

**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

**DEMLENMİŞ ÇAY ATIĞI VE FINDIK KABUĞUNDAN BİYOKÖMÜR
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI AĞIR METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI**

DOKTORA

Serdal ŞEKER

**MAYIS-2026
GÜMÜŞHANE**



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

**DEMLENMIŞ ÇAY ATIĞI VE FINDIK KABUĞUNDAN BİYOKÖMÜR
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI AĞIR METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI**

**PRODUCTION OF BIOCHAR FROM SPENT TEA WASTE AND HAZELNUT
SHELLS, CHARACTERIZATION AND ITS USE FOR THE
PRECONCENTRATION OF SOME HEAVY METALS**

DOKTORA

Serdal ŞEKER

**MAYIS-2026
GÜMÜŞHANE**



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

DEMLENMİŞ ÇAY ATIĞI VE FINDIK KABUĞUNDAN BİYOKÖMÜR
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI AĞIR METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI

PRODUCTION OF BIOCHAR FROM SPENT TEA WASTE AND HAZELNUT
SHELLS, CHARACTERIZATION AND ITS USE FOR THE
PRECONCENTRATION OF SOME HEAVY METALS

DOKTORA

Serdal ŞEKER

Danışman: Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ

MAYIS-2026
GÜMÜŞHANE

KABUL VE ONAY

Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ danışmanlığında, **Serdal ŞEKER** tarafından hazırlanan “**Demlenmiş Çay Atığı ve Fındık Kabuğundan Biyokömür Üretimi, Karakterizasyonu ve Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımı**” isimli bu çalışma, 04/05/2026 tarihinde yapılan lisansüstü tez savunma sınavı sonucunda **Oy Birliği** ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK (Başkan)

.....
Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ (Danışman)

.....
Prof. Dr. Celal DURAN (Üye)

.....
Prof. Dr. İlknur ALTIN (Üye)

.....
Doç. Dr. Aysel BAŞOĞLU (Üye)

Lisansüstü tez savunma sınavında başarılı bulunarak kabul edilen bu tezin ciltlenmiş hâli, /..... /..... tarihli ve / sayılı Enstitü Yönetim Kurulu toplantısında görüşülmüş ve tez yazım kılavuzuna uygun bulunarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Doktora Tezi olarak hazırlamış olduğum “**Demlenmiş Çay Atığı ve Fındık Kabuğundan Biyokömür Üretimi, Karakterizasyonu ve Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımı**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesinin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsünün belirlediği kriterlere uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

04/05/2026

.....
Serdal ŞEKER

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılması aşamalarında derin akademik bilgi birikimi, hoşgörüsü ve kıymetli yönlendirmeleriyle bana yol gösteren, her türlü desteğini esirgemeyen Saygıdeğer Danışman Hocam Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e en içten şükranlarımı sunarım.

Tez İzleme Komitesinde yer alarak çalışmamın akademik derinlik kazanmasında değerli görüş, eleştiri ve önerileri ile bana ışık tutan hocalarım Prof. Dr. Celal DURAN'a ve Doç. Dr. Aysel BAŞOĞLU'na katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Sentezlenen adsorbanların karakterizasyon aşamasında desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a, tez sürecindeki katkıları için Prof. Dr. Ersin Yener YAZICI'ya ve Dr. Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU'na teşekkür ederim.

Tezin yazım sürecinde metni dil bilgisi ve imla yönünden titizlikle inceleyerek değerli katkılarda bulunan Mustafa KÜÇÜK'e yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Tüm akademik hayatım boyunca olduğu gibi tez yazım sürecinin getirdiği zorluklarda da her zaman yanımda olan sabrı, anlayışı ve sevgisiyle bana güç veren kıymetli eşim Meryem ŞEKER'e; varlıklarıyla hayatıma anlam katan ve en büyük motivasyon kaynağım olan sevgili kızlarım Zehra Sena ve Beyza'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (GÜBAP) tarafından 23.E0116.07.01 numaralı proje kapsamında 2907 Lisansüstü Öğrenci Destek Programı çerçevesinde desteklenmiştir. Sağlanan bu destekten dolayı Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Serdal ŞEKER
GÜMÜŞHANE – 2026

ÖZET

Bu tez çalışmasında, çevresel su numunelerinde eser düzeyde bulunan Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (FAAS) ile tayini öncesinde, buldukları ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemleri geliştirilmiştir. Bu kapsamda düşük maliyetli biyokütle kaynakları olan demlenmiş çay atığı ve fındık kabuğundan piroliz yöntemiyle biyokömürler elde edilmiş ardından demlenmiş çay atığı biyokömürü (DÇAB) ve fındık kabuğu biyokömürü (FKB) manyetik nanopartiküller ile modifiye edilerek yeni manyetik kompozit adsorbanlar sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanların yapısal ve yüzey özellikleri çeşitli enstrümantal yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon verimini etkileyen sulu çözelti pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi ile desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişimi gibi deneysel parametreler, DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı için Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı kullanılarak optimize edilmiş ve elde edilen deneysel veriler kullanılarak yüzde geri kazanımı tahmin edebilen Yapay Sinir Ağı (YSA) tabanlı bir model geliştirilmiştir. DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanları için ise optimizasyon çalışmaları tek değişkenli yaklaşım (OVAT) kullanılarak yürütülmüştür.

Geliştirilen yöntemin analitik performansı, zenginleştirme faktörü (ZF), bağlı standart sapma (BSS), gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) kriterleri temel alınarak incelenmiştir.

Sentezlenen adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, Langmuir izoterm modeli kullanılarak her bir analit iyonu için belirlenmiş olup; DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanında Cd(II) için 79.4 mg g⁻¹, DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanında Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla 69.4, 185.2 ve 45.2 mg g⁻¹, FKB/NiFe₂O₄ adsorbanında ise Cd(II), Pb(II) ve Co(II) için 20.4, 28.2 ve 21.7 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Farklı çevresel su numunelerinde gerçekleştirilen analit ekleme/geri kazanım testleri ile yöntemin doğruluğu ve güvenilirliği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ağır metaller, biyokömür, katı faz ekstraksiyonu, manyetik nanopartikül, merkezi kompozit tasarım

SUMMARY

In this thesis study, novel solid-phase extraction (SPE) methods were developed for separation and preconcentration of trace levels of Cd(II), Pb(II), Ni(II) and Co(II) ions from environmental water samples prior to their determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Within this scope, biochars were produced via pyrolysis from low-cost biomass sources, namely spent tea waste and hazelnut shell. Subsequently, spent tea waste biochar (DÇAB) and hazelnut shell biochar (FKB) were modified with magnetic nanoparticles to synthesize new magnetic composite adsorbents. The structural and surface properties of the synthesized adsorbents were characterized using various instrumental techniques.

Experimental parameters affecting adsorption and desorption efficiencies, including solution pH, adsorbent dosage, contact time and the type and concentration of the desorption solution were optimized for the DÇAB/Fe₃O₄ adsorbent using a Central Composite Design (CCD) approach. Furthermore, an Artificial Neural Network (ANN)-based model was developed to predict percentage recovery using the experimental data obtained. For the DÇAB/CoFe₂O₄ and FKB/NiFe₂O₄ adsorbents, optimization studies were carried out using a one-variable-at-a-time (OVAT) approach.

The analytical performance of the developed method was assessed based on enrichment factor (EF), relative standard deviation (RSD), limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ).

The maximum adsorption capacities of the synthesized adsorbents were determined using the Langmuir isotherm model. Accordingly, the adsorption capacity of DÇAB/Fe₃O₄ for Cd(II) was found to be 79.4 mg g⁻¹; for DÇAB/CoFe₂O₄, the capacities for Cd(II), Pb(II) and Ni(II) were 69.4, 185.2 and 45.2 mg g⁻¹, respectively; and for FKB/NiFe₂O₄, the capacities for Cd(II), Pb(II) and Co(II) were calculated as 20.4, 28.2 and 21.7 mg g⁻¹, respectively. The accuracy and reliability of the developed method were demonstrated through spike/recovery tests performed on different environmental water samples.

Keywords: Heavy metals, biochar, solid-phase extraction, magnetic nanoparticle, central composite design

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	III
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XVI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ağır Metaller.....	4
1.2.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılma Yolları	5
1.2.2. Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	6
1.3. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri	8
1.3.1. İyon Değişirme Yöntemi.....	11
1.3.2. Birlikte Çöktürme	12
1.3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu.....	13
1.3.4. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	14
1.3.5. Katı Faz Ekstraksiyonu	15
1.3.5.1. Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Üstünlükleri	18
1.3.5.2. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri.....	19
1.4. Adsorpsiyon	20
1.4.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	21
1.4.1.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	22
1.4.1.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	23
1.5. Biyokömürün Üretimi, Modifikasyonu ve Kullanım Alanları.....	23
1.6. Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi	26
1.6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Manyetik Nanopartikül Sentezi	26
1.7. Kemometri.....	27
1.7.1. Merkezi Kompozit Tasarım	28
1.7.2. Yapay Sinir Ağları	31

1.8. Literatür Özeti	33
2. MATERYAL VE METOT	37
2.1. Kullanılan Kimyasallar	37
2.2. Kullanılan Cihazlar	37
2.3. Biyokömürlerin Hazırlanması.....	38
2.3.1. Biyokömürlerin Modifikasyonu.....	39
2.4. Karakterizasyon.....	40
2.5. Model Çalışma	40
2.6. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile Optimizasyon	41
2.7. Yapay Sinir Ağları (YSA) Tabanlı Tahmin Modelinin Geliştirilmesi.....	43
2.8. Rejenerasyonsuz Kullanım	44
2.9. Gerçek Numunelerin Analize Hazırlanması	44
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
3.1. Adsorbanların Karakterizasyonu.....	45
3.1.1. Adsorbanların FTIR Spektrumları	45
3.1.2. Adsorbanların XRD Analizi.....	48
3.1.3. Adsorbanların SEM- EDX Analizleri	50
3.1.4. Adsorbanların BET Analizi.....	54
3.2. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile SPE Optimizasyonu	56
3.2.1. SPE Ön Deneme Sonuçları	56
3.2.2. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi	56
3.2.3. SPE Sürecinin MKT ile Optimizasyonu	57
3.2.4. Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Desorpsiyon Çözeltisi Hacminin Etkisi	65
3.2.5. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi.....	66
3.2.6. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi.....	67
3.2.7. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	68
3.2.8. Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Yabancı İyonların Etkisi	69
3.2.9. Geliştirilen Metodun Analitik Ölçütleri	71
3.2.10. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları.....	72
3.2.11. DÇAB/Fe ₃ O ₄ Adsorbanının Rejenerasyonsuz Tekrar Kullanılabilirliği.....	73
3.2.12. Yapay Sinir Ağları (YSA) Model Sonuçları ve Performans Analizi.....	73
3.3. SPE Sürecinin Tek Değişkenli (OVAT) Yaklaşımla Optimizasyonu.....	76
3.3.1. Geri Kazanım Üzerine Sulu Çözelti pH'sının Etkisi	76
3.3.2. Desorpsiyon Çözeltisinin Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi	79
3.3.3. Adsorban Miktarının Analit İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi.....	82

3.3.4. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi.....	83
3.3.5. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi	85
3.3.6. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Değişiminin Etkisi.....	88
3.3.7. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	90
3.3.8. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi	95
3.3.9. Geliştirilen Metotların Analitik Ölçütleri	96
3.3.10. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları	97
3.3.11. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ ve FKB/NiFe ₂ O ₄ Adsorbanlarının Rejenerasyonsuz Tekrar Kullanılabilirliği.....	99
4. SONUÇLAR	102
KAYNAKÇA	105
ÖZGEÇMİŞ	121

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi için faktörler ve seviyeleri	42
Tablo 2. Adsorbanların BET yüzey alanları ve gözenek dağılımları.....	55
Tablo 3. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇAB/Fe ₃ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, desorpsiyon denge süresi: 3 dakika)	56
Tablo 4. MKT tablosu ve Cd(II) iyonlarının % geri kazanım değerleri	58
Tablo 5. DÇAB/Fe ₃ O ₄ ile Cd(II) iyonlarının geri kazanımına ilişkin ANOVA sonuçları	59
Tablo 6. DÇAB/Fe ₃ O ₄ için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	69
Tablo 7. Yabancı iyonların, Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (DÇAB/Fe ₃ O ₄ miktarı: 1.85 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.014 M HCl, adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, desorpsiyon denge süresi: 3 dakika, pH:7.2)	70
Tablo 8. DÇAB/Fe ₃ O ₄ ile geliştirilen SPE yönteminin analitik ölçütleri	71
Tablo 9. DÇAB/Fe ₃ O ₄ ile Cd(II) iyonlarının SPE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH: 7.2, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5 mL).....	72
Tablo 10. Gerçek numune matriksinde DÇAB/Fe ₃ O ₄ ile Cd(II) tayini (Numune hacmi: 400 mL, son hacim: 5.0 mL).....	72
Tablo 11. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ ile analit iyonlarının geri kazanımına desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇAB/CoFe ₂ O ₄ : 2.0 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika).....	79
Tablo 12. FKB/NiFe ₂ O ₄ ile analit iyonlarının geri kazanımına desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (FKB/NiFe ₂ O ₄ : 2.0 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 7 dakika)	80
Tablo 13. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	90
Tablo 14. FKB/NiFe ₂ O ₄ için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	92
Tablo 15. Analit iyonlarının FAAS ile tayininden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için literatürde raporlanan SPE yöntemlerinin karşılaştırılması	93

Tablo 15. (Devamı)	94
Tablo 16. Yabancı iyonların, Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (DÇAB/CoFe ₂ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.2 M HCl, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika, pH:6.0)	95
Tablo 17. Yabancı iyonların, Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (FKB/NiFe ₂ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 7 dakika, pH:6.0)	96
Tablo 18. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ ile geliştirilen SPE yönteminin analitik ölçütleri	97
Tablo 19. FKB/NiFe ₂ O ₄ ile geliştirilen SPE yönteminin analitik ölçütleri	97
Tablo 20. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ adsorbanı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin su numunesi matrikslerine analit ekleme/geri kazanma çalışması (pH:6.0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5.0 mL).....	98
Tablo 21. FKB/NiFe ₂ O ₄ adsorbanı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin su numunesi matrikslerine analit ekleme/geri kazanma çalışması (pH:6.0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5.0 mL).....	98
Tablo 22. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ adsorbanı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin gerçek su numuneleri matrikslerinde ağır metal tayini (Su numuneleri: 200 mL, son hacim: 5.0 mL)	99
Tablo 23. FKB/NiFe ₂ O ₄ adsorbanı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin gerçek su numuneleri matrikslerinde ağır metal tayini (Su numuneleri: 200 mL, son hacim: 5.0 mL)	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Ağır metal iyonlarının biyokömür yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizmaları (Ullah ve Rahman, 2024).....	25
Şekil 2. Merkezi Kompozit Tasarımda (MKT) faktörlerin tam faktöriyel noktalar, eksenel (yıldız) noktalar ve merkez noktalarından oluşan kübik deneysel düzeni (Luz vd., 2021).	29
Şekil 3. Yapay sinir ağı (YSA) mimarisi	32
Şekil 4. DÇAB ve DÇAB/Fe ₃ O ₄ 'e ait FTIR spektrumları	45
Şekil 5. DÇAB ve DÇAB/CoFe ₂ O ₄ 'e ait FTIR spektrumları	46
Şekil 6. FKB ve FKB/NiFe ₂ O ₄ 'e ait FTIR spektrumları	47
Şekil 7. DÇAB/Fe ₃ O ₄ 'ün XRD difraktogramı	48
Şekil 8. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ 'ün XRD difraktogramı	49
Şekil 9. FKB/NiFe ₂ O ₄ 'ün XRD difraktogramı	50
Şekil 10. (a) DÇAB, (b) DÇAB/Fe ₃ O ₄ 'ye ait SEM görüntüleri	50
Şekil 11. (a) DÇAB, (b) DÇAB/CoFe ₂ O ₄ 'ye ait SEM görüntüleri	51
Şekil 12. (a) FKB, (b) FKB/NiFe ₂ O ₄ 'ye ait SEM görüntüleri.....	52
Şekil 13. (a) DÇAB ve (b) DÇAB/Fe ₃ O ₄ adsorbanlarına ait EDX spektrumları.....	53
Şekil 14. (a) DÇAB ve (b) DÇAB/CoFe ₂ O ₄ adsorbanlarına ait EDX spektrumları	53
Şekil 15. (a) FKB ve (b) FKB/NiFe ₂ O ₄ adsorbanlarına ait EDX spektrumları	54
Şekil 16. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine denge süresinin etkisi (DÇAB/Fe ₃ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ , pH:7.2).....	57
Şekil 17. a) Artıkların normal grafiği b) Artıkların saçılım grafiği c) Deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırma grafiği	61
Şekil 18. Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin pH ve adsorban miktarına bağlı değişimini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafikleri	62
Şekil 19. Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin pH ve desorpsiyon denge süresine bağlı değişimini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafikleri	63
Şekil 20. Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin pH ve eluent derişimine bağlı değişimini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafikleri	64
Şekil 21. Merkezi Kompozit Tasarım ile belirlenen optimum koşullar.....	65
Şekil 22. Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine HCl çözeltilisinin hacminin etkisi (DÇAB/Fe ₃ O ₄ miktarı: 1.85 g L ⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, desorpsiyon denge süresi: 3 dakika)	65

Şekil 23. Cd(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.014 M HCl, pH:7.2)	66
Şekil 24. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (DÇAB/Fe ₃ O ₄ miktarı: 18.5 mg , Adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, pH:7.2)	67
Şekil 25. Deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal olmayan uyum eğrileri	68
Şekil 26. DÇAB/Fe ₃ O ₄ adsorbanının rejenerasyonsuz ardışık kullanım döngülerindeki adsorpsiyon performansı	73
Şekil 27. Geliştirilen yapay sinir ağının (YSA) mimarisi	74
Şekil 28. DÇAB/Fe ₃ O ₄ ile Cd(II) iyonu geri kazanımında YSA modeline ait eğitim, doğrulama ve test verileri için deneysel-tahmin değerleri arasındaki regresyon analizleri.....	75
Şekil 29. Cd(II) iyonları için deneysel geri kazanım değerleri ile YSA modeli tarafından tahmin edilen geri kazanım değerlerinin karşılaştırılması	75
Şekil 30. Cd(II) iyonları için deneysel geri kazanım değerleri ile MKT modeli tarafından tahmin edilen geri kazanım değerlerinin karşılaştırılması	76
Şekil 31. Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi (DÇAB/CoFe ₂ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika).....	77
Şekil 32. Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi (FKB/NiFe ₂ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika).....	78
Şekil 33. Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine 0.2 M HCl çözeltisinin hacminin etkisi (DÇAB/CoFe ₂ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ , adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika).....	81
Şekil 34. Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine 0.1 M HCl çözeltisinin hacminin etkisi (FKB/NiFe ₂ O ₄ miktarı: 2.0 g L ⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 7 dakika)	81
Şekil 35. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ miktarının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.2 M HCl, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika, pH:6.0).....	82
Şekil 36. FKB/NiFe ₂ O ₄ miktarının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, adsorpsiyon süresi: 1 dakika, desorpsiyon süresi: 7 dakika, pH:6.0)	83

Şekil 37. Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.2 M HCl, pH:6.0).....	84
Şekil 38. Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, pH:6.0).....	85
Şekil 39. Desorpsiyon denge süresinin Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.2 M HCl, pH:6.0)	86
Şekil 40. Desorpsiyon denge süresinin Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, pH:6.0)	87
Şekil 41. (a) Cd(II), (b) Pb(II) ve (c) Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (DÇAB/CoFe ₂ O ₄ miktarı: 20 mg, denge süresi: 1 dakika, pH:6.0).....	88
Şekil 42. (a) Cd(II), (b) Co(II) ve (c) Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (FKB/NiFe ₂ O ₄ miktarı: 20 mg, denge süresi: 1 dakika, pH:6.0).....	89
Şekil 43. Analit iyonlarının DÇAB/CoFe ₂ O ₄ üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal olmayan uyum eğrileri: a) Cd(II) b) Pb(II) c) Ni(II)	91
Şekil 44. Analit iyonlarının FKB/NiFe ₂ O ₄ üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal olmayan uyum eğrileri: a) Cd(II) b) Co(II) c) Pb(II)	93
Şekil 45. DÇAB/CoFe ₂ O ₄ adsorbanının rejenerasyonsuz ardışık kullanım döngülerindeki adsorpsiyon performansı.....	100
Şekil 46. FKB/NiFe ₂ O ₄ adsorbanının rejenerasyonsuz ardışık kullanım döngülerindeki adsorpsiyon performansı.....	101

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ANOVA	: Varyans Analizi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CPE	: Bulut Noktası Ekstraksiyonu
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
DÇAB	: Demlenmiş Çay Atığı Biyokömürü
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
FKB	: Fındık Kabuğu Biyokömürü
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GSA	: Gözlenebilme Sınırı Altında
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri
LLE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
MLP	: Çok Katmanlı Algılayıcı
MNP	: Manyetik Nanopartikül
MSE	: Ortalama Karesel Hata
OVAT	: Tek Değişkenli Yaklaşım
RMSE	: Hataların Karesinin Ortalamasının Karekökü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TS	: Tayin Sınırı
TSA	: Tayin Sınırının Altında
XRD	: X-Işını Kırınımı
YSA	: Yapay Sinir Ağı
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Endüstri devrimi ile ivme kazanan sanayileşme, modern üretim teknolojilerinin yaygınlaşması ve küresel ölçekte artan nüfusun oluşturduğu yoğun tüketim talebi; doğal kaynaklar üzerinde sürdürülemez bir baskı oluşturarak çevre kirliliğini günümüzün en önemli küresel sorunlarından biri hâline getirmiştir. Sanayi ve madencilik faaliyetleri sonucu ortaya çıkan kimyasal atıklar, ulaşım ve enerji santrallerinin ürettiği atmosferik emisyonlar, tarımsal üretimde kullanılan sentetik gübre ve pestisit kalıntıları ile yetersiz ve kontrolsüz atık yönetimi uygulamaları; hava, su ve toprak kalitesinde ciddi bozulmalara yol açarak ekosistemlerin taşıma kapasitesini zorlamaktadır. Bu kirlilik yükü içinde ağır metaller; çevrede yok olmamaları ve yüksek toksisiteleri sebebiyle en tehlikeli kirlenici gruplarının başında gelmektedir.

Ağır metaller, literatürde yaygın olarak yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük metaller olarak tanımlanmaktadır. Çevresel ortamlarda uzun süre kalıcılık göstermeleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve eser düzeylerde dahi toksik, kanserojen veya mutajenik etkiler oluşturabilmeleri nedeniyle ekosistem ve insan sağlığı açısından önemli risk oluşturmaktadır (Kiran vd., 2022; Balali-Mood vd., 2021). Ağır metaller; temas, solunum veya besin zinciri yoluyla canlı organizmalara girerek biyobirikime neden olmakta ve çeşitli sağlık problemlerine yol açabilmektedir (Tchounwou vd., 2012). Bu nedenle çevresel örneklerde eser düzeyde bulunan ağır metallerin doğru, hassas ve güvenilir yöntemlerle tayin edilmesi; hem ekolojik dengenin korunması hem de toplum sağlığına yönelik risklerin erken tespiti ve yönetimi için hayati önem taşımaktadır.

Eser element terimi, analitik kimyada numune matrisine kıyasla oldukça düşük miktarda bulunan analitleri tanımlamakta olup; genellikle katı örneklerde $\%10^{-2}$ 'nin altında derişimleri, çözeltilerde ise mg L^{-1} veya $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyinde derişime sahip elementleri ifade etmek için kullanılmaktadır. Eser element analizi terimi ise bir matriksteki ana bileşenlerin yanında çok düşük derişimde bulunan elementlerin tayinini ifade etmek için kullanılmaktadır. Günümüzde eser elementlerin tayininde; Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) ve Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GFAAS) gibi enstrümantal teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında FAAS; basit çalışma

prensibi, düşük işletim maliyeti ve güvenilir sonuçlar sağlaması nedeniyle çeşitli numunelerde eser düzeyde bulunan ağır metallerin tayininde en yaygın tercih edilen enstrümantal tekniklerden biridir (Baytak vd., 2008). Ancak çevresel örnekler gibi karmaşık matrislerde bulunan eser elementlerin bu tekniklerle doğrudan tayini, numunelerdeki matris girişimleri ve analit derişimlerinin cihazların tayin limitinin altında kalması nedeniyle sınırlı olmaktadır. Bu analitik kısıtlamaların üstesinden gelmek ve tayin duyarlılığını artırmak amacıyla; katı faz ekstraksiyonu (SPE) (Ozdemir vd., 2023), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) (Silveira vd., 2023), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) (J.-L. Liu vd., 2023), birlikte çöktürme (Ipeaiyeda ve Ayoade, 2017) ve iyon değişimi (Dąbrowski vd., 2004) gibi çeşitli ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu yöntemler arasında SPE düşük organik çözücü tüketimi, yüksek zenginleştirme faktörü, hızlı ve kolay uygulanabilirlik, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı ve kullanılan katı fazın çoklu döngülerde birçok kez kullanılabilmesi gibi üstünlükleri nedeniyle çeşitli numunelerdeki eser ağır metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde en yaygın tercih edilen yöntem olarak öne çıkmaktadır. SPE yöntemi temel olarak analitlerin bir katı adsorban yüzeyine seçici adsorpsiyonu ve ardından uygun bir elüsyon çözeltisi kullanılarak adsorbandan desorbe edilmesine dayanan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. SPE yönteminin performansı; kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği, hedef analitlere karşı gösterdiği seçicilik ve kimyasal ve mekanik dayanıklılık gibi temel özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle etkili bir SPE uygulaması için üstün fizikokimyasal özellikler sunan bir adsorbanın seçilmesi büyük önem taşımaktadır.

SPE uygulamalarında aktif karbon, silika jel, aktif alümina, polimerik reçineler, zeolitler, kil mineralleri ve kitosan gibi çeşitli adsorbanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte özellikle modifiye silika jeller ve bazı sentetik reçineler için gözlenen yüksek üretim maliyetleri ile üretim ve yeniden kullanım süreçlerinde ortaya çıkabilen çevresel yük ve performans kayıpları araştırmacıları daha sürdürülebilir, düşük maliyetli ve biyokütle tabanlı yeni nesil adsorbanların geliştirilmesine yöneltmiştir (C. Wang vd., 2022). Bu doğrultuda karbonca zengin biyokütlelerin kontrollü piroliziyle elde edilen biyokömürler son yıllarda büyük ilgi görmektedir (Shakoor vd., 2020). Atık biyokütleden üretilebildikleri için düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir alternatif sunan biyokömürler; geniş yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapısı, oksijenli fonksiyonel gruplarca zengin yüzey kimyası ve iyon değişim kapasitesi gibi avantajlara sahiptir (Xiang vd., 2020). Bu fizikokimyasal özellikler biyokömürleri özellikle ağır metallerin SPE yöntemiyle

ayrılması ve zenginleştirilmesinde yüksek performanslı ve çevre dostu adaylar olarak öne çıkarmaktadır (Gayathri vd., 2021; Park vd., 2016).

Biyokömürler, doğal hâlleriyle belirli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olsalar da analitik ve çevresel uygulamalarda performansı sınırlayan bazı yapısal dezavantajlara sahiptirler (Reddy ve Lee, 2014). Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesini artırmak, hedef metal iyonlarına karşı seçiciliği iyileştirmek ve adsorpsiyon kinetiğini hızlandırmak amacıyla genellikle modifiye edilirler. Modifikasyon işlemleriyle biyokömür yüzeyine yeni fonksiyonel gruplar kazandırılmakta, yüzey alanı geliştirilmekte ve metal iyonları için daha fazla erişilebilir bağlanma bölgesi oluşturulmaktadır. Özellikle manyetik nanopartiküller ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sadece adsorban-adsorbat etkileşim gücünü ve seçiciliği artırmakla kalmayıp; adsorpsiyon/desorpsiyon basamaklarının ardından mikron düzeyindeki küçük partikül boyutu ve düşük yoğunluk nedeniyle güçleşebilen katı-sıvı faz ayrımının dış manyetik alan yardımıyla hızlı ve minimum kayıpla gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır. Sonuç olarak modifikasyon, biyokömürlerin SPE gibi analitik ayırma ve zenginleştirme uygulamalarında daha pratik, daha verimli ve tekrar kullanılabilir adsorbanlar olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Bu tez çalışmasında; sürdürülebilir biyokütle kaynakları olan demlenmiş çay atığı ve fındık kabuğundan piroliz yöntemiyle biyokömür üretilmiş; ardından bu biyokömürler farklı manyetik nanopartiküllerle (Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$) modifiye edilerek üç yeni manyetik kompozit adsorban sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanlar, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile birlikte kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX), X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu adsorbanlar; çeşitli su numunelerindeki ağır metallerin FAAS ile kantitatif tayini öncesinde, SPE yöntemiyle buldukları matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesine yönelik yeni metotların geliştirilmesinde kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, demlenmiş çay atığı biyokömürü (DÇAB), Fe_3O_4 nanopartikülleriyle modifiye edilerek DÇAB/ Fe_3O_4 adsorbanı elde edilmiştir. Bu adsorban ile geliştirilen SPE yönteminde, Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimini etkileyen parametrelerin optimizasyonu; değişkenler arası etkileşimleri değerlendirmeye ve sınırlı deney sayısı ile optimum koşulları belirlemeye olanak tanıyan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kapsamındaki Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile yapılmıştır. Ayrıca MKT deney matrisi kapsamında yürütülen deneyler sonucunda elde edilen veriler

kullanılarak yöntemin farklı deneysel koşullar altındaki performansını yüksek doğrulukla öngörebilen Yapay Sinir Ağları (YSA) tabanlı bir tahmin modeli geliştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında; demlenmiş çay atığı biyokömürü (DÇAB), kobalt ferrit (CoFe_2O_4) ile fındık kabuğu biyokömürü (FKB) ise nikel ferrit (NiFe_2O_4) ile modifiye edilerek sırasıyla DÇAB/ CoFe_2O_4 ve FKB/ NiFe_2O_4 adsorbanları sentezlenmiştir. Her iki adsorbanın çalışma koşullarını optimize etmek amacıyla, parametre etkilerinin tek tek analizine imkân veren geleneksel tek değişkenli (OVAT) optimizasyon yöntemi tercih edilmiştir.

Geliştirilen SPE yöntemlerinin analitik doğruluğu, gerçek numunelere bilinen miktarlarda analit ilavesi yapılarak gerçekleştirilen geri kazanım deneyleriyle değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar geliştirilen manyetik biyokömürün düşük maliyetli, yüksek seçiciliğe sahip ve yüksek geri kazanım verimi sunan adsorbanlar olduğunu; ağır metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesi süreçlerinde güvenle kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışma, atık biyokütlelerden elde edilen biyokömürlerin farklı manyetik nanopartiküller (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve NiFe_2O_4) ile modifiye edilmesiyle sentezlenen üç yeni manyetik kompozit adsorbanın geliştirilmesi ve bu adsorbanların SPE uygulamalarındaki analitik performanslarının literatürde ilk kez rapor edilmesi bakımından özgün bir değer taşımaktadır. Optimizasyon ve geri kazanım çalışmaları, geliştirilen SPE yöntemlerinin su numunelerinde ağır metal iyonlarının matriksten seçici ayrılması ve zenginleştirilmesinde yüksek geri kazanım sağlayan, güvenilir ve uygulanabilir bir yaklaşım olduğunu doğrulamıştır.

1.2. Ağır Metaller

Ağır metaller terimi, kimya ve çevre mühendisliği literatüründe yaygın olarak kullanılmakta olup; elementlerin yoğunluk, atom numarası ve atom kütlesi gibi özellikleri esas alınarak çeşitli tanımlamalar yapılmıştır. Literatürde en yaygın kabul gören tanıma göre ağır metaller; yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten fazla olan ve çoğunlukla düşük derişimlerde dahi toksik etki gösteren elementler olarak tanımlanmaktadır. Demir, bakır, çinko, kurşun, gümüş, altın, cıva, nikel, kadmiyum, mangan ve krom başta olmak üzere 60'tan fazla metal element, ağır metaller grubunda yer almaktadır.

Ağır metaller, biyolojik olarak parçalanamayan ve çevresel ortamlarda birikerek ekosistem ve insan sağlığı üzerinde kalıcı olumsuz etkiler meydana getirebilen elementlerdir. Bu elementler yer kabuğunun doğal bileşenlerinden olup genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür formlarında stabil bileşikler hâlinde veya silikatlar içinde

hapolmuş olarak bulunurlar (Kahvecioğlu vd., 2004). Kendine özgü fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle; ilaç, elektronik, inşaat, enerji, tarım ve savunma sanayi gibi pek çok stratejik sektörde geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Ağır metaller biyolojik süreçlere katılma durumlarına göre yaşamsal (esansiyel) ve yaşamsal olmayan (non-esansiyel) olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar (Özbolat ve Tuli, 2016). Organizmanın sağlıklı bir yaşam sürdürebilmesi için biyolojik sistemlerde belirli bir derişimde bulunması zorunlu olan ağır metaller, yaşamsal ağır metaller olarak sınıflandırılır. Bu gruba bakır, çinko, demir ve nikel gibi elementler dahildir. Yaşamsal ağır metaller, organizmada çeşitli biyolojik reaksiyonlara ve enzimatik süreçlere katıldıkları için düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte organizma için yalnızca eser düzeylerde gerekli olan bu metallerin eşik değerin üzerine çıkması, biyolojik sistemlerde çeşitli toksik etkilerin ortaya çıkmasına yol açabilmektedir (Jomova vd., 2022).

Kurşun, cıva ve kadmiyum gibi çok düşük derişimlerde dahi toksik etki gösteren elementler ise yaşamsal olmayan ağır metaller sınıfında değerlendirilmektedir. Bu metaller çok düşük derişimlerde dahi organizmada toksik etki göstermekte ve metabolik süreçleri bozarak önemli sağlık problemlerine yol açabilmektedirler (Özbolat ve Tuli, 2016).

1.2.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılma Yolları

Ağır metaller çevresel ortamlara doğal süreçlerin bir sonucu olarak veya antropojenik faaliyetler neticesinde dahil olmaktadır. Doğal süreçler kapsamında gerçekleşen ağır metal yayılımı; volkanik patlamalar, kayaçların fizikokimyasal ayrışması, erozyon ve deniz tuzu aerosolleri gibi jeolojik ve atmosferik olayların yanı sıra orman yangınları ve bitkisel salınımlar gibi biyojenik kaynaklı emisyonlarla meydana gelmektedir (Aziz vd., 2023; Muradoglu vd., 2015). Doğal süreçlerle gerçekleşen bu salınım oldukça yavaş ilerlediğinden çevresel ortamlardaki metal konsantrasyonları çoğunlukla toksik eşik değerlerin altında kalmakta ve “doğal arka plan seviyesi” olarak tanımlanan bu derişimler, antropojenik kaynakların aksine geniş çaplı ve yıkıcı bir çevre kirliliğine yol açmamaktadır.

Günümüzde ağır metallerin çevresel yayılımını hızlandırarak kirlilik boyutuna ulaştıran temel faktör antropojenik faaliyetlerdir. Yapılan araştırmalar, ağır metallerin küresel ölçekteki çevresel döngüsünde insan kaynaklı etkilerin, doğal süreçlere kıyasla çok daha baskın bir rol oynadığını doğrulamaktadır (Kahvecioğlu vd., 2004). Bu kaynakların başında madencilik, cevher zenginleştirme ve metalürji gibi temel

endüstriyel faaliyetler gelmekte olup bu süreçler doğrudan yüksek miktarda metal salınımına yol açmaktadır. Bunlara ek olarak; metal kaplama, kimya, tekstil, batarya, boya ve elektronik üretimi gibi çeşitli sanayi prosesleri de çevreye önemli düzeyde ağır metal yükü taşımaktadır. Enerji üretimi ve yanma temelli faaliyetler de kirlilik açısından kritik bir yere sahiptir. Özellikle fosil yakıtların yanması, termik santrallerden kaynaklanan emisyonlar ve belediye atıklarının yakılması atmosferik taşınımın başlıca kaynaklarıdır. Kentsel yaşamda yoğun trafik, egzoz emisyonları ve lastik aşınmaları yoluyla; tarımsal faaliyetlerde ise metal içerikli gübre ve pestisit uygulamalarıyla ağır metaller çevreye taşınmaktadır. Son olarak arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış kanalizasyon suları ile endüstriyel atık suların alıcı ortamlara doğrudan deşarjı, ağır metallerin sucul ve karasal ekosistemlere en hızlı ve doğrudan giriş yollarından birini oluşturmaktadır. (C. Li vd., 2019; Martinez-Guijarro vd., 2021). Tüm bu faaliyetler, ağır metallerin hava, su ve toprak ortamlarına doğrudan ya da dolaylı yollarla taşınmasına neden olan başlıca antropojenik emisyon kaynaklarını oluşturmaktadır.

1.2.2. Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Ağır metaller, yüksek toksisite potansiyelleri ve çevresel ortamlardaki kalıcı davranışları nedeniyle günümüzde ekosistem bütünlüğünü tehdit eden en önemli inorganik kirleticiler arasında yer almaktadır. Organik kirleticilerin aksine metabolik süreçlerle parçalanamayan bu elementler; su, toprak ve hava gibi ortamlarda birikerek ciddi çevresel ve biyolojik hasarlara yol açmaktadır. Özellikle besin zinciri boyunca taşınarak besin zincirinin üst seviyelerinde giderek artan derişimlere ulaşmaları, biyobirikim sürecini güçlendirerek ağır metalleri küresel ölçekte en kritik çevresel risk faktörlerinden biri hâline getirmektedir. (Sankhla vd., 2016). Ağır metaller; toprak, su ve canlı organizmalar üzerinde çeşitli olumsuz etkiler göstermektedir.

Toprak, canlılar için gerekli olan besin maddelerinin temel kaynağını oluşturur ve tahıl, sebze ve meyve gibi bitkisel ürünler; büyüme süreçlerinde topraktaki su ve çözülmüş mineralleri belirli oranlarda alarak gelişimlerini sürdürmektedir. Bu nedenle toprak sağlığı, tüm organizmaların sağlığının temelini oluşturmaktadır. Ancak son yüzyılda ivme kazanan sanayileşme ve modern tarım uygulamaları; endüstriyel atıkların çevreye kontrolsüz salımı, tarımda kimyasal gübre ve pestisitlerin yoğun kullanımı, atık sularla sulama ve arıtma çamurlarının tarım arazilerinde kullanımı gibi pratikler, toprakta ağır metal birikimini önemli ölçüde artırarak ciddi bir kirlilik yükü oluşturmaktadır (Angon vd., 2024). Toprakta sınır değerleri aşan ağır metaller yalnızca kimyasal kirliliğe yol açmakla kalmayıp, bitkiler tarafından alınarak besin zinciri boyunca taşınmakta;

biyolojik çeşitliliği tehdit ederek besin zincirinin üst seviyelerindeki organizmalar için ciddi riskler oluşturmaktadır (S. Kumar vd., 2019). Ayrıca ağır metaller; topraktaki mikrobiyal topluluğun büyüklüğünü, bileşimini ve aktivitesini değiştirerek toprak faunasının bozulmasına yol açmaktadırlar (H. Yao vd., 2003). Topraktaki biyolojik aktivitenin bozulması, nitrifikasyon, toprak solunumu ve organik madde mineralizasyonunu olumsuz etkileyerek toprak verimliliğinin azalmasına bu durumda bitki verimi ve kalitesinin düşmesine neden olmaktadır (Yerli vd., 2020).

Yaşamın temel kaynağı olan su, ekosistemlerin işleyişi ve sürekliliği için en kritik bileşendir. Ancak son yıllarda artan antropojenik faaliyetler, yüzey ve yeraltı su kaynaklarının yoğun bir ağır metal kirliliğine maruz kalmasına neden olmuştur. Bu kirliliğin temel dinamiklerini; endüstriyel ve evsel atık suların doğrudan deşarjı, tarımsal yüzey akışları ve katı atık depolama sahalarından sızan sular oluşturmaktadır. Ayrıca asit yağmurlarının etkisiyle yer kabuğundaki litojenik metallerin çözünerek su kaynaklarına taşınması da kirlilik yükünü artıran önemli bir faktördür (Hama Aziz vd., 2023).

Suda izin verilebilir sınır değerlerin üzerinde bulunan ağır metaller, sucul ekosistemlerdeki canlıların sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bu durum başta balıklar olmak üzere birçok sucul hayvan ve bitki türünün popülasyonlarında azalmaya neden olarak biyolojik çeşitliliği tehdit etmekte ve ekosistem dengesini bozmaktadır (Sharma vd., 2021). Ayrıca ağır metaller, sucul organizmaların çeşitli dokularında birikerek biyobirikime uğramakta ve besin zinciri aracılığıyla besin zincirinin üst seviyelerindeki tüketicilere aktarılmaktadır. Bu süreç yalnızca sucul yaşam üzerinde değil aynı zamanda bu organizmaları tüketen insanlar da dâhil olmak üzere tüm üst tüketiciler üzerinde toksik riskleri artırmaktadır (Ray ve Vashishth, 2024).

İnsanlar, ağır metallere solunan hava, kontamine su veya toprakla doğrudan temas ya da besin zinciri yoluyla maruz kalmaktadır. Ağır metallerin vücutta biyolojik birikimi, hücresel düzeyde hasara yol açarak dokuları ve sistemleri olumsuz etkileyebilmektedir. Ağır metallerin toksisite düzeyi metalin kimyasal yapısına, alınan doz miktarına, maruziyet yoluna, süresine ve biyolojik birikimin kapsamına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Tchounwou vd., 2012). Çevresel yaygınlıkları, biyolojik kalıcılıkları ve potansiyel toksisiteleri dikkate alındığında ağır metaller arasında özellikle cıva kadmiyum, krom, nikel ve kurşun ön plana çıkmaktadır.

Kurşunun (Pb) çevresel döngüsü ve ekosistemdeki varlığı doğal süreçlerden ziyade büyük ölçüde antropojenik kaynaklara dayanmaktadır. Madencilik faaliyetleri, cevher eritme işlemleri, pil endüstrisi atıkları, metal kaplama süreçleri ile tarımsal uygulamalarda kullanılan gübreler ve pestisitler bu toksik metalin çevreye yayılımını hızlandıran temel

faktörlerdir (Wani vd., 2015). İnsan maruziyeti çok yönlü bir yapı sergilemekte olup; kurşun partikülleri içeren endüstriyel tozların solunması, kontamine su kaynaklarının tüketimi ve özellikle kirlenmiş topraklarda yetişen tarımsal ürünlerin besin zincirine dahil olması en kritik bulaşma yollarını oluşturmaktadır (Flora vd., 2012). Vücuda alınan kurşun; hematopoetik sistem, merkezi sinir sistemi, böbrek fonksiyonları ve kemik dokusu üzerinde geri dönüşü zor tahribatlara neden olmakta ve çok çeşitli toksik etkilere yol açmaktadır (Rehman vd., 2018).

Kadmiyum (Cd) herhangi bir fizyolojik görevi bulunmamasına rağmen canlılar üzerinde yüksek toksisite gösteren tehlikeli bir çevresel kirleticidir. Doğadaki varlığı volkanik patlamalar, erozyon ve orman yangınları gibi doğal süreçlerle başlasa da bu ağır metalin ekosistemdeki asıl birikimi; madencilik, metal eritme işlemleri, pil üretimi, fosfatlı gübre kullanımı ve atık yakma gibi yoğun endüstriyel faaliyetlerin bir sonucudur (M. Wang vd., 2021). Özellikle sigara dumanı, iç mekân hava kalitesini düşüren en önemli kaynaklardan biri olmakla birlikte; genel toplum maruziyeti büyük ölçüde kontamine gıdaların tüketimi, içme suyu ve solunum yoluyla gerçekleşmektedir. Vücutta biriken bu metal; böbrek fonksiyon bozuklukları, kemik mineral yoğunluğunun azalması, kardiyovasküler rahatsızlıklar ve çeşitli kanser türleri gibi ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır (Fatima vd., 2019).

Nikel (Ni), yer kabuğunun doğal bir bileşeni olup su, toprak ve hava gibi çevresel matrikslerde yaygın olarak bulunan bir elementtir. Doğal döngüde volkanik patlamalar, aşınma ve erozyon gibi süreçlerle açığa çıksa da çevresel salınımı büyük ölçüde antropojenik faaliyetlere dayanmaktadır. Metal madenciliği, eritme ve rafinasyon süreçleri, nikel kaplama, alaşım üretimi, endüstriyel atık çamurlarının toprağa ve suya bertarafı ile fosil yakıt ve atık yakma işlemleri bu kirliliğin başlıca kaynaklarını oluşturur (Buxton vd., 2019). İnsan maruziyeti öncelikle solunum, sindirim sistemi ve deri teması yoluyla gerçekleşmektedir. Vücuda alınan nikel; alerjik reaksiyonlar başta olmak üzere, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları, akciğer fibrozisi ile akciğer ve burun kanseri gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Genchi vd., 2020).

1.3. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri

Birçok element çeşitli matrikslerde çok düşük derişimlerde yer aldığından uzun yıllar boyunca mevcut analitik tekniklerle tespit edilememiştir; ancak analitik tekniklerdeki gelişmelerle birlikte bu elementlerin varlığı belirlenebilmiş ve bu durum “eser elementler” teriminin ortaya çıkmasına yol açmıştır (Bulska ve Ruszczyńska, 2017). Eser element, bir matriks içinde son derece düşük derişimlerde bulunan elementleri

tanımlamak için kullanılan bir terim olup analitik tekniklerdeki gelişmelere paralel olarak zamanla tanımında değişiklikler meydana gelmiştir. 1940 öncesi dönemde derişimi 10^{-1} ile 10^{-2} aralığındaki elementler eser olarak nitelendirilirken; bu sınır 1940'larda 10^{-3} ile 10^{-5} aralığına, 1960'larda ise 10^{-5} ile 10^{-8} seviyelerine kadar inmiştir. 1970'li yıllarda ise kabul gören aralık 10^{-7} ile 10^{-8} olmuştur. Kaiser (1973), eser element derişimlerini ppm (mg L^{-1}) ve ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) cinsinden ifade ederek bu alandaki ilk sistematik sınıflandırmayı literatüre kazandırmıştır. Günümüzde ise derişimi 10^{-2} ile 10^{-6} arasında olan elementler, eser; derişimi 10^{-6} 'nın altında olan elementler ise ultra eser elementler olarak kabul edilmektedir (Başbuğ, 2010).

Eser element analizi; çevresel, biyolojik ve endüstriyel örnekler gibi karmaşık matrislerde çok düşük derişimlerde bulunan analitlerin nitel ve nicel olarak tayin edilmesini amaçlayan bir analitik süreçtir. Günümüzde bu analizlerin yüksek duyarlılıkla gerçekleştirilmesinde; FAAS, GFAAS, ICP-OES ve ICP-MS gibi ileri enstrümantal teknikler kullanılmaktadır.

