



**ÇEVRE DOSTU BİLEŞENLERİN KULLANILMASIYLA KONTROLLÜ
SALIM AZOT GÜBRELERİN HAZIRLANMASI**

Gonca TOPALOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gonca TOPALOĞLU
09/01/2025

ÇEVRE DOSTU BİLEŞENLERİN KULLANILMASIYLA KONTROLLÜ SALIM AZOT GÜBRELERİN HAZIRLANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Gonca TOPALOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2025

ÖZET

Bitkiler, gelişimleri için ihtiyaç duydukları oksijen, hidrojen ve karbonu hava ve sudan alırken diğer besin ihtiyaçlarının tamamını topraktan almaktadırlar. Bitkilerin gelişimleri için en fazla ihtiyaç duydukları ve makro elementler olarak bilinen bileşenler; azot, fosfor, kalsiyum, kükürt, potasyum ve magnezyumdur. Bu bileşenlerin bitkilerce yeterli düzeyde alınamaması durumunda bitkilerin gelişimleri gerilemekte, buna bağlı olarak da alınan ürün miktarı ve kalitesi olumsuz etkilenmektedir. Son yıllarda kontrollü salım teknolojisinin gelişimiyle birlikte geleneksel gübrelemenin olumsuz etkilerinin azaltılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Kontrollü salımlı gübreler, bitkilere sürekli ve kontrollü olarak besin sağlayarak, besin kaybını azaltmakta, sera gazı emisyonu, toprak ve yer altı suyu kirliliği gibi olumsuz etkileri önlemektedirler. Bu çalışmada kontrollü salımlı gübre hazırlamak için doğal bir polimer olan kitosan, azot kaynağı olarak üre, montmorillonit ve bentonit kullanılmıştır. Bu amaçla farklı oranlarda (0,2, 0,4, 0,6 g ağırlık/hacim) bentonit ve montmorillonit içeren kitosan/üre/bentonit ve kitosan/üre/montmorillonit gübreler küre şeklinde hazırlanmıştır. İlk olarak bentonit ve montmorillonit killerinin XRF analizi ile içeriklerindeki bileşen oranları belirlenmiştir. Hazırlanan gübrelerin yapısal analizi X-ışını kırınım desenleri (XRD) ve Fourier geçirimli kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile incelenmiştir. Gübrelerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değerlendirilmiş ve çaplarının 1,63-2,20 mm arasında değiştiği görülmüştür. Gübrelerin suda şişme özellikleri incelenmiş ve bentonit oranı arttıkça şişme oranının arttığı, montmorillonit oranı arttıkça şişme oranının düştüğü görülmüştür. Gübrelerden distile su ortamında azot salımı incelenmiştir. Kil ilavesinin kümülatif salım yüzdelerini az da olsa düşürdüğü gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91204

Anahtar Kelimeler : Gübre, azot, üre, montmorillonit, bentonit

Sayfa Adedi : 52

Danışman : Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

İkinci Danışman : Doç. Dr. Müjgan OKUR

PREPARATION OF CONTROLLED-RELEASE NITROGEN FERTILIZERS USING
ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COMPONENTS

(M. Sc. Thesis)

Gonca TOPALOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2025

ABSTRACT

Plants obtain the oxygen, hydrogen and carbon they need for their development from air and water, while all other nutritional needs come from the soil. The components that plants need the most for their development, known as macro elements, are nitrogen, phosphorus, calcium, sulfur, potassium and magnesium. If these components are not taken in sufficient amounts by plants, plant development regresses, and as a result, the amount and quality of the product obtained are negatively affected. In recent years, with the development of controlled release technology, studies aimed at reducing the negative effects of traditional fertilization have accelerated. Controlled release fertilizers provide continuous and controlled nutrients to plants, reduce nutrient loss, and prevent negative effects such as greenhouse gas emissions, soil and groundwater pollution. In this study, chitosan, a natural polymer, nitrogen source urea, montmorillonite and bentonite were used to prepare controlled release fertilizers. For this purpose, chitosan/urea/bentonite and chitosan/urea/montmorillonite fertilizers containing different amounts (0.2, 0.4, and 0.6 g weight/volume) of bentonite and montmorillonite were prepared in spherical shapes. Firstly, the component ratios of bentonite and montmorillonite clays were determined by X-ray fluorescence (XRF) analysis. Structural analysis of the prepared fertilizers was examined by X-ray diffraction patterns (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The morphological structures of the fertilizers were evaluated by scanning electron microscope (SEM) and it was seen that their diameters ranged between 1.63-2.20 mm. The swelling properties of fertilizers in water were examined and it was observed that as the bentonite ratio increased, the swelling ratio increased, and as the montmorillonite ratio increased, the swelling ratio decreased. Nitrogen release from fertilizers in distilled water was examined. It was observed that the addition of clay slightly reduced the cumulative release percentages.

Science Code : 91204

Key Words : Fertilizer, nitrogen, urea, montmorillonite, bentonite

Page Number : 52

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Müjgan OKUR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve desteklerini esirgemeyen danışman hocalarım Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU ve Doç. Dr. Müjgan OKUR'a, Gazi Üniversitesi BAP birimi FYL-2024-9458 kodlu projeye teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Gübre ve Bitki Besin Elementleri	5
2.2. Gübre Çeşitleri.....	6
2.2.1. İnorganik gübre	6
2.2.2. Azotlu gübre.....	7
2.2.3. Fosfatlı gübre	8
2.2.4. Potasyumlu gübre.....	8
2.2.5. Bileşik gübre	8
2.2.6. Mikro besin gübre	8
2.2.7. Biyo gübre.....	9
2.3. Kontrollü Salımlı Gübre	10
2.4. Kitosan Biyopolimeri ve Kullanım Alanları.....	11
2.5. Kil Mineralleri	13
2.6. Karakterizasyon Yöntemleri	17
2.6.1. SEM analizi.....	17

	Sayfa
2.6.2. XRD analizi.....	18
2.6.3. FT-IR analizi	19
2.6.4. Suda şişme.....	19
2.6.5. XRF analizi	19
3. LİTERARÜR ÇALIŞMASI.....	21
4. DENEYSEL YÖNTEM.....	27
4.1. Kullanılan Malzemeler	27
4.2. Azot Gübrelerin Hazırlanması	27
4.3. Gübre Karakterizasyonu	29
4.3.1. XRD analizi.....	29
4.3.2. SEM analizi.....	29
4.3.3. FR-IR analizi	30
4.3.4. XRF analizi	30
4.3.5. Suda şişme analizi.....	30
4.4. Suda Salım Deneyi.....	30
4.5. Spektrofotometrik Yöntem ile Azot Analizi.....	31
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
5.1. Karakterizasyon Çalışması Sonuçları	33
5.2. Suda Salım Deneyi Sonuçları.....	42
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	52

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Bentonit ve montmorillonit killерinin XRF analiziyle belirlenen bileşen oranları.....	33



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Gübre Besin Elementleri.....	5
Şekil 2.2. Gübre Çeşitleri.....	6
Şekil 2.3. Kaplamalı Küresel Üre Granülü	9
Şekil 2.4. Kontrollü Salım ve Geleneksel Salım.....	11
Şekil 2.5. Kitosan ve Kitin.....	12
Şekil 2.6. Tetrahedral ve Oktahedral Yapıları	14
Şekil 2.7. Kaolin Grubu Kil Minerali Tabaka Yapısı	14
Şekil 2.8. Smektit Grubu Kil Mineralleri Tabaka Yapısı	15
Şekil 2.9. İlit Grubu Kil Mineralleri Tabaka Yapısı	16
Şekil 2.10. Bentonit Kili	17
Şekil 4.1. Gübre Hazırlama Basamakları.....	29
Şekil 4.2. Suda Salım Deneyi	31
Şekil 4.3. Azot Analizi İçin Kalibrasyon Grafiği	32
Şekil 5.1. Bentonit İçeren ve İçermeyen Kürelerin XRD Analizi	34
Şekil 5.2. Montmorillonit İçeren ve İçermeyen Kürelerin XRD Analizi	34
Şekil 5.3. Saf Bentonit, Montmorillonit ve Kitosan Bileşenlerinin FT-IR Spektrumu ..	36
Şekil 5.4. Bentonit İçeren ve İçermeyen Makroküre Gübre FT-IR Spektrumu.....	37
Şekil 5.5. Montmorillonit İçeren ve İçermeyen Makroküre Gübre FT-IR Spektrumu..	38
Şekil 5.6. Bentonit İçeren Kürelerin Şişme Kapasitesi.....	41
Şekil 5.7. Montmorillonit İçeren Kürelerin Şişme Kapasitesi.....	41
Şekil 5.8. Bentonit İçeren Kürelerin Kümülatif Salımı	43
Şekil 5.9. Montmorillonit İçeren Kürelerin Kümülatif Salımı	43

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Hazırlanan makro küre gübre malzemelerinin SEM fotoğrafları	39



1. GİRİŞ

Tarım önemli bir geçim kaynağı olmakla birlikte Dünya nüfusunun ihtiyacını karşılayabilmek için sürdürülebilir tarım bir gereklilik haline gelmiştir (Ingle ve diğerleri, 2022). Tarımsal üretimi artırarak gıda gereksiniminin karşılanması ekilebilir alanların artırılması veya tarımsal verimin artırılmasıyla mümkündür. Tarımsal verim daha az alandan daha fazla ve kaliteli ürünün elde edilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Tarımsal verimin artırılması için; yağışın az olduğu yerlerde ve kıraç alanlarda toprağın bir yıl nadasa bırakılması, bitki atıklarının yakılması yerine uygun şekilde ve zamanda çürüyerek toprağa karışmasının sağlanması, erozyon tehdidine karşı özellikle rüzgar erozyonuna karşı birtakım önlemlerin alınması ve toprağın uygun bileşenlerle ve bitki gelişimi için uygun zamanlarda gübrenmesi işlemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde gübreleme işlemi tarımsal verimin artırılması için en eski ve etkin yöntemlerden biri olarak görülmektedir. Gübre kullanımı tarımsal verimi artırmak için etkin bir yöntem olmasına rağmen, kullanılan gübre miktarının gereğinden fazla artırılması çevre ve su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Tarımsal kimyasalların aşırı ve tekrarlanan kullanımı besin kaybını artırmakta, topraktaki buharlaşma, yağış ve sızıntı yoluyla bu kimyasallar çevreye taşınmaktadır. Bu durum ekosisteme geri dönüşü olmayan zararlar vermektedir (Ingle ve diğerleri, 2022; Kumaraswamy ve diğerleri, 2018).

Tarımda ürün verimini artırmak için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemler içerisinde son yıllarda yapılan çalışmalar besin maddesinin kontrollü salımını sağlayıp gübre verimliliğini artırmaya odaklanmıştır (Kumaraswamy ve diğerleri, 2018). Toprakta gübrenilmiş azot-fosfor-potasyum bileşimlerinin salım oranının kontrol edilmesi, gübre verimliliğini artırarak çevresel dezavantajları azaltabilmektedir (Qudus, Kusumaningtyas, Syamrizal, Hartanto ve Zakaria, 2021). Gübrelerin kontrollü salımı, gübrenin polimer (biyopolimer) ile kaplanması veya organik ya da inorganik malzemelerin kompozit olarak karıştırılmasıyla sağlanabilmektedir (Lestari ve diğerleri, 2021). Tarımda, dünya genelinde azot bazlı gübreler %73,4'ünden fazlası kullanılmaktadır (Dalei ve diğerleri, 2024). Üre, yüksek azot içeriği (%46) ve kolay kullanılabilirliği açısından tercih edilen bir azot gübresi türüdür. Ancak ürenin gübre olarak kullanımında bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu gübrelerde bitkinin kullandığı azot miktarı azdır ve azotun büyük bir kısmı yağışlar ve su akışı nedeniyle toprak altına sızarak kaybolmaktadır. Ayrıca azot hızla amonyak formunda

havaya salınabilmekte ve nitrat haline dönüşerek çevresel problemlere ve sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Kontrollü salım gübrelerin hazırlanmasıyla bu dezavantajların önemli ölçüde azaltılması mümkündür (Lestari ve diğerleri, 2021).

Kontrollü salım gübre hazırlanmasında sıklıkla uygulanan yöntem gübre bileşeninin bir polimerle kaplanmasıdır. Kaplama malzemesi olarak kullanılan polimerlerden biri kitosandır. Kitosan, doğal bir biyopolimer olan kitinden kısmi alkali deasetilasyon yoluyla türetilen katyonik bir polimerdir. Toksisitesi düşük, alerjik olmayan, biyolojik uyumluluk ve biyolojik bozunabilirlik gibi özellikleri nedeniyle çok yönlü bir polimer olarak kabul edilir. Ayrıca, birçok suda çözünür anyonik polimer veya çapraz bağlayıcı ajanlarla iyonik kompleksler oluşturabilmektedir. Kitosan, hidrofilik karakteri ve özellikle pH hassasiyeti nedeniyle uzun süreli bir süspansiyonda düşük kararlılığa sahiptir (Pan, Huang, Chen ve Chung, 1999; Messa, Souza ve Faez, 2020). Ayrıca, kimyasal olarak özelliklerinin değiştirilebileceği reaktif amino ve hidroksil gruplara sahiptir (Hussain, Devi ve Maji, 2012).

Kaplama malzemesi olarak kullanılabilen kil mineralleri, kolay erişilebilirlik, düşük maliyet ve çevre dostu özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler (Santos, Bacalhau, Pereira, Souza ve Faez, 2015; Abdelkrim ve diğerleri, 2020). Laminer yapıya sahip hidratlı alüminyum silikat yapısına sahip bir kil türü olan montmorillonitin negatif yüzey yükü, kil aralıklarındaki değiştirilebilir katyonlar tarafından dengelenmektedir. Bu nedenle, katyonik bileşikler, montmorillonit aralıklarına nüfuz etmeye eğilimlidirler. Bu özellikler montmorillonitin yavaş salım amacıyla kullanımını sağlamaktadır (Messa, Souza ve Faez, 2020). Bentonit, ana mineral bileşeni olarak montmorillonit içeren, ucuz ve kolayca temin edilebilen metalik olmayan bir kil mineralidir. Büyük özgül yüzey alanına ve güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olan bentonit (Liu, Jia, Zhang ve Sun, 2022) topraktaki çözünmüş besin maddelerini emerek ve uzun süre tutabilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle, gübrelerle birlikte kullanılarak faydaları en üst seviyeye çıkarılabilmekte ve gübrelerin verimliliği artırabilmektedir (Ali-Bik, Elmagd, Bakry ve Taha, 2022).

Bu çalışmada kontrollü salımlı gübre hazırlamak için doğal bir polimer olan kitosan, azot kaynağı olarak yüksek azot içeriğine sahip üre ve kil malzemesi olarak ucuz ve kolay temin edilebilir kil türleri olan montmorillonit ve bentonit killeri kullanılarak makro küreler hazırlanmıştır. Bu kürelerin fizikokimyasal özellikleri, XRF, XRD, SEM ve FT-IR analizleri

ile belirlenmiştir. Kürelerin su ortamında azot salım davranışları UV cihazı kullanılarak spektrofotometrik yöntemle değerlendirilmiştir.





2. GENEL BİLGİLER

2.1. Gübre ve Bitki Besin Elementleri

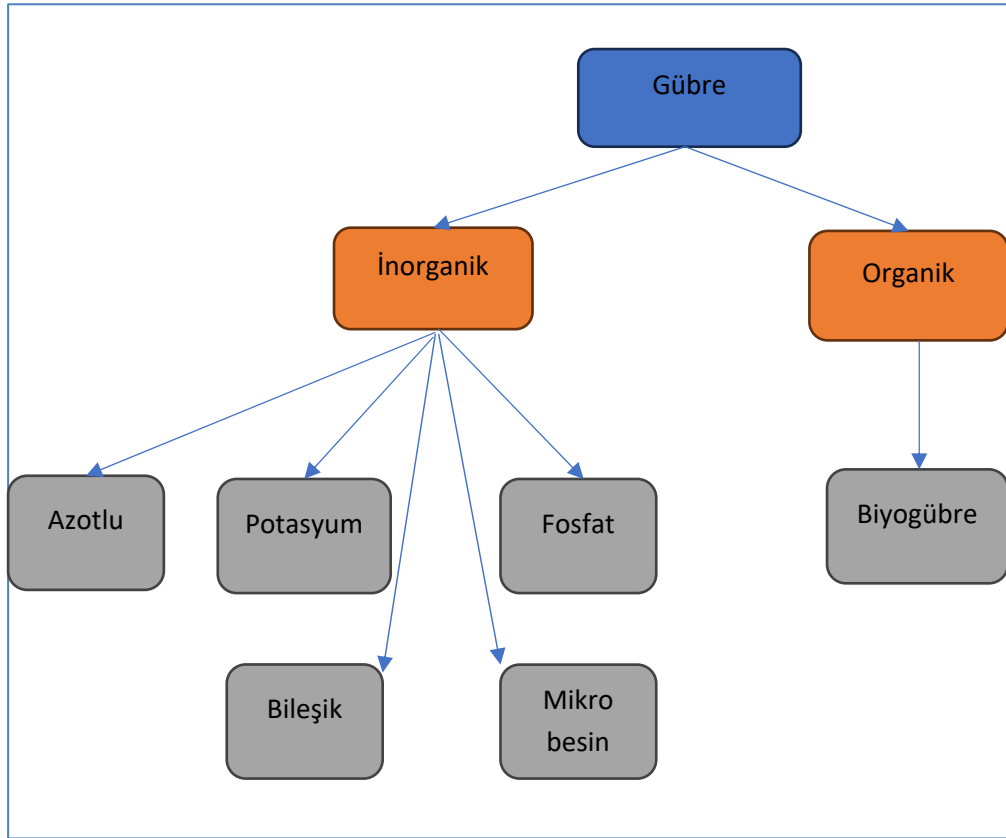
Bitki dokularının büyümesi için gerekli temel besin maddelerini sağlamak amacıyla toprağa veya bitkiye uygulanan bileşenlere gübre denir (Govil, Long, Escriba-Gelon ve Hessel, 2024; Villalobos ve Fereres, 2016: 321). Bitki dokusunun oluşumunda, büyümesinde ve gelişiminde 70'ten fazla kimyasal element rol oynamaktadır. Bunların en önemlileri, bitkinin kuru kütlelerinin %90'ını oluşturan karbon, oksijen ve hidrojenidir. Bitki kütlelerinin %8-9'unu oluşturan azot, fosfor, potasyum, magnezyum, kükürt, sodyum ve kalsiyum da önemli diğer elementlerdir. Bitki besin elementleri makro ve mikro besin elementleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Şekil 2.1). Bitkilerin gelişimi ve büyümesi için gerekli olan ve diğer besin elementlerine göre bitkinin daha fazla miktarda ihtiyaç duyduğu besin maddelerine makro besin elementleri denir. Geriye kalan %1-2'lik kısımda bulunan demir, bakır, mangan, çinko, molibden, kobalt ve diğer elementler ise bitkilerin çok küçük miktarlarda (0.001-0.0001%) ihtiyaç duyduğu mikro elementlerdir (Bafoev, Rajabboev, Niyozov, Bakhshilloev ve Mahmudov, 2022). Mikro besinlerin bitkiler için gereksinimi, makro besinlere göre daha düşüktür. Ancak, mikro besinlerin eksiklikleri durumunda, çevresel olumsuzluklara karşı bitki direnci zayıflamakta ve bunun sonucunda ürün verimi ve kalitesi de azalmaktadır. Mikro besinler, bitki fizyolojisinin korunmasında kritik bir rol oynamakta ve bu nedenle sınırlayıcı besin maddeleri olarak kabul edilmektedirler (Vejan, Khadiran, Abdullah ve Ahmad, 2021).



