



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

EDTA ile Modifiye Edilmiş *Prunus Dulcis L.* Kabukları Kullanılarak Bakır İyonlarının Sulu Çözeltiden Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini

 Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ*

*KİMYA Bölümü, FEN EDEBİYAT Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: rukiye.saygili@dpu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.998329

ÖZ

Son yıllarda, tarımsal atık olarak adlandırılan, ucuz ve bol miktarda bulunan meyve ve sebze kabukları gibi doğal atıklar, doğada oluşturdukları depolanma sorunları nedeniyle, metal iyonlarının gideriminde ve zenginleştirilmesinde etkili bir biyosorbent olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, tarımsal bir atık olarak, düşük maliyetli bir biyosorbent olan *Prunus Dulcis L.* kabukları, etilendinitril tetra asetik asit (EDTA) ile modifiye edilmiş, sulu çözeltilerden bakır iyonlarının zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininde kullanılmıştır. Hazırlanan biyosorbentin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri kullanılmıştır. Zenginleştirme yöntemi olarak katı faz özütleme yöntemi kolon sisteminde çalışılmış, pH, geri alma çözeltisi, kolon akış hızı, örnek hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir. Ortalama geri kazanım ve bağıl standart sapma (RSD) değerleri Cu(II) iyonları için %99,43±1,14 ve %2,23 olarak bulunmuştur. Biyosorbentin kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Bakır iyonları için en yüksek biyosorbent kapasitesi Langmuir izoterm modelinden ham *Prunus Dulcis L.* kabukları için 34,60 mg g⁻¹ EDTA ile modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabukları için ise 42,19 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğunu teyit etmek için sertifikalı referans madde (ERML-CA021a) analizi yapılmış ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katı faz özütleme, Bakır, Eser element, *Prunus Dulcis L.* kabukları, EDTA, Zenginleştirme

Preconcentration of Copper Ions from Aqueous Solution using EDTA Modified *Prunus Dulcis L.* Peels and Determination by FAAS

ABSTRACT

In recent years, natural wastes such as cheap and abundant fruit and vegetable peels, which are called agricultural wastes, have been used as an effective biosorbent in the removal and preconcentration of metal ions due to the storage problems they cause in nature. In this study, *Prunus Dulcis L.* peels, a low-cost biosorbent as an agricultural waste, modified with ethylenedinitrilo tetra acetic acid (EDTA) were used for the preconcentration of copper ions from aqueous solutions and for the determination by atomic absorption spectrometry. Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes were used for the characterization of the prepared biosorbent. As the preconcentration method, the solid phase extraction method was studied in the column system and parameters such as pH, eluent solution, column flow rate, sample volume were optimized. The mean recovery and relative standard deviation (RSD) values were found to be as 99.4±1.4% and 2.23% for Cu(II) ions. Langmuir and Freundlich isotherm graphs were drawn to determine the capacity of the biosorbent. The highest biosorbent capacity for copper ion was calculated as 34.60 mg g⁻¹ for raw *Prunus Dulcis L.* peels and 42.19 mg g⁻¹ for EDTA modified *Prunus Dulcis L.* peels from the Langmuir isotherm model.

Geliş: 21/09/2021, Düzeltme: 12/10/2021, Kabul: 15/12/2021

Certified reference material (ERML-CA021a) analysis was performed to confirm the accuracy of the method and quantitative results were obtained.

Keywords: Solid phase extraction, Copper, Trace element, Prunus Dulcis L. Peels, EDTA, Preconcentration

I. GİRİŞ

Son yıllarda, yalnızca ülkemizde değil tüm dünyada artan çevre kirliliği, özellikle sular için ağır metallerin oluşturduğu kirlilik giderek artan çalışma konuları arasındadır. Sulardaki ağır metal kirliliği daha çok hava ve topraktaki kirleticilerin suya karışması sonucu ortaya çıkmaktadır [1-2]. Kirliliğin yanında son yıllarda artan kuraklık sonucu su miktarları azalmakta ve kullanılabilir su kaynaklarının korunması önem kazanmaktadır. Özellikle metal kirleticiler çevre ve insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Toksik özellik gösteren bazı metaller eser miktarda dahi insan sağlığına zarar vermekte hatta zehirlenmelere neden olabilmektedirler. Bunlar arasında en önemli yeri, kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), krom (Cr), demir (Fe) gibi ağır metaller almaktadır. Bu metallere biri olan bakır, çevre ve gıda örneklerinde yaygın olarak bulunabilen en önemli temel elementlerden biridir. Hem insan vücudunda metabolizmada önemli görevler alırken hem de yüksek konsantrasyonlarda toksik etkisi olan bir metaldir [3-6]. Bu metallere sanayi, tarım, otomotiv, boya gibi kaynaklardan çevreye sürekli bir salınımı söz konusu olup bu metallere seviyelerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Üstelik bunların su, gıda, toprak gibi kompleks matris ortamlarında bulunmaları ve eser seviyede olmaları nedeniyle direkt tayinleri zordur [7-9]. Dolayısıyla tayininden önce bir ayırma/zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemler arasında katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme, birlikte çöktürme, vs., gibi yöntemler kullanılmaktadır. Katı faz özütleme tekniği (SPE) basit, ucuz ve hızlı olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [10-12]. Bu yöntemin en önemli adımı katı fazın seçimi olup, bu amaçla çok fazla sayıda katı faz bulunabilir. Buradaki amaç kapasitesi ve zenginleştirme faktörü yüksek, tekrar tekrar kullanılabilen, yüksek seçiciliği olan uygun bir katı fazın bulunmasıdır. Son yıllarda katı faz olarak doğal biyosorbentler hem düşük maliyetli olması hem de atık olarak değerlendirilmesi konusu nedeni ile çok fazla ilgi çekmektedir. Bu biyosorbentler literatürde yaygın olarak ağır metal gideriminde kullanılmaktadır [13-18]. Aynı zamanda bu biyosorbentlerin eser seviyede bulunabilen ağır metallere zenginleştirilerek tayin edilmesinde de çok etkin sorbentler olduğu görülmektedir [19-20]. Ancak biyolojik kökenli biyosorbent olarak adlandırılan bu materyallerin fonksiyonel gruplarının az olması ve düşük biyosorbent kapasitelerine sahip olmalarından dolayı bir modifikasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu modifikasyon işlemi ile hem biyosorbent kapasitesi artırılmış olmakta hem de biyosorbentlerin tekrar tekrar kullanılabilirliği, zenginleştirme faktörü gibi parametreleri iyileştirilebilmektedir. Bu amaçla çeşitli asidik ve bazik modifikasyonlar, polimer, amin, karboksil grubu ile fonksiyonlaştırma işlemleri denenmektedir. Özellikle kabuklar gibi biyosorbentlerin modifikasyonunda hidroksil ve amin grupları içeren bazik kimyasal ajanlar kullanılmakta bu sayede metal tutma kapasitelerinin arttığı görülmektedir. EDTA, hem amin gruplarının olması hem de metalle şelat oluşturma kapasitesi yönünden bu amaçla yaygın olarak kullanılan bir ajandır [19-22].

