



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

BİYOTEKNOLOJİ VE MOLEKÜLER BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

**AZOTLU GÜBRELERİN KONTROLLÜ SALINIMI İÇİN KİTOSAN
KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

Bektaş AYIK

DANIŞMAN

Prof. Dr. Murat KAYA

AKSARAY, 2022

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 182362301 numaralı Doktora öğrencisi Bektaş AYIK tarafından hazırlanan “AZOTLU GÜBRELERİN KONTROLLÜ SALINIMI İÇİN KİTOSAN KULLANIMI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Biyoteknoloji ve Moleküler Biyoloji Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Murat KAYA

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Yavuz Selim ÇAKMAK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Kadir UÇGUN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Cemil İŞLEK

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Tuğçe KARADUMAN

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 17/02/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduđum bu çalıřmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yol ve yardıma bařvurmaksızın yazdıđımı, yararlandıđım eserlerin kaynakçada gűsterilenlerden olduđuunu, çalıřmamda kullandıđım verilerin orijinalliđini ve her tűrlű intihalden uzak olduđuunu beyan ederim.

Enstitű tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tűm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Bektaş AYIK

TEŞEKKÜR

Doktora tez sürecinde yardımını ve bilgilerini esirgemeyen akademik tecrübelerinden ve hayata dair fikirlerinden her daim istifade ettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Murat KAYA'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca tecrübelerinden istifade ettiğim, desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Yavuz Selim ÇAKMAK ve değerli eşi Dr. Öğr. Üyesi Emel ÇAKMAK'a, Dr. Öğr. Üyesi Tuğçe KARADUMAN'a, hocam Doç.Dr. Kadir UÇGUN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca birlikte çalıştığımız Arş. Gör. Behlül KOÇ BİLİCAN, Arş.Gör. Bahar AKYÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasına verdiği desteklerden ötürü Dr. Öğr. Üyesi İsmail BİLİCAN'a çok teşekkür ederim.

Özellikle de maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan en büyük destekçim kıymetli aileme çok teşekkür ederim.

Bektaş AYIK
AKSARAY, 2022

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM	9
3.1 Selüloz	9
3.2 Selüloz Elde Edilmesi	9
3.3 Melas	10
3.4 Gübre	10
3.5 Kitin İzolasyonu ve Kitosan eldesi.....	10
3.5.1 Minerallerin uzaklaştırılması.....	10
3.5.2 Proteinlerin uzaklaştırılması	10
3.5.3 Kitosan elde edilmesi	10
3.5.4 Kitosan jel elde edilmesi	11
3.6 Toz Malzemenin Üretilmesi	11
3.7 Film Malzemenin Üretilmesi	13
3.8 Disk Malzemenin Üretilmesi	14
3.9 Karakterizasyon	17
3.9.1 Elementel analiz	17
3.9.2 Termogravimetrik analiz (TGA)	17
3.9.3 Fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FT-IR).....	17
3.9.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	18
3.9.5 X-Işını kırınım yöntemi (XRD)	18
3.9.6 Biyobozunurluk	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	20
4.1 Toz Üre Materyal	20
4.1.1 Elementel analiz	20
4.1.2 TGA	20
4.1.3 FT-IR	22
4.1.4 SEM	23
4.1.5 XRD.....	25
4.1.6 Biyobozunurluk	26
4.2 Toz 15-15-15 Materyal	27
4.2.1 Elementel analiz	27
4.2.2 TGA	28
4.2.3 FT-IR	29
4.2.4 SEM	31
4.2.5 XRD.....	33
4.2.6 Biyobozunurluk	34
4.3 Film Üre Materyal	35
4.3.1 Elementel analiz	35
4.3.2 TGA	36
4.3.3 FT-IR	37

4.3.4 SEM	39
4.3.5 XRD	41
4.3.6 Biyobozunurluk	42
4.4 Film 15-15-15 Materyal	43
4.4.1 Elementel analiz	43
4.4.2 TGA	44
4.4.3 FT-IR	45
4.4.4 SEM	47
4.4.5 XRD.....	49
4.4.6 Biyobozunurluk	50
4.5 Disk Üre Materyal	52
4.5.1 Elementel analiz	52
4.5.2 TGA	52
4.5.3 FT-IR	54
4.5.4 SEM	56
4.5.5 XRD.....	57
4.5.6 Biyobozunurluk	58
4.6 Disk 15-15-15 Materyal	59
4.6.1 Elementel analiz	59
4.6.2 TGA	60
4.6.3 FT-IR	62
4.6.4 SEM	64
4.6.5 XRD	66
4.6.6 Biyobozunurluk	67
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ.....	76

DOKTORA TEZİ

AZOTLU GÜBRELERİN KONTROLLÜ SALINIMI İÇİN KİTOSAN KULLANIMI

Bektaş AYIK

**Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoteknoloji ve Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Murat KAYA

ÖZET

Geleneksel olarak kullanılan ticari gübreler toprakta birikerek veya sızıntılarla sulara karışarak çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu sorunu gidermek için kontrollü salım yapan gübreler geliştirilmiştir fakat ticari olarak üretilen bu tarz kontrollü gübrelerde petrol türevi polimerlerin kullanımından dolayı bu toksik polimerlerin bitki tarafından alınarak veya toprakta akümülayonu sonucu hem insan sağlığını olumsuz etkilemekte hem de çevreye olumsuz etkiler bırakmaktadır. Bahsedilen bu problemlerin önüne geçmek amacıyla, mevcut çalışmada, biyolojik orijinli kaplama malzemeleri (başlıca kitosan ve ilave olarak selüloz ve melas) kullanılarak kontrollü salım yapan gübreler geliştirilmiştir. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında azot temelli üre ve 15-15-15 gübreleri için başlıca üç farklı şekilde kaplanmış yeni gübre sistemler üretilmiştir. Bunlar, toz, film ve disk formlarıdır. Kaplama sonrası üretilen farklı formdaki örnekler fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), temel bileşimlerinin belirlenmesi (EDS), X-Işını kırınım yöntemi (XRD) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Örneklerin toprakta bozunma yüzdeleri ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlar özellikle üre de önemi sonuçlar ortaya koymuş, endüstriyel olarak da kullanım potansiyelleri ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Karakterizasyon, Üre, 15-15-15, Biyobozunurluk

Şubat, 2022; 76 sayfa

PhD THESIS

USE OF KITOSAN FOR CONTROLLED RELEASE OF NITROGEN FERTILIZERS

Bektaş AYIK

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Biotechnology and Molecular Biology**

Supervisor: Prof. Dr. Murat KAYA

ABSTRACT

Commercial fertilizers used traditionally cause environmental pollution by accumulating in the soil or mixing with the waters through leaks. To solve this problem, controlled release fertilizers have been developed, but due to the use of petroleum-derived polymers in this type of commercially produced controlled fertilizers, these toxic polymers are taken by the plant or accumulated in the soil, resulting in both human health and adverse effects on the environment. In order to prevent these problems, in the present study, controlled release fertilizers were developed by using coating materials of biological origin (mainly chitosan and additionally cellulose and molasses). In this context, in this thesis, three different coated new fertilizer systems were produced for nitrogen-based urea and 15-15-15 fertilizers. These are powder, film and disc forms. Samples in different forms produced after coating were characterized using fourier transform infrared spectrometry (FT IR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM), determination of their elemental composition (EDS), X-ray diffraction method (XRD) techniques. The percentages of soil degradation of the samples were determined. The results obtained showed important results, especially in urea, and their potential for industrial use was revealed.

Keywords: Chitosan, Characterization, Urea, 15-15-15, Biodegradability.

February, 2022; 76 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Selüloz eldesi.....	9
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan A) kerevit canlısı, B) kurutulmuş kerevit kabukları C) kitosan D) kitosan jel	11
Şekil 3.3. A) ticari üre, B) Üre (1) kompoziti C) Üre (2) kompoziti D) Üre (3) kompoziti	12
Şekil 3.4. A) ticari 15-15-15, B) 15-15-15 (1) kompoziti C) 15-15-15 (2) kompoziti D) 15-15-15 (3) kompoziti	13
Şekil 3.5. A) Kontrol film, B) Üre film	14
Şekil 3.6. A) Kontrol film, B) Üre film	14
Şekil 3.7. A) Disk Üreler, B) Disk Üre boyutu	16
Şekil 3.8. A) Disk 15-15-15 ler, B) Disk 15-15-15 boyutu	17
Şekil 4.1. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelerin Termogravimetrik analiz sonuçları	21
Şekil 4.2. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelerin FTIR spektrumları	22
Şekil 4.3. Kitosan, üre ve biyomalzemelere ait SEM görüntüleri	24
Şekil 4.4. Kitosan, üre ve biyomalzemelere ait EDS sonuçları	25
Şekil 4.5. Kitosan, üre ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü	26
Şekil 4.6. Materyallere ait bozunma görüntüleri	27
Şekil 4.7. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen malzemelerin Termogravimetrik analiz sonuçları.....	29
Şekil 4.8. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen malzemelerin FTIR spektrumları	30
Şekil 4.9. Kitosan, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait SEM görüntüleri	32
Şekil 4.10. Kitosan, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait EDS sonuçları	33
Şekil 4.11. Kitosan, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü	34
Şekil 4.12. Materyallere ait bozunma görüntüleri	35
Şekil 4.13. Kitosan, melas, üre ve elde edilen filmlerin Termogravimetrik sonuçları	37
Şekil 4.14. Kitosan, üre ve elde edilen üre film FTIR spektrumları	38
Şekil 4.15. Kitosan, melas, üre ve üre filme ait SEM görüntüleri	40
Şekil 4.16. Kitosan, melas, üre ve filmlere ait EDS sonuçları	41
Şekil 4.17. Kitosan, üre ve üre filme ait XRD kırınım görüntüsü	42
Şekil 4.18. Kitosan film ve üre filme ait bozunma görüntüleri	43
Şekil 4.19. Kitosan, melas, 15-15-15 ve elde edilen filmlerin Termogravimetrik analiz sonuçları	45
Şekil 4.20. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen 15-15-15 film FTIR spektrumları	46
Şekil 4.21. Kitosan, melas, 15-15-15 ve 15-15-15 filme ait SEM görüntüleri	48
Şekil 4.22. Kitosan, melas, 15-15-15 ve filmlere ait EDS sonuçları	50
Şekil 4.23. Kitosan, 15-15-15 ve 15-15-15 filme ait XRD kırınım görüntüsü	45
Şekil 4.24. Kitosan film ve 15-15-15 filme ait bozunma görüntüleri	51
Şekil 4.25. Kitosan, melas, selüloz, üre ve elde edilen materyallerin Termogravimetrik analiz sonuçları	54
Şekil 4.26. Kitosan, melas, selüloz, üre ve elde edilen materyallerin FTIR spektrumları	55
Şekil 4.27. Kitosan, melas, selüloz, üre ve materyallere ait SEM görüntüleri	56
Şekil 4.28. Kitosan, melas, selüloz, üre ve materyallere ait EDS sonuçları	57
Şekil 4.29. Kitosan, selüloz, üre ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü ..	58

Şekil 4.30. Disk üre materyallerine ait bozunma görüntüleri. A) başlangıç, B) 10.gün C) 20. gün D) 30. gün	59
Şekil 4.31. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve elde edilen materyallerin Termogravimetrik analiz sonuçları	62
Şekil 4.32. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve elde edilen materyallerin FTIR spektrumları	63
Şekil 4.33. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve materyallere ait SEM görüntüleri	65
Şekil 4.34. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve materyallere ait EDS sonuçları ...	66
Şekil 4.35. Kitosan, selüloz, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü	67
Şekil 4.36. Disk 15-15-15 materyallerine ait bozunma görüntüleri. A) başlangıç, B) 10.gün C) 20. gün D) 30. gün	68



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Kitosan, üre ve karışımların elementel analiz sonuçları	20
Çizelge 4.2. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları	23
Çizelge 4.3. Malzemelerin bozunma yüzdeleri	27
Çizelge 4.4. Kitosan, 15-15-15 ve karışımların elementel analiz sonuçları	28
Çizelge 4.5. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları..	31
Çizelge 4.6. Malzemelerin bozunma yüzdeleri	35
Çizelge 4.7. Kitosan, melas ve karışımların elementel analiz sonuçları	36
Çizelge 4.8. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları	39
Çizelge 4.9. Filmlerin bozunma yüzdeleri	43
Çizelge 4.10. Kitosan, melas ve karışımların elementel analiz sonuçları	44
Çizelge 4.11. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları	47
Çizelge 4.12. Filmlerin bozunma yüzdeleri	51
Çizelge 4.13. Kitosan, melas, selüloz, üre ve karışımlarının elementel analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.14. Kitosan, selüloz, üre ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları	55
Çizelge 4.15. Malzemelerin bozunma yüzdeleri	59
Çizelge 4.16. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve karışımların elementel analiz sonuçları	60
Çizelge 4.17. Kitosan, selüloz, 15-15-15 ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları	63
Çizelge 4.18. Malzemelerin bozunma yüzdeleri	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

g	Gram
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyumhidroksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ışını Kırınımı Yöntemi
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre



1. GİRİŞ

Tarımsal üretim içerisindeki en önemli girdilerden biri gübrelerdir. Tarımsal üretimde maliyet olarak %10-15 oranında bir payı olan gübreler, tarımsal ürün verimini %50 den daha fazla oranda artırmaktadır. Gübrelerin yeterli miktarda kullanımı ciddi ürün artışına sebep olurken, yetersiz ve yanlış kullanımı da önemli kayıplara sebep olmaktadır. Azotlu gübrelerin fazla kullanımı ise taban suları ve yüzey sularının kirlenmesine ve hava kirliliğine de sebep olmaktadır. Azotlu gübreler ile yapılan çalışmalar bitkilerin bu gübrelerden %40-50 oranında faydalanabildiğini göstermiştir. Geri kalan kısmının ise kayba uğradığı veya toprakta formunu koruyarak kaldığı belirlenmiştir (Azam vd., 1985)

Agrokimyasalların kullanımı çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olurken, nitrat canlılar üzerinde fizyolojik hastalılar ve kanser gibi ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Bu istenmeyen etkilerin sınırlandırılması amacıyla, tarım uygulamalarında kontrollü salınım teknolojisi getirilmiştir (Kaşgöz vd., 2008). Sürdürülebilir tarım açısından geleneksel gübrelerle kıyasla kontrollü salınım yapan gübreler, bitkinin ihtiyacı olan azotu bir vejetasyon periyodu sürecinde vermesi, tohum için toksisiteye sebep olmaması, bitkinin ihtiyacı olan besinlerin kaybını önlemesi ve dolayısıyla verimli bir gübre kullanımına olanak sağlaması açısından oldukça önemlidir. Bunun yanında kontrolü salınım yapan gübrelerin üretim maliyetleri yüksek olmakta ve topraktaki parçalanma hızlarının çok düşük veya çok yüksek olabilmektedir. Bu durum da kontrollü salınım yapan gübrelerin olumsuz yönleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Khan, 2009, Guo vd.,2005).

Kontrollü salınım yapan gübreler geleneksel gübrelerin kaplanması şeklindedir. Polietilen, polistiren, poliakrilamid ve polisülfon gibi polimerler zaman içerisinde gübrenin sürekli salınım yapmasını sağlarlar. Ticari kontrollü salınım yapan gübreler biyobozunur değildir. Bu nedenle de kaplama malzemeler topraklar için kirlilik kaynağıdır (Bajpai ve Giri, 2002). Gübrelerin; kitosan, nişasta ve türevleri, aljinatlar, ksantan, selüloz ve türevleri gibi biyobozunur polimerlerle elde edilen malzemelere (film, tablet, toz vs.) katılması tarımda verimliliğin artırılması ve agrokimyasalların kullanımının azaltılması noktasında umut verici bir yaklaşım olabilir (Sempeho vd., 2014).

Tarımsal alanda aktif bileşiklere sahip biyobozunur malzemeler ile ilgili çalışmalar çok sınırlıdır. Bunlar da esas olarak gübrelerin kapsüllenmesi şeklindedir. Çalışmamızda; doğada bol miktarda bulunan kitinden elde edilen ve biyobonur olan kitosan ile uygulama alanlarına göre kullanılabilecek film, tablet ve toz şeklinde malzeme yapımı hedeflenmiştir. Bu malzemeler doğada bol miktarda bulunan selüloz ve şeker üretimde şeker pancarının son ürünü olan ve geri dönüşümü olmayan melas ile güçlendirilmiştir. Elde ettiğimiz kitosan temelli malzemeler sentetik polimerlerin aksine biyobozunur yapıdadır. Tamamen bozunmaları sonucunda toprakta bitkiler için ayrıca bir besin kaynağı olarak önemli işlev görecektir.

Bu çalışmamızda kitosan temelli biyobozunur malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu yapılarak özellikleri incelenmiş ve tarımsal açıdan kullanılabilme potansiyellerinin ortaya konmuştur. Çalışmamız; yeni ürünlerin geliştirilmesi, sürdürülebilir çevre ve doğal kaynakların kullanımı açısından oldukça önemlidir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Kitin, selülozdan sonra dünya üzerinde en fazla bulunan ikinci biyopolimerdir. Kitinin en önemli kaynakları kabuklu deniz canlıları olan yengeç ve karidestir (Alves vd., 2012). Kitin biyopolimeri çok fazla sayıda canlı organizma tarafından sentezlenir. Bu biyopolimer, artropodların dış iskeletinde, mantar ve maya hücre duvarlarında yapısal bileşenler olarak ortaya çıkar. Kitinden elde edilen kitosan da kitinin deasetillenmiş formudur. Kitin deasetlenmesi ile oluşan bu yeni yapı sulu asidik ortamda çözünür ve bu yeni yapı kitosan olarak adlandırılır.

Kitosan, yarı kristal katı bir haldedir. Oluşan bu yeni yapı kitinin daha aktif formudur. Bu yeni yapı formik asit ve asetik asit gibi zayıf asitlerin çok düşük değerlerinde bile çözünebilir ve çözünme sonucunda jel hale gelebilmektedir.

Kitosan, biyobozunabilirlik, biyouyumluluk, yenilebilirlik, yüksek antioksidan ve antimikrobiyal aktivite ve toksik olmama özelliği ile çok fazla sayıda uygulama alanında yer bulmaktadır. (Rinaudo, 2006). Tarım alanında bitkilerde savunma sistemlerinde, bitki gelişim düzenleme, tohumların kaplanması, gübre ve besin maddelerinin tarım topraklarına yavaş salınması, atık suların arıtma işleminde, içme suyu veya havuzların temizliğinde, suda bulunan metallerin ortamdan yok edilmesinde, kötü kokuların elemine edilmesi işleminde, yiyecek ve içeceklerde, insan tarafından yağ bağlayıcı kolesterolü düşürücü etkide, yemeklerde kullanılan soslarda koyulaştırıcı olarak, meyve ve sebzelerde antimikrobiyal özelliği ile bozunma önleyici olarak, kozmetikte cildin nem düzeyini korumada, cilt tedavilerinde kullanılmaktadır (Kumar vd., 2000). Kitosan sahip olduğu bu benzersiz özellikleri ile biyo materyal üretiminde kullanılabilecek en ideal malzemelerden birisidir. Kitosan kitine göre daha kolay bir işleme durumunun olması kitosanın kullanımında büyük bir avantaj sunmaktadır. Bu ayrıcalıklı özellik, kitosan jelleri veya film oluşturma gibi geniş bir uygulama alanı açar (Rinaudo vd, 1999). 2007'den beri kitosan, sudaki şişme davranışı nedeniyle yüksek su tutma kapasitesine sahip yenilikçi kaplama malzemesi olarak test edilmiştir (Wu vd., 2008). Aslında bu özellik, kaplama malzemesinin topraklarda su tutmayı arttırdığı kurak ve yarı kurak bölgelerdeki yüksek sulama sıklığına karşı oldukça uygundur.

Tarımsal faaliyetlerde en önemli girdilerden biri gübrelerdir. Tarımsal faaliyetlerde maliyeti ürünlere göre değişmekle birlikte, gübreler tarım alanlarından alınacak ürün verimini %50'den daha fazla artırabilmektedir. Tarım alanlarında kullanılan ticari gübreler yeterince kullanıldığı takdirde ciddi bir ürün artışına sebep olur. Bunun yanında gübrelerin yetersiz ve yanlış kullanımı da önemli ürün kayıplarına sebep olabilmektedir. Kullanılan bu gübreler tarımsal açıdan önemli faydalar sağlarken, günümüzde sentetik gübre kullanımı önemli derecede yüzey sularının ve çevrenin kirlenmesine neden olabilmektedir. Azotlu gübrelerin önemli bir kısmının kayba uğradığı da bilinmektedir (Xiao vd., 2017).

Dünya nüfusunun 2050 yılında 9,6 milyar kişiye ulaşacağı tahmin ediliyor (United Nations [UN], 2013). Bu nedenle tarımsal verimin iyileştirilmesi günümüzde bir zorunluluk haline gelmiştir ve bu nedenle, gübre kullanımı, tarımsal verimliliği artırmada hem avantaj hem dezavantajdır. Konvansiyonel tarımsal uygulamalarında gübrelerin birazı bitki tarafından elde edilen besin maddesi olarak toprak çözeltisine katılır (Jacobs vd., 2005). Buna bağlı olarak toprağa bir seferde bırakılan besin miktarı bitkiler için toksik bir durum da oluşturabilir. Geleneksel gübrelerin çoğu ya kaplanmamış ya da petrol polimerleri gibi biyolojik olarak parçalanamayan malzemelerle kaplanmıştır (Tomaszewska ve Jarosiewicz, 2006; Trenkel, 2010). Bunlara alternatif olarak kontrollü salınım yapan gübreler mevcut besin maddelerini kademeli bir şekilde bitkinin daha verimli alması yönünde yarar sağlar. Böylelikle bitkiler bu uzun süre salınan besin maddelerinden daha fazla fayda sağlar. Kontrollü salınım yapan gübreler besin maddelerinin sızmasını ve çevreye olumsuz etkilerini de ortadan kaldırmış olur (Hipps vd, 1994). Gübre kaplama araştırma alanı, besinlerin salınımını geciktirerek gübre performansını iyileştirmeyi amaçlayan bir yöntem olarak dikkat çekmeye devam ediyor (Chen vd., 2018; Ramli, 2019).

Kontrollü ve yavaş salınımlı gübreler bu konuda yaklaşımlardır. Bitkinin ihtiyaçlarına göre besinlerin çözünmesini geciktirmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda daha önce yapılan birçok çalışmada gübrelerin salım hızının yavaşlatılmasının gübrelerin fiksasyonunu azaltabileceği bildirilmiştir (De Niro Gazola vd.,2018; Davidson ve Gu, 2012). Bu bağlamda, gübrelerin sentetik polimerlerle kaplanması yaklaşımı, besin salınımını önemli ölçüde geciktirmekte ve kayıplarını önlemektedir. Bununla birlikte, bu kaplama yaklaşımıyla bağlantılı en büyük eksiklik, kaplama

malzemesinin kendisidir. Sentetik polimerlerin canlı sistemlerin etkisine karşı direnci, gübreleme işleminden sonra toprakta önemli bir plastik kalıntı birikmesine neden olur. Her yıl yaklaşık 50 kg/ha'nın toprakta biriktiği ve ekilebilir alanların ciddi şekilde bozulmasına neden olduğu bildirilmiştir (Trenkel, 2010; Azeem vd., 2014; Majeed vd.,2015). Ayrıca, topraklardaki mikroplastiklerle ilgili ekolojik risklerin değerlendirilmesi, plastik kirliliğine karşı uygun önlemlerin alınmasını da ortaya çıkarmıştır (He vd., 2018).

Bahsedilen bu sebeplerden dolayı, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, bu tür uygulamalar için plastiğin ikameleri olarak sıklıkla test edilmiştir (Chen vd., 2018; Majeed vd., 2015). Sürdürülebilir, kontrollü ve yavaş salınan bir gübreleme elde etmek için bir kaplama malzemesi olarak biyolojik olarak parçalanabilen polimerleri araştırmayı başaran örnek çalışmalar mevcuttur (Yang vd.,2012; Behin ve Sadeghi, 2016). Böyle çalışmalar gübrenin dengesiz salınımından kaynaklanan kirliliği azaltmak ve plastik kalıntısını önlemek için umut verici olabilir (Devassine vd., 2002)

Lignin, nişasta, kitin, selüloz gibi doğal, bol bulunabilen ve biyolojik olarak parçalanabilen polimerler gübreler için kaplama maddeleri olarak kullanılmıştır (Yu, vd., 2016; El vd., 2020). Lan Wu ve Mingzhu Liu, çift kaplama yaklaşımıyla hazırlanan kitosan kaplı bir gübreyi araştırmıştır. Çalışmalarında yavaş salınım özelliği ile su tutma kapasitesini tek bir kaplama sisteminde birleştirmek için sırasıyla iç ve dış kaplama olarak kitosan ve poli (akrilik asit-ko-akrilamid) kullanılmıştır (Wu ve Liu (2008a,b)). Daha sonra gübreler için kaplama malzemesi olarak glutaraldehit bileşiği kullanan çapraz bağlı bir kitosan önermişlerdir. Kitosanın çapraz bağlanması, sert bir kaplama filmi elde etmek için ilgili ağlar oluşturmuştur (Lubkowski, 2014). Bununla birlikte, bu tür uygulamalarda glutaraldehitin toksisitesi inkar edilemez (Dos Santos vd., 2015).

Buna karşılık, son zamanlarda kitosan ve grafen oksit, agrokimyasal difüzyonun yavaşlatılması ve mekanik mukavemetin artırılması için nano-kompozit kaplama hazırlamak için çalışmalar yapılmaktadır (Li vd., 2019). Gübre kaplama alanının, depolama ve nakliye sırasında endüstrilerin gereksinimlerine uyması için kitosanın mekanik özellikleri geliştirilmesi vurgulanan konulardan biridir. Gübre salınım çalışmalarında biyolojik olarak parçalanabilen polimerler kitosan, (Araújo vd, 2017;

Jamnongkan ve Kaewpirom, 2010), lignin (Pang vd., 2018), selüloz (Zhang vd., 2020) ve nişasta (Li vd, 2014)) önerilmiş ve çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Kitosan-kil kompozitinin şişme davranışı ile parafin mumunun hidrofobik özelliğinin kombinasyonu, su tutma kapasitesi değerlendirmesi ve su ve topraktaki fosfor salma denemeleri yapılmıştır. Kaplanmış DAP granüllerinden fosfor çözünmesi, kaplanmamış DAP ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde gecikmiştir (Assimi vd., 2020)

Sülfonatlı-karboksimetil selülozun akrilik asit ile polivinilpirolidon (PVP), silika nanopartiküller ve nitrojen varlığında yerinde aşı polimerizasyonu ile süper emici nanokompozit ile kapsüllenmiş yeni yavaş salınımlı azot, fosfor ve potasyumlu gübre hazırlama çalışmaları yapılmıştır. Azot, fosfor ve potasyum yüklü nanokompozitinin gübre salma davranışı, Avrupa Normalleştirme Komitesi (CEN) standardına uygun olduğu ve yavaş salınım özelliği gösterdiği görülmüştür (Olad vd., 2018).

Üre gübresinin aşırı kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğini azaltmak için, ürenin yavaş salınımı için kitosan ve poli (vinil alkol) karışımı içeren üre bazlı yeni bir gübre formülasyonu üzerine çalışmalar yapılmış, yapılan karışımda elde edilen formülasyonlarda önemli termal özellikler elde edilmiştir. Yüksek derecede çapraz bağlamaya sahip üre/kitosan/PVA formülasyonları, düşük su emiciliğine sahip olduğu görüldü. Üre/kitosan/PVA formülasyonlarından sürekli üre salınımı 10 güne kadar uzattığı görülmüştür (Vo vd., 2021).

15-15-15 gübre hidrojel granüllerinin kapsüllenmesi glutaraldehit çapraz bağlı kitosan başarıyla üretilmiştir. Granül, bir hava ve dondurarak kurutma yöntemi uygulanarak glutaraldehit ile çapraz bağlanmış biyolojik olarak parçalanabilen kitosandan hazırlanmıştır. Salım testi, tasarlanan gübrenin, hidrojel granüllerinin büyük miktarlarda azot, fosfor ve potasyum emebileceği ve kontrollü salım gübresi olarak iyi bir performans gösterdiği vurgulanmıştır. 15-15-15 granüllerden salınma yüzdesi, toprağın pH'sına göre değişiklik gösterdiği de gözlenmiştir (Suratman vd., 2020)

Buğday bitkisinin büyümesinde potansiyel kullanım için sodyum karboksimetil selüloz ve karragenan hidrojelleri üzerine çalışma yapılmış, jel içeriği sonuçlarının aksine, polimer ve çapraz bağlayıcı miktarlarının artmasıyla su emiciliğinin azaldığı

görülmüştür. Hidrojellerin su ve topraktaki çinko salım davranışı belirlenmiş ve salım hızı yüksek jel içeriği ve çapraz bağlanma yoğunluğu ile azaldığı görülmüştür (Akalın ve Pulat, 2020).

