

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TARIMSAL UYGULAMALARDA KULLANILMASI AMACIYLA KOMPOZİT
HİDROJEL MALZEMELERİN HAZIRLANMASI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Tuba ERŞEN DUDU
DANIŞMAN: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

VAN-2018

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TARIMSAL UYGULAMALARDA KULLANILMASI AMACIYLA KOMPOZİT
HİDROJEL MALZEMELERİN HAZIRLANMASI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Tuba ERŞEN DUDU

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2017-6228 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Nahit AKTAŞ danışmanlığında, Tuba ERŞEN DUDU tarafından sunulan "Tarımsal Uygulamalarda Kullanılması Amacıyla Komposit Hidrojel Malzemelerin Hazırlanması" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 04/09/2018 tarihin de aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

İmza: 

Üye: Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

İmza: 

Üye: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

İmza: 

Üye: Doç. Dr. Şenol KUBİLAY

İmza: 

Üye: Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 21/09/2018 tarih ve 2018/46-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza: 
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Suat SENSOY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Tuba ERŞEN DUDU

ÖZET

TARIMSAL UYGULAMALARDA KULLANILMASI AMACIYLA KOMPOZİT HİDROJEL MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

ERŞEN DUDU, Tuba
Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ
Eylül 2018, 213 sayfa

Sunulan tezde, dimetil akrilamit (DMAAm), maleik asit (MA) ve Nişastadan oluşan bir seri kompozit hidrojel sentezlenmiştir. Metilenbisakrilamit çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış ve bu kompozit hidrojellerin tarımsal amaçlı kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sentez redoks polimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilmiş ve sentezlenen kompozit hidrojellerin yüzeyi asit ve baz ile modifiye edilmiştir. Kullanım amacına uygun olarak; saf su, kuyu suyu, musluk suyu, baraj suyu ve farklı pH değerlerinde şişme, Fourier Transform Infrared Spektrofotometre ve Termogravimetrik analiz cihazları kullanılarak yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Kompozit hidrojel yapısına MA ve Nişastanın eklenmesi ile hidrojellerin denge şişme değerlerinin arttığı gözlenmiş ve en yüksek denge şişme değeri p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH kompozit hidrojeli için ölçülmüştür.

Ayrıca sentezlenen kompozit hidrojeller bitkiler için besin kaynağı olan üre ve sülfat iyonu absorpsiyonunda absorbent olarak kullanılmıştır. Absorpsiyon çalışmaları farklı üre ve sülfat iyonu konsantrasyonlarında, farklı pH değerlerinde ve farklı sıcaklık ortamlarında (°C) gerçekleştirilmiş ve kompozit hidrojellerin absorpsiyon performansları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen kompozit hidrojellerin üre ve sülfat iyonu absorpsiyonu için iyi bir absorbent olacağı düşünülmüştür.

Absorpsiyon çalışmaları tamamlandıktan sonra farklı pH değerlerinde, kuyu ve musluk suyu ortamlarında kompozit hidrojellerin salım davranışları ve salım kinetikleri incelenmiştir. Farklı pH ve farklı su ortamlarında yapılan analizlerin sonuçları, tüm kompozit hidrojellerin kümülatif iyon (üre ve sülfat iyonu için) salım miktarlarının % 10 ile % 100 arasında değiştiğini ve yavaş salımın gerçekleştiğini göstermiştir. Salım davranışları Sıfırıncı Derece Kinetik Model, Birinci Derece Kinetik Model, Higuchi Modeli, Korsmeyer-Peppas Modeli ile incelenmiştir. Salım kinetiğinin Korsmeyer-

Peppas Modeline uyduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise üre ve sülfat iyonu yüklü komposit hidrojellerin tarımsal alanlarda kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. Şişme, absorpsiyon ve salım deneyleri esas alınarak p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı üç tür üre yüklü komposit hidrojelin kullanılmasına ve marul bitkisinin gelişimi üzerindeki etkilerinin incelenmesine karar verilmiştir. Deneme süresince bitki boyu, gövde çapı, yaprak sayısı, klorofil ve renk değerleri takip edilerek marul bitkisinin gelişimi üzerinde komposit hidrojellerin etkileri kontrol edilmiştir. Ayrıca denemenin son iki ayı bitkiye kuraklık stresi uygulanmış ve bitkinin verdiği tepkiler izlenmiştir. Deneme sonunda elde edilen veriler ve fotoğraflar sentezlenen komposit hidrojellerin toprak ve bitki yapısı için toksik olmadıklarını, toprak ve bitkilerin ihtiyacı olan nem ve gübreyi rahatlıkla yapılarında tutabildiklerini ve aynı zamanda kontrollü ve uzun sürede salabildiklerini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Absorpsiyon, Komposit hidrojel, Salım, Salım kinetikleri, Sülfat, Tarım, Üre.

ABSTRACT

PREPARATION of COMPOSITE HYDROGEL MATERIALS for AGRICULTURAL APPLICATIONS

ERŞEN DUDU, Tuba
Ph. D. Thesis, Chemical Engineering
Supervisor: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ
September 2018, 213 pages

In the present thesis, a series of composite hydrogels from dimethyl acrylamide (DMAAm), maleic acid (MA) and starch were synthesized. Methylenebisacrylamide was used as a cross-linker during preparation of composite hydrogels. The suitability of those composite hydrogels for agricultural purposes were investigated. Composite hydrogels were synthesized via a redox polymerization technique and the surface of the synthesized composite hydrogels was modified using acids and bases. Characterization of the synthesized composite hydrogels were studied. Their swelling behaviors were conducted in pure, well, tap, dam water, and under different pH values. The structural characterizations were carried out using Fourier Transform Infrared Spectrophotometer and Thermogravimetric Analyzer. It was observed that the equilibrium swelling values of composite hydrogels increased with the addition of MA and Starch to the polymerization reactions. The highest equilibrium swelling value was measured for p(DMAAm-co-MA-co-Starch)/NaOH composite hydrogel.

Synthesized composite hydrogels were also tested as absorbents for the absorption of urea and sulfate ions, which are nutrient sources for plants. Absorption experiments were carried out at different concentrations of urea and sulfate ions, different pH values, and different temperatures (°C). The absorption performances of composite hydrogels were investigated. It was observed that synthesized composite hydrogels were good absorbents for urea and sulfate ions.

After the absorption studies, the release behaviors and release kinetics of composite hydrogels were investigated at different pH values, and under well and tap water environments. The results of analyzes at different pH and different aquatic media have shown that the cumulative ions (for urea and sulfate ion) release of the composite

hydrogels varies between 10 % and 100 %, and the release occurs slowly. The release kinetics of composite hydrogels were also computed with Zero Degree Kinetic Model, First Degree Kinetic Model, Higuchi Model, Korsemeyer-Peppas Model. It was evaluated that Korsemeyer-Peppas Model was the best fitted model.

In the last phase of the study, the suitability of composite hydrogels loaded with urea for agricultural purposes were investigated. Based on the results of the swelling, absorption, and release experiments, three types of urea-loaded composite hydrogels (p(DMAAm-co-MA-co-Starch), p(DMAAm-co-MA-co-Starch)/HCl, and p(DMAAm-co-MA-co-Starch)/NaOH) were deemed to have potential in that regard, and their effects on the growth rate of lettuces were studied. During the investigation, plant size, stem diameter, number of leaves, and chlorophyll and color values were monitored to measure the effects of composite hydrogels on the development of the plants. In addition, drought stress was applied to the plants in the last two months of the study and the response of the plants was observed. The data and photographs obtained at the end of the study indicate that the synthesized composite hydrogels were not toxic to the soil and plant structure. The plants could easily acquire and keep the moisture and fertilizers as they needed, and at the same time, they could release them over a long time and controlled manner.

Keywords: Absorption, Agriculture, Composite hydrogel, Kinetics of release, Release, Sulfate, Urea.

ÖN SÖZ

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen ve yakın ilgisiyle beni sürekli motive eden sayın hocam Prof. Dr. Nahit AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Bitki uygulamalarının her aşamasında yardımcı olan ve imkân sağlayan Prof. Dr. Suat ŞENSOY'a teşekkür ederim

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bilimsel tavsiyeleri ve bana verdiği desteğin yanı sıra gösterdiği ablalık için Dr. Öğr. Üyesi Duygu ALPASLAN'a çok teşekkür ederim.

Bitki uygulamalarında büyük bir özveri ile yanımda olan ve beni yönlendiren Öğr. Gör. Selma KIPÇAK'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen Uzman Çiğdem ÖTER'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımı FDK-2017-6228 no'lu proje ile destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Çalışmalarımı 00911.STZ.2011-1 no'lu proje ile destekleyen Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her döneminde bana destek olan, daima güvenen, sabır gösteren canım aileme ve sevgili eşime çok teşekkür ederim.

2018

Tuba ERŞEN DUDU



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojeller.....	2
1.1.1. Hidrojellerin sınıflandırılması.....	2
1.1.2. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler	4
1.1.2.1. Kütle (bulk) polimerizasyonu	4
1.1.2.2. Çözelti polimerizasyonu/çapraz bağlanma	5
1.1.2.3. Süspansiyon polimerizasyonu	5
1.1.2.4. Emülsiyon polimerizasyonu	5
1.1.3. Hidrojellerde suyun konumu.....	6
1.2. Absorpsiyon	6
1.3. Kontrollü Salım Sistemleri	8
1.3.1. Hidrojel sistemlerinde ilaç salım mekanizmaları.....	9
1.3.1.1. Difüzyon kontrollü sistemler	9
1.3.1.2. Kimyasal kontrollü sistemler	10
1.3.1.3. Çözücünün harekete geçirdiği sistemler	10
1.3.2. Tarımsal uygulamalarda kontrollü salımın yeri.....	11
1.4. Bitki Besin Elementleri.....	12
1.4.1. Çalışmada kullanılan makro besinler.....	13
1.4.1.1. Azot.....	13
1.4.1.2. Kükürt	13
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal	25

	Sayfa
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	25
3.1.2. Cihaz ve aletler	27
3.1.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR)	27
3.1.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA).....	27
3.1.2.3. UV-Vis spektrofotometre (UV-Vis)	27
3.1.2.4. pH metre	27
3.1.2.5. Isıtıcıly manyetik karıştırıcı	27
3.1.2.6. Etüv	27
3.1.2.7. Klorofil ölçer	28
3.1.2.8. Renk ölçer	28
3.1.2.9. Hassas terazi	28
3.2. Yöntem	28
3.2.1. Komposit hidrojjellerin sentezi.....	28
3.2.2. Komposit hidrojjellerin karakterizasyonu.....	30
3.2.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR) analizi... 30	
3.2.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA).....	31
3.2.2.3. Şişme denge değęerlerinin belirlenmesi	31
3.2.2.4. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizmasının belirlenmesi	31
3.2.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin absorpsiyonu	33
3.2.3.1. Adsorpsiyon izotermlieri	35
3.2.3.2. Adsorpsiyon termodinamiği	38
3.2.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı.....	39
3.2.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği.....	40
3.2.5. Tarımsal uygulamalar	42
3.2.5.1. Denemenin kurulması ve yürütülmesi	43
3.2.5.2. Bitki boyu, yaprak sayısı, gövde çapı, sürgün yaş ve kuru ağırlığı.....	44
3.2.5.3. Yaprak hücrelerinde membran zararlanmasının belirlenmesi (Membran İnjury İndex)	44
3.2.5.4. Klorofil miktarı (spad) ve renk ölçümü	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47

4.1. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH Esaslı Komposit	
Hidrojeller.....	47
4.1.1. Komposit hidrojellerin sentezi.....	47
4.1.2. p(DMAAm) esaslı komposit hidrojellerin karakterizasyonu.....	48
4.1.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre analizi	48
4.1.2.2. Termogravimetrik analizi	49
4.1.2.3. Şişme analizi.....	50
4.1.2.4. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması	53
4.1.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin absorpsiyonu	57
4.1.3.1. Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonunun absorpsiyona etkisi..	57
4.1.3.2. pH değerinin absorpsiyona etkisi.....	58
4.1.3.3. Sıcaklığın absorpsiyona etkisi	60
4.1.3.4. Adsorpsiyon izotermi	62
4.1.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	68
4.1.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı.....	69
4.1.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği.....	74
4.2. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	
Esaslı Komposit Hidrojeller	91
4.2.1. Komposit hidrojellerin sentezi.....	91
4.2.2. p(DMAAm-ko-MA) esaslı komposit hidrojellerin karakterizasyonu.....	91
4.2.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre analizi	91
4.2.2.2. Termogravimetrik analizi	93
4.2.2.3. Şişme analizi.....	94
4.2.2.4. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması	97
4.2.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin absorpsiyonu	102
4.2.3.1. Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonunun absorpsiyona etkisi	102
4.2.3.2. pH değerinin absorpsiyona etkisi.....	103
4.2.3.3. Sıcaklığın absorpsiyona etkisi	105
4.2.3.4. Adsorpsiyon izotermi	108
4.2.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	113
4.2.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı.....	114

	Sayfa
4.2.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği.....	118
4.3. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH Esaslı Komposit Hidrojeller	135
4.3.1. Komposit hidrojellerin sentezi.....	135
4.3.2. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) esaslı komposit hidrojellerin karakterizasyonu	136
4.3.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre analizi	136
4.3.2.2. Termogravimetrik analizi	138
4.3.2.3. şişme analizi.....	139
4.3.2.4. şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması	143
4.3.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin absorpsiyonu	148
4.3.3.1. Çözeltilinin başlangıç konsantrasyonunun absorpsiyona etkisi	148
4.3.3.2. pH değerinin absorpsiyona etkisi.....	149
4.3.3.3. Sıcaklığın absorpsiyona etkisi	151
4.3.3.4. Adsorpsiyon izotermi	154
4.3.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	159
4.3.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı.....	160
4.3.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği.....	166
4.4. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH Esaslı Komposit Hidrojellerin Tarımsal Uygulamaları	182
4.4.1. Sulama ve buharlaşma miktarları.....	182
4.4.2. Bitki boyu, yaprak sayısı, gövde çapı, sürgün yaş ve kuru ağırlığı	183
4.4.3. Kuraklık süresi sonunda yaprak hücrelerinde membran zararlanmasının belirlenmesi (Membran İnjury İndex).....	186
4.4.4. Klorofil miktarı (spad) ve renk ölçümü	186
5. SONUÇLAR.....	195
KAYNAKLAR.....	201
ÖZGEÇMİş	213

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde şişme parametreleri.....	55
Çizelge 4.2. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri	57
Çizelge 4.3. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonu için izoterm sabitleri	65
Çizelge 4.4. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonu için izoterm sabitleri	67
Çizelge 4.5. Ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri	69
Çizelge 4.6. Ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	79
Çizelge 4.7. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	82
Çizelge 4.8. Sülfat iyonunun p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	87
Çizelge 4.9. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında sülfat iyonunun p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	90
Çizelge 4.10. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde şişme parametreleri	99
Çizelge 4.11. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri.....	101
Çizelge 4.12. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonu için izoterm sabitleri	110
Çizelge 4.13. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonu için izoterm sabitleri	112

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.14. Ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri	114
Çizelge 4.15. Ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	124
Çizelge 4.16. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	127
Çizelge 4.17. Sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	131
Çizelge 4.18. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	134
Çizelge 4.19. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde şişme parametreleri	145
Çizelge 4.20. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri	147
Çizelge 4.21. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonu için izoterm sabitleri	156
Çizelge 4.22. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonu için izoterm sabitleri	158
Çizelge 4.23. Ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri	160
Çizelge 4.24. Ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	170
Çizelge 4.25. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	172

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.26. Sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	175
Çizelge 4.27. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği	179
Çizelge 4.28. Kuraklık süresince marul bitkisinde tespit edilen bitki boylarına, yaprak sayılarına, gövde çaplarına, yaş ve kuru ağırlıklarına, membran zararlanma indeksine ait ulaşılan son veriler	185
Çizelge 4.29. Kuraklık süresince marul bitkisinde belirlenen klorofil miktarlarına ve renk değerlerine ait ulaşılan son veriler	187



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. p(DMAAm) komposit hidrojinin kimyasal yapısı.	47
Şekil 4.2. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.3. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin termal analizi.....	50
Şekil 4.4. Kuru ve saf su ortamında şişmiş komposit hidrojinin fotoğrafları a. p(DMAAm), b. p(DMAAm)/HCl ve c. p(DMAAm)/NaOH.	51
Şekil 4.5. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojinin saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu içinde zamana bağlı şişme davranışları (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).	52
Şekil 4.6. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin pH'ın bir fonksiyonu olarak şişme davranışları (0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilavesi) (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).....	53
Şekil 4.7. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin şişme kinetiği eğrileri: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).	54
Şekil 4.8. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin lnF-lnI değişimi: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).	56
Şekil 4.9. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin üre absorpsiyonunun q_e-C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).....	58
Şekil 4.10. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin sülfat iyonu absorpsiyonunun q_e-C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).....	59
Şekil 4.11. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinin üre absorpsiyonuna pH'ın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).....	60

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonuna pH'ın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).....	61
Şekil 4.13. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).....	62
Şekil 4.14. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).....	63
Şekil 4.15. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller ile üre absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).....	64
Şekil 4.16. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller ile sülfat iyonu absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).....	66
Şekil 4.17. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller ile üre absorpsiyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T'ye karşı $\ln K_c$ grafiği.	68
Şekil 4.18. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif üre salımı a. p(DMAAm), b. p(DMAAm)/HCl, c. p(DMAAm)/NaOH.	70
Şekil 4.19. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. p(DMAAm), b. p(DMAAm)/HCl, c. p(DMAAm)/NaOH.....	72
Şekil 4.20. Komposit hidrojellerden kümülatif üre salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.	73
Şekil 4.21. Komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.	75
Şekil 4.22. p(DMAAm) komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.....	76
Şekil 4.23. p(DMAAm)/HCl komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.....	77

- Şekil 4.24. p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli.....78
- Şekil 4.25. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).....80
- Şekil 4.26. Musluk suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).....81
- Şekil 4.27. p(DMAAm) komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli.....84
- Şekil 4.28. p(DMAAm)/HCl komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli.....85
- Şekil 4.29. p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli.86
- Şekil 4.30. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).88
- Şekil 4.31. Musluk suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).89
- Şekil 4.32. p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelinin kimyasal yapısı.91
- Şekil 4.33. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)

Şekil	Sayfa
	/NaOH komposit hidrojellerin FT-IR spektrumu.92
Şekil 4.34.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin termal analizi.93
Şekil 4.35.	Kuru ve saf su ortamında şişmiş komposit hidrojellerin fotoğrafları a. p(DMAAm-ko-MA), b. p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve c. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH.....95
Şekil 4.36.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu içinde zamana bağlı şişme davranışları (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).....96
Şekil 4.37.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin pH'ın bir fonksiyonu olarak şişme davranışları (0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilavesi) (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).97
Şekil 4.38.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin şişme kinetiği eğrileri: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).98
Şekil 4.39.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin lnF-lnI değışimi: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).100
Şekil 4.40.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonunun q_e-C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).103
Şekil 4.41.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonunun q_e-C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).104
Şekil 4.42.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonuna pH'ın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).....105
Şekil 4.43.	p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonuna pH'ın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel

Şekil	Sayfa
miktari: 0.05 g, Zaman: 24 saat).....	106
Şekil 4.44. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin üre absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).....	107
Şekil 4.45. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).	107
Şekil 4.46. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler ile üre absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).....	109
Şekil 4.47. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler ile sülfat iyonu absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).	111
Şekil 4.48. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler ile üre absorpsiyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T'ye karşı lnK _c grafiği.....	113
Şekil 4.49. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojenlerden kümülatif üre salımı a. p(DMAAm-ko-MA), b. p(DMAAm-ko-MA)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH.....	115
Şekil 4.50. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojenlerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. p(DMAAm-ko-MA), b. p(DMAAm-ko-MA)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH.....	117
Şekil 4.51. Komposit hidrojenlerden kümülatif üre salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.	119
Şekil 4.52. Komposit hidrojenlerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.	120
Şekil 4.53. p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojeninden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemyer-Peppas Modeli.	121
Şekil 4.54. p(DMAAm-ko-MA)/HCl komposit hidrojeninden kümülatif üre salımı	

için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.....	122
Şekil 4.55. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.	123
Şekil 4.56. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).	125
Şekil 4.57. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).	126
Şekil 4.58. p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.	128
Şekil 4.59. p(DMAAm-ko-MA)/HCl komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.	129
Şekil 4.60. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.	130
Şekil 4.61. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).	132
Şekil 4.62. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif	

- sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli (\square p(DMAAm-ko-MA), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).133
- Şekil 4.63. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelinin kimyasal yapısı.136
- Şekil 4.64. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin FT-IR spektrumu.137
- Şekil 4.65. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin termal analizi.139
- Şekil 4.66. Kuru ve saf su ortamında şişmiş komposit hidrojellerin fotoğrafları a. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), b. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve c. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH.....140
- Şekil 4.67. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu içinde zamana bağlı şişme davranışları (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).141
- Şekil 4.68. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin pH'ın bir fonksiyonu olarak şişme davranışları (0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilavesi) (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).142
- Şekil 4.69. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin şişme kinetiği eğrileri: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (\square p(DMAAm-ko-MA), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).144
- Şekil 4.70. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin lnF-Int değişimi: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (\square p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).146
- Şekil 4.71. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonunun q_e-C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).149

- Şekil 4.72. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin sülfat iyonu absorpsiyonunun q_e - C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).....150
- Şekil 4.73. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin üre absorpsiyonuna pH'ın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).151
- Şekil 4.74. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin sülfat iyonu absorpsiyonuna pH'ın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).152
- Şekil 4.75. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin üre absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).152
- Şekil 4.76. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).....153
- Şekil 4.77. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenler ile üre absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).155
- Şekil 4.78. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenler ile sülfat iyonu absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).157
- Şekil 4.79. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenler ile üre absorpsiyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği.....159
- Şekil 4.80. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojenlerden kümülatif üre salımı a.

- p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), b. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH.....161
- Şekil 4.81. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), b. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH.....163
- Şekil 4.82. Komposit hidrojellerden kümülatif üre salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.165
- Şekil 4.83. Komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.166
- Şekil 4.84. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.167
- Şekil 4.85. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.168
- Şekil 4.86. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli.....169
- Şekil 4.87. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).171
- Şekil 4.88. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).173
- Şekil 4.89. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d.

Şekil	Sayfa
Kosemeyer-Peppas Modeli.....	176
Şekil 4.90. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelinde kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli.....	177
Şekil 4.91. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelinde kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli.....	178
Şekil 4.92. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).....	180
Şekil 4.93. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsemeier-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).....	181
Şekil 4.94. Günlük verilere göre saksılarda meydana gelen buharlaşma miktarları a. musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan ve 1’den 4’e kadar kodlanan saksılara ait verileri ve b. musluk suyu ile sulanan ve 5’den 8’e kadar kodlanan saksılara ait verileri içerir.....	183
Şekil 4.95. a. Marul tohumunun ekimi (22 Mart 2018), b. Marul tohumlarının çimlenmesi (29 Mart 2018), c. Marul çimlerinin büyümesi (5 Nisan 2018) ve d. Fide oluşumu (12 Nisan 2018) ile ilgili fotoğraflar.....	188
Şekil 4.96. Oluşan fidelerin saksılara ekilmesine ait fotoğraflar (12 Nisan 2018).....	189
Şekil 4.97. a. Musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan ve b. Musluk suyu ile sulanan marulların gelişimine ait fotoğraflar (10 Mayıs 2018).....	189
Şekil 4.98. a. Musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan ve b. Musluk suyu ile sulanan marulların gelişimine ait fotoğraflar (24 Mayıs 2018).....	190

Şekil**Sayfa**

- Şekil 4.99. a. 1, 2 ve 6 numaralı saksılarda, b. 1, 3 ve 7 numaralı saksılarda ve c. 1, 4 ve 8 numaralı saksılarda yetişen marulların kontrol saksıları (5 numara) ile karşılaştırılmasına ait fotoğraflar (7 Haziran 2018).190
- Şekil 4.100. a. 1, 2 ve 6 numaralı saksılarda, b. 1, 3 ve 7 numaralı saksılarda ve c. 1, 4 ve 8 numaralı saksılarda yetişen marulların kontrol saksısı (5 numara) ile karşılaştırılmasına ait fotoğraflar (19 Haziran 2018).191
- Şekil 4.101. a. 1, 2 ve 6 numaralı saksılarda, b. 1, 3 ve 7 numaralı saksılarda ve c. 1, 4 ve 8 numaralı saksılarda yetişen marulların kontrol saksısı (5 numara) ile karşılaştırılması (2 Temmuz 2018).....192





SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
cm	Santimetre
mm	Milimetre
dak	Dakika
M	Molarite
g	Gram
mg	Miligram
L	Litre
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre
°C	Derece Celsius
K	Kelvin
J	Joule
kJ	Kilo Joule
rpm	Dakikadaki Dönme Hızı (Rotation Per Minute)
ppm	Milyonda Bir (Part Per Million)
ko	Kopolimer
p	Poli
%	Yüzde
R²	Regresyon Kararlılık İndeksi

Kısaltmalar	Açıklama
DMAAm	N,N'-Dimetil Akrilamit
MA	Maleik Asit

MBA	N,N'-Metilenbisakrilamit
APS	Amonyumpersulfat
TEMED	N,N,N',N'-Tetrametilendiamin
HCl	Hidroklorik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
EC	Elektriksel İletkenlik (Electrical Conductivity)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre)
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-VİS	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi



1. GİRİŞ

İnsanoğlu hayatını tamamen gıdaya, gıda ise tarıma ve tarım da toprak ve suya borçludur. Dolayısıyla da insanoğlunun faaliyetleri sonucu dünyadaki kullanılabilir suyun azalması, toprakların gün geçtikçe verimsizleşmesi, toprak yapısının bozulması ve çölleşmesi gelecek nesiller için ciddi sorunlar oluşturmaktadır. Toprakların ekolojik restorasyonu ve tarıma elverişli arazilerin oluşturulması artan dünya nüfusunu beslemek için tek seçenek olarak görülmektedir. Son zamanlarda kimya sektöründeki gelişmeler sonucunda geliştirilen, yapılarında su ve gübre malzemesini tutabilen, daha sonra kontrollü olarak bu malzemeleri salabilen akıllı materyallerin tarım alanlarındaki potansiyel uygulamaları ülkemizde etkin tarımın yapılmasına önemli katkılar sunmuştur. Bu yüzden akıllı bir malzeme olan hidrojel, tarımsal uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son yıllarda ilgi odağı durumundadır. Çünkü tarım ve tarımsal ürünler yaşamları boyunca değişik stres faktörleri (kuraklık, patojen ve diğer organizmalarla rekabet, tuzluluk, radyasyon vb.) ile karşılaşmaktadır. Tüm bu stresler bitkilerin normal fonksiyonlarını değiştirip ölümüne yol açabilecek kadar zararlara neden olabilmektedir. Bu faktörler içerisinde kuraklık stresi; bitki canlılığını, büyümeyi ve verimi etkileyen en yaygın, doğal bir stres faktörüdür. Dolayısıyla akıllı hidrojellerin hem su tutma yeteneklerinden faydalanarak toprağın su ihtiyacı karşılanabilir hem de kontrollü salım özelliğinden faydalanarak gerekli gübreleme veya ilaçlama yapılabilir. Böylece çevre ile uyumlu biyo-bozunabilir yapılar sentezlenmesi açısından özgün sonuçlar ortaya konulabilir.

Tez kapsamında, tarımsal faaliyetlerde kullanılması için bir seri komposit hidrojel üretilmesi, üretilen bu hidrojellerin şişme davranışlarının incelenmesi (saf su, kuyu suyu, musluk suyu, baraj suyu ve farklı pH ortamlarında), FT-IR ve TGA analizleri ile yapılarının aydınlatılması, asidik veya bazik ortamda modifikasyona maruz bırakılarak yapısal özelliklerinin değiştirilmesi planlanmıştır. Ayrıca sentezlenen komposit hidrojellerin üre ve sülfat iyonu absorpsiyonu ve salım davranışlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Tüm bunların yanı sıra hazırlanan komposit hidrojellerin tarımsal uygulamalardaki etkinliğinin incelenmesi hedeflenmiş ve marul bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

1.1. Hidrojeller

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilen, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı, hidrofilik özelliği yüksek polimerlerdir (Gupta ve ark., 2002; Qui ve Park, 2001; Tan, 2008). Bu yapılar bir ya da çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanır ve ana zincirleri arasında kimyasal bağlar, iyonik etkileşimler, hidrojen bağları, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri gibi çapraz bağlar oluştururlar. (Byrne ve ark., 2002). Hidrojeller şişme-büzülme, uyarılara cevap verme, sıvı-jel geçişleri ve şekil hafızası gibi özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek su absorplama yeteneğine sahip oldukları için peçete, çocuk bezi, toz bezi ve benzeri temizlik ürünlerinin yapımında ve tarım alanlarında minyatür su tutucular olarak kullanılırlar. Atık sularda kirlilik yaratıcı iyonların ortamdaki uzaklaştırılmasında, ekonomik değeri fazla olan ağır metal iyonlarının çeşitli ortamlardan geri kazanılmasında kullanılmaktadırlar. Farmakolojide kontrollü ilaç salım uygulamalarında, eczacılık, hijyenik kişisel bakım ürünleri gibi pek çok uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar (Wu ve ark., 1992; Ekmekci, 2012).

1.1.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller hazırlanma yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına, çapraz bağlanma durumlarına, kaynaklarına ve kimyasal kararlılıklarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler (Peppas ve ark., 2000; Taşdelen ve ark., 2005; Uçarsu, 2005; Makas, 2008). Bu sınıflandırma yöntemleri aşağıda verilmiştir:

1. Hazırlama yöntemlerine göre
 - Homopolimer hidrojeller
 - Kopolimer veya çoklu polimer hidrojeller
 - IPN (interpenetrating networks) hidrojeller
2. İçerdikleri yan gruplara göre
 - Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
 - İyonik hidrojeller
 - Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
 - Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller
 - Poliampolitik hidrojeller

3. Fiziksel yapılarına göre
 - Amorf hidrojel
 - Yarı kristalin hidrojel
 - Hidrojen bağı hidrojel
4. Çapraz bağlanma durumlarına göre
 - Fiziksel hidrojel
 - Kimyasal hidrojel
5. Kaynaklarına göre
 - Doğal hidrojel
 - Sentetik hidrojel
6. Kimyasal kararlılıklarına göre
 - Biyobozunur hidrojel
 - Biyobozunmayan hidrojel

Homopolimer hidrojel, tek bir hidrofilik monomerin, kopolimer hidrojel ise iki veya daha fazla monomerin çapraz bağlanması ile oluşan hidrojeldir (Hoffman, 2002; Brazel ve Peppas, 2002; Park, 1993; Uysal, 2001). İç içe geçmiş ağ yapılı polimer olarak tanımlanan IPN hidrojel ise çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak etkileşmesi ile oluşurlar (Zhang ve Peppas, 2000).

Nötral hidrojel, yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik hidrojeldir. Çözücünün ozmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojel'in şişme ve büzüşme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Shen ve ark., 1996). Yük oluşturabilen polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojel, iyonik yüke sahip ve iyonlaşabilen monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojel monomer yüklerinin pozitif veya negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojel olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojel de mevcuttur. İyonik hidrojel'in ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır (Peppas ve Khare, 1993; Peppas ve ark., 2000; Ostroha ve ark., 2004).

Fiziksel hidrojel, fiziksel ağ yapılar, birleşmiş ağ yapılar veya psödo jeller olarak da adlandırılırlar. Bu yapılar çapraz bağlanma kovalent karakterde değildir. Bu tür hidrojel'de zincir-zincir etkileşmeleri söz konusudur. Bu etkileşmeler hidrojen bağı,

iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, stereo kompleks oluşumu, çözücü kompleksleşmesi gibi ikincil kuvvetler olabilir (Demirkol, 2006). Amorf hidrojelde, makromolekül zincirleri dağınık olarak yerleşmiştir. Yarı kristalin hidrojel, makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlara sahiptirler. Yapılarında hidrojen bağı içeren hidrojel ise, hidrojen bağı yapıları hidrojel olarak tanımlanır (Alpaslan, 2014). Kimyasal hidrojel, kovalent bağlar ile çapraz bağlanmış hidrojeldir. Kimyasal hidrojel oluşturmak için kullanılan en az iki farklı yöntem vardır. Birincisi iki veya daha çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde varlığında suda çözünen monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Diğeri ise suda çözünen polimerlerin fonksiyonel grupları üzerinden tipik organik kimyasal tepkimeler aracılığıyla çapraz bağlanmaları yöntemidir (Park ve ark., 1993; Çetin, 2006).

1.1.2. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler

Hidrojel hazırlanmasında monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olmak üzere üç ana bileşen kullanılmaktadır. Hidrojin özelliklerini ve polimerizasyon ısısını kontrol etmek için, su ya da diğeri sulu çözeltiler gibi seyrelticiler kullanılabilir. Hazırlanma sırasında kalan artık maddeleri uzaklaştırmak için, hidrojin yıkanması gerekmektedir. Hidrojel hazırlamak için başlıca 4 yöntem kullanılır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır (Brahima, 2016).

1.1.2.1. Kütle (bulk) polimerizasyonu

Monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların belirli bir sıcaklıkta büyük mol kütleli polimere dönüştüğü bir polimerizasyon tekniğidir. Polimerizasyonu başlatmak için radyasyon, ultraviyole ortam ya da kimyasal katalizörler kullanılabilir. Bu yöntem ile makro hidrojel sentezlenebilmektedir. Bu polimerizasyon çeşidinin en önemli özelliklerinden biri oldukça saf polimerin elde edilebilmesidir. Ayrıca polimerin sentezlendikten sonra ayırma veya saflaştırma gibi işlemlere tabi tutulmaması önemli artılarından. Kütle polimerizasyonunda, yüksek viskozitenin ve ekzotermik etkilerin oluşması dezavantaj olarak düşünülebilir. Bu dezavantajlar ise düşük dönüşümlerde, reaksiyon kontrol edilerek engellenebilmektedir (Kiatkamjornwong, 2007).

1.1.2.2. Çözelti polimerizasyonu/çapraz bağlanma

Çözelti polimerizasyonu ortamında monomer, çözücü ve gerekiyorsa başlatıcı bulunur. Çözelti polimerizasyonu/çapraz bağlanma reaksiyonlarında, iyonik veya nötral monomerler çok fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı ile karıştırılır ve reaksiyonun başlaması için UV-ışınları ya da bir redoks başlatıcı sistemi kullanılır. Çözücünün varlığı, çözelti polimerizasyonunun kütle polimerizasyonuna göre önemli bir avantajdır. Hazırlanan hidrojel; reaksiyona girmemiş monomerler, oligomerler, çapraz bağlama maddesi, başlatıcı ve diğer yabancı maddelerin ayrılması için saf su ile yıkanır. Çözelti polimerizasyonunda; su, etanol, su-etanol karışımları ve benzil alkol gibi çözücüler kullanılır (Ahmed, 2013).

1.1.2.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda farklı iki faz bulunur ve polimerizasyon süspansiyon olmuş monomer damlalarının partiküle dönüşmesi ile gerçekleşir. Bu sistemde polimerizasyon çoğunlukla serbest radikal mekanizmasıyla gerçekleşir ve polimerizasyon şartlarına (monomer çözeltisinin viskozitesi, karıştırma hızı, rotor tasarımı ve dağıtıcı çeşidi vb.) bağlı olarak nano boyuttan mikro boyuta kadar partiküller elde edilir. Polimerizasyon işlemi boyunca kuvvetli karıştırma ve süspansiyon stabilizatörlerin varlığı, polimer parçacıklarının bozulmadan üretimini sağlar. Ancak, dağılmış parçacıklar dağılmış katı faz oluşturur. Başlatıcıların sıvı monomer fazında çözünür olması gerekir. Süspansiyon edici ajan kullanılması monomer damlacıklarının birleşmesini azaltmaktadır (Ahmed, 2013; Musial ve ark., 2015; Tomonari ve ark., 2006).

1.1.2.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Bir emülsiyon birbirine karışmayan iki sıvıdan oluşur. Bir sıvı diğeri içerisine dağılır. Bu faz dağılan faz, diğeri de sürekli faz olarak adlandırılır. Bu yöntemde genellikle başlatıcı, monomer, çapraz bağlayıcı ve yüzey aktif madde kullanılarak mikro ve nano boyutlarda polimerik partiküller sentezlenebilmektedir. Özetle, emülsiyon polimerizasyonunda, monomer ve emülsiyon yapıcı madde (yüzey aktif madde) mekanik karıştırma ile ortamda dağılmış halde bulunur. Monomerler yüzey aktif maddenin oluşturduğu misel ile kararlı hale getirilir. Misel, çözültide dağılmış yüzey aktif maddenin

kümelenmesidir. Sonuç olarak bu polimerizasyon yöntemiyle, monomerler ve çapraz bağlayıcılar misellerle kararlı hale getirilerek mikro ve nano boyutlarda polimerik partiküller sentezlenebilmektedir (Brahima, 2016; Alpaslan, 2014).

1.1.3. Hidrojellerde suyun konumu

Bir jelin hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında -OH, -NH₂, -COOH, -COOR vb. polar ve hidrofilik grupları içermesi gerekir (Peppas ve Khare, 1993; Oğuz ve Sayıl, 2001; Rudzinski ve ark., 2002). Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütleli bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Hidrojelin şişme derecesi hidrojel yapısında bulunan hidrofilik grupların miktarı ile doğru orantılıdır (Basan, 2001). Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Karadağ ve ark., 1996; Karadağ ve ark., 1997; Rosiak ve Yoshii, 1991; Roseman ve Carderelli, 2001).

1. Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
2. Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.
3. Serbest ya da kütle suyu: Polimerin gözeneklerini dolduran bu su, normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez.

1.2. Absorpsiyon

Bir katı ya da sıvı içindeki iyonlar, atomlar ya da moleküller arası kuvvetler, çevresindeki diğer iyonlar ya da moleküller tarafından dengelenirken, yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı dengede değildir. Bu nedenle katı ve sıvı yüzeyleri temas ettikleri gaz ya da sıvıları çekerler. Bu kuvvetlerle katı ya da sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına adsorpsiyon, iç bölgede tutunmasına (soğurulmasına) absorpsiyon denir. Absorpsiyon olayında ara yüzeyde tutunan maddeye absorplanan madde, bu yüzeye ise absorplayıcı (absorbent) denir.

Yüzeye tutunma, fiziksel kuvvetler (van der Waals kuvvetleri) ile gerçekleşirse fiziksel absorpsiyon ya da van der Waals absorpsiyonu, oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşiyor ise kimyasal absorpsiyon olarak tanımlanır. Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel absorpsiyon enerjisi 2-5 kcal/mol'dür. Fiziksel absorpsiyonda tutunma

zayıf kuvvetler ile oluştuğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür ve bu enerji miktarı, tutunan maddenin yapısındaki bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel absorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunur. Fiziksel absorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir). Kimyasal absorpsiyonda, absorplanan madde ile absorbent arasında sürekli bir yük aktarımı söz konusudur ve absorpsiyon enerjisi çok yüksek olup 10-50 kcal/mol civarındadır (Seyidoğlu, 2009; Topaç, 2012).

Değişim (exchange) absorpsiyonu, absorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan absorplanan madde ile absorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi absorbe olurlar (Akikol, 2005).

Absorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların başlıcaları; absorplanan madde derişimi, sıcaklık, pH, tuz türü derişimi, absorbent yüzey alanı ve absorbent gözenek büyüklüğüdür (Kayacan, 2007).

Derişim etkisi: Genellikle absorplanan maddenin derişimi arttıkça absorbent tarafından tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal absorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra absorplanan olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde absorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

Sıcaklık etkisi: Absorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdaki ısı alan bir reaksiyonsa, absorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

pH etkisi: Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan absorplanan madde, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde absorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü absorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar absorplanan maddeler ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin absorplanan madde molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla absorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

Tuz etkisi: Polimerlerin yapılarında bulunan iyonlaşabilen gruplar, ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük boyutta olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek

absorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla absorpsiyonun azalmasına neden olacaktır.

Absorbentin yüzey alanı: Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da absorbentin yüzey alanının büyük olması demek, onun absorplanan madde ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe absorpsiyon da artar.

Absorbentin gözenek büyüklüğü: Absorpsiyondaki temel mantık absorplanan maddeyi, absorbent üzerine tutmaktır. Burada absorbentin gözenek büyüklüğünün artması demek absorplanan maddenin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani absorpsiyonun artması demektir.

1.3. Kontrollü Salım Sistemleri

Kontrollü salım, etken maddenin bir sistem içerisinde birim zamanda, belirli bir hızla ve gereken miktarda salım yapacak şekilde tasarımının yapıldığı özel bir yöntemdir. Farklı uygulama yollarından verilmek üzere veya etki yerine doğrudan uygulanmak üzere hazırlanan taşıyıcı sistemler de kontrollü salım yapan sistemler arasında yer alır. Bu sistemlerin en yaygın uygulamaları, sağlık alanında ilaç taşınmasına ve tarım alanında ilaç veya gübre taşınmasına yöneliktir. Bu alanlarda kullanabilen malzemeler arasında yer alan hidrojeller bu uygulama için çok uygun özelliklere sahiptir. Özellikle aktif moleküllerin difüzyonu hidrojellerin sahip olduğu pek çok özellikleri (şişme kapasitesi, fonksiyonel gruplar) nedeniyle kontrol edilebilmektedir. Örneğin, hidrojeller ısı, ışık, sıcaklık, pH, nem veya elektrik gibi pek çok uyarıcıya karşı duyarlı formda sentezlenebilir (Kışmir, 2011). Sonuç olarak, bu uyarıcıların etkisiyle ilaç ve benzeri maddeler hidrojelden bulunduğu ortama sürekli olarak salınabilir.

İlaç salımı çalışmalarında, hidrojellere ilaç yüklenmesi genel olarak iki yöntem ile yapılmaktadır. Birinci yöntem; hidrojel sentezi sırasında, monomeri, çapraz bağlayıcıyı, başlatıcıyı ve ilacı birlikte karıştırmak ve polimerizasyonu gerçekleştirmektir. Dolayısıyla, ilaç hidrojel yapısına iyice gömülmüş olur (Song ve ark., 1981). İkinci yöntemde ise, sentezlenmiş hidrojel istenilen ilaç çözeltisinde dengeye gelinceye kadar şişmeye bırakılmakta ve daha sonra ise ilaç yüklenmiş hidrojel kurutulmaktadır. İkinci yöntemin birincisine göre bazı avantajları vardır, birinci yöntemde polimerizasyon koşulları ilacın özelliklerini etkileyebilir. Ayrıca ilaç yükleme

ve polimerizasyon sonrasında ilaç yüklü hidrojelin saflaştırılması zordur (Kim ve ark., 1992).

1.3.1. Hidrojel sistemlerinde ilaç salım mekanizmaları

Zamanın bir fonksiyonu olarak hidrojellerden ilacın salınmasını tahmin etmek için hem basit ve hem de karmaşık pek çok model geliştirilmiştir. Bu modeller, kontrollü salım için hız sınırlayıcı basamağa dayanmaktadır. Hidrojellerden ilaç salım mekanizmaları 3 kısma ayrılabilir (Bajpai ve ark., 2008).

1. Difüzyon kontrollü sistemler
 - Membran sistemler
 - Matriks sistemler
2. Kimyasal kontrollü sistemler
 - Biyoparçalanabilir sistemler
 - Zincire takılı sistemler
3. Çözücünün harekete geçirdiği sistemler
 - Şişme kontrollü sistemler
 - Ozmotik kontrollü sistemler

1.3.1.1. Difüzyon kontrollü sistemler

Atom veya partiküllerin yüksek konsantrasyonlu ya da yüksek kimyasal potansiyelli bölgeden, düşük konsantrasyonlu ya da düşük kimyasal potansiyelli bölgeye taşınması olayına difüzyon denir. Difüzyon kontrollü sistemler hidrojellerden ilaç salımını açıklamada kullanılan en yaygın mekanizmadır. İlaç, önce hidrojelin içerisinden yüzeye taşınıp, sonra çevredeki sıvıya geçer. Genelde difüzyon kontrollü salım modellemesinde, Fick'in difüzyon yasası sabit veya değişken difüzyon katsayıları ile kullanılmaktadır (Ekmen, 2009; Amsden, 1998).

Membran kontrollü sistemler ile etken madde, şişen veya şişmeyen polimer filmle çevrili depo içerisine konur. Bu sistemlerde etken maddenin polimerden difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olup; belli bir miktar etken madde sistemde bulunduğu sürece (denge durumu) membranlardan etken madde salımı Fick'in birinci difüzyon eşitliği ile tayin edilmektedir. Membran sistemlerin farmasötik açıdan en önemli avantajı, salımlarının sıfırıncı dereceden kinetiğe kolaylıkla ulaşabilmesidir. Bu sistemlerin en önemli

dezavantajı ise buldukları ortamlarda parçalanmamalarıdır (Ranade, 1990; Huang ve Brazel, 2001).

Matriks sistemlerde etken madde, polimer içerisinde çözülmüş ya da dağıtılmış halde bulunur. Membran sistemlerde olduğu gibi burada da salım hızını kontrol eden basamak etken maddenin polimer matriks içindeki difüzyonudur. İlk önce yüzeye yakın mesafedeki ilaç salınmaktadır. Sonrasında, matriks içinde gömülmüş ilaç, matriks boyunca daha uzun ve dolambaçlı bir yoldan geçmek zorunda kaldığından salım daha fazla zaman alabilir. Bu sebepten, bazen bu sistemlerde devamlı azalan salım oranıyla birinci dereceden salım davranışı görülmektedir. Kararsız halde ise bir boyutlu matriks içinde ilaç difüzyonu, Fick'in ikinci difüzyon kanunu kullanılarak ifade edilebilir (Peppas ve Ritger, 1987; Ende ve Peppas, 1996; Ende ve Peppas, 1997; Peppas ve ark., 2000; Huang ve Brazel, 2001; Zhou ve Wu,1997).

1.3.1.2. Kimyasal kontrollü sistemler

Biyoparçalanabilir sistemler, aynı zamanda parçalanabilen veya emilebilir bir salım sistemi olarak da bilinmektedir. Matriks veya membran şeklinde olabilirler. Ancak matriks veya membran sistemde salım süresince polimer yapı değişmeden kalıp etken madde difüzyon ile salınırken, bu sistemde polimer yapı aşınmaya uğradıkça etken madde salınır. Bu aşınma salımdan sonra polimerin ortamdan alınması için ikinci bir işlem yapılmasına engel olur ve diğer sistemlere göre avantaj sağlar. Ancak aşınma sonucu oluşan ürünlerin toksik ve kanserojenik olmaması gerekmektedir (Kotla ve ark., 2014; Ranade, 1990).

Zincire takılı sistemlerde etken madde, polimer zincirine kimyasal olarak bağlanmıştır ve bu bağın hidrolitik veya enzimatik olarak kopması ile etken madde salınmaktadır. Zincire takılı sistemlerin diğer kontrollü salım sistemlerine göre üstünlüğü, sistemin ağırlıkça % 80'inin etken madde olması ve aktif maddenin yüksek yük alma yeteneğine sahip olmasıdır (Langer ve Peppas,1981).

1.3.1.3. Çözücünün harekete geçirdiği sistemler

Şişme kontrollü sistemlerde salım, etken maddenin difüzyonu hidrojel in şişmesinden daha hızlı olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Polimer yapısına çözücü girmeye başlayınca camsı haldeki katı polimer şişer, geçiş sıcaklığı azalır ve polimer jele

benzeyen kauçuğumsu hale geçer. Böylece sistemin merkezine doğru gelişen bir katı jel sınır tabakası oluşur ve kauçuğumsu hale geçiş ile birlikte ortaya çıkan makromoleküler gevşeme sonucu etken maddenin dışarıya doğru difüze olmasına imkan saklanmış olur. Denge durumundaki kauçuğumsu sistemde difüzyon Fick kanununa uyar. Ancak şişme kontrollü sistemlerde salım sırasında bir yandan da şişme devam ettiği için difüzyon Fick kanununa uymayabilir. Şişmenin neden olduğu camsı ve kauçuğumsu bölgeleri ayıran hareketli yüzeyin yakınındaki jelimsi bölgede görülen makro moleküler gevşeme ve salım ortamının polimer içindeki derişimi bu tür sistemlerde salım hızını kontrol eder (Langer ve Peppas,1981; Siepmann ve Peppas, 2001; Dittgen ve ark., 1997).

Ozmotik kontrollü sistemlerde etken madde yarı geçirgen bir membran ve mikro deliğe sahip bir rezarvuar sistemi içerisindedir. Yarı geçirgen membranın gözeneklerinden çözücü girmesiyle içerideki etken madde çözünür, aynı zamanda rezervuar şişer ve içerisindeki bir pistonun baskısıyla mikro delikten etken madde difüze olur. Bu sistemde etken madde salım hızı, etken madde çözünürlüğü, rezervuarın ozmotik basıncı, çıkış deliği ve yarı geçirgen membranın özellikleri gibi faktörler tarafından belirlenmektedir. Ozmotik kontrollü sistemlerde etken madde salımı genellikle sıfırıncı dereceden kinetik ile gerçekleşmekte ve yalnızca ozmoz olayı ile kontrol edilmektedir (Langer ve Peppas,1981; Siepmann ve Peppas, 2001; Dittgen ve ark., 1997; Brahma, 2016).

1.3.2. Tarımsal uygulamalarda kontrollü salımın yeri

Tarımsal üretimi belirleyen en önemli faktörler; gübreler, zirai ilaçlar, bitki gelişim düzenleyiciler ve sudur. Dolayısıyla bu faktörlerin bilinçli ve kontrollü kullanılması gerekmektedir. Kontrollü gübre salımının amacı, besin içeriğini yavaş bir şekilde ortama serbest bırakarak bitkinin besin ihtiyacını düzenli ve çevreye zarar vermeyecek şekilde karşılamaktır. Dolayısıyla, kontrollü taşıyıcı sistem görevini üstlenen hidrojellerin tarımsal amaçlı uygulamalarında temel avantajları;

- Toprak gözenekliliği artmakta ve toprak kabuklanması azalmaktadır.
- Toprağı sürekli nemli tutmaktadır,
- Topraktaki suyun buharlaşmasını azaltmaktadır,
- Yüzey ve yer altı sularının kirlenmesini engellemektedir.
- Çok sıcak ve kuru iklim koşullarında bitki büyümesine izin vermektedir.

- Sulama, işçilik, gübre ve tohum maliyetlerini düşürmektedir.
- Su tüketiminde % 50 ile % 70 tasarruf sağlamaktadır.
- Aşırı gübrelemenin toprağa verdiği zararı engellemekte ve gübre tüketimini % 50 azaltmaktadır.
- Mahsul verimini artırmakta ve bitki kalitesini iyileştirmektedir.
- Ağaçlandırma için mevsim şartlarına ihtiyaç duyulmamaktadır.
- Çevre kirliliğini önlemektedir.
- Kök zararlıları olan nematod ve funguslara karşı mücadelede etkindir.

Geleneksel metotlar uygulandığı zaman tarım ilaçları ve gübreler genellikle süzülme, buharlaşma ve parçalanmaya (fotolitik, hidrolitik ve mikrobial olarak) maruz kalmakta ve bunun sonucunda bitki ihtiyacı olan etken maddeyi alamamaktadır. Tarım ilaçları ve gübreler polimerik yapıların içerisine kimyasal olarak bağlanır veya tutuklanırsa, toprağa veya herhangi bir ortama uygulanması sonucu aktif maddenin salımı kontrollü bir şekilde gerçekleşir ve kayıplar minimuma indirilmiş olur.

1.4. Bitki Besin Elementleri

Bitkilerin tohum ekiminden veya fide dikiminden itibaren iyi bir gelişme gösterebilmesi için en az 17 bitki besin maddesine ya da elemente, su, hava ve güneş ışınlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlardan herhangi birinin sınırlayıcı faktör olarak bulunması ise büyümeyi olumsuz yönde etkilemektedir. Yapılan araştırmalarda (Mengel ve Kirkby, 1987; Marshner, 1995) bitki gelişimi için yaklaşık 17 elementin mutlak gerekli olduğu belirlenmiş ve bu elementler kendi aralarında iki başlık altında toplanmıştır.

Bunlar;

1. Organik besinler
2. Mineral besinler
 - Makro besinler
 - Mikro besinler

Organik besinler; hidrojen, karbon ve oksijen içeren, mineral olmayan besin grubudur. Bitkiler bu elementleri çoğunlukla hava ve sudan aldıkları için bu elementler mineral olmayan bitki besin elementleri olarak düşünülmektedir.

Mineral besinler; iki grup altında toplanır. Birinci grup N, P, K, Ca, Mg ve S elementlerini içeren makro besinleri kapsar. İkinci grup ise B, Cl, Cu, Mo, Ni, Zn, Fe gibi

elementlerden oluşan mikro elementleri kapsar. Az miktarda kullanılırlar ancak noksanlıkları ciddi sorunlara neden olabilir (Mengel ve Kirkby, 1987; Koç, 2013).

1.4.1. Çalışmada kullanılan makro besinler

1.4.1.1. Azot

Azot, bitkilerde yaprak ve gövde oluşumunu teşvik eder. Bitki bünyesindeki önemli fizyolojik fonksiyonları, ürün miktarını ve ürün kalitesini etkiler. Bitkilerde proteinin ana maddesi olup güneş enerjisini bitki için yararlı enerji haline dönüştüren klorofil maddesinin temel yapı taşıdır. Bitkiler azotu NO_3^- ve NH_4^+ olmak üzere iki farklı formda alırlar. Ancak bu formların toprakta kaybolma eğilimleri fazladır ve bu durum toprakta azot eksikliğine neden olmaktadır. Azot eksikliğinin belirtileri şöyle sıralanabilir:

- Açık yeşil veya sarı renkli yaprak (yaşlı yapraklarda oluşur) oluşumu,
- Bitkinin büyüme ve gelişmesinde gecikme,
- Hastalık ve böceklere karşı bitki direncinin azalması,
- Küçük meyve oluşumu ve daha az verim,
- Daha kısa raf ömrü.

Azot fazlalığı ise; meyve ağaçlarında çiçeklenme ve meyve verimini geciktirir. Sonbaharda gecikmiş bir yaprak dökümü görülür. Azot miktarı optimum düzeyin üzerine çıktıkça, meyve rengi azalır ve olgunlaşma gecikir. Azotun fazlalığı kalsiyum alımını engellediği için üreticilere büyük zararlara uğratan mantarlaşma ve acı beneğe sebep olur (Li ve ark., 2016; Wen ve ark., 2017).

1.4.1.2. Kükürt

Kükürt, bitki bünyesindeki çeşitli fonksiyonlarından dolayı ürün miktarını ve ürünün kalitesini olumlu yönde etkiler. Bitkilerde protein, enzimler ve vitaminlerin işlevlerine yardımcı olur. pH değeri yüksek topraklarda pH'ı düşürmede etkili olur. Kök büyümesini ve tohum üretiminin ıslahına yardımcı olur. Bitkinin güçlü olmasına ve soğuğa dayanıklılığına yardım eder. Bitkiler kükürdü kökleri vasıtasıyla sülfat iyonu (SO_4^{2-}) şeklinde alırlar. Öte yandan stomaları aracılığı ile de kükürt dioksit olarak alabilirler. Bitkilerde kükürt eksikliğinde azot eksikliğine çok benzeyen belirtiler görülür.

Yani homojen bir sararma vardır. Noksanlığında açık yeşil yapraklar vardır. Ancak aradaki fark, sararmanın önce genç yapraklarda olmasıdır. Azotta ise sararma yaşlı yapraklarda olur. Bunun sebebi kükürdün yaşlı yapraklardan genç yapraklara taşınamamasıdır (Bolat ve Kara, 2017).



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

İndüklenmiş radyasyon tekniği ile çapraz bağlı poliakrilamid (PAM), potasyum poliakrilat (PAAcK), poliakrilik asit (PAA) ve polivinil alkol (PVA) tekli ve PAM ile ikili sistemler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve tarımsal alanlardaki olası kullanımları araştırılmıştır. PAAm/PAAcK kopolimerlerin su absorpsiyonunu etkileyen ve jel içeriği ile çapraz bağ yoğunluğunu değiştiren hazırlanma şartları (ışınlanma dozu ve hidrojel karışım bileşimleri) incelenmiştir. Işınlama dozu ne kadar yüksekse, çapraz bağlanma o kadar yüksek olur ve su emiciliği düşer. Hızlı şişme kapasitesi ve gözenekli bir yapıya sahip olan PAM/PAAcK kopolimeri amonyum karbonat gibi bir gaz yapıcı ajan ile hidrojel bileşenler karıştırılarak hazırlanmıştır. Tarımsal amaçlı kumlu toprakların fiziksel ve su tutma özelliklerini iyileştirmek için bu tür hidrojellerin uygulamaları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Farklı tip ve miktardaki hidrojellerin kumlu toprağa ekilmiş mısırın (*Zea mays*) ortaya çıkması, vejetatif gelişmesi ve solma süresi üzerine etkisi incelenmiştir. Hidrojel miktarı arttıkça ortalama bitki boyu, yaprak eni, toplam kuru ağırlık, mısır koçanı üretimi ve solma süresinin arttığı tespit edilmiştir. Sonuçlar, PAM/PAAcK hidrojellerinin yüksek su absorplama kapasitesi, bitkinin sulanmasının azaltılması ve toprakta gelişmiş su tutulmasını sağlaması dolayısıyla ekim için kumlu toprağın özelliklerini geliştirdiğini düşündürmektedir (Abd El-Rehim ve ark., 2004).

Bir polielektrolit süper emici maddenin suyu depolama potansiyelini incelemek için, Haouz bölgesi (Fas'ın güneyinde bulunan Marakeş bölgesi) uygulama bölgesi olarak seçilmiş ve polimer bu bölgedeki toprak zemine uygulanmıştır. Özetle, polimerin ve toprak zeminin oluşturduğu karışım ile suyun en iyi şekilde tutulmasını sağlayan ve toprak zemindeki suyun depolanma süresini uzatan optimum miktarlar araştırılmıştır. Ayrıca, belirli iyonların ve pH'ın, polimerin emilim kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Yaptıkları çalışmalar ile, toprak zemindeki polimer varlığının, toprağın su emme kapasitesini arttığı, su tasarrufunun sağlanabildiği, sulama sıklığının azaltıldığı, buharlaşma ve sızma ile su kaybının düştüğü sonucuna ulaşılmıştır (Bakass ve ark., 2001).

Sentetik süper absorbent polimerler kuraklığa eğilimli ortamda büyüyen bitkinin oluşması ve büyümesine yardımcı olmak için geliştirilmiş toprak düzenleyicilerdir. Çalışmada, marul ve arpanın üretimi ve büyümesi üzerine nişasta ve poliakrilamid

kopolimerlerinin etkileri incelenmiştir. Ekinler işlenmemiş kum-zemin üzerinde sınırlı sulamayla yetiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tarla kapasitesi ve solma başlangıcı arasındaki sürenin polimer varlığında üç kat arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca su kullanım etkinliği ve kuru madde üretiminin her iki polimer varlığında da olumlu yanıt verdiği görülmüştür (Woodhouse ve Johnson; 1991).

Süper absorbent polimerler (SAPs), nişasta üzerine akrilik asit ve akrilamidin graft polimerizasyonu ile gama ışın tekniği kullanılarak sentezlenmiş ve çapraz bağlayıcı bileşik olarak poli(etilenglikol) (PEG) kullanılmıştır. Örnekler IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında ışın miktarı, ışın hızı, monomer konsantrasyonu, monomer/nişasta oranı ve PEG içeriği gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Ayrıca SAP'ların suyu absorplama kapasitesi üzerine farklı kurutma metodlarının etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar SAP'ların su absorpsiyonunun büyük ölçüde suyun iletkenliğine bağlı olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak toprak ve kumun suyu tutma kapasitesinin SAP kullanılarak geliştirildiği, tohum çimlenme ve bitkilerin büyümesi üzerine SAP'ların olumlu etkileri olduğu tespit edilmiştir (Chen ve ark., 2004).

Su stresi süresince kumlu topraklarda *Pinus halepensis* fidelerinin hayatta kalmasını sağlamak için farklı konsantrasyonlarda toprak ile karıştırılan (% 0.04, % 0.08, % 0.12, % 0.20 ve % 0.4) süper absorbent hidrojenlerin (Stockosorb K 400, karboksilik grupları hidrolize edilmiş amid grubunun yaklaşık % 40'ı ile yüksek çapraz bağlanmış poliakrilamid) etkisi incelenmiştir. Toprak tarafından tutulan su miktarının toprağa hidrojel eklenmesi ile arttığını tespit etmişler. Toprak ile karıştırılan en yüksek hidrojel konsantrasyonunun normal kumdan verimli veya siltli kile kadar su tutma kapasitesini değiştirdiği tespit edilmiş ve kontrollü şartlar altında kuraklık süresince % 0.4 oranında hidrojel karıştırılan toprakta bitkilerin kontrol bitkisine göre iki kat daha uzun süre hayatta kaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara ek olarak kuraklık sırasında hem filizlerin hem de köklerin kontrol topraklarındaki bitkilere göre yaklaşık üç kat daha yüksek bir büyüme sergilediği görülmüştür. Veriler % 0.4 oranında hidrojel içeren toprakta büyüyen fidelerin kuraklık toleransını büyük ölçüde arttırdığını göstermektedir. Hidrojel kullanılmış topraktaki bitkiler ile pF eğrileri arasındaki ilişki deneysel testler ile ölçülmüş ve pF-eğrilerinden beklenildiği gibi bitkilerin daha az su istediği ortaya çıkmıştır (Huttermann ve ark., 1999).

Çalışmada su tutucu polimer inokulum taşıyıcıları kök daldırma aracı olarak uygulanmıştır. Bu işlemin *Actinorhizal* bitki türlerinin nodülasyonunu ve bazı durumlarda hızlı büyümesini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. Birim bitkideki nodül sayısı ve nodül kuru ağırlığı sudaki *Frankia* bakterisi ile inoküle edilen bitkiye kıyasla bir su tutucu polimer bazında taşınan *Frankia* bakterisi ile inoküle edilen bitkiler için 56 ile 140 gün sonra en az iki ile üç kattan daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca polimer ortamında *Frankia* ile inoküle edilen bitkilerin köklerindeki nodüller kök etrafında yoğunlaşmak yerine tüm kök sistemi boyunca dağılmıştır. Sonuç olarak su tutucu süper absorbent polimerlerin, iki *Actinorhizal* bitki türünün nodülasyonunu arttırdığı açıkça gösterilmektedir (Kohls ve ark., 1999).

Monomer olarak akrilamid, kalsiyum akrilat ve sodyum akrilatın kullanıldığı bir seri süper absorbent kopolimerler (SAPs) amonyum persülfat başlatıcısı ile N, N metilenbis akrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısı eşliğinde hazırlanmıştır. SAP'lar monomer konsantrasyonu, MBA konsantrasyonu ve başlatıcı konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenmiştir. Deneysel sonuçlar SAP'ların hem suda hem de NaCl çözeltisinde iyi bir absorpsiyona sahip olduklarını göstermiştir. Dahası kopolimerler IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Toprağın su tutma kapasitesinin bu süper absorbentlerin kullanımı ile arttığı tespit edilmiştir. Son olarak SAP'ların fasulye bitkisinin gelişimi üzerine etkisi incelenmiş, çöl ve kuraklığa eğilimli alanlarda tarım ve bahçecilik amaçlı su yönetim malzemeleri olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır (Raju ve Raju, 2001).

Doğal bir polisakkarit olan Guargum'dan yeni bir süper absorbent sentezlenmiş ve bazı önemli özelliklerinden dolayı toprak katkı maddesi olarak değerlendirilmiştir. Yeni ürünün toprağın drenajını iyileştirdiği görülmüştür. Aynı zamanda, farklı ortamlarda nem salım özellikleri de araştırılmıştır. Sonuç olarak topraktaki mevcut suyun korunmasına dönük bu malzemelerin kullanımı ve var olan suyun yavaş salımı incelenmiş ve tekrarlanan şişme/kurutma döngülerinin malzemenin su absorpsiyonuna etkisi açıklanmıştır (Lokhande ve Varadarajan; 1992).

Yeni poli(akrilik asit)/sodyum humat süper absorbent komposit sodyum humat üzerine akrilik asitin graft polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiş ve çapraz bağlayıcı olarak N, N metilenbis akrilamid (MBA) ile potasyum persülfat (KPS) başlatıcı olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, başlangıç monomer konsantrasyonu, akrilik asitin

nötralizasyon derecesi, çapraz bağlayıcı miktarı, başlatıcı miktarı ve sodyum humat miktarı gibi faktörlerin su absorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Sentezledikleri süper absorbent kompositi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve IR spektroskopisi ile karakterize etmişler. Çalışmadan elde edilen sonuçlar % 5.3 sodyum humat içeren süper absorbent kompositin su absorpsiyonunun saf suda 684 g_{su}/g_{örnek} olduğunu ve toprağın su tutma kapasitesinin süper absorbent kompositin kullanımıyla arttığını göstermiştir. Ayrıca mısırın büyümesi üzerine süper absorbent kompositin etkisi incelenmiş ve sentezlenen süper absorbent kompositin kuraklığa eğilimli tarım alanlarında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Chu ve ark., 2006).

Çalışmada süper absorbent polimerlerin toprak su kapasitesi ve toprak nemi üzerindeki uygulamaları değerlendirilmiştir. Analizler için iki bilgisayar modeli (RETC ve Rosetta) kullanılmıştır. PR3005A ve Süper AB A100 olarak adlandırdıkları iki polimer dört farklı miktarda (2, 4, 6 ve 8 g/kg) üç farklı toprak yapısı (kum, tınlı kum ve killi) ile karıştırılmıştır. Toprak nemi karakteristik modellerinden elde ettikleri sonuçlar her bir toprak yapısı ile karıştırılan polimerlerin artık su içeriğinde, doymuş su içeriğinde ve toprak nemi gradyan eğrisinde artışa neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca hava girişinin kumlu toprakta arttığı, diğer toprak türlerinde ise azaldığı tespit edilmiştir. İstatistiksel analizler, polimerlerin bulunduğu denemeler ile kontrol (polimersiz örnek) denemesi arasında önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda polimer uygulama miktarı ile iki polimer türü arasında da önemli farklılıkların oluştuğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre, bitki su içeriğinin her iki polimerde de 1.5'dan 3.5'a kadar arttığı ve ayrıca kumlu toprağın kılcal gözenekliliğini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır (Abedi-Koupai ve Sohrab; 2004).

Yeni bir poli(akrilik asit-ko-akrilamid)AlZnFe₂O₄/potasyum humat süper absorbent hidrojel nanokompozit (PHNC) sentezlenmiş ve fiziksel özellikleri SEM, Energy Dispersive X-ray (EDX) ve FTIR spektroskopi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra hava ile kurutulmuş kumlu balçık toprak, toprak nem tutma özelliklerini geliştirmek için ağırlıkça % 0.1 ile % 0.4 (w/w) oranında PHNC ile karıştırılmıştır. Ayrıca kumlu balçık toprağın pH, elektriksel iletkenlik (EC), gözeneklilik, kütle yoğunluğu ve hidrolik iletkenliği üzerine PHNC'nin etkisi de çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre PHNC karıştırılan toprak PHNC bulunmayan topraktan daha yüksek oranda nem tuttuğu tespit edilmiş, buğdayın (*Triticum aestivum*

L.) tohum çimlenmesi ve fide büyümesinin önemli ölçüde arttığı ve PHNC ile değiştirilen toprakta fidelerin solgunluğunda 6-9 gün gecikme olduğu görülmüştür (Shahid ve ark., 2012).

Yavaş salımlı süper absorbent azot gübresi (SSNF), akrilik asit ve maleik anhidritin sulu çözelti kopolimerizasyonu aracılığıyla sentezlenmiş ve üre varlığında çapraz bağlayıcı olarak N, N metilen bisakrilamid, başlatıcı olarak ise amonyum persülfat ve sodyum sülfat kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı, başlatıcı, üre ve maleik asit miktarı ile nötralizasyon derecesinin su absorpsiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Yavaş salım ve su tutma özelliklerini geliştirmek için ürün, trihidroksimetil propan glisidol eter ile yüzeyi çapraz bağlanmıştır. Optimum şartlar altında sentezlenmiş SSNF'nin azot içeriği % 28.5 ve su absorbansları sırasıyla saf su ve musluk suyu içinde 900 ve 180 g/g olarak bulunmuştur. Aynı zamanda su içerisinde SSNF'nin azotu yavaş salım davranışı ve SSNF ile toprağın su tutma kapasitesi de araştırılmıştır. Sonuçlar, yüzeye çapraz bağlanmış ürünün, iyi bir yavaş salım özelliğine sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda gübre ve su kaynaklarının eşzamanlı olarak kullanımını arttırabilen mükemmel toprak nemi koruma kapasitesine de sahip olduğunu göstermiştir (Liu ve ark., 2006).

Çift kaplanmış, yavaş salımlı ve su tutucu üre gübresi (DSWU) çapraz bağlı poli (akrilik asit)-üre (dış kaplama) (PAAU), polistiren (PS) (iç kaplama) ve üre granül (dış çekirdek) olarak hazırlanmıştır. Elementel analiz sonuçları, ürünün azot içeriğinin ağırlıkça % 33.6 olduğunu göstermiştir. Ürünün yavaş salım özelliği su ve toprakta incelenmiş ve olası azot salım mekanizması önerilmiştir. PS kaplama yüzdesinin, sıcaklığın, su emiciliğinin ve pH'ın azot salımı üzerindeki etkileri de ayrıca araştırılmıştır. PS kaplama yüzdesinin, sıcaklığının ve su emiciliğinin, azotun salımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ancak pH'ın herhangi bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Sonuçlar, DSWU'nun, özellikle suyun az olduğu kuraklığa eğilimli alanlarda tarım ve bahçecilikte iyi bir uygulama alanı bulacağını göstermiştir (Liang ve Liu; 2006).

Poli(akrilik asit-ko-akrilamid)/kaolin (p(AA-ko-Am)/kaolin) kompozitleri, küçük toz kaolin varlığında kısmi olarak nötralize edilmiş AA ve AM'in sulu çözelti kopolimerizasyonu tekniği ile hazırlanmış ve bu kompozit üre gübresinin yavaş salımını sağlamak için kullanılmıştır. Süper absorbent kompozitin, üre yüklemek için sulu üre çözeltisinde şişmesi sağlanmış ve üre konsantrasyonunun şişmeye etkisi araştırılmıştır. Dahası, çapraz bağ, kaolin, akrilamid içeriklerinin, akrilik asit nötralizasyon derecesinin,

pH, sıcaklık ve iyonik gücün üre salım davranışı üzerine etkileri de incelenmiştir. Elde edilen verilere göre, üre yükleme yüzdesinin üre konsantrasyonunda şişirici madde ile ayarlanabileceği, salım ortamının sıcaklığı ve iyonik kuvvetin de üre salımını etkileyebileceği tespit edilmiştir (Liang ve Liu; 2007).