Şekil 2.1. Gübre Besin Elementleri (Vejan, Khadiran, Abdullah ve Ahmad, 2021)

2.2. Gübre Çeşitleri

Gübreler organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 2.2). Organik gübreler; organik kompost, sığır gübresi, kümes hayvanı dışkıları ve evsel atıklar gibi organik kaynaklardan elde edilen gübrelerdir. İnorganik gübreler ise kimyasal işlemler ile üretilmiştir. İnorganik gübreler kendi içinde fosfatlı, potasyumlu, azotlu, mikro besinli ve bileşik olmak üzere 5 çeşittir.



Şekil 2.2. Gübre Çeşitleri

2.2.1. İnorganik gübre

Kimyasal işlemlerle üretilen gübreye inorganik gübre denir. Bitki büyümesi için bir veya birden fazla besin veya mineral elementi içerirler. Azotlu gübre, fosfatlı gübre, potasyumlu gübre, mikro besin gübresi ve bileşik gübre çeşitleri bulunmaktadır (Vejan ve diğerleri, 2021).

2.2.2. Azotlu gübre

Azot tarımsal üretimde en yaygın kullanılan besin maddesidir. Bitki büyümesinde etkin rol oynayan bir bileşendir (Ma ve diğerleri, 2021; Sultan ve Taha, 2024). Bitkiler, azot yardımıyla proteinleri, klorofil ve yaprak gelişimi için gerekli diğer pigmentleri sentezlerler. Ancak, tarım topraklarına uygulanan geleneksel besin maddelerinin %50'ye kadar olan kısmı, bitkilerin besin maddelerini verimli bir şekilde almadığı için matristen boşalma veya buharlaşma yoluyla kaybolur (Sultan ve Taha, 2024). Azotlu gübre endüstrisi; sentetik amonyak, nitrik asit, amonyum nitrat ve üre üretimini içermektedir. Amonyum nitrat ve üre gübrelere üretiminde ara ürün olarak sentetik amonyak ve nitrik asit kullanılır. Sentetik amonyak, doğal gazdan sentezlenen amonyaktır. Bu yöntemde doğal gaz bileşenleri karbon ve hidrojene indirgenmekte, ardından hidrojen artırılarak azot ile reaksiyona girerek amonyak sentezlenmektedir. Gübre azotunun yaklaşık üçte biri, doğrudan araziye anhidrit amonyak olarak uygulanmaktadır. Üretilen amonyağın geri kalan %25'i ise polimer reçineleri, patlayıcılar, nitrik asit ve diğer ürünlerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır.

Anhidrit amonyağın oksidasyonu, emilimi ve konsantrasyonu yoluyla nitrik asit üretilmektedir. Üretilen nitrik asidin yaklaşık %70'i, büyük ölçüde gübrelere kullanılan amonyum nitrat (NH_4NO_3) üretiminde ara ürün olarak tüketilir. Amonyum nitrat, nitrik asidin amonyak ile nötralize edilmesiyle üretilmektedir. Amonyum nitratın %20'sine kadar olan kısmı patlayıcılar için kullanılmakta, geri kalan kısmı ise gübre üretiminde kullanılmaktadır. Sıvı amonyum nitrat, genellikle üre ile karıştırılarak gübre olarak satılmaktadır. Sıvı amonyum nitrat, ayrıca katı üretim süreçlerinde kullanılmak üzere amonyum nitrat "eriyiği" şeklinde yoğunlaştırılabilir. Katı amonyum nitrat, prill, tane, granül veya kristaller şeklinde üretilir. Priller, yuvarlak veya iğne şeklinde agregalar olup, eriyik yoğunluğuna bağlı olarak yüksek veya düşük yoğunlukta üretilirler. Yüksek yoğunluklu priller, granüller ve kristaller gübre olarak kullanılırken, taneler sadece patlayıcılar için kullanılmakta, düşük yoğunluklu priller ise hem gübre hem de patlayıcı olarak kullanılabilir.

Üre, amonyağın karbondioksit ile reaksiyona sokulmasıyla üretilir. Üre çözeltisinin yaklaşık %85'i gübre karışımlarında kullanılır, %3'ü hayvan yemi takviyeleri olarak, %12'si ise plastik ve diğer kullanımlar için ayrılır. Üre, sıvı veya katı formda satılmaktadır. Katı formdaki ürelerin çoğu, gübre veya hayvan yemlerinde protein takviyesi olarak, ayrıca

plastik üretiminde kullanılmak üzere priller veya granüller şeklinde üretilir (Cheremisinoff ve Rosenfeld, 2011:11).

2.2.3. Fosfatlı gübre

Fosfor (P), bitkilerin enerji metabolizmasında vazgeçilmez rol oynar, nükleik asitlerin ve hücre zarlarının ayrılmaz bir parçasıdır ve bitkilerin birçok fizyolojik ve biyokimyasal sürecine katılır (Chen ve diğerleri, 2023). Bitkilerin soğuk, kuraklık gibi streslere karşı dirençlerini artırır ve meyve oluşumunu olumlu şekilde etkiler (Bafœv ve diğerleri, 2023). Genellikle, toprağa verilen standart fosfor gübresinin en fazla %20'si bitkiler tarafından kullanılır. Fosforun diğer kısmı, buharlaşma ve sızma yoluyla kaybolmakta, bu kayıplar çevre kirliliği ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Vejan ve diğerleri, 2021).

2.2.4. Potasyumlu gübre

Potasyum, bitki büyümesi için önemli bir bileşen olup, mevcut tarımsal uygulamalarda kritik bir rol oynamaktadır (Vejan ve diğerleri, 2021). Bitkide su dengesini iyileştirir, karbonhidratların oluşumunda ve metabolik faaliyetlerde görev alır. Bitkinin su dengesi için önem taşıyan potasyum, hastalık, yaz kuraklığı ve don durumlarında bitkinin dayanma gücünü artırmaktadır (Bafœv ve diğerleri, 2023).

2.2.5. Bileşik gübre

Bileşik gübreler, her bir granülde birden fazla ana besin maddesi içeren karışık gübrelerdir. Tek bir granül paletin, istenen besin maddesi türüne ve oranına dayalı olarak, besin bileşenlerinin homojen bir karışımını içermesi gerekir. Ayrıca, bileşik gübreler, tarım ihtiyaçlarını karşılamak için bir veya daha fazla ikincil element ve mikro besin elementi içerebilirler (Vejan ve diğerleri, 2021).

2.2.6. Mikro besin gübre

Bitkilerin mikro besin gereksinimi, makro besin gereksinimine göre daha azdır. Ancak mikro besinlerin eksikliğinde çevresel olumsuzluklara karşı bitkinin direnci zayıflamakta ve bunun sonucunda ürün verimi ve kalitesi azalmaktadır. Bu nedenle önemli besin maddeleri olarak kabul edilirler (Vejan ve diğerleri, 2021).

2.2.7. Biyo gübre

Tohuma, bitki yüzeyine veya toprağa uygulandığında, ana besin maddelerini sağlayarak bitkinin büyümesine yardım eden canlı mikroorganizmalar içeren maddeye biyogübre denir (Zhao ve diğerleri, 2024). Bu mikroorganizmalar; bitkinin büyümesine ve besin alımına büyük katkı sağlarlar ve besin açısından önemli elementlerin biyolojik süreçler aracılığıyla dönüştürülmesinde önemli rol oynarlar. Bu süreçler, azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) mevcudiyetinin artırılmasını ve patojenlerin büyümesinin durdurulmasını içerir (Vejan ve diğerleri, 2021).

Bu gübre türlerinin dışında, gübre bileşenlerinin tekli, ikili, üçlü veya çoklu karışımı şeklinde bulunan birçok gübre türü mevcuttur. Kimyasal bileşen içeren bu gübrelerin aşırı kullanımı çevresel kirliliğe yol açmakta, toprak verimliliğini azaltmakta ve insan sağlığını etkilemektedir. Ayrıca, artan gübreleme oranıyla birlikte ürün üretim oranı düşerek besin kullanım etkinliği azalmakta ve üretim maliyeti artmaktadır. Tüm bu olumsuz etkileri azaltmak için yeni teknolojileri kullanarak yenilikçi, etkili gübrelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Kontrollü salım gübreleri bu amaçla kullanılan ve son yıllarda üzerinde sıkça çalışılan önemli bir gübre türüdür. Örneğin, tarımda sıkça kullanılan bir azot gübresi olan üre, toprakta hızla amonyum karbonata dönüşür. Tarım topraklarına uygulanan ürenin büyük bir kısmı, bitkilerin besin maddelerini verimli bir şekilde alamadığı için buharlaşma yoluyla kaybolur (Obreza ve diğerleri, 2009). Bu durumu önlemek için üre gübresi inorganik malzeme ve organik malzemeler ile salımı kontrollü ve yavaş olacak şekilde yeni gübreler geliştirilmiştir (Şekil 2.4).



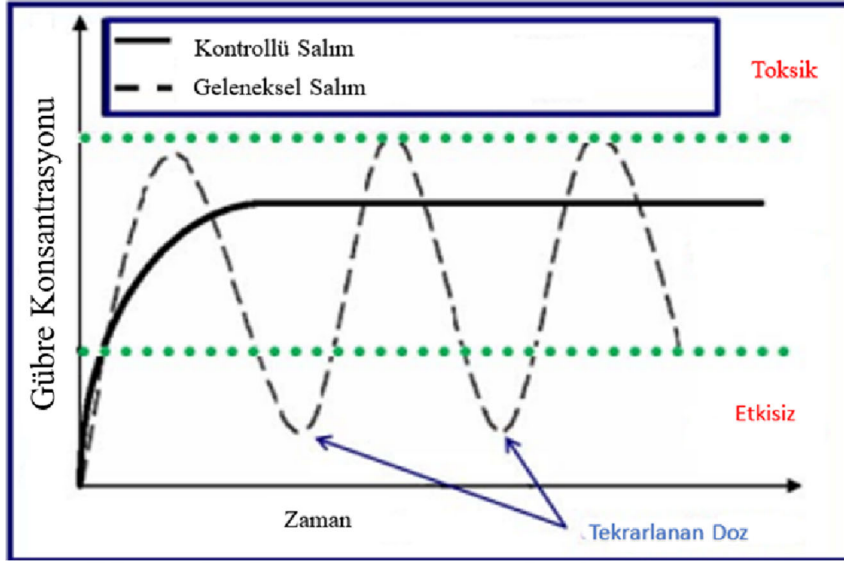
Şekil 2 3. Kaplamalı Küresel Üre Granülü

2.3. Kontrollü Salımlı Gübre

Nanotüpler veya nano gözenekli malzemeler gibi nano malzemelerin içine besin hapsedilerek nano gübreler hazırlanabilmektedir. Nano gübreler, bitki besin elementinin ince bir koruyucu polimer ile kaplanmasıyla veya nano ölçekli parçacıklar veya emülsiyonlar olarak polimer içine dağıtılmasıyla hazırlanırlar. Nano gübreler; *yavaş salımlı gübre* ve *kontrollü salımlı gübre* olmak üzere ikiye ayrılır.

Besin maddesi salım hızı yavaş olan ancak salım hızı, süresi kontrol edilemeyen gübrelere *yavaş salımlı gübre* denir. Bu gübreler genellikle, gübrelerin patlayarak çevresel olumsuz etkilere neden olmasını önleyen bir bariyer işlevi gören inorganik ve/veya organik hidrofobik malzemelerle fiziksel olarak kapsüllenmiş çözünebilir gübrelere hazırlanırlar. Yavaş salımlı gübreler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılır. Sentetik yavaş salımlı gübreler belirli bir ölçüde suda çözünmez ve bu gübrelerin kullanılabilirlikleri çoğunlukla toprağa bağlıdır. Ayrıca, doğal olarak üretilen yavaş salımlı gübrelere kıyasla daha yüksek düzeyde (%28) tekil besin maddeleri içerirler. Bitki ve hayvan gübresi ile kompost, doğal olarak üretilen yavaş salımlı gübreler olarak kabul edilirler. Bu gübreler, besin maddelerini bitki köklerine bırakmadan önce toprak mikroorganizmaları tarafından parçalanırlar. Yavaş salımlı gübrelerin, besin maddelerini serbest bırakması için çok daha fazla zamana ihtiyaç duyulabilir ve parçalanmaları toprak mikroorganizmalarına bağlıdır (Rahman Haque ve Khan, 2021).

Kontrollü salım, besin maddesinin ortama istenilen hız ve miktarda salımını sağlamaktadır (Şekil 2.4). Gübreye uygulanan kaplama ile çözünebilir besin maddelerinin salımının kontrolüne kontrollü salımlı gübre denir (Govil ve diğerleri, 2024). Topraktaki besin; buharlaşma, bağlanma, yağış ve sızıntı yoluyla çevreye taşınmaktadır. Bundan dolayı gübrelere kaynaklı kirliliği azaltmak ve ürün verimliliğini arttırmak için besin maddelerinin kontrollü salımı oldukça önemlidir (Dalei, Pattanaik, Patra, Jena ve Das, 2024). Toprakta gübrelenmiş azot-fosfor-potasyum bileşenlerinin salım oranlarının kontrol edilmesi gübre verimliliğini artırarak çevresel dezavantajları azaltabilmektedir (Qudus ve diğerleri, 2021). Kontrollü salımlı gübreler olumsuz çevresel etkilerini azaltmak ve bitki üretim verimini artırmak için kullanılmaktadırlar.



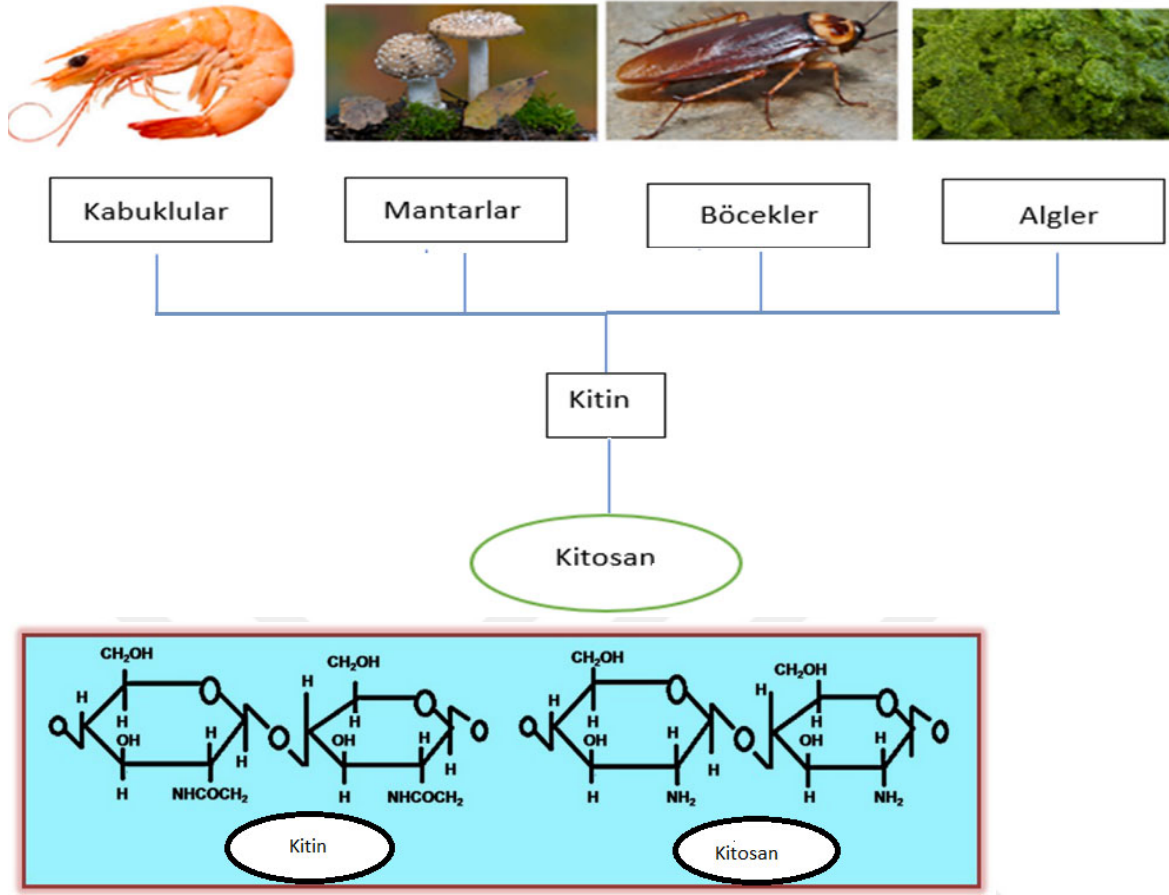
Şekil 2.4. Kontrollü salım ve Geleneksel salım (Versypt, 2012)

Kaplama malzemesi olarak petrokimyasal bazlı polietilen, poliüretan,vb. bileşenler kullanılabilmektedir. Ancak bu kaplama malzemelerinin yenilemez ve yüksek maliyetli olması kullanımlarını sınırlandırmıştır. Bunların yerine nişasta, lignin, selüloz, kitosan ve alijinat gibi biyolojik malzemelerin kullanımı daha uygun bir yöntem olarak görülmektedir (Wu, Xu, Ma ve Du; 2022). Kaplama malzemeleri genellikle iki kategoriye ayrılır: inorganik malzemeler ve organik polimerler. İnorganik malzemeler arasında kükürt ve bentonit bulunurken, organik polimerler sentetik polimerler (örneğin poliüretan, polietilen, alkid reçinesi vb.) veya doğal polimerler (örneğin nişasta, kitosan, selüloz ve diğerleri) olabilmektedir. Ayrıca, son araştırmalar, biyokömür, reçine ve polifenol gibi organik malzemelerin kullanıldığını göstermektedir (Lawrencia ve diğerleri, 2021).

Kitosan doğal biyopolimer olması, reaktif amino ve hidroksil gruplarına sahip olması, çapraz bağlayıcı ajanlarla iyonik kompleks oluşturması açısından kontrollü salım gübre üretiminde kullanılan bir polimer türüdür.

2.4. Kitosan Biyopolimeri ve Kullanım Alanları

Kitin; deniz omurgasızları, böcekler, mantarlar ve mayalar gibi doğada yaygın olarak bulunan selüloz benzeri bir biyopolimerdir (Şekil 2.5) (Pan ve diğerleri, 1999; Faqir, Ma ve Chai, 2021).