Gübrelerin kullanım verimliliğini artırmak ve nitrojen salınımını azaltmak için kil-polimer nanokompozitler (CPU) kullanılarak kaplanmış bir üre hazırlanma çalışması yapılmış, farklı kil mineral/polimer oranlarına sahip nanokompozitler oluşturmak için sepiyolit ve kitosan kullanılmıştır. Kil-polimer nanokompozitlerinin nitrojen salınımı incelendiğinde ve kil/polimer nanokompozitlerdeki sepiyolit oranı artırılarak nitrojen salınım hızı azaltıldığı gözlenmiştir (Mohammadi vd., 2020).

Çevre dostu materyallerin geliştirilmesine yönelik güncel ilgi göz önüne alınarak, tarımsal-endüstriyel atık olarak kabul edilen kitosan ve portakal kabuğu bazlı biyomateryaller sentezlenmesi, atık bertarafı ve kirliliği azaltarak biyomateryale katma değer sağlanabilmesi için yapılan çalışmada; biyomalzemeler, farklı konsantrasyonlarda sodyum tripolifosfat ile iyonik jelasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve KNO₃'ün kontrollü salım matrisleri olarak test edilmiştir. TPP konsantrasyonundaki artışın bir sonucu olarak, KNO₃'ün şişme, yükleme ve salıverme özellikleri üzerinde doğrudan etkisi gözlenirken, mekanik destek olarak portakal kabuğunun kullanılması biyomalzemelerin performansını etkilemediği gözlenmiştir (Flores-Rojas vd., 2020).

Aktif bileşik ve plastikleştirici olarak üre içeren manyok nişastası ve küspe kompozit malzemeleri, yavaş salınım özellikleri ve depolama sırasındaki kararlılıkları analiz edilmek üzere filmler üretilerek çalışmaya tabi tutulmuştur. Filmler, takviye maddesi olarak manyok küspesi parçacıkları ve nişasta içeriğine göre ağırlıkça %0 ila 50 arasında değişen üre içeriği ile manyok nişastasına dayanıyordu. Üre içeriğinin topraktaki materyal biyobozunma hızı artırdığı görülmüştür. Manyok nişastası ve küspe bazlı toprakta üre dozajı için eko-uyumlu nişasta bazlı kompozit malzemelerin tasarımı için uygun olduğunu görülmüştür (Versino vd., 2019).

Diamonyum fosfat (DAP) granüllerini döner bir tava kullanarak kapsüllemek için ilk kez polilaktik asit (PLA) ve selüloz asetat (CA) bazlı biyolojik olarak parçalanabilir kaplama çalışması yapılmış, kaplamaların geciktirme performansı, Avrupa standardının gerektirdiği salınım oranını karşıladığı (ilk 24 saatte salınan P'nin %20'si)

ve selüloz asetatın eklenmesi polilaktik asit kristalliğini azalttığı ve bu nedenle topraktaki kaplamanın bozulmasını hızlandırdığı görülmüştür (Assimi vd., 2021).

Sinmaldehit ve mikrofibrillenmiş selüloz ile birleştirilmiş nişasta/polivinil alkol filmleri geliştirilmiş, mikrofibrillenmiş selülozun filmler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliğinin önce azaldığı, sonra bir bütün olarak arttığı görülmüştür. Kontrollü salınımlı aktif nişasta/polivinilalkol filmleri geliştirmek için mikrofibrillenmiş selülozu kullanma iyi durum ortaya koymuştur (Chen vd., 2021).

Gıda sınıfı mikrokristal mum ve deniz polisakkarit türevleri (kalsiyum aljinat ve kitosan-glutaraldehit kopolimeri) kullanarak yeni bir çift kaplamalı kontrollü salımlı gübre formüle edilmiş, gübrenin kontrollü salım özellikleri, mikrokristal mum ve deniz polisakkarit türevleri ile kaplandıktan sonra önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür (Wang vd., 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Selüloz

Selüloz, tarımsal alanlarda zarar oluşturan domuz pıtrağı (*Xanthium strumarium*)’dan elde edilmiştir. Domuz pıtrağı (*Xanthium strumarium*) 980m, 37 ° 38' K, 33 ° 35 ' D, Aksaray ilinden toplanmıştır.

3.2. Selüloz Elde Edilmesi

Tarım alanlarından toplanan domuz pıtrağı gölgede kurutuldu. Sap kısmı WARING (Conair Corp., Stamford, ABD) ticari karıştırıcı kullanılarak toz haline getirildi. Minerallerin uzaklaştırılması işlemi için 2M HCl de oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. Ardından saf su ile pH nötr oluncaya kadar yıkama yapıldı. Proteinlerin uzaklaştırılması için 2M NaOH çözeltisinde 100 °C de 6 saat bekletildi. Ardından saf su ile pH nötr oluncaya kadar yıkama yapıldı (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Selüloz eldesi

3.3. Melas

Şeker üretiminde şeker pancarının son ürünü olan ve geri dönüşümü olmayan melas ticari olarak alınmıştır.

3.4. Gübre

Malzemelere yükleme yapılacak azotlu gübreler, 15 15 15 ticari olarak alınmıştır.

3.5. Kitin İzolasyonu ve Kitosan eldesi

Deniz kabuklusu kerevitten kitin izole etmek için kimyasal işlemlerden geçirilerek saf olarak kitin elde edildi. Elde edilen kitinden kitosan eldesi için bir dizi kimyasal işlem uygulandı.

3.5.1. Minerallerin Uzaklaştırılması

Çalışmada kullanılan ve kurutulan kerevit örneklerin üzerine 2M HCl çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 1 saat bekletilerek yapıdaki minerallerin uzaklaştırılması sağlandı. Ardından saf su ile pH nötr oluncaya kadar yıkama yapıldı (Akyüz, 2017).

3.5.2. Proteinlerin Uzaklaştırılması

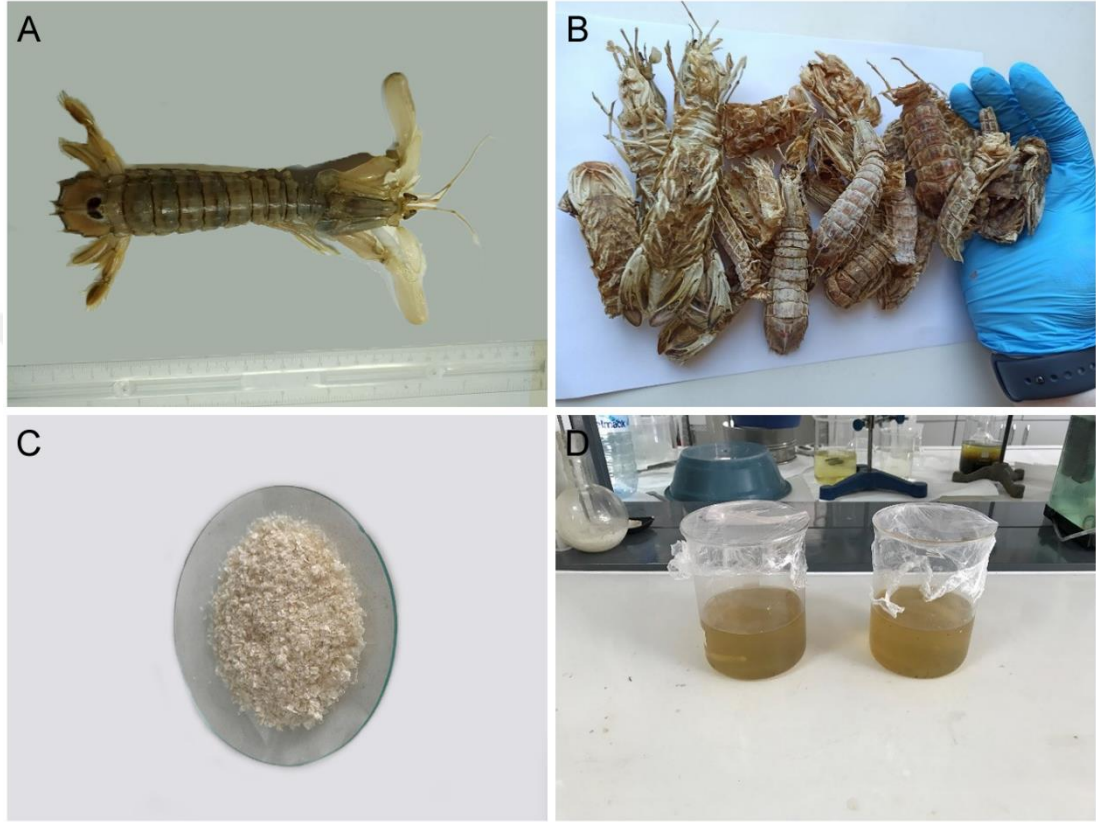
Demineralize olan örneklerin yapısından proteinleri uzaklaştırmak için 2M NaOH çözeltisi 100 °C'de 20 dakika boyunca reflux edildi. Ardından, saf su ile yıkama yapıldı. Elde edilen örnekler oda sıcaklığında kurutuldu (Akyüz, 2017).

3.5.3. Kitosan Elde Edilmesi

Elde edilen kitin örneklerinin üzerine % 60'lık NaOH çözeltisi eklenerek 150°C'de 2 saat boyunca kitinin deasetilenmesiyle kitosan üretildi. Elde edilen kitosan örnekleri oda sıcaklığında kurutuldu ardından, saf su ile yıkama yapıldı. Elde edilen örnekler oda sıcaklığında kurutuldu (Akyüz, 2017).

3.5.4 Kitosan Jel Elde Edilmesi

Kitosan örneklerinden 10 gram alınarak %1 lik (490 ml su + 10 ml asetik asit) kitosan jel yapıldı. Elde edilen kitosan jel film, toz ve disk malzemeleri için belirli oranlarda kullanıldı (Şekil 3.2.).

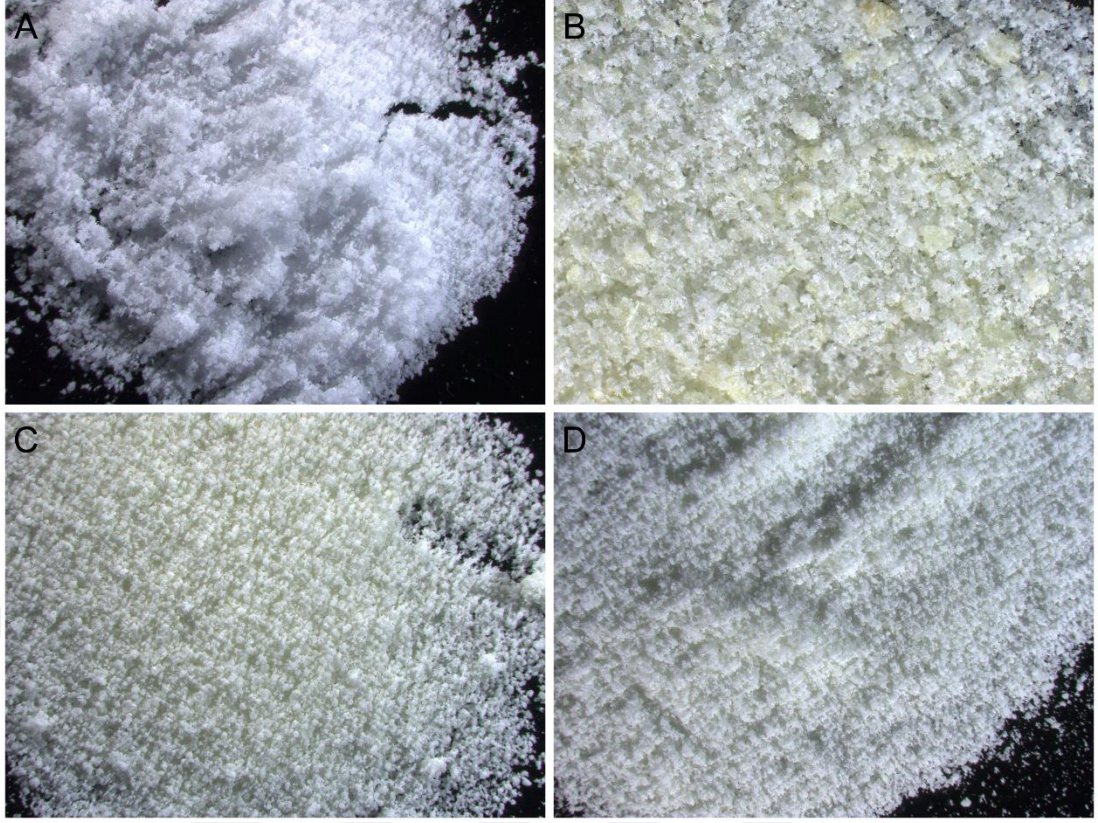


Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan A) kerevit canlısı, B) kurutulmuş kerevit kabukları C) kitosan D) kitosan jel

3.6. Toz Malzemenin Üretilmesi

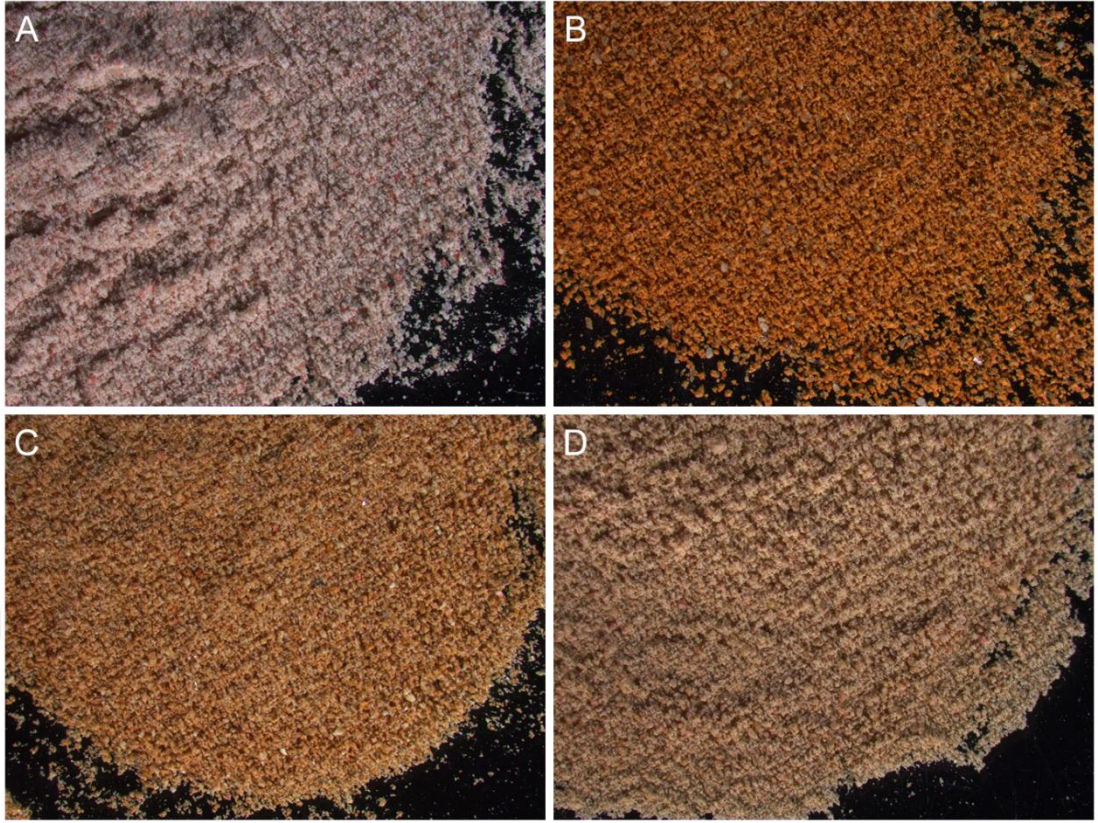
Toz halinde elde edilecek malzeme için önce ticari gübreler homojen bir karışım olması için blender yardımı ile toz haline getirildi ve elekten geçirildi.

Hazırlanan üre ve 15-15-15 gübreleri belirli oranlarda kitosan jel ile karıştırıldı. Toz üre malzeme için; 50 ml kitosan jel + 50 gr üre (Üre (1)), 50 ml kitosan jel + 100 gr üre (Üre (2)), 50 ml kitosan jel + 200 gr üre (Üre (3)), şeklinde karıştırıldı. Oluşan kitosan jel ve üre karışımlarının her biri için de 2 ml çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) kullanılmıştır. Oluşan karışım homojenizatör (Heidolph, Silent Crusher M) kullanılarak belirli bir süre boyunca 26000 rpm'de karıştırılmıştır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. A) ticari üre, B) Üre (1) kompoziti C) Üre (2) kompoziti D) Üre (3) kompoziti

50 ml kitosan jel + 25 gr 15-15-15 (15-15-15-(1)), 50 ml kitosan jel + 50 gr 15-15-15 (15-15-15-(2)), 50 ml kitosan jel + 100 gr 15-15-15 (15-15-15-(3)) şeklinde karıştırıldı. Oluşan kitosan jel ve 15-15-15 karışımlarının her biri için de 5 ml çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) kullanılmıştır. Oluşan karışım homojenizatör (Heidolph, Silent Crusher M) kullanılarak belirli bir süre boyunca 26000 rpm'de karıştırılmıştır (Şekil 3.4.).



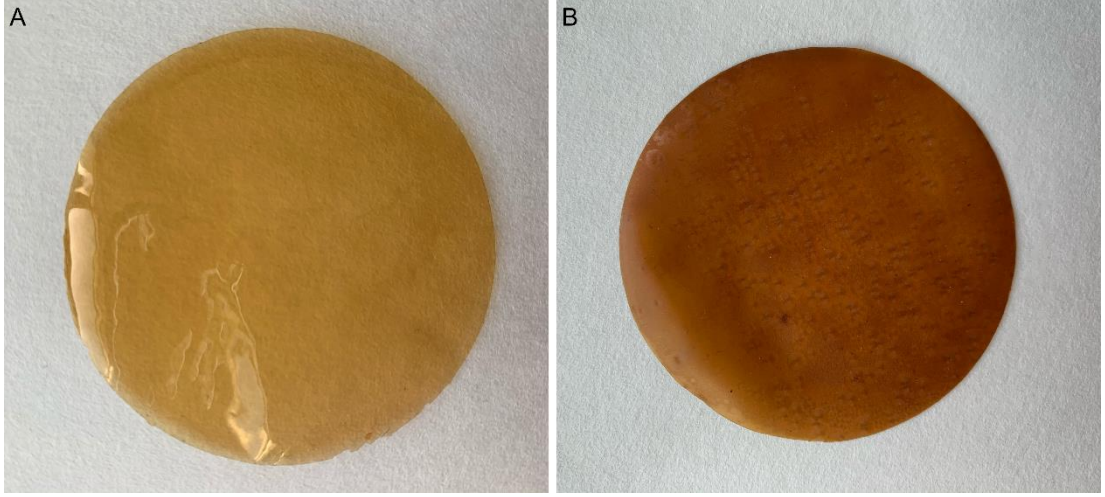
Şekil 3.4. A) ticari 15-15-15, B) 15-15-15 (1) kompoziti C) 15-15-15 (2) kompoziti D) 15-15-15 (3) kompoziti

3.7. Film Malzemenin Üretilmesi

Film halinde elde edilecek malzeme için önce ticari gübreler homojen bir karışım olması için blender yardımı ile toz haline getirildi ve elekten geçirildi.

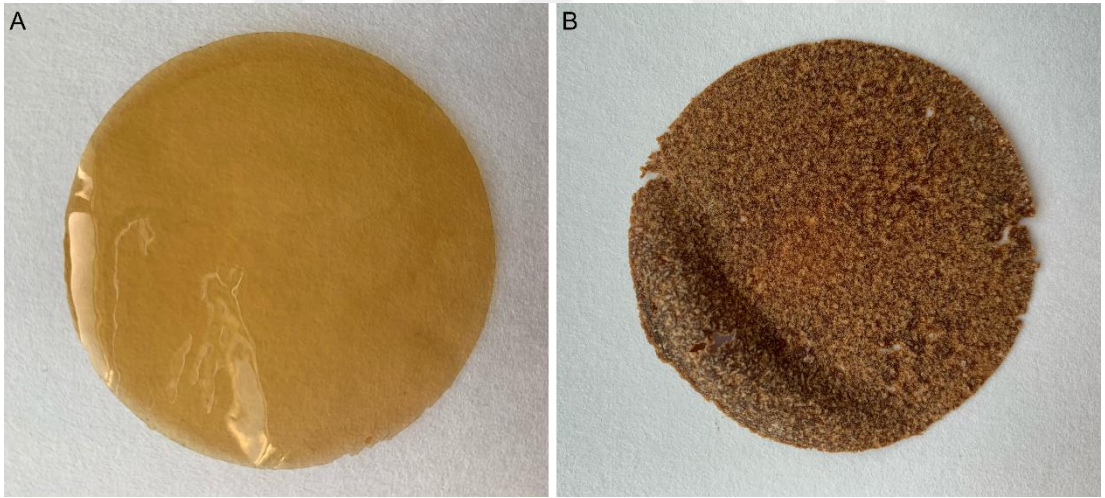
Kontrol film için 20 mL kitosan jele 1 damla gliserol eklenerek belirli bir süre karıştırıldı. Daha sonra 50 µL glutaraldehit ile homojenizatörde (Heidolph, Silent Crusher M) 10 dk boyunca 26000 rpm'de karıştırılmış ve daha sonra petri kabına dökülmüş ve kurutulmuştur.

Üre film için 20 mL kitosan jele 1 ml melas eklenerek karıştırılmıştır. 1 gram üre katılıp homojenizatörde kullanılarak 10 dk boyunca karıştırılmış, karışıma 1 damla gliserol ekleneren 10 dk daha homojenizatörde karıştırılmıştır. Oluşan karışıma 50 µL glutaraldehit eklendi ve homojenizatörde 10 dk karıştırıldıktan sonra petri kabına döküldü (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. A) Kontrol film, B) Üre film

15-15-15 film için 20 mL kitosan jele 1 mL melas eklenerek karıştırılmıştır. 1 gram 15-15-15 katılıp homojenizatörde kullanılarak 10 dk boyunca karıştırılmış, karışıma 1 damla gliserol ekleneren 10 dk daha homojenizatörde karıştırılmıştır. Oluşan karışıma 50 µL glutaraldehit eklendi ve homojenizatörde 10 dk karıştırıldıktan sonra petri kabına döküldü (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. A) Kontrol film, B) 15-15-15 film

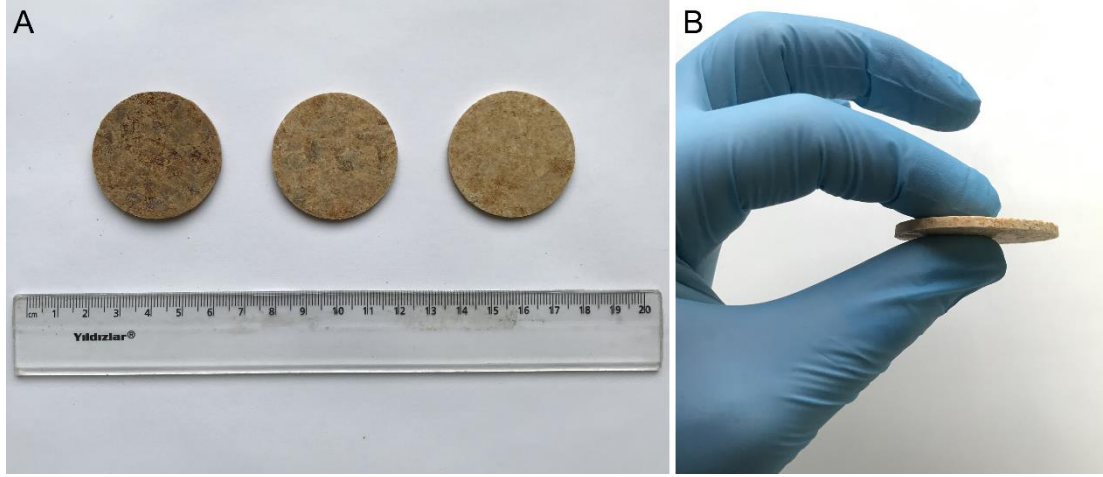
3.8. Disk Malzemenin Üretilmesi

Disk halinde elde edilecek farklı oranlardaki malzeme için önce ticari gübreler homojen bir karışım olması için blender yardımı ile toz haline getirildi ve elekten geçirildi.

Üre (1); 40 mL kitosan jel ile 2 ml melas homojenizatörde (Heidolph, Silent Crusher M) 10 dk boyunca 26000 rpm'de karıştırıldı. Karışıma 1 gram selüloz eklemesi yapıldı ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Daha sonra 5 gr üre gübresi eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışıma 2 damla gliserol eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Son olarak 200 µL glutaraldehit katılarak yine 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışımlar daha sonra kurumaları için petrilere döküldü. Disk malzeme elde etmek için karışımdan belirli miktar alınıp, bir pres yardımı ile preslenerek diskler elde edildi.

Üre (2); 40 mL kitosan jel ile 2 ml melas homojenizatörde (Heidolph, Silent Crusher M) 10 dk boyunca 26000 rpm'de karıştırıldı. Karışıma 1 gram selüloz eklemesi yapıldı ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Daha sonra 10 gr üre gübresi eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışıma 2 damla gliserol eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Son olarak 200 µL glutaraldehit katılarak yine 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışımlar daha sonra kurumaları için petrilere döküldü. Disk malzeme elde etmek için karışımdan belirli miktar alınıp, bir pres yardımı ile preslenerek diskler elde edildi.

Üre (3); 40 mL kitosan jel ile 2 ml melas homojenizatörde (Heidolph, Silent Crusher M) 10 dk boyunca 26000 rpm'de karıştırıldı. Karışıma 1 gram selüloz eklemesi yapıldı ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Daha sonra 15 gr üre gübresi eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışıma 2 damla gliserol eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Son olarak 200 µL glutaraldehit katılarak yine 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışımlar daha sonra kurumaları için petrilere döküldü. Disk malzeme elde etmek için karışımdan belirli miktar alınıp, bir pres yardımı ile preslenerek diskler elde edildi (Şekil 3.7.).



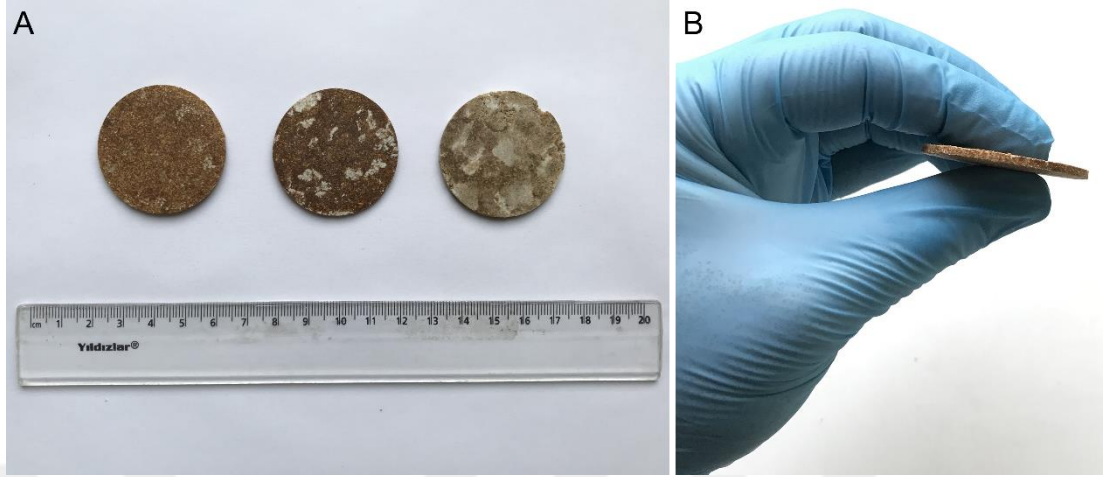
Şekil 3.7. A) Disk üreler, B) Disk Üre boyutu

15-15-15 (1); 40 mL kitosan jel ile 2 ml melas homojenizatörde (Heidolph, Silent Crusher M) 10 dk boyunca 26000 rpm'de karıştırıldı. Karışıma 1 gram selüloz eklemesi yapıldı ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Daha sonra 8 gr 15-15-15 gübresi eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışıma 2 damla gliserol eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Son olarak 400 μ L glutaraldehit katılarak yine 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışımlar daha sonra kurumaları için petrilere döküldü. Disk malzeme elde etmek için karışımdan belirli miktar alınıp, bir pres yardımı ile preslenerek diskler elde edildi.

15-15-15 (2); 40 mL kitosan jel ile 2 ml melas homojenizatörde (Heidolph, Silent Crusher M) 10 dk boyunca 26000 rpm'de karıştırıldı. Karışıma 1 gram selüloz eklemesi yapıldı ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Daha sonra 16 gr 15-15-15 gübresi eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışıma 2 damla gliserol eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Son olarak 400 μ L glutaraldehit katılarak yine 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışımlar daha sonra kurumaları için petrilere döküldü. Disk malzeme elde etmek için karışımdan belirli miktar alınıp, bir pres yardımı ile preslenerek diskler elde edildi.