Bu çalışmada, EDTA ile modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabukları kullanılarak sulu çözeltiden bakır iyonlarının zenginleştirilmesi şartları araştırılmıştır. Bu amaçla, pH, geri alma çözeltisi, numune hacmi ve akış hızı gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiş ve optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ham *Prunus Dulcis L.* kabuklarının biyosorbent kapasitesinin EDTA ile modifiye edildiğinde ham kabuklarının biyosorbent kapasitesine göre arttığı görülmüş ve literatür verileri ile kıyaslandığında bu modifiye edilmiş biyosorbentlerin EDTA'nın şelatlama kabiliyeti nedeniyle Cu(II) iyonları için yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. MATERYAL

A. 1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Kullanılan biyosorbentin karakterizasyon işlemlerinde Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) (Bruker-Alpha, Almanya) (4 cm resolution) taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI-Thermo Fisher Scientific, ABD) tekniği kullanıldı. Metal iyon konsantrasyonlarının belirlenmesinde Perkin Elmer marka PinAAcle 900T model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Cu(II) için FAAS cihaz şartları, dalga boyu, istenen akım, slit genişliği, asetilen/hava akış hızı sırasıyla 324.75 nm, 30 mA, 0.7 nm, 2.5/10.0 mL/dk.' dir. pH ölçümleri için Mettler Toledo Seven Compact™ model (Switzerland) pH metre, kolon sistemi için 1x15 cm uzunluğunda cam kolon, kolondan sabit bir akış hızı elde etmek için bir Heidolph 5101 model (Germany) peristaltik pompa kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda kullanılan ultra saf su Millipore Milli-Q (Merck, USA) cihazından elde edilmiştir.

Prunus Dulcis L. kabukları Kütahya yerel pazarlarından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, hazırlanan bakır (II) çözeltisi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Almanya) tuzundan hazırlanmıştır. Cu(II) standartları Perkin Elmer marka atomik spektroskopi standart çözeltisinden hazırlanmış ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) ve istenen değere seyreltilerek kullanılmıştır. Deneylerde nitrik asit (65%), sodyum hidroksit, hidroklorik asit (37%), etil alkol, etilendinitril tetra asetik asit disodyum dihidrat tuzu (Titriplex®-EDTA) (Merck, Almanya), 3-aminopropiltri-metoksisilan (96%) (Sigma-Aldrich, ABD) and 1-etil-3(3-dimetilaminopropil)-carbodiimid (Thermo Fisher Scientific, ABD) kimyasalları kullanılmıştır.

B. YÖNTEM

B. 1. Kullanılan Cihaz Ve Kimyasallar

Prunus Dulcis L. kabukları kullanılmadan önce 24 saat 100°C 'de Binder marka etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler çeneli kırıcı ile kırılmış daha sonra havanlı öğütücü ile öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Safsızlıklardan uzaklaştırmak amacıyla önce $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ çözeltisi ile daha sonra da bol miktarda ultra saf su ile yıkanmış, 90°C etüvde kurutulmuş ve $250 \mu\text{m}$ boyutlu elekten geçirilerek elek altı biyosorbent olarak kullanılmıştır. Modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabuklarını hazırlamak için $5,0 \text{ gram Prunus Dulcis L.}$ kabukları $50 \text{ mL } \%1 \text{ HNO}_3$ ile geri soğutucu altında 75°C 'de 24 saat karıştırılmış, süzölmüş, bol su ardından etanol ile yıkanmış ve 90°C 'de kurutulmuştur. Bu katı, 50 mL etanol içinde 200 mg 3-aminopropiltri-metoksisilan çözölmüş çözelti ile 4 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım süzölmüş ve etanol ile yıkanmıştır. Aynı bir beherde 1-etil-3(3-dimetilaminopropil)-carbodiimid ve EDTA (1:2, m/m) ile 50 mL ultra saf su içine çözölmüş ve bu çözelti süzölen katı ile 18 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti süzölmüş bol su ile yıkanmış ve 100°C 'de etüvde kurutulmuştur. $250 \mu\text{m}$ boyutlu elekten geçirilerek elek altı biyosorbent olarak kullanılmıştır.