Söz konusu cihazların yüksek duyarlılıklarına rağmen; analitlerin çok düşük derişimlerde bulunması ve karmaşık numune matrislerinden kaynaklanan girişimler nedeniyle doğrudan tayin çoğu durumda mümkün olmamaktadır. Bu sınırlamaların aşılması ve güvenilir analiz sonuçlarının elde edilebilmesi için analitin girişime neden olan matris bileşenlerinden etkin bir şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda enstrümantal analiz öncesinde uygulanacak etkin bir ayırma ve zenginleştirme basamağı analitik açıdan zorunlu hâle gelmektedir. Literatürde; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve iyon derişimi gibi çeşitli ayırma ve zenginleştirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Uygun ayırma ve zenginleştirme yönteminin belirlenmesi bir dizi parametrenin titizlikle değerlendirilmesini gerektirir. Bu parametreler arasında; kullanılacak enstrümantal teknik, analit sayısı, tayin sınırı, yöntemin geri kazanım verimi, zenginleştirme faktörü, numune miktarı ve sayısı, işlem süresi, maliyet ve laboratuvar koşulları yer almaktadır (Tilki, 2021). Bu parametrelerin dikkatle değerlendirilmesi amaca uygun yöntemin seçilmesi ve güvenilir analiz sonuçlarının elde edilmesi açısından kritik öneme sahiptir.

Zenginleştirme yöntemlerinin analitik performansı, nicel olarak geri kazanım verimi (% R) ve zenginleştirme faktörü (ZF) değerinin hesaplanması ile değerlendirilir. Bu iki parametre, analitin ne kadar verimli bir şekilde geri kazanıldığını ve derişiminin

ne kadar artırıldığını ortaya koyar. İdeal bir zenginleştirme işlemi hem yüksek geri kazanım verimi hem de yüksek zenginleştirme faktörü sağlamalıdır.

Geri kazanım verimi (R), zenginleştirme işlemi sonrasında analitin ne oranda geri kazanıldığını ifade eden temel bir analitik performans parametresidir. Literatürde geri kazanım verimi genellikle yüzde (%) cinsinden ifade edilmekte ve %R olarak kullanılmaktadır. Yüzde geri kazanım verimi Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanır.

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Burada Q_0 , zenginleştirme işlemi öncesinde örnekte bulunan analitin miktarını, Q ise zenginleştirme işlemi sonrasında elde edilen analitin miktarını ifade etmektedir. Teorik olarak ideal bir zenginleştirme işleminde geri kazanım veriminin (%R) %95-105 aralığında olması beklenir. Bu durum numunede bulunan analitin tamamının işlem sonrasında geri kazanıldığını ifade eder. Ancak pratik uygulamalarda bu değere ulaşmak genellikle mümkün değildir. Buna karşın %95'in üzerindeki geri kazanım oranları çoğu analitik uygulama için yeterli kabul edilmekte ve kantitatif geri kazanım olarak değerlendirilmektedir.

Zenginleştirme yöntemlerinin analitik performansının değerlendirilmesinde kullanılan bir diğer önemli parametre ise zenginleştirme faktörüdür. ZF, analitin matriks bileşenlerine kıyasla ne ölçüde deriştirildiğini ifade eder ve genellikle başlangıçtaki numune hacminin, zenginleştirme işlemi sonrasında elde edilen son hacme oranı olarak tanımlanır. Zenginleştirme Faktörü Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanır.

$$ZF = \frac{V_0}{V_f} \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Burada V_0 , zenginleştirme işlemi öncesindeki başlangıç numune hacmini, V_f ise zenginleştirme işlemi sonrasında elde edilen son hacmi ifade etmektedir.

Zenginleştirme faktörünün yüksek olması, analitin zenginleştirme işlemi sonrasında daha küçük bir hacimde bulunması sonucu derişiminin arttığını gösterir ve uygulanan zenginleştirme yönteminin etkinliğinin nicel olarak değerlendirilmesinde önemli bir gösterge olarak kabul edilir.

1.3.1. İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme; çözünmeyen bir katı maddenin yapısındaki iyonların, temas ettiği çözeltilde bulunan ve aynı yüke sahip iyonlarla stokiyometrik ve tersinir bir şekilde yer değiştirmesi esasına dayanan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Bu süreçte analit iyonları, iyon değiştiricinin fonksiyonel gruplarına olan afinitelerine bağlı olarak seçici bir şekilde katı fazda tutulurken, matriks bileşenleri çözeltilde kalır.

İyon değiştirme süreçlerinde kullanılan katı faz malzemeler, çözelti ortamında çözünmeyen organik veya inorganik maddelerden oluşur. İnorganik iyon değiştiriciler; doğal (kil mineralleri, zeolitler) veya yapay (sentetik zeolitler, metal oksitler, asit tuzları) kökenli olabilir. Organik iyon değiştiriciler ise genellikle çapraz bağlı polimerik matriksler üzerine bağlanmış fonksiyonel gruplar içermektedir. Katyonik iyon değiştiricilerde yaygın olarak sülfonik asit (-SO₃H) ve karboksilik asit (-COOH) grupları bulunurken; anyonik iyon değiştiriciler kuaterner amonyum (-NR₃⁺) ya da primer (-NH₂), sekonder (-NHR) ve tersiyer (-NR₂) amin grupları içermektedir. Katyonik iyon değiştiriciler pozitif yüklü iyonları, anyonik iyon değiştiriciler ise negatif yüklü iyonları tutma kapasitesine sahiptir. İyon değiştirici malzemeler kullanılarak eser elementlerin matristen ayrılması ve zenginleştirilmesi genellikle kesikli ve kolon olmak üzere iki temel yöntemle gerçekleştirilir.

Kesikli yöntemde, iyon değiştirici malzeme belirli bir hacimdeki elektrolit çözeltisi ile inert bir kapta kontrollü bir süre boyunca karıştırılır. Bu süreçte çözeltildeki hedef iyonlar ile iyon değiştirici malzemenin yapısındaki iyonlar arasında yer değiştirme gerçekleşir ve sistem termodinamik iyon değişim dengesine ulaşır. İşlem sonrasında iyon değiştirici malzeme; santrifüjleme veya filtrasyon teknikleri kullanılarak çözelti fazından ayrıştırılır. Katı faz üzerinde tutulan iyonlar daha sonra uygun bir eluent kullanılarak desorbe edilir. Ancak kesikli yöntem, iyon değişim kapasitesinin nispeten düşük olması, dengeye ulaşma süresinin uzunluğu ve geri kazanım veriminin deneysel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermesi gibi bazı sınırlamalara sahiptir (Çalışır, 2008). Bu nedenle kesikli yöntem genellikle ön deneylerde ve parametre optimizasyonlarında tercih edilir.

Kolon yönteminde ise iyon değiştirici malzeme, kolon içerisine sabitlenir ve numune çözeltisi kontrollü bir akış hızında kolondan geçirilir. Bu süreçte çözelti içerisindeki hedef iyonlar, iyon değiştirici malzemenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek seçici bir şekilde tutulur. Daha sonra tutulan iyonlar uygun bir eluent çözeltisi kullanılarak katı fazdan desorbe edilir.

Kolon yöntemi; sunduğu yüksek zenginleştirme kapasitesi, düşük işletme maliyeti ve çevrimiçi sistemlere uygunluğu ile öne çıkmaktadır. Ancak numunenin fiziksel

yapısından kaynaklanan tıkanma riski, sistemde meydana gelen basınç artışı ve büyük hacimli numunelerde işlem süresinin uzaması yöntemin uygulama alanını kısıtlayan dezavantajlardır (Fu ve Wang, 2011).

1.3.2. Birlikte Çöktürme

Bir çözeltide düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme yöntemleriyle kantitatif olarak çöktürülmesi oldukça güçtür. Eser element ile çöktürücü reaktif arasında oluşan bileşimin çözünürlük çarpımı düşük olsa dahi çekirdeklenmenin yetersiz olması ve kolloidal çökeleklerin oluşması çökeltme sürecinin tamamlanmasını engelleyerek geri kazanım verimini düşürmektedir. Bu nedenle eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi süreçlerinde genellikle birlikte çöktürme yöntemi tercih edilmektedir. Bu yöntem, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan inorganik (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ya da organik (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlar) karakterli bir çökelek üzerinde birikmesi prensibine dayanır. Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek saflıkta çökelek elde edilmesinin gerekli olduğu durumlarda istenmeyen bir yöntem olarak değerlendirilirken eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Özdeş, 2012).

Birlikte çöktürme sürecinde eser elementlerin toplayıcı çökelek fazına geçişi; yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu ve hapsedme olmak üzere üç temel fizikokimyasal mekanizma çerçevesinde gerçekleşmektedir.

Yüzey adsorpsiyonu, kristal yüzeyindeki iyonların koordinasyon doygunluğuna ulaşamaması sonucu yüzeyde net bir elektrostatik yük birikmesiyle gerçekleşir. Bu elektriksel potansiyel, çözeltideki zıt yüklü analit iyonlarını toplayıcı çökeleğin yüzeyine çekerek yüzey adsorpsiyonuna dayalı birlikte çöktürme sürecini mümkün kılar.

Karışık kristal oluşumu, toplayıcı çökeleğin yapısında bulunan bir iyonun çözeltide bulunan ve benzer iyon yarıçapına sahip aynı yüklü başka bir iyonla yer değiştirmesi sonucu meydana gelir.

Hapsedme, birlikte çöktürme sürecinde toplayıcı çökeleğin kristal büyüme hızının yüzeyde adsorbe olan iyonların desorpsiyon hızını aşması sonucu meydana gelen kinetik kontrollü bir mekanizmadır. Bu süreçte çözeltideki eser analit iyonları, hızla inşa edilen kristal örgüsü içerisine veya ardışık kristal katmanları arasına mekanik olarak hapsolmektedir. Hapsedme mekanizmasının etkinliği, termodinamik dengenin sağlandığı yavaş kristallenme süreçlerinden ziyade yüksek aşırı doygunluk altında gerçekleşen hızlı çökeltme koşullarına bağlıdır. Yavaş çökeltme ve olgunlaştırma süreçleri kristalin

safsızlıklardan arınmasına olanak tanırken; hızlı çökelme, analit iyonlarının katı fazda tutulma oranını ve dolayısıyla geri kazanım verimini artırmaktadır.

Birlikte çöktürme yönteminde, çökeleğin oluşumundan sonra katı fazın çözeltiden ayrılması için santrifüjleme, filtrasyon veya membran filtrasyonu gibi fiziksel ayırma teknikleri kullanılır. Ardından eser elementlerin analizi için çökelek uygun bir çözücü ile küçük bir hacimde çözündürülerek zenginleştirme sağlanır. Son aşamada ise uygun bir analitik teknik kullanılarak analitlerin kantitatif tayini gerçekleştirilir.

1.3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE), organik bileşiklerin ve eser elementlerin karmaşık matrikslerden ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılan çevre dostu ve yüksek verimli bir yöntemdir. Bu teknik, analitlerin uygun yüzey aktif maddeler tarafından oluşturulan misel yapılarına hapsedilerek sulu fazdan ayrılması esasına dayanır (Bezerra vd., 2005). CPE, düşük konsantrasyonlardaki analitlerin yüksek verimlilikle zenginleştirilmesini sağladığından özellikle eser miktardaki analitlerin tayininde avantajlı bir ön zenginleştirme yöntemi olarak dikkat çekmektedir (Javadi ve Dalali, 2011).

Eser elementlerin analizinde CPE süreci; kompleksleşme, misel oluşumu ve faz ayrımı olmak üzere üç temel aşamadan oluşur. İlk aşamada metal iyonlarının hidrofobik karakter kazanmasını sağlamak amacıyla çözeltiye uygun kompleksleştirici ajanlar ilave edilir ve bu ajanlar analitlerle etkileşerek hidrofobik şelatlar oluşturur. Ardından çözeltiye yüzey aktif maddeler eklenir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunu aştığında çözeltide misel yapıları meydana gelir. Bu miseller, hidrofobik çekirdeklerinde analitleri tutarak analitlerin misel fazına geçişini sağlar.

Sistem kullanılan yüzey aktif maddeye özgü bulutlanma sıcaklığına ulaştığında misel-su etkileşimlerinin zayıflaması ve termodinamik denge koşullarının değişmesi sonucunda; yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonuna sahip yoğun bir faz ile düşük yüzey aktif madde içeren seyreltik bir sulu faz oluşur. Bu aşamada hidrofobik karakterdeki analitler misel yapılarıyla birlikte yoğun faza taşınır. Faz oluşumunun ardından uygulanan santrifüj işlemi, yoğun faz ile sulu faz arasındaki ayrımın etkin bir şekilde gerçekleşmesini ve analitlerin büyük ölçüde yoğun fazda toplanmasını sağlar. Daha sonra sistemin buz banyosunda soğutulması, yoğun fazın viskozitesini artırarak yarı jelimsi bir yapı kazanmasını ve üstteki sulu fazdan fiziksel olarak ayrılmasını kolaylaştırır. Son olarak üstte kalan sulu faz pipetleme veya dekantasyon yöntemiyle uzaklaştırılarak analitlerin zenginleştirilmesi tamamlanır.

CPE; yüksek zenginleştirme kapasitesi sayesinde analitik duyarlılığın artırılmasına olanak tanıyan, düşük maliyetli ve geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla ‘Yeşil Kimya’ ilkeleriyle daha uyumlu bir yöntemdir. Bu teknik, analitlerin etkin bir şekilde zenginleştirilmesini sağlayarak özellikle eser elementlerin tayininde önemli avantajlar sunmakta; biyolojik, gıda ve çevresel örneklerdeki kirleticilerin analizinde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Yöntemin en önemli avantajları arasında analitlerin yüksek verimle geri kazanılması ve deneysel parametrelerin optimize edilerek ZF artırılabilmesi yer almaktadır. Bununla birlikte yöntemin bazı kısıtlamaları da mevcuttur. Özellikle elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın yüksek viskozitesi, enstrümantal analiz aşamasında numune giriş sistemlerinde tıkanıklıklara yol açabileceğinden uygun bir çözücü ile seyreltme işlemini zorunlu kılmaktadır. Bu durum ise nihai hacmi artırarak zenginleştirme faktörünü kısmen sınırlayabilmektedir (Luo vd., 2020). Ayrıca karmaşık matriksli numunelerde organik bileşenlerden kaynaklanan girişimler, analiz sonuçlarının doğruluğu üzerinde etkili olabilmektedir.

1.3.4. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE); birbiriyle karışmayan iki farklı sıvı faz arasında analitin denge dağılımına dayanan, analitik kimyada yaygın olarak kullanılan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntemde analit, uygun koşullar altında bir fazdan diğerine seçici olarak aktarılarak hem analitin ayrılması hem de belirli bir fazdaki derişiminin artırılması sağlanır.

Yöntemde genellikle biri sulu faz, diğeri ise su ile karışmayan bir organik çözücü olmak üzere iki sıvı faz kullanılır. Analitin bu iki faz arasındaki dağılımı, çözünürlük özellikleri ve termodinamik denge koşulları ile belirlenen dağılım oranına bağlıdır.

LLE, eser elementlerin zenginleştirilmesine yaygın olarak tercih edilen yöntemlerden biridir. Uygulamada sulu fazda bulunan metal iyonları uygun ligandlarla etkileşime girerek şelat veya iyon çifti kompleksleri oluşturur ve organik faza aktarılır. Eser elementlerin ekstraksiyonu temel olarak iki strateji ile gerçekleştirilebilir: Birinci yaklaşımda eser elementler kompleks hâlinde matriksten seçici olarak ayrılır ve organik faza alınır; ikinci yaklaşımda ise matriks bileşenleri ortamdan uzaklaştırılır ve analitler sulu fazda bırakılır. Analitik uygulamalarda hem etkin bir ayırma hem de yüksek zenginleştirme faktörü sağladığı için çoğunlukla analitin organik faza alındığı birinci yaklaşım tercih edilmektedir.

Ekstraksiyonun seçiciliği ve verimliliği; pH, ligand türü ve derişimi, kullanılan organik çözücü, sıcaklık ve sulu fazda meydana gelebilecek yan reaksiyonlar gibi çeşitli parametrelerin kontrolü ile optimize edilir. Bununla birlikte geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri; genellikle yüksek miktarlarda ve çoğu zaman toksik organik çözücü kullanımını gerektirmesi, işlemin zaman alıcı olması, faz ayrımı sırasında uygulamada güçlükler yaşanması ve maliyetin görece yüksek olması gibi önemli dezavantajlar taşımaktadır (J.-L. Liu vd., 2023).

1.3.5. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) numune hazırlama süreçlerinde analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Geleneksel LLE yönteminde karşılaşılan yüksek miktarda çözücü tüketimi, uzun işlem süresi, yoğun iş gücü gereksinimi, karmaşık matrislerde gözlenen sınırlı seçicilik, otomasyona elverişsizlik ve emülsiyon oluşumuna yatkınlık gibi kısıtlamalar; analitik kimyada daha etkin, sürdürülebilir ve otomasyona uyumlu numune hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (J. Wu vd., 2010). Bu doğrultuda 1970'li yıllarda sıvı kromatografi prensipleri temelinde geliştirilen SPE yöntemi kısa sürede geniş bir kullanım alanı bulmuş ve birçok uygulamada LLE'ye kıyasla daha üstün bir alternatif olarak öne çıkmıştır.

SPE yöntemi, hedef analitlerin sıvı bir fazdan katı bir faz (adsorban) üzerine seçici olarak transfer edilmesi ve ardından uygun bir çözücü (eluent) ile minimum hacimde geri kazanılması prensibine dayanmaktadır. SPE işlemi; genel olarak şartlandırma, numune yükleme, yıkama ve elüsyon olmak üzere birbirini izleyen dört temel işlem basamağından oluşur. SPE işleminin her bir basamağı, yüksek geri kazanım verimliliğinin elde edilmesinde belirleyici rol oynamaktadır.

SPE işleminin ilk basamağı olan şartlandırma, adsorbanın analitleri etkin bir şekilde tutmaya hazır hâle getirilmesini amaçlamaktadır. Bu aşamada adsorban, uygun çözücülerle muamele edilerek katı faz ıslatılır ve yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar solvatize edilerek analitlerle seçici etkileşim kurabilecek aktif duruma getirilir. Aynı zamanda kolon içerisinde hapsolmuş hava kabarcıkları uzaklaştırılarak akışın homojenliği sağlanır ve üretim ile paketleme süreçlerinden kaynaklanabilecek olası safsızlıklar ortamdaki giderilir.

Numune yükleme aşamasında, hazırlanan numune kontrollü bir akış hızıyla kolondan geçirilir. Bu adım analitlerin adsorban yüzeyine seçici olarak tutunduğu ve analitlerin zenginleştirildiği temel aşamadır. Akış hızı, analitlerin adsorban yüzeyi ile

yeterli temas sağlayacak ancak işlem süresini gereksiz yere uzatmayacak şekilde optimize edilmelidir. Bu aşamada hedef analitler adsorbanın aktif bölgelerine adsorplanırken, matriks bileşenlerinin büyük bir kısmı kolondan uzaklaşır.

Yıkama aşamasında; adsorban yüzeyine zayıf fiziksel etkileşimlerle tutunmuş olan istenmeyen matriks bileşenleri, hedef analitlerin desorpsiyonuna yol açmayacak uygun çözücüler kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu adım matriks kaynaklı girişim etkilerini azaltarak yöntemin seçiciliğini artırmakta ve analitlerin daha yüksek analitik saflıkta elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Elüsyon aşamasında, adsorban yüzeyine tutunmuş olan hedef analitler uygun bir eluent çözeltisi aracılığıyla kantitatif olarak sıvı faza geri alınmaktadır. Eluentin türü, derişimi ve hacmi gibi parametrelerin optimizasyonu; analitlerin adsorbandan tam verimle ayrılmasını sağlarken, gereksiz seyreltirmeyi önleyerek yüksek zenginleştirme faktörlerinin elde edilmesine olanak tanır. Bu aşama analitlerin yüksek saflıkta geri kazanılmasını sağlamanın yanı sıra enstrümantal analizler için uygun bir matriks ortamı oluşturarak tayin sınırlarını iyileştirmekte ve analitik duyarlılığı artırmaktadır.

SPE yönteminin analitik performansı büyük ölçüde seçici ayırma mekanizmasının temelini oluşturan adsorbanın fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. İdeal bir adsorban, yüksek ayırma verimi ve pratik uygulanabilirlik sağlayabilmek için belirli kriterleri karşılamalıdır. Bu kriterler arasında geniş özgül yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılık, analitlerle seçici etkileşim kurabilen uygun fonksiyonel grupların varlığı, geniş bir pH aralığında kararlılık, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği, düşük maliyet, kolay temin edilebilirlik ve tekrar kullanılabilirlik yer almaktadır (Camel, 2003).

SPE yönteminde analitlerin matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi, analitlerin adsorbanın yüzeyi ile kurduğu fizikokimyasal etkileşimlere dayanmaktadır. Bu etkileşimler, analitlerin matriksten seçici olarak ayrılmasında belirleyici rol oynar. SPE’de en sık rastlanan tutunma mekanizmaları arasında van der Waals kuvvetleri, π - π etkileşimleri, hidrojen bağı, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri ve iyon değişimi yer alır (Buszewski ve Szultka, 2012). Kullanılan adsorbanın türü ve fonksiyonel grupları ile analitin özellikleri bu etkileşimlerin türünü ve şiddetini belirleyerek seçici ekstraksiyonu mümkün kılar.

SPE’de tutunma mekanizmaları, adsorban yüzeyinin kimyasal özellikleri ve analitlerle gerçekleşen etkileşim türleri göz önünde bulundurularak ters faz, normal faz ve iyon değişim olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Son yıllarda ise birden fazla etkileşim türünü aynı adsorban yapısında birleştiren karma modlu mekanizmalar

geliştirilmiş ve bu sistemler özellikle karmaşık matrislerin analizinde önemli avantajlar sağlamıştır (Hennion, 1999).

Ters fazda, polar bir çözücü ortamında çözülmüş apolar ya da düşük polariteye sahip analitler, yüzeyi hidrofobik karakterde fonksiyonel gruplarla (C8 veya C18 zincirleri) modifiye edilmiş katı faz üzerine adsorplanır. Tutunma, analitler ile sabit faz yüzeyi arasındaki hidrofobik etkileşimler ve van der Waals kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Tutulan bu analitler daha sonra metanol veya asetonitril gibi düşük polariteye sahip organik çözücüler kullanılarak sabit fazdan elüe edilerek zenginleştirilir. Bu yöntem organik kirleticilerin, pestisitlerin ve farmasötik bileşiklerin seçici ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Normal fazda, adsorbanlar genellikle polar yüzey yapısına sahip malzemelerden (silika, florasil veya alümina) oluşur. Bu tür yüzeylerde analitlerin tutulması çoğunlukla hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimleri ve π - π etkileşimleri aracılığıyla gerçekleşir. Normal faz SPE, özellikle apolar çözücüler içerisinde çözülmüş polar analitlerin seçici olarak ayrılması gereken durumlarda tercih edilir. Bu yöntem organik sentez ürünlerinin saflaştırılması, doğal kaynaklı analitlerin izolasyonu ve kompleks karışımların ayrılması gibi uygulamalarda sıklıkla başvurulan bir yöntemdir.

İyon değişim yaklaşımında, adsorbanın yüzeyinde bulunan iyonik fonksiyonel gruplar ile yüklü analitler arasında elektrostatik etkileşimler meydana gelir. Katyon değiştirici adsorbanlar pozitif yüklü analitleri, anyon değiştirici adsorbanlar ise negatif yüklü analitleri seçici olarak tutar. Tutunma verimi, analit ile adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların pH'a bağlı iyonizasyon durumuna bağlı olarak değişir; bu nedenle sistemin pH değeri genellikle analitin pKa değerine uygun biçimde optimize edilir. İyon değişim mekanizmasına dayalı SPE özellikle metal iyonları, amino asitler ve iyonik farmasötik analitlerin izolasyonunda yüksek seçicilik ve etkinlik sunması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda geliştirilen karma modlu adsorbanlar, birden fazla tutunma mekanizmasını aynı materyal üzerinde birleştiren gelişmiş adsorban sistemleridir (Badawy vd., 2022). Bu tür adsorbanlarda genellikle ters faz ve iyon değişim grupları bir arada bulunur. Böylece aynı adsorban üzerinde hem hidrofobik hem de elektrostatik etkileşimler gerçekleşebilir. Bu yapı farklı polarite ve yük özelliklerine sahip analitlerin aynı ekstraksiyon sisteminde yüksek verimle tutulmasını mümkün kılar ve özellikle karmaşık matrislere sahip çevresel örneklerin analizinde önemli avantaj sağlar.

1.3.5.1. Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Üstünlükleri

SPE, geleneksel LLE yöntemine kıyasla sunduğu avantajlar nedeniyle analitik kimya alanında geniş kabul görmüş ve günümüzde pek çok analitik uygulamada yaygın olarak kullanılan bir numune hazırlama yöntemi hâline gelmiştir. SPE'nin diğer ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla sahip olduğu başlıca üstünlükler aşağıda başlıklar hâlinde açıklanmıştır.

Düşük Çözücü ve Reaktif Kullanımı: SPE yöntemi diğer numune hazırlama yöntemlerine kıyasla çok daha az miktarda organik çözücü ve kimyasal reaktif gerektirir. Bu durum analiz maliyetlerinin düşürülmesine, laboratuvar güvenliğinin artırılmasına ve çevresel sürdürülebilirliğin sağlanmasına önemli katkılar sunmaktadır. Ayrıca düşük kimyasal tüketimi, atık bertarafı maliyetlerini de belirgin bir şekilde azaltmaktadır.

Yüksek Zenginleştirme Faktörü ve Seçicilik: SPE, analitlerin katı faz üzerinde güçlü bir şekilde tutulmasını ve ardından çok küçük bir hacimle geri kazanılmasını sağlar. Bu işlem yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesine ve eser düzeydeki analitlerin derişimlerinin cihaz tayin sınırlarının üzerine çıkarılmasına olanak tanır.

Kısa Analiz Süresi ve Kolay Uygulanabilirlik: SPE, az işlem basamağı ve kısa denge süresi sayesinde analiz süresini önemli ölçüde azaltır. Ayrıca yöntemin uygulama kolaylığı, karmaşık ekipman gerektirmemesi ve otomasyona uyumlu olması SPE'nin rutin analizlerde yaygın biçimde kullanılmasına olanak tanır.

Yüksek Safılıkta Örnek Elde Etme: SPE, numunedeki analitleri, matriks bileşenlerinden seçici olarak ayırarak yüksek safılıkta ekstraktlar elde edilmesini sağlamaktadır. Analitlerin seçici olarak ayrılması özellikle FAAS gibi tekniklerde matriks etkilerini ve girişimleri minimize eder ve eser düzeydeki analitlerin güvenilir biçimde tayin edilmesini mümkün kılar.

Kolay Otomasyona Uyum: SPE, otomatik numune hazırlama cihazları ve çevrimiçi sistemlerle doğrudan entegre edilebilir. Bu özellik çok sayıda numunenin yüksek tekrarlanabilirlikle ve minimum insan hatasıyla işlenmesine olanak tanır.

Tekrar Kullanılabilirlik: Özellikle geliştirilen yeni nesil adsorbanlar uygun desorpsiyon ve yıkama işlemleri uygulandığında adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir düşüş olmaksızın defalarca kullanılabilir. Bu durum yöntemin ekonomikliğini daha da artırmaktadır.

Çok Yönlü Uygulama Alanı: SPE; organik, inorganik ve biyolojik analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde başarıyla uygulanabilen bir yöntemdir.

Emülsiyon Oluşumunun Önlenmesi: LLE yönteminin en büyük dezavantajı olan ve faz ayrımını zorlaştıran emülsiyon oluşumu, katı faz ekstraksiyonunda söz konusu değildir. Bu durum analit kayıplarını engeller ve operasyonel güvenilirliği artırır.

Güvenli ve Çevre Dostu Olması: SPE yöntemi, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla çok daha düşük miktarlarda organik çözücü kullanımı gerektirir. Bu özellik laboratuvar personelinin toksik buhar maruziyetini azaltarak iş sağlığı ve güvenliği açısından önemli bir avantaj sağlar. Ayrıca azalan atık hacmi ve minimize edilmiş kimyasal kullanımı sayesinde SPE, “Yeşil Kimya” prensipleriyle yüksek düzeyde uyum gösterir.

1.3.5.2. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

SPE teknikleri; analitlerin matriksten seçici olarak ayrılması, saflaştırılması ve zenginleştirilmesi amacıyla genellikle üç farklı şekilde uygulanır: kolon tekniği, kesikli sistem tekniği ve yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği.

Kolon Tekniği: Kolon tekniği, SPE uygulamalarında en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu teknikte genellikle polipropilen, cam veya politetrafloroetilen malzemeden üretilmiş içerisine katı adsorbanın yerleştirildiği mini kolonlar kullanılmaktadır. Adsorban kolona uygun miktarda doldurulur ve cam yünü veya gözenekli diskler gibi uygun destek materyalleri yardımıyla sabitlenir. İşlem sırasında numune yüklemesinden önce kolon; sırasıyla uygun bir organik çözücü ve ardından numune matriksi ile benzer özelliklere sahip bir tampon çözelti geçirilerek şartlandırılır. Daha sonra numune çözeltisi kontrollü bir akış hızıyla kolondan geçirilir. Analitlerin adsorbana tutunmasının ardından, istenmeyen matris bileşenleri seçici bir yıkama adımı ile uzaklaştırılır. Son aşamada ise tutulan analitler uygun bir çözücü kullanılarak geri kazanılır. Kolon tekniği; yüksek tekrarlanabilirlik, yüksek zenginleştirme faktörü ve otomasyon sistemleriyle uyumlu olması nedeniyle analitik kimyada sıklıkla tercih edilmektedir.

Kesikli Sistem Tekniği: Kesikli sistem tekniği, adsorbanın doğrudan analit içeren çözelti içerisine eklenerek süspansiyon hâline getirildiği ekstraksiyon yöntemidir. Uygulama belirli miktarda adsorbanın numune çözeltisiyle karıştırılması ve adsorpsiyon dengesine ulaşmaya kadar mekanik veya ultrasonik karıştırıcılar yardımıyla çalkalanması esasına dayanır. Denge sağlandıktan sonra katı faz; santrifüjleme, filtrasyon veya dekantasyon yöntemleriyle sıvı fazdan ayrılır. Ardından adsorban yüzeyinde tutunan analitler uygun bir eluent ile desorbe edilerek analize hazırlanır.

Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği: Bu teknik, analitlerin hızlı bir şekilde zenginleştirilmesi amacıyla adsorban partiküllerinin bir membran filtre (disk)

yapısına entegre edildiği sistemleri kullanır. Yöntem genellikle büyük hacimli numunelerin, adsorban içeren geniş yüzeyli bir diskten vakum altında geçirilmesi prensibine dayanır. Geniş yüzey alanı sayesinde akış hızı, geleneksel kolon tekniğine göre daha yüksektir ve tıkanma riski daha düşüktür. Diske adsorbe olan analitler daha sonra az miktarda uygun bir çözücü ile geri kazanılır. Bu teknik, özellikle çevresel su örneklerinde bulunan organik kirleticilerin ve ağır metallerin hızlı ekstraksiyonunda etkin bir yöntem olarak öne çıkar.

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; gaz, sıvı veya çözelti fazında bulunan maddelerin genellikle katı bir yüzey üzerinde birikerek bu yüzeydeki derişimlerinin artması olayıdır (Alaqrbeh, 2021). Yüzeye tutunan madde adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği katı faz ise adsorban olarak adlandırılmaktadır. Adsorban yüzeyinde biriken maddelerin fiziksel veya kimyasal işlemlerle yüzeyden ayrılması işlemine ise desorpsiyon adı verilir.

Adsorpsiyonun gerçekleşmesinde yüzeydeki çekim kuvvetleri belirleyici rol oynar. Bu kuvvetler, adsorbat türleri ile adsorban yüzeyi arasında fiziksel veya kimyasal etkileşimler oluşturarak adsorbatın yüzeye tutunmasını sağlar (Amrutha vd., 2023). Adsorpsiyonun performansı ve kapasitesi; adsorbanın özgül yüzey alanı, yüzey kimyası ve fonksiyonel grupların varlığı gibi yapısal özelliklerin yanı sıra sıcaklık, çözelti pH'ı, başlangıç adsorbat derişimi, temas süresi ve iyonik güç gibi deneysel parametrelere bağlı olarak değişkenlik gösterir (Vadivelan ve Kumar, 2005).

Adsorbanın özgül yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon için mevcut aktif merkez sayısı da artar ve bu durum doğrudan adsorpsiyon kapasitesini yükseltir. Gözenek yapısı, adsorbatın adsorban içinde taşınmasını ve yüzeye etkileşimini yönlendirir. Yüzey fonksiyonel grupları ve yüzey kimyası, adsorbat-adsorban etkileşimlerinin türünü ve kuvvetini belirleyerek seçicilik üzerinde kritik rol oynar. Deneysel koşullar da adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkiler. Sıcaklık, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik karakterine bağlı olarak denge kapasitesini ve kinetiğini düzenler. Çözelti pH'ı, adsorbanın yüzey yükünü ve adsorbatın iyonlaşma derecesini belirleyerek elektrostatik etkileşimlerin şiddetini etkiler. Başlangıç adsorbat derişimi, sürecin itici gücünü oluştururken; temas süresi, sistemin dengeye ulaşma süresini belirler. İyonik güç ise çözültideki diğer iyonların varlığı nedeniyle adsorpsiyon verimini etkileyebilir.

Adsorpsiyon mekanizmasının temelini, adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki etkileşimler oluşturur. Bu etkileşimlerin doğasına bağlı olarak adsorpsiyon iki ana kategoriye ayrılır: fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ile

adsorban yüzeyi arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi fiziksel etkileşimler sonucunda gerçekleşir. Bu tür etkileşimler; düşük enerji gerektirir, tersinir niteliktedir ve çok katmanlı adsorpsiyonun oluşmasına olanak tanır. Buna karşılık kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat ile adsorban yüzeyi arasında kovalent veya iyonik bağlar oluşur. Bu etkileşimler güçlüdür, yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir ve genellikle tek katmanla sınırlıdır. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun aksine çoğunlukla tersinir değildir.

Adsorpsiyon mekanizması kütle transferi açısından genel olarak üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada adsorbat, çözüldüğü ortamdan adsorban yüzeyine taşınır. Bu süreç, film difüzyonu olarak adlandırılır ve adsorbatın adsorbanı çevreleyen sıvı tabakasından geçerek yüzeye ulaşmasını sağlar. İkinci aşamada adsorbat, yüzeye ulaştıktan sonra gözenekler boyunca ilerleyerek tanecik içi difüzyonla adsorbanın iç yüzeylerine dağılır. Son aşamada ise adsorbat ile adsorban arasında fiziksel veya kimyasal etkileşimler gerçekleşir ve sistem dengeye ulaşır.

Adsorpsiyon uygulamalarında kullanılan ideal bir adsorban; yüksek özgül yüzey alanına, uygun gözenek dağılımına, kimyasal/termal kararlılığa ve yüksek seçiciliğe sahip olmalı; aynı zamanda ekonomik ve çevre dostu olmalıdır (Abegunde vd., 2020; Adeyemo vd., 2017). Adsorpsiyon uygulamalarında; tarım ve endüstriyel atıklar, aktif karbon, zeolitler, killer, silikalar, alümina, metal oksitler, biyopolimerler ve nanomalzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Abegunde vd., 2020; Mohanapriya vd., 2023; Yagub vd., 2014).

Son yıllarda tarımsal atıkların oksijensiz veya sınırlı oksijenli ortamda termal bozunması (piroliz) ile üretilen biyokömürler; sürdürülebilir üretim potansiyeli, düşük maliyeti ve yüksek yüzey aktivitesi sayesinde adsorpsiyon çalışmalarında en çok tercih edilen malzemelerden biri hâline gelmiştir (Almanassra vd., 2022; Nzediegwu vd., 2021). Literatürde yapılan birçok çalışma, biyokömürün doğal yapısal özelliklerine ek olarak yüzeyine uygulanan kimyasal ve fiziksel modifikasyonların fonksiyonel grupların sayısını ve çeşitliliğini artırdığını, özgül yüzey alanını geliştirdiğini ve bu değişikliklerin adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir artışa yol açtığını göstermektedir (Qiu vd., 2021).

1.4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit bir sıcaklıkta, adsorbanın birim kütlesi başına tutulan madde miktarı ile çözeltide denge durumunda bulunan adsorbat derişimi arasındaki ilişkiyi tanımlayan matematiksel modellerdir. Bu modeller; adsorban-adsorbat etkileşimlerinin mekanizmasını, yüzeyin enerji dağılımını ve adsorbanın maksimum

adsorpsiyon kapasitesini belirlemeye olanak sağlar. Sistem dengeye ulaştığında katı fazdaki ve sıvı fazdaki madde derişimleri sabitlenir; bu denge verileri adsorpsiyon sistemlerinin verimliliği, endüstriyel ölçeklendirilmesi ve optimizasyonu için en kritik parametreleri sunar. Adsorpsiyonun denge davranışını açıklamak için farklı izoterm modelleri geliştirilmiş olup bunlar arasında Langmuir ve Freundlich modelleri literatürde en yaygın başvuru olan modellerdir.

1.4.1.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, 1918 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiş olup homojen yüzeylerde tek katmanlı adsorpsiyonunu açıklayan temel bir modeldir. Bu modele göre adsorban yüzeyi, enerjileri eşit olan sınırlı sayıda aktif merkez içerir ve her merkez yalnızca bir adsorbat molekülü tarafından işgal edilebilir (Langmuir, 1918). Adsorbat türleri arasında etkileşim yoktur ve adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri tersinir bir dinamik denge hâlinde gerçekleşir. Model, yüzeydeki aktif bölgelerin dolmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olduğunu ve maksimum kapasite noktasında yüzeyin tamamen kaplandığını öngörür.

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, başlangıçta adsorbat derişimi ile doğrusal olarak artar, aktif merkezler doldukça artış hızı azalır ve yüzey doygunluğa ulaşarak denge sağlanır. Langmuir izotermine doğrusal formülü Eşitlik 3'te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bq_{\text{maks}}} \quad (\text{Eşitlik 3})$$

Burada C_e (mg L^{-1}) denge hâlindeki çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu, q_e (mg g^{-1}) gram adsorban başına adsorplanan madde miktarını, q_{maks} (mg g^{-1}) adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve b (L mg^{-1}) Langmuir izoterm sabitini temsil etmektedir. Deneysel verilerin (C_e/q_e değerlerinin C_e 'ye karşı) grafiğe aktarılması sonucunda elde edilen korelasyon katsayısının (R^2) değerinin 1'e yakın olması, adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeliyle yüksek uyum gösterdiğini ve sürecin Langmuir varsayımlarıyla tutarlı biçimde homojen bir yüzey üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir.

Ayrıca adsorpsiyon sürecinin etkinliği Hall ve ark. (1966) tarafından önerilen ve boyutsuz bir sabiti ifade eden ayırma faktörü (R_L) parametresi üzerinden değerlendirilebilir. R_L değeri aşağıda verilen Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (\text{Eşitlik 4})$$

Burada C_0 (mg L^{-1}), başlangıç adsorbat derişimidir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında bulunması uygulanan yöntemin ve kullanılan adsorbanın ilgili derişim aralığında analitlerin giderimi için elverişli olduğunu gösterir.

1.4.1.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, 1906 yılında Herbert Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilmiş olup heterojen yüzeylerde meydana gelen çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerini açıklayan bir modeldir. Bu modele göre adsorban yüzeyindeki aktif merkezler farklı enerji düzeylerine sahiptir ve adsorpsiyon enerjisi yüzey boyunca homojen olmayan bir dağılım gösterir (Freundlich, 1906). Model, özellikle düşük ve orta derişim aralıklarında meydana gelen adsorpsiyon olaylarının tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich izotermine doğrusal formülü Eşitlik 5 ile verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eşitlik 5})$$

Burada, C_e (mg L^{-1}) denge hâlindeki çözültideki adsorbat derişimini, q_e (mg g^{-1}) adsorban başına adsorplanan madde miktarını, K_f adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili sabiti ve n ise adsorpsiyon yoğunluğunu temsil etmektedir. Freundlich izoterminden hesaplanan n sabitinin 1-10 aralığında olması adsorpsiyon sürecinin çalışılan koşullar altında uygun ve etkin şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

DeneySEL verilerin ($\ln q_e$ değerlerinin $\ln C_e$ 'ye karşı) grafiğe geçirilmesi sonucunda elde edilen korelasyon katsayısının (R^2) 1'e yakın olması, verilerin Freundlich modeli ile yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, izoterm modelleri ampirik yaklaşımlar olduğundan yüksek uyum tek başına adsorpsiyon mekanizmasının kesin olarak çok katmanlı veya heterojen karakterde olduğunu kanıtlamaz; yalnızca modelin deneysel veriyi başarılı şekilde temsil ettiğini göstermektedir.

1.5. Biyokömürün Üretimi, Modifikasyonu ve Kullanım Alanları

Biyokömür; biyokütlenin oksijensiz veya oksijenin sınırlı olduğu koşullarda gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda elde edilen; gözenekli yapıya ve genellikle yüksek özgül yüzey alanına sahip karbonca zengin katı bir malzemedir (Weber ve Quicker, 2018). Çay atığı, fındık kabuğu, muz kabuğu, mısır sapı gibi tarımsal atıklar;

talaş ve odun parçaları gibi orman endüstrisi kalıntıları; ayrıca hayvansal gübreler ve arıtma çamurları gibi çeşitli biyokütlelerden üretilebilmektedir (Amusat vd., 2021). Biyokömür üretiminde kullanılan biyokütle kaynaklarının kolay temin edilebilir ve düşük maliyetli olması, biyokömürü ekonomik açıdan cazip bir adsorban hâline getirmektedir. Ayrıca atık biyokütlenin değerlendirilmesine imkân vermesi hem kaynak verimliliğinin artırılmasına hem de çevresel sürdürülebilirliğin desteklenmesine katkı sağlayarak biyokömürü ekolojik açıdan da tercih edilebilir bir seçenek yapmaktadır.

Biyokömürün fizikokimyasal özellikleri; kullanılan biyokütle türü, biyokütlenin ön işlem koşulları ve piroliz sürecinin sıcaklık, ısıtma hızı ve bekletme süresi gibi parametreleriyle doğrudan ilişkilidir (Cha vd., 2016). Bu üretim parametreleri biyokömürün gözenek yapısını, özgül yüzey alanını ve yüzey fonksiyonel gruplarının türünü ve yoğunluğunu şekillendirmekte; dolayısıyla adsorpsiyon performansı üzerinde belirleyici rol oynamaktadır.

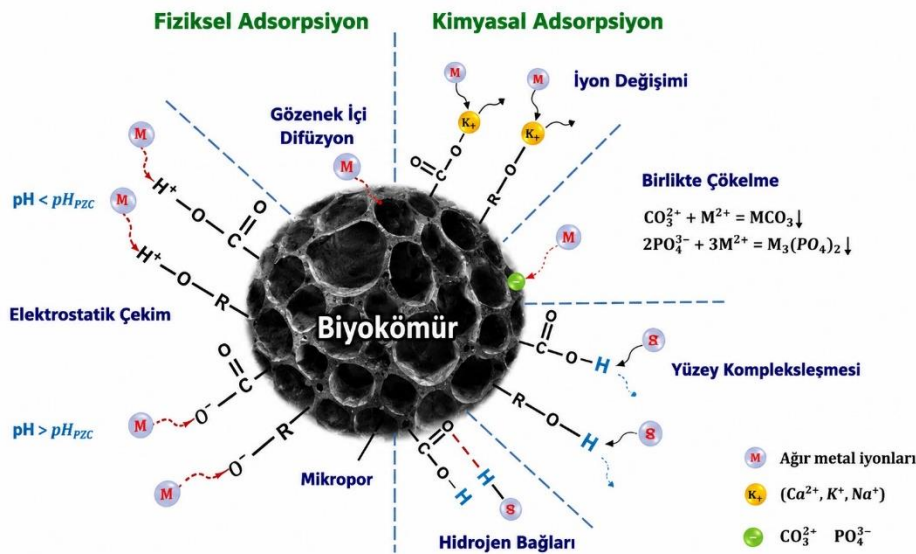
Biyokömür; düşük maliyeti ve çevresel uyumluluğu ile önemli avantajlar sunmasına rağmen, özellikle spesifik kirleticilerin giderilmesinde hedeflenen yüksek adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliği tek başına sergilemekte yetersiz kalabilmektedir. Bunun yanında ince taneli ve düşük yoğunluklu yapısı, adsorpsiyon-desorpsiyon süreçlerini takiben sulu ortamdan ayrıştırılmasını güçleştirerek partikül kaybına ve potansiyel ikincil kirlilik riskine yol açabilmektedir. Bu yapısal ve operasyonel sınırlılıkları gidermek, yüzey kimyasını hedef kirleticilere daha spesifik hâle getirmek ve geri kazanımı kolaylaştırmak amacıyla biyokömüre çeşitli modifikasyonlarının uygulanması çoğu durumda gerekli olmaktadır.

Modifikasyon yöntemleri literatürde genel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana kategori altında sınıflandırılmaktadır. Fiziksel modifikasyonlar; buharla aktivasyon, yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem ve mekanik öğütme gibi teknikleri kapsamakta olup; bu yaklaşımlar temel olarak biyokömürün gözenek yapısını iyileştirerek özgül yüzey alanını artırmayı amaçlamaktadır (A. Zhang vd., 2020). Kimyasal modifikasyonlar ise biyokömürün yüzey kimyasını hedef kirleticilere daha uygun hâle getirmek ve adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla uygulanır. Bu yöntemler; biyokömürün asit, baz, oksidanlarla işlenmesi veya yüzeye nanoparçacık yüklenmesi gibi çeşitli yöntemleri içermektedir. Kimyasal modifikasyonlar, yüzeydeki fonksiyonel grupların yoğunluğunu ve çeşitliliğini artırarak ağır metal iyonlarının giderim kapasitesini önemli ölçüde geliştirebilmektedir (Sizmur vd., 2017). Özellikle manyetik nanoparçacıkların yapıya entegre edilmesi, biyokömüre manyetik özellik kazandırmakta ve analiz sonrası harici bir manyetik alan yardımıyla ortamdan hızlı ve kolay bir şekilde ayrılmasını sağlamaktadır.

Bu sayede biyokömürün geri kazanımı ve yeniden kullanımı kolaylaşmakta, sürecin ekonomik verimliliği ve çevresel sürdürülebilirliği artmaktadır (Tan vd., 2016).

Biyokömür; sürdürülebilir üretim süreçleri ve fonksiyonel yüzey özellikleri sayesinde çevresel kirlilik giderimi, enerji üretimi, tarımsal uygulamalar ve çeşitli endüstriyel süreçler için geniş bir kullanım potansiyeli sunmaktadır. Çevresel uygulamalarda biyokömür; yüksek gözenekliliği, geniş yüzey alanı ve zengin fonksiyonel grup içeriği sayesinde, kirlenmiş sulardan ve topraklardan ağır metaller, pestisitler, boyar maddeler ve çeşitli organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında ekonomik ve sürdürülebilir bir adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (J. Wang ve Wang, 2019). Tarımsal uygulamalarda ise toprağın su tutma kapasitesini artırmakta, besin elementlerinin tutulmasını iyileştirmekte ve toprak mikrobiyal aktivitesini destekleyerek ekosistem sağlığının güçlendirilmesine katkı sunmaktadır (Antonangelo vd., 2025).