15-15-15 (3); 40 mL kitosan jel ile 2 ml melas homojenizatörde (Heidolph, Silent Crusher M) 10 dk boyunca 26000 rpm'de karıştırıldı. Karışıma 1 gram selüloz eklemesi yapıldı ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Daha sonra 32 gr 15-15-15 gübresi eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışıma 2 damla gliserol eklendi ve 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Son olarak 400 μ L glutaraldehit katılarak yine 10 dk homojenizatörde karıştırıldı. Karışımlar daha sonra kurumaları

için petrilere döküldü. Disk malzeme elde etmek için karışımından belirli miktar alınıp, bir pres yardımı ile preslenerek diskler elde edildi (Şekil 3.5.).



Şekil 3.8. A) Disk 15-15-15 ler, B) Disk 15-15-15 boyutu

3.9. Karakterizasyon

3.9.1. Elementel analiz

Çalışmada kullanılan ve üretilen materyallerin elementlerin % içeriklerini belirlemek için Thermo Flash 2000 cihazı kullanılmıştır. Malzemelerin N, C, S ve H içeriğine göre elde edilen analiz sonuçları hesaplanmıştır.

3.9.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Çalışmada kullanılan ve üretilen materyallerin termal eğrileri, 10 °C’den 700 °C’ye kadar TGA/SDTA 851(Mettler Toledo) cihazı kullanılarak kayıt altına alınmıştır.

3.9.3. Fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FT-IR)

Çalışmada kullanılan ve üretilen materyallerin yapısal değişimlerinin belirlenmesi için FT-IR analizi 600–4000 cm⁻¹ çözünürlükte Perkin Elmer Spektrum FT-IR Spektrometre (Universal Attenuated Total Reflectance) spektrometresi kullanılarak kaydedildi.

3.9.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışmada kullanılan ve üretilen materyallerin yüzey morfolojileri, SEM (Zeiss, Eco 40, Almanya) analiziyle belirlenmiştir. Materyaller SEM görüntüleri çekilmeden önce Sputter Coater (Cressingto Auto 108) tarafından altın / paladyum ile kaplanmıştır.

3.9.5. X-Işını kırınım yöntemi (XRD)

Çalışmada kullanılan ve üretilen materyallerin XRD spektrumları Rigaku D max 200 X-ışını difraktometresi kullanılarak belirlenmiştir.

3.9.6. Biyobozunurluk

Biyobozunurluk deneyleri toprak koşullarında bozunma kinetiği üzerine bilgi verir. Üretilen materyaller için biyobozunurluk deneyi benzer şekilde yapılmıştır.

Toz formundaki materyaller için; beherler içerisine karakterize edilmiş toprak konuldu. Belirli bir miktar numune plastik bir ağ içerisinde yüzeyden 3 cm derine gömüldü, beherler düzenli olarak sulandı ve toprak %30 su tutma kapasitesinde tutuldu. Numuneler 1, 3, 5, 10, 20 ve 30. günlerde topraktan çıkarıldı ve numunelerin zarar görmemesi için dikkatlice temizlendi. Deneyler üç kez tekrarlanmış ve ağırlık kaybı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Rivero vd., 2013).

$$\% WL = ((W_i - W_f)) / W_i \times 100$$

WL = ağırlık kaybı, W_i = başlangıç ağırlığı ve W_f = son ağırlık

Film materyaller için; beherler içerisine karakterize edilmiş toprak konuldu. Belirli bir miktar numune plastik bir ağ içerisinde yüzeyden 3 cm derine gömüldü, beherler düzenli olarak sulandı ve toprak %30 su tutma kapasitesinde tutuldu. Numuneler 10, 20 ve 30. günlerde topraktan çıkarıldı ve numunelerin zarar görmemesi için dikkatlice temizlendi. Deneyler üç kez tekrarlanmış ve ağırlık kaybı aynı denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

Disk materyaller için; beherler içerisine karakterize edilmiş toprak konuldu. Belirli bir miktar numune plastik bir ağ içerisinde yüzeyden 3 cm derine gömüldü, beherler düzenli olarak sulandı ve toprak %30 su tutma kapasitesinde tutuldu. Numuneler 10, 20 ve 30. günlerde topraktan çıkarıldı ve numunelerin zarar görmemesi için dikkatlice

temizlendi. Deneyler üç kez tekrarlanmış ve ağırlık kaybı aynı denklem kullanılarak hesaplanmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Toz Üre Materyal

4.1.1 Elemental Analiz

Elemental analiz sonuçları, elde edilen kitosan, üre ve kitosan ile üre gübresinin belirtilen oranlarda karışımı sonucu elde edilen materyaller için Çizelge 4.1. de verildiği şeklindedir.

Çizelge 4.1. Kitosan, üre ve karışımların elementel analiz sonuçları

	N (%)	C (%)	H (%)
Kitosan	7.49	33.46	6.77
Üre	44.25	42.26	6.91
Üre (1)	38.33	42.70	6.66
Üre (2)	39.46	40.43	6.60
Üre (3)	40.72	39.51	6.54

Ticari olarak satın alınan üre gübresinin azot içeriği %45.25 olarak belirlenirken bu değer Üre (1) için %38.33, Üre (2) için %39.46 ve Üre (3) için ise %40.72 olarak ölçülmüştür. Gözlenen azot değerleri beklenen sonuçlar ile uyumludur çünkü saf kitosanın azot içeriği %7 civarındadır ve %44.25 azot içeriğine sahip gübrenin kitosan ile kaplanması oluşan kaplanmış ve çapraz bağlanmış gübrenin azot içeriğini az da olsa düşürecektir. Tüm değerlere ilaveten kaydedilen karbon ve hidrojen değerleri de çizelgede verilmiştir.

4.1.2 TGA

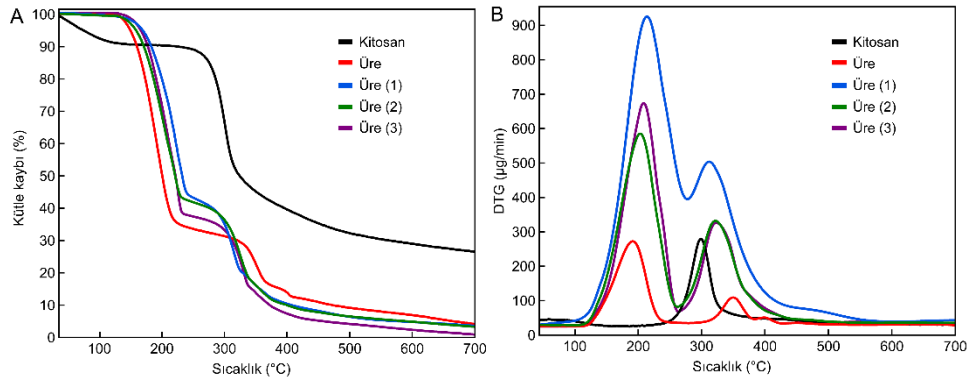
Üre gübrelerinin kendisi ve kitosan ile kaplandıktan sonraki materyallerin termal özellikleri TGA analizi araştırılmış ve sonuçlar şekil 4.1. de verilmiştir. Kerevit kabuklarından üretilen kitosanın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 297.2 C'de maksimum pik yapan bozulma ise kitosanın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %76.5'i bozunmuş ve geriye %23.5 kül kalmıştır.

Üre ticari gübresinin TGA analizi sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 190.6 C’de maksimuma ulaşarak yaklaşık %70.1 civarında kütle kaybı görülmüştür. Ardından 348.4 C’de pik yaparak ve %18.4’lık kütle kaybı kaydedilmiştir. Bu iki bozunma basamaklarından sonra materyalin tamamına yakınının bozunduğu görülmüştür.

Üre (1) materyalinin TGA analiz sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 218.7 C’de %61’lik kütle kaybı görülmüşür. Diğer bozunma 312 C’de gerçekleşmiş ve yaklaşık %35.7 lik kütle kaybı kaydedilmiştir. Gerçekleşen iki bozunma basamaklarından sonra Üre (1) materyalinin tamamına yakınının bozunduğu kayıt edilmiştir.

Üre (2) materyalinin TGA analiz sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 204.76 C’de maksimuma ulaşarak %61.1 kütle kaybı kaydedilmiştir. İkinci bozunma 323.6 C’de gerçekleşmiş ve %36’lık kütle kaybı görülmüştür. Gerçekleşen bozunma basamaklarından sonra tamamına yakınının bozunduğu kayıt edilmiştir.

Üre (3) materyalinin TGA analiz sonucu kütle kaybı diğer üre kitosan materyalleri gibi iki basamakta gözlenmiştir. İlk basamaktaki 212.9 C’de %65.8’lık kütle kaybı kayıt edilmiştir. Ardından İkinci bozunma 325.5 C’de gerçekleşmiş ve yaklaşık %33.1’lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Üre (3) materyalinin bu bozunma basamaklarından sonra tamamına yakınının bozunduğu görülmüştür.



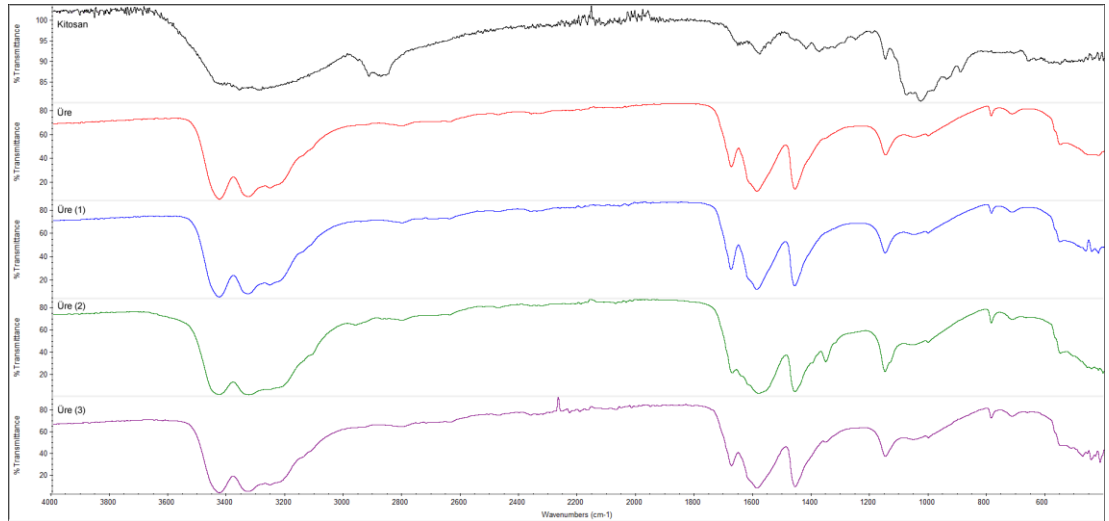
Şekil 4.1. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelerin Termogravimetrik analiz sonuçları.

4.1.3 FT-IR

Kitosanın, üre ve kitosan-üre malzemelerinin FTIR spektrumları şekil 4.2 de verilmiştir. Kitosan spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2875.55 cm^{-1}) ve —OH bağlarına (3285.27 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü. 1653.94 , 1578.17 , 1375.37 ve 1028.96 cm^{-1} deki zirveler sırasıyla amid I (C=O gerilmesi), amid II (N-H eğilme), amid III (C=N gerilmesi) ve kitosanın C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.

Ürenin kızılötesi spektrumunda karakteristik 3427.41 cm^{-1} ve 3327.76 cm^{-1} bir çift amid —NH_2 gerilme bandı gözlemlenmiştir. C-N gerilmesinden dolayı 1458.27 cm^{-1} 'de keskin bir tepe noktası oluşmuş, amid C = O 1675.14 cm^{-1} 'de germe ve 1589.11 cm^{-1} , 1148.81 ve 551.72 cm^{-1} 'de N-H bükülme bantları gözlemlenmiştir (Araújo vd., 2017).

Kitosan üre kompozitlerinin spektrumlarında N-H titreşim bandına atfedilen kitosanın 1578 cm^{-1} 'deki tepe noktası Üre (1), Üre (2) ve Üre (3) de sırasıyla 1589.33 , 1582.37 ve 1588.63 cm^{-1} olarak gerçekleşmiş ve bu kayma kitosan ile gübreler arasındaki elektrostatik etkileşimi doğrulamaktadır. Çizelge 4.2 de elde edilen kitosan ve malzemelere ait diğer önemli pik zirveleri görülmektedir.



Şekil 4.2. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelerin FTIR spektrumları

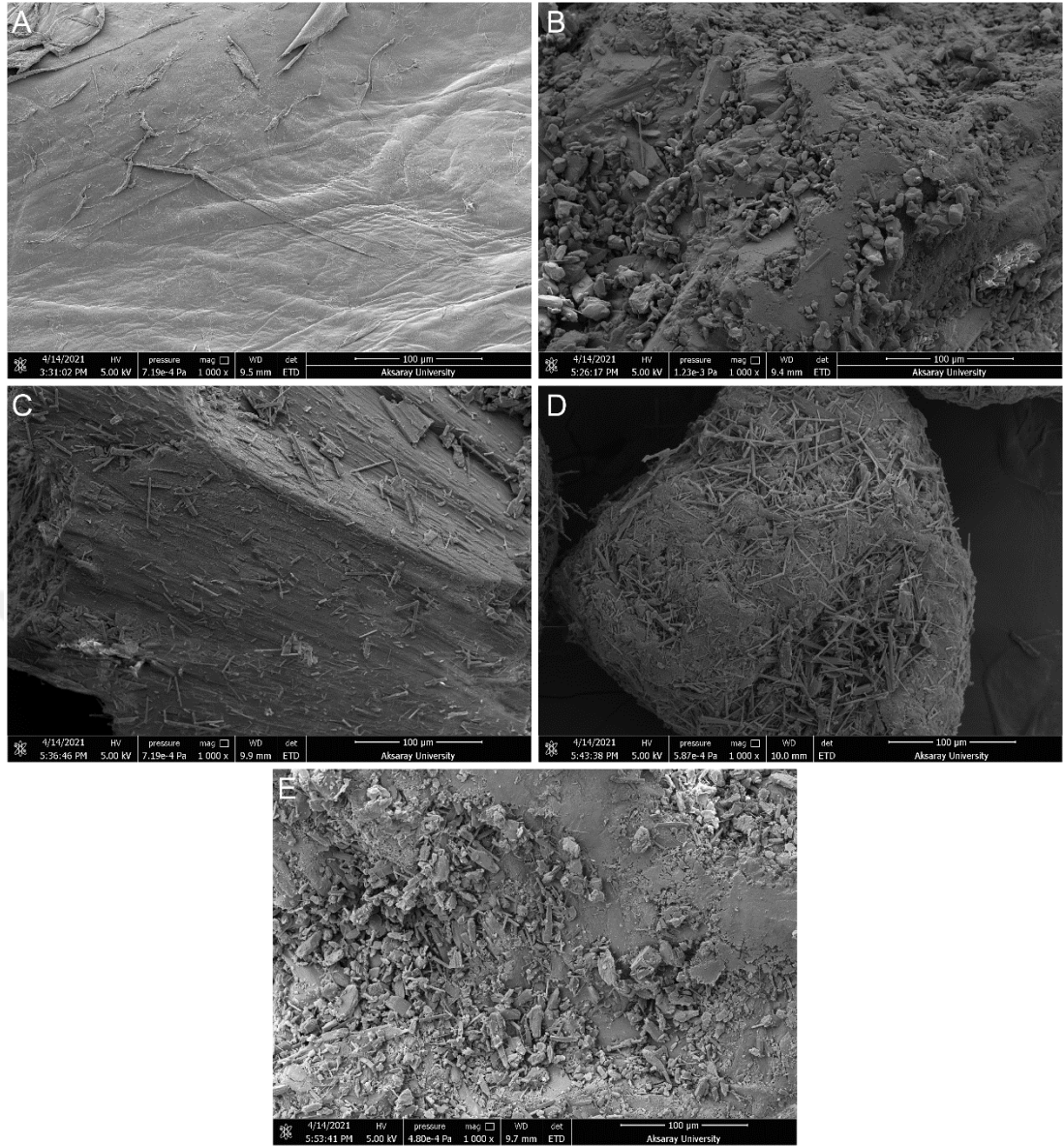
Çizelge 4.2. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları

Fonksiyonel gruplar ve titreşim modları	Kitosan cm ⁻¹	Üre cm ⁻¹	Üre (1) cm ⁻¹	Üre (2) cm ⁻¹	Üre (3) cm ⁻¹
O-H gerilme	3358	3427	3427	3428	3427
CH ₃ simetrik gerilme	2875	2801	2800	2800	2802
C=O ikincil amid gerilme	1653	1675	1676	1672	1674
N-H band, C-N gerilme	1578	1589	1589	1582	1588
CH ₂ sonu ve CH ₃ deformasyon	1419	1458	1458	1458	1457
CH ₃ simetrik deformasyon	1375	-	-	-	-
Asimetrik köprü oksijen gerilmesi	1149	1148	1149	1150	1148
C-O-C asimetrik faz halkasında gerilme	1076	1049	1050	1052	1053
C-O asimetrik faz halkasında gerilme	1028	-	-	-	-
CH ₃ sallanma	940	-	-	-	-
CH halka gerilme	893	-	-	-	-

4.1.4 SEM/EDS

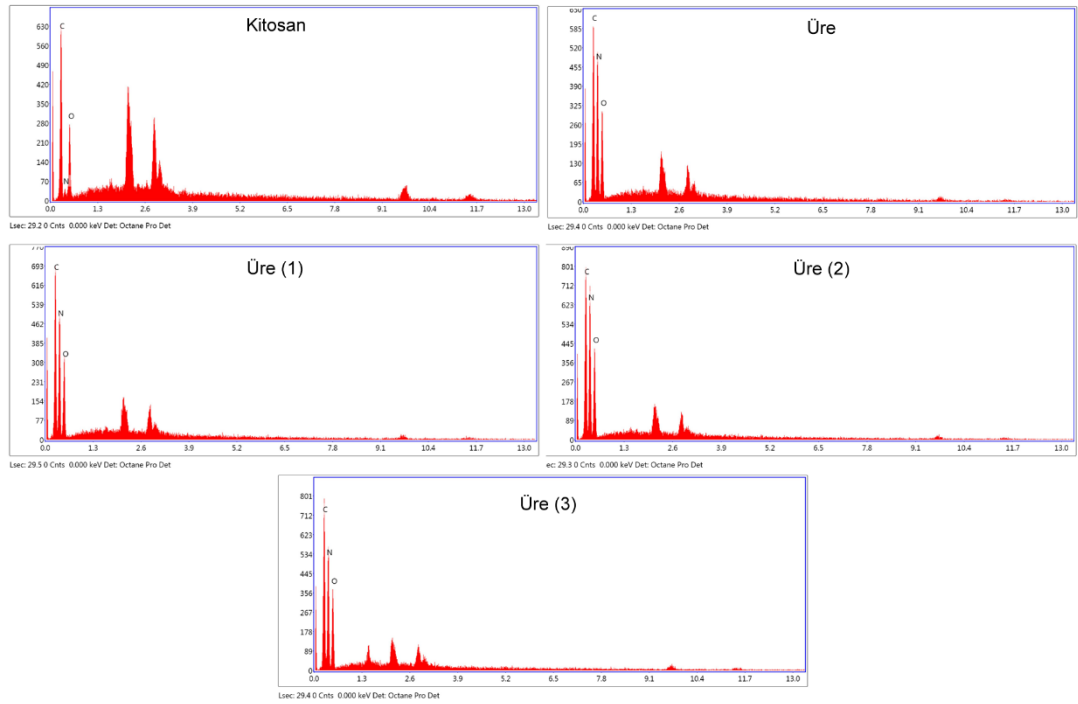
Şekil 4.3 de kitosan polimerine üre gübrelerinin dahil edilmesi ile oluşan Üre (1), Üre (2) ve Üre (3) kompozitlerin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler, kitosan ve gübre uygun şekilde kompozitleri oluşturduğunu göstermektedir. Bileşen maddeler arasındaki etkileşimler kompozitlerde morfolojik değişikliklere neden olabilir (Giroto vd., 2017)

Kitosan parçacıklarının görüntüsü pürüzsüz yüzeyler ve nispeten düzgün katmanlar gösterirken, kompozitlerin yüzeyleri engebeli ve sağlam yüzey alanı göstermektedir. Morfolojik olarak gübre konsantrasyonları arttıkça biyomalzeme üzerindeki pürüzlülük de artmaktadır. Biyomalzemelerin yüzeyi üre ile yüklendiğinde değiştiği görülmüştür. Fiziksel çapraz bağlayıcının da rolü ile kitosanın homojenliği azalırken, gübrelerin de yüzey alanına tutunduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere çapraz bağlayıcı hazırlanmış gübrelerin çözünme hızını azaltmak için bariyer görevi görebilir.



Şekil 4.3. Kitosan, üre ve biyomalzemelere ait SEM görüntüleri

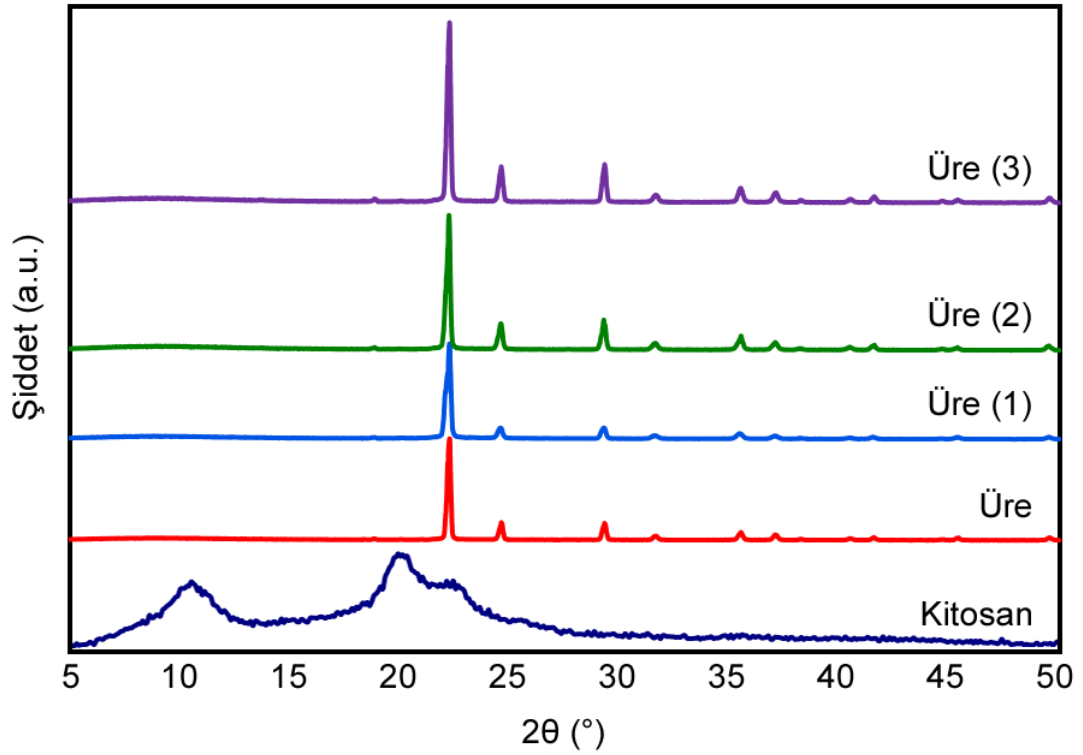
Biyomalzemelerin element içeriği Şekil 4.4. de gösterilmiştir. Elde edilen biyomateriyellerin 7 içeriği vardır; C, N, O, P, K, S ve Cl. Biyomalzemelerin kimyasal yapısı gereği C ve O yüksek oranda bulunan elementlerdir. Üre temelli biyomalzemelerde içerik olarak N fazlalığı gübrenin kimyasal yapısı ve kitosanın azot içeriği ile ilgilidir.



Şekil 4.4. Kitosan, üre ve biyomalzemelere ait EDS sonuçları

4.1.5 XRD

Kristalinitenin belirlenmesi için XRD analizi yapılmış, çalışmada kitosan ve materyallere ait karakteristik pikler gözlenmiş ve XRD kırınım görüntüsü Şekil 4.5 de verilmiştir. XRD incelemesi sonucunda kitosana ait 10° ve 20° karakteristik keskin tepe pikleri gözlenmiş (Yen vd., 2009). Çalışmada elde edilen kitosanın pik değerleri 10.8° ve 20.1° olarak kaydedilmiştir. Üre 23° , 25° , 29° , 32° , 36° ve 37° de bir dizi pi oluşturur (Olad vd., 2017; Giroto vd., 2015). Üre XRD analizi sonucunda 22.2° , 24.6° ve 29.2° de majör pikler gözlenmiş ve bu sonuçlar literatür ile de uyushmaktadır. Kitosan ve belirli miktarlarda karşım ile elde edilen Üre (1), Üre (2) ve Üre (3) kompozitlerindeki görülen 22.2° , 24.5° ve 29.2° major pikler, üre gübresinin kitosan ile uyumlu bir şekilde birleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.5. Kitosan, üre ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü

4.1.6 Biyobozunurluk

Hazırlanan kitosan kompozitlerinin biyobozunurluk çalışması kitosan ile farklı oranlarda kaplanan üre gübresinin bozunma kinetiği hakkında fikir verir. Çizelge 4.3. de, bozunmaların karşılaştırılmasında önemli kilo kaybı farklılıkları gözlemlendi. Glikozitler ve amid bağları içeren kitosan, toprakta enzim varlığında parçalanabilir ve bu da nihai kütle kaybını indükleyen parçalanmalarına neden olabilir (Rivero vd., 2013; Yu vd., 2011). Üre gübresinin 30 günlük inkübasyon periyodunda 3. günde %96.37'lik kısmı bozunurken bu oran Üre (1) kompozitinde %64.68, Üre (2) ve Üre (3) kompozitlerinde ise %68.41 ve %83.66 olarak gözlenmiştir. Kitosan kompozitlerinin üre gübresine göre daha düşük bozunma oranları göstermesi, kitosan ile çapraz bağlı gübrelerin tutunumuna işarettir. Diğer taraftan kitosan kompozitlerin içeriklerindeki üre gübre oranları artıkça kontrole yakın bir değer vermeleri belirtilen orandaki kitosanın gübre taşıma kapasitesi ve çapraz bağlayıcı oranı ile ilgilidir. Kitosan gübre karışımlarından Üre (1) kompoziti en ideal oranı sunmaktadır. Bozunma çalışmasının günlere göre görüntüleri Şekil 4.6. de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Malzemelerin bozunma yüzdeleri

	Üre kontrol	Üre (1)	Üre (2)	Üre (3)
1. gün	%80,02	%57,07	%61,87	%73,63
3. gün	%96,37	%64,68	%68,41	%83,66
5. gün	%100	%76,50	%82,68	%90,98
10. gün	%100	%81,15	%90,39	%95,46
20.gün	%100	%89,08	%95,77	%98,64
30. gün	%100	%95,88	%98,41	%99,04



Şekil 4.6. Materyallere ait bozunma görüntüleri

4.2. Toz 15-15-15 Materyal

4.2.1 Elemental Analiz

Elemental analiz sonuçları, elde edilen kitosan, 15-15-15 ve kitosan ile 15-15-15 gübresinin belirtilen oranlarda karışımı sonucu elde edilen materyaller için Çizelge 4.4. de verildiği şeklindedir.

Çizelge 4.4. Kitosan, 15-15-15 ve karışımların elementel analiz sonuçları

	N (%)	C (%)	H (%)
Kitosan	7.49	33.46	6.77
15-15-15	15.12	26.93	4.82
15-15-15 (1)	11	32.71	5.04
15-15-15 (2)	11.34	30.54	4.95
15-15-15 (3)	12.02	30.91	5.26

Ticari olarak satın alınan 15-15-15 gübresinin azot içeriği %15.12 olarak belirlenirken bu değer 15-15-15 (1) için %11, 15-15-15 (2) için %11.34 ve 15-15-15 (3) için ise %12.02 olarak ölçülmüştür. Gözlenen azot değerleri beklenen sonuçlar ile uyumludur çünkü saf kitosanın azot içeriği %7 civarındadır ve %15 azot içeriğine sahip gübrenin kitosan ile kaplanmasıyla oluşan kaplanmış ve çapraz bağlanmış gübrenin azot içeriğini az da olsa düşürecektir. Tüm değerlere ilaveten kaydedilen karbon ve hidrojen değerleri de çizelgede verilmiştir.

4.2.2 TGA

15-15-15 gübresinin kendisi ve kitosan ile kaplandıktan sonraki materyallerin termal özellikleri TGA analizi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.7. de verilmiştir. Kerevit kabuklarından üretilen kitosanın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 297.2 C'de maksimum pik yapan bozulma ise kitosanın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %76.5'i bozunmuş ve geriye %23.5 kül kalmıştır.

