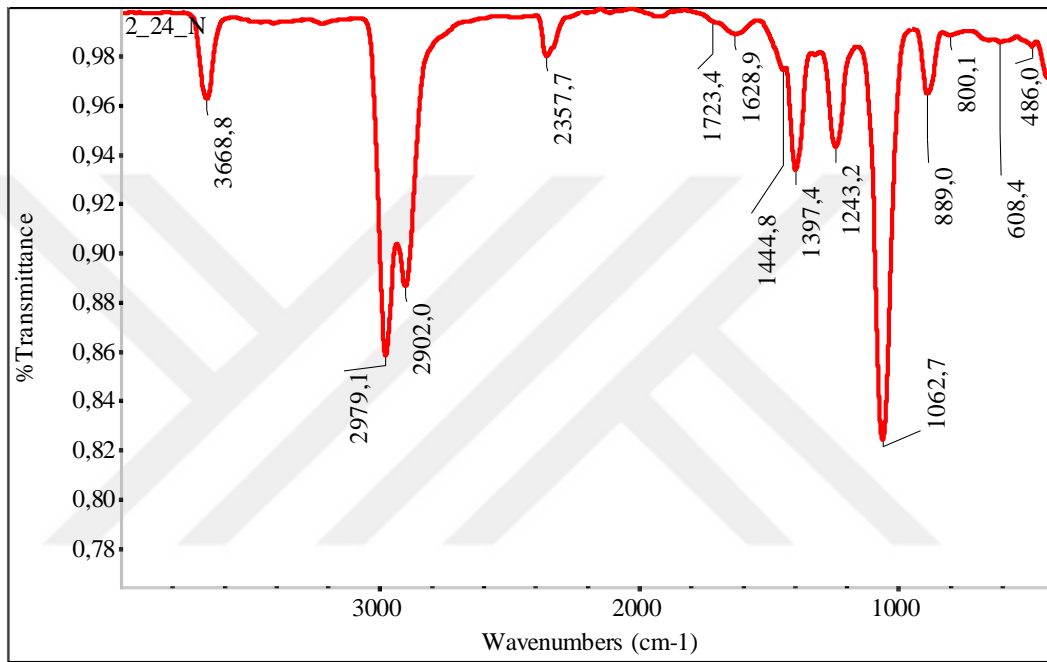
3852-3669 cm^{-1} aralığında O–H gerilme titreşim bantları ve 2979-2901 cm^{-1} aralığında $-\text{CH}_x$ titreşim bantları görülmektedir. 2358 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bandı ufak bir pik vermektedir. 1700 cm^{-1} dalga sayısında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bandına ait ve 1627 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak C=C gerilme titreşim bandının bir pik verdiği görülmektedir. 1397-1243 cm^{-1} aralığında COO⁻ /alifatik yapılara bağlı olarak, yine diğerlerinde olduğu gibi C–H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri ortaya çıkmaktadır. 1062 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C–O grupları ve silikatlardan gelen Si–O, S=O, P–O-alkil ya da =C–O–C’den geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C–O titreşim, Si–O esneme bantları büyük bir pik verdiği görülmektedir. Benzer şekilde, Si–O–Al/Fe/Mg kaynaklı C–O; Si–O gerilmeleri 889-491 cm^{-1} aralığında görülmektedir.



Şekil 4.23. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 12 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.24’de 2 nolu numune için NaOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 3788-3668 cm^{-1} aralığında O–H gerilme titreşim bantları ve 2979-2902 cm^{-1} aralığında $-\text{CH}_x$ titreşim bantları görülmektedir. 2358 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bandı ufak bir pik vermektedir. Yine benzer şekilde, 1723 cm^{-1} dalga sayısında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bandı ve 1628 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak C=C gerilme titreşim bandı pikleri görülmektedir. 1397-1243 cm^{-1}

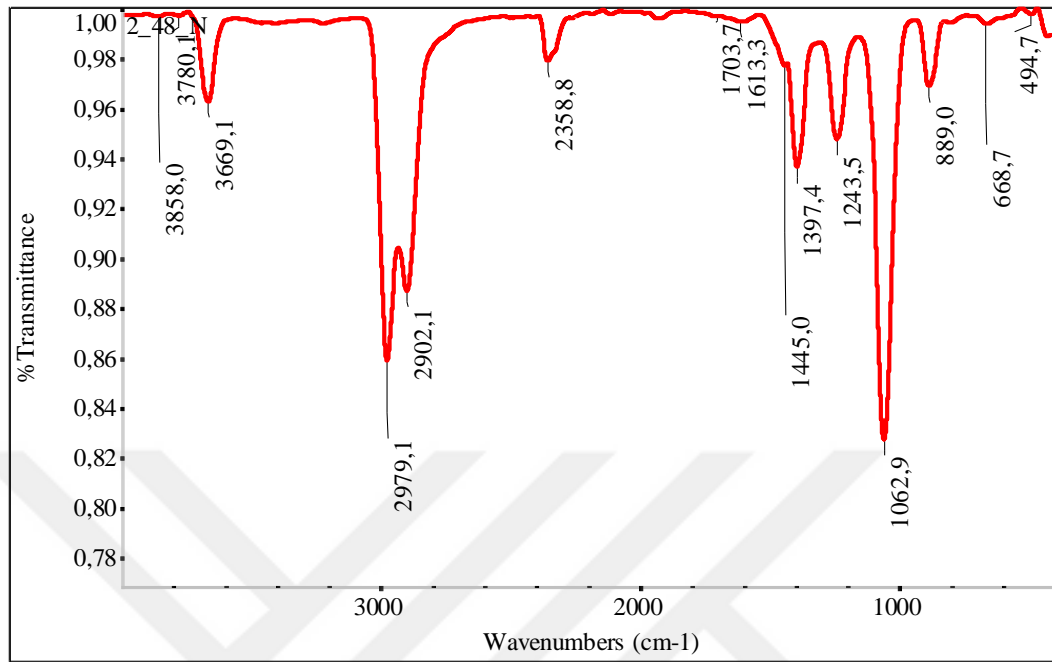
aralığında COO^- /alifatik yapılara bağlı olarak, yine diğerlerinde olduğu gibi C–H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri ortaya çıkmaktadır. 1062 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C–O grupları ve silikatlardan gelen Si–O, S=O, P–O-alkil ya da $=\text{C–O–C}$ 'dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C–O titreşim, Si–O esneme bantları büyük bir pik verdiği görülmektedir. Benzer şekilde, Si–O–Al/Fe/Mg kaynaklı C–O; Si–O gerilmeleri $889\text{--}486\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.