Biyokömürün SPE yönteminde ağır metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde etkin bir adsorban olarak kullanılabilmesi, temel adsorpsiyon mekanizmalarının doğru şekilde anlaşılmasına bağlıdır. Ağır metal iyonlarının biyokömür yüzeyine tutunması tek bir etkileşimle sınırlı kalmayıp, fiziksel ve kimyasal süreçlerin eş zamanlı olarak işlediği çok yönlü bir mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir. Bu kapsamda metal iyonlarının gözenek içi difüzyonu, biyokömür yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplarla (-OH, -COOH, vb) yüzey kompleksleşmesi oluşturması, elektrostatik çekim ve iyon değişimi gibi süreçler adsorpsiyonda belirleyici rol oynamaktadır (Shakoor vd., 2020).



Şekil 1. Ağır metal iyonlarının biyokömür yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizmaları (Ullah ve Rahman, 2024).

1.6. Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi

Manyetik nanopartiküller (MNP) genellikle 1-100 nm boyut aralığında yer alan ve dış bir manyetik alanla kolaylıkla yönlendirilebilen malzemelerdir. Küçük boyutları, geniş yüzey alanları, süperparamanyetik özellikleri ve göreceli olarak düşük toksisiteleri nedeniyle MNP'ler; kimya, biyoloji, tıp, çevre teknolojileri ve malzeme bilimi gibi birçok alanda yoğun ilgi görmektedir (Yaqoob vd., 2020). Özellikle demir oksit (Fe_3O_4) ve spinel ferrit (MFe_2O_4) yapısındaki manyetik nanopartiküller, yüksek biyouyumlulukları, kimyasal kararlılıkları ve yüzeylerinin kolaylıkla fonksiyonlandırılabilmesi nedeniyle literatürde en yaygın kullanılan MNP türleri arasında yer almaktadır.

MNP'lerin fizikokimyasal ve manyetik özellikleri büyük ölçüde tercih edilen sentez yöntemine bağlı olup bu yöntemler genel olarak "yukarıdan-aşağıya" (top-down) ve "aşağıdan-yukarıya" (bottom-up) olmak üzere iki ana kategori altında değerlendirilmektedir.

Yukarıdan-aşağıya yaklaşımında mikro veya makro boyuttaki yığın malzeme dışarıdan uygulanan mekanik öğütme, aşındırma veya benzeri işlemler aracılığıyla daha küçük parçalara ayrılarak nano boyutlara indirgenir. Bu yöntemler ekipman ve işlem basitliği açısından avantaj sağlamasına rağmen genellikle geniş partikül boyutu dağılımı ve yüzey kusurlarına neden olmakta, dolayısıyla homojen ve küçük boyutlu MNP'lerin üretiminde sınırlı bir kontrol sunmaktadır (Laurent vd., 2008).

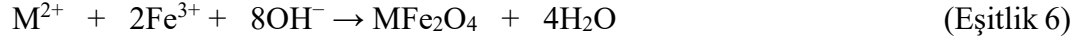
Aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ise atom veya moleküler yapıların kontrollü kimyasal reaksiyonlar yoluyla çekirdeklenmesi ve büyümesi prensibine dayanmaktadır. Bu yaklaşım; partikül boyutu, şekli, kristal yapısı ve yüzey kimyasının hassas bir şekilde kontrol edilmesine olanak tanıdığı için iyi tanımlanmış morfolojik özelliklere ve yüksek manyetik performansa sahip MNP'lerin sentezinde yaygın olarak tercih edilmektedir (Abid vd., 2022).

Şimdiye kadar birlikte çöktürme, termal ayrışma, mikroemülsiyon, solvotermal, sonokimyasal, mikrodalga destekli sentez, kimyasal buhar biriktirme, yanma, karbon arkı ve lazer piroliz gibi çeşitli yöntemler manyetik nanopartiküllerin sentezi için literatürde yaygın olarak rapor edilmiştir (Akbarzadeh vd., 2012). Bu teknikler arasında birlikte çöktürme yöntemi; hızlı, düşük maliyetli, ölçeklenebilir ve yüksek verimli bir teknik olması nedeniyle MNP üretiminde en sık başvurulan yöntemlerden biridir.

1.6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Manyetik Nanopartikül Sentezi

Birlikte çöktürme yöntemi, stokiyoimetrik oranlarda hazırlanan metal tuzlarının (M^{2+} ve Fe^{3+}) sulu çözeltilerde çözülmesi ve ortama uygun bir baz ($NaOH$, NH_4OH vb.)

eklenerek metal hidroksitlerin çöktürülmesi esasına dayanır. MNP oluşumuna ilişkin temel reaksiyon mekanizması Eşitlik 6'da verilmiştir.



Burada M, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} veya Mn^{2+} gibi metal iyonlarını temsil etmektedir. Verimli bir birlikte çöktürme işlemi; Fe^{3+}/M^{2+} stokiyometrik oranının 2:1 olduğu, pH'ın bazik bölgede (çoğunlukla 9-12 aralığında) tutulduğu koşullarda gerçekleşmektedir.

Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek verim ve büyük miktarda nanopartikül üretiminde önemli avantaj sağlar. Yöntemin basitliği, düşük maliyeti ve endüstriyel ölçekte kolay uygulanabilir olması onu manyetik nanopartikül sentezi için ideal kılmaktadır. MNP'lerin boyutu, morfolojisi ve manyetik özellikleri kullanılan tuz türüne, metal iyonlarının oranına, reaksiyon sıcaklığına, pH değerine, ortamın iyonik gücüne, karıştırma hızına, bazik çözeltinin damlama hızına ve diğer reaksiyon parametrelerine doğrudan bağlıdır (W. Wu vd., 2008).

Sentezlenen MNP'ler, yüksek yüzey enerjileri ve manyetik dipol-dipol etkileşimleri nedeniyle doğal bir aglomerasyon eğilimi göstermektedir (Lu vd., 2007). Bu kümelenme, etkin yüzey alanının azalmasına ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine yol açmaktadır. Bu sorunu aşmak için uygulanan yüzey modifikasyonu stratejileri; MNP'lerin stabilitesini artırmak, dispersiyon özelliklerini iyileştirmek ve hedef uygulamaya uygun fonksiyonel gruplar kazandırmak açısından kritik öneme sahiptir. Bu bağlamda, biyokömür gibi karbon temelli malzemelerle yapılan modifikasyonlar; geniş yüzey alanı, zengin fonksiyonel grup içeriği ve kararlı karbon matrisi sayesinde MNP'lerin yüzey özelliklerini iyileştirmek ve adsorpsiyonda seçicilik kazandırmak için etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

1.7. Kemometri

Kemometri, kimya biliminde üretilen karmaşık ve çok boyutlu verilerin matematiksel ve istatistiksel yöntemlerle sistematik olarak analiz edilmesini sağlayan disiplinler arası bir bilim dalıdır. Modern kemometrinin temelleri, 1970'li yılların başında Svante Wold, Bruce Kowalski ve D.L. Massart tarafından atılmıştır. Disiplin, analitik kimya başta olmak üzere analitik süreçlerin yer aldığı farklı bilim dallarında da hızla yaygınlaşmıştır.

Kemometrinin temel amacı; deneysel süreçlerin verimliliğini artırmak için istatistiksel deney tasarımı ilkelerini kullanarak süreçleri planlamak, analitik ölçüm

yöntemlerini optimize etmek ve çok değişkenli kimyasal verilerden maksimum düzeyde anlamlı, güvenilir ve yorumlanabilir bilgi elde etmektir (Massart, 1988).

Kemometrik yaklaşımlar, klasik kimyasal analiz yaklaşımlarından metodolojik olarak ayrışarak çok değişkenli veri analizini merkezine alır. Geleneksel yaklaşımlarda değişkenler çoğu zaman ayrı ayrı değerlendirilirken kemometri birden fazla değişkeni eş zamanlı olarak değerlendirir ve değişkenler arasındaki korelasyonlardan yararlanarak sistemin bütünsel bir şekilde anlaşılmasını sağlar. Bu çok boyutlu değerlendirme yaklaşımı sayesinde karmaşık veri setlerinde örtük kalan desenler, ilişkiler ve etkileşimler ortaya çıkarılabilir. Böylece deneysel süreçlerin mekanizmaları daha derinlemesine anlaşılır, analitik tahminlerin doğruluğu artar ve karar verme süreçleri daha etkin bir şekilde optimize edilir.

Kemometri; tanımlayıcı ve çıkarımsal istatistik, deneysel tasarım, kemometrik kalibrasyon, örüntü tanıma, modelleme, sınıflandırma ve optimizasyon gibi temel istatistiksel yaklaşımları içeren güçlü bir metodolojik altyapı sunar (Dinç, 2007).

Bu temel yöntemlerin yanı sıra doğrusal olmayan ve karmaşık veri yapılarının analizinde yüksek başarı gösteren Yapay Sinir Ağları (YSA) gibi yapay zekâ temelli teknikler, modern kemometrik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır.

Bu yöntemlerin uygulanması, çok sayıda değişkenin eşzamanlı değerlendirilmesini gerektiren karmaşık matematiksel işlemler içerdiğinden, bilgisayar destekli yazılımların kullanımını gerektirmektedir. Günümüzde kemometrik analizlerde yaygın olarak kullanılan yazılımlar arasında R, Python, MATLAB, Design-Expert, Statistica ve SPSS yer almaktadır. Söz konusu yazılımlar; deneysel tasarım, çok değişkenli veri analizi, kalibrasyon, modelleme ve optimizasyon gibi uygulamalarda araştırmacılara hız, doğruluk ve tekrarlanabilirlik sağlamaktadır.

1.7.1. Merkezi Kompozit Tasarım

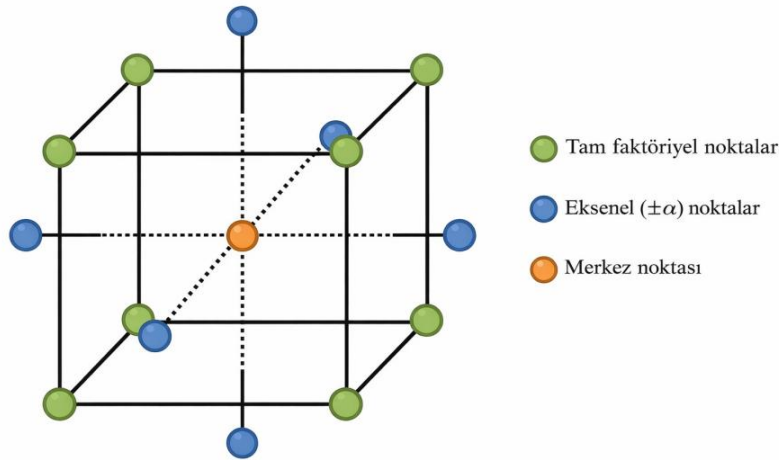
Deneysel Tasarım (DoE), bir süreç ya da sistem üzerinde etkili olduğu düşünülen faktörleri ve bu faktörlerin seviyelerini belirli bir plan dahilinde değiştirerek yanıt üzerindeki etkilerini sistematik biçimde incelemeyi amaçlayan istatistik temelli bir araştırma yöntemidir (Niedz ve Evens, 2016). Bu yaklaşım; elde edilen verilerin istatistiksel analizine dayanarak süreci niceliksel olarak anlamayı, yorumlamayı ve gerektiğinde modellemeyi sağlar.

DoE'nin temel amacı; en az sayıda deneyle çok fazla bilgi elde ederek faktörlerin ana etkilerini, faktörler arası etkileşimleri ve doğrusal olmayan etkilerini istatistiksel

olarak ortaya koymaktır. Bu yönüyle DoE, sadece hangi faktörün önemli olduğunu göstermekle kalmaz; aynı zamanda faktörlerin birlikte nasıl davrandığına ilişkin detaylı bilgi verir. Geleneksel “tek seferde bir faktör değiştirme” (OVAT) yaklaşımının aksine, DoE aynı anda birden fazla faktörün incelenmesine imkân tanır. Bu özellik hem zaman ve maliyet açısından önemli bir avantaj sağlar hem de OVAT ile tespit edilemeyen karmaşık etkileşimlerin ortaya çıkarılmasına olanak verir.

Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY), deneysel tasarım prensiplerine dayanan ve bir sürecin yanıt değişkeni ile bu yanıtı etkileyen faktörler arasındaki ilişkiyi ikinci dereceden (kuadratik) bir modelle ifade etmeyi amaçlayan gelişmiş bir istatistiksel yaklaşımdır (Szpisják-Gulyás vd., 2023). CYY uygulamalarında çeşitli tasarım yaklaşımları bulunmakla birlikte Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) en yaygın tercih edilen yöntemdir. MKT; faktörlerin ana etkilerini, ikili etkileşimlerini ve kuadratik etkilerini aynı model içinde değerlendirerek optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde etkili ve güvenilir sonuçlar sunar.

MKT üç temel bileşenden meydana gelir: faktöriyel noktalar, eksenel (yıldız) noktalar ve merkez noktaları. Faktöriyel noktalar her bir faktörün düşük (-1) ve yüksek (+1) seviyelerinde gerçekleştirilen deneyleri kapsar ve bu sayede faktörlerin ana etkileri ile ikili etkileşimleri güvenilir biçimde tahmin edilebilir. Eksenel noktalar $\pm\alpha$ seviyelerinde konumlanır ve faktörlerin doğrusal olmayan etkilerinin doğru şekilde modellenmesini sağlar. Merkez noktaları ise tüm faktörlerin orta seviyede (0) tutulduğu deney koşullarını temsil eder ve deneysel hatanın tahmin edilmesine, modelin güvenilirlik ve doğruluk analizine olanak tanımak için birden fazla kez tekrarlanır (Bayuo vd., 2020).



Şekil 2. Merkezi Kompozit Tasarımda (MKT) faktörlerin tam faktöriyel noktalar, eksenel (yıldız) noktalar ve merkez noktalarından oluşan kübik deneysel düzeni (Luz vd., 2021).

Bu analizler Design-Expert, Minitab veya MATLAB gibi yazılım paketleri kullanılarak yürütülmektedir.

MKT'nın uygulanması adım adım şu şekilde gerçekleştirilir:

1. Yanıt ve Faktörlerin Belirlenmesi: Öncelikle optimizasyon yapılacak yanıt değişkeni (bağımlı değişken) ve süreci etkileyen faktörler (bağımsız değişkenler) seçilir. Faktörlerin seçimi; literatür bilgisi, ön deneyler veya uzman görüşleri doğrultusunda gerçekleştirilir.

2. Faktör Seviyelerinin Tanımlanması: Seçilen her bir faktör için düşük, orta ve yüksek seviyeler belirlenir. Bu seviyeler, faktörün etkisinin kapsamlı biçimde incelenmesini sağlar. Ayrıca aksenal noktaların konumlandırılması için gerekli olan α (alfa) değeri hesaplanır.

3. MKT Matrisinin Oluşturulması: Bu aşamada yazılım programına her bir faktörün seviyeleri girilerek deney koşulları tanımlanır ve program, faktöriyel, aksenal ve merkez noktalarını otomatik olarak birleştirerek deney matrisini oluşturur. Toplam deney sayısı, faktör sayısı (k) ve merkez noktalarının (c) sayısına göre Eşitlik 7 ile hesaplanır.

$$N = 2^k + 2k + c \quad (\text{Eşitlik 7})$$

4. Deneylerin Yürütülmesi: Deney matrisi doğrultusunda deneyler sırayla gerçekleştirilir ve yanıt değerleri kaydedilir. Merkez noktaları birden fazla kez tekrarlanarak deneysel hatanın güvenilir biçimde tahmin edilmesi sağlanır.

5. Modelin kurulması: Elde edilen veriler kullanılarak ikinci dereceden polinom model oluşturulur. Genel regresyon modeli Eşitlik 8'de verilmiştir

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i<j}^n \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (\text{Eşitlik 8})$$

Burada y, yanıt değişkenini; β_0 , sabit terimi; β_i , doğrusal katsayıları; β_{ii} , kuadratik terim katsayılarını; β_{ij} , etkileşim katsayılarını ve ε , deneysel hatayı temsil eder.

6. Modelin Değerlendirilmesi: Modelin geçerliliği ve güvenilirliği ANOVA sonuçları, F-testi, p-değerleri, R^2 ve düzeltilmiş R^2 gibi istatistiksel parametreler kullanılarak değerlendirilir. Ayrıca lack-of-fit testi ile modelin deneysel hatadan bağımsız olarak yeterli uyumu sağlayıp sağlamadığı incelenir.

7. Optimum Koşulların Belirlenmesi ve Doğrulama: Oluşturulan model kullanılarak yanıtı maksimize eden optimum deneysel koşullar belirlenir. Modelin

önerdiği optimum koşullarda doğrulama deneyleri yapılır ve deneysel sonuçlar ile model tahminleri karşılaştırılarak modelin başarısı teyit edilir.

1.7.2. Yapay Sinir Ağları

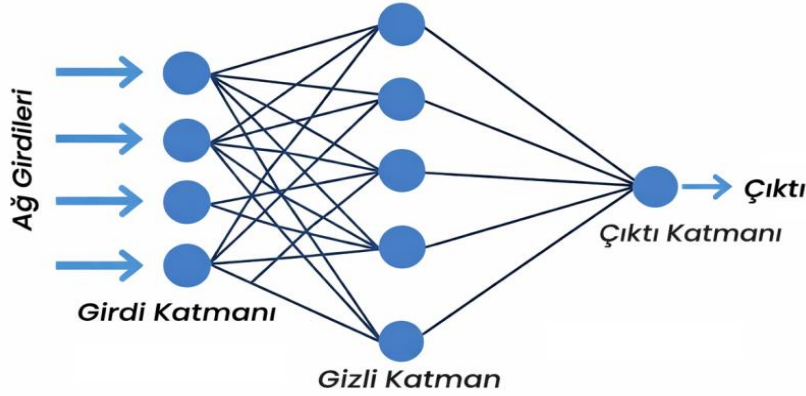
Yapay sinir ağları (YSA), insan beynindeki nöronların bilgi işleme ve öğrenme mekanizmalarından esinlenerek geliştirilmiş; çok sayıda yapay nöronun bir araya gelmesiyle oluşan ve girdiler ile çıktılar arasındaki doğrusal olmayan karmaşık ilişkileri modelleyebilen hesaplama sistemleridir (Schmidgall vd., 2024). YSA'lar; veri analizi, tahmin, sınıflandırma, örüntü tanıma ve optimizasyon gibi geniş bir uygulama alanında etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Basheer ve Hajmeer, 2000; K. Kumar ve Thakur, 2012).

YSA'nın tarihsel gelişimi 1943'te McCulloch ve Pitts'in biyolojik nöronu matematiksel olarak tanımlayan modeli ve Hebb'in 1949'da sinaptik öğrenme kuralını ortaya koymasıyla başlayan teorik temellere dayanmaktadır. 1957'de Rosenblatt tarafından geliştirilen Perceptron modeli, öğrenebilir ilk yapay nöron ağı olarak önemli bir dönüm noktası oluşturmuştur. Ancak 1969'da Minsky ve Papert'in tek katmanlı Perceptron'un doğrusal olmayan problemleri çözemediğini göstermesiyle alan bir duraklama dönemine girmiştir. 1980'li yıllarda Hopfield ağları, Boltzmann makineleri ve özellikle geri yayılım (backpropagation) algoritmasının geliştirilmesiyle YSA araştırmaları yeniden ivme kazanmış; 2006 yılı sonrasında ise derin öğrenme yaklaşımlarının gelişmesiyle günümüzde çok daha geniş ve güçlü uygulama alanlarına ulaşmıştır (Y. Wu ve Feng, 2018).

Yapay sinir ağlarının farklı türleri bulunmakla birlikte Çok Katmanlı Algılayıcılar (MLP), regresyon ve tahmin problemlerindeki yüksek performansı nedeniyle ağır metallerin SPE ile ayrılması ve zenginleştirilmesine yönelik modelleme çalışmalarında yaygın olarak tercih edilmektedir (Ghadirimoghaddam vd., 2023; Ozdes vd., 2022). MLP, SPE süreçlerindeki temel deneysel parametreler (pH, adsorban miktarı, temas süresi, vb.) ile deneysel çıktılar (geri kazanım verimi) arasındaki karmaşık ve doğrusal olmayan ilişkileri yüksek doğrulukla modelleyip matematiksel olarak tanımlayabilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada iyi bir tahmin modeli geliştirmek için İleri Beslemeli Geri Yayılımlı Yapay Sinir Ağı kullanılmıştır.

Bu ağlar; çok katmanlı bir yapıya sahiptir ve genel olarak verinin ağa sunulduğu bir girdi katmanı, veri içindeki karmaşık ilişkilerin işlendiği bir veya daha fazla gizli katman ve nihai tahmin sonucunun üretildiği bir çıktı katmanından meydana gelir (W. Li vd.,

2016). Şekil 3'te YSA'nın girdi, gizli ve çıktı katmanlarından oluşan temel mimarisi gösterilmiştir.



Şekil 3. Yapay sinir ağı (YSA) mimarisi

Ağın güvenilir biçimde eğitilmesi ve performansının nesnel olarak değerlendirilebilmesi amacıyla veri seti rastgele olarak eğitim (training), doğrulama (validation) ve test (testing) olmak üzere üç ayrı gruba ayrılır. Eğitim verisi ağın ağırlıklarının güncellenerek öğrenmenin gerçekleşmesi için kullanılırken doğrulama verisi, ağın aşırı öğrenmesini (overfitting) önlemek ve en uygun ağ parametrelerini belirlemek için kullanılır. Test verisi ise eğitimin tamamlanmasının ardından, modelin daha önce hiç görmediği veriler üzerindeki genelleme yeteneğini ve tahmin performansını ölçmek amacıyla kullanılır.

YSA'nın temel öğrenme mekanizması, ağ parametrelerinin iteratif bir döngü ile optimize edilmesine dayanır. Bu döngü ileri yayılım ile başlar: Girdi verisi ağa verilir, her nöronda ağırlıklı toplam hesaplanıp bias eklenir ve bir aktivasyon fonksiyonundan geçirilerek katmanlar boyunca ilerletilir. Çıktı katmanında üretilen tahmin değeri ile gerçek deneysel değer arasındaki fark bir kayıp fonksiyonu (MSE vb.) ile hesaplanır.

Geri yayılım aşamasında ise; hesaplanan hatanın türevi zincir kuralı kullanılarak çıktıdan girdiye doğru geriye yayılır ve her bir bağlantı ağırlığının toplam hataya olan katkısı (gradyan) hesaplanır. Son adımda bu gradyanlar uygun bir optimizasyon algoritması (Levenberg-Marquardt, SGD veya Adam gibi) kullanılarak ağırlıkların hatayı azaltacak yönde güncellenmesini sağlar. İleri yayılım, hata hesaplama ve parametre güncellemeden oluşan bu döngü hata hedeflenen minimum seviyeye inene kadar devam eder.

Yapay sinir ağlarının karmaşık yapısı, eğitim verilerini ezberleme ve yeni verilere genellememe riskini beraberinde getirdiğinden, modellerin performansının istatistiksel metriklerle değerlendirilmesi büyük önem taşır. Regresyon problemlerinde en yaygın kullanılan metriklerden biri Belirleme Katsayısı (R^2) olup, bu değer 1'e yaklaşması

modelin deneysel verideki varyasyonu yüksek oranda açıkladığını gösterir. Hata temelli metriklerden Ortalama Karesel Hata (MSE) ve Hataların Karesinin Ortalamasının Karekökü (RMSE) ise tahmin sapmalarının büyüklüğünü ifade eder; bu değerlerin 0'a yakın olması modelin yüksek doğrulukla tahmin yaptığını gösterir. Ayrıca, bu metriklerin eğitim, doğrulama ve test setlerinde benzer değerlerde olması modelin aşırı öğrenme yapmadığını ve yeni verilere karşı doğru tahminler üretebildiğini gösterir.

1.8. Literatür Özeti

Ozdes ve Duran (2021), kavun kabuğundan elde ettikleri biyokömürü CoFe_2O_4 ile modifiye ederek yeni bir manyetik adsorban geliştirmiş ve bu adsorbanı su ve sebze örneklerinde Cu(II) , Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının MSPE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Adsorbanın karakterizasyonu FTIR, SEM, TEM, XRD ve EDX analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametrelerin optimizasyonu sonucunda optimum koşullar; pH 5.0, 0.10 g adsorban miktarı ve eluent olarak 5.0 mL 0.1 M HCl şeklinde belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) , Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla 106.4, 65.4 ve 188.7 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin LOD değerleri Cu(II) , Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla 0.41, 1.82 ve 3.16 $\mu\text{g L}^{-1}$ olup, RSD değerlerinin %4.0'ın altında olduğu rapor edilmiştir. Geliştirilen manyetik adsorbanın hızlı geri kazanım sağladığı ve gerçek numunelere başarıyla uygulanabildiği gösterilmiştir.

Qasim vd. (2023) *Conocarpus erectus* yapraklarından piroliz yöntemiyle elde edilen biyokömürü, Fe_3O_4 ile modifiye ederek Co(II) iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Manyetik biyokömür için Co(II) iyonlarına ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi 400 mg g^{-1} olarak hesaplanmış olup bu değer modifiye edilmemiş biyokömüre kıyasla yaklaşık 40 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Geliştirilen manyetik biyokömürün, geniş yüzey alanı ve manyetik karakteri sayesinde Co(II) iyonlarının gideriminde yüksek etkinlik sergilediği ve harici bir manyetik alan yardımıyla ortamdaki kolaylıkla geri kazanılabildiği saptanmıştır.

Nie vd. (2024) pirinç kabuğu atıklarından piroliz yöntemiyle elde ettikleri biyokömürü Fe_2O_3 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanopartikülleri ile modifiye ederek yeni bir manyetik biyokömür sentezlemişlerdir. Geliştirilen adsorban, sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının giderimi amacıyla kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşulları; pH 7.0, sıcaklık 25 °C ve adsorban miktarı 0.5 g L^{-1} olarak belirlenmiş olup bu koşullar altında 20 mg L^{-1} başlangıç Ni(II) derişimi için giderim veriminin %96.1'e ulaştığı rapor edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 42.69 mg g^{-1} olarak

hesaplanmıştır. Adsorbanın manyetik özellikleri sayesinde harici bir manyetik alan kullanılarak kolaylıkla geri kazanılabildiği ve Ni(II) giderimi için düşük maliyetli bir alternatif sunduğu belirtilmiştir.

Duran ve Ozdes (2021), kızılgağaç (*Alnus glutinosa*) talaşından elde edilen biyokömürü, Fe₃O₄ ile manyetik hâle getirmiş ardından SiO₂ ile kaplayarak CTAB ile fonksiyonelleştirmek suretiyle yeni bir manyetik adsorban geliştirmişlerdir. Geliştirilen adsorban, su ve meyve örneklerinde Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının FAAS ile tayini öncesinde MSPE yöntemiyle eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametrelerin optimizasyonu sonucunda optimum koşullar pH 8.0, 0.25 g adsorban miktarı, 500 mL numune hacmi ve 5.0 mL 0.1 M HCl eluent olarak belirlenmiş; bu koşullar altında zenginleştirme faktörü 100 olarak hesaplanmıştır. Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla 123.7 mg g⁻¹, 80.0 mg g⁻¹ ve 118.5 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için LOD değerleri sırasıyla 0.24, 0.62 ve 1.55 µg L⁻¹ olarak belirlenmiş; RSD değerlerinin ise %4.0'ın altında olduğu rapor edilmiştir. Manyetik özelliği sayesinde adsorbanın harici bir manyetik alan yardımıyla hızlı ve kolay bir şekilde geri kazanılabildiği ve yöntemin gerçek örneklerde başarıyla uygulanabildiği ortaya konulmuştur.

Kareem vd. (2025) kayısı çekirdeği küspesinden elde edilen biyokömürün γ-Fe₂O₃ nanopartikülleri ve kitosan ile modifiye edilmesiyle kitosanla zenginleştirilmiş manyetik biyokömür sentezlemişler ve bu adsorbanın sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimindeki performansını incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II) için 150.9 mg g⁻¹ ve Cd(II) için 149.3 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yeniden kullanılabilirlik çalışmaları, adsorbanın 0.01 M HCl ile etkin bir şekilde rejenera edilebildiğini ve dört adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda adsorpsiyon kapasitesinin Pb(II) için %86.1, Cd(II) için ise %81.8 oranında korunduğunu göstermiştir.

Zhang vd. (2023) beyaz çay atıklarından yeşil sentez yöntemiyle hazırladıkları manyetik biyokömürü Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi için adsorban olarak kullanmışlardır. Manyetik biyokömürün maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 81.6 mg g⁻¹ ve 38.6 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Adsorbanın manyetik özelliği sayesinde sulu ortamdan kolaylıkla geri kazanılabildiği ve 0.1 M EDTA-2Na kullanılarak gerçekleştirilen rejenerasyon çalışmalarında üç döngü sonunda Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %54'ünün korunduğu bildirilmiştir.

Ha vd. (2024) pirinç kabuğu atıklarından piroliz yöntemiyle elde ettikleri biyokömürü, Fe₃O₄ nanopartikülleri ile modifiye ederek manyetik bir adsorban geliştirmiş ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde kullanmışlardır. Fe₃O₄ ile modifikasyonun biyokömürün yüzey alanını ve aktif fonksiyonel gruplarını artırarak Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon performansını belirgin şekilde artırdığı rapor edilmiştir. Optimum koşullar altında manyetik biyokömürün, Pb(II) giderim verimi %95 olarak belirlenmiş; maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 73.68 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer modifiye edilmemiş biyokömüre kıyasla yaklaşık üç kat daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Adsorbanın manyetik özelliği sayesinde harici bir manyetik alanla çözeltiden kolaylıkla ayrılabilirdiği ve altı kullanım döngüsünden sonra bile Pb(II) giderim veriminin %41.2'nin üzerinde kaldığı bildirilmiştir.

Arabkhani vd. (2023) atıksulardan ağır metal iyonlarının giderimi amacıyla düşük sıcaklıkta (220°C) yeşil bir yaklaşımla sentezlenen biyokömürü manyetik nanopartiküllerle modifiye ederek yeni bir adsorban geliştirmiştir. Adsorpsiyon performansı ve süreç parametreleri, MKT ile optimize edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, tekli sistemde Co(II) ve Pb(II) için sırasıyla 237.92 mg g⁻¹ ve 207.21 mg g⁻¹ olarak belirlenirken ikili sistemde bu değerlerin sırasıyla 121.23 mg g⁻¹ ve 106.56 mg g⁻¹ olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca adsorbanın 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi ile etkin şekilde rejenere edilebildiği ve dört adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonrasında giderim veriminin %90'ın üzerinde korunduğu bildirilmiştir.

He vd. (2025) atık kahve telvesinden piroliz yöntemiyle elde ettikleri biyokömürü, Fe₃O₄ nanopartikülleri ile modifiye ederek asit maden drenajı ortamındaki Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı giderimi için adsorban olarak kullanmışlar. Optimum pH 5.0 koşullarında gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon çalışmalarında her üç metal iyonu için de %90'ın üzerinde giderim verimi elde edildiği bildirilmiştir. Adsorpsiyon seçiciliğinin Pb(II)>Cu(II)>Cd(II) sırasını izlediği saptanmıştır.

Maneechakr ve Mongkollertlop (2020) palmye çekirdeği küspesi atıklarından 350 °C'de piroliz yöntemiyle elde ettikleri biyokömürü, Fe₃O₄ ve MnO₂ ile modifiye ederek ağır metal iyonlarının giderimi için manyetik bir adsorban geliştirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cd(II) için 18.60 mg g⁻¹, Cr(III) için 19.92 mg g⁻¹, Pb(II) için 49.64 mg g⁻¹ ve Hg(II) için 13.69 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon seçiciliğinin Pb(II)>Cr(III)>Cd(II)>Hg(II) sırasını izlediği bildirilmiştir.

Zhao vd. (2020) mısır koçanından elde edilen biyokömürü ve bu biyokömürün CuFe₂O₄ nanopartikülleri ile modifiye edilerek manyetik özellik kazandırılmış formunu Pb(II) iyonlarının sulu ortamlardan gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Pb(II)

iyonlarının giderim performansının değerlendirildiği çalışmada, optimum pH 5.0 ve 30 °C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesi 132.10 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Söz konusu kapasitenin modifiye edilmemiş ham biyokömüre (15.66 mg g⁻¹) kıyasla yaklaşık 8.5 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Chen vd. (2020) greyfurt kabuğu atıklarından hidrotermal ön işlem ve piroliz kombinasyonu ile biyokömür sentezlemişler, elde edilen biyokömürü Fe₃O₄ nanopartikülleri ile modifiye ederek Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının sulu ortamlardan gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Manyetik modifikasyonun her iki metal iyonu için de adsorpsiyon kapasitesi üzerinde belirgin bir artış sağladığı belirlenmiştir. Pb(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi biyokömürde 102.4 mg g⁻¹ iken manyetik modifikasyon sonrası bu değer yaklaşık iki kat artarak 205.4 mg g⁻¹'e ulaşmıştır. Benzer şekilde Cu(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin 47.5 mg g⁻¹'den 81.9 mg g⁻¹'e yükseldiği rapor edilmiştir.

Harikishore Kumar Reddy ve Lee (2014) çam ağacı kabuğu atığını biyokütle kaynağı olarak kullanarak CoFe₂O₄ nanopartikülleri ile modifiye edilmiş manyetik bir biyokömür sentezlemiş ve bu adsorbanın sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimindeki adsorpsiyon performansını değerlendirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II) için 25.29 mg g⁻¹, Cd(II) için ise 14.96 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Manyetik özelliği sayesinde adsorbanın harici bir manyetik alan yardımıyla kolaylıkla geri kazanılabildiği, düşük maliyetli ve çevre dostu yapısı ile su arıtımı uygulamaları için potansiyel bir adsorban olduğu vurgulanmıştır.

Latifian vd. (2024) sulu ortamlardan Pb(II) iyonlarının hızlı ve yüksek verimle giderimini sağlamak amacıyla kavak talaşından elde edilen biyokömürü demir oksit nanopartikülleri ile modifiye ederek manyetik biyokömür sentezlemişlerdir. Pb(II) giderimine etki eden deneysel parametrelerin (pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç metal derişimi) optimizasyonu için Cevap Yüzey Yöntemi kapsamında Box–Behnken deney tasarımı uygulanmıştır. İstatistiksel analiz sonuçları, pH'ın adsorpsiyon süreci üzerinde en baskın parametre olduğunu ortaya koymuştur. Optimum koşullarda (pH 7, 10 dk temas süresi, 0.08 g L⁻¹ adsorban miktarı ve 50 mg L⁻¹ Pb(II)), maksimum adsorpsiyon kapasitesi 504 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmaların farklı aşamalarında kullanılan tüm kimyasal reaktifler ile girişim çalışmaları kapsamında yararlanılan inorganik tuzlar, Sigma-Aldrich (Şanghai, Çin) ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından analitik saflıkta temin edilmiştir. Kullanılan kimyasalların saflık dereceleri gerçekleştirilen çalışmalar için yeterli olduğundan herhangi bir ilave saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın temin edildikleri hâliyle doğrudan kullanılmıştır. Sulu çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin temizliğinde distile/deiyonize su kullanılmıştır.

Tez kapsamında incelenen Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarına ait 1000 mg L⁻¹ derişimdeki stok çözeltiler Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) temin edilmiş olup, analiz gereksinimlerine uygun derişimlere seyreltilerek kullanılmıştır.

Hazırlanan metal ve gerçek numune çözeltilerinin pH ayarlamaları için derişik HNO₃ ve NaOH çözeltileri uygun oranlarda seyreltilerek kullanılmış, desorpsiyon işlemlerinde ise HCl çözeltisi her bir adsorban için yöntem geliştirme aşamasında optimize edilen derişimlerde hazırlanarak kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

SPE işlemi sonrasında desorpsiyon çözeltilisine alınan Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının kantitatif tayinleri PerkinElmer AAnalyst 400 model FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak her bir elemente özgü oyuk katot lambaları kullanılmış ve lambalar üretici firmanın önerdiği optimum akım değerlerinde işletilmiştir. Ölçümler her bir elemente özgü en yüksek duyarlılığa sahip karakteristik primer rezonans dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda dalga boyları; Cd için 228.80 nm, Pb için 217.00 nm, Ni için 232.00 nm ve Co için 240.73 nm olarak ayarlanmıştır. Spektral girişimlerin minimize edilmesi ve zemin sinyalinin dengelenmesi amacıyla döteryum (D2) lamba sistemi ile arka plan düzeltmesi uygulanmıştır. Atomizasyon sürecinde oksitleyici yakıt karışımı olarak hava/asetilen alevi tercih edilmiştir. Sinyal/gürültü (S/N) oranını maksimize etmek amacıyla gaz akış hızları ve brülör yüksekliği optimize edilmiştir. Analizler boyunca asetilen akış hızı 3.0 L dk⁻¹, hava akış hızı ise 15.0 L dk⁻¹ değerlerinde tutularak sürekli ve kararlı bir alev ortamı sağlanmıştır.

Çalışma kapsamında sentezlenen biyokömürler ile manyetik nanopartiküllerle modifiye edilmiş biyokömürlerin yüzey morfolojileri ve yüzey elementel bileşimleri enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi ile entegre edilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX, ZEISS SIGMA 300) kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen adsorbanların yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri Perkin Elmer Spectrum Two model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbanların kristal yapı özellikleri ve faz bileşimlerinin ayrıntılı olarak belirlenmesi için PANalytical X-Pert3 Powder difraktometresi kullanılarak X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri yapılmıştır. XRD ölçümleri sırasında Cu K α ışınımı ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) kullanılmış ve kristalografik veriler $2\theta=5^{\circ}-80^{\circ}$ tarama aralığında toplanarak materyallerin yapısal özellikleri değerlendirilmiştir.

Sentezlenen adsorbanların özgül yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve gözenek boyutu dağılımları, Micromeritics Tristar 3000 model yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazı kullanılarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemiyle belirlenmiştir.

DeneySEL süreçler boyunca gerekli hassas tartımlar AND GR-200 model analitik terazi kullanılarak gerçekleştirilmiş, çözeltilerin ve gerçek numunelerin pH ayarlamaları ise HANNA HI 2020 Edge model pH metre ile yapılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde fazlar arasındaki etkileşimin sağlanması amacıyla Edmund Bühler GmbH marka mekanik çalkalayıcı kullanılmış, katı-sıvı faz ayrımının hızlı ve etkin biçimde tamamlanabilmesi için NUVE NF 200 model santrifüj cihazından yararlanılmıştır. Manyetik nanopartiküllerin sentezi sırasında partikül boyutunun kontrolü ve homojen bir dağılım sağlanması amacıyla Weightlab Instruments WF-UD6 ultrasonik banyo kullanılmıştır. Sentezlenen adsorbanların kurutma işlemleri Ultralab FCD 3000 kurutma fırınında, kalsinasyon işlemleri ise PROTEK PMF 1106 model kül fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3. Biyokömürlerin Hazırlanması

Tez çalışmasında biyokömür üretimi için; sürdürülebilir, düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir lignoselülozik atık kaynakları olan demlenmiş çay atığı ile fındık kabuğu hammadde olarak seçilmiştir. Demlenmiş çay atıkları evlerden toplanmış ve herhangi bir kimyasal veya fiziksel ön işlem uygulanmadan güneş ışığı altında kurutulmuştur. Kurutma işlemi, biyokütlenin nem oranını azaltmak ve piroliz sırasında daha homojen bir karbonizasyon sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Fındık kabukları ise

Gümüşhane’de hizmet veren yerel bir işletmeden temin edilmiş ve laboratuvar ölçeğinde mekanik kırıcıdan geçirilerek uygun boyutlara getirilmiştir; bu işlem dışında kabuklara herhangi bir fiziksel veya kimyasal ön işlem uygulanmamıştır.

Literatürde yer alan birçok çalışmada, 500 °C piroliz sıcaklığının hem demlenmiş çay atığı hem de fındık kabuğu biyokütlesinden yüksek verimli ve geniş yüzey alanına sahip biyokömür elde edilmesinde etkin bir sıcaklık olduğu rapor edilmiştir (Aghagani ve Baseri, 2022; S. Liu vd., 2021; Suwunwong vd., 2021). Bu nedenle bu çalışmada her iki biyokütle için de piroliz sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir.

Biyoküteller kapaklı seramik krezeler içerisine yerleştirilmiş ve oksijenin sınırlı olduğu koşullarda 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızıyla 500 °C piroliz sıcaklığına çıkarılarak 500 °C’de 2 saat süreyle piroliz edilmiştir. Piroliz sonunda elde edilen biyokömürler, partikül boyutunu küçültmek ve erişilebilir yüzey alanını artırmak amacıyla porselen havanda öğütülerek homojenize edilmiştir.

2.3.1. Biyokömürlerin Modifikasyonu

Demlenmiş çay atığı ve fındık kabuğundan elde edilen biyokömürlerin manyetik nanopartiküllerle modifikasyonu sürecinde Lai vd. (2019) tarafından önerilen birlikte çöktürme yöntemi temel alınmış ve bazı değişiklikler yapılarak sentez gerçekleştirilmiştir. Yöntem kapsamında yapılan değişiklikleri de içeren prosedür aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Demlenmiş çay atığı biyokömürünün (DÇAB), Fe₃O₄ ile modifikasyonu için Fe³⁺ ve Fe²⁺ iyonları stokiyometrik olarak 2:1 mol oranında olacak şekilde FeCl₃.6H₂O ve FeSO₄.7H₂O tuzları tartılmış ve 7.0 g DÇAB ile karıştırılmıştır. Bu karışım üzerine 250 mL saf su eklenmiş ve elde edilen süspansiyon 35-40 °C’de manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Manyetik karıştırma işleminin ardından süspansiyon ultrasonik banyoya alınmış ve 80 °C’de 2 saat süreyle sonikasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra pH değerinin 10-11 aralığına getirilmesi amacıyla önceden 80 °C’ye ısıtılmış 3 M NaOH çözeltisi süspansiyona damla damla ilave edilmiştir. NaOH ilavesinin ardından sistem 80 °C’de 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Daha sonra oluşan çökelek oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış, ardından süzülerek sulu fazdan ayrılmıştır. Katı faz, pH değeri nötrale yaklaşıncaya kadar saf su ile defalarca yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlanan manyetik biyokömür önce 105 °C’de 6 saat süreyle etüvde kurutulmuş ardından 400 °C’de 4 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuştur. Son olarak elde edilen manyetik biyokömür porselen havanda öğütülerek toz hâline getirilmiş ve analizlerde kullanılmak üzere plastik şişelerde muhafaza edilmiştir.

DÇAB'ın, CoFe_2O_4 ile modifikasyonu Fe_3O_4 için tanımlanan birlikte çöktürme yöntemi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Fe^{3+} ve Co^{2+} iyonları 2:1 mol oranında olacak şekilde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından hazırlanmış ve 7.0 g DÇAB eklenmiştir. Metal tuzu türü dışında süspansiyonun hazırlanması, pH ayarlaması, çöktürme, yıkama, kurutma, kalsinasyon ve öğütme dahil tüm işlem basamakları Fe_3O_4 modifikasyonunda uygulanan koşullarla aynı şekilde yürütülmüştür.

Fındık kabuğu biyokömürünün (FKB), NiFe_2O_4 ile modifikasyonu da aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada Fe^{3+} ve Ni^{2+} iyonları 2:1 mol oranında olacak şekilde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından hazırlanmış ve modifikasyon sürecinde 7.0 g FKB kullanılmıştır. Sentez sürecindeki tüm deneysel basamaklar DÇAB/ Fe_3O_4 sentezi için tanımlanan prosedürle birebir aynı olacak şekilde uygulanmıştır.

2.4. Karakterizasyon

Tez kapsamında üretilen biyokömürlerin ve manyetik biyokömürlerin fizikokimyasal özelliklerini, yüzey morfolojilerini ve yapısal bileşimlerini belirlemek amacıyla kapsamlı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen biyokömürler ve manyetik biyokömürlerin yüzeyindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Adsorbanların yüzey morfolojisi SEM görüntüleri kullanılarak farklı büyütme oranlarında incelenmiş; yüzey elementel bileşimi ise aynı sistemle entegre EDX ile belirlenmiştir. Adsorbanların kristal yapı analizleri XRD analizleri ile yürütülmüştür. Kırınım desenleri 2θ tarama aralığında elde edilen sinyallerin kaydedilmesiyle oluşturulmuş; karakteristik kırınım pikleri üzerinden kristal fazlar belirlenmiş ve biyokömür üzerindeki manyetik nanopartiküllerin varlığı doğrulanmıştır. Sentezlenen adsorbanların özgül yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve gözenek boyutu dağılımları BET yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

2.5. Model Çalışma

$\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ ve $\text{Ni}(\text{II})$ iyonlarının su numunelerinden FAAS ile tayininden önce SPE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde manyetik nanopartiküllerle modifiye edilmiş biyokömür adsorbanların ($\text{DÇAB}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{DÇAB}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ve $\text{FKB}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$) etkili bir şekilde kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla deneyler çalkalama tekniği (batch) ile gerçekleştirilmiştir.

$\text{DÇAB}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ adsorbanı kullanılarak geliştirilen SPE yöntemiyle $\text{Cd}(\text{II})$ iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için $10.0\text{ }\mu\text{g}$ $\text{Cd}(\text{II})$ iyonlarını içeren pH değeri 7.2'ye

ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözelti 18.5 mg adsorban üzerine ilave edilerek mekanik çalkalayıcıda 3 dakika boyunca çalkalanmıştır. Bu süre sonunda adsorbanın sulu fazdan hızlı bir şekilde ayrılması için 3000 dev/dk hızda 2 dakika santrifüj işlemi uygulanmış ve sulu faz ile adsorban dekantasyon yoluyla birbirinden ayrılmıştır. Cd(II) iyonlarının adsorbandan desorpsiyonu için adsorban 5.0 mL 0.014 M HCl çözeltisi ile 3 dakika süreyle muamele edilmiştir. Bu sürenin sonunda aynı şartlarda santrifüj işlemi yapılmış ve desorpsiyon çözeltisindeki Cd(II) iyonları derişimi FAAS ile tayin edilerek belirlenmiştir.

DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı kullanılarak geliştirilen SPE yöntemiyle Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesine yönelik deneylerde 5.0 µg Cd(II), 20.0 µg Pb(II) ve 10.0 µg Ni(II) iyonlarını içeren, pH'ı 6.0'a ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözelti 20 mg adsorban üzerine ilave edilerek mekanik çalkalayıcıda 1 dakika çalkalanmıştır. Bu süre sonunda adsorbanın sulu fazdan ayrılması için 3000 dev/dk hızda 2 dakika santrifüj işlemi uygulanmış ve sulu faz ile adsorban dekantasyon yoluyla ayrılmıştır. Analit iyonlarının desorpsiyonu için adsorban 5.0 mL 0.2 M HCl çözeltisi ile 1 dakika muamele edilmiş; ardından aynı koşullarda santrifüj işlemi uygulanmış ve desorpsiyon çözeltisindeki Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları derişimi FAAS ile tayin edilerek belirlenmiştir.

FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı kullanılarak geliştirilen SPE yöntemiyle Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesine yönelik deneylerde 5.0 µg Cd(II), 20.0 µg Pb(II) ve 10.0 µg Co(II) iyonlarını içeren pH'ı 6.0'a ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözelti 20 mg adsorban üzerine ilave edilerek mekanik çalkalayıcıda 1 dakika çalkalanmıştır. Bu süre sonunda adsorban 3000 dev/dk hızda 2 dakika santrifüj edilerek ayrılmıştır. Analit iyonlarının desorpsiyonu için adsorban 5.0 mL 0.1 M HCl ile 7 dakika muamele edilmiş; ardından aynı koşullarda santrifüj edilerek desorpsiyon çözeltisindeki Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonları derişimi FAAS ile tayin edilerek belirlenmiştir.

Analit iyonlarının kantitatif geri kazanımının değerlendirilmesi amacıyla tüm deneyler üç tekrarlı olarak yürütülmüş; geri kazanım değerleri tekrarlı deneylerden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

2.6. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile Optimizasyon

DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı kullanılarak sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimini optimize etmek amacıyla Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) tabanlı Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) uygulanmıştır. Literatür verileri ve gerçekleştirilen ön denemeler doğrultusunda süreç üzerinde en etkili olduğu saptanan dört bağımsız

değişken; başlangıç sulu çözelti pH'ı, adsorban miktarı, desorpsiyon süresi ve eluent derişimi olarak belirlenmiştir. Deney tasarımı ve istatistiksel analizler Design-Expert 13 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir bağımsız değişken için beş farklı seviye ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$) tanımlanmıştır. Tasarım matrisi; 16 faktöriyel nokta (2^k), değişkenlerin karesel etkilerini belirlemek için 8 aksenal nokta ($2k$) ve deneysel hatanın belirlenmesi ile tekrarlanabilirliğin sağlanması için 6 merkez noktası (c) olmak üzere toplam 30 deneyden ($N=30$) oluşmaktadır. Deneysel tasarımda kullanılan faktörler ve bu faktörlere ait kodlanmış ve gerçek seviye değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında mineral asit türünün (HCl ve HNO₃) geri kazanım verimine etkisi her seferinde yalnızca bir parametrenin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulduğu tek değişkenli yöntemle incelenmiştir.

Tablo 1. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi için faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler				
	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
pH	4	5	6	7	8
Adsorban Miktarı (mg)	5	10	15	20	25
Desorpsiyon Süresi (dk)	1	2.5	4	5.5	7
Eluent Derişimi (M)	0.001	0.005	0.01	0.015	0.02

Oluşturulan deneysel tasarım doğrultusunda laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen yüzde geri kazanım değerleri, yanıt değişkeni (Y) olarak Design-Expert yazılımına aktarılmıştır. Deneysel veriler kullanılarak ikinci dereceden bir regresyon modeli geliştirilmiş ve modelin istatistiksel geçerliliği Varyans Analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Modelin genel anlamlılığı ve bağımsız değişkenlere ait doğrusal, karesel ve etkileşim terimlerinin istatistiksel önem düzeyleri ANOVA analizinde elde edilen p-değerleri esas alınarak değerlendirilmiştir. İstatistiksel olarak anlamlı olmayan terimlerin modelden çıkarılıp çıkarılmayacağına karar verilirken R^2 , düzeltilmiş R^2 ve tahmini R^2 değerleri ile model hiyerarşisi dikkate alınmıştır.

Model uygunluğunun doğrulanması amacıyla artık değerlerin normal dağılıma uyumu, normal olasılık grafikleri ve artık-tahmin grafikleri kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Regresyon katsayılarının işaret ve büyüklükleri dikkate alınarak her bir bağımsız değişkenin yüzde geri kazanım üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Faktörler arasındaki etkileşimlerin ve yanıt değişkenine olan etkilerin görsel olarak ortaya

konulabilmesi amacıyla üç boyutlu cevap yüzeyi ve iki boyutlu kontur grafikleri oluşturulmuştur.

Optimizasyon aşamasında, bağımsız değişkenler tanımlanan çalışma aralıkları içerisinde tutulmuş ve Cd(II) iyonlarına ait yüzde geri kazanımın maksimize olması hedeflenmiştir. Yazılım tarafından önerilen kodlanmış optimum koşullar gerçek değerlere dönüştürülerek optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Bu koşullar altında model tarafından öngörülen teorik yüzde geri kazanım değerleri aynı koşullarda laboratuvar ortamında gerçekleştirilen doğrulama deneylerinden ($n=3$) elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Modelin öngörü doğruluğu, teorik ve deneysel değerler arasındaki fark esas alınarak değerlendirilmiştir.

2.7. Yapay Sinir Ağları (YSA) Tabanlı Tahmin Modelinin Geliştirilmesi

Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ adsorbantı ile geri kazanım verimini öngörmek ve deneysel değişkenler arasındaki karmaşık doğrusal olmayan ilişkileri nicel olarak modellemek için Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) verilerine dayalı bir Yapay Sinir Ağı (YSA) tahmin modeli oluşturulmuştur. Modelleme çalışmaları MATLAB R2017b yazılımı bünyesindeki Neural Network Toolbox arayüzü kullanılarak ileri beslemeli ve geri yayımlı bir ağ mimarisi ile gerçekleştirilmiştir.

YSA modelinin girdi verileri; başlangıç pH'ı, adsorbant miktarı, desorpsiyon süresi ve eluent derişiminin farklı seviyelerdeki kombinasyonlarını içeren MKT deney matrisinden oluşturulmuştur. Bu matrisin her bir satırı belirli bir deney koşulunu temsil edecek şekilde modele girdi veri seti olarak tanımlanmıştır. MKT deney matrisi kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen yüzde geri kazanım değerleri ise modelin çıktı verisi olarak programa aktarılmıştır.

Geliştirilen YSA mimarisi, girdi, gizli ve çıktı katmanlarından oluşan üç katmanlı bir yapı olarak tasarlanmıştır. Gizli katmandaki nöron sayısının seçimi için literatürde genel bir kural bulunmadığından modelin genelleme yeteneğini ve tahmin gücünü maksimize eden optimum mimari, farklı nöron sayılarının denendiği deneme-yanılma yöntemiyle belirlenmiştir. Gizli katmanda verilerdeki doğrusal olmayan örüntülerin öğrenilmesini sağlayan hiperbolik tanjant sigmoid (tansig) aktivasyon fonksiyonu kullanılmıştır. Çıktı katmanında ise regresyon temelli tahminlerde sonuçların herhangi bir aralık kısıtlaması olmaksızın sürekli değerler olarak üretilmesine olanak tanıyan doğrusal (purelin) transfer fonksiyonu tercih edilmiştir. Ağın eğitim sürecinde iterasyon sayısını minimize ederek hızlı yakınsama sağlayan ve hata kareler toplamını etkin bir şekilde düşüren Levenberg-Marquardt (trainlm) geri yayılım algoritması kullanılmıştır.

Modelin performansını değerlendirmek ve tahmin başarısını ölçmek amacıyla Ortalama Kareysel Hata (MSE) ve Korelasyon Katsayısı (R) ölçütleri esas alınmıştır. Aşırı öğrenmeyi önlemek ve modelin genelleme kabiliyetini test etmek amacıyla veri seti; %70 eğitim, %15 doğrulama ve %15 test olmak üzere üç alt gruba ayrılmıştır. Eğitim grubu ağırlıklarının optimize edilmesinde, doğrulama grubu eğitim sürecinin denetlenmesinde, test grubu ise modelin nihai tahmin gücünün daha önce karşılaşmadığı veriler üzerinde bağımsız olarak değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

2.8. Rejenerasyonsuz Kullanım

Tez kapsamında sentezlenen adsorbanların, rejenerasyon (desorpsiyon) işlemleri uygulanmaksızın ardışık kullanım döngülerindeki performans kararlılıkları değerlendirilmiştir. Herhangi bir kimyasal veya termal işlem uygulanmadan yürütülen bu yaklaşım, adsorbanın ardışık metal iyonu yüklemeleri karşısında çözüldüğü giderim verimini sürdürülebilir potansiyelini ve olası kapasite kaybını ortaya koyan önemli bir performans göstergesidir. Bu amaçla belirli derişimde hazırlanan metal çözüldüğü pH'ı optimum değere ayarlanmış; ardından çözüldüğü, optimum adsorban miktarı ile belirlenen optimum temas süresi boyunca etkileşime bırakılmıştır. Temas süresi sonunda adsorban çözüldüğü ayrılmış ve çözüldüğü kalan metal iyonu derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Daha sonra desorpsiyon uygulanmaksızın aynı adsorban kullanılarak metal iyonu yüklemesi yeniden gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon döngülerine devam edilmiştir. Her döngü sonunda FAAS ile belirlenen derişim değerlerinden giderim yüzdeleri hesaplanmış; elde edilen veriler, verimin döngü sayısına bağlı değişimini gösterecek şekilde grafiğe aktarılmıştır.

2.9. Gerçek Numunelerin Analize Hazırlanması

Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemlerinin gerçek numunelere uygulanabilirliğini ve doğruluğunu değerlendirmek amacıyla farklı özelliklerdeki çevresel su numuneleri analiz edilmiştir. Bu kapsamda; Harşit Çayı, Gümüşhane Organize Sanayi Bölgesi içerisinde yer alan akarsu ve bir madencilik sahası altından geçen dereden su numuneleri temin edilmiştir. Toplanan su numuneleri analiz öncesinde 0.45 µm gözenek çapına sahip selüloz nitrat membran filtreden süzölmüş, ardından %0.1 (a/h) HNO₃ ile asitlendirildikten sonra polietilen şişelerde saklanmıştır.

Hazırlanan numunelere, belirlenen optimum koşullar altında geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır.

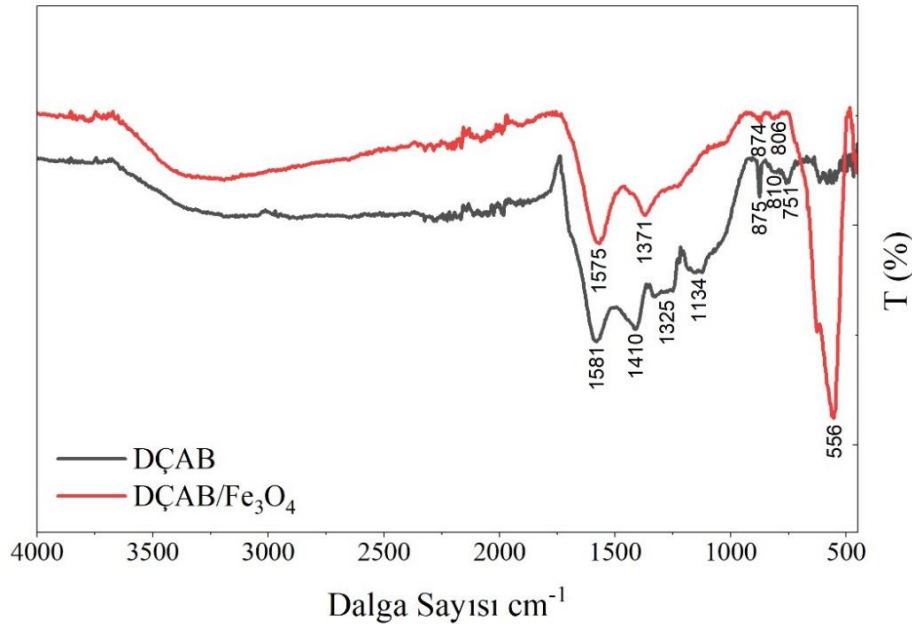
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

3.1.1. Adsorbanların FTIR Spektrumları

FTIR, organik ve inorganik maddelerdeki kimyasal bağ titreşimlerine dayalı olarak fonksiyonel grupların belirlenmesinde yaygın biçimde kullanılan bir spektroskopik tekniktir. Bu tez kapsamında sentezlenen adsorbanların yüzeyindeki fonksiyonel grupları ortaya koymak ve adsorpsiyon sürecine katkı sağlayabilecek aktif grupları değerlendirmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiş; elde edilen spektrumlar literatürde raporlanan bulgularla karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

DÇAB ve DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4'te, DÇAB ve DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanlarına ait spektrumlar Şekil 5'te ve FKB ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanlarına ait spektrumlar ise Şekil 6'da sunulmuştur.

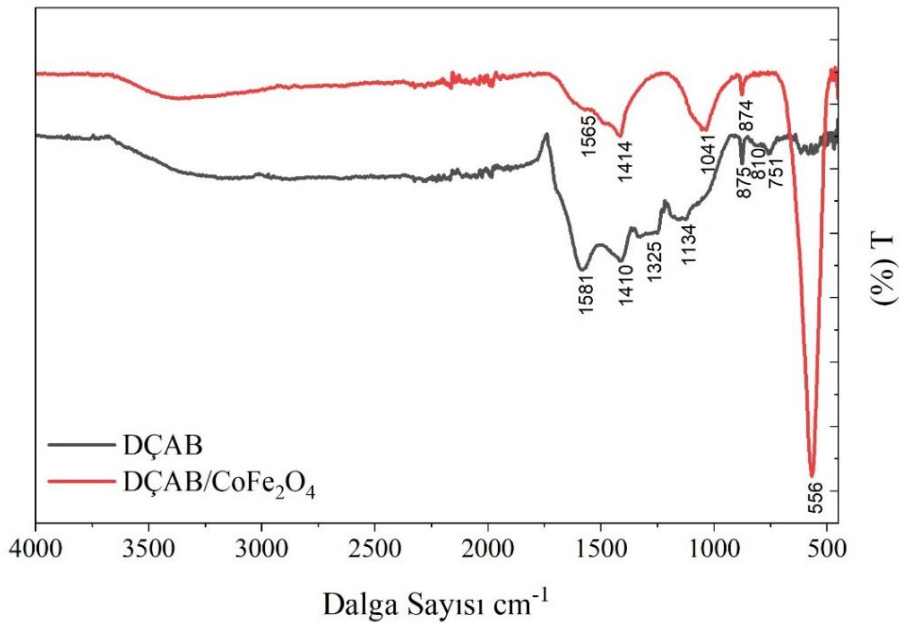


Şekil 4. DÇAB ve DÇAB/Fe₃O₄'e ait FTIR spektrumları

Şekil 4'de DÇAB'nin FTIR spektrumunda 3600-3000 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen geniş pik, biyokömürün yapısındaki alkol ve fenolik bileşiklerdeki hidroksil (-OH) gruplarının O-H gerilme titreşimlerini yansıtmaktadır. 1581 cm⁻¹'deki pik, karboksilat (COO⁻) gruplarının asimetrik gerilme titreşimleri veya aromatik halkalardaki C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilirken; 1410 cm⁻¹'deki pik, karboksilat gruplarının simetrik gerilme titreşimleri veya aromatik yapılarıdaki C=C bağlarının titreşimlerini

göstermektedir (Aboulsoud, 2024; Fan ve Zhang, 2021). 1325 cm^{-1} civarındaki pik, C-H bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilmekte olup organik yapıda alifatik veya aromatik hidrokarbon bağlarının varlığını işaret etmektedir (N. Zhang vd., 2023). 1134 cm^{-1} 'deki pik ise eter veya fenol gibi bileşiklerdeki C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fan vd., 2016). Ayrıca 875 cm^{-1} , 810 cm^{-1} ve 751 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pikler, benzen türevlerinde yer alan aromatik C-H bağlarının düzlem dışı bükülme titreşimleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Mashoene vd., 2023).

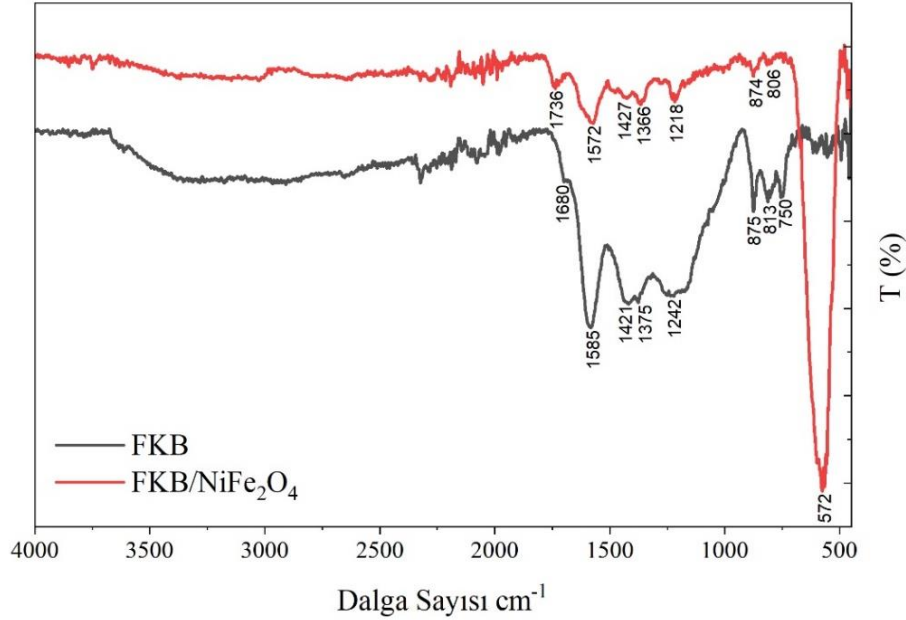
Şekil 4'te DÇAB/ Fe_3O_4 'e ait FTIR spektrumu ile DÇAB'a ait FTIR spektrumu karşılaştırıldığında modifikasyon sonrasında pik pozisyonlarında hafif kaymalar ve pik şiddetlerinde artış veya azalmalar gözlemlenmektedir. Benzer değişimler tez kapsamında gerçekleştirilen diğer modifikasyonlarda da tespit edilmiştir. Bu değişimlerin manyetik nanopartiküller ile biyokömür yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar arasında meydana gelen yüzey etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ma vd., 2020). Özellikle 556 cm^{-1} 'de gözlemlenen belirgin pik, Fe-O gerilme titreşimlerine atfedilmiş olup, bu durum Fe_3O_4 nanopartiküllerinin biyokömür yüzeyine başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir (Q. Wang vd., 2021).



Şekil 5. DÇAB ve DÇAB/ CoFe_2O_4 'e ait FTIR spektrumları

Şekil 5'te sunulan DÇAB ve DÇAB/ CoFe_2O_4 adsorbanlarına ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, modifikasyon sonrasında bazı karakteristik pik konumlarında kaymalar ve pik şiddetlerinde belirgin değişimler gözlemlenmiştir. Bu değişimler CoFe_2O_4 nanopartiküllerinin biyokömür yüzeyindeki -OH ve -COOH gibi oksijenli fonksiyonel gruplarla etkileşimiyle ilişkilendirilebilir. Ayrıca 567 cm^{-1} civarında belirginleşen yeni ve

keskin pik, spinel ferrit yapıları için literatürde raporlanan metal-oksijen (Fe-O/Co-O) gerilme titreşimleriyle uyumlu olup biyokömürün CoFe_2O_4 fazı ile modifiye edildiğine dair güçlü bir gösterge sunmaktadır.



Şekil 6. FKB ve FKB/ NiFe_2O_4 'e ait FTIR spektrumları

Şekil 6'da verilen FKB'ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen geniş bant, alkol ve fenolik bileşiklerde bulunan hidroksil (-OH) gruplarına ait O-H gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmektedir. Yaklaşık 1680 cm^{-1} civarında gözlenen pik; başta lignin olmak üzere lignoselülozik yapının ısıl bozunma ürünlerinde bulunan karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilmekte olup keton, aldehit ve karboksilik asit türü oksijenli fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir (Martínez-Toledo vd., 2025). 1585 cm^{-1} dalga sayısında ortaya çıkan şiddetli pik ise biyokömürün temel iskeletini oluşturan aromatik halkaların C=C titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. Alifatik fonksiyonel grupların varlığını yansıtan 1421 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂) gruplarının bükülme ve deformasyon titreşimlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Guo vd., 2023). 1242 cm^{-1} civarında gözlenen pik; lignin yapısındaki aril grupları ile ester, alkol ve eter fonksiyonel gruplarındaki C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Spektrumun parmak izi bölgesinde yer alan 875 cm^{-1} , 813 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} civarındaki pikler ise aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem dışı bükülme titreşimleriyle ilişkilendirilmektedir (Madariaga-Segovia vd., 2025).

FKB'nin NiFe_2O_4 ile modifikasyonu sonrasında elde edilen FTIR spektrumunda fonksiyonel gruplara ait pikler korunmakla birlikte bazı karakteristik piklerde dalga sayısı

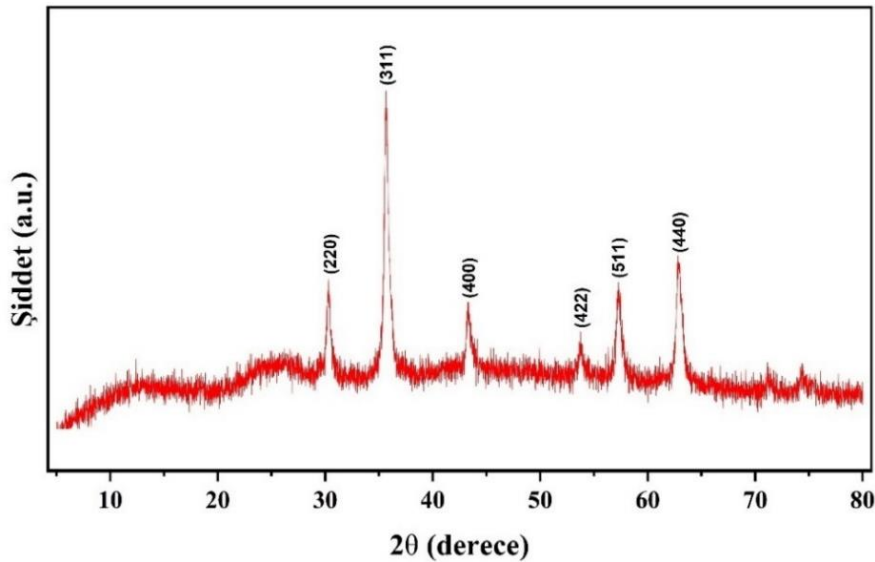
konumlarında hafif kaymalar ve şiddetlerinde değişimler gözlenmiştir. Bu durum, biyokömür yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar ile NiFe_2O_4 nanopartikülleri arasındaki etkileşimlerin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Özellikle 572 cm^{-1} civarında ortaya çıkan yeni pik, nikel ferrit yapısına özgü Fe–O/Ni–O gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmekte olup manyetik ferrit fazının biyokömür yüzeyine başarıyla yüklendiğini göstermektedir (Al-Musawi vd., 2024).

3.1.2. Adsorbanların XRD Analizi

X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD), malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir analitik karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem her kristal fazın kendine özgü atomik dizilimine bağlı olarak X-ışınlarının belirli bir desen şeklinde kırılması prensibine dayanır. X-ışınlarıyla etkileşime giren her kristal faz, kendine özgü bir kırınım deseni üretir. Bu desenler adeta bir parmak izi işlevi görerek o kristalin karakteristik özelliklerini açığa çıkarır.

Bu tez kapsamında sentezlenen DÇAB/ Fe_3O_4 , DÇAB/ CoFe_2O_4 ve FKB/ NiFe_2O_4 manyetik biyokömürlerin kristal yapı özelliklerini belirlemek ve biyokömürlerin manyetik nanopartiküller ile başarılı bir şekilde modifiye edilip edilmediğini değerlendirmek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

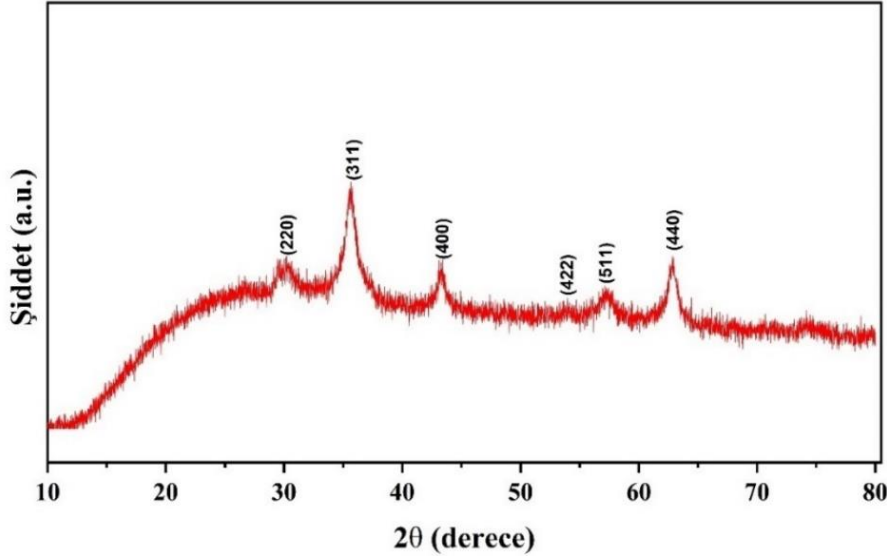
DÇAB/ Fe_3O_4 , DÇAB/ CoFe_2O_4 ve FKB/ NiFe_2O_4 adsorbanları için elde edilen XRD desenleri sırasıyla Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9’da sunulmuştur.



Şekil 7. DÇAB/ Fe_3O_4 'ün XRD difraktogramı

Şekil 7’de sunulan DÇAB/ Fe_3O_4 manyetik biyokömürü XRD difraktogramı incelendiğinde; $2\theta=30.34^\circ$, 35.65° , 43.32° , 53.75° , 57.32° ve 62.85° değerlerinde karakteristik kırınım pikleri saptanmıştır. Bu pikler, kübik spinel yapıdaki Fe_3O_4 kristal

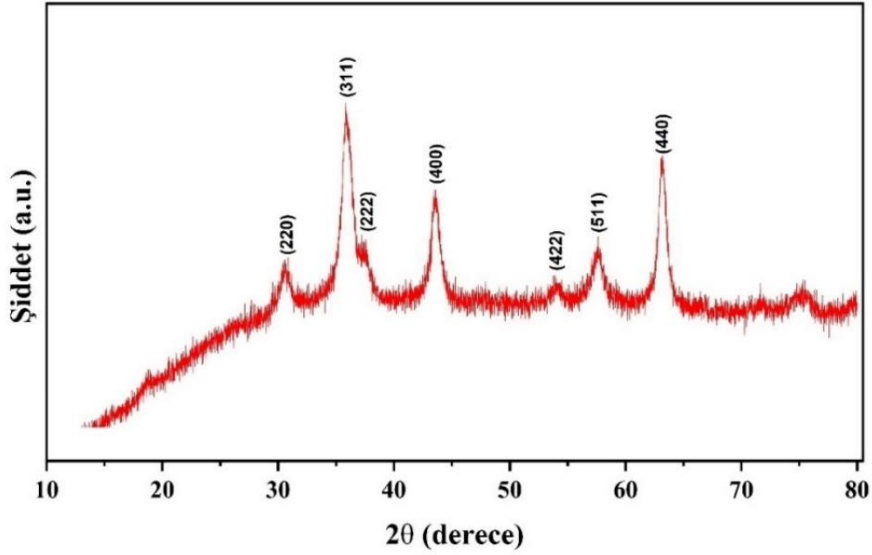
fazına ait sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerini temsil etmekte olup JCPDS 19-0629 numaralı standart kart verileriyle tam bir uyum sergilemektedir. Elde edilen bu veriler DÇAB yüzeyinde kristal yapılı manyetik Fe₃O₄ nanopartiküllerinin başarıyla sentezlendiğini ve modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 8. DÇAB/CoFe₂O₄'ün XRD difraktogramı

Şekil 8'de sunulan DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanına ait XRD difraktogramı incelendiğinde 2θ=30.10°, 35.64°, 43.10°, 53.56°, 57.46° ve 62.83°'de değerlerinde belirgin kırınım pikleri saptanmıştır. Bu karakteristik pikler, kübik spinel yapıdaki CoFe₂O₄ kristal fazına ait sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerini temsil etmekte olup JCPDS 22-1086 numaralı standart kart verileriyle uyumludur. Elde edilen bu veriler DÇAB üzerinde CoFe₂O₄ nanopartiküllerinin oluştuğunu ve modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini desteklemektedir.

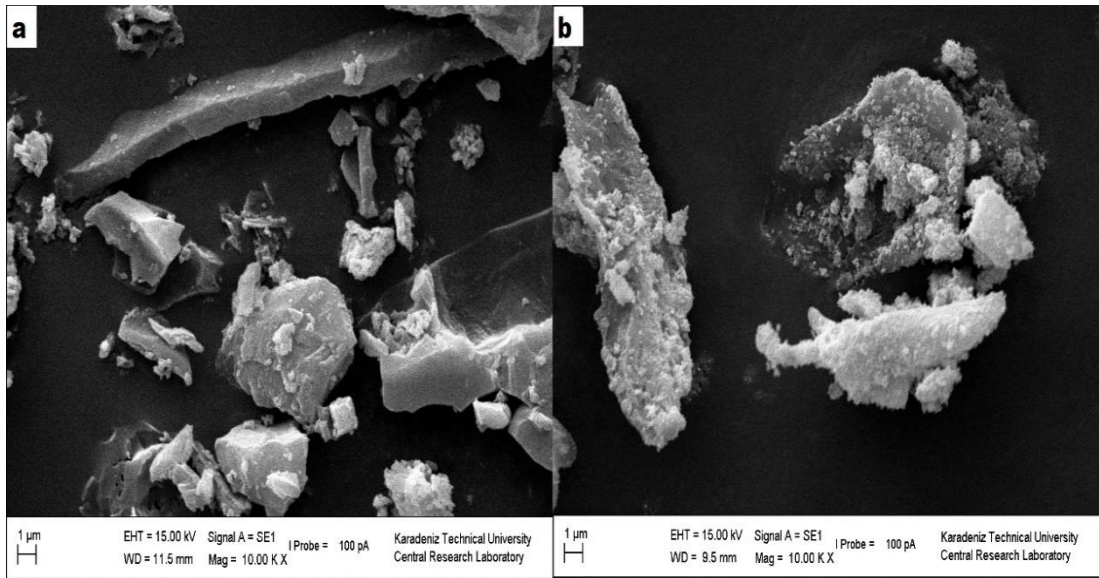
Şekil 9'da sunulan FKB/NiFe₂O₄ adsorbanına ait XRD difraktogramı incelendiğinde 2θ=30.46°, 35.86°, 37.42°, 43.50°, 53.89°, 57.63° ve 63.05° değerlerinde karakteristik kırınım pikleri saptanmıştır. Bu pikler, kübik spinel yapıdaki NiFe₂O₄ kristal fazına ait sırasıyla (220), (311), (222), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerini temsil etmekte olup JCPDS 10-0325 numaralı standart kart verileriyle uyumludur. Elde edilen bu sonuçlar, biyokömür yüzeyinde NiFe₂O₄ nanopartiküllerinin oluştuğunu ve modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini desteklemektedir.



Şekil 9. FKB/NiFe₂O₄'ün XRD difraktogramı

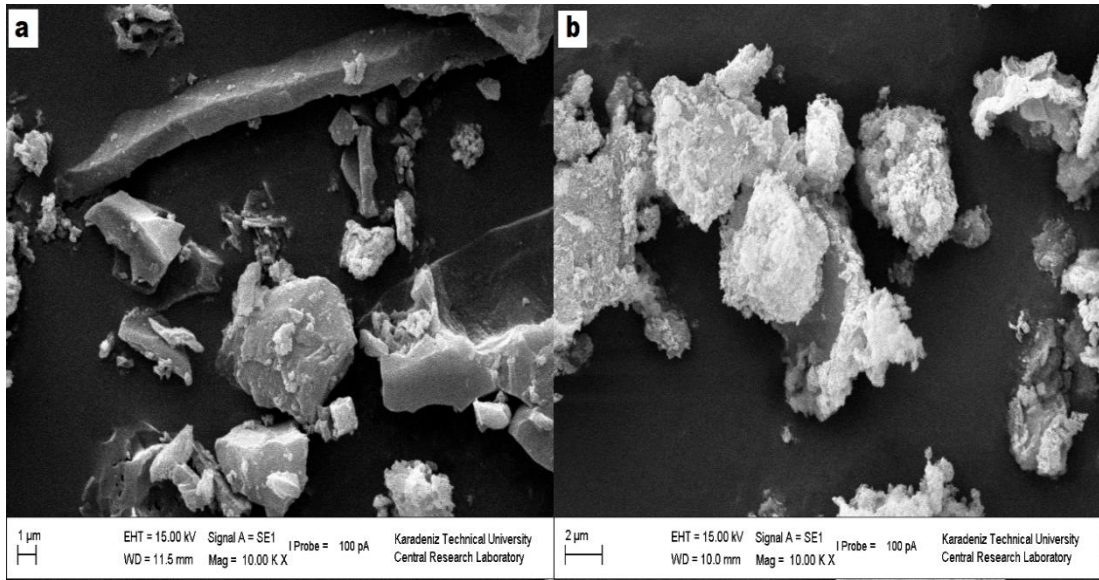
3.1.3. Adsorbanların SEM- EDX Analizleri

Bu tez kapsamında sentezlenen biyokömürlerin modifikasyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla SEM, yüzeydeki elementel bileşimi ve bu elementlerin dağılımını incelemek amacıyla ise EDX analizlerinden yararlanılmıştır. SEM analizi, biyokömür ve manyetik biyokömürlerin yüzey topografisini, modifikasyon sonrasında meydana gelen morfolojik değişimleri ve manyetik nanopartiküllerin yüzey üzerindeki dağılımını incelemek için gerçekleştirilmiştir. EDX analizleri ise adsorban yüzeyinde bulunan elementleri nitel ve yarı-kantitatif olarak değerlendirmek ve manyetik nanopartiküllerin yüzeydeki varlığını ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10. (a) DÇAB, (b) DÇAB/Fe₃O₄'ye ait SEM görüntüleri

Şekil 10(a) ve 10(b)'de sırasıyla DÇAB ve DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. DÇAB'nin yüzey morfolojisi incelendiğinde, biyokömürün tabakalı, görece pürüzsüz ve sınırlı gözeneklilik sergileyen bir yapı gösterdiği görülmektedir. Fe₃O₄ manyetik nanopartikülleri ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrasında ise yüzey topografisinde belirgin bir değişim meydana gelmiş; biyokömür yüzeyi üzerinde ince taneli, granüler görünümlü Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yer aldığı ve yer yer aglomere yapılar oluşturduğu gözlenmiştir. Bu yapısal değişim, manyetik fazın biyokömür yüzeyine başarıyla modifiye edilmiş olabileceğini göstermekte; artan yüzey pürüzlülüğünün ve yüzeydeki yeni morfolojik yapıların ağır metal adsorpsiyonu için potansiyel bağlanma bölgelerinin oluşumuna katkı sağlayabileceğine işaret etmektedir.

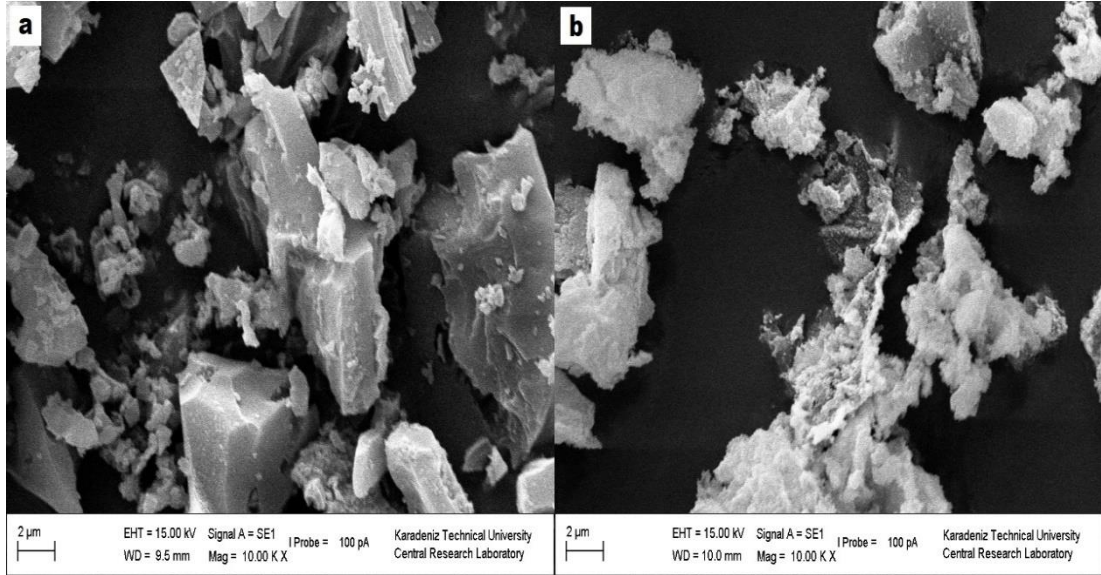


Şekil 11. (a) DÇAB, (b) DÇAB/CoFe₂O₄'ye ait SEM görüntüleri

Şekil 11(a) ve (b)'de sırasıyla ham DÇAB ve DÇAB/ CoFe₂O₄ adsorbanlarına ait SEM görüntüleri sunulmuştur. DÇAB'nin morfolojik karakterizasyonu daha önce ayrıntılı olarak verildiğinden bu bölümde manyetik nanopartikül modifikasyonu sonrasında ortaya çıkan yapısal değişimler değerlendirilmiştir. Şekil 11(b) incelendiğinde DÇAB üzerinde CoFe₂O₄ fazına atfedilebilecek ince taneli ve granüler görünümlü nanopartikül oluşumlarının yoğun biçimde yer aldığı gözlenmektedir. Bu bulgular kobalt ferrit fazının biyokömür yüzeyinde başarıyla yüklenmiş olabileceğini ve modifikasyonla birlikte yüzey topografisinin karakteristik biçimde değişerek yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir. Pürüzlülük artışının, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu artırarak performansa katkı sağlayabileceği değerlendirilmektedir.

Şekil 12(a) ve (b)'de sırasıyla FKB ve FKB/ NiFe₂O₄ adsorbanlarına ait SEM görüntüleri sunulmuştur. Fındık kabuğu biyokömürünün nispeten pürüzsüz ve katmanlı

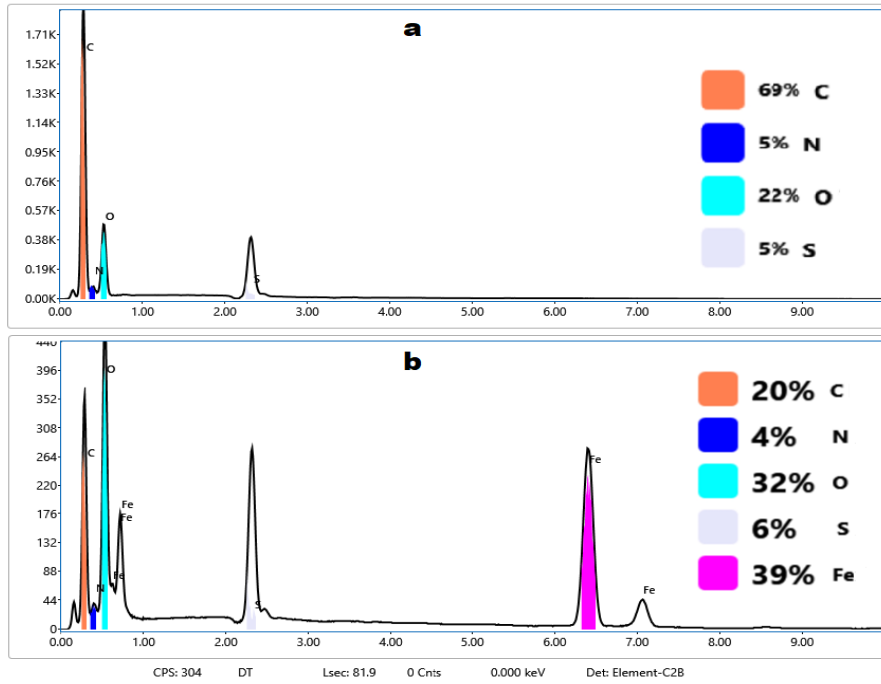
yüze morfolojisinin, nikel ferrit modifikasyonu sonrasında belirgin biçimde değiştiği gözlemlenmiştir. Modifikasyon ile birlikte, biyokömür yüzeyine tutunmuş küresel ve parlak yapıya sahip nanopartiküllerin olduğu görülmektedir (Şekil 12b). Bu yapısal farklılaşma NiFe_2O_4 fazının biyokömür üzerinde etkin ve homojen bir şekilde dağıldığını ve yüzey alanını artırarak adsorpsiyon süreçleri için uygun aktif bağlanma bölgelerinin oluşmasına katkı sağladığını göstermektedir.



Şekil 12. (a) FKB, (b) FKB/ NiFe_2O_4 'ye ait SEM görüntüleri

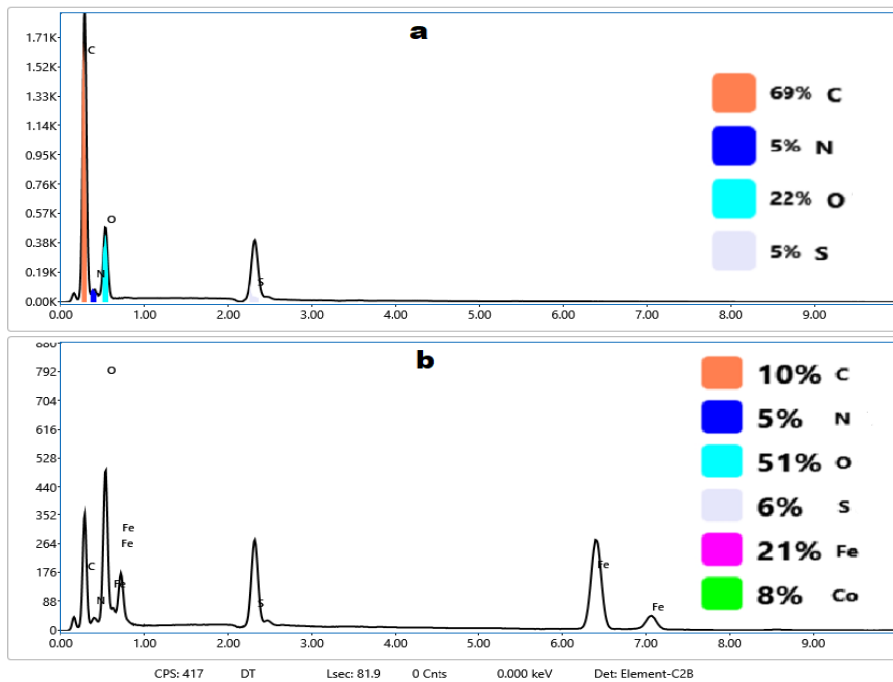
Şekil 13(a)'da sunulan DÇAB'ye ait EDX yüzey analiz sonuçları incelendiğinde yapının lignoselülozik hammadeden kaynaklı olarak başlıca karbon (%69 C) ve oksijen (%22 O) içerdiği; ayrıca daha düşük oranlarda azot (%5 N) ve kükürtün (%5 S) de yüzeyde bulunduğu belirlenmiştir.

Fe_3O_4 ile modifikasyon işlemi sonrasında elde edilen EDX spektrumunda (Şekil 13b), biyokömürde bulunmayan ve manyetik fazın temel bileşeni olan demir (%39 Fe) elementine ait karakteristik pikler belirgin şekilde tespit edilmiştir. Yapıda saptanan yüksek demir içeriğine paralel olarak metal oksit oluşumunun bir göstergesi olarak oksijenin bağlı yüzey oranının %32'ye yükseldiği, karbonun ise yüzeyin manyetik nanopartiküllerle kaplanması sonucu bağlı yüzey oranının %20 seviyesine düştüğü belirlenmiştir. Bu bulgular Fe_3O_4 nanopartiküllerinin biyokömür yüzeyine başarıyla tutunduğunu ve modifikasyon işleminin yüzeyde etkin biçimde gerçekleştiğini desteklemektedir.



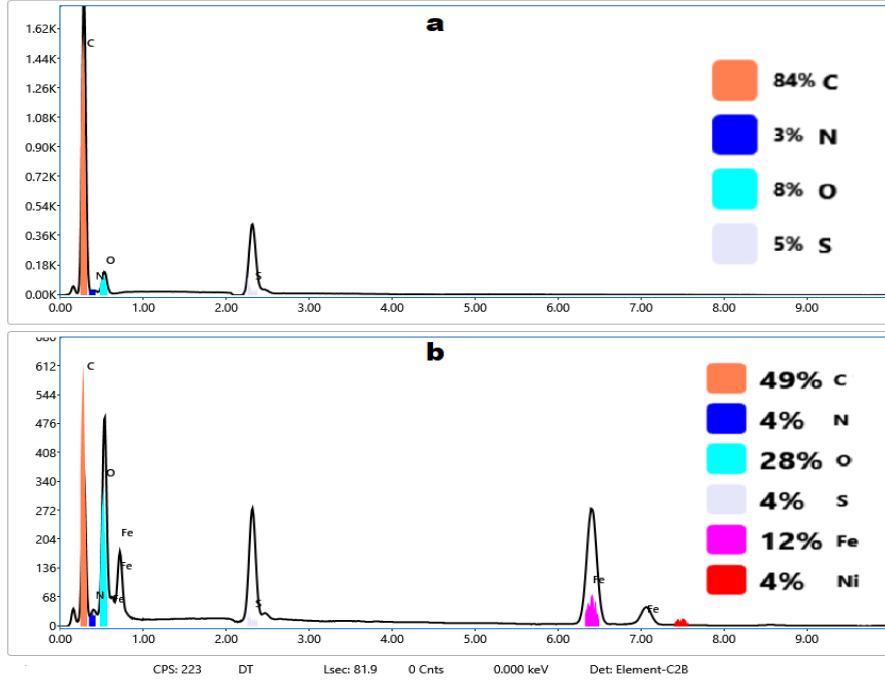
Şekil 13. (a) DÇAB ve (b) DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanlarına ait EDX spektrumları.

Şekil 14 (b) EDX spektrumunda saptanan %8 Co ve %21 Fe oranları, kobalt ferrit bileşenine ait metal elementlerin biyokömür yüzeyinde başarıyla yer aldığını göstermektedir. Metal oksit yapısının varlığına paralel olarak oksijenin bağıl yüzey oranının %51'e yükseldiği, yüzeyin manyetik nanopartiküllerle kaplanması sonucu karbonun bağıl yüzey oranının %10 seviyesine düştüğü belirlenmiştir. Bu bulgular biyokömür yüzeyinin manyetik nanopartiküllerle modifiye edildiğini doğrulamaktadır.