Şekil 2.5. Kitosan ve kitin (Eltaweil ve diğerleri, 2021; Ingle ve diğerleri, 2022)

Kitinin en önemli türevi olan kitosan (Şekil 2.6), genellikle farklı yöntemlerle elde edilmektedir:

- (i) Yoğun NaOH varlığında kısmi deasetilasyon reaksiyonu
- (ii) Kitin deasetilaz adı verilen bir enzim varlığında hidroliz yoluyla

Kitosan, iyi bir film oluşturma yeteneğine sahip olmanın yanı sıra, aynı zamanda antimikrobiyal ve antioksidan özellikler sergilemekte ve iyi bariyer özelliklerine sahip koruyucu bir film olarak kullanılabilir (Ahmad ve diğerleri, 2020).

Hem kitin hem de kitosan çok yönlülük ve biyolojik aktiviteleri nedeniyle ekonomiktir. Bu biyopolimerler uygulama açısından birçok avantaja sahiptirler. Bu avantajlar; biyobozunur ve biyoyoumlu olmaları, toksik olmamaları, yenilenebilir özellikte ve ekonomik olmalarıdır. Ancak bir dezavantaj olarak su çözeltisinde çözünmemesi, kitinin uygulanabilirlik potansiyelini sınırlandırmaktadır (Faria, Guerra, Neto, Motta ve Franca, 2016; Ingle ve

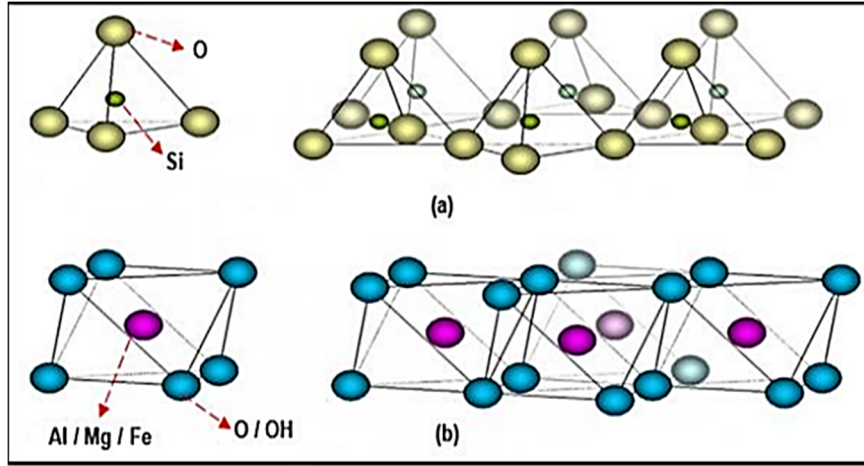
diğerleri, 2022).

Kitosan nanopartikülleri benzersiz özellikleri nedeniyle biyolojik ve biyomedikal süreçlerde, atıksu arıtımında, bitki büyümesinde, antifungal ve yara iyileştirici uygulamalarda ve doku mühendisliği gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ingle ve diğerleri, 2022). Bu alanların dışında, immünoloji, hemositaz ve sinir yenilenmesi, kan kolesterol kontrolü, ilaç taşıyıcıları, antioksidan, antimikrobiyal aktivite, gen terapisi, gıda teknolojisi, tarım, biyo-nanoteknoloji, kapasitör ve elektrolit, ağır metaller ve diğer kirleticilerin giderilmesi, akıllı malzemeler, kompozitler ve enerji üretimi uygulamalarında da kullanılmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip lineer katyonik bir polimer olan kitosan (Pan ve diğerleri, 1999), kimyasal olarak özelliklerinin değiştirilebileceği reaktif amino ve hidroksil gruplara sahiptir (Hussain ve diğerleri, 2012). Birçok suda çözünür anyonik polimer veya çapraz bağlayıcı ajanla iyonik kompleksler oluşturmaktadır. Kitosan, hidrofilik karakteri ve özellikle pH hassasiyeti nedeniyle uzun süreli bir süspansiyonda düşük kararlılığa sahiptir (Messa ve diğerleri, 2020). Nem geçirgenliği ve yüksek kırılma indexi gibi sınırlı uygulamaları nedeniyle bu biyopolimerin termal, kimyasal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla kil mineralleri ile birleştirilmesi mümkündür (Abdelkrim ve diğerleri, 2020). Kitosan doğal biyopolimer olması, reaktif amino ve hidroksil gruplarına sahip olması, çapraz bağlayıcı ajanlarla iyonik kompleks oluşturma açısından kontrollü salımlı gübrelerde kullanılmaktadır. Literatürde gübre üretim çalışmalarında, kitosanın termal, kimyasal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla bu biyopolimerin kil mineralleri ile birleştirilmesi söz konusudur. Smektit grubu kil minerallerinden bentonit ve montmorillonit kolay erişilebilirlik, düşük maliyet ve çevre dostu özellikleri nedeniyle bu çalışmada tercih edilmiştir.

2.5. Kil Mineralleri

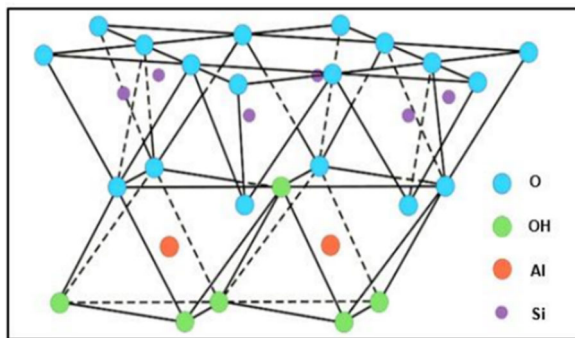
Kil, ince taneli minerallerden oluşan, genellikle uygun su içeriğinde plastik özellik gösteren ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşen doğal bir malzemedir. "Kil minerali" terimi, fillosilikat mineralleri ve kile plastiklik kazandıran ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşen mineralleri ifade eder. Kil mineralleri, genellikle yeryüzünde diğer silikat minerallerinin kimyasal aşınma ürünleri olarak oluşan tabaka silikatlarıdır. Çoğunlukla, en yaygın tortul kayaç türü olan kil taşlarında bulunurlar (Al-Ani ve Sarapää, 2008). Kil mineralleri, ince taneli tortulların ve kayaçların ana bileşenidir. Topraklarda oluşan veya

aşınma yoluyla meydana gelen killere; bölgenin iklimi, drenajı ve kaya türünü yansıtır. Killer, tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşan yapılardır (Şekil 2.6). Oktahedral tabaka, iki oksijen iyonu düzlemi içerir ve bu düzlemler arasındaki oktahedral alanlarda katyonlar yer alır. Katyonlar en yaygın olarak Al^{3+} , Fe^{3+} ve Mg^{2+} 'dir. Bunların dışında diğer geçiş elementlerinin katyonları da bulunabilir (Huggett, 2015).



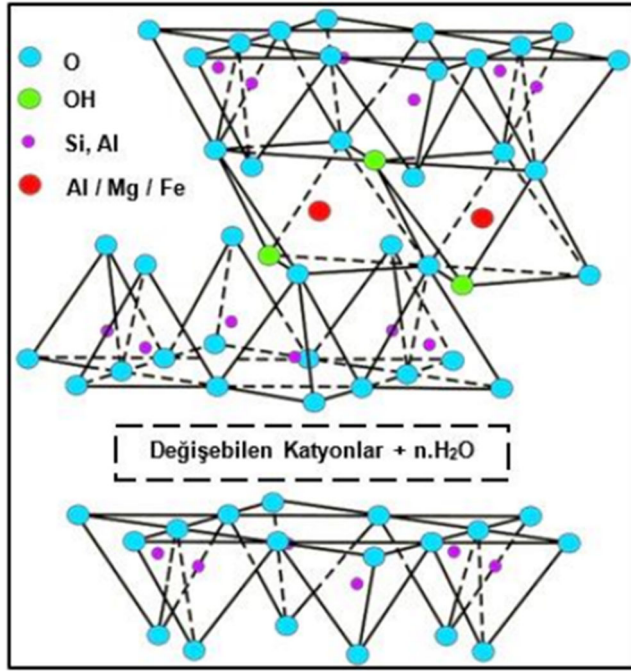
Şekil 2.6. Tetrahedral (a) ve Oktahedral (b) Yapıları (Bideci, 2023)

Kaolin grubu mineralleri, kaolinit, nakrit, dikit ve halloysit minerallerini içerir ve doğada en yaygın bulunan kil mineralleri arasındadır. Bu mineraller, her bir katmanın bir tetrahedral silikat levhası ve bir oktahedral levhadan oluştuğu 1:1 katmanlı bir yapıya sahiptir (Şekil 2.7). Bu yapıda oktahedral alanların üçte ikisi alüminyum ile doludur. Kaolinit, nakrit ve dikit minerallerinin kimyasal bileşimleri $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ şeklinde olup, yalnızca 1:1 katmanlarının nasıl istiflendiği konusunda birbirlerinden farklıdır. Halloysitin hidrat formu $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ şeklinde olup ve teorik kimyasal bileşimi SiO_2 %46,54; Al_2O_3 %39,50; ve H_2O %13,96'dır (Al-Ani ve Sarapää, 2008).



Şekil 2.7. Kaolin Grubu Kil Minerali Tabaka Yapısı (Bideci, 2023)

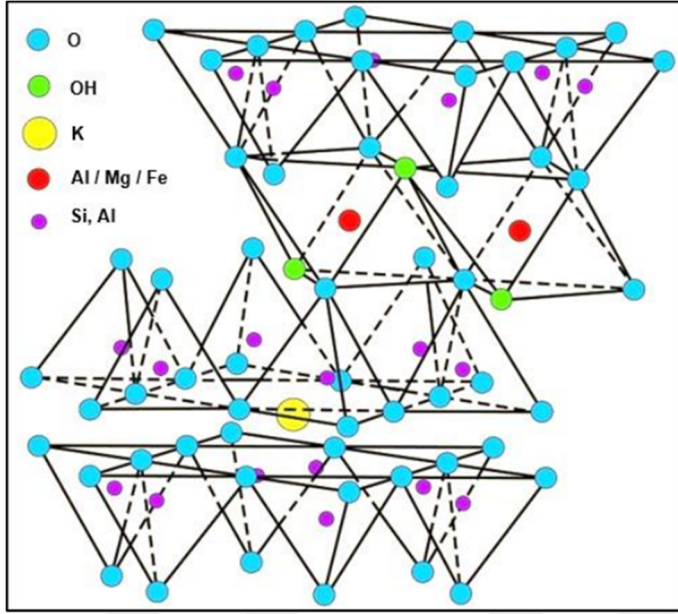
Smektit grubu mineralleri, Na-montmorillonit, Ca-montmorillonit, Mg-montmorillonit, Fe-montmorillonit, Li-montmorillonit ve Al-montmorillonit olarak sınıflandırılırlar. Smektit mineralleri, ortada oktahedral bir levha bulunan iki silika tetrahedral levhasından oluşur ve 2:1 katmanlı mineral olarak adlandırılırlar (Şekil 2.8). Teorik formül $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$ (interkatman) olup, interkatman malzemesi olmadan teorik bileşim SiO_2 %66,7; Al_2O_3 %28,3; ve H_2O %5'tir (Al-Ani ve Sarapää, 2008).



Şekil 2.8. Smektit Grubu Kil Minerali Tabaka Yapısı (Bideci, 2023)

Vermikülit, kil mineralleri grubunun bir üyesidir ve mika minerallerinin ayrışmasıyla oluşur. Bu tür killeri mika benzeri büyük kristaller halinde bulunurlar. Katmanlı bir yapıya sahip olup ve iç katmanında su molekülleri ve değiştirilebilir kationlar, özellikle Mg^{2+} iyonları içerirler. Vermikülitin kütlece % kimyasal bileşimi, SiO_2 (%44,62); Al_2O_3 (%9,18); Fe_2O_3 (%5,46); CaO (%0,78); MgO (%20,44); Na_2O (%0,11); K_2O (%0,48) olup tipik yapısal formülü $(MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Al-Ani ve Sarapää, 2008) şeklindedir.

İllit yapısı, interkatman kationunun potasyum olduğu 2:1 katmanlı bir yapıdır (Şekil 2.9). Potasyumun boyutu, yükü ve koordinasyon sayısı öyle bir şekilde düzenlenmiştir ki, oksijenlerin altıgen halkasında, komşu silika tetrahedral levhaların arasında sıkıca yerleşmiştir. Katmanları bir arada tutan su moleküllerinin interkatman pozisyonunu işgal etmesini engelleyen güçlü bir iyonik bağ vardır (Al-Ani ve Sarapää, 2008).



Şekil 2.9. İllit Grubu Kil Minerali Tabaka Yapısı (Bideci, 2023)

Antik çağlardan modern zamanlara kadar kil mineralleri; yapı malzemeleri, toprak ürünleri, seramik ürünler, çimento, adsorban, kozmetikler, lastik, kağıt, boya gibi birçok alanda kullanılmıştır. Kil minerallerinin uygulamaları, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır ve bu özellikler, minerallerin yapısı ve bileşimine bağlıdır (Haseena ve diğerleri, 2016). Kil mineralleri metal iyonlarının taşıyıcısıdır. Düşük maliyetli ve çevre dostudurlar. Çeşitli yüzey ve yapısal özelliklere sahiptirler. Yüksek yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi, iyi termal ve kimyasal stabiliteye sahiptirler (Abdelkrim ve diğerleri, 2020; Liu ve diğerleri, 2022). Bu özelliklerinden dolayı metalik nanoparçacıklar için mükemmel taşıyıcıdır. Diğer organik ve inorganik maddelerle birleştirilerek çevre ve biyoloji alanında kullanılırlar (Abdelkrim ve diğerleri, 2020).

Bentonit (Şekil 2.10) özellikle montmorillonit olmak üzere smektit grubundan minerallerin baskın olduğu ve kuvars ve feldspat gibi yardımcı mineralleri içeren bir kayadır (Seo, Jo, Byun, Ryu ve Joo, 2024). Bentonit çok geniş kullanım alanına sahiptir. Katyonla zenginleştirilmiş bentonit kullanımı bitki büyümesini artırmaktadır. Ancak bentonitin yüksek negatif yükü nedeniyle toprakların katyon değişim kapasitesinde önemli artışlara neden olmaktadır. Bentonit aynı zamanda besin maddelerinin durumunu iyileştirip tarımsal verimliliği artırır ve gübre kullanım verimliliğini geliştirir (Hassan, 2018). Bentonit; yüksek şişme kapasitesi, düşük hidrolik iletkenlik ve yüksek katyon değişim kapasitesi gibi özelliklere sahiptir (Seo ve diğerleri, 2024).



Şekil 2.10. Bentonit Kili

Montmorillonit, iki tetrahedral silika tabaka arasında bir alümina oktahedral tabakası bulunan, düşük maliyetli ve çevre dostu bir doğal nano kil malzemesidir. Nanoparça boyutu, büyük yüzey alanı ve güçlü katyon değişim yeteneği sayesinde sürdürülebilir salım nanokompozitlerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang ve diğerleri, 2023). Kristal yapısı, üst üste yığılmış tabakalardan oluşur ve her bir tabaka genellikle iki O-Si-O tetrahedral tabakasının arasında bir O-Al(Mg)-O oktahedral tabakasını barındırır. Komşu tabakalar, esasen Van der Waals kuvveti ve elektrostatik kuvvetle bir arada tutulurlar. Katmanlı yapısı, birçok modifikasyon stratejisi geliştirilmesine ve çeşitli hibritler ile kompozitlerin oluşturulmasına olanak tanır. Özellikle, katmanları bir arada tutan Van der Waals ve elektrostatik kuvvetler uygun fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aşılabilir. Nanokatmanlarının polimer matrisine eklenmesi ve dağılmasıyla elde edilen kil/polimer nanokompozitlerinin mekanik özellikleri iyileştirilmektedir (Zhua ve diğerleri, 2019).

Montmorillonit ve Bentonit, çevre dostu ve düşük maliyetli olmaları, yüksek yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi, iyi termal ve kimyasal stabilitelerinden dolayı kontrollü salımlı gübrelerde kullanılmaktadır. Bu nedenlerle bu malzemeler bu tez çalışması kapsamında dolgu malzemesi olarak tercih edilmiştir.

2.6. Karakterizasyon Yöntemleri

Gübre malzemelerinin fizikokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi için bazı karakterizasyon tekniklerinden faydalanılmaktadır. Bu bölümde bu tekniklere ilişkin detaylar verilmiştir.

2.6.1. SEM analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), nanoskopik uzamsal çözünürlük, geniş alan derinliği

ve kullanım kolaylığı sağlar. SEM, rutin ve oldukça standart bir görüntüleme ve mikro-analiz tekniğidir (Huang ve Gan,2024). Bir numunenin yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini üretebilen bir elektron mikroskobu türüdür. Görüntünün oluşturulma şekli nedeniyle, SEM görüntüleri karakteristik olarak üç boyutlu bir görünüme sahiptir ve numunenin yüzey yapısını gözlemlemek için oldukça kullanışlıdır. Katottan çıkan elektronlar, katot ile anot arasındaki 1–50 kV'luk bir voltajla hızlandırılır. Numune yüzeyinde 1–10 nm çapında ve 10^{-10} ile 10^{-12} A akım taşıyan bir elektron probu oluşturulur. Son merceğin önündeki bir sapma bobini sistemi, elektron probunu numune üzerinde tarar. Bu tarama, ayrı bir katot ışın tüpü (CRT) üzerindeki elektron demeti ile senkronize edilir. Görüntü oluşturmak için CRT'nin yoğunluğu, kaydedilen sinyallerden biri tarafından modüle edilir. Büyütme, tarama bobini akımını azaltarak ve CRT üzerindeki görüntü boyutunu sabit tutarak kolayca artırılabilir. 5 ila 50 kV arasında bir hızlandırma voltajı uygulanabilir ve böylece bu enerjiye sahip bir elektron demeti elde edilir. Bu genişleyen elektron demeti, bir çift elektromanyetik mercekten (bobinlerden) ve ardından demeti ince bir prob (~10 nm çapında) haline getiren bir prob oluşturan mercekten geçer. Bu ince elektron probu, numune alanını doğrusal bir şekilde tarar. Bu ışınla senkronize başka bir elektron demeti, aynı tarama jeneratörü yardımıyla CRT (veya monitör) üzerinde tarama yapar. SEM'de görüntü oluşumu, elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonucu gerçekleşir. Geniş odak derinliği, mükemmel kontrast ve katı numunelerin basit hazırlanması, SEM analizinin öne çıkan avantajlarıdır. Bu teknikte elektron demeti, numuneyi tarar ve elektron demeti ile CRT ekranının (günümüzde monitör) senkronize taramaları sayesinde, numunedeki nokta ile ekrandaki nokta arasında birebir bir ilişki kurulur. Optik mikroskopiden farklı olarak, SEM vakum ortamı gerektirir ve numune yüzeyinin elektriksel olarak iletken olması zorunludur (Rahul ve diğerleri, 2020).