Şekil 4.24. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 24 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.25’de 2 nolu numune için NaOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen hümik asitin FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda $3858\text{--}3669\text{ cm}^{-1}$ aralığında O–H gerilme titreşim bantları ve $2979\text{--}2902\text{ cm}^{-1}$ aralığında $-\text{CH}_x$ titreşim bantları görülmektedir. 2358 cm^{-1} dalga sayısında sülfürden kaynaklı titreşim bandı ufak bir pik vermektedir. 1703 cm^{-1} dalga sayısında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bandı ve 1613 cm^{-1} dalga sayısında aromatik yapılara bağlı olarak C=C gerilme titreşim bandı az da olsa bir pik verdiği görülmektedir. $1397\text{--}1243\text{ cm}^{-1}$ aralığında COO^- /alifatik yapılara bağlı olarak, yine diğerlerinde olduğu gibi C–H eğilme titreşim bantları ve karbonil gerilmeleri ortaya çıkmaktadır. 1062 cm^{-1} dalga sayısında polisakkaritlerin ya da benzer maddelerin C–O grupları ve silikatlardan gelen Si–O, S=O, P–O-alkil ya da $=\text{C–O–C}$ 'dan geldiği varsayılan katkıların meydana getirdiği C–O titreşim, Si–O esneme bantları büyük bir pik verdiği görülmektedir.

Benzer şekilde, Si–O–Al/Fe/Mg kaynaklı C–O; Si-O gerilmeleri 889-494 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

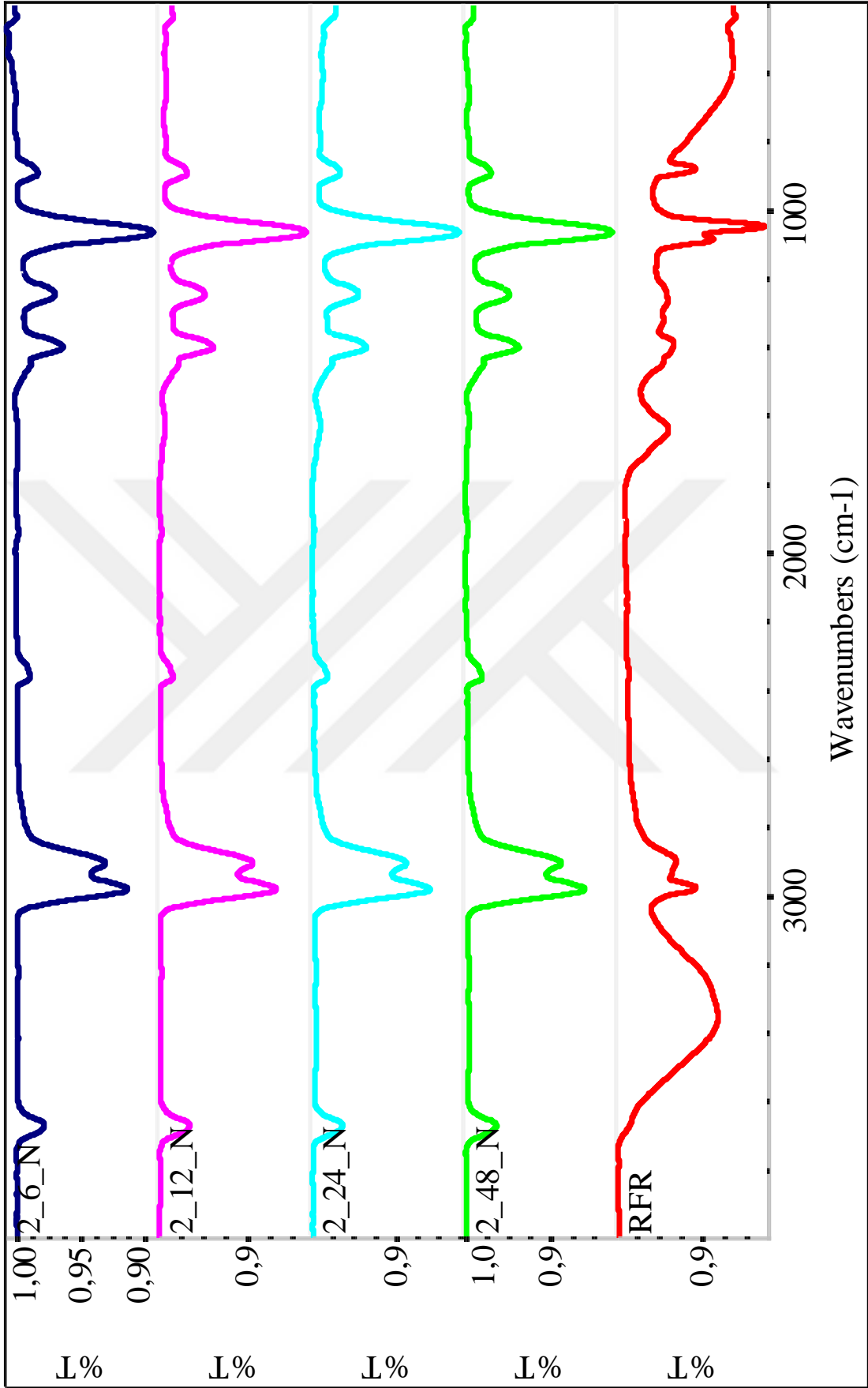


Şekil 4.25. 2 nolu numunenin NaOH ortamında 48 saatlik ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumu.

Şekil 4.26’da 2 nolu numunenin NaOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrum sonuçları verilmektedir. 2900-2800 cm^{-1} aralığında C-H gerilme bantlarının belirgin pikler verdiği, bununda aromatik kısımların ekstrakte edildiği anlamını taşıdığı söylenebilir. 2400-2100 cm^{-1} aralığında sülfür kaynaklı titreşim bandının meydana getirdiği pikler bulunmaktadır. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan, 1700-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları belirgin olmamakla beraber, 1400-1100 cm^{-1} aromatik ve alifatik C-O gerilme ve –OH deformasyon çiftinin bantları fazlasıyla görülmektedir. 2 nolu numune kullanılarak NaOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %30,1 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %38,9 değerine ulaşmıştır. Ekstraksiyon süresinin artması ile, karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarının, aromatik ve alifatik C-O gerilme ve –OH deformasyon çiftinin bantlarının fazlalığı açıkça görülmektedir. Ayrıca FTIR spektrumları incelendiğinde, 1060 cm^{-1} dalga sayısı civarında bulunan mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinin şiddetinde fazla bir değişim olmamaktadır. Bununla birlikte minerallerden kaynaklı C–O; Si-O gerilmelerinin ise 889 cm^{-1} dalga

sayısında ufak bir pik verdiği, bu dalga sayısından daha düşük dalga sayılarında ise belirgin bir pikin olmadığı göze çarpmaktadır.