Şekil 14. (a) DÇAB ve (b) DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanlarına ait EDX spektrumları

Şekil 15 (a) ve (b)'de verilen EDX analiz verileri incelendiğinde, fındık kabuğu biyokömürünün yüzeyinin başlıca karbon (%84 C), oksijen (%8 O), kükürt (%5 S) ve azot (%3 N) elementlerinden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 15. (a) FKB ve (b) FKB/NiFe₂O₄ adsorbanlarına ait EDX spektrumları

Nikel ferrit modifikasyonu sonrasında (Şekil 15b), manyetik fazın temel bileşenleri olan demir (%12 Fe) ve nikel (%4 Ni) elementlerinin EDX analizinde tespit edildiği belirlenmiştir. Metal oksit yapısının varlığına paralel olarak oksijenin bağlı yüzey oranının %28'e yükseldiği gözlenmiştir. Elde edilen bu veriler, NiFe₂O₄ nanopartiküllerinin biyokömür yüzeyine başarılı bir şekilde tutunduğunu ve modifikasyon işleminin etkin olduğunu desteklemektedir.

3.1.4. Adsorbanların BET Analizi

Adsorbanların özgül yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_{Toplam}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) gibi yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi gerçekleştirilmiştir; elde edilen BET sonuçları Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2 incelendiğinde DÇAB adsorbanının BET yüzey alanının oldukça düşük olduğu ($6.02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) görülmektedir. Buna karşın DÇAB'nin manyetik nanopartiküller ile modifikasyonu sonrasında adsorbanların BET yüzey alanlarında belirgin bir artış gözlenmiştir. DÇAB'nin Fe₃O₄ ile modifikasyonu sonrasında adsorbanın BET yüzey alanı $57.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Tablo 2. Adsorbanların BET yüzey alanları ve gözenek dağılımları

Adsorban	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{mikro} ($m^2 g^{-1}$)	S_{mezo} ($m^2 g^{-1}$)	V_{toplam} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mezo} ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)
DÇAB	6.02	-	-	-	-	-	-
FKB	39.8	-	-	-	-	-	-
DÇAB/Fe ₃ O ₄	57.5	19.3	38.2	0.266	0.010	0.256	18.5
DÇAB/CoFe ₂ O ₄	64.9	39.2	25.7	0.179	0.020	0.159	11.0
FKB/NiFe ₂ O ₄	152.9	102.5	50.4	0.200	0.050	0.150	5.25

- Ölçülemeyecek kadar küçük

DÇAB/Fe₃O₄ için toplam gözenek hacmi $0.266 cm^3 g^{-1}$ olup gözenek hacminin büyük ölçüde mezogözeneklerden kaynaklandığı ve ortalama gözenek çapının 18.5 nm olduğu tespit edilmiştir. Literatürde Fe₃O₄ modifikasyonunun biyokömürlerin yüzey özelliklerini iyileştirdiğine dair benzer bulgular mevcuttur. Nguyen vd. (2020), pomelo kabuğundan elde edilen biyokömürün Fe₃O₄ ile modifikasyonu sonrasında özgül yüzey alanının $889.8 m^2 g^{-1}$ 'den $1061.3 m^2 g^{-1}$ 'e yükseldiğini bildirerek bu artışın adsorpsiyon kapasitesini artırdığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Yao vd. (2021) pirinç kabuklarından elde ettikleri biyokömürü, Fe₃O₄ ile modifiye etmişler ve özgül yüzey alanının $2.020 m^2 g^{-1}$ 'den $70.720 m^2 g^{-1}$ 'e yükseldiğini bildirmişlerdir. Ayrıca çalışmada Fe₃O₄ modifikasyonunun biyokömür yüzeyinde pürüzlülüğü artırarak özgül yüzey alanını genişlettiği ve bu durumun adsorpsiyon için erişilebilir aktif bölgelerin sayısında artışa yol açtığı ifade edilmiştir.

Benzer şekilde DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanının BET yüzey alanı $64.9 m^2 g^{-1}$ olarak hesaplanmış; bu yapıda mikrogözenek katkısının daha baskın hâle geldiği belirlenmiştir. Ortalama gözenek çapının 11.0 nm olması, Fe₃O₄ ile modifikasyona kıyasla daha küçük ortalama gözenek boyutuna sahip bir yapı oluştuğunu göstermektedir. FKB'nin BET yüzey alanı $39.8 m^2 g^{-1}$ olarak ölçülmüştür. NiFe₂O₄ nanopartikülleri ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrasında ise yüzey alanının belirgin şekilde arttığı görülmüş ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanında BET yüzey alanı $152.9 m^2 g^{-1}$ değerine ulaşmıştır. FKB/NiFe₂O₄ için toplam gözenek hacmi $0.200 cm^3 g^{-1}$ ve ortalama gözenek çapı 5.25 nm olarak belirlenmiştir.

3.2. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile SPE Optimizasyonu

3.2.1. SPE Ön Deneme Sonuçları

Cd(II) iyonlarının SPE yöntemiyle geri kazanılmasında, adsorban yüzeyine tutunan analit iyonlarının kantitatif olarak desorbe edilmesini sağlayacak en uygun eluent türünün seçimi kritik öneme sahiptir. Bu nedenle MKT optimizasyon aşamasına geçilmeden önce eluent türünün geri kazanım verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda yaygın olarak kullanılan HCl ve HNO₃ mineral asitleri 0.001-0.30 mol L⁻¹ derişim aralığında test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇAB/Fe₃O₄ miktarı: 2.0 g L⁻¹, desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, desorpsiyon denge süresi: 3 dakika)

Derişim (mol L ⁻¹)	Geri Kazanım (%) Cd(II)	
	HCl	HNO ₃
0.001	57.5	68.1
0.005	86.6	89.7
0.01	98.5	96.6
0.05	98.6	96.6
0.10	96.8	99.2
0.20	95.3	99.5
0.30	94.4	99.1

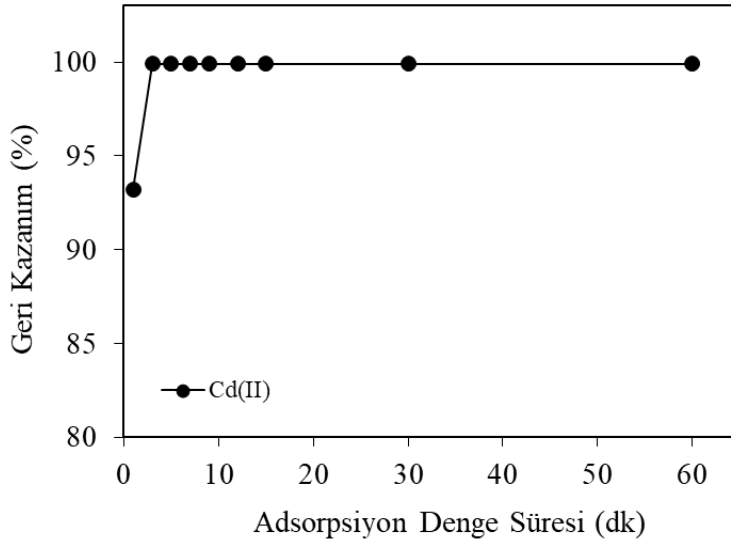
Tablo 3 incelendiğinde, her iki mineral asit derişiminin 0.001-0.01 mol L⁻¹ aralığında artırılmasıyla Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin belirgin biçimde arttığı görülmektedir. HCl kullanıldığında geri kazanım verimi 0.001 mol L⁻¹'de %57.5 iken, derişimin 0.01 mol L⁻¹'e artırılmasıyla %98.5 düzeyine ulaşmış; 0.01-0.30 mol L⁻¹ aralığında ise önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Benzer şekilde desorpsiyon çözeltisi olarak HNO₃ kullanıldığında geri kazanım verimi, derişim 0.001 mol L⁻¹ için %68.1 iken, derişimin 0.01 mol L⁻¹'e artırılmasıyla %96.6'ya yükselmiş ve sonraki derişim artışlarında kantitatif geri kazanım verimleri elde edilmiştir.

Bu sonuçlar dikkate alındığında, asit tüketiminin ve işlem maliyetlerinin azaltılması amacıyla Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu için eluent çözeltisi olarak HCl seçilmiş ve MKT optimizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

3.2.2. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi

Analitik bir yöntemin etkinliği, adsorpsiyon dengesine ulaşma hızı ile doğrudan ilişkilidir. Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunda optimum denge

süresini belirlemek amacıyla 1.0 mg L^{-1} derişiminde Cd(II) iyonları içeren çözeltiler, 2.0 g L^{-1} DÇAB/Fe₃O₄ içeren süspansiyonlarla 1-60 dakika aralığında değişen temas sürelerinde çalkalanmıştır. Temas süresi sonunda karışımlar santrifüjlenerek adsorban, çözelti fazından ayrılmış ve sulu fazda kalan Cd(II) iyonları derişimi FAAS ile tayin edilerek belirlenmiştir. Başlangıç derişimi (C_0) ve farklı temas sürelerindeki derişim değerleri (C_t) kullanılarak Cd(II) iyonlarının yüzde adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 16. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine denge süresinin etkisi (DÇAB/Fe₃O₄ miktarı: 2.0 g L^{-1} , pH:7.2)

Şekil 16 incelendiğinde ilk dakikalarda Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon hızının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Adsorpsiyonun 1. dakikasında yaklaşık %93.2 olan adsorpsiyon verimi, 3. dakikada %99.5 düzeyine ulaşmış ve bu süreden sonra 60. dakikaya kadar belirgin bir değişim göstermeyerek plato davranışı sergilemiştir. Başlangıç evresindeki bu hızlı adsorpsiyon süreci; DÇAB/Fe₃O₄ yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların Cd(II) iyonlarına karşı gösterdiği yüksek afiniteye ve başlangıçta aktif adsorpsiyon bölgelerinin tamamen boş olmasına bağlanabilir. Üç dakika gibi kısa bir sürede dengeye ulaşılması, geliştirilen yöntemin hızlı ve etkin analizler için önemli bir avantaj sunduğunu göstermektedir. Bu doğrultuda sonraki çalışmalar için optimum adsorpsiyon denge süresi 3 dakika olarak belirlenmiştir.

3.2.3. SPE Sürecinin MKT ile Optimizasyonu

Sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimini maksimize etmek ve süreci etkileyen deneysel parametrelerin bireysel ve etkileşimli etkilerini nicel olarak modelleyerek optimum deneysel koşulları belirlemek amacıyla MKT temelli bir optimizasyon yaklaşımı benimsenmiştir.

Tablo 4. MKT tablosu ve Cd(II) iyonlarının % geri kazanım değerleri

Deney Numarası	A pH	B Adsorban Miktarı (mg)	C Desorpsiyon Denge Süresi (dk)	D Eluent Derişimi (mol L ⁻¹)	Cd(II) % Geri Kazanım
1	5	10	2.5	0.006	40.1
2	7	10	2.5	0.006	90.9
3	5	20	2.5	0.006	67.6
4	7	20	2.5	0.006	92.4
5	5	10	5.5	0.006	47.3
6	7	10	5.5	0.006	94.5
7	5	20	5.5	0.006	72.2
8	7	20	5.5	0.006	90.6
9	5	10	2.5	0.015	52.7
10	7	10	2.5	0.015	95.5
11	5	20	2.5	0.015	79.1
12	7	20	2.5	0.015	96.1
13	5	10	5.5	0.015	58.4
14	7	10	5.5	0.015	93.5
15	5	20	5.5	0.015	83.6
16	7	20	5.5	0.015	91.4
17	4	15	4	0.01	42.3
18	8	15	4	0.01	97.7
19	6	5	4	0.01	72.7
20	6	25	4	0.01	88.9
21	6	15	1	0.01	77.8
22	6	15	7	0.01	85.1
23	6	15	4	0.001	66.8
24	6	15	4	0.02	88.4
25	6	15	4	0.01	84.3
26	6	15	4	0.01	83.2
27	6	15	4	0.01	87.7
28	6	15	4	0.01	84.2
29	6	15	4	0.01	89.1
30	6	15	4	0.01	86.1

Bu kapsamda; pH (A), adsorban miktarı (B), desorpsiyon süresi (C) ve eluent derişimi (D) bağımsız değişkenler olarak modele dahil edilmiştir. Söz konusu parametrelerin çalışma aralıkları; gerçekleştirilen ön denemeler ve literatürde rapor edilen çalışmalar doğrultusunda belirlenmiş olup pH: 4-8, adsorban miktarı: 5-25 mg, desorpsiyon süresi: 1-7 dakika ve eluent derişimi: 0.001-0.02 mol L⁻¹ seviyelerinde yazılıma tanımlanmıştır. Cd(II) iyonlarının yüzde geri kazanım verimi yanıt fonksiyonu

olarak belirlenmiş; Design-Expert (v.13) yazılımı kullanılarak MKT kapsamında 30 deneyden oluşan deneysel tasarım matrisi oluşturulmuş ve deneyler bu matristeki sıraya göre gerçekleştirilmiştir. Deney tasarım matrisi ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen yüzde geri kazanım değerleri Tablo 4’te sunulmuştur.

Deneysel veriler kullanılarak oluşturulan regresyon modelinin ve model terimlerinin istatistiksel anlamlılığını belirlemek, bağımsız değişkenlerin ve etkileşimlerinin geri kazanım verimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek ve modelin deneysel verilere uyumunu incelemek amacıyla varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır.

Tablo 5. DÇAB/Fe₃O₄ ile Cd(II) iyonlarının geri kazanımına ilişkin ANOVA sonuçları

Kaynak	Toplam Kareler	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F-value	p-value
Model	7755.68	11	705.06	117.47	< 0.0001
A-pH	5242.17	1	5242.17	873.42	< 0.0001
B-Adsorbent Miktarı	731.51	1	731.51	121.88	< 0.0001
C-Desorpsiyon Süresi	41.87	1	41.87	6.98	0.0166
D-Eluent Derişimi	399.35	1	399.35	66.54	< 0.0001
AB	727.65	1	727.65	121.24	< 0.0001
AC	45.23	1	45.23	7.54	0.0133
AD	92.64	1	92.64	15.44	0.0010
A ²	411.64	1	411.64	68.58	< 0.0001
B ²	37.80	1	37.80	6.30	0.0219
C ²	28.06	1	28.06	4.68	0.0443
D ²	106.88	1	106.88	17.81	0.0005
Artıklar	108.03	18	6.00		
Model Uyumsuzluğu	81.88	13	6.30	1.20	0.4495
Saf Hata	26.15	5	5.23		
Toplam	7863.71	29			

Ayrıca optimizasyon sürecini görsel olarak yorumlamak ve parametreler arasındaki ilişkileri ortaya koymak amacıyla üç boyutlu (3D) cevap yüzeyleri ile iki boyutlu (2D) kontur grafikleri oluşturulmuştur. ANOVA sonuçları Tablo 5’te verilmiştir.

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde; modelin F değerinin 117.47 ve p-değerinin 0.0001’den küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, kurulan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Elde edilen veriler, yanıt değişkeninde gözlenen varyasyonun büyük bir kısmının modele dahil edilen bağımsız değişkenler ve bu değişkenlerin etkileşimleri tarafından başarıyla açıklandığını ortaya koymaktadır.

Modelin uygunluğunu değerlendiren Uyum Eksikliği (Lack of Fit) testine ait p-değerinin 0.4495 ($p>0.05$) bulunması model ile deneysel veriler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir uyumsuzluk bulunmadığını ve modelin tasarım uzayı dahilinde güvenilir tahminler yapabildiğini göstermektedir.

Bağımsız değişkenlerin bireysel etkileri değerlendirildiğinde pH (A) değişkeninin 873.42 gibi oldukça yüksek bir F değeri ile Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerinde en etkili parametre olduğu belirlenmiştir. Adsorban miktarı (B) ve eluent derişimi (D) değişkenlerinin de geri kazanım verimi üzerinde yüksek derecede anlamlı etkilere sahip olduğu saptanmıştır. Desorpsiyon süresi (C) değişkeninin etkisi diğer parametrelere kıyasla daha sınırlı olmakla birlikte istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Değişkenler arası etkileşimler incelendiğinde, pH-adsorban miktarı (AB), pH-desorpsiyon süresi (AC) ve pH-eluent derişimi (AD) etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu ($p<0.05$) belirlenmiştir. Bu bulgu söz konusu parametrelerin Cd(II) geri kazanımı üzerindeki etkilerinin birbirinden bağımsız olmadığını ve etkileşimli bir davranış sergilediğini göstermektedir.

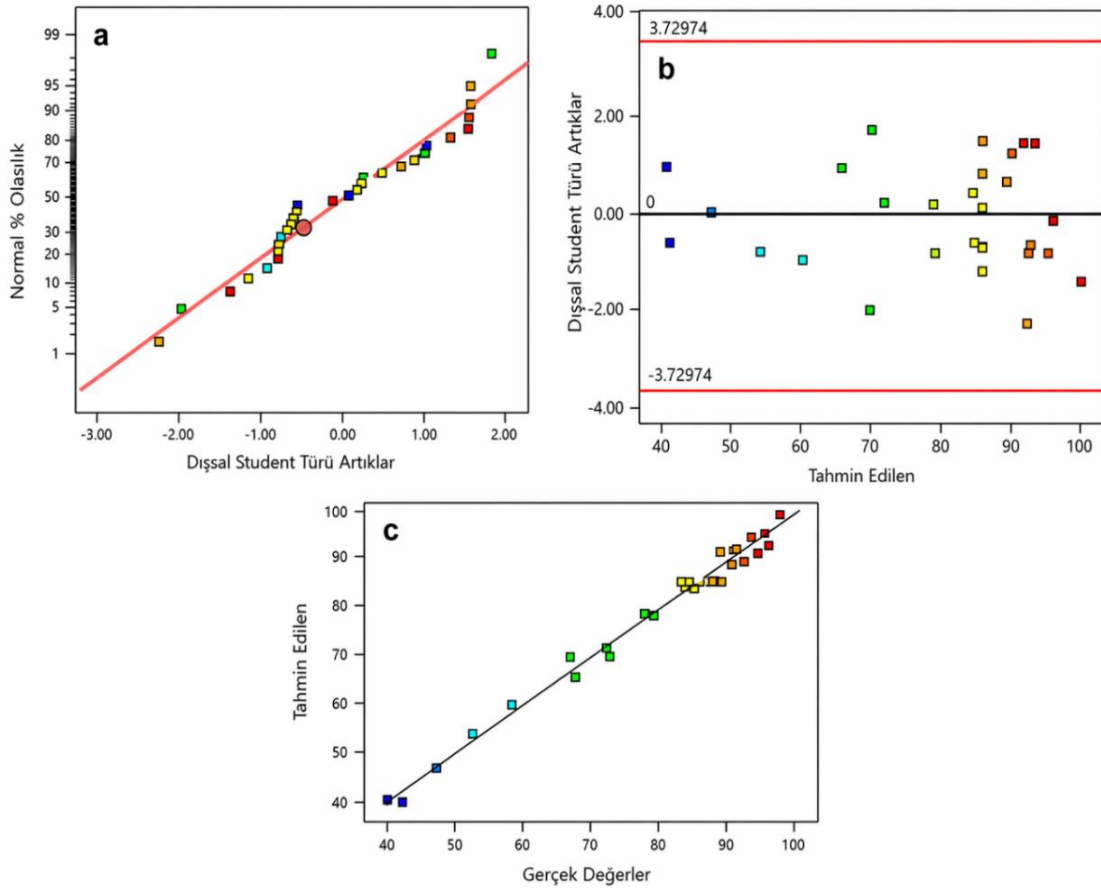
Ayrıca A^2 , B^2 , C^2 ve D^2 şeklindeki karesel terimlerin tamamının anlamlı bulunması; Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimi ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin doğrusal olmadığını, sistemin belirgin bir eğrisel karakter sergilediğini ve tanımlanabilir bir optimum çalışma noktasına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Modelin değişkenler üzerindeki görelî etkilerini daha açık bir biçimde değerlendirebilmek amacıyla, regresyon modeli kodlanmış faktörler cinsinden de ifade edilmiştir. Kodlanmış faktörler kullanılarak elde edilen ikinci dereceden regresyon denklemi aşağıda sunulmuştur.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = 85.77 + 14.78*A + 5.52*B + 1.32*C + 4.08*D - 6.74*AB - 1.68*AC - 2.41*AD - 3.87*A^2 - 1.17*B^2 - 1.01*C^2 - 1.97*D^2$$

Modelin yüksek belirleme katsayısı ($R^2=0.9863$), Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimindeki toplam varyasyonun büyük ölçüde geliştirilen model tarafından açıklandığını göstermektedir. Ayrıca düzeltilmiş ($R^2=0.9779$) ve öngörülen ($R^2=0.9510$) belirleme katsayılarının birbirine yakın olması modelin veriye uyumunun tutarlı olduğunu ve aşırı uyum riskinin sınırlı kaldığını düşündürmektedir. Bu bulgular, modelin Cd(II) iyonlarının geri kazanımını tahmin etmede yüksek bir öngörü performansı sergilediğini ortaya koymaktadır.

Modelin hassasiyet (Adeq Precision) değeri 38.15 olarak hesaplanmıştır. Bu değer kabul edilebilir alt sınır olan 4'ün oldukça üzerinde olması geliştirilen modelin tasarım uzayı içerisinde güvenilir tahminler yapabilecek yeterli sinyal gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca düşük varyasyon katsayısı (%3.09), deneysel verilerin yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu ve gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarının kabul edilebilir hata sınırları içerisinde yüksek bir hassasiyetle yürütüldüğünü doğrulamaktadır.

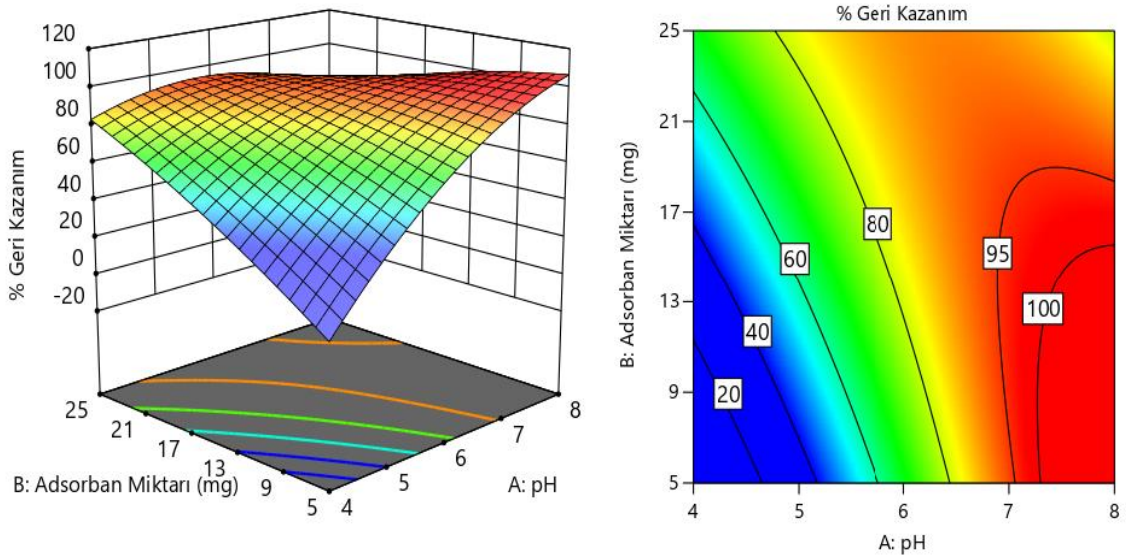


Şekil 17. a) Artıkların normal grafiği b) Artıkların saçılım grafiği c) Deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırma grafiği

Şekil 17'de sunulan grafiklerin analizi; geliştirilen regresyon modelinin temel istatistiksel varsayımları sağladığını ve deneysel verilerle yüksek düzeyde uyum sergilediğini göstermektedir. Artıkların normal olasılık grafiğinde doğrusal bir dağılım sergilemesi, hataların normal dağılım varsayımına uygun olduğunu ve varyans analizinin geçerliliğini desteklemektedir. Gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki güçlü korelasyon, modelin Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimini belirlenen tasarım uzayı içerisinde yüksek doğrulukla öngörebildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca dışsal

studentize edilmiş artıkların ± 3.73 kontrol sınırları içerisinde ve sıfır hattı etrafında rastgele kümelenmesi; modelde herhangi bir sistematik hatanın bulunmadığını ortaya koymaktadır.

Şekil 18’de verilen cevap yüzeyi ve kontur grafikleri incelendiğinde Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin pH ve adsorban miktarına bağlı olarak belirgin bir değişim sergilediği görülmektedir. Düşük pH ve adsorban miktarı koşullarında geri kazanım veriminin sınırlı kaldığı, pH değerinin ve adsorban miktarının artırılmasıyla geri kazanım veriminin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Düşük pH seviyelerinde çözelti ortamındaki yüksek H_3O^+ derişiminin, Cd(II) iyonları ile adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgeleri arasında rekabete yol açtığı ve bu durumun geri kazanımı olumsuz etkilediği değerlendirilmektedir. pH değerinin nötr bölgeye yaklaşmasıyla birlikte söz konusu rekabetin azalması, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların daha etkin hâle gelmesine olanak sağlamış ve geri kazanım veriminde belirgin bir artış gözlenmiştir. Özellikle pH 7.0-8.0 aralığında adsorban miktarının artırılmasıyla geri kazanım veriminin %95-%100 aralığında maksimum değerlere ulaştığı görülmektedir.

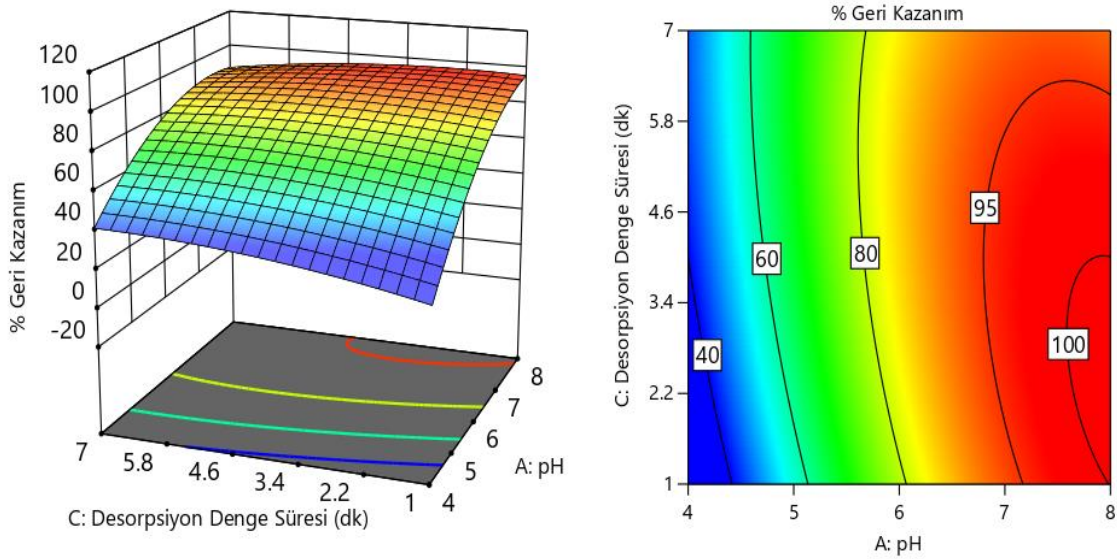


Şekil 18. Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin pH ve adsorban miktarına bağlı değişimini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafikleri

Kontur eğrilerinin eliptik yapısı, pH ile adsorban miktarının geri kazanım üzerinde birlikte ve etkileşimli olarak etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte adsorban miktarının 20 mg’a kadar artırılmasıyla geri kazanım veriminin yükseldiği; ancak miktarın 20-25 mg aralığına çıkarılması durumunda geri kazanım veriminde hafif bir düşüş eğiliminin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu durumun, yüksek adsorban miktarlarında meydana gelen partikül agregasyonunun etkin yüzey alanını kısmen

maskelemesi ve elüsyon aşamasında desorpsiyon veriminin azalmasıyla ilişkili olabileceği değerlendirilmektedir.

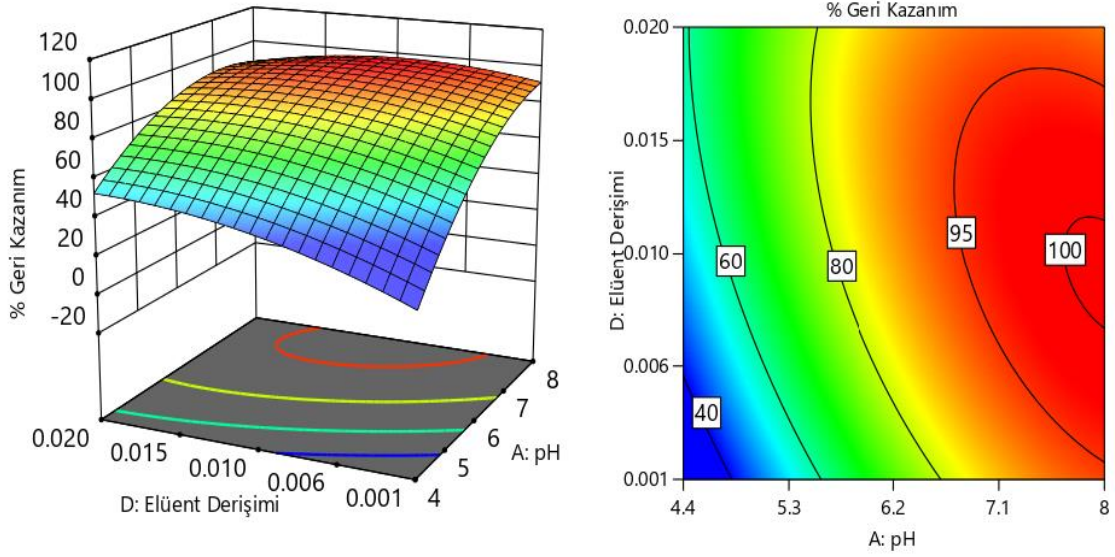
Şekil 19’da sunulan cevap yüzeyi ve kontur grafikleri incelendiğinde, pH ile desorpsiyon süresinin Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki eş zamanlı etkisi görülmektedir. pH 7.0-8.0 aralığında desorpsiyon süresinin 1 dakikadan 3 dakikaya çıkarılması, geri kazanım verimini hızla artırarak maksimum değerlere ulaştırmıştır. Fakat 3. dakikadan sonraki süre artışlarında (3-7 dk) geri kazanım veriminde anlamlı bir değişim gözlenmemiş ve verimin sabitlenerek plato davranışı sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuç Cd(II) iyonlarının adsorban yüzeyinden eluent fazına transferinin kısa sürede gerçekleştiğini ve 3 dakikalık desorpsiyon süresinin kantitatif geri kazanım için yeterli olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 19. Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin pH ve desorpsiyon denge süresine bağlı değişimini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafikleri

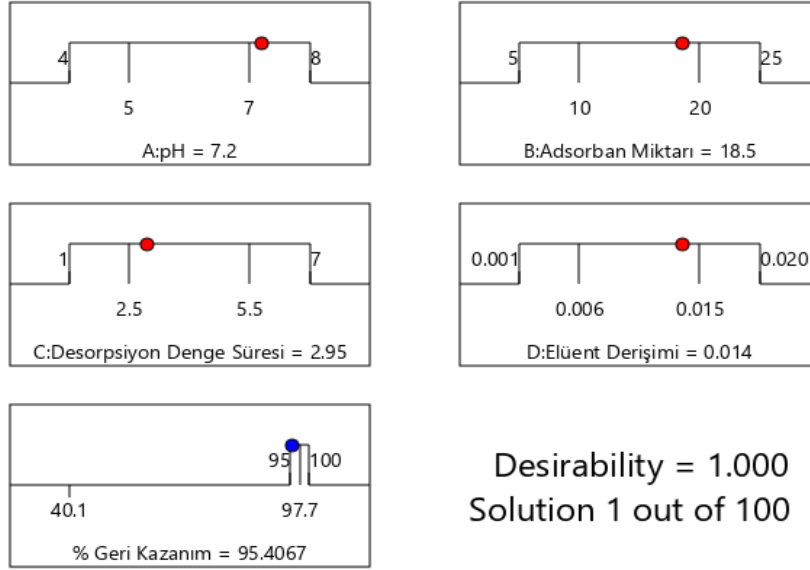
Eluent derişimi ile pH değişkeninin Cd(II) geri kazanımı üzerindeki eş zamanlı etkileri Şekil 20’de verilen cevap yüzeyi ve kontur grafikleri yardımıyla değerlendirilmiştir. Grafikler analiz edildiğinde düşük pH ve düşük eluent derişimi koşullarında geri kazanım veriminin oldukça sınırlı kaldığı; buna karşılık her iki parametrenin eş zamanlı olarak artırılmasıyla geri kazanım veriminin hızla yükseldiği görülmektedir. Özellikle pH 7.0-8.0 ve 0.010-0.015 mol L⁻¹ eluent derişimi aralığında geri kazanım veriminin %100’e yakın değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Eluent derişiminin belirli bir eşik değer (0.015 mol L⁻¹) üzerine çıkarılmasının geri kazanım veriminde ilave bir artış sağlamadığı, aksine yanıt yüzeyinin hafif bir eğimle plato davranışına geçtiği gözlenmiştir. Bu durum optimum eluent derişiminin analiti kantitatif olarak

desorbe etmek için yeterli olduğunu ve daha yüksek eluent derişimlerinin sürece anlamlı bir katkı sunmadığını göstermektedir.



Şekil 20. Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin pH ve eluent derişimine bağlı değişimini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafikleri

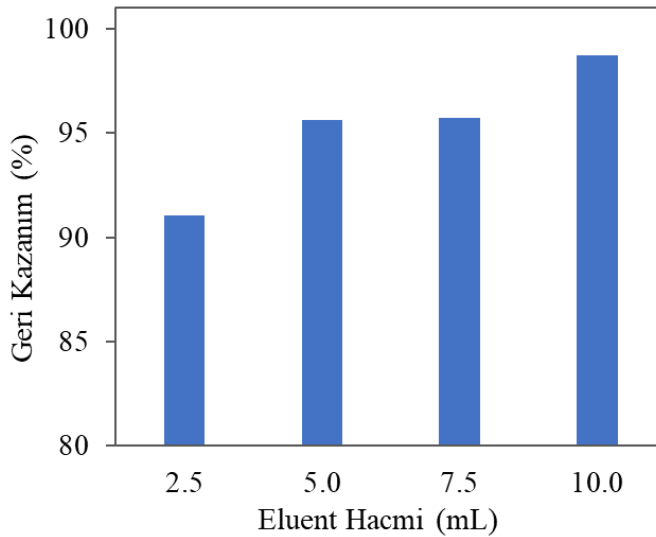
MKT kullanılarak yürütülen optimizasyon çalışması kapsamında bağımsız değişkenlerin belirlenen seviyeler içerisinde ayarlanmasıyla Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimini maksimize eden optimum koşullar, Design-Expert yazılımının sayısal optimizasyon yaklaşımı ile belirlenmiştir. Modele göre optimum koşullar; pH 7.2, adsorban miktarı 18.5 mg, desorpsiyon denge süresi yaklaşık 3 dakika ve eluent derişimi 0.014 mol L⁻¹ olarak belirlenmiştir (Şekil 21). Söz konusu optimum koşullar altında model tarafından öngörülen geri kazanım verimi %95.4 olarak hesaplanmıştır. Bu koşullarda üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen doğrulama deneyleri sonucunda ise ortalama geri kazanım verimi %96.2 olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen sonuçların model tahminleriyle yüksek düzeyde uyum göstermesi, geliştirilen modelin güvenilir ve öngörü gücü yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca Cd(II) iyonlarının kısa desorpsiyon süresinde dahi yüksek verimle geri kazanılabildiği doğrulanmıştır.



Şekil 21. Merkezi Kompozit Tasarım ile belirlenen optimum koşullar

3.2.4. Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Desorpsiyon Çözeltisi Hacminin Etkisi

SPE yönteminde yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için numune hacminin artırılması ve eluent hacminin minimum düzeyde tutulması gerekmektedir. Bu nedenle Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımını sağlayan en küçük eluent hacmini belirlemek amacıyla 0.014 mol L⁻¹ HCl çözeltisi kullanılarak 2.5, 5.0, 7.5 ve 10.0 mL eluent hacimleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 22’de sunulmuştur.

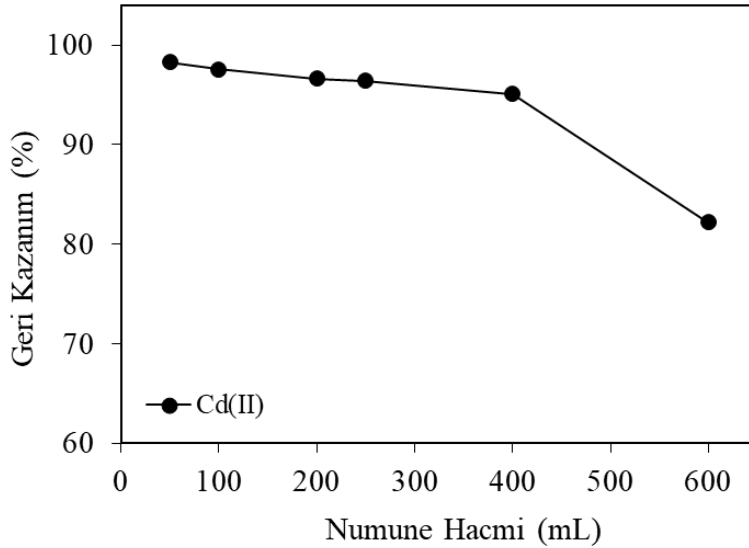


Şekil 22. Cd(II) iyonlarının geri kazanımını üzerine HCl çözeltisinin hacminin etkisi (DÇAB/Fe₃O₄ miktarı: 1.85 g L⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, desorpsiyon denge süresi: 3 dakika)

Şekil 22 incelendiğinde 2.5 mL eluent hacminde geri kazanım veriminin %91.0 seviyesinde kaldığı görülmektedir. Eluent hacminin 5.0 mL'ye çıkarılmasıyla geri kazanım veriminin %95.6'ya yükseldiği ve Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı belirlenmiştir. Eluent hacminin 7.5 mL (%95.7) ve 10.0 mL (%98.7) değerlerine artırılması geri kazanım veriminde yalnızca sınırlı bir artış sağlamıştır. Bu bulgular Cd(II) iyonlarının adsorban yüzeyinden etkin biçimde desorbe edilebilmesi için 5.0 mL eluent hacminin yeterli olduğunu ve daha yüksek hacimlerin geri kazanım açısından anlamlı bir katkı sunmadığını göstermektedir. Ayrıca eluent hacminin artırılmasının zenginleştirme faktörünü düşüreceği göz önünde bulundurulduğunda hem analitik performans hem de çözücü tüketimi açısından optimum eluent hacmi 5.0 mL olarak belirlenmiş ve sonraki deneylerde bu değer kullanılmıştır.

3.2.5. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Eser düzeyde metal iyonları içeren numunelerde analitlerin doğru ve hassas bir şekilde tayin edilebilmesi için uygulanabilir maksimum numune hacminin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Numune hacminin artırılması, sabit eluent hacmi koşullarında daha yüksek zenginleştirme faktörlerinin elde edilmesine olanak sağladığından analitik yöntem geliştirme çalışmalarında kritik bir parametre olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 23. Cd(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözültisi ve hacmi: 5.0 mL 0.014 M HCl, pH:7.2)

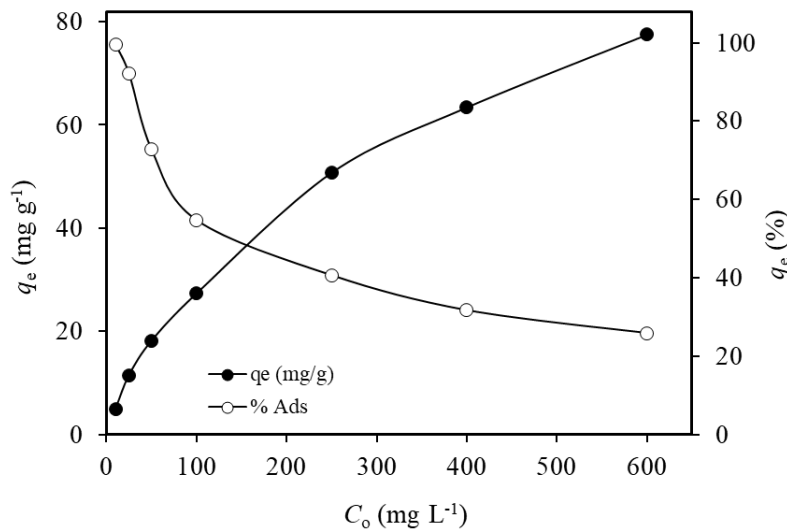
Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisini belirlemek amacıyla; pH'ı 7.2'ye ayarlanmış, 10.0 µg Cd(II) ve 1.85 g L⁻¹ DÇAB/Fe₃O₄ içeren 50 ile 600 mL aralığında farklı hacimlerde süspansiyonlar hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, manyetik karıştırıcı yardımıyla belirlenen optimum koşullarda

gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında süspansiyonlar 0.45 µm gözenek çaplı selüloz nitrat membran kullanılarak nuçe erleni yardımıyla süzölmüş ve Cd(II) iyonlarını adsorbe etmiş DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı membran üzerinde tutulmuştur. Desorpsiyon aşamasında ise membran, polietilen santrifüj tüplerine alınarak 5.0 mL 0.014 M HCl çözeltisi ile 3 dakika muamele edilmiş ve ardından adsorbanın tamamen ayrılması için santrifüjleme işlemi uygulanmıştır.

Deneyisel veriler Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin 50-400 mL numune hacmi aralığında kantitatif olduğunu (≥%95) ancak numune hacmi 400 mL'den 600 mL'ye çıkarıldığında geri kazanım veriminin %95.1'den %84.2'ye düştüğünü göstermektedir (Şekil 23). Bu doğrultuda Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum numune hacmi 400 mL olarak belirlenmiş ve 5.0 mL eluent hacmi kullanıldığında zenginleştirme faktörü 80 olarak hesaplanmıştır.

3.2.6. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ üzerindeki adsorpsiyon verimine başlangıç derişiminin etkisi 10-600 mg L⁻¹ derişim aralığında incelenmiştir. Bu amaçla pH değeri 7.2'ye ayarlanmış farklı derişimlerdeki Cd(II) çözeltileri, 18.5 mg DÇAB/Fe₃O₄ içeren santrifüj tüplerine ilave edilmiş ve dengeye ulaşınca kadar çalkalanmıştır. Ardından karışımlar santrifüj edilerek çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimleri tayin edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak başlangıç Cd(II) iyonlarının derişimine bağlı adsorpsiyon yüzdesi (%) ile birim adsorban başına adsorplanan miktar (q_e) hesaplanmış ve bu parametreler arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 24'te sunulmuştur.

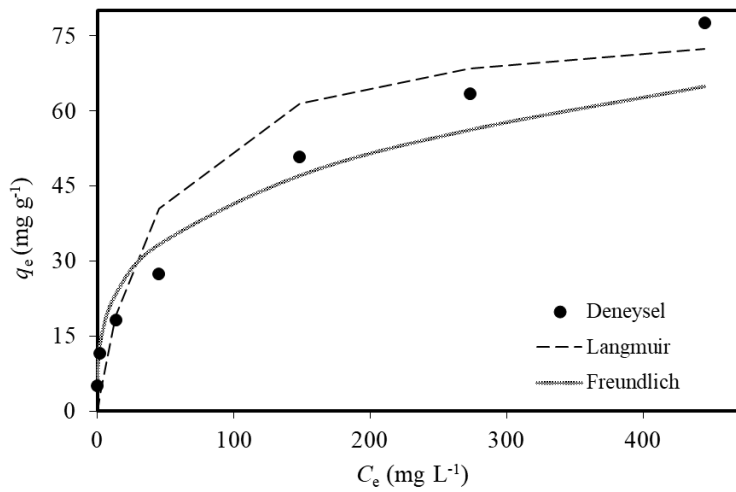


Şekil 24. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (DÇAB/Fe₃O₄ miktarı: 18.5 mg , Adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, pH:7.2)

DÇAB/Fe₃O₄ adsorban miktarı sabit tutularak, başlangıç Cd(II) derişiminin 10 mg L⁻¹'den 600 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla birim adsorban başına adsorplanan Cd(II) miktarının (q_e) 5.0 mg g⁻¹'den 77.5 mg g⁻¹'e arttığı belirlenmiştir. Sabit adsorban miktarında başlangıç Cd(II) derişiminin artırılması, çözelti fazı ile adsorban yüzeyi arasında konsantrasyon gradyanının büyümesine yol açmakta bu da adsorpsiyon için itici bir güç oluşturduğundan Cd(II) iyonlarının adsorban yüzeyine taşınımını kolaylaştırmakta ve buna bağlı olarak q_e değeri yükselmektedir. Buna karşın aynı koşullarda başlangıç Cd(II) derişiminin 10 mg L⁻¹'den 600 mg L⁻¹'ye çıkarılması sonucunda adsorpsiyon yüzdesinin %99.7'den %25.8'e düştüğü görülmektedir. Adsorpsiyon yüzdesindeki bu düşüş, sabit miktardaki adsorban yüzeyinde bulunan aktif bağlanma bölgelerinin sınırlı kapasitesiyle açıklanmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda mevcut aktif bölgeler Cd(II) iyonlarını tutmak için yeterli bir yüzey alanı sunarken derişim artıkça bu bölgeler hızla doygunluğa ulaşmaktadır. Sonuç olarak çözeltide adsorplanmadan kalan iyon miktarının toplam iyon miktarına oranı artmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır.

3.2.7. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

DÇAB/Fe₃O₄ yüzeyine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon davranışını açıklamak ve Langmuir modeli aracılığıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesini (q_{max}) belirlemek amacıyla, denge konsantrasyonu (C_e) ile birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktar (q_e) arasındaki ilişki incelenmiştir. Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel veriler ve Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen doğrusal olmayan uyum eğrileri Şekil 25'de sunulmuştur.



Şekil 25. Deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal olmayan uyum eğrileri

Ayrıca uygulanan izoterm modellerine ait hesaplanan parametreler ve korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 6’da sunulmuştur.

Tablo 6. DÇAB/Fe₃O₄ için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Cd(II)	
Langmuir isotherm model	
q_{max}	79.4
b	0.023
R^2	0.956
Freundlich isotherm model	
K_f	10.86
n	3.41
R^2	0.964

Tablo 6 incelendiğinde Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 79.4 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca Fe₃O₄ modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla DÇAB’nin Cd(II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak hesaplanmış ve q_{max} değeri 42.9 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, Fe₃O₄ modifikasyonunun adsorban yüzey özelliklerini iyileştirerek adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

Her iki izoterm modeli de yüksek korelasyon katsayıları sunmakla birlikte Freundlich modeline ait R^2 değerinin (0.964) Langmuir modelinden (0.956) daha yüksek olması denge verilerinin Freundlich izotermi ile nispeten daha iyi açıklandığını göstermektedir. Bu durum adsorban yüzeyinin enerji bakımından heterojen bir karakter sergilediğine ve adsorpsiyonun farklı bağlanma enerjilerine sahip aktif bölgeler üzerinde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Freundlich sabitinin (n) değeri 3.41 ($1 < n < 10$) olarak bulunması Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunun elverişli olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca Langmuir sabiti kullanılarak hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerlerinin incelenen derişim aralığında 0.067-0.813 ($0 < R_L < 1$) arasında değişmesi adsorpsiyon sürecinin bu koşullarda elverişli olduğunu desteklemektedir.