B. 2. Kullanılan Cihaz Ve Kimyasallar

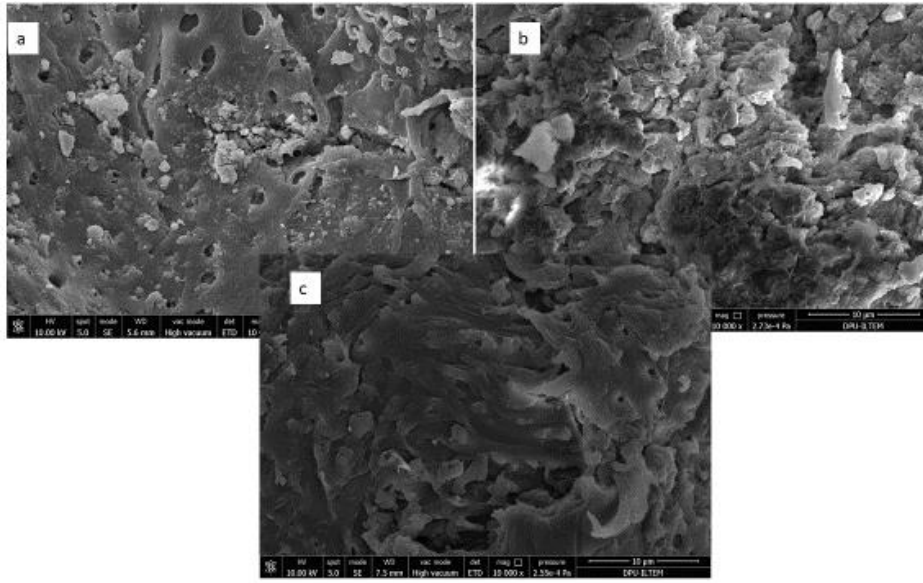
Kolon tekniği: 100 mg olarak tartılan *Prunus Dulcis L.* kabukları, iç çapı 1.0 mm olan boy uzunluğu 15 cm teflon musluklu cam kolona doldurulmuştur. Öncesinde doldurulan biyosorbentin kolondan çıkmasını engellemek için kolonun alt ucuna ve üzerine cam pamuğu yerleştirilmiştir. Hazırlanan kolon kullanılmadan önce, $25 \text{ mL } 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ ve bolca ultra saf su ile yıkanmıştır. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile istenen pH'a ayarlanan 25 mL ultra saf su ile yapılan şartlandırma işlemiyle kolonun pH'sı örnek çözeltinin pH'sına ayarlanmıştır. $25 \text{ mL } 0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{Cu(II)}$ çözeltisi optimum pH değerine ayarlanmış, kolondan geçirilmiş ve geri alma çözeltisi ile alınmıştır. Metal iyon konsantrasyonları FAAS ile belirlenmiştir. Kolon kullanımdan sonra geri alma çözeltisi ve ultra saf su ile yıkanmış ve bir sonraki kullanıma kadar suda bekletilmiştir.

B. 3. Biyosorbentin Karakterizasyonu

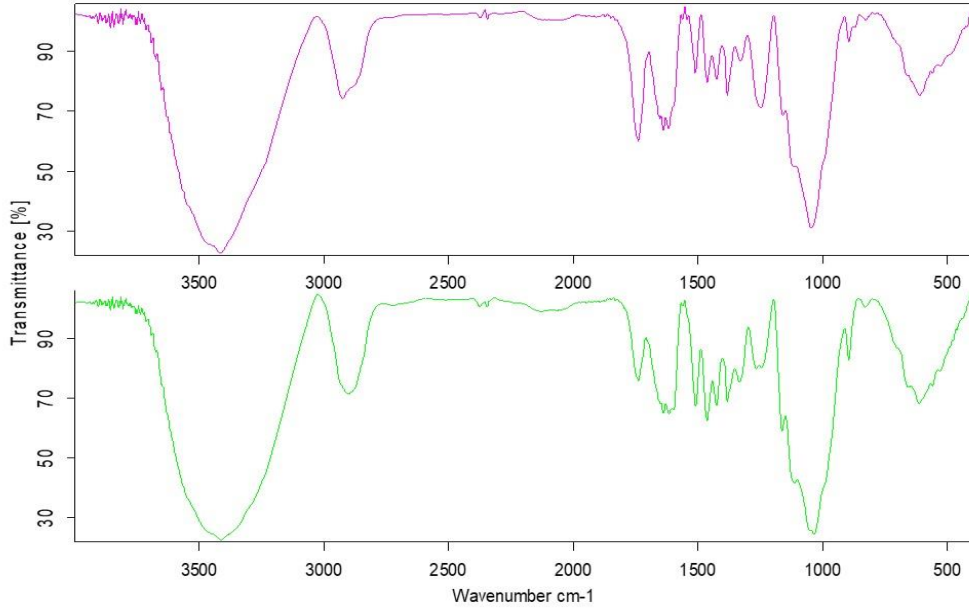
Metallerin farklı sorbentler üzerine adsorpsiyon kapasitesi, hem yüzeyin gözenek yapısına hem de yüzeyde bulunan aktif fonksiyonel grupların varlığına bağlıdır. *Prunus Dulcis L.* kabukları kütesinin önemli bir kısmı selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinden oluşan lignoselülozik materyallerdir. Hazırlanan biyosorbentin ham halinin ve de EDTA ile modifikasyonu sonrası gözenek yapısının incelenmesi ve yapıda bulunabilecek grupların incelenmesi nedeniyle SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

SEM analizleri incelendiğinde (Şekil 1.) *Prunus Dulcis L.* kabuklarının gözenekli ve heterojen yapısı biyosorpsiyon için uygunluğunu gösterirken modifikasyon sonrası daha homojen yapıya sahip olması ve gözenek yapısında değişiklikler açıkça görülmektedir. Aynı zamanda FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 2.) kabuk içerisinde bulunan alkol, fenolik, karboksilik asit grupları ve karboksilik asit esterleri gibi fonksiyonel grupların varlığı görülmektedir. Lignin, selüloz ve hemiselüloz yapısına ait OH gruplarına ait pikler $3400-3500\text{ cm}^{-1}$, alifatik CH_2 gruplarına ait gerilme titreşimleri pikleri $2800-2900\text{ cm}^{-1}$, alifatik asit $\text{C}=\text{O}$ gerilme pikleri $1600-1750\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında elde edilmiştir. EDTA modifikasyonu sonrasında bazı pik yapılarındaki ($1500-1750\text{ cm}^{-1}$) kaymalar (NH_2 pikleri) ve $1000-900\text{ cm}^{-1}$ aralığında Si-O-Si ve Si-O-C pikleri modifikasyon sonrası yapıdaki değişikliği göstermektedir. Elde edilen pikler literatürdeki kabuklara ait FTIR spektrumları ile de kıyaslanmıştır [22-23].