Anyonik gruplar ile katyonik grupların farklı molar oranlar da bulunduğu bir amfoter serisi, poli(akrilik asit-ko-dialildimetilamonyum klorür) süper absorbent polimerler, tarım ilaçlarının kontrollü salımını araştırmak için çözelti polimerizasyon tekniği ile hazırlanmıştır. Çözelti pH'sı, farklı tuz çözeltilerinin konsantrasyonları ve sıcaklık dahil olmak üzere çeşitli faktörler incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda hidrojellerin dinamik parametreleri hesaplanmış ve düşük sıcaklıklarda difüzyonun Fickian difüzyonu, yüksek sıcaklıklar da ise Fickian olmayan difüzyon olduğunu tespit etmişler. Düşük anyonik grup/katyonik grup oranı ile bir kopolimer hidrojel, suda ve yüksek tuz toleransında büyük bir şişme kapasitesi göstermiştir. Ayrıca, su tutma kapasitesinin belirlenmesinde anyonik/katyonik grup oranının baskın bir faktör olmadığı ve poli(akrilik asit-ko-dialildimetilamonyum klorür) hidrojelinin tarım kimyasallarının yavaş salımında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Xu ve ark., 2006).

Yavaş salımlı fosfat gübresi oluşturmak için bir süper absorbent polimer, polivinil alkol (PVA) ile fosforik asitin esterifikasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Ürünün su absorpsiyonu (WA), 24 saat sonunda (oda sıcaklığında saf su içinde), kendi ağırlığının yaklaşık 480 katına ulaşmıştır. Reaksiyon süresi, sodyum karbonat miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve fosforik asit konsantrasyonu gibi çeşitli değişkenler altında su absorpsiyonu araştırılmış ve optimize edilmiştir. Ürünün karakterizasyonu FTIR ve elementel analiz cihazları kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar üründeki fosforik asit içeriğinin % 31.2 olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda ürünün su tutma özelliği ve fosfat yavaş salım mekanizması da tespit edilmiştir (Zhan ve ark., 2004).

Karboksimetilselüloz ve dört farklı nişasta türünün (patates, tatlı patates, mısır ve manyok) çapraz bağlandığı süpersorbent polimerler (SAP) sentezlenmiş ve bunların su tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Aynı zamanda turp bitkisinin gelişimi üzerine etkisi de incelenmiştir. Turp tohumları ilk önce SAP'lar ile toprağın karıştırıldığı saksılara ve sadece toprağın bulunduğu saksılara (kontrol) ekilmiş ve iki hafta boyunca belirli miktarda su verilmiştir. Daha sonra bitkinin kuraklığa göstereceği davranışı tespit etmek için su miktarı azaltılmıştır. Elde edilen verilere göre SAP'ların bulunduğu saksılardaki

bitkiler sulama azaltıldıktan sonra bile büyümeye devam ederken, SAP'ların bulunmadığı kontrol saksılarındaki bitkilerde büyüme durmuş ve dehidrasyon belirtileri göstermiştir. Dahası patates nişastasından yapılan SAP'ların en iyi su tutma performansı gösterdiği ve bu oranın % 73 olduğu tespit edilmiştir. Çalışma aynı zamanda, toprak ile daha düşük oranda karıştırılan patates bazlı SAP'in daha iyi performans gösterdiği sonucunu belirtmiştir (Nnadi ve Brave, 2011).

Yapılan çalışmada biyolojik olarak bozunabilen selüloz temelli süper absorbent hidrojel sentezlenmiş ve sentezlenen süper absorbent hidrojellerin tarım ve meyvecilik alanlarında su kaynağı olarak kullanılması planlanmıştır. Ayrıca hidrojellerin absorpsiyon kapasitesi üzerine pH ve iyonik güç etkileri incelenmiş olup, domateslerin yetiştirilmesi üzerine etkileri incelenmiştir. Farklı hidrojel miktarlarının varlığında toprak-su tutma eğrisi de analiz edilmiş ve sonuçlar hidrojellerin toprağa ve bitki köklerine sürekli su bırakmasına izin verdiğini göstermiştir. Ortamdaki hidrojel miktarındaki artışla birlikte toprağın suyu tutma süresinde artış olduğu ve domateslerin gelişimi üzerinde olumlu etkileri oluşturduğu gözlenmiştir (Demitri ve ark., 2013).

Kontrollü salımlı azot, fosfor, potasyum (CRNPK) gübresi süper absorbent hidrojel olarak çekirdek/kabuk yapısında sentezlenmiştir. Çekirdek kısmı üre formaldehit (UF) ve polifosfat potasyum (PAK) gübresinden kabuk kısmı ise p(akrilik asit-ko-akrilamid)/kaolin (p(AA-ko-AM)/kaolin) süper absorbent kompozitinden oluşturulmuştur. Analiz sonuçları, N, P ve K içeriğinin sırasıyla % 11.3, % 21.1 ve % 8.6 olduğunu göstermiştir. Ürünün su absorpsiyonunun, musluk suyunda 91 g/g olduğu tespit edilmiştir. CRNPK'nın şişme oranı, yavaş salımı, su tutma özellikleri ve sıcaklığın besin salımı davranışlarına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, CRNPK'nın mükemmel bir su tutucu ve çok iyi bir gübre salım malzemesi olduğunu göstermiştir (Liang ve ark., 2007).

Eşzamanlı olarak gübre ve su kaynağının kullanımını geliştirmek için, yeni bir yavaş salımlı süper absorbent gübre sentezlenmiştir. Polimerizasyon ters faz polimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Element analiz sonuçları ürünün % 22.6 oranında azot içerdiğini ve şişme analizleri kütlelerinin kendi ağırlığının 94 katına çıktığını göstermiştir. Sonuçlar hem azotun yavaş salım özelliğinin çok iyi olduğunu hem de çok iyi su absorpsiyon-salım davranışına sahip olduğunu göstermiştir (Guo ve ark., 2006).

Başka bir çalışmada, yeni kopolimerik poli(akrilamid/krotonik asit) (AAm/CA) hidrojel sentezlenmiş ve sodyum 2,2 dikloropropionat (dalapon), amonyum nitrat,

potasyum nitrat ve amonyum sülfat gibi kimyasal tarım ürünlerinin salımında kullanılmıştır. Kimyasal tarım ürünleri polimerizasyon karışımına eklenmiş ve radyasyon polimerizasyon tekniği ile hidrojeller içerisinde kalarak polimerizasyon tamamlanmıştır. Sentezlenen hidrojellerin sudaki denge şişme derecesi % 1020 ile % 1840 arasında elde edilmiştir. Ayrıca hidrojellerin şişme kinetiği 25 °C’de çalışılmış ve ilk şişme oranı, şişme hız sabiti, maksimum şişme değeri, difüzyonel üs ve difüzyon katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Hidrojellerden kimyasal tarım ürünlerinin salım miktarları iletkenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Başlangıç salım hızı, salım hız sabiti, salınan tarım ürünlerinin maksimum konsantrasyonu hesaplanmış ve sonuç olarak, kimyasal tarım ürünlerini içeren AAm/CA hidrojellerinin yapılarındaki krotonik asit miktarlarının artmasıyla birlikte salımın arttığı tespit edilmiştir (Saraydin ve ark., 1998).

Kontrollü salımlı gübre (CRF) hidrojelleri glutraldehit çapraz bağlayıcısı kullanılarak poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil alkol)/kitosan (PVA/CS) ve kitosandan (CS) hazırlanmıştır. Hazırlanan CRF hidrojelleri FTIR kullanılarak karakterize edilmiş ve su absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. CRF hidrojellerinin denge şişme oranlarının % 70 ile 300 arasında değiştiği gözlenmiştir. Aynı zamanda yaptıkları toprak uygulamalarında toprağa CRF hidrojel eklenmesi ile toprağın su tutma kapasitesinin de arttığı tespit edilmiştir. PVA ve PVA/CS hidrojellerinin saf su ve toprakta potasyum salım davranışının Fickian difüzyonuna uymadığı tespit edilmiştir. Öte yandan kitosan hidrojelinin n (difüzyon üsteli) değerinin 1’e yakın süper II taşınımının olduğu ve saf suda tüm CRF hidrojellerinin n değeri 0.5’den küçük olduğu için kısmi Fickian difüzyonuna uyduğu sonucuna ulaşılmıştır (Jamnongkan ve Kaewpirom, 2010).

Poliakrilamid/sodyum-aljinat (PAAm/Na-aljinat) kopolimerleri elektron ışımalı radyasyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerlerin jel içeriği, şişme davranışları, SEM ve TGA analizleri yapılmıştır. PAAm’nin termal stabilitesinin yapıya Na-aljinat eklenmesi ile değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca hazırlanan hidrojellerin toprak uygulamalarında su tutma kapasiteleri ve fasulye bitkisinin büyümesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak PAAm/Na-aljinat kopolimeri kullanılarak fasulye bitkisinin performansında ve toprağın nem içeriğinde artış olduğu görülmüştür (Abd El-Rehim, 2006).

Çeşitli propilomonyum fonksiyonlu mezaporoz silika malzemeler (MS-NH₃⁺) graft kondenzasyon tekniği ile sentezlenmiş ve sulu ortamlardan nitrat ile fosfat

anyonlarının uzaklaştırılması üzerine araştırma yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, maksimum nitrat (% 36) giderimin graft polimerizasyonu ile fonksiyonlaştırılan MCM-48 de elde edilmiştir. Fosfat anyonu ise en iyi SBA-15 de % 56 oranında uzaklaştırılmıştır. Nitrat ve fosfat için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırayla 45 ve 57 mg/g olduğu bulunmuştur. 5 °C'den 48 °C'ye olan sıcaklık aralığında kinetik çalışmalar yapılmış ve pseudo birinci merteye, pseudo ikinci merteye ve intra-partikül difüzyon modelleri incelenmiştir. Elde edilen veriler pseudo ikinci merteye difüzyon modelinin uygun olduğunu ve nitrat ile fosfat anyonlarının absorpsiyonuna ait aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 6.91 ve 8.59 kJ/mol olduğunu göstermiştir (Hamoudi ve Belkacemi, 2013).

Süper absorbent polimerler (SAP) ile karıştırılan toprakta nitrat hareketliliği değerlendirilmiş, topraktaki enzim aktiviteleri, fizyolojik parametreler ve mısır büyümesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Mısır veriminin orta derecede gübre uygulamalarında % 20 ve düşük gübre uygulamalarında % 38 azaldığı, fakat SAP uygulanan toprakta orta gübre uygulamasında % 44, düşük gübre seviyesinde ise % 80.3 oranında artığı gözlenmiştir. SAP kullanım ile nitrat süzülmesinin minimuma düştüğü tespit edilmiştir. SAP'in kullanılması üzerinde 3 sulama seviyesi (yeterli, azalan, noksan) uygulanmış ve relatif su içeriği (RWC) ile yaprak su potansiyelinin (ψ_1) SAP bulunan ortamda çok yüksek olduğu bulunmuştur. SAP ile tedavi edilen bitkilerde, sulamada süperoksit dismutaz (SOD), katalaz (CAT), peroksidaz (POD), askorbat peroksidaz (APX) ve yapraklarda glutatyon redüktaz (GR) aktivitelerine dayanan stres sinyalleri azalmıştır. Noksan sulama altında SAP'ler ile birlikte mısırın, relatif su içeriğinin, hücreler arası karbondioksit konsantrasyonunun, net fotosentetik ve terleme oranlarının yükseldiği gözlenmiştir (Eneji ve ark., 2013).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

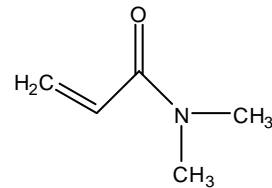
Bu çalışmada, çapraz bağlı hidrojellerin sentezinde monomer olarak N, N'-dimetil akrilamit (DMAAm, Sigma Aldrich, % 100), yardımcı monomerler olarak maleik asit (MA, Sigma Aldrich, % 100) ve mısır nişastası kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak N, N'-metilenbisakrilamit (MBA, Merck, % 99) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyumpersülfat (APS, Merck, % 99) ve hızlandırıcı olarak N, N, N', N'-tetrametilendiamin (TEMED, Merck, % 99) kullanılarak çapraz bağlı hidrojellerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Kompleks ajanı olarak magnezyum klorür heksahidrat (Merck, % 100), sodyum asetat trihidrat (Merck, % 100), potasyum nitrat (Merck, % 100), asetik asit (Riedel de Haen, % 100) ve baryum klorür dihidrat (Merck, % 100) kullanılmıştır. Modifikasyon için hidroklorik asit (HCl, Sigma Aldrich, % 37) ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck, % 98) kullanılmıştır.

Çalışmalarda, üre (Merck, % 100) ve amonyum sülfat (Riedel de Haen, % 100) gübre malzemesi olarak kullanılmıştır. Toprak uygulamalarında kullanılmak üzere torf, perlit ve hoagland bitki besin kiti Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesinden temin edilmiştir. Hidrojellerin sentezi, yıkanması, absorpsiyon ve salım denemelerinde kullanılmak üzere çözeltilerin hazırlanması işleminde 18.2 MΩ.cm (Millipore Direct-Q3 UV) saf su kullanılmıştır. Musluk suyu olarak şebeke suyu (Aralık 2017), kuyu suyu (Ekim 2017) olarak Van-İskele bölgesindeki kuyudan çıkarılan su ve baraj suyu olarak Zap suyu (Ekim 2017) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasalların açık formülleri ise aşağıda verilmiştir.

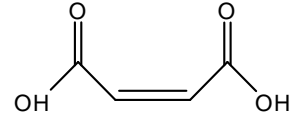
Kimyasal Adı

N, N'-Dimetil Akrilamit:

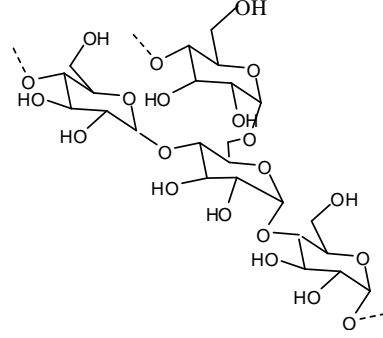
Kimyasal formülü



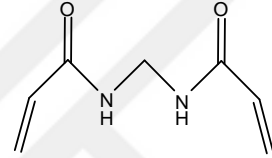
Maleik Asit:



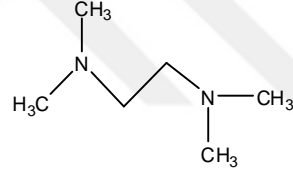
Niasta:



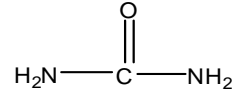
N, N'-Metilenbisakrilamit:



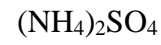
N, N, N', N'-Tetrametilendiamin:



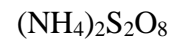
re:



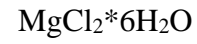
Amonyum Sülfat:



Amonyumperslfat:



Magnezyum Klorrr Hekzahidrat:



Sodyum Asetat Trihidrat:



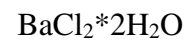
Potasyum Nitrat:



Asetik Asit:



Baryum Klorr Dihidrat:



3.1.2. Cihaz ve aletler

3.1.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR)

Sentezlenen komposit hidrojellerin FT-IR analizleri Thermo Scientific marka Nicolet iS10 model (üretim yeri; Amerika) Fourier Transform Infrared Spektroskopi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen komposit hidrojellerin termal davranışları Setaram marka Labsys Evo 1600 model (üretim yeri; Fransa) Termogravimetrik Analiz cihazı ile belirlenmiştir.

3.1.2.3. UV-Vis spektrofotometre (UV-Vis)

Üre ve sülfat gübrelere absorpsiyon ve salımı deneylerinde azot ve sülfat iyonu konsantrasyonu analizleri Thermo Scientific marka GENESYS 10S model (üretim yeri; Amerika) Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopi (UV/Vis) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.4. pH metre

Belirli pH'a sahip çözeltilerin pH'ları Thermo Scientific marka (üretim yeri; Amerika) pH metre ile ölçülmüştür.

3.1.2.5. Isıtıcı manyetik karıştırıcı

Komposit hidrojellerin sentezinde, modifikasyon işleminde, absorpsiyon ve salım deneylerinde, 0 ile 200 °C aralığında sıcaklık kontrolü yapabilen, Daihan Scientific marka WiseStir model (üretim yeri; Kore) çoklu ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.2.6. Etüv

Ürünlerin kurutulması için, 0-300 °C aralığında çalışabilen Memmert marka UN55 model (üretim yeri; Almanya) etüv kullanılmıştır.

3.1.2.7. Klorofil ölçer

Yapraklarda klorofil miktarını ölçmek için taşınabilir Minolta marka spad-502 model (üretim yeri; Japonya) klorofil metre cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.8. Renk ölçer

Yapraklarda renk değerlerini ölçmek için taşınabilir Minolta marka chroma meter CR-400 model (üretim yeri; Japonya) renk ölçüm cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.9. Hassas terazi

Hammadde ve komposit hidrojelere ilişkin tüm tartımlar Shimadzu marka AUX220 model (üretim yeri; Japonya) hassas terazi ile alınmıştır.

Yukarıda bahsi geçen cihazların haricinde hidrojel boyut ölçümleri için dijital kumpas (0-150 mm) kullanılmış olup çalışma süresince çeşitli cam malzemelerden ve otomatik pipetlerden (1 mL-100 µL) yararlanılmıştır. Toprak uygulamaları ise Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesindeki iklimlendirme odalarında gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Komposit hidrojellerin sentezi

Bu çalışmada p(N, N'-dimetil akrilamit) (p(DMAAm)), p(N, N'-dimetil akrilamit-ko-maleik asit) (p(DMAAm-ko-MA)) ve p(N, N'-dimetil akrilamit-ko-maleik asit-ko-nişasta) (p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)) esaslı üç farklı bileşimde komposit hidrojel serbest radikalik katılma polimerizasyonu tepkimesi ile sentezlenmiştir (Şahiner, 2008; Şahiner, 2006; Alpaslan ve ark., 2014; Ersen Dudu ve ark., 2015; Ersen Dudu ve ark., 2017).

p(DMAAm) sentezi: $1.5 \cdot 10^{-3}$ g ($9.7 \cdot 10^{-6}$ mol) MBA çapraz bağlayıcı 1 mL ($9.7 \cdot 10^{-3}$ mol) DMAAm monomeri içerisinde çözülmüş ve karışıma 0.5 mL saf su eklenmiştir. Daha sonra bu karışıma, sırasıyla hızlandırıcı olarak 5 µL TEMED ve başlatıcı olarak 0.2 mL APS çözeltisi ($9.7 \cdot 10^{-6}$ mol) eklenmiştir. Hazırlanan karışım yaklaşık 5 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak soğuk su ortamında jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan hidrojeller plastik pipetlerden çıkarılarak 6 mm uzunluğunda

kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojel bu süre sonunda saf sudan çıkarılarak 40 °C de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra hazırlanan bulk hidrojel karakterizasyon ve diğer uygulamalar için nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

Modifikasyon işlemi için 600 mL (2 M) HCl ve 600 mL (2 M) NaOH çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Sentezlenen p(DMAAm) komposit hidrojellerinden bu asit ve baz çözeltileri içerisine ayrı ayrı eklenerek dört gün boyunca 45 °C sıcaklıkta 150 rpm hızında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda yapılarındaki tüm safsızlıkları, reaksiyona girmemiş maddeleri, asit ve baz kalıntılarını uzaklaştırmak için komposit hidrojel saf su ortamında düzenli olarak suları değiştirilerek yıkanmıştır. İyice yıkandıktan sonra saf sudan çıkarılarak 40 °C de etüvde kurutulduktan sonra nem almayacak bir ortamda saklanmıştır. Modifikasyon işleminden sonra elde edilen komposit hidrojel p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH hidrojeli olarak adlandırılmıştır.

p(DMAAm-ko-MA) sentezi: $8 \cdot 10^{-4}$ g ($1.013 \cdot 10^{-2}$ mol) MBA çapraz bağlayıcı 1 mL ($9.7 \cdot 10^{-3}$ mol) DMAAm monomeri içerisinde çözülmüş ve karışıma 0.5 mL saf su eklenmiştir. Bu karışıma 50 mg ($4.31 \cdot 10^{-4}$ mol) MA yardımcı monomeri eklenerek iyice karıştırılmıştır. Sonra bu karışıma, sırasıyla hızlandırıcı olarak 20 µL TEMED ve başlatıcı olarak 0.2 mL APS çözeltisi ($1.013 \cdot 10^{-2}$ mol) eklenmiştir. Hazırlanan karışım yaklaşık 5 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan hidrojel plastik pipetlerden çıkarılarak 6 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süre ile düzenli olarak suları değiştirilen hidrojel bu süre sonunda saf sudan çıkarılarak 40 °C de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra bu bulk hidrojel karakterizasyon ve diğer uygulamalar için nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

Modifikasyon işlemi için 600 mL (2 M) HCl ve 600 mL (2 M) NaOH çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Sentezlenen p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojellerinden bu asit ve baz çözeltileri içerisine ayrı ayrı eklenerek dört gün boyunca 45 °C sıcaklıkta 150 rpm hızında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda yapılarındaki tüm safsızlıkları, reaksiyona girmemiş maddeleri, asit ve baz kalıntılarını uzaklaştırmak için komposit hidrojel saf su ortamında düzenli olarak suları değiştirilerek yıkanmıştır. İyice yıkandıktan sonra saf sudan çıkarılarak 40 °C de etüvde kurutulduktan sonra nem almayacak bir ortamda saklanmıştır. Modifikasyon işleminden sonra elde edilen komposit hidrojel

p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH hidrojeli olarak adlandırılmıştır.

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) sentezi: $8 \cdot 10^{-4}$ g ($1.013 \cdot 10^{-2}$ mol) MBA apraz bağlayıcı 1 mL ($9.7 \cdot 10^{-3}$ mol) DMAAm monomeri içerisinde çözölmüş ve karışım 0.5 mL saf su eklenmiştir. Bu karışım ıma yardımcı monomerler olarak 50 mg ($4.31 \cdot 10^{-4}$ mol) MA ve 1 g/10 mL'lik nişasta çözeltisinden 2 mL eklenerek iyice karıştırılmıştır. Sonra bu karışım ıma, sırasıyla hızlandırıcı olarak 10 µL TEMED ve başlatıcı olarak 0.2 mL APS özeltisi ($1.013 \cdot 10^{-2}$ mol) eklenmiştir. Hazırlanan karışım yaklaşık 8 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan hidrojeller plastik pipetlerden çıkarılarak 6 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işleminin için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süre ile düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu süre sonunda saf sudan çıkarılarak 40 °C de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra bu bulk hidrojel karakterizasyon ve diğer uygulamalar için nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

Modifikasyon işleminin için 600 mL (2 M) HCl ve 600 mL (2 M) NaOH çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Sentezlenen p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) kompozit hidrojellerinden bu asit ve baz çözeltileri içerisine ayrı ayrı eklenerek dört gün boyunca 45 °C sıcaklıkta 150 rpm hızında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda yapılarındaki tüm safsızlıkları, reaksiyona girmemiş maddeleri, asit ve baz kalıntılarını uzaklaştırmak için kompozit hidrojeller saf su ortamında düzenli olarak suları değiştirilerek yıkanmıştır. Yıkandıktan sonra saf sudan çıkarılarak 40 °C de etüvde kurutulduktan sonra nem almayacak bir ortamda saklanmıştır. Modifikasyon işleminin sonra elde edilen kompozit hidrojeller p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH hidrojeli olarak adlandırılmıştır.

3.2.2. Kompozit hidrojellerin karakterizasyonu

3.2.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR) analizi

Sentezlenen kompozit hidrojellerin yapısal karakterizasyonlarının yapılabilmesi için örnekler iyice kurutulduktan sonra öğütölerek toz haline getirilmiş ve 4000-650 1/cm dalga boyu aralığında spektrumları elde edilmiştir.

3.2.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen kompozit hidrojenlerin termal davranışlarının belirlenebilmesi için örnekler iyice kurutulduktan sonra öğütülerek toz haline getirilmiş ve yaklaşık 4-6 mg arasında olan toz örnekler seramik küvetlere yerleştirilmiştir. Analiz argon gazı atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 50-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybı grafiği çizdirilerek örneklerin termal bozunmaları incelenmiştir.

3.2.2.3. Şişme denge değerlerinin belirlenmesi

Kütle-yığın/çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen kompozit hidrojenlerin şişme davranışları hem farklı su türlerinde (saf suda, musluk suyunda, kuyu suyunda, baraj suyunda) hem de farklı pH değerlerinde gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Bu amaç ile kütle bilinen yaklaşık 50 mg kuru kompozit hidrojen örnekleri hacimleri 50 mL olan farklı su türleri bulunan beherler içerisine ayrı ayrı atılmıştır. Belirli zaman aralıklarında su içindeki şişmiş kompozit hidrojenler alınmış ve yüzeyindeki fazla su bir süzgeç kağıdı ile uzaklaştırıldıktan sonra tartılmıştır. Bu işleme şişme denge değerine ulaşmaya kadar devam edilmiştir. Deneyler üç tekrarlı yapılmıştır. Kompozit hidrojenlerin şişme değerlerinin pH'a bağlı olarak değişimi ise yukarıda anlatıldığı şekilde farklı pH değerlerinde (2-12), pH ayarlanması 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilavesi ile yapılmıştır, oda sıcaklığında ve 24 saat sonunda incelenmiştir. Şişmiş hidrojenlerin yüzde denge şişme değerleri (% S), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Saraydın ve ark., 1995; Evmenenko ve ark., 1999; Saraydın ve Karadağ, 2000).

$$\% \text{ Şişme} = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (3.1)$$

M_0 : Başlangıçtaki kuru kompozit hidrojen kütlesi (g)

M_t : t anında şişmiş kompozit hidrojen kütlesi (g)

3.2.2.4. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizmasının belirlenmesi

Kompozit hidrojenlerin şişme kinetiğinin belirlenmesi için ağırlığı ve ebatları (çap, kalınlık) bilinen hidrojenlerin farklı su tiplerindeki şişme değerleri zamana bağlı olarak

incelenmiş ve gravimetrik yöntemle ölçülmüştür. Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve aşağıdaki eşitlik uygulanır.

$$\frac{dS}{dt} = k_s * (S_{\text{mak}} - S)^2 \quad (3.2)$$

dS/dt : Şişme hızı

S_{mak} : Komposit hidrojinin denge anındaki şişme değeri ($g_{\text{su}}/g_{\text{jel}}$)

S : t anındaki şişme değeri ($g_{\text{su}}/g_{\text{jel}}$)

k_s : Şişme hız sabiti ($g_{\text{jel}}/(g_{\text{su}}*\text{dak})$)

r_0 : Başlangıç şişme hızı ($g_{\text{su}}/(g_{\text{jel}}*\text{dak})$)

Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t=t_{\text{den}}$ için $S=S_{\text{mak}}$ sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{S} = A + B * t \quad (3.3)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte $A (=1/(S_{\text{mak}}^2*k_s))$; başlangıç şişme hızının ($1/r_0$) tersi, $B (=1/S_{\text{mak}})$ ise en büyük şişme değerinin tersidir. (Peniche vd., 1997; Azizian, 2004; Üzüm ve Karadağ, 2010; Kundakcı ve ark., 2011; Topaç, 2012).

Polimerik ve kopolimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır (Kaşgöz ve ark, 2005; Peppas ve Franson, 1983; Ritger ve Peppas, 1987; Quintanar-Guerrero, 2008). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği;

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_d}\right) = \ln F = \ln k + n * \ln t \quad (3.4)$$

M_d : Şişmiş komposit hidrojinin dengedeki kütlesi (g)

n : Difüzyon üsteli

k : Şişme sabiti ($1/\text{dak}$)

F : Komposit hidrojinin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

Kinetik hesaplamalarda kompozit hidrojelilerin dengedeki şişme değerlerinin % 60'ına kadar olan kısmı esas alınmıştır. Eşitlik 3.4'ten yola çıkarak $\ln (M_t/M_d)$ 'nin $\ln t$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden difüzyon üsteli ve kayma değerinden şişme sabiti değeri hesaplanır.

Difüzyon katsayısı (D) değerleri ise Eşitlik 3.5 yardımıyla hesaplanmıştır (Ganji ve ark., 2010; Dengre ve ark., 2000).

$$D = \pi * r^2 * \left(\frac{k}{4}\right)^{1/n} \quad (3.5)$$

D : Difüzyon katsayısı (cm²/dak)

t : Zaman (dak)

r : Şişmiş kompozit hidrojelin yarıçapı (cm)

Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Peppas ve Franson, 1983; Peppas ve Mikos, 1986; Ritger ve Peppas, 1987; Quintanar-Guerrero, 2008).

i. Fick tipi difüzyon (Durum I): Durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür. Bu durumdaki şişme, difüzyon olayı ile denetlenir ve polimerik yapıya giren ya da yapıdan çıkan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar ($n \leq 0.45$).

ii. Süper durum II (Durum II): Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür ($n = 0.89$).

iii. Fick tipi olmayan ya da anormal tip difüzyon (Durum III): Şişme üzerinde difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür ($0.45 < n < 0.89$).

3.2.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin absorpsiyonu

Üre ve sülfat iyonu için absorpsiyon deneyleri, kompozit hidrojel/gübre çözeltisi oranı (m/V); 50 mg/50 mL olarak çalışılmıştır. Deneyler sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon deneyleri üre ve sülfat iyonu absorpsiyonu için ayrı ayrı ve kendi içlerinde üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Absorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Absorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler değişik konsantrasyonlarda 10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 mg/L'lik üre çözeltileri ve

sülfat iyonu içeren çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Hem üre hem de sülfat iyonunun komposit hidrojel üzerine absorpsiyonu her bir konsantrasyon için oda sıcaklığında, saf su ortamında (pH= 6.5), 150 rpm karıştırma hızında ve 48 saatte gerçekleştirilmiştir. Üre ve sülfat iyonunun komposit hidrojel tarafından absorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi, pH 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'de çalışılmıştır. pH çalışmaları oda sıcaklığında, 150 rpm karıştırma hızında, 24 saatte, 100 mg/L üre ve 100 mg/L sülfat iyonu içeren çözelti ortamlarında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Üre ve sülfat iyonunun komposit hidrojel tarafından absorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ise 150 rpm karıştırma hızında, 24 saatte, pH değeri 12'ye ayarlanan 100 mg/L üre ve 100 mg/L sülfat iyonu içeren çözeltiler baz alınarak 10, 20, 30, 40 ve 50 °C'de çalışılmıştır. Üre bulunan çözelti ortamlarından alınan 2'şer mL örnekler UV-Visible spektrofotometre de 195 nm dalga boyunda direkt ölçülmüştür. Sülfat iyonu içeren çözeltilerden alınan 2 mL'lik örneklerin absorbans değerleri ise 0.4 mL asetatlı tampon çözelti ortamında baryum klorür katısı ile kompleks oluşturularak UV-Visible spektrofotometre de 250 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Asetatlı tampon çözelti ise: 30 g MgCl₂.6H₂O, 5 g CH₃COONa.3H₂O, 1 g KNO₃ ve 20 mL CH₃COOH 500 mL saf suda çözündürülmüş ve saf su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlanmıştır (Saikia ve Das, 2014). UV-Visible spektrofotometreden ölçülen absorbans değerlerine göre çizilen kalibrasyon grafiklerinden faydalanılarak ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

Çözelti ortamından uzaklaştırılan üre ve sülfat iyonu miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Vanderborght ve Grieken 1977; Üzüm ve Karadağ 2011).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{M} \quad (3.6)$$

- q_e : Komposit hidrojin birim kütlesi başına absorplanan madde miktarı (mg/g)
 C_o : Başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)
 C_e : Denge anında çözeltilde absorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
 V : Çözelti hacmi (L).
 M : Komposit hidrojin kütlesi (g)

Komposit hidrojinlerin üre ve sülfat iyonunu yüzde absorplama değeri ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır (Missana ve ark., 2003).

$$\% \text{ Absorplanan} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad (3.7)$$

3.2.3.1. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının denge konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon ve absorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir ve genellikle; adsorbent kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006; Kayacan, 2007; Koçer, 2013).

Adsorpsiyon ile ilgili olarak bilim adamları birçok izoterm modelleri geliştirmişlerdir. Bu modellerden bazıları Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1906), Branur Emet Teller (BET) (Brunauer ve ark., 1972), Temkin (Temkin ve Pyzhev, 1940), Dubinin-Radushkevich (D-R) (Dubinin ve Radushkevich, 1947), Redlich-Peterson (Redlich ve Peterson, 1959) ve Toth (Toth, 1971) izotermi olarak sıralanabilir. Ancak bunlardan en sık kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermi olduğu için bu çalışmada elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanmıştır. Ayrıca Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine göre de incelemeler yapılmıştır. Bu izotermi ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

Langmuir izotermi: Langmuir tarafından, yüzey üzerine adsorbe edilen gazın miktarı ve basıncı (derişim) arasındaki ilişkiyi açıklamak için teorik olarak bir denge izoterm eşitliği geliştirildi (Langmuir, 1918). Langmuir'in bu teorik yaklaşımı bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Adsorbent yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka halinde oluşur.
- Adsorpsiyon da yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.
- Adsorbent tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.
- Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur (Langmuir, 1918; Alpaslan, 2014; Koçer, 2013).

Langmuir izotermi matematiksel ifadesi aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{C_e}{q_{max}} \right) + \left(\frac{1}{q_{max} * K_L} \right) \quad (3.8)$$

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)

K_L : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

C_e/q_e nin, C_e değerine karşı çizilen liner grafiğin eğimi $1/q_{max}$, kayması ise $1/(q_{max} * K_L)$ 'ye eşittir. q_{max} değeri eğimden, K_L değeri ise kesişimden hesaplanır.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz ayırma faktörü olan R_L ile açıklanabilir. R_L adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığı ile ilgili tahminde bulunulmasını sağlar (Akar ve ark., 2009; Kim ve ark. 2012; Samusolomon ve Martin Devaprasath, 2011; Webi ve Chakrayort, 1974) ve aşağıdaki eşitliğe göre tanımlanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (3.9)$$

C_0 : Başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L) (En yüksek olanı)

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir.

$R_L = 1$ ise lineerdir.

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur.

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich izotermini; Freundlich, (1906), adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğunu yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarının olduğunu varsayar (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \right) * \log C_e \quad (3.10)$$

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı çizilen liner grafiğin eğimi $1/n$ 'ye ve kayma değeri ise $\log K_f$ 'ye eşittir. $1/n$ değeri ise adsorpsiyon kuvvetleri ve adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin dağılımı ile ilgilidir. $1/n$ değeri, heterojenite

faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olduğunu gösterir (Dada ve ark., 2012, Aljeboree ve ark., 2017; Meroufel ve ark., 2013).

Temkin adsorpsiyon izotermi: Tempkin ve Pyzhev (1940), adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne almaktadır. Bu izoterm çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir.

Temkin izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda gösterildiği gibidir (Tempkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} * \ln A_T + \left(\frac{R \cdot T}{b_T} \right) * \ln C_e \quad (3.11)$$

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J/(mol*K))

T : Sıcaklık (K)

A_T : Temkin izotermi denge bağlanma sabiti (L/g)

b_T : Temkin izoterm sabiti

q_e'ye karşı ln C_e'nin çizilen liner grafiğin eğimi (R*T/b_T)'yi kayma değeri ise (((R*T)/b_T)*lnA_T)'yi verir (Itodo ve Itodo, 2010).

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi, Dubinin ve Radushkevich, (1947), karakteristik adsorpsiyon eğrisini adsorbentın gözenekli yapısı ile ilgili olduğunu ifade etmişleridir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermini ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta * \varepsilon^2 \quad (3.12)$$

q_s : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

β : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol²/J²)

ε : Denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen polanyi potansiyelidir (Hasany ve Chaudhary,1996; Horsfall ve ark., 2004) ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\varepsilon = R * T * \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.13)$$

β ve q_s değerleri sırasıyla $\ln q_e$ 'ye karşı ε^2 'nin çizilen liner grafiğinin eğim ve kaymasından hesaplanır. Ayrıca, β (mg^2/J^2) sabitinden faydalanılarak adsorplanan maddenin molekül başına ortalama adsorpsiyon enerjisi (E , kJ/mol) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Horsfall ve ark., 2004).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad (3.14)$$

Adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri 8 kJ/mol'den küçük ise adsorpsiyon mekanizması fiziksel iyon değişimidir. Bu değer 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon prosesi kimyasal iyon değişimidir. Adsorpsiyon enerjisi 16 kJ/mol'den büyük ise adsorpsiyon mekanizması direkt olarak kimyasal adsorpsiyondur (Rengaraj ve ark., 2004; Lodeiro ve ark., 2006).

3.2.3.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Absorpsiyon prosesi için entalpi (ΔH^0), entropi (ΔS^0) ve serbest enerji (ΔG^0) değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Acemioğlu, 2004).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.15)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Denge anında adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge anında çözelti ortamında kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad (3.16)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.17)$$

olarak tanımlanır (C_a ve C_e , deneysel veriler kullanılarak bulunur). $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse eğim değerinden ΔH^0 ve kayma değerinden ΔS^0 bulunur (Gerald ve ark., 1983; Khan ve ark., 1995; Tahir ve Rauf, 2003).

3.2.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı

Üreyi ve sülfat iyonunu absorplamış komposit hidrojelilerin salım deneyleri, komposit hidrojel/çözelti oranı (m/V); 50 mg/50 mL olarak çalışılmıştır. Deneyler sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Salım deneyleri, üre ve sülfat iyonu absorplayan komposit hidrojel için ise ayrı ayrı ve aynı zamanda deneyler kendi içlerinde üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Salım deneylerinde uygulanan yöntemler aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Üre ve sülfat iyonunu absorplayan komposit hidrojelilerin gübre salım davranışları; farklı pH ortamlarında (2-12 arasında), musluk suyu ortamında ve kuyu suyu ortamında zamanın bir fonksiyonu olarak ayrı ayrı incelenmiştir. Kütlesi bilinen kuru haldeki üre ve sülfat iyonu absorplayan komposit hidrojel, pH'ı 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 olan çözeltilerin 50'şer mL'sine bırakılarak etkin madde salımları izlenmiştir. Tüm salım çalışmaları oda sıcaklığında, 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiş ve etkin madde salımı UV-Visible spektrofotometre kullanılarak izlenmiştir. Belirli zaman aralıklarında üre salınan çözeltilerden alınan 2 mL'lik örneklerin absorbansları 195 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Üre salım deneyleri süresince, çözeltinin toplam derişiminin değişmesini önlemek amacıyla ölçümden sonra 2 mL'lik örnekler tekrar aynı çözeltiliye eklenmiştir. Sülfat iyonu salım deneyleri süresince, belirli zaman aralıklarında sülfat iyonu salınan çözeltilerden alınan 2 mL'lik örneklerin absorbansları ise absorpsiyon çalışmalarında olduğu gibi 0.4 mL asetatlı tampon çözelti ortamında baryum klorür katısı ile kompleks oluşturularak 250 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Kümülatif olarak % salım değerleri ise aşağıda verilen eşitliğe göre belirlenmiştir (Ibrahima ve ark., 2016).

$$\% \text{ Kümülatif salım} = \frac{Q_t}{Q_0} * 100 \quad (3.18)$$

Q_t : t zamanda çözelti ortamına salınan madde konsantrasyonu (mg/L)

Q_0 : Komposit hidrojel tarafından absorplanan madde konsantrasyonu (mg/L)

3.2.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği

Kontrollü salım sistemlerinden çözünür madde salımı ile ilgili bir çok teori ve kinetik model geliştirilmiştir. Teorik olarak üretilen salım kinetik modelleri ile deneysel olarak elde edilen salım verilerinin değerlendirilmesi sonucunda, polimerden çözünür maddenin salım hızı ve difüzyon davranışı önceden belirlenebilmektedir (Yolcu, 2009; Hixson ve Crowell, 1931; Korsmeyer ve Peppas, 1984; Kışmir, 2011). Kontrollü salım sistemlerinde salım mekanizmasının aydınlatılmasında; Sıfırıncı Derece Kinetik Model (Varelas ve ark., 1995; Costa ve ark., 2001), Birinci Derece Kinetik Model (Varelas ve ark., 1995; Costa ve ark., 2001), Higuchi Modeli (Higuchi, 1961; Higuchi, 1963), Korsmeyer-Peppas Modeli (Korsmeyer ve ark., 1983; Ritger ve Peppas, 1987), Hixson-Crowell Modeli (Hixson ve Crowell, 1931), Weibull Modeli (Langenbucher, 1972), Baker-Lonsdale Modeli (Baker ve Lonsdale, 1974) ve Hopfenberg Modeli (Hopfenberg, 1976) gibi pek çok salım kinetiği modeli geliştirilmiştir. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen salım çalışmalarında Sıfırıncı Derece Kinetik Model, Birinci Derece Kinetik Model, Higuchi Modeli ve Korsmeyer-Peppas Modeli incelenmiştir.

Sıfırıncı Derece Kinetik Model; parçalanmayan ve salımın yavaş olduğu sistemler için uygulanır ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir (Varelas ve ark., 1995; Costa ve ark., 2001; Dash ve ark., 2010).

$$C_r = C_0 - k_0 * t \quad (3.19)$$

C_r : t zamanda salınan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_0 : Maddenin çözelti ortamındaki başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ($C_0 = 0$ 'dır)

k_0 : Sıfırıncı derece salım sabiti (mg/(L*dak))

t : Zaman (dak)

Sıfır derece kinetikte zamana karşı C_r değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim k_0 ve kayma değeri C_0 'ı verir. Bu model transdermal sistemler, oral kontrollü salım, süspansiyonlar, çözünürlüğü düşük ilaç taşıyan matris tabletler, ağızdan ozmotik basınç ile alınan ilaç uygulamalarında kullanılabilir.

Birinci Derece Kinetik Model; bazı ilaç formlarının absorpsiyonunu veya giderimini tanımlamak için kullanılır ve sıvı ortamında katı partiküllerin salımı bir yüzey

olayı olarak düşünülür. Bu kinetiğe göre hız ifadesi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir (Varelas ve ark., 1995; Costa ve ark., 2001).

$$\ln C_r = \ln C_0 - k_1 * t \quad (3.20)$$

k_1 : Birinci derece salım sabiti (1/dak)

$\ln C_r$ 'ye karşı zaman değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim k_1 ve kayma değeri $\ln C_0$ 'ı verir. Birinci derece kinetikte, zamana bağlı olarak çözünen etken madde miktarı üstel şekilde azalmaktadır. Bu model matriks çözülme/dağılma kontrollü salım yapan sistemler, matriks difüzyon kontrollü salım yapan sistemler, geciktirilmiş kontrollü salım yapan sistemlerde uygulanabilir.

Higuchi Modeli; suda çözünen ve suda az çözünen ilaçların yarı katı ve/veya katı matrikslerden salımı ile ilgili birçok model geliştirmiştir. Matematiksel ifadeler homojen matriks sistemlerde etken madde matriks içinden matriks yüzeyine difüze olarak çözünme ortamına geçtiği varsayılarak elde edilmiştir. Bu sistemlerde çıkışın olduğu yüzey alanı sabit kabul edilir. Homojen matriks sistemlerin uyum gösterdiği Higuchi modeli aşağıda verilen eşitlik ile gösterilmiştir (Higuchi, 1961; Higuchi, 1963).

$$\frac{C_r}{C_\infty} = k_H * \sqrt{t} \quad (3.21)$$

C_∞ : Dengede salınan madde konsantrasyonu (mg/L)

k_H : Higuchi salım sabiti (1/ $\sqrt{\text{dak}}$)

C_r/C_∞ oranı ile zamanın karekökü arasında çizilen grafiğin eğimi k_H sabitini verir. Bu model ilk olarak düzlemsel sistemler için önerilmiştir. Fakat daha sonra farklı geometriler ve gözenekli sistemlerde de kullanılmıştır. Higuchi modeli polimer matriksli sistemlerden salımda geniş uygulama alanı bulurken, sıfırcı ve birinci derece modeli membran kontrollü veya kaplanmış olan dozaj formlarının uygulamalarında daha idealdir (Siepmann ve Peppas 2001; Costa ve Sousa Lobo, 2001).

Korsmeyer-Peppas Modeli; Korsmeyer ve arkadaşları (1983) bir polimer sisteminden ilaç salımını açıklayan basit bir bağıntı tanımladı. Korsmeyer-Peppas modeline göre absorbentin salım mekanizmasını göstermek için $M_t/M_0 < 0.6$ olması

gerekmektedir. Model eşitliği aşağıda verilmiştir (Korsmeyer ve ark., 1983; Ritger ve Peppas, 1987).

$$\ln \frac{C_t}{C_\infty} = \ln k_{KP} + n * \ln t \quad (3.22)$$

k_{KP} : Korsmeyer-Peppas salım sabiti

n : Salım mekanizmasını gösteren difüzyonal sabit

$\ln(C_t/C_\infty)$ 'a karşı $\ln t$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi n değerini ve kayma değeri ise k_{KP} sabitini verir. Bu eşitlik genellikle, kontrollü salımı çalışılacak etken madde yüklü malzemenin geometrik şeklinden bağımsız olmak üzere, salımın t^n ile doğrusal olarak değiştiği salım eğrilerinin analizi için kullanılmaktadır. Kontrollü salım sistemlerinden elde edilen deneysel verilerin Eşitlik 3.22'de uygulanması ile elde edilen "n" salım parametresinin değeri salım mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Bu modele göre "n" parametresinin 0.45'e eşit veya küçük olması durumunda salım mekanizmasının Fick'in difüzyon mekanizmasına uyduğunu (Durum I), $0.45 < n < 0.89$ aralığındaki değerlere sahip olması Fick olmayan (anormal geçiş) difüzyon mekanizmasına uyduğunu, 0.89'a eşit veya büyük olması halinde ise sıfırıncı-derece (Durum II) ve difüzyon mekanizmasına uyduğunu gösterir (Siepmann ve Peppas, 2001; Shi ve ark., 2014).

3.2.5. Tarımsal uygulamalar

Çalışmanın bu aşamasında sentezlenen kompozit hidrojel içerisine hapsedilen üre ve sülfat iyonunun tarımsal alanlarda kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. Tohum olarak Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesinden sağlanan marul tohumu kullanılmıştır. Şişme, absorplama ve salım deneyleri sonuçlarından faydalanılarak sentezlenen kompozit hidrojel içerisinden p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH hidrojelini seçilmiş ve marul tohumunun gelişimine katkısını belirlemek için kullanılmıştır. Deneme iki farklı sulama tekniği kullanılarak 8 farklı koşulun kendi içinde üç tekrardan oluşturulmuştur.

3.2.5.1. Denemenin kurulması ve yürütülmesi

Deneme, 100 mL'lik kaplara eşit miktarda torf-perlit karışımından konularak, üç tekrarlı, marul tohumlarının 1'er adet ayrı ayrı ekilmesi ile kurulmuştur. Ekim işlemlerinin ardından tüm örneklerin bulunduğu kaplar 25 °C sabit sıcaklıktaki iklim odasına yerleştirilmiştir. 14 gün boyunca örnekler 24 saatte bir eşit miktarlarda sulanmış ve fide çıkışı izlenmiştir. Fide oluşumu sağlandıktan sonra buldukları kaplardan çıkartılmış ve bu fideler çapı 25 cm, yüksekliği 20 cm olan 8 L'lik plastik saksılara alınmıştır. Fide ekimi öncesi, eşit oranlarda torf-perlit toprak karışımı hazırlanmış ve 8 L'lik saksıların 15 cm'ne kadar doldurulmuştur. Ardından yaklaşık 1 g kadar tartılan komposit hidrojel tüm saksıyı kaplayacak şekilde yerleştirilmiş ve marul fidelerinin kökleri hidrojellerin üzerine gelecek şekilde yerleştirilerek kalan 5 cm'lik kısmı yine torf-perlit toprak karışımı ile doldurulmuştur. Denemede kontrol saksıları ile farklı hidrojellerin bulunduğu saksılar hazırlanmıştır. Denemede musluk suyu-hoagland bitki besin kiti karışımı ve sadece musluk suyu olmak üzere 2 farklı türde sulama yöntemi uygulanmıştır. Denemeler kendi içlerinde üç tekrarlı olarak kurulmuştur. Deneme grupları aşağıdaki şekilde kodlanmış ve sınıflandırılmıştır:

1. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi \Rightarrow musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulama (1 numara ile kodlandı)
2. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi + p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojel \Rightarrow musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulama (2 numara ile kodlandı)
3. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi + p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojel \Rightarrow musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulama (3 numara ile kodlandı)
4. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi + p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel \Rightarrow musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulama (4 numara ile kodlandı)
5. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi \Rightarrow musluk suyu ile sulama (5 numara ile kodlandı ve Kontrol grubudur)
6. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi + p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojel \Rightarrow musluk suyu ile sulama (6 numara ile kodlandı)

7. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi + p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojel \Rightarrow musluk suyu ile sulama (7 numara ile kodlandı)
8. Saksıda torf-perlit toprak karışımı + marul fidesi + p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel \Rightarrow musluk suyu ile sulama (8 numara ile kodlandı)

Fide ekimi işlemi tamamlandıktan sonra tüm saksılarda bulunan fidelerin sulanması ilk hafta iki günde bir yapılmış ve bu aralık sonraki haftalarda ikişer gün arttırılarak sulama aralığı açılmıştır. Son bir buçuk ay boyunca sulama sıklığı on günde bir'e çıkartılmıştır. Böylece marul susuz bırakılarak kuraklık stresi uygulanmış ve hidrojelili/hidrojetsiz saksılardaki marulların gelişimi incelenmiş ve fotoğraflanmıştır.

3.2.5.2. Bitki boyu, yaprak sayısı, gövde çapı, sürgün yaş ve kuru ağırlığı

Bitkide kök boğazından büyüme ucuna kadar olan tüm uzunluk cm cinsinde metre ile bitki boyu olarak ölçülmüştür. Bitki üzerinde kurumadan kalan tüm yaprakların sayısı adet/bitki olarak tespit edilmiştir. Gövde çapı sayısal kumpas aracılığı ile mm olarak belirlenmiştir.

Stres uygulamaları sonucunda hasat edilen bitkilerin hassas terazide tartılarak yaş ağırlıkları belirlenmiş; daha sonra aynı örnekler 65 °C etüvde 48 saat süreyle kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları alınmıştır. Ayrıca deneme süresince her gün saksıların ağırlıkları tartılarak bitkide ne kadar su kaybı olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır.

3.2.5.3. Yaprak hücrelerinde membran zararlanmasının belirlenmesi (Membran Injury Index)

Membran Zararlanma İndeksi (MZİ, Membran Injury Index-MII) hücreden dışarıya verilen elektrolitin ölçülmesi ile hesaplanmıştır (Dlugokecka ve Kacperska-Palacz, 1978; Fan and Blake, 1994). Stres ve kontrol bitkilerinin alttan 3. yapraklarından 17 mm çapında alınan diskler saf su içerisinde 5 saat bekletildikten sonra EC değerleri (electrical conductivity, elektriksel iletkenlik) ölçülmüş, aynı diskler 100 °C'de 10 dakika bekletildikten sonra çözeltilerin EC değerleri tekrar ölçülmüştür. Elde edilen değerlerden

faydalanarak aşağıdaki formül yardımıyla yaprak hücrelerinde membran zararlanması (%) belirlenmiştir.

$$MZİ = \frac{(L_t - L_c)}{(1 - L_c)} * 100 \quad (3.23)$$

L_t : Kuraklık stresindeki yaprağın otoklav edilmeden önceki EC değeri/Otoklav edildikten sonraki EC değeri

L_c : Kontrol yaprağın otoklav edilmeden önceki EC değeri/Otoklav edildikten sonraki EC değeri

3.2.5.4. Klorofil miktarı (spad) ve renk ölçümü

Marul yaprağın da klorofili oransal olarak spad (soil plant analysis development veya special products analysis division) biriminde ölçen Minolta marka alet ile deneme süresince ölçüm yapılmıştır. Ölçüm işleminde, her bir saksı için 10'ar defa ve her bir marul yaprağının damarlarına gelmeyecek şekilde tüm yaprağın her yerinden klorofil ölçümü yapılmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması alınarak marulların ortalama klorofil miktarları tespit edilmiştir.

Marul yaprağın da rengi oransal olarak L, a, b biriminde ölçen Minolta marka alet ile deneme süresince ölçüm yapılmıştır. Ölçüm işleminde, her bir saksı için 10'ar defa ve her bir marul yaprağının damarlarına gelmeyecek şekilde tüm yaprağın her yerinden renk ölçümü yapılmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması alınarak marulların ortalama renk değerleri tespit edilmiştir (Kuşvuran, 2010).



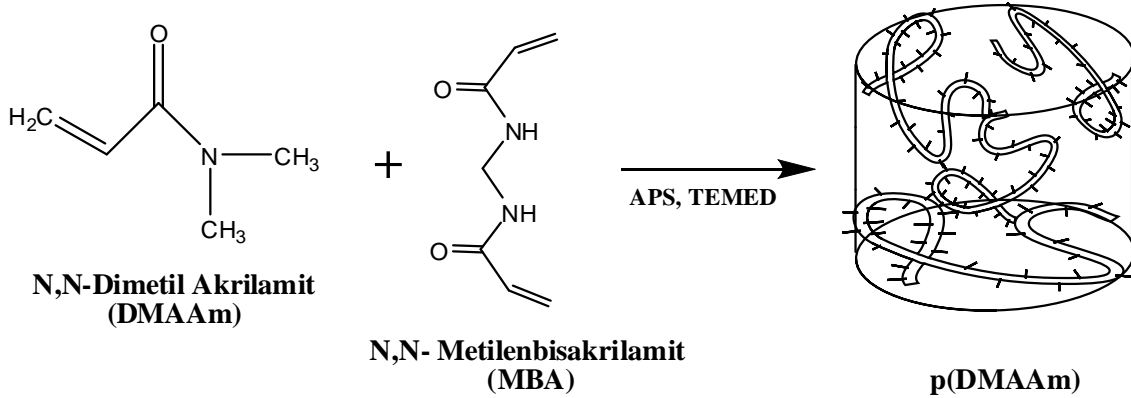
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, p(DMAAm), p(DMAAm-ko-MA) ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) esaslı üç farklı formda komposit hidrojel serbest radikalik katılma polimerizasyonu tekniği ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller NaOH ve HCl çözeltileri aracılığıyla modifiye edilmiş (p(DMAAm)/HCl, p(DMAAm)/NaOH, p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH)) ve böylece 9 farklı komposit hidrojel elde edilmiştir. Komposit hidrojellerin TGA, FT-IR, şişme teknikleri kullanılarak karakterizasyonu yapıldıktan sonra gübre (üre ve amonyum sülfat) absorpsiyon, salım çalışmalarında ve toprak uygulamalarında kullanılmıştır.

4.1. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH Esaslı Komposit Hidrojeller

4.1.1. Komposit hidrojellerin sentezi

Üretilen komposit hidrojinin kimyasal yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu şekilde DMAAm monomerinin, MBA çapraz bağlayıcısı ve APS başlatıcısı eşliğinde polimerizasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 4.1. p(DMAAm) komposit hidrojinin kimyasal yapısı.

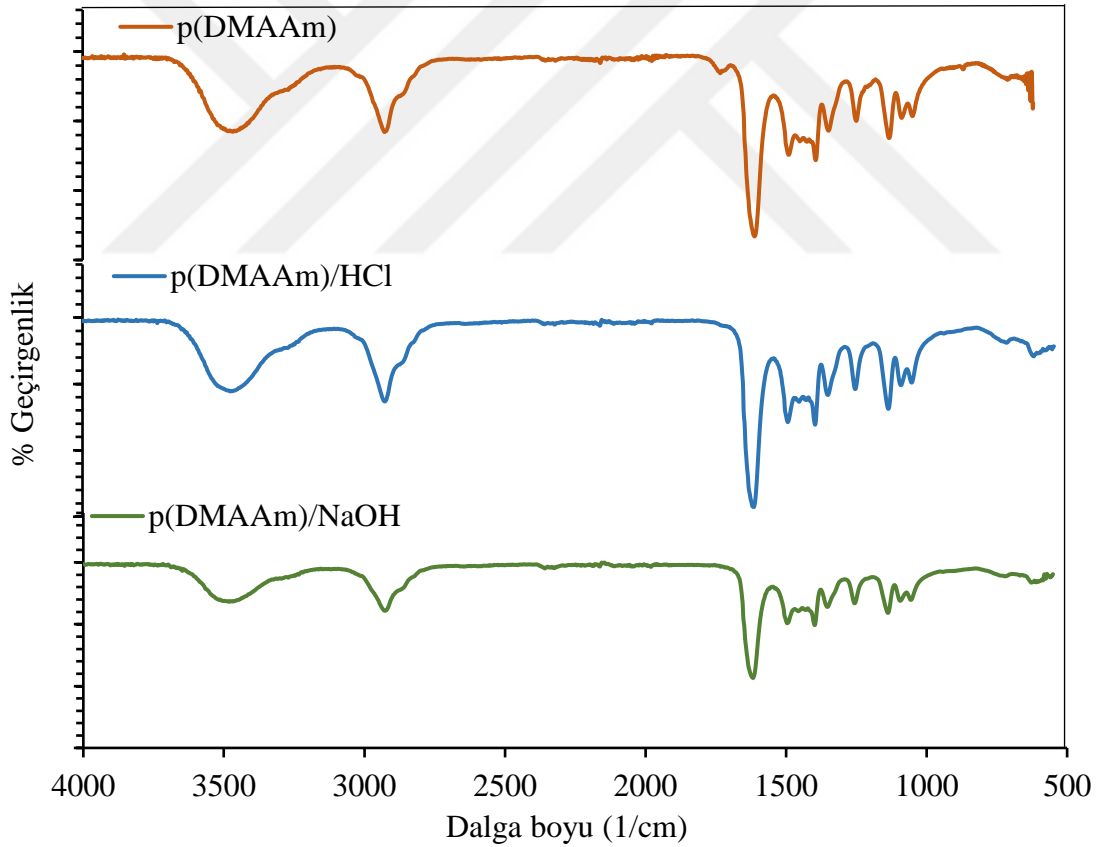
Modifikasyon reaksiyonu ile p(DMAAm) yapısındaki modifiye olabilen gruplarda yüzey değişimi söz konusu olabilir ve yüzey kısmi negatif veya kısmi pozitif yüklerle yüklenebilir. Modifikasyon işleminden sonra komposit hidrojinin FT-IR (Şekil 4.2)

ve TGA (Şekil 4.3) analiz sonuçları farklılık göstermiştir. Ayrıca, saf su ortamında ve farklı pH değerindeki çözelti ortamlarında şişme kapasitelerinin de değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.4-4.6).

4.1.2. p(DMAAm) esaslı komposit hidrojenlerin karakterizasyonu

4.1.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre analizi

Hazırlanan p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojenlerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaç ile MBA ile çapraz bağlanmış komposit hidrojenlerin spektrumları Şekil 4.2’de 4000-650 1/cm dalga boyu aralığında elde edilmiştir.



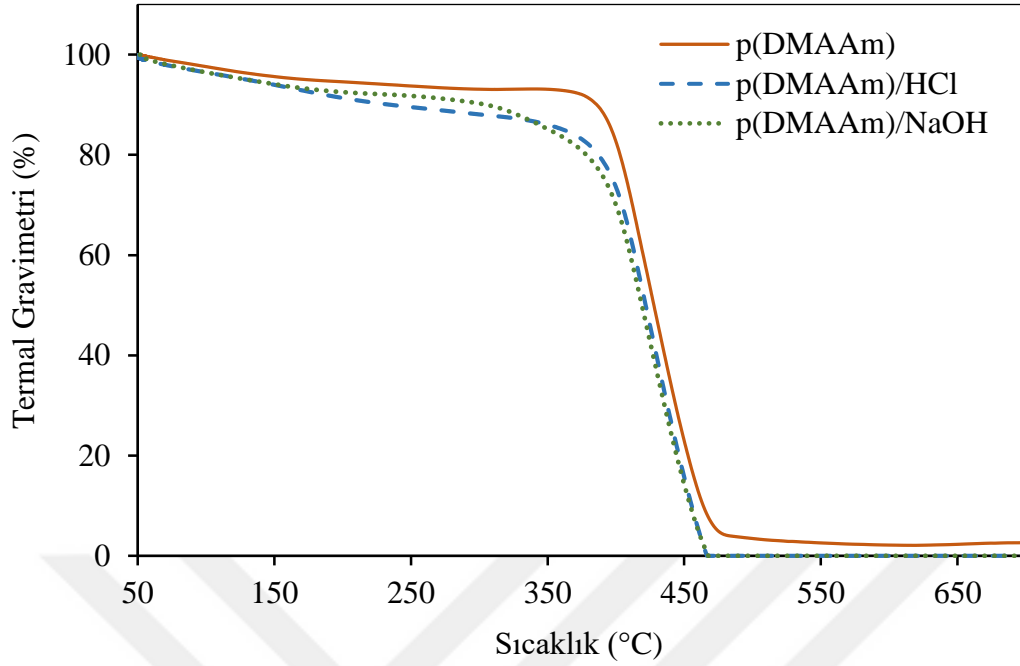
Şekil 4.2. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojenlerin FT-IR spektrumu.

p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojenlerine ait spektrumlar incelendiğinde 3700-3300 1/cm dalga boyu aralığında görülen geniş pik -OH

bandını göstermektedir. 3467 1/cm, 3475 1/cm ve 3483 1/cm dalga boyunda görülen piklerin ise N-H gerilmelerine ait pikler olduğu tespit edilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, p(DMAAm) komposit hidrojel asit ve baz ile modifiye edildikten sonra N-H pikinin derinliğinde ve -OH pikinin genişliğinde değişimler olduğu gözlenmiştir. 2927 1/cm’de oluşan pikler ise DMAAm monomerine ait olan C-H gerilmelerini ve 1616 1/cm’de oluşan pikler ise DMAAm ile çapraz bağlayıcıya ait olan C=O gerilmelerini temsil etmektedir. Akrilamit’e ait C-N gerilimi 1400 1/cm civarındadır. Tüm bunlara ilaveten p(DMAAm) komposit hidrojin de 1738 1/cm dalga boyunda serbest karbonil gruplarına ait olan pik, hidrojin asit ve baz ile modifikasyonundan sonra ortadan kaybolduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar komposit hidrojel yüzeyinin modifiye olduğunun bir göstergesidir.

4.1.2.2. Termogravimetrik analizi

Hazırlanan p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin termal bozunma davranışları Termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde, p(DMAAm) komposit hidrojinin iki basamakta bozunma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. İlk olarak 50 °C’den 360 °C’ye kadar olan sıcaklık artışında kütle kaybı yaklaşık % 7’ye ulaşmıştır. İkinci basamakta ise sıcaklık 360 °C’den 500 °C’ye yükseldiğinde kütle kaybı yaklaşık % 89.6’ya çıkmıştır. 500 °C’nin sonunda ise toplam % 96.6’lık bir kütle kaybı elde edilmiştir. p(DMAAm)/HCl komposit hidrojellerinin termal bozunması ise iki basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta kütle kaybı 320 °C’nin sonunda yaklaşık % 11’e ulaşmıştır. İkinci basamaktaki bozunma 320-596 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş ve bu sıcaklığın sonunda toplam kütle kaybı % 100’e ulaşmıştır. Son olarak, p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta kütle kaybı 266 °C’nin sonunda yaklaşık % 9’a ulaşmıştır. İkinci basamaktaki bozunma 266 °C’den 596 °C’ye yükseldiğinde kütle kaybı % 91’e çıkmıştır. 596 °C’nin sonunda toplam kütle kaybı % 100’e ulaşmıştır. Tüm termogravimetrik analizlerden elde edilen sonuçlara göre, ilk andaki kütle kayıpları yapıdaki serbest su moleküllerinin uzaklaşması ile, ikinci basamaktaki kütle kayıpları ise komposit hidrojin ana zincirlerinin ve çapraz bağlarının kırılması ile açıklanabilir.

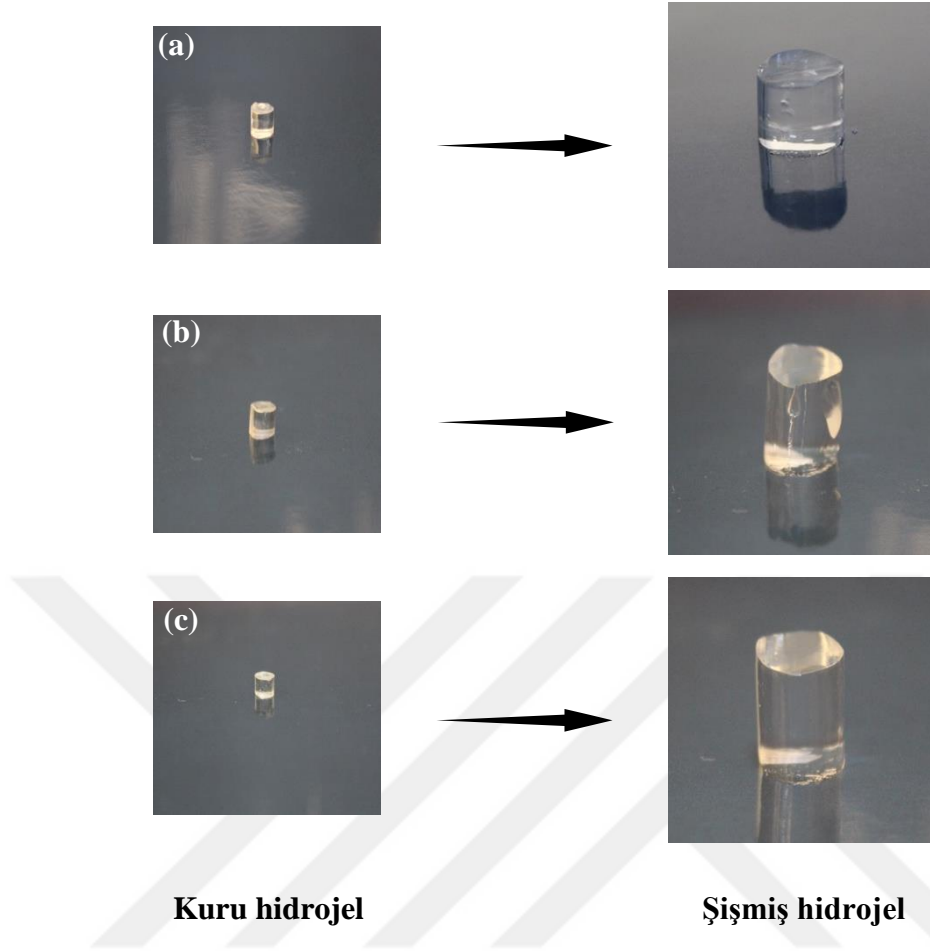


Şekil 4.3. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin termal analizi.

4.1.2.3. Şişme analizi

Şişme analizleri ve difüzyon katsayılarının belirlenmesi çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunun da önemli rol oynamaktadır. Kuru p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişiminin gözlenebilmesi ve şişme denge değerlerinin tayin edilebilmesi için şişme analizleri farklı su tipleri (saf su, musluk suyu, kuyu suyu, baraj suyu) ve farklı pH (2-12) çözeltileri içerisinde yapılmıştır. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin kuru ve saf su ortamında şişmiş fotoğrafları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Farklı su tiplerinde gerçekleştirilen şişme analizi sonuçları Şekil 4.5'de detaylı bir şekilde verilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde, p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyunda birbirlerine yakın su absorplama değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Komposit hidrojeller kendi içlerinde kıyaslandıklarında ise p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojelin diğer hidrojellerden daha yüksek su absorplama kapasitesine sahip olduğu ve saf su ortamında % 1401.2 şişme değerine ulaştığı görülmüştür.



Şekil 4.4. Kuru ve saf su ortamında şişmiş komposit hidrojellerin fotoğrafları a. p(DMAAm), b. p(DMAAm)/HCl ve c. p(DMAAm)/NaOH.

Zamana karşı farklı su tiplerinde gerçekleştirilen şişme deneylerinden elde edilen veriler tek tek incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

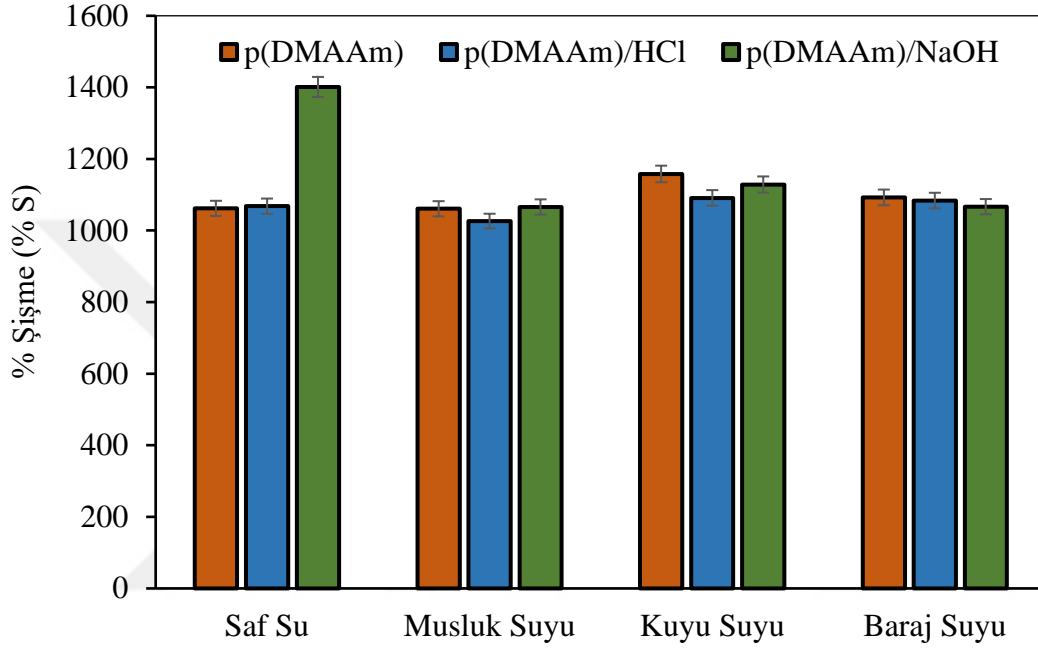
Saf su ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin dengeye 1560'ıncı dakikada ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 1061.9, % 1068 ve % 1401.2 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.5).

Musluk suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin dengeye 2880'inci dakikada ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 1060.8, % 1026.4 ve % 1065.8 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.5).

Kuyu suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin dengeye 3300'üncü

dakikada ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 1158, % 1091 ve % 1128.6 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.5).