3.2.8. Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Yabancı İyonların Etkisi

Çevresel numunelerin enstrümantal analizlerinde karşılaşılan temel kısıtlamalardan biri numune matriksinde bulunan yabancı iyonların analitlerin geri kazanımı üzerinde oluşturduğu girişim etkileridir. Karmaşık matriks bileşenleri, adsorban üzerindeki aktif

bağlanma bölgeleri için analit iyonlarıyla rekabete girerek yöntemin doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle geliştirilen SPE yönteminin seçiciliğini ve gerçek numunelere uygulanabilirliğini ortaya koymak için potansiyel yabancı iyonların Cd(II) geri kazanımı üzerindeki etkilerinin sistematik olarak değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu doğrultuda sentezlenen DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanının matriks toleransını belirlemek amacıyla 10.0 µg Cd(II) içeren model çözeltilere, çevresel örneklerde yüksek derişimlerde bulunabilen çeşitli katyon ve anyonlar ilave edilmiştir. Deneyler optimize edilen koşullar altında yürütülmüş olup elde edilen sonuçlar Tablo 7’de sunulmuştur.

Tablo 7. Yabancı iyonların, Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (DÇAB/Fe₃O₄ miktarı: 1.85 g L⁻¹, desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.014 M HCl, adsorpsiyon denge süresi: 3 dakika, desorpsiyon denge süresi: 3 dakika, pH:7.2)

İyonlar	Derişimi (mg L ⁻¹)	Eklendiği Tuzu	Geri Kazanım (%) Cd(II)
Na ⁺	5000	NaCl	94.6
K ⁺	250	KCl	98.2
Ca ²⁺	250	Ca(NO ₃) ₂	95.1
Mg ²⁺	250	Mg(NO ₃) ₂	95.6
CO ₃ ²⁻	250	Na ₂ CO ₃	97.3
NO ₃ ⁻	250	NaNO ₃	97.4
PO ₄ ³⁻	250	Na ₃ PO ₄	98.8
SO ₄ ²⁻	250	Na ₂ SO ₄	96.8
NH ₄ ⁺	250	NH ₄ Cl	96.4
Fe(II),Mn(II) Zn(II),Hg(II)	25	*	100.8

*Nitrat tuzları hâlinde eklenmiştir.

Numune matriksinde 5000 mg L⁻¹ gibi oldukça yüksek bir derişimde bulunan Na⁺ iyonunun varlığında geri kazanımın %94.6 düzeyinde gerçekleştiği saptanmıştır. Benzer şekilde 250 mg L⁻¹ derişimindeki K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi yaygın alkali ve toprak alkali iyonlarının varlığında geri kazanım değerleri sırasıyla %98.2, %95.1 ve %95.6 olarak belirlenmiştir.

İncelenen matriks etkileri kapsamında CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ ve NH₄⁺ gibi yaygın türlerin 250 mg L⁻¹ derişimdeki varlığı, geri kazanım verimi üzerinde anlamlı bir

olumsuz etki oluşturmamış; yüzde geri kazanım değerleri %94.8-%98.8 aralığında kantitatif düzeyde korunmuştur. Ayrıca her biri 25 mg L⁻¹ derişimde olan Fe(II), Mn(II), Zn(II) ve Hg(II) iyonlarından oluşan ağır metal karışımının varlığında dahi %100.8 geri kazanım elde edilmesi, sentezlenen adsorbanın Cd(II) iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterdiğini işaret etmektedir. Rekabetçi iyonların varlığında Cd(II) geri kazanımı kantitatif olarak sağlanmış ve DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanının karmaşık çevresel matrislerde güvenilir ve seçici performans gösterdiği belirlenmiştir.

3.2.9. Geliştirilen Metodun Analitik Ölçütleri

Cd(II) iyonlarının çevresel numunelerden tayini için DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı kullanılarak geliştirilen SPE yönteminin analitik performansını değerlendirmek amacıyla gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS), bağıl standart sapma (BSS) ve zenginleştirme faktörü (ZF) gibi temel analitik ölçütler hesaplanmıştır.

Yöntemin duyarlılığının en önemli göstergesi olan gözlenebilme sınırı (GS), 10 adet tanık analizinden elde edilen sonuçların standart sapmasının 3 katının zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır. Tayin sınırı (TS) ise aynı tanık analizlerinin standart sapmasının 9 katının zenginleştirme faktörüne oranlanmasıyla belirlenmiştir. Yöntemin kesinliğini ifade eden bağıl standart sapma (BSS) değerini belirlemek amacıyla, 10 µg Cd(II) içeren 10 adet bağımsız model çözelti optimum deneysel koşullarda hazırlanmış ve her biri için adsorpsiyon–desorpsiyon işlemi ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen geri kazanım sonuçları üzerinden BSS hesaplanarak yöntemin tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. Son olarak geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü (ZF), optimum numune hacmi olan 400 mL'nin elde edilen son hacim olan 5.0 mL'ye oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Sentezlenen DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı ile elde edilen analitik performans ölçütleri Tablo 8'de sunulmuştur.

Tablo 8. DÇAB/Fe₃O₄ ile geliştirilen SPE yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Cd(II)
GS (µg L ⁻¹)	0.99
TS (µg L ⁻¹)	2.98
BSS (%)	1.99
ZF	80
Doğrusal Aralık (mg L ⁻¹)	0.2-4.0
Korelasyon Katsayısı	0.9999

Önerilen yöntem için GS, TS, BSS ve ZF değerleri sırasıyla 0.99 µg L⁻¹, 2.98 µg L⁻¹, %1.99 ve 80 olarak hesaplanmıştır. Analitik performansın literatürde raporlanan benzer yöntemlerle karşılaştırılması Tablo 15'te sunulmuştur.

3.2.10. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları

DÇAB/Fe₃O₄ adsorbantı kullanılarak geliştirilen SPE yönteminin doğruluğunu ve gerçek numunelerdeki uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla Gümüşhane Organize Sanayi Bölgesi (OSB) ve Harşit Çayı'ndan alınan yüzey suyu örneklerinde ekleme/geri kazanım çalışmaları yürütülmüştür. Bu kapsamda 50 mL hacmindeki numunelere Cd(II) iyonları iki farklı miktarda (10 µg ve 20 µg) ilave edilmiş; analizler optimize edilen deneysel koşullar altında gerçekleştirilerek geri kazanım değerleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 9'da sunulmuştur.

Tablo 9. DÇAB/Fe₃O₄ ile Cd(II) iyonlarının SPE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanım çalışmaları (pH: 7.2, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5 mL)

Cd(II) Eklenen (µg)	OSB (Gümüşhane)		Harşit Çayı	
	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
0	GSA*	-	GSA	-
10.0	9.7 ± 0.3	97.0	9.4 ± 0.3	94.0
20.0	18.3 ± 0.5	91.5	19.4 ± 0.1	97.0

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 9 incelendiğinde Gümüşhane OSB su numunesine 10 µg ve 20 µg miktarlarında Cd(II) ilavesi sonrası geri kazanım değerlerinin sırasıyla %97.0 ve %91.5 olduğu; Harşit Çayı su numunesinde ise aynı ekleme miktarları için geri kazanımın sırasıyla %94.0 ve %97.0 olarak elde edildiği görülmektedir. Gerçek numunelerde Cd(II) derişimi gözlenebilme sınırının altında bulunmuş ve ekleme sonrası yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu durum, geliştirilen SPE yönteminin matris etkilerinden anlamlı düzeyde etkilenmediğini ve karmaşık su numunelerinde eser düzeydeki Cd(II) iyonlarının güvenilir biçimde tayinine olanak sağladığını göstermektedir.

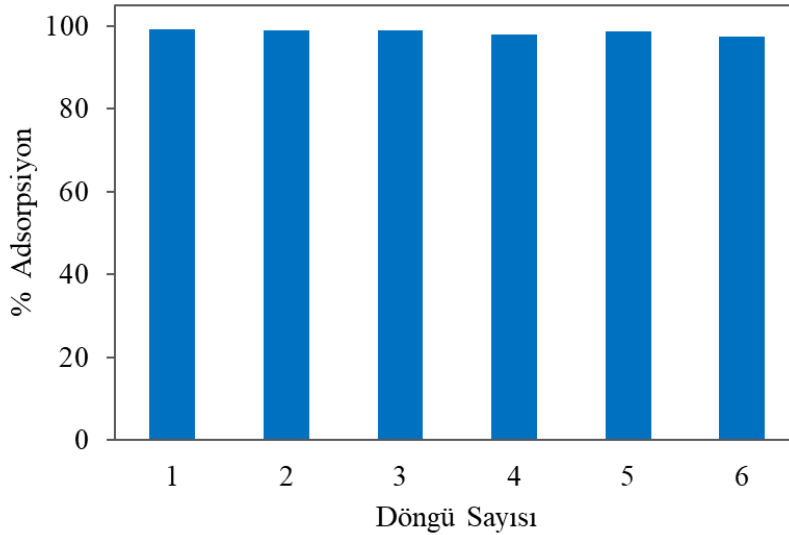
Geliştirilen SPE yönteminin doğruluğu test edildikten sonra yöntem gerçek numunelere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Gerçek numune matrisinde DÇAB/Fe₃O₄ ile Cd(II) tayini (Numune hacmi: 400 mL, son hacim: 5.0 mL)

Element	OSB (Gümüşhane)	Harşit Çayı
Cd(II) Derişimi (µg L ⁻¹)	3.40 ± 0.06	1.08 ± 0.01

3.2.11. DÇAB/Fe₃O₄ Adsorbanının Rejenerasyonsuz Tekrar Kullanılabilirliği

Geliştirilen DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanının rejenerasyon uygulanmaksızın ardışık kullanım döngülerindeki performansı, 10 µg Cd(II) iyonu kullanılarak incelenmiştir. Optimum koşullar altında her döngü sonunda adsorban çözeltiden ayrılmış ve çözeltide kalan Cd(II) derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Desorpsiyon işlemi uygulanmadan aynı adsorban tekrar aynı miktar Cd(II) çözeltisi ile temas ettirilerek işlem tekrarlanmıştır.



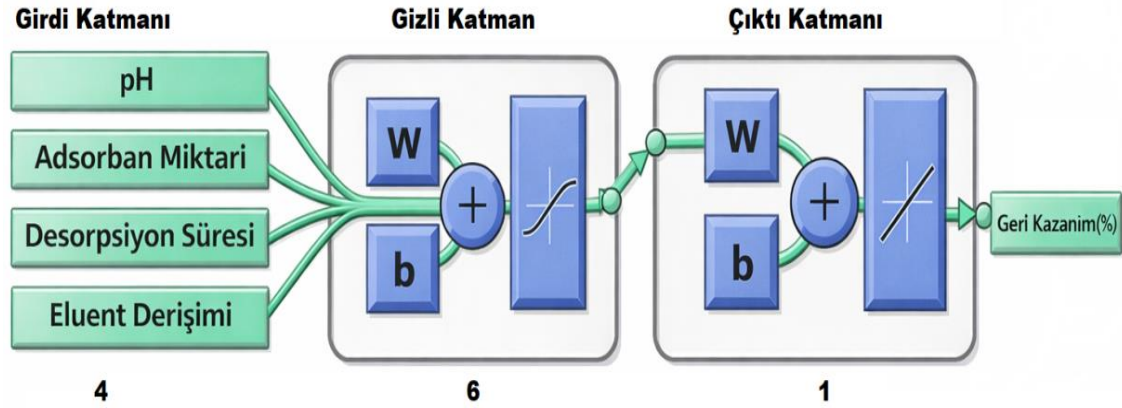
Şekil 26. DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanının rejenerasyonsuz ardışık kullanım döngülerindeki adsorpsiyon performansı

Şekil 26’da görüldüğü üzere, Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon verimi ilk döngüde %99.2 olarak belirlenmiş, izleyen döngülerde yalnızca sınırlı bir düşüş göstererek 6. döngü sonunda %97.5 seviyesinde kalmıştır. Bu küçük düşüş, aktif bağlanma bölgelerinin kısmen doygunluğa ulaşması ve yüzeyde kalıcı iyon birikimi gibi nedenlerle açıklanabilir. Altı döngü boyunca %97’nin üzerinde adsorpsiyon verimi sağlanması, DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanının rejenerasyon gerektirmeden tekrar kullanılabilir olduğunu ve uygulama açısından önemli bir avantaj sunduğunu göstermektedir.

3.2.12. Yapay Sinir Ağları (YSA) Model Sonuçları ve Performans Analizi

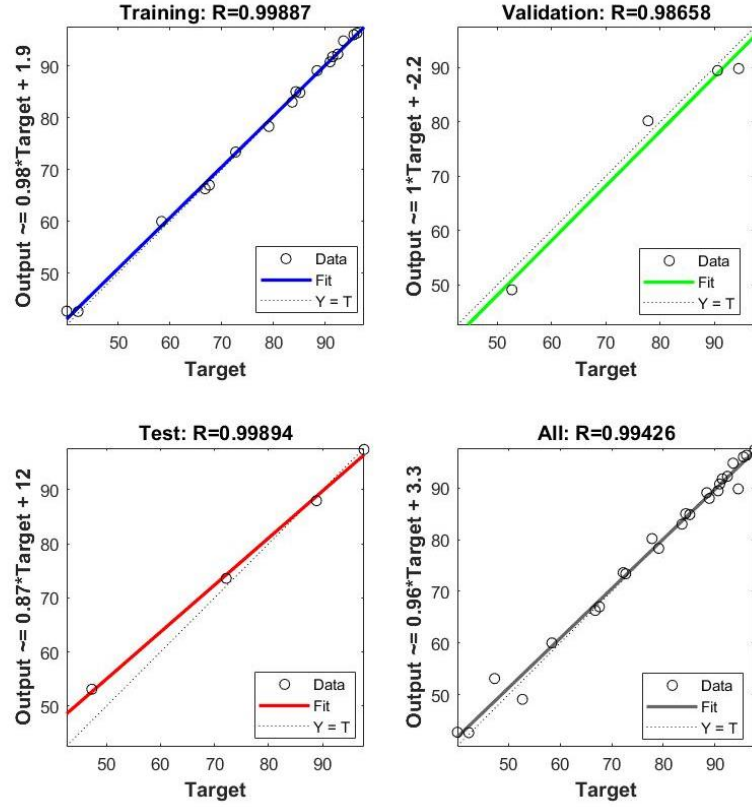
Bağımsız değişkenler (pH, adsorban miktarı, desorpsiyon süresi ve eluent derişimi) ile bağımlı değişken (% geri kazanım) arasındaki doğrusal olmayan ilişkiyi modelleyerek, Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı ile geri kazanım verimini yüksek doğrulukla öngörebilen YSA tabanlı bir tahmin modeli geliştirilmiştir. Bu amaçla kurulan ağ mimarisinde öncelikle modelin tahmin gücünü doğrudan etkileyen gizli katman nöron sayısı optimize edilmiştir. Literatürde optimum gizli katman nöron sayısının belirlenmesine yönelik genel bir kural veya formül bulunmadığından en uygun ağ

mimarisinin saptanması amacıyla gizli katmanda 2 ile 10 arasında değişen nöron sayıları test edilmiştir. Her bir ağ mimarisinin tahmin performansı ve genelleme yeteneği, Ortalama Kareysel Hata (MSE) ve Korelasyon Katsayısı (R) istatistiksel parametreleri üzerinden karşılaştırılmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda en düşük MSE ve en yüksek R değerini sağlayan optimum gizli katman nöron sayısının 6 olduğu belirlenmiştir. Bu doğrultuda nihai YSA modeli 4:6:1 (girdi:gizli:çıkı) mimarisinde yapılandırılmış ve ağ mimarisi Şekil 27’de verilmiştir.



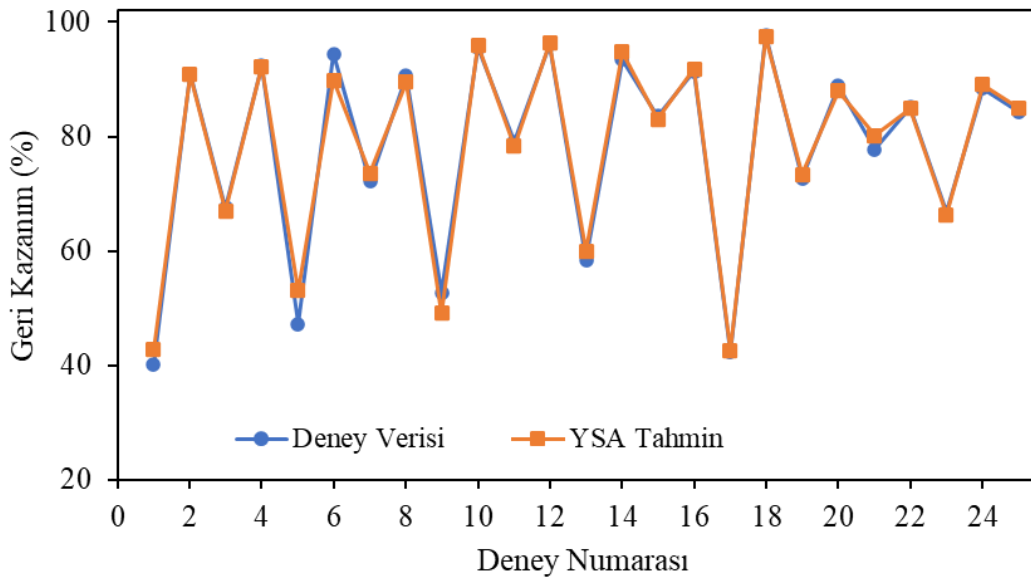
Şekil 27. Geliştirilen yapay sinir ağının (YSA) mimarisi

Geliştirilen modelin deneysel verileri temsil kapasitesi ve tahmin performansı, MATLAB Neural Network Toolbox aracılığıyla elde edilen regresyon grafikleri (Şekil 28) üzerinden değerlendirilmiştir. Regresyon analizi sonucunda; eğitim, doğrulama ve test veri setleri için korelasyon katsayısı (R) değerleri sırasıyla 0.99887, 0.98658 ve 0.99894 olarak belirlenmiştir. Tüm veri kümesi için hesaplanan 0.99426 düzeyindeki R değeri ve buna karşılık gelen belirleme katsayısı ($R^2=0.9885$); YSA model tahminlerinin, deneysel geri kazanım sonuçlarıyla mükemmel bir uyum içerisinde olduğunu ve geliştirilen modelin yüksek tahmin doğruluğunu ortaya koymaktadır. Özellikle test veri setinde elde edilen yüksek korelasyon, modelin daha önce karşılaşmadığı veri grupları için de yüksek doğrulukta tahminler üretebildiğini ve bu yönüyle güçlü bir genelleme yeteneği sergilediğini ortaya koymaktadır.

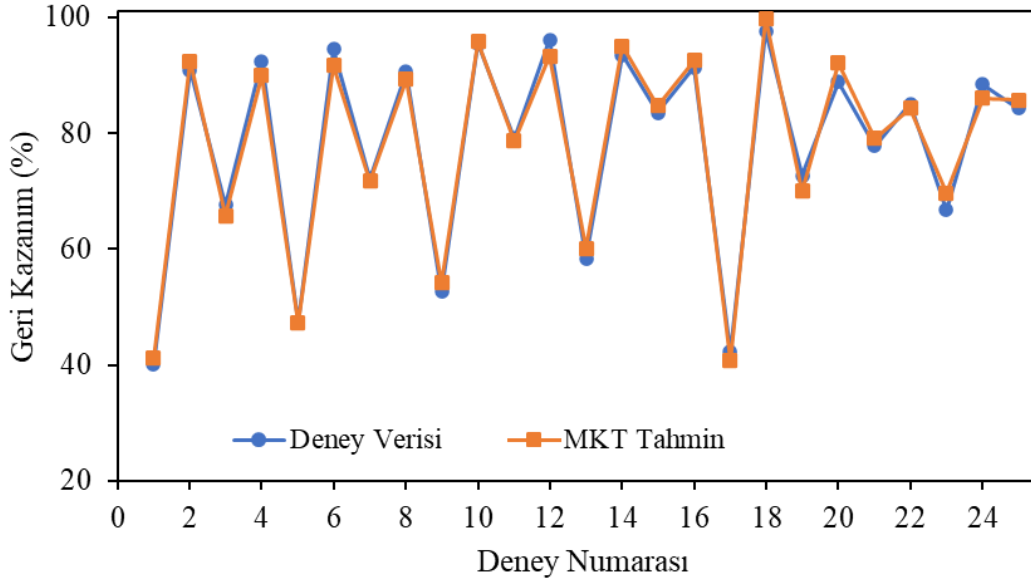


Şekil 28. DÇAB/Fe₃O₄ ile Cd(II) iyonu geri kazanımında YSA modeline ait eğitim, doğrulama ve test verileri için deneysel-tahmin değerleri arasındaki regresyon analizleri

Modelin deneysel veri noktaları üzerindeki tahmin performansını değerlendirmek amacıyla deneysel % geri kazanım değerleri ile YSA tarafından üretilen tahmin değerlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 29’da sunulmuştur.



Şekil 29. Cd(II) iyonları için deneysel geri kazanım değerleri ile YSA modeli tarafından tahmin edilen geri kazanım değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 30. Cd(II) iyonları için deneysel geri kazanım değerleri ile MKT modeli tarafından tahmin edilen geri kazanım değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 29 (YSA) ve Şekil 30 (MKT) incelendiğinde her iki modelin de geri kazanım değerlerini deneysel sonuçlarla yüksek bir uyum içerisinde öngördüğü görülmektedir. Tahmin edilen değerlerin deneysel veri noktalarını yakından takip etmesi ve sapmaların minimum düzeyde kalması her iki yaklaşımın da deneysel süreci başarıyla simüle ettiğini doğrulamaktadır. Bununla birlikte Şekil 29’da tahminlerin deneysel verilerle daha iyi örtüşmesi, YSA modelinin değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ve karmaşık etkileşimleri modellemede MKT’ye kıyasla daha üstün bir öngörü performansı sergilediğini ortaya koymaktadır.

3.3. SPE Sürecinin Tek Değişkenli (OVAT) Yaklaşım ile Optimizasyonu

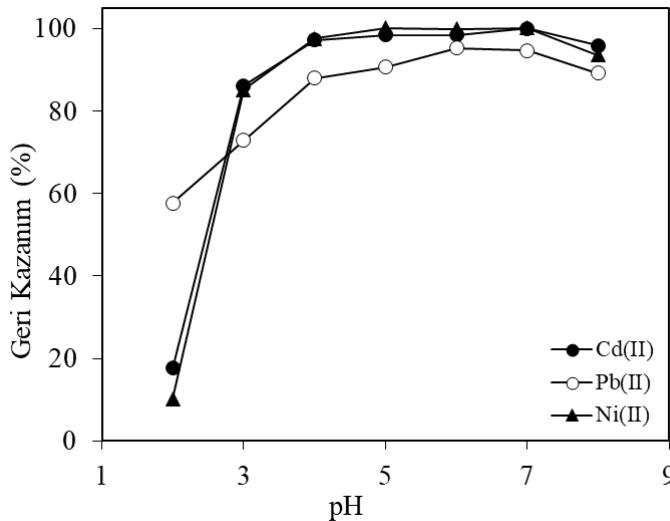
Bu bölümde DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbantı ile Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının; FKB/NiFe₂O₄ adsorbantı ile Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının SPE yöntemiyle eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesine yönelik geliştirilen yöntemlerde geri kazanım verimliliğini etkileyen deneysel parametreler klasik tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kapsamında sistematik olarak değerlendirilmiş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

3.3.1. Geri Kazanım Üzerine Sulu Çözelti pH’sının Etkisi

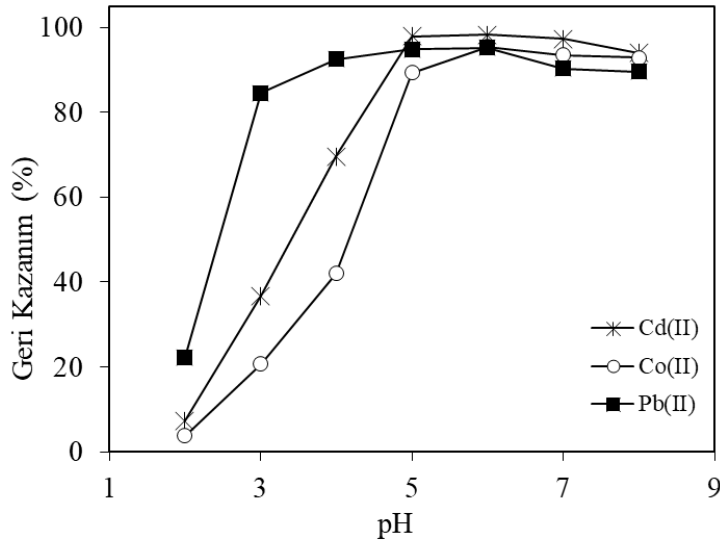
Sulu çözeltilerde pH değeri; metal iyonlarının çözeltideki kimyasal formunu, adsorbant yüzey yükünü ve yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesini doğrudan etkilemektedir (Parandi vd., 2025). Asidik pH koşullarında yüzey fonksiyonel gruplarının protonlanmasıyla adsorbant yüzeyi net pozitif karakter

kazanmakta, bu durum pozitif yüklü metal katyonları ile yüzey arasında elektrostatik itme kuvvetlerinin oluşmasına ve dolayısıyla adsorpsiyon veriminin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca düşük pH değerlerinde çözeltide yüksek derişimde bulunan H_3O^+ iyonlarının adsorban üzerindeki aktif bağlanma merkezleri için metal iyonlarıyla rekabete girmesi, metal iyonlarının yüzeye adsorbe olmasını sınırlandırarak geri kazanım verimini olumsuz yönde etkilemektedir. pH değerinin artmasıyla birlikte bu rekabet zayıflar ve metal iyonlarının adsorpsiyonu artar (Suo vd., 2019). Fakat yüksek pH koşullarında metal iyonlarının farklı hidroksit türleri ile kompleksleşme ve/veya metal hidroksitler hâlinde çökme eğilimi göstermesi ortamdaki serbest metal iyonu derişimini azaltarak adsorpsiyon verimliliğini düşürebilmektedir. Bu durum yöntemin analitik güvenilirliğini ve performansını doğrudan etkilediğinden optimum pH değerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Geliştirilen SPE yöntemlerinde metal iyonlarının eş zamanlı adsorpsiyonu üzerine pH etkisi diğer deneysel parametreler sabit tutulmak suretiyle pH 2.0-8.0 aralığında incelenmiştir. DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı ile Cd(II), Pb(II), ve Ni(II) iyonlarının; FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı ile ise Cd(II), Pb(II), ve Co(II) iyonlarının pH'a bağlı yüzde geri kazanım verimleri belirlenmiş ve elde edilen veriler doğrultusunda hazırlanan grafikler sırasıyla Şekil 31 ve Şekil 32'de sunulmuştur.



Şekil 31. Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi (DÇAB/CoFe₂O₄ miktarı: 2.0 g L⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika)



Şekil 32. Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi (FKB/NiFe₂O₄ miktarı: 2.0 g L⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika)

DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı ile gerçekleştirilen çalışmada sulu çözelti pH değerinin 2.0'dan 6.0'a artırılmasıyla adsorpsiyon verimi Cd(II) için %17.7'den %98.4'e, Pb(II) için %57.7'den %95.2'ye ve Ni(II) için %10.2'den %99.9'a yükselmiştir. Benzer şekilde FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı kullanılarak yürütülen çalışmada pH'ın 2.0'dan 6.0'a yükseltilmesiyle adsorpsiyon veriminin Cd(II) için %7.4'ten %98.2'ye, Co(II) için %3.8'den %95.4'e ve Pb(II) için %22.3'ten %95.2'ye yükseldiği belirlenmiştir. Çözelti pH'ı arttıkça adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların deprotonasyonu sonucu yüzeyin negatif yük kazanması, metal katyonlarıyla elektrostatik çekimi güçlendirerek adsorpsiyon verimini artırmaktadır. Bununla birlikte pH değerinin 8.0'a çıkarılması durumunda analit iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi nedeniyle adsorpsiyon veriminde düşüş eğilimi gözlenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanları kullanılarak geliştirilen SPE yöntemlerinde analit iyonlarının eş zamanlı kantitatif adsorpsiyonu için optimum pH değeri her iki yöntem için 6.0 olarak belirlenmiştir.

Sürme vd. (2024) tarafından manyetik *Pinus pinea* kaynaklı biyoadsorban kullanılarak yürütülen çalışmada elde ettiğimiz bulgularla uyumlu biçimde Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının eş zamanlı ekstraksiyonu için optimum pH değerinin 6.0 olduğu rapor edilmiştir. Benzer şekilde Hussain vd., (2026) sodyum aljinat ile modifiye edilmiş atık muz sapı kökenli biyokömür kompoziti kullanarak yürüttükleri çalışmada Cd(II), Co(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonlarının giderimleri için optimum pH değerini 6.0 olarak bildirmiştir.

3.3.2. Desorpsiyon Çözeltisinin Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde adsorban yüzeyine adsorbe edilen analitlerin kantitatif ve etkin biçimde geri kazanılması; kullanılan eluentin türüne, derişimine ve hacmine doğrudan bağlıdır. Metal iyonlarının zenginleştirilmesine yönelik SPE çalışmalarında çevresel etkilerinin düşük olması ve FAAS tayinlerinde belirgin matriks girişimine yol açmamaları nedeniyle eluent olarak genellikle HCl ve HNO₃ gibi inorganik asit çözeltileri tercih edilmektedir.

Asidik ortamda adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonlanması, metal-adsorban etkileşimlerini zayıflatarak metal iyonlarının çözelti fazına desorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır (Attaf vd., 2025). Bununla birlikte desorpsiyon çözeltisinin derişimi protonlanma derecesini ve dolayısıyla desorpsiyonun etkinliğini doğrudan belirleyen kritik bir parametredir. Düşük asit derişimlerinde adsorban-analit etkileşimleri yeterince giderilemediğinden geri kazanım verimleri düşük kalabilmektedir. Buna karşın yüksek asit derişimi yüzey fonksiyonel gruplarını olumsuz etkileyerek adsorbanın yapısal bütünlüğünde bozulmalara yol açabilmektedir (Yalçın vd., 2024). Dolayısıyla uygun eluent türünün ve optimum derişiminin belirlenmesi, hem desorpsiyon etkinliğinin maksimize edilmesi hem de adsorbanın yapısal kararlılığı ile yeniden kullanılabilirliğinin korunması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda; DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı yüzeyine adsorbe edilen Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları ile FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı yüzeyine adsorbe edilen Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı üzerine farklı derişimlerde HCl ve HNO₃ çözeltilerinin etkisi araştırılmıştır.

Tablo 11. DÇAB/CoFe₂O₄ ile analit iyonlarının geri kazanımına desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇAB/CoFe₂O₄: 2.0 g L⁻¹, desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika)

Derişim (M)	Geri Kazanım (%)					
	Cd(II)		Ni(II)		Pb(II)	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
0.001	0.1	0.1	0.1	4.5	0.1	0.1
0.005	82.4	90.2	69.9	75.5	0.1	4.9
0.01	98.8	97.7	86.9	88.4	47.5	43.3
0.05	99.9	99.5	93.7	90.7	94.3	92.5
0.10	101.3	99.5	96.1	94.5	99.9	98.3
0.20	99.7	98.5	97.3	95.7	100.3	98.1
0.30	98.0	99.7	99.2	97.6	100.2	99.4

DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanıyla yürütülen çalışmadan elde edilen bulgular HCl ve HNO₃ çözeltilerinin Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımında etkili olduğunu ve asit derişiminin artmasıyla birlikte geri kazanım değerlerinin belirgin biçimde yükseldiğini göstermiştir. HCl derişiminin 0.001 M'den 0.2 M'ye yükseltilmesiyle Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarına ait geri kazanım verimleri sırasıyla %0.1'den %99.7'ye, %0.1'den %100.3'e ve %0.1'den %97.3'e artmıştır (Tablo 11). Bu nedenle Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının eş zamanlı ve kantitatif geri kazanımı için 0.2 M HCl optimum desorpsiyon çözeltisi olarak belirlenmiştir.

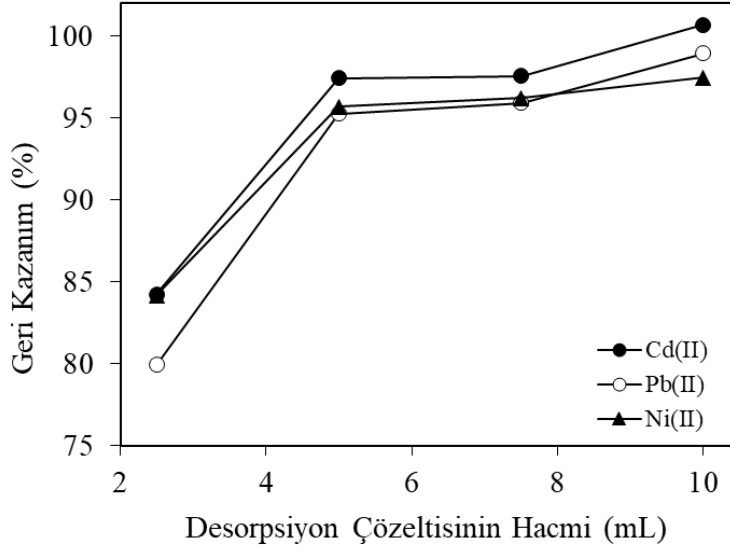
FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı ile yürütülen çalışmadan elde edilen bulgular Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımında her iki asidin de etkili olduğunu ve derişim artışıyla birlikte geri kazanım değerlerinin yükseldiğini göstermiştir. Özellikle Pb(II) iyonu için düşük derişimlerde geri kazanımın sınırlı kalmasına karşın derişim artırıldığında kantitatif düzeylere ulaşıldığı belirlenmiştir (Tablo 12). 0.1 M HCl kullanıldığında Cd(II), Co(II) ve Pb(II) için yüzde geri kazanım verimlerinin sırasıyla %98.1, %98.4 ve %98.8 olduğu saptanmış; daha yüksek derişimlerde ise geri kazanımda anlamlı bir iyileşme gözlenmemiştir. Dolayısıyla Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı ve kantitatif geri kazanımı için 0.1 M HCl optimum desorpsiyon çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Tablo 12. FKB/NiFe₂O₄ ile analit iyonlarının geri kazanımına desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (FKB/NiFe₂O₄: 2.0 g L⁻¹, desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 7 dakika)

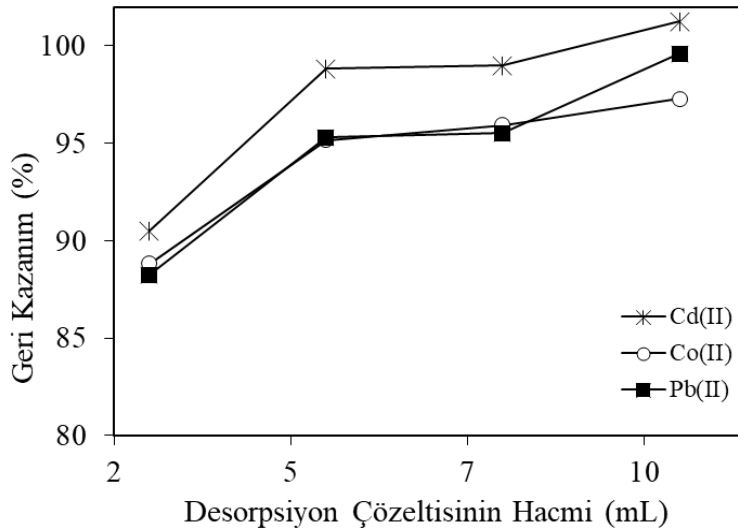
Derişim (M)	Geri Kazanım (%)					
	Cd(II)		Co(II)		Pb(II)	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
0.001	76.9	83.7	70.9	75.1	11.7	14.1
0.005	88.6	89.1	78.8	80.3	24.1	31.6
0.01	96.2	97.1	85.6	93.6	88.5	85.0
0.05	96.2	98.0	96.3	98.0	94.9	96.0
0.10	98.1	96.6	98.4	99.8	98.8	98.1
0.20	97.7	100.4	98.3	99.2	98.2	99.4
0.30	97.0	99.5	98.1	99.5	97.4	99.1

Geliştirilen SPE yöntemlerinde eluent türü ile optimum derişim belirlendikten sonra yöntemin duyarlılığını doğrudan etkileyen eluent hacminin optimizasyonuna geçilmiştir. Eluent hacminin optimizasyonu, yöntemin en önemli performans kriterlerinden biri olan yüksek zenginleştirme faktörünün elde edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Yetersiz eluent hacmi, analit iyonlarının adsorban yüzeyinden çözelti fazına kantitatif geçişini sınırlayarak düşük geri kazanım verimlerine yol açabilirken gereğinden fazla eluent kullanımı analitlerin seyrelmesine ve dolayısıyla zenginleştirme faktörünün azalmasına neden olabilmektedir. Bu doğrultuda DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbantı için 0.2 M HCl ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbantı için 0.1 M HCl eluent hacminin analit iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkisi 2.5-10.0 mL aralığında incelenmiştir.



Şekil 33. Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine 0.2 M HCl çözeltisinin hacminin etkisi (DÇAB/CoFe₂O₄ miktarı: 2.0 g L⁻¹, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika)

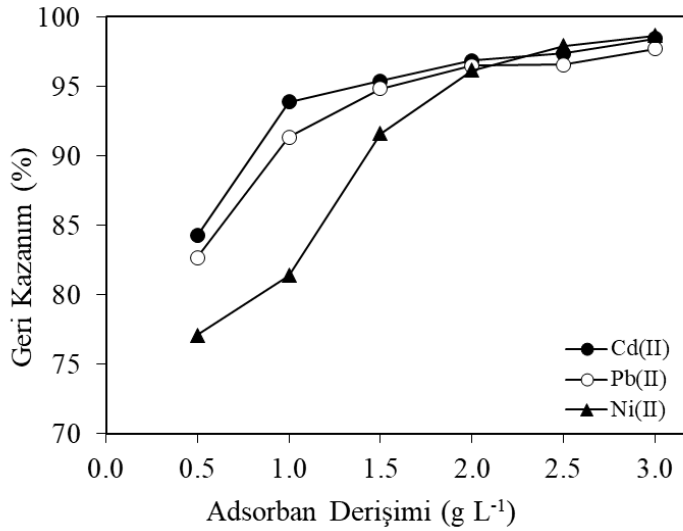


Şekil 34. Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine 0.1 M HCl çözeltisinin hacminin etkisi (FKB/NiFe₂O₄ miktarı: 2.0 g L⁻¹ adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 7 dakika)

Her iki yöntem için de eluent hacmi 2.5 mL'den 5.0 mL'ye artırıldığında analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı sağlanmıştır. Daha yüksek hacimlerde ise geri kazanım değerlerinde belirgin bir iyileşme gözlenmemiştir. Dolayısıyla yüksek bir zenginleştirme faktörü elde etmek ve eluent tüketimi ile atık oluşumunu azaltmak amacıyla her iki yöntem için sonraki tüm SPE deneylerinde optimum eluent hacmi 5.0 mL olarak belirlenmiştir.

3.3.3. Adsorban Miktarının Analit İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

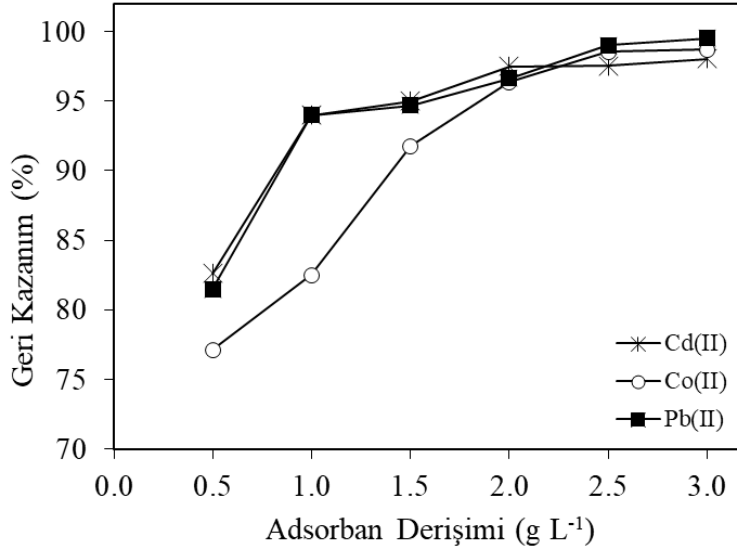
Adsorban miktarı; geliştirilen SPE yönteminde birim hacimdeki adsorban kütlelerini artırarak toplam yüzey alanını ve aktif bağlanma bölgelerinin sayısını artırdığından analit iyonlarının adsorpsiyon ve geri kazanım verimlerini etkileyen temel parametrelerden biridir (Ahmed vd., 2026). Adsorban miktarının yetersiz olması durumunda analit iyonları ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşimler sınırlanmakta ve buna bağlı olarak geri kazanım verimleri düşmektedir. Buna karşın adsorban miktarının gereğinden fazla artırılması; desorpsiyon basamağında analit iyonlarının kantitatif olarak elüe edilememesi, partikül aglomerasyonu ve buna bağlı kütle transferinin olumsuz etkilenmesi gibi nedenlerle geri kazanım verimini sınırlandırabilmektedir (Akbiyik vd., 2025). Bu kapsamda; DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorban miktarının analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi 0.5-3.0 g L⁻¹ aralığında incelenmiştir.



Şekil 35. DÇAB/CoFe₂O₄ miktarının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.2 M HCl, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika, pH:6.0)

Geliştirilen her iki yöntemde de adsorban miktarındaki artışa paralel olarak analit iyonlarının geri kazanım verimlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. DÇAB/CoFe₂O₄

adsorban miktarı 0.5 g L^{-1} 'den 2.0 g L^{-1} 'ye artırıldığında geri kazanım verimleri Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla %84.3'ten %96.8'e, %77.1'den %96.2'ye ve %82.7'den %96.5'e yükselmiştir (Şekil 35). FKB/NiFe₂O₄ adsorban miktarının 0.5 g L^{-1} 'den 2.0 g L^{-1} 'ye artırıldığında geri kazanım verimleri Cd(II), Co(II) ve Pb(II) için sırasıyla %82.60'tan %97.50'ye, %77.13'ten %96.38'e ve %81.47'den %96.62'ye artmıştır (Şekil 36).



Şekil 36. FKB/NiFe₂O₄ miktarının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, adsorpsiyon süresi: 1 dakika, desorpsiyon süresi: 7 dakika, pH:6.0)

Adsorban miktarındaki artışa paralel olarak artan geri kazanım verimi; erişilebilir yüzey alanı ile aktif bağlanma bölgelerinin sayısının artması ve buna bağlı olarak analit iyonlarının adsorban yüzeyine daha etkin şekilde adsorbe olmasıyla açıklanabilir. Bununla birlikte 2.0 g L^{-1} sonrasında geri kazanımdaki artışın sınırlı kalması; adsorban tüketimini artırması ve desorpsiyon basamağında elüsyon verimini olumsuz etkileyebilme olasılığı nedeniyle her iki adsorban için de optimum adsorban miktarı 2.0 g L^{-1} olarak belirlenmiş ve sonraki SPE deneylerinde bu değer kullanılmıştır.

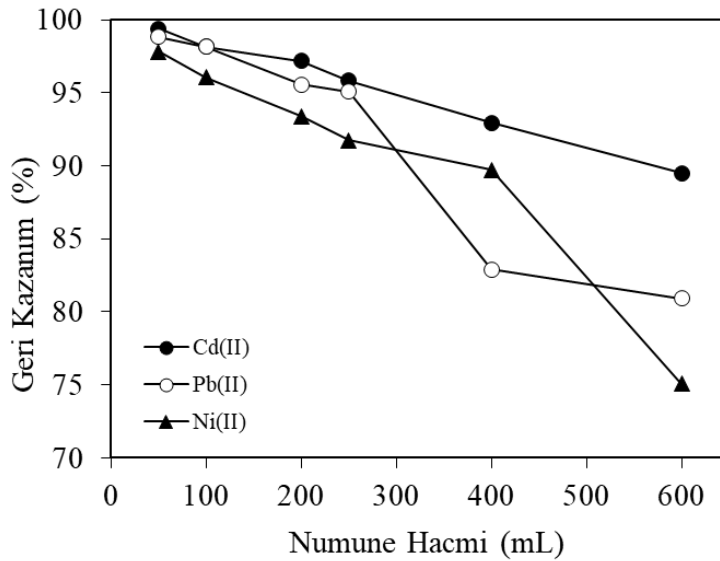
3.3.4. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Gerçek numunelerde düşük derişimlerde bulunan analitlerin doğru şekilde tayin edilmesi için yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek ve bu nedenle kantitatif geri kazanımın sağlandığı maksimum numune hacmini belirlemek büyük önem taşımaktadır (Ahmed vd., 2023). Bu kapsamda Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; pH değeri 6.0'a ayarlanmış, $5.0 \mu\text{g Cd(II)}$, $20.0 \mu\text{g}$

Pb(II) ve 10.0 µg Ni(II) ile 2.0 g L⁻¹ DÇAB/CoFe₂O₄ süspansiyonu içeren çözeltiler kullanılarak 50-600 mL numune hacmi aralığında incelenmiştir. Benzer şekilde Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; pH değeri 6.0'a ayarlanmış, 5.0 µg Cd(II), 10.0 µg Co(II) ve 20.0 µg Pb(II) ile 2.0 g L⁻¹ FKB/NiFe₂O₄ süspansiyonu içeren çözeltiler kullanılarak 50-600 mL numune hacmi aralığında değerlendirilmiştir.