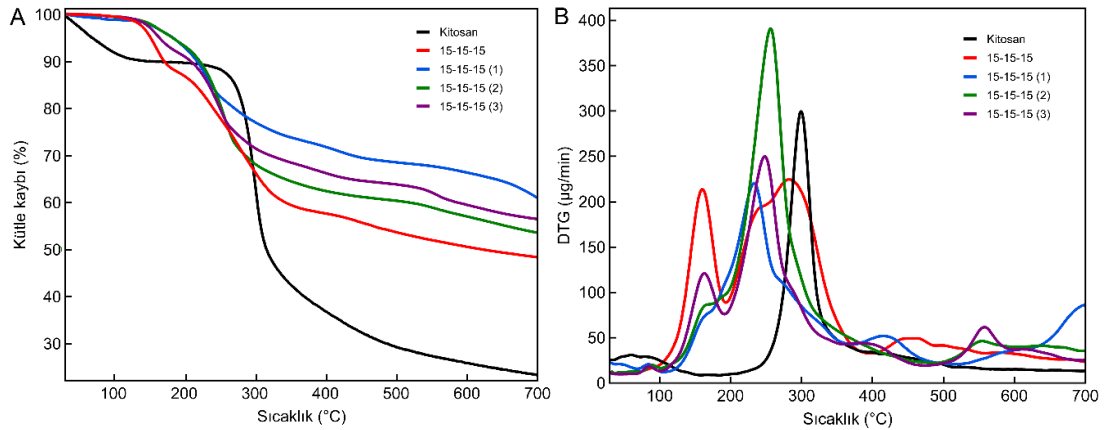
15-15-15 ticari gübresinin TGA analizi sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 158.8 C'de maksimuma ulaşarak yaklaşık %12.6 civarında kütle kaybı görülmüştür. Ardından 282.1 C'de pik yapan ve %29.6'lık kütle kaybı kaydedilmiştir. Son basamakta ise maksimum bozunma sıcaklığı 454.4C'de %9.4'lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %48.4 kül kalmıştır.

15-15-15 (1) materyalinin TGA analiz sonucu dört basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 86.2 C'de yaklaşık %0.7'lik kütle kaybı görülmüştür ve bu bozunma suya atfedilir. Daha sonra 231.8 C'de pik yaparak yaklaşık %25.7 lik

kütle kaybı kaydedilmiştir. Ardından 417.4 C’de ve 699.6 C’de sırasıyla %4.7 ve %8.9 kütle kayıpları gözlenmiştir. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %61 kül kaldığı kayıt edilmiştir.

15-15-15 (2) materyalinin TGA analiz sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 253.6 C’de maksimuma ulaşarak %39.2 kütle kaybı kaydedilmiştir. Ardından 548.9 C’de %5.2 lik kütle kaybı görülmüştür. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %53.6 ‘lık kül varlığı kayıt edilmiştir.

15-15-15 (3) materyalinin TGA analiz sonuçları sonucu beş basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamaktaki 83.6 C’de %0.6’lık kütle kaybı suyun varlığına işaret eder. Ardından 162.8 C’de gerçekleşen %7.4’lük bir kütle kaybı kayıt edilmiştir. 245.8 C’de maksimuma ulaşarak %24.2’lik kütle kaybı görülmüştür. Daha sonra 396.9 C’de ve 556.8 C’de maksimuma ulaşarak toplamda %8.4 ‘lük kütle kaybına uğramıştır. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %56.5 kül kalmıştır.



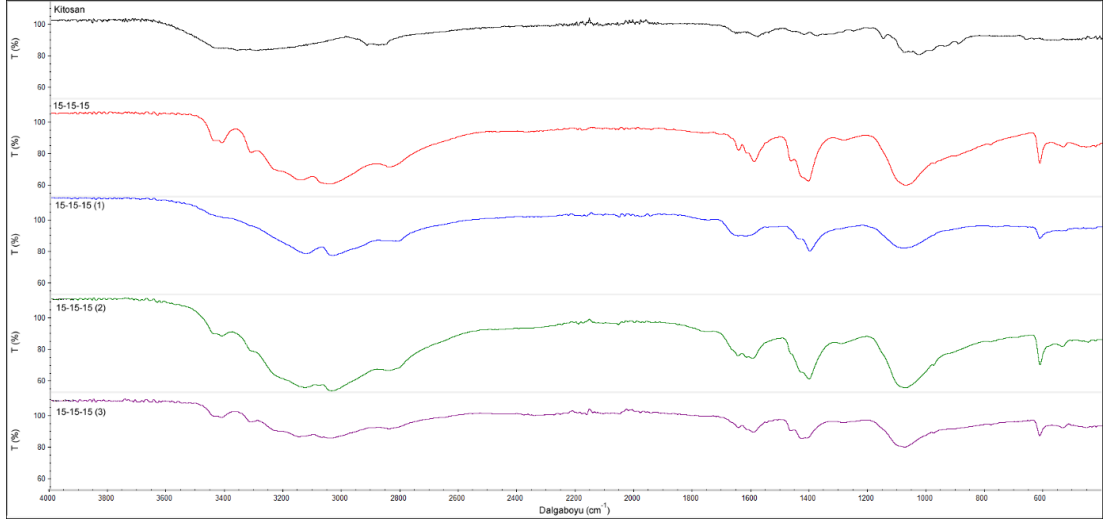
Şekil 4.7. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen malzemelerin Termogravimetrik analiz sonuçları.

4.2.3 FT-IR

Kitosanın ve kitosan-15-15-15 malzemelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.8 de verilmiştir. Kitosan spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2875.55 cm^{-1}) ve -OH bağlarına (3285.27 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü. 1653.94 , 1578.17 , 1375.37 ve 1028.96 cm^{-1} deki zirveler sırasıyla amid I (C=O gerilmesi), amid II (N-H eğilme), amid III (C=N gerilmesi) ve kitosanın C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.

NPK'nın kızılötesi spektrumunda 3411.23 cm^{-1} ve 3311.19 cm^{-1} bir çift amid -NH₂ gerilme bandı gözlemlenmiştir. C-N gerilmesinden dolayı 1464.54 cm^{-1} 'de keskin bir tepe noktası oluşmuş, amid C = O 1644.68 cm^{-1} 'de germe 1590.70 , 1071.71 ve 533.18 cm^{-1} de N-H bükülme bantları gözlemlenmiştir (Araújo vd., 2017).

Kitosan 15-15-15 kompozitlerinin spektrumlarında N-H titreşim bandına atfedilen kitosanın 1578 cm^{-1} 'deki tepe noktası 15-15-15 (1), 15-15-15 (2) ve 15-15-15 (3) de sırasıyla 1621.57 , 1595.76 ve 1593.72 cm^{-1} olarak gerçekleşmiş ve bu kayma kitosan ile gübreler arasındaki elektrostatik etkileşimi doğrulamaktadır. Çizelge 4.5 de elde edilen kitosan ve malzemelere ait diğer önemli pik zirveleri görülmektedir.



Şekil 4.8. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen malzemelerin FTIR spektrumları

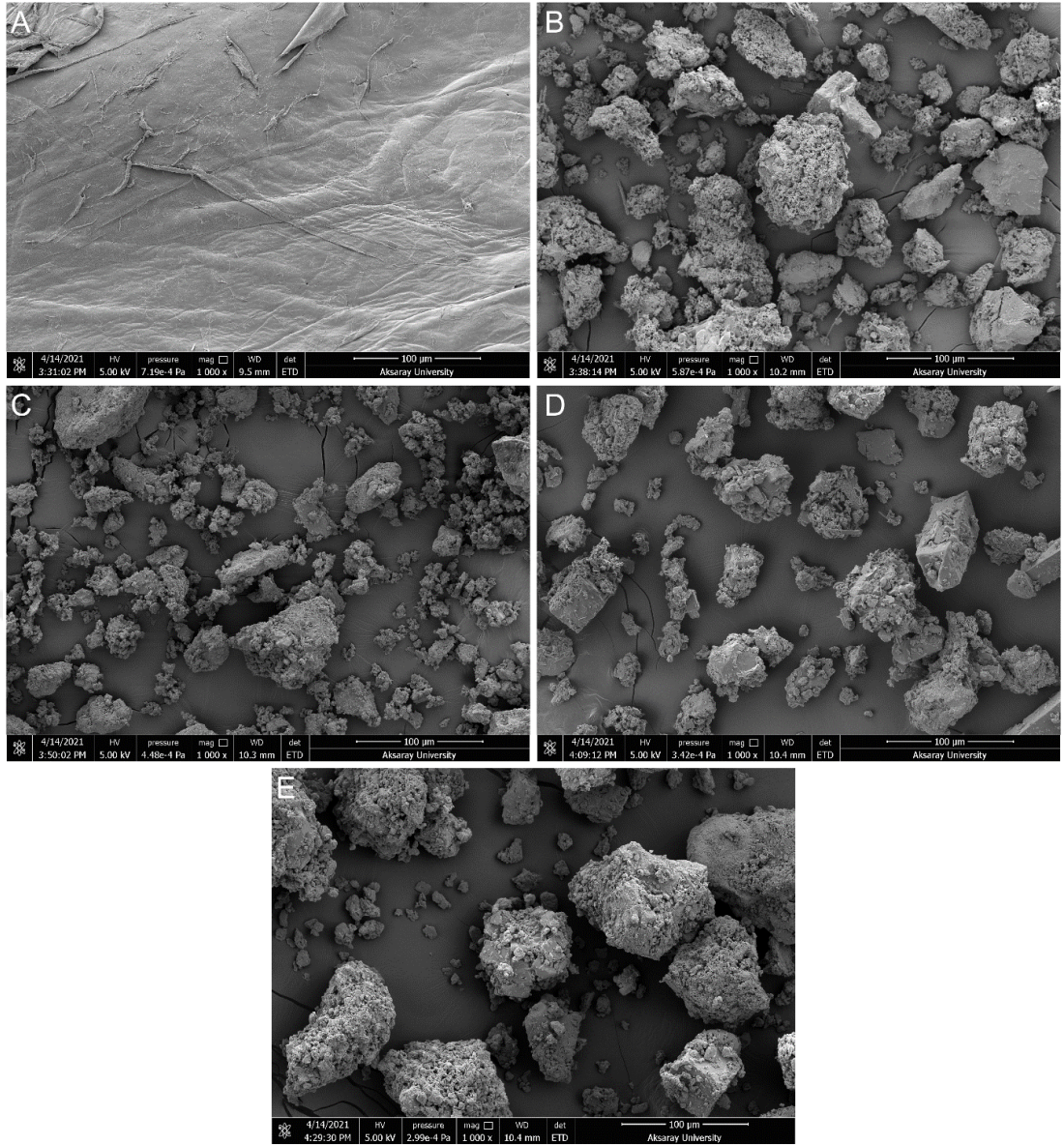
Çizelge 4.5. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları

Fonksiyonel gruplar ve titreşim modları	Kitosan cm ⁻¹	15-15- 15 cm ⁻¹	15-15-15 (1) cm ⁻¹	15-15-15 (2) cm ⁻¹	15-15- 15 (3) cm ⁻¹
O-H gerilme	3358	3411	3126	3411	3412
CH ₃ simetrik gerilme	2875	2837	2808	2844	2842
C=O ikincil amid gerilme	1653	1644	1645	1646	1644
N-H band, C-N gerilme	1578	1590		1595	1593
CH ₂ sonu ve CH ₃ deformasyon	1419	1405	1400	1403	1427
CH ₃ simetrik deformasyon	1375	-	-	-	-
Asimetrik köprü oksijen gerilmesi	1149	-	-	-	-
C-O-C asimetrik faz halkasında gerilme	1076	1071	1079	1073	1076
C-O asimetrik faz halkasında gerilme	1028	-	-	-	-
CH ₃ sallanma	940	-	-	-	-
CH halka gerilme	893	-	-	-	-

4.2.4 SEM/EDS

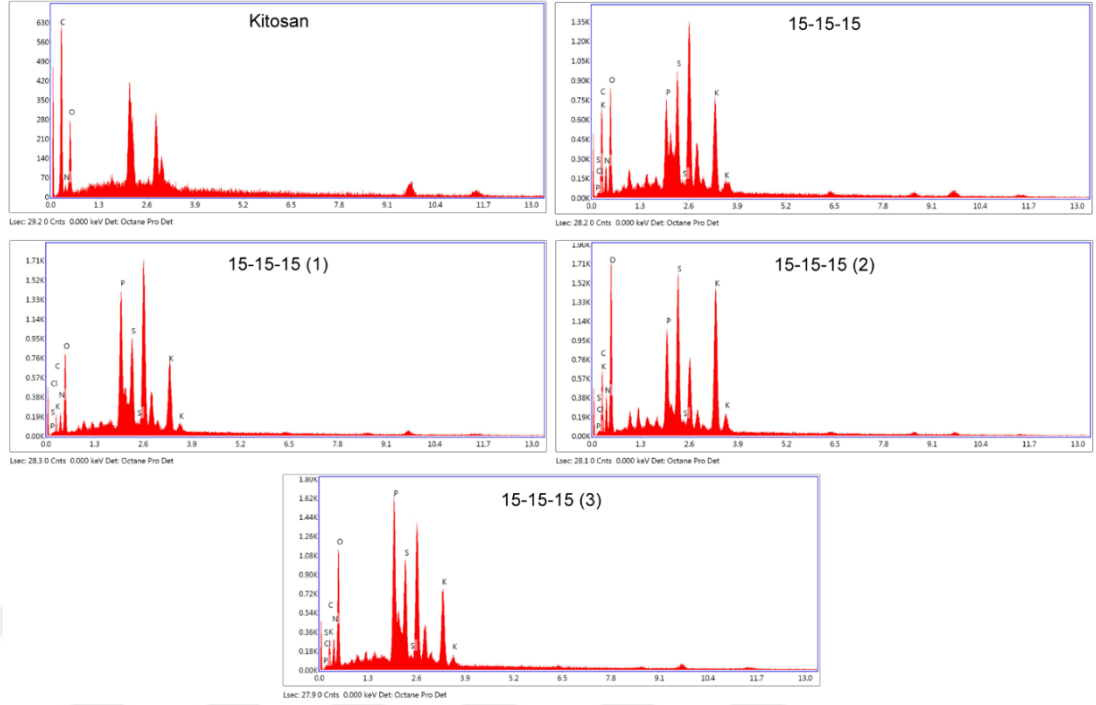
Şekil 4.9 da kitosan polimerine 15-15-15 gübresinin dahil edilmesi ile oluşan 15-15-15 (1), 15-15-15 (2) ve 15-15-15 (3) kompozitlerin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler, kitosan ve gübre uygun şekilde kompozitleri oluşturduğunu göstermektedir. Bileşen maddeler arasındaki etkileşimler kompozitlerde morfolojik değişikliklere neden olabilir (Giroto vd., 2017)

Kitosan parçacıklarının görüntüsü pürüzsüz yüzeyler ve nispeten düzgün katmanlar gösterirken, kompozitlerin yüzeyleri engebeli ve sağlam yüzey alanı göstermektedir. Morfolojik olarak gübre konsantrasyonları arttıkça biyomalzeme üzerindeki pürüzlülük de artmaktadır. Biyomalzemelerin yüzeyi üre ile yüklendiğinde değiştiği görülmüştür. Fiziksel çapraz bağlayıcının da rolü ile kitosanın homojenliği azalırken, gübrelerin de yüzey alanına tutunduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere çapraz bağlayıcı hazırlanmış gübrelerin çözünme hızını azaltmak için bariyer görevi görebilir.



Şekil 4.9. Kitosan, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait SEM görüntüleri

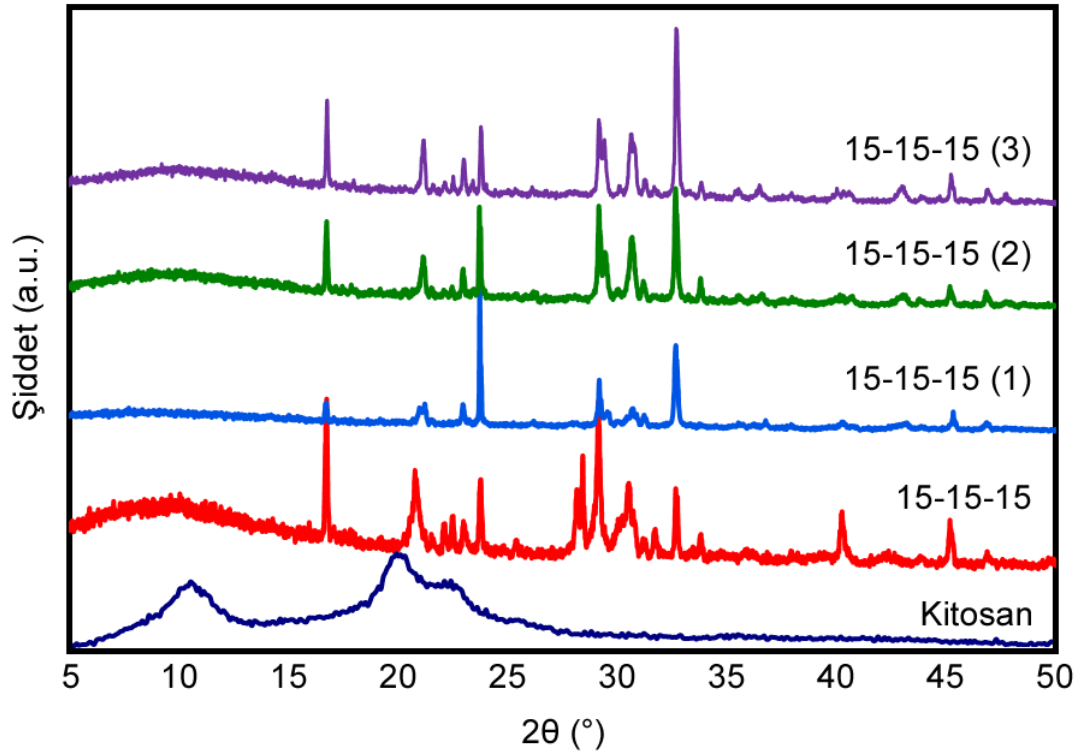
Biyomalzemelerin element içeriği Şekil 4.10. de gösterilmiştir. Elde edilen biyomateriyellerin 6 içeriği vardır; C, N, O, P, K, S ve Cl. Biyomalzemelerin kimyasal yapısı gereği C ve O yüksek oranda bulunan elementlerdir. 15-15-15 temelli kompozitlerdeki N, P, K elementleri varlığı gübrenin ve kitosanın kimyasal içeriği ile alakalıdır. S varlığı gübrenin formülasyonunda bulunan katkı maddesini ifade eder.



Şekil 4.10. Kitosan, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait EDS sonuçları

4.2.5 XRD

Kristalinitenin belirlenmesi için XRD analizi yapılmış, çalışmada kitosan ve materyallere ait karakteristik pikler gözlenmiş ve XRD kırınım görüntüsü Şekil 4.11 de verilmiştir. XRD incelemesi sonucunda kitosana ait 10° ve 20° karakteristik keskin tepe pikleri gözlenmiş (Yen vd., 2009). Çalışmada elde edilen kitosanın pik değerleri 10.8° ve 20.1° olarak kaydedilmiştir. 15-15-15 için azot 23° , 25° , 29° , 32° , 36° ve 37° de, fosfor 17.5° , 23° , 29° , 34° , 38.5° , 45° ve 51.5° da, potasyum 17.5° , 24° , 31° , 34° , 46° , 47° ve 49° bir dizi pi oluşturur (Olad vd., 2017; Giroto vd., 2015; Jegatheesan vd., 2012; Xu ve Xue, 2005). 15-15-15 XRD analizi sonucunda benzer pikler gözlenmiş ve bu sonuçlar literatür ile de uyuşmaktadır. Kitosan ve belirli miktarlarda karışım ile elde edilen 15-15-15 (1), 15-15-15 (2) ve 15-15-15 (3) kompozitlerindeki görülen 16.7° , 21.1° , 23.7° , 29.1° , 30.6° , 32.7° belirgin pikler, 15-15-15 gübresinin kitosan ile uyumlu bir şekilde birleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.11. Kitosan, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü

4.2.6 Biyobozunurluk

Hazırlanan kitosan kompozitlerinin biyodegradasyon çalışması kitosan ile farklı oranlarda kaplanan 15-15-15 gübresinin bozunma kinetiği hakkında fikir verir. Çizelge 4.6 de, bozunmaların karşılaştırılmasında önemli kilo kaybı farklılıkları gözlemlendi. Glikozitler ve amid bağları içeren kitosan, toprakta enzim varlığında parçalanabilir ve bu da nihai kütle kaybını indükleyen parçalanmalarına neden olabilir (Rivero vd., 2013; Yu vd., 2011). 15-15-15 gübresinin 30 günlük inkübasyon sonunda %89,25'lik kısmı bozunurken bu oran 15-15-15 (1) kompozitinde %77,57, 15-15-15(2) ve 15-15-15(3) kompozitlerinde ise %80,79 ve %87,04 olarak gözlenmiştir. Kitosan kompozitlerinin 15-15-15 gübresine göre daha düşük bozunma oranları göstermesi, kitosan ile çapraz bağlı gübrelerin tutunumuna işaretler. Diğer taraftan kitosan kompozitlerin içeriklerindeki 15-15-15 gübre oranları arttıkça kontrole yakın bir değer vermeleri belirtilen orandaki kitosanın gübre taşıma kapasitesi ve çapraz bağlayıcı oranı ile ilgilidir. Kitosan gübre karışımlarından 15-15-15 (1) kompoziti en ideal oranı sunmaktadır. Bozunma çalışmasının günlere göre görüntüleri Şekil 4.12. de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Malzemelerin bozunma yüzdeleri

	15-15-15 kontrol	15-15-15 (1)	15-15-15 (2)	15-15-15 (3)
1. gün	% 59,85	% 31,51	% 46,81	% 41,77
3. gün	% 63,50	% 57,76	% 64,75	% 66,08
5. gün	% 70,60	%65,39	% 73,82	% 74,35
10. gün	% 86,02	%71,81	% 78,03	% 77,84
20. gün	%88,57	% 73,18	% 78,56	% 86,89
30. gün	%89,25	% 77,57	% 80,79	%87,04



Şekil 4.12. Materyallere ait bozunma görüntüleri

4.3. Film Üre Materyal

4.3.1 Elemental Analiz

Elementel analiz sonuçları kitosan, melas, üre ve gübresi ve üretilen film için Çizelge 4.7.de verildiği şeklindedir.

Çizelge 4.7. Kitosan, melas ve karışımların elementel analiz sonuçları

	N (%)	C (%)	H (%)
Kitosan	7.49	33.46	6.77
Melas	1.98	38.69	6.58
Üre	44.25	42.26	6.91
Üre film	37.86	20.60	6.81

Kitosan ve melas ile kaplanıp çapraz bağlanan üre filmin elementel analiz değerleri çizelgede gösterilmiştir. Ticari olarak satın alınan üre gübresinin azot içeriği %44.25 olarak belirlenirken bu değer üre film ilm için %37.86 olarak ölçülmüştür. Gözlenen azot değerleri beklenen sonuçlar ile uyumludur çünkü saf kitosanın azot içeriği %7 civarındadır ve %44.25 azot içeriğine sahip gübrenin kitosan ve melas ile oluşturulan kaplanmış ve çapraz bağlanmış gübrenin azot içeriğini az da olsa düşürecektir.

4.3.2 TGA

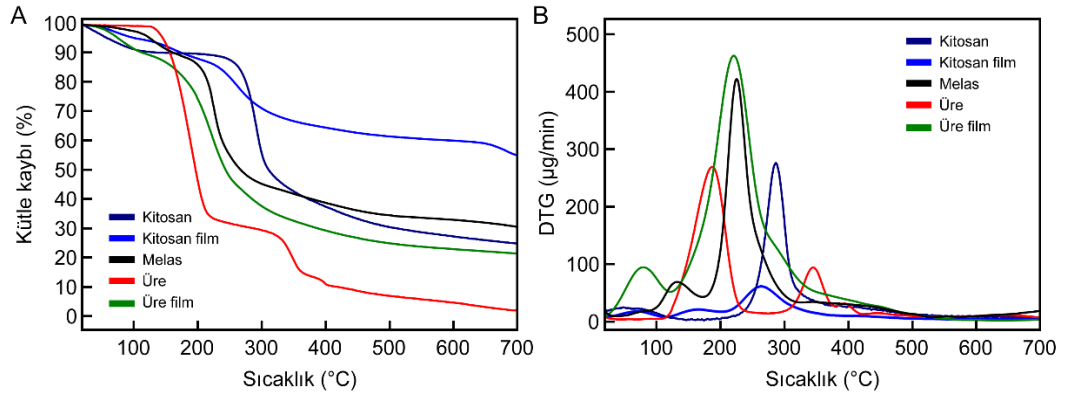
Kitosan, melas ve üre gübresinin kendisi ve kitosan ile kaplandıktan sonraki filmlerin termal özellikleri TGA analizi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.13. de verilmiştir. Kerevit kabuklarından üretilen kitosanın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 297.2 C'de maksimum pik yapan bozulma ise kitosanın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %76.5'i bozunmuş ve geriye %23.5 kül kalmıştır.

Film üretiminde kullanılan melasın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 229.9 C'de maksimum pik yapan bozulma ise melasın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %70.7'si bozunmuş ve geriye %29.3 kül kalmıştır.

Kitosan kontrol filminin TGA analizi sonrasında 3 basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suyu gösterir. İkinci ve üçüncü basamakta 168.4 C'de ve 266.5 C'de pik yaparak toplamda %39.9 bozunma gerçekleşmiş ve geriye %54.4 kül kalmıştır.

Üre gübresinin TGA analizi sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 190.6 C’de maksimuma ulaşarak yaklaşık %70.1 civarında kütle kaybı görülmüştür. Ardından 348.4 C’de pik yaparak ve %18.4’lık kütle kaybı kaydedilmiştir. Bu iki bozunma basamaklarından sonra materyalin tamamına yakınının bozunduğu görülmüştür.

Üre film materyalinin TGA analiz sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 84.2 °C’de ve ikinci basamakta 224.9 °C’de toplamda yaklaşık %79.8 ’lik kütle kayıpları görülmüşür. Gerçekleşen iki bozunma basamaklarından %20.2 kül varlığı kayıt edilmiştir.



Şekil 4.13. Kitosan, melas, üre ve elde edilen filmlerin Termogravimetrik analiz sonuçları

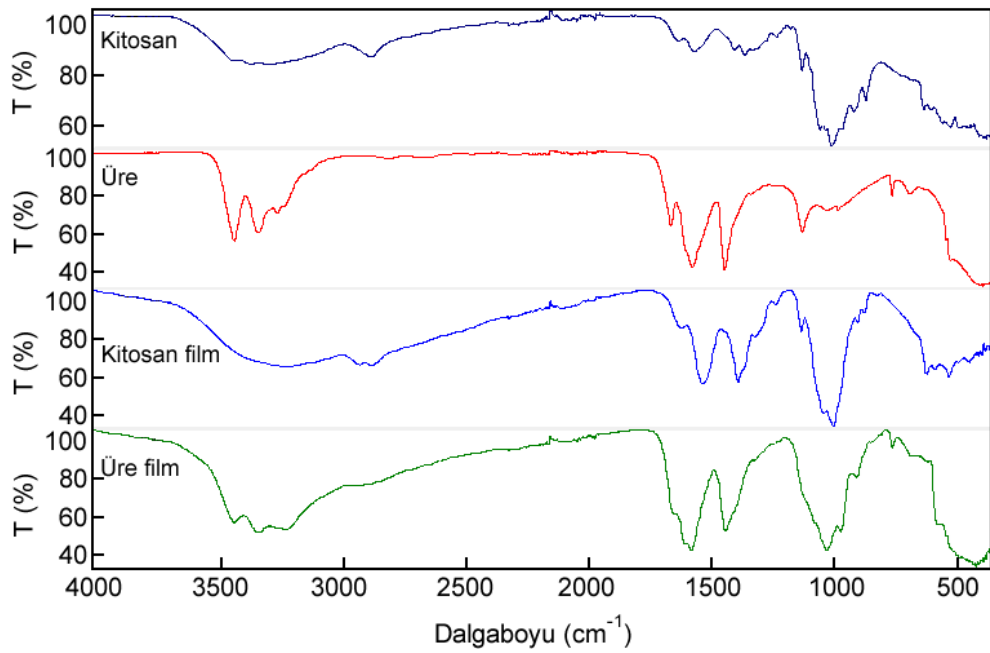
4.3.3 FT-IR

Kitosan ve üre gübresi ile çalışmada elde edilen üre film FTIR spektrumları Şekil 4.14 de verilmiştir. Kitosan spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2875.55 cm^{-1}) ve -OH bağlarına (3285.27 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü. 1653.94 , 1578.17 , 1375.37 ve 1028.96 cm^{-1} deki zirveler sırasıyla amid I (C=O gerilmesi), amid II (N-H eğilme), amid III (C=N gerilmesi) ve kitosanın C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Kitosan ile kitosan film arasındaki moleküllerin etkileşimine bağlı olarak amid II tepe yoğunluğunda artma gözlenmiştir. Gliserole ait CH_2 grubu titreşimleri de spektrumda 1404.71 cm^{-1} de görülmüştür (Koç vd., 2020)

Ürenin kızılötesi spektrumunda karakteristik 3427.41 cm^{-1} ve 3327.76 cm^{-1} bir çift amid -NH₂ gerilme bandı gözlemlenmiştir. C-N gerilmesinden dolayı 1458.27 cm^{-1} 'de keskin bir tepe noktası oluşmuş, amid C = O 1675.14 cm^{-1} 'de germe ve 1589.11

cm⁻¹, 1148.81 ve 551.72 cm⁻¹'de N-H bükülme bantları gözlemlenmiştir. (Araújo vd., 2017).