Şekil 1. *Prunus Dulcis L.* kabuklarının (a) Modifikasyon öncesi (b) Modifikasyon sonrası (c) Modifikasyon sonrası Cu(II) adsorplanmış SEM görüntüleri.

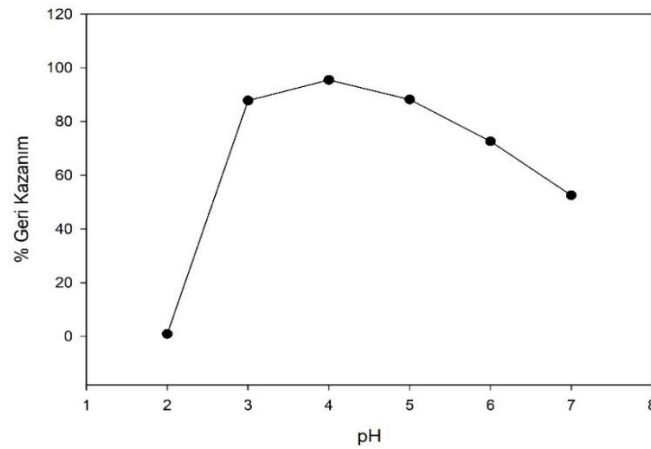


Şekil 2. *Prunus Dulcis L. kabuklarının (a) Modifikasyon öncesi (b) Modifikasyon sonrası FTIR spektrumları.*

B. OPTİMUM DENEYSEL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

B. 1. pH

Biyosorpsiyon derecesi ve hızında en önemli etkenlerden birisi olan pH, biyosorbentin yüzey yükünü, adsorbatın iyonizasyon derecesini ve formunu etkilemektedir. Çözelti pH'ı, biyosorbent yüzeyindeki negatif yüklü grupları ve metal iyonları ile hidrojen iyonları arasındaki rekabeti de etkilemektedir. Daha düşük pH değerlerinde hidrojen iyonlarının metal katyonları ile yarışmaya başlaması nedeni ile tutunma ve geri kazanım değerleri azalırken daha yüksek pH değerlerinde ise metal hidroksitlerinin çökme eğilimi göstermesi nedeniyle katyonların biyosorpsiyonunda çok düşük pH'lar veya yüksek pH değerleri istenmez. Bu amaçla pH 2-7 aralığında $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II) içeren sentetik çözeltiler hazırlanmış ve kolondan belli bir akış hızında geçirilerek süzüntülerdeki ve geri alma çözeltilesindeki analit miktarı FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.) en yüksek geri kazanım değeri pH=4'te elde edildiği için optimum pH değeri 4 olarak belirlenmiş ve diğer parametreler bu değerde çalışılmıştır.



Şekil 3. *Cu(II) geri kazanım verimine pH etkisi.*

B. 2. Geri Alma Çözeltisi

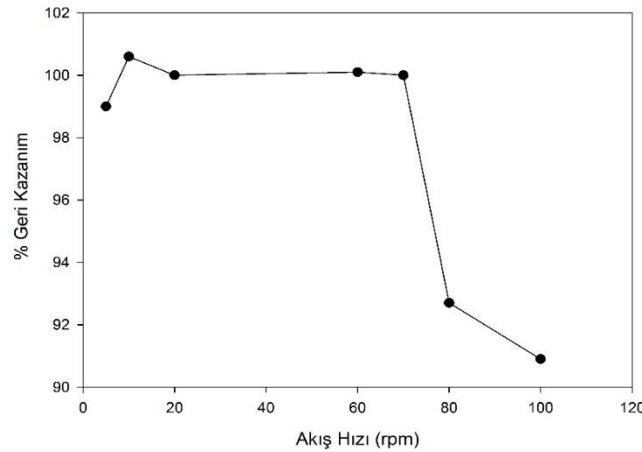
Geri alma işlemi zenginleştirme metodunun belirlenmesi çalışmalarında en önemli parametrelerden birisidir. Kullanılan çözelti ve derişimi geri alma verimini yüksek oranda etkilemektedir. Bu yüzden çalışmanın başında uygun geri alma çözeltisinin belirlenmesi gerekmektedir. Geri alma işlemi için hem HNO₃ hem de HCl çeşitli konsantrasyonlarda denemiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 1.'de verilmiştir. En yüksek geri kazanma verimi 0,5 mol L⁻¹ HCl ile elde edilmiş ve bu nedenle optimum geri alma çözeltisi olarak seçilmiştir.

Tablo 1. Cu(II) geri kazanma verimine çeşitli asit ve derişimlerinin etkisi.

Geri alma çözeltisi	Konsantrasyon (mol L ⁻¹)	Geri kazanım* %
HNO ₃	1,0	95,5±0,4
HCl	0,25	96,1±2,6
HCl	0,50	99,0±0,4
HCl	1,0	100,0±1,3

B. 3. Çözelti Akış Hızı Etkisi

Zenginleştirme işleminde bir diğer önemli parametre ise çözelti akış hızıdır. Akış hızı artıkça genellikle hem analitin sorbent yüzeyine tutunması ve buna bağlı olarak da geri kazanım verimi düşme eğilimi göstermektedir. Aslında yüksek akış hızlarında çalışmak zaman yönetimi açısından önemli bir durum olup, bu nedenle optimum akış hızının tespit edilmesi gerekmektedir. Akış hızı parametresinde 10-100 rpm aralığında çalışılmış ve bu akış hızlarında geri kazanma verimleri incelenmiştir. 75 rpm'e kadar numune akış hızında kantitatif geri kazanım elde edilmiştir daha yüksek değerlerde geri kazanma verimi giderek azalmıştır. Bu nedenle, optimum çözelti akış hızı olarak 75 rpm seçilmiş, çözeltinin akış hızının geri kazanma verimine etkisi Şekil 4'te gösterilmiştir.