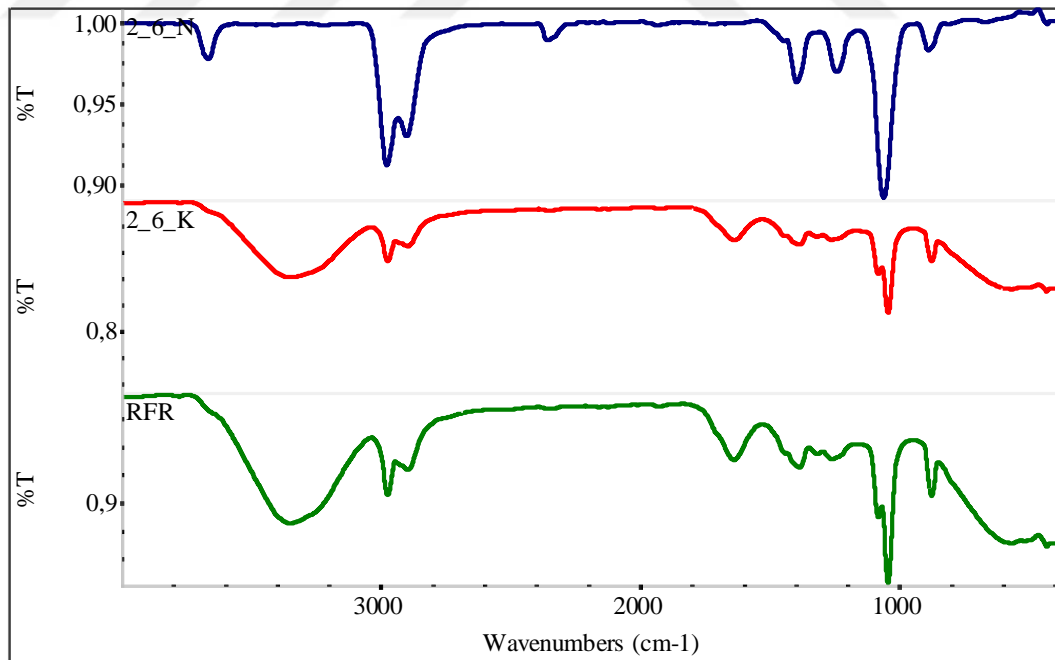




Şekil 4.26. 2 nolu numunenin NaOH ortamında standart hümik asit (RFR) ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları.

Kahramanmaraş-Elbistan (2 nolu) leonarditlerinden farklı sürelerde NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları Şekil 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da verilmiştir.

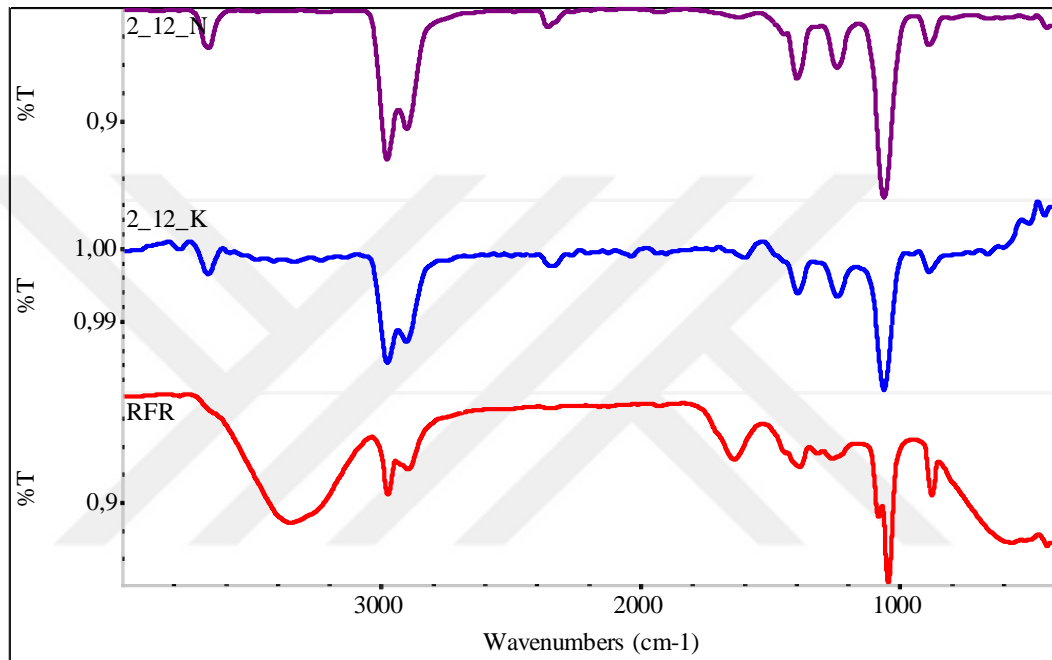
Şekil 4.27 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda çözünmeden kalan kısımların C-H gerilme bant pikleri, aynı dalga sayısında ($2900-2800\text{ cm}^{-1}$) kendini göstermektedir. C-H gerilme bant pikleri KOH ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen FTIR spektrumunda NaOH ile yapılan ekstraksiyon sonucuna göre daha küçük pikler verdiği görülmektedir. $2400-2100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki sülfür kaynaklı titreşim bantlarının 1 M KOH ile yapılan deneylerden elde edilen hümik asit spektrumunda pik boyutunun kısaldığı gözlenmektedir. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları KOH ile yapılan ekstraksiyon sonunda çekilen spektrumlarda ve $1400-1100\text{ cm}^{-1}$ aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları ise bütün spektrumlarda açıkça görülmektedir. Mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde değişimler gözlenmekte olup, hümik asit FTIR spektrumunda bu piklerin yok denecek kadar azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.27. 2 nolu numunenin 6 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.