2.6.2. XRD analizi

X-ışını kırınımı (XRD), kristalin malzemeleri karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem; yapılar, fazlar, tercih edilen kristal yönelimleri (doku) ve ortalama tane boyutu, kristallik, gerinim ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sağlar. Toz kırınım verileri, kristalografi fiziği tarafından açıklanan atomik ve moleküler düzenlemelerden türetilir. XRD tekniklerinin birkaç avantajı vardır:

- Hızlı ve kolay örnek hazırlığı
- Yüksek doğruluk

- Kolay uygulanabilirlik
- Tek kristal, polikristal ve amorf malzemeleri karakterize etmeye olanak tanıma
- Binlerce malzeme sistemi için standartların bulunması (Bunaciu, Udristioiu ve Aboul-Enein, 2015).

2.6.3. FT-IR analizi

FT-IR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen analitik bir yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim400\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır (Kılıç ve Karahan, 2010). Kızılötesi (IR) spektroskopisi, organik ve inorganik bileşikleri karakterize etmek için kullanılmaktadır. IR spektrumu maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimi ile oluşan frekansa karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini gösterir. Her maddenin kendine ait bir spektrumu vardır (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014).

2.6.4. Suda şişme

Suda şişme analizi, gübre malzemesinin su içeren bir ortamda suyu emerek şişme özelliğinin belirlenmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bu yöntemde, kurutulmuş gübreler tartılarak su ortamına konur. Gübrelerin ağırlık değişimleri belli zaman aralıklarında ölçülerek şişme oranları değerlendirilir.

2.6.5. XRF analizi

X-ışını floresansı (XRF), katılar, sıvılar ve tozların nitel ve nicel karakterizasyonunu sağlayan tahribatsız bir analitik tekniktir. Sodyumdan Berkelyum elementine kadar olan inorganik elementlerin analizini sağlamak için X-ışını uyarımını kullanır. Optik ve element görünimleri, mümkün olan en kısa sürede sorunsuz bir şekilde birleştirilebilir. SEM-EDS analizi için bir elektron demetinin kullanılması, bu tekniğin yalnızca yüzey analizi için uygun olduğu anlamına gelir. Buna karşılık, XRF, birincil X-ışını demetinin içine sızma özelliğinden yararlanarak görünmez özelliklerin görselleştirilmesine ve karakterizasyonuna olanak tanır ve SEM-EDS'ye kıyasla daha yüksek tespit sınırları sunar, çünkü daha fazla atom analiz edilir (Kohli ve Mittal, 2012).



3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Yürütülen tez çalışmasında kontrollü salımlı gübre hazırlamak için doğal bir polimer olan kitosan, azot kaynağı olarak yüksek azot içeriğine sahip üre ve kil malzemesi olarak ucuz ve kolay temin edilebilir farklı miktarlarda montmorillonit ve bentonit killeri kullanılarak makro küreler hazırlanmıştır. Bu kürelerin fizikokimyasal özellikleri, yürütülen karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiş ve azot salım davranışları spektrofotometrik yöntemle değerlendirilmiştir. Bu bölümde kontrollü salım gübrelere ilişkin literatürde yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Kazemi ve Salimi (2019) yaptıkları çalışmada azot, potasyum ve fosfor besin maddelerini kitosan nanoparçacığa yüklenmiştir. Hazırlanan bu gübre malzemesinden azot, potasyum ve fosfor salım özellikleri incelenmiştir. Azot, fosfor ve potasyum kaynağı olarak üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), kalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve potasyum klorür (KCl) kullanılmıştır. Üç besin maddesi için belirli konsantrasyonlarda (400ppm) çözeltiler hazırlanmıştır. Ardından, bu çözeltiler ile kitosan karıştırılmıştır. Besin yükleme miktarı, konsantrasyon değişiklikleri kontrol edilerek incelenmiştir. Oluşan katyonik polimerin ortalama çapı, besinlerin pozitif yükünün ve kitosan nanoparçacıkları ile N, P ve K elementleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan itme kuvvetlerinin etkisi incelenmiştir. Besin yükleme, yüklü bileşenler nedeniyle gübre boyutunun artmasına ve stabilitenin azalmasına neden olmuştur. Ancak, besin yükleme yüzdesindeki farklılıklar besin salım yüzdelerinde farklılıklara neden olmuştur (Kazemi ve Salimi, 2019)

Rohily, Ghoneim, El-Hamshary ve Modaihsh (2019) fosfor verimliliğini arttırmak amacıyla, mono-amonyum fosfat (MAP) ve di-amonyum fosfat (DAP) gübreleri kullanılarak fosfat bağlı aljinat-graft-poliakrilamid (P-Alg-g-PAM) adlı iki gübre türü hazırlamışlardır. Sodyum aljinat (Alg) ve polivinil alkol (PVA) matrisi, MAP veya DAP gübresi kullanılarak fosforlamışlardır ve ardından akrilamid ile graftlamışlardır. Mono-amonyum fosfat (MAP) ve di-amonyum fosfat (DAP) kullanılarak yavaş salımlı fosfat bağlı aljinat-graft-poliakrilamid (P-Alg-g-PAM) gübreleri geliştirmişler ve karakterize etmişlerdir. Gübrelere iki gruba ayrılabilceğini belirtmişlerdir: İlk “hızlı salım” grubunda, kaplanmamış MAP ve kaplanmamış DAP gübrelere toprağa karıştırılmasından sonra 10 gün içinde toplam P salımı görmüşlerdir. İkinci “yavaş salım” grubunda ise, kaplanmış yavaş

salımlı MAP ve kaplanmış yavaş salımlı DAP gübreleri, inkübasyon sonrası 10-30 gün arasında yaklaşık %70 salım yaptığını görmüşlerdir (Rohily, Ghoneim, El-Hamshary ve Modaihsh, 2019)

Sarkar ve diğerleri (2021), nişasta/PVA ve ekonomik olarak uygulanabilir kil-fraksiyonlu bentonit kullanarak kapsüllenmiş diamonyum fosfat (DAP) üretimi için biyobozunabilir kil-polimer (nişasta/PVA) karışımı filmleri hazırlamayı amaçlamışlardır. XRD, TEM ve FT-IR spektroskopi analiz sonuçları ile, bentonitin nişasta/PVA karışımıyla uyumlu olduğunu doğrulamışlardır. Kil-polimer (nişasta/PVA) karışım kaplama filmlerinin (CPSB) kristal indeksi ve yoğunluğu, bentonit içeriği (0–20 ağırlıkça%) arttıkça artmış, ancak gözeneklilik ve su emme özellikleri azalmıştır. Bentonit içeriğinin artması ile biyobozunurluğun azaldığı görülmüştür. CPSB-10 ve CPSB-15, DAP'ı kapsüllemek için daha uygun olduğu anlaşılmıştır (Sarkar ve diğerleri, 2021).

Jayanudin ve diğerleri (2021), sürekli faz ile dağılmış faz arasındaki hacim oranı (CP/DP) ve karıştırma hızının, kitosan mikrokürelerden elde edilen verim, su emilimi, partikül boyutu, morfoloji yüzeyi ve toplam azot salımı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Üre yüklü kitosan mikroküreleri, glutaraldehit ile doymuş toluen (GST) kullanılarak emülsiyon çapraz bağlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Yüksek CP/DP hacim oranı, kitosan mikrokürelerinden elde edilen verimi artırmış ve su emilimini, mikrokürenin çap boyutunu ve toplam azot salımını azalttığını görmüşlerdir. Karıştırma hızının; verim, mikroküre boyutu, su emilimi ve toprak azot salımını etkilemediğini gözlemlemişlerdir (Jayanudin ve diğerleri, 2021).

Piluharto ve diğerleri (2016), farklı molekül ağırlığına sahip kitosan ile kitosan-bentonit-fosfat kompozit boncukları hazırlamışlardır. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan içeren kompozit malzeme, düşük ve orta molekül ağırlıklı kompozitlere kıyasla daha iyi mekanik stabilite göstermiştir. Kitosanın moleküler ağırlığı arttıkça kompozit boncukların su emiciliği artarken, ortamın pH'ı düştükçe fosfat salım hızının da arttığını gözlemlemişlerdir (Piluharto ve diğerleri, 2016).

Wu ve Liu (2008), üç katmanlı yapıya sahip kitosan kaplamalı NPK gübresi hazırlamışlardır. Çekirdeği suda çözülebilen NPK gübre granülü oluştururken, iç kaplama kitosan dış kaplama ise süper emici polimerden yapılmıştır. Elementel analiz ve atomik absorpsiyon

spektroskopi sonuçlarına göre N, P, K içerikleri sırasıyla %8,06, %8,14 ve %7,98 olduğunu görmüşlerdir. Hazırlanan gübre malzemesinin yavaş salım özelliğine sahip olduğunu ve 30 günde salım yapılan besin maddelerinin %75' i geçmediğini gözlemlemişlerdir (Wu ve Liu, 2008).

Dou ve diğerleri (2023), montmorillonitin kitosan hidrojeline elastik ve esnek fiziksel çapraz bağlarla bağlanması ile yüksek şişme kapasitesine ve bozunabilirliğe sahip kitosan-montmorillonit nanokompozitler üretilmiştir. Montmorillonit/kitosan hidrojel, saf kitosan hidrojel ile karşılaştırıldığında fosfor (P) ve potasyum (K) salımının sırasıyla %22'dan %94,9'a ve %9,6'dan %31,4'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Kitosan - montmorillonit nanokompozit hidrojel, toprakta iyi kontrollü gübre salımı sağladığını, yüklü gübre bileşenlerinin toplamda %55,3'ünün 15 gün boyunca salındığını, günlük salım oranının ise %2,8 olduğu gözlemlemişlerdir (Dou ve diğerleri, 2023).

Messa ve diğerleri (2020), potasyum nitrat salımı için kitosan ve montmorillonit içeren gübre geliştirmişlerdir. Potasyum nitrat içeren kitosan/montmorillonit mikropartikülleri sprey kurutma tekniği ile elde edilmiş ve salım özelliklerini geliştirmek amacıyla kitosanları çapraz bağlamak için sodyum tripolifosfat (%1 ve %5 TPP) kullanılmıştır. Potasyumun salım kinetik mekanizması, çapraz bağlanmamış ve %1 TPP ile çapraz bağlanmış mikropartiküller için hem intrapartikül difüzyonunu hem de yüzey difüzyonunu içerirken, %5 TPP ile çapraz bağlanmış mikropartiküllerin salımı şişme ile kontrol edilmiştir. Kitosanın %5 TPP içeren çapraz bağlı mikropartiküller için şişme kabiliyetinde %52 oranında bir azalma ve bunun sonucunda besin salımında bir azalma gözlemlenmiştir. Mikropartiküller, toprakta potasyumun daha yüksek konsantrasyonlarını uzun süreler boyunca koruma yeteneğine ve salım verimliliği açısından tarımda büyük uygulama potansiyeline sahip oldukları gözlemlenmiştir (Messa ve diğerleri, 2020).

Sultan ve Taha (2024), üre için sürdürülebilir ve yavaş salımlı bir gübre taşıyıcısı olarak karboksimetil selüloz-g-poliakrilamid kopolimeri (CMC-g-PAM) üretmişlerdir. Üretilen kopolimeri, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik analiz (TG) kullanarak karakterize etmişlerdir. Aşılama işlemi sonucunda CMC'nin aktivasyon enerjisi 0,152 J/mol'den 0,595 J/mol'e yükselmiştir. Üre yüklemesinde en yüksek oran %72,14 olarak belirlenmiştir. Kopolimerden üre salımı, pH 9'da %69,12 ve tuzlu ortamda %38,94

kümülatif salım yüzdesi göstermiştir. Üre salımı, Fickian, iki fazlı (biekspaniyel) ve birinci dereceden salım mekanizmalarını takip etmiştir. CMC-g-PAM kopolimerinin üre yüklü salım mekanizmasının, difüzyon ve iki fazlı salım profili içeren karmaşık bir süreç olduğu sonucuna varmışlardır (Sultan ve Taha, 2024).

Hussain ve diğerleri (2012), üre, emülsifikasyon yöntemi ve ardından doğal bir çapraz bağlayıcı olan genipin ile çapraz bağlama yoluyla kitosan mikrokürelerinde kapsüllemişlerdir. Mikroküreleri kitosan, üre ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları gibi çeşitli parametreleri değiştirerek hazırlamışlardır. Bu parametrelerin, üre yükleme yüzdesi (%), üre içeriği (%), tutma verimliliği (%) ve salım hızı üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Daha yüksek kitosan miktarı (1,0 g) ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu (0,75 mmol/g kitosan) sırasıyla %99,0 ve %78,5 tutma verimlilikleri sağladığını gözlemlemişlerdir. Salım hızının, üre, kitosan, çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ve salım ortamının sıcaklığına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Yüksek konsantrasyonda yüklenen üre, salım hızını artırırken; kitosan ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarının artması salım hızını azaltmıştır. Salım ortamının sıcaklığının artması salım hızını artırmıştır. Su alım oranının, üre ve kitosan konsantrasyonlarının artmasıyla yükseldiği, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artmasıyla ise azaldığı gözlemlemişlerdir. FT-IR çalışmaları, kitosan ve üre arasında önemli bir etkileşim olmadığını göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ise üre yüklü mikrokürelerin yüzeyinin, yüklenmemiş mikrokürelere göre daha pürüzlü ve kaba olduğunu ortaya koymuştur (Hussain ve diğerleri, 2012).

Desai ve Park (2005), sprey kurutma tekniğiyle tripolifosfat (TPP), formaldehit (FA) ve glutaraldehit (GA) gibi üç farklı çapraz bağlayıcı ajanla çapraz bağlanmış kitosan mikroküreler hazırlamışlardır ve bu çapraz bağlayıcıların kitosan mikroküreler üzerine etkisini araştırmışlardır. Hazırlanan kitosan mikrokürelerin parçacık boyutu ve kapsülleme verimlilikleri sırasıyla 4,1–4,7 mm ve 95,12–99,17% arasında değiştiğini; yüzey morfolojisi, % erozyon, % su alımı ve ilaç salım özellikleri, çapraz bağlayıcı ajanların türü (kimyasal veya iyonik) ve miktarı (1 veya 2% w/w) tarafından önemli ölçüde etkilendiğini bulmuşlardır. TPP ile çapraz bağlanmış sprey kurutulmuş kitosan mikroküreleri, FA ve GA ile çapraz bağlanmış mikrokürelere kıyasla her iki çapraz bağlama derecesinde (1 ve 2% w/w) daha yüksek şişme kapasitesine, % su alımına, % erozyona ve ilaç salım hızına sahip olmuştur. Çapraz bağlama derecesi 1'den 2% w/w'ye çıkarıldığında, sprey kurutulmuş kitosan mikrokürelerinin küresellik ve yüzey pürüzsüzlüğü kaybolmuştur. İlaç salımı, çapraz

bağlama derecesi arttıkça azalmıştır. Kitosan-TPP, kitosan-FA ve kitosan-GA matrislerinde ilaçların fiziksel durumu X-ışını difraksiyon (XRD) çalışmasıyla doğrulanmış ve ilaçların kapsülasyonu sonrası bile kristal halde kaldığını tespit etmişlerdir. Kitosan-TPP, kitosan-FA ve kitosan-GA matrislerinden ilaç salımı, Fick'in difüzyon yasasına uygun olduğunu gözlemlemişlerdir (Desai ve Park, 2005).

Cahyaningrum ve diğerleri (2024), yavaş salımlı üre gübresini, çeşitli tripolifosfat (TPP) ve kalsiyum oksit çapraz bağlayıcı malzemelerle modifiye edilmiş kitosan bazlı bir membran oluşturmak için hazırlamışlardır. Kalsiyum oksitten kalsiyum iyonlarının eklenmesinin, üre gübresiyle etkileşime girdiğinde kapsülleme sürecini iyileştirmesini beklemişlerdir. Kitosan/TPP/Ca membranı ile üre yavaş salımlı gübresinin (SRF) başarıyla sentezlemişlerdir. Farklı kaplama membranı varyasyonları ile yapılan fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonuçları, kitosan/TPP/Kalsiyum-üre membranının $7,75\text{--}22,05\text{ N/mm}^2$ Young modülüne, $109,52\text{--}132,62\%$ şişme oranına ve $0,756\text{--}1,05\%$ gözenekliliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Fonksiyonel grup analizi, kitosan fonksiyonel grupları ile TPP arasında bir çapraz bağlanma sürecinin gerçekleştiğini gösteren çeşitli spektral değişiklikler olduğunu ortaya koymuşlardır. Üre salımı ve salım kinetiği hesaplamaları, ürenin membrandan bir difüzyon mekanizması yoluyla salındığını göstermiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sonuçları, membranın kesitinde gözenekler ve asimetrik bir desen bulunduğunu, yüzey morfolojisinin ise büyük ölçüde gözenekli olduğunu ve farklı şekil ve boyutlar sergilediğini, ayrıca aglomerasyon olmadığını ortaya koymuşlardır (Cahyaningrum ve diğerleri, 2024).

Eddarai ve diğerleri (2022), biyolojik olarak parçalanabilir kitosan bazlı kompozit filmleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. Gübre malzemesi olarak NPK gübresi kullanmışlardır. Kaplama malzemesi olarak dayanıklı bir kitosan-kil (CS-Gl-K) kompoziti önermişlerdir. Kitosan film özelliklerinde kaolinit kilinin etkisini analiz etmek için FT-IR, SEM, ATG, XRD, şişme derecesi ve biyobozunurluk çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, FT-IR, ATG ve XRD spektrumları, kaolinit ile kitosan zincirleri arasında iyi bir etkileşim olduğunu ortaya koymuşlardır. Kaolinitin eklenmesinin fosforun kaplama sistemi (CS-Gl-K) aracılığıyla difüzyonunu geciktirdiği, toprakta ve suda salım hızında önemli bir azalma sağladığını görmüşlerdir. Ayrıca, kitosan kompozit filmi (CS-Gl-K), kitosan filmine kıyasla toprakta iyi bir biyoçözünme özelliği sergilemiştir (Eddarai ve diğerleri, 2022).

Görüldüğü gibi literatürdeki çalışmalar kontrollü salım için gübre malzemesi polimer-kil ile geliştirmeye odaklanmıştır. Yürütülen tez çalışmasında kontrollü salımlı gübre hazırlamak için doğal bir polimer olan kitosan, azot kaynağı olarak yüksek azot içeriğine sahip üre ve kil malzemesi olarak ucuz ve kolay temin edilebilir kil malzemeleri olan montmorillonit ve bentonit killeri tercih edilmiştir.



4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada kontrollü salımlı gübre hazırlamak için doğal bir polimer olan kitosan, azot kaynağı olarak yüksek azot içeriğine sahip üre ve kil malzemesi olarak ucuz ve kolay temin edilebilir kil türü malzemeler olan montmorillonit ve bentonit killeri kullanılarak makro küreler hazırlanmıştır. Hazırlanan kürelerin fizikokimyasal özellikleri, XRD, SEM ve FT-IR analizleri ile belirlenmiştir. Kürelerin su ortamında azot salım davranışları UV cihazı kullanılarak spektrofotometrik yöntemle değerlendirilmiştir. Bu bölümde yürütülen deneysel çalışmaya ait detaylar sunulmuştur.