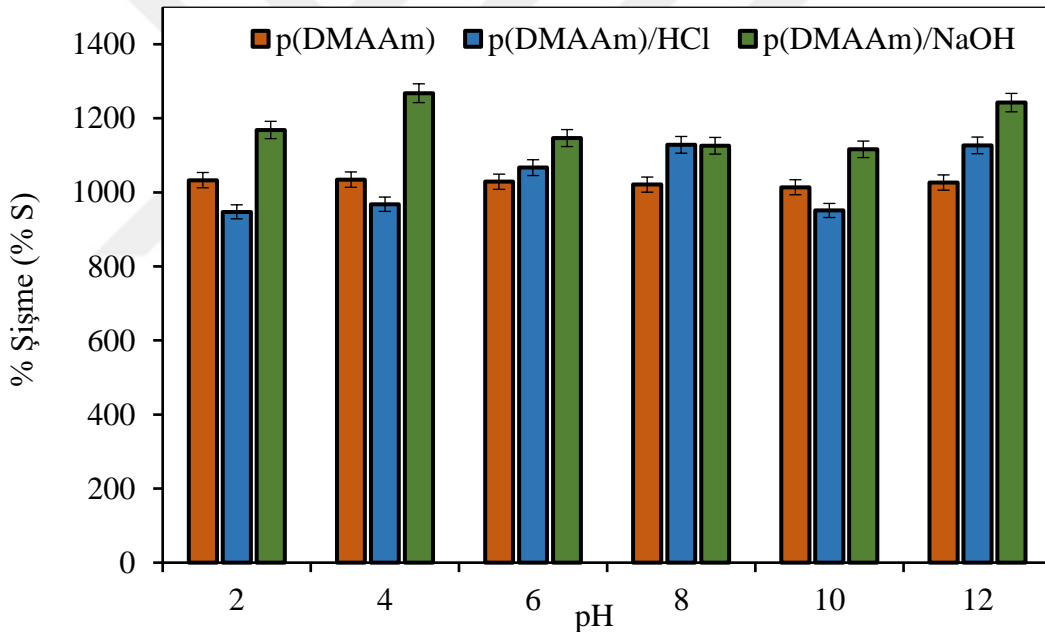
Baraj suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin dengeye 2730'uncu dakikada ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 1092.6, % 1083.9 ve % 1066.6 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu içinde zamana bağlı şişme davranışları (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).

Her üç komposit hidrojel başlangıçta hızlı su absorplama özelliği göstermiş ve daha sonra yavaşlayan bir eğilim izlemiştir. Farklı su tiplerinde şişme özelliklerinde ki değişiklik ortamda iyon hareketliliğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle diğer su tiplerine göre saf su ortamında iyon hareketliliğinin yok denecek kadar az olması p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojin daha iyi sonuç vermesine olanak sağlamıştır. Çünkü, sentezlenen p(DMAAm) esaslı hidrojel DMAAm monomerinin non-iyonik doğasından dolayı yüksüz bir hidrojeldir (Balomenou ve Bokias, 2005). Bu hidrojin asit ve baz ile modifikasyonundan sonra yüzey özelliklerinin değiştirilebileceği düşünülmüştür. Elde edilen şişme verilerine göre, p(DMAAm) komposit hidrojin baz ile daha iyi modifiye olduğu ve yüzeyindeki değişimlerden dolayı hidrojin hidrofilik özelliğini arttırdığı düşünülmektedir.

p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojjelerin şişme davranışları oda sıcaklığında pH 2'den 12'ye kadar hazırlanan sıvı ortamlarında tayin edilmiştir. Analizler materyal-yöntem bölümünde anlatıldığı şekliyle yapılmış ve elde edilen veriler grafiğe alınarak Şekil 4.6'da sunulmuştur. p(DMAAm) komposit hidrojel yapılarında iyonlaşabilen grup içermediğinden pH karşı duyarlı değildir. Ancak p(DMAAm) komposit hidrojelinin asit ve baz ile modifiye edildikten sonra pH değerlerindeki değişimlere karşı duyarlı hale geldiği görülmektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi p(DMAAm)'nın pH 2 ile 12 arasında birbirine çok yakın denge şişme davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Modifikasyon işleminden sonra ise elde edilen p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojjelerin pH 2 ile 12 arasında değişen şişme değerlerine sahip oldukları ve maksimum denge şişme değerlerinin sırasıyla pH 8'de % 1128.4, pH 4'de % 1267.8'e ulaştığı görülmüştür.

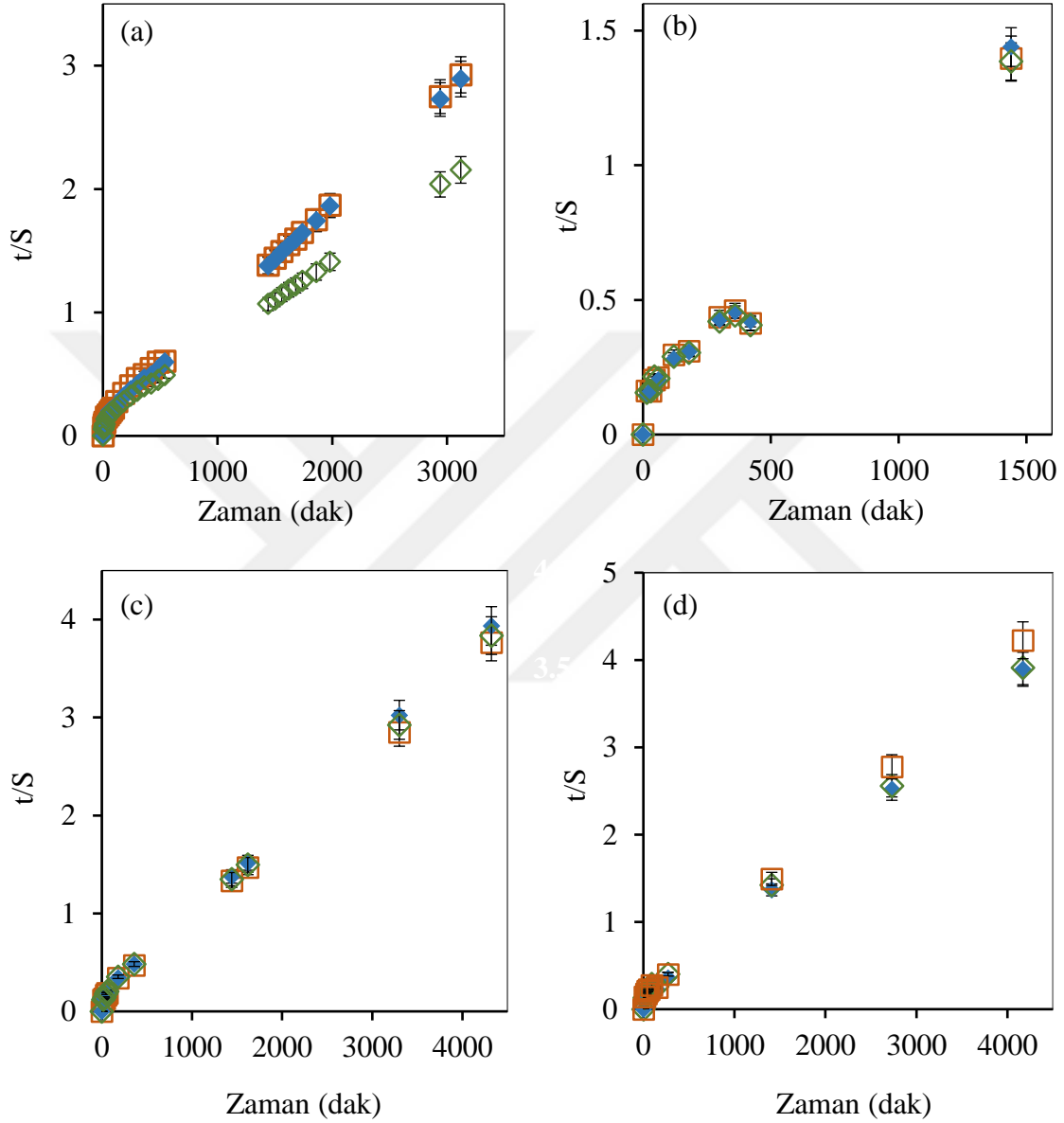


Şekil 4.6. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojjelerin pH'ın bir fonksiyonu olarak şişme davranışları (0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilavesi) (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).

4.1.2.4. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması

Hazırlanan komposit hidrojjelerin farklı su tiplerindeki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s ($g_{jel}/(g_{su} \cdot dak)$), başlangıç şişme hızı, r_0 ($g_{su}/(g_{jel} \cdot dak)$) ve denge şişme değeri, S_{mak} , Eşitlik (3.3) yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 4.7 (a-d)'de verilen t'ye karşı t/S değerlerinin

grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır. Şekil 4.7 incelendiğinde elde edilen doğrusal grafik komposit hidrojellerin şişme kinetiklerinin ikinci dereceden kinetik eşitliğe uyduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin şişme kinetiği eğrileri: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).

Çizelge 4.1’den de görülebileceği üzere komposit hidrojellerin % S değerleri ile S_{mak} değerleri karşılaştırıldığında kinetik model ile şişme deneyleri uyumludur ve bu durum S_{mak} ile % S değerleri arasındaki benzerlik ile açıklanmaktadır. Komposit

hidrojellerin modifikasyondan sonra başlangıç şişme hızlarının arttığı tespit edilmiş ve buna bağlı olarak hidrofilik yapının da arttığı söylenebilir.

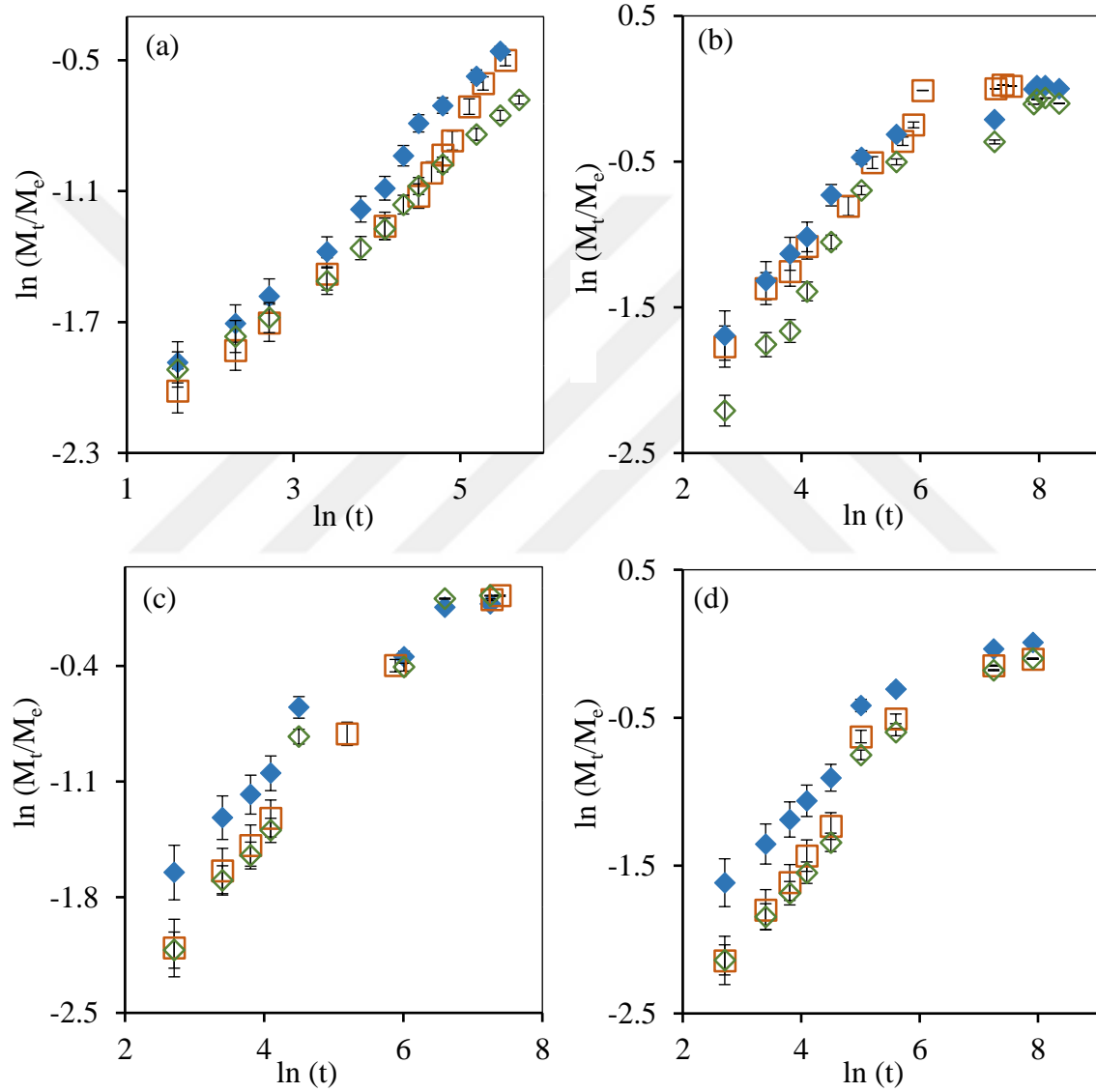
Çizelge 4.1. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde şişme parametreleri

Su Tipi	Komposit Hidrojel	% S ($\text{g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{jel}}$)	S_{mak} ($\text{g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{jel}}$)	r_0 ($\text{g}_{\text{su}}/(\text{g}_{\text{jel}}*\text{dak})$)	k_s ($\text{g}_{\text{jel}}/(\text{g}_{\text{su}}*\text{dak})$)
Saf Su	p(DMAAm)	1061.9	1111.1	7.63	$6.19*10^{-6}$
	p(DMAAm)/HCl	1068	1111.1	8.64	$7*10^{-6}$
	p(DMAAm)/NaOH	1401.2	1428.6	8.22	$4.03*10^{-6}$
Musluk Suyu	p(DMAAm)	1060.8	1111.1	6.71	$5.44*10^{-6}$
	p(DMAAm)/HCl	1026.4	1111.1	7.45	$6.04*10^{-6}$
	p(DMAAm)/NaOH	1065.8	1111.1	6.88	$5.58*10^{-6}$
Kuyu Suyu	p(DMAAm)	1158	1250	8.58	$5.49*10^{-6}$
	p(DMAAm)/HCl	1091	1111.1	8.79	$7.12*10^{-6}$
	p(DMAAm)/NaOH	1128.6	1111.1	8.02	$6.49*10^{-6}$
Baraj Suyu	p(DMAAm)	1092.6	1111.1	8.81	$7.14*10^{-6}$
	p(DMAAm)/HCl	1083.9	1111.1	9.35	$7.57*10^{-6}$
	p(DMAAm)/NaOH	1066.6	1111.1	7.21	$5.84*10^{-6}$

Sentezlenmiş komposit hidrojellerin difüzyon özelliklerini incelemek için çizilen $\ln t - \ln F$ grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8'de verilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti k değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Difüzyon katsayısı değerleri ise Eşitlik (3.5) yardımıyla tespit edilmiştir. Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Çizelge 4.2 tüm su tipleri için, hazırlanan çapraz bağlı komposit hidrojellerin n değerlerinin 0.45'den küçük olduğunu göstermektedir. Bu durumda, komposit hidrojellere su difüzyon türü Fick tipi difüzyon sınıfına girmektedir ve şişmenin, difüzyon olayı ile denetlendiği söylenebilir (Singh ve Chauhan, 2008; Ritger ve Peppas, 1987; Jamnongkan ve Kaewpirom, 2010; Topaç; 2012).

Saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm) esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerinin sırasıyla $1.41*10^{-5}$, $5.73*10^{-6}$, $5.65*10^{-6}$ ve $5.4*10^{-6}$ cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm)/HCl esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerinin sırasıyla $1.96*10^{-5}$, $1.03*10^{-6}$, $9.12*10^{-6}$ ve $4.16*10^{-6}$ cm^2/dak olduğu tespit

edilmiştir. Son olarak saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojelın difüzyon katsayısı değeri sırasıyla $2.53 \cdot 10^{-5}$, $2.06 \cdot 10^{-6}$, $1.15 \cdot 10^{-6}$ ve $4.99 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Saf su ortamına göre diğer su ortamlarında difüzyon katsayısı değeri daha küçük çıkması bu su tiplerinde komposit hidrojelın daha uzun sürede denge şişme derecesine ulaştığı ile açıklanabilir (Saraydın ve ark., 1998; Brahima, 2016).



Şekil 4.8. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelın $\ln F-\ln t$ değişimi: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).

Çizelge 4.2. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

Su Tipi	Komposit Hidrojel	n	k (1/dak)	R ²	D (cm ² /dak)
Saf Su	p(DMAAm)	0.38	0.065	0.9746	1.41*10 ⁻⁵
	p(DMAAm)/HCl	0.39	0.075	0.9852	1.96*10 ⁻⁵
	p(DMAAm)/NaOH	0.39	0.063	0.9874	2.53*10 ⁻⁵
Musluk Suyu	p(DMAAm)	0.33	0.085	0.9356	5.73*10 ⁻⁶
	p(DMAAm)/HCl	0.27	0.117	0.9147	1.03*10 ⁻⁶
	p(DMAAm)/NaOH	0.29	0.102	0.919	2.06*10 ⁻⁶
Kuyu Suyu	p(DMAAm)	0.35	0.078	0.9866	5.65*10 ⁻⁶
	p(DMAAm)/HCl	0.37	0.079	0.9628	9.12*10 ⁻⁶
	p(DMAAm)/NaOH	0.38	0.07	0.9647	1.15*10 ⁻⁶
Baraj Suyu	p(DMAAm)	0.34	0.083	0.9186	5.4*10 ⁻⁶
	p(DMAAm)/HCl	0.33	0.093	0.9191	4.16*10 ⁻⁶
	p(DMAAm)/NaOH	0.35	0.077	0.9427	4.99*10 ⁻⁶

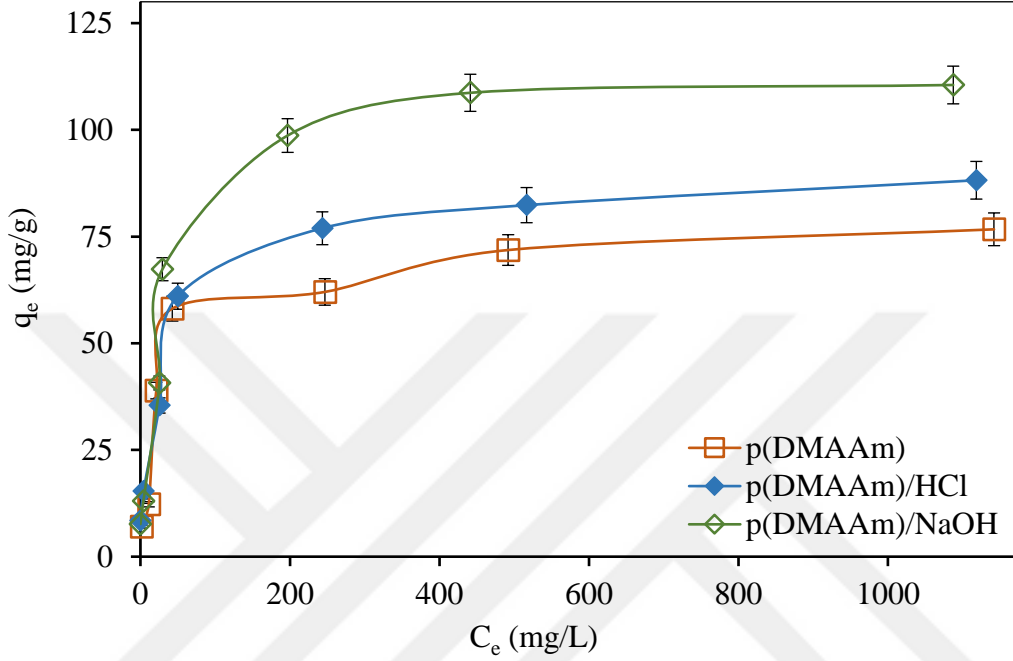
4.1.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin absorpsiyonu

4.1.3.1. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun absorpsiyona etkisi

Komposit hidrojeller tarafından üre ve sülfat iyonu absorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi oda sıcaklığında, saf su pH'da (pH 6.5) ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Komposit hidrojelin gram başına absorpladığı üre miktarının başlangıç konsantrasyonu değerlerine göre değişimi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Şekil 4.9 incelendiğinde ürenin başlangıç derişimi arttıkça absorpsiyon kapasitesinin her üç komposit hidrojel için de arttığı, belirli bir derişimden sonra ise sabit kaldığı görülmüştür. Araştırmacılar absorpsiyonun başlangıçta hızlı olmasının kütle transferinin itici gücünden kaynaklandığını ve absorplanan maddenin derişimi arttıkça absorplayıcı tarafından tutulan moleküllerin sayısının arttığını belirtmişlerdir (Gode ve Pehlivan, 2006; Bhattacharya ve ark., 2008). Ayrıca p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları maksimum üre miktarları sırasıyla 76.7 mg/g, 88.2 mg/g ve 110.5 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen

verilere göre absorpsiyon kapasitesi en yüksek olan komposit hidrojin baz ile modifiye edilmiş p(DMAAm)/NaOH olduğu gözlenmiştir. Bu durum p(DMAAm) hidrojinin baz ile modifikasyonundan sonra yapısında absorpsiyona elverişli aktif bölgelerin daha fazla olduğuyla açıklanabilir ve buna bağlı olarak üreyi daha iyi absorpladığı düşünülebilir.



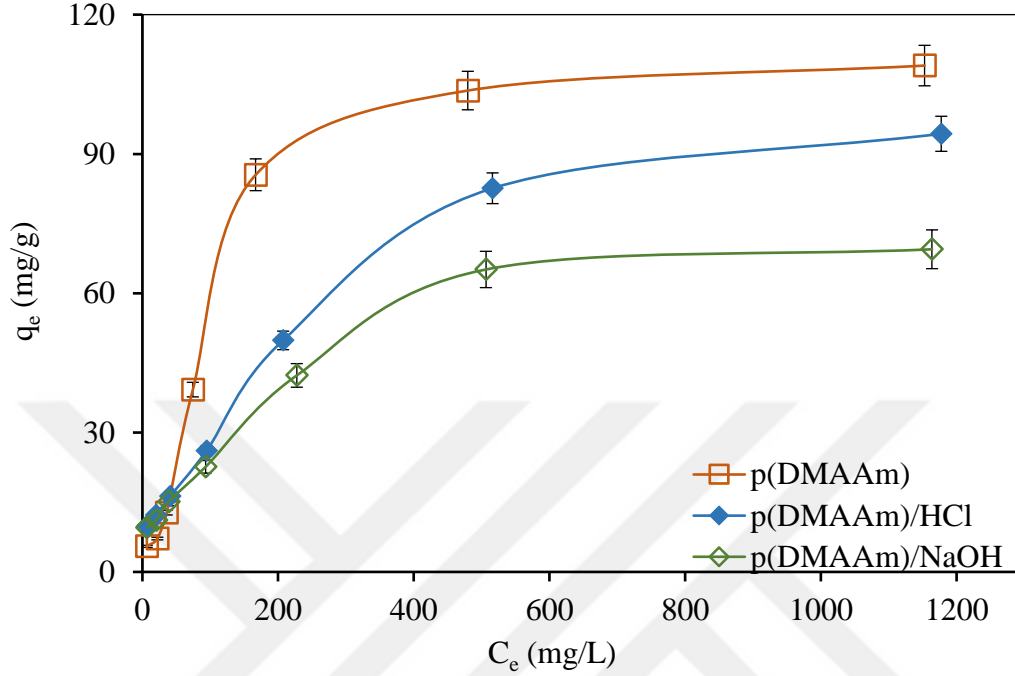
Şekil 4.9. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinlerin üre absorpsiyonunun q_e - C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojin miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).

Komposit hidrojinin gram başına absorpladığı sülfat iyonu miktarının başlangıç konsantrasyonu değeriğine göre değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde, p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinlerin gram başına absorpladıkları maksimum sülfat iyonu miktarları sırasıyla 109 mg/g, 94.3 mg/g ve 69.7 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere göre absorpsiyon kapasitesi en yüksek olan komposit hidrojin p(DMAAm) olduğu gözlenmiştir. Bu durum p(DMAAm) hidrojinin asit ve baz ile modifikasyonundan sonra yapısında absorpsiyona elverişli aktif bölgelerin azaldığı ile açıklanabilir.

4.1.3.2. pH değeriğinin absorpsiyona etkisi

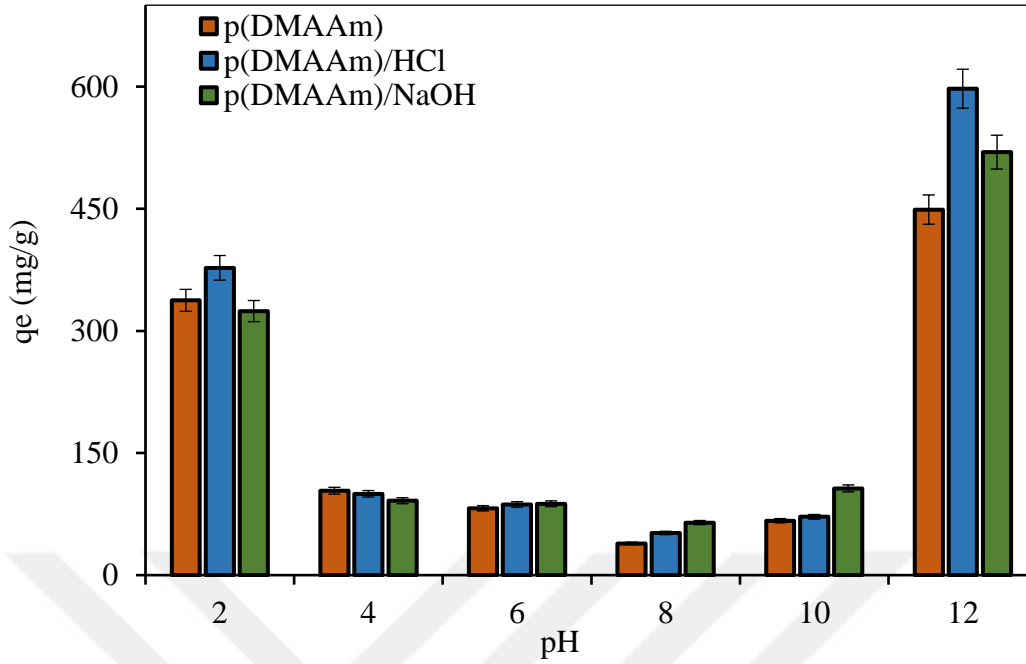
Komposit hidrojin kullanılarak üre ve sülfat iyonu absorpsiyonunda pH'ın etkisi, 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu ve oda sıcaklığı baz alınarak incelenmiştir. Farklı

pH değerlerinde komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları üre miktarları Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonunun q_e - C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).

Absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde, ortamın pH'nın çok önemli bir rol oynadığı Şekil 4.11’de görülmüştür. Şekile dikkat edilirse pH 4, pH 6, pH 8, pH 10’da üre absorpsiyonunun daha az, pH 2 ve pH 12 de ise üre absorpsiyonunun daha fazla olduğu görülmüştür. Düşük ve yüksek pH değerlerinde absorpsiyon kapasitelerinin artması komposit hidrojellerin absorpsiyonu ile beraber modifikasyona uğradığı ve bu nedenle yapısındaki anyonik aktif bölgelerin artmasına bağlı olarak absorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülebilir. pH 4’den pH 10’a kadar olan absorpsiyon değerleri arasında gözlemlenen durumda ise ortamda bulunan hidrojen ve hidroksit iyonları, üre ile komposit hidrojelin yapısına tutunma konusunda rekabete girmiş olabilir ve iyonlar arasındaki bu rekabet nedeniyle absorpsiyon kapasiteleri düşmüş olabilir (Vadivelan ve Kumar, 2005). Şekil 4.11 incelendiğinde, p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin maksimum üre miktarları pH 12’de gözlemlenmiş olup değerleri ise sırasıyla, 448.9 mg/g, 597.5 mg/g ve 519.6 mg/g’dir.



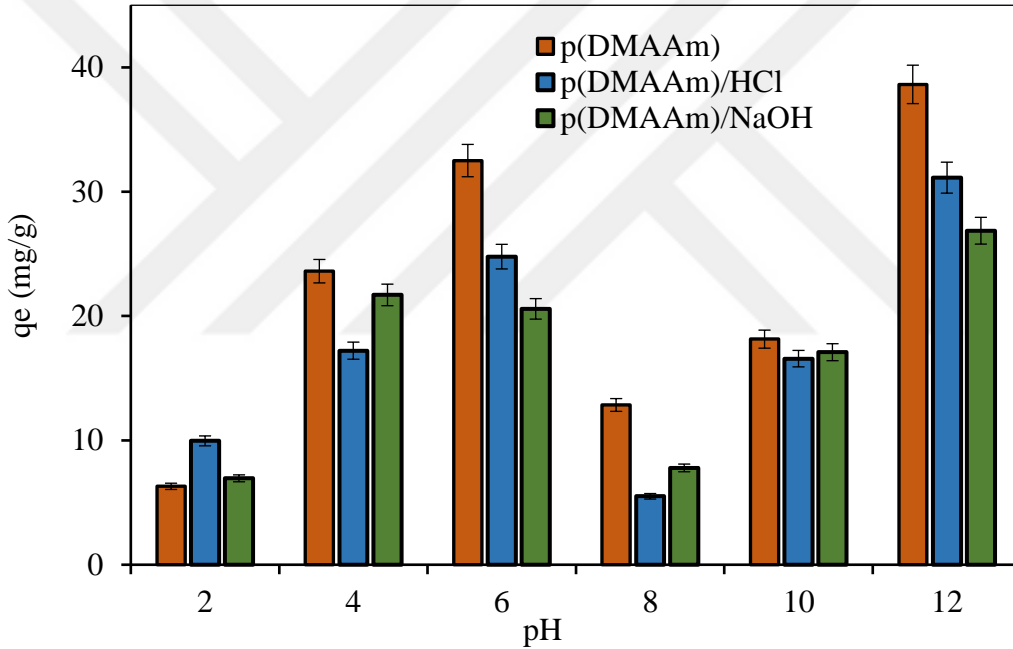
Şekil 4.11. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonuna pH'nin etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).

Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları sülfat iyonu miktarları Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin maksimum sülfat iyonu miktarları pH 12'de gözlemlenmiş olup değerleri ise sırasıyla, 38.6 mg/g, 31.1 mg/g ve 26.9 mg/g'dır.

4.1.3.3. Sıcaklığın absorpsiyona etkisi

Komposit hidrojel tarafından üre ve sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonun da ve pH 12'de incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları üre miktarları Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde p(DMAAm) komposit hidrojelinin artan sıcaklıkla absorpsiyon aktivitesinin arttığı ve 30 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise düştüğü görülmüştür. p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinin ise artan sıcaklıkla absorpsiyon aktivitelerinin arttığı ve 40 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise azaldığı görülmüştür. Bu durum sıcaklık artışı ile komposit hidrojelin yapısının aktifleştiği ve belirli bir sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda ise komposit hidrojelin

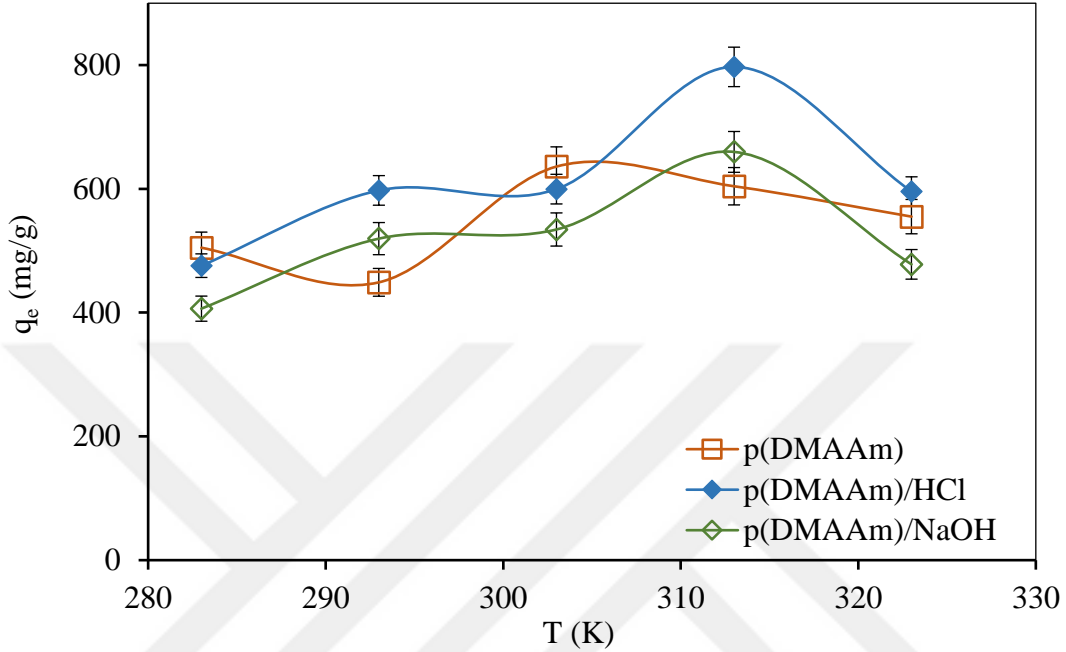
yapısındaki aktif bölgelerin bozunması ya da bağ kopması nedeni ile absorpsiyon kapasitesinin düştüğü ile açıklanabilir (Meena ve ark., 2005; Bajpai ve ark., 2004). p(DMAAm) komposit hidrojel maksimum üre absorpsiyon kapasitesine 30 °C’de ulaşmış olup değeri 636.01 mg/g’dır. p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelleri ise maksimum üre absorpsiyon kapasitesine 40 °C’de ulaşmış olup değerleri sırasıyla 797.1 mg/g ve 659.7 mg/g’dır. Ayrıca sıcaklığa dair yapılan deneylerin sonuçları absorpsiyon değişimlerinin endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyon olup olmadığının bilgisini verir (Igbal ve Ashiq, 2006). Her üç komposit hidrojel de sıcaklık artışı ile absorpsiyon değerlerindeki artış olayın belirli bir sıcaklığa kadar endotermik olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.12. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonuna pH’ın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).

Farklı sıcaklıklarda komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları sülfat iyonu miktarları Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, 20 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda komposit hidrojellerin absorpsiyon kapasitelerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum sıcaklık artışı ile komposit hidrojel yapısındaki aktif bölgelerin bozunması ya da bağ kopması nedeni ile absorpsiyon kapasitesinin düştüğü ile açıklanabilir (Meena ve ark., 2005; Bajpai ve ark., 2004). Her üç komposit hidrojel de sıcaklık artışı ile

absorpsiyon değerlerindeki düşüş olayın ekzotermik olduğunun bir kanıtıdır. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin maksimum sülfat iyonu absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 32.3 mg/g, 31.8 mg/g ve 22.9 mg/g'dır.



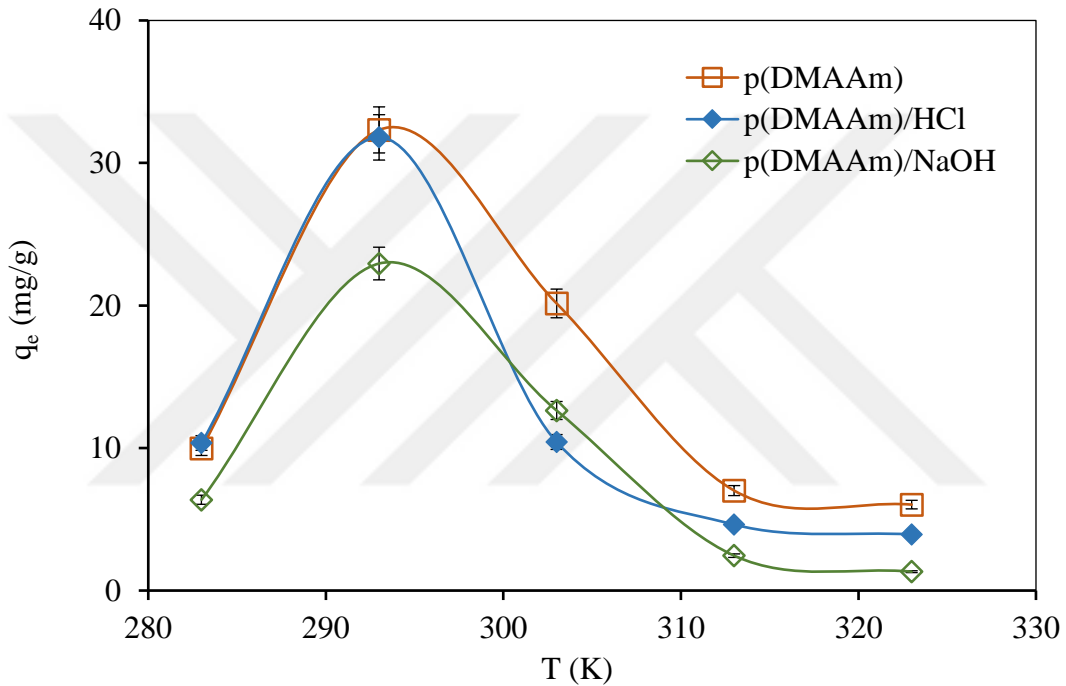
Şekil 4.13. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).

4.1.3.4. Adsorpsiyon izotermi

p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller üzerine üre ve sülfat iyonunun adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine göre incelenmiş ve bu izotermelere uygunluk durumu korelasyon katsayısı sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Bu izotermi üre absorpsiyonu için Şekil 4.15'te ve izoterm sabitleri ise Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Şekil 4.15 (a)'da görüldüğü gibi ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller üzerine absorpsiyonunda Langmuir izotermi için sırasıyla 0.992, 0.9977 ve 0.9986'lık korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu yüksek korelasyon katsayı değerlerinden dolayı her üç komposit hidrojelin üre absorpsiyonlarının Langmuir izotermine uyum sağladığı söylenebilir. Langmuir izotermine uyum absorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve tek tabaka absorpsiyonun gerçekleştiğine işaret eder (Dada ve ark., 2012). Bununla birlikte Çizelge 4.3

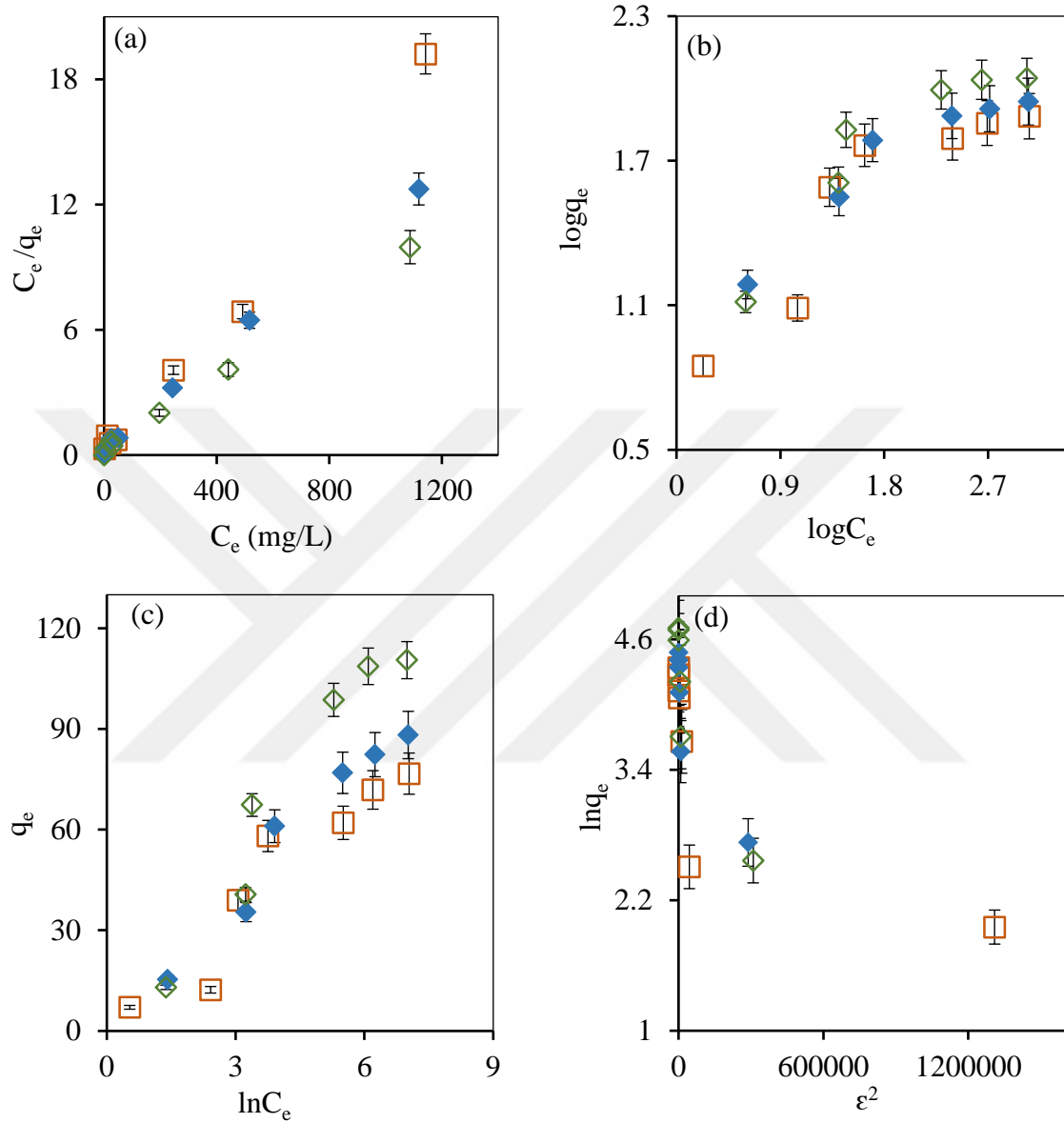
incelendiğinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojjelerin teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 61.7 mg/g, 88.5 mg/g ve 112.4 mg/g olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Absorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L dağılma sabiti her bir komposit hidrojel için ayrıca hesaplanmış ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler aldığı tespit edilmiştir. R_L dağılma sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması ise absorpsiyonun uygunluğuna işaret etmektedir (Günay ve ark., 2007).



Şekil 4.14. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojjelerin sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).

Freundlich izotermi absorbent yüzeyinin heterojenliğinin, yüzeyde yer alan aktif alanların dağılımının ve enerjilerinin göstergesidir (Reddad ve ark., 2002). Şekil 4.15 (b)'de görüldüğü gibi ürenin komposit hidrojjeler üzerine absorpsiyonunda Freundlich izotermi için düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Çizelge 4.3 incelendiğinde ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojjeler üzerine absorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti (n) değerleri sırasıyla 2.7, 3.3 ve 2.7 olarak bulunmuştur. $1/n$ değerinin

düşük yani n değerinin yüksek olması komposit hidrojenlerin avantajlı bir absorbent olduğunu göstermektedir (Sarkar ve ark., 2007).



Şekil 4.15. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojenler ile üre absorpsiyonunun a. Langmuir izoterme, b. Freundlich izoterme, c. Temkin izoterme, d. Dubinin-Radushkevich izoterme (\square p(DMAAm), \blacklozenge p(DMAAm)/HCl, \diamond p(DMAAm)/NaOH).

Şekil 4.15 (c)'de görüldüğü gibi ürenin komposit hidrojenler üzerine absorpsiyonunda Temkin izoterme için düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Temkin izoterme absorbent ile absorplanan madde arasındaki etkileşimleri dikkate alan bir izotermdir. Dolayısıyla

Çizelge 4.3 dikkate alındığında komposit hidrojenlerin A_T değerlerinin birbirine yakın olduğu ve absorbent/absorplanan madde etkileşimlerinin benzerlik gösterdiği söylenebilir.

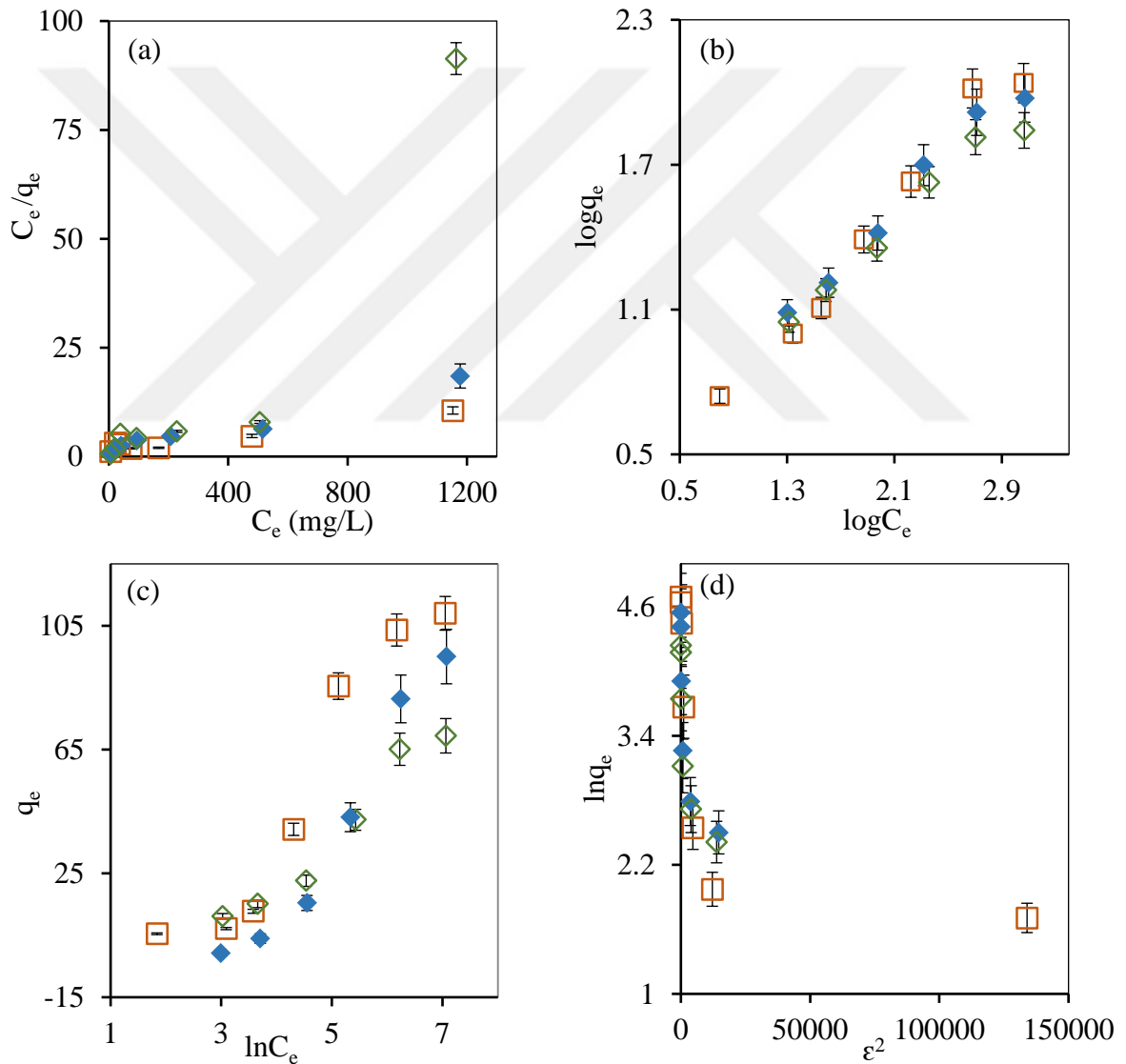
Dubinin-Radushkevich izoterminde düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Dubinin-Radushkevich izotermi absorpsiyon mekanizmasının fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu ile ilgili bilgi verir. Çizelge 4.3 incelendiğinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojenlerin E değerlerinin sırasıyla 0.7 kJ/mol, 0.3 kJ/mol ve 0.3 kJ/mol olduğu bulunmuştur. E değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması absorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu söyler. Çünkü E değeri 8 kJ/mol'den küçük ise absorpsiyon mekanizması fiziksel etkileşim, 8 ile 16 kJ/mol arasında ise kimyasal iyon değişimi ve 16 kJ/mol'den büyük ise kimyasal etkileşiminin söz konusu olduğu söylenebilir (Dubinin, 1960; Rengaraj ve ark., 2004).

Çizelge 4.3. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojenlerin üre absorpsiyonu için izoterm sabitleri

Model		Komposit Hidrojel		
		p(DMAAm)	p(DMAAm)/HCl	p(DMAAm)/NaOH
Langmuir İzoterm Sabitleri	K_L (L/mg)	0.12	0.04	0.04
	q_m (mg/g)	61.7	88.5	112.4
	R^2	0.992	0.9977	0.9986
Freundlich İzoterm Sabitleri	K_f	7.75	12.8	11.9
	n	2.7	3.3	2.7
	R^2	0.8142	0.8873	0.838
Temkin İzoterm Sabitleri	b_T	215.2	183.1	133.9
	A_T (L/g)	0.98	0.88	0.64
	R^2	0.8941	0.9543	0.9352
Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	E (kJ/mol)	0.7	0.3	0.3

Sülfat iyonu absorpsiyonu için çizilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.16'da ve izoterm sabitleri ise Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde sülfat iyonu absorpsiyonunun en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. İzoterm ayrı ayrı incelenecek olursa Şekil 4.16

(a)'da görüldüğü gibi sülfat iyonunun p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller üzerine absorpsiyonun da Langmuir izotermi için sırasıyla 0.9331, 0.9658 ve 0.8687'lik korelasyon katsayıları elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte Çizelge 4.4 incelendiğinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 135.1 mg/g, 72.5 mg/g ve 13.7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerler ile uyum içinde olmaması bu izotermin uygun olmadığını başka bir göstergesidir.



Şekil 4.16. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller ile sülfat iyonu absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).

Şekil 4.16 (b)'de görüldüğü gibi sülfat iyonunun komposit hidrojel üzerine absorpsiyonun da Freundlich izotermi için yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir ve bu değerler sırasıyla 0.9775, 0.9767, 0.9726'dır. Çizelge 4.3 incelendiğinde sülfat iyonunun p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojel üzerine absorpsiyonunda absorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti (n) değerleri sırasıyla 1.58, 1.83 ve 2.03 olarak bulunmuştur. Şekil 4.16 (c)'de görüldüğü gibi sülfat iyonunun komposit hidrojel üzerine absorpsiyonun da Temkin izotermi için de düşük korelasyon değerleri elde edilmiş, bu izoterme uymadığı sonucuna varılmış ve bu değerlerin sırasıyla 0.9016, 0.9505, 0.9530 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.3 dikkate alındığında komposit hidrojel için A_T değerlerinin birbirlerine yakın olması adsorbent/adsorplanan madde etkileşimlerinin de birbirlerine yakın olması anlamına gelmektedir. Dubinin-Radushkevich izotermi için de düşük korelasyon değerleri elde edilmiş, bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Dubinin-Radushkevich izotermi absorpsiyon mekanizmasının fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu ile ilgili bilgi verir. Çizelge 4.4 incelendiğinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojel için E değerlerinin sırasıyla 0.16 kJ/mol, 0.07 kJ/mol, ve 0.07 kJ/mol olduğu bulunmuştur. E değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması absorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu söylemektedir.

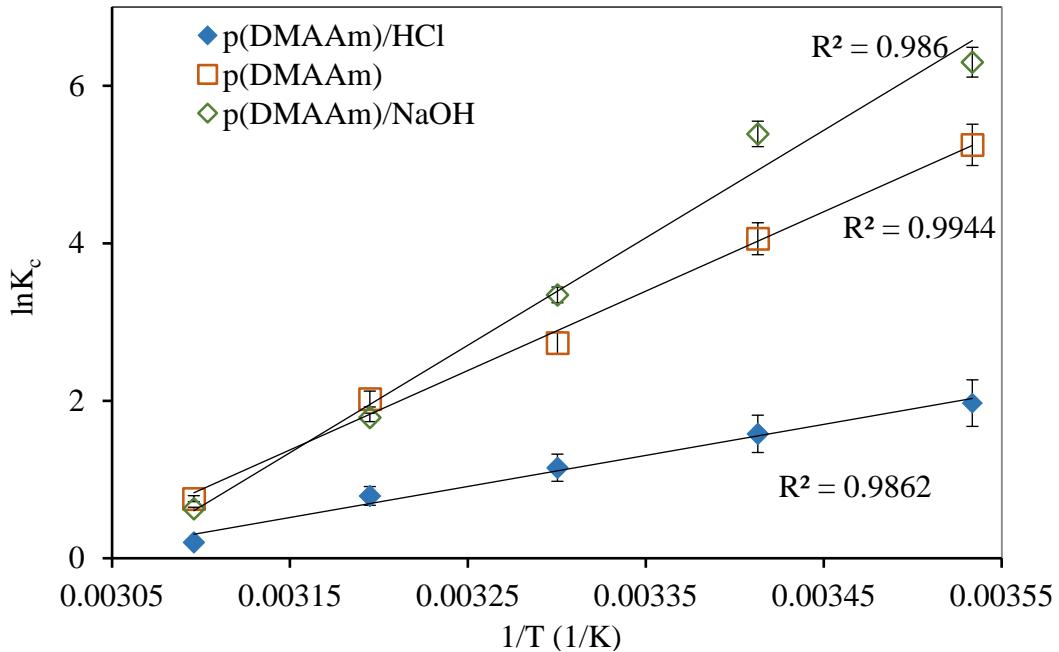
Çizelge 4.4. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojel için sülfat iyonu absorpsiyonu için izoterm sabitleri

Model		Komposit Hidrojel		
		p(DMAAm)	p(DMAAm)/HCl	p(DMAAm)/NaOH
Langmuir İzoterm Sabitleri	K_L (L/mg)	0.004	0.01	-0.02
	q_m (mg/g)	135.1	72.5	13.7
	R^2	0.9331	0.9658	0.8687
Freundlich İzoterm Sabitleri	K_f	1.56	2.33	2.58
	n	1.58	1.83	2.03
	R^2	0.9775	0.9767	0.9726
Temkin İzoterm Sabitleri	b_T	101.7	111.9	153.9
	A_T (L/g)	0.1	0.06	0.07
	R^2	0.9016	0.9505	0.9530
Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	E (kJ/mol)	0.16	0.07	0.07

4.1.3.5. Absorpsiyon termodinamiği

Ürenin komposit hidrojel üzerine absorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 3.15, 3.16 ve 3.17'ye göre hesaplanmış ve $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği ile Şekil 4.17'de verilmiştir. Absorpsiyon entalpisi (ΔH^0) $\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, absorpsiyon entropisi (ΔS^0) ise grafiğin kayma değerinden hesaplanmıştır. Absorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0) ise Eşitlik 3.17'den faydalanılarak bulunmuştur.

Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi, komposit hidrojel üzerine absorpsiyonun serbest enerji değerleri (ΔG^0) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. ΔG^0 'nin negatif olması absorpsiyon olayının dışarıdan herhangi bir enerjiye ihtiyaç duymadığına ve kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir (Rodrigues ve Pinto da Silva 2010). Absorpsiyon entalpi değerlerinin (ΔH^0) negatif olması ürenin komposit hidrojel ile absorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir (Rodrigues ve Pinto da Silva 2010; Jia ve ark., 2017). Absorpsiyon entropisi değerlerinin (ΔS^0) ise negatif çıkması absorbent-absorplanan madde ara yüzeyindeki rastlantısallığın üre yüklemesi sırasında azaldığının göstergesidir (Unuabonah ve ark. 2007).



Şekil 4.17. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller ile üre absorpsiyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği.

Çizelge 4.5. Ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

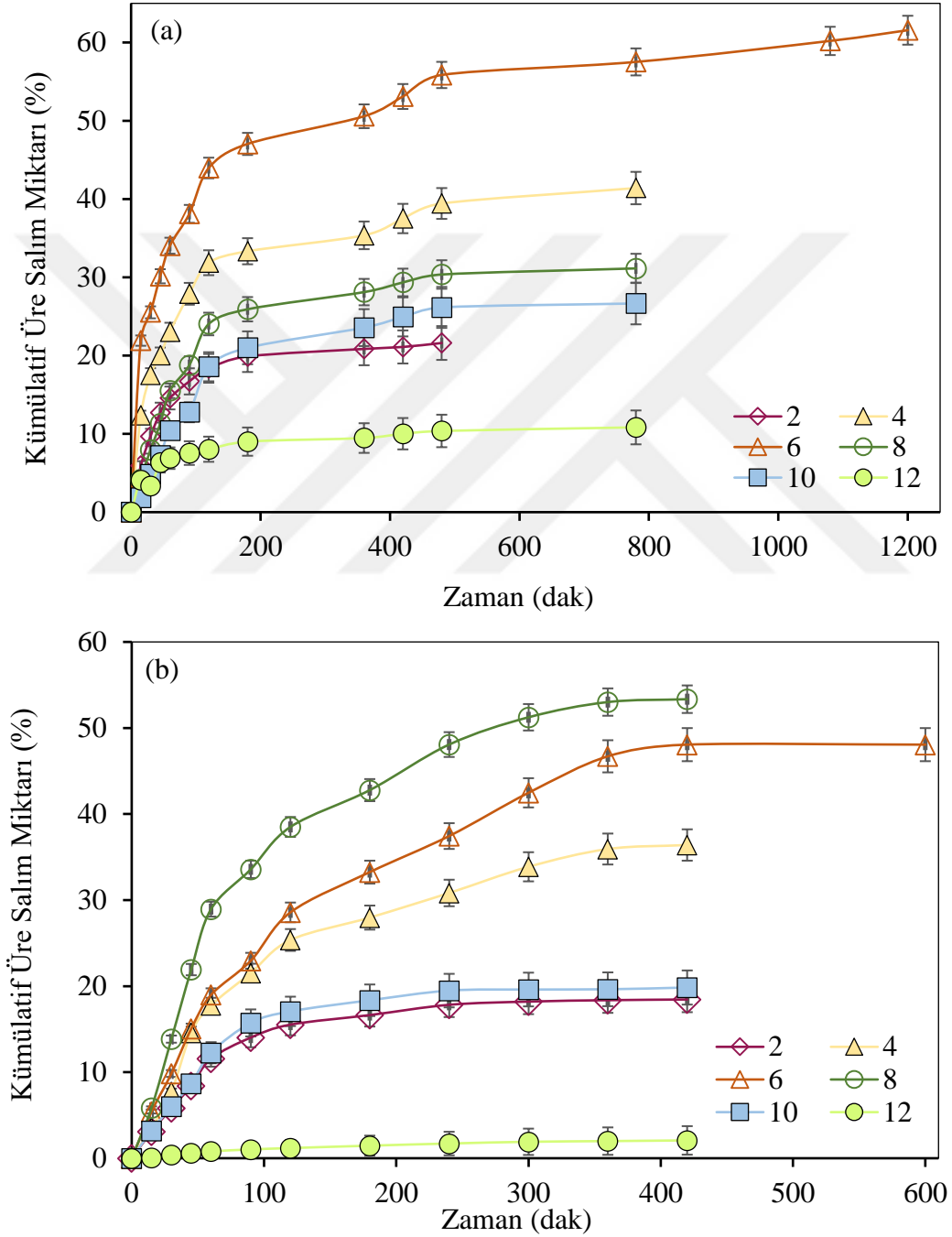
Komposit Hidrojeller	Sıcaklık (K)	Termodinamik Parametreler		
		ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/(mol*K))
p(DMAAm)	283	-3172.1		
	293	-2522.6		
	303	-1873.1	-21552.4	-65
	313	-1223.6		
	323	-574.1		
p(DMAAm)/HCl	283	-4775.1		
	293	-3786		
	303	-2796.9	-32767.1	-98.9
	313	-1807.8		
	323	-818.7		
p(DMAAm)/NaOH	283	-39.78.4		
	293	-3088.2		
	303	-2198.1	-29170.5	-89
	313	-1307.9		
	323	-417.7		

4.1.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı

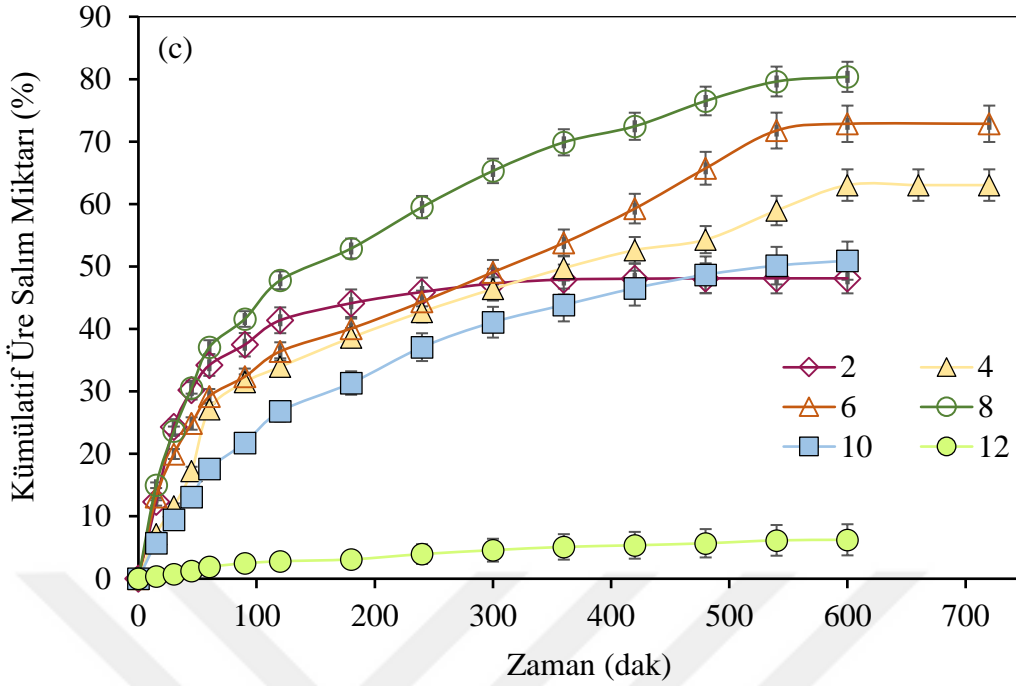
Komposit hidrojeller üzerine yüklenmiş olan üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salım deneyleri oda sıcaklığında (25 °C), farklı pH değerlerinde (2-12), musluk suyunda ve kuyu suyunda ayrı ayrı yapılmıştır.

Şekil 4.18 (a-c)'de zamanın bir fonksiyonu olarak farklı pH (2-12) değerlerinde salınan üre miktarlarının eğrileri verilmiştir. Ürenin su ortamında kolaylıkla çözüldüğü bilinen bir gerçektir. Deneysel verilere göre, su yapıya girdikçe, komposit hidrojeller şişmekte ve bu esnada absorplanan ürenin çözelti ortamına hızlı bir şekilde dağılması sağlanmaktadır. Şekil 4.18 (a-c) incelendiğinde tüm komposit hidrojellerin üre salım hızlarının konsantrasyon farkından dolayı başlangıçta hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 420 dakikadan sonra yavaşladığı görülmüştür. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojeller en yüksek kümülatif üre salım miktarlarına sırasıyla 480, 420 ve 600 dakikadan sonra ulaşmış ve bu değerlerin sırasıyla pH 6'da % 61.6, pH 8'de % 53.3 ve pH 8'de % 80.4 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde pH 4 ile pH 10 arasında yüksek üre salım miktarlarına, pH 2 ve pH 12'de ise düşük üre salım miktarlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu durum yüksek ve düşük pH seviyelerinde hidrojelin büzülebildiği ve yapısının kauçuğumsu hale dönebildiği ile açıklanabilir (Philippova ve ark., 1997). Bu yüzden hidrojel yapısından gübre

moleküllerinin salımı engellenebilir. Komposit hidrojeller içerisinde en yüksek salım davranışına p(DMAAm)/NaOH hidrojelin de ulaşılmakta ve şişme kapasitesiyle paralellik göstermektedir. Bu durum hidrojelin yüzeyinin iyi modifiye olduğunu açıklayabilir. Ayrıca komposit hidrojellerin orta pH değerlerinde daha iyi sonuçlar göstermesi yapısındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmakta ve bu durum sentezlenen



Şekil 4.18. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif üre salımı a. p(DMAAm), b. p(DMAAm)/HCl, c. p(DMAAm)/NaOH.

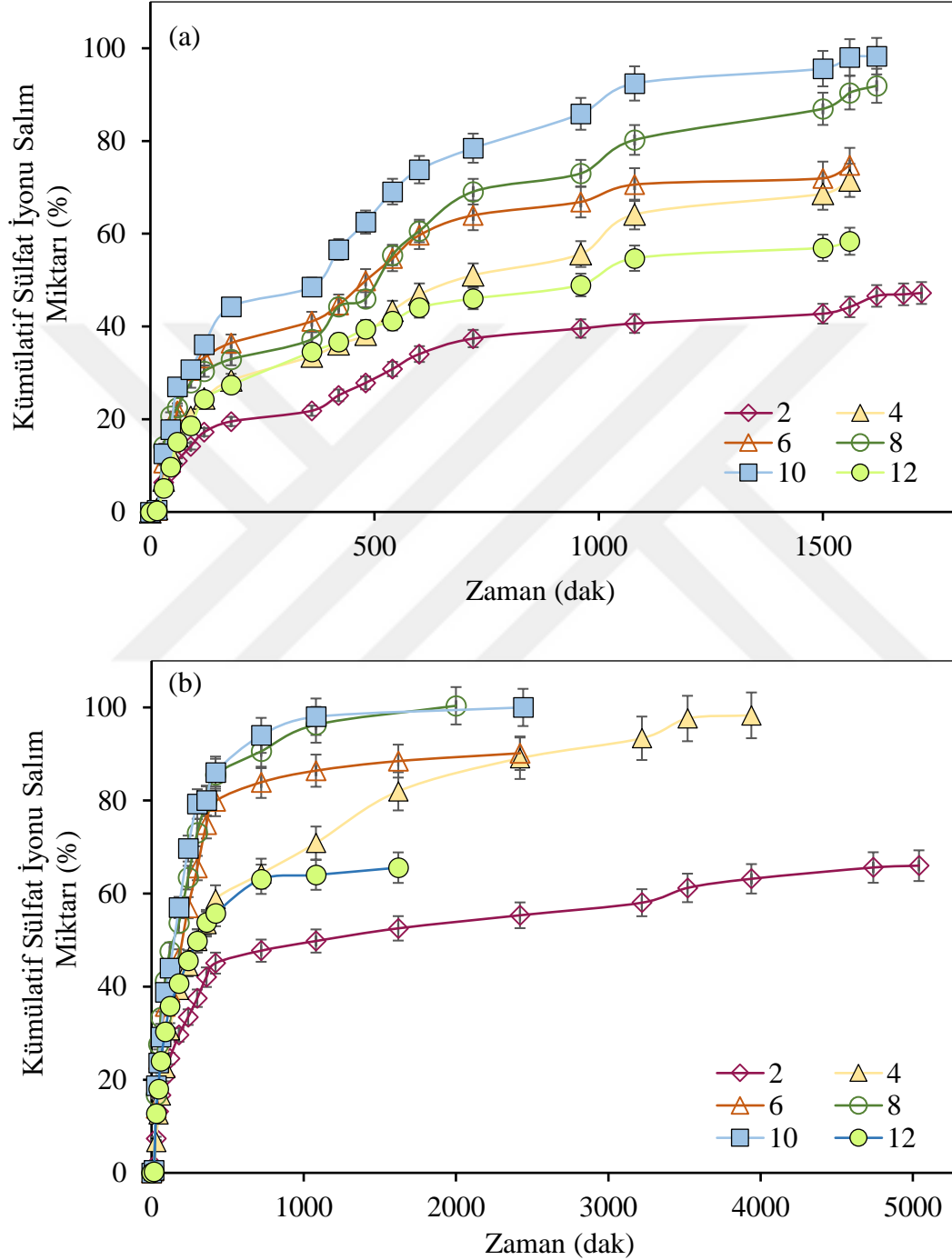


Şekil 4.18. (Devam ediyor).

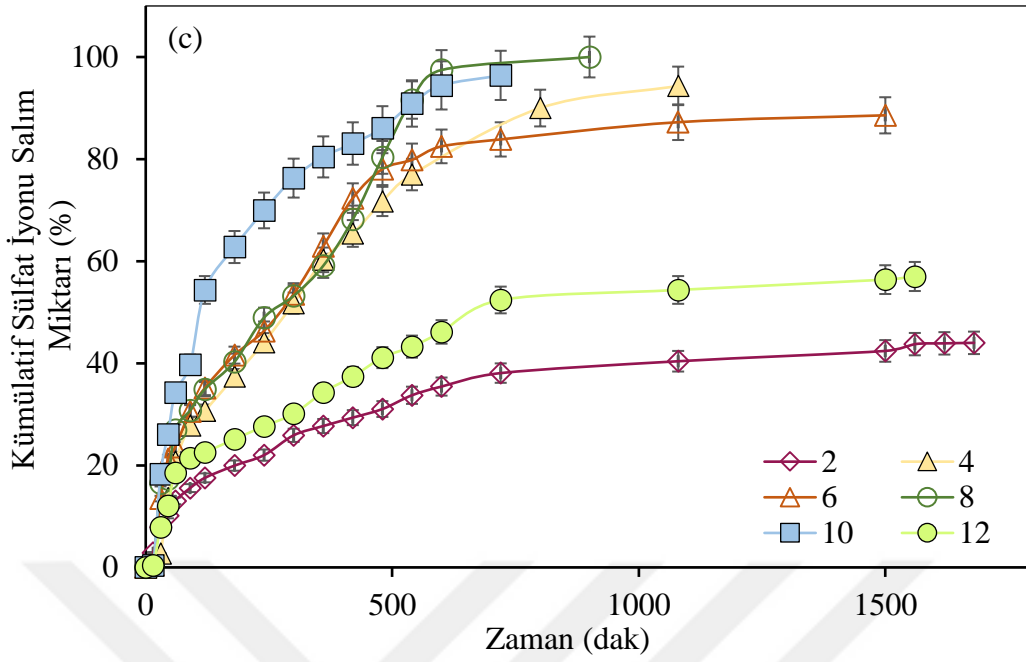
komposit hidrojinin toprak uygulamalarında da iyi sonuçlar verebileceğini düşündürmektedir. Tüm bunlara ilaveten elde edilen sonuçlara göre absorplanan ürenin tamamının salınmadığı görülmüştür. Bu durum ise hidrojel yapısından ürenin salımının ilk olarak dış yüzeye yakın olan üre molekülleri ile başladığı, daha sonra yüzeye daha uzakta bulunan üre moleküllerinin takip ettiği ve dolayısıyla komposit hidrojinin merkezinde bulunan üre moleküllerinin dış yüzeye ulaşmasının zorlaştığı ile açıklanabilir.

Şekil 4.19 (a-c) incelendiğinde tüm komposit hidrojinlerin sülfat iyonu salım hızlarının konsantrasyon farkından dolayı başlangıçta hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 720 dakikadan sonra yavaşladığı görülmüştür. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojinler en yüksek kümülatif sülfat iyonu salım miktarlarına sırasıyla 1500, 2000 ve 900 dakikadan sonra ulaşmış ve bu değerlerin sırasıyla pH 10'da % 95.6, pH 10'da % 100 ve pH 8'de % 100 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde pH 4 ile pH 10 arasında yüksek sülfat iyonu salım miktarlarına, pH 2 ve pH 12'de ise düşük sülfat iyonu salım miktarlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu durum yüksek ve düşük pH seviyelerinde hidrojinin büzülebildiği ve yapısının kauçuğumsu hale dönebildiği ile açıklanabilir (Philippova ve ark., 1997). Bu yüzden hidrojel yapısından gübre moleküllerinin salımı engellenebilir. Ayrıca komposit

hidrojellerin orta pH değerlerinde daha iyi sonuçlar göstermesi yapısındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmakta ve bu durum sentezlenen komposit hidrojelin toprak uygulamalarında da iyi sonuçlar verbileceğini düşündürmektedir.