Kitosana melas ve üre eklenmesi sonucunda film spektrumlarında değişiklikler gözlenmiştir. Üre film kompozitinin spektrumlarında N-H titreşim bandına atfedilen kitosanın 1578 cm⁻¹ 'deki tepe noktası üre filmde 1592.35 cm⁻¹ olarak gerçekleşmiş ve bu kayma kitosan ile üre gübresi arasındaki elektrostatik etkileşimi doğrulamaktadır. Çizelge 4.8 de elde edilen kitosan ve malzemelere ait diğer önemli pik zirveleri görülmektedir.



Şekil 4.14. Kitosan, üre ve elde edilen üre film FTIR spektrumları

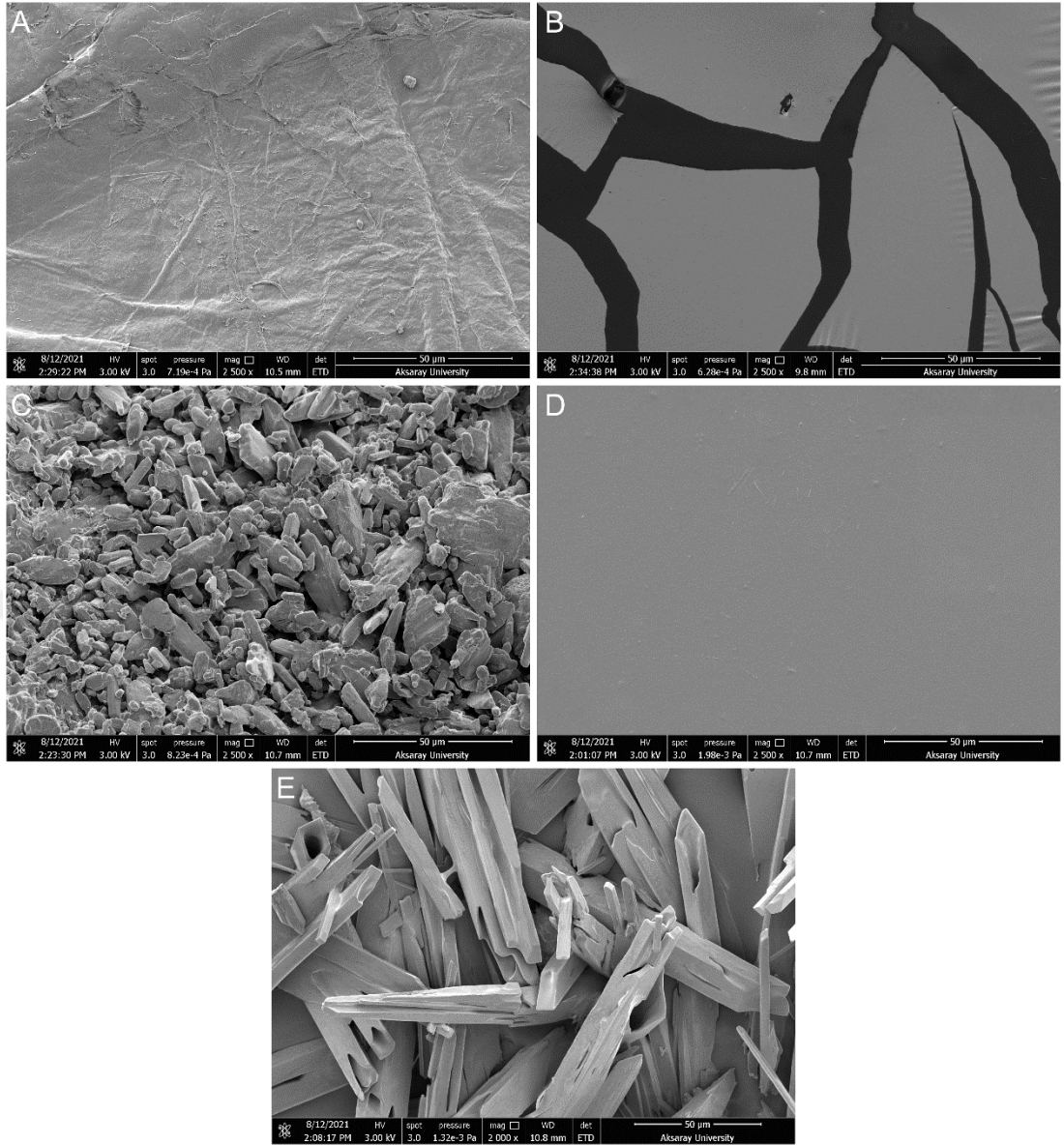
Çizelge 4.8. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları

Fonksiyonel gruplar ve titreşim modları	Kitosan cm^{-1}	Kitosan film cm^{-1}	Üre cm^{-1}	Üre film cm^{-1}
O-H gerilme	3358	3208	3427	3425
CH ₃ simetrik gerilme	2875	2874	2801	-
C=O ikincil amid gerilme	1653	-	1675	-
N-H band, C-N gerilme	1578	1544	1589	1592
CH ₂ sonu ve CH ₃ deformasyon	1419	1404	1458	1455
CH ₃ simetrik deformasyon	1375	-	-	-
CH ₂ sallanma				
Asimetrik köprü oksijen gerilmesi	1149	1151	1148	-
C-O-C asimetrik faz halkasında gerilme	1076	-	1049	1049
C-O asimetrik faz halkasında gerilme	1028	1023	-	-
CH ₃ sallanma	940	-	-	-
CH halka gerilme	893	-	-	-

4.3.4 SEM/EDS

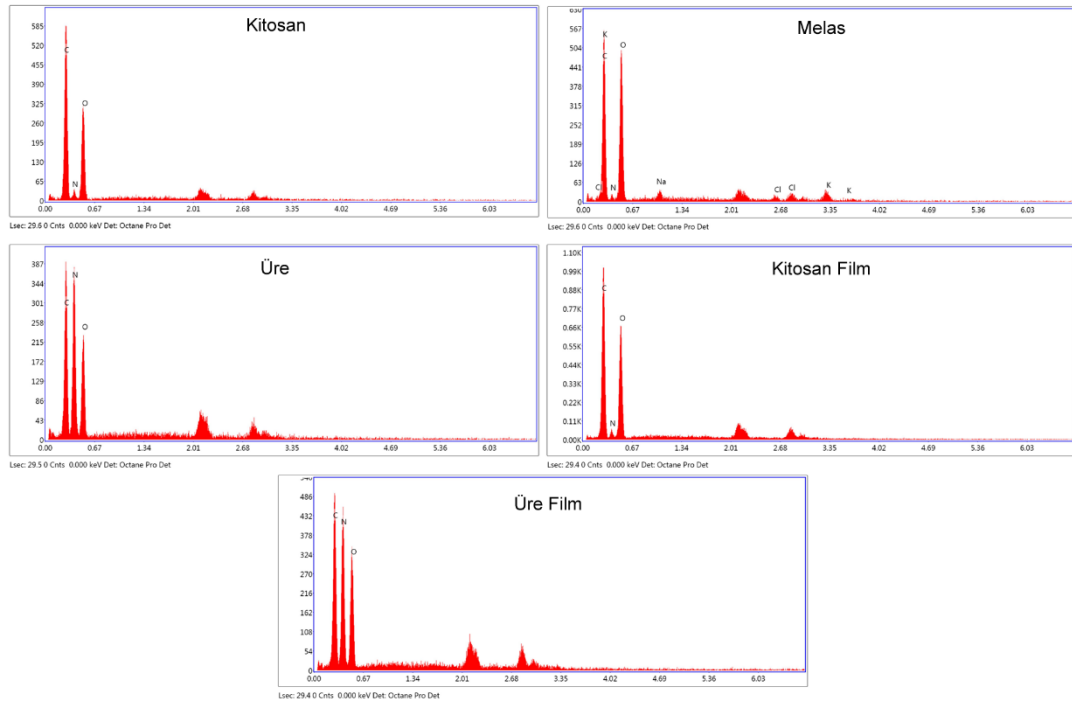
Şekil 4.15 de kitosan polimerine melas üre gübresinin dahil edilmesi ile oluşan filmin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler, kitosan, melas ve ürenin uygun şekilde kompozitleri oluşturduğunu göstermektedir. Bileşen maddeler arasındaki etkileşimler kompozitlerde morfolojik değişikliklere neden olabilir (Giroto, vd., 2015).

Kitosan parçacıklarının görüntüsü pürüzsüz yüzeyler ve nispeten düzgün katmanlar göstermiş, melas da benzer şekilde düz ve pürüzsüz yüzeyler ile görülmüştür. Üre ile oluşan filmlerin yüzeyleri engebeli ve sağlam yüzey alanı göstermektedir. Morfolojik olarak gübre konsantrasyonları biyomalzeme üzerindeki pürüzlülüğü de artırmaktadır. Filmlerin yüzeyi melas ve üre ile yüklendiğinde değiştiği görülmüştür. Fiziksel çapraz bağlayıcının da rolü ile kitosanın homojenliği azalırken, melas ve gübrelerin de yüzey alanına tutunduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılabacağı üzere çapraz bağlayıcı hazırlanmış gübrelerin çözünme hızını azaltmak için bariyer görevi görebilir.



Şekil 4.15. Kitosan, melas, üre ve üre filme ait SEM görüntüleri

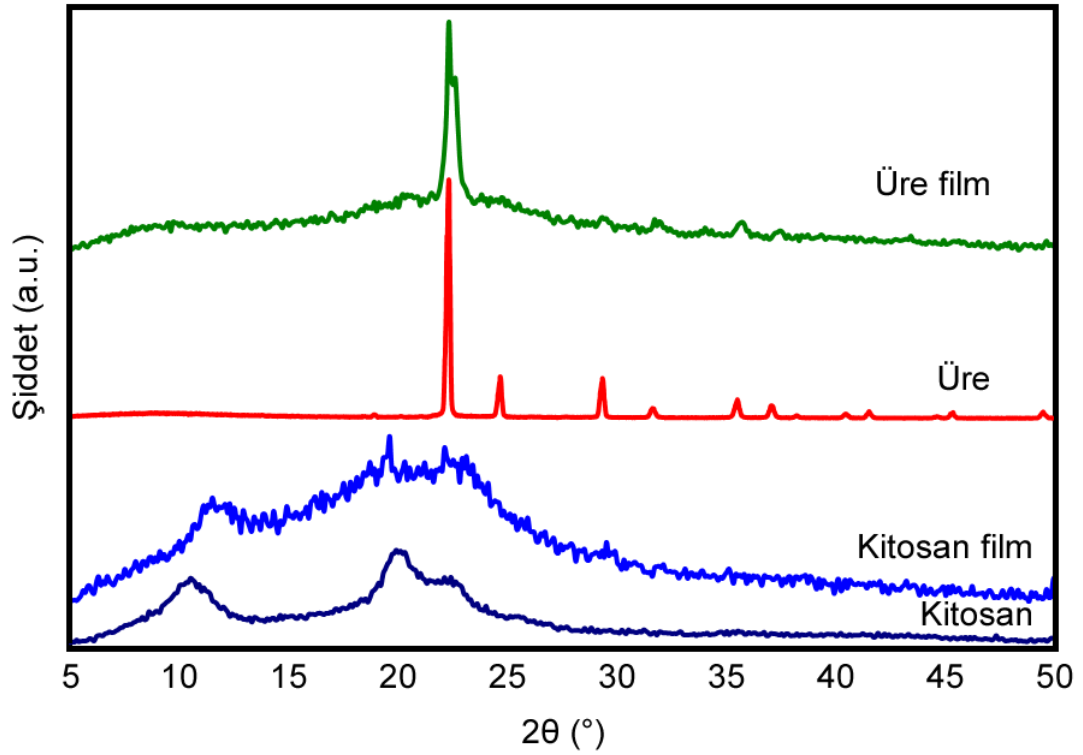
Filmlerin element içeriği Şekil 4.16. de gösterilmiştir. Elde edilen biyomateryallerin 5 içeriği vardır; C, N, O, P ve K. Biyomalzemelerin kimyasal yapısı gereği C ve O yüksek oranda bulunan elementlerdir. Üre film materyalinde içerik olarak N fazlalığı gübrenin kimyasal yapısı ve kitosanın azot içeriği ile ilgilidir.



Şekil 4.16. Kitosan, melas, üre ve filmlere ait EDS sonuçları

4.3.5 XRD

Kristalinitenin belirlenmesi için XRD analizi yapılmış, çalışmada kitosan ve materyallere ait karakteristik pikler gözlenmiş ve XRD kırınım görüntüsü Şekil 4.17 de verilmiştir. XRD incelemesi sonucunda kitosana ait 10° ve 20° karakteristik keskin tepe pikleri gözlenmiş (Yen vd., 2009). Çalışmada elde edilen kitosanın pik değerleri 10.8° ve 20.1° olarak kaydedilmiştir. Kitosan film XRD değerleri kitosana benzer pikler göstermiş 11.5° ve 19.6° olarak ölçülmüştür. Üre 23° , 25° , 29° , 32° , 36° ve 37° de bir dizi pi oluşturur (Olad vd., 2017; Giroto vd., 2015). Üre XRD analizi sonucunda 22.2° , 24.6° ve 29.2° de majör pikler gözlenmiş ve bu sonuçlar literatür ile de uyushmaktadır. Kitosan ve melas belirli miktarlarda karşım ile elde edilen üre film kompozitindeki görülen 22.3° major pik, üre gübresinin kitosan ile uyumlu bir şekilde birlştiğini göstermektedir.



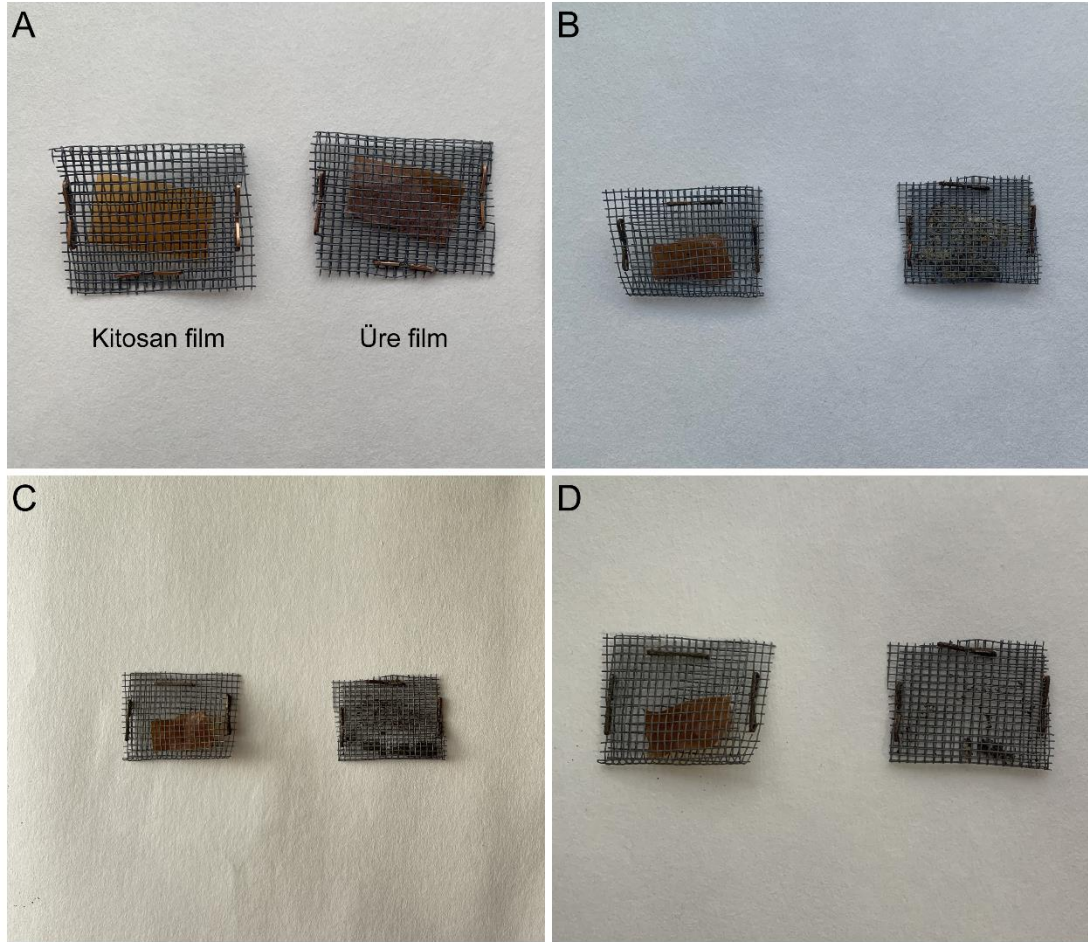
Şekil 4.17. Kitosan, üre ve üre filme ait XRD kırınım görüntüsü

4.3.6 Biyobozunurluk

Hazırlanan kitosan filmlerin biyobozunurluk çalışması kitosan ile kaplanan üre gübresinin bozunma kinetiği hakkında fikir verir. Çizelge 4.9. da, bozunmaların karşılaştırılmasında önemli kilo kaybı farklılıkları gözlemlendi. Glikozitler ve amid bağları içeren kitosan, toprakta enzim varlığında parçalanabilir ve bu da nihai kütle kaybını indükleyen parçalanmalarına neden olabilir (Rivero vd.,2013; Yu vd., 2011). 30 günlük inkübasyon sonunda kitosan filmin %83.02'lik kısmı bozunurken bu oran üre film kompozitinde %94.19 olarak gözlenmiştir. Üre filmin konrole göre daha fazla bozunma göstermesi içerisindeki melas ve üre varlığına bağlıdır. Diğer taraftan üre film üre güresine göre daha uzun sürede bozunma göstermiştir. Bozunma çalışmasının günlere göre görüntüleri Şekil 4.18. de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Filmlerin bozunma yüzdeleri

	Kontrol Film	Üre Film
10. gün	%48,94	%60,98
20. gün	%59,82	%80,48
30. gün	%73,02	%94,19



Şekil 4.18. Kitosan film ve üre filme ait bozunma görüntüleri

4.4. Film 15-15-15 Materyal

4.4.1 Elementel Analiz

Elementel analiz sonuçları kitosan, melas, 15-15-15 gübresi ve üretilen filmler için Çizelge 4.10. de verildiği şeklindedir.

Çizelge 4.10. Kitosan, melas ve karışımların elementel analiz sonuçları

	N (%)	C (%)	H (%)
Kitosan	7.49	33.46	6.77
Melas	1.98	38.69	6.58
15-15-15	15.12	26.93	4.82
15-15-15 film	10.28	23.75	5.31

Kitosan ve melas ile kaplanıp çapraz bağlanan 15-15-15 filmin elementel analiz değerleri çizelgede gösterilmiştir. Ticari olarak satın alınan 15-15-15 gübresinin azot içeriği %15.12 olarak belirlenirken bu değer 15-15-15 film için %10.28 olarak ölçülmüştür. Gözlenen azot değerleri beklenen sonuçlar ile uyumludur çünkü saf kitosanın azot içeriği %7 civarındadır ve %15.12 azot içeriğine sahip gübrenin kitosan ve melas ile oluşturulan kaplanmış ve çapraz bağlanmış gübrenin azot içeriğini az da olsa düşürecektir.

4.4.2 TGA

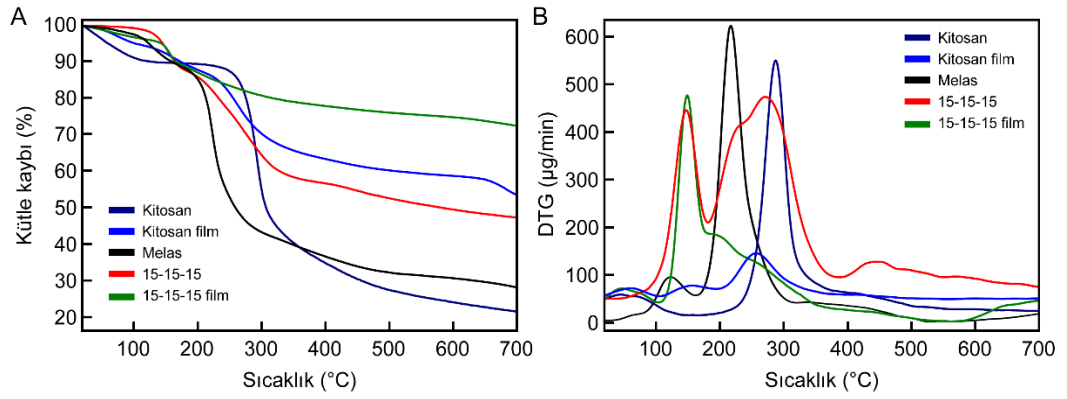
Kitosan, melas ve üre gübresinin kendisi ve kitosan ile kaplandıktan sonraki filmlerin termal özellikleri TGA analizi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.19. da verilmiştir. Kerevit kabuklarından üretilen kitosanın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 297.2 C'de maksimum pik yapan bozulma ise kitosanın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %76.5'i bozunmuş ve geriye %23.5 kül kalmıştır.

Film üretiminde kullanılan melasın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 229.9 C'de maksimum pik yapan bozulma ise melasın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %70.7'si bozunmuş ve geriye %29.3 kül kalmıştır.

Kitosan kontrol filminin TGA analizi sonrasında 3 basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suyu gösterir. İkinci ve üçüncü basamakta 168.4 C'de ve 266.5 C'de pik yaparak toplamda %39.9 bozunma gerçekleşmiş ve geriye %54.4 kül kalmıştır.

15-15-15 ticari gübresinin TGA analizi sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 158.8 C’de maksimuma ulaşarak yaklaşık %12.6 civarında kütle kaybı görülmüştür. Ardından 282.1 C’de pik yapan ve %29.6’lık kütle kaybı kaydedilmiştir. Son basamakta ise maksimum bozunma sıcaklığı 454.4C’de %9.4’lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %48.4 kül kalmıştır.

15-15-15 filminin TGA analiz sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 65.7 °C’de ve ikinci basamakta 164.8 °C’de toplamda yaklaşık %24.1 ’lik kütle kayıpları görülmüştür. Gerçekleşen iki bozunma basamaklarından %75.9 kül varlığı kayıt edilmiştir.



Şekil 4.19. Kitosan, melas, 15-15-15 ve elde edilen filmlerin Termogravimetrik analiz sonuçları

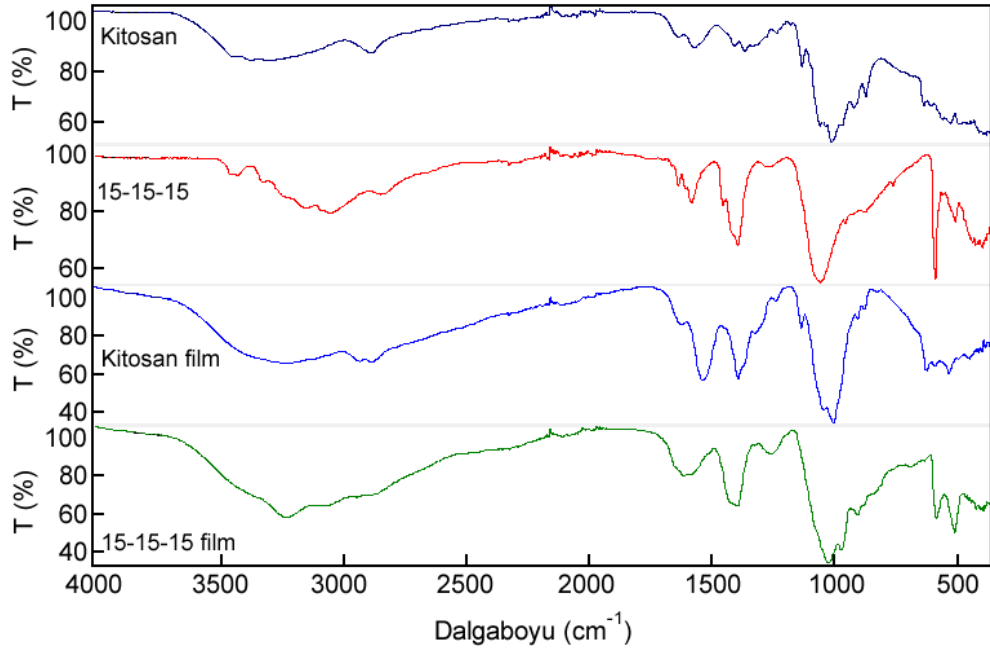
4.4.3 FT-IR

Kitosan ve 15-15-15 gübresi ile çalışmada elde edilen 15-15-15 film FTIR spektrumları Şekil 4.20 de verilmiştir. Kitosan spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2875.55 cm^{-1}) ve -OH bağlarına (3285.27 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü. 1653.94 , 1578.17 , 1375.37 ve 1028.96 cm^{-1} deki zirveler sırasıyla amid I (C=O gerilmesi), amid II (N-H eğilme), amid III (C=N gerilmesi) ve kitosanın C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Kitosan ile kitosan film arasındaki etkileşime bağlı olarak amid II tepe yoğunluğunda artma gözlenmiştir. Gliserole ait CH_2 grubu titreşimleri de spektrumda 1404.71 cm^{-1} de görülmüştür (Koç vd., 2020).

15-15-15 gübresinin kızılötesi spektrumunda 3411.23 cm^{-1} ve 3311.19 cm^{-1} bir çift

amid -NH₂ gerilme bandı gözlemlenmiştir. C-N gerilmesinden dolayı 1464.54 cm⁻¹'de keskin bir tepe noktası oluşmuş, amid C = O 1644.68 cm⁻¹'de germe 1590.70, 1071.71 ve 533.18 cm⁻¹ de N-H bükülme bantları gözlemlenmiştir.

Kitosana melas ve 15-15-15 gübresi eklenmesi sonucunda filmlerin spektrumlarında değişiklikler gözlenmiştir. 15-15-15 film kompozitinin spektrumlarında N-H titreşim bandına atfedilen kitosanın 1578 cm⁻¹'deki tepe noktası 15-15-15 filmde 1624.12 cm⁻¹ olarak gerçekleşmiş ve bu kayma kitosan ile 15-15-15 gübresi arasındaki elektrostatik etkileşimi doğrulamaktadır. Çizelge 4.11 de elde edilen kitosan ve malzemelere ait diğer önemli pik zirveleri görülmektedir.