4.1. Kullanılan Malzemeler

- Üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (%99'dan fazla, Sigma-Aldrich, CAS No.: 57-13-6)
- Kitosan ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$) (orta molekül ağırlıklı, Sigma-Aldrich, CAS No.: 9012-76-4)
- Asetik Asit ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) (glacial, >99.5%, Isolab, CAS No.: 64-19-7)
- Bentonit (Çambensan, Çankırı, S-1)
- Montmorillonit (K 30, Sigma-Aldrich, CAS No.: 1318-93-0)
- Sodyum Tripolifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (Tekkim, CAS No.: 7758-29-4)
- 2,3-Butanedione Monoxime ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$) (DAM) (Merck, CAS No.: 57-71-6)
- Tiyosemikarbazid (TSC) ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$) (Sigma-Aldrich, CAS No.: 79-19-6)
- Demir(III) Klorür (FeCl_3) (Kimetsan, CAS No.: 7705-08-0)
- Sülfürik Asit (H_2SO_4) (Sigma-Aldrich, CAS No.: 7664-93-9)

4.2. Azot Gübrelerinin Hazırlanması

Yapılan bu tez çalışmasında kontrollü salımlı gübreler hazırlanması amaçlanmıştır. Gübre etken maddesi olarak azot kullanılmıştır. Gübre için destek maddesi olarak bentonit ve montmorillonit killeri ile kitosan polimeri kullanılmıştır. Çalışmada kil içermeyen, 0,2g-0,4g-0,6g bentonit içeren ve 0,2g-0,4g-0,6g montmorillonit içeren olmak üzere toplamda 7 adet gübre hazırlanmıştır.

Numune Kodları

Kil içermeyen: İçinde kil bulunmayan, üre(%4)-kitosan(%2) gübre
BUC0.2: bentonit(%0,2)- üre(%4)-kitosan(%2) gübre

BUC0.4: bentonit(%0,4)-üre(%4)-kitosan(%2) gübre

BUC0.6: bentonit(%0,6)-üre(%4)-kitosan(%2) gübre

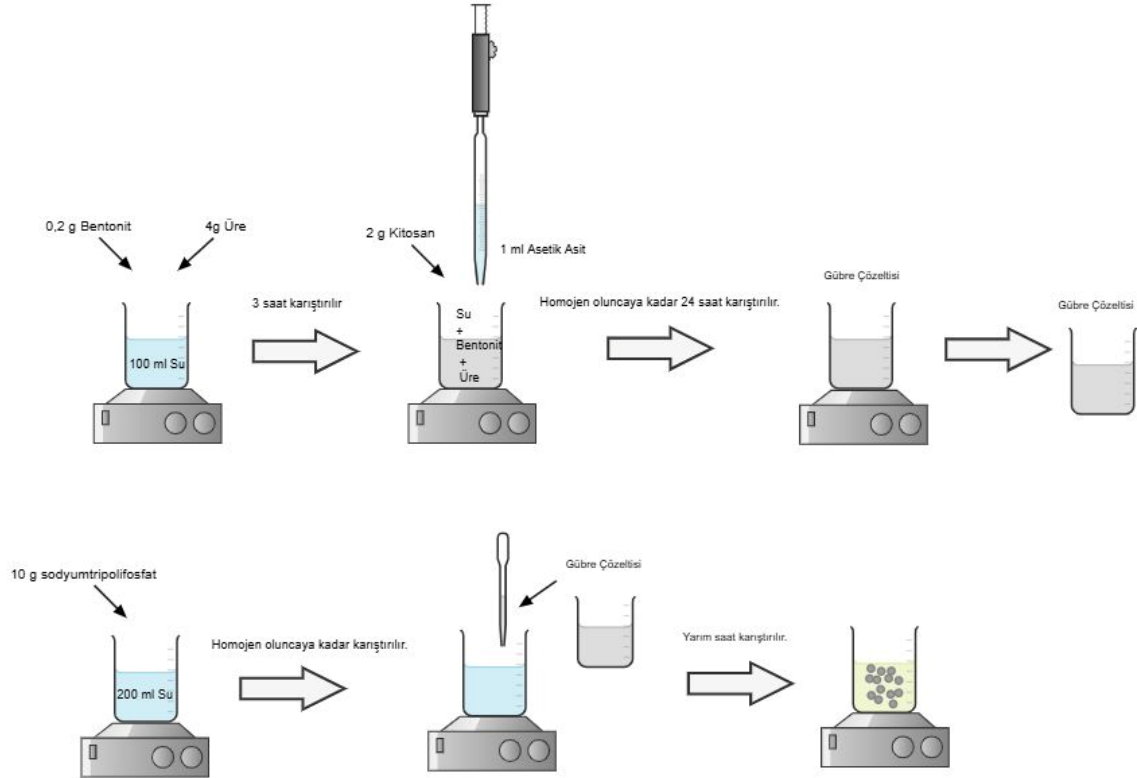
MUC0.2: montmorillonit(%0,2)-üre(%4)-kitosan(%2) gübre

MUC0.4: montmorillonit(%0,4)-üre(%4)-kitosan(%2) gübre

MUC0.6: montmorillonit(%0,6)-üre(%4)-kitosan(%2) gübre

Kil içermeyen gübre hazırlanması : Kil içermeyen gübrelerin hazırlanmasında 4 g üre bir behere konulmuş ve üzerine 100 ml saf su eklenmiştir. Gübre çözündükten sonra üzerine 2 g kitosan ve 1ml asetik asit eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilinceye kadar 24 saat karıştırılmıştır. Aynı bir beherde 10g sodyumtripolifosfat 200 ml saf suda çözünmüştür. Gübre/kitosan karışımı sodyumtripolifosfat çözeltisine damla damla eklenerek kürelerin oluşması sağlanmıştır. Oluşan küreler 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra küreler süzölmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Bu küreler kuruması için düz bir zemine yayılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 4.1).

Kil içeren gübre hazırlanması : Bentonit veya montmorillonit içeren küreler kil içermeyen kürelere benzer şekilde hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle bentonit veya montmorillonit (0,2, 0,4, 0,6g) ve 4 g üre 100 mL saf suya konarak yaklaşık 3 saat karıştırılmış, daha üzerine 2 g kitosan ve 1ml asetik asit eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilinceye kadar 24 saat karıştırılmıştır. Oluşan karışım sodyumtripolifosfat çözeltisine damla damla eklenerek kürelerin oluşması sağlanmış ve bu şekilde 30 dakika daha karıştırılmıştır. Daha sonra küreler süzölmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Bu küreler kuruması için düz bir zemine yayılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Gübre Hazırlama Basamakları

4.3. Gübrelerin Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında hazırlanan gübrelerin ve bileşenlerin bazı fizikokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi için karakterizasyon tekniklerinden faydalanılmıştır.

4.3.1. XRD analizi

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristal yapıları ve özelliklerinin analiz edilmesini sağlayan bir yöntemdir. XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku Ultima IV (Cu, K α ışın kaynağı, dalga boyu 1,5406 Å olan) XRD analiz cihazı ile yapılmıştır.

4.3.2. SEM analizi

Malzemenin morfolojik yapısını belirlemek için kullanılan bir analiz yöntemi olan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi ile numunenin yüzey topografisi, yapısal özellikleri ve bileşimi hakkında bilgi sağlanmaktadır. SEM analizi, çalışma kapsamında hazırlanan makro

küre yapısının değerlendirilmesinde ve ortalama tanecik boyutunun belirlenmesinde kullanılmıştır. Analiz pirinç numune tutucu üzerine karbon bantla tutturulan numunenin farklı büyütme oranlarında görüntüsünün alınması şeklinde gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez laboratuvarında bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.3. FT-IR analizi

Gübre malzemelerinin yapısında bulunan bileşenlere ait yapısal bağlar FT-IR analizi ile değerlendirilmiştir. FT-IR analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan JASCO marka FT-IR/4700 model cihaz ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.3.4. XRF analizi

XRF analizi ile kil minerallerinin kimyasal analizi yapılmıştır. Analizler Eti Maden Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı Laboratuvar Birimi'nde bulunan cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.5. Suda şişme analizi

Bu yöntemde, kurutulmuş makroküreler tartılmış ve çapları ölçülmüştür. Bu küreler 20 mL distile suya konmuş, şişen küreler, her 30 dakikada bir ilk 2 saatte daha sonra saatte bir 5 saat için sonrasında 24 saatte bir çıkarılarak tartılmıştır. Kitosan filmlerin şişme oranı, aşağıdaki Eş. 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır(E, Jha, Sarkar ve Maji, 2024).

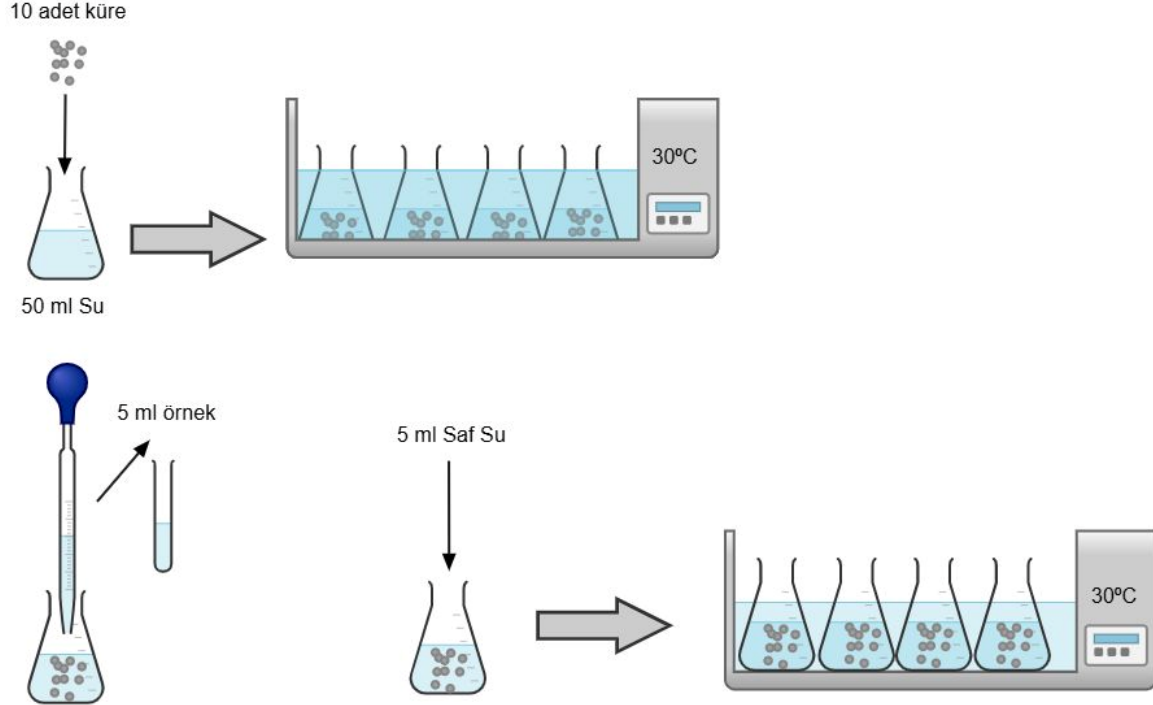
$$\% \text{ Şişme Oranı} = (M_t - M_i) / M_i * 100 \quad (4.1)$$

Burada M_t herhangi bir “t” anındaki ağırlık, M_i ise başlangıç ağırlığıdır.

4.4. Suda Salım Deneyi

Bu çalışmada hazırlanan gübrelerden azot salım özellikleri kesikli sistemde incelenmiştir. Bu amaçla 10 adet küre şeklindeki gübre alınıp tartılmış ve 50ml saf su içeren erlenlere konulmuştur. 30°C derecelik su banyosuna konulmuştur. Belli zaman aralıklarında örnekler

alınmış ve alınan örnek hacmi kadar saf su salım ortamına eklenmiştir. Gübre salım deneyleri 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Suda Salım Deneyi

4.5. Spektrofotometrik Yöntemle Azot Analizi

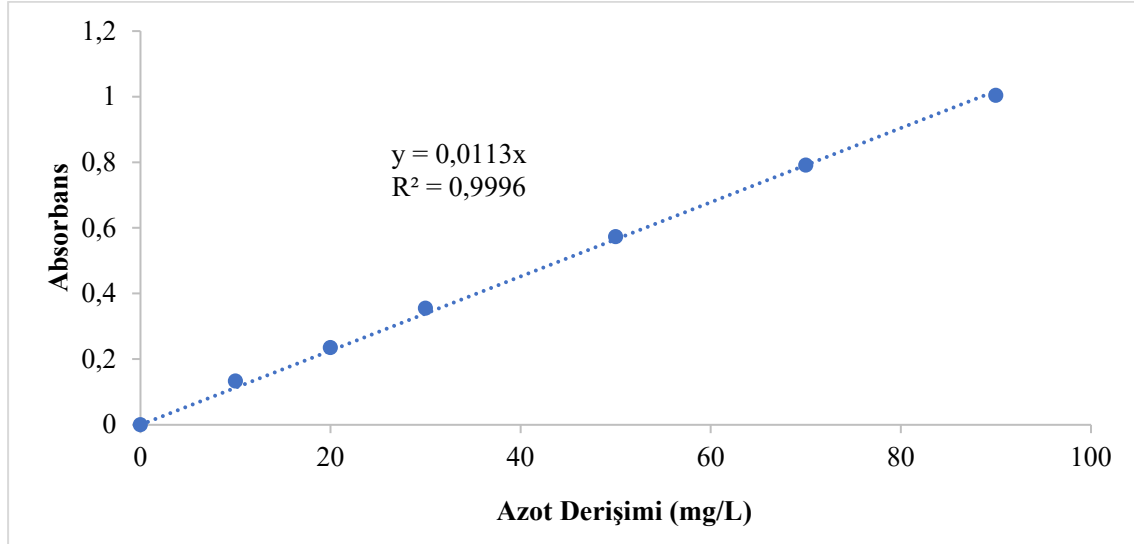
Azot analizi spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak iki reaktif hazırlanmıştır.

Reaktif 1: 0,01g demirklorür (FeCl_3) 100 ml balon jojeye konulmuştur. Üzerine 30ml saf su eklenmiş ve çözününceye kadar karıştırılmıştır. Üzerine 10 ml Fosforik asit (H_3PO_4) ve 30 ml Sülfirik asit (H_2SO_4) eklenmiş iyice karıştırılıp soğuması beklenmiştir. Soğuduktan sonra hacim 100 ml tamamlanmıştır.

Reaktif 2: 0,25 g DAM ve 0,005 g TSC tartılıp balon jojeye konulmuştur. Üzerine bir miktar saf su eklenmiş ve iyice çözdürüldükten sonra 50 ml'ye tamamlanmıştır.

Azot analizi için 0,1ml örneğe 2 ml Reaktif 1 ve 1ml Reaktif 2 eklenip çalkalanmıştır. Kaynayan su banyosunda 5 dakika kaynatılmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Soğuyan örneklerin UV spektrofotometrede 526 nm' de absorbands değerleri

ölçülmüştür. Absorbans biriminden derişim birimine geçebilmek için kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Bu amaçla azot derişimleri bilinen üre çözeltileri hazırlanmış, azot analizi gerçekleştirilmiş ve 526 nm’ de absorbans değeri grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 4.3)



Şekil 4.3. Azot Analizi İçin Kalibrasyon Grafiği

Salınan azot miktarı tayini için kümülatif salım hesabı kullanılmış olup aşağıdaki Eş. 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Altunkaynak, Okur ve Saracoglu, 2022).

$$\text{Kümülatif Salım } \% = \frac{(V_o C_n + \sum_{i=1}^{n-1} C_i V_i)}{W_o} * 100 \quad (4.2)$$

Burada, V_o serbest bırakma çözeltilisinin başlangıç hacmi (mL), V_i örnek hacmi (mL), C_n ve C_i ise i ve n örnekleme zamanlarındaki azot konsantrasyonu (mg/L), W_o ise serbest bırakma ortamındaki toplam gübre ağırlığıdır.

Serbest bırakma ortamındaki toplam gübre ağırlığını hesaplamak için yükleme verimliliği hesaplanmıştır. Bunun için 10 adet küre tartılmış selüloz diyaliz membranına konulmuştur. Membranın kenarları iyice kapatılmıştır. 50 ml su ve 0.5 ml asetik asit içeren suya konulmuştur. Bu şekilde 24 saat boyunca karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra çıkarılıp suyun hacmi ölçülmüştür. Bu suyun Uv cihazında azot analizi yapılmıştır ve konulan gübrede ne kadar azot bulunduğu buradan hesaplanmıştır. Absorbans değeri konsantrasyona geçilmiştir. Konsantrasyon miktarı hacim ile çarpılarak azot miktarı belirlenmiştir. Konulan gübrede ne kadar azot bulunduğu hesaplanmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kontrollü salımlı gübre hazırlamak için kitosan doğal polimeri, montmorillonit ve bentonit killeri ve azot kaynağı olarak yüksek azot içeriğine sahip üre kullanılarak makro küre yapılı gübre malzemeleri hazırlanmıştır. Montmorillonit ve bentonit killerin kimyasal bileşimi XRF analizi ile değerlendirilmiştir. Hazırlanan kürelerin fizikokimyasal özellikleri, XRD, SEM ve FT-IR analizleri ile belirlenmiş ve kürelerin su ortamında azot salım davranışları UV spektrofotometre cihazı kullanılarak spektrofotometrik yöntemle değerlendirilmiştir.