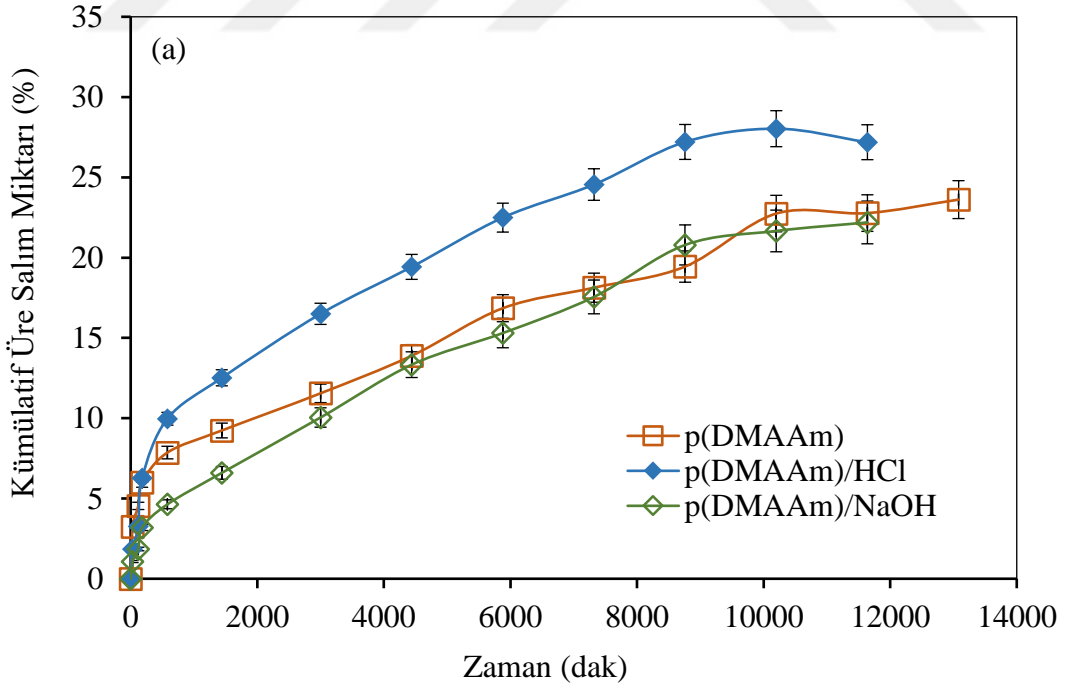


Şekil 4.19. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. p(DMAAm), b. p(DMAAm)/HCl, c. p(DMAAm)/NaOH.

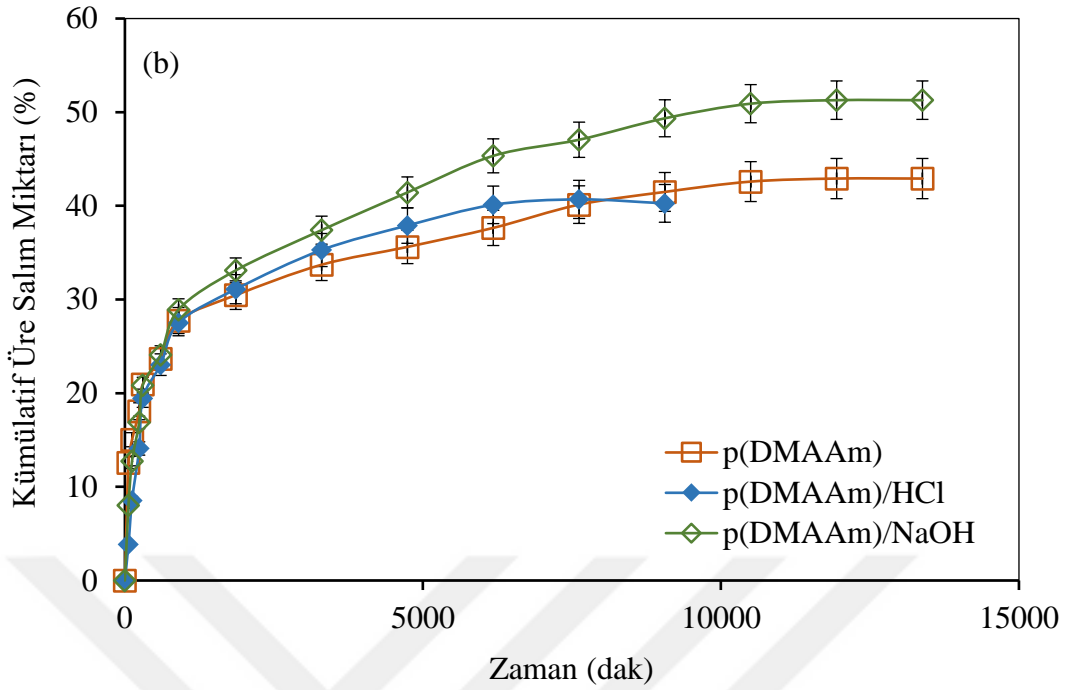


Şekil 4.19. (Devam ediyor).

Şekil 4.20 (a-b)'de zamanın bir fonksiyonu olarak kuyu ve musluk suyu ortamlarında salınan kümülatif üre miktarlarının eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.20. Komposit hidrojellerden kümülatif üre salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.



Şekil 4.20. (Devam ediyor).

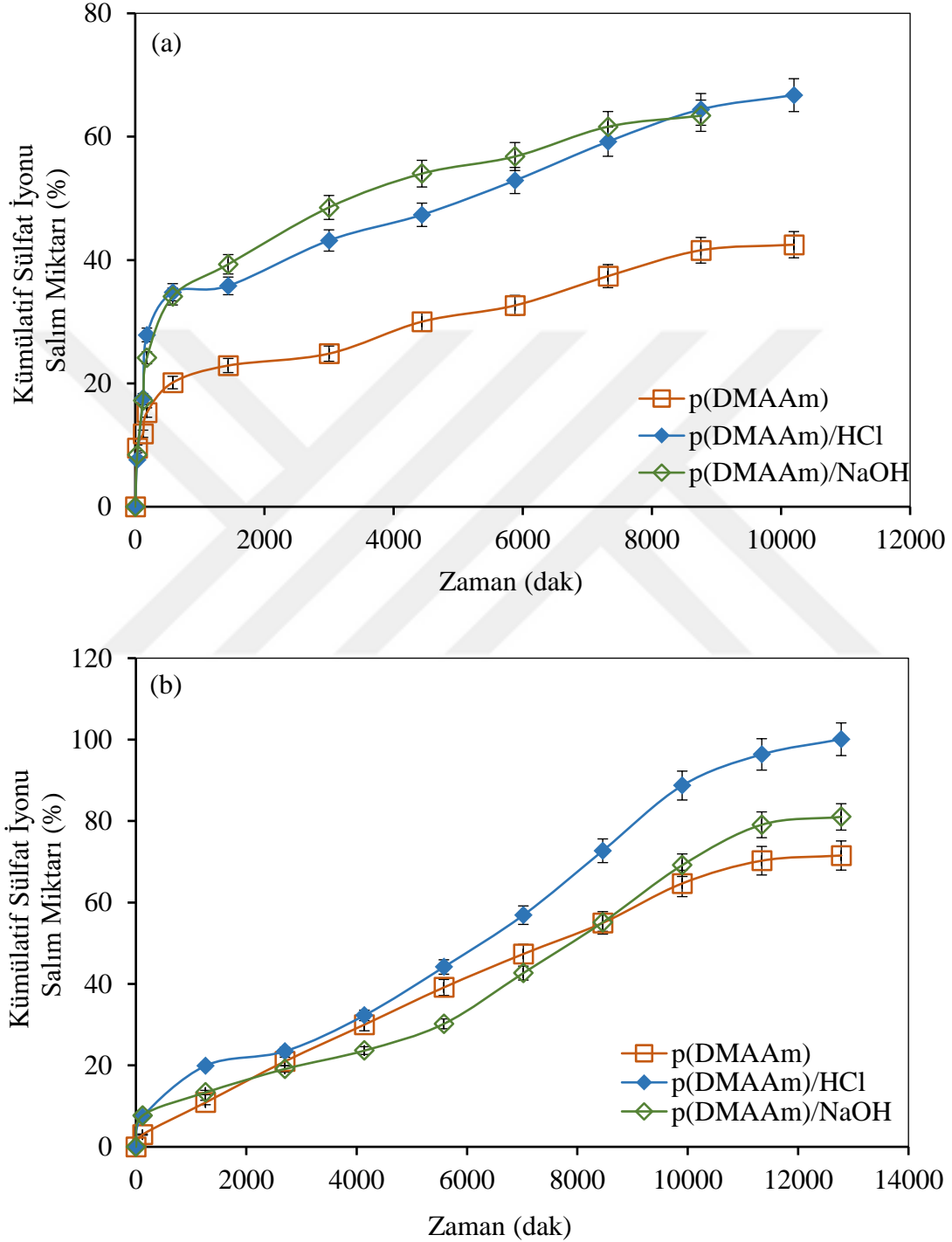
Şekil 4.20'ye göre, (DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerden salınan kümülatif üre miktarları sırasıyla; kuyu suyu ortamında % 23.6, % 28 ve % 22.2 olarak ve musluk suyu ortamında ise % 42.9, % 40.7 ve % 51.3 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre saf su ortamında salınan üre miktarının fazla olması kuyu ve musluk suyunda bulunan iyonların hidrojellerin salım davranışını etkilediği sonucunu ortaya çıkartmaktadır.

Şekil 4.21 (a-b)'de zamanın bir fonksiyonu olarak kuyu ve musluk suyu ortamlarında salınan kümülatif sülfat iyonu miktarlarının eğrileri verilmiştir. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerden salınan kümülatif sülfat iyonu miktarları sırasıyla; kuyu suyu ortamında % 42.5, % 66.7 ve % 63.4 olarak ve musluk suyu ortamında ise % 71.5, % 100 ve % 81 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre saf su ortamında salınan sülfat iyonu miktarının fazla olması kuyu ve musluk suyunda bulunan iyonların hidrojel salım davranışını etkilediği sonucunu ortaya çıkartmaktadır (Şekil 4.21 (a-b)).

4.1.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği

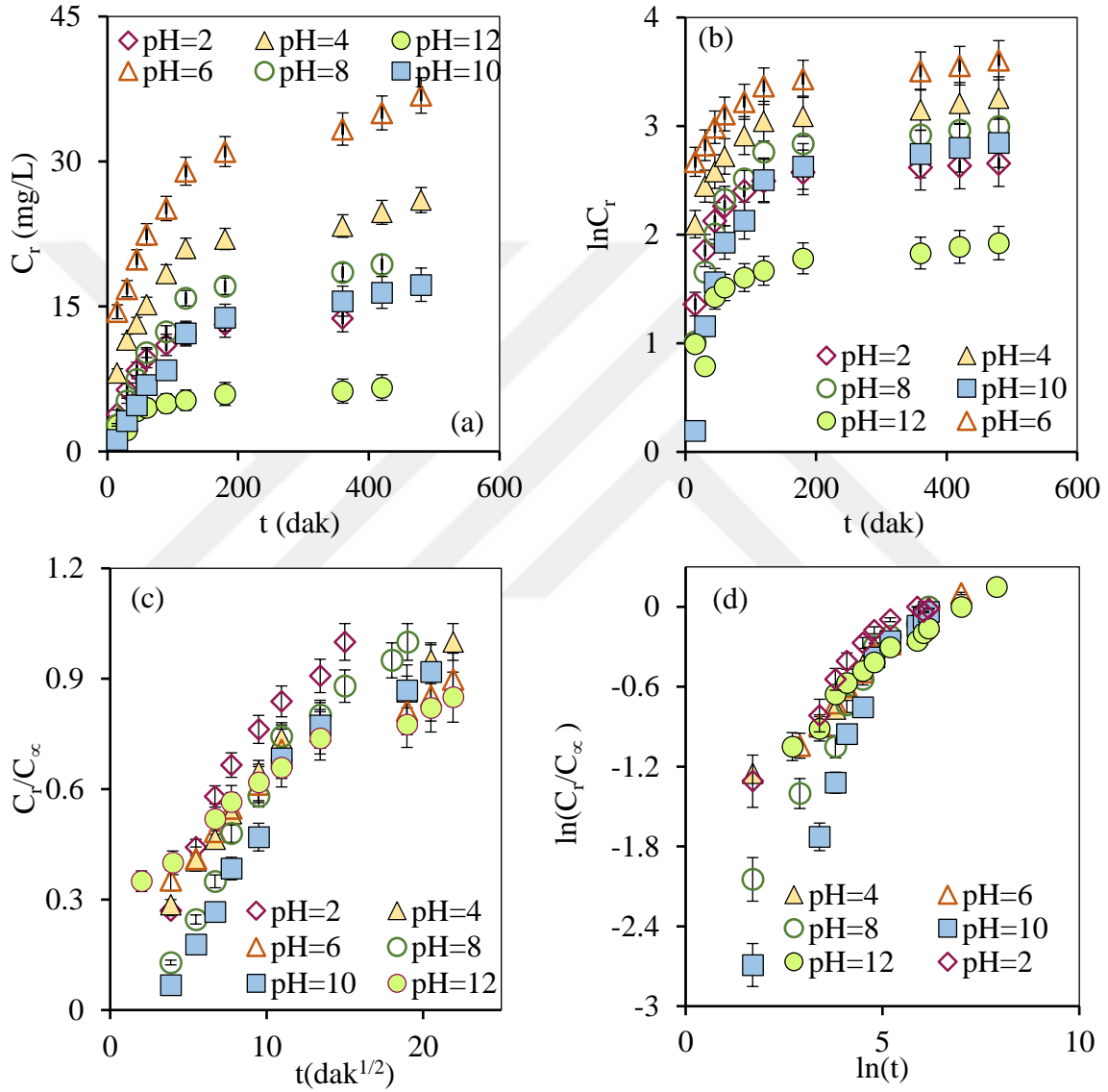
Komposit hidrojellerden üre ve sülfatın salım mekanizmasının aydınlatılması

amacı ile Sıfırıncı Derece Kinetik Model, Birinci Derece Kinetik Model, Higuchi Modeli ve Korsmeyer-Peppas Modeli deneysel verilere uygulanmış ve salım kinetik modelini tanımlayabilecek model araştırılmıştır.



Şekil 4.21. Komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.

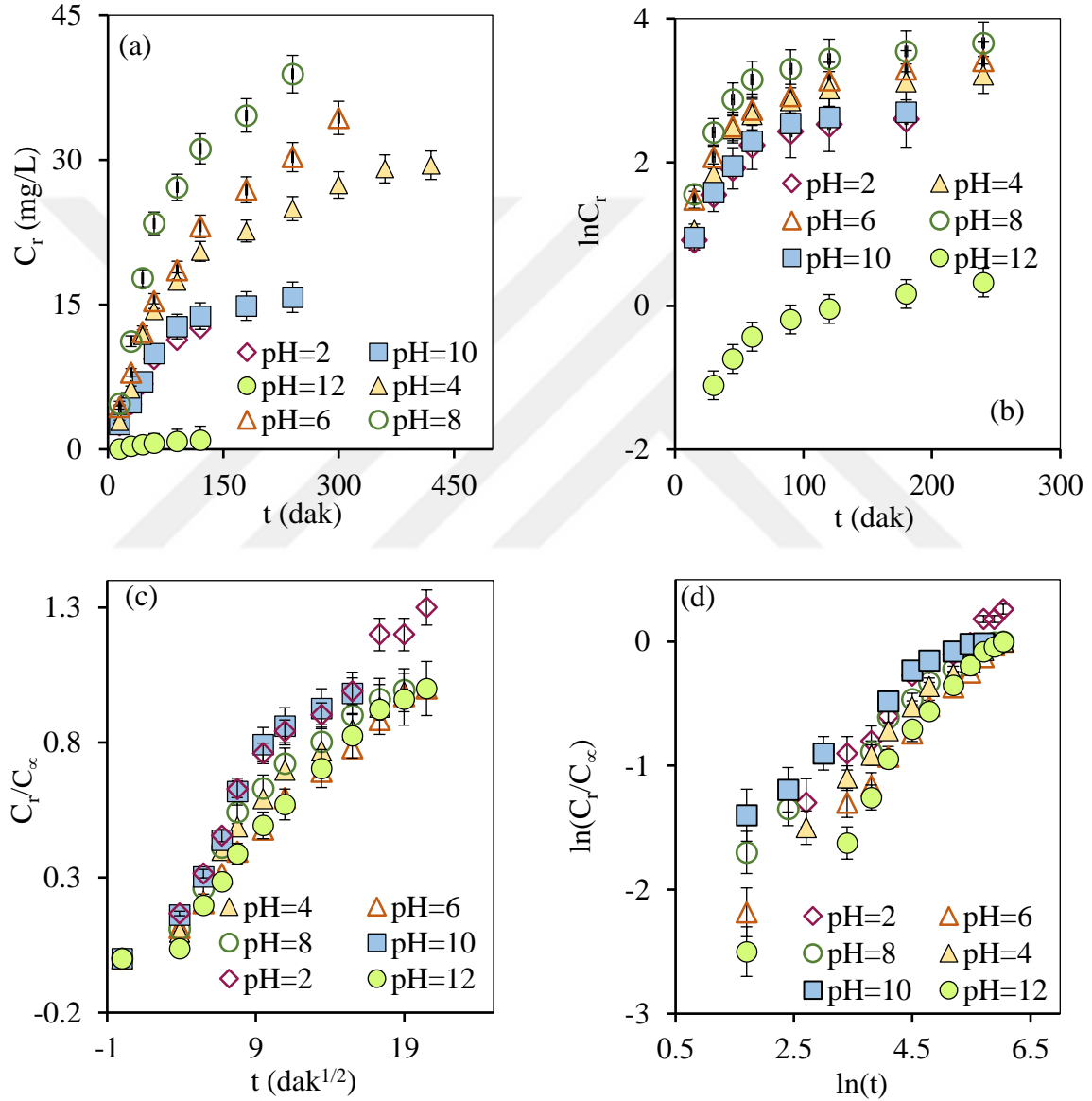
Farklı pH değerlerinde elde edilen üre salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24’de ve salım parametreleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde (Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24) p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelilerin üre salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.22. p(DMAAm) komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

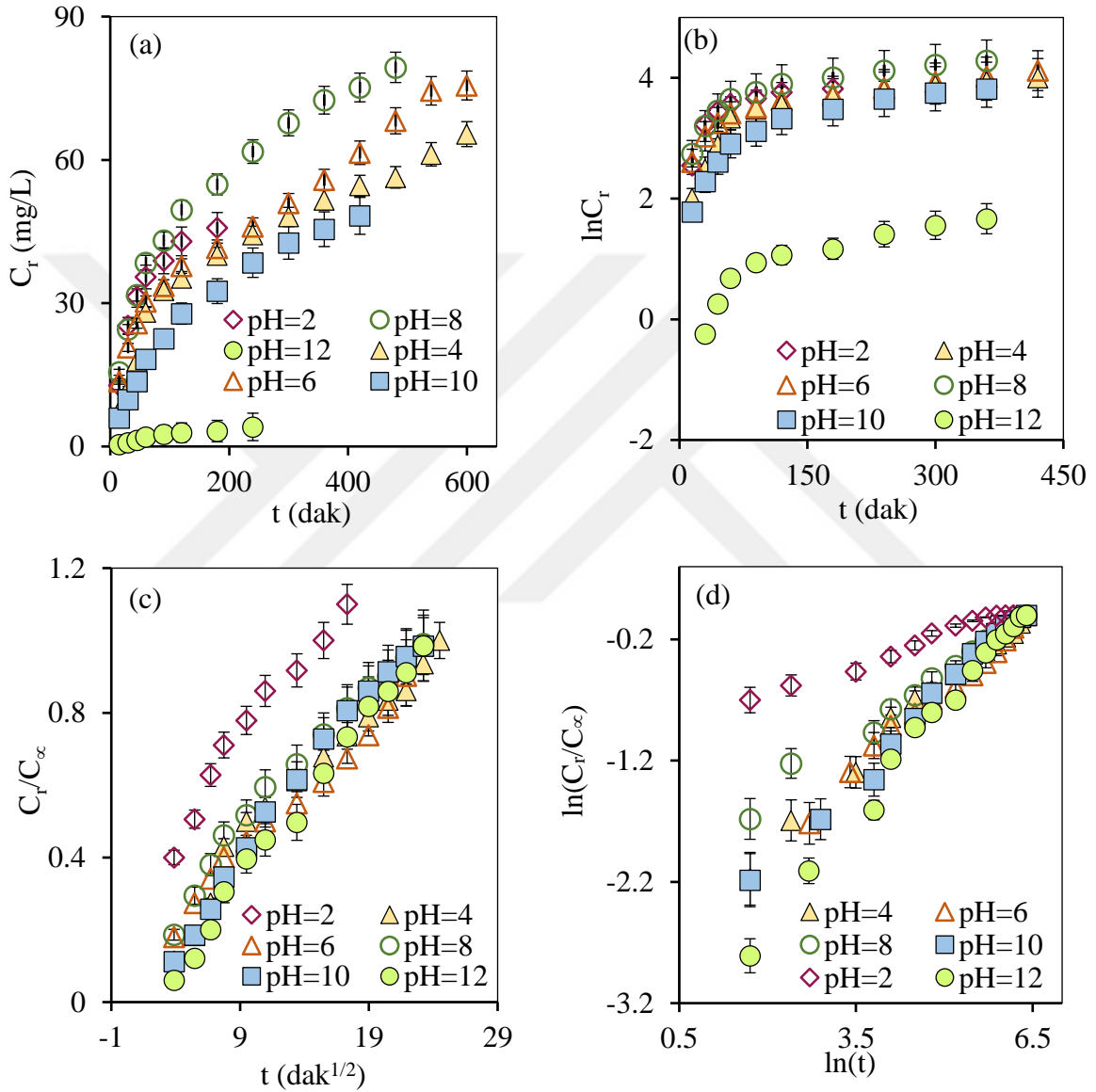
Tüm komposit hidrojel için Korsmeyer-Peppas Modelinin belirlediği salım mekanizmasını gösteren difüzyonal sabit (n) değerleri Çizelge 4.6’da gösterildiği gibi

0.17'den 0.61'e kadar olan aralıkta değişim göstermiştir. Dolayısıyla 0.45'den küçük n değerlerinde Fickian difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve hidrojelın gevşeme süresinin suyun difüzyon süresinden daha küçük olduğu sonucuna ulaşılabilir. 0.45 ile 0.89 arasında bulunan n değerlerinde ise Fickian (anormal) olmayan bir difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve üre salım mekanizmasında difüzyon ile erozyonun birlikte etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir (Çizelge 4.6).



Şekil 4.23. p(DMAAm)/HCl kompozit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığının başka bir ifadesidir (Çizelge 4.6).



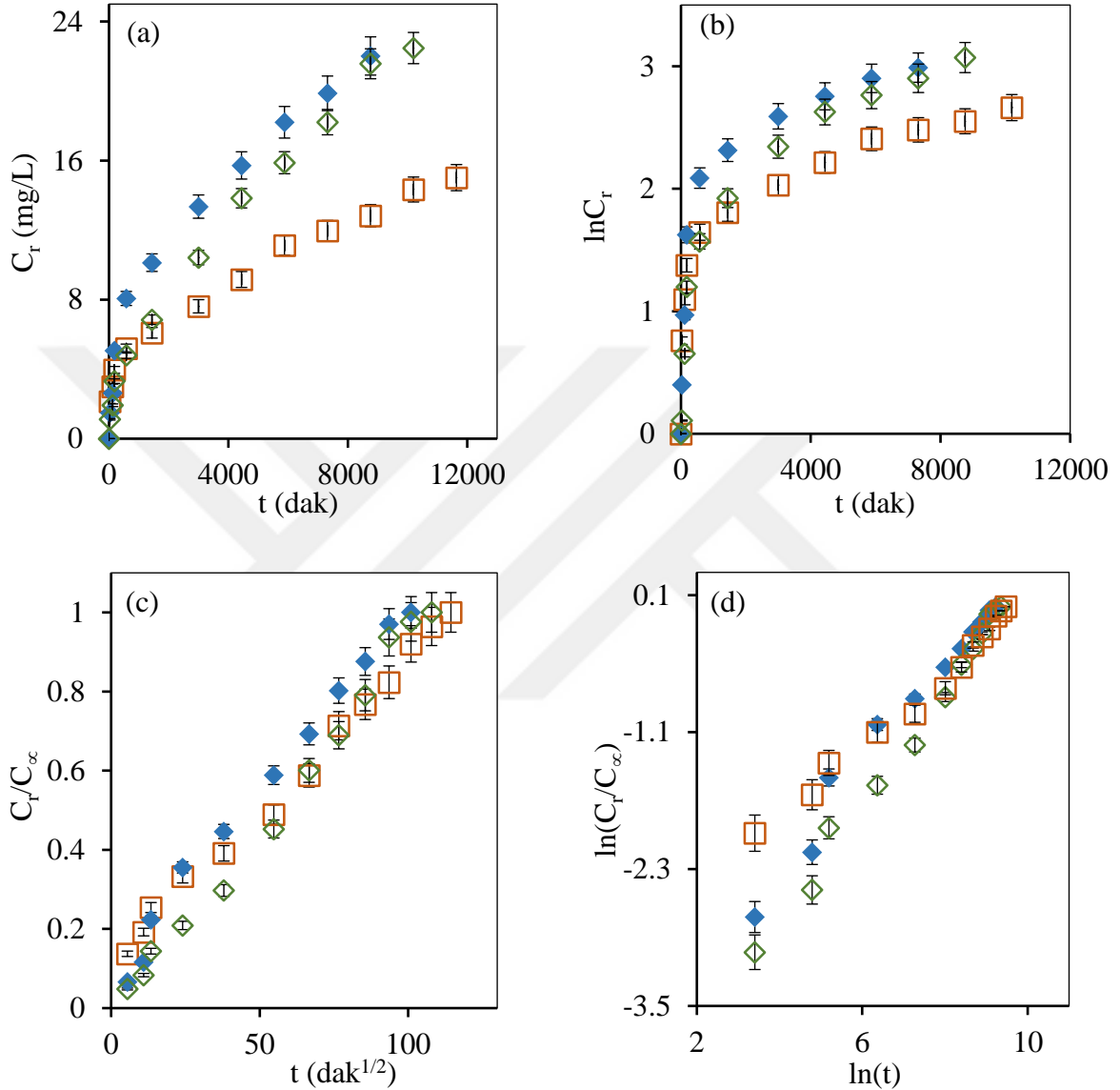
Şekil 4.24. p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında elde edilen üre salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.25 ve 4.26'da ve salım parametreleri ise

Çizelge 4.6. Ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

p(DMAAm)		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	7.09	12.88	19.06	6.98	4.54	3.49
Derece Kinetik	k_o	-0.02	-0.03	-0.04	-0.04	-0.03	-0.01
Birinci Derece	C_o	7.29	12.61	18.99	6.62	3.95	3.46
Kinetik	k_1	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	-0.004	-0.002
Higuchi	k_H	0.06	0.04	0.03	0.06	0.05	0.02
	R^2	0.9439	0.9374	0.9253	0.9469	0.9105	0.9422
	n	0.29	0.28	0.27	0.46	0.61	0.23
Korsemeyer-	K_{KP}	0.18	0.17	0.17	0.07	0.03	0.21
Peppas	D	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9408	0.9762	0.9719	0.9652	0.9559	0.9616
p(DMAAm)/HCl		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	2.08	8.84	7.39	10.21	4.77	0.06
Derece Kinetik	k_o	-0.09	-0.06	-0.09	-0.14	-0.06	-0.01
Birinci Derece	C_o	3.82	6.06	7.33	10.00	3.94	0.21
Kinetik	k_1	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
Higuchi	k_H	0.07	0.05	0.05	0.07	0.07	0.05
	R^2	0.9685	0.9568	0.9788	0.9553	0.9402	0.99
	n	0.46	0.45	0.51	0.4	0.37	0.6
Korsemeyer-	K_{KP}	0.08	0.07	0.05	0.09	0.13	0.03
Peppas	D	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0.9822	0.983	0.9971	0.9883	0.9825	0.9882
p(DMAAm)/NaOH		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	19.9	18.49	21.44	27.26	10.63	0.65
Derece Kinetik	k_o	-0.17	-0.09	-0.09	-0.12	-0.1	-0.02
Birinci Derece	C_o	19.57	15.51	21.53	25.34	10.66	1.23
Kinetik	k_1	-0.006	-0.004	-0.003	-0.003	-0.005	-0.004
Higuchi	k_H	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
	R^2	0.964	0.9642	0.9828	0.9804	0.9871	0.9915
	n	0.17	0.44	0.43	0.35	0.49	0.59
Korsemeyer-	K_{KP}	0.37	0.06	0.06	0.11	0.05	0.02
Peppas	D	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0.9834	0.9868	0.9853	0.9893	0.992	0.992

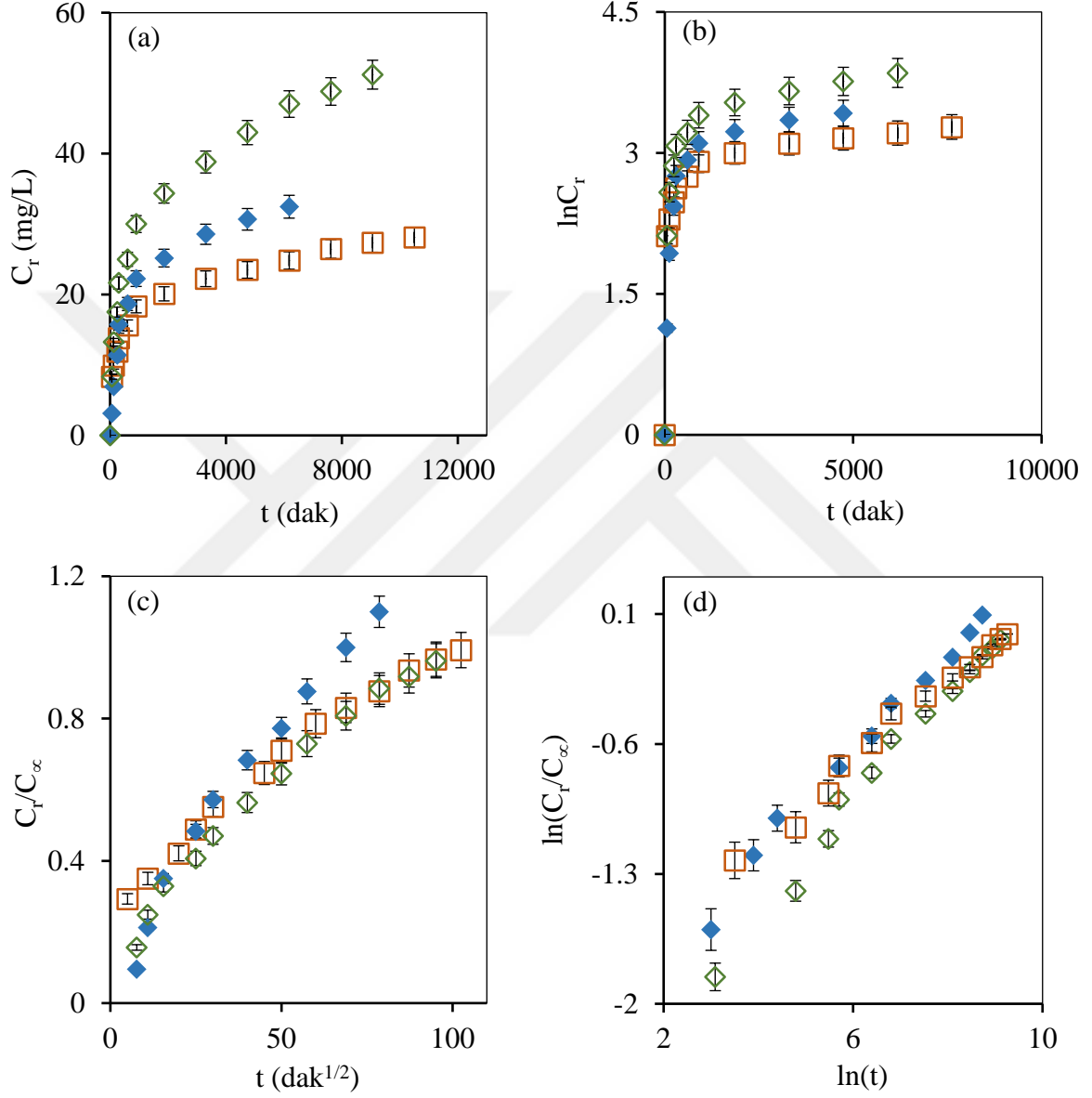
Çizelge 4.7’de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.25 ve 4.26) p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelilerin üre salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).

p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyonal sabit değerleri (n) Çizelge 4.7’de gösterildiği gibi kuyu suyu için sırasıyla 0.32, 0.5 ve 0.51 olarak ve musluk suyu için sırasıyla 0.22, 0.27 ve 0.3 olarak

bulunmuştur. Kuyu suyu ortamında p (DMAAm)'nın ve musluk suyunda tüm kompozit hidrojenlerin Fickian difüzyonuna uyduğu görülmüştür. p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH kompozit hidrojenlerin kuyu suyu ortamında ise Fickian (anormal) olmayan difüzyona uyduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.26. Musluk suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH kompozit hidrojenlerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).

Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığının başka bir ifadesidir (Çizelge 4.7).

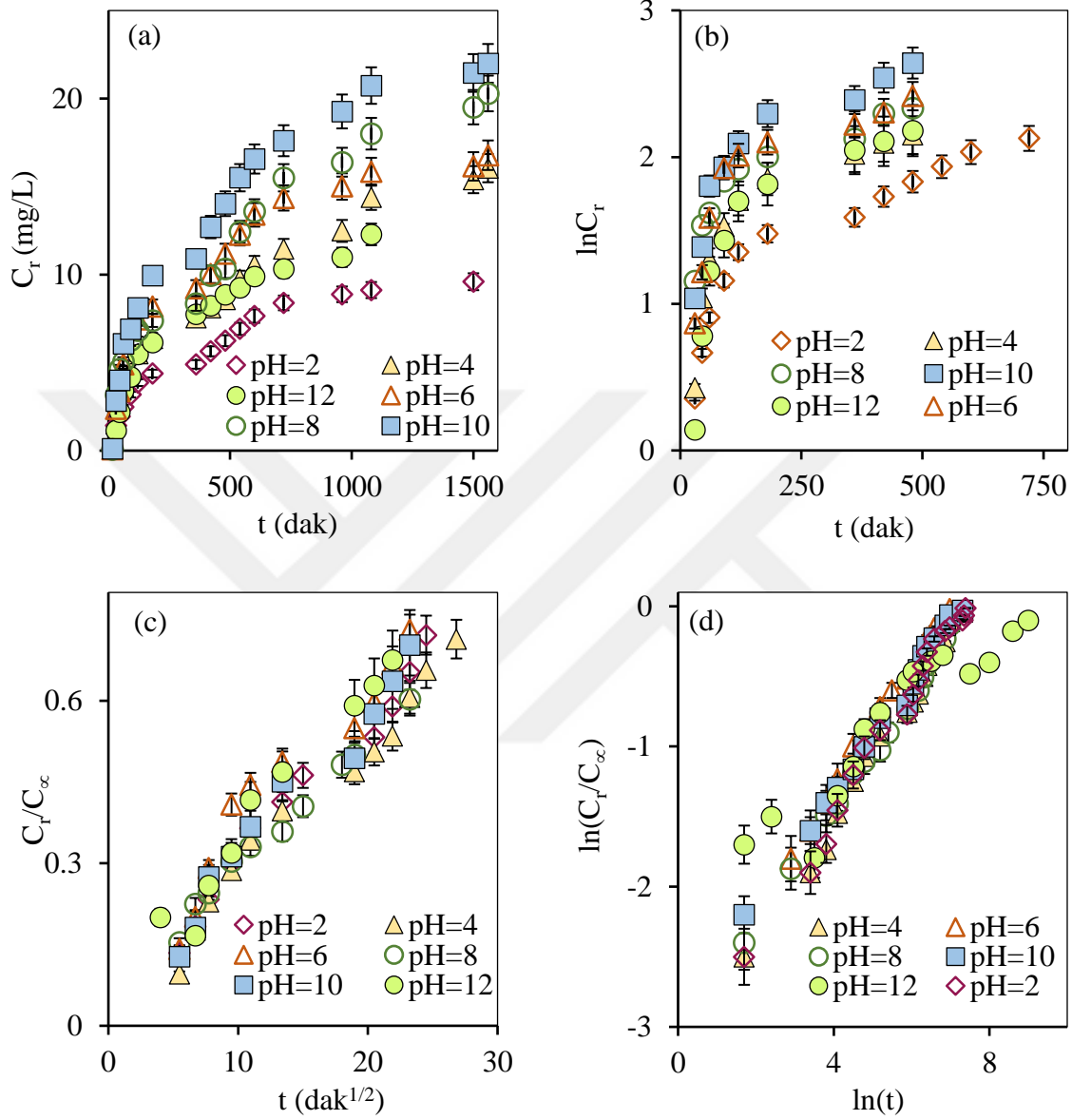
Çizelge 4.7. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında ürenin p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

		Kuyu Suyu		
Model		p(DMAAm)	p(DMAAm)/HCl	p(DMAAm)/NaOH
Sıfırıncı	C_0	3.86	3.98	2.51
Derece Kinetik	k_0	-0.001	-0.002	-0.002
Birinci Derece	C_0	3.04	3.11	2.37
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0003	-0.0003
Higuchi	k_H	0.008	0.01	0.01
	R^2	0.9926	0.9899	0.9916
	n	0.32	0.5	0.51
Korsemeier-	K_{KP}	0.04	0.01	0.01
Peppas	D	$3 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9822	0.9776	0.9916
		Muskuk Suyu		
Model		p(DMAAm)	p(DMAAm)/HCl	p(DMAAm)/NaOH
Sıfırıncı	C_0	13.5	10.4	16.9
Derece Kinetik	k_0	-0.002	-0.004	-0.005
Birinci Derece	C_0	8.73	6.73	11.1
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0004	-0.0003
Higuchi	k_H	0.007	0.01	0.01
	R^2	0.9803	0.9725	0.9779
	n	0.22	0.27	0.3
Korsemeier-	K_{KP}	0.13	0.1	0.1
Peppas	D	$5.3 \cdot 10^{-8}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9883	0.9886	0.9864

Farklı pH değerlerindeki üre salım verilerine göre (Bkz. Çizelge 4.6), üre yüklü p(DMAAm) esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla $1.2 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $8.4 \cdot 10^{-6}$ (pH= 4), $3.8 \cdot 10^{-6}$ (pH= 6), $5.5 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.3 \cdot 10^{-4}$ (pH= 10) ve $7.9 \cdot 10^{-7}$ (pH= 12) cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, üre yüklü p(DMAAm)/HCl esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $8.7 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $5.9 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $7.6 \cdot 10^{-5}$ (pH= 6), $3.7 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $3.5 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $8.9 \cdot 10^{-5}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak bulunmuştur. Son olarak üre yüklü p(DMAAm)/NaOH esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $2.5 \cdot 10^{-7}$ (pH= 2), $2.5 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $2.5 \cdot 10^{-5}$ (pH= 6), $1.3 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $4.8 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $8.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak hesaplanmıştır. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.7) sırasıyla $3 \cdot 10^{-7}$, $3.1 \cdot 10^{-6}$ ve $1.9 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak 'dır. Musluk suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.7) sırasıyla $5.3 \cdot 10^{-8}$, $5.1 \cdot 10^{-7}$ ve $3.6 \cdot 10^{-7}$ cm^2/dak 'dır. Difüzyon katsayı değerlerinin daha küçük çıkması bulunduğu ortamda komposit hidrojelin daha uzun sürede denge şişme derecesine ulaştığı ve bu yüzden üreyi daha yavaş saldığı ile açıklanabilir.

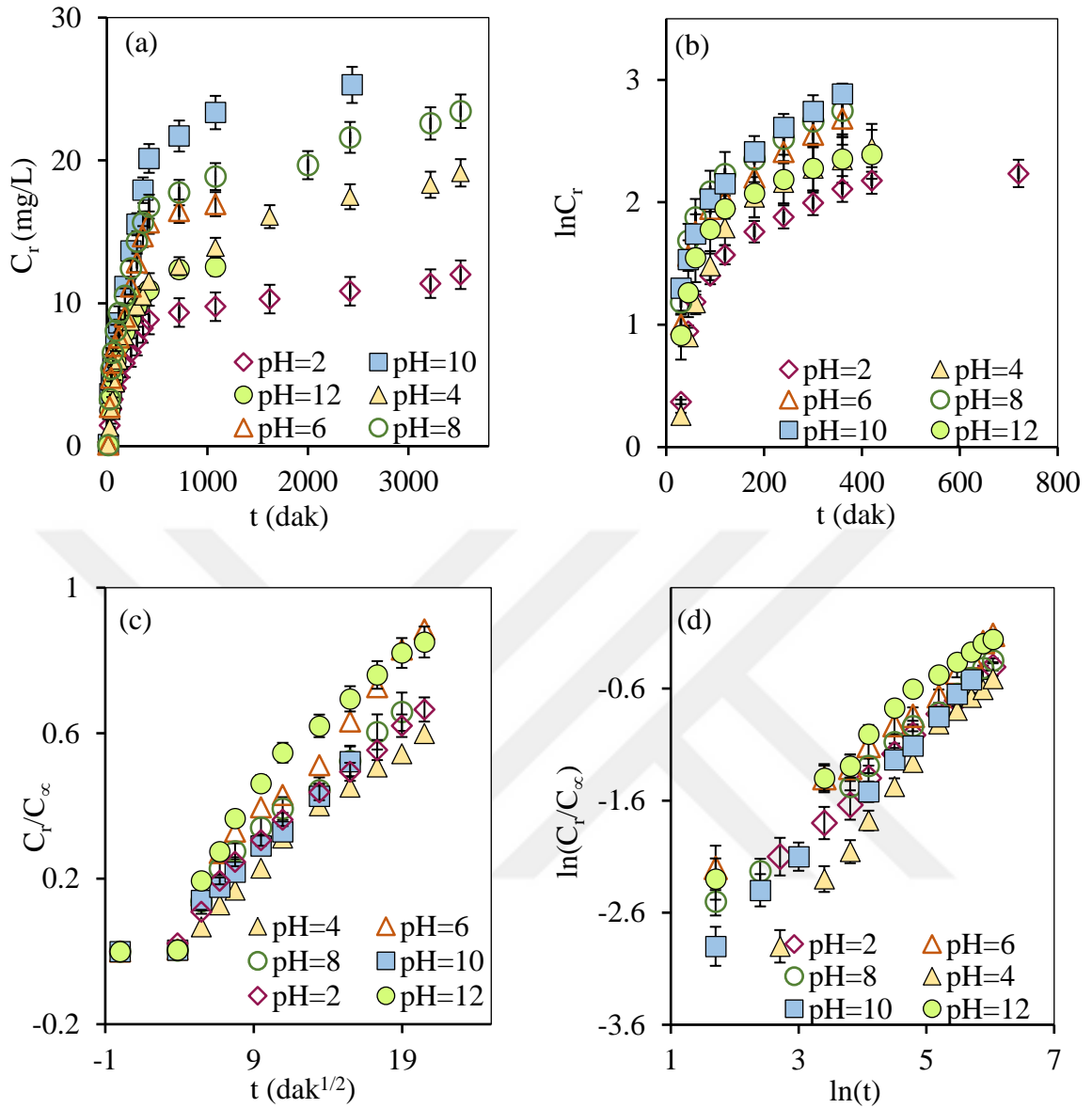
Farklı pH değerlerinde elde edilen sülfat iyonu salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da ve salım parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu salım davranışlarının Korsemeyer-Peppas Modeline uyduğu sonucuna varılmıştır. Tüm komposit hidrojeller için Korsemeyer-Peppas Modelinin belirlediği salım mekanizmasını gösteren difüzyonal sabit (n) değerleri Çizelge 4.8'de gösterildiği gibi 0.24'den 0.72'ye kadar olan aralıkta değişim göstermiştir. Dolayısıyla 0.45'den küçük n değerlerinde Fickian difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve hidrojelin gevşeme süresinin suyun difüzyon süresinden daha küçük olduğu sonucuna ulaşılabilir. 0.45 ile 0.89 arasında bulunan n değerlerinde ise Fickian (anormal) olmayan bir difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve sülfat salım mekanizmasında difüzyonun ve erozyonun etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti

değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığını başka bir ifadesidir (Çizelge 4.8).



Şekil 4.27. p(DMAAm) kompozit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

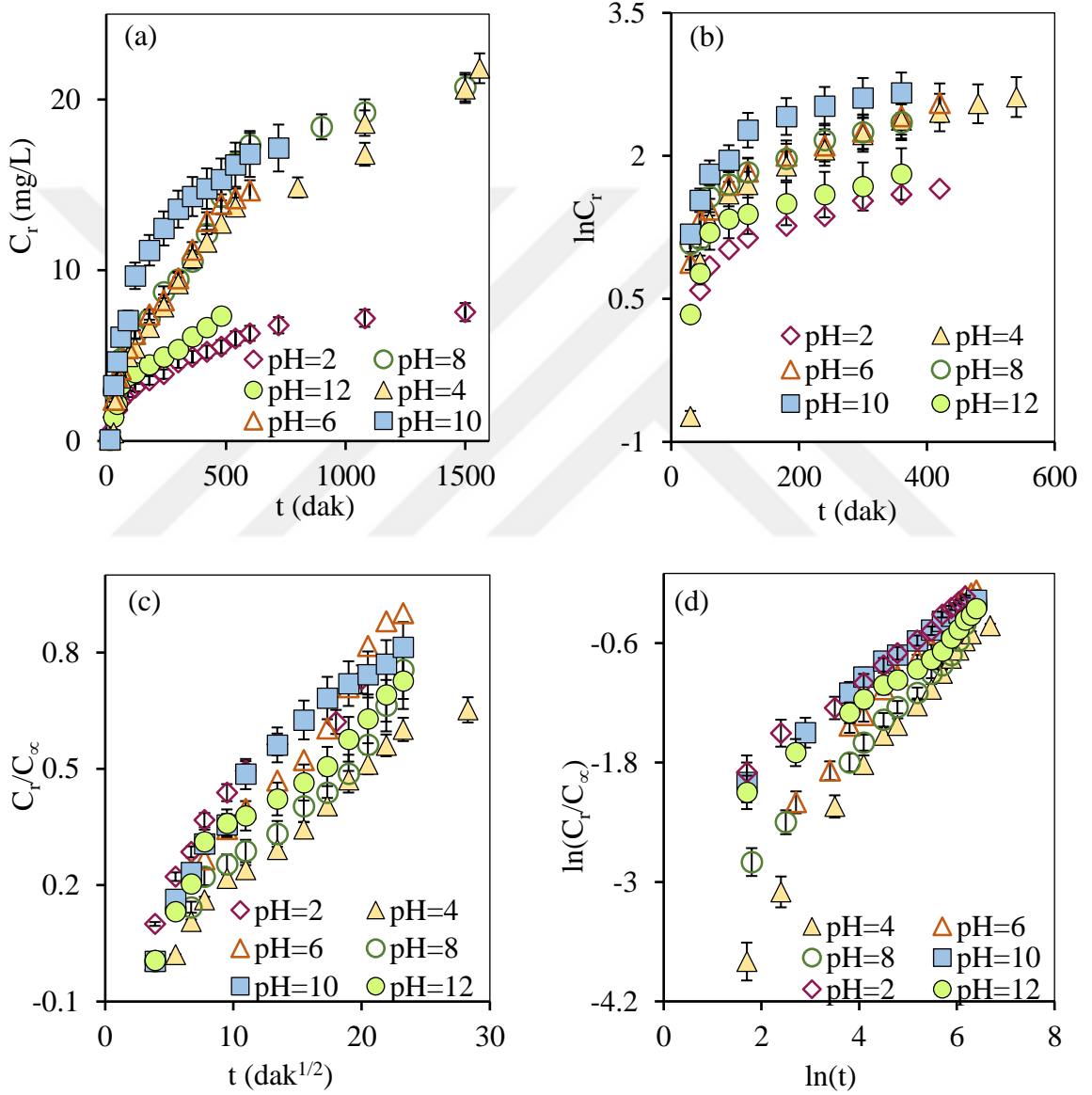
Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında elde edilen sülfat iyonu salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.30 ve 4.31’de ve salım parametreleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.28. p(DMAAm)/HCl komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Şekiller incelendiğinde (Şekil 4.30 ve 4.31) p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu tespit edilmiştir. p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyonal sabit değerleri (n) Çizelge 4.9’da gösterildiği gibi kuyu suyu için sırasıyla 0.27, 0.38 ve 0.26 olarak ve musluk suyu için sırasıyla 0.7, 0.84 ve 0.88 olarak bulunmuştur. Şekil 4.30’da, kuyu suyu ortamında tüm komposit hidrojellerin Fickian difüzyonuna uyduğu görülmüştür. Şekil 4.31’de,

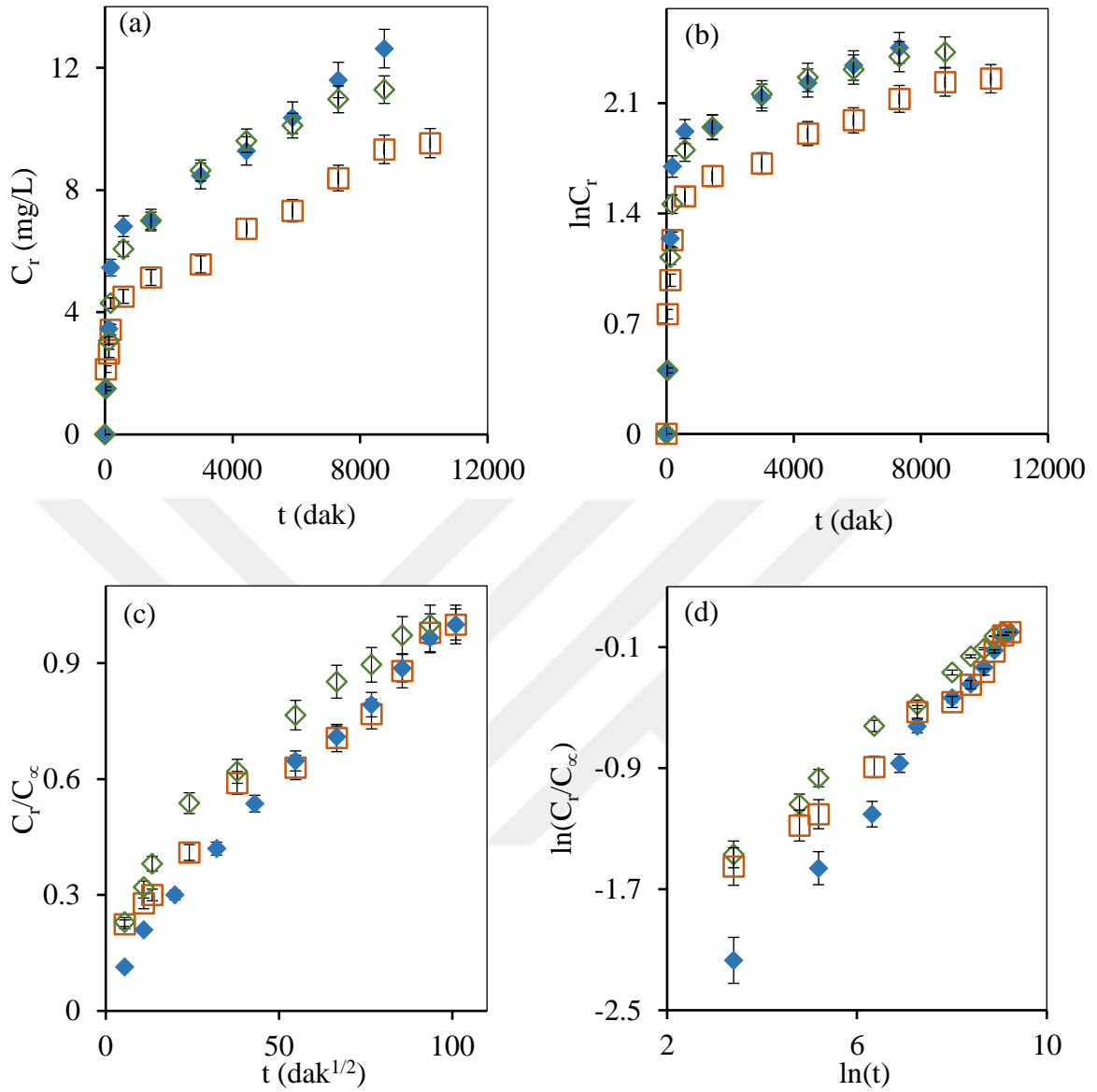
musluk suyu ortamında ise tüm komposit hidrojellerin Fickian (anormal) olmayan difüzyona uyduğu tespit edilmiştir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığının başka bir ifadesidir (Çizelge 4.9).



Şekil 4.29. p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Çizelge 4.8. Sülfat iyonunun p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

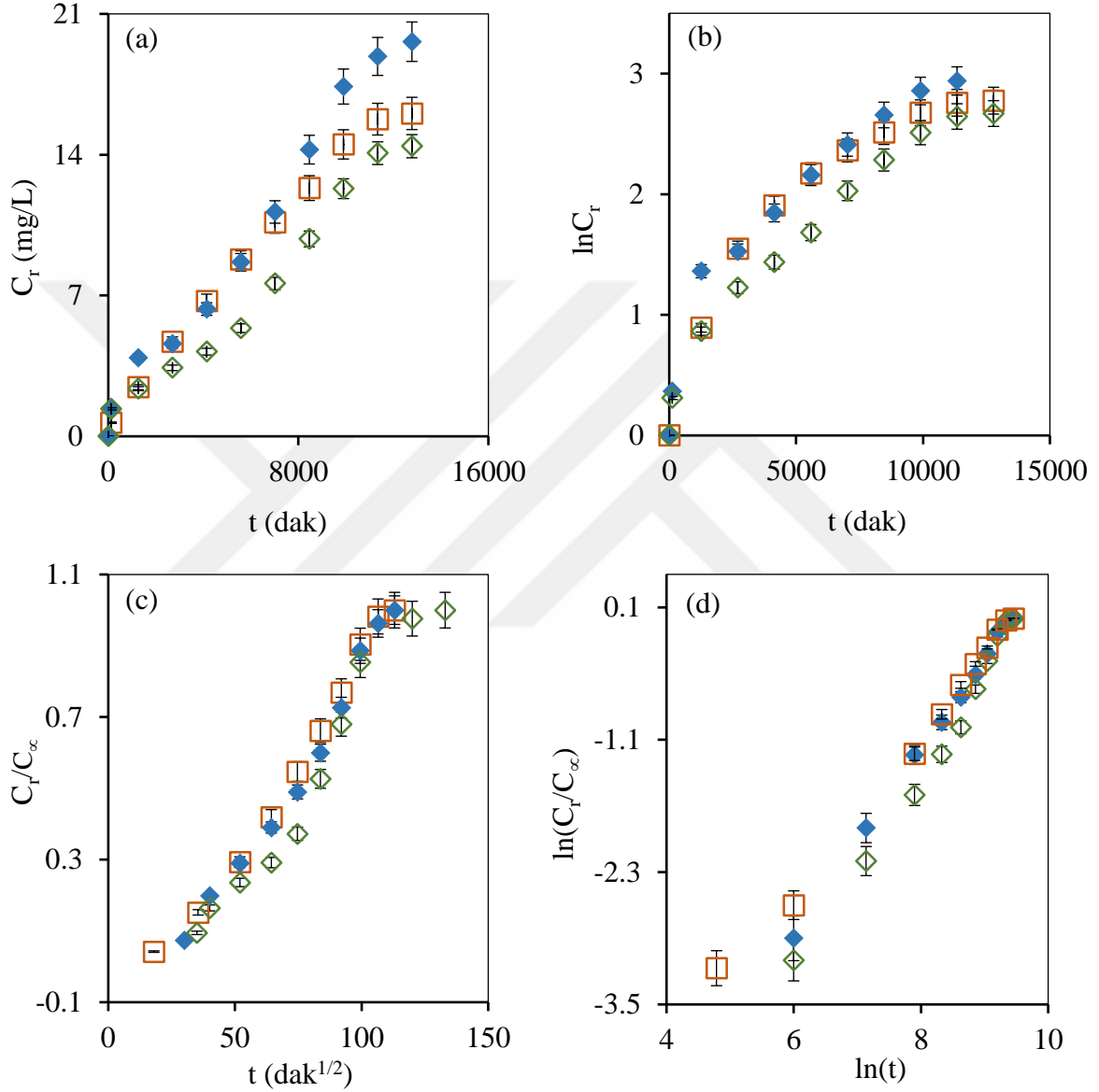
p(DMAAm)		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	2.47	3.66	5.11	4.57	5.77	2.83
Derece Kinetik	k_o	-0.006	-0.008	-0.009	-0.011	-0.013	-0.01
Birinci Derece	C_o	2.21	2.82	3.92	4.42	4.44	2.36
Kinetik	k_1	-0.002	-0.003	-0.002	-0.002	-0.003	-0.003
Higuchi	k_H	0.027	0.025	0.028	0.024	0.028	0.029
	R^2	0.9737	0.9706	0.9228	0.9874	0.958	0.9611
	n	0.45	0.45	0.43	0.42	0.41	0.24
Korsemeyer-	K_{KP}	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.11
Peppas	D	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9869	0.9904	0.9935	0.9941	0.9921	0.8751
p(DMAAm)/HCl		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	4.77	5.72	5.46	9.04	8.69	4.56
Derece Kinetik	k_o	-0.003	-0.005	-0.004	-0.004	-0.009	-0.01
Birinci Derece	C_o	2.94	2.34	3.96	4.69	4.27	3.65
Kinetik	k_1	-0.002	-0.005	-0.004	-0.004	-0.005	-0.003
Higuchi	k_H	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05
	R^2	0.9826	0.976	0.9775	0.9693	0.9604	0.9618
	n	0.52	0.72	0.48	0.5	0.58	0.5
Korsemeyer-	K_{KP}	0.03	0.009	0.05	0.03	0.02	0.04
Peppas	D	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0.9968	0.9927	0.9927	0.9979	0.9983	0.9907
p(DMAAm)/NaOH		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	2.48	3.85	2.5	4.66	4.81	1.71
Derece Kinetik	k_o	-0.005	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01
Birinci Derece	C_o	1.82	1.16	1.45	1.36	1.62	2.15
Kinetik	k_1	-0.003	-0.006	-0.006	-0.007	-0.008	-0.003
Higuchi	k_H	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03
	R^2	0.9306	0.9812	0.9841	0.9656	0.9514	0.9533
	n	0.38	0.67	0.58	0.54	0.38	0.38
Korsemeyer-	K_{KP}	0.08	0.01	0.02	0.02	0.08	0.06
Peppas	D	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$9.5 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.993	0.9877	0.9918	0.9901	0.9935	0.9903



Şekil 4.30. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).

Farklı pH değerlerindeki sülfat iyonu salım verilerine göre (Bkz. Çizelge 4.8), sülfat iyonu yüklü p(DMAAm) esaslı komposit hidrojin difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla $1.5 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $1.4 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $1.9 \cdot 10^{-5}$ (pH= 6), $1.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.3 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $2.2 \cdot 10^{-7}$ (pH= 12) cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, üre yüklü p(DMAAm)/HCl esaslı komposit hidrojin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $3.8 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $8.5 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $4.8 \cdot 10^{-5}$ (pH= 6), $3.4 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $5.8 \cdot 10^{-5}$ (pH=

10) ve $3.6 \cdot 10^{-5}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak bulunmuştur. Son olarak üre yüklü p(DMAAm)/NaOH esaslı kompozit hidrojelin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $1.7 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $5.4 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $8.9 \cdot 10^{-5}$ (pH= 6), $3.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.6 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $9.5 \cdot 10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 4.8).



Şekil 4.31. Musluk suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH kompozit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm), ◆ p(DMAAm)/HCl, ◇ p(DMAAm)/NaOH).

Kuyu suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Çizelge 4.9) sırasıyla $1.6 \cdot 10^{-7}$, $8.2 \cdot 10^{-7}$ ve $1.8 \cdot 10^{-7}$ cm^2/dak 'dır. Musluk suyu ortamında p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Çizelge 4.9) sırasıyla $3.9 \cdot 10^{-6}$, $5.1 \cdot 10^{-6}$ ve $6 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak 'dır.

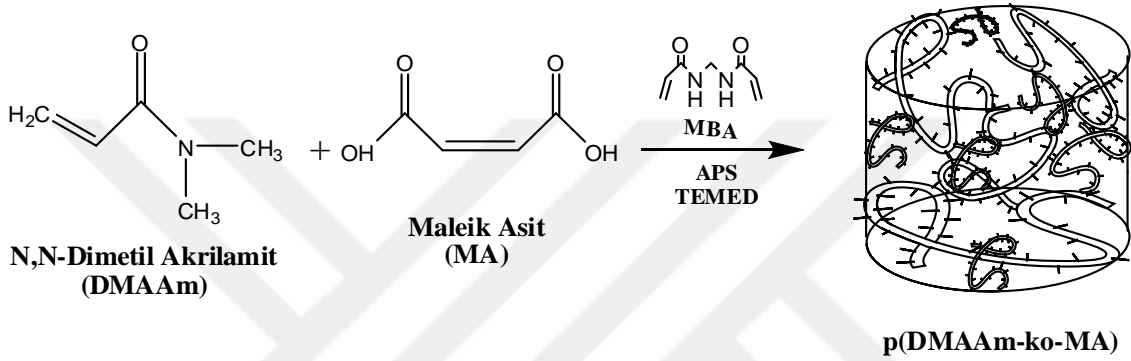
Çizelge 4.9. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında sülfat iyonunun p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl ve p(DMAAm)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

		Kuyu Suyu		
Model		p(DMAAm)	p(DMAAm)/HCl	p(DMAAm)/NaOH
Sıfırıncı	C_0	3.32	3.71	3.48
Derece Kinetik	k_0	-0.0007	-0.001	-0.001
Birinci Derece	C_0	2.73	3.08	3
Kinetik	k_1	-0.0001	-0.0002	-0.0002
Higuchi	k_H	0.008	0.01	0.01
	R^2	0.9848	0.9933	0.9726
	n	0.27	0.38	0.26
Korsemeier-	K_{KP}	0.08	0.03	0.1
Peppas	D	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$8.2 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9822	0.9939	0.9964
		Musluk Suyu		
Model		p(DMAAm)	p(DMAAm)/HCl	p(DMAAm)/NaOH
Sıfırıncı	C_0	1.17	0.75	0.38
Derece Kinetik	k_0	-0.001	-0.002	-0.001
Birinci Derece	C_0	1.57	1.88	1.58
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0002	-0.0002
Higuchi	k_H	0.01	0.01	0.01
	R^2	0.9808	0.988	0.9785
	n	0.7	0.84	0.88
Korsemeier-	K_{KP}	0.001	0.0004	0.0002
Peppas	D	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9938	0.9886	0.9887

4.2. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH Esaslı Komposit Hidrojeller

4.2.1. Komposit hidrojenlerin sentezi

Üretilen komposit hidrojenin kimyasal yapısı Şekil 4.32’de verilmiştir. Bu şekilde DMAAm monomeri ile MA yardımcı monomerinin, MBA çapraz bağlayıcısı ve APS başlatıcısı eşliğinde polimerizasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



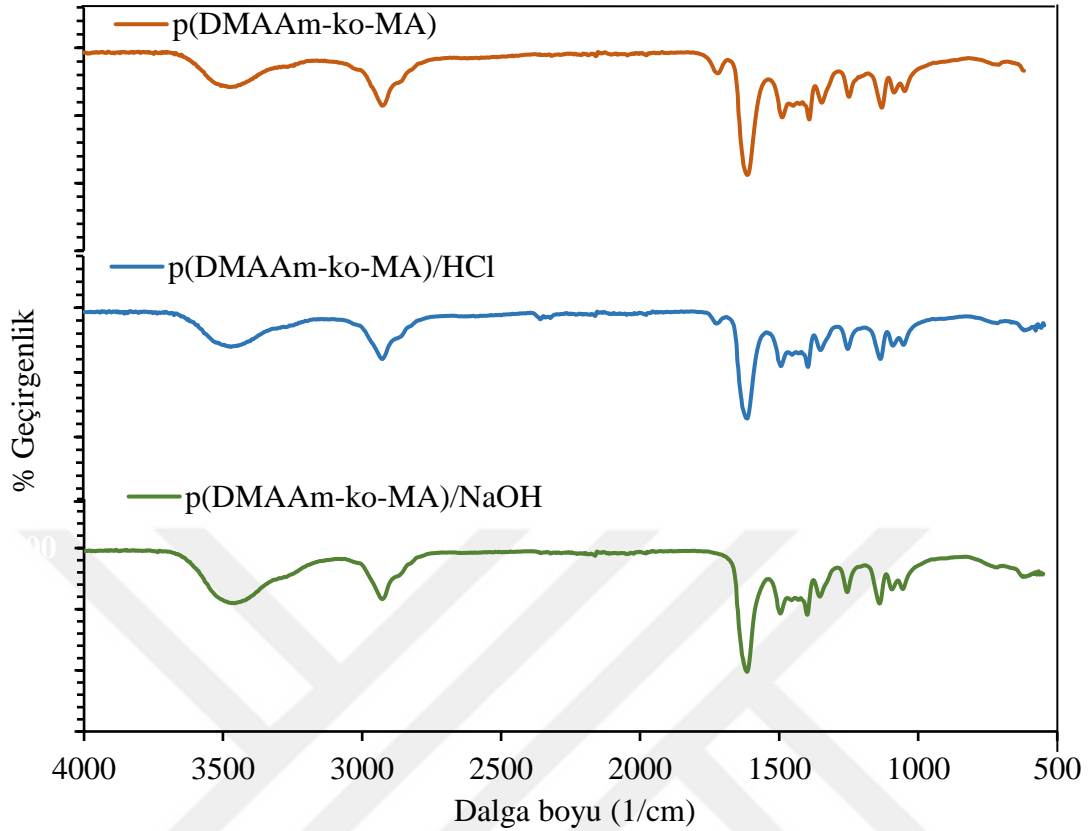
Şekil 4.32. p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojeninin kimyasal yapısı.

Modifikasyon reaksiyonu ile p(DMAAm-ko-MA) yapısındaki karboksilik asit grupları anyonik veya katyonik gruplara dönüşebilir. Modifikasyon işleminden sonra gerçekleşen yapısal değişiklik ise komposit hidrojenin FT-IR (Şekil 4.33) ve TGA (Şekil 4.34) analiz sonuçlarında farklılık oluşturmuştur. Ayrıca, saf su ortamında ve farklı pH değerindeki çözelti ortamlarında şişme kapasitelerinin de değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.35-4.37).

4.2.2. p(DMAAm-ko-MA) esaslı komposit hidrojenlerin karakterizasyonu

4.2.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre analizi

Hazırlanan p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojenlerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaç ile MBA ile çapraz bağlanmış komposit hidrojenlerin spektrumları Şekil 4.33’de 4000-650 1/cm dalga boyu aralığında elde edilmiştir.

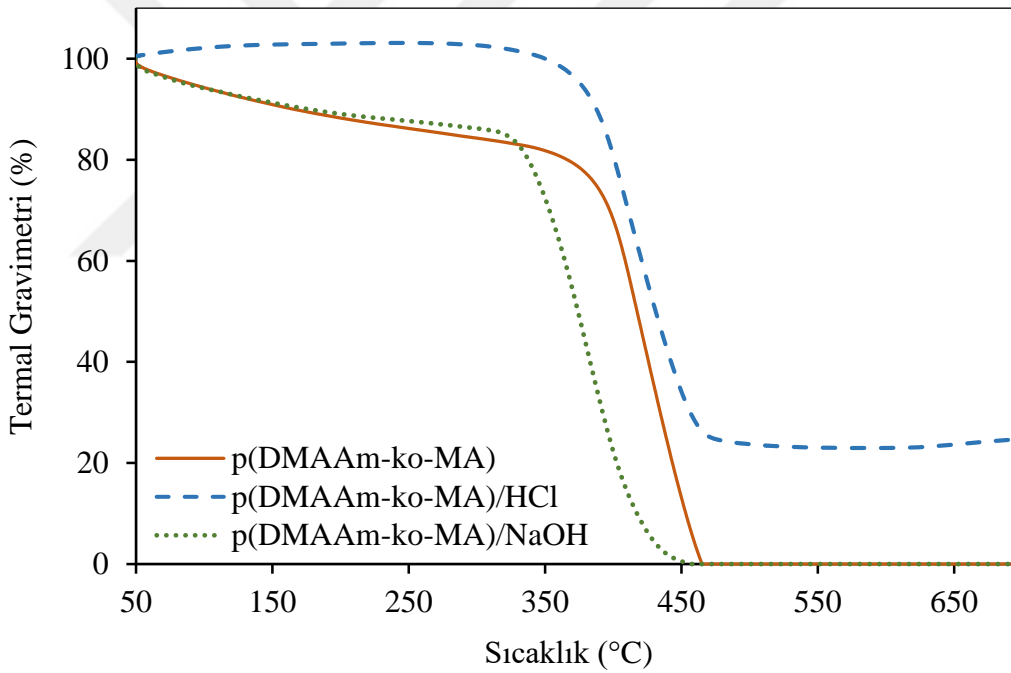


Şekil 4.33. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin FT-IR spektrumu.

p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerine ait spektrumlar incelendiğinde 3700-3100 1/cm dalga boyu aralığında görülen geniş pik -OH bandını göstermektedir. 3469 1/cm, 3476 1/cm ve 3460 1/cm dalga boyunda görülen piklerin ise N-H gerilmelerine ait pikler olduğu tespit edilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojeli asit ve baz ile modifiye edildikten sonra N-H pikinin derinliğinde ve -OH pikinin genişliğinde değişimler olduğu gözlenmiştir. 2924 1/cm’de oluşan pikler ise DMAAm, MA ve MBA ait olan C-H gerilmelerini temsil etmektedir. 1619 1/cm’de oluşan pikler ise DMAAm, MA ve MBA’ye ait olan C=O gerilmelerini temsil etmektedir. Akrlamit’e ait C-N gerilimi 1400 1/cm civarındadır ve bu gerilimin modifikasyondan sonra azaldığı tespit edilmiştir. Tüm bunlara ilaveten p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelin de 1724 1/cm dalga boyunda karboksilik asit gruplarına ait olan piki, hidrojelin asit ile modifikasyonundan sonra azaldığı ve baz ile modifikasyonundan sonra ise ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Sonuçlar komposit hidrojel yüzeyinin modifiye olduğunun başka bir göstergesidir.