Şekil 4.20. Kitosan, 15-15-15 ve elde edilen 15-15-15 film FTIR spektrumları

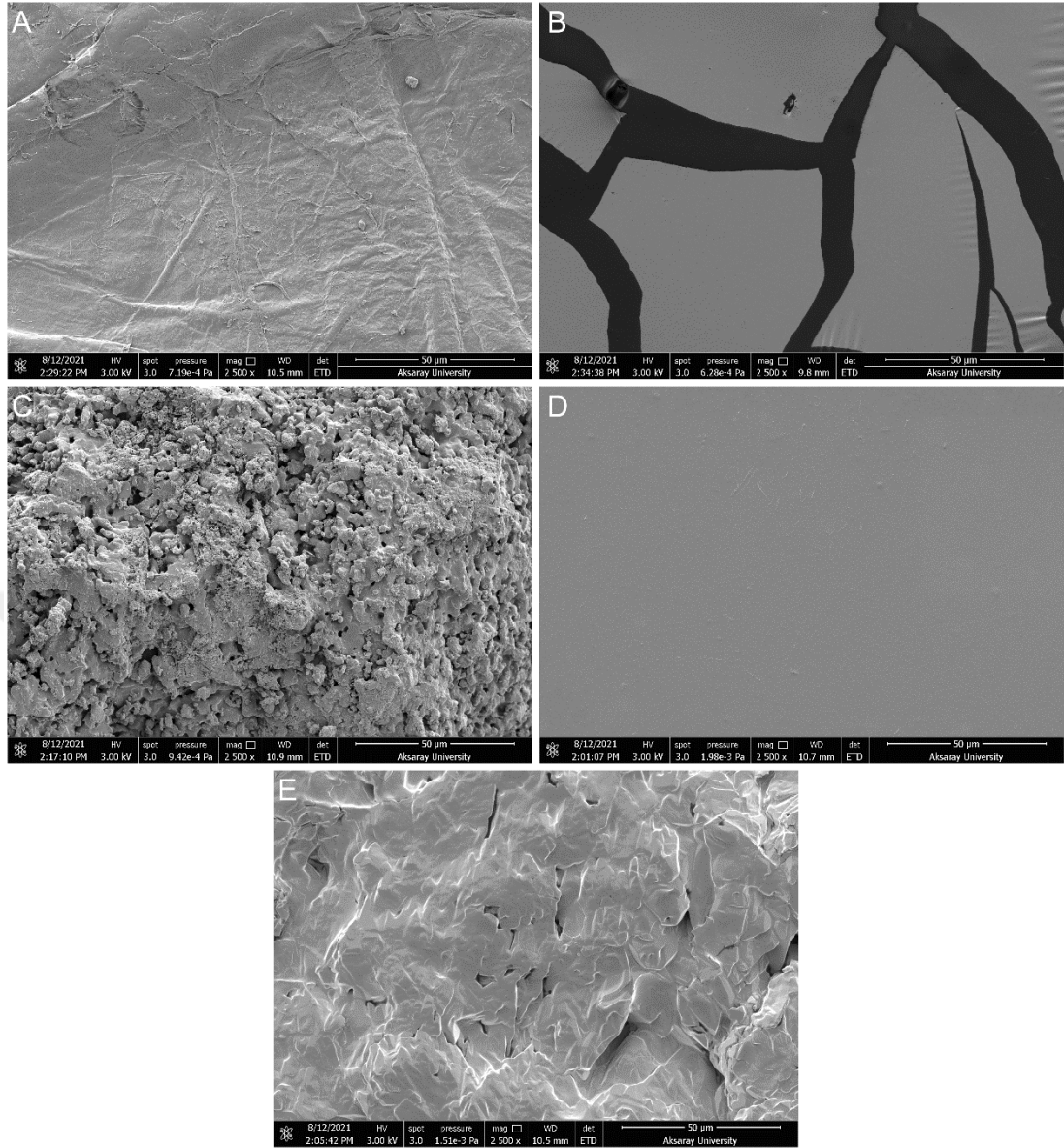
Çizelge 4.11. Kitosan, üre ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları

Fonksiyonel gruplar ve titreşim modları	Kitosan cm^{-1}	Kitosan film cm^{-1}	15-15-15 cm^{-1}	15-15-15 film cm^{-1}
O-H gerilme	3358	3208	3411	3215
CH ₃ simetrik gerilme	2875	2874	2837	-
C=O ikincil amid gerilme	1653	-	1644	1624
N-H band, C-N gerilme	1578	1544	1590	
CH ₂ sonu ve CH ₃ deformasyon	1419	1404	1405	1406
CH ₃ simetrik deformasyon	1375	-	-	-
Asimetrik köprü oksijen gerilmesi	1149	1151	-	-
C-O-C asimetrik faz halkasında gerilme	1076	-	1071	1042
C-O asimetrik faz halkasında gerilme	1028	1023	-	-
CH ₃ sallanma	940	-	-	-
CH halka gerilme	893	-	-	-

4.4.4 SEM/EDS

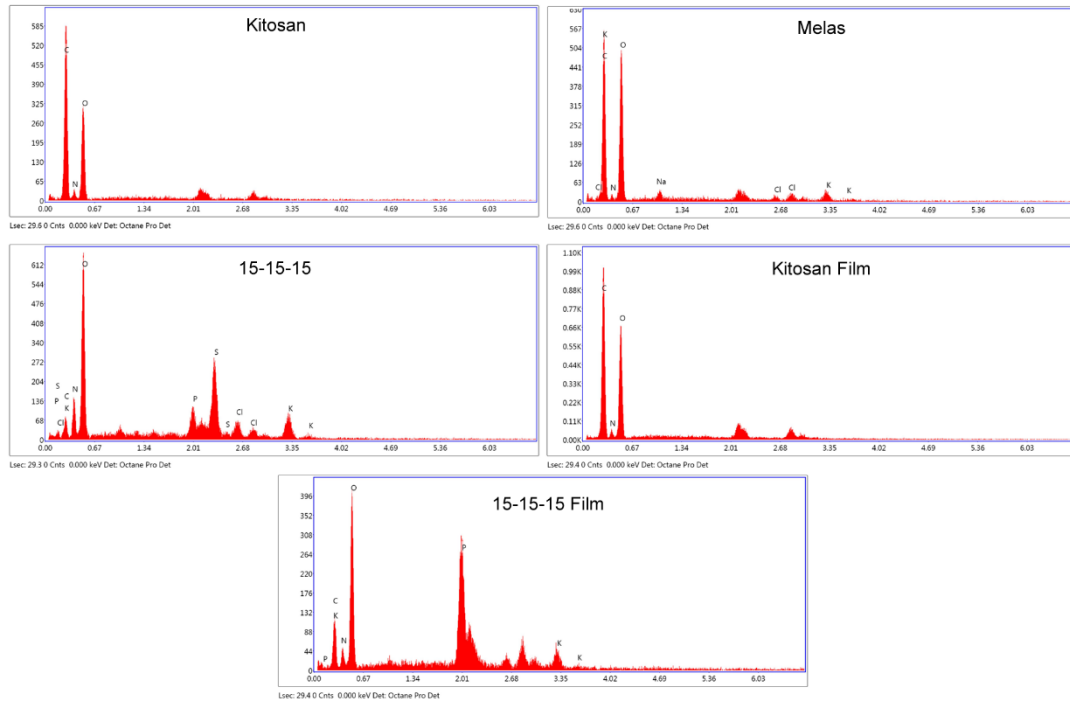
Şekil 4.21 de kitosan polimerine melas ve 15-15-15 gübresinin dahil edilmesi ile oluşan filmin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler, kitosan, melas ve 15-15-15 gübresinin uygun şekilde kompozitleri oluşturduğunu göstermektedir. Bileşen maddeler arasındaki etkileşimler kompozitlerde morfolojik değişikliklere neden olabilir (Giroto, vd., 2015).

Kitosan parçacıklarının görüntüsü pürüzsüz yüzeyler ve nispeten düzgün katmanlar göstermiş, melas da benzer şekilde düz ve pürüzsüz yüzeyler ile görülmüştür. 15-15-15 ile oluşan filmlerin yüzeyleri engebeli ve sağlam yüzey alanı göstermektedir. Morfolojik olarak gübre konsantrasyonları biyomalzeme üzerindeki pürüzlülüğü de artırmaktadır. Filmlerin yüzeyi melas ve 15-15-15 ile yüklendiğinde değiştiği görülmüştür. Fiziksel çapraz bağlayıcının da rolü ile kitosanın homojenliği azalırken, melas ve gübrelerin de yüzey alanına tutunduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılabacağı üzere çapraz bağlayıcı hazırlanmış gübrelerin çözünme hızını azaltmak için bariyer görevi görebilir.



Şekil 4.21. Kitosan, melas, 15-15-15 ve 15-15-15 filme ait SEM görüntüleri

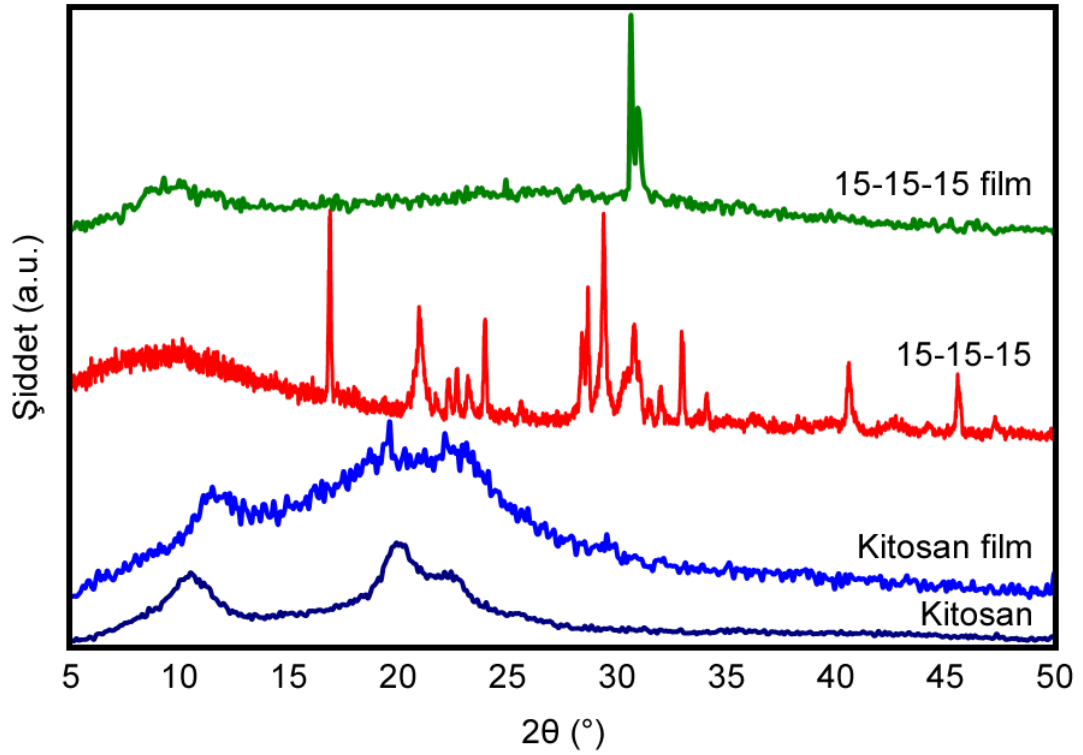
Filmlerin element içeriği Şekil 4.22. de gösterilmiştir. Elde edilen biyomateryallerin 6 içeriği vardır; C, N, O, P, K, S. Filmlerin kimyasal yapısı gereği C ve O yüksek oranda bulunan elementlerdir. 15-15-15 temelli kompozitlerdeki N, P, K elementleri varlığı gübrenin ve kitosanın kimyasal içeriği ile alakalıdır. S varlığı gübrenin formülasyonunda bulunan katkı maddesini ifade eder.



Şekil 4.22. Kitosan, melas, 15-15-15 ve filmlere ait EDS sonuçları

4.4.5 XRD

Kristalinitenin belirlenmesi için XRD analizi yapılmış, çalışmada kitosan ve materyallere ait karakteristik pikler gözlenmiş ve XRD kırınım görüntüsü Şekil 4.23 de verilmiştir XRD incelemesi sonucunda kitosana ait 10° ve 20° karakteristik keskin tepe pikleri gözlenmiş (Yen vd., 2009). Çalışmada elde edilen kitosanın pik değerleri 10.8° ve 20.1° olarak kaydedilmiştir. Kitosan film XRD değerleri kitosana benzer pikler göstermiş 11.5° ve 19.6° olarak ölçülmüştür. 15-15-15 için azot 23° , 25° , 29° , 32° , 36° ve 37° de, fosfor 17.5° , 23° , 29° , 34° , 38.5° , 45° ve 51.5° da, potasyum 17.5° , 24° , 31° , 34° , 46° , 47° ve 49° bir dizi pik oluşturur (Olad vd., 2017; Giroto vd., 2015; Jegatheesan vd., 2012; Xu ve Xue, 2005). 15-15-15 XRD analizi sonucunda benzer pikler gözlenmiş ve bu sonuçlar literatür ile de uyushmaktadır. Kitosan ve belirli miktarlarda karışım ile elde edilen 15-15-15 film kompozitlerindeki görülen 30.6° ve 31.6° belirgin pikler, 15-15-15 gübresinin kitosan ile uyumlu bir şekilde birleştiğini göstermektedir.



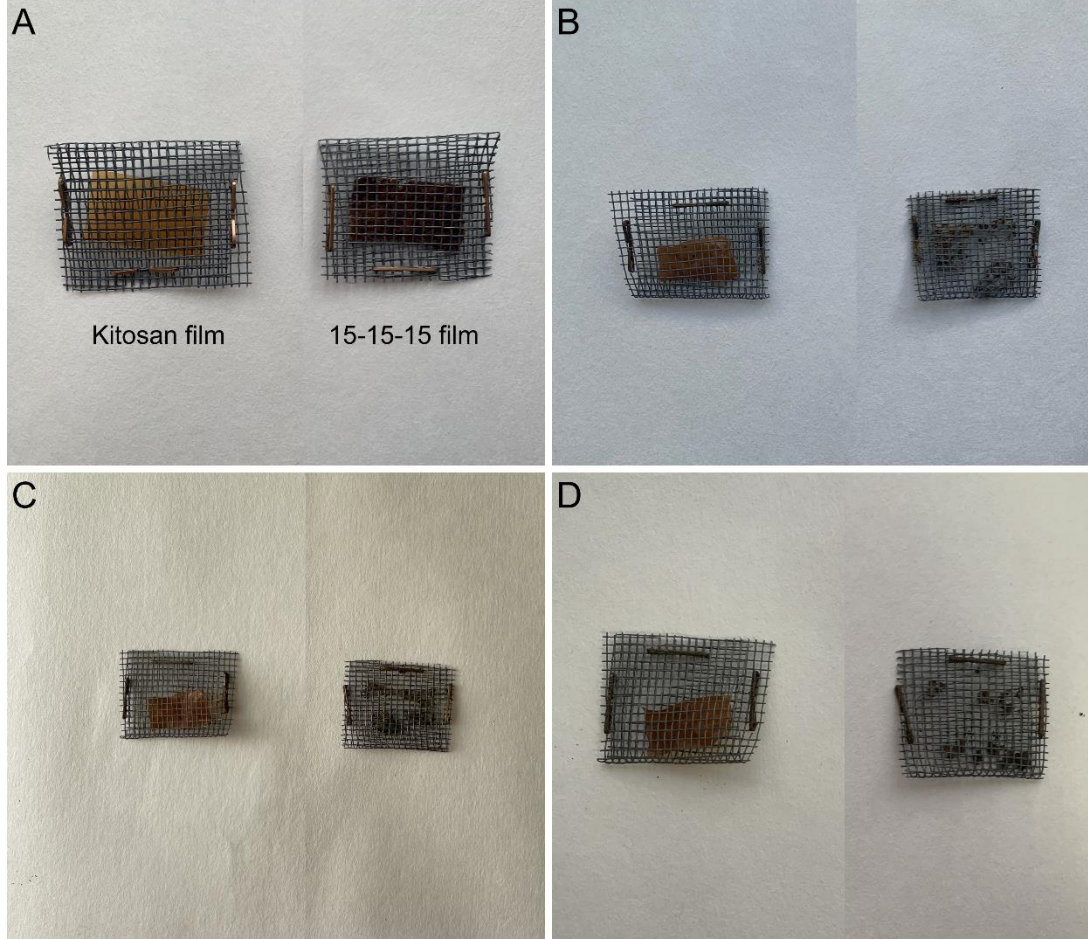
Şekil 4.23. Kitosan, 15-15-15 ve 15-15-15 filme ait XRD kırınım görüntüsü

4.4.6 Biyobozunurluk

Hazırlanan kitosan filmlerin biyobozunurluk çalışması kitosan ile kaplanan 15-15-15 gübresinin bozunma kinetiği hakkında fikir verir. Çizelge 4.12. de, bozunmaların karşılaştırılmasında önemli kilo kaybı farklılıkları gözlemlendi. Glikozitler ve amid bağları içeren kitosan, toprakta enzim varlığında parçalanabilir ve bu da nihai kütle kaybını indükleyen parçalanmalarına neden olabilir (Rivero vd.,2013; Yu vd., 2011). 30 günlük inkübasyon sonunda kitosan filmin %83.02'lik kısmı bozunurken bu oran 15-15-15 film kompozitinde %92.33 olarak gözlenmiştir. 15-15-15 filmin kontrole göre daha fazla bozunma göstermesi içerisindeki melas ve gübre varlığına bağlıdır. Diğer taraftan 15-15-15 film 15-15-15 gübresine göre daha uzun sürede bozunma göstermiştir. Bozunma çalışmasının günlere göre görüntüleri şekil 4.24. de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Filmlerin bozunma yüzdeleri

	Kontrol Film	15-15-15 Film
10. gün	%48,94	%57,90
20. gün	%59,82	%79,40
30. gün	%73,02	%92,33



Şekil 4.24. Kitosan film ve 15-15-15 filme ait bozunma görüntüleri

4.5. Disk Üre Materyal

4.5.1 Elementel Analiz

Elemental analiz sonuçları kitosan, melas, selüloz, üre gübresi ve üretilen materyaller için Çizelge 4.13 de verildiği şeklindedir.

Çizelge 4.13. Kitosan, melas, selüloz, üre ve karışımların elementel analiz sonuçları

	N (%)	C (%)	H (%)
Kitosan	7.49	33.46	6.77
Melas	1.98	38.69	6.58
Selüloz	0.8	46.17	5.91
Üre	44.25	42.26	6.91
Üre (1)	39.22	29.22	6.37
Üre (2)	40.66	27.66	6.21
Üre (3)	42.23	25.93	6.68

Ticari olarak satın alınan üre gübresinin azot içeriği %45.25 olarak belirlenirken bu değer üretilen disk materyallerden Üre (1) için %39.22, Üre (2) için %40.66 ve Üre (3) için ise %42.93 olarak ölçülmüştür. Gözlenen azot değerleri beklenen sonuçlar ile uyumludur çünkü saf kitosanın azot içeriği %7 civarındadır ve %44.25 azot içeriğine sahip gübrenin Kitosan ile kaplanması oluşan kaplanmış ve çapraz bağlanmış gübrenin azot içeriğini az da olsa düşürecektir.

4.5.2 TGA

Üre gübresinin kendisi ile kitosan, melas ve selüloz ile kaplandıktan sonraki materyallerin termal özellikleri TGA analizi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.25 verilmiştir. Kerevit kabuklarından üretilen kitosanın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 297.2 C'de maksimum pik yapan bozulma ise kitosanın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %76.5'i bozunmuş ve geriye %23.5 kül kalmıştır.

Disk üretiminde kullanılan melasın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak

uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 229.9 C’de maksimum pik yapan bozulma ise melasın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %70.7’si bozunmuş ve geriye %29.3 kül kalmıştır.

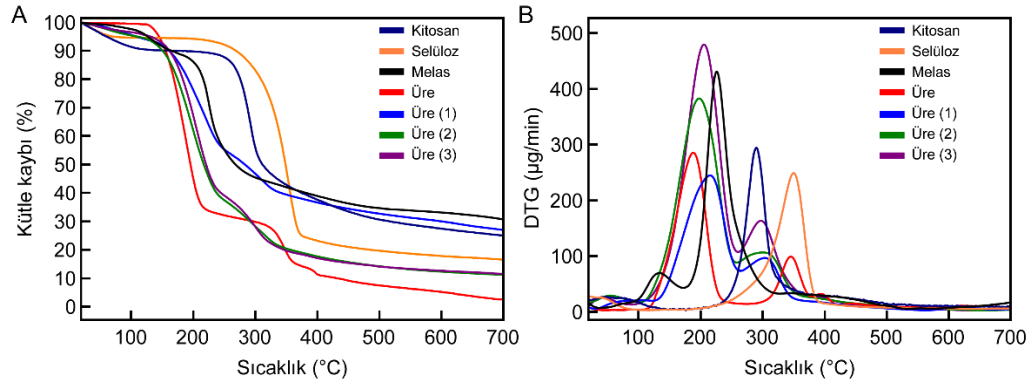
Disk üretiminde kullanılan selülozun TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C’ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 354.7 °C’de maksimum pik yapan bozulma ise selülozun bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %84.6’sı bozunmuş ve geriye % 14.4 kül kalmıştır.

Üre ticari gübresinin TGA analizi sonucu iki basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 190.6 C’de maksimuma ulaşarak yaklaşık %70.1 civarında kütle kaybı görülmüştür. Ardından 348.4 C’de pik yaparak ve %18.4’lük kütle kaybı kaydedilmiştir. Bu iki bozunma basamaklarından sonra materyalin tamamına yakınının bozunduğu görülmüştür.

Üre (1) materyalinin TGA analiz sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 75,6 °C’de % 5.5’lik kütle kaybı görülmüştür. Diğer bozunma basamaklarında 218.9°C’de % 42.6’lık kütle kaybı, 307.7 °C’de ise %26.1’lik kütle kaybı kaydedilmiştir. Gerçekleşen bu bozunma basamaklarından sonra Üre (1) materyalinin yaklaşık %74.2 si bozunmuş ve geriye %25.8 kül kalmıştır.

Üre (2) materyalinin TGA analiz sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 57,8 °C’de % 4.7’lik kütle kaybı görülmüştür. 202.5 °C’de pik yaparak % 60.1’lik kütle kaybı gözlenmiştir. Son basamakta 309.9 °C’de ise % 25.7’lik kütle kaybı kaydedilmiştir. Gerçekleşen bu bozunma basamaklarından sonra Üre (2) materyalinin yaklaşık % 90.5’i bozunmuş ve geriye % 9.5 kül kalmıştır.

Üre (3) materyalinin TGA analiz sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 43.5 °C’de % 3.1’lik kütle kaybı görülmüştür. 208.7 °C’de pik yaparak % 60.4’lük kütle kaybı gözlenmiştir. Son basamakta 301.6 °C’de ise % 26.6’lik kütle kaybı kaydedilmiştir. Gerçekleşen bu bozunma basamaklarından sonra Üre (3) materyalinin yaklaşık % 90.1’i bozunmuş ve geriye % 9.9 kül kalmıştır.



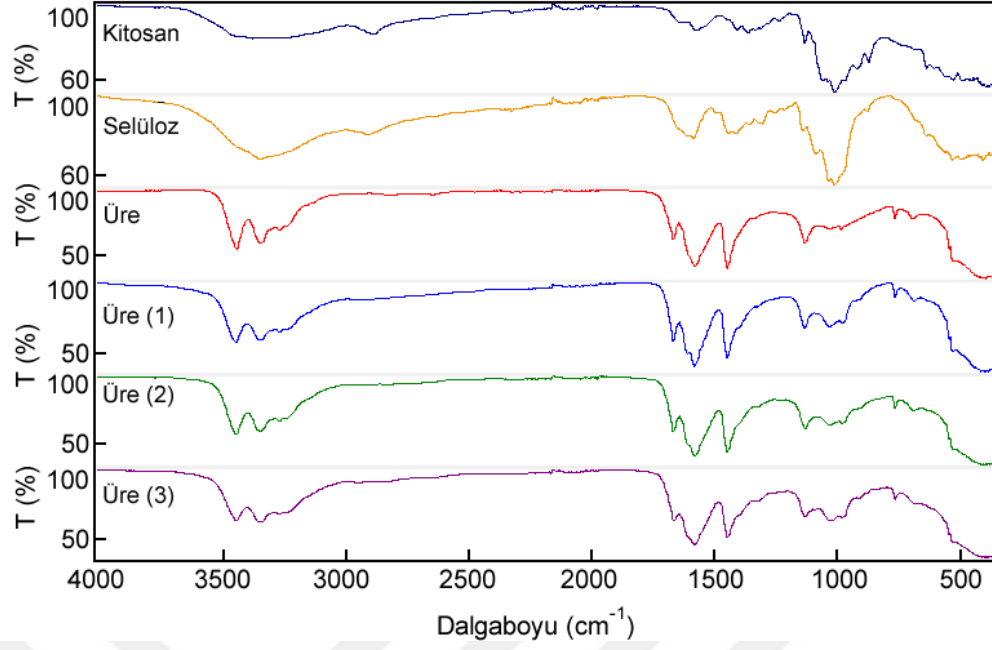
Şekil 4.25. Kitosan, melas, selüloz, üre ve elde edilen materyallerin Termogravimetrik analiz sonuçları

4.5.3 FT-IR

Kitosanın üre gübresi ile karışımı sonucu elde edilen malzemelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.26 de verilmiştir. Kitosan spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2875.55 cm^{-1}) ve -OH bağlarına (3285.27 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü. 1653.94 , 1578.17 , 1375.37 ve 1028.96 cm^{-1} deki zirveler sırasıyla amid I (C=O gerilmesi), amid II (N-H eğilme), amid III (C=N gerilmesi) ve kitosanın C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Selülozun spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2899.79 cm^{-1}) ve -OH bağlarına (3331.25 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü (Proniewicz vd.,2001).

Ürenin kızılotesi spektrumunda karakteristik 3427.41 cm^{-1} ve 3327.76 cm^{-1} bir çift amid -NH₂ gerilme bandı gözlemlenmiştir. C-N gerilmesinden dolayı 1458.27 cm^{-1} 'de keskin bir tepe noktası oluşmuş, amid C = O 1675.14 cm^{-1} 'de germe ve 1589.11 cm^{-1} , 1148.81 ve 551.72 cm^{-1} 'de N-H bükülme bantları gözlemlenmiştir (Araújo vd., 2017).

Kitosan, melas ve selüloz ile üre kompozitlerinin spektrumlarında N-H titreşim bandına atfedilen kitosanın 1578 cm^{-1} 'deki tepe noktası Üre (1), Üre (2) ve Üre (3) de sırasıyla 1590.52 , 1589.33 ve 1590.35 cm^{-1} olarak gerçekleşmiş ve bu kayma kitosan ile gübreler arasındaki elektrostatik etkileşimi doğrulamaktadır. Çizelge 4.14 de elde edilen kitosan ve malzemelere ait diğer önemli pik zirveleri görülmektedir.



Şekil 4.26. Kitosan, selüloz, üre ve elde edilen materyallerin FTIR spektrumları

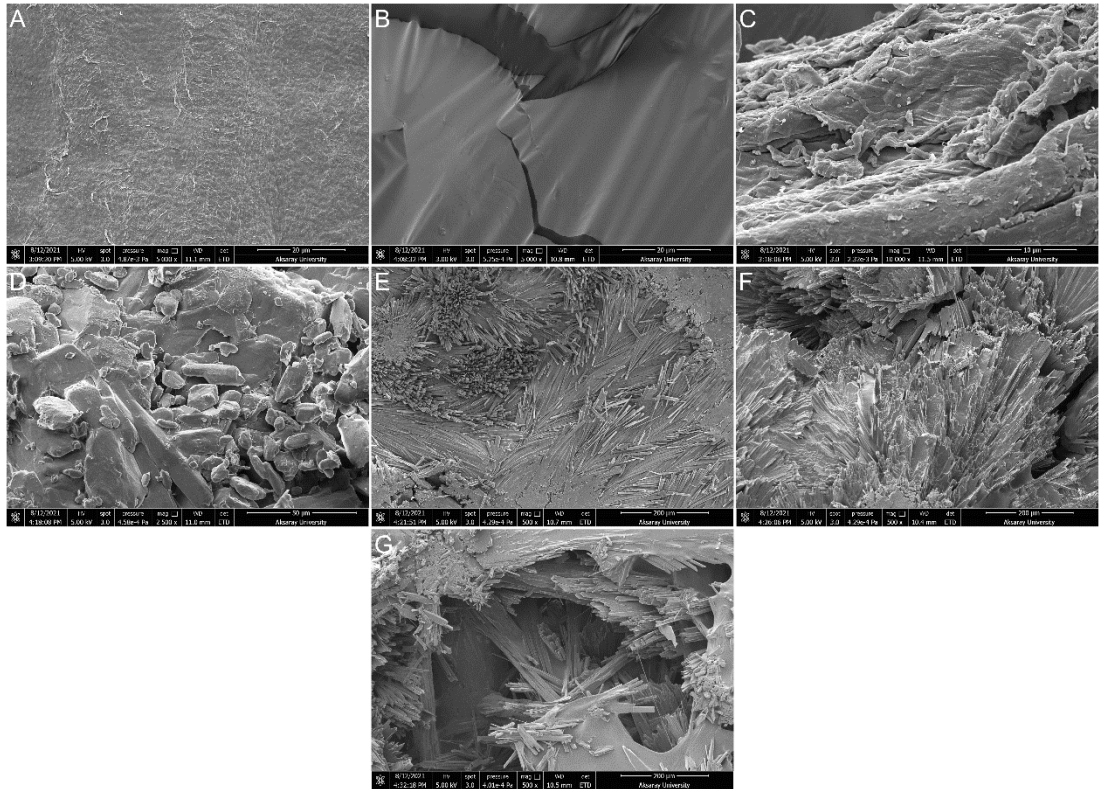
Çizelge 4.14. Kitosan, selüloz, üre ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları

Fonksiyonel gruplar ve titreşim modları	Kitosan cm ⁻¹	Selüloz cm ⁻¹	Üre cm ⁻¹	Üre (1) cm ⁻¹	Üre (2) cm ⁻¹	Üre (3) cm ⁻¹
O-H gerilme	3358	3331	3427	3429	3428	3427
CH ₃ simetrik gerilme	2875	2899	2801	-	-	-
C=O ikincil amid gerilme	1653	-	1675	1676	1675	1673
N-H band, C-N gerilme	1578	1594	1589	1590	1589	1590
CH ₂ sonu ve CH ₃ deformasyon	1419	1424	1458	1480	1459	1458
CH ₃ simetrik deformasyon	1375	1317	-	-	-	-
Asimetrik köprü oksijen gerilmesi	1149	1156	1148	1150	1148	1149
C-O-C asimetrik faz halkasında gerilme	1076	-	1049	1049	1049	1049
C-O asimetrik faz halkasında gerilme	1028	1030	-	-	-	-
CH ₃ sallanma	940	-	-	-	-	-
CH halka gerilme	893	-	-	-	-	-

4.5.4 SEM/EDS

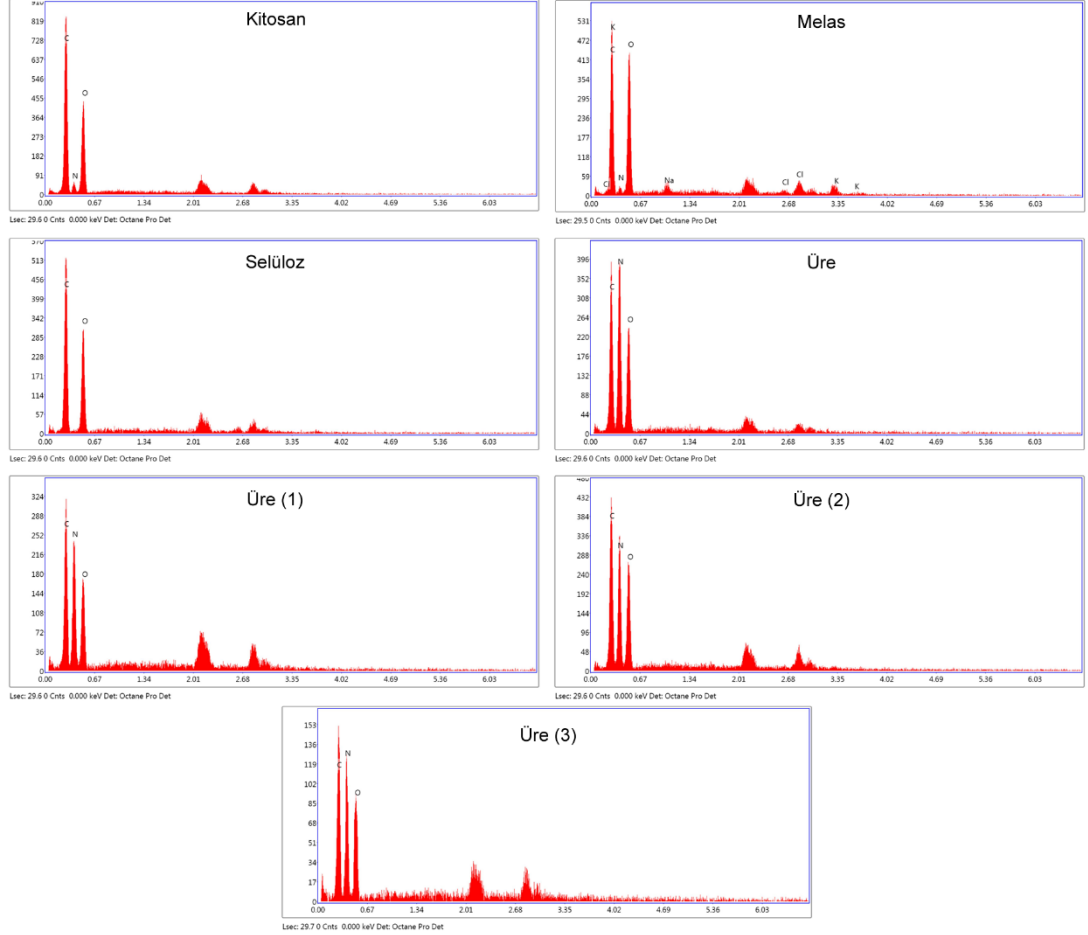
Şekil 4.27 de kitosan, melas ve selüloza üre gübresinin dahil edilmesi ile oluşan disk materyaller Üre (1), Üre (2) ve Üre (3) kompozitlerin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler, kitosanın, melasın ve selülozun gübreler uygun şekilde kompozitleri oluşturduğunu göstermektedir. Bileşen maddeler arasındaki etkileşimler kompozitlerde morfolojik değişikliklere neden olabilir (Giroto vd., 2017).