5.1. Karakterizasyon Çalışması Sonuçları

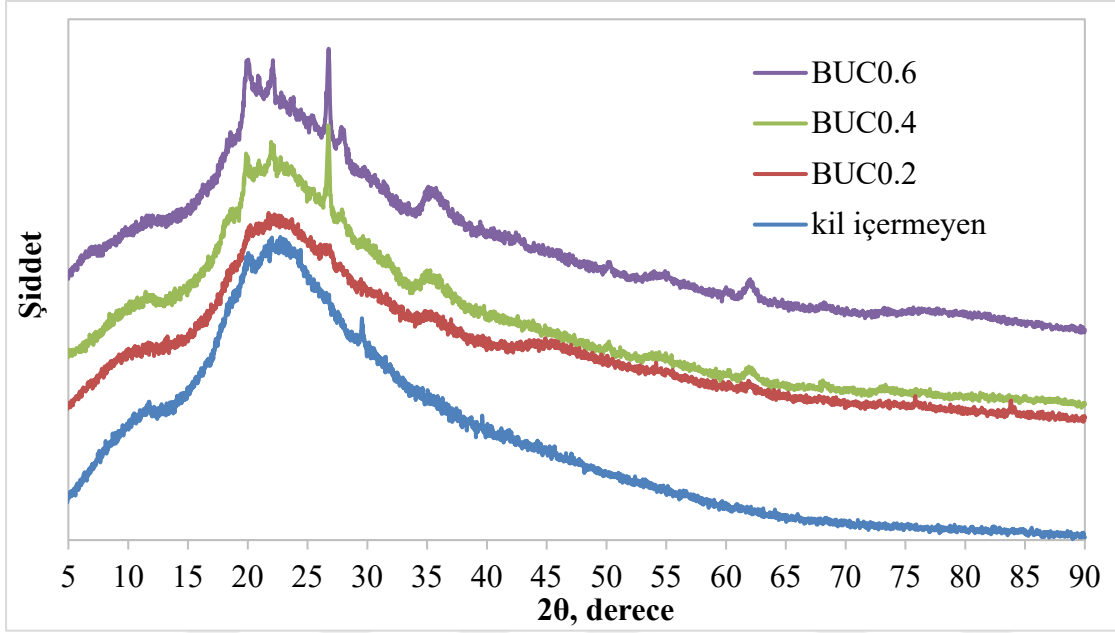
Bu çalışmada üre içeren kitosan/bentonit ve kitosan/montmorillonit içeren küreler hazırlanmış ve bu kürelerin üre-azot salım özellikleri incelenmiştir. İlk olarak bentonit ve montmorillonit killerin XRF analizi ile içeriklerindeki bileşen oranları belirlenmiştir (Çizelge 5.1). Her iki malzeme için kızdırma kaybı yaklaşık %14 olarak elde edilmiştir. Bentonite göre karşılaştırıldığında montmorillonitin Na, Ca, Al ve Fe bakımından daha zengin olduğu bentonitin ise silika ağırlıklı olduğu değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.1. Bentonit ve montmorillonit killerin XRF analiziyle belirlenen bileşen oranları

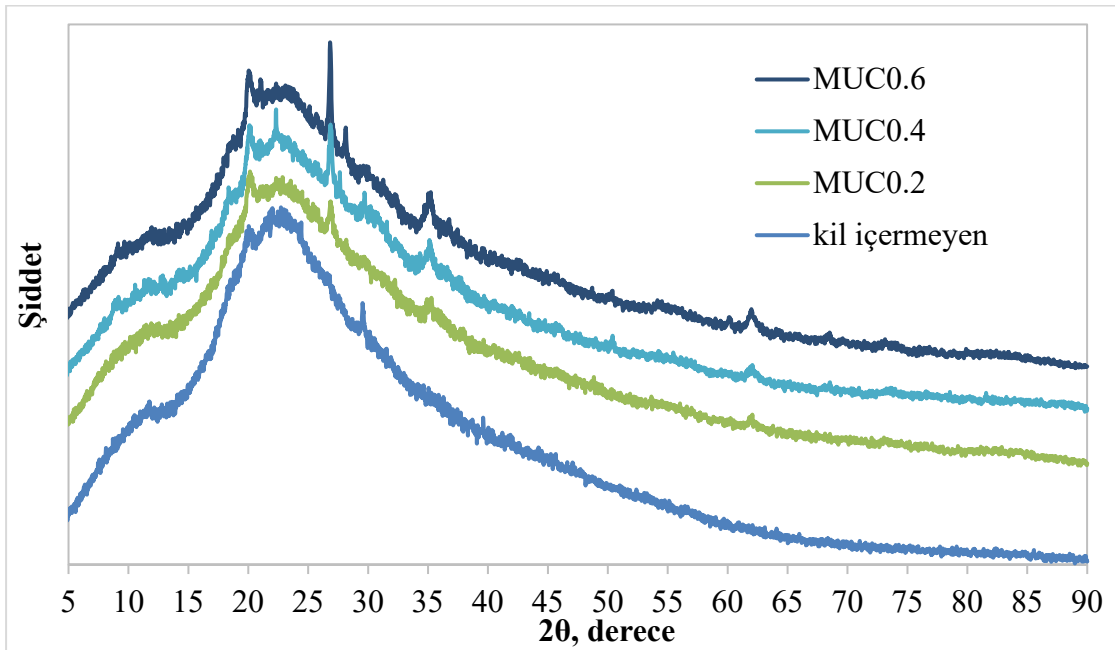
Bileşen, %	Bentonit	Montmorillonit
Na	0,32	5,10
Ca	0,45	2,79
Al	17,38	20,16
Fe	5,01	8,79
Si	76,84	63,15

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de bentonit ve montmorillonit içeren gübre malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Malzemelerde amorf yapı esas olmakla birlikte kil miktarı arttıkça şiddeti artan pikler görülmektedir. Wang ve diğerleri (2018) çalışmalarında kuvars (SiO_2) yapısına ait pikleri $2\theta = 22,6^\circ, 26,6^\circ, 36,5^\circ, 39,4^\circ, 40,2^\circ, 42,4^\circ, 45,7^\circ, 50,1^\circ, 54,8^\circ, 57,1^\circ, 59,9^\circ, 64,0^\circ$ değerlerinde gözlemlemişlerdir. Zhang ve diğerleri (2021) çalışmalarında bentonit kiline ait XRD desenlerinde montmorillonit ($2\theta = 6,03^\circ, 20,0^\circ, 21,0^\circ, 35,0^\circ, 55,0^\circ, 62,0^\circ$), kuvars- SiO_2 ($2\theta = 26,8^\circ, 28,0^\circ, 43,0^\circ, 50,0^\circ$), kristobalit- SiO_2 ($2\theta = 22,2^\circ$) ve albit- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($2\theta = 28,1^\circ$) yapılarına ait pikler elde etmişlerdir.

Literatür çalışmaları değerlendirilerek bu çalışmalarda elde edilen malzemelerde gözlenen piklerin $2\theta = 20,04^\circ(\text{M})$, $20,9^\circ(\text{M})$, $22,1^\circ(\text{K})$, $26,8^\circ(\text{K})$, $27,8^\circ(\text{A})$, $35,4^\circ(\text{K, M})$, $39,5^\circ(\text{K})$, $50,3^\circ(\text{K})$, $60,0^\circ(\text{K})$ ve $62,02^\circ(\text{M})$ değerlerinde olduğu dikkat çekmektedir. Burada M-Montmorillonit, K-Kuvars ve A-Albit yapılarını ifade etmektedir.



Şekil 5.1. Bentonit içeren ve içermeyen kürelerin XRD Analizi



Şekil 5.2. Montmorillonit içeren ve içermeyen kürelerin XRD Analizi

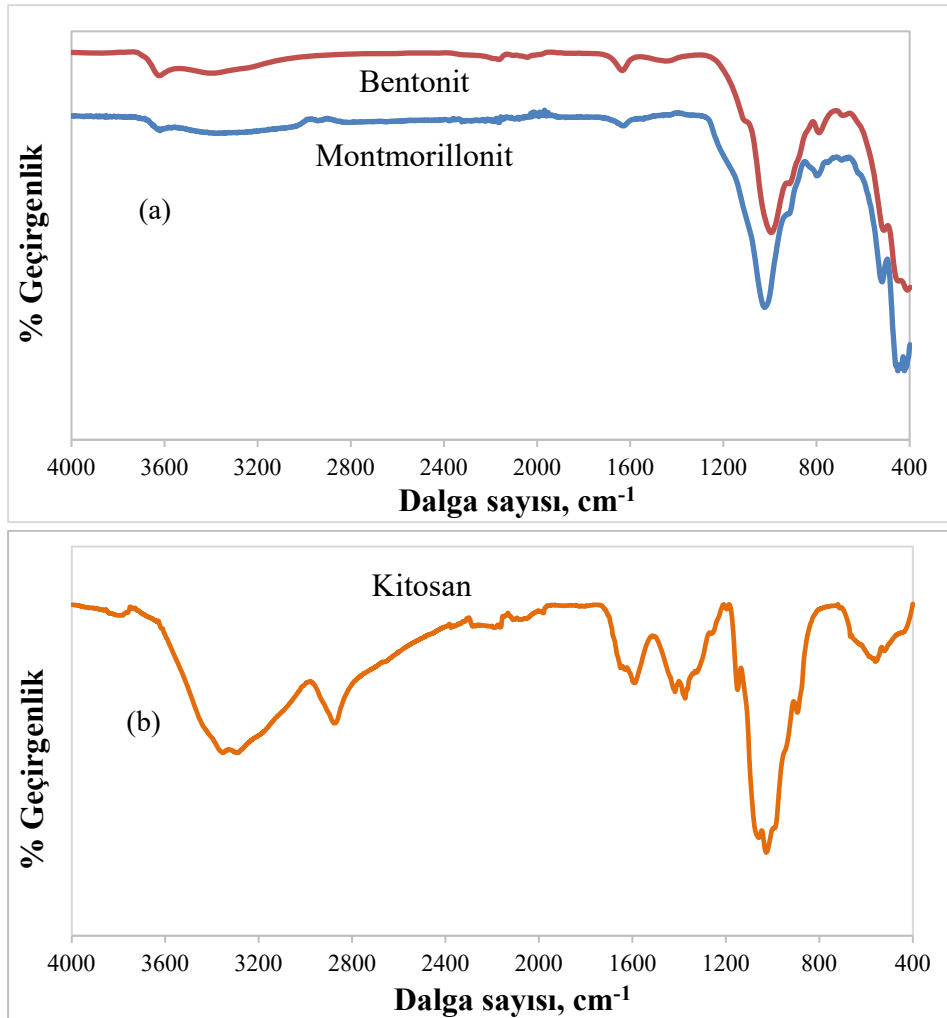
Şekil 5.3'te saf bentonit, montmorillonit ve kitosan bileşenlerinin, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te tez çalışması kapsamında sentezlenen makro küre yapıları gübre malzemelerinin FT-IR analiz sonuçları verilmiştir.

Saf bentonitin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.3-a), 445, 523, 790 ve 1120 cm^{-1} 'deki pikler, bentonit yapısındaki kuvarsın varlığını doğrulamaktadır (Chang ve diğerleri, 2020; Atkovska ve diğerleri., 2016). 1009 cm^{-1} 'deki yüksek şiddetli pik ve 1626 cm^{-1} 'de görülen küçük pik, amorf SiO_2 ile ilişkilidir. 619 cm^{-1} 'deki omuz şeklindeki çıkıntı ve 672 cm^{-1} 'deki küçük pik, Al-O-Si-O bağına işaret etmektedir (Zaitan, Bianchi, Achak ve Chafik, 2008; Atkovska ve diğerleri, 2016). $-\text{OH}^-$ gruplarının varlığı, 912 cm^{-1} (AlAl-OH), 3410 cm^{-1} (Si-OH) ve 3608 cm^{-1} (Al-OH) pikleri ile doğrulanmıştır (Chang ve diğerleri, 2020; Atkovska ve diğerleri, 2016). Ayrıca, 1626 cm^{-1} 'deki pik, silika matrisindeki su moleküllerinin O-H bağlarının bükülme ve gerilme titreşimlerinin bir göstergesidir (Elgarhy ve diğerleri., 2022; Chang ve diğerleri, 2020). Saf montmorillonit bileşeninde de benzer pikler gözlenmektedir (Şekil 5.3-a).

Saf kitosanın FT-IR spektrumunda (Şekil 5.3-b), 3200-3600 cm^{-1} arasındaki geniş pik, $-\text{OH}$ gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bölgede, $-\text{OH}$ bandı ile N-H gerilme bandı örtüşmüştür. Literatürde, 3289 cm^{-1} ve 3351 cm^{-1} 'deki piklerin, N-H ve O-H gerilme titreşimleri ile intramoleküler hidrojen bağları ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. 2873 cm^{-1} pikinin, alifatik C-H gerilmesine ait olduğu bulunmuştur. 1593 cm^{-1} ve 1655 cm^{-1} 'deki örtüşen pikler, sırasıyla, birincil aminlerin N-H bükülmesi ve amid I ($\text{C}=\text{O}$) gerilmesine karşılık gelmektedir. 1327 cm^{-1} 'deki küçük omuz, amid III C-N gerilmesine işaret eder. Bu bölgede, CH_2 (1417 cm^{-1}) bükülme titreşimleri ile CH_3 (1374 cm^{-1}) simetrik deformasyon piki örtüşmüştür. C-O-C asimetrik gerilmesi 1150 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1030 cm^{-1} ve 1059 cm^{-1} 'de örtüşen yüksek şiddetli pikler, C-O gerilmesini işaret etmektedir (Altunkaynak ve diğerleri, 2022; Queiroz, Melo, Sabry, Sassaki ve Rocha, 2015).

Araújo ve diğerleri (2017), çalışmalarında ürenin FT-IR spektrumunu değerlendirmişlerdir. 3446 cm^{-1} ve 3345 cm^{-1} dalga sayısı değerlerindeki pikleri bir çift primer amid $-\text{NH}_2$ gerilme bantları; 1463 cm^{-1} 'de C-N gerilmesinden kaynaklanan yoğun bir bant; 1687 cm^{-1} 'de amid $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi ve N-H bağının bükülme bantları 1614 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} ve 556 cm^{-1} 'de değerlendirmişlerdir.

Patel ve diğerleri (2006), çalışmalarında montmorillonit kiline ait FT-IR spektrumunu değerlendirmişlerdir. 3697, 3623, 3440 ve 1639 cm^{-1} dalga sayısı değerlerindeki pikleri -OH gruplarının gerilme titreşimleri ile ilişkilendirmişlerdir. Ayrıca 3440 cm^{-1} ve 1639 cm^{-1} pikleri hidrasyon pikleridir. 1640 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon pikleri, suyun (adsorbe olmuş su) -OH bükülme titreşimi ile ilişkili olarak değerlendirilmiştir. 1115 cm^{-1} 'deki karakteristik pik, montmorillonit için Si-O gerilme (düzlem dışı) titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1035 cm^{-1} 'deki pik ise tabakalı silikatlar için Si-O gerilme (düzlem içi) titreşimine ait olarak belirtilmektedir. 915, 875 ve 836 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla AlAlOH, AlFeOH ve AlMgOH bükülme titreşimleri ile ilişkilidir.

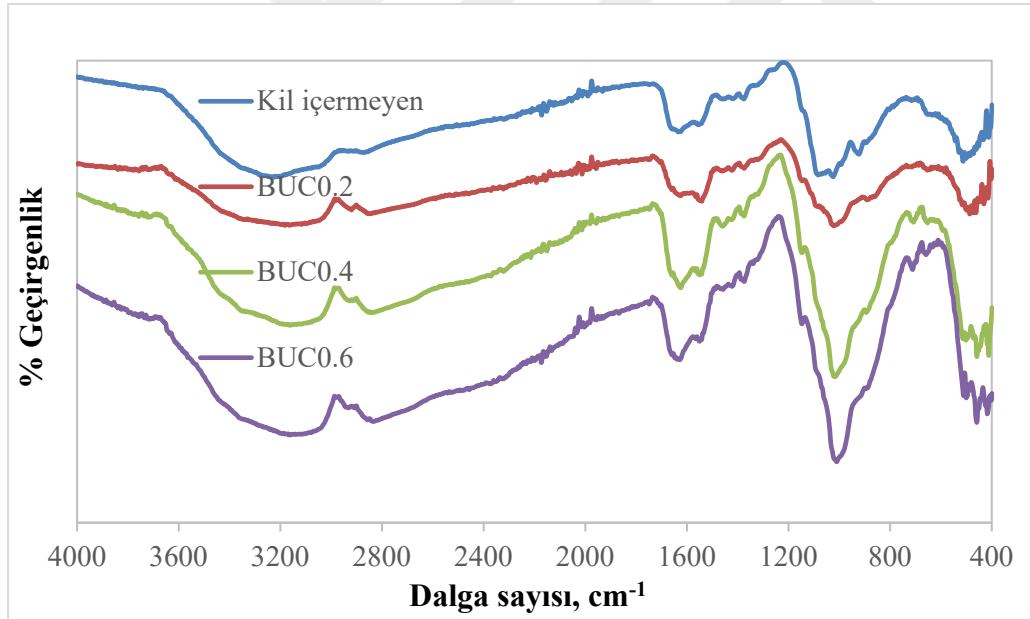


Şekil 5.3. Saf bentonit, montmorillonit ve kitosan bileşenlerinin FT-IR spektrumları

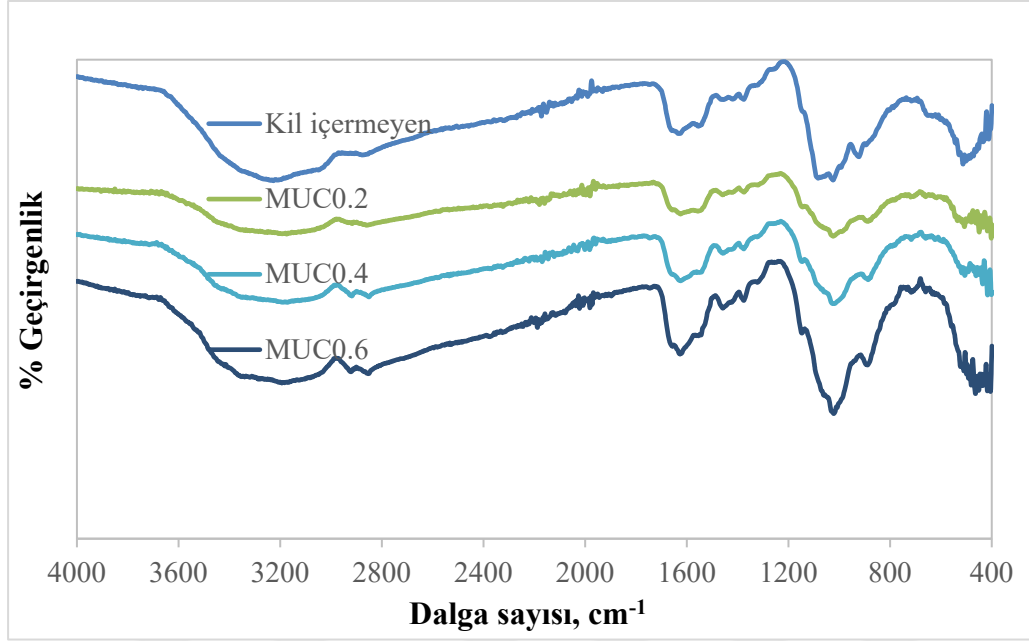
Kil içermeyen gübrelerde üreye ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. BUC0.2, BUC0.4 ve BUC0.6 örneklerinde (Şekil 5.4), kitosan ve bentonit yapılarına ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Şekil 5.4'te, yüksek bentonit oranına sahip BUC0.6 örneğinde bentonit

yapısına ait pikler belirginleşirken, beklenildiği gibi BUC0.2 örneğinde kitosan piklerinin baskın olduğu görülmektedir. Kitosan/bentonit yapısındaki SiO_2 ve $-\text{CH}$ gruplarına ait piklerin, yüksek dalga sayılarına kaydığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, kitosan/bentonit yapısındaki bentonitin Si-O^- gruplarının ara katman titreşim bantlarının ve $-\text{CH}_2$ ile $-\text{CH}_3$ gruplarının 2888 cm^{-1} ve 2942 cm^{-1} 'deki titreşim bantlarının yüksek dalga sayılarına kaydığı, bu durumun kitosanın reaktif gruplarının bentonit ile etkileştiğini göstergesi olduğu değerlendirilmiştir (Abdelkrim ve diğerleri, 2020).