4.2.2.2. Termogravimetrik analizi

Hazırlanan p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojelilerin termal bozunma davranışlarını incelemek için Termogravimetrik analizden faydalanılmıştır. Şekil 4.34 incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelinin iki basamakta bozunma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. İlk olarak 50 °C'den 339 °C'ye kadar olan sıcaklık artışında kütle kaybı yaklaşık % 17.4'e ulaşmıştır. İkinci basamak da ise sıcaklık 339 °C'den 476 °C'ye yükseldiğinde kütle kaybı yaklaşık % 82.6'ya çıkmıştır. 476 °C'nin sonunda ise toplam % 100'lük bir kütle kaybı elde edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA)/HCl komposit hidrojelinin termal bozunması ise tek basamakta gerçekleşmiştir. Kütle kaybı 280 °C sıcaklıkta başlamış ve 539 °C sıcaklığa ulaşıldığında toplam kütle kaybı % 76.9'a ulaşmıştır.



Şekil 4.34. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelilerin termal analizi.

Son olarak, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelinin termal bozunması da yine iki basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta kütle kaybı 327 °C'nin sonunda yaklaşık % 15.7'ye ulaşmıştır. İkinci basamaktaki bozunma ise 327-459 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir ve bu aralıktaki kütle kaybı % 84.3'e çıkmıştır. 459 °C'nin sonunda toplam kütle kaybı % 100'e ulaşmıştır. Tüm termogravimetrik analizlerden elde

edilen sonuçlara göre, ilk andaki kütle kayıpları yapıdaki serbest su moleküllerinin ve hafif uçucu bileşiklerin uzaklaşması ile, ikinci basamaktaki kütle kayıpları ise komposit hidrojenlerin ana zincirlerinin ve çapraz bağlarının kırılması ile açıklanabilir (Bauri ve ark., 2013; Bennour ve Louzri, 2014). Ayrıca elde edilen verilere göre, p(DMAAm-ko-MA) esaslı komposit hidrojenin asit ile modifikasyonundan sonra artan sıcaklık değerine karşı dayanımının iyi olduğu ve % 100 bir bozunma göstermediği tespit edilmiştir.

4.2.2.3. Şişme analizi

Kuru p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişiminin gözlenebilmesi ve şişme denge değerlerinin tayin edilebilmesi için şişme analizleri farklı su tipleri (saf su, musluk suyu, kuyu suyu, baraj suyu) ve farklı pH (2-12) çözeltileri içerisinde yapılmıştır. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin kuru ve saf su ortamında şişmiş fotoğrafları Şekil 4.35’de gösterilmiştir.

Farklı su tiplerinde gerçekleştirilen şişme analizi sonuçları Şekil 4.36’da detaylı bir şekilde verilmiştir. Şekil incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin en iyi şişme davranışını saf su ortamında gösterdiği tespit edilmiştir.

Zamana karşı farklı su tiplerinde gerçekleştirilen şişme deneylerinden elde edilen veriler tek tek incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

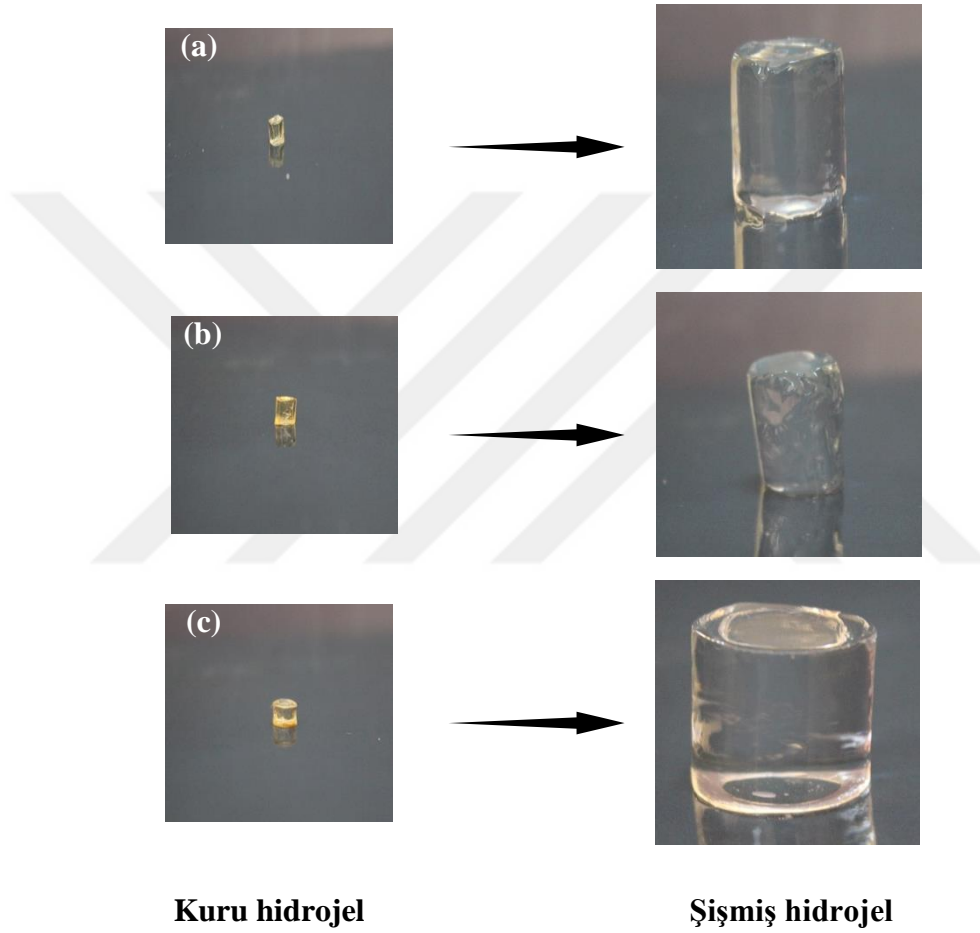
Saf su ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin dengeye 1980’inci dakikadan sonra ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 4180, % 3367.8 ve % 6106.3 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.36).

Musluk suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin dengeye 1000’inci dakikadan sonra ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 2357.8, % 3323.5 ve % 1074.4 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.36).

Kuyu suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin dengeye

3300'üncü dakikadan sonra ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 2483.5, % 3773.8 ve % 2781.8 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.36).

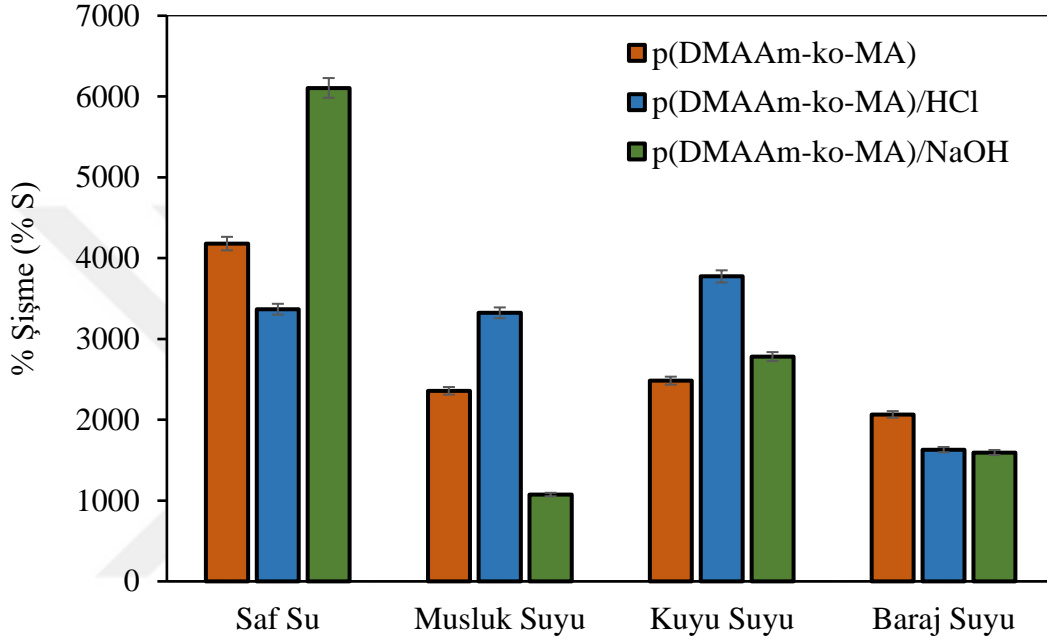
Baraj suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelilerin dengeye 2730'uncu dakikadan sonra ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 2065.4, % 1630.2 ve % 1593.9 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.36).



Şekil 4.35. Kuru ve saf su ortamında şişmiş komposit hidrojelilerin fotoğrafları a. p(DMAAm-ko-MA), b. p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve c. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH.

Her üç komposit hidrojel başlangıçta hızlı su absorplama özelliği göstermiş ve daha sonra yavaşlayan bir eğilim izlemiştir (Şekil 4.36). Farklı su tiplerinde şişme özelliklerindeki değişiklik ortamda iyon hareketliliğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle diğer su tiplerine göre saf su ortamında iyon hareketliliğinin yok denecek kadar az olması komposit hidrojelilerin daha yüksek şişme değerine

ulaşmasına neden olmuştur. Ayrıca, MA'in komposit hidrojelın yapısına girmesiyle denge şişme oranında önemli artışlar olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni DMAAm monomerine oranla MA monomerinde hidrofilik grupların fazlalığıdır. Elde edilen şişme verilerine göre, p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelının asit ve baz ile modifikasyonundan sonra farklı su tiplerinde farklı şişme davranışı göstermesi modifikasyon sonucunda hidrofilik özelliğinin değiştiği ile açıklanabilir.

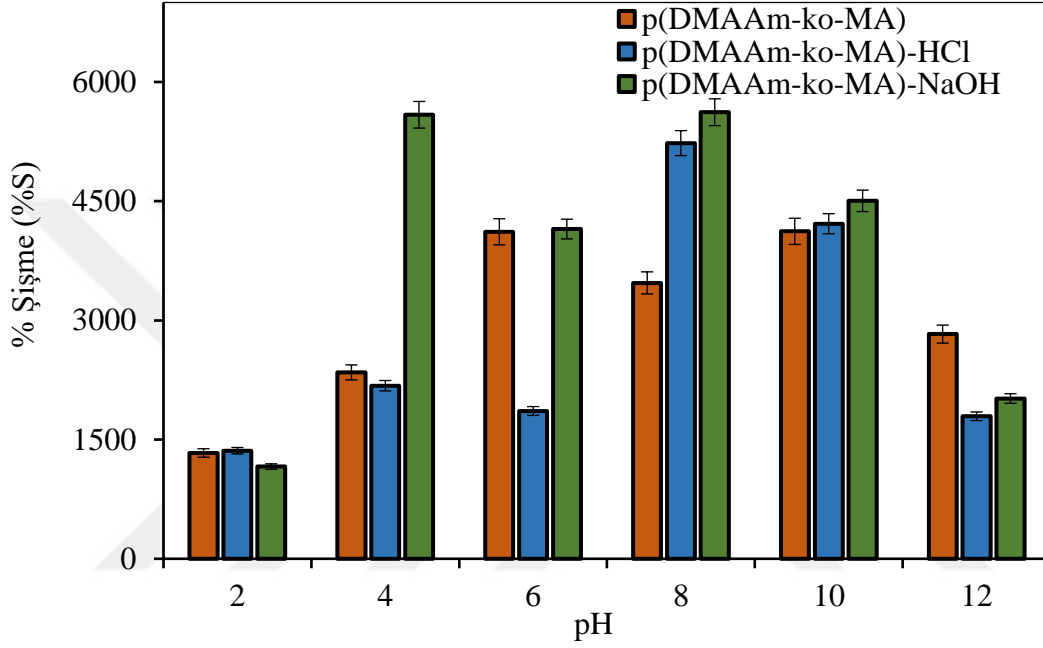


Şekil 4.36. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu içinde zamana bağlı şişme davranışları (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).

p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin şişme davranışları oda sıcaklığında pH 2'den 12'ye kadar hazırlanan sıvı ortamlarında tayin edilmiştir. Analizler materyal-yöntem bölümünde anlatıldığı şekliyle yapılmış ve elde edilen veriler grafiğe alınarak Şekil 4.37'de sunulmuştur. p(DMAAm) komposit hidrojeli yapısında iyonlaşabilen grup içermediğinden pH'a karşı duyarlı değildir. Ancak komposit hidrojel yapısına MA yardımcı monomeri eklendiğinde p(DMAAm-ko-MA) yapısında iyonlaşabilen grupların sayısı artmakta ve pH değerlerindeki değişimlere karşı duyarlı hale geldiği görülmektedir (Mohan ve ark., 2006). Bununla birlikte, p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojeli asit ve

baz ile modifiye edildikten sonra iyonlaşabilen grupların anyonik ve katyonik özellikleri artmış, farklı pH değerlerinde farklı şişme davranışları göstermiştir.

Şekil 4.37’de görüldüğü gibi p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojelilerin maksimum denge şişme değerlerinin sırasıyla pH 10’da % 4120’ye, pH 8’de % 5230.5’e ve pH 8’de % 5619.1’e ulaştığı görülmüştür.

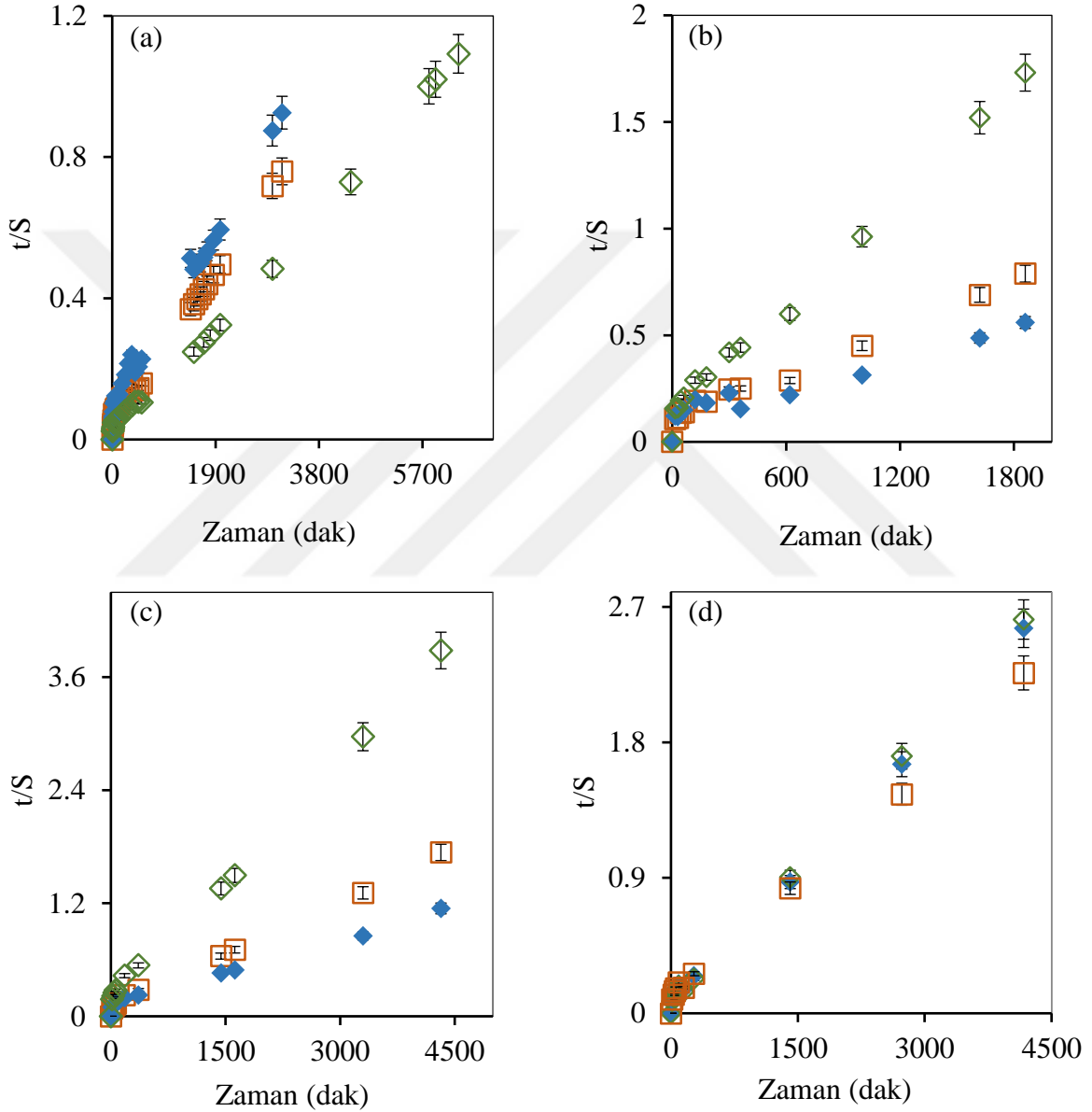


Şekil 4.37. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelilerin pH’ın bir fonksiyonu olarak şişme davranışları (0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilavesi) (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).

4.2.2.4. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması

Hazırlanan p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelilerin farklı su tiplerindeki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s ($g_{jel}/(g_{su} \cdot dak)$), başlangıç şişme hızı, r_0 ($g_{su}/(g_{jel} \cdot dak)$) ve denge şişme değeri, S_{mak} , Eşitlik (3.3) yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.10’da verilmiştir. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 4.38 (a-d)’de verilen t ’ye karşı t/S değerlerinin grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır. Şekil 4.38 incelendiğinde elde edilen doğrusal grafik komposit hidrojelilerin şişme kinetiklerinin ikinci dereceden kinetik eşitliğe uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.10'dan da görüleceği üzere komposit hidrojenlerin % S değerleri ile S_{mak} değerleri karşılaştırıldığında kinetik model ile şişme deneyleri uyumludur ve bu durum S_{mak} ile % S değerleri arasındaki benzerlik ile açıklanmaktadır. Komposit hidrojenlerin modifikasyondan önce ve sonra sahip olduğu başlangıç şişme hızlarındaki değişiklik hidrofilik yapının farklı olduğunun başka bir ifadesidir.



Şekil 4.38. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin şişme kinetiği eğrileri: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).

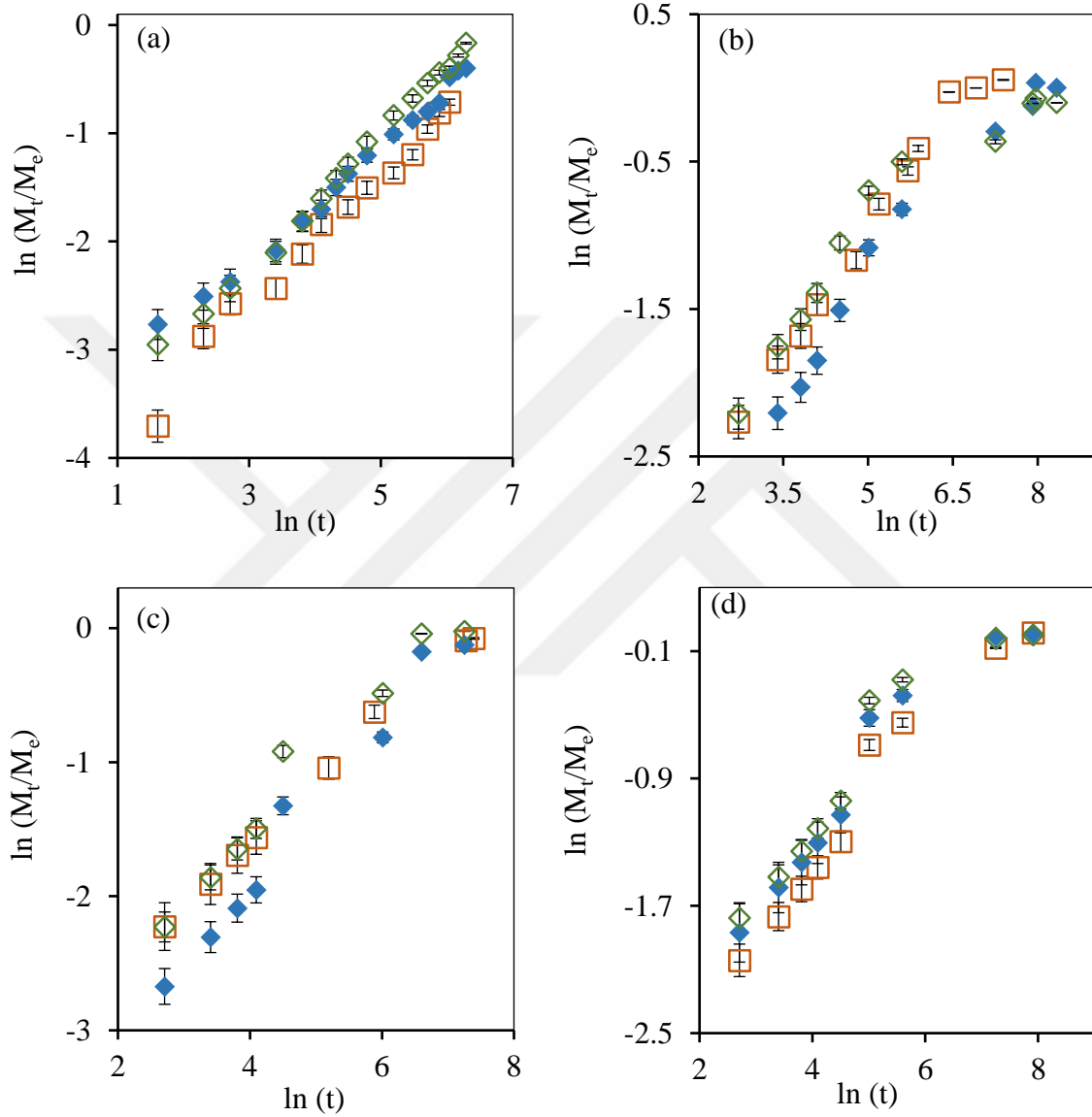
Çizelge 4.10. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde şişme parametreleri

Su Tipi	Komposit Hidrojel	% S ($\frac{g_{su}}{g_{jel}}$)	S_{mak} ($\frac{g_{su}}{g_{jel}}$)	r_0 ($\frac{g_{su}}{(g_{jel} \cdot dak)}$)	k_s ($\frac{g_{jel}}{(g_{su} \cdot dak)}$)
Saf Su	p(DMAAm-ko-MA)	4092.3	5000	17.2	$6.87 \cdot 10^{-7}$
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	3359.5	3333.3	11.2	$1.01 \cdot 10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	6106.3	5000	35.1	$1.4 \cdot 10^{-6}$
Musluk Suyu	p(DMAAm-ko-MA)	2357.8	2500	9.79	$1.57 \cdot 10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	3323.5	5000	9.08	$3.63 \cdot 10^{-7}$
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	1074.4	1111.1	7.76	$6.29 \cdot 10^{-6}$
Kuyu Suyu	p(DMAAm-ko-MA)	2483.5	2500	10.4	$1.66 \cdot 10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	3773.8	5000	9.81	$3.93 \cdot 10^{-7}$
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	2781.8	3333.3	14.3	$1.29 \cdot 10^{-6}$
Baraj Suyu	p(DMAAm-ko-MA)	2065.4	2000	10.9	$2.74 \cdot 10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	1630.2	1111.1	9.35	$7.57 \cdot 10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	1593.9	1666.7	11.5	$4.12 \cdot 10^{-6}$

p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojeller saf su ortamındaki şişme deneyleri sonucuna sırasıyla % 4092.3, % 3359.5 ve % 6106.3 şişme değeri gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler sırasıyla % 5000, % 3333.3 ve % 5000 olarak hesaplanmıştır. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin musluk suyu ortamında ulaştıkları maksimum şişme değerleri sırasıyla % 2357.8, % 3323.5 ve % 1074.4 iken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler sırasıyla % 2500, % 5000 ve % 1111.1 olarak hesaplanmıştır. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin kuyu suyu ortamında ulaştıkları denge şişme değerleri, sırasıyla, % 2483.5, % 3773.8 ve % 2781.8 iken, S_{mak} değerleri sırasıyla % 2500, % 5000 ve % 3333.3 olarak tespit edilmiştir. Son olarak, baraj suyu ortamında şişme davranışları incelenen p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojeller için, % S değerleri sırasıyla, % 2065.4, % 1630.2 ve % 1593.9 iken, S_{mak} değerleri sırasıyla % 2000, % 1111.1 ve % 1666.7 arasındadır (Çizelge 4.10).

Sentezlenmiş komposit hidrojellerin difüzyon özelliklerini incelemek için çizilen $\ln t - \ln F$ grafiği Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Şekil 4.39'da verilen doğruların eğiminden

difüzyon üsteli n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti k değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.11’de verilmiştir. Difüzyon katsayısı değerleri ise Eşitlik (3.5) yardımıyla tespit edilmiştir. Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir.



Şekil 4.39. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (\square p(DMAAm-ko-MA), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).

Çizelge 4.11’de görüldüğü üzere, saf su ortamında gerçekleştirilen şişme deneylerinde, hazırlanan çapraz bağlı komposit hidrojenlerin n değerleri 0.53 ile 0.62 arasında değişim göstermektedir. Bu değerler $0.45 < n < 0.89$ aralığındadır ve saf su

ortamında kompozit hidrojellerin su difüzyonunun Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girdiği düşünülmektedir. Dolayısıyla kompozit hidrojellerin şişme davranışını hem difüzyonun hem de durulmanın etkilediği söylenebilir. Musluk suyu ortamında gerçekleştirilen şişme deneylerinde ise p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH kompozit hidrojellerin n değerleri sırasıyla 0.47 ve 0.29'dur. Bu değerler 0.45'den küçük olan değer için su difüzyonunun Fick tipi difüzyon sınıfına girdiği ve şişmenin, difüzyon olayı ile denetlendiği söylenebilir. 0.45'den büyük olan değer için Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon söz konusudur. p(DMAAm-ko-MA) kompozit hidrojel için n değeri 0.53'dür ve Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon söz konusudur. Kuyu suyu ortamında gerçekleştirilen şişme deneylerinde ise p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH kompozit hidrojellerin n değerleri sırasıyla 0.59 ve 0.51'dir ve Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon söz konusudur. p(DMAAm-ko-MA) kompozit hidrojel için n değeri 0.47'dir ve Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon söz konusudur. Son olarak baraj suyu ortamında gerçekleştirilen şişme deneylerinde, her üç kompozit hidrojel için n değerinin 0.37 ile 0.42 arasında değiştiği ve Fick tipi difüzyona uyduğu söylenebilir.

Çizelge 4.11. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH kompozit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

Su Tipi	Kompozit Hidrojel	n	k (1/dak)	R ²	D (cm ² /dak)
Saf Su	p(DMAAm-ko-MA)	0.61	0.012	0.982	6.48*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	0.53	0.023	0.9913	5.98*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	0.62	0.017	0.9958	1.25*10 ⁻⁴
Musluk Suyu	p(DMAAm-ko-MA)	0.53	0.026	0.9806	6.52*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	0.47	0.024	0.9706	1.81*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	0.29	0.103	0.9127	2.69*10 ⁻⁶
Kuyu Suyu	p(DMAAm-ko-MA)	0.47	0.031	0.997	1.34*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	0.59	0.014	0.9753	2.91*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	0.51	0.029	0.9664	2.97*10 ⁻⁵
Baraj Suyu	p(DMAAm-ko-MA)	0.42	0.044	0.9528	1.72*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	0.39	0.059	0.9268	8.8*10 ⁻⁶
	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	0.37	0.07	0.8991	7.06*10 ⁻⁶

Saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm-ko-MA) esaslı komposit hidrojinin difüzyon katsayısı değerinin ise sırasıyla $6.48 \cdot 10^{-5}$, $6.52 \cdot 10^{-5}$, $1.34 \cdot 10^{-5}$ ve $1.72 \cdot 10^{-5}$ cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm-ko-MA)/HCl esaslı komposit hidrojinin difüzyon katsayısı değerinin sırasıyla $5.98 \cdot 10^{-5}$, $1.81 \cdot 10^{-5}$, $2.91 \cdot 10^{-5}$ ve $8.8 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Son olarak saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojinin difüzyon katsayısı değerinin sırasıyla $1.25 \cdot 10^{-4}$, $2.69 \cdot 10^{-6}$, $2.97 \cdot 10^{-5}$ ve $7.06 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir (Bkz. Çizelge 11). Çizelge 4.11’de difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde, komposit hidrojel yapısına MA yardımcı monomeri eklendiğinde etkin bir değişim olduğu söylenebilir. Ayrıca modifikasyon işleminden sonra komposit hidrojellerin difüzyon katsayılarında musluk ve baraj suyu ortamlarına azalma, saf su ve kuyu suyu ortamlarında ise artış gözlenmiştir. Azalmanın sebebi olarak musluk ve baraj suyu ortamlarında bulunan iyonların su difüzyonunu engellediği ifade edilebilir. Artışın nedeni ise ortamda daha az iyon hareketliliği olması ve bunun su difüzyonu için engel teşkil etmemesi düşünülebilir.

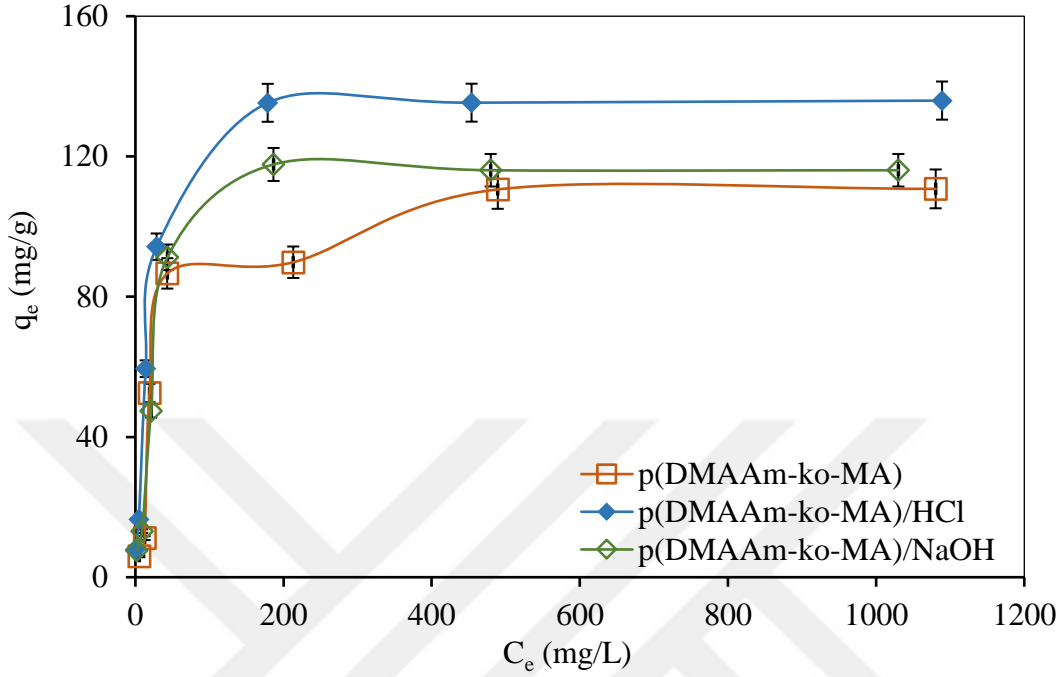
4.2.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelereinin absorpsiyonu

4.2.3.1. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun absorpsiyona etkisi

Komposit hidrojeller tarafından üre ve sülfat iyonu absorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi oda sıcaklığında ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), saf su pH’da (pH 6.5) ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Komposit hidrojinin gram başına absorpladığı üre miktarının başlangıç konsantrasyonu değerlerine göre değişimi Şekil 4.40’da gösterilmiştir. Şekil 4.40 incelendiğinde, ürenin başlangıç derişimi arttıkça absorpsiyon kapasitesinin her üç komposit hidrojel için de arttığı, belirli bir derişimden sonra ise sabit kaldığı görölmüştür. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları maksimum üre miktarları sırasıyla 110.8 mg/g, 135.9 mg/g ve 116.1 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere göre absorpsiyon kapasitesi en yüksek olan komposit hidrojinin asit ile modifiye edilmiş p(DMAAm-ko-MA)/HCl olduğu gözlenmiştir. Bu durum p(DMAAm-ko-MA) hidrojinin asit ile modifikasyonundan sonra yapısında absorpsiyona elverişli katyonik aktif bölgelerin daha

fazla oluştuğuyla açıklanabilir ve buna bağlı olarak asidik özellik gösteren üreyi daha iyi absorpladığı düşünülebilir.



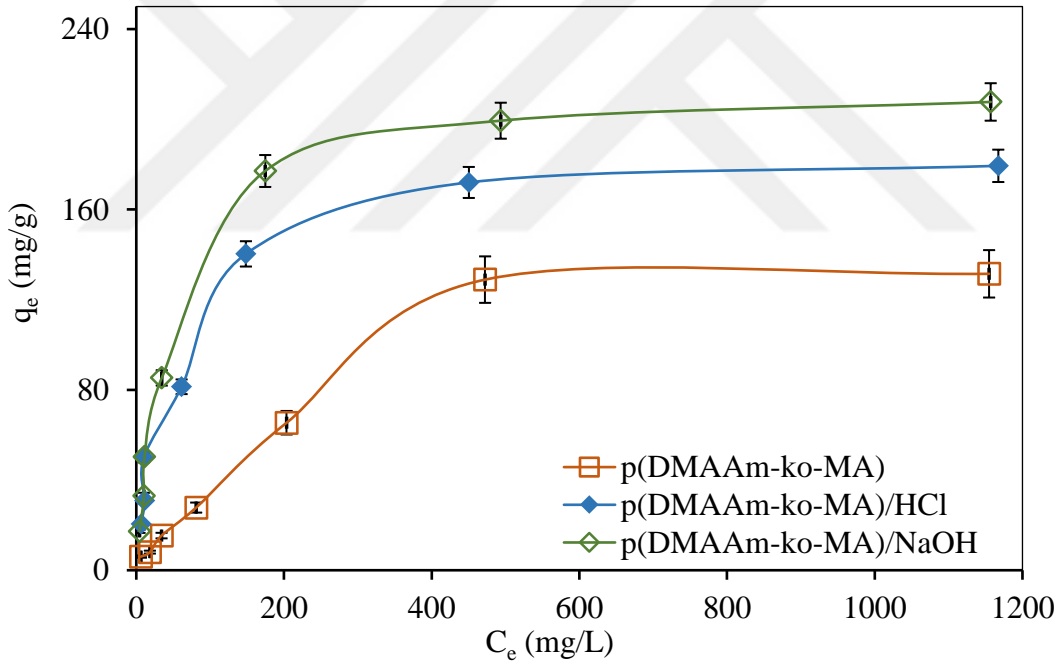
Şekil 4.40. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonunun q_e - C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).

Komposit hidrojinin gram başına absorpladığı sülfat iyonu miktarının başlangıç konsantrasyonu değerlerine göre değişimi Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Şekil 4.41 incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları maksimum sülfat iyonu miktarları sırasıyla 131.5 mg/g, 179.4 mg/g ve 207.7 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere göre absorpsiyon kapasitesi en yüksek olan komposit hidrojinin p(DMAAm-ko-MA)/NaOH olduğu gözlenmiştir. Bu durum p(DMAAm-ko-MA)/NaOH hidrojinin baz ile modifikasyonundan sonra yapısında absorpsiyona elverişli katyonik aktif bölgelerin arttığı ile açıklanabilir.

4.2.3.2. pH değerinin absorpsiyona etkisi

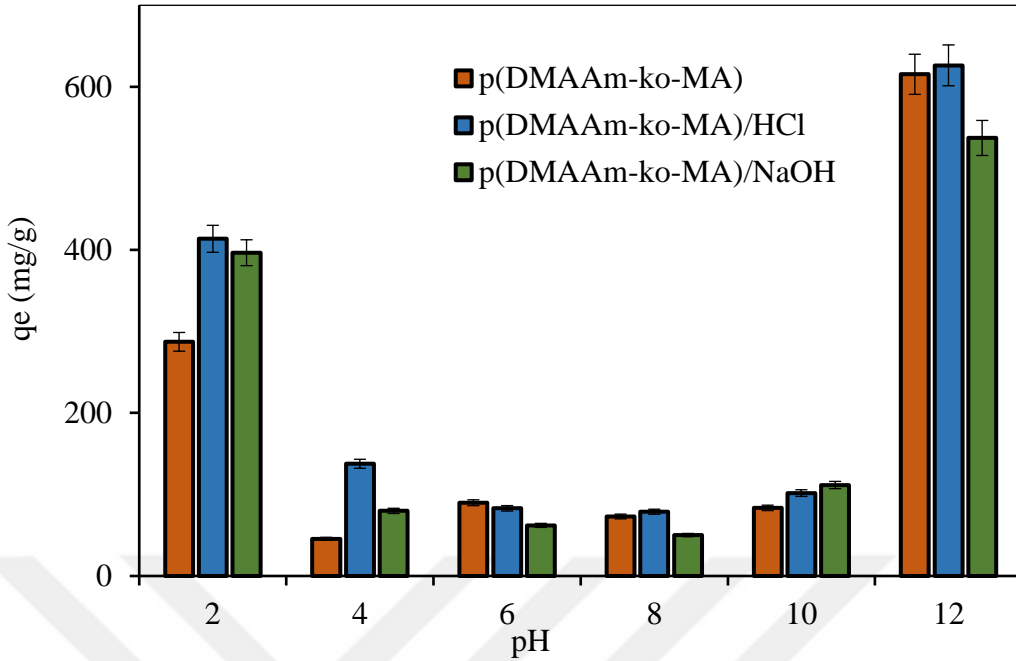
Komposit hidrojel kullanılarak üre ve sülfat iyonu absorpsiyonunun da pH'ın etkisi, 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu ve oda sıcaklığı baz alınarak incelenmiştir.

Farklı pH değerlerinde komposit hidrojenlerin gram başına absorpladıkları üre miktarları Şekil 4.42’de gösterilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde, ortamın pH’nın çok önemli bir rol oynadığı Şekil 4.42’de görülmüştür. Şekile dikkat edilirse pH 4, pH 6, pH 8, pH 10’da üre adsorpsiyonunun daha az, pH 2 ve pH 12 de ise üre adsorpsiyonunun daha fazla olduğu görülmüştür. Düşük ve yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitelerinin artması komposit hidrojenlerin adsorpsiyon ile beraber modifikasyona uğradığı ve bu nedenle yapısındaki anyonik aktif bölgelerin artmasına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülebilir. pH 4’den pH 10’a kadar olan adsorpsiyon değerleri arasında gözlemlenen durumda ise ortamda bulunan hidrojen ve hidroksit iyonları, üre ile komposit hidrojenin yapısına tutunma konusunda rekabete girmiş olabilir ve iyonlar arasındaki bu rekabet nedeniyle adsorpsiyon kapasiteleri düşmüş olabilir (Vadivelan ve Kumar, 2005).



Şekil 4.41. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin sülfat iyonu adsorpsiyonunun q_e - C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).

Şekil 4.42 incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin maksimum üre miktarları pH 12’de gözlemlenmiş olup değerleri ise sırasıyla, 615.4 mg/g, 626.3 mg/g ve 537.3 mg/g’dir.



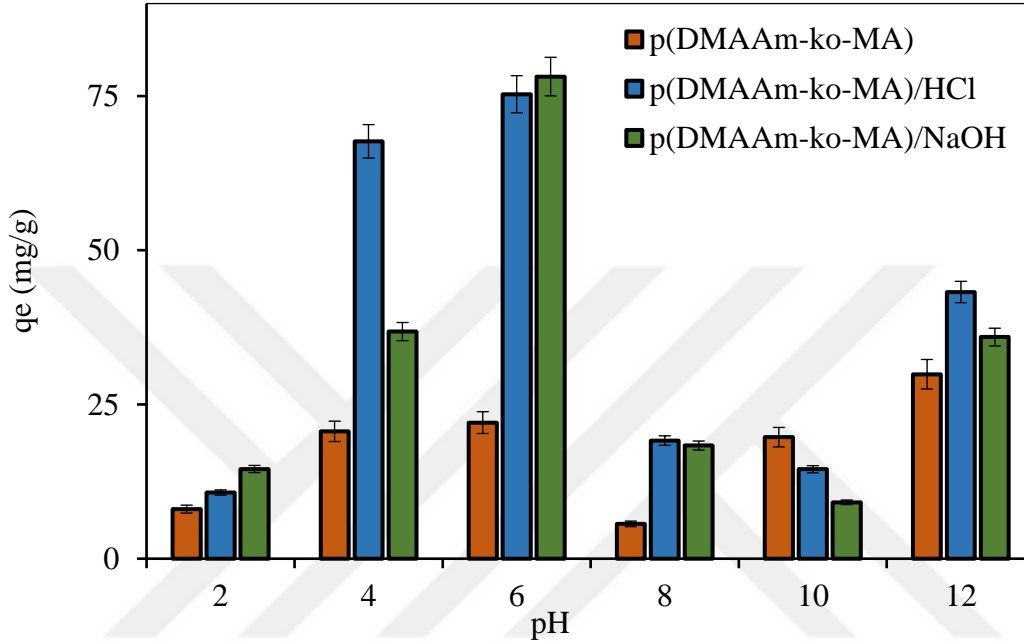
Şekil 4.42. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelilerin üre absorpsiyonuna pH'nın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).

Farklı pH değerlerinde komposit hidrojelilerin gram başına absorpladıkları sülfat iyonu miktarları Şekil 4.43'de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelilerin maksimum sülfat iyonu miktarları sırasıyla, pH 12'de 29.9 mg/g, pH 6'da 75.3 mg/g ve pH 6'da 78.2 mg/g'dır.

4.2.3.3. Sıcaklığın absorpsiyona etkisi

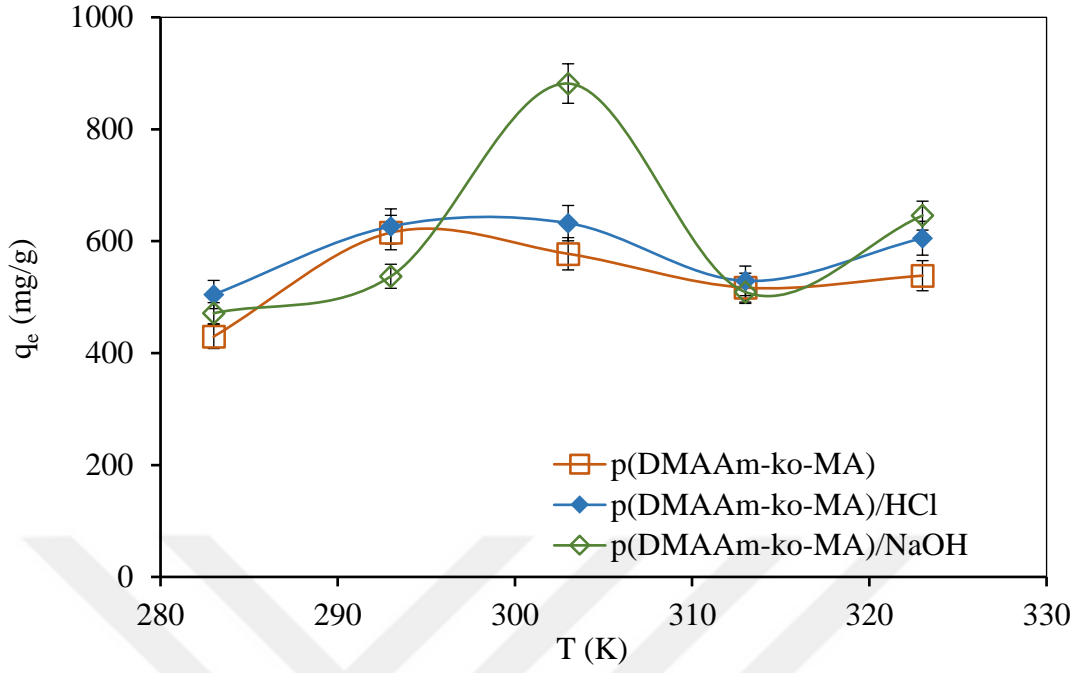
Komposit hidrojel tarafından üre ve sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda ve pH 12'de incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda komposit hidrojelilerin gram başına absorpladıkları üre miktarları Şekil 4.44'de gösterilmiştir. Şekil 4.44 incelendiğinde her üç komposit hidrojelin artan sıcaklıkla dalgalanan bir absorpsiyon aktivitesi gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum komposit hidrojel yapısına giren MA monomerinin sahip olduğu karboksilik asit gruplarının farklı sıcaklıklarda farklı iyonlaşma aktivitesi gösterdiği ile açıklanabilir. Özellikle bazik ortamda absorpsiyon olayının gerçekleştirilmesi, p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelinin üre absorpsiyonu ile eş zamanlı olarak modifiye olmasına ve bu

yüzden absorpsiyon kapasitesinde düşük artışlar ve azalmalar olmasına sebep olmuştur. p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojel maksimum üre absorpsiyon kapasitesine 20 °C’de ulaşmış olup değeri 615.4 mg/g’dir. p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelere ise maksimum üre absorpsiyon kapasitesine 30 °C’de ulaşmış olup değerleri sırasıyla 632.6 mg/g ve 881.7 mg/g’dir.

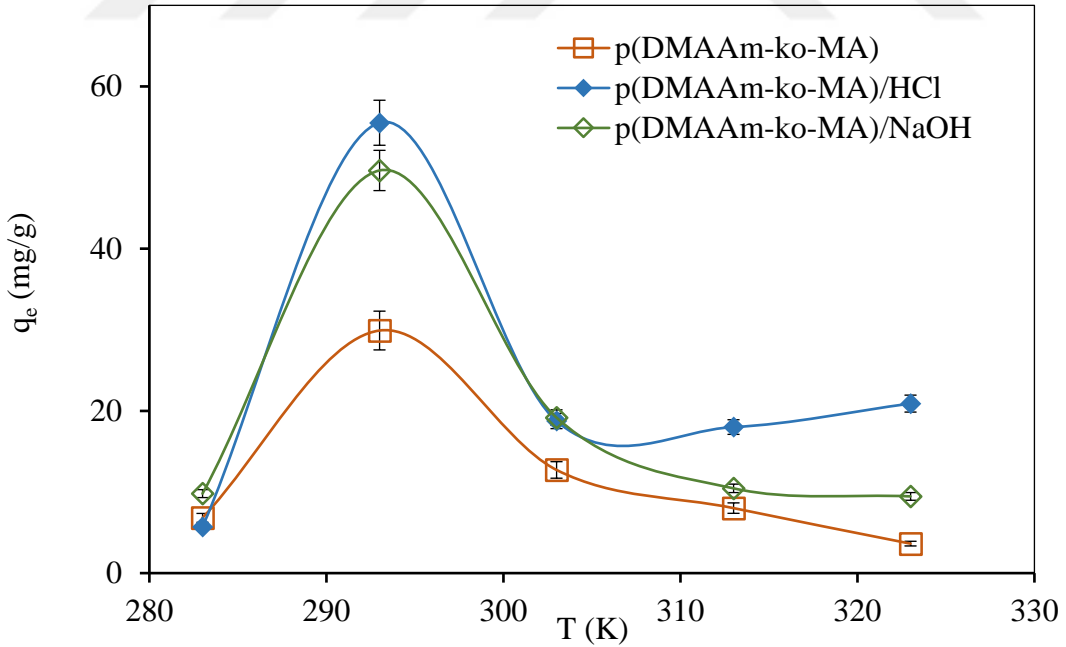


Şekil 4.43. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelere sülfat iyonu absorpsiyonuna pH’in etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).

Farklı sıcaklıklarda komposit hidrojelere gram başına absorpladıkları sülfat iyonu miktarları Şekil 4.45’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, 20 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda komposit hidrojelere absorpsiyon kapasitelerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum sıcaklık artışı ile komposit hidrojel yapısındaki aktif bölgelerin bozunması ya da bağ kopması nedeni ile absorpsiyon kapasitesinin düştüğü ile açıklanabilir (Meena ve ark., 2005; Bajpai ve ark., 2004). Her üç komposit hidrojelde sıcaklık artışı ile absorpsiyon değerlerindeki düşüş olayın ekzotermik olduğunun bir kanıtıdır. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelere maksimum sülfat iyonu absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 29.9 mg/g, 55.5 mg/g ve 49.6 mg/g’dir.



Şekil 4.44. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).



Şekil 4.45. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).

4.2.3.4. Adsorpsiyon izotermi

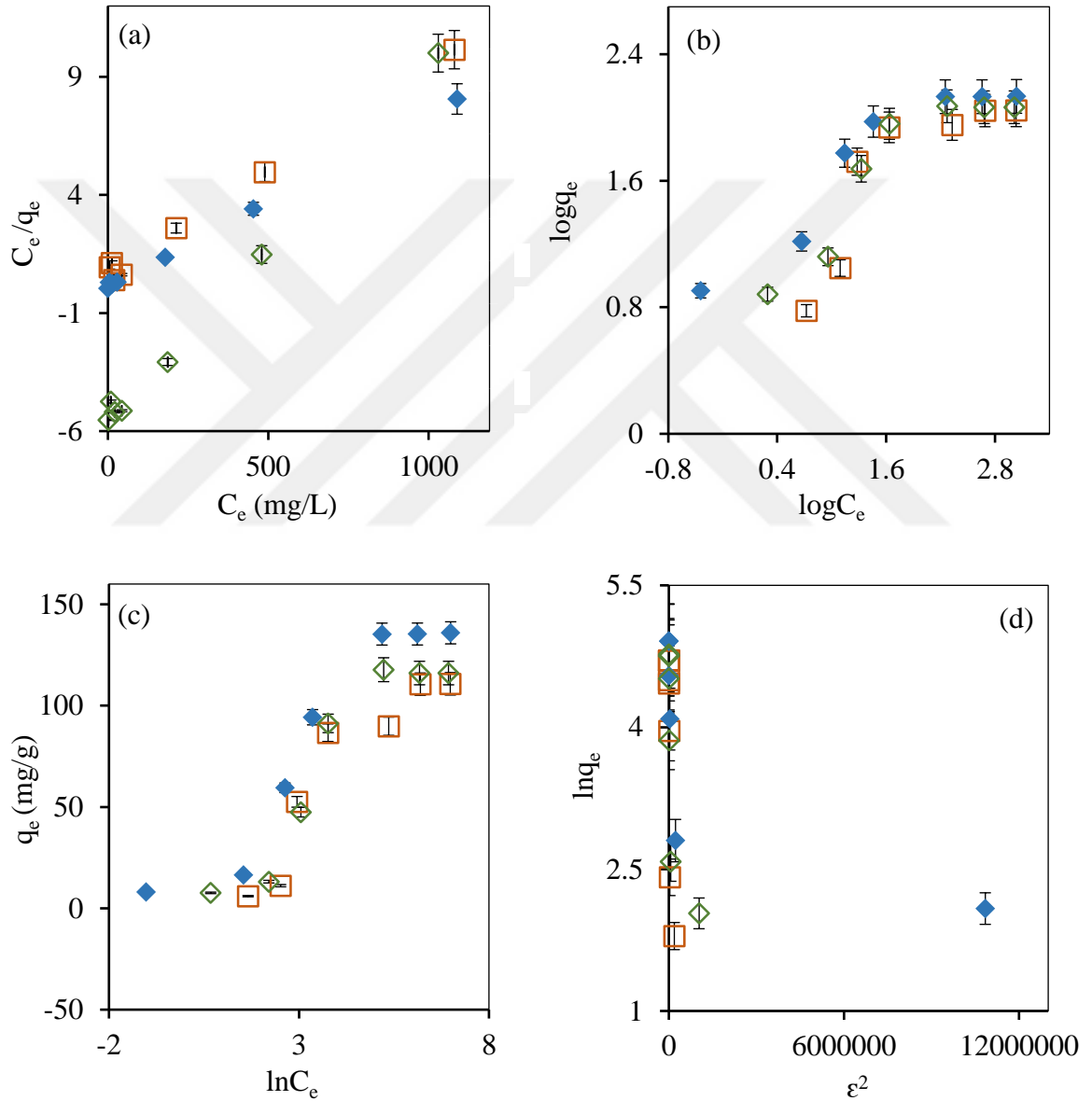
p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler üzerine üre ve sülfat iyonunun adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine göre incelenmiş ve bu izotermi uygunluk durumu korelasyon katsayısı sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Bu izotermi üre adsorpsiyonu için Şekil 4.46'da ve izoterm sabitleri ise Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

Şekil 4.46 (a)'da görüldüğü gibi ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermi için sırasıyla 0.993, 0.9994 ve 0.9968'lik korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu yüksek korelasyon katsayı değerlerinden dolayı her üç komposit hidrojenin üre adsorpsiyonlarının Langmuir izotermine uyum sağladığı söylenebilir. Langmuir izotermine uyum adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve tek tabaka adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret eder (Dada ve ark., 2012). Bununla birlikte Çizelge 4.12 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin teorik olarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 113.6 mg/g, 137 mg/g ve 120.5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L dağılma sabiti her bir komposit hidrojen için ayrıca hesaplanmış ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler aldığı tespit edilmiştir. R_L dağılma sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması ise adsorpsiyonun uygunluğuna işaret etmektedir (Günay ve ark., 2007).

Şekil 4.46 (b)'de görüldüğü gibi ürenin komposit hidrojenler üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izotermi uymadığı sonucuna varılmıştır. Çizelge 4.12 incelendiğinde ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler üzerine adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti (n) değerleri sırasıyla 1.9, 2.6 ve 2.2 olarak bulunmuştur. $1/n$ değerinin düşük yani n değerinin yüksek olması komposit hidrojenlerin avantajlı bir adsorbent olduğunu göstermektedir (Sarkar ve ark., 2007).

Şekil 4.46 (c)'de görüldüğü gibi ürenin komposit hidrojenler üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi için düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izotermi uymadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Temkin izotermi adsorbent ile

absorplanan madde arasındaki etkileşimleri dikkate alan bir izotermdir. Dolayısıyla Çizelge 4.12 dikkate alındığında p(DMAAm-ko-MA) ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelilerin A_T değerlerinin birbirine yakın olduğu ve absorbent/absorplanan madde etkileşimlerinin benzerlik gösterdiği söylenebilir. p(DMAAm-ko-MA)/HCl komposit hidrojelinin A_T değerinin diğer iki komposit hidrojelden daha yüksek olması absorbent/absorplanan madde etkileşiminin daha iyi olduğunu ifade eder.



Şekil 4.46. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojel ile üre absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).

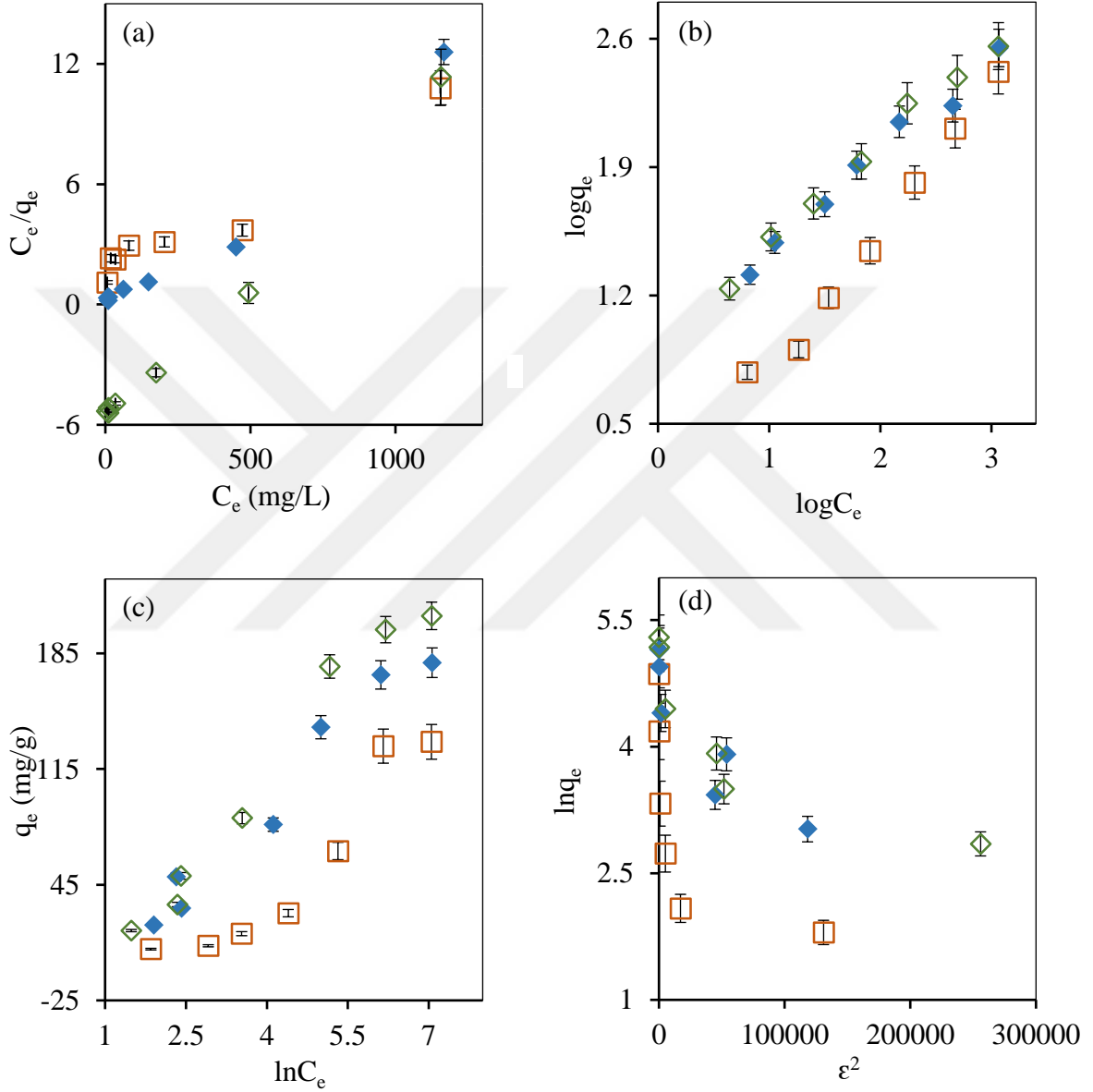
Dubinin-Radushkevich izoterminde düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Dubinin-Radushkevich izotermi absorpsiyon mekanizmasının fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu ile ilgili bilgi verir. Çizelge 4.12 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin E değerlerinin sırasıyla 0.16 kJ/mol, 1.58 kJ/mol ve 0.5 kJ/mol olduğu bulunmuştur. E değerinin 8 kJ/mol'den kuk olması absorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu ifade etmektedir.

izelge 4.12. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin re absorpsiyonu iin izoterm sabitleri

Model		Komposit Hidrojen		
		p(DMAAm-ko-MA)	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH
Langmuir İzoterm Sabitleri	K_L (L/mg)	0.01	0.06	0.03
	q_m (mg/g)	113.6	137	120.5
	R^2	0.9930	0.9994	0.9968
Freundlich İzoterm Sabitleri	K_f	5.38	14.6	7.69
	n	1.9	2.6	2.2
	R^2	0.7082	0.8699	0.8214
Temkin İzoterm Sabitleri	b_T	120.9	129.5	120.2
	A_T (L/g)	0.39	2.27	0.62
	R^2	0.8585	0.9042	0.8774
Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	E (kJ/mol)	0.16	1.58	0.5

Sülfat iyonu absorpsiyonu için çizilen absorpsiyon izotermi Şekil 4.47'de ve izoterm sabitleri ise izelge 4.13'de gösterilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde sülfat iyonu absorpsiyonunun en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. İzotermi ayrı ayrı incelenecek olursa Şekil 4.47 (a)'da grldğu gibi sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler üzerine absorpsiyonunda Langmuir izotermi için sırasıyla 0.9412, 0.9698 ve 0.9948'lik korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bunula birlikte izelge 4.13 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin teorik olarak hesaplanan

maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 135.1 mg/g, 97.1 mg/g ve 185.2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerler ile uyum içinde olmaması bu izotermin uygun olmadığını başka bir göstergesidir.



Şekil 4.47. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojel ile sülfat iyonu absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (\square p(DMAAm-ko-MA), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).

Şekil 4.47 (b)'de görüldüğü gibi sülfat iyonunun komposit hidrojel üzerine absorpsiyonun da Freundlich izotermi için yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir ve

bu değerler sırasıyla 0.9858, 0.984, 0.9902'dir. Çizelge 4.13 incelendiğinde sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojeller üzerine absorpsiyonunda absorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti (n) değerleri sırasıyla 1.31, 1.89 ve 1.83 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.13. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonu için izoterm sabitleri

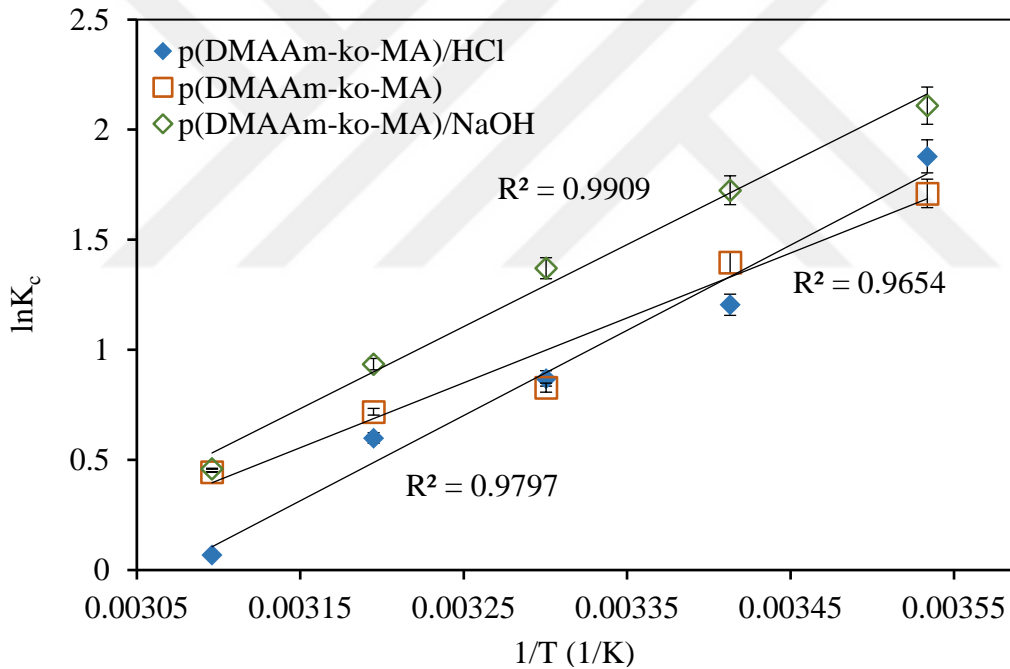
Model		Komposit Hidrojel		
		p(DMAAm-ko-MA)	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH
Langmuir İzoterm Sabitleri	K_L (L/mg)	0.004	-0.078	0.036
	q_m (mg/g)	135.1	97.1	185.2
	R^2	0.9412	0.9698	0.9948
Freundlich İzoterm Sabitleri	K_f	1.1	8.29	8.62
	n	1.31	1.89	1.83
	R^2	0.9858	0.9840	0.9902
Temkin İzoterm Sabitleri	b_T	88.4	75.9	65.1
	A_T (L/g)	0.08	0.31	0.32
	R^2	0.8734	0.9631	0.9720
Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	E (kJ/mol)	0.22	0.16	0.25

Şekil 4.47 (c)'de görüldüğü gibi sülfat iyonunun komposit hidrojeller üzerine absorpsiyonun da Temkin izotermi için elde edilen korelasyon değerleri sırasıyla 0.8734, 0.9631, 0.9720'dir ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Çizelge 4.13 dikkate alındığında p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin A_T değerlerinin birbirine yakın olduğu ve absorbent/absorplanan madde etkileşimlerinin benzerlik gösterdiği söylenebilir. p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelin A_T değerinin diğer iki komposit hidrojelden daha düşük olması absorbent/absorplanan madde etkileşiminin daha küçük olduğunu ifade eder. Dubinin-Radushkevich izotermi de düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Çizelge 4.13 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA),

p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin E değerlerinin sırasıyla 0.22 kJ/mol, 0.16 kJ/mol ve 0.25 kJ/mol olduğu bulunmuştur. E değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması absorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu söylemektedir.

4.2.3.5. Absorpsiyon termodinamiği

Ürenin komposit hidrojenler üzerine absorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 3.15, 3.16 ve 3.17'ye göre hesaplanmış ve $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği ile Şekil 4.48'de verilmiştir. Absorpsiyon entalpisi (ΔH^0) $\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, absorpsiyon entropisi (ΔS^0) ise grafiğin kayma değerinden hesaplanmıştır. Absorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0) ise Eşitlik 3.17'den faydalanılarak bulunmuştur. Elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.48. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenler ile üre absorpsiyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği.

Çizelge 4.14'de görüldüğü gibi, komposit hidrojenler üzerine absorpsiyonun serbest enerji değerleri (ΔG^0) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. ΔG^0 'nin negatif olması absorpsiyon olayının dışarıdan herhangi bir enerjiye ihtiyaç duymadığına ve kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir (Rodrigues ve Pinto da Silva 2010). Ayrıca artan sıcaklık ile ΔG^0 değerinin sıfıra yaklaşması artan sıcaklık değeri ile

absorpsiyon olayının dışarıdan herhangi bir enerjiye ihtiyaç duyabileceği ile açıklanabilir. Absorpsiyon entalpi değerlerinin (ΔH^0) negatif olması ürenin komposit hidrojel ile absorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir (Rodrigues ve Pinto da Silva 2010; Jia ve ark., 2017). Absorpsiyon entropisi değerlerinin (ΔS^0) ise negatif çıkması absorbent-absorplanan madde ara yüzeyindeki rastlantısallığın üre yüklemesi sırasında azaldığının göstergesidir (Unuabonah ve ark. 2007).

Çizelge 4.14. Ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojel üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

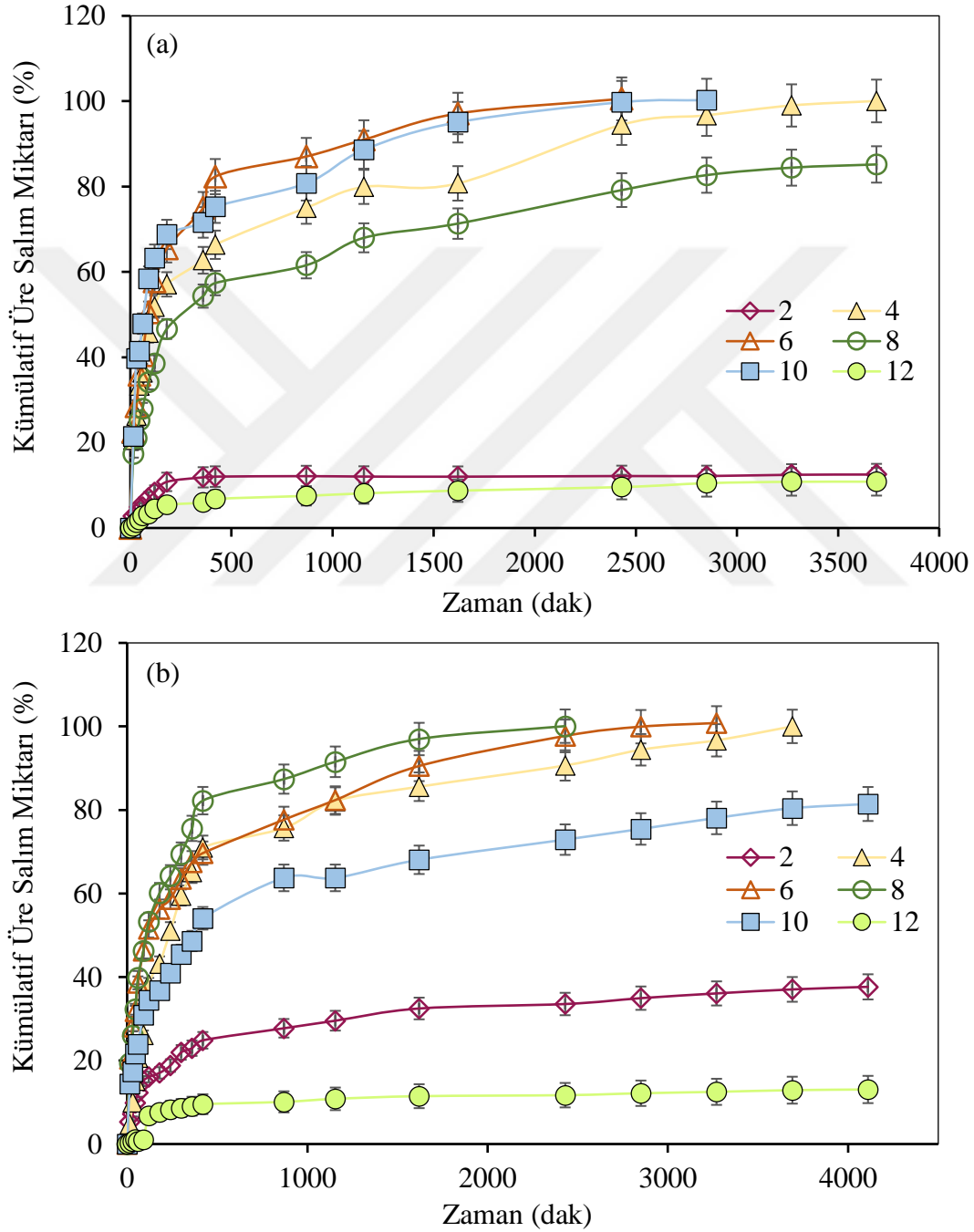
Komposit Hidrojeller	Sıcaklık (K)	Termodinamik Parametreler		
		ΔG^0 (J/mol)	ΔH^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/(mol*K))
p(DMAAm-ko-MA)	283	-3584.5		
	293	-2672.2		
	303	-1759.9	-29402.5	-91.2
	313	-847.6		
	323	64.7		
p(DMAAm-ko-MA)/HCl	283	-4233.9		
	293	-3246.2		
	303	-2258.6	-32183.5	-98.8
	313	-1270.9		
	323	-283.4		
p(DMAAm-ko-MA)/NaOH	283	-4927.3		
	293	-3788.1		
	303	-2648.8	-37168.6	-113.9
	313	-1509.5		
	323	-370.2		

4.2.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı

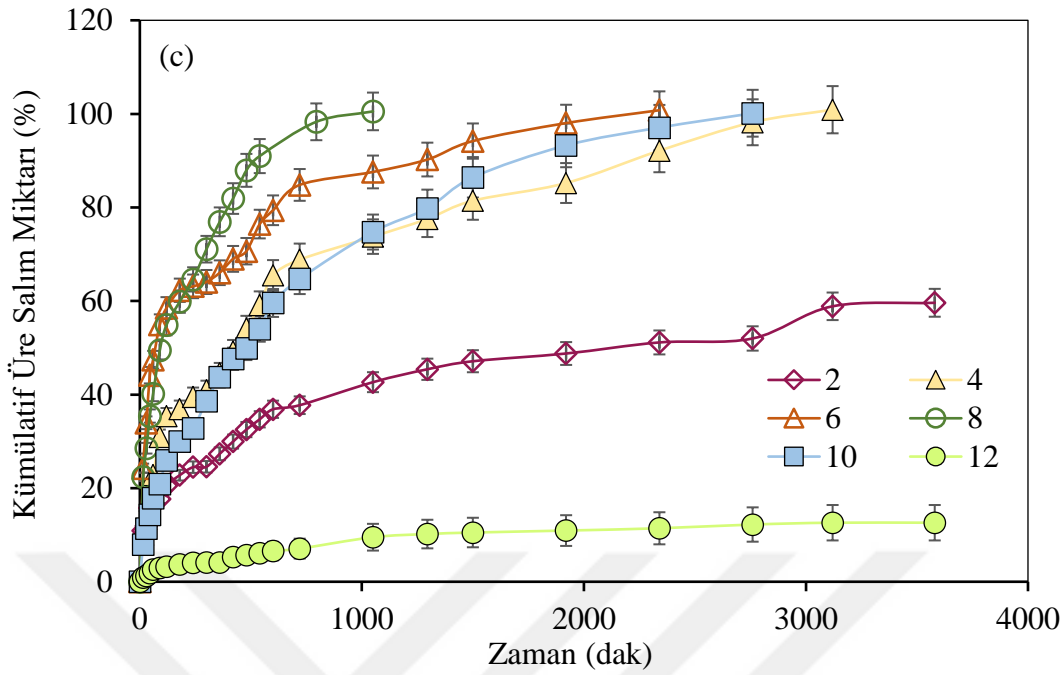
p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojel üzerine yüklenmiş olan üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salım deneyleri oda sıcaklığında (25 °C), farklı pH değerlerinde (2-12), musluk suyunda ve kuyu suyunda ayrı ayrı yapılmıştır.