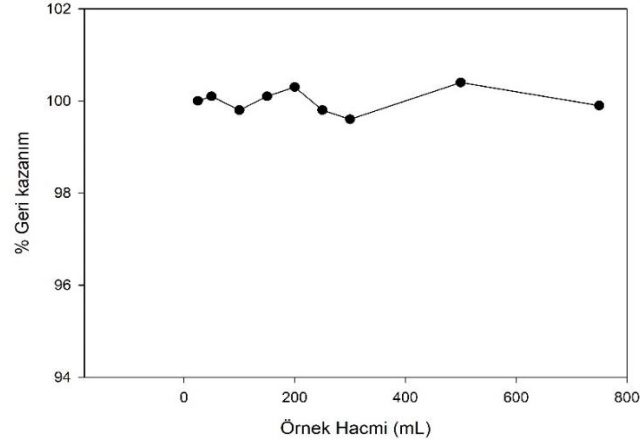


Şekil 4. Cu(II) geri kazanma verimine akış hızının etkisi.

B. 4. Örnek Hacminin Etkisi

Uygulanabilecek en yüksek örnek hacmini belirlemek için analit miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırılmıştır. Sırasıyla 5 µg Cu(II) içeren 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500 ve 750 mL'lik numune çözeltileri belirlenen optimum koşullarda kolondan geçirilmiş, geri alma işlemi yapılmış ve bakır miktarı FAAS ile belirlenmiştir. Örnek çözelti hacminin bakır iyonları için geri kazanım verimi üzerine etkisi Şekil 5'da verilmiştir. Sonuçlarına bakıldığında 750 mL yüksek hacim değerlerinde bile geri kazanım veriminde azalma görülmemiş ve geri kazanım verimi kantitatif olarak elde edilmiştir (>%95). Buradan zenginleştirme faktörü, en yüksek örnek hacmi (750 mL) ve geri alma çözeltisi hacmi (5 mL)

oranıyla $750/5=150$ bulunmuştur. Zenginleştirme faktörünün büyük olması, gerçek örneklerle çalışıldığı zaman kullanılabilir örnek hacmi miktarının da büyük olmasını sağlayacaktır.



Şekil 5. Cu(II) geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi.

B. 5. Biyosorpsiyon Kapasitesi

Biyosorpsiyon izotermi analit ve sorbent arasındaki adsorpsiyon sistemini incelemek ve açıklamak için en önemli parametrelerden birisidir. Denge biyosorbent ve tutunan tür arasındaki etkileşimin türünü incelemek ve biyosorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, kesikli sistemde çalışılmış Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Langmuir denklemi [24]:

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

C_0 çözültideki başlangıç Cu(II) konsantrasyonu (mg L^{-1}), C_e , denge Cu(II) konsantrasyonu (mg L^{-1}), q_e dengede tutunan Cu(II) miktarını (mg g^{-1}), q_m biyosorbent biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) ve K , Langmuir sabitini (mg L^{-1}) ifade etmektedir. Deneysel sonuçlar ile doğrusallaştırılmış C_e/q_e 'ye karşı C_e grafikleri çizilmiş (Şekil 6.), eğim ve kesim noktaları kullanılarak Langmuir parametreleri hesaplanmış ve Tablo 2.'de verilmiştir. Freundlich denklemi ise şu şekilde verilmiştir [25]:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

$\log C_e$, $\log q_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş, K ve n Freundlich sabitleri grafikten hesaplanmıştır (Şekil 7.).

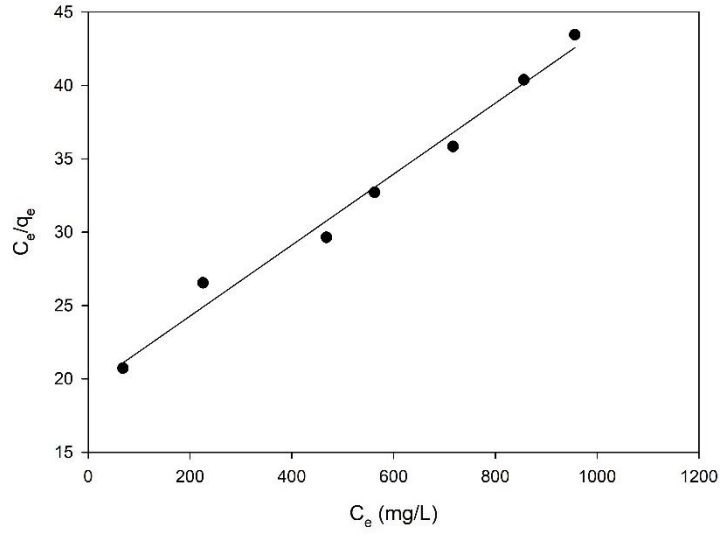
Biyosorpsiyon kapasitesini belirlemek için her biri pH 4'e ayarlanmış 25 mL $10-1000 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II) çözültisi içeren çözültüler, 50 mg ham *Prunus Dulcis L.* kabukları ve EDTA ile modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabukları ile oda koşullarında 1 saat karıştırılmıştır. Çözültüler katı fazın ayrılması için önce mavi bant süzgeç kâğıdından süzölmüş, elde edilen filtrat daha sonra seyreltilerek metal derişimleri FAAS ile belirlenmiştir. Adsorplanan bakır miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$q_e (\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