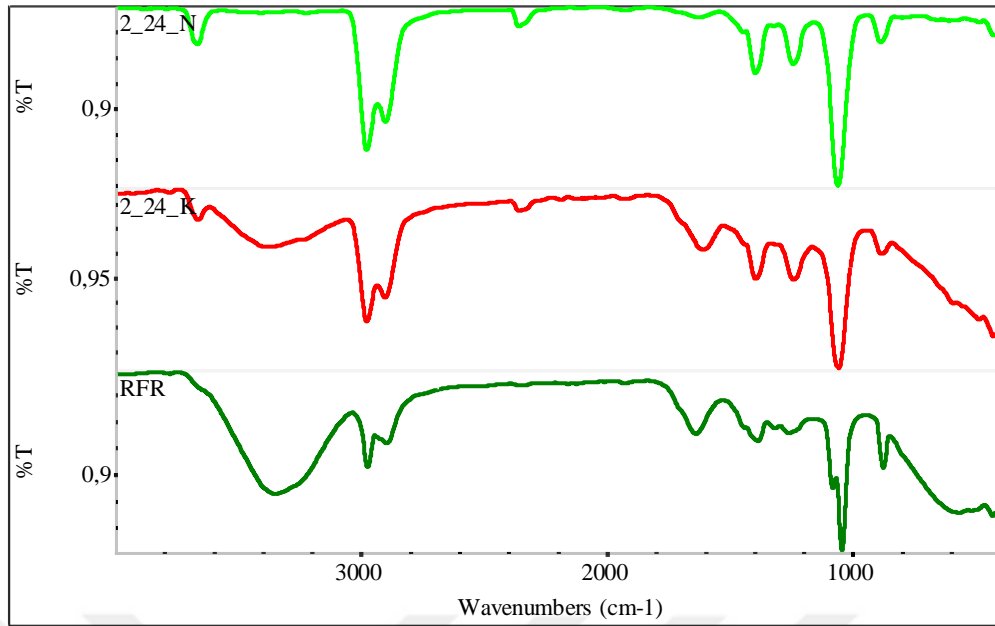
Şekil 4.28 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda C-H gerilme bant pikleri, aynı dalga sayılarında ($2800-2900\text{ cm}^{-1}$) kendini

göstermekte ve KOH ekstraksiyonu sonucundaki spektrumlarda daha kısa pikler vermektedir. 2400-2100 cm^{-1} civarındaki sülfür kaynaklı titreşim bantları yine diğer spektrumlarda olduğu gibi burada da varlığını azda olsa göstermektedir. 1700-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve 1400-1100 cm^{-1} aralığında aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları ise bütün spektrumlarda açıkça görülmektedir. Mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde değişimler gözlenmekte olup, hümik asit FTIR spektrumunda bu piklerin azlığı göze çarpmaktadır.



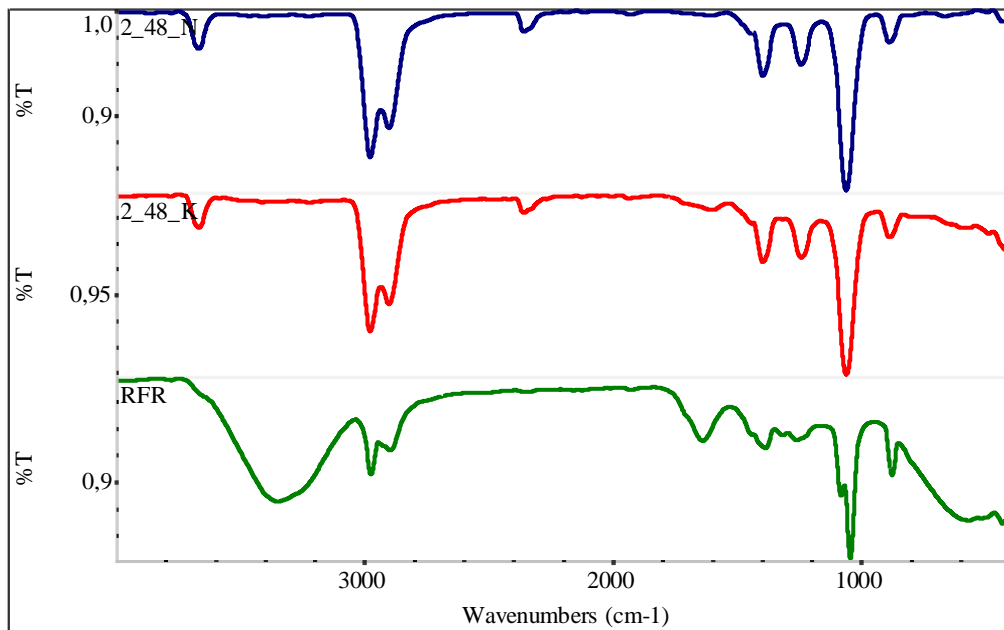
Şekil 4.28. 2 nolu numunenin 12 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.

Şekil 4.29 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda C-H gerilme bant pikleri, aynı dalga sayılarında (2800-2900 cm^{-1}), 2400-2100 cm^{-1} aralığında sülfür kaynaklı titreşim bantları, 1700-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve 1400-1100 cm^{-1} aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları ise bütün spektrumlarda açıkça görülmektedir. Yine önceki diğer spektrumlarda olduğu gibi, C-O titreşim bantlarının piklerinde azalmalar gözlenmektedir.



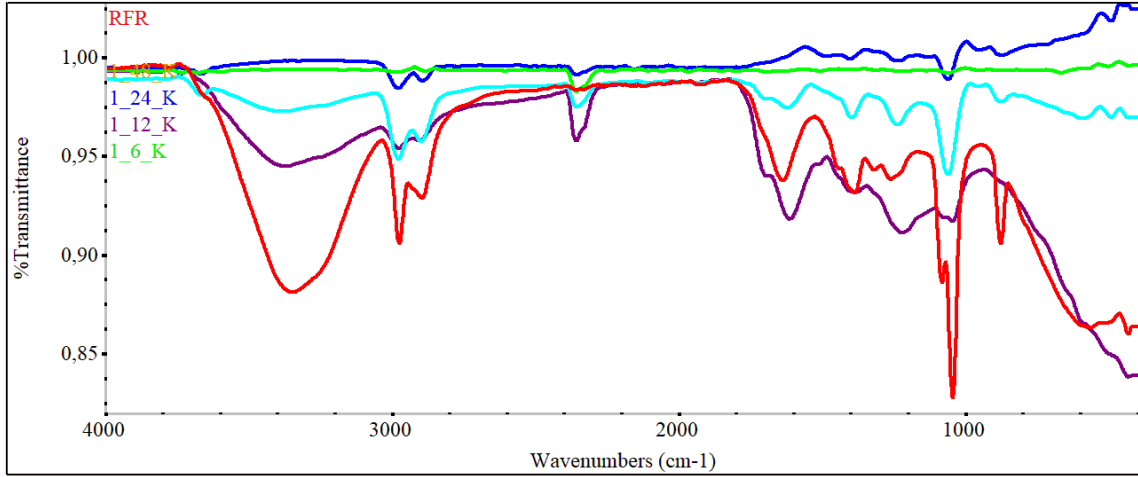
Şekil 4.29. 2 nolu numunenin 24 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.