Şekil 4.49 (a-c)'de zamanın bir fonksiyonu olarak farklı pH (2-12) değerlerinde salınan üre miktarlarının eğrileri verilmiştir. Şekil 4.49 (a-c) incelendiğinde tüm komposit hidrojel için üre salım hızlarının konsantrasyon farkından dolayı başlangıçta hızlı

gerçekleştiği ve yaklaşık 870 dakikadan sonra yavaşladığı görülmüştür. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojel en yüksek kümülatif üre salım miktarlarına sırasıyla 2850, 2430 ve 1050'inci dakikada ulaşmış ve bu değerlerin sırasıyla pH 10'da % 100, pH 8'de % 100 ve pH 8'de % 100 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde pH 4 ile pH 10 arasında yüksek



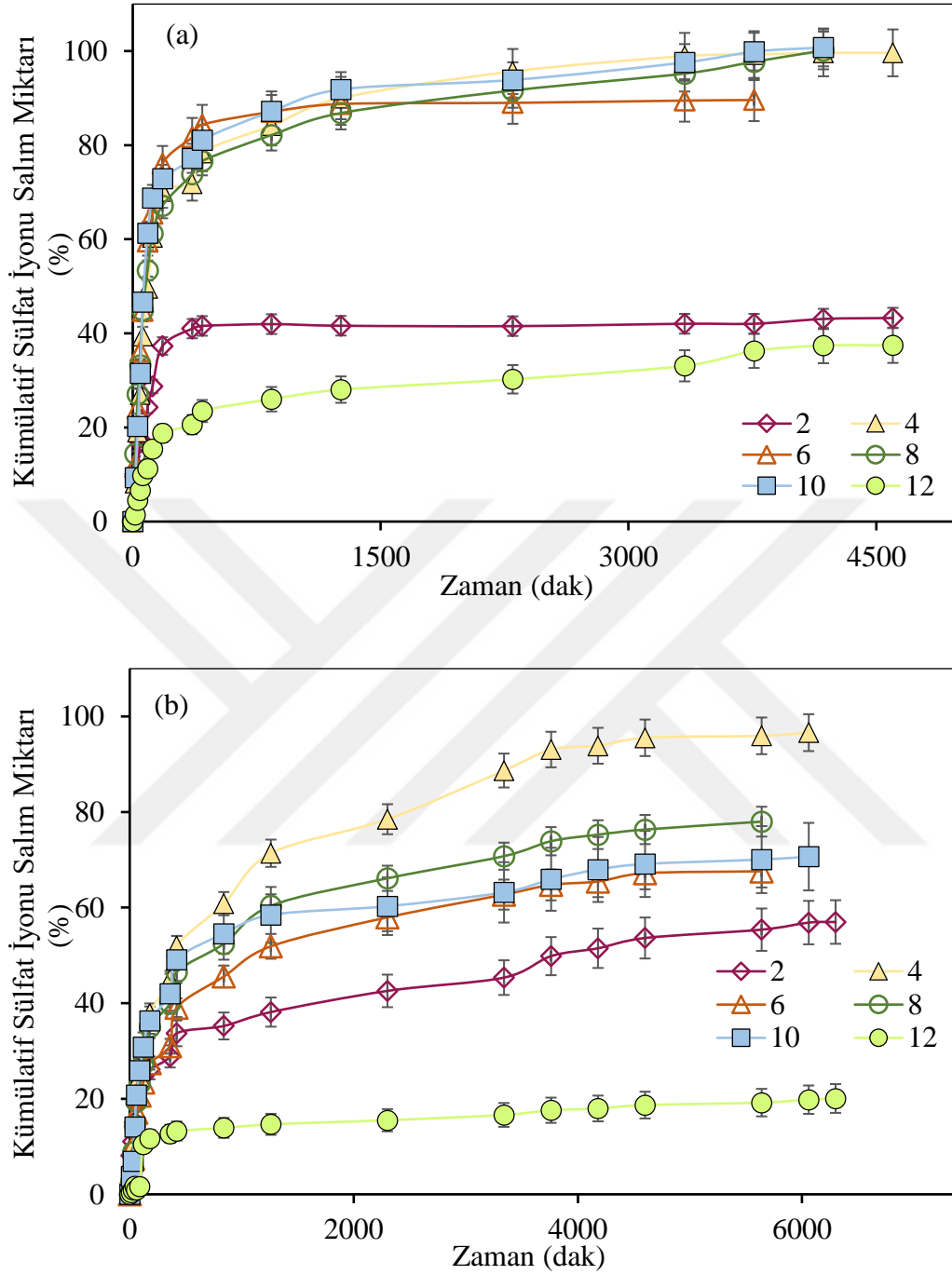
Şekil 4.49. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif üre salımı a. p(DMAAm-ko-MA), b. p(DMAAm-ko-MA)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH.



Şekil 4.49. (Devam ediyor).

üre salım miktarlarına, pH 2 ve pH 12’de ise düşük üre salım miktarlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu durum yüksek ve düşük pH seviyelerinde hidrojelün büzülebildiği ve yapısının kauçuğumsu hale dönebildiği ile açıklanabilir. Bu yüzden hidrojel yapısından gübre moleküllerinin salımı engellenebilir. Ayrıca komposit hidrojellerin orta pH değerlerinde daha iyi sonuçlar göstermesi yapısındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmakta ve bu durum sentezlenen komposit hidrojelün toprak uygulamalarında da iyi sonuçlar verbileceğini düşündürmektedir. Farklı pH değerlerinde farklı salım davranışı göstermesinin bir diğer nedeni ise yapısındaki maleik asitin farklı pH değerlerinde farklı iyonlaşma değerlerine sahip olmasıdır.

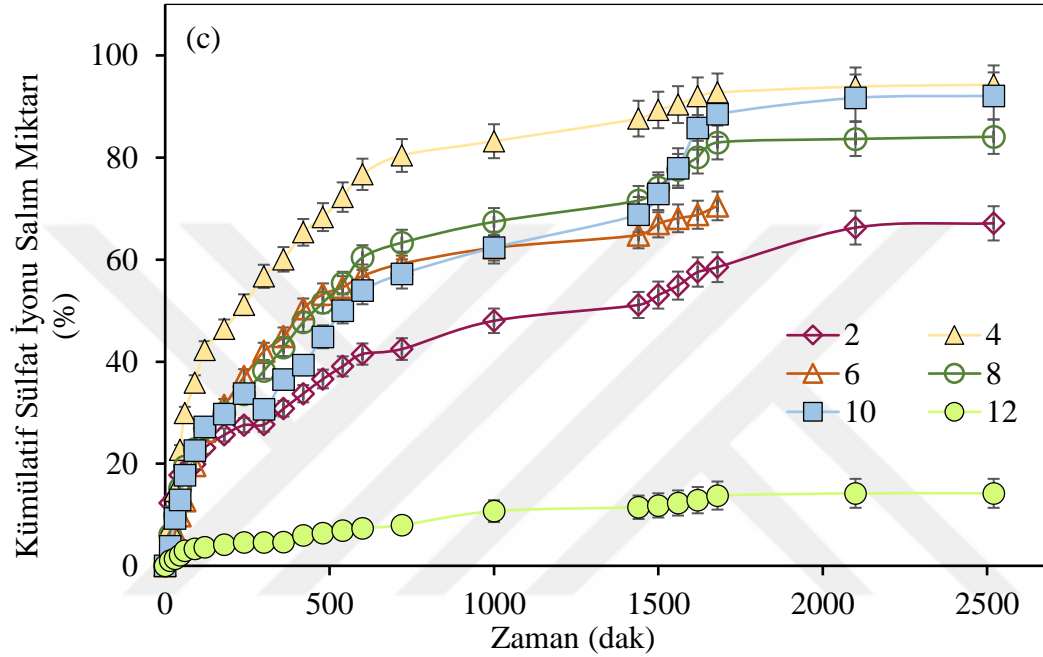
Şekil 4.50 (a-c) incelendiğinde tüm komposit hidrojellerin sülfat iyonu salım hızlarının konsantrasyon farkından dolayı başlangıçta hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 840 dakikadan sonra yavaşladığı görülmüştür. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojeller en yüksek kümülatif sülfat iyonu salım miktarlarına sırasıyla 3760, 4600 ve 2100 dakikadan sonra ulaşmış ve bu değerlerin sırasıyla pH 10’da % 100, pH 4’de % 95.9 ve pH 4’de % 93.9 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde pH 4 ile pH 10 arasında yüksek sülfat iyonu salım miktarlarına, pH 2 ve pH 12’de ise düşük sülfat iyonu salım miktarlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı
a. p(DMAAm-ko-MA), b. p(DMAAm-ko-MA)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH.

Şekil 4.51 (a-b)'de zamanın bir fonksiyonu olarak kuyu ve musluk suyu ortamlarında salınan kümülatif üre miktarlarının eğrileri verilmiştir. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerden

salınan kümülatif üre miktarları sırasıyla; kuyu suyu ortamında % 56.3, % 36 ve % 29.6 olarak ve musluk suyu ortamında ise % 63, % 46.8 ve % 52.3 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre saf su ortamında salınan üre miktarının fazla olması kuyu ve musluk suyunda bulunan iyonların hidrojelün salım davranışını etkilediği sonucunu ortaya çıkartmaktadır.



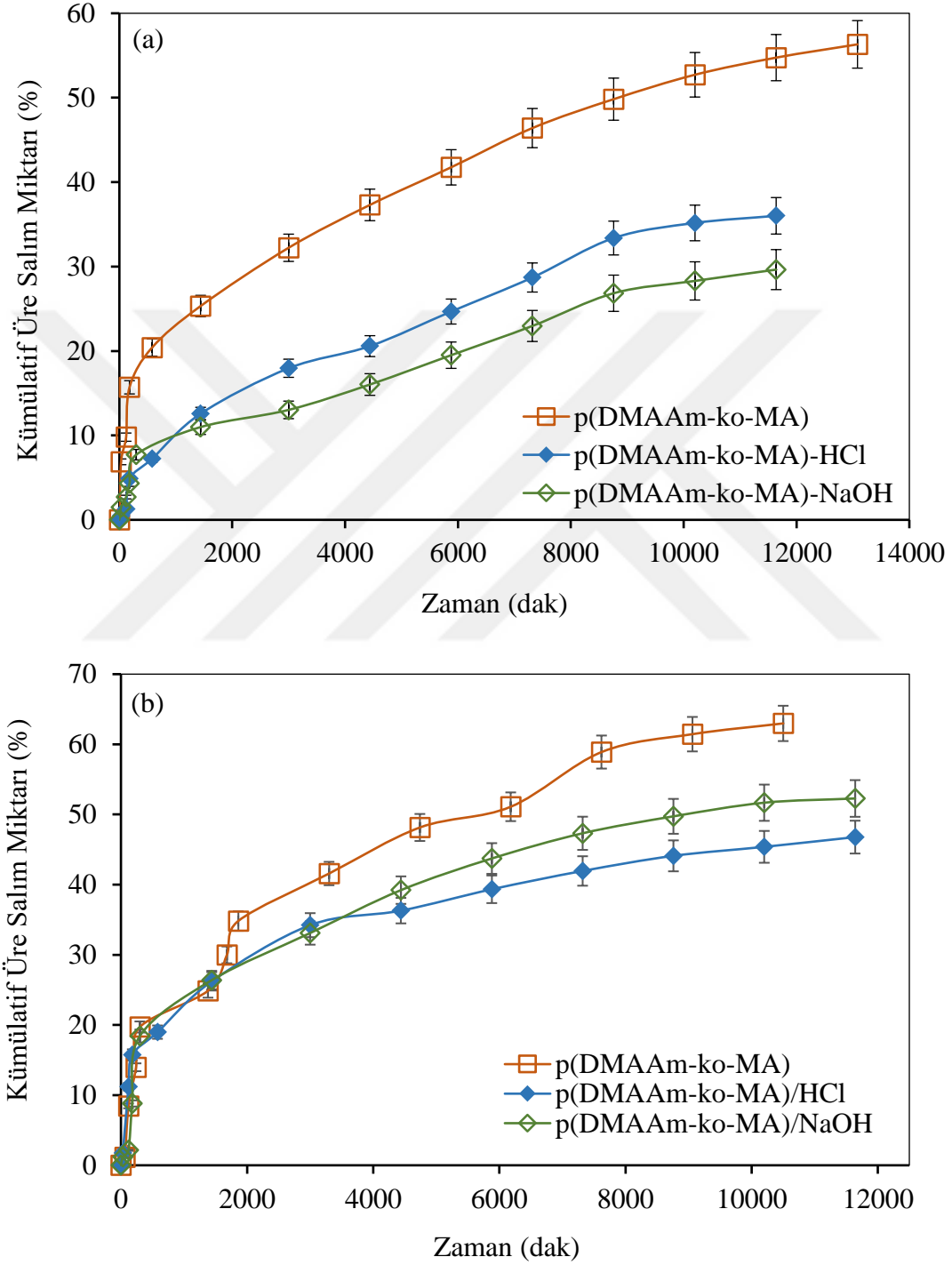
Şekil 4.50. (Devam ediyor).

Şekil 4.52 (a-b)'de zamanın bir fonksiyonu olarak kuyu ve musluk suyu ortamlarında salınan kümülatif sülfat iyonu miktarlarının eğrileri verilmiştir. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerden salınan kümülatif sülfat iyonu miktarları sırasıyla; kuyu suyu ortamında % 51.7, % 21.8 ve % 25.9 olarak ve musluk suyu ortamında ise % 83.8, % 45.3 ve % 40.3 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre saf su ortamında salınan sülfat iyonu miktarının fazla olması kuyu ve musluk suyunda bulunan iyonların hidrojelün salım davranışını etkilediği sonucunu ortaya çıkartmaktadır.

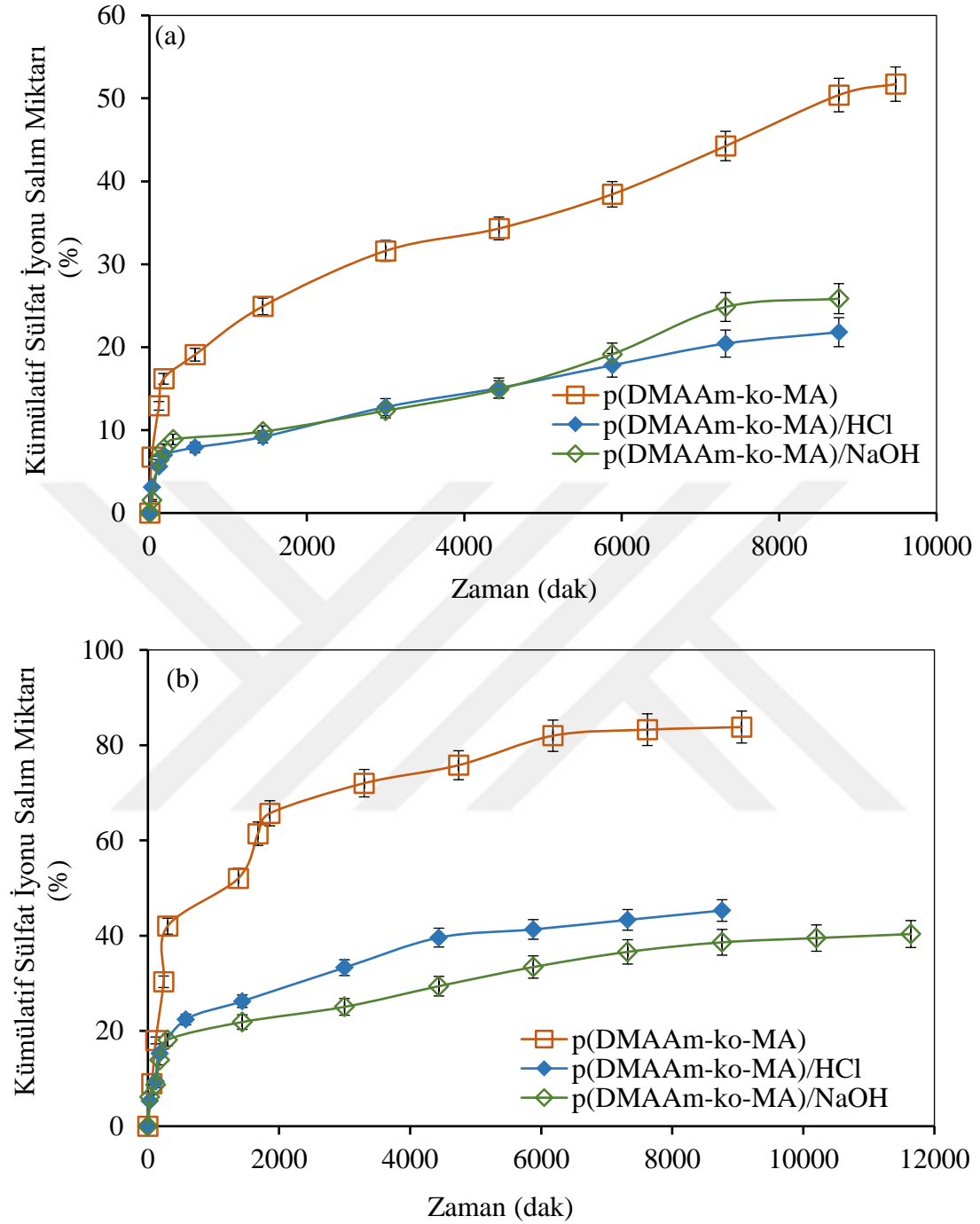
4.2.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği

Farklı pH değerlerinde elde edilen üre salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.53, 4.54 ve 4.55'de ve salım parametreleri Çizelge 4.15'de

verilmiştir. Şekiller incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin üre salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu sonucuna varılmıştır.



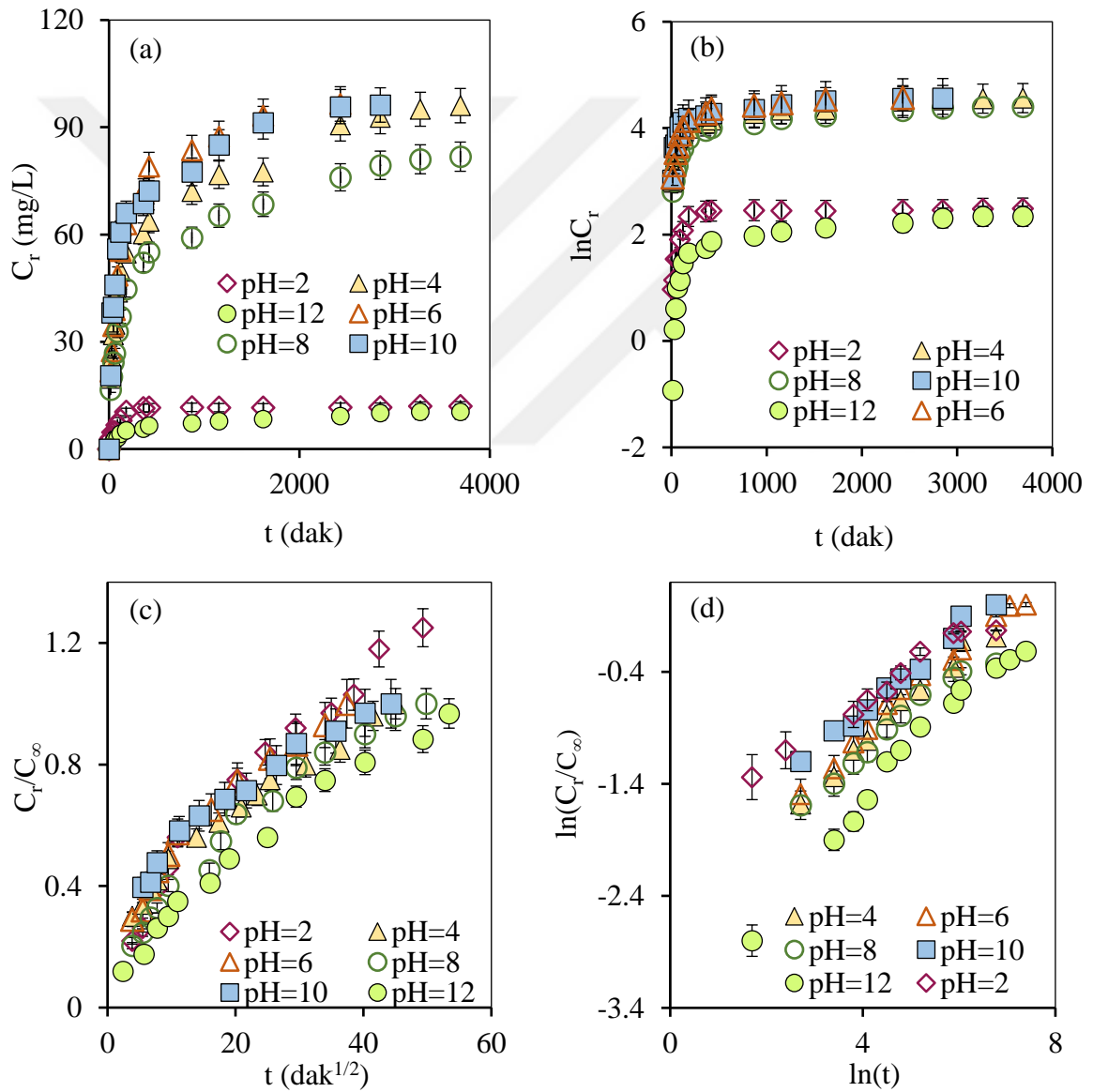
Şekil 4.51. Komposit hidrojenlerden kümülatif üre salımı a. Kuyuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.



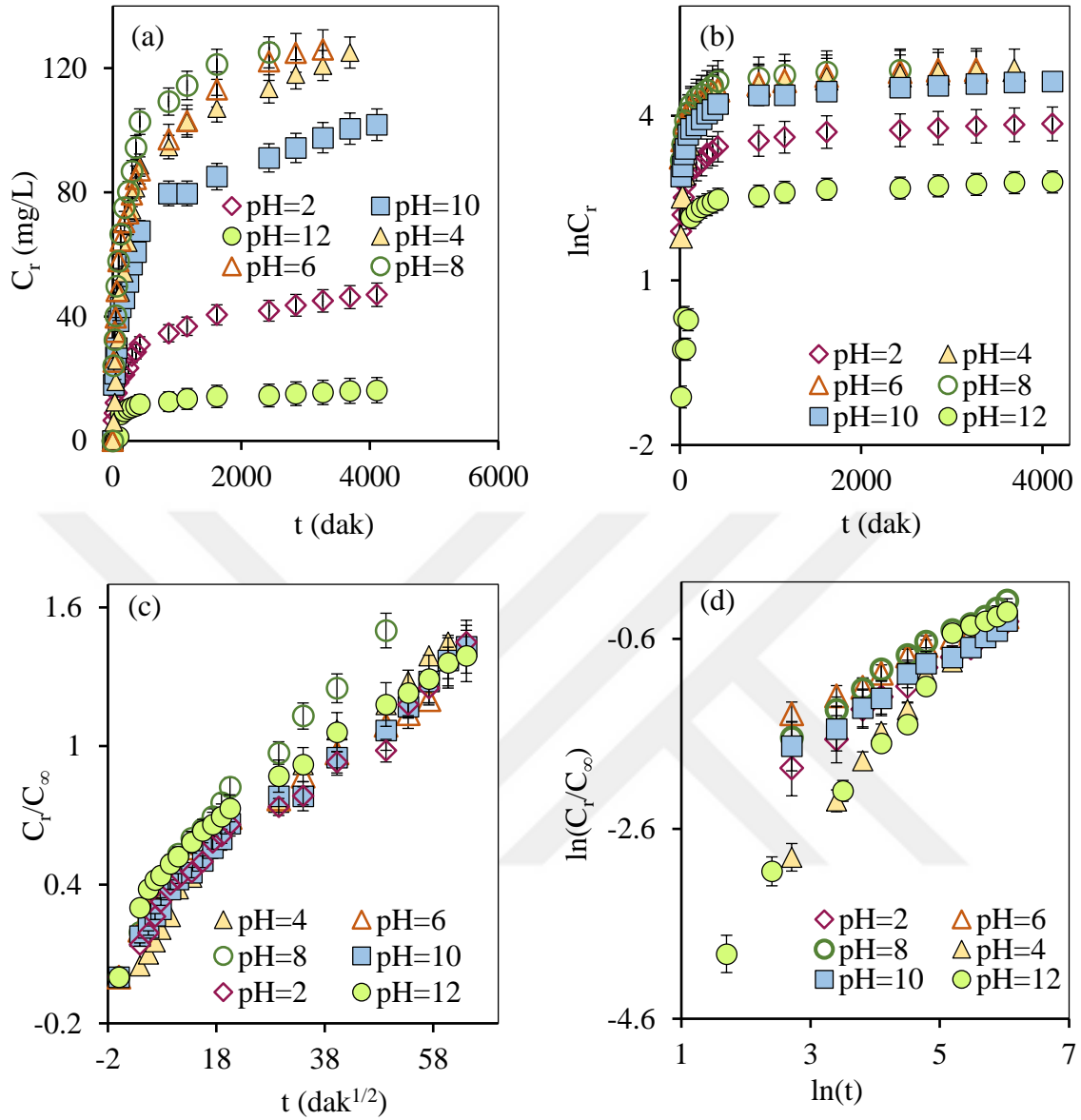
Şekil 4.52. Komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.

Tüm komposit hidrojeller için Korsemeyer-Peppas Modelinin belirlediği salım mekanizmasını gösteren difüzyonal sabit (n) değerleri Çizelge 4.15’de gösterildiği gibi 0.2’den 0.84’e kadar olan aralıkta değişim göstermiştir. Dolayısıyla 0.45’den küçük n değerlerinde Fickian difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve hidrojelin gevşeme

süresinin suyun difüzyon süresinden daha küçük olduğu sonucuna ulaşılabilir. 0.45 ile 0.89 arasında bulunan n değerlerinde ise Fickian (anormal) olmayan bir difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve üre salım mekanizmasında difüzyon ve erozyonun etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığını başka bir ifadesidir (Çizelge 4.15).



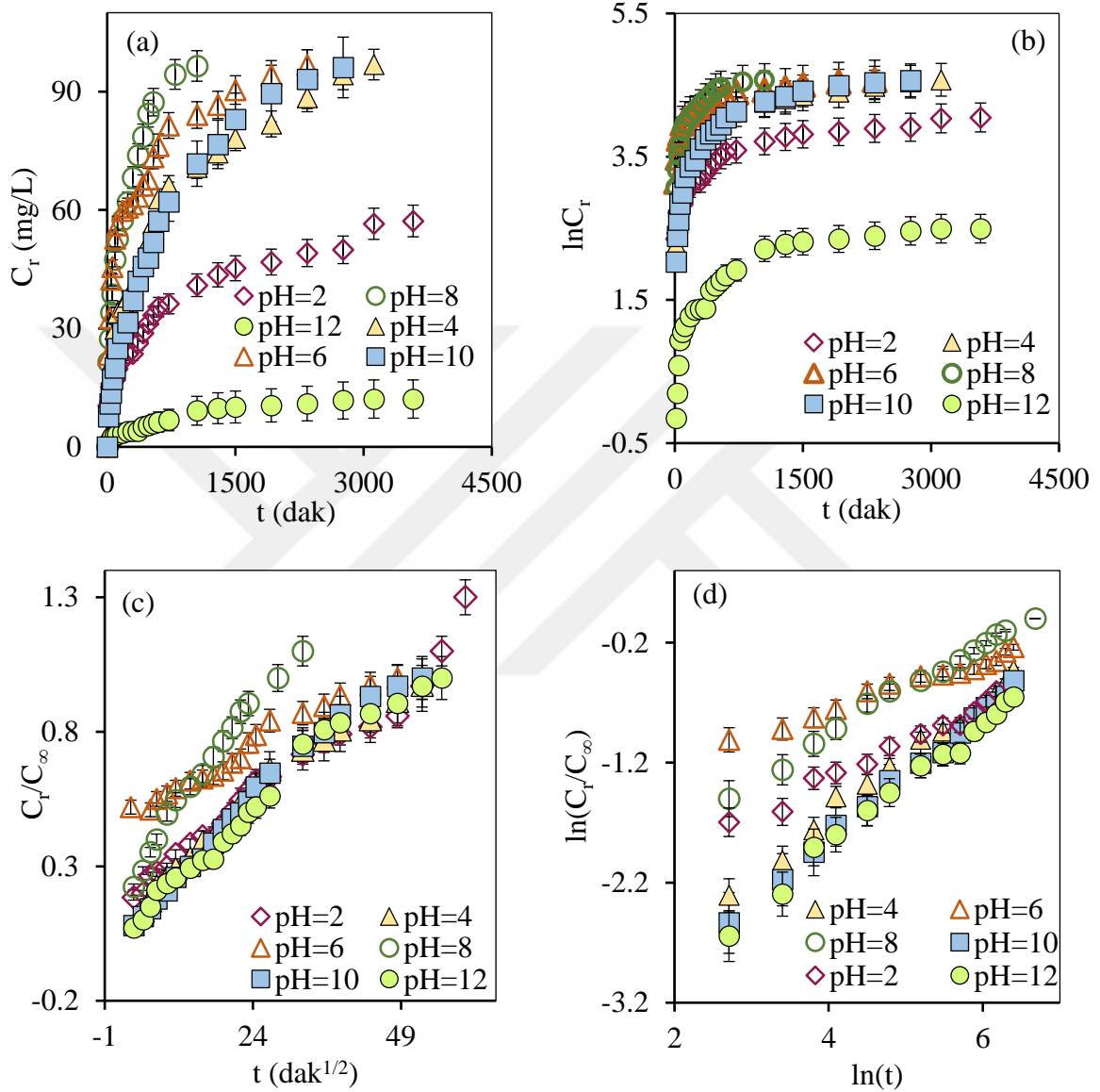
Şekil 4.53. p(DMAAm-ko-MA) kompozit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.



Şekil 4.54. p(DMAAm-ko-MA)/HCl komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Farklı pH değerlerindeki üre salım verilerine göre (Çizelge 4.15), üre yüklü p(DMAAm-ko-MA) esaslı komposit hidrojelın difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla $6.1 \cdot 10^{-6}$ (pH= 2), $1.5 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $2.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 6), $1.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $3.4 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $9.9 \cdot 10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, üre yüklü p(DMAAm-ko-MA)/HCl esaslı komposit hidrojelın difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $1.7 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $1.8 \cdot 10^{-4}$ (pH= 4), $9.6 \cdot 10^{-6}$ (pH= 6), $5.4 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.7 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $2.7 \cdot 10^{-4}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak bulunmuştur. Son olarak üre yüklü p(DMAAm-ko-

MA)/NaOH esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $7.7 \cdot 10^{-7}$ (pH= 2), $2.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $2 \cdot 10^{-7}$ (pH= 6), $2 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.9 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $1.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak hesaplanmıştır.



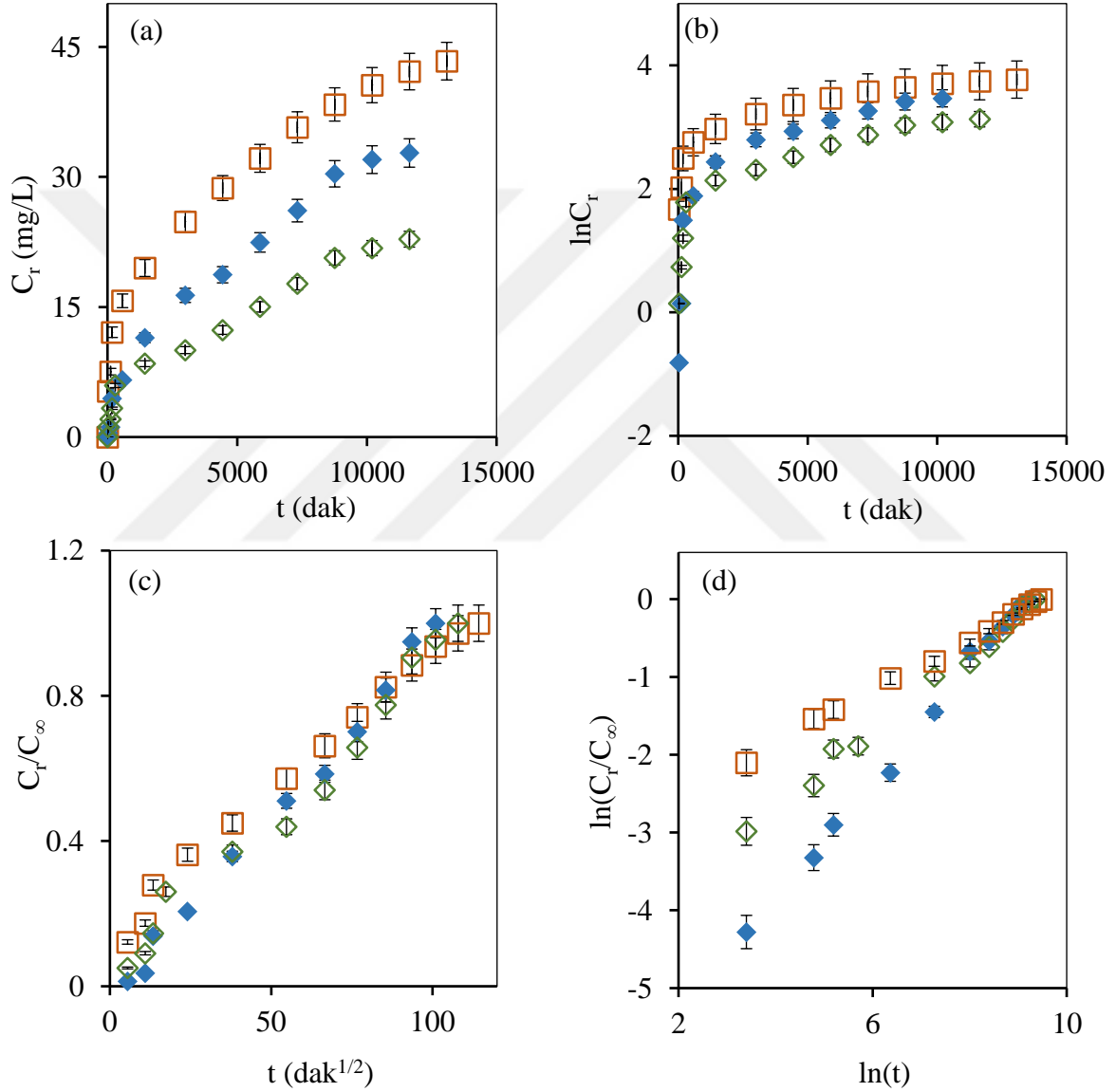
Şekil 4.55. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Çizelge 4.16) sırasıyla $3.1 \cdot 10^{-7}$, $4.9 \cdot 10^{-6}$ ve $1.5 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak 'dır. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit

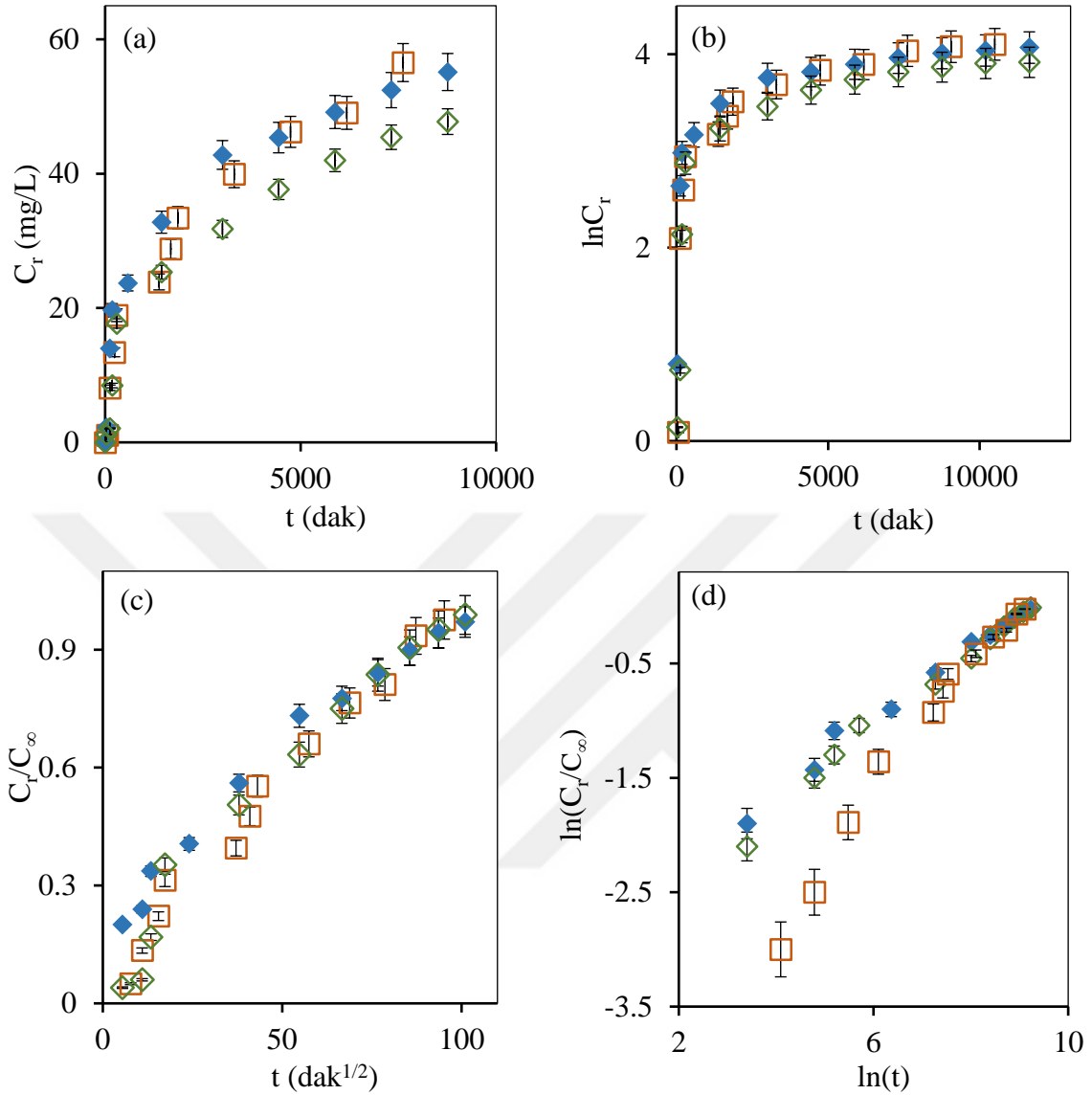
Çizelge 4.15. Ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

p(DMAAm-ko-MA)		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı Derece	C_0	6.47	38.4	40.61	30.94	45.07	3.1
Kinetik	k_0	-0.002	-0.02	-0.03	-0.02	-0.02	-0.002
Birinci Derece	C_0	6.33	40.27	42.61	32.23	47.73	2.71
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0003	-0.0005	-0.0003	-0.0003	-0.0005
Higuchi	k_H	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	R^2	0.9695	0.9777	0.9614	0.9679	0.9644	0.9749
	n	0.28	0.39	0.37	0.34	0.36	0.46
Korsemeyer-	K_{KP}	0.17	0.07	0.09	0.08	0.11	0.03
Peppas	D	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$9.9 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9731	0.9776	0.9861	0.9723	0.9859	0.9776
p(DMAAm-ko-MA)/HCl		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı Derece	C_0	17.9	41.3	53	53.3	38.7	5.63
Kinetik	k_0	-0.01	-0.03	-0.03	-0.04	-0.02	-0.003
Birinci Derece	C_0	17.9	35.1	55.2	54.7	39.2	3.34
Kinetik	k_1	-0.0003	-0.0005	-0.0003	-0.0005	-0.0003	-0.0005
Higuchi	k_H	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
	R^2	0.9707	0.9704	0.9358	0.974	0.9807	0.9593
	n	0.45	0.76	0.32	0.42	0.4	0.84
Korsemeyer-	K_{KP}	0.04	0.01	0.1	0.06	0.06	0.01
Peppas	D	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0.9904	0.9832	0.9886	0.9876	0.9899	0.9858
p(DMAAm-ko-MA)/NaOH		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı Derece	C_0	18.9	28.5	45.4	33.8	22.4	2.98
Kinetik	k_0	-0.01	-0.03	-0.03	-0.08	-0.03	-0.003
Birinci Derece	C_0	19.9	28.6	48.3	37.9	22.8	2.97
Kinetik	k_1	-0.0004	-0.0005	-0.0004	-0.001	-0.0007	-0.0005
Higuchi	k_H	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02
	R^2	0.9731	0.9732	0.9732	0.9823	0.9812	0.9758
	n	0.31	0.48	0.2	0.38	0.52	0.52
Korsemeyer-	k_{KP}	0.08	0.03	0.21	0.08	0.02	0.02
Peppas	D	$7.7 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0.9802	0.9891	0.9769	0.993	0.9968	0.9912

hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Çizelge 4.16) sırasıyla $2.2 \cdot 10^{-6}$, $3.8 \cdot 10^{-7}$ ve $5.6 \cdot 10^{-7}$ cm^2/dak 'dır. Düşük difüzyon katsayısı değerleri kompozit hidrojelin bulunduğu ortamda daha uzun sürede denge şişme derecesine ulaştığı ve bu yüzden üreyi daha yavaş saldığı ile açıklanabilir. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında elde edilen üre salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.56 ve 4.57'de ve salım parametreleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.56. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH kompozit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).



Şekil 4.57. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (\square p(DMAAm-ko-MA), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).

Şekiller incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.56 ve 4.57) p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin üre salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu tespit edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojenlerin difüzyonal sabit değerleri (n) Çizelge 4.16'da gösterildiği gibi kuyu suyu

için sırasıyla 0.34, 0.75 ve 0.5 olarak ve musluk suyu için sırasıyla 0.58, 0.31 ve 0.34 olarak bulunmuştur. p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelinde kuyu suyu ortamında üre salım davranışının Fickian difüzyonuna uyduğu ve musluk suyunda ise aynı hidrojelinde üre salım davranışının Fickian (anormal) olmayan difüzyona uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinde kuyu suyu ortamında üre salım davranışlarının Fickian (anormal) olmayan difüzyona uyduğu ve musluk suyunda ise aynı hidrojellerinde üre salım davranışlarının Fickian difüzyonuna uyduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.16).

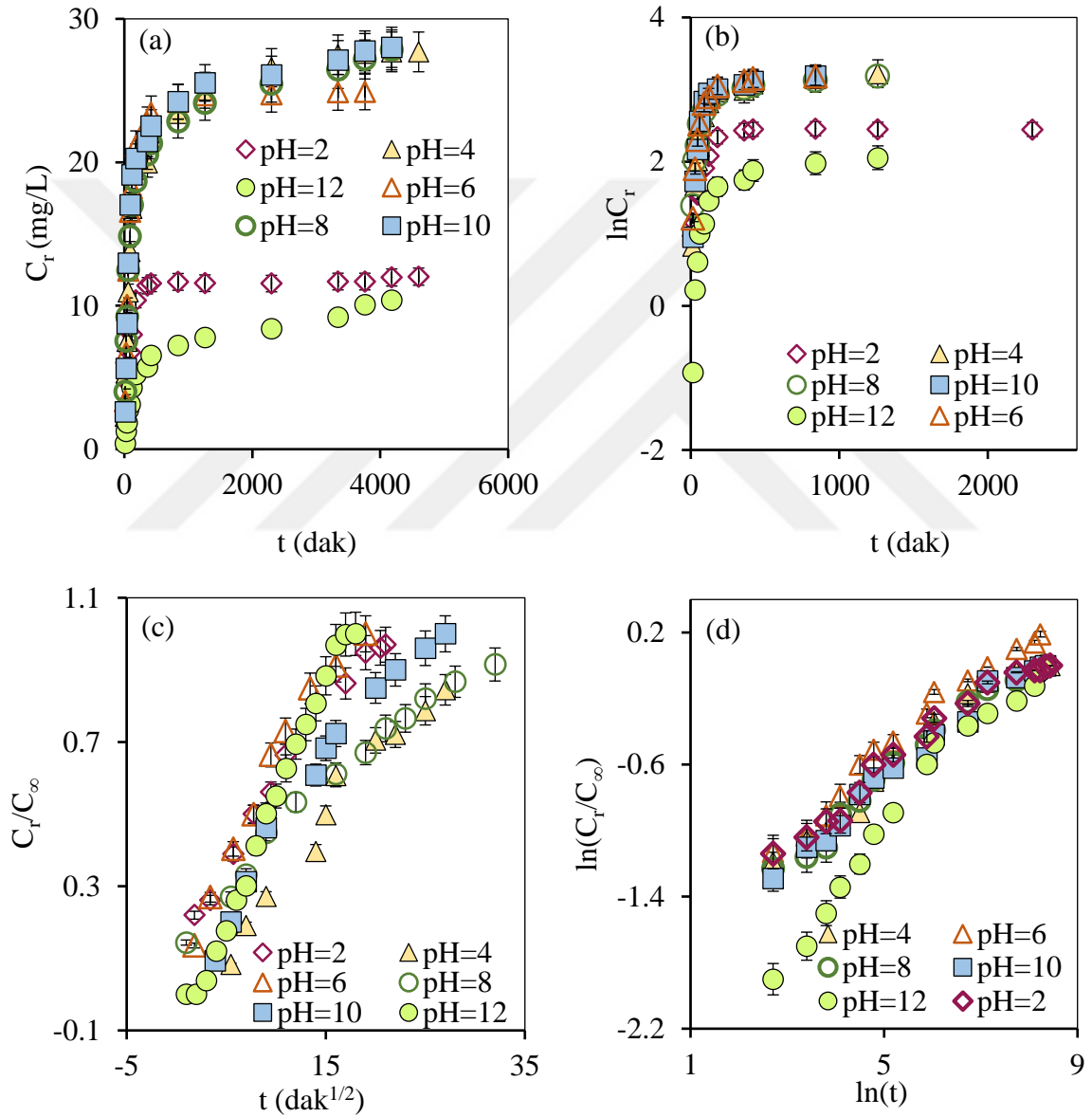
Çizelge 4.16. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında ürenin p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

		Kuyu Suyu		
Model		p(DMAAm-ko-MA)	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH
Sıfırıncı Derece	C_0	10.7	3.81	3.17
Kinetik	k_0	-0.003	-0.003	-0.002
Birinci Derece	C_0	11.7	2.88	3.5
Kinetik	k_1	-0.0001	-0.0003	-0.0002
Higuchi	k_H	0.008	0.01	0.009
	R^2	0.991	0.993	0.9808
	n	0.34	0.75	0.5
Korsemeyer-	K_{KP}	0.04	0.001	0.009
Peppas	D	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.997	0.9969	0.9927
		Muskuk Suyu		
Model		p(DMAAm-ko-MA)	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH
Sıfırıncı Derece	C_0	11.2	14.7	8.38
Kinetik	k_0	-0.007	-0.006	-0.005
Birinci Derece	C_0	11.3	14.9	7.13
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0002	-0.0002
Higuchi	k_H	0.01	0.008	0.01
	R^2	0.9776	0.9768	0.9647
	n	0.58	0.31	0.34
Korsemeyer-	K_{KP}	0.006	0.06	0.04
Peppas	D	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.978	0.9889	0.9905

Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi

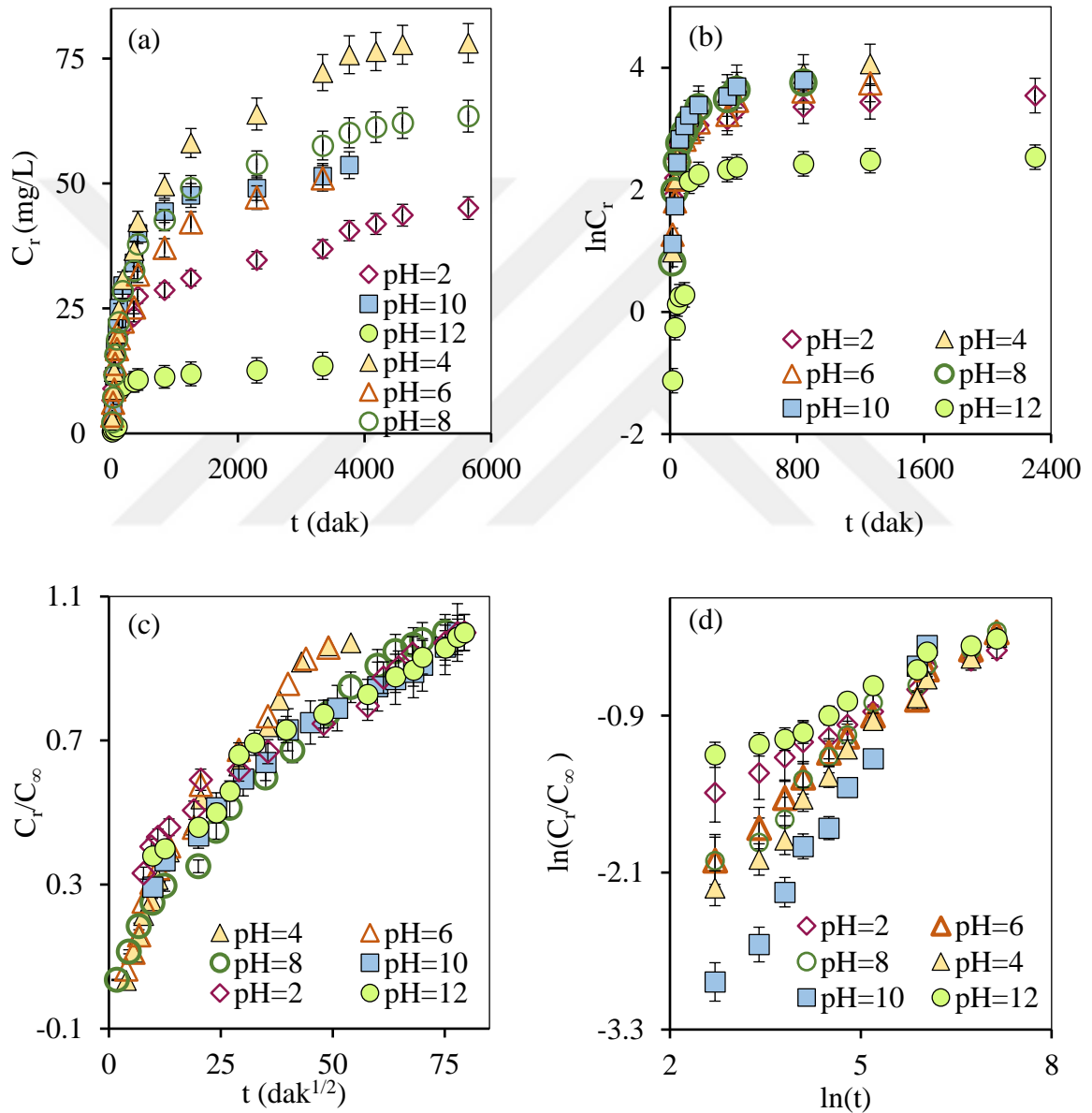
Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırinci ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığını başka bir ifadesidir (Bkz. Şekil 4.56 ve 4.57, Çizelge 4.16).

Farklı pH değerlerinde elde edilen sülfat iyonu salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.58, 4.59 ve 4.60'da ve salım parametreleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.



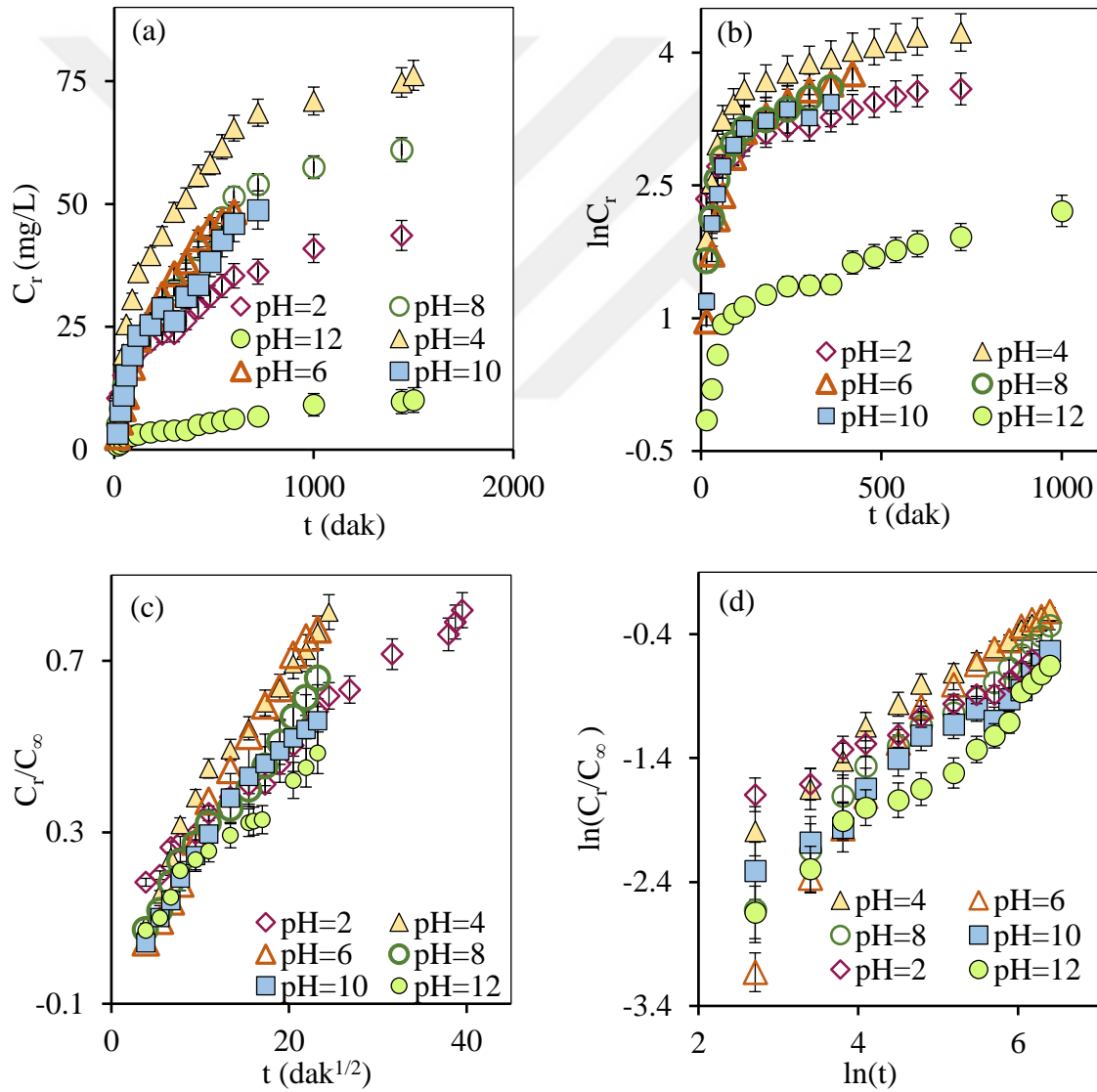
Şekil 4.58. p(DMAAm-ko-MA) kompozit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırinci Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Şekiller incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.58, 4.59 ve 4.60) p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojjellerin sülfat iyonu salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu sonucuna varılmıştır. Tüm komposit hidrojjeller için Korsmeyer-Peppas Modelinin belirlediği salım mekanizmasını gösteren difüzyonal sabit (n) değerleri Çizelge 4.17’de gösterildiği gibi 0.21’den 0.79’a kadar olan aralıkta değişim göstermiştir.



Şekil 4.59. p(DMAAm-ko-MA)/HCl komposit hidrojjelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Dolayısıyla 0.45'den küçük n değerlerinde Fickian difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve hidrojelın gevşeme süresinin suyun difüzyon süresinden daha küçük olduğu sonucuna ulaşılabilir. 0.45 ile 0.89 arasında bulunan n değerlerinde ise Fickian (anormal) olmayan bir difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve sülfat salım mekanizmasında difüzyon ve erozyonun etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığını başka bir ifadesidir (Çizelge 4.17).

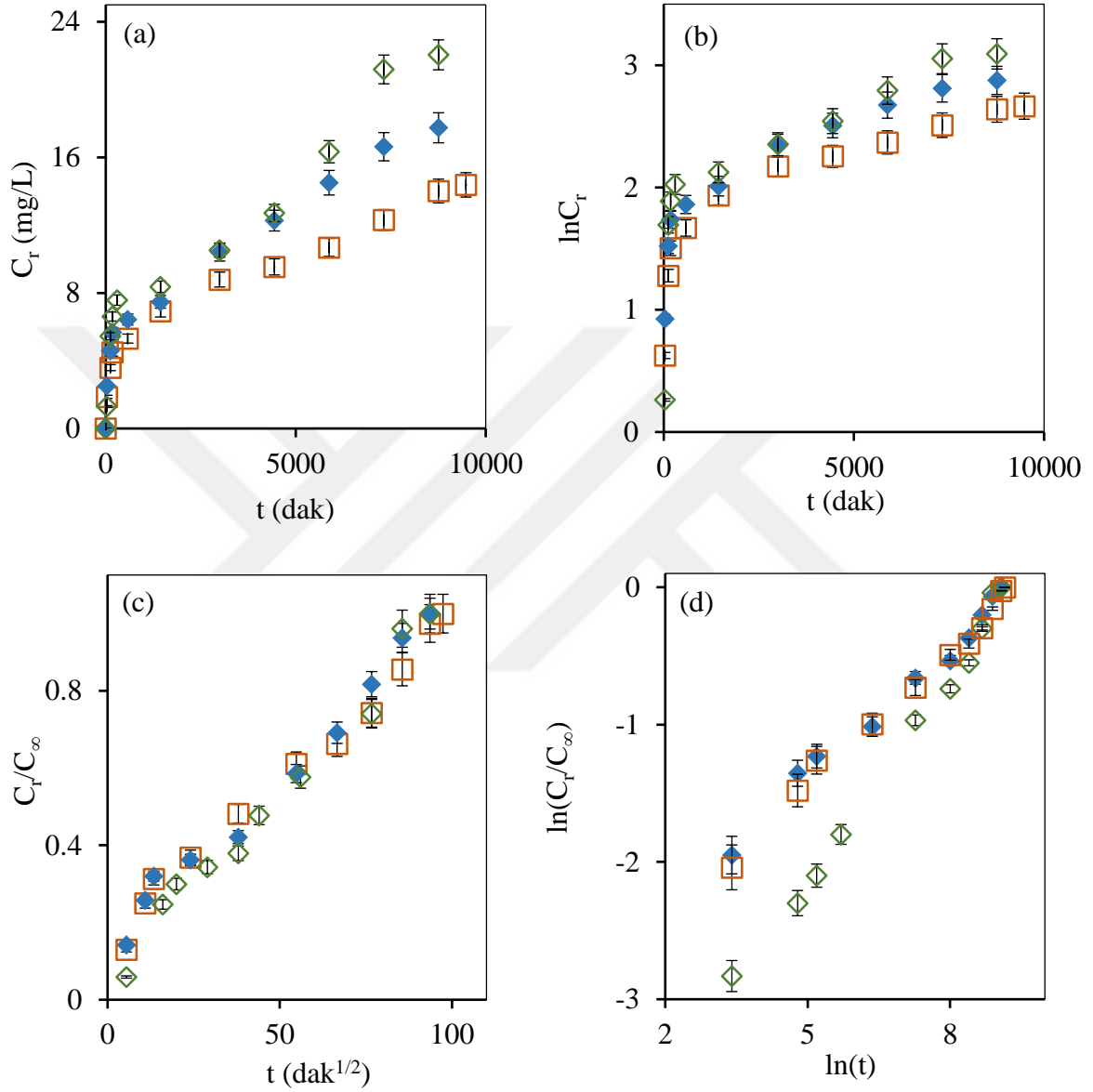


Şekil 4.60. p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Çizelge 4.17. Sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

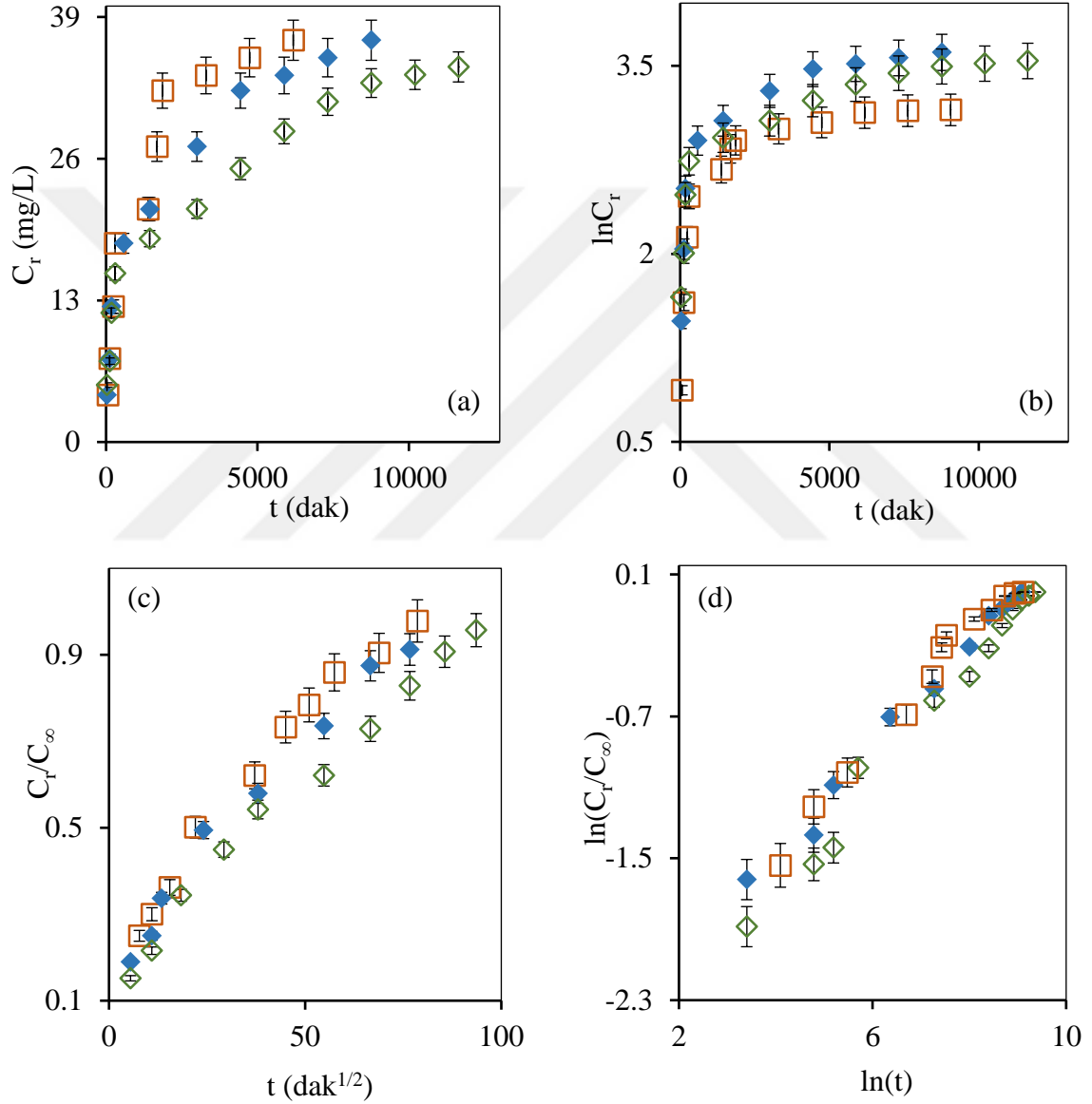
p(DMAAm-ko-MA)		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	7.32	13.72	15.2	14.2	14.8	3.5
Derece Kinetik	k_o	-0.001	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.002
Birinci Derece	C_o	5.82	8.7	9.75	10.6	8.93	2.03
Kinetik	k_1	-0.0005	-0.001	-0.002	-0.0009	-0.002	-0.002
Higuchi	k_H	0.04	0.04	0.05	0.03	0.04	0.07
	R^2	0.9882	0.965	0.9682	0.9737	0.9621	0.9926
	n	0.21	0.23	0.24	0.23	0.23	0.33
Korsemeyer-	K_{KP}	0.18	0.16	0.17	0.16	0.15	0.07
Peppas	D	$2 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.973	0.9749	0.9935	0.9768	0.9816	0.9722
p(DMAAm-ko-MA)/HCl		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	17.6	23.9	15.8	21.6	21.2	4.71
Derece Kinetik	k_o	-0.006	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.004
Birinci Derece	C_o	14.7	12.9	10.5	10.2	10.7	2.2
Kinetik	k_1	-0.0005	-0.002	-0.001	-0.002	-0.002	-0.001
Higuchi	k_H	0.009	0.02	0.02	0.01	0.01	0.009
	R^2	0.9803	0.9672	0.9652	0.9825	0.9695	0.9638
	n	0.26	0.46	0.4	0.43	0.79	0.23
Korsemeyer-	K_{KP}	0.11	0.03	0.05	0.04	0.005	0.15
Peppas	D	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9855	0.9787	0.9861	0.9709	0.988	0.9722
p(DMAAm-ko-MA)/NaOH		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfırıncı	C_o	15.9	28.6	8.04	17.1	10.5	2.12
Derece Kinetik	k_o	-0.02	-0.04	-0.08	-0.04	-0.06	-0.006
Birinci Derece	C_o	13.9	18.3	6.56	9.58	8.34	1.89
Kinetik	k_1	-0.002	-0.002	-0.006	-0.004	-0.005	-0.002
Higuchi	k_H	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02
	R^2	0.9844	0.9758	0.9925	0.9898	0.9764	0.9748
	n	0.31	0.47	0.76	0.57	0.47	0.51
Korsemeyer-	k_{KP}	0.08	0.04	0.007	0.02	0.03	0.02
Peppas	D	$7.7 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9802	0.9852	0.972	0.9786	0.9739	0.9714

Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında elde edilen sülfat iyonu salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.61 ve 4.62’de ve salım parametreleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.61. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).

Şekiller incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.61 ve 4.62) p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojjelerin sülfat iyonu salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu tespit edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojjelerin difüzyonal sabit değerleri (n) Çizelge 4.18’de gösterildiği gibi kuyu suyu için sırasıyla 0.33, 0.32 ve 0.5 olarak ve musluk suyu için sırasıyla 0.31, 0.3 ve 0.32 olarak



Şekil 4.62. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojjelerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA), ◆ p(DMAAm-ko-MA)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA)/NaOH).

bulunmuştur. Musluk suyu ortamında tüm komposit hidrojelilerin Fickian difüzyonuna uyduğu görülmüştür. Kuyu suyu ortamında ise p(DMAAm-ko-MA) ve p(DMAAm-ko-MA)/HCl komposit hidrojelilerin Fickian difüzyonuna, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojelinin ise Fickian (anormal) olmayan difüzyona uyduğu tespit edilmiştir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığını başka bir ifadesidir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

		Kuyu Suyu		
Model		p(DMAAm-ko-MA)	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH
Sıfırıncı Derece	C_o	3.39	3.93	4.03
Kinetik	k_o	-0.001	-0.002	-0.002
Birinci Derece	C_o	3.99	4.82	4.67
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0002	-0.0002
Higuchi	k_H	0.009	0.009	0.01
	R^2	0.9833	0.9815	0.9787
	n	0.33	0.32	0.5
Korsemeyer-	K_{KP}	0.05	0.05	0.01
Peppas	D	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9894	0.985	0.992
		Musluk Suyu		
Model		p(DMAAm-ko-MA)	p(DMAAm-ko-MA)/HCl	p(DMAAm-ko-MA)/NaOH
Sıfırıncı Derece	C_o	13.3	12.2	11.9
Kinetik	k_o	-0.005	-0.003	-0.002
Birinci Derece	C_o	8.19	10.8	11.1
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0002	-0.0001
Higuchi	k_H	0.01	0.01	0.009
	R^2	0.9737	0.9782	0.9867
	n	0.31	0.3	0.32
Korsemeyer-	K_{KP}	0.07	0.07	0.05
Peppas	D	$5.8 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9799	0.991	0.9884

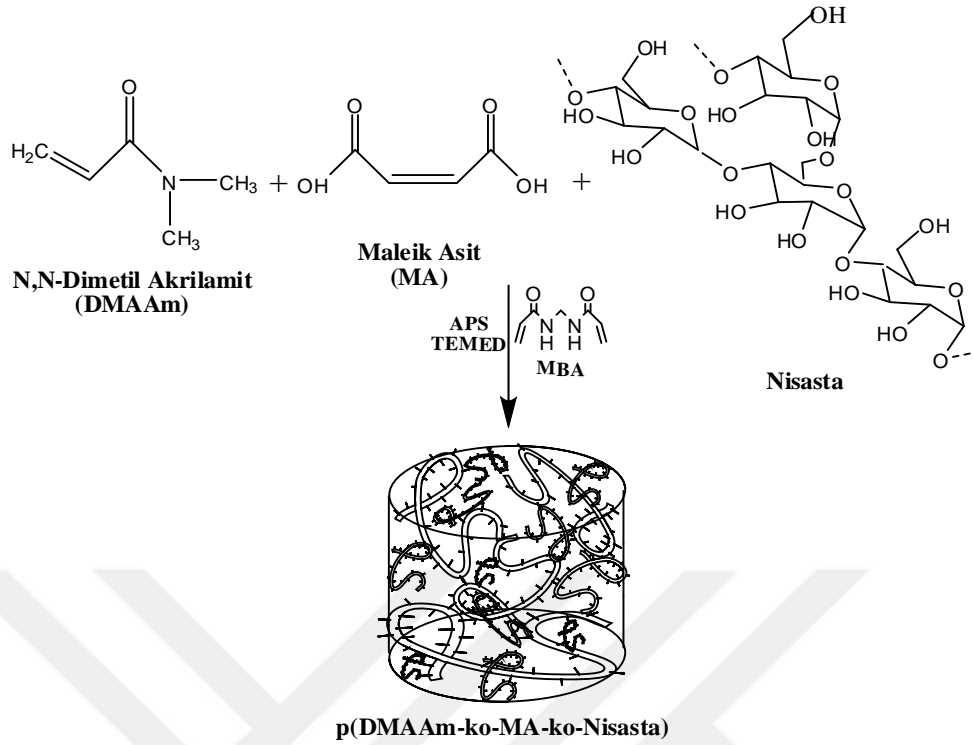
Farklı pH değerlerindeki sülfat iyonu salım verilerine göre (Bkz. Çizelge 4.17), sülfat iyonu yüklü p(DMAAm-ko-MA) esaslı komposit hidrojelın difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla $2*10^{-7}$ (pH= 2), $2.8*10^{-7}$ (pH= 4), $1.6*10^{-6}$ (pH= 6), $6.7*10^{-7}$ (pH= 8), $5.6*10^{-7}$ (pH= 10) ve $1.7*10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, sülfat iyonu yüklü p(DMAAm-ko-MA)/HCl esaslı komposit hidrojelın difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $3.2*10^{-7}$ (pH= 2), $1.6*10^{-5}$ (pH= 4), $1.4*10^{-5}$ (pH= 6), $2*10^{-5}$ (pH= 8), $1.6*10^{-4}$ (pH= 10) ve $3.7*10^{-7}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak bulunmuştur. Son olarak sülfat iyonu yüklü p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojelın difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $7.7*10^{-7}$ (pH= 2), $3.6*10^{-5}$ (pH= 4), $1.2*10^{-4}$ (pH= 6), $4.5*10^{-5}$ (pH= 8), $1.3*10^{-5}$ (pH= 10) ve $7.7*10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak hesaplanmıştır. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.18) sırasıyla $4.3*10^{-7}$, $4.7*10^{-7}$ ve $2.8*10^{-6}$ cm^2/dak 'dır. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.18) sırasıyla $5.8*10^{-7}$, $3.8*10^{-7}$ ve $4.3*10^{-7}$ cm^2/dak 'dır.