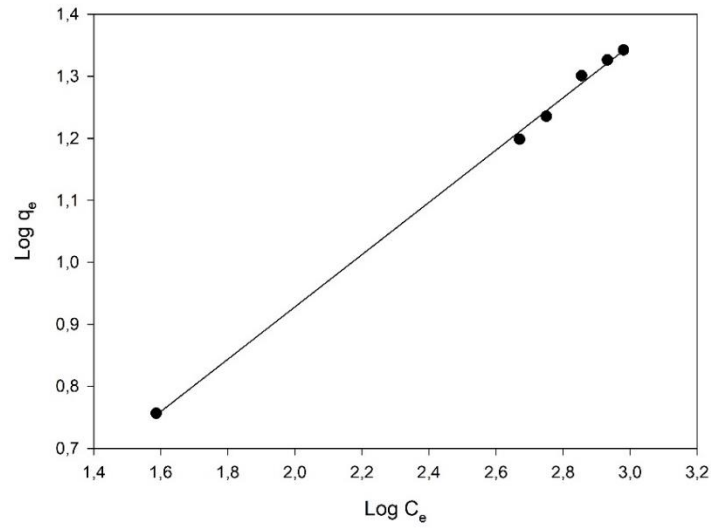
Burada q_e denge biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), sırasıyla C_0 ve C_e başlangıç ve çözültideki denge bakır konsantrasyonu (mg L^{-1}); V , çözültinin (L) hacmidir ve m , biyosorbentlerin kütlesidir (g).

Biyosorbent kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Bakır (II) iyonu için en yüksek biyosorbent kapasitesi Langmuir izoterm modelinden ham *Prunus Dulcis L.* kabukları için $34,6 \text{ mg g}^{-1}$ EDTA modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabukları için ise $42,2 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. EDTA ile modifiye edilmiş biyosorbent kapasitesindeki artış

bağlanan fonksiyonel grupların önemini göstermektedir. Ayrıca kullanılan biyosorbent literatürdeki biyosorbentlerle kıyaslandığında da bakır iyonları maksimum biyosorpsiyon kapasitelerinde önemli farklar (Tablo 3.) gözükmemektedir.



Şekil 6. EDTA ile modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabuklarına Cu(II) biyosorpsiyonu Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 7. EDTA ile modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabuklarına Cu(II) biyosorpsiyonu Freundlich izoterm grafiği.

Tablo 2. Ham *Prunus Dulcis L.* kabukları ve EDTA ile modifiye edilmiş *Prunus Dulcis L.* kabukları için izoterm sabitleri.

Biyosorbent	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm		
	q_m ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	n	K_F	R^2
<i>Prunus Dulcis L.</i> kabukları	34,60	0,0028	0,99	1,54	3,29	0,99
EDTA ile modifiye edilmiş <i>Prunus Dulcis L.</i> kabukları	42,19	0,00278	0,98	2,35	1,19	0,99

Tablo 3. Bakır iyonları için literatürdeki farklı biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Biyosorbent	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$)	Referans
Badem kabuğu (Almond shell)	9,00	[15]
Hindistan cevizi kabuğu (Coconut Shell)	19,89	[23]
Zeytin ezmesi (Olive pomace)	8,00	[26]
Doğal örümcek ipeği (Natural spider silk)	12,73	[27]
Muz kabuğu (Banana Peel)	20,97	[28]
Manyok kökü kabuğu tozu (Cassava root husks powder)	8,90	[29]
<i>Malpighia emarginata</i> tohumları (<i>Malpighia emarginata</i> seeds)	6,54	[30]
<i>Herpetocypris brevicaudata</i> kabuğu (<i>Herpetocypris brevicaudata</i> carapace)	45,12	[31]
Çay atığı (Tea waste)	25,83	[32]
<i>Prunus Dulcis L.</i> kabukları (<i>Prunus Dulcis L.</i> peels)	34,60	Bu çalışma
EDTA ile modifiye edilmiş <i>Prunus Dulcis L.</i> kabukları	42,19	

B. 6. Kolon Çevrimi

Kolonun yeniden kullanılabilirliği SPE'nin önemli parametrelerinden birisidir. Biyosorbent doldurulmuş kolondan sırasıyla şartlandırma çözeltisi, örnek Cu(II) çözeltisi, geri alma çözeltisi ve yıkama çözeltisi ardından bol miktarda ultra saf su geçirilerek bir kolon döngüsü gerçekleştirilir. Bu işlem her tekrarlandığında % geri kazanım değerinde herhangi bir azalma olmaması istenir. Bu sonuçlara dayanarak, hazırlanan kolonun, Cu(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinde önemli bir düşüş olmaksızın en az 50 döngüye kadar yeniden kullanılabilir olduğu görülmüştür.

B. 7. Analitik Performans

Yöntemin geçerliliğini test etmek için, lineer çalışma aralığı, doğruluk, kesinlik, tayin sınırı, gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü gibi bazı analitik özellikler hesaplanmıştır. Optimum deneysel şartlar altında bir seri standart çözelti analizi ile hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisi 0,5-3,0 mg L⁻¹ standart Cu(II) çözeltileri ile lineer olarak elde edilmiş, korelasyon katsayısı 0,9988 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemle Cu(II) iyonları için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

değerleri 3s/m ve 10s/m formüllerinden hesaplanmıştır. Burada m kalibrasyon eğrisinin eğimine karşılık gelirken s, 30 blank çözeltisinin standart sapmasına karşılık gelmektedir. Buradan LOD değeri 6,088 µg L⁻¹ ve LOQ değeri ise 18,265 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Analitik LOD değeri ise, LOD değerinin zenginleştirme faktörüne (150) bölünmesiyle 0,0406 µg L⁻¹ olarak elde edilmiştir [33-34].

Ayrıca, önerilen yöntemin kesinliği, yapılan tekrarlanabilirlik çalışmalarıyla araştırılmıştır. Tekrarlanabilirliği değerlendirmek için, geri kazanım sonuçları altı tekrarlı ölçüm ile elde edilmiş ve Cu(II) iyonları için % geri kazanım değerleri 99,43±1,14 ve bağıl standart sapma (RSD) değeri ise %2,23 belirlenmiştir (Tablo 4.).