Montmorillonit içerikli malzemelerde de benzer pikler gözlenirken (Şekil 5.4), bentonit içerikli malzemelere göre karşılaştırıldığında bu malzemelerde silika yapısına ait piklerin daha düşük şiddetli gözlemlendiği değerlendirilmiştir. Bu durum XRF analizinde de belirtildiği gibi bentonitin montmorillonite göre daha yüksek silika içeriğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

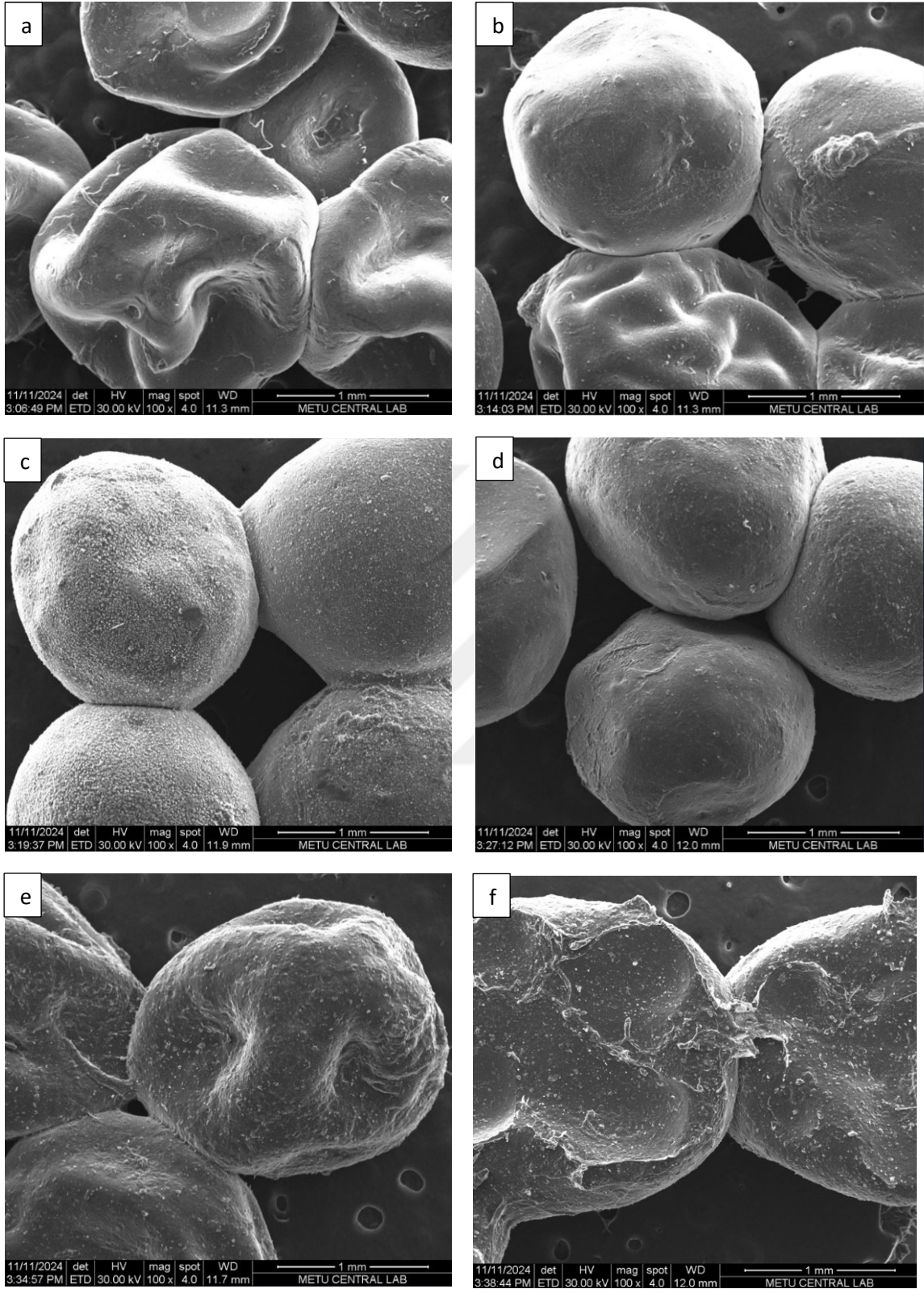


Şekil 5.4. Bentonit içeren ve içermeyen makro küre gübrelerin FT-IR spektrumları

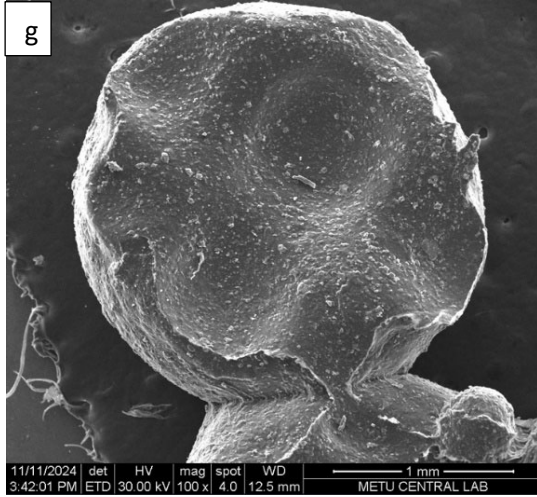


Şekil 5.5. Montmorillonit içeren ve içermeyen makro küre gübrelerin FT-IR spektrumları

Resim 5.1’de hazırlanan makro küre yapılı gübre malzemelerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi gübreler küre şekillidir ve ortalama çapları 1,63-2,20 mm arasında değişmektedir. Bentonit kili içeren makro küre gübrelerin SEM fotoğrafları kil içermeyen gübre malzemesi ile karşılaştırıldığında bentonit kilinin morfolojik yapıyı düzenlediği ve bentonit kullanıldığında daha düzenli kürelerin elde edildiği değerlendirilmiştir. Bentonit oranı arttıkça kürelerin yüzeyinin daha pürüzsüz olduğu görülmektedir. Montmorillonit içeren gübre malzemelerinin SEM fotoğrafları değerlendirildiğinde, montmorillonitin yine morfolojik yapıyı düzenlediği ancak bentonite göre karşılaştırıldığında daha pürüzlü bir görünüm oluştuğu değerlendirilmiştir. Bentonitin bu etkisinin yüksek silika içeriğinden kaynaklandığı, montmorillonitte ise yapıda daha fazla miktarda bulunan Na, Ca, Al ve Fe ‘nin yapıyı daha gevrek hale getirdiği düşünülmektedir. Bu sonuçlar çalışmada hedeflenen makro kürelerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.



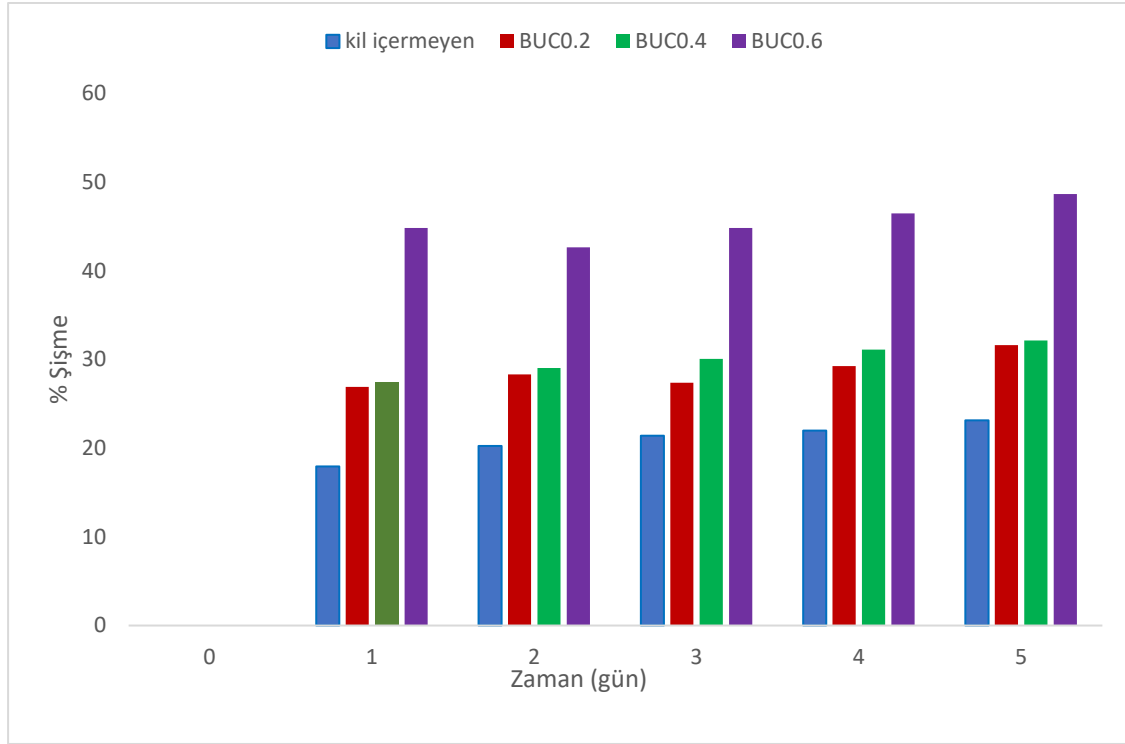
Resim 5.1. Hazırlanan makro küre gübre malzemelerinin SEM fotoğrafları (a) Kil içermeyen b) BUC0.2 c) BUC0.4 d) BUC0.6 e) MUC0.2 f) MUC0.4 g) MUC0.6



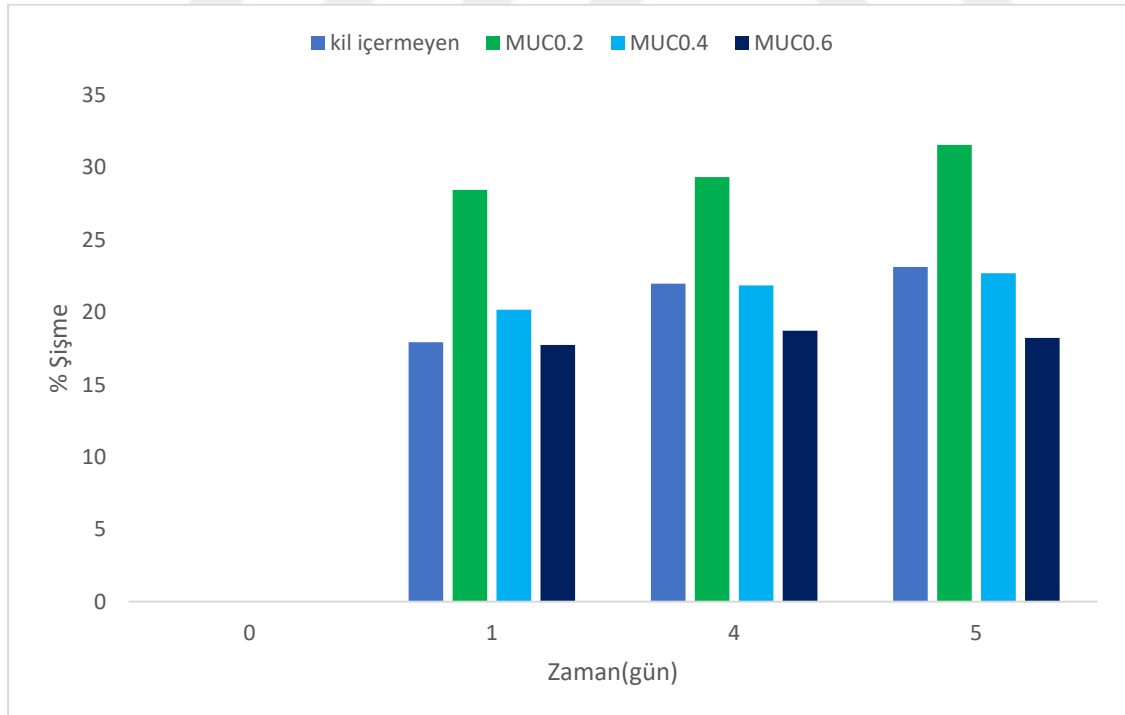
Resim 5.1. (devam) Hazırlanan makro küre gübre malzemelerinin SEM fotoğrafları (a) Kil içermeyen b) BUC0.2 c) BUC0.4 d) BUC0.6 e) MUC0.2 f) MUC0.4 g) MUC0.6

BUC0.2-0.6 malzemelerinin sulu bir ortamda üre içeren şişme yüzdeleri hesaplanmış ve Şekil 5.6'da verilmiştir. %0,6 bentonit içeren malzemenin (BUC0.6) şişme yüzdesinin, BUC0.2 ve BUC0.4'e göre biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bentonit oranı azaldıkça, şişme yüzdelerinde bir azalma gözlemlenmiştir. %0,2 ve %0,4 bentonit içeren malzemelerin şişme yüzdelerinin birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. BUC0.2 ile şişme oranının %31,6, BUC0.4 ile %32,1 ve BUC0.6 ile %48,6 olduğu gözlemlenmiştir. Şişme testi 120 saat boyunca takip edilmiş ve şişme yüzdelerinin zamanla dalgalandığı görülmüştür. Bu dalgalanmanın, şişme deneyleri sırasında azot salınımından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

MUC0.2-0.6 malzemelerinin sulu bir ortamda üre içeren şişme yüzdeleri hesaplanmış ve Şekil 5.7'da verilmiştir. %0,2 montmorillonit içeren malzemenin (MUC0.2) şişme yüzdesinin, MUC0.4 ve MUC0.2'e göre biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur. MUC0.2 ile şişme oranının %31,5, MUC0.4 ile %22,7 ve MUC0.6 ile %18,2 olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.6. Bentonit içeren kürelerin şişme kapasitesi

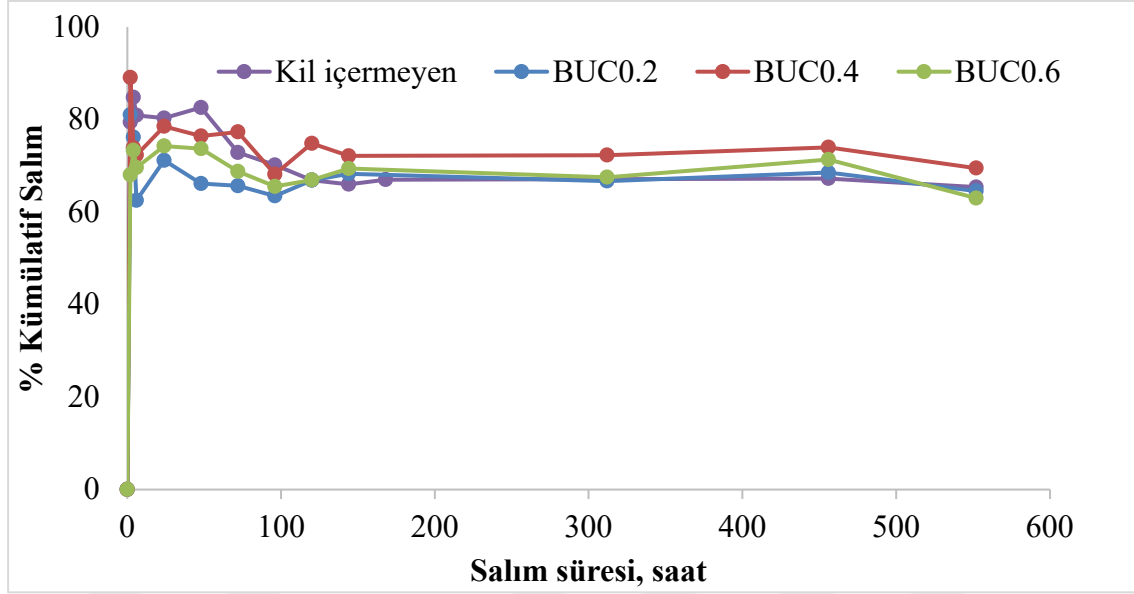


Şekil 5.7. Montmorillonit içeren kürelerin şişme kapasitesi

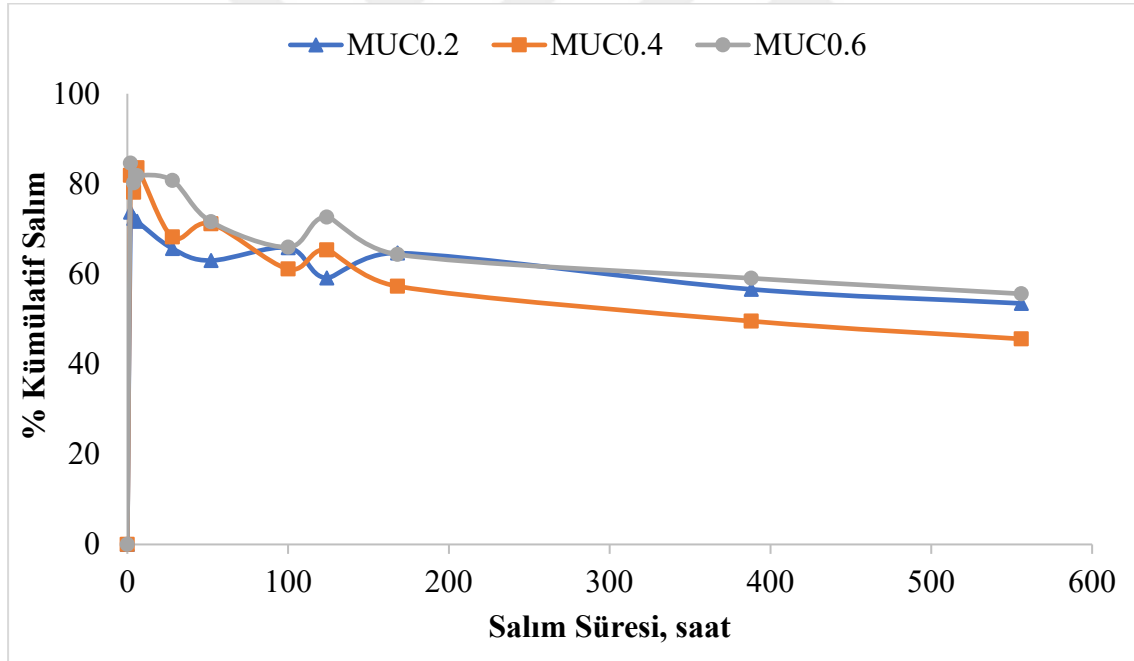
5.2. Suda Salım Deney Sonuçları

Çalışmada farklı oranlarda montmorillonit ve bentonit killeri içeren kitosan kürelerden suda azot salım özellikleri incelenmiştir. Azot salım deneyleri 30°C sıcaklıkta karıştırma olmayan ortamda gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8 bentonit içeren kürelerden, Şekil 5.9 montmorillonit içeren kürelerden su içerisinde azot salım profillerini göstermektedir. Montmorillonit içeren kürelerden azot salım özellikleri 23 gün boyunca takip edilmiştir. Azot salım profillerinde başlangıçta ani salım gerçekleştiği, daha sonra azot salım yüzdelерinin azaldığı gözlenmiştir. Farklı oranlarda montmorillonit içeren kürelerde, azot salım eğrilerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. MUC0.2, MUC0.4, MUC0.6 ile salımın ikinci saatinde %81, 68, ve 84 salım elde edilirken, 23.gün sonunda ise salım yüzdeleri %54, 46 ve 56 olarak elde edilmiştir.