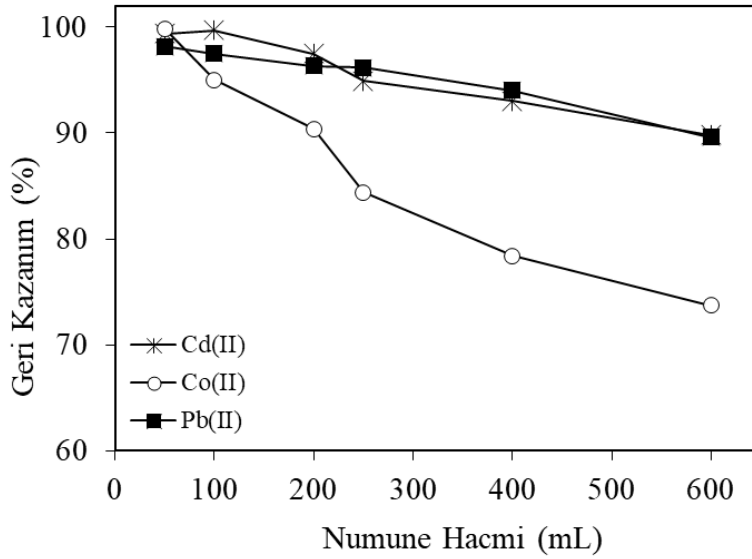
Adsorpsiyon deneyleri; uygun hacimli beherlerde, manyetik karıştırıcı üzerinde optimum temas süresince karıştırılarak yürütülmüştür. Adsorpsiyon işlemi sonrasında numuneler nuçe erleni kullanılarak 0.45 µm gözenek çapına sahip selüloz nitrat membran filtreden süzölmüş, analit iyonlarını adsorplamış adsorban membran üzerinde tutulmuştur. Membran üzerinde biriken adsorban polietilen santrifüj tüplerine aktarılmış ve desorpsiyon işlemi için DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı 5.0 mL 0.2 M HCl; FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı ise 5.0 mL 0.1 M HCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. Desorpsiyon deneyleri polietilen santrifüj tüplerinde gerçekleştirilmiş, desorpsiyon işlemi sonrasında adsorbanın çözeltilerden ayrılması için santrifüj cihazı kullanılmıştır.

DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı ile yürütölen çalışmada 50-200 mL aralığındaki numune hacimlerinde analit iyonlarının geri kazanımının kantitatif olduğu belirlenmiştir (Şekil 37). Buna karşın numune hacmi 200 mL'den 600 mL'ye çıkarıldığında Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanım değeri sırasıyla %97.2'den %89.5'e, %93.4'ten %75.1'e ve %95.6'dan %80.9'a düşmüştür. Bu nedenle kantitatif geri kazanım için optimum numune hacmi 200 mL olarak belirlenmiş, 5.0 mL eluent kullanıldığından ZF değeri 40 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 37. Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.2 M HCl, pH:6.0)

Benzer şekilde FKB/NiFe₂O₄ adsorbantı ile gerçekleştirilen çalışmada da numune hacminin artırılmasıyla geri kazanım verimlerinin azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 38). 50-200 mL aralığında yüksek geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Ancak numune hacminin 200 mL'den 600 mL'ye artırılmasıyla Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanım değerleri sırasıyla %97.5'ten %89.8'e, %90.4'ten %73.7'ye ve %96.3'ten %89.6'ya gerilemiştir. Bu bulgular doğrultusunda analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum numune hacmi 200 mL olarak belirlenmiş; 5.0 mL eluent hacmi ile ZF değeri 40 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 38. Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, pH:6.0)

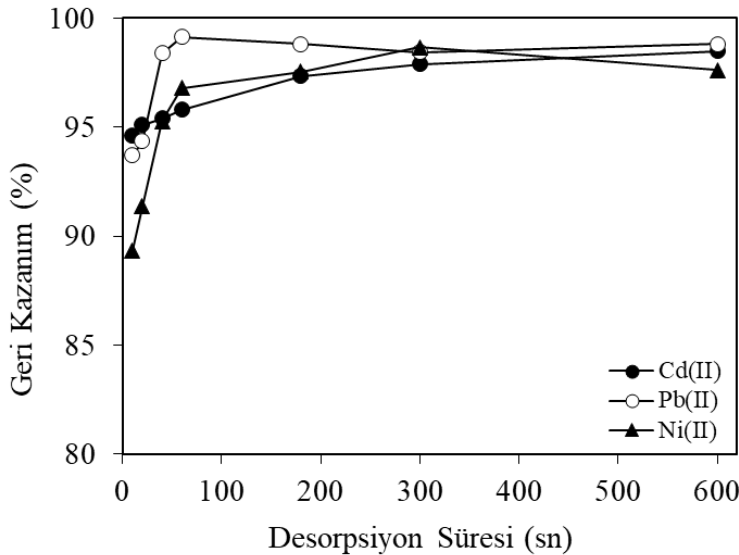
3.3.5. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi

Analit iyonlarının çözelti fazından adsorbant yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerine taşınarak tutulabilmesi için gerekli olan süre adsorpsiyon denge süresi olarak tanımlanmaktadır. Bu süreden önce işlemin sonlandırılması analit iyonlarının bir kısmının çözeltide kalmasına ve geri kazanım verimlerinin düşmesine neden olmaktadır (Arain ve Soylak, 2025). Diğer taraftan gereğinden uzun temas süreleri yalnızca zaman ve enerji tüketimini artırmakla kalmayıp sistemin dinamik doğası gereği analitlerin yüzeyden desorbe olarak yeniden çözelti fazına geçmesine neden olabilmektedir.

Bu kapsamda DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbantları üzerine analit iyonlarının adsorpsiyonunda optimum denge süresinin belirlenebilmesi amacıyla her bir adsorbant için ayrı ayrı olmak üzere ilgili analit iyonlarını içeren çözeltiler hazırlanmış ve 1-120 dakika zaman aralığında değişen temas sürelerinde adsorbant süspansiyonları ile muamele edilmiştir. Belirtilen sürelerde çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra adsorbant

ve çözeltilerin birbirinden ayrılması santrifüjleme yoluyla gerçekleştirilmiş ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan metal iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirilerek farklı sürelerde adsorplanan metal iyonlarının adsorpsiyon verimi değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, her iki adsorban için de analit iyonlarının 1 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaştığını göstermiş. Bu nedenle sonraki tüm çalışmalarda optimum adsorpsiyon denge süresi 1 dakika olarak belirlenmiştir.

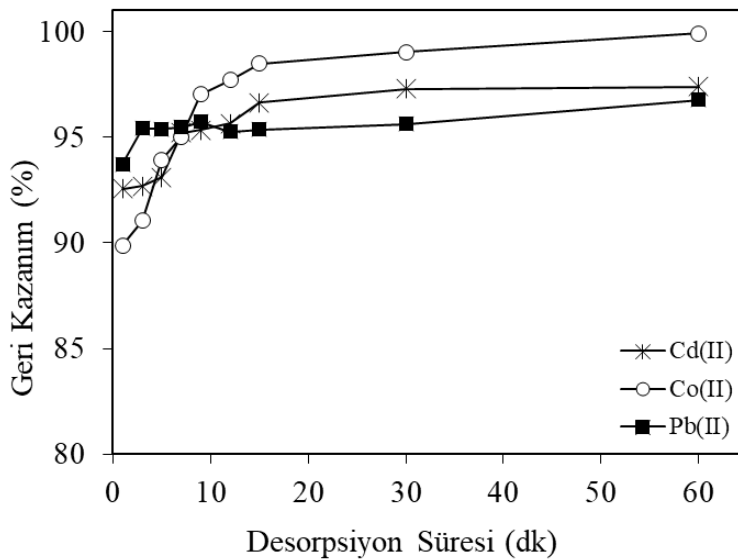
Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının DÇAB/CoFe₂O₄ yüzeyinden desorpsiyonu için gerekli olan optimum temas süresi 10-600 saniye aralığında araştırılmıştır. Bu amaçla pH 6.0'a ayarlanmış ve 5.0 µg Cd(II), 20.0 µg Pb(II) ve 10.0 µg Ni(II) iyonları içeren çözeltiler, 2.0 g L⁻¹ derişimde DÇAB/CoFe₂O₄ süspansiyonu ile optimum denge süresi boyunca muamele edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı santrifüj ile ortamdan ayrılmıştır. Desorpsiyon işlemi için adsorban üzerine 5.0 mL 0.2 M HCl çözeltisi ilave edilmiş ve karışım 10-600 saniye aralığında değişen temas sürelerinde çalkalanmıştır. Her bir temas süresinin sonunda DÇAB/CoFe₂O₄ yeniden santrifüj ile çözeltilerden ayrılarak desorpsiyon çözeltilerindeki Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen veriler desorpsiyon temas süresinin artmasıyla birlikte tüm analit iyonları için geri kazanım değerlerinde genel bir artış eğilimi olduğunu göstermiştir. 10-40 saniye aralığında geri kazanım değerlerinde hızlı bir yükselme gözlenmiş; özellikle 40. saniyede Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) için geri kazanım oranları sırasıyla %95.4, %98.4 ve %95.3 olarak belirlenmiştir (Şekil 39).



Şekil 39. Desorpsiyon denge süresinin Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.2 M HCl, pH:6.0)

Daha uzun temas sürelerinde geri kazanım değerlerinde sınırlı artışlar meydana gelmiş; 60 saniyeden sonra elde edilen geri kazanım verimleri büyük ölçüde sabitlenerek desorpsiyon dengesinin sağlandığı görülmüştür. Bu nedenle zaman verimliliği ve yöntem tekrarlanabilirliği göz önünde bulundurularak optimum desorpsiyon denge süresi 1 dakika olarak belirlenmiştir.

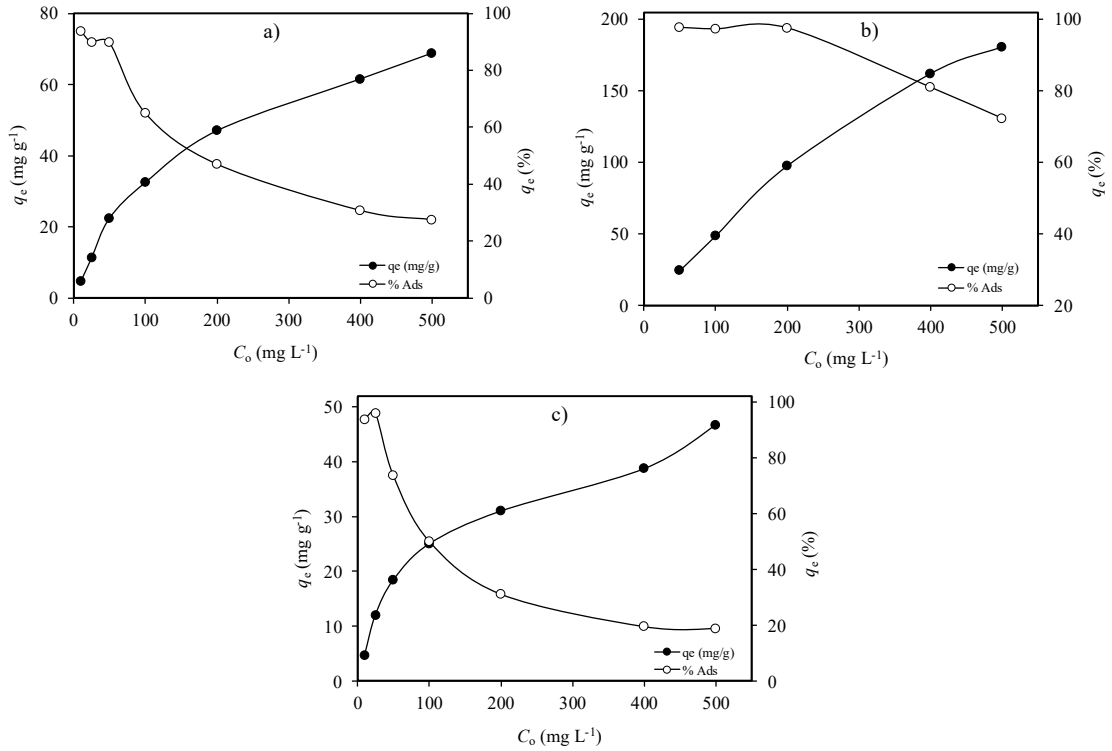
Benzer şekilde, FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı kullanılarak geliştirilen SPE yönteminde desorpsiyon denge süresinin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi 1-60 dakika aralığında incelenmiştir. Bu amaçla pH 6.0'a ayarlanmış ve 5.0 µg Cd(II), 10.0 µg Co(II) ve 20.0 µg Pb(II) iyonlarını içeren çözeltiler, optimum adsorpsiyon süresi boyunca FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı ile muamele edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra adsorban santrifüjleme ile ortamdan ayrılmıştır. Desorpsiyon işlemi için adsorban üzerine 5.0 mL 0.1 M HCl çözeltisi ilave edilmiş ve karışım 1-60 dakika aralığında değişen temas sürelerinde çalkalanmıştır. Her bir temas süresinin sonunda adsorban yeniden santrifüjleme ile çözeltilerden ayrılarak desorpsiyon çözeltilerindeki Cd(II), Co(II) ve Pb(II) derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen veriler, temas süresi arttıkça geri kazanım değerlerinin yükseldiğini ve 7. dakikadan itibaren tüm analitler için kantitatif geri kazanım düzeyine ulaşıldığını göstermiştir (Şekil 40). Nitekim 7. dakikada Cd(II), Co(II) ve Pb(II) için geri kazanım değerleri sırasıyla %95.2, %95.0 ve %95.5 olarak belirlenmiştir. Daha uzun temas sürelerinde geri kazanımdaki artışın sınırlı kaldığı gözlemlendiğinden zaman verimliliği de dikkate alınarak optimum desorpsiyon denge süresi 7 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 40. Desorpsiyon denge süresinin Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, pH:6.0)

3.3.6. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Başlangıç analit derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla pH'sı 6.0'a ayarlanmış farklı başlangıç derişimlerine sahip analit iyonu çözeltileri her biri 20 mg adsorban içeren santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilmiş ve optimum denge sürecince çalkalanmıştır. Daha sonra adsorban santrifüjleme ile çözeltiden ayrılmış; çözeltide adsorplanmadan kalan analit iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak başlangıç metal iyonu derişimlerine karşılık gelen adsorpsiyon verimi (%) ile birim adsorban kütlesi başına adsorplanan metal iyonu miktarı (q_e mg g⁻¹) hesaplanmış, DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanlarının her biri için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 41 ve Şekil 42'de verilmiştir.

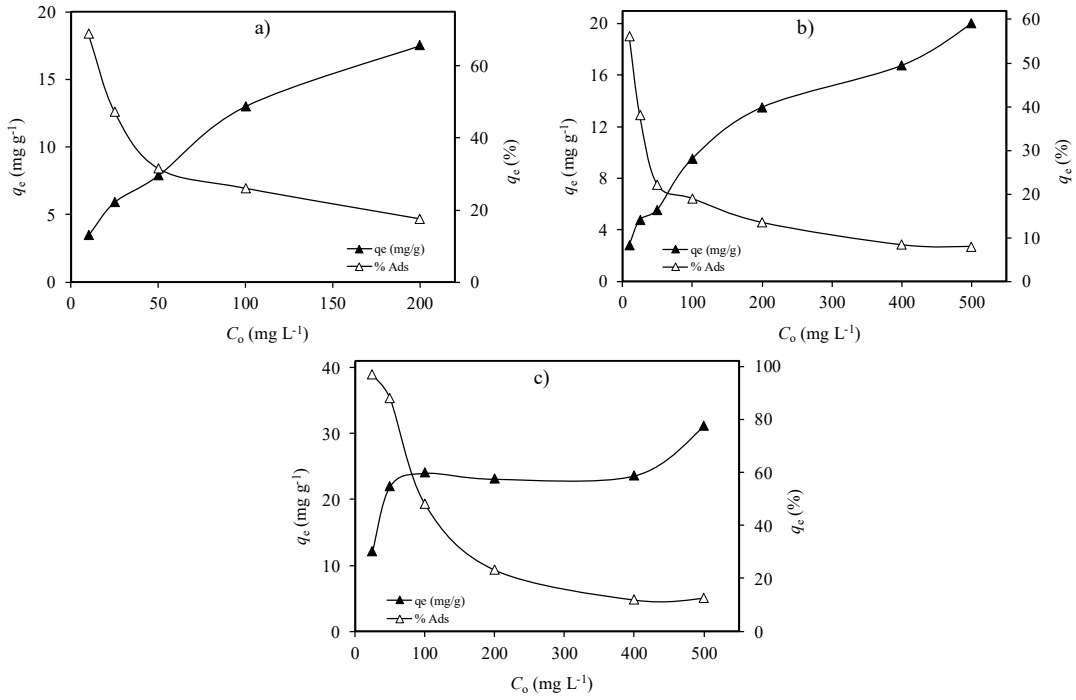


Şekil 41. (a) Cd(II), (b) Pb(II) ve (c) Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (DÇAB/CoFe₂O₄ miktarı: 20 mg, denge süresi: 1 dakika, pH:6.0)

Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının DÇAB/CoFe₂O₄ üzerine adsorpsiyon verimine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi; Cd(II) ve Ni(II) için 10-500 mg L⁻¹, Pb(II) için ise 50-500 mg L⁻¹ derişim aralığında değerlendirilmiştir. İncelenen derişim aralıklarında başlangıç metal iyonu derişiminin artmasıyla birlikte DÇAB/CoFe₂O₄'ün birim kütlesi başına adsorplanan metal iyonu miktarının (q_e) Cd(II) için 4.7 mg g⁻¹'den 68.8 mg g⁻¹'e, Pb(II) için 24.4 mg g⁻¹'den 180.8 mg g⁻¹'e ve Ni(II) için 4.7 mg g⁻¹'den 46.8 mg g⁻¹'e yükseldiği belirlenmiştir. Buna karşılık adsorpsiyon veriminin (%) Cd(II), Pb(II) ve Ni(II)

için sırasıyla %93.7'den %27.5'e, %97.8'den %72.3'e ve %93.6'dan %18.7'ye düştüğü görülmüştür.

Benzer şekilde Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının FKB/NiFe₂O₄ üzerine adsorpsiyon verimine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi; Cd(II) ve Co(II) için 10-500 mg L⁻¹, Pb(II) için ise 25-500 mg L⁻¹ derişim aralığında incelenmiştir. İncelenen derişim aralığında başlangıç metal iyonu derişiminin artırılmasıyla birlikte FKB/NiFe₂O₄'ün birim kütlesi başına adsorplanan metal iyonu miktarının (q_e) Cd(II) için 3.4 mg g⁻¹'den 17.5 mg g⁻¹'e, Co(II) için 2.8 mg g⁻¹'den 20.0 mg g⁻¹'e ve Pb(II) için 12.1 mg g⁻¹'den 31.1 mg g⁻¹'e yükseldiği belirlenmiştir. Buna karşılık adsorpsiyon verimi Cd(II), Co(II) ve Pb(II) için sırasıyla %68.8'den %17.5'e, %56.1'den %8.0'e ve %96.8'den %12.5'e düşmüştür.



Şekil 42. (a) Cd(II), (b) Co(II) ve (c) Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (FKB/NiFe₂O₄ miktarı: 20 mg, denge süresi: 1 dakika, pH:6.0)

Sabit adsorban miktarında başlangıç metal iyonu derişiminin artırılması, çözelti fazı ile adsorban yüzeyi arasındaki derişim gradyanını yükselterek kütle transferinin itici gücünü artırmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) artmasına neden olmaktadır. Ancak derişim arttıkça adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri kademeli olarak dolmaktadır. Aktif bölge sayısının sınırlı olması nedeniyle başlangıç derişimi yükseldikçe metal iyonlarının tamamı adsorplanamamakta, bu durumda q_e

değerleri artsa bile adsorpsiyon veriminde belirgin bir azalmaya yol açmaktadır (Duran vd., 2025).

3.3.7. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Analit iyonlarının adsorpsiyon davranışını açıklamak, adsorban-adsorbat etkileşimlerini aydınlatmak ve adsorbanların yüzey özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla adsorpsiyon izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Bu kapsamda DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanlarının adsorpsiyon davranışlarını ortaya koymak amacıyla denge derişimi (C_e) ile birim adsorban kütlesi başına adsorplanan metal iyonu miktarı (q_e) arasındaki ilişki incelenmiş ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Ayrıca modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla modifiye edilmemiş biyokömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izoterm modeli kullanılarak hesaplanmıştır.

Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının DÇAB/CoFe₂O₄ üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen doğrusal olmayan uyum eğrileri Şekil 43'te sunulmuştur. Modele ait izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 13'te verilmiştir.

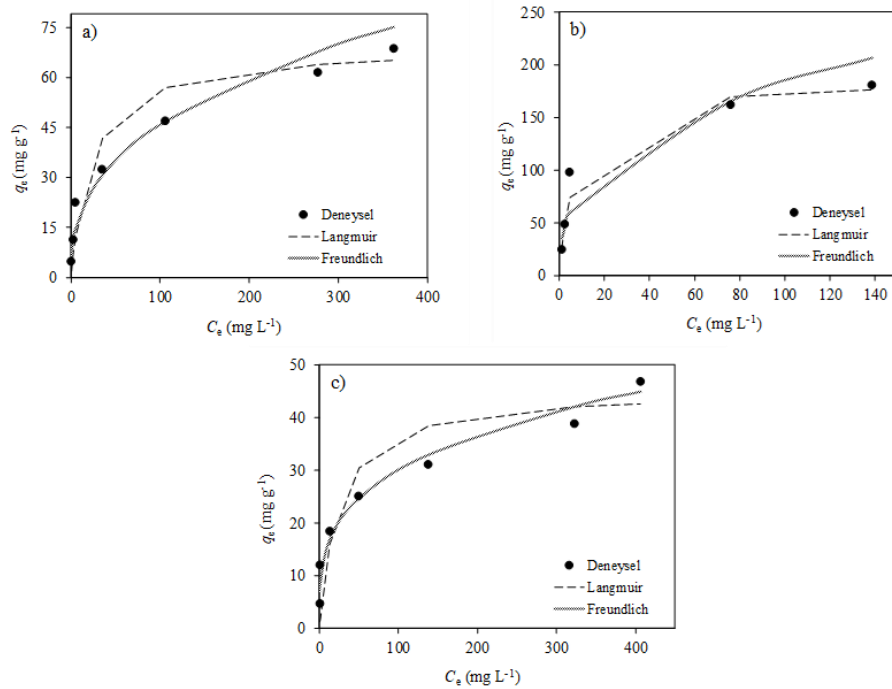
Tablo 13. DÇAB/CoFe₂O₄ için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)
<u>Langmuir izoterm modeli</u>			
q_{max}	69.4	185.2	45.2
b	0.043	0.141	0.041
R^2	0.9847	0.9977	0.9715
<u>Freundlich izoterm modeli</u>			
K_f	7.73	33.5	8.0
n	2.59	2.71	3.48
R^2	0.9456	0.8638	0.9092

Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları için Langmuir izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayılarının, Freundlich izoterm modeline kıyasla daha yüksek bulunması, adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeliyle daha iyi uyum gösterdiğini işaret etmektedir. Bu bulgu analit iyonlarının DÇAB/CoFe₂O₄ yüzeyindeki görece homojen aktif bölgelerde ağırlıklı olarak tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasıyla adsorplandığını düşündürmektedir.

Langmuir izoterm modeli ile DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanının Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) sırasıyla 69.4 mg g⁻¹, 185.2 mg g⁻¹ ve 45.2 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aynı iyonlar için DÇAB'nin q_{max} değerleri ise sırasıyla 42.9 mg g⁻¹, 75.8 mg g⁻¹ ve 16.8 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar CoFe₂O₄ modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini belirgin biçimde artırdığını göstermektedir. DÇAB/CoFe₂O₄'ün adsorpsiyon performansının SPE uygulamaları açısından literatürde raporlanan birçok adsorbana kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Tablo 15).

Adsorpsiyonun elverişliliğini değerlendirmek amacıyla Langmuir modelinden türetilen boyutsuz ayırma faktörü (R_L) ile Freundlich sabiti (n) hesaplanmıştır. 50-500 mg L⁻¹ başlangıç derişimi aralığında Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) için R_L değerleri sırasıyla 0.32-0.04, 0.12-0.01 ve 0.33-0.05 aralığında değişmektedir. R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm sabiti (n) değerlerinin Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla 2.59, 2.71 ve 3.48 olarak hesaplanması bu iyonların DÇAB/CoFe₂O₄ yüzeyi üzerinde elverişli bir adsorpsiyon davranışı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 43. Analit iyonlarının DÇAB/CoFe₂O₄ üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal olmayan uyum eğrileri: a) Cd(II) b) Pb(II) c) Ni(II)

Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının FKB/NiFe₂O₄ üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel veriler ile izoterm modellerinin doğrusal olmayan uyum eğrileri Şekil 44'te

sunulmuştur. Hesaplanan izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 14'te verilmiştir.

Tablo 14. FKB/NiFe₂O₄ için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

	Cd(II)	Pb(II)	Co(II)
<u>Langmuir izoterm modeli</u>			
q_{\max}	20.4	28.2	21.7
b	0.03	0.08	0.012
R^2	0.9518	0.9626	0.9614
<u>Freundlich izoterm modeli</u>			
K_f	1.25	14.5	1.43
n	2.19	9.12	2.36
R^2	0.9860	0.7589	0.9842

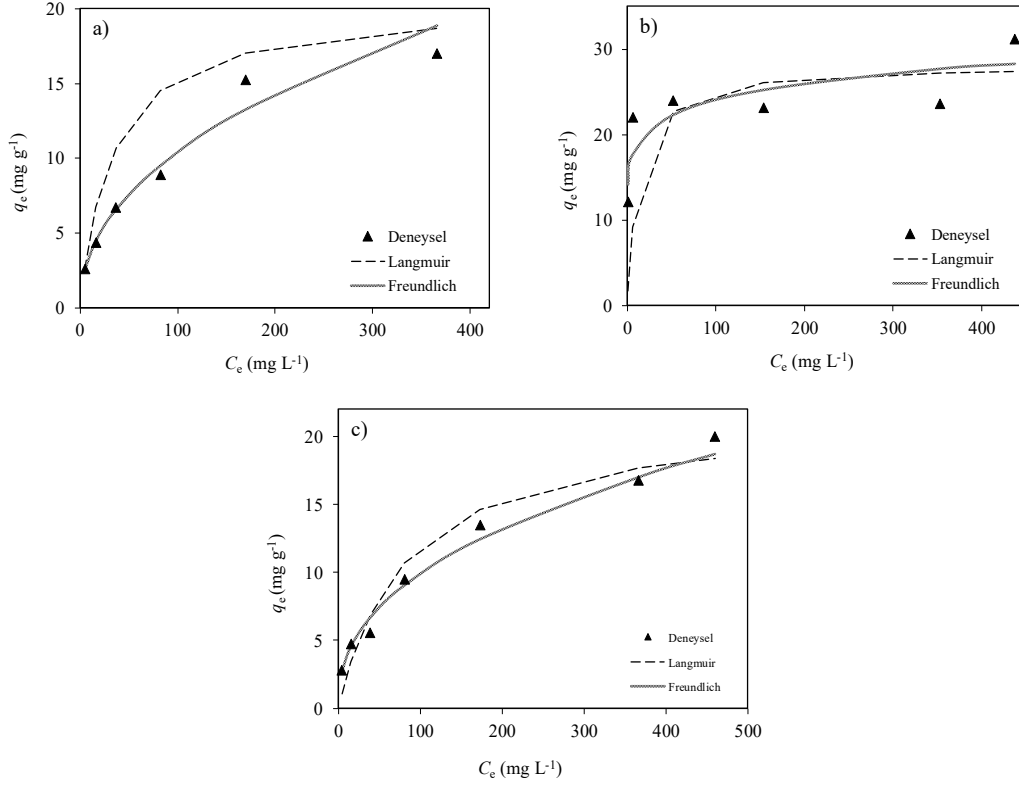
Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında Cd(II) ($R^2=0.9860$) ve Co(II) ($R^2=0.9842$) iyonları için Freundlich modelinin; Pb(II) iyonu için ise Langmuir modelinin ($R^2=0.9626$) daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Bu bulgu Cd(II) ve Co(II) iyonlarının FKB/NiFe₂O₄ yüzeyindeki heterojen aktif bölgelerde çok tabakalı bir adsorpsiyon davranışı sergileyebileceğine işaret ederken; Pb(II) iyonunun ise daha homojen yüzey bölgelerinde tek tabakalı bir adsorpsiyon eğilimi gösterdiğini düşündürmektedir.

Langmuir izoterm modeli kullanılarak FKB/NiFe₂O₄ adsorbanının q_{\max} değerleri Cd(II), Pb(II) ve Co(II) için sırasıyla 20.4 mg g⁻¹, 28.2 mg g⁻¹ ve 21.7 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. FKB için bu değerler ise sırasıyla 18.6 mg g⁻¹, 21.3 mg g⁻¹ ve 18.2 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar NiFe₂O₄ modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermektedir.

50-500 mg L⁻¹ derişim aralığında R_L değerleri Cd(II), Pb(II) ve Co(II) için sırasıyla 0.40-0.060, 0.20-0.020 ve 0.63-0.14 aralığında hesaplanmıştır. Tüm R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında bulunması adsorpsiyon sürecinin elverişli olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm sabiti (n) değerleri Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla 2.19, 9.12 ve 2.36 olarak hesaplanmıştır. n değerlerinin $1 < n < 10$ aralığında bulunması analit iyonlarının FKB/NiFe₂O₄ yüzeyinde elverişli bir adsorpsiyon davranışı sergilediğini göstermektedir.

Biyokömürlerin CoFe₂O₄ ve NiFe₂O₄ manyetik nanopartikülleri ile modifikasyonu sonucunda adsorpsiyon kapasitelerinde gözlenen belirgin artış, BET analiz bulguları ile tam bir uyum göstermektedir (Tablo 2). Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları, modifikasyon işlemiyle birlikte her iki adsorban sisteminde de özgül yüzey alanının

arttığını, toplam gözenek hacminin genişlediğini ve gözenek yapısının daha elverişli hâle geldiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 44. Analit iyonlarının FKB/NiFe₂O₄ üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal olmayan uyum eğrileri: a) Cd(II) b) Co(II) c) Pb(II)

Geliştirilen SPE yöntemlerinin analitik performansı, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmış ve elde edilen veriler Tablo 15'te özetlenmiştir.

Tablo 15. Analit iyonlarının FAAS ile tayininden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için literatürde raporlanan SPE yöntemlerinin karşılaştırılması

Adsorban	Analit	Yöntem	Analiz Metodu	ZF	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Ads. kapasitesi (mg g^{-1})	Ref.
Fe ₃ O ₄ @APTES @TX-114 ^a	Cd(II)	MSPE ^c	ICP-OES	21	0.889	1.4	9.9	Caner vd. (2025)
Polihidroksibuti rat-dietanolamin polimeri	Cd(II)	SPE	FAAS	100	0.13	3.0	29.8	Tuzen vd. (2016)
Ceviz kabuğu tozu/Fe ₃ O ₄	Cd(II)	SPE	FAAS	40	0.69	-	1.43	Khan vd. (2021)
MOF ^b (ZIF-8)@ Aljinat Nanokompoziti	Cd(II)	μSPE^f	FAAS	60	3.87	<5	9.1	Soylak vd. (2025)
	Ni(II)				7.47		9.4	

Tablo 15. (Devamı)

Adsorban	Analit	Yöntem	Analiz Metodu	ZF	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Ads. kapasitesi (mg g^{-1})	Ref.
Manyetik Fe_3O_4 kızılığaç talaşı biyokömürü / SiO_2 /CTAB ^c	Cd(II)	MSPE	FAAS	100	0.62	3.69	80	Duran ve Ozdes, (2021)
	Pb(II)				1.55	3.12	118.5	
Silica nanopartikül kaplı GO ^d	Ni(II)	dSPE ^g	FAAS	10	13.5	4.0	-	Seval ve Akdoğan, (2022)
Molibden disülfür nanosheets	Cd(II)	SPE	FAAS	71.4	0.37	3.0	10.32	Tamoradi Babaei vd. (2022)
	Pb(II)				1.09	4.8	15.04	
	Ni(II)				0.97	4.9	7.40	
Kitosan/tiyol ile fonksiyonelleştirilmiş MOF ^b	Pb(II)	SPE	GFAAS	25	0.033	3.9	425.3	Huang vd. (2020)
	Cd(II)				0.008	4.1	109.9	
Amberlite XAD-4 üzerine <i>E. profundum</i>	Pb(II)	SPE	ICP-OES	80	0.043	4.68	49.83	Ozdemir vd. (2021)
	Ni(II)				0.042	4.39	64.35	
MHE ^h kompleksi ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit	Co(II)	SPE	FAAS	250	0.25	2.4	6.8	Pourjavid vd. (2015)
	Ni(II)				0.18	2.1	7.0	
Piromellitik dianhidrit fonksiyonlu silika jel	Ni(II)	SPE	FAAS	100	0.11	≤ 3	33.4	Efe ve Imamoglu (2024)
	Cd(II)				0.02	≤ 3	26.2	
	Pb(II)				0.02	≤ 3	66.6	
DÇAB/ Fe_3O_4	Cd(II)	MSPE	FAAS	80	0.99	1.99	79.4	Bu çalışma
	Cd(II)				0.35	1.98	69.4	
DÇAB/ CoFe_2O_4	Pb(II)	MSPE	FAAS	40	2.67	3.31	185.2	Bu çalışma
	Ni(II)				1.83	2.67	45.2	
	Cd(II)				0.22	2.9	20.4	
FKB/ NiFe_2O_4	Pb(II)	MSPE	FAAS	40	1.81	3.1	28.2	Bu çalışma
	Co(II)				1.49	3.2	21.7	

^a Fe_3O_4 nanopartikülleri (3-aminopropil)trietoksisilan ve polietilen glikol tert-oktilfenil eter ile kaplanmış, ^bMetal-organik Çerçeve (MOF), ^cSetiltrimetilamonyum bromür (CTAB), ^dGrafen oksit (GO), ^eManyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE), ^fMikro katı faz ekstraksiyonu (μ -SPE), ^gDispersif katı faz ekstraksiyonu (dSPE), ^hN-(5-metil-2-hidroksiasetofenon)-N'-(2-hidroksiasetofenon) etilen diamin,

3.3.8. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi

SPE yönteminde analit iyonları ile birlikte bulunan yabancı iyonlar, adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine bağlanmak üzere rekabete girebilmekte, bu durum adsorpsiyon sürecini olumsuz etkileyerek geri kazanım veriminde azalmaya yol açabilmektedir (Ahmed vd., 2023; Türker ve Acar, 2025). Geliştirilen SPE yöntemlerinin seçiciliğini ve gerçek numune matrislerindeki uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla girişim çalışmaları yürütülmüştür. Bu kapsamda gerçek numunelerde bulunması muhtemel matris bileşenleri (anyon ve katyonlar) model çözeltilere belirli derişimlerde ilave edilmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyon deneyleri sonucunda eşlik eden iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerinde girişim etkisi oluşturup oluşturmadığı belirlenmiştir. Elde edilen bulgular yüksek derişimlerde bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ ile Fe(II) , Mn(II) , Zn(II) ve Hg(II) iyonlarının ortamda bulunmasının DÇAB/ CoFe_2O_4 adsorbanı ve FKB/ NiFe_2O_4 adsorbanı ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda analit iyonlarının geri kazanımı üzerinde anlamlı bir olumsuz etki oluşturmadığını göstermiştir (Tablo 16 ve Tablo 17).

Tablo 16. Yabancı iyonların, Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (DÇAB/ CoFe_2O_4 miktarı: 2.0 g L^{-1} , desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: $5.0 \text{ mL } 0.2 \text{ M HCl}$, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 1 dakika, pH:6.0)

İyonlar	Derişimi (mg L^{-1})	Eklendiği Tuzu	Geri Kazanım (%)		
			Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)
Na^+	5000	NaCl	93.0 ± 3.1	93.6 ± 1.5	95.7 ± 0.4
K^+	250	KCl	98.8 ± 3.5	97.8 ± 1.6	97.2 ± 4.5
Ca^{2+}	250	$\text{Ca(NO}_3)_2$	96.1 ± 0.4	97.8 ± 1.9	97.3 ± 2.4
Mg^{2+}	250	$\text{Mg(NO}_3)_2$	97.2 ± 0.9	96.5 ± 2.5	96.7 ± 0.2
CO_3^{2-}	250	Na_2CO_3	93.9 ± 0.1	93.5 ± 0.1	92.3 ± 3.3
NO_3^-	250	NaNO_3	98.8 ± 5.3	98.9 ± 2.2	98.4 ± 2.6
PO_4^{3-}	250	Na_3PO_4	95.6 ± 3.6	90.6 ± 0.4	95.6 ± 1.1
SO_4^{2-}	250	Na_2SO_4	94.7 ± 1.7	90.2 ± 2.0	91.4 ± 0.6
NH_4^+	250	NH_4Cl	96.3 ± 0.3	94.1 ± 2.3	94.5 ± 1.3
Fe(II),Mn(II) Zn(II),Hg(II)	25	*	99.2 ± 1.8	100.1 ± 1.6	101.4 ± 0.7

*Nitrat tuzları hâlinde eklenmiştir.

Tablo 17. Yabancı iyonların, Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (FKB/NiFe₂O₄ miktarı: 2.0 g L⁻¹, desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.1 M HCl, adsorpsiyon denge süresi: 1 dakika, desorpsiyon denge süresi: 7 dakika, pH:6.0)

İyonlar	Derişimi (mg L ⁻¹)	Eklendiği Tuzu	Geri Kazanım (%)		
			Cd(II)	Pb(II)	Co(II)
Na ⁺	5000	NaCl	94.2 ± 1.6	94.6 ± 0.5	91.1 ± 0.1
K ⁺	250	KCl	97.7 ± 0.1	99.3 ± 2.4	96.6 ± 1.1
Ca ²⁺	250	Ca(NO ₃) ₂	93.4 ± 3.1	94.7 ± 3.6	90.9 ± 1.3
Mg ²⁺	250	Mg(NO ₃) ₂	93.2 ± 0.8	96.1 ± 1.7	91.4 ± 2.9
CO ₃ ²⁻	250	Na ₂ CO ₃	98.7 ± 2.1	97.6 ± 0.5	96.8 ± 1.0
NO ₃ ⁻	250	NaNO ₃	98.0 ± 1.4	95.7 ± 1.8	97.0 ± 0.9
PO ₄ ³⁻	250	Na ₃ PO ₄	98.9 ± 1.3	94.6 ± 1.2	95.8 ± 2.5
SO ₄ ²⁻	250	Na ₂ SO ₄	96.2 ± 1.7	91.9 ± 3.9	98.5 ± 0.8
NH ₄ ⁺	250	NH ₄ Cl	93.2 ± 0.4	90.1 ± 0.2	91.0 ± 1.6
Fe(II),Mn(II) Zn(II),Hg(II)	25	*	98.7 ± 0.2	97.8 ± 1.1	98.8 ± 1.3

*Nitrat tuzları hâlinde eklenmiştir.

Her iki adsorban için tüm analit iyonlarında geri kazanım değerlerinin %90'ın üzerinde bulunması eşlik eden iyonların önemli bir girişim etkisi oluşturmadığını göstermektedir. Bu durum geliştirilen SPE yöntemlerinin yüksek seçiciliğe sahip olduğunu ve karmaşık gerçek numune matrikslerinde güvenilir biçimde uygulanabileceğini ortaya koymaktadır.

3.3.9. Geliştirilen Metotların Analitik Ölçütleri

Geliştirilen SPE yöntemlerinin analitik performansını değerlendirmek amacıyla; kesinlik, gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve zenginleştirme faktörü (ZF) gibi temel performans kriterleri incelenmiştir. Bu kapsamda kesinlik, her bir yöntem için optimum koşullarda gerçekleştirilen 10 tekrarlı deneylerden elde edilen bağıl standart sapma (BSS) değerleri ile değerlendirilmiştir. Her bir analit iyonu için GS, 10 adet tanık (blank) ölçümünden elde edilen standart sapmanın üç katının ZF'ye bölünmesiyle; TS ise standart sapmanın dokuz katının ZF'ye bölünmesiyle hesaplanmıştır. ZF, her bir yöntem için belirlenen optimum numune hacminin desorpsiyon sonrası elde edilen son hacme oranlanmasıyla elde edilmiştir. DÇAB/CoFe₂O₄ ile geliştirilen SPE yöntemine ait

analitik performans ölçütleri Tablo 18’de, FKB/NiFe₂O₄ ile geliştirilen SPE yöntemine ait ölçütleri ise Tablo 19’da sunulmuştur.

Tablo 18. DÇAB/CoFe₂O₄ ile geliştirilen SPE yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)
GS (µg L ⁻¹)	0.35	2.67	1.83
TS (µg L ⁻¹)	1.05	8.02	5.50
BSS (%)	1.98	3.31	2.67
ZF	40	40	40
Doğrusal Aralık (mg L ⁻¹)	0.04-2.0	0.30-10.0	0.20-5.0
Korelasyon Katsayısı	0.9998	0.9999	0.9998

Tablo 19. FKB/NiFe₂O₄ ile geliştirilen SPE yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Cd(II)	Pb(II)	Co(II)
GS (µg L ⁻¹)	0.22	1.81	1.49
TS (µg L ⁻¹)	0.66	5.42	4.46
BSS (%)	2.9	3.1	3.2
ZF	40	40	40
Doğrusal Aralık (mg L ⁻¹)	0.02-2.0	0.20-10.0	0.20-5.0
Korelasyon Katsayısı	0.9998	0.9999	0.9998

Geliştirilen SPE yöntemlerinin analitik performansını literatürdeki mevcut yöntemlerle kıyaslamak amacıyla hazırlanan karşılaştırmalı veriler Tablo 15’te sunulmuştur. Tablo 15’in incelenmesi sonucunda geliştirilen yöntemlerin literatürde raporlanan birçok yöntemle kıyasla daha düşük BSS (%) ve GS değerleriyle birlikte daha yüksek zenginleştirme faktörleri sağlayabildiği görülmektedir.

3.3.10. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen SPE yöntemlerinin doğruluğu ve farklı numune matrislerine uygulanabilirliği, çeşitli kaynaklardan temin edilen su numunelerinde gerçekleştirilen ekleme/geri kazanma deneyleri ile değerlendirilmiştir. Bu amaçla her iki yöntem için de 50 mL hacmindeki numunelere analit iyonları farklı derişimlerde ilave edilmiş ve numuneler, optimize edilmiş deneysel koşullar altında ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemini takiben geri kazanılan analit iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edilmiş ve elde edilen geri kazanım verileri Tablo 20 ve Tablo 21’de sunulmuştur.

Tablo 20. DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbantı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin su numunesi matrislerine analit ekleme/geri kazanma çalışması (pH:6.0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5.0 mL)

Element	Eklenen (µg)	Madencilik Faaliyet Alanından Geçen Dere		Harşit Çayı		OSB (Gümüşhane)	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	GSA*	-	GSA*	-	GSA*	-
	50.0	46.6 ± 0.1	93.2	47.8 ± 0.5	95.5	44.6 ± 1.1	89.2
	100.0	99.5 ± 0.7	99.5	103.5 ± 0.9	103.5	87.4 ± 0.5	87.4
Cd(II)	0	GSA*	-	GSA*	-	GSA*	-
	10.0	9.72 ± 0.2	97.2	10.1 ± 0.4	101.0	9.21 ± 0.2	92.1
	20.0	20.5 ± 0.4	102.5	18.9 ± 0.3	94.5	17.6 ± 0.1	88.1
Ni(II)	0	GSA*	-	GSA*	-	GSA*	-
	10.0	10.3 ± 0.6	103.0	10.1 ± 0.4	101.0	8.81 ± 0.2	88.1
	20.0	17.6 ± 0.5	88.0	19.0 ± 0.6	95.0	18.3 ± 0.7	91.5

*Gözlenebilirme sınırının altında

Tablo 21. FKB/NiFe₂O₄ adsorbantı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin su numunesi matrislerine analit ekleme/geri kazanma çalışması (pH:6.0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5.0 mL)

Element	Eklenen (µg)	Madencilik Faaliyet Alanından Geçen Dere		Harşit Çayı		OSB (Gümüşhane)	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	GSA*	-	GSA*	-	GSA*	-
	50.0	45.2 ± 2.5	90.3	47.7 ± 0.1	95.3	44.0 ± 3.3	88.0
	100.0	95.7 ± 3.2	95.7	101.5 ± 0.7	101.5	89.4 ± 1.0	89.4
Cd(II)	0	GSA*	-	GSA*	-	GSA*	-
	10.0	8.95 ± 0.13	89.5	9.07 ± 0.12	90.7	8.73 ± 0.12	87.3
	20.0	18.2 ± 0.8	91.0	17.6 ± 0.2	88.0	17.8 ± 0.4	89.0
Co(II)	0	GSA*	-	GSA*	-	GSA*	-
	10.0	9.16 ± 0.03	91.6	9.60 ± 0.71	96.0		
	20.0	17.3 ± 0.7	86.6	18.5 ± 0.5	92.4		

*Gözlenebilirme sınırının altında

Tablo 20 incelendiğinde, farklı derişimlerde analit ilavesi yapılarak gerçekleştirilen ekleme/geri kazanım çalışmaları sonucunda Pb(II) için geri kazanım değerlerinin %87.4-%103.5, Cd(II) için %88.1-%102.5 ve Ni(II) için %88.0-%103.0 aralığında değiştii görülmektedir. Elde edilen geri kazanım değerleri, geliştirilen SPE yönteminin karmaşık matris yapısına sahip su numunelerinde matris bileşenlerinden belirgin ölçüde etkilenmediğine işaret etmektedir. Sonuç olarak DÇAB/CoFe₂O₄

kullanılarak geliştirilen yöntem, çevresel su numunelerinde eser düzeyde bulunan metal iyonlarının tayininde yüksek doğruluk ve kesinlikle uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Yine Tablo 21 incelendiğinde, farklı derişimlerde analit ilavesi yapılarak gerçekleştirilen ekleme/geri kazanım çalışmaları sonucunda Pb(II) için geri kazanım değerlerinin %88.0-%101.5, Cd(II) için %87.3-%91.0 ve Co(II) için %86.6-%96.0 aralığında değiştiği görülmektedir. Elde edilen bu geri kazanım verimleri, FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı ile geliştirilen SPE yönteminin karmaşık matriks yapısına sahip su numunelerinde matriks bileşenlerinden önemli ölçüde etkilenmediğini göstermektedir. Sonuç olarak yöntem, çevresel su numunelerinde eser düzeyde metal iyonlarının tayininde yüksek doğruluk, kesinlik ve seçicilikle uygulanabileceğini göstermektedir.

Yöntemlerin doğruluk çalışmaları tamamlandıktan sonra DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanları kullanılarak geliştirilen SPE yöntemleri gerçek numunelere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 22 ve 23'te sunulmuştur.