Tablo 4. Önerilen yöntem için kesinlik parametreleri.

Parametre	Değer*
Ortalama geri kazanım (%)	99,43±1,14
RSD %	±2,23
Tekrar sayısı	6

* $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ with N=6, %95 Güven seviyesi)

B. 8. Doğruluk ve Analitik Uygulamalar

Önerilen yöntemin doğruluğunu değerlendirmek için sertifikalı referans madde analizi yapılmıştır. Cu(II) iyonları tayini için Soft Drinking Water (ERML-CA021a) isimli su matrisli sertifikalı referans materyali ile çalışılmıştır. Herhangi bir ön işlem yapılmamış olup, deneyler yukarıda belirlenen optimum parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonuçları Tablo 5'te verilmiştir. Görüldüğü gibi, bulunan değerler ile sertifikalı değerler arasında iyi bir uyum olup kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Bu da önerilen yöntemin su gibi karmaşık matrisli numunelerde bakır iyonları için iyi biyosorpsiyon, ayırma ve tayin yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 5. Sertifikalı referans madde için Cu(II) tayini.

Sertifikalı referans madde	Sertikalı değer (µg L ⁻¹)	Bulunan değer* (µg L ⁻¹)	Geri kazanım* %
Soft Drinking Water (ERML-CA021a)	1,975	2,05±0,62	103,75±2,76

*(N=3, %95 Güven seviyesi)

IV. SONUÇ

Son zamanlarda giderek artan metal kirliliği, sadece ülkemiz için değil dünya çapında en büyük çevre sorunlarından birisidir. Özellikle bu metallerin suya karışması günümüzde kullanılabilir su kaynaklarının azaldığı göz önüne alındığında daha ciddi önem arz etmektedir. Bu metaller çevreye birçok farklı kaynaktan salınabilmektedir. Hem esansiyel hem de toksik metal sınıfında yer alan bakır, suda bulunabilen ve fazlası zehirli olan eser sınıfında bir ağır metaldir. Bu nedenle eser miktardaki seviyelerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada, Cu(II) iyonlarının tayini için katı faz özütleme yöntemi seçilmiş ve katı faz olarak EDTA ile modifiye *Prunus Dulcis L.* kabukları kullanılarak sulu çözeltiden zenginleştirme koşulları araştırılmış, optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Bu kabuklar katı faz olarak literatürde kullanılan diğer biyosorbentlerle kıyaslandığında daha ucuz olup, fazla miktarlarda bulunmaları ve çoğu tarımsal üretimden veya sanayinin yan ürünlerinden elde edildikleri için de kolayca erişilebilirlerdir. Bu amaçla tarımsal bir atık olan *Prunus Dulcis L.* kabukları bakır iyonlarının zenginleştirilerek tayininde biyosorbent olarak kullanılmıştır. Literatürdeki biyosorbentler ile karşılaştırıldığında biyosorbent kapasitesi açısından daha yüksek sonuçlar alınmış ve

EDTA ile modifiye *Prunus Dulcis L.* kabuklarının ham *Prunus Dulcis L.* kabuklarına göre biyosorbent kapasitesinin daha iyi olduğunu görülmüştür. Yöntemin doğruluğunu teyit etmek için sertifikalı referans madde (ERML-CA021a) analizi yapılmış ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlarda yöntemin su numunelerinde bakır iyonlarının tayinin için uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermektedir. Böylece, hem bu düşük maliyetli tarımsal atıklar değerlendirilmiş olup, hem de toksik etkisi olan metallerin gideriminde ve eser miktarlarının tayininde etkin bir biyosorbent olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür.

V. KAYNAKLAR

- [1] S. Kuppusamy, P. Thavamani, M. Megharaj, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, R. Naidu, “Oak (*Quercus robur*) acorn peel as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from aquatic ecosystems and industrial effluents,” *Water Air Soil Pollution*, vol. 227, no. 62, pp. 1-11, 2016.
- [2] N. E. Gümüő, B. Aőıkkutlu, H. B. Keskinaya, C. Akköz, “Comparison of heavy metal absorption of some algae isolated from Altınapa Dam Lake (Konya),” *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, no. 1, pp. 50-56, 2021.
- [3] P. Liang, Q. Ding, F. Song, “Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples,” *Journal of Separation Science*, vol. 28, pp. 2339–2343, 2005.
- [4] N. Ozkantar, E. Yılmaz, M. Soylak, M. Tuzen, “Pyrocatechol violet impregnated magnetic graphene oxide for magnetic solid phase microextraction of copper in water, black tea and diet supplements,” *Food Chemistry*, vol. 321, pp. 126737, 2020.
- [5] N. Al-Masoud, M. Habila, Z. A. AlOthman, T. S. S. Alomara, N. Alraqıbah, M. Sheikh, A. A. Ghfar and M. Soylak, “Nano-clay as solid phase microextractor of copper, cadmium and lead for ultra-trace quantification by ICP-MS,” *Analytical Methods*, vol. 12, pp. 4949-4955, 2020.
- [6] S. Kilic, M. Kilic and M. Soylak, “The determination of toxic metals in some traditional cosmetic products and health risk assessment,” *Biological Trace Element Research*, vol. 199, pp. 2272–2277, 2021.
- [7] W. A Khan, M. B Arain and M. Soylak, “Nanomaterials-based solid phase extraction and solid phase microextraction for heavy metals food toxicity,” *Food and Chemical Toxicology*, vol.145, pp. 111704, 2020.
- [8] M. Tuzen, A. Elik, B. Hazer, S. őımőek, N. Altunay, “Poly(styrene)-co-2-vinylpyridine copolymer as a novel solid-phase adsorbent for determination of manganese and zinc in foods and vegetables by FAAS,” *Food Chemistry*, vol. 333, pp. 127504, 2020.
- [9] N. Altunay, B. Hazer, M. Tuzen, A. Elik, “A new analytical approach for preconcentration, separation and determination of Pb(II) and Cd(II) in real samples using a new adsorbent:Synthesis, characterization and application,” *Food Chemistry*, vol. 359, pp. 129923, 2021.
- [10] Ö. Yalçınkaya, O. M. Kalfa, and A. R. Türker, “Chelating agent free-solid phase extraction (CAF-SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material (ZrO₂/B₂O₃),” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 195, pp. 332-339, 2011.
- [11] M. Soylak, O. Ozalp and F. Uzcan, “Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A

review,” *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 29, pp. e00109, 2021.