Şekil 4.30 incelendiğinde, alkali reaksiyonlar ile numunelerin ekstraksiyonu sonucunda aynı dalga sayıları arasında piklerin varlığı göze çarpmaktadır. C-H gerilme bant pikleri, $2900-2800\text{cm}^{-1}$, sülfür kaynaklı titreşim bantları $2400-2100\text{cm}^{-1}$, karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları $1700-1600\text{cm}^{-1}$ ve aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları $1400-1100\text{cm}^{-1}$ dalga sayıları civarında bütün spektrumlarda açıkça görülmektedir. Yine önceki diğer spektrumlarda olduğu gibi, mineral kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinde azalmalar gözlenmektedir.

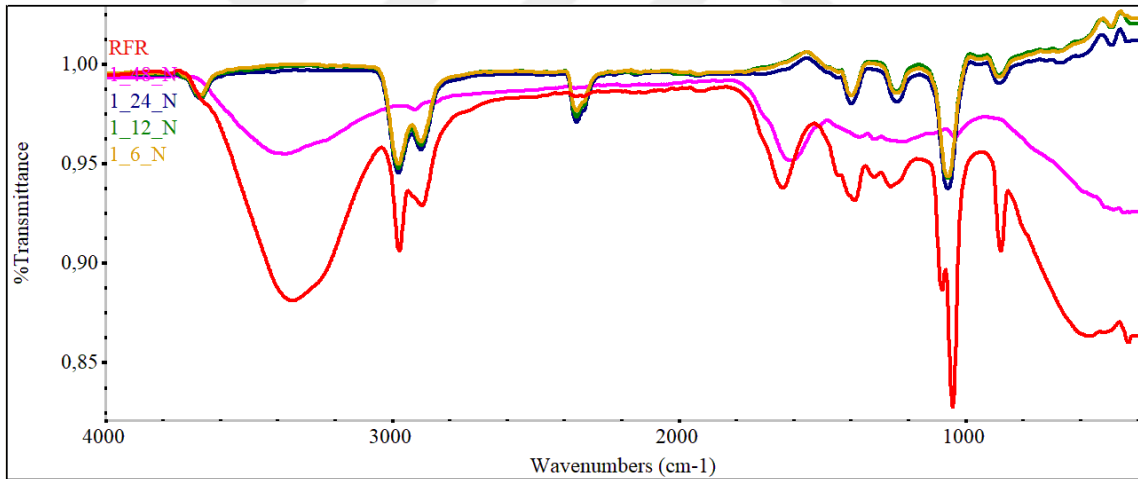


Şekil 4.30. 2 nolu numunenin 48 saatlik NaOH ve KOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucu elde edilen hümik asit FTIR spektrumları.

Muğla-Milas (1 nolu) leonarditlerinden farklı sürelerde KOH ve NaOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları Şekil 4.31 ve 4.32’de verilmiştir.

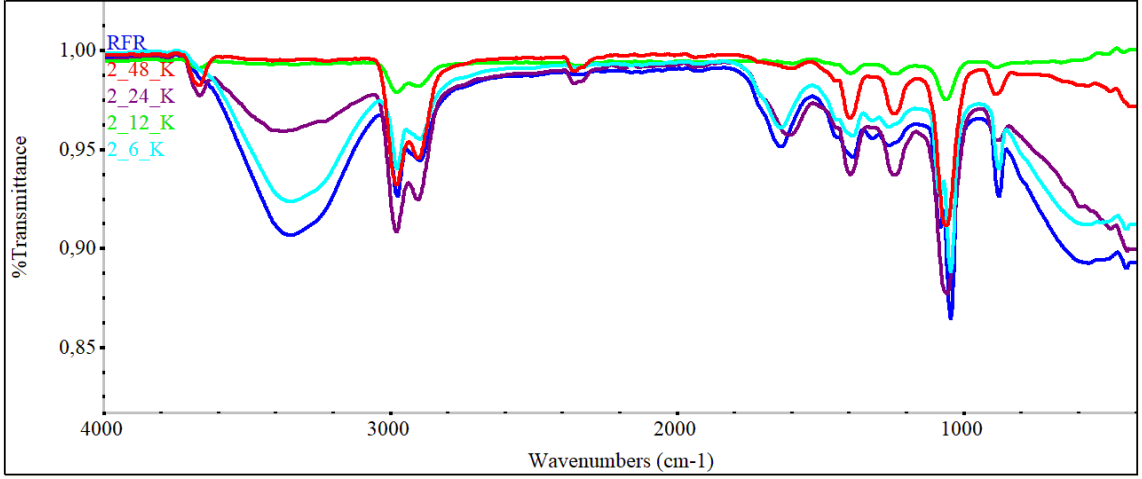


Şekil 4.31. 1 nolu numuneden KOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları.

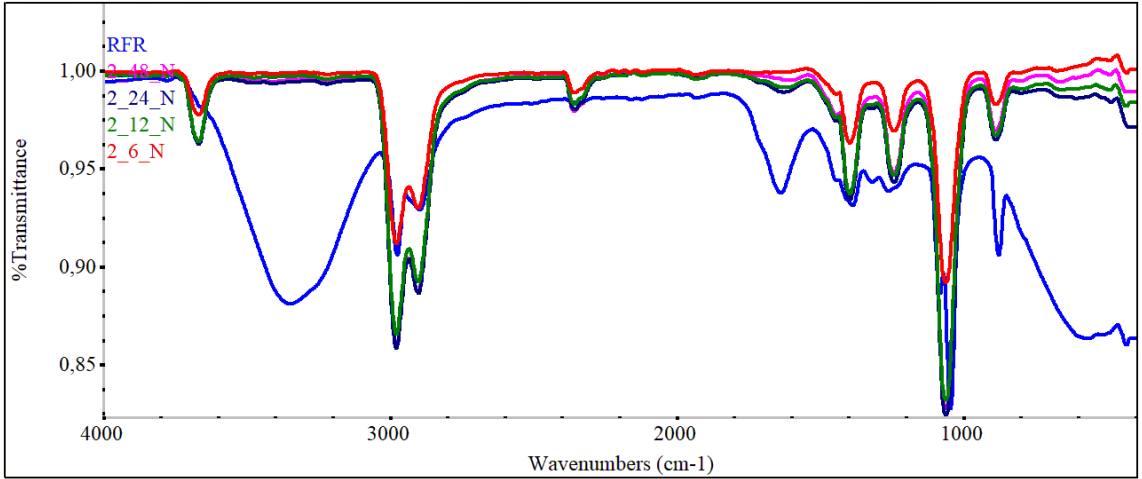


Şekil 4.32. 1 nolu numuneden NaOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları.