Bentonit içeren kürelerden azot salım deneyleri 32 gün boyunca takip edilmiştir. Tüm salım profillerinde, ilk saatlerde çok hızlı bir azot salımı gözlenmiştir. Bu durumun, ürenin suda hızlı çözünmesi nedeniyle olduğu düşünülmüştür. Salım deneyinin ilerleyen günlerinde, kümülatif salım yüzdesinin hafif bir azalma eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Kil içermeyen kitosan kürelerden azot profilinin kil içerenlere oranla az da olsa yüksek olduğu, kürelere bentonit ilavesinin azot salım oranlarını az da olsa düşürdüğü görülmüştür. Farklı miktarlarda bentonit içeren kürelerden yapılan azot salım profilleri incelendiğinde, salım eğrilerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Salım deneylerinin başında kitosan/bentonit yapısından azotun hızlı salımının sebebi, ürenin zayıf hidrojen bağları nedeniyle çözeltide ani difüzyonuna ve çözünmesine bağlanabilir (Arafa ve diğerleri, 2022).



Şekil 5.8. Bentonit içeren kürelerin kümülatif salımı



Şekil 5.9. Montmorillonit içeren kürelerin kümülatif salımı



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bitkiler için mutlak gerekli elementler bitki büyümesinde ve gelişmesinde önemli işlevlere sahiptirler. Bu bileşenlerin bitkilerce yeterli düzeyde alınamaması durumunda bitkilerin gelişimleri gerilemekte, buna bağlı olarak da alınan ürün miktarı ve kalitesi olumsuz etkilenmektedir. Kontrollü salımlı gübreler, bitkilere sürekli ve kontrollü olarak besin sağlayarak, besin kaybını azaltmakta, sera gazı emisyonu, toprak ve yer altı suyu kirliliği gibi olumsuz etkileri önlemektedirler. Kontrollü salım gerçekleştiren akıllı gübrelerin (CRF) geliştirilmesi, sürdürülebilir ve etkili gübrelerin üretilmesinde yeni bir potansiyel teknolojidir. Bu çalışmada kontrollü salımlı gübre hazırlamak için doğal bir polimer olan kitosan, azot kaynağı olarak üre ve kil olarak farklı miktarlarda montmorillonit ve bentonit kullanılmıştır. Çalışmada ilk olarak bentonit ve montmorillonit killlerinin kimyasal içerikleri XRF analizi ile değerlendirilmiştir. Kullanılan bileşenler ve hazırlanan makro küre yapılı gübrelerin fizikokimyasal özellikleri XRD, FT-IR ve SEM analizleri ile değerlendirilmiştir. Gübre malzemelerinin su ortamında azot salım davranışları spektrofotometrik yöntemle UV cihazına kullanılarak analiz edilmiş ve gübrelerin % kümülatif azot salım değerleri hesaplanmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- XRF sonuçlarına göre bentonite göre karşılaştırıldığında montmorillonitin Na, Ca, Al ve Fe bakımından daha zengin olduğu bentonitin ise silika ağırlıklı olduğu değerlendirilmiştir.
- Hazırlanan bentonit ve montmorillonit içerikli makro kürelerde kuvars, montmorillonit ve albit yapılarının varlığı XRD analizi ile belirlenmiştir. Malzemelerde gübre oranı arttıkça bu piklerin şiddeti artmaktadır.
- BUC0.2, BUC0.4 ve BUC0.6 örneklerinde, kitosan ve bentonit yapılarına ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Yüksek bentonit oranına sahip BUC0.6 örneğinde bentonit yapısına ait pikler belirginleşirken, beklenildiği gibi BUC0.2 örneğinde kitosan piklerinin baskın olduğu görülmektedir. Montmorillonit içerikli malzemelerde de benzer pikler gözlenirken, bentonit içerikli malzemelere göre karşılaştırıldığında bu malzemelerde silika yapısına ait piklerin daha düşük şiddetli gözlemlendiği değerlendirilmiştir. Bu durum XRF analizinde de belirtildiği gibi bentonitin montmorillonite göre daha yüksek silika içeriğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.
- SEM fotoğraflarında gübrelerin küre şekilli olduğu ve ortalama çaplarının 1,63-2,20 mm

arasında değiştiği değerlendirilmiştir. Bentonit kili içeren makro küre gübrelerin SEM fotoğrafları kil içermeyen gübre malzemesi ile karşılaştırıldığında bentonit kilinin morfolojik yapıyı düzenlediği ve bentonit kullanıldığında daha düzenli kürelerin elde edildiği değerlendirilmiştir. Bentonit oranı arttıķa kürelerin yüzeyinin daha pürüzsüz olduğu görülmektedir. Montmorillonit içeren gübre malzemelerinin SEM fotoğrafları değerlendirildiğinde, montmorillonitin yine morfolojik yapıyı düzenlediği ancak bentonite göre karşılaştırıldığında daha pürüzlü bir görünüm oluştuğu değerlendirilmiştir. Bentonitin bu etkisinin yüksek silika içeriğinden kaynaklandığı, montmorillonitte ise yapıda daha fazla miktarda bulunan Na, Ca, Al ve Fe ‘nin yapıyı daha gevrek hale getirdiği düşünülmektedir.

Tüm bu karakterizasyon sonuçları çalışmada hedeflenen üre içerikli bentonit/montmorillonit- kitosan makro kürelerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Gübrelerin azot salım profillerinde, ilk saatlerde çok hızlı bir azot salımı gözlenmiştir. Bu durumun, ürenin suda hızlı çözünmesi nedeniyle olduğu dşnlmştir. Salım deneyinin ilerleyen günlerinde, kümülatif salım yüzdesinin hafif bir azalma eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Kil içermeyen kitosan kürelerden azot profilinin kil içerenlere oranla az da olsa yüksek olduğu, kürelere bentonit ilavesinin azot salım oranlarını az da olsa düşürdüğü grlmştir. Farklı miktarlarda bentonit içeren kürelerden yapılan azot salım profilleri incelendiğinde, salım eğrilerinin birbirine oldukça yakın olduğu grlmştir.

Bu çalışmada kümülatif salım sonuçlarına bakılarak başlangıçta hızlı bir salınım olduğu grlmştir. Bundan sonraki çalışmalarda kürenin çapının salıma etkisi, kürenin gözenekliliğinin salıma etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdelkrim, S., Mokhtar, A., Djelad, A., Bennabi, F., Souana, A., Bengueddach, A. ve Sass, M. (2020). Chitosan/Ag Bentonite Nanocomposites: Preparation, Characterization, Swelling and Biological Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(3), 831–840.
- Al-Ani, T. ve Sarapää, O. (2008). Clay and Clay Mineralogy, *GTK Report*. Espoo, 1-96.
- Ali-Bik, M. W., Elmagd, K. A., Bakry, A. Ve Taha, M. N. (2022). Lower Eocene shale, south-west Aswan, Egypt: Remote sensing analysis, geological investigations and innovative utilization of Ca-bentonite. *The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science*, 25(1), 337-347.
- Altunkaynak, F., Okur, M. ve Saracoglu, N. (2022). Controlled release of paroxetine from chitosan/montmorillonite composite films. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 68, 103099.
- Ahmad, I. S., Ahmad, R., Khan, M. S., Kant, R., Shahid, S., Gautam, L., Hasan, G. V. M. ve Hassan, M. I. (2020). Chitin and its derivatives: Structural properties and biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 526-539.
- Arafa, E. G., Sabaa, M. W., Mohamed, R. R., Kamel, E. M., Elzanaty, A. M., Mahmoud, A. M. ve Abdel-Gawad, O. F. (2022). Eco-friendly and biodegradable sodium alginate/quaternized chitosan hydrogel for controlled release of urea and its antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 291, 119555.
- Araújo, B. R., Romão, L. P. C., Doumer, M. E. ve Mangrich, A. S. (2017). Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. *Journal of Environmental Management*, 190, 122–131.
- Atkovska, K., Bliznakovska, B., Ruseska, G., Bogoevski, S., Boskovski, B. ve Grozdanov, A. (2016). Adsorption of Fe(ii) and Zn(ii) ions from landfill leachate by natural bentonite. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(2), 215-222.
- Bafoev A. X., Rajabboev A. I., Niyozov S. A., Bakhshilloev N. K. ve Mahmudov R. A. (2022). Significance And Classification of Mineral Fertilizers. *Texas Journal of Engineering and Technology*. 5, 1-5.
- Bunaciu, A. A., Udristioiu, E. G. ve Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, 289–299.
- Büyüksırtı, T. ve Kuleaşan, H. (2014). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı. *Gıda*, 39(4), 235-241.

- Cahyaningrum, S. E., Lusiana, R. A., Natsir, T. A., Muhaimin, F. I., Wardana, A. P., Purnamasari, A. P. ve Misran, M. B. (2024). Synthesis and characterization of chitosan-modified membrane for urea slow-release fertilizers. *Heliyon*, 10, e34981.
- Chang, Y. S., Au, P. I., Mubarak, N. M., Khalid, M., Jagadish, P., Walvekar, R. ve Abdullah, E. C. (2020). Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 33270–33296.
- Chen, H., Yang, G., Xiao, Y., Zhang, G., Yang, G., Wang, X. ve Hu, Y. (2023). Effects of nitrogen and phosphorus fertilizer on the eating quality of indica rice with different amylose content. *Journal of Food Composition and Analysis*, 118, 105167.
- Cheremisinoff, N. P., Rosenfeld, P. E. (2011). *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production*. (3. Baskı). İngiltere: Elsevier, 11.
- Dalei, G., Pattanaik, C., Patra, R., Jena, D., Das, B. R. ve Das, S. (2024). Chitosan xerogel embedded with green synthesized cerium oxide nanoparticle: An effective controlled release fertilizer for improved cabbage growth. *International Journal of Biological Macromolecules*, 282(1), 136704.
- Dou, Z., Farias, M. V. B., Chen, W., He, D., Hu, Y. ve Xie, X. (2023). Highly degradable chitosan-montmorillonite (MMT) nano-composite hydrogel for controlled fertilizer release. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 17(5), 53.
- Eddarai, E. M., Mouzahim, M. E., Boussen, R., Bellaouchou, A., Guenbour, A. ve Zarrouk, A. (2022). Chitosan-kaolinite clay composite as durable coating material for slow release NPK fertilizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 195, 424-432.
- E, P., Jha, A., Sarkar, S. ve Maji, P. K. (2024). A urea-loaded hydrogel comprising of cellulose nanofibers and carboxymethyl cellulose: An effective slow-release fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 434, 140215.
- Elgarhy, A. H., Mahran, B. N. A., Liu, G., Salem, T. A., ElSayed, E. E. ve Ibrahim, L. A. (2022). Comparative study for removal of phosphorus from aqueous solution by natural and activated bentonite. *Scientific Reports*, 12, 19433.
- Faqir, Y., Ma, J. ve Chai, Y. (2021). Chitosan in modern agriculture production. *Plant, Soil and Environment*, 67(12), 679-699.
- Faria, R. R., Guerra, R. F., Net, L. R. S., Motta, L. F. ve Franca, E. F. (2016). Computational study of polymorphic structures of α - and β - chitin and chitosan in aqueous solution. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 63, 78-84.
- Govil, S., Long, N. V. D., Escriba-Gelonch, M. ve Hessel, V. (2024). Controlled-release fertiliser: Recent developments and perspectives. *Industrial Crops and Products*, 219, 119160.

- Haseena, P. V., Padmavathy, K. S., Krishnan, P. R. ve Madhu, G. (2016). Adsorption of Ammonium Nitrogen from Aqueous Systems Using Chitosan-Bentonite Film Composite. *Procedia Technology*, 24, 733-740.
- Hassan, W. Z. (2018). Preparation and Properties of Urea Slow Release Coated with Potassium Humate, Bentonite and Polyacrylamide as Compositely Fertilizer which Reflected on the Productivity of Wheat Crop. *Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering, Mansoura University*, 9 (11), 627-635.
- Huang, L. ve Gan, Y. (2024). A Review On SEM Imaging of Graphene Layers. *Micron*, 187, 103716.
- Hussain, R., Devi, R. R. ve Maji, T. K. (2012). Controlled release of urea from chitosan microspheres prepared by emulsification and cross-linking method. *Iranian Polymer Journal*, 21, 473-479.
- Ingle, P. U., Shende, S. S., Shingote, P. R., Mishra, S. S., Sarda, V., Wasule, D. L., Rajput, V. D., Minkina, T., Rai, M., Sushkova, S., Mandzhieva, S., Gade, A. (2022). Chitosan nanoparticles (ChNPs): A versatile growth promoter in modern agricultural production. *Heliyon*, 8(11), e11893.
- Jayanudin, Lestari, R. S. D, Kustiningsih, I., Irawanto, D., Bahaudin, R., Wardana, R. L. A., Muhammad, F., Suyuti, M. ve Luthfi, M. (2021). Preparation of chitosan microspheres as carrier material to controlled release of urea fertilizer. *South African Journal of Chemical Engineering*, 38, 70-77.
- Kazemi, N. M. ve Salimi, A. A. (2019). Chitosan Nanoparticle for Loading and Release of Nitrogen, Potassium, and Phosphorus Nutrients, *Iran J Sci Technol Trans Sci*, 43, 2781-2786.
- Kohli, R. ve Mittal, K. L. (2012). *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. (2. Baskı). İngiltere: Elsevier, 396-400.
- Kumaraswamy, R. V., Kumari, S., Choudhary, R. C., Pal, A., Raliya, R., Biswas, P. ve Saharan, V. (2018). Engineered chitosan based nanomaterials: Bioactivities, mechanisms and perspectives in plant protection and growth. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 494-506.
- Lestari, R. S. D., Kustiningsih, I., Irawanto, D., Bahaudin, R., Wardana, R. L. A., Muhammad, F., Suyuti, M. ve Luthfi, M. (2021). Preparation of chitosan microspheres as carrier material to controlled release of urea fertilizer. *South African Journal of Chemical Engineering*, 38, 70-77.
- Liu, Y., Jia, J., Zhang, H. ve Sun, S. (2022). Enhanced Cr(VI) stabilization in soil by chitosan/bentonite composites. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 238, 113573.
- Ma, Q., Wang, M., Zheng, G., Yao, Y., Tao, R., Zhu, M., Ding, J., Li, C., Guo, W. ve Zhu, X. (2021). Twice-split application of controlled-release nitrogen fertilizer met the nitrogen demand of winter wheat. *Field Crops Research*, 267, 108163.

- Messa, L. L., Souza, C. F. ve Faez, R. (2020). Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. *Polymer Testing*, 81, 106196.
- Obreza, T., Parsons, L. ve Morgan, K. (2009), Nitrogen Fertilizer Sources: What does the future hold for citrus producers?, *UF Department of Soil and Water Sciences*, 2, 238.
- Pan, J. R., Huang, C., Chen, S. ve Chung, Y. (1999). Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 147(3), 359–364.
- Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C. ve Jasra, R. V. (2006). Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment, *Indian Academy of Sciences*, 29(2), 133–145.
- Qudus, N., Kusumaningtyas, R. D., Syamrizal, Z., Hartanto, D. ve Zakaria, Z. A. (2021). Vinasse-Based Slow-Release Organo-Mineral Fertilizer with Chitosan-Bentonite Matrix. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 10(1), 1-8.
- Queiroz, M. F., Melo, K. R. T., Sabry, D. A., Sassaki, G. L. ve Rocha, H. A. O. (2015). Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?, *Marine Drugs*, 13, 141-158.
- Rohily, K. A., Ghoneim, A., El-Hamshary, H. ve Modaihsh, A. (2019). Developed and Evaluation of Slow Release Phosphorus Fertilizer Using Mono-ammonium Phosphate and Di-ammonium Phosphate, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 19(1), 1-15.
- Santos, B. R., Bacalhaub, F. B., Pereira, T. S., Souza, C. F. ve Faez, R. (2015). Chitosan-Montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. *Carbohydrate Polymers*, 127, 340-346.
- Sarkar, A., Biswas, D. R., Datta, S. C., Dwivedi, B.S., Bhattacharyya, R., Kumar, R., Bandyopadhyay, K. K., Saha, M., Chawla, G., Saha, J. K. ve Patra, A. K. (2021). Preparation of novel biodegradable starch/poly(vinyl alcohol)/bentonite grafted polymeric films for fertilizer encapsulation. *Carbohydrate Polymers*, 259, 117679.
- Seo, C., Jo, H. Y., Byun, Y., Ryu, J. ve Joo, Y. (2024). Montmorillonite content prediction in bentonite using Vis–NIR spectroscopy and PLSR analysis: Effects of humidity and mineralogical variability. *Geoderma*, 448, 116980.
- Sultan, M. ve Taha, G. (2024). Sustained-release nitrogen fertilizer delivery systems based on carboxymethyl cellulose-grafted polyacrylamide: Swelling and release kinetics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 266(2), 131184.
- Vejan, P., Khadiran, T., Abdullah, R. ve Ahmad, N. (2021). Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. *Journal of Controlled Release*, 339, 321-334.

- Ford Versypt, A. N. (2012). *Modeling of Controlled-Release Drug Delivery From Autocatalytically Degrading Polymer Microspheres*. Doktora Tezi, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, 1-3.
- Villalobos, F. J. ve Fereres, E. (2016). *Principles of Agronomy for Sustainable Agriculture*. Springer International Publishing AG, İsviçre.
- Wang, W., Cong, J., Deng, J., Weng, X., Lin, Y, Huang, Y. ve Peng, T. (2018). Developing Effective Separation of Feldspar and Quartz While Recycling Tailwater by HF Pretreatment. *Minerals*, 8, 149.
- Wu, K., Xu, X., Ma, F. ve Du, C. (2022). Fe-Based Metal–Organic Frameworks for the Controlled Release of Fertilizer Nutrients. *ACS Omega*, 7, 35970–35980.
- Wu, L. ve Liu, M. (2008). Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 240-247.
- Yang, G., Zhao, H., Liu, Y., Li, Z., Gao, F., Zhang, Q., Zou, P., Liu, Z. ve Zhang, M. (2023). Slow release fertilizers based on polyphosphate/montmorillonite nanocomposites for improving crop yield. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(7), 104871.
- Zaitan, H., Bianchi, D., Achak, O. ve Chafik, T. (2008). A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 852-859.
- Zhang, Y., He, Y., Zhang, K., Chen, Y. ve Ye, W. (2021). Montmorillonite alteration and its influence on Sr (II) adsorption on GMZ bentonite. *Environmental Earth Sciences*, 80, 791.
- Zhaoa, G., Zhuc, X., Zhenga, G., Meng, G., Dong, Z., Baeke, J. H., Jeone, C. O., Yaoa, Y., Xuang, Y. H. , Zhang, J. ve Jiaa, B. (2024). Development of biofertilizers for sustainable agriculture over four decades (1980–2022). *Geography and Sustainability*, 5(1), 19-28.
- Zhu, T. T., Zhou, C. H., Kabwe, F. B., Wu, Q. Q., Li, C. S. ve Zhang, J. R. (2019). Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 169, 48-66.



Gazili olmak ayrıcalıktır