[12] E. Ay, Z. Tekin, N. Özdoğan and S. Bakırdere, “Zirconium nanoparticles based vortex assisted ligandless dispersive solid phase extraction for trace determination of lead in domestic wastewater using flame atomic absorption spectrophotometry”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03318-0>.

[13] Y. Bulut and Z. Tez, “Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond,” *Journal of Hazardous Material*, vol. 149, pp. 35–41, 2007.

[14] E. Pehlivan, T. Altun, S. Cetin, M. I. Bhangar, “Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell,” *Journal of Hazardous Material*, vol. 167, pp. 1203–1208, 2009.

[15] A. Ronda, M. A. Martí'n-Lara, E. Dionisio, G. Blazquez, M. Calero, “Effect of lead in biosorption of copper by almond shell,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, pp. 466–473, 2013.

[16] N. N. Rudi, M. S. Muhamad, L. T. Chuan, J. Alipal, S. Omar, N. Hamidon, N. H. Abdul Hamid, N. M. Sunar, R. Ali, H. Harun, “Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste sorbents,” *Heliyon*, vol. 6, no. 9, pp. e05049, 2020.

[17] S. İnan and B. Ozkan, “Sorption of cobalt and nickel on narcissus tazetta l. leaf powder”, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 705–714, 2021.

[18] E. H. Gürkan, “Ağır metal iyonlarının tarımsal atıklar ile biyosorpsiyonunun araştırılması,” *Niğde Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, c. 10, s. 2, ss. 712-722, 2021.

[19] M. Kazempour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, H. R. Kermani, “Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone,” *Journal of Hazardous Material*, vol. 150, pp. 322–327, 2008.

[20] H. Özkalkan and R. Saygılı Canlidinç, “Investigation of the conditions for preconcentration of cadmium ions by solid phase extraction method using modified *Juglans regia l.* shells,” *Journal of AOAC International*, vol. 104, pp. 1246-1254, 2021.

[21] M. M. Kabir, S. S. P. Mouna, S. Akter, S. Khandaker, M. Didar-ul-Alam, N. M. Bahadur, “Tea waste based natural sorbent for toxic pollutant removal from waste samples,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 322, pp. 115012, 2021.

[22] P. N. Fotsing, N. Bouazizi, E. D. Woumfo, N. Mofaddel, F. Le Derf, J. Vieillard, “Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell sorbent,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, pp. 104618, 2021.

[23] B. Singha, S. K. Das, “Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 107, pp. 97–106, 2013.

[24] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361-1403, 1918.

[25] H. M. F. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie* vol. 57, pp. 385-470, 1906.

[26] A. H. El-Sheikh, J.A. Sweileh and M. I. Saleh. “Partially pyrolyzed olive pomace sorbent of high permeability for preconcentration of metals from environmental waters,” *Journal of Hazardous*

Materials, vol. 169, no. 1-3, pp. 58–64, 2009.

[27] L. Pelit, F. N. Ertaş, A. E. Eroğlu, T. Shahwan, H. Tural, “Biosorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by natural spider silk,” *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 19, pp. 8807–8813, 2011.

[28] R. S. D. Castro, L. Caetano, G. Ferreira, P. M. Padilha, M. J. Saeki, L. F. Zara, M. A. U. Martines and G.R. Castro, “Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: Preconcentration of metal ions with a fruit waste,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 3446–3451, 2011.

[29] A. O. Jorgetto, R. I. V. Silva, M. J. Saeki, R.C. Barbosa, M. A. U. Martines, S. M. A. Jorge, A. C. P. Silva, J. F. Schneider, G. R. Castro, “Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water,” *Applied Surface Science*, vol. 288, pp. 356–362, 2014.

[30] A. C. P. Silva, A. O. Jorgetto, M. H. P. Wondracek, R. M. Galera, J. F. Schneider, M. J. Saeki, V. A. Pedrosa, L. F. Zara, G. R. Castro, “Properties, characteristics and application of grinded *Malpighia emargiata* seeds in the removal of toxic metals from water,” *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 6, pp. 50-56, 2018.

[31] B. Topuz, F. Batmaz, O. Külköylüoğlu, Ç. Çapraz, “First usage of ostracod species (*Herpetocypris brevicaudata*) carapace as a biosorbent with XAD-4 resin to determine Co(II), Cu(II) and Mn(II) trace metal ions,” *Microchemical Journal*, vol. 167, pp. 106335, 2021.

[32] Ş. Aslan, S. Yıldız, M. Öztürk, “Sentetik atıksulardan atık çay sorbentine Cu+2 biyosorpsiyonu: kinetikler, eşitlikler ve termodinamik”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 27, s. 3, ss. 359-367, 2021.

[33] A. Tunçeli, A. Ulaş, O. Acar, A. R. Türker, “Solid phase extraction of cadmium and lead from water by Amberlyst 15 and determination by flame atomic absorption spectrometry,” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 102, pp. 297–302, 2019.

[34] R. A. Zounr, M. Tuzen, N. Deligonul, M. Y. Khuhawar, “A highly selective and sensitive ultrasonic assisted dispersive liquid phase microextraction based on deep eutectic solvent for determination of cadmium in food and water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry,” *Food Chemistry*, vol. 253 pp. 277–283, 2018.