Tablo 22. DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin gerçek su numuneleri matrikslerinde ağır metal tayini (Su numuneleri: 200 mL, son hacim: 5.0 mL)

Element	Madencilik Faaliyet Alanından Geçen Dere (µg L ⁻¹)	Harşit Çayı (µg L ⁻¹)	OSB (Gümüşhane) (µg L ⁻¹)
Pb(II)	GSA*	20.90 ± 0.80	GSA*
Cd(II)	2.81 ± 0.02	GSA*	GSA*
Ni(II)	8.32 ± 0.30	7.21 ± 0.18	6.19 ± 0.14

*Gözlenebilirme sınırının altında

Tablo 23. FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin gerçek su numuneleri matrikslerinde ağır metal tayini (Su numuneleri: 200 mL, son hacim: 5.0 mL)

Element	Madencilik Faaliyet Alanından Geçen Dere (µg L ⁻¹)	Harşit Çayı (µg L ⁻¹)	OSB (Gümüşhane) (µg L ⁻¹)
Pb(II)	GSA*	31.81 ± 1.42	GSA*
Cd(II)	GSA*	GSA*	GSA*
Co(II)	4.84 ± 0.11	9.36 ± 0.21	-

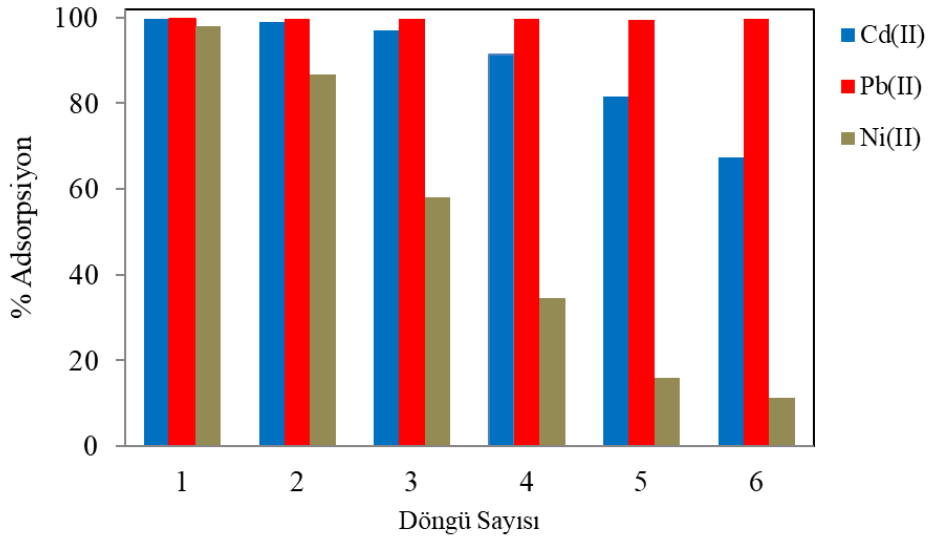
*Gözlenebilirme sınırının altında

3.3.11. DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ Adsorbanlarının Rejenerasyonsuz Tekrar Kullanılabilirliği

Sentezlenen DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanlarının pratik uygulama potansiyelini değerlendirmek amacıyla, rejenerasyon işlemi uygulanmaksızın ardışık

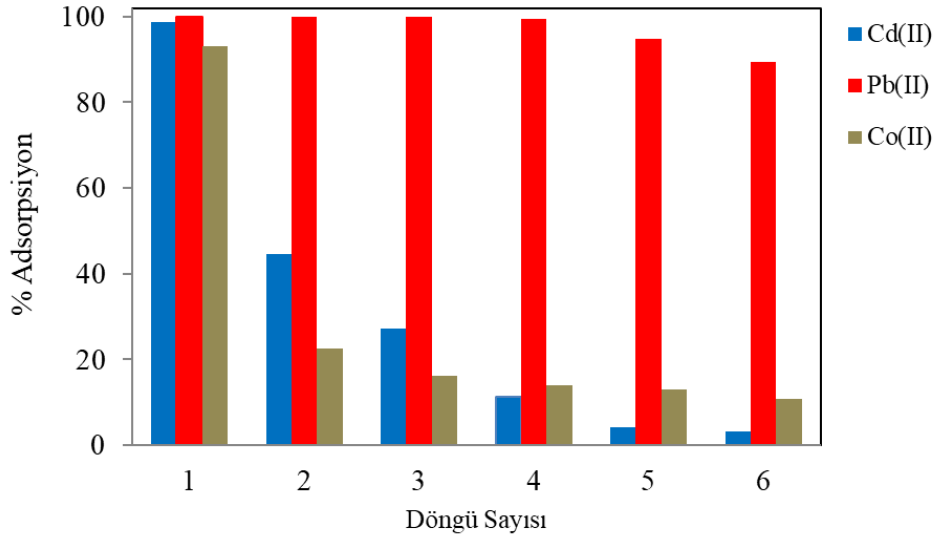
kullanım döngülerindeki performans sürekliliği incelenmiştir. Bu kapsamda adsorban yüzeyinde tutunan metal iyonları desorbe edilmeden adsorbanların çoklu yükleme döngülerinde adsorpsiyon verimini ne ölçüde koruyabildiği araştırılmıştır.

Deneyler; DÇAB/CoFe₂O₄ için 5.0 µg Cd(II), 20.0 µg Pb(II) ve 10.0 µg Ni(II); FKB/NiFe₂O₄ için ise 5.0 µg Cd(II), 20.0 µg Pb(II) ve 10.0 µg Co(II) içeren ve pH'ı optimum değere ayarlanmış çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Optimum miktarda adsorban üzerine metal çözeltileri ilave edilmiş ve sistemler optimum denge süresi boyunca çalkalanarak etkileşime bırakılmıştır. Her döngü sonunda adsorban fazı çözeltilerden ayrılmış, herhangi bir kimyasal ya da termal rejenerasyon işlemi uygulanmadan aynı adsorbana aynı miktarlarda metal iyonları yeniden yüklenerek ardışık çevrimlere devam edilmiştir.



Şekil 45. DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanının rejenerasyonsuz ardışık kullanım döngülerindeki adsorpsiyon performansı

Şekil 45'te görüldüğü üzere DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı çoklu kullanım döngülerinde iyon türüne bağlı farklı performans sergilemiştir. Pb(II) iyonu için adsorpsiyon verimi 1., 3. ve 6. döngülerde sırasıyla %99.8, %99.7 ve %99.6 olarak belirlenmiş ve verimin yüksek düzeyde korunduğu görülmüştür. Buna karşılık Cd(II) için verim 1., 3. ve 6. döngülerde %99.7, %96.9 ve %67.5 değerlerine gerileyerek döngü sayısı arttıkça kademeli bir azalma göstermiştir. En belirgin performans kaybı ise Ni(II) iyonunda gözlenmiş; adsorpsiyon verimi 1., 3. ve 6. döngülerde sırasıyla %97.9, %58.1 ve %11.2 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 46. FKB/NiFe₂O₄ adsorbanının rejenerasyonsuz ardışık kullanım döngülerindeki adsorpsiyon performansı

Şekil 46’da sunulan FKB/NiFe₂O₄ adsorbana ait sonuçlar incelendiğinde Pb(II) adsorpsiyon verimini 1., 3. ve 6. döngülerde sırasıyla %100.0, %99.9 ve %89.5 olduğu ve döngü sayısı arttıkça sınırlı bir azalma eğilimi göstermesine rağmen yüksek seviyelerde kaldığı belirlenmiştir. Buna karşın Cd(II) iyonu için verim 1., 3. ve 6. döngülerde %98.6, %27.2 ve %3.3; Co(II) için ise %93.2, %16.1 ve %10.7 olarak bulunmuş ve özellikle ilk döngülerden itibaren belirgin bir kapasite kaybı ortaya çıkmıştır.

Elde edilen bulgular; her iki adsorbanın rejenerasyon uygulanmaksızın ardışık kullanım döngülerinde metal iyonlarını belirli oranlarda adsorplayabildiğini, ancak döngü sayısı arttıkça aktif bağlanma bölgelerinin kısmen doygunluğa ulaşması, yüzeyde kalıcı iyon birikimi ve rekabetçi adsorpsiyon etkileri nedeniyle bazı iyonlar için adsorpsiyon veriminde belirgin azalmaların meydana gelebildiğini göstermektedir. Özellikle her iki sistemde de Pb(II) iyonuna ait verimlerin yüksek düzeyde korunması bu iyonun adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ve manyetik faz ile daha güçlü ve/veya seçici etkileşime girebildiğine işaret etmektedir.

Sonuç olarak sentezlenen DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanlarının rejenerasyon gerektirmeksizin belirli sayıda ardışık kullanım döngüsünde metal iyonlarını etkin şekilde adsorplayabildiği ortaya konulmuş, ancak bazı iyonlar için uzun süreli kullanımda performans düşüşünün dikkate alınması gerektiği belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR

Çevresel su kaynaklarında eser düzeylerde bulunan ağır metal iyonları, yüksek toksisiteleri ve biyobirikim potansiyelleri nedeniyle düzenli olarak izlenmesi gereken önemli kirleticiler arasında yer almaktadır. Ancak bu iyonlar çevresel ortamlarda genellikle çok düşük derişimlerde bulunmakta ve doğal su matrikslerinde bulunan çeşitli organik ve inorganik bileşenlerin oluşturduğu girişim etkileri bu iyonların doğrudan enstrümantal yöntemlerle güvenilir bir şekilde tayin edilmesini güçleştirmektedir. Bu nedenle enstrümantal tayin öncesinde analit iyonların matriksten seçici olarak ayrılması ve derişimlerinin artırılması amacıyla uygun bir ayırma ve zenginleştirme basamağının uygulanması gerekmektedir.

Ayırma ve zenginleştirme teknikleri arasında, düşük çözücü tüketimi, yüksek zenginleştirme faktörleri elde etme olanağı, operasyonel basitlik ve hedef analitlere yönelik seçici adsorban kullanımına imkân tanınması gibi avantajları nedeniyle katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemi öne çıkmaktadır. SPE yönteminin analitik performansı, hedef analitlerle hızlı ve güçlü etkileşim sağlayabilen, uygun yüzey kimyasına ve yeterli aktif bağlanma bölgelerine sahip adsorbanların seçimine doğrudan bağlıdır. Ticari adsorbanların yüksek maliyetleri göz önüne alındığında atık kaynaklı, düşük maliyetli ve çevre dostu adsorbanların geliştirilmesi giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

Bu tez kapsamında Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının SPE yöntemiyle çevresel su numunelerinden etkin bir şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi için düşük maliyetli, sürdürülebilir ve yaygın olarak bulunan hammadde kaynakları olan demlenmiş çay atığı ve fındık kabuğundan biyokömür bazlı adsorbanlar geliştirilmiştir. Biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesini artırmak, seçiciliğini geliştirmek, yüzeydeki aktif bağlanma bölgelerini zenginleştirmek ve manyetik özellik kazandırarak kolay geri kazanımını sağlamak amacıyla Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ ve $NiFe_2O_4$ manyetik nanopartikülleri ile modifikasyon yapılmış ve DÇAB/ Fe_3O_4 , DÇAB/ $CoFe_2O_4$ ve FKB/ $NiFe_2O_4$ adsorbanları başarıyla sentezlenmiştir.

Sentezlenen adsorbanların yüzey morfolojisi, yüzey elementel bileşimi, kristal yapısı, yüzey fonksiyonel grupları ile yüzey alanı ve gözenek özellikleri SEM-EDX, XRD, FTIR ve BET analiz teknikleri kullanılarak ayrıntılı biçimde karakterize edilmiştir. BET analiz sonuçları, manyetik nanopartiküller ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrasında adsorbanların yüzey alanı ve gözenek özelliklerinde belirgin iyileşmeler meydana geldiğini göstermiştir. Özgül yüzey alanındaki artış ve daha gelişmiş gözenek

yapısı, adsorpsiyon için uygun yüzey alanının arttığını ortaya koymuştur. Ayrıca Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerindeki artış, manyetik nanopartikül modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir.

Cd(II) iyonlarının DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı ile geri kazanımını etkileyen temel deneysel parametreler ve bu parametrelerin ikili etkileşimleri, Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kapsamında Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler regresyon analizi ve varyans analizi ile değerlendirilmiş ve maksimum geri kazanımı sağlayan optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Ayrıca MKT deney matrisinden elde edilen veriler kullanılarak Cd(II) iyonlarının geri kazanım yüzdesini tahmin etmek amacıyla Yapay Sinir Ağı (YSA) tabanlı bir tahmin modeli geliştirilmiş ve deneysel sonuçlarla model tahminleri arasında yüksek düzeyde uyum olduğu belirlenmiştir.

Buna karşılık DÇAB/CoFe₂O₄ ve FKB/NiFe₂O₄ adsorbanları kullanılarak geliştirilen yöntemlerin optimizasyon çalışmaları klasik tek değişkenli yaklaşım çerçevesinde gerçekleştirilmiş ve her bir deneysel parametre diğer değişkenler sabit tutularak ayrı ayrı incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek geri kazanım verimini sağlayan optimum koşullar belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemlerin seçiciliği, farklı anyon ve katyonların varlığında gerçekleştirilen girişim çalışmaları ile değerlendirilmiştir. DÇAB/Fe₃O₄ adsorbanı ile gerçekleştirilen deneylerde yüksek derişimlerde bulunan eşlik eden iyonların varlığında geri kazanım değerlerinin %94.6-%98.8 aralığında değiştiği ve geri kazanım veriminin kantitatif düzeyde korunduğu belirlenmiştir. DÇAB/CoFe₂O₄ adsorbanı ile Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları; FKB/NiFe₂O₄ adsorbanı ile ise Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonları için gerçekleştirilen girişim çalışmalarında da tüm analit iyonları için geri kazanım değerlerinin %90'ın üzerinde olduğu gözlenmiş ve eşlik eden iyonların önemli bir girişim etkisi oluşturmadığı ortaya konulmuştur.

Optimize edilen koşullarda belirlenen bağıl standart sapma (BSS), gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve zenginleştirme faktörü (ZF) değerleri, literatürde rapor edilen benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında geliştirilen yöntemlerin yüksek analitik performansa sahip olduğunu göstermektedir. Yöntemlerin doğruluğu, gerçek su numunelerine uygulanan analit ekleme/geri kazanım deneyleri ile doğrulanmış ve farklı su matrislerinin analizinde başarıyla uygulanabileceği ortaya konulmuştur.

Ayrıca geliştirilen adsorban sistemlerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin kısa sürede gerçekleşmesi, yöntemin hızlı analiz imkânı sunması açısından önemli bir

avantaj sağlamaktadır. Kısa denge süreleri sayesinde örnek hazırlama basamağının toplam analiz süresi azalmakta ve yöntemin pratik uygulanabilirliği artmaktadır.

Bunun yanı sıra geliştirilen manyetik biyokömür bazlı adsorbanlar; düşük maliyetli ve sürdürülebilir biyokütle kaynaklarından elde edilmeleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, güçlü manyetik özellikleri sayesinde hızlı ve kolay faz ayrımı sağlamaları, yüksek geri kazanım verimleri sunmaları ve kısa adsorpsiyon-desorpsiyon sürelerine sahip olmaları gibi önemli avantajlar sunmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışma ile çevresel su numunelerinde bulunan Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının enstrümantal analizlerinden önce SPE yöntemi ile etkin bir şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi için literatüre düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek performanslı yeni adsorban materyalleri kazandırılmıştır. Geliştirilen yöntemlerin çevresel su numunelerinin analizinde güvenilir ve uygulanabilir bir alternatif sunduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Abegunde, S. M., Idowu, K. S., Adejuwon, O. M. ve Adeyemi-Adejolu, T. (2020). A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. *Resources, Environment and Sustainability*, 1, 100001. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100001>
- Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M.,... Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>
- Aboulsoud, Y. I. E. (2024). Biosorptive removal of fluoride from wastewater using tea domestic waste biochar. *Environment, Development and Sustainability*, 27(7), 16451-16468. <https://doi.org/10.1007/s10668-024-04598-2>
- Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O. ve Bello, O. S. (2017). Adsorption of dyes using different types of clay: A review. *Applied Water Science*, 7(2), 543-568. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y>
- Aghagani, S. ve Baseri, H. (2022). Production of magnetic biochar from the Hazelnut shell and magnetite particles for adsorption of Penicillin-G from the contaminated water. *Urban Water Journal*, 19(4), 422-432. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2022.2026982>
- Ahmed, H. E. H., Mohammed, A. M. A. ve Soylak, M. (2026). Magnetic Dispersive Micro-Solid Phase Extraction of Pb(II) Using Core-Shell mMWCNTs@CoNiFe-LDH Nanoflowers From Food and Water Samples. *Water, Air, & Soil Pollution*, 237(5), 261. <https://doi.org/10.1007/s11270-025-08940-w>
- Ahmed, H. E. H., Ozalp, O. ve Soylak, M. (2023). Magnetic solid phase extraction of lead(II) from food and water samples on magnetic MWCNTs/MgAl₂O₄/TiO₂. *Journal of Food Composition and Analysis*, 118, 105163. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105163>
- Akbarzadeh, A., Samiei, M. ve Davaran, S. (2012). Magnetic nanoparticles: Preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 144. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-144>
- Akbiyik, H., Girgin, A., Zaman, B. T., Atakol, A., San, N. ve Bakirdere, S. (2025). The usage of TiO₂@Fe₃O₄ nanocomposites synthesized by a novel and facile method as

- adsorbents in the separation/preconcentration of silver ions from domestic wastewater samples. *Journal of Analytical Science and Technology*, 16(1), 23. <https://doi.org/10.1186/s40543-025-00495-z>
- Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 43-51 Pages. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/RHAZES-V13.28283>
- Almanassra, I. W., Chatla, A., Zakaria, Y., Kochkodan, V., Shanableh, A., Laoui, T. ve Atieh, M. A. (2022). Palm leaves based biochar: Advanced material characterization and heavy metal adsorption study. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03590-y>
- Al-Musawi, T. J., McKay, G., Kadhim, A., Joybari, M. M. ve Balarak, D. (2024). Activated carbon prepared from hazelnut shell waste and magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for highly efficient adsorption of fluoride. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(4), 4687-4702. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02593-z>
- Amrutha, Jeppu, G., Girish, C. R., Prabhu, B. ve Mayer, K. (2023). Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies. *Environmental Processes*, 10(2), 38. <https://doi.org/10.1007/s40710-023-00631-0>
- Amusat, S. O., Kebede, T. G., Dube, S. ve Nindi, M. M. (2021). Ball-milling synthesis of biochar and biochar-based nanocomposites and prospects for removal of emerging contaminants: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 101993. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101993>
- Angon, P. B., Islam, Md. S., Kc, S., Das, A., Anjum, N., Poudel, A. ve Suchi, S. A. (2024). Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain. *Heliyon*, 10(7), e28357. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28357>
- Antonangelo, J. A., Sun, X. ve Eufrade-Junior, H. D. J. (2025). Biochar impact on soil health and tree-based crops: A review. *Biochar*, 7(1), 51. <https://doi.org/10.1007/s42773-025-00450-6>
- Arabkhani, P., Asfaram, A. ve Sadegh, F. (2023). Green and low-temperature synthesis of the magnetic modified biochar under the air atmosphere for the adsorptive removal of heavy metal ions from wastewater: CCD-RSM experimental design with isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(57), 120085-120102. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30469-w>

- Arain, M. B. ve Soylak, M. (2025). Layered triple hydroxide (NiCoFe-LTH) with g-C₃N₄ hybrid nanocomposite as an adsorbent for Pb(II) extraction. *Food Chemistry*, 471, 142766. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.142766>
- Attaf, S. M. M., Alotaibi, R., Alotaibi, A. A. ve Abdel Azeem, S. M. (2025). Magnetic solid-phase extraction of trace elements in water and fish using greenly synthesized MnFe₂O₄@cabbage hydrochar/chitosan ternary composite. *Journal of Food Composition and Analysis*, 137, 106883. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106883>
- Aziz, K. H. H., Mustafa, F. S., Omer, K. M., Hama, S., Hamarawf, R. F. ve Rahman, K. O. (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: Efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC Advances*, 13(26), 17595-17610. <https://doi.org/10.1039/D3RA00723E>
- Badawy, M. E. I., El-Nouby, M. A. M., Kimani, P. K., Lim, L. W. ve Rabea, E. I. (2022). A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis. *Analytical Sciences*, 38(12), 1457-1487. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00190-8>
- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M. R. ve Sadeghi, M. (2021). Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology*, 12, 643972. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>
- Basheer, I. A. ve Hajmeer, M. (2000). Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design, and application. *Journal of Microbiological Methods*, 43(1), 3-31. [https://doi.org/10.1016/S0167-7012\(00\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0167-7012(00)00201-3)
- Başbuğ, B. (2010). *Birlikte çöktürme yöntemi ile bazı eser metallerin zenginleştirilmesi*. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Baytak, S., Kendüzler, E., Türker, A. R. ve Gök, N. (2008). Penicillium digitatum immobilized on pumice stone as a new solid phase extractor for preconcentration and/or separation of trace metals in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 975-983. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.049>
- Bayuo, J., Abukari, M. A. ve Pelig-Ba, K. B. (2020). Optimization using central composite design (CCD) of response surface methodology (RSM) for biosorption of hexavalent chromium from aqueous media. *Applied Water Science*, 10(6), 135. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01213-3>
- Bezerra, M. D. A., Arruda, M. A. Z. ve Ferreira, S. L. C. (2005). Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using

- Spectroanalytical Techniques: A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4), 269-299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
- Bulska, E. ve Ruszczyńska, A. (2017). Analytical Techniques for Trace Element Determination. *Physical Sciences Reviews*, 2(5). <https://doi.org/10.1515/psr-2017-8002>
- Buszewski, B. ve Szultka, M. (2012). Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42(3), 198-213. <https://doi.org/10.1080/07373937.2011.645413>
- Buxton, S., Garman, E., Heim, K. E., Lyons-Darden, T., Schlekot, C. E., Taylor, M. D. ve Oller, A. R. (2019). Concise Review of Nickel Human Health Toxicology and Ecotoxicology. *Inorganics*, 7(7), 89. <https://doi.org/10.3390/inorganics7070089>
- Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
- Caner, C., Ciftci, M. Y., Tabassum, S., Altundag, H. ve Bulut, E. (2025). Novel Triton X-114 coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle adsorbent for Cd(II) and Co(II) ions preconcentration in honey samples using magnetic solid-phase extraction: Determination by ICP-OES. *Journal of Molecular Structure*, 1321, 139836. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139836>
- Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S.-C., Ryu, C., Jeon, J.-K., Shin, M.-C. ve Park, Y.-K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- Chen, Y., Liu, Y., Li, Y., Chen, Y., Wu, Y., Li, H.,... Zeng, Z. (2020). Novel Magnetic Pomelo Peel Biochar for Enhancing Pb(II) And Cu(II) Adsorption: Performance and Mechanism. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(8), 404. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04788-4>
- Çalışır, Ferah. (2008). *Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bazı eser elementlerin tayin öncesi çeşitli yöntemlerle ayrılması ve zenginleştirilmesi*. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P. ve Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>
- Dinç, E. (2007). Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, (1), 61-92.

- Duran, C. ve Ozdes, D. (2021). Application of Magnetic Fe₃O₄ Alnus glutinosa Sawdust Biochar/SiO₂ /CTAB as a New Sorbent for Magnetic Solid Phase Extraction of Heavy Metals from Fruit and Waters Samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(16), 4857-4875. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1931856>
- Duran, C., Ozeken, S. T., Seker, S. ve Ozdes, D. (2025). Sol–Gel Synthesized CuFe₂O₄-Modified Biochar Derived from Tea Waste for Efficient Ni(II) Removal: Adsorption, Regeneration, and ANN Modeling. *Gels*, 11(8), 628. <https://doi.org/10.3390/gels11080628>
- Efe, E. ve Imamoglu, M. (2024). Solid-phase extraction (SPE) of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions using pyromellitic dianhydride functionalized silica gel prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100158. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100158>
- Fan, S., Tang, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, J.,... Li, X. (2016). Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 432-441. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.107>
- Fan, S. ve Zhang, L. (2021). Production and characterization of tea waste–based biochar and its application in treatment of Cd-containing wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(5), 1719-1732. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00545-8>
- Fatima, G., Raza, A. M., Hadi, N., Nigam, N. ve Mahdi, A. A. (2019). Cadmium in Human Diseases: It's More than Just a Mere Metal. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 34(4), 371-378. <https://doi.org/10.1007/s12291-019-00839-8>
- Flora, G., Gupta, D. ve Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, 5(2), 47-58. <https://doi.org/10.2478/v10102-012-0009-2>
- Freundlich, H. M. F. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.
- Fu, F. ve Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gayathri, R., Gopinath, K. P. ve Kumar, P. S. (2021). Adsorptive separation of toxic metals from aquatic environment using agro waste biochar: Application in

- electroplating industrial wastewater. *Chemosphere*, 262, 128031. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128031>
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S. ve Catalano, A. (2020). Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 679. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- Ghadirimoghaddam, D., Gheibi, M. ve Eftekhari, M. (2023). Graphene oxide-cyanuric acid nanocomposite as a novel adsorbent for highly efficient solid phase extraction of Pb²⁺ followed by electrothermal atomic absorption spectrometry; statistical, soft computing and mechanistic efforts. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(2), 469-490. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1861260>
- Guo, F., Guo, S., Niu, Y., Qiu, G., Guo, Y., Li, Y., Chen, L.,... Wu, J. (2023). Efficient removal of methylene blue via two-step modification hazelnut shell biochar: Process intensification, kinetics and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 125, 105-116. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.017>
- Ha, T. T. V., Viet, N. M., Quan, V. T. ve Huong, N. T. L. (2024). Novel Fe₃O₄-modified biochar generated from rice husk: A sustainable strategy for strengthening lead absorption in wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(15), 9677-9686. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05626-4>
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
- Hama Aziz, K. H., Mustafa, F. S., Omer, K. M., Hama, S., Hamarawf, R. F. ve Rahman, K. O. (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: Efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC Advances*, 13(26), 17595-17610. <https://doi.org/10.1039/D3RA00723E>
- Harikishore Kumar Reddy, D. ve Lee, S.-M. (2014). Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454, 96-103. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.105>
- He, J., Lu, M., Yu, X. ve Lin, H. (2025). Study on the adsorption performance of iron-magnetic modified coffee grounds biochar for copper, lead, and cadmium ions in

- acid mine drainage. *Process Safety and Environmental Protection*, 204, 108104. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.108104>
- Hennion, M.-C. (1999). Solid-phase extraction: Method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 856(1-2), 3-54. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00832-8)
- Huang, L., Huang, W., Shen, R. ve Shuai, Q. (2020). Chitosan/thiol functionalized metal-organic framework composite for the simultaneous determination of lead and cadmium ions in food samples. *Food Chemistry*, 330, 127212. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127212>
- Hussain, M., Abbas, A., Ahmad, T., Ullah, S., Chatha, S. A. S. ve Shifa, T. A. (2026). Na-alginate coated waste banana-derived biochar composite for heavy metals removal and parametric optimization using RSM-CCD model. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 23(2), 159. <https://doi.org/10.1007/s13762-025-06967-4>
- Ipeaiyeda, A. R. ve Ayoade, A. R. (2017). Flame atomic absorption spectrometric determination of heavy metals in aqueous solution and surface water preceded by co-precipitation procedure with copper(II) 8-hydroxyquinoline. *Applied Water Science*, 7(8), 4449-4459. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0590-9>
- Javadi, N. ve Dalali, N. (2011). Cloud-Point Extraction for On-Line Trace Determination of Copper(II) by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8(1), 231-239. <https://doi.org/10.1007/BF03246220>
- Jomova, K., Makova, M., Alomar, S. Y., Alwasel, S. H., Nepovimova, E., Kuca, K., Rhodes, C. J. ve Valko, M. (2022). Essential metals in health and disease. *Chemico-Biological Interactions*, 367, 110173. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2022.110173>
- Kaiser, H. (1973). Quantitation in elemental analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 34(1-2), 35-61.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri -I. *Metalurji Dergisi*, (136).
- Kareem, R., Afkhami, A. ve Aziz, K. H. H. (2025). Chitosan-Modified Magnetic Biochar from Apricot Kernel Cake for Efficient Removal of Pb (II) and Cd (II) from Wastewater. *ChemistrySelect*, 10(38), e03708. <https://doi.org/10.1002/slct.202503708>
- Khan, M., Naseer, S., Khan, M., Nazir, R., Badshah, A., Adnan, Shujah, S. ve Parveen, A. (2021). Magnetic solid-phase extraction of Cd(II) from water samples using magnetic nanoparticles impregnated walnut shells powder (MNPS-WSP).

- Desalination and Water Treatment*, 228, 286-296.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27352>
- Kiran, Bharti, R. ve Sharma, R. (2022). Effect of heavy metals: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 51, 880-885. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.278>
- Kumar, K. ve Thakur, G. S. M. (2012). Advanced Applications of Neural Networks and Artificial Intelligence: A Review. *International Journal of Information Technology and Computer Science*, 4(6), 57-68. <https://doi.org/10.5815/ijitcs.2012.06.08>
- Kumar, S., Prasad, S., Yadav, K. K., Shrivastava, M., Gupta, N., Nagar, S.,... Malav, L. C. (2019). Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: Role of sustainable remediation approaches - A review. *Environmental Research*, 179, 108792. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108792>
- Lai, C., Huang, F., Zeng, G., Huang, D., Qin, L., Cheng, M.,... Chen, L. (2019). Fabrication of novel magnetic MnFe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. *Chemosphere*, 224, 910-921. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.193>
- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Latifian, B., Taghizade Firozjaee, T. ve Abdi, J. (2024). Synthesis of biochar-iron oxide magnetic nanocomposite for efficient and rapid removal of Pb(II) heavy metal from water. *Water Practice & Technology*, 19(1), 181-199. <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.223>
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. ve Muller, R. N. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X. ve Han, W. (2019). A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1592108>
- Li, W., Wei, S., Jiao, W., Qi, G. ve Liu, Y. (2016). Modelling of adsorption in rotating packed bed using artificial neural networks (ANN). *Chemical Engineering Research and Design*, 114, 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.08.013>
- Liu, J.-L., Han, Q., Hu, E.-Y., Yang, C. ve Yin, M.-M. (2023). Determination of Trace Mercury in Water Samples by Cloud Point Extraction Coupled with Atomic

- Fluorescence Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 78(3), 303-309. <https://doi.org/10.1134/S1061934823030073>
- Liu, S., Zhang, S., Fan, M., Yuan, Y., Sun, X., Wang, D. ve Xu, Y. (2021). High-efficiency adsorption of various heavy metals by tea residue biochar loaded with nanoscale zero-valent iron. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(6), e13706. <https://doi.org/10.1002/ep.13706>
- Lu, A., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- Luo, X., Hong, J., Zheng, H., Qin, J., Wang, M. ve Yang, B. (2020). A rapid synergistic cloud point extraction for nine alkylphenols in water using high performance liquid chromatography and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1611, 460606. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460606>
- Luz, E. R., Romão, E. L., Streitenberger, S. C., Gomes, J. H. F., De Paiva, A. P. ve Balestrassi, P. P. (2021). A new multiobjective optimization with elliptical constraints approach for nonlinear models implemented in a stainless steel cladding process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 113(5-6), 1469-1484. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06581-3>
- Ma, Q., Nengzi, L., Zhang, X., Zhao, Z. ve Cheng, X. (2020). Enhanced activation of persulfate by AC@CoFe₂O₄ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin. *Separation and Purification Technology*, 233, 115978. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115978>
- Madariaga-Segovia, P., Villamar-Ayala, C. A., Ramos, N., Sánchez-Domínguez, M. ve Lavín, R. (2025). Influence of pyrolysis conditions on the adsorbent properties of hazelnut shell biochar to remove paracetamol, amoxicillin, and triclosan. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 12, 101251. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2025.101251>
- Maneechakr, P. ve Mongkollertlop, S. (2020). Investigation on adsorption behaviors of heavy metal ions (Cd²⁺, Cr³⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺) through low-cost/active manganese dioxide-modified magnetic biochar derived from palm kernel cake residue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104467. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104467>
- Martinez-Guijarro, R., Pachés, M., Romero, I. ve Aguado, D. (2021). Sources, Mobility, Reactivity, and Remediation of Heavy Metal(loid) Pollution: A Review. *Advances*

- in *Environmental and Engineering Research*, 2(4), Makale 4.
<https://doi.org/10.21926/aeer.2104033>
- Martínez-Toledo, C., Valdes-Vidal, G., Calabi-Floody, A., González, M. E., Ruiz, A., Mignolet-Garrido, C. ve Norambuena-Contreras, J. (2025). Optimising slow pyrolysis parameters to enhance biochar European hazelnut shell as a biobased asphalt modifier. *Materials Today Sustainability*, 30, 101087.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2025.101087>
- Mashoene, T. N., Leudjo Taka, A., Akpotu, S. O., Lawal, I. A. ve Klink, M. J. (2023). Surface Modification of Tea-Waste-Based Biochar Adsorbent: Synthesis, Characterization, and Batch Adsorption for the Removal of Zidovudine ARV Drug and Phenol. *Applied Sciences*, 13(13), 7493. <https://doi.org/10.3390/app13137493>
- Massart, D. L. (Ed.). (1988). *Chemometrics: A textbook*. Elsevier.
- Mohanapriya, V., Sakthivel, R., Pham, N. D. K., Cheng, C. K., Le, H. S. ve Dong, T. M. H. (2023). Nanotechnology- A ray of hope for heavy metals removal. *Chemosphere*, 311, 136989. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136989>
- Muradoglu, F., Gundogdu, M., Ercisli, S., Encu, T., Balta, F., Jaafar, H. Z. E. ve Zia-Ul-Haq, M. (2015). Cadmium toxicity affects chlorophyll a and b content, antioxidant enzyme activities and mineral nutrient accumulation in strawberry. *BIOLOGICAL RESEARCH*, 48, 11. <https://doi.org/10.1186/s40659-015-0001-3>
- Nguyen, V. H., Van, H. T., Nguyen, V. Q., Dam, X. V., Hoang, L. P. ve Ha, L. T. (2020). Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticle Biochar Derived from Pomelo Peel for Reactive Red 21 Adsorption from Aqueous Solution. *Journal of Chemistry*, 2020, 1-14.
<https://doi.org/10.1155/2020/3080612>
- Nie, F., Guan, K., Zou, C., Xu, Z. ve Liu, Z. (2024). Synthesis of magnetic rice husk biochar and its application in the adsorption of Ni(II) from aqueous solutions. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(15), 18267-18279.
<https://doi.org/10.1007/s13399-023-04032-z>
- Niedz, R. P. ve Evens, T. J. (2016). Design of experiments (DOE) History, concepts, and relevance to in vitro culture. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, 52(6), 547-562. <https://doi.org/10.1007/s11627-016-9786-1>
- Nzediegwu, C., Naeth, M. A. ve Chang, S. X. (2021). Lead(II) adsorption on microwave-pyrolyzed biochars and hydrochars depends on feedstock type and production temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 412, 125255.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125255>

- Ozdemir, S., Dündar, A., Dizge, N., Kılınç, E., Balakrishnan, D., Prasad, K. S. ve Senthilkumar, N. (2023). Preconcentrations of Pb(II), Ni(II) and Zn(II) by solid phase bio-extractor using thermophilic *Bacillus subtilis* loaded multiwalled carbon nanotube biosorbent. *Chemosphere*, 317, 137840. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137840>
- Ozdemir, S., Kılınç, E., Acer, Ö. ve Soylak, M. (2021). Simultaneous preconcentrations of Cu(II), Ni(II), and Pb(II) by SPE using *E. profundum* loaded onto Amberlite XAD-4. *Microchemical Journal*, 171, 106758. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106758>
- Ozdes, D., Duran, C. (2021). Preparation of melon peel biochar/CoFe₂O₄ as a new adsorbent for the separation and preconcentration of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) ions by solid-phase extraction in water and vegetable samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(10), 642. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09389-0>
- Ozdes, D., Tilki, N., Seker, S. ve Duran, C. (2022). Insights into brewed tea waste as a green and low-priced adsorbent for solid-phase extraction of Cd(II) ions: Isotherm, kinetic, and artificial neural network approach. *Journal of Analytical Science and Technology*, 13(1), 50. <https://doi.org/10.1186/s40543-022-00360-3>
- Özbolat, G., & Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(23783), 502-521. <https://doi.org/10.17827/aktd.253562>
- Özdeş, D. (2012). *Taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme yöntemiyle bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve uygulamalar*. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Parandi, E., Shirani, M., Korrani, Z. S., Teimouri, M., Amirani Poor, M., Sadatfaraji, H., Sarlak, Z. ve Shafiei, S. (2025). Hybrid inorganic-organic sol-gel @foam for a new development of solid phase extraction of heavy metals. *Emergent Materials*, 8(6), 4321-4335. <https://doi.org/10.1007/s42247-025-01066-z>
- Park, J.-H., Ok, Y. S., Kim, S.-H., Cho, J.-S., Heo, J.-S., Delaune, R. D. ve Seo, D.-C. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere, Biochars Multifunctional Role as a Novel Technology in the Agricultural, Environmental, and Industrial Sectors*, 142, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.093>
- Pourjavid, M. R., Arabieh, M., Yousefi, S. R., Jamali, M. R., Rezaee, M., Hosseini, M. H. ve Sehat, A. A. (2015). Study on column SPE with synthesized graphene oxide

- and FAAS for determination of trace amount of Co(II) and Ni(II) ions in real samples. *Materials Science and Engineering: C*, 47, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.028>
- Qasim, H. M., Abudi, Z. N. ve Alzubaidi, L. A. (2023). Cobalt ion removal using magnetic biochar obtained from conocarpus erectus leaves. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(18), 16865-16875. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02307-5>
- Qiu, B., Tao, X., Wang, H., Li, W., Ding, X. ve Chu, H. (2021). Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105081. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>
- Ray, S. ve Vashishth, R. (2024). From water to plate: Reviewing the bioaccumulation of heavy metals in fish and unraveling human health risks in the food chain. *Emerging Contaminants*, 10(4), 100358. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2024.100358>
- Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I. ve Akash, M. S. H. (2018). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, 119(1), 157-184. <https://doi.org/10.1002/jcb.26234>
- Sankhla, M. S., Kumari, M., Nandan, M., Kumar, R. ve Agrawal, P. (2016). Heavy Metals Contamination in Water and their Hazardous Effect on Human Health-A Review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 5(10), 759-766. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2016.510.082>
- Schmidgall, S., Ziaei, R., Achterberg, J., Kirsch, L., Hajiseyedrazi, S. P. ve Eshraghian, J. (2024). Brain-inspired learning in artificial neural networks: A review. *APL Machine Learning*, 2(2), 021501. <https://doi.org/10.1063/5.0186054>
- Seval, K., & Akdoğan, A. (2022). Silica nanoparticle-covered Graphene Oxide as solid-phase extraction sorbent coupled with FAAS for the determination of some of heavy metals in water sample. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 8402-8418. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1849656>
- Shakoor, M. B., Ali, S., Rizwan, M., Abbas, F., Bibi, I., Riaz, M., Khalil, U., Niazi, N. K. ve Rinklebe, J. (2020). A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water. *International Journal of Phytoremediation*, 22(2), 111-126. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1647405>
- Sharma, R., Agrawal, P. R., Kumar, R., Gupta, G. ve Ittishree. (2021). *Current scenario of heavy metal contamination in water*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824058-8.00010-4>
- Silveira, J. R. K., Brudi, L. C., Waechter, S. R., Mello, P. A., Costa, A. B. ve Duarte, F. A. (2023). Copper determination in beer by flame atomic absorption spectrometry

- after extraction and preconcentration by dispersive liquid–liquid microextraction. *Microchemical Journal*, 184, 108181. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108181>
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H. ve Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 246, 34-47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- Soylak, M., Alparslan, M. ve Ozalp, O. (2025). Metal Organic Framework (ZIF-8)@Alginate Nanocomposite for Micro Solid-Phase Extraction for Cd(II), Ni(II) and Co(II) in Water and Food Samples. *Analytical Letters*, 1-19. <https://doi.org/10.1080/00032719.2025.2522359>
- Suo, L., Dong, X., Gao, X., Xu, J., Huang, Z., Ye, J., Lu, X. ve Zhao, L. (2019). Silica-coated magnetic graphene oxide nanocomposite based magnetic solid phase extraction of trace amounts of heavy metals in water samples prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 149, 104039. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104039>
- Suwunwong, T., Danwittayakul, P., Thanomsilp, C., Siriwat, P., Chantrapromma, S. ve Phoungthong, K. (2021). The removal of Pb²⁺ ion by MnFe₂O₄ /waste tea leaves biochar and mechanism of adsorption. *Materials Research Express*, 8(1), 015505. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abd4b2>
- Sürme, Y., Kahve Yıldırım, G., Uçan, M. ve Narin, İ. (2024). Ultrasound-enhanced dispersive solid phase extraction of Cd (II), Co (II), and Ni (II) using magnetic Pinus pinea. *Microchemical Journal*, 196, 109648. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109648>
- Szpisják-Gulyás, N., Al-Tayawi, A. N., Horváth, Zs. H., László, Zs., Kertész, Sz. ve Hodúr, C. (2023). Methods for experimental design, central composite design and the Box–Behnken design, to optimise operational parameters: A review. *Acta Alimentaria*, 52(4), 521-537. <https://doi.org/10.1556/066.2023.00235>
- Tamoradi Babaei, Z., Larki, A. ve Ghanemi, K. (2022). Application of molybdenum disulfide nanosheets adsorbent for simultaneous preconcentration and determination of Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Ni(II) in water samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(1), 95-107. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02289-7>
- Tan, X., Liu, Y., Gu, Y., Xu, Y., Zeng, G., Hu, X.,... Li, J. (2016). Biochar-based nanocomposites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212, 318-333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093>

- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. ve Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (C. 101, ss. 133-164). Springer Basel. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tilki, N. (2021). *Demlenmiş mamul siyah çay atıkları kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle çevresel numunelerden Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi*. Yüksek lisans tezi. Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane.
- Tuzen, M., Sahiner, S. ve Hazer, B. (2016). Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA) polymer and their determination in water and food samples. *Food Chemistry*, 210, 115-120. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.079>
- Türker, A. ve Acar, O. (2025). Magnetic Solid-Phase Extraction of Lead (II) from Water, Tea, and Linden Leaf Samples Using a Zirconium-Based Metal Organic Framework (Zr-MOF@Fe₃O₄) Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Analytical Methods*, 18(9), 2106-2119. <https://doi.org/10.1007/s12161-025-02849-0>
- Ullah, M. H. ve Rahman, M. J. (2024). Adsorptive removal of toxic heavy metals from wastewater using water hyacinth and its biochar: A review. *Heliyon*, 10(17), e36869. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36869>
- Vadivelan, V. ve Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 90-100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>
- Wang, C., Wang, X., Li, N., Tao, J., Yan, B., Cui, X. ve Chen, G. (2022). Adsorption of Lead from Aqueous Solution by Biochar: A Review. *Clean Technologies*, 4(3), <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4030039>
- Wang, J. ve Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- Wang, M., Chen, Z., Song, W., Hong, D., Huang, L. ve Li, Y. (2021). A review on Cadmium Exposure in the Population and Intervention Strategies Against Cadmium Toxicity. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 106(1), 65-74. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-03088-1>
- Wang, Q., Shi, Y., Lv, S., Liang, Y. ve Xiao, P. (2021). Peroxymonosulfate activation by tea residue biochar loaded with Fe₃O₄ for the degradation of tetracycline

- hydrochloride: Performance and reaction mechanism. *RSC Advances*, 11(30), 18525-18538. <https://doi.org/10.1039/D1RA01640G>
- Wani, A. L., Ara, A. ve Usmani, J. A. (2015). Lead toxicity: A review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8(2), 55-64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
- Weber, K. ve Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240-261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- Wu, J., Lu, J., Wilson, C., Lin, Y. ve Lu, H. (2010). Effective liquid-liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(41), 6327-6333. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.004>
- Wu, W., He, Q. ve Jiang, C. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
- Wu, Y. ve Feng, J. (2018). Development and Application of Artificial Neural Network. *Wireless Personal Communications*, 102(2), 1645-1656. <https://doi.org/10.1007/s11277-017-5224-x>
- Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X.,... Gao, B. (2020). Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, 252, 126539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. ve Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yalçın, M. S., Özdemir, S., Kılınç, E. ve Soylak, M. (2024). A novel magnetized bio-solid phase extractor for the preconcentrations of Hg(II), Ni(II) and Zn(II) from foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 134, 106561. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106561>
- Yao, H., Xu, J. ve Huang, C. (2003). Substrate utilization pattern, biomass and activity of microbial communities in a sequence of heavy metal-polluted paddy soils. *Geoderma*, 115(1-2), 139-148. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00083-1)
- Yao, Y., Zhou, H., Yan, X.-L., Yang, X., Huang, K.-W., Liu, J.,...Liao, B.-H. (2021). The Fe₃O₄-modified biochar reduces arsenic availability in soil and arsenic accumulation in indica rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science and Pollution Research*, 28(14), 18050-18061. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11812-x>
- Yaqoob, A. A., Ahmad, H., Parveen, T., Ahmad, A., Oves, M., Ismail, I. M. I., Qari, H. A.,...Mohamad Ibrahim, M. N. (2020). Recent Advances in Metal Decorated

- Nanomaterials and Their Various Biological Applications: A Review. *Frontiers in Chemistry*, 8, 341. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00341>
- Yerli, C., Çakmakci, T., Sahin, U. ve Tüfenkçi, Ş. (2020). Ağır Metallerin Toprak, Bitki, Su ve İnsan Sağlığına Etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 9(Özel Sayı), 103-114. <https://doi.org/10.46810/tdfd.718449>
- Zhang, A., Li, X., Xing, J. ve Xu, G. (2020). Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104196. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104196>
- Zhang, N., Reguyal, F., Praneeth, S. ve Sarmah, A. K. (2023). A green approach of biochar-supported magnetic nanocomposites from white tea waste: Production, characterization and plausible synthesis mechanisms. *Science of The Total Environment*, 886, 163923. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163923>
- Zhao, T., Ma, X., Cai, H., Ma, Z. ve Liang, H. (2020). Study on the Adsorption of CuFe₂O₄-Loaded Corncob Biochar for Pb(II). *Molecules*, 25(15), 3456. <https://doi.org/10.3390/molecules25153456>

ÖZGEÇMİŞ

Serdal ŞEKER, 1979 yılında Gümüşhane’de doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Gümüşhane’de tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fatih Eğitim Fakültesi, İlköğretim Fen Bilgisi Öğretmenliği Programından mezun oldu. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalında tezli yüksek lisans eğitimini tamamladı.

Milli Eğitim Bakanlığına bağlı çeşitli kurumlarda Fen Bilgisi öğretmeni, okul müdürü ve şube müdürü olarak görev yaptı. 2019 yılından itibaren Gümüşhane Üniversitesinde şube müdürü olarak görev yapmaktadır.

Doktora çalışmaları kapsamında Erasmus+ Kısa Dönem Doktora Hareketliliği programı ile Yunanistan’ın Selanik şehrinde bulunan Aristoteles Üniversitesinde kısa süreli staj hareketliliği gerçekleştirmiştir. Ayrıca birçok Avrupa Birliği projesinde yürütücü olarak görev almıştır.

Evli ve iki kız çocuğu babasıdır.

Yayınlar:

- Ozdes, D., Tilki, N., Seker, S. ve Duran, C. (2022). Insights into brewed tea waste as a green and low-priced adsorbent for solid-phase extraction of Cd(II) ions: Isotherm, kinetic, and artificial neural network approach. *Journal of Analytical Science and Technology*, 13(1), 50.
- Duran, C., Ozeken, S. T., Seker, S. ve Ozdes, D. (2025). Sol-Gel Synthesized CuFe₂O₄-Modified Biochar Derived from Tea Waste for Efficient Ni(II) Removal: Adsorption, Regeneration, and ANN Modeling. *Gels*, 11(8), 628.
- Seker, S., Ozdes, D. ve Duran, C. (2026). Waste to resource approach: CoFe₂O₄-modified spent tea waste for magnetic solid-phase extraction of toxic metal ions from water samples. *Analytical Methods*, 18(13), 2799-2811.