Kitosan ve melas parçacıklarının görüntüsü pürüzsüz yüzeyler ve nispeten düzgün katmanlar gösterirken, selüloz ise nisbeten pürüzlü yüzey alanı göstermektedir. Eşit oranda kitosan, melas ve selüloz ile kaplanan gübreler pürüzlü, engebeli ve sağlam bir yüzey alanı göstermiştir. Morfolojik olarak gübre konsantrasyonları arttıkça biyomalzeme üzerindeki pürüzlülük değişmektedir. Malzemelerin yüzeyi üre ile yüklendiğinde değiştiği görülmüştür. Fiziksel çapraz bağlayıcının da rolü ile kitosanın homojenliği azalırken, gübrelerin de yüzey alanına tutunduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan melas ve selüloz da yine gübre tutunumuna katkıda bulunmuştur. SEM görüntülerinden de anlaşılaçağı üzere çapraz bağlayıcı hazırlanmış gübrelerin çözünme hızını azaltmak için bariyer görevi görebilir.



Şekil 4.27. Kitosan, melas, selüloz, üre ve materyallere ait SEM görüntüleri

Disk malzemelerin element içeriği Şekil 4.28. de gösterilmiştir. Elde edilen biyomateryellerin 5 içeriği vardır; C, N, O, P, K. Biyomalzemelerin kimyasal yapısı gereği C ve O yüksek oranda bulunan elementlerdir. Üre temelli biyomalzemelerde içerik olarak N fazlalığı gübrenin kimyasal yapısı ve kitosan, melas ve selüloz azot içeriği ile ilgilidir.

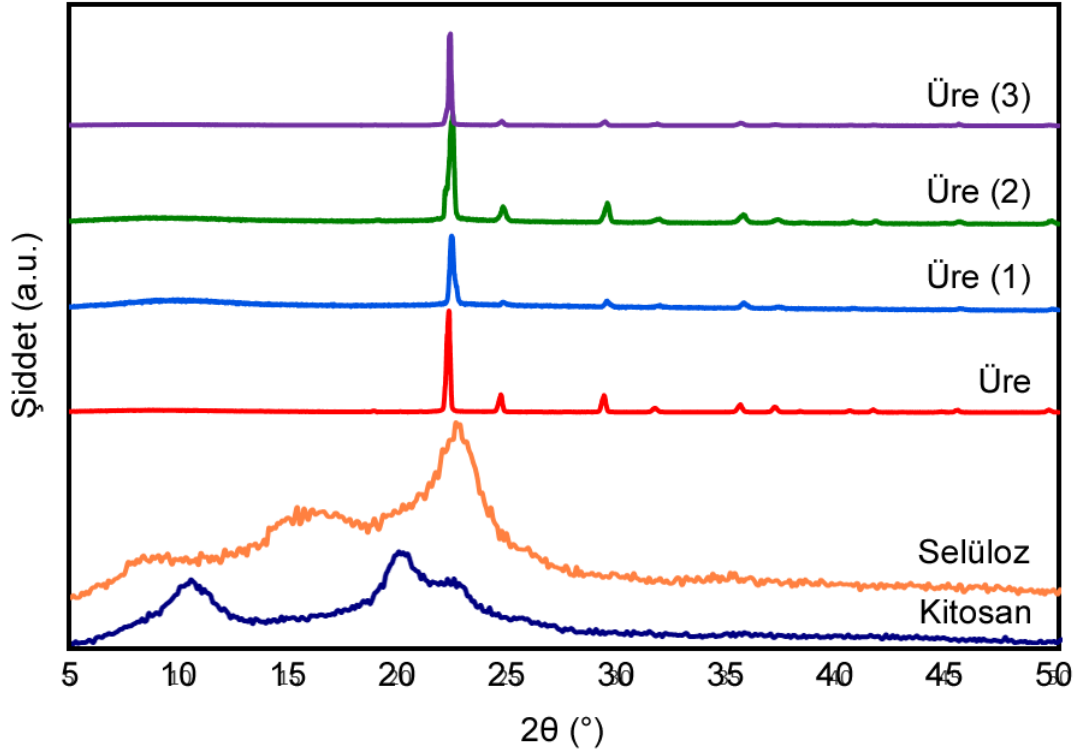


Şekil 4.28. Kitosan, melas, selüloz, üre ve materyallere ait EDS sonuçları

4.5.5 XRD

Kristalinitenin belirlenmesi için XRD analizi yapılmış, çalışmada kitosan ve materyallere ait karakteristik pikler gözlenmiş ve XRD kırınım görüntüsü şekil 4.29 da verilmiştir. XRD incelemesi sonucunda kitosana ait 10° ve 20° karaktesitik keskin tepe pikleri gözlenmiş (Yen vd., 2009). Çalışmada elde edilen kitosanın pik değerleri 10.8° ve 20.1° olarak kaydedilmiştir. Selülozun XRD incelemesinde 16° ve 22.5° pik değerleri görülmüştür. Üre 23° , 25° , 29° , 32° , 36° ve 37° de bir dizi pik oluşturur. Üre XRD analizi sonucunda 22.2° , 24.6° ve 29.2° de majör pikler gözlenmiş ve bu sonuçlar

literatür ile de uyuşmaktadır (Olad vd., 2017; Giroto vd., 2015). Kitosan, melas, selüloz ile belirli miktarlarda karşım ile elde edilen disk materyallerden Üre (1), Üre (2) ve Üre (3) kompozitlerindeki görülen 22.4°, 24.6°, 29.5° ve 35.6° pikleri üre gübresinin uyumlu bir şekilde birlştiğini göstermektedir.



Şekil 4.29. Kitosan, selüloz, üre ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü

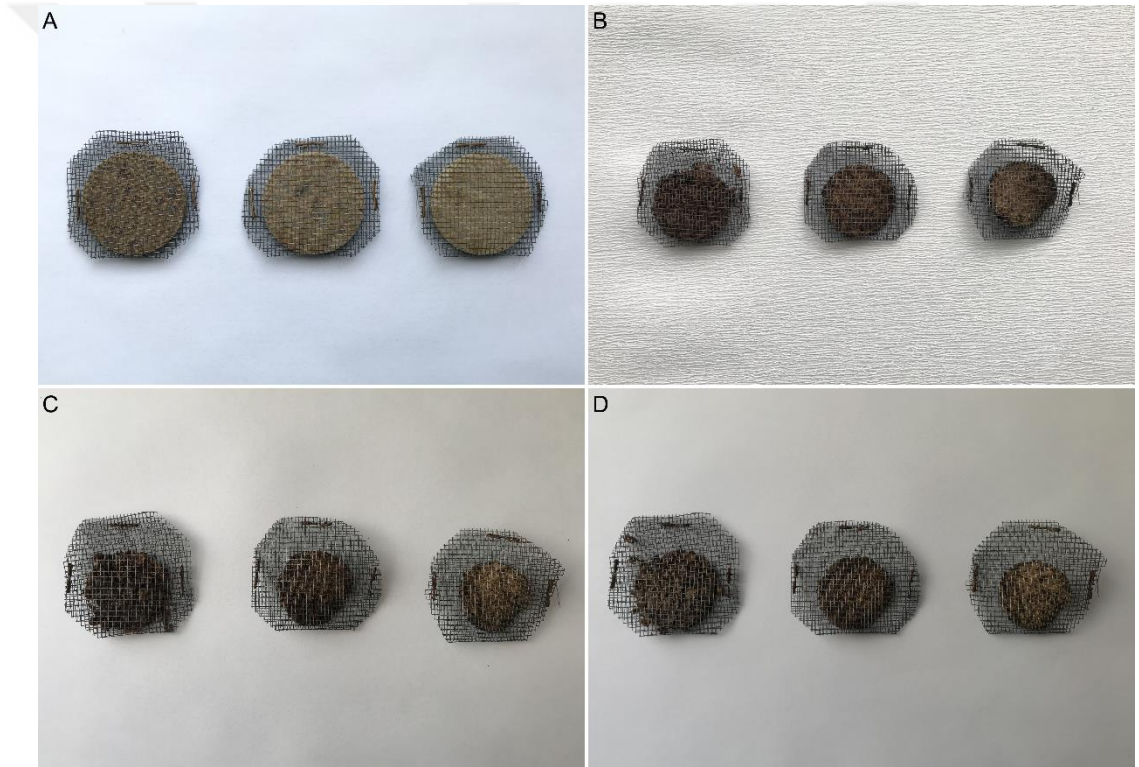
4.5.6 Biyobozunurluk

Hazırlanan kitosan kompozitlerinin biyobozunurluk çalışması kitosan ile farklı oranlarda kaplanan üre gübresinin bozunma kinetiği hakkında fikir verir. Çizelge 4.15. de, bozunmaların karşılaştırılmasında önemli kilo kaybı farklılıkları gözlemlendi. Glikozitler ve amid bağları içeren kitosan, toprakta enzim varlığında parçalanabilir ve bu da nihai kütle kaybını indükleyen parçalanmalarına neden olabilir (Rivero vd., 2013; Yu vd., 2011). Üre gübresinin 30 günlük inkübasyon periyodunda 10. günde %100'lük kısmı bozunurken bu oran Üre (1) kompozitinde %70.02, Üre (2) ve Üre (3) kompozitlerinde ise %78.99 ve %81.71 olarak gözlenmiştir. Kitosan kompozitlerinin üre gübresine göre daha düşük bozunma oranları göstermesi, kitosan ile çapraz bağlı gübrelerin tutunumuna işarettir. Melas ve selülozun da destek malzemesi görevi gördüğü belirlenmiştir. Diğer taraftan kitosan kompozitlerin

içeriklerindeki üre gübre oranları artıkça kontrole yakın bir değer vermeleri belirtilen orandaki kitosanın gübre taşıma kapasitesi ve çapraz bağlayıcı oranı ile ilgilidir. Kitosan gübre karışımlarından Üre (1) kompoziti en ideal oranı sunmaktadır. Bozunma çalışmasının günlere göre görüntüleri Şekil 4.30. de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Malzemelerin bozunma yüzdeleri

	Üre kontrol	Disk Üre (1)	Disk Üre (2)	Disk Üre (3)
10. gün	%100	%70.02	%78.99	%81.71
20. gün	%100	%72.92	%80.02	%83.29
30. gün	%100	%77.47	%84.47	%88.45



Şekil 4.30. Disk üre materyallerine ait bozunma görüntüleri. A) başlangıç, B) 10.gün C) 20. gün D) 30. gün

4.6. Disk 15-15-15 Materyal

4.6.1 Elementel Analiz

Elemental analiz sonuçları kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 gübresi ve üretilen materyaller için Çizelge 4.16 de verildiği şeklindedir.

Çizelge 4.16. Kitosan, melas, selüloz,15-15-15 ve karışımların elementel analiz sonuçları

	N (%)	C (%)	H (%)
Kitosan	7.49	33.46	6.77
Melas	1.98	38.69	6.58
Selüloz	0.8	46.17	5.91
15-15-15	15.12	26.93	4.82
15-15-15 (1)	10.90	20.23	5.21
15-15-15 (2)	11.71	22.40	5.78
15-15-15 (3)	13.25	25.93	6.06

Ticari olarak satın alınan 15-15-15 gübresinin azot içeriği %15.12 olarak belirlenirken bu değer üretilen disk materyallerden 15-15-15 (1) için %10.90, 15-15-15 (2) için %11.71 ve 15-15-15 (3) için ise %13.25 olarak ölçülmüştür. Gözlenen azot değerleri beklenen sonuçlar ile uyumludur çünkü saf kitosanın azot içeriği %7 civarındadır ve %15.12 azot içeriğine sahip gübrenin kitosan ile kaplanmasıyla oluşan kaplanmış ve çapraz bağlanmış gübrenin azot içeriğini az da olsa düşürecektir.

4.6.2 TGA

15-15-15 gübresinin kendisi ile kitosan, melas ve selüloz ile kaplandıktan sonraki materyallerin termal özellikleri TGA analizi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.31 verilmiştir. Kerevit kabuklarından üretilen kitosanın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 297.2 C'de maksimum pik yapan bozulma ise kitosanın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %76.5'i bozunmuş ve geriye %23.5 kül kalmıştır.

Disk üretiminde kullanılan melasın TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 229.9 C'de maksimum pik yapan bozulma ise melasın bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %70.7'si bozunmuş ve geriye %29.3 kül kalmıştır.

Disk üretiminde kullanılan selülozun TGA analizi sonrası iki basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamakta 150 °C'ye kadar gözlenen bozulma yapıdan buharlaşarak

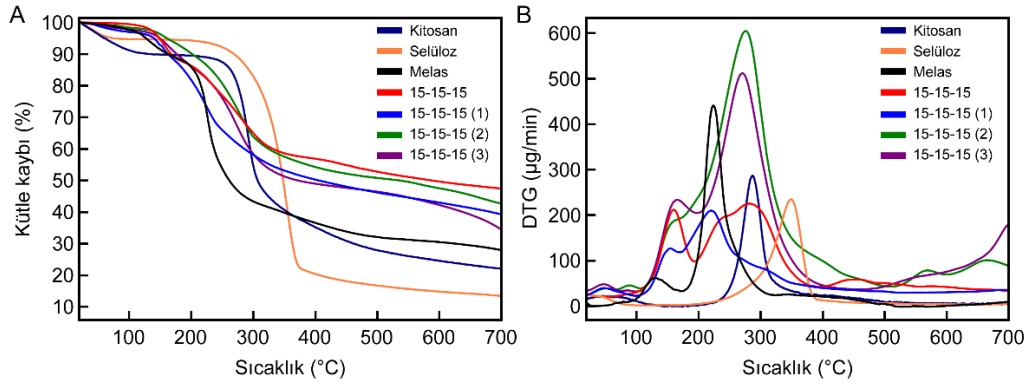
uzaklaşan suya atfedilir. İkinci basamakta ve özellikle 354.7 °C’de maksimum pik yapan bozulma ise selülozun bozulmasına atfedilir. Her iki bozunma basamağı sonrası malzemenin %84.6’sı bozunmuş ve geriye % 14.4 kül kalmıştır.

15-15-15 gübresinin TGA analizi sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 158.8 C’de maksimuma ulaşarak yaklaşık %12.6 civarında kütle kaybı görülmüştür. Ardından 282.1 C’de pik yapan ve %29.6’lık kütle kaybı kaydedilmiştir. Son basamakta ise maksimum bozunma sıcaklığı 454.4C’de %9.4’lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %48.4 kül kalmıştır.

15-15-15 (1) materyalinin TGA analiz sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 54.2 °C’de yaklaşık % 3.0’lük kütle kaybı görülmüştür. Daha sonra 161.6 °C’de yaklaşık %8.3 lük kütle kaybı kaydedilmiştir. Ardından 225.9 °C’de maksimuma ulaşarak % 48.0 kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %40.6 kül kaldığı kayıt edilmiştir.

15-15-15 (2) materyalinin TGA analiz sonucu beş basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk iki basamakta 52.8 °C’de ve 92.9 °C’de ki yaklaşık % 1.8’lik kütle kaybı görülmüştür ve bu bozunma suya atfedilir. Daha sonra sırasıyla 160.9 °C’de % 4.7’lik kütle kaybı gözlenmiştir. 284.2 °C’de pik yaparak % 42.1 ‘lik kütle kaybı gözlenmiştir. Son basamakta 575.0 °C’de yaklaşık %3 lük kütle kaybı kaydedilmiştir. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %44.0 kül kaldığı kayıt edilmiştir.

15-15-15 (3) materyalinin TGA analiz sonucu üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 50.7 °C’de yaklaşık % 1.9’luk kütle kaybı görülmüştür. Daha sonra 168.7 °C’de yaklaşık %11.5 lük kütle kaybı kaydedilmiştir. Ardından 275.0 °C’de maksimuma ulaşarak % 38.0 kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm bu bozunma basamaklarından sonra %36.3 kül kaldığı kayıt edilmiştir.



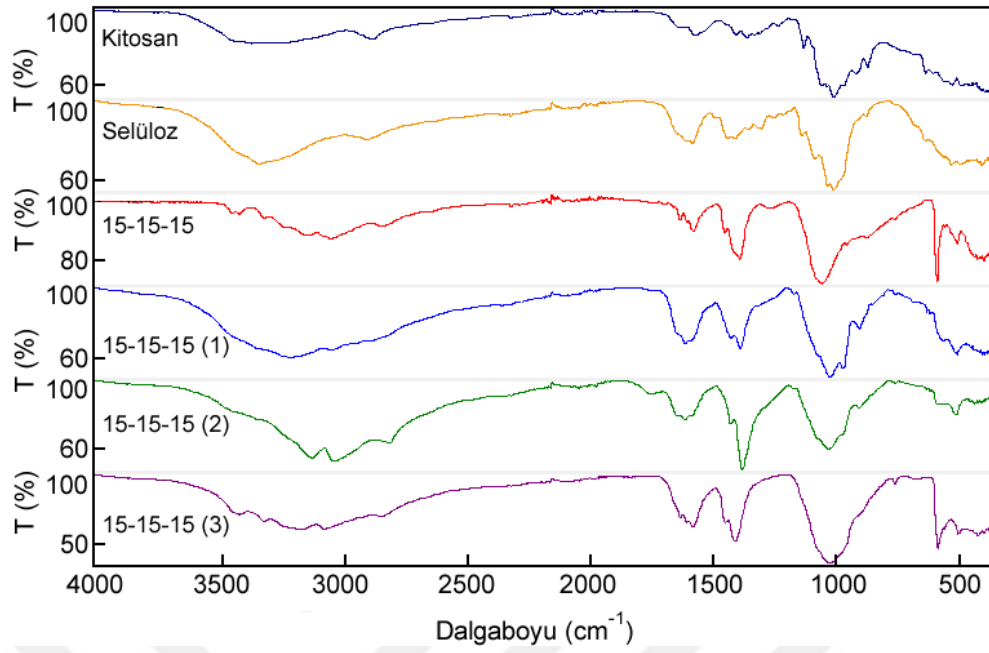
Şekil 4.31. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve elde edilen materyallerin Termogravimetrik analiz sonuçları

4.5.3 FT-IR

Kitosanın üre gübresi ile karışımı sonucu elde edilen malzemelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.32 de verilmiştir. Kitosan spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2875.55 cm^{-1}) ve -OH bağlarına (3285.27 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü. 1653.94 , 1578.17 , 1375.37 ve 1028.96 cm^{-1} deki zirveler sırasıyla amid I (C=O gerilmesi), amid II (N-H eğilme), amid III (C=N gerilmesi) ve kitosanın C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Selülozun spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimlerine (2899.79 cm^{-1}) ve -OH bağlarına (3331.25 cm^{-1}) karşılık gelen karakteristik zirveler görüldü (Proniewicz vd.,2001).

15-15-15 gübresinin kızılötesi spektrumunda 3411.23 cm^{-1} ve 3311.19 cm^{-1} bir çift amid -NH_2 gerilme bandı gözlemlenmiştir. C-N gerilmesinden dolayı 1464.54 cm^{-1} 'de keskin bir tepe noktası oluşmuş, amid C=O 1644.68 cm^{-1} 'de germe 1590.70 , 1071.71 ve 533.18 cm^{-1} de N-H bükülme bantları gözlemlenmiştir.

Kitosan, melas ve selüloz ile 15-15-15 gübresinin oluşturduğu kompozitlerinin spektrumlarında N-H titreşim bandına atfedilen kitosanın 1578 cm^{-1} 'deki tepe noktası disk materyallerden 15-15-15 (1), 15-15-15 (2) ve 15-15-15 (3) de sırasıyla 1621.60 , 1624.45 ve 1591.22 cm^{-1} olarak gerçekleşmiş ve bu kayma kitosan ile gübreler arasındaki elektrostatik etkileşimi doğrulamaktadır. Çizelge 4.17 de elde edilen kitosan ve malzemelere ait diğer önemli pik zirveleri görülmektedir.



Şekil 4.32. Kitosan, selüloz, 15-15-15 ve elde edilen materyallerin FTIR spektrumları

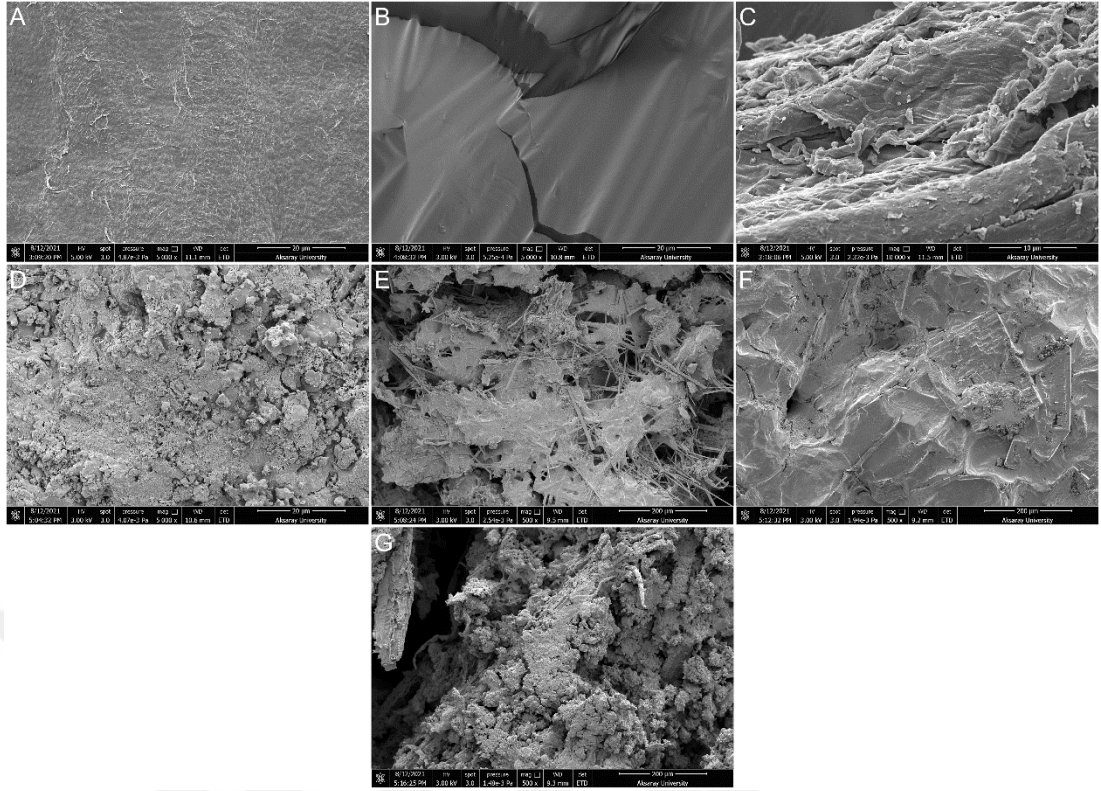
Çizelge 4.17. Kitosan, selüloz, 15-15-15 ve elde edilen malzemelere ait FTIR spektrumları

Fonksiyonel gruplar ve titreşim modları	Kitosan cm ⁻¹	Selüloz cm ⁻¹	15-15-15 cm ⁻¹	15-15-15 (1) cm ⁻¹	15-15-15 (2) cm ⁻¹	15-15-15 (3) cm ⁻¹
O-H gerilme	3358	3331	3411	3209	3118	3409
CH ₃ simetrik gerilme	2875	2899	2837	-	-	-
C=O ikincil amid gerilme	1653	-	1644	1621	1624	-
N-H band, C-N gerilme	1578	1594	1590	-	-	1591
CH ₂ sonu ve CH ₃ deformasyon	1419	1424	1405	1402	1440	1423
CH ₃ simetrik deformasyon	1375	1317	-	-	-	-
Asimetrik köprü oksijen gerilmesi	1149	1156	-	-	-	-
C-O-C asimetrik faz halkasında gerilme	1076	-	1071	1043	1049	1042
C-O asimetrik faz halkasında gerilme	1028	1030	-	-	-	-
CH ₃ sallanma	940	-	-	-	-	-
CH halka gerilme	893	-	-	-	-	-

4.6.4 SEM/EDS

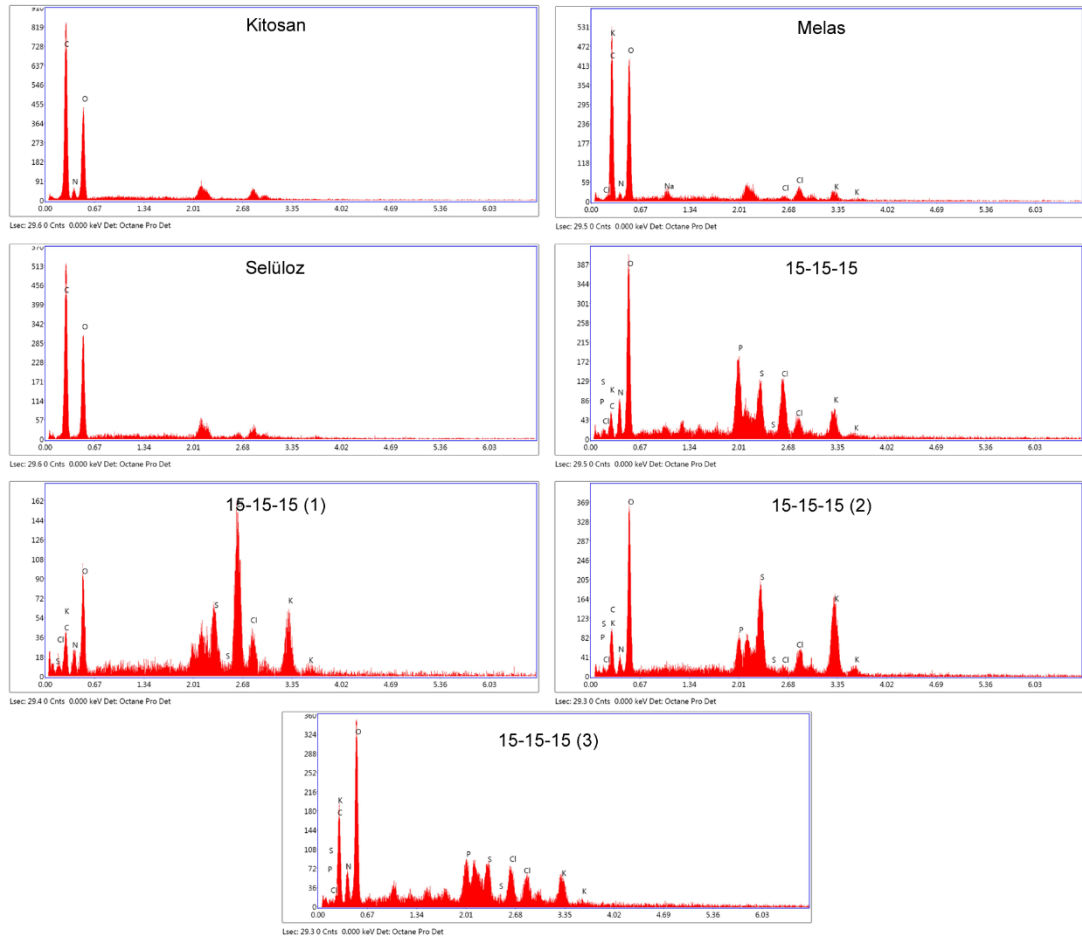
Şekil 4.33 da kitosan, melas ve selüloza 15-15-15 gübresinin dahil edilmesi ile oluşan disk materyaller 15-15-15 (1), 15-15-15 (2) ve 15-15-15 (3) kompozitlerin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler, kitosanın, melasın ve selülozun gübreler uygun şekilde kompozitleri oluşturduğunu göstermektedir. Bileşen maddeler arasındaki etkileşimler kompozitlerde morfolojik değişikliklere neden olabilir (Giroto vd., 2017).