Kahramanmaraş-Elbistan (2 nolu) leonarditlerinden farklı sürelerde KOH ve NaOH ortamında ayrı ayrı ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) karşılaştırılmış FTIR spektrumları Şekil 4.33 ve 4.34’de verilmiştir.



Şekil 4.33. 2 nolu numuneden KOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) çakıştırılmış FTIR spektrumları.



Şekil 4.34. 2 nolu numuneden NaOH ekstraksiyonu sonucunda elde edilen hümik asitlerin ve standart hümik asitin (RFR) çakıştırılmış FTIR spektrumları.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Önemli bir hümik asit kaynağı olan leonarditler doğal olarak okside olduğundan dolayı, hümik asit içeriğinin yüksek olduğu da bilinmektedir. Özellikle tarım alanında toprak islahı ve ürün verim artırmak ve diğer farklı alanlarda da örneğin çevre, endüstri ve biyomedikal vb. alanlarda direk veya fonksiyonlarının kullanılması leonarditlerin değerlendirilmesi ve ülke ekonomisine katkıda bulunulması bu çalışmanın ana hedefi haline gelmiştir. Bu nedenle, leonarditlerden elde edilecek olan hümik asitin elde edilmesi bu çalışma için oldukça önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında, Muğla Milas ve Kahramanmaraş Elbistan bölgelerine ait leonarditler İlgın TKİ AŞ'den temin edilmiştir. Bu numuneler üzerinde ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilerek hümin, hümik asit ve fulvik asit ayrımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hümik asitlerin, FTIR spektrumları incelenerek değerlendirilmiştir. Bu numunelerin organik madde (OM), hümik asit (HA)+fulvik asit (FA), nem, azot (N) yüzdeleri ve pH değerleri, 23.02.2018 tarih ve 30341 sayılı resmi gazetede yayımlanan "Tarımda kullanılan, organik, mineral ve mikrobiyal gübrelere dair yönetmelik" kapsamında bulunan analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre Muğla-Milas ve Kahramanmaraş-Elbistan numuneleri için sırasıyla organik madde içeriği %54,5, %53,6; hümik asit+fulvik asit içeriği %50,5, %41,2; nem içeriği, %16,2, %18,5; azot içeriği %1,79, %0,68 ve pH değeri ise 6,80 ve 6,67 olarak tespit edilmiştir.

Alkali ortam çözeltileri olarak KOH ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler içerisinde iki farklı bölgeden alınan leonardit numunelerinden hümik asit ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 1000 mL'lik beher içerisinde 50 g numuneler ile yapılmıştır. 500 mL hacminde, 1 M KOH ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ekstraksiyon işlemleri yapılarak katı hümik asit elde edilmiştir. Ekstraksiyon yüzdelerinin süreye (6,12, 24, 48 saat) bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

2 alkali ortam için elde edilen sonuçlara göre, ekstraksiyon süresinin artması ile ekstraksiyon yüzde değerlerinin arttığı belirlenmiştir. 1 nolu numune kullanılarak KOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %18,3 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %48,8 değerine ulaşmaktadır. NaOH ile yapılan deneylerde ise 6 saatte katı hümik asit %27,9 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda %40,3 değerine ulaştığı görülmektedir. 2 nolu numune kullanılarak KOH ile yapılan deneylerde, 6 saatlik

ekstraksiyon sonunda katı hümik asit %34,8 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda hümik asit ekstraksiyon yüzdesi ise %40,6 değerine ulaşmıştır. NaOH ile yapılan deneylerde ise 6 saatte katı hümik asit %30,1 ile elde edilirken, zamanın artmasıyla 48 saat sonunda %38,9 değerine ulaştığı görülmektedir.

Genel olarak, elde edilen hümik asit spektrumlarında, 2800-2900 cm^{-1} civarındaki C-H gerilme bantları alkali numunelerin ekstraksiyonu sonucunda belirgin pikler verdiği aromatik kısımların ekstrakte edildiği görülmektedir. 2400-2100 cm^{-1} aralığındaki sülfür kaynaklı titreşim bantları bulunmaktadır. Hümik asitlerin genel karakteristik bantları olan, 1700-1600 cm^{-1} aralığında karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları ve 1400-1100 cm^{-1} aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları fazlasıyla görülmektedir. Ekstraksiyon süresinin artması ile, karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantlarının, aromatik ve alifatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantlarının fazlalığı açıkça görülmektedir. Ayrıca FTIR spektrumları incelendiğinde, 1070-1050 cm^{-1} aralığında değişen mineral madde kaynaklı C-O titreşim bantlarının piklerinin şiddetinde fazla bir değişim olmamaktadır. Bununla birlikte minerallerden kaynaklı C-O; Si-O gerilmelerinin azlığı da göze çarpmaktadır.

Sonuç olarak, farklı bölgelerden alınmış hümik madde kaynağı olan leonarditlerden ekstraksiyon yöntemleri ile hümik asitlerin elde edilebilirliği ve incelenmesi yapılmıştır. Bu elde edilen hümik asitlerin kromatografik olarak çalışılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Adiloğlu, A., Turan, M., Karaman, M.R., Dizman, M., Yalçın, H. ve Demir, S. 2015, Türkiye'deki Bazı Linyit Yataklarında Gelişen Leonardit Oluşumlarının İncelenmesi, *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi Özel Sayısı-2015*
- Akıncı, Ş., 2011. Hümik Asitler, Bitki Büyümesi ve Besleyici Alımı. *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 23(1), 46-56, İstanbul.
- Aksoğan Korkmaz, A. ve Bentli, İ., 2018, Elbistan linyitlerinin ağır-ortam yöntemi ile yıkanabilirlik indekslerinin belirlenmesi, *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(4), 295-304.
- Al, Z., 2011, Adıyaman gölbaşı linyit kömürlerinin teknolojik etüdü, İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 104 s.
- Ateşok, G. J. Y. M. G. V., İstanbul, 2009, Kömür kullanımı ve temiz kömür teknolojileri.
- Ay, F., 2015. Humik Asit ve Humik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi (CFD)*, ISSN: 1300-1949, Cilt 36, No. 1, Sivas.
- Aylen, P. B., Simandl, G. J. ve Simandl, J. J. I. M. w. e. o. W. N. A., 2004, Leonardite at Red Lake Deposit, British Columbia, Canada, 2004-2002.
- Bentli, İ., Demir, U., Karaağaçlıoğlu, İ.E. ve Çelik, M.S. 2017, Tarımsal Verimi Arttırmada Leonarditten Alkali Liç Yöntemiyle Hümik Asit Üretimi, *MINEX 2015 6.Madencilik, Doğal Kaynaklar ve Teknolojileri Fuarı*,14-16 Mayıs 2015, Fuar, İzmir.
- Benz, M., Schink, B. ve Brune, A., Humic acid reduction by Propionibacterium freudenreichii and other fermenting bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 1998; 64:4507-4512.
- Bremner, H.D., 1965. Inorganic forms of nitrogens. In: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Agronomy*, Vol. 9. Madison, WI, USA, pp. 1212–1221.
- Buffer, J. 1988. Complexation reactions in aquatic systems. An Analytical Approach; Ellis Horwood series in analytical Chemistry; Ellis Horwood. UK, 692 pages.
- Chiou, C.T. 1989. Theoretical Considerations in The Partition Uptake of Nonionic Soil Compounds. p. 1-23. In B.L. Sawley and K.Brown (ed). *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA. Special Publication 22, ASA, CSSA, and SSSA, Madison WI.
- Dekker, J. and Cronje, I. 1991. Recovery of humic acids. US Patent 5.004.831.

- Detroit, W. and Lebo Jr. 1997. production of acid soluble humates. US Patent 5.663.425.
- Dizman, M., Tutar, A., Karaman, M.R., Turan, M., Horuz, A., 2012. Hümik Madde Kavramı ve Kısa Bir Tarihi Bakış. *Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Dergisi*. 14 (1): 11–24.
- Engin, V. T. ve Cöcen, E., 2012, Leonardit ve Humik Maddeler, *İ. J. M. B*, (2), 13-20.
- Faust, R. H., 1996 in a paper presented at the Conference of the International Federation of Organic Agriculture Movements; Copenhagen, Denmark: October,; P2, 20.
- Filella, M., Buffle, J., Parthasarathy, N., Worsfold, P., 2005 “Encyclopedia of Analytical Science”, Second Edition, Elsevier, Volume G, 288-298.
- Fong, S.S., Seng, L., Chan, W.N., Asing, J., Nor, M.F.B.M. and Pauzan A.S.B.M. 2006. Characterization of the coal derived humic acids from mukah, sarawak as soil conditioner. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (3): 582-587.
- Francioso, O., Montecchio, D., Gioacchini, P., Ciavatta, C., 2005, Thermal analysis (TG-TA) and isotopic characterization (¹³C-¹⁵N) of humic acids from different origins, *Applied Geochemistry* 20; 537-544.
- Gerçeker, A., 1973, Production of fertilizer from peat, A master thesis Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara:
- Gezici, O., 2010, Akış enjeksiyon-kromatografik yöntemlerle immobilize hümik asidin sabit faz özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 28-33.
- Grabowska, E. L. and Gryglewicz, G. 2005., Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284; 416-423.
- Grinhut, T., Hadar, Y. and Chen, Y., 2007, Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms, *Fungal Biology Reviews* 2 1, 1 7 9 – 1 8 9.
- Huai, H., Gaines, A.F. and Scott, A.C., 1994, Introduction to the petrology and infrared spectra of Shanxi coals, People’s Republic of China, *Fuel*, 73(8), 1322-1330.
- Huey, L.J., Ahmed, O.H., Majid, N.M.A., 2010, Effects of extractants on yields and selected chemical characteristics of humic acids isolated from tropical saprist peat, *American Journal of Applied Sciences*, 7(7), 933-936.
- İlhan, E. 1993. Türkiye Linyit Yataklarının Jeolojisi Hakkında. MTA Genel Müdürlüğü Yayını.
- Jackson, R. W., 1994. Enviro Consultant Service of Evergreen, Humic, Fulvic and Microbial Balance: Organic Soil Conditioning, National First Place Nonfiction Award from Writer’s Digest Journal, Colorado.

- Kalaitzidis, S., Papazisimou, S., Giannouli, A., Bouzinos, A. and Christanis, K. 2003. Preliminary comparative analyses of two Greek leonardites. *Science Direct. Fuel* 82: 859-861.
- Kara, H., 1988, Bazı linyitlerden elde edilen hümik asitlerin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Karaman, M.R., Turan, M., Tutar, A., Dizman, M. and Şahin, S. 2012. Possible Usage of Leonardite Ore Based on Humate Sources as a Potential Organic Fertilizer - Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. Springer Publication, pp 598-601, ISBN 978-7-308-10271-1, China.
- Karr, M., 2001, Oxidized Lignites end Eztracts from Oxidized Lignites in Agriculture.ARC PACS Cert. Prof.Soil Sci. (<http://www.humates.com>).
- Kavuşan, G., 2007, JEM 408- Kömür jeolojisi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniv. Maden. Fak., Bölüm 6, s 1.
- Kononova, M.M., 1966, Soil Organic Matter, Pergamon Press, Oxford, 37.
- Koopal, L.K., Yang, Y., Minnaard, A.J., Theunissen, P.L.M. and Van Riemsdijk, W.H., 1998, “Chemical Immobilisation of Humic Acid on Silica”, *Colloid Surf. A*, 141, 385–395.
- Kowalski, R. ve Davies, G.F. 1982. Silica Content of *Triticum aestivum* L. in Relation to Humic Acid Content in The Soil. *Plant ve Soil*. 1982(1): 139-141.
- Kural, O., 1978, Türkiye Linyitlerinde Hümik Asit Dağılımının İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Maden Müh. Böl., İstanbul, 115s.
- Kutluca, M., 2007, Hümik asitlerin metal tutma ve ligant değiştirme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 3.
- MacCarthy P, 2001. The principles of humic substances. *Soil Science* 166: 738–751.
- McKeague, J., A., Cheshire, M., V., Andreux, F., Berthelin, J., “Organo-mineral complexes in relation to pedogenesis”, *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, *Soil Science Society of America*, Madison, 549-592 (1986).
- Odzoba, D.M., Blyth, J.B., Engler, R.F., Dinel, H. and Schnitzer, M. 2001. Leonardite and humified organic matter. In Ghabbour E.A. Davies G. (eds.) *Humic Substances: Structures Models and Functions*. *Royal Society of Chemistry* 388 pp.
- Olivella, M. A., Del Río, J., Palacios, J., Vairavamurthy, M. A., De las Heras, F. J. J. o. A. ve Pyrolysis, A., 2002, Characterization of humic acid from leonardite coal: an integrated study of PY-GC-MS, XPS and XANES techniques, 63 (1), 59-68.

- Oyuryüz, Şenel, Z., Gürel, A., 2012, Hümik maddelerin kullanım alanı ve sektörde girişimcilik, *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1, 345-350.
- Özkan, S., 2007. Türk Linyitlerinden Hümik Asit ve Gübre Üretimi. Ankara Üniv., Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi.
- Piccolo, A. and Mbagwu, J. S. C. (1989). Effects of humic substances and surfactants on the stability of soil aggregates. *Soil science*, 147(1), 47-54.
- Piccolo, A., Zacheo, P., Genevini, P.G., 1992. Chemical characterization of humic substances extracted from organic-wasteamended soils. *Bioresour Technol*, 40, 275-282.
- Ricca, C., Federico, L., Astori, C. and Gallo, R. 1993. Structural investigations of humic acid leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. *Geoderma*, 57(3): 263-274.
- Rice, J., A., 2008, Biophysical Chemistry of Fractal Structures and Processes in Environmental Systems, Senesi, N. (ed.), Wilkinson, K., J. (ed.), A John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 221-236.
- Schnitzer, M., 1967, Humic-fulvic acid relationships in organic soils and humification of the organic matter in these soils, *Canadian Journal of Soil Science*, 47, 245-250.
- Shin, D., Chung, Y. ve Choi, Y., 1999, Assessment of disinfection byproducts in drinking water in Korea. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 9: 192-199.
- Skhonde, M.P. Herod, A.A. Van der Walt, T.J. Tsatsi, W.L. and Mokoena, K. 2006, The effect of thermal treatment on the compositional structure of humic acids extracted from South African bituminous coal, *International Journal of Mineral Processing*, 01950; 1-7.
- Sönmez, Y.M., 2011, Fülvik asit prosesinin geliştirilmesi ve tasarımı, Yüksek lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 160 s.
- Sparks, D. L., 2003, Environmental Soil Chemistry, Second Edition, Academic Press, San Diego, p. 352.
- Stevenson, F. J. 1982. Humus Chemistry Genesis, Composition, Reactions, Wiley, Canada, pp. 285-288.
- Stevenson, F. J., 1994, “*Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*”, 2nd. Edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, p. 285.
- Szabo, L. P., 2004, Characterization of alginite humic acid content, *Desalination*, 163, 85-91.

- Şeker, C., Ersoy, İ., 2005. Değişik Organik Gübreler ve Leonarditin Toprak Özellikleri ve Mısır Bitkisinin (*Zea mays* L.) Gelişimi Üzerine Etkileri, *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2005,19(35):46-50.
- Şener, A., 2011, Hüyük asitler bitki büyümesi ve besleyici alımı, *Fen Bilimleri Derg.*, 23(1), 46-56.
- Tarhan, 2011, Hüyük maddelerin bazı biyokimyasal kaynaklardan ekstraksiyonu ve akış enjeksiyon sistemleriyle tayin metotlarının geliştirilmesi, Yüksek lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 138 s.
- Thorn, K.A., Goldenberg, W.S., Youngerand, S.J. ve Weber, E.J., Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role. In Gaffney J.S., N. A. Marley, S. B. Clark (Eds): 1996; ACS Symposium Series 651, p. 299.
- Topkafa, M., 2006, İmmobilize hüyük asitlerin katı faz ekstraksiyon sistemlerinde kullanımı, Yüksek lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 37-43.
- TSE, 2003. TS 5869 ISO 5073, Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Hüyük Asitlerin Tayini, Ankara.
- Turan, M., Ağar, G., Arslan, E., Güllüce, M., Taşcı, S., Şahin, F., Karaman, M.R. 2013. Determination of Protective Role of Humic Acids against Cadmium Stress Induced DNA Damage in *Vicia faba* L. *Soil- Water Journal*, 2(1): 495-500.
- Weiner, E.R., 2000, Applications of Environmental Chemistry, CRC Press Lewis Publishers, Florida, 85-87.
- Young R., W., Frost C., M., 2001, Humic acid from leonardite, a soil conditioner and organic fertilizer, web.anl.gov/PCS/acsfuel/.../Files/07_1_ CINCINNATI_01-63_0012.pdf
- Yürek, Ş., Çamdibi, A., Aktaş, M., Uzınpınar, B., Karaman, M.R., Turan, M. and Walia, D. 2013. Recovery of Biogas and Humic Acid Derivatives from Turkish Lignite through Biotechnological Methods. *Soil-Water Journal*, 2 (1):257-264.
- Zelazny, L.W., Carlisle, V. W., 1974, Physical, Chemical, Elemental and Oxygen Containin Functional Group Analysis of Selected Florida Histosols, SSSA, Pub. No.6, Inc. Publisher, Madison, Amerika, 63-78

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yasemin AĞAÇAYAK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya-1979
Telefon : 05425665308
Faks :
e-mail : yaseminagacayak@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Konya Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)	1997
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü	2002
Üniversite	: Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü	2012
Üniversite	: Anadolu Üniversitesi İktisat Fakültesi Uluslararası İlişkiler Bölümü	
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Kimya Öğretmenliği	2003
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı	2019
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012-halen	Kab San Makine Gıda Nak. San. Tic. Td Şti	Kimyager
2003 -2004	MEB Konya	İngilizce Öğretmeni
2002-2003	Merkez İmam Hatip Lisesi	Stajyer Öğretmen

UZMANLIK ALANI

Kimya, İş Sağlığı ve Güvenliği,

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

- ÇSGB İş Güvenliği Uzmanlığı C Belgesi
- FT-IR, kullanıcı sertifikası (2017)
- Biyokimya Yaz Okulu Eğitimi, 24-27 Haziran 2019
- Agilent HPLC Cihazı Yazılım, Donanım ve Kullanıcı Eğitimi sertifikası, (2017)
- KOMEK-Bilgisayar İşletmenliği sertifikası (Milli Eğitim Bakanlığı onaylı) (2010)
- Meram Halk Eğitim Merkezi 60 saatlik Okul Öncesi Öğretmenliği sertifikası (2011).
- Meram Halk Eğitim Merkezi 300 saatlik İngilizce Kursu sertifikası (2002).
- Amatör yazarlık.

YAYINLAR

- Ağaçayak, T., Özşen, H. ve Ağaçayak, Y., 2017. Maden Mühendisliği Laboratuvarlarında Oluşabilecek Bazı Risklerin Belirlenmesi ve Çözüm Önerileri, Uluslararası Maden İşletmelerinde İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Sempozyumu, 2017, 3-4 Kasım, Adana.
- Agacayak, Y.** and Durmaz, F., 2018. Investigation of Humic Substances and Investigation with Chromatographic Systems, International Science and Academic Congress'18, December 8-9, Konya, Turkey, pp: 33-34.