4.3. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH Esaslı Komposit Hidrojeller

4.3.1. Komposit hidrojellerin sentezi

Üretilen komposit hidrojelın kimyasal yapısı Şekil 4.63'te verilmiştir. Bu şekilde DMAAm monomeri ile MA ve Nişasta yardımcı monomerlerinin, MBA çapraz bağlayıcısı ve APS başlatıcısı eşliğinde kopolimer oluşumuna ait polimerizasyon reaksiyonu gösterilmiştir.

Modifikasyon reaksiyonu ile p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) yapısındaki karboksilik asit ve hidroksil grupları anyonik veya katyonik gruplara dönüşebilir. Modifikasyon işleminden sonra gerçekleşen yapısal değişiklik ise komposit hidrojelın FT-IR (Şekil 4.64) ve TGA (Şekil 4.65) analiz sonuçlarında farklılık oluşturmuştur. Ayrıca, saf su ortamında ve farklı pH değerindeki çözelti ortamlarında şişme kapasitelerinin de değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.66-4.68).



Şekil 4.63. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelinin kimyasal yapısı.

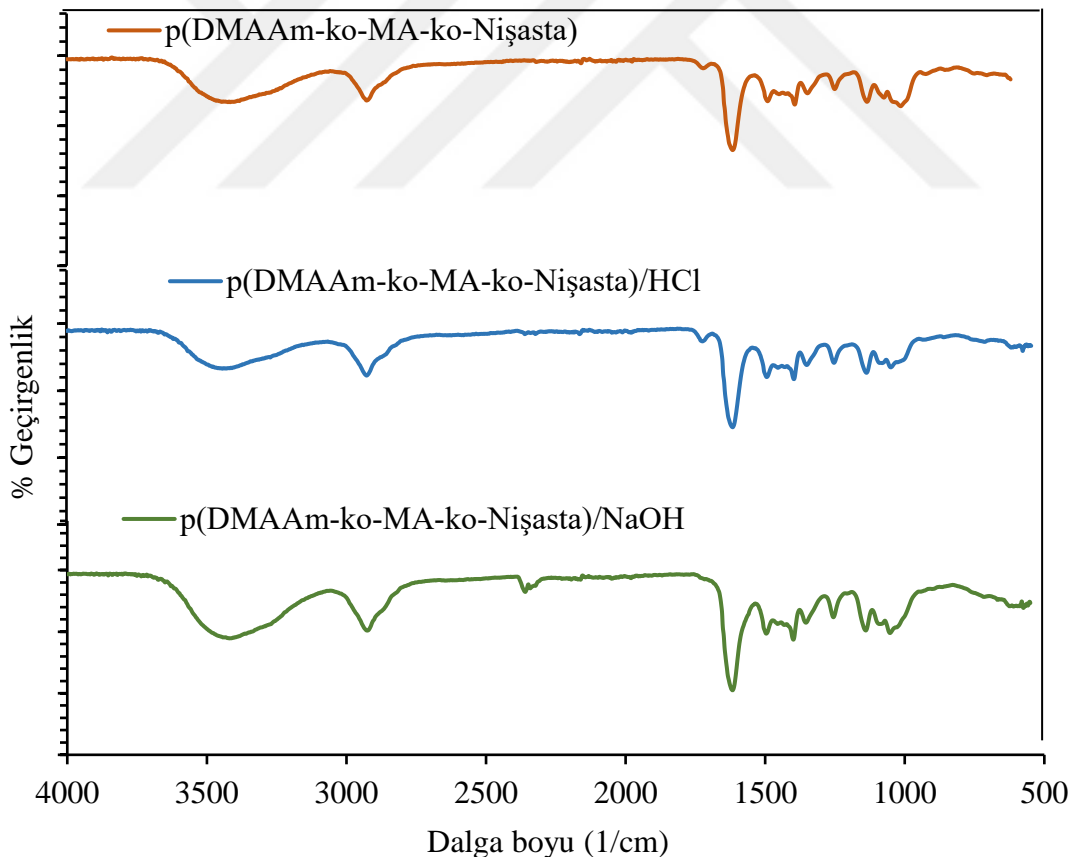
4.3.2. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) esaslı komposit hidrojellerin karakterizasyonu

4.3.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre analizi

Hazırlanan p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu yüzden MBA ile çapraz bağlanmış komposit hidrojellerin spektrumları Şekil 4.64'de 4000-650 1/cm dalga boyu aralığında elde edilmiştir.

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerine ait spektrumlar incelendiğinde 3750-3004 1/cm dalga boyu aralığında görülen geniş pik -OH bandını göstermektedir. 3412 1/cm, 3418 1/cm ve 3418 1/cm dalga boyunda görülen piklerin ise çapraz bağlayıcıdan kaynaklanan N-H gerilmelerine ait pikler olduğu tespit edilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelini asit ve baz ile modifiye edildikten sonra N-H pikinin derinliğinde ve -OH pikinin genişliğinde

önemli ölçüde değişimler olduğu gözlenmiştir. Bu değişimler yeni hidrojen bağlarının oluştuğu ile açıklanabilir. Yaklaşık 2929 $1/\text{cm}$ 'de oluşan pikler ise DMAAm, MA, nişasta ve MBA ait olan C-H gerilmelerini temsil etmektedir. 1614 $1/\text{cm}$ 'de oluşan pikler ise DMAAm, MA ve MBA'e ait olan C=O gerilmelerini temsil etmektedir. C=O gerilmesini temsil eden pik şiddetinin ise modifikasyon işleminden sonra arttığı tespit edilmiştir. Akrilamit'e ait C-N gerilimi 1496 $1/\text{cm}$ civarındadır ve bu gerilimin şiddetinin modifikasyondan sonra arttığı tespit edilmiştir. Tüm bunlara ilaveten p(DMAAm-ko-MA) komposit hidrojelinde de 1661 $1/\text{cm}$ dalga boyunda karboksilik asit gruplarına ait olan piki baz ile modifikasyonundan sonra ise ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. 1088-1008 $1/\text{cm}$ dalga boyu aralığında gözlemlenen pikler C-O-C gerilmesine aittir ve bu piklerin şiddetinin modifikasyon işleminden sonra değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar komposit hidrojel yüzeyinin asit ve baz ile modifiye olduğunun başka bir göstergesidir.

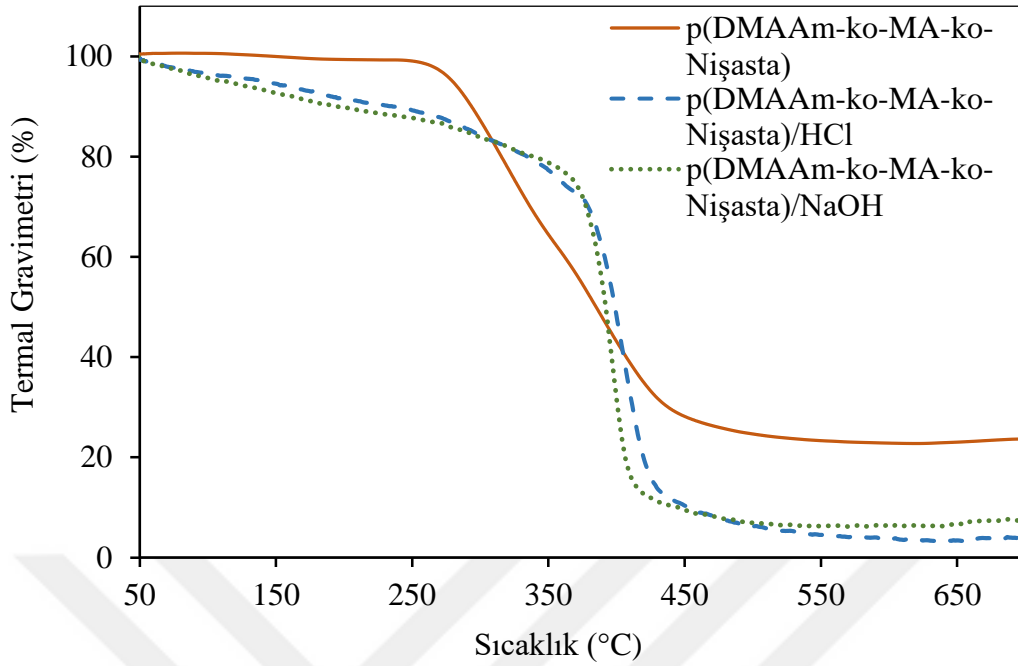


Şekil 4.64. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin FT-IR spektrumu.

4.3.2.2. Termogravimetrik analizi

Hazırlanan p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin termal bozunma davranışlarını incelemek için Termogravimetrik analizden faydalanılmıştır. Şekil 4.65 incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelinin üç basamakta bozunma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. İlk olarak 248 °C'den 356 °C'ye kadar olan sıcaklık artışında kütle kaybı yaklaşık % 37.8'e ulaşmıştır. İkinci basamak da ise sıcaklık 356 °C'den 436 °C'ye yükseldiğinde kütle kaybı yaklaşık % 31.8'e çıkmıştır. Üçüncü basamak da ise sıcaklık 436 °C'den 637 °C'ye yükseldiğinde kütle kaybı yaklaşık % 7.5'e çıkmıştır. 637 °C'nin sonunda ise toplam % 77.1'lik bir kütle kaybı elde edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelinin termal bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir. İlk olarak 50 °C'den 326 °C'ye kadar olan sıcaklık artışında kütle kaybı yaklaşık % 18.8'e ulaşmıştır. İkinci basamak da ise sıcaklık 326°C'den 459 °C'ye yükseldiğinde kütle kaybı yaklaşık % 72.1'e çıkmıştır. Üçüncü basamak da ise sıcaklık 459 °C'den 679 °C'ye yükseldiğinde kütle kaybı yaklaşık % 5.3'e çıkmıştır. 679 °C'nin sonunda ise toplam % 96.2'lik bir kütle kaybı elde edilmiştir. Son olarak, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelinin termal bozunması da yine üç basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta kütle kaybı 363 °C'nin sonunda yaklaşık % 23.3'e ulaşmıştır. İkinci basamaktaki bozunma ise 363-423 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş ve bu aralıktaki kütle kaybı % 64.5'e çıkmıştır. Üçüncü basamakta ise bozunma 423-670 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş ve bu aralıktaki kütle kaybı yaklaşık % 4.87'ye ulaşmıştır. 670 °C'nin sonunda toplam kütle kaybı % 92.7'ye ulaşmıştır.

Tüm termogravimetrik analizlerden elde edilen sonuçlara göre, ilk andaki kütle kayıpları yapıdaki serbest su moleküllerinin ve hafif uçucu bileşiklerin uzaklaşması ile, ikinci basamaktaki kütle kayıpları ise komposit hidrojellerin ana zincirlerinin ve çapraz bağlarının kırılması ile açıklanabilir. Ayrıca elde edilen verilere göre, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin artan sıcaklık ile termal bozunma dayanımlarının azaldığı ve % 100'e yakın bir kütle kaybına sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum modifikasyon işleminden sonra komposit hidrojel yapısının değiştiği ve artan sıcaklık ile termal dayanıklılığının azaldığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.65. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin termal analizi.

4.3.2.3. Şişme analizi

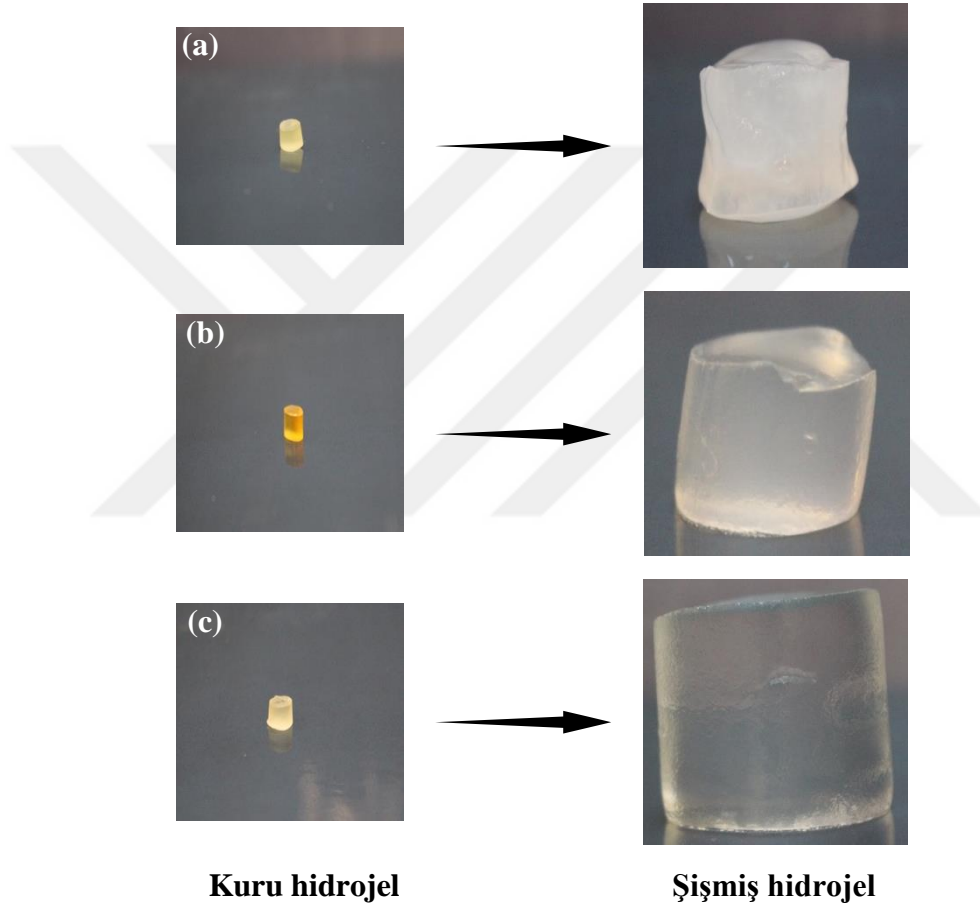
Kuru p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişiminin gözlenebilmesi ve şişme denge değerlerinin tayin edilebilmesi için şişme analizleri farklı su tipleri (saf su, musluk suyu, kuyu suyu, baraj suyu) ve farklı pH çözeltileri içerisinde yapılmıştır. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin kuru ve saf su ortamında şişmiş fotoğrafları Şekil 4.66'da gösterilmiştir.

Farklı su tiplerinde gerçekleştirilen şişme analizi sonuçları Şekil 4.67'de detaylı bir şekilde verilmiştir. Şekil incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin en iyi şişme davranışını saf su ortamında gösterdiği tespit edilmiştir. Zamana karşı farklı su tiplerinde gerçekleştirilen şişme deneylerinden elde edilen veriler tek tek incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Saf su ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin dengeye 1620'inci dakikadan sonra ulaştığı, denge

şişme değerlerinin ise sırasıyla % 5582.8, % 13639.7 ve % 37388.3 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.67).

Musluk suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin dengeye 1560'ıncı dakikadan sonra ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 2261.1, % 3745.5 ve % 3697.8 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.67).

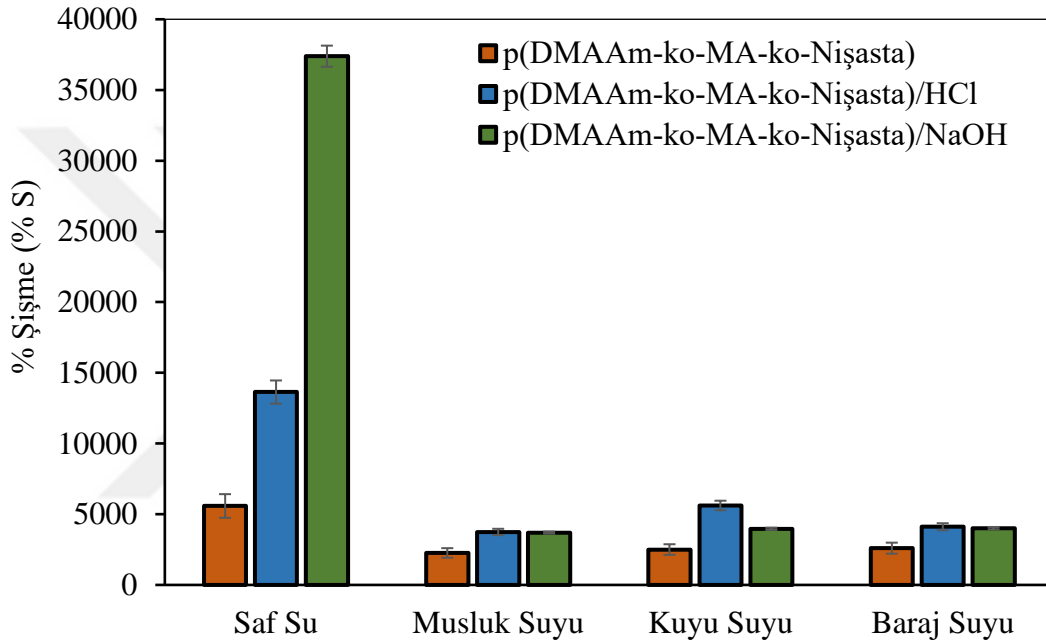


Şekil 4.66. Kuru ve saf su ortamında şişmiş komposit hidrojenlerin fotoğrafları a. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), b. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve c. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH.

Kuyu suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin dengeye 2880'inci dakikadan sonra ulaştığı, denge

şişme değerlerinin ise sırasıyla % 2501.3, % 5619.4 ve % 3970.3 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.67).

Baraj suyu ortamında gerçekleştirilen şişme analizlerinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin dengeye 540'ıncı dakikadan sonra ulaştığı, denge şişme değerlerinin ise sırasıyla % 2599.3, % 4115.3 ve % 4016.7 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.67).

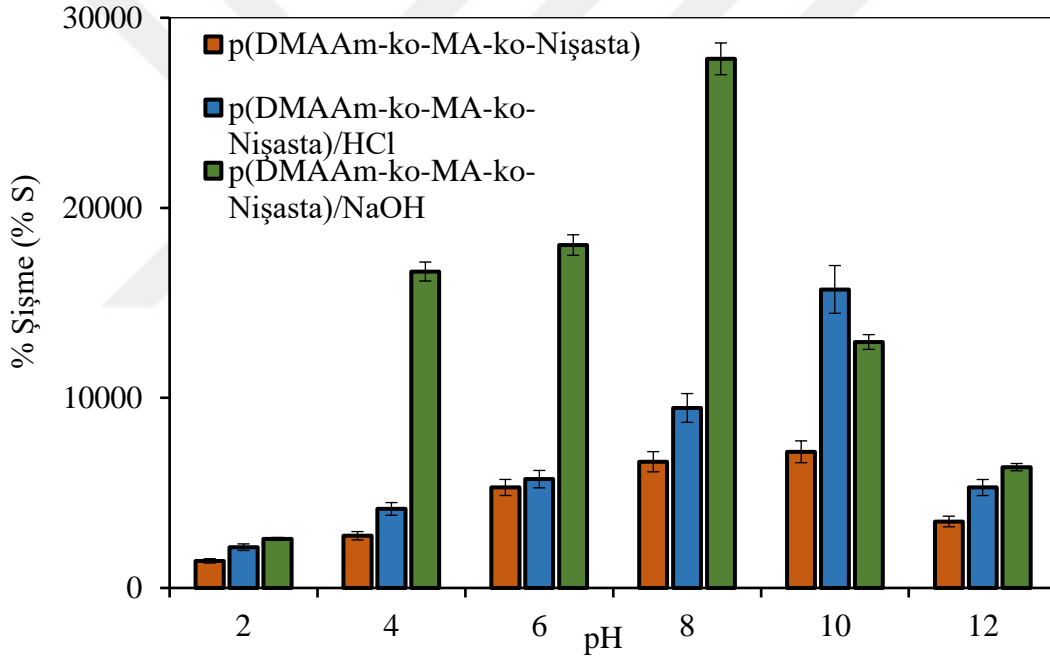


Şekil 4.67. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojenlerin saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu içinde zamana bağlı şişme davranışları (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).

Her üç komposit hidrojel başlangıçta hızlı su absorplama özelliği göstermiş ve daha sonra yavaşlayan bir eğilim izlemiştir. Farklı su tiplerinde şişme özelliklerinde ki değişiklik ortamda iyon hareketliliğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle diğer su tiplerine göre saf su ortamında iyon hareketliliğinin yok denecek kadar az olması komposit hidrojenlerin daha yüksek şişme değerine ulaşmasına neden olmuştur. Ayrıca, MA ve nişastanın komposit hidrojenin yapısına girmesiyle denge şişme oranında büyük artışlar olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni DMAAm monomerine oranla MA ve nişasta yardımcı monomerlerine ait hidrofilik grupların fazlalığıdır. Deneysel sonuçlara

göre, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelinin asit ve baz ile modifikasyonundan sonra farklı su tiplerinde farklı şişme davranışı göstermesi modifikasyon sonucunda hidrofilik özelliğinin değiştiği ile açıklanabilir. Özellikle saf su ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinin dikkate değer büyüklükte şişme davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Bkz. Şekil 4.67).

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin şişme davranışları oda sıcaklığında pH 2'den 12'ye kadar hazırlanan sıvı ortamlarında tayin edilmiştir. Analizler materyal-yöntem bölümünde anlatıldığı şekliyle yapılmış ve elde edilen veriler grafiğe alınarak Şekil 4.68'de sunulmuştur.



Şekil 4.68. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin pH'ın bir fonksiyonu olarak şişme davranışları (0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilavesi) (Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g).

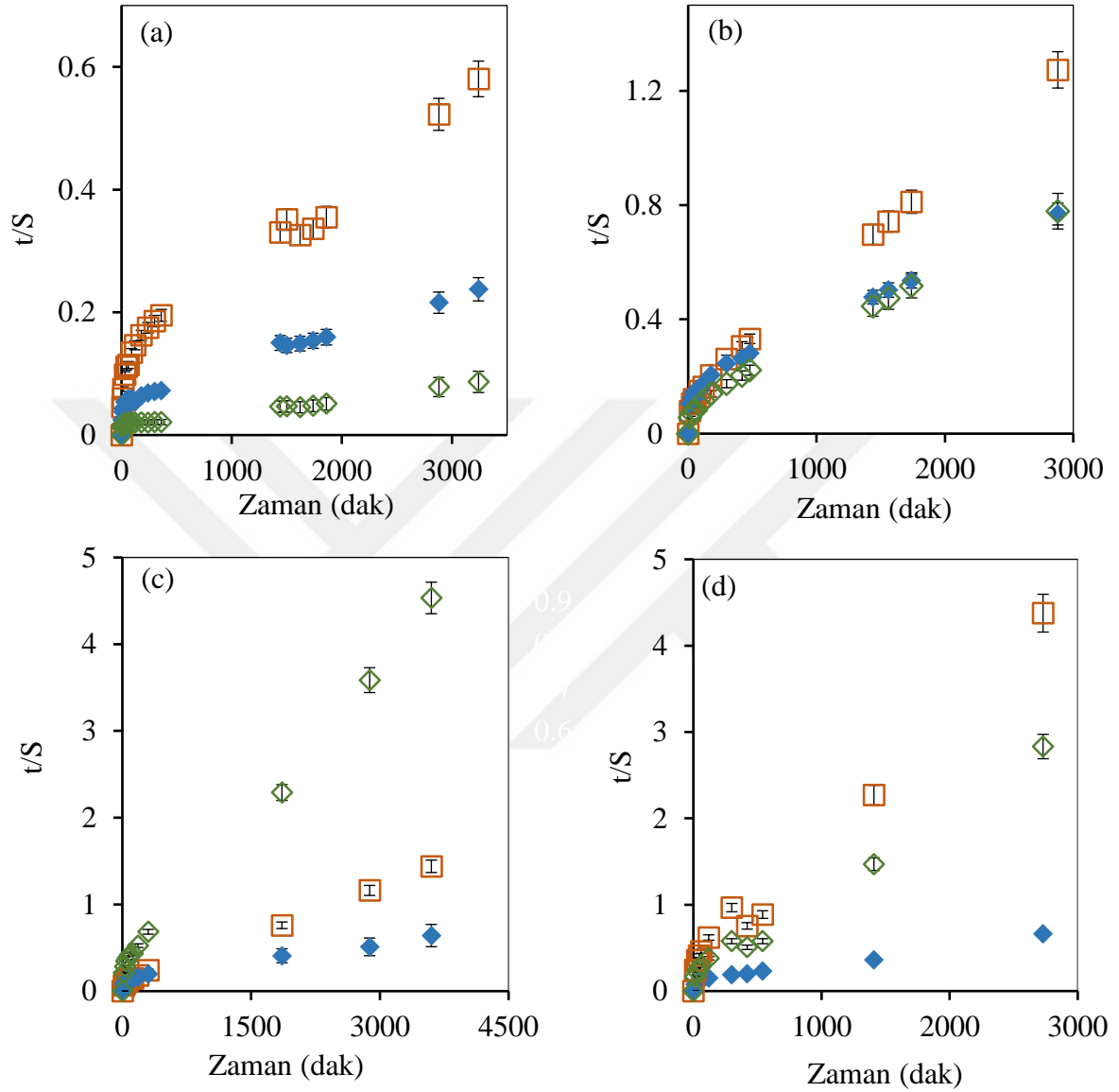
p(DMAAm) komposit hidrojel yapılarında iyonlaşabilen grup içermediğinden pH'a karşı duyarlı değildir. Ancak komposit hidrojel yapısına MA ve nişasta yardımcı monomerleri eklendiğinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) yapısında iyonlaşabilen grupların sayısı artmakta ve pH değerlerindeki değişimlere karşı duyarlı hale geldiği görülmektedir. Bununla birlikte, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojel asit

ve baz ile modifiye edildikten sonra iyonlaşabilen grupların anyonik ve katyonik özellikleri artmış, farklı pH değerlerinde farklı şişme davranışları göstermiştir. Modifikasyon işleminden sonra p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojel pH 10'da maksimum şişme kapasitesine ulaşırken p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel pH 8'de maksimum şişme kapasitesine ulaşmıştır. Şekil 4.68'de görüldüğü gibi p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojellerin maksimum denge şişme değerlerinin sırasıyla pH 10'da % 7163.7'ye, pH 10'da % 15707.9'a ve pH 8'de % 27837.6'ya ulaştığı görülmüştür (Bkz. Şekil 4.68).

4.3.2.4. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması

Hazırlanan p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tiplerindeki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s ($g_{jel}/(g_{su} \cdot dak)$), başlangıç şişme hızı, r_0 ($g_{su}/(g_{jel} \cdot dak)$), ve denge şişme değeri, S_{mak} , Eşitlik (3.3) yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.19'da verilmiştir. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 4.69 (a-d)'de verilen t 'ye karşı t/S değerlerinin grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır. Şekil 4.69 incelendiğinde elde edilen doğrusal grafik komposit hidrojellerin şişme kinetiklerinin ikinci dereceden kinetik eşitliğe uyduğunu göstermektedir. Çizelge 4.19'dan de görüleceği üzere komposit hidrojellerin % S değerleri ile S_{mak} değerleri karşılaştırıldığında kinetik model ile şişme deneyleri uyumludur ve bu durum S_{mak} ile % S değerleri arasındaki benzerlik ile açıklanmaktadır. Komposit hidrojellerin modifikasyondan önce ve sonra sahip olduğu başlangıç şişme hızlarının farklılığı hidrofilik yapının farklı olduğunun başka bir ifadesidir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojeller saf su ortamındaki şişme deneyleri sonucuna sırasıyla % 5582.8, % 13639.7 ve % 37388.3 şişme değerleri gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler sırasıyla % 10000, % 16666.7 ve % 50000 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.19). Musluk suyu ortamında, p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH esaslı komposit hidrojeller şişme deneyleri sonunda sırasıyla % 2261.1, % 3745.5 ve % 3697.8 şişme değeri gösterirlerken,

şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler sırasıyla % 2500, % 5000 ve % 3333.3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.69. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin şişme kinetiği eğrileri: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (\square p(DMAAm-ko-MA), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

Kuyu suyu ortamında, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojeller için, % S değerleri sırasıyla, % 2501.3, % 5619.4 ve % 3970.3 iken, S_{\max} değerleri sırasıyla % 2500, % 10000 ve % 5000 olarak tespit edilmiştir. Son olarak, baraj suyu ortamında,

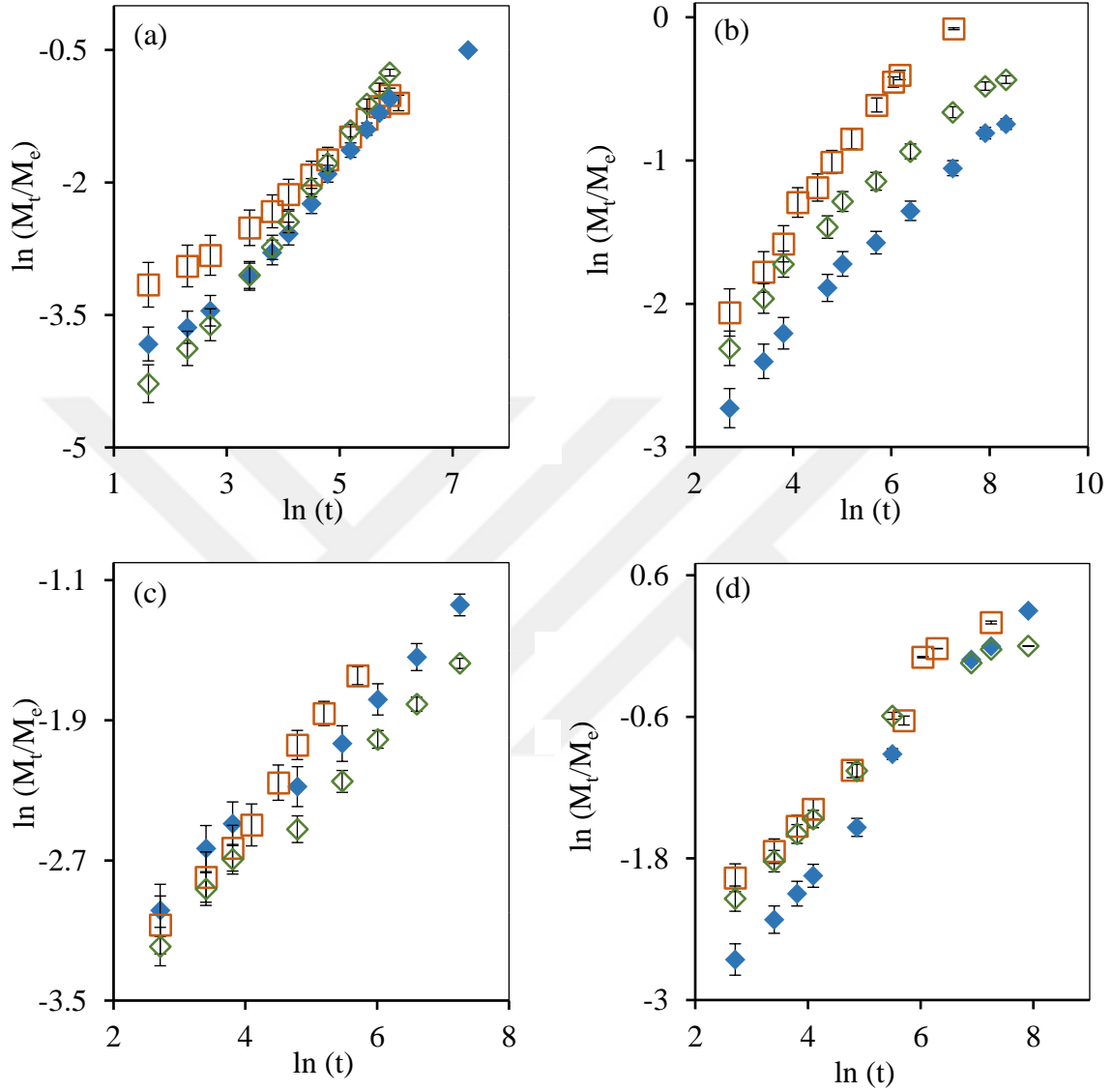
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojeller için, % S değerleri sırasıyla, % 2599.3, % 4115.3 ve % 4016.7 iken, S_{mak} değerleri sırasıyla % 2500, % 5000 ve % 5000 arasındadır (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin farklı su tipleri içerisinde şişme parametreleri

Su Tipi	Komposit Hidrojel	% S	S_{mak}	r_0	k_s
		(g_{su}/g_{jel})	(g_{su}/g_{jel})	($g_{su}/(g_{jel}*dak)$)	($g_{jel}/(g_{su}*dak)$)
Saf Su	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	5582.8	10000	10.2	$1.02*10^{-7}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	13639.7	16666.7	22.3	$8.04*10^{-8}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	37388.3	50000	67.7	$2.7*10^{-8}$
Musluk Suyu	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	2261.1	2500	9.98	$1.6*10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	3745.5	5000	7.75	$3.1*10^{-7}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	3697.8	3333.3	13.7	$1.2*10^{-6}$
Kuyu Suyu	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	2501.3	2500	11.5	$1.84*10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	5619.4	10000	9.54	$9.54*10^{-8}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	3970.3	5000	20.3	$8.11*10^{-7}$
Baraj Suyu	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	2599.3	2500	15.6	$2.49*10^{-6}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	4115.3	5000	10.9	$4.36*10^{-7}$
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	4016.7	5000	25.1	$1.01*10^{-6}$

Sentezlenmiş komposit hidrojellerin difüzyon özelliklerini incelemek için çizilen $\ln t - \ln F$ grafiği Şekil 4.70'te gösterilmiştir. Şekil 4.70'te verilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti k değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.20'de verilmiştir. Difüzyon katsayısı değerleri ise Eşitlik (3.5) yardımıyla tespit edilmiştir. Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Çizelge 4.20'de görüldüğü üzere, saf su ortamında gerçekleştirilen şişme deneylerinde, hazırlanan çapraz bağlı komposit hidrojellerin n değerleri 0.51 ile 0.85 arasında değişim göstermektedir. Bu değerler $0.45 < n < 0.89$ aralığındadır ve saf su ortamında komposit hidrojellerin su difüzyonunun Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girdiği düşünölmektedir. Dolayısıyla komposit hidrojellerin şişme davranışını

hem difüzyonun hem de durulmanın etkilediği söylenebilir. Musluk suyu ortamında gerçekleştirilen şişme deneylerinde ise p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-



Şekil 4.70. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojjelerin $\ln F-\ln t$ değişimi: a. Saf su, b. Musluk suyu, c. Kuyu suyu, d. Baraj suyu (\square p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojjelerin n değerleri sırasıyla 0.46, 0.35 ve 0.31 olarak bulunmuştur. Bu durumda su difüzyonunun Fick tipi difüzyon sınıfına girdiği ve şişmenin, difüzyon olayı ile denetlendiği söylenebilir (Çizelge 4.20). Kuyu suyu ortamında gerçekleştirilen şişme deneylerinde ise p(DMAAm-

ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelini için n değeri 0.5'dir ve Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon söz konusudur. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin n değerleri sırasıyla 0.36 ve 0.34'tür. Bu değerler 0.45'den küçük olduğu için su difüzyonunun Fick tipi difüzyon sınıfına girdiği söylenebilir. Son olarak baraj suyu ortamında gerçekleştirilen Şişme deneylerinde, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelilerin n değerlerinin sırasıyla 0.53 ve 0.6 olduğu ve Fick tipi olmayan (anormal) difüzyonun söz konusu olduğu tespit edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelini için n değeri 0.44'tür ve Fick tipi difüzyon söz konusudur (izelge 4.20).

Çizelge 4.20. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin farklı su tipleri içerisinde difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

Su Tipi	Komposit Hidrojel	n	k (1/dak)	R ²	D (cm ² /dak)
Saf Su	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	0.51	0.02	0.9848	3.02*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	0.66	0.006	0.98	1.27*10 ⁻⁴
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	0.85	0.003	0.9939	9.53*10 ⁻⁴
Musluk Suyu	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	0.46	0.04	0.9868	3.11*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	0.35	0.03	0.9923	6.98*10 ⁻⁷
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	0.31	0.05	0.9828	1.11*10 ⁻⁶
Kuyu Suyu	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	0.5	0.03	0.9917	4.12*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	0.36	0.02	0.9884	7.84*10 ⁻⁷
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	0.34	0.05	0.9905	3.16*10 ⁻⁶
Baraj Suyu	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	0.53	0.03	0.9748	8.07*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	0.6	0.01	0.9942	8.51*10 ⁻⁵
	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	0.44	0.04	0.9757	3.79*10 ⁻⁵

Saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) esaslı komposit hidrojelini difüzyon katsayısı değerinin ise sırasıyla 3.02*10⁻⁵, 3.11*10⁻⁵, 4.12*10⁻⁵ ve 8.07*10⁻⁵ cm²/dak olduğu tespit edilmiştir. Saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl esaslı komposit hidrojelini difüzyon katsayısı değerinin sırasıyla 1.27*10⁻⁴, 6.98*10⁻⁷, 7.84*10⁻⁷

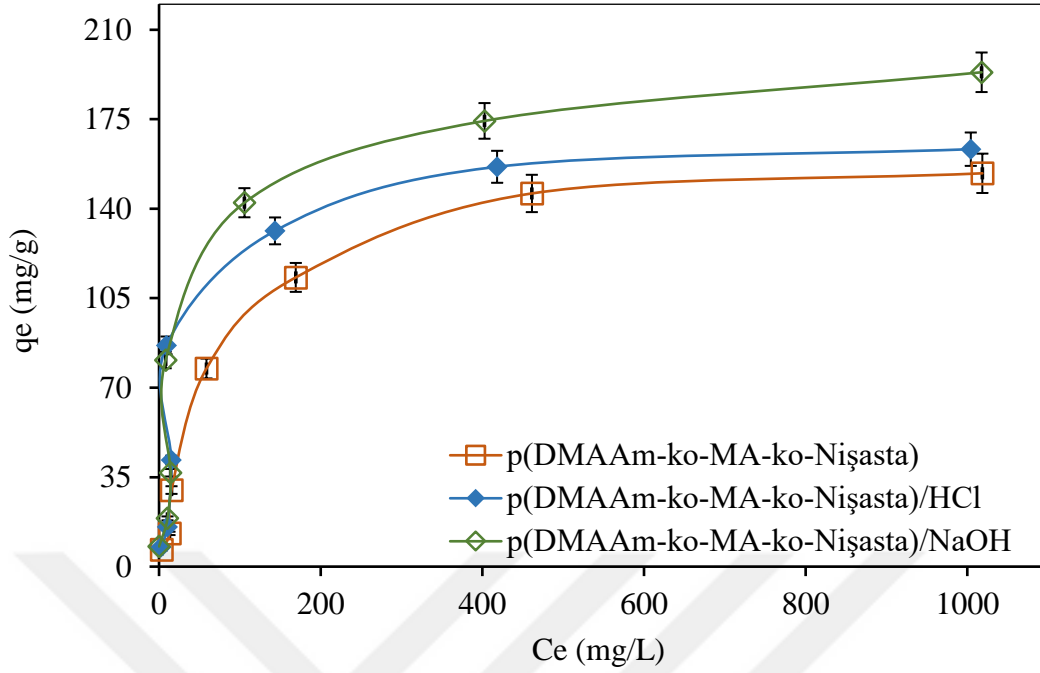
⁷ ve $8.51 \cdot 10^{-5}$ cm²/dak olduğu tespit edilmiştir. Son olarak saf su, musluk suyu, kuyu suyu ve baraj suyu ortamlarında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojin difüzyon katsayısı değerinin sırasıyla $9.53 \cdot 10^{-4}$, $1.11 \cdot 10^{-6}$, $3.16 \cdot 10^{-6}$ ve $3.79 \cdot 10^{-5}$ cm²/dak olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.20’de difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde, komposit hidrojel yapısına MA ve nişasta yardımcı monomerleri eklendiğinde uyumlu bir değişim olduğu söylenebilir. Ayrıca modifikasyon işleminden sonra komposit hidrojellerin difüzyon katsayılarında musluk ve kuyu suyu ortamlarında azalma, saf su ortamında ise artış olduğu gözlenmiştir. Baraj suyu ortamında ise değişim olmadığı tespit edilmiştir. Azalmanın sebebi olarak musluk ve kuyu suyu ortamlarında bulunan iyonların su difüzyonunu engellediği verilebilir. Artışın nedeni ise ortamda daha az iyon hareketliliği olması ve bunun su difüzyonu için engel teşkil etmemesi düşünülebilir.

4.3.3. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin absorpsiyonu

4.3.3.1. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun absorpsiyona etkisi

Komposit hidrojeller tarafından üre ve sülfat iyonu absorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi oda sıcaklığında, saf su pH’da ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Komposit hidrojin gram başına absorpladığı üre miktarının başlangıç konsantrasyonu değerlerine göre değişimi Şekil 4.71’de gösterilmiştir. Şekil 4.71 incelendiğinde, ürenin başlangıç derişimi arttıkça absorpsiyon kapasitesinin her üç komposit hidrojel için de arttığı, belirli bir derişimden sonra ise sabit kaldığı görülmüştür. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları maksimum üre miktarları sırasıyla 153.9 mg/g, 163.3 mg/g ve 193.4 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere göre absorpsiyon kapasitesi en yüksek olan komposit hidrojin baz ile modifiye edilmiş p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH olduğu gözlenmiştir. Bu durum p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) hidrojinin baz ile modifikasyonundan sonra yapısında absorpsiyona elverişli katyonik aktif bölgelerin daha fazla oluştuğuyla açıklanabilir ve buna bağlı olarak asidik özellik gösteren üreyi daha iyi absorpladığı düşünülebilir.

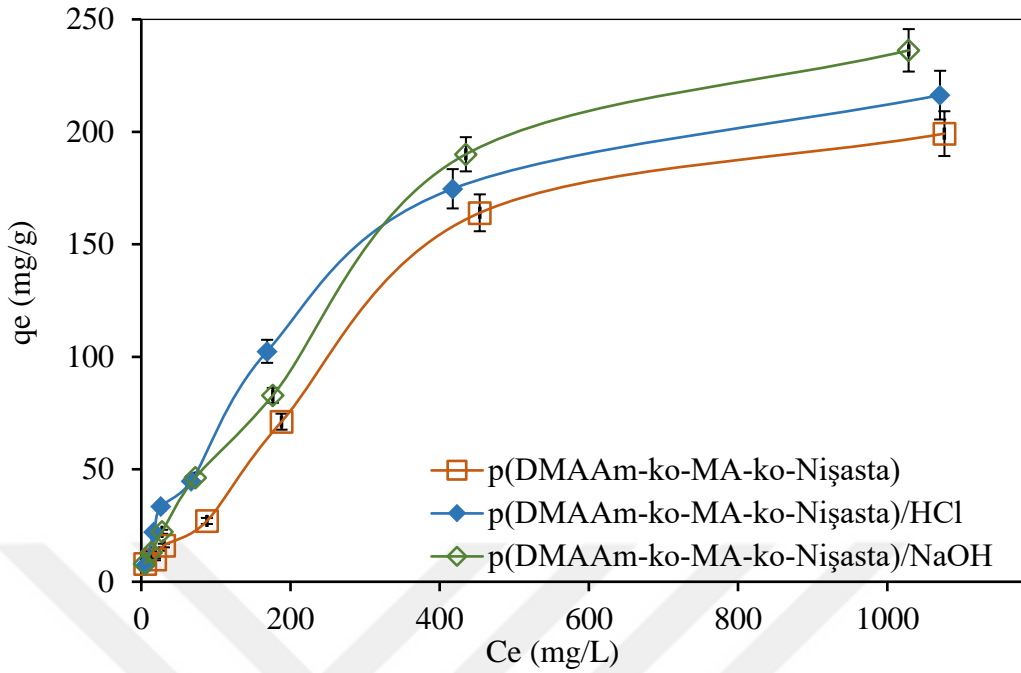


Şekil 4.71. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonunun q_e - C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).

Komposit hidrojelin gram başına absorpladığı sülfat iyonu miktarının başlangıç konsantrasyonu değerlerine göre değişimi Şekil 4.72’de gösterilmiştir. Şekil 4.72 incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları maksimum sülfat iyonu miktarları sırasıyla 199.2 mg/g, 216.3 mg/g ve 236.2 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere göre absorpsiyon kapasitesi en yüksek olan komposit hidrojelin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH olduğu gözlenmiştir. Bu durum p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) hidrojelinin baz ile modifikasyonundan sonra yapısında absorpsiyona elverişli katyonik aktif bölgelerin arttığı ile açıklanabilir.

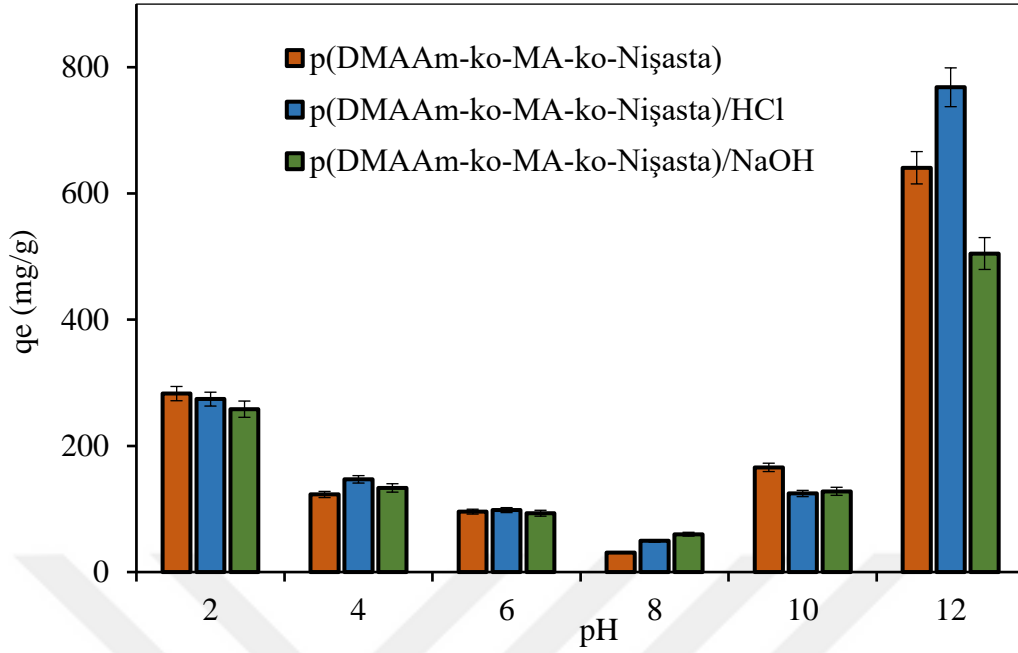
4.3.3.2. pH değerinin absorpsiyona etkisi

Komposit hidrojel kullanılarak üre ve sülfat iyonunun absorpsiyonun da pH’ın etkisi, 100 mg/L’lik başlangıç konsantrasyonu ve oda sıcaklığı (25 °C) baz alınarak incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları üre miktarları Şekil 4.73’de gösterilmiştir.



Şekil 4.72. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin sülfat iyonu absorpsiyonunun q_e - C_e grafiği (Konsantrasyon: 10-1000 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 48 saat).

Absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde, ortamın pH'nın çok önemli bir rol oynadığı Şekil 4.73'de görülmüştür. Şekile dikkat edilirse pH 2-10 arasında üre absorpsiyonunun daha az, pH 12 de ise üre absorpsiyonunun daha fazla olduğu görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde absorpsiyon kapasitelerinin artması komposit hidrojenlerin absorpsiyon ile beraber modifikasyona uğradığı ve bu nedenle yapısındaki anyonik aktif bölgelerin artmasına bağlı olarak absorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülebilir. pH 2'den pH 10'a kadar olan absorpsiyon değerleri arasında gözlemlenen durumda ise ortamda bulunan hidrojen ve hidroksit iyonları, üre ile komposit hidrojenin yapısına tutunma konusunda rekabete girmiş olabilir ve iyonlar arasındaki bu rekabet nedeniyle absorpsiyon kapasiteleri düşmüş olabilir (Vadivelan ve Kumar, 2005). Şekil 4.73 incelendiğinde, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojenlerin maksimum üre miktarları pH 12'de gözlemlenmiş olup değerleri ise sırasıyla, 640.7 mg/g, 768.2 mg/g ve 504.8 mg/g'dır.

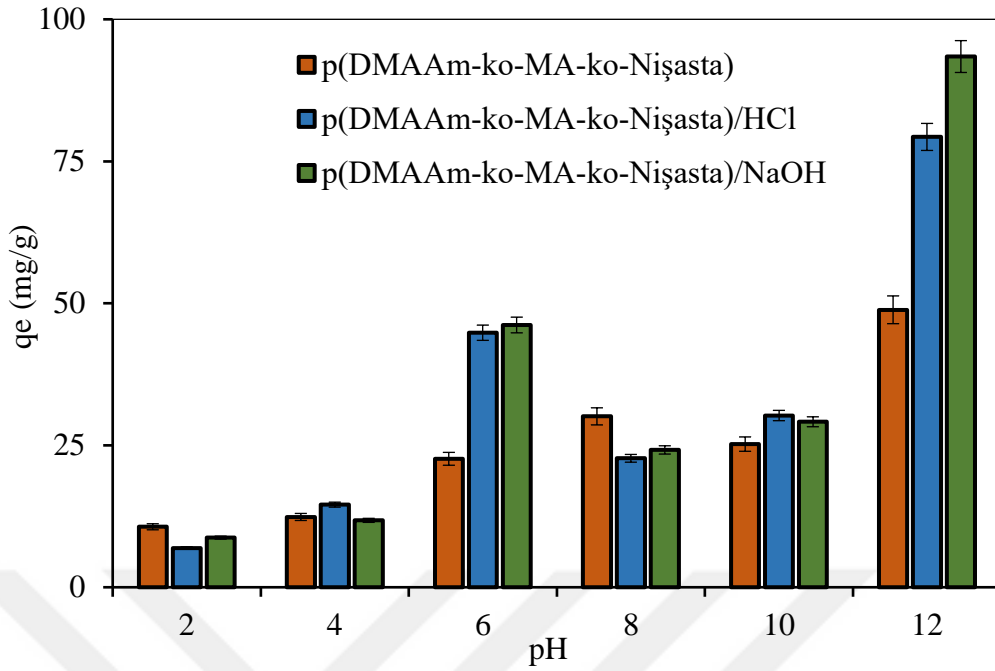


Şekil 4.73. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonuna pH'in etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).

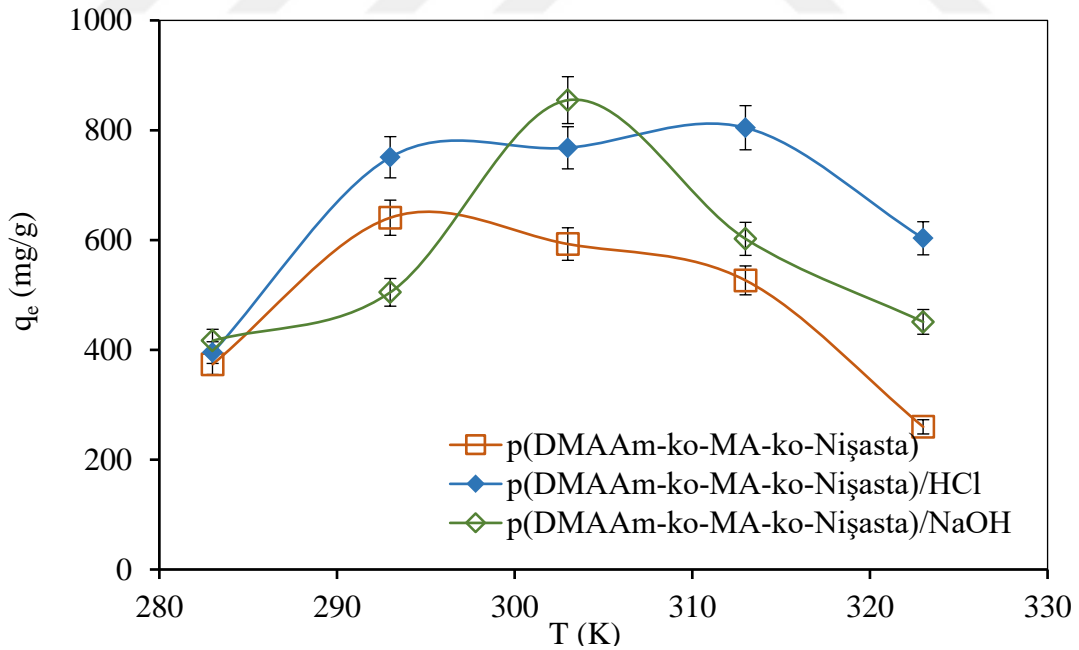
Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları sülfat iyonu miktarları Şekil 4.74'de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin maksimum sülfat iyonu miktarları sırasıyla, pH 12'de 48.8 mg/g, pH 12'de 79.3 mg/g ve pH 12'de 93.4 mg/g'dır.

4.3.3.3. Sıcaklığın absorpsiyona etkisi

Komposit hidrojel tarafından üre ve sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonun da ve pH 12'de incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (10-50 °C) komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları üre miktarları Şekil 4.75'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde her üç komposit hidrojelin artan sıcaklıkla dalgalanan bir absorpsiyon aktivitesi gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum komposit hidrojel yapısına giren MA ve nişasta yardımcı monomerlerinin sahip olduğu karboksilik asit gruplarının farklı sıcaklıklarda farklı iyonlaşma aktivitesi gösterdiği ile açıklanabilir (Mohan ve ark., 2006; Karadağ ve ark., 2002). p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojeli maksimum üre absorpsiyon kapasitesine 20 °C'de



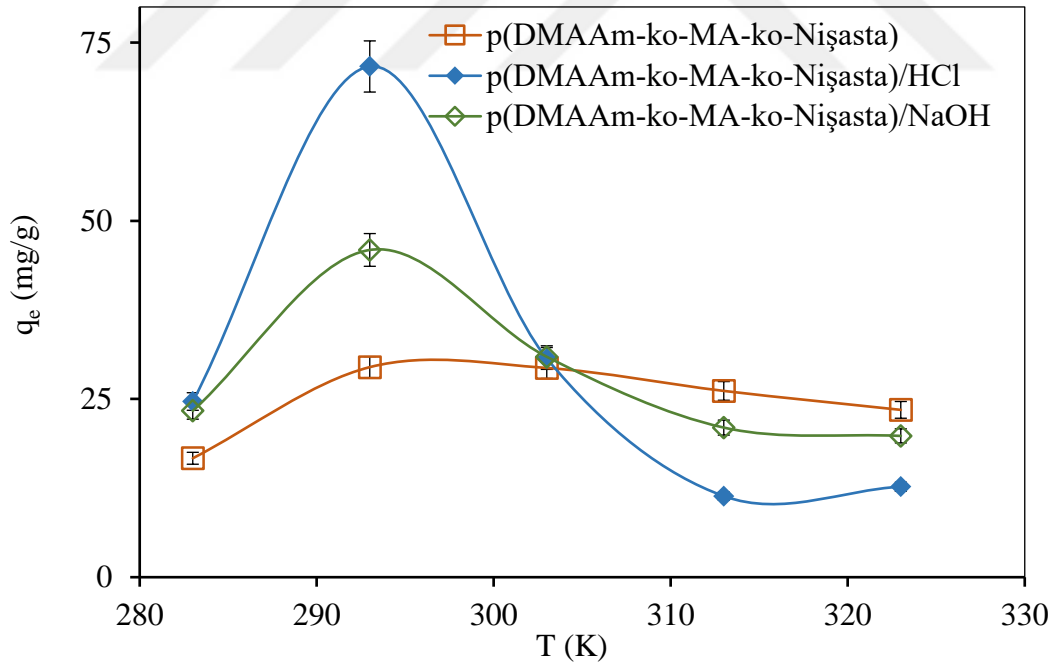
Şekil 4.74. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin sülfat iyonu absorpsiyonuna pH'nin etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, Zaman: 24 saat).



Şekil 4.75. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin üre absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).

ulaşmış olup değeri 640.7 mg/g'dır. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojel maksimum üre absorpsiyon kapasitesine 40 °C'de ulaşmış olup değeri 804.5 mg/g'dır. Son olarak p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel maksimum üre absorpsiyon kapasitesine 30 °C'de ulaşmış olup değeri 854.8 mg/g'dır (Bkz. Şekil 4.75).

Farklı sıcaklıklarda (10-50 °C) komposit hidrojellerin gram başına absorpladıkları sülfat iyonu miktarları Şekil 4.76'da gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, 20 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda komposit hidrojellerin absorpsiyon kapasitelerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum sıcaklık artışı ile komposit hidrojelin yapısındaki aktif bölgelerin bozunması ya da bağ kopması nedeni ile absorpsiyon kapasitesinin düştüğü ile açıklanabilir (Meena ve ark., 2005; Bajpai ve ark., 2004). Her üç komposit hidrojel de sıcaklık artışı ile absorpsiyon değerlerindeki düşüş olayın ekzotermik olduğunun bir kanıtıdır. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin maksimum sülfat iyonu absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 29.5 mg/g, 71.6 mg/g ve 45.9 mg/g'dır.

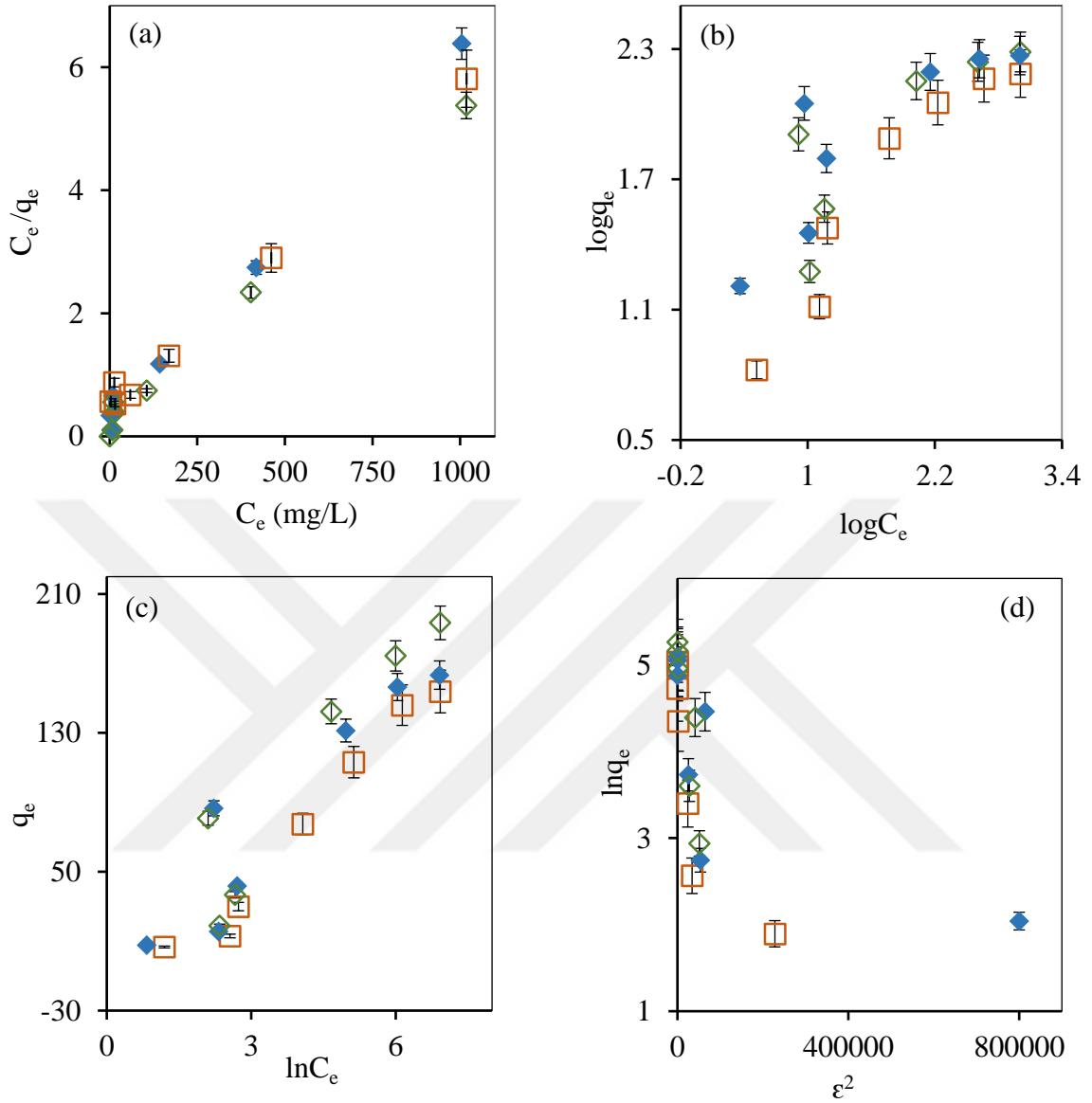


Şekil 4.76. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Konsantrasyon: 100 mg/L, Hacim: 50 mL, Komposit hidrojel miktarı: 0.05 g, pH: 12, Zaman: 24 saat).

4.3.3.4. Adsorpsiyon izotermeleri

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojeller üzerine üre ve sülfat iyonunun adsorpsiyon izotermeleri Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine göre incelenmiş ve bu izotermelere uygunluk durumu korelasyon katsayısı sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Bu izotermeler üre absorpsiyonu için Şekil 4.77’de ve izoterm sabitleri ise Çizelge 4.21’de gösterilmiştir.

Şekil 4.77 (a)’da görüldüğü gibi ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojeller üzerine absorpsiyonunda Langmuir izotermi için sırasıyla 0.9948, 0.9948 ve 0.9926’lık korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu yüksek korelasyon katsayı değerlerinden dolayı her üç komposit hidrojelin üre absorpsiyonlarının Langmuir izotermine uyum sağladığı söylenebilir. Langmuir izotermine uyum absorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve tek tabaka absorpsiyonun gerçekleştiğine işaret eder (Dada ve ark., 2012). Bununla birlikte Çizelge 4.21 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 169.5 mg/g, 166.7 mg/g ve 196.1 mg/g olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Absorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L dağılma sabiti her bir komposit hidrojel için ayrıca hesaplanmış ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler aldığı tespit edilmiştir. R_L dağılma sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması ise absorpsiyonun uygunluğuna işaret etmektedir. Şekil 4.77 (b)’de görüldüğü gibi ürenin komposit hidrojeller üzerine absorpsiyonunda Freundlich izotermi için düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izotermeye uymadığı sonucuna varılmıştır. Çizelge 4.21 incelendiğinde ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojeller üzerine absorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti (n) değerleri sırasıyla 1.7, 2.2 ve 2.7 olarak bulunmuştur. $1/n$ değerinin düşük yani n değerinin yüksek olması komposit hidrojellerin avantajlı bir absorbent olduğunu göstermektedir (Sarkar ve ark., 2007).



Şekil 4.77. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel ile üre absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (\square p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

Şekil 4.77 (c)'de görüldüğü gibi ürenin komposit hidrojel üzerine absorpsiyonunda Temkin izotermi için düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Temkin izotermi absorbent ile absorplanan madde arasındaki etkileşimleri dikkate alan bir izotermdir. Dolayısıyla Çizelge 4.21 dikkate alındığında her üç komposit hidrojinin A_T değerlerinin birbirine

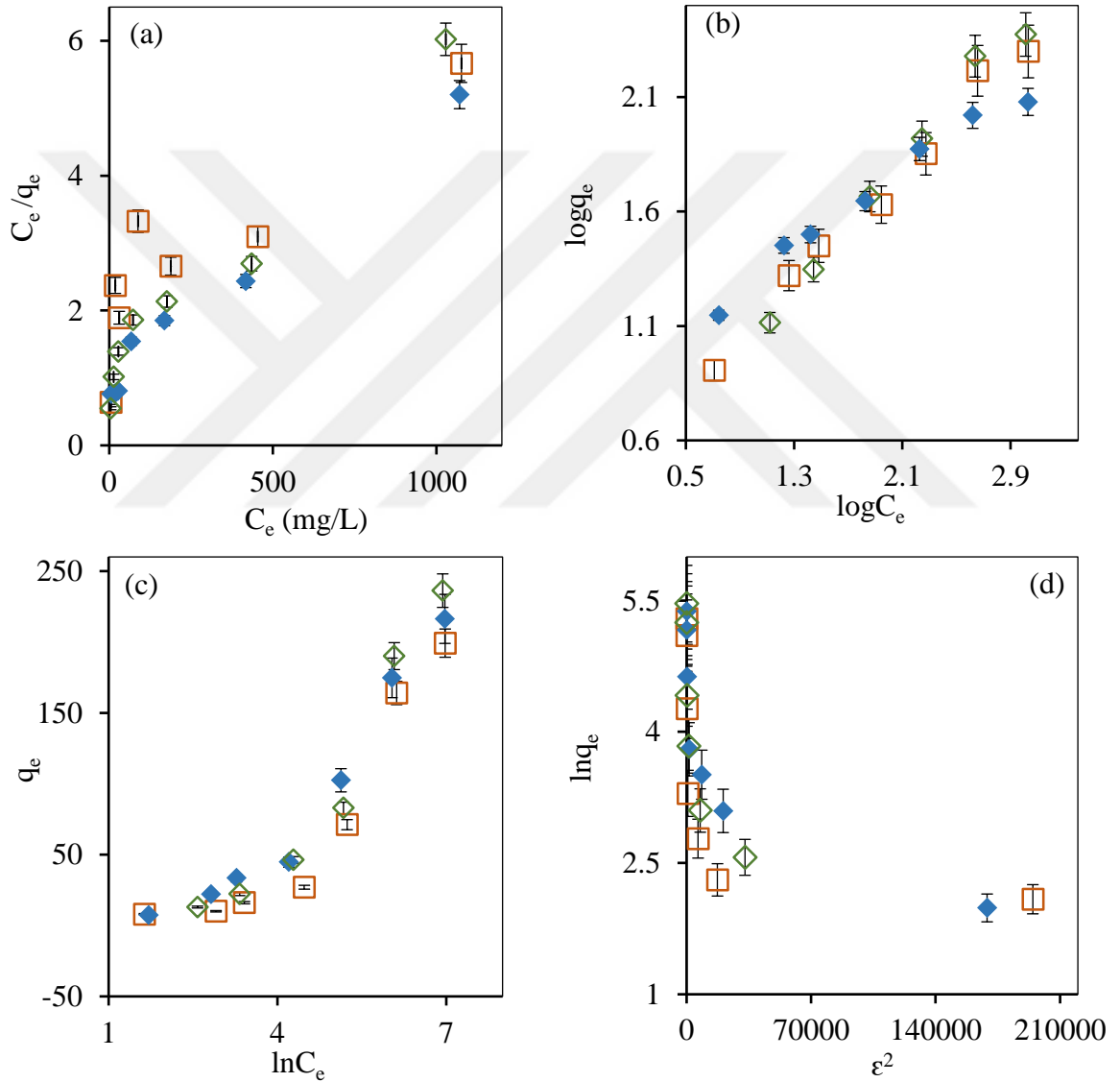
yakın olduğu ve absorbent/absorplanan madde etkileşimlerinin benzerlik gösterdiği söylenebilir. Dubinin-Radushkevich izoterminde düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Dubinin-Radushkevich izotermi absorpsiyon mekanizmasının fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu ile ilgili bilgi verir. Çizelge 4.21 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin E değerlerinin sırasıyla 0.22 kJ/mol, 0.41 kJ/mol ve 0.11 kJ/mol olduğu bulunmuştur. E değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması absorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.21. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin üre absorpsiyonu için izoterm sabitleri

Model		Komposit Hidrojel		
		p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH
Langmuir İzoterm Sabitleri	K_L (L/mg)	0.01	0.02	0.02
	q_m (mg/g)	169.5	166.7	196.1
	R^2	0.9948	0.9948	0.9926
Freundlich İzoterm Sabitleri	K_f	4.47	9.99	17.1
	n	1.7	2.2	2.7
	R^2	0.9047	0.731	0.6778
Temkin İzoterm Sabitleri	b_T	84.1	90.9	74.5
	A_T (L/g)	0.23	0.58	0.42
	R^2	0.9664	0.8731	0.8737
Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	E (kJ/mol)	0.22	0.41	0.11

Sülfat iyonu absorpsiyonu için çizilen absorpsiyon izotermi Şekil 4.78'de ve izoterm sabitleri ise Çizelge 4.22'de gösterilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde sülfat iyonu absorpsiyonunun en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. İzotermi ayrı ayrı incelenecek olursa Şekil 4.78 (a)'da görüldüğü gibi sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojeller üzerine absorpsiyonun da Langmuir izotermi için sırasıyla 0.7741, 0.9776 ve 0.9601'lik

korelasyon katsayıları elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte Çizelge 4.22 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 258.7 mg/g, 250 mg/g ve 212.8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerler ile uyum içinde olmaması bu izotermin uygun olmadığını başka bir göstergesidir.



Şekil 4.78. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel ile sülfat iyonu absorpsiyonunun a. Langmuir izotermi, b. Freundlich izotermi, c. Temkin izotermi, d. Dubinin-Radushkevich izotermi (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

Şekil 4.78 (b)'de görüldüğü gibi sülfat iyonunun komposit hidrojel üzerine absorpsiyonun da Freundlich izotermi için yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir ve bu değerler sırasıyla 0.9859, 0.9773, 0.9884'tür. Çizelge 4.22 incelendiğinde sülfat iyon'unun p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel üzerine absorpsiyonunda absorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti (n) değerleri sırasıyla 1.65, 1.54 ve 1.44 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.22. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu absorpsiyonu için izoterm sabitleri

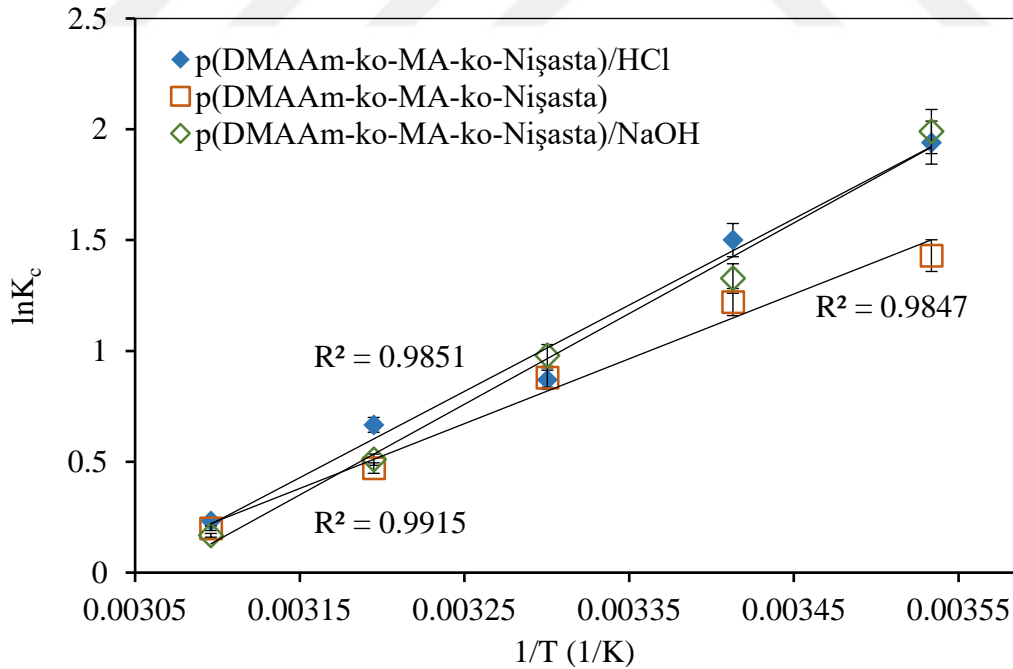
Model		Komposit Hidrojel		
		p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH
Langmuir İzoterm Sabitleri	K_L (L/mg)	0.002	0.005	0.004
	q_m (mg/g)	258.7	250	212.8
	R^2	0.7741	0.9776	0.9601
Freundlich İzoterm Sabitleri	K_f	3.26	3	2.26
	n	1.65	1.54	1.44
	R^2	0.9859	0.9773	0.9884
Temkin İzoterm Sabitleri	b_T	65	59.1	46.1
	A_T (L/g)	0.07	0.1	0.06
	R^2	0.8152	0.9176	0.9082
Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	E (kJ/mol)	0.22	0.16	0.08

Şekil 4.78 (c)'de görüldüğü gibi sülfat iyon'unun komposit hidrojel üzerine absorpsiyonun da Temkin izotermi için elde edilen korelasyon değerleri sırasıyla 0.8152, 0.9176, 0.9082'dir ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Çizelge 4.22 dikkate alındığında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin A_T değerlerinin birbirine yakın olduğu ve adsorbent/adsorplanan madde etkileşimlerinin benzerlik gösterdiği söylenebilir.

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojinin A_T değerinin diğer iki komposit hidrojienden daha büyük olması absorptent/absorplanan madde etkileşiminin daha iyi olduğunu ifade eder. Dubinin-Radushkevich izotermin de düşük korelasyon değerleri elde edilmiş ve bu izoterme uymadığı sonucuna varılmıştır. Çizelge 4.22 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojiellerin E değerlerinin sırasıyla 0.22 kJ/mol, 0.16 kJ/mol ve 0.08 kJ/mol olduğu bulunmuştur. E değerinin 8 kJ/mol'den kk olması absorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu söylemektedir.

4.3.3.5. Absorpsiyon termodinamiği

Ürenin komposit hidrojieller üzerine absorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 3.15, 3.16 ve 3.17'ye göre hesaplanmış ve $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği ile Şekil 4.79'da verilmiştir. Absorpsiyon entalpisi (ΔH^0) $\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, absorpsiyon entropisi (ΔS^0) ise grafiğin kayma değerinden hesaplanmıştır. Absorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0) ise Eşitlik 3.17'den faydalanılarak bulunmuştur.



Şekil 4.79. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojieller ile üre absorpsiyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği.

Çizelge 4.23’de görüldüğü gibi, komposit hidrojel üzerine absorpsiyonun serbest enerji değerleri (ΔG^0) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. ΔG^0 ’nin negatif olması absorpsiyon olayının dışarıdan herhangi bir enerjiye ihtiyaç duymadığına ve kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir (Rodrigues ve Pinto da Silva 2010). Ayrıca artan sıcaklık ile ΔG^0 değerinin sıfıra yaklaşması artan sıcaklık değeri ile absorpsiyon olayının dışarıdan herhangi bir enerjiye ihtiyaç duyabileceği ile açıklanabilir. Absorpsiyon entalpi değerlerinin (ΔH^0) negatif olması ürenin komposit hidrojel ile absorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir (Rodrigues ve Pinto da Silva 2010; Jia ve ark., 2017). Absorpsiyon entropisi değerlerinin (ΔS^0) ise negatif çıkması absorbent-absorplanan madde ara yüzeyindeki rastlantısallığın üre yüklemesi sırasında azaldığının göstergesidir (Unuabonah ve ark. 2007).

Çizelge 4.23. Ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

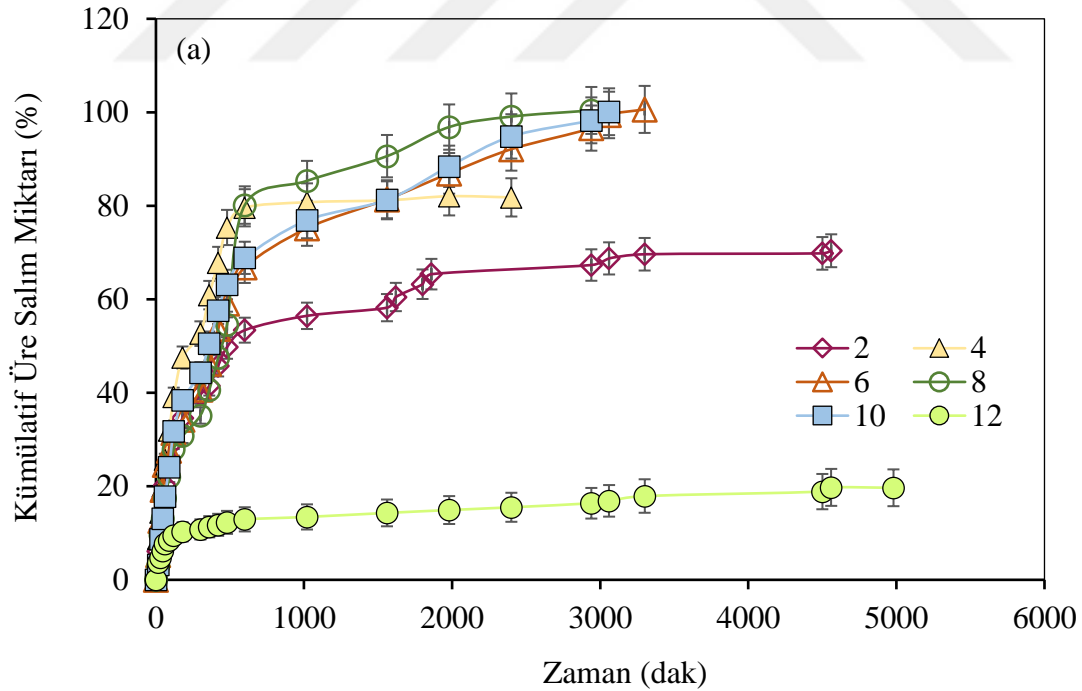
Komposit Hidrojeller	Termodinamik Parametreler			
	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (J/mol)	ΔH^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/(mol*K))
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	283	-3532.4		
	293	-2798.1		
	303	-2063.7	-24314.3	-73.4
	313	-1329.4		
	323	-595.1		
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	283	-4522.2		
	293	-3538.1		
	303	-2553.9	-32373.1	-98.4
	313	-1569.8		
	323	-585.7		
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH	283	-4515.1		
	293	-3473.1		
	303	-2431	-34003.4	-104.2
	313	-1389		
	323	-347.3		

4.3.4. Üre ve amonyum sülfat gübrelerinin salımı

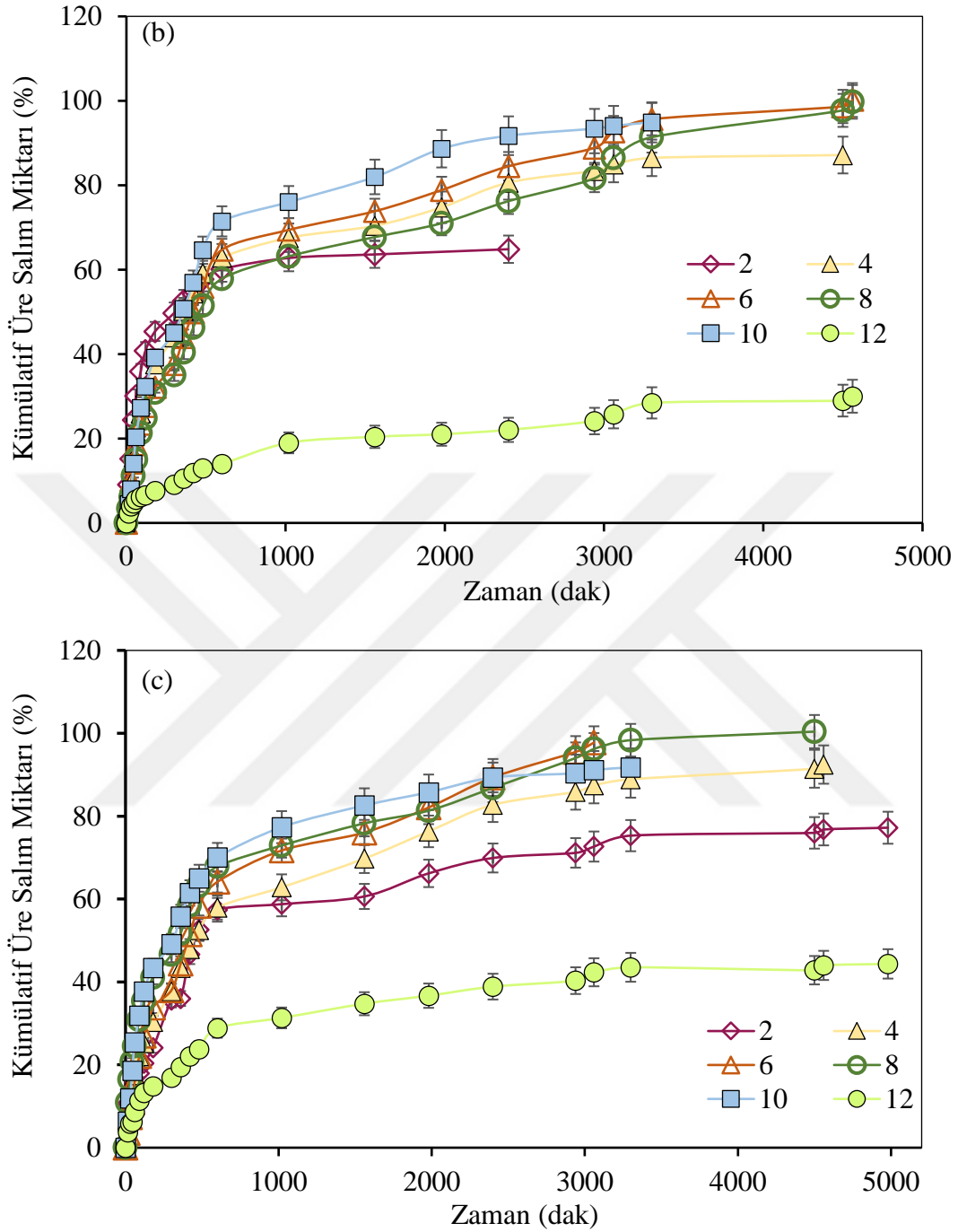
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelere üzerine yüklenmiş olan üre ve amonyum sülfat gübrelere salım deneyleri oda sıcaklığında (25 °C), farklı pH değerlerinde (2-12), musluk suyunda ve kuyu suyunda ayrı ayrı yapılmıştır.

Şekil 4.80 (a-c)'de zamanın bir fonksiyonu olarak farklı pH (2-12) değerlerinde salınan üre miktarlarının eğrileri verilmiştir. Şekil 4.80 (a-c) incelendiğinde tüm komposit hidrojelere üre salım hızlarının konsantrasyon farkından dolayı başlangıçta hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 1020 dakikadan sonra yavaşladığı görülmüştür. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelere en yüksek kümülatif üre salım miktarlarına sırasıyla 3060, 4560 ve 4500'üncü dakikada ulaşmış ve bu değerlerin sırasıyla pH 10 ile 6'da % 100, pH 8'de % 199 ve pH 8'de % 100 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde pH 4 ile pH 10 arasında yüksek üre salım miktarlarına, pH 2 ve pH 12'de ise düşük üre salım miktarlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu durum yüksek ve düşük pH seviyelerinde hidrojelere büzülebildiği ve yapısının kauçuğumsu hale dönebildiği ile açıklanabilir. Bu yüzden hidrojel yapısından gübre moleküllerinin salımı engellenebilir.



Şekil 4.80. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojelere kümülatif üre salımı a. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), b. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH.

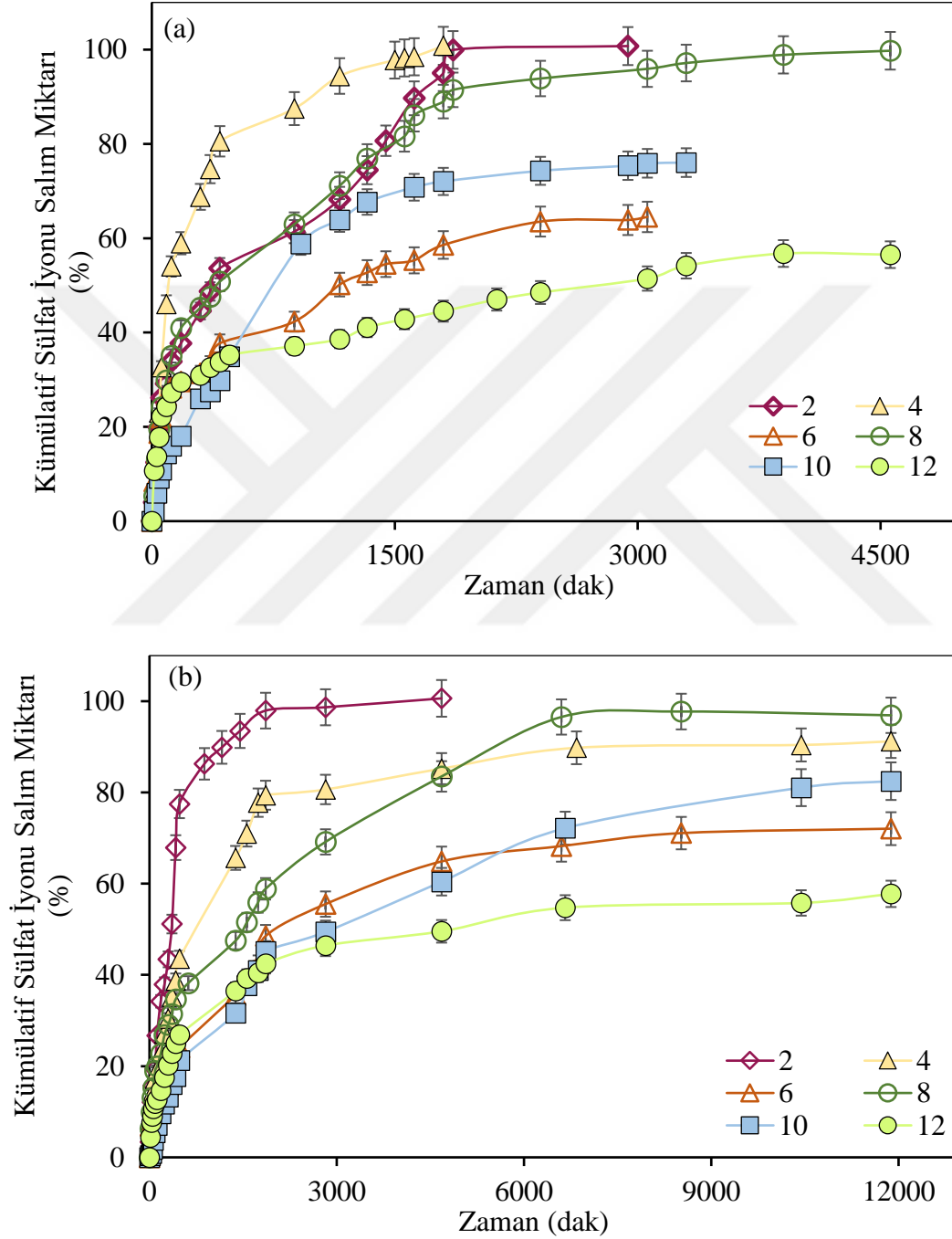


Şekil 4.80. (Devam ediyor).

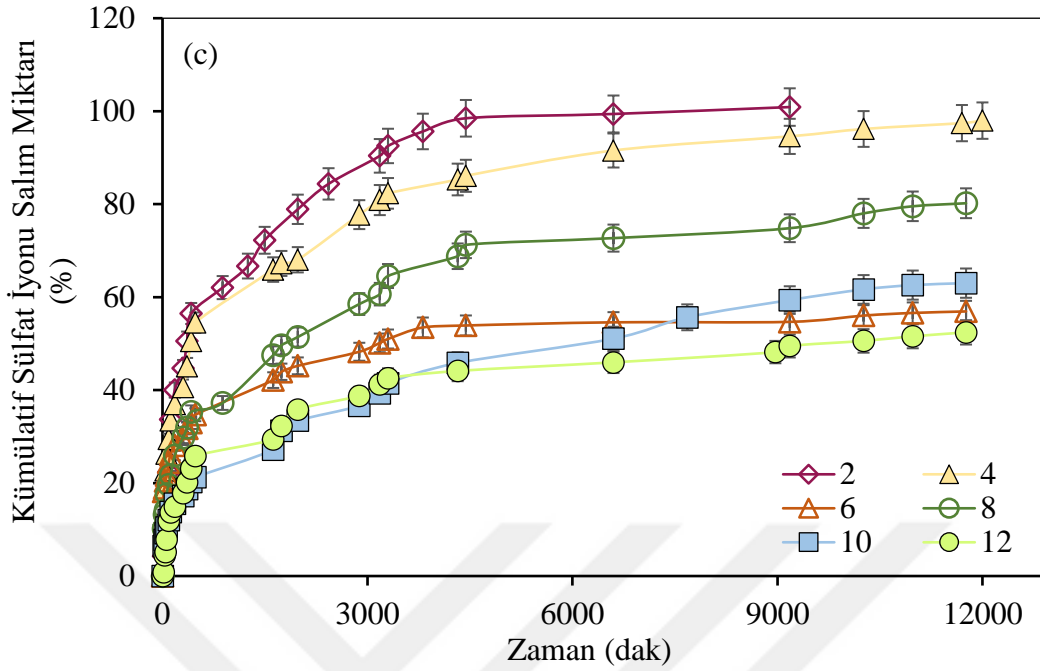
Ayrıca komposit hidrojelilerin orta pH değerlerinde daha iyi sonuçlar göstermesi yapısındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmakta ve bu durum sentezlenen komposit hidrojinin toprak uygulamalarında da iyi sonuçlar verbileceğini düşündürmektedir. Farklı pH değerlerinde farklı salım davranışı göstermesinin bir diğer nedeni ise yapısındaki maleik asitin farklı pH değerlerinde farklı iyonlaşma değerlerine sahip olmasıdır (Bkz.

Şekil 4.80).

Şekil 4.81 (a-c) incelendiğinde tüm komposit hidrojellerin sülfat iyonu salım hızlarının konsantrasyon farkından dolayı başlangıçta hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 840 dakikadan sonra yavaşladığı görülmüştür.



Şekil 4.81. Farklı pH değerlerinde komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), b. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, c. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH.



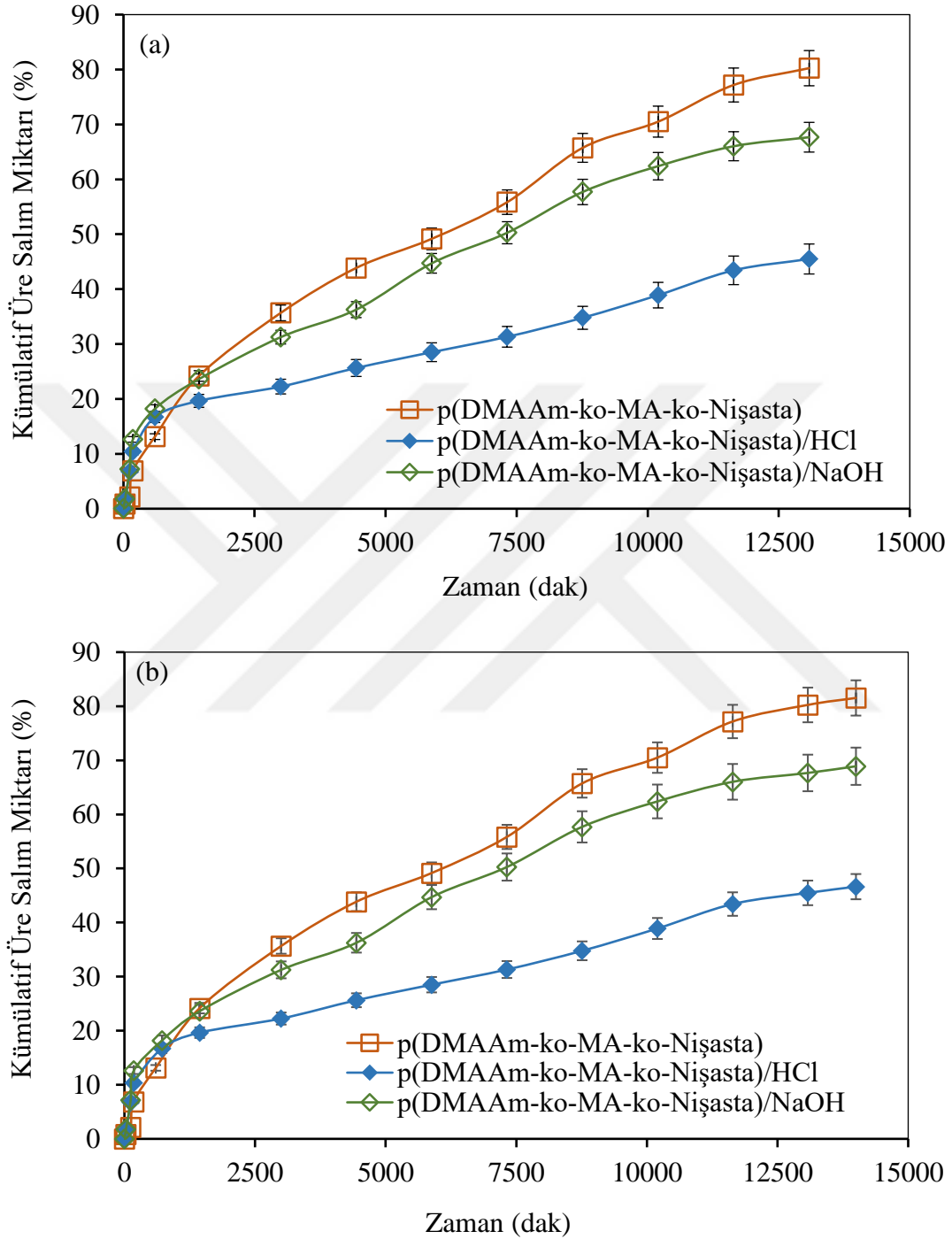
Şekil 4.81. (Devam ediyor).

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojeller en yüksek kümülatif sülfat iyonu salım miktarlarına sırasıyla 1800, 4680 ve 4400 dakikadan sonra ulaşmış ve bu değerlerin sırasıyla pH 2 ile 4 de % 100, pH 2’de % 100 ve pH 2’de % 100 olduğu bulunmuştur (Bkz Şekil 4.81).

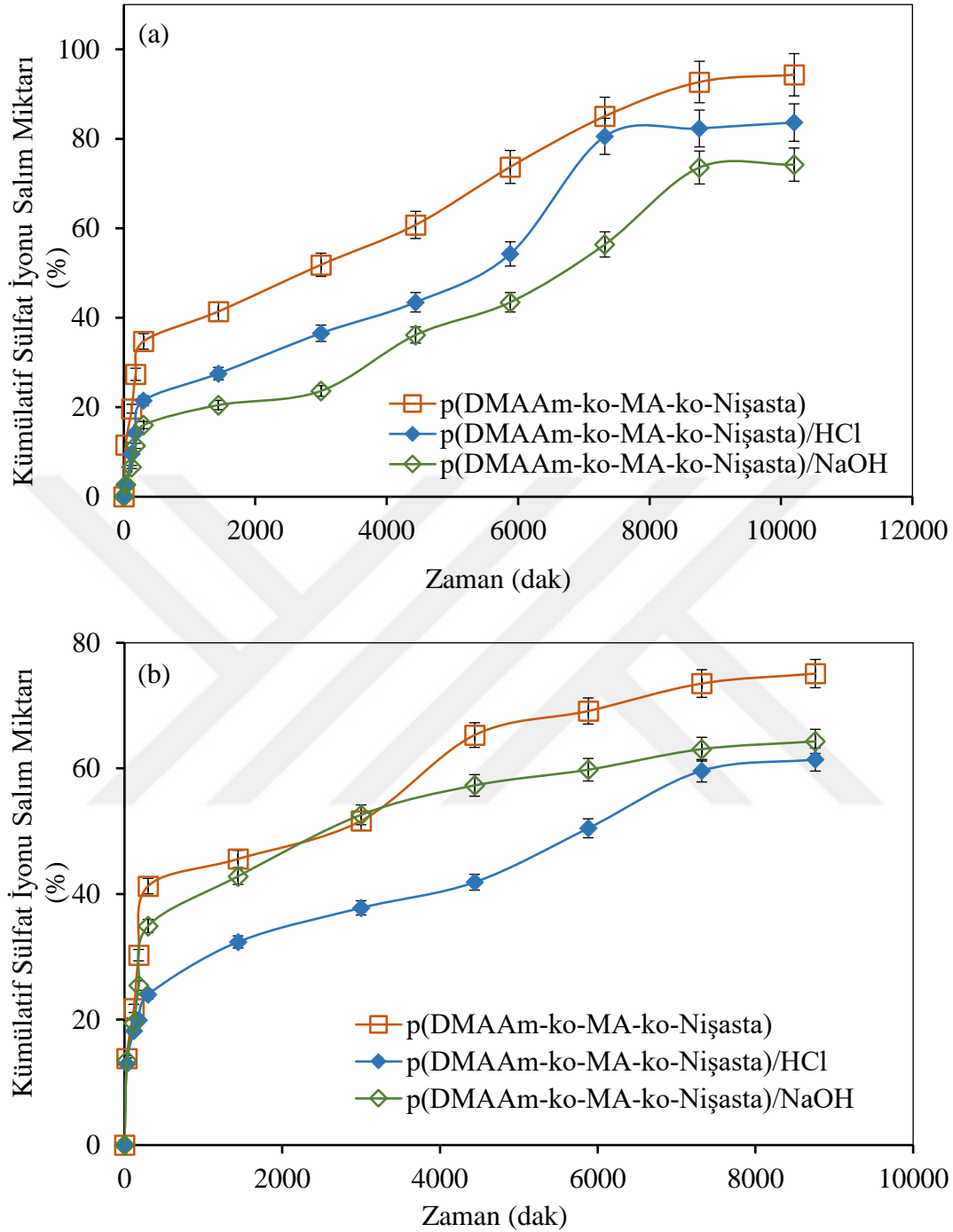
Şekil 4.82 (a-b)’de zamanın bir fonksiyonu olarak kuyu ve musluk suyu ortamlarında salınan kümülatif üre miktarlarının eğrileri verilmiştir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerden salınan kümülatif üre miktarları sırasıyla; kuyu suyu ortamında % 80.2, % 45.5 ve % 67.7 olarak (Şekil 4.82 a) ve musluk suyu ortamında ise % 81.5, % 46.6 ve % 68.9 olarak (Şekil 4.82 b) tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre saf su ortamında salınan üre miktarının düşük olması kuyu ve musluk suyunda bulunan iyonların hidrojelin salım davranışını etkilediği sonucunu ortaya çıkartmaktadır.

Şekil 4.83 (a-b)’de zamanın bir fonksiyonu olarak kuyu ve musluk suyu ortamlarında salınan kümülatif sülfat iyonu miktarlarının eğrileri verilmiştir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerden salınan kümülatif sülfat iyonu miktarları

sırasıyla; kuyu suyu ortamında % 94.3, % 83.6 ve % 74.2 olarak (Şekil 4.83a) ve musluk suyu ortamında ise % 75.1, % 61.4 ve % 64.3 olarak (Şekil 4.83b) tespit edilmiştir.



Şekil 4.82. Komposit hidrojelardan kümülatif üre salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.

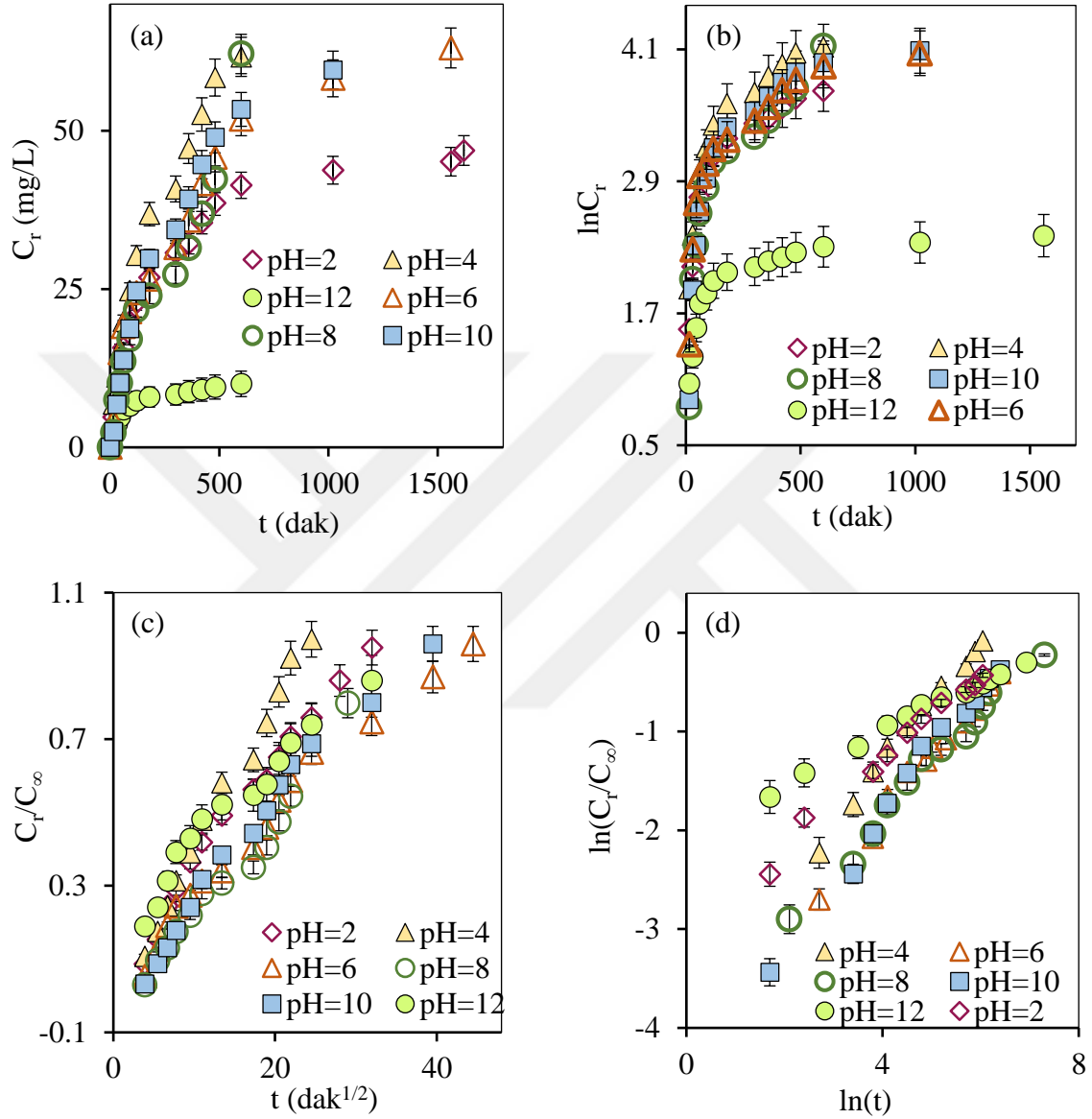


Şekil 4.83. Komposit hidrojellerden kümülatif sülfat iyonu salımı a. Kuyu suyu ortamında, b. Musluk suyu ortamında.

4.3.4.1. Üre ve amonyum sülfat salım kinetiği

Farklı pH değerlerinde elde edilen üre salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.84, 4.85 ve 4.86'da ve salım parametreleri Çizelge 4.24'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde (Şekil 4.84, 4.85 ve 4.86) p(DMAAm-ko-MA-ko-

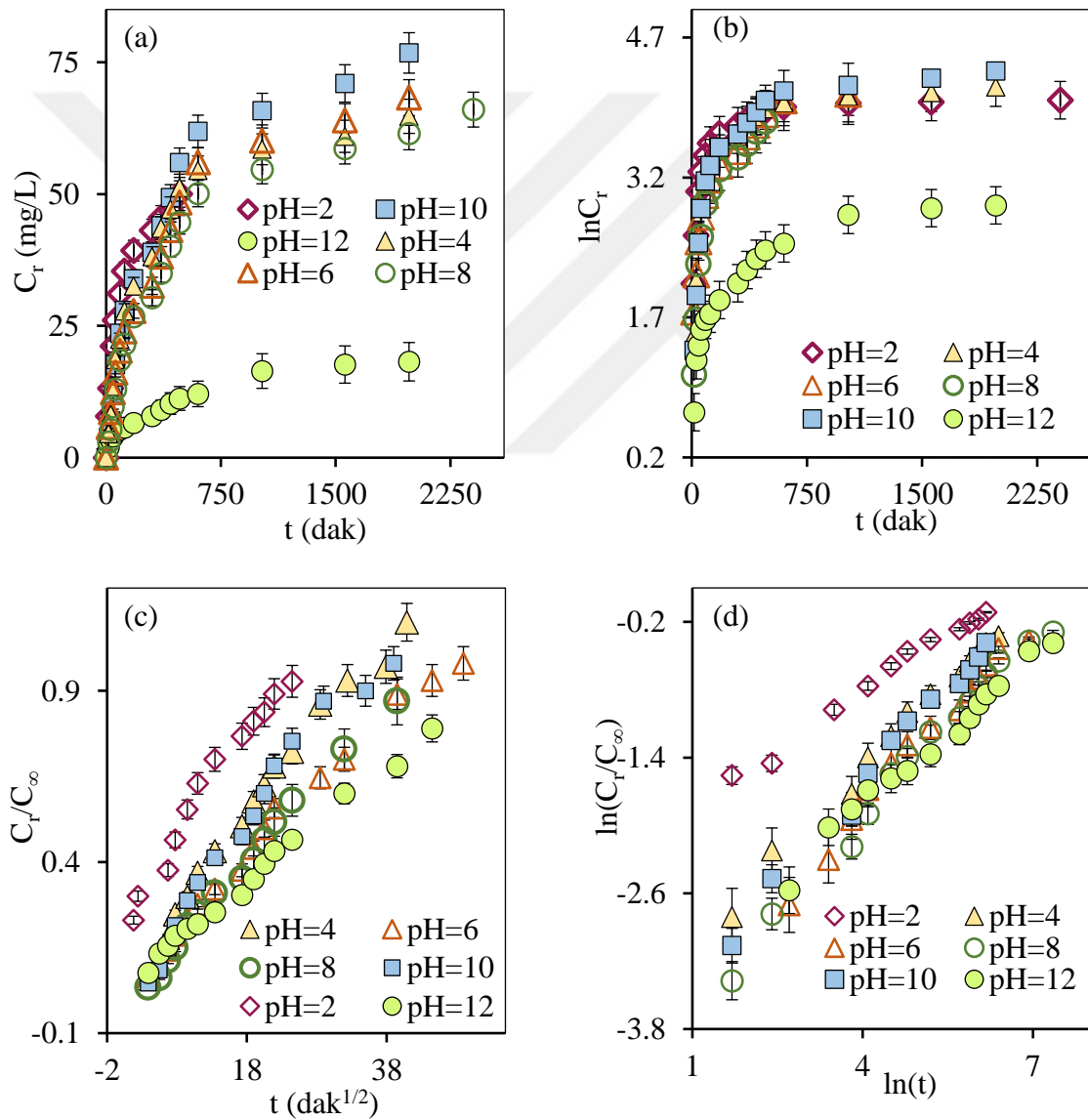
Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin üre salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu sonucuna varılmıştır. Tüm komposit hidrojeliler için Korsmeyer-



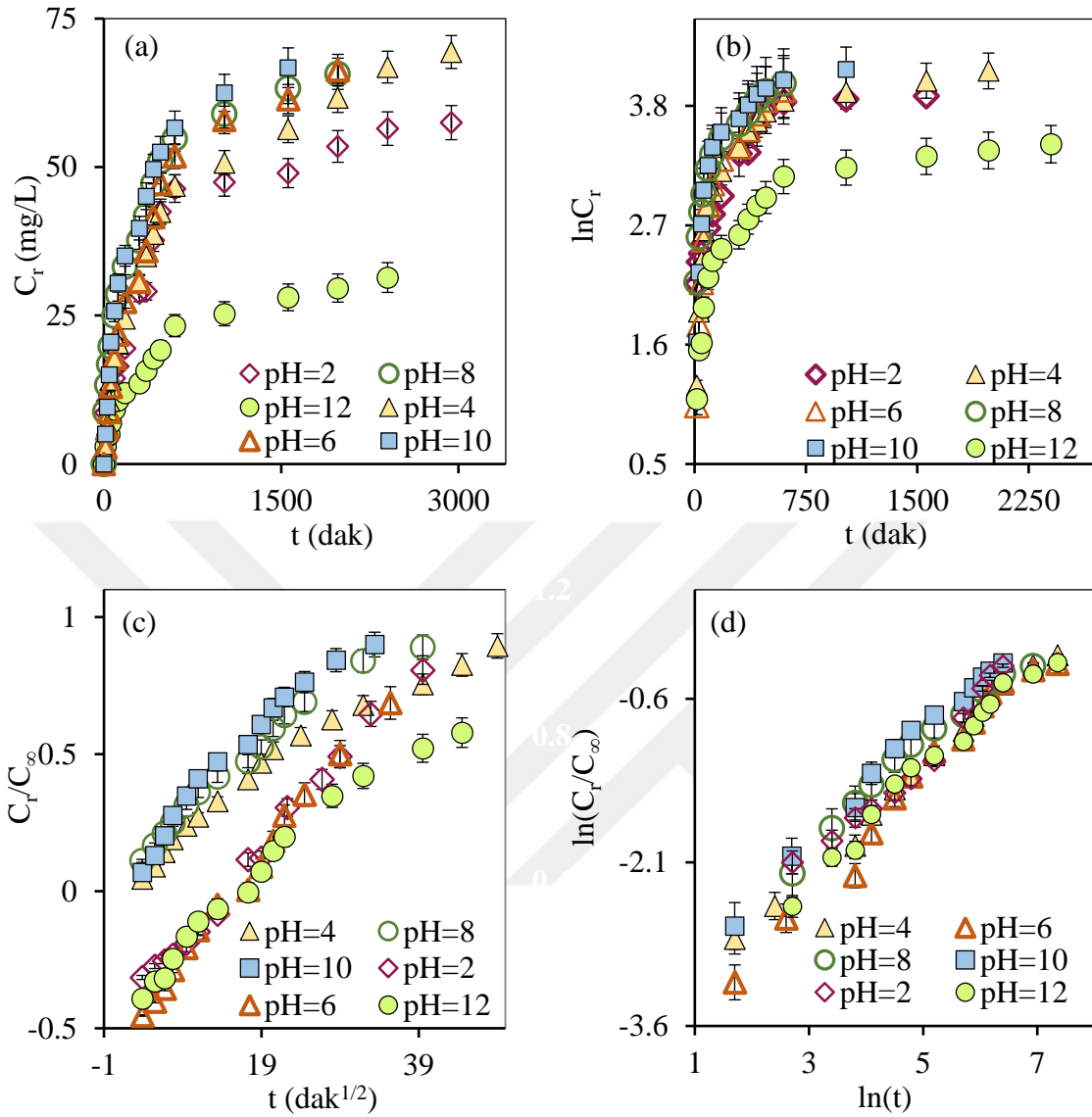
şekil 4.84. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Peppas Modelinin belirlediği salım mekanizmasını gösteren difüzyonal sabit (n) değerleri izelge 4.24'de gösterildiği gibi 0.25'den 0.66'ya kadar olan aralıktaki değişim göstermiştir. Dolayısıyla 0.45'den küçük n değerlerinde Fickian difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve hidrojelinin gevmeme süresinin suyun difüzyon süresinden

daha küçük olduğu sonucuna ulaşılabilir. 0.45 ile 0.89 arasında bulunan n değerlerinde ise Fickian (anormal) olmayan bir difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve üre salım mekanizmasında difüzyon ve erozyonun etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığını başka bir ifadesidir (Çizelge 4.24).



Şekil 4.85. p(DMAAm-ko-MA-ko-Niçasta)/HCl komposit hidrojelinde kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.



Şekil 4.86. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

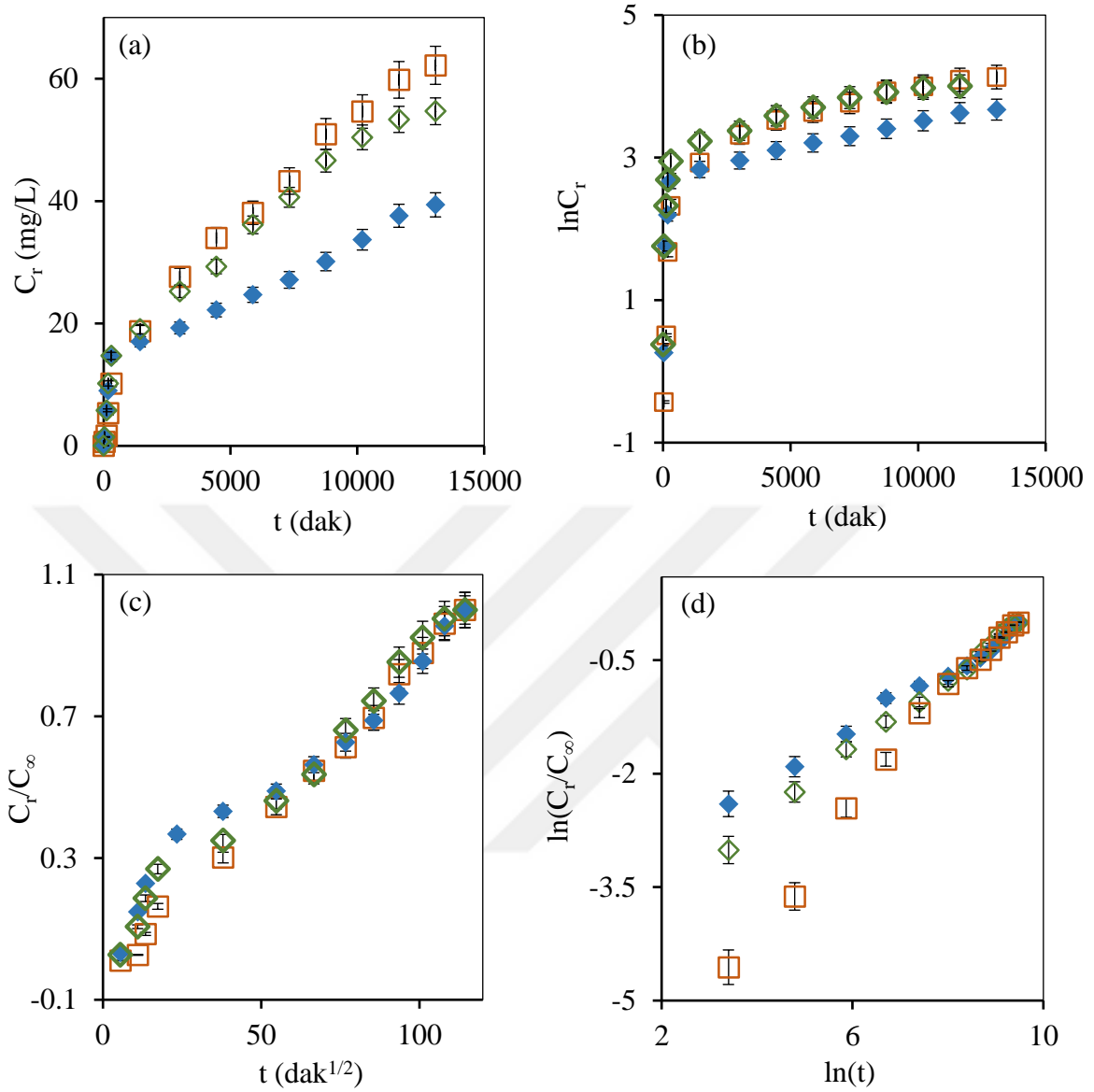
Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında elde edilen re salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler ekil 4.87 ve 4.88'de ve salım parametreleri izelge 4.25'de verilmitir. ekil 4.87 ve ekil 4.88 incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Niasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Niasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Niasta)/NaOH komposit hidrojellerin re salım davranılarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu tespit edilmitir.

Çizelge 4.24. Ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfıncı Derece	C_o	16.52	11.26	16.03	5.29	11.10	3.96
Kinetik	k_o	-0.02	-0.1	-0.04	-0.08	-0.06	-0.01
Birinci Derece	C_o	11.10	14.15	13.88	8.00	11.08	5.61
Kinetik	k_1	-0.003	-0.003	-0.002	-0.004	-0.002	-0.0006
Higuchi	k_H	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02
	R^2	0.9810	0.9878	0.9736	0.9713	0.9752	0.9559
	n	0.44	0.62	0.60	0.53	0.66	0.25
Korsemeyer-	K_{KP}	0.05	0.02	0.014	0.02	0.01	0.13
Peppas	D	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9856	0.9891	0.9855	0.9835	0.9864	0.9890

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfıncı Derece	C_o	15.07	20.71	18.06	17.22	20.29	4.48
Kinetik	k_o	-0.09	-0.03	-0.03	-0.03	-0.04	-0.01
Birinci Derece	C_o	26.59	19.03	13.64	7.55	18.2	4.9
Kinetik	k_1	-0.0005	-0.0009	-0.002	-0.004	-0.001	-0.0009
Higuchi	k_H	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
	R^2	0.9705	0.978	0.9854	0.9907	0.9655	0.9935
	n	0.34	0.52	0.56	0.56	0.58	0.45
Korsemeyer-	K_{KP}	0.12	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
Peppas	D	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9886	0.9906	0.9823	0.9868	0.9882	0.9841

p(DMAAm-ko-MA-ko Nişasta)/NaOH		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfıncı Derece	C_o	17.76	17.89	15.88	22.16	19.82	8.26
Kinetik	k_o	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.04	-0.01
Birinci Derece	C_o	14.70	14.67	8.04	15.50	16.15	8.32
Kinetik	k_1	-0.001	-0.001	-0.004	-0.003	-0.002	-0.0007
Higuchi	k_H	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
	R^2	0.9938	0.9608	0.9918	0.9679	0.9639	0.9692
	n	0.50	0.49	0.55	0.46	0.51	0.49
Korsemeyer-	k_{KP}	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02
Peppas	D	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$9.9 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0.9704	0.9933	0.9802	0.9826	0.9887	0.9798



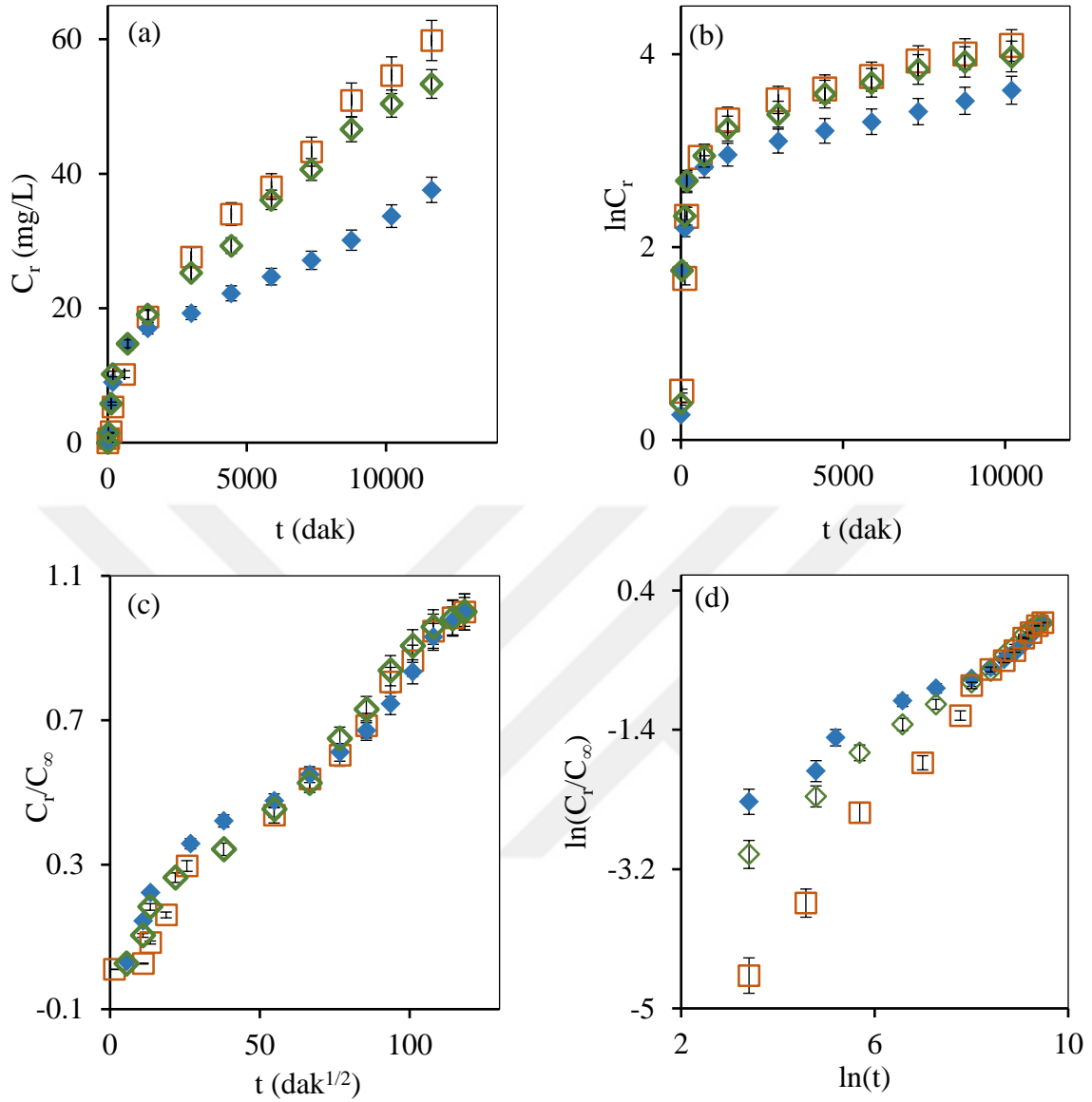
Şekil 4.87. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (\square p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyonal sabit değerleri (n) Çizelge 4.25’de gösterildiği gibi kuyu suyu için sırasıyla 0.76, 0.38 ve 0.49 olarak ve musluk suyu için sırasıyla 0.75, 0.36 ve 0.48 olarak bulunmuştur. p (DMAAm-ko-MA-

ko-Nişasta) ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin her iki su ortamında üre salım davranışlarının Fickian (anormal) olmayan difüzyona uyduğu tespit edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelinin ise üre salım davranışının Fickian difüzyonuna uyduğu sonucuna ulaşılmıştır. Higuchi Modeli, Sıfırncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığının başka bir ifadesidir (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında ürenin p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

Model		Kuyu Suyu		
		p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH
Sıfırncı Derece	C _o	6.5	7.83	8.65
Kinetik	k _o	-0.005	-0.003	-0.004
Birinci Derece	C _o	5.07	7.64	9.81
Kinetik	k ₁	-0.0002	-0.0002	-0.0002
Higuchi	k _H	0.009	0.008	0.009
	R ²	0.9951	0.9681	0.9848
	n	0.76	0.38	0.49
Korsemeyer-	K _{KP}	0.001	0.02	0.01
Peppas	D	8.8*10 ⁻⁶	9.9*10 ⁻⁷	2.7*10 ⁻⁶
	R ²	0.9913	0.9908	0.9971
Model		Muskuk Suyu		
		p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH
Sıfırncı Derece	C _o	5.66	7.4	7.74
	k _o	-0.005	-0.003	-0.004
Kinetik	R ²	0.9589	0.8954	0.9495
	C _o	5.71	8.19	9.17
Birinci Derece	k ₁	-0.0003	-0.0002	-0.0002
	k _H	0.009	0.008	0.008
Higuchi	R ²	0.9901	0.9762	0.9902
	n	0.75	0.36	0.48
	Korsemeyer-	K _{KP}	0.001	0.03
Peppas	D	7.4*10 ⁻⁶	5.9*10 ⁻⁷	4.7*10 ⁻⁶
	R ²	0.9938	0.9824	0.9951



Şekil 4.88. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif üre salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (\square p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), \blacklozenge p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, \diamond p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

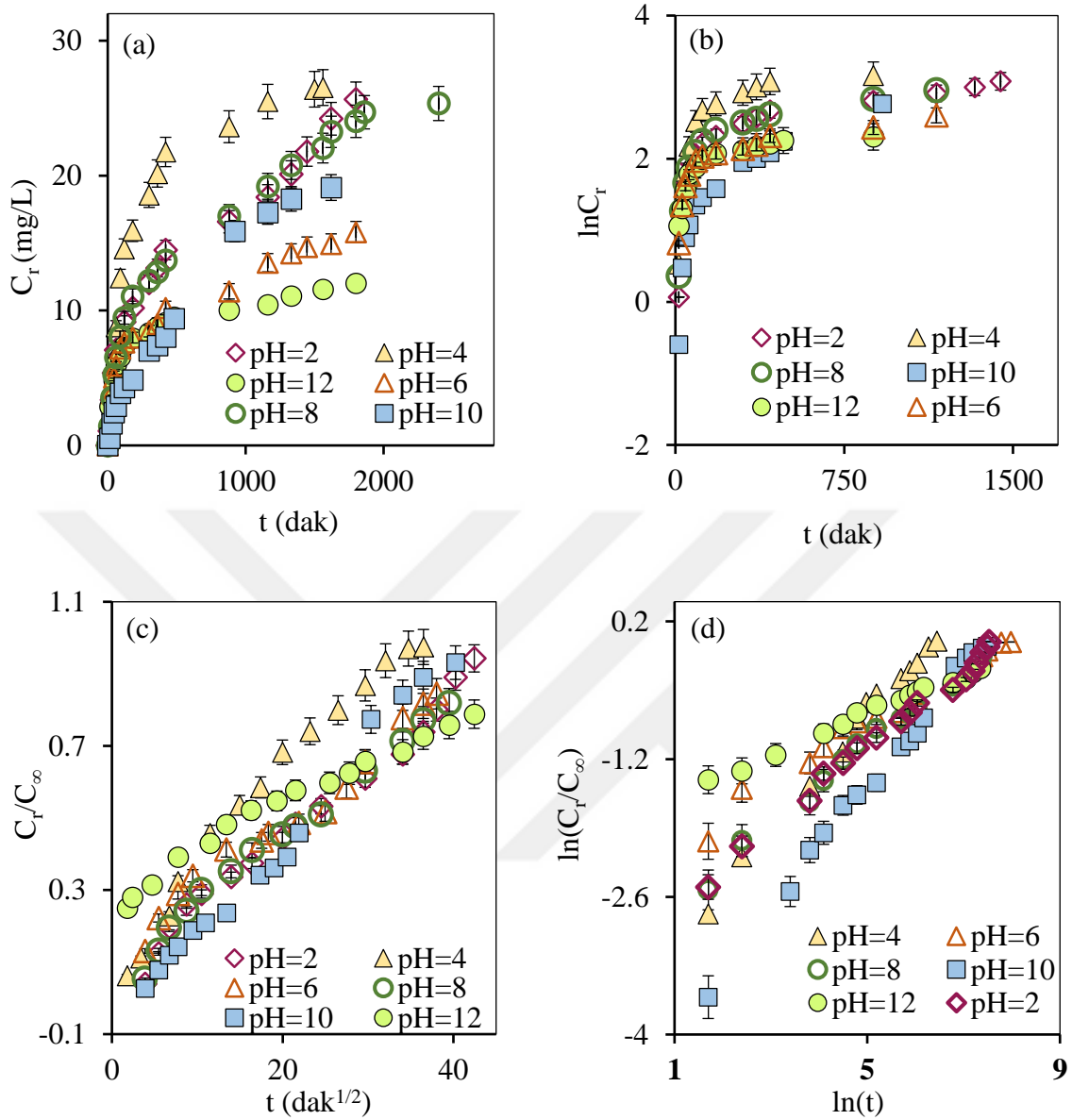
Farklı pH değerlerindeki üre salım verilerine göre (Bkz. Çizelge 4.24), üre yüklü p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla $2.9 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $4 \cdot 10^{-4}$ (pH= 4), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (pH= 6), $5.7 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $2.5 \cdot 10^{-4}$ (pH= 10) ve $1.2 \cdot 10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, üre

yüklü p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl esaslı komposit hidrojin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $2.4 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $1.1 \cdot 10^{-4}$ (pH= 4), $1.1 \cdot 10^{-4}$ (pH= 6), $6.2 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.3 \cdot 10^{-4}$ (pH= 10) ve $4.1 \cdot 10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak bulunmuştur. Son olarak üre yüklü p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $2.4 \cdot 10^{-5}$ (pH= 2), $4.2 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $9.9 \cdot 10^{-5}$ (pH= 6), $5.1 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.3 \cdot 10^{-4}$ (pH= 10) ve $3.6 \cdot 10^{-5}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak hesaplanmıştır. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojinlerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.25) sırasıyla $8.8 \cdot 10^{-6}$, $9.9 \cdot 10^{-7}$ ve $2.7 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak 'dır. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojinlerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.25) sırasıyla $7.4 \cdot 10^{-6}$, $5.9 \cdot 10^{-7}$ ve $4.7 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak 'dır. Düşük difüzyon katsayı değerleri komposit hidrojinin bulunduğu ortamda daha uzun sürede denge şişme derecesine ulaştığı ve bu yüzden üreyi daha yavaş saldığı ile açıklanabilir.

Farklı pH değerlerinde elde edilen sülfat iyonu salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.89, 4.90 ve 4.91'de ve salım parametreleri Çizelge 4.26'da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojinlerin sülfat iyonu salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu sonucuna varılmıştır. Tüm komposit hidrojinler için Korsmeyer-Peppas Modelinin belirlediği salım mekanizmasını gösteren difüzyonal sabit (n) değerleri Çizelge 4.26'da gösterildiği gibi 0.2'den 0.78'e kadar olan aralıkta değişim göstermiştir. Dolayısıyla 0.45'den küçük n değerlerinde Fickian difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve hidrojinin gevşeme süresinin suyun difüzyon süresinden daha küçük olduğu sonucuna ulaşılabilir. 0.45 ile 0.89 arasında bulunan n değerlerinde ise Fickian (anormal) olmayan bir difüzyon mekanizmasının etkili olduğu ve sülfat salım mekanizmasında hem difüzyonun hem de erozyonun etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığının başka bir ifadesidir (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26. Sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

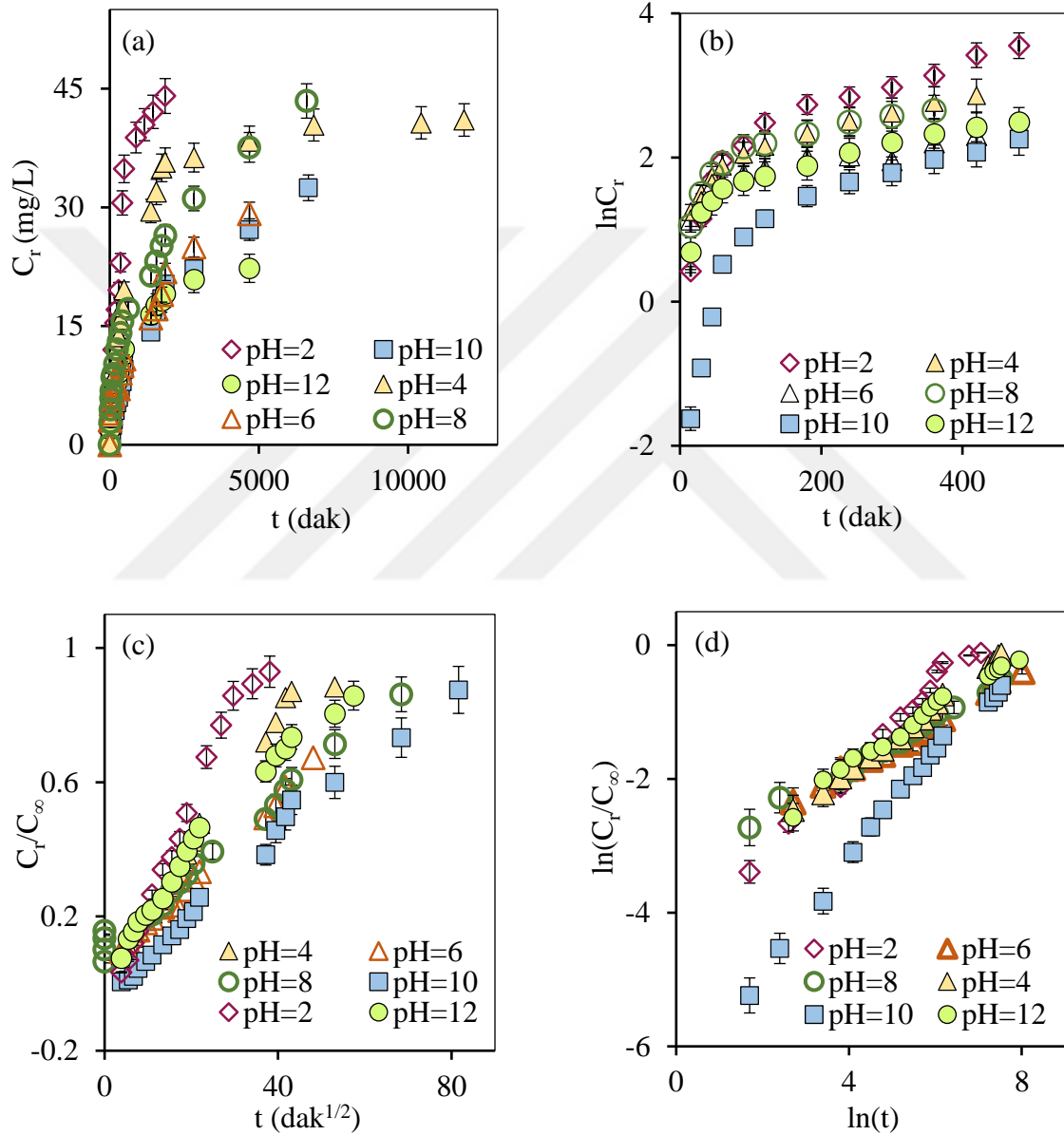
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfıncı Derece	C_o	5.66	8.79	5.07	6.32	2.26	5.32
Kinetik	k_o	-0.01	-0.01	-0.007	-0.01	-0.01	-0.005
Birinci Derece	C_o	5.48	6.28	5.14	5.36	2.10	5.01
Kinetik	k_1	-0.001	-0.002	-0.001	-0.001	-0.003	-0.001
Higuchi	k_H	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01
	R^2	0.9828	0.9738	0.9715	0.9847	0.9866	0.9769
	n	0.40	0.58	0.30	0.39	0.61	0.20
Korsemeyer-	K_{KP}	0.05	0.03	0.10	0.05	0.01	0.17
Peppas	D	$9 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9903	0.9903	0.9806	0.988	0.9935	0.9864
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfıncı Derece	C_o	9.06	14.04	5.71	9.22	4.09	6.19
Kinetik	k_o	-0.03	-0.003	-0.006	-0.006	-0.005	-0.005
Birinci Derece	C_o	3.92	4.75	4.21	4.62	0.70	3.38
Kinetik	k_1	-0.005	-0.004	-0.002	-0.004	-0.01	-0.003
Higuchi	k_H	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	R^2	0.9816	0.9807	0.9894	0.9896	0.988	0.9795
	n	0.64	0.49	0.37	0.37	0.78	0.43
Korsemeyer-	K_{KP}	0.01	0.02	0.04	0.04	0.002	0.03
Peppas	D	$1 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9868	0.9966	0.9908	0.9922	0.9896	0.9864
p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH		pH					
Model		2	4	6	8	10	12
Sıfıncı Derece	C_o	11.23	13.07	10.39	8.99	5.37	5.13
Kinetik	k_o	-0.01	-0.009	-0.005	-0.006	-0.004	-0.005
Birinci Derece	C_o	9.23	13.27	10.89	8.28	5.23	4.05
Kinetik	k_1	-0.0008	-0.0005	-0.0004	-0.0008	-0.0007	-0.0006
Higuchi	k_H	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	R^2	0.9637	0.977	0.9736	0.9796	0.9877	0.963
	n	0.43	0.28	0.20	0.33	0.34	0.38
Korsemeyer-	k_{KP}	0.03	0.09	0.17	0.06	0.04	0.04
Peppas	D	$7.3 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.973	0.99	0.9937	0.9926	0.9944	0.9812



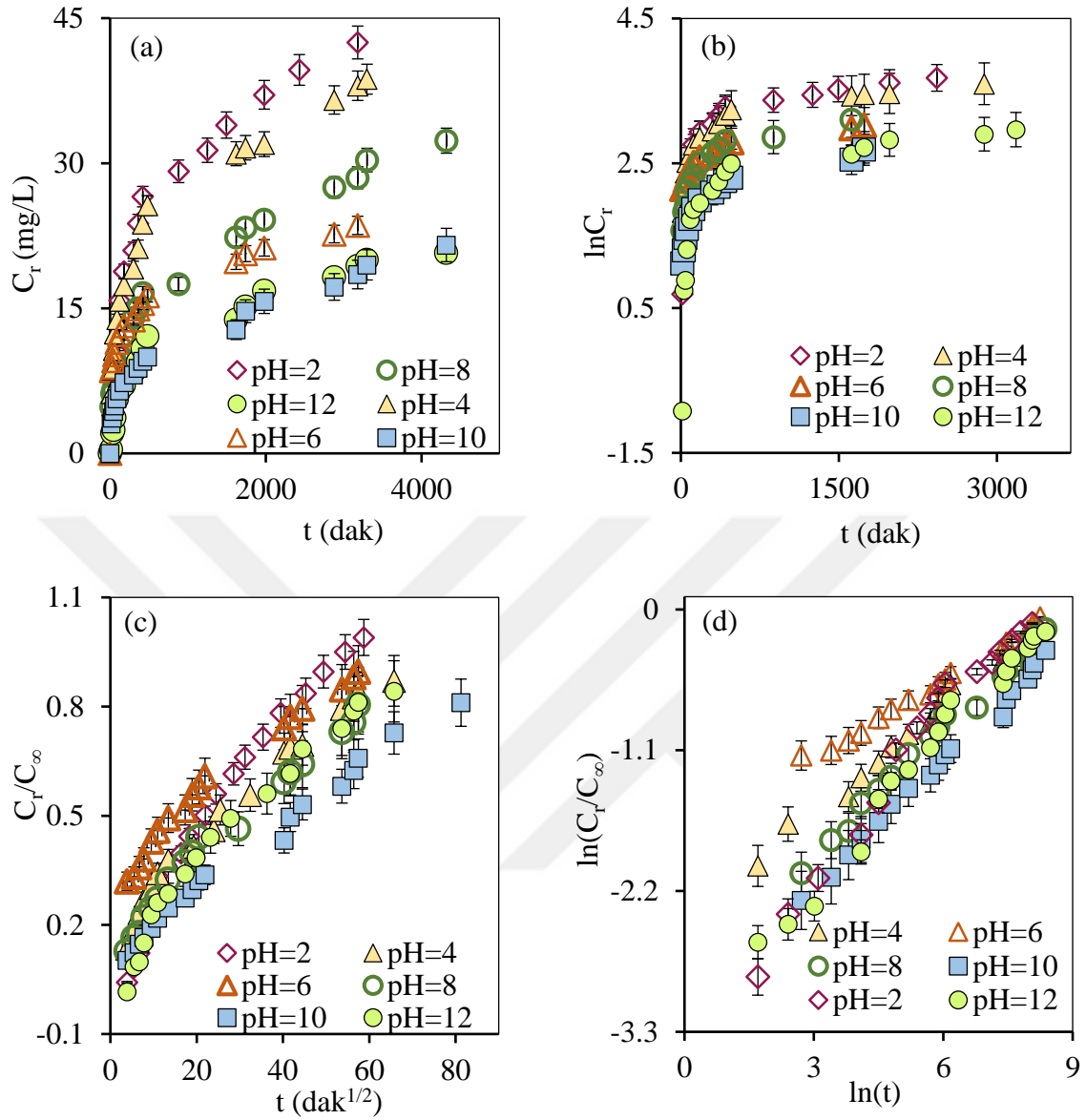
Şekil 4.89. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında elde edilen sülfat iyonu salım verilerine uygulanan kinetik modellere ait eğriler Şekil 4.92 ve 4.93'te ve salım parametreleri Çizelge 4.27'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde (Şekil 4.92 ve 4.93) p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin sülfat iyonu salım davranışlarının Korsmeyer-Peppas Modeline uyduğu tespit edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-

ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin difüzyonal sabit değerleri (n) izelge 4.27’de gösterildiği gibi kuyu suyu için sırasıyla 0.34, 0.6 ve 0.53 olarak ve musluk suyu için sırasıyla 0.3, 0.26 ve 0.28 olarak bulunmuştur. Musluk suyu ortamında tüm komposit hidrojelilerin Fickian difüzyonuna uyduğu görülmüştür.



şekil 4.90. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.



Şekil 4.91. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli.

Kuyu suyu ortamında ise p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojelinin Fickian difüzyonuna, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin ise Fickian (anormal) olmayan difüzyona uyduğu tespit edilmiştir. Higuchi Modeli, Sıfırıncı ve Birinci Derece Kinetik Modellerin kendi içlerindeki uygunlukları araştırıldığında ise en yüksek korelasyon katsayı değerlerini Higuchi Modelinin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca Sıfırıncı ve Birinci derece kinetik