Kitosan ve melas parçacıklarının görüntüsü pürüzsüz yüzeyler ve nispeten düzgün katmanlar gösterirken, selüloz ise nisbeten pürüzlü yüzey alanı göstermektedir. Eşit oranda kitosan, melas ve selüloz ile kaplanan gübreler pürüzlü, engebeli ve sağlam bir yüzey alanı göstermiştir. Morfolojik olarak gübre konsantrasyonları arttıkça biyomalzeme üzerindeki pürüzlülük de değişmektedir. Malzemelerin yüzeyi 15-15-15 ile yüklendiğinde değiştiği görülmüştür. Fiziksel çapraz bağlayıcının da rolü ile kitosanın homojenliği azalırken, gübrelerin de yüzey alanına tutunduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan melas ve selüloz da yine gübre tutunumuna katkıda bulunmuştur. SEM görüntülerinden de anlaşılabacağı üzere çapraz bağlayıcı hazırlanmış gübrelerin çözünme hızını azaltmak için bariyer görevi görebilir.



Şekil 4.33. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve materyallere ait SEM görüntüleri

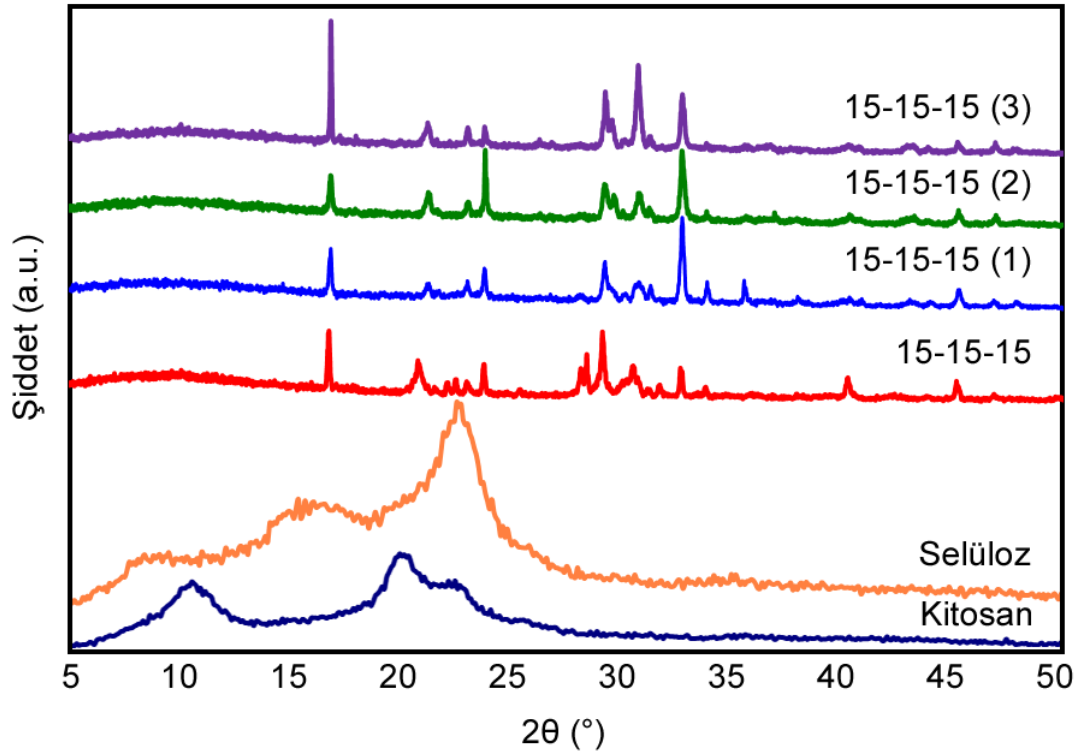
Disk malzemelerin element içeriği Şekil 4.34. de gösterilmiştir. Elde edilen biyomateryellerin 6 içeriği vardır; C, N, O, P, K, S. Biyomalzemelerin kimyasal yapısı gereği C ve O yüksek oranda bulunan elementlerdir. 15-15-15 temelli biyomalzemelerde içerik olarak N,P,K fazlalığı gübrenin kimyasal yapısı ve kitosan, melas ve selüloz azot içeriği ile ilgilidir. S varlığı gübrenin formülasyonunda bulunan katkı maddesini ifade eder.



Şekil 4.34. Kitosan, melas, selüloz, 15-15-15 ve materyallere ait EDS sonuçları

4.6.5 XRD

Kristalinitenin belirlenmesi için XRD analizi yapılmış, çalışmada kitosan ve materyallere ait karakteristik pikler gözlenmiş ve XRD kırınım görüntüsü Şekil 4.35 de verilmiştir. XRD incelemesi sonucunda kitosana ait 10° ve 20° karakteristik keskin tepe pikleri gözlenmiş (Yen vd., 2009). Çalışmada elde edilen kitosanın pik değerleri 10.8° ve 20.1° olarak kaydedilmiştir. 15-15-15 için azot 23° , 25° , 29° , 32° , 36° ve 37° de, fosfor 17.5° , 23° , 29° , 34° , 38.5° , 45° ve 51.5° da, potasyum 17.5° , 24° , 31° , 34° , 46° , 47° ve 49° bir dizi pik oluşturur (Olad vd., 2017; Giroto vd., 2015; Jegatheesan vd., 2012; Xu ve Xue, 2005). 15-15-15 XRD analizi sonucunda benzer pikler gözlenmiş ve bu sonuçlar literatür ile de uyushmaktadır. Kitosan, melas, selüloz ile belirli miktarlarda karışım ile elde edilen disk materyallerden 15-15-15 (1), 15-15-15 (2) ve 15-15-15 (3) kompozitlerindeki görülen 16.8° , 21.3° , 23.8° , 29.2° , 32.7° belirgin pikler, 15-15-15 gübresinin uyumlu bir şekilde birleştiğini göstermektedir.



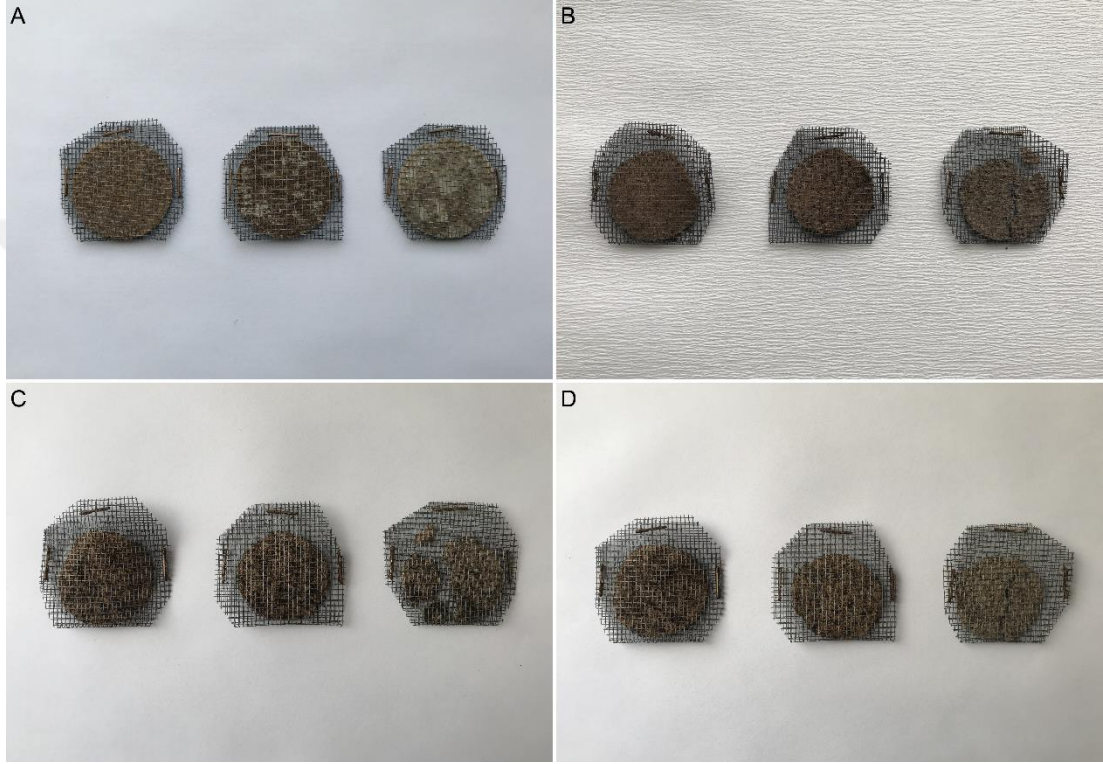
Şekil 4.35. Kitosan, 15-15-15 ve biyomalzemelere ait XRD kırınım görüntüsü

4.6.6 Biyobozunurluk

Hazırlanan kitosan kompozitlerinin biyobozunurluk çalışması kitosan ile farklı oranlarda kaplanan üre gübresinin bozunma kinetiği hakkında fikir verir. Çizelge 4.18. da, bozunmaların karşılaştırılmasında önemli kilo kaybı farklılıkları gözlemlendi. Glikozitler ve amid bağları içeren kitosan, toprakta enzim varlığında parçalanabilir ve bu da nihai kütle kaybını indükleyen parçalanmalarına neden olabilir (Rivero vd., 2013; Yu vd., 2011). 15-15-15 gübresinin 30 günlük inkübasyon periyodunda 30. günde %89.25'lik kısmı bozunurken bu oran 15-15-15 (1) kompozitinde %73.05, 15-15-15 (2) ve 15-15-15 (3) kompozitlerinde ise %81.53 ve %84.14 olarak gözlenmiştir. Kitosan kompozitlerinin üre gübresine göre daha düşük bozunma oranları göstermesi, kitosan ile çapraz bağlı gübrelerin tutunumuna işaretler. Melas ve selülozun varlığı da destek malzemesi olarak uygun olduğu görülmüştür. Diğer taraftan kitosan kompozitlerin içeriklerindeki 15-15-15 gübre oranları artıkça kontrole yakın bir değer vermeleri belirtilen orandaki kitosanın gübre taşıma kapasitesi ve çapraz bağlayıcı oranı ile ilgilidir. Kitosan gübre karışımlarından 15-15-15 (1) kompoziti en ideal oranı sunmaktadır. Bozunma çalışmasının günlere göre görüntüleri Şekil 4.36. de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Malzemelerin bozunma yüzdeleri

	15-15-15 kontrol	15-15-15 (1)	15-15-15 (2)	15-15-15 (3)
10. gün	% 86,02	%68.32	%76.10	%78.82
20. gün	%88,57	%70.19	%80.32	%81.53
30. gün	%89,25	%73.05	%81.53	%84.14



Şekil 4.36. Disk 15-15-15 materyallerine ait bozunma görüntüleri. A) başlangıç, B) 10.gün C) 20. gün D) 30. gün

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, gübre kaplaması için kitosan bazlı yeni sürdürülebilir bir kaplama malzemesi hazırlamada kolay ve çevre dostu bir alternatif sunmaktadır.

Çalışmada elde edilen kitosan temelli toz, film, disk formundaki kitosan gübre kombinasyonları ile kitosanın gübreyi taşıyabilme potansiyeli ortaya konmuş, farklı kullanım alanlarına göre fikir elde edilmiştir. Kitosan gübre kombinasyonlarına uygulanan karakterizasyon işlemleri ile elde edilen malzemelerin özellikleri ortaya konmuştur. FT-IR sonuçları, kitosan ve gübre kombinasyonlarının başarıyla gerçekleştirildiğini doğrulamıştır. SEM görüntüleri kitosan ile gübrelerin çapraz bağlayıcı varlığında iyi bir bağlanma gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Çapraz bağlayıcının varlığı bozunma kinetiğini geciktirmektedir. Buna ek olarak farklı destek malzemeleri ile güçlendirilen kitosan gübre kombinasyonlarının taşıma kapasitesi ve dayanıklılığı da belirlenmiştir. Bu etki topraktaki bozunma süreci için oldukça faydalı görünmektedir. Hazırlanan formülasyonların biyobozunması üzerine yapılan çalışma, bunların yavaş bozunma davranışını desteklemiştir.

Çalışmada elde edilen toz gübreler ile kitosanın üre ve 15-15-15 gübresini taşıma kapasiteleri belirlenmiş, kitosanın belirli oranlardaki gübreleri taşıyabilmesi ve toprak şartlarında ki bozunma yüzdeleri ile gübrelerin durumu incelenmiştir. Üre varlığının bozunmayı hızlandığı, bunu yanında kitosan-15-15-15 malzemelerinin daha geç bir bozunma gösterdiği görülmüştür. Bu durum en ideal gübre yoğunluğunun da hangisi olabileceği noktasında fikir vermiştir.

Elde edilen film malzemelere bakıldığında benzer bir durum gözükmekte olup üre varlığının kitosana etki ettiği, melasın da bozunmayı bir miktar hızlandırırsa da iyi bir destek malzemesi olabileceği ve atık ürünün tarım uygulamalarına geri kazandırılması noktasında olumlu sonuçlar verebileceği görülmüştür.

Diğer taraftan elde edilen disk materyallerin kitosan, melas, selüloz ve gübreler ile iyi bir karışım oluşturabileceği, daha önceki çalışmalara bakıldığında selülozun da su tutma, bozunma gibi durumlarda malzemeyi destelediği görülmüştür.

Çalışmamızda elde edilen malzemeler, yapılan mevcut çalışmalara da bakıldığında kitosan temelli biyobozunur malzemelere göre umut verici yaklaşımlar ortaya

koymuştur. Her ne kadar sentetik polimerlerle kaplanan gübrelerin bozunma davranışları doğal polimerlere göre farklılık gösterse de; doğal, atık ve evre dostu ürünlerin tarıma kazandırılması ve iyileştirilebilir yönleri olması sürdürülebilir tarım açısından da umut vermektedir. Farklı oranlarda ve formlarda hazırlanan malzemelerin bitkisel üretimde, bitki çeşidine ve ihtiyaı olan besin miktarına göre çeşitli kullanım olanakları sunmuştur. Çalışma neticesinde hazırlanan kitosan gübre formülasyonlarının ve değişik formlarının tarım ve bahçecilik uygulamalarında gübre kullanımını konusunda doğal bir alternatif olabileceğini göstermektedir.



KAYNAKLAR

- Akalın, G.O., Pulat, M., 2020. Controlled release behavior of zinc-loaded carboxymethyl cellulose and carrageenan hydrogels and their effects on wheatgrass growth, *Journal of Polymer Research* 27: 6.
- Akyüz, B., 2017. Diplopod Vücut Segmentlerinden 3 Boyutlu Kitosan Üretimi ve Biyoteknolojik Uygulamaları. Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji ve Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi.
- Araújo, B.R., Romão, L.P.C., Doumer, M.E., Mangrich, A.S., 2017. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. *J. Environ. Manage.* 190, 122–131.
- Assimi, E.T., Lakbita, O., Meziane, A.E., Khouloud, M., Dahchour, A., Beniazza, R., Boulif, R., Raihane, M., Lahcini, M., 2020. Sustainable coating material based on chitosan-clay composite and paraffin wax for slow-release DAP fertilizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161. 492-502.
- Assimi, T.E., Blazic, R., Vidovic, E., Raihane, M., Meziane, A.E., Baouab, M.H., Khouloud, M., Beniazza, R., Kricheldorf, H., Lahcini, M., 2021. Polylactide/cellulose acetate biocomposites as potential coating membranes for controlled and slow nutrients release from water-soluble fertilizers. *Progress in Organic Coatings*, 156. 106255.
- Azam, F., Malik, K. A., and Sajjad, M. I., 1985. Transformations in soil and available to plants of ^{15}N applied as inorganic fertilizer and legume residues. *Plant and Soil*, 86: 3-13.
- Azeem, B., Kushaari, K., Man, Z.B., Basit, A., Thanh, T.H., 2014. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer, *J. Control. Release* 181. 11–21.
- Bajpai, A., Giri, A., 2002. Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals *React. Funct. Polym.* 53, 125.
- Behin, J., Sadeghi, N., 2016. Utilization of waste lignin to prepare controlled-slow release urea, *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.* 5. 289–299.
- Chen, J., Lü, S., Zhang, Z., Zhao, X., Li, X., Ning, P., Liu, M., 2018. Environmentally friendly fertilizers: a review of materials used and their effects on the environment, *Sci. Total Environ.* 613–614. 829–839
- Chen, C., Zong, L., Wang, J., Xie, J., 2021. Microfibrillated cellulose reinforced starch/polyvinyl alcohol antimicrobial active films with controlled release behavior of cinnamaldehyde. *Carbohydrate Polymers*, 272. 118448.
- Davidson, D., Gu, F. X. J. 2012. Materials for Sustained and Controlled Release of Nutrients and Molecules To Support Plant Growth, *Agric. Food Chem.* 60, 870.

- Davidson, D., Gu, F.X., 2012. Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth, *J. Agric. Food Chem.* 60. 870–876.
- De Niro Gazola, R., Buzetti, S., Dinalli, R.P., Filho, M.C.M.T., De Souza Celestrino, T., 2013. Efeito residual da aplicação de fosfato monoamônio revestido por diferentes polímeros na cultura de milho, *Rev. Ceres.* 60. 876–884.
- Devassine, M., Henry, F., Guerin, P., Briand, X., 2002. Coating of fertilizers by degradable polymers, *Int. J. Pharm.* 242. 399–404.
- Dos Santos, B.R., Bacalhau, F.B., Pereira, T.D.S., Souza, C.F., Faez, R., 2015. Chitosan montmorillonite microspheres: a sustainable fertilizer delivery system, *Carbohydr. Polym.* 127. 340–346.
- El, T., Manal, A., Raihane, M., El, A., Mehdi, M., Rachid, K., 2020. Poly (ϵ -caprolactone)-g-guar gum and poly (ϵ -caprolactone)-g-halloysite nanotubes as coatings for slow-release DAP fertilizer, *J. Polym. Environ.*
- Flores-Rojas, A.I., Díaz-Flores, P.E., Medellín-Castillo, N.A., Ovando-Medina, V.M., · Rodríguez-Ortiz, J.C., 2020. Biomaterials based on chitosan/orange peel as a controlled release matrix for KNO₃: synthesis, characterization and their performance evaluation, *Iranian Polymer Journal* 29. 1007–1017.
- Giroto AS, Guimarães GGF, Foschini M, Ribeiro C. 2017. Role of slow-release nanocomposite fertilizers on nitrogen and phosphate availability in soil. *Sci Rep.* 7:1–11.
- Giroto, S., Fidélis, C., Ribeiro, 2015. Controlled release from hydroxyapatite nanoparticles incorporated into biodegradable, soluble host matrixes, *RSC Adv.* 104179–104186
- Guo, M., Liu, M., Hu, Z., Zhan F., Wu, L., 2005. Preparation and properties of a slow release NP compound fertilizer with superabsorbent and moisture preservation, *J. Appl. Polym. Sci.* 96. 2132–2138.
- He, D. Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Lei, L., 2018. Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks, *TrAC-Trends Anal. Chem.* 109. 163–172.
- Hipps, N.A., Higgs, K.H., Collard, L.G. and Samuelson, T.J. 1994. Effects of Irrigation and Nitrogen Fertilizer on the Growth and Nutrient Relations of *Prunus avium* L and 'Colt' (*Prunus avium* x *Prunus pseudocerasus*) in the Nursery and after Transplantation. *Ann Sci For* 51, 433-445.
- Jacobs, D.F., Salifu, K.F. and Seifert, J.R. 2005. Growth and Nutritional Response of Hardwood Seedlings to Controlled-Release Fertilization at Outplanting. *For. Ecol. Manage.* 214(1-3), 28-39.

- Jamnongkan, T., Kaewpirom, S., 2010. Potassium release kinetics and water retention of controlled-release fertilizers based on chitosan hydrogels. *J. Polym. Environ.* 18, 413–421,
- Jegatheesan, A., Murugan, J., Neelagantaprasad, B., Rajarajan, G., 2012. FTIR, XRD, SEM, TGA investigations of ammonium dihydrogen phosphate (ADP) single crystal, *Int. J. Comput. Appl.* 53.
- Jing, W., Song, L., Yukun, Q., Xiaolin, C., Rong'e, X., Huahua, Y., Kecheng, L., Pengcheng, L., 2016. Preparation and characterization of controlled-release fertilizers coated with marine polysaccharide derivatives, *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 17.
- Kaşgöz, H., Durmuş, A., Kaşgöz, A., 2008. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal, *Polym. Adv. Technol.* 19. 213–220.
- Khan, S., Hanjra, M.A., 2009. Footprints of water and energy inputs in food production—global perspectives, *Food Policy* 34 130–140.
- Koc, B., Akyuz, L., Cakmak, Y.S., Sargin, I., Salaberria, A.M., Labidi, J., Ilk, S., Cekic, F.O., Akata, I., Kaya, M., 2020. Production and characterization of chitosan-fungal extract films. 35.
- Li, J., Hu, Y.S., Pu, L.M., Guo, G.S., Niu, H.Y., 2014. Preparation of an environmental friendly slow release nitrogen fertilizer. *Adv. Mater. Res.* 1015, 346–349,
- Li, T., Gao, B., Tong, Z., Yang, Y., Li, Y., 2019. Chitosan and graphene oxide nanocomposites as coatings for controlled-release fertilizer, *Water Air Soil Pollut.* 230.
- Lubkowski, K., 2014. Coating fertilizer granules with biodegradable materials for controlled fertilizer release, *Environ. Eng. Manag. J.* 13. 2573–2581.
- Majeed, Z., Ramli, N.K., Mansor, N., Man, Z., 2015. A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes, *Rev. Chem. Eng.* 31. 69–95.
- Mohammadi, N., Shariatmadari, H., Khademi, H., Bazarganipour, M., 2020. Coating of sepiolite-chitosan nanocomposites onto urea increases nitrogen availability and its use efficiency in maize, *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66. 884–896.
- Olad, A., Zebhi, H., Salari, D., Mirmohseni, A., Tabar, A.R., 2018. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. *Materials Science & Engineering C.* 90. 333–340.

- Olad, H., Gharekhani, A., Mirmohseni, A., Bybordi, 2017. Synthesis, characterization, and fertilizer release study of the salt and pH-sensitive NaAlg-g-poly (AA-co-AAm)/ RHA superabsorbent nanocomposite, *Polym. Bull.* 74. 3353–3377.
- Pang, W., Hou, D., Wang, H., Sai, S., Wang, B., Ke, J., Wu, G., Li, Q., Holtzapple, M.T., 2018. Preparation of microcapsules of slow-release NPK compound fertilizer and the release characteristics. *J. Braz. Chem. Soc.* 29, 2397–2404,
- Proniewicz, L. M., Paluszkiewicz, C., Weselucha-Birczysimska, A., Majcherczyk, H., Bara simnski, A., Konieczna, A. J., 2001. *Mol. Struct.* 596, 163–169.
- Ramli, R.A., 2019. Slow release fertilizer hydrogels: a review, *Polym. Chem.* 10. 6073–6090.
- Rivero, S., García, M.A., Pinotti, A., 2013. Physical and chemical treatments on chitosan matrix to modify film properties and kinetics of biodegradation, *J. Mater. Phys. Chem.* 1. 51–57.
- Rivero, S., García, M.A., Pinotti, A., 2013. Physical and chemical treatments on chitosan matrix to modify film properties and kinetics of biodegradation, *J. Mater. Phys. Chem.* 1. 51–57.
- Sempeho, S., Kim, H. T., Mubofu, E., Hilonga, A. Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers. *Adv. Chem.* 2014, 1.
- Suratman, A., Purwaningsih, D.R., Kunarti, E.S., Kuncaka, A., 2020. Controlled Release Fertilizer Encapsulated by Glutaraldehyde-Crosslinked Chitosan Using Freeze-Drying Method, 20 (6). 1414-1421.
- Tomaszewska, M., Jarosiewicz, A., 2006. Encapsulation of mineral fertilizer by polysulfone using a spraying method, 198. 346–352.
- Trenkel, M.E., 2010. Slow- and Controlled-release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture.
- U. U. Nations, World Population Projected to Reach 9.6 Billion by 2050, United Nations (UN), Departament of Economy and social affairs, 2013.
- Versino, F., Urriza, M., García, M.A., Eco-compatible cassava starch films for fertilizer controlled-release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134. 302–307.
- Vo, P.T., Nguyen, H.T., Trinh, H.T., Nguyen, V.M., Le, A.T., Tran, H.Q., Nguyen, T.T.T., 2021. The nitrogen slow-release fertilizer based on urea incorporating chitosan and poly(vinyl alcohol) blend. *Environmental Technology & Innovation*, 22.101528.
- Wu, L., Liu, M., Liang, Rui., 2008. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention, *Bioresour. Technol.* 99. 547–554

- Wu, L., Liu, M., 2008. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention, *Carbohydr. Polym.* 72. 240–247.
- Xiao, X., Yu, L., Xie, F., Bao, X., Liu, H., Ji, Z., Chen, L., 2017. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer, *Chem. Eng. J.* 309. 607–616.
- Xu, D., Xue, D., 2005. Morphology control of KDP crystallites, *Phys. B Condens. Matter* 370. 84–89.
- Yang, Y.C., Zhang, M., Li, Y., Fan, X.H., Geng, Y.Q., 2012. Improving the quality of polymercoated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets, *J. Agric. Food Chem.* 60. 11229–11237.
- Yu, J.H., Wang, J.L., Wu, X., Zhu, P.X., Rychter, P., Kot, M., Bajer, K., Rogacz, D., Šišková, A., Kapušniak, J., Behin, J., Sadeghi, N., Essawy, H.A., Ghazy, M.B.M., El-Hai, F.A., Mohamed, M.F., Polym, E., Efficace, U., Liu, X., Yang, Y., Gao, B., Li, Y., Chien, S.H., Prochnow, L.I., Cantarella, H., Matet, M., Mishra, S.K., Kannan, S., 2016. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth, *Starch/ Staerke*. 40. 1–8
- Yu, Y., Zhu, C., Liu, Y., Zhang, E., Kong, Y., 2011. Synthesis and characterization of n-maleyl chitosan-cross-linked poly(acrylamide)/montmorillonite nanocomposite hydrogels, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 50. 525–529.
- Zhang, X., Liu, Y., Lu, P., Zhang, M., 2020. Preparation and properties of hydrogel based on sawdust cellulose for environmentally friendly slow release fertilizers. *Green Process Synth.* 9, 139–152,

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Bektaş AYIK

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Selçuk Üniversitesi, Bitki Koruma Bölümü, 2007-2011

Yüksek Lisans : Selçuk Üniversitesi, Entomoloji Anabilim Dalı, 2011-2014

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Eğirdir Bahçe Kùltürleri Enstitüsü / Yaz Stajı-2010
2. Erasmus Öğrenci değişim Programı-2010

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

1. Ayık, B., Çakmak. Y.S., Kaya. M., 2021. 15-15-15 gübresinin kitosan ile kaplanması ve elde edilen toz malzemelerin karakterizasyonu. Aksaray University Journal of Science and Engineering, volüme 5, issue 2. 113-124. doi: 10.29002/asujse.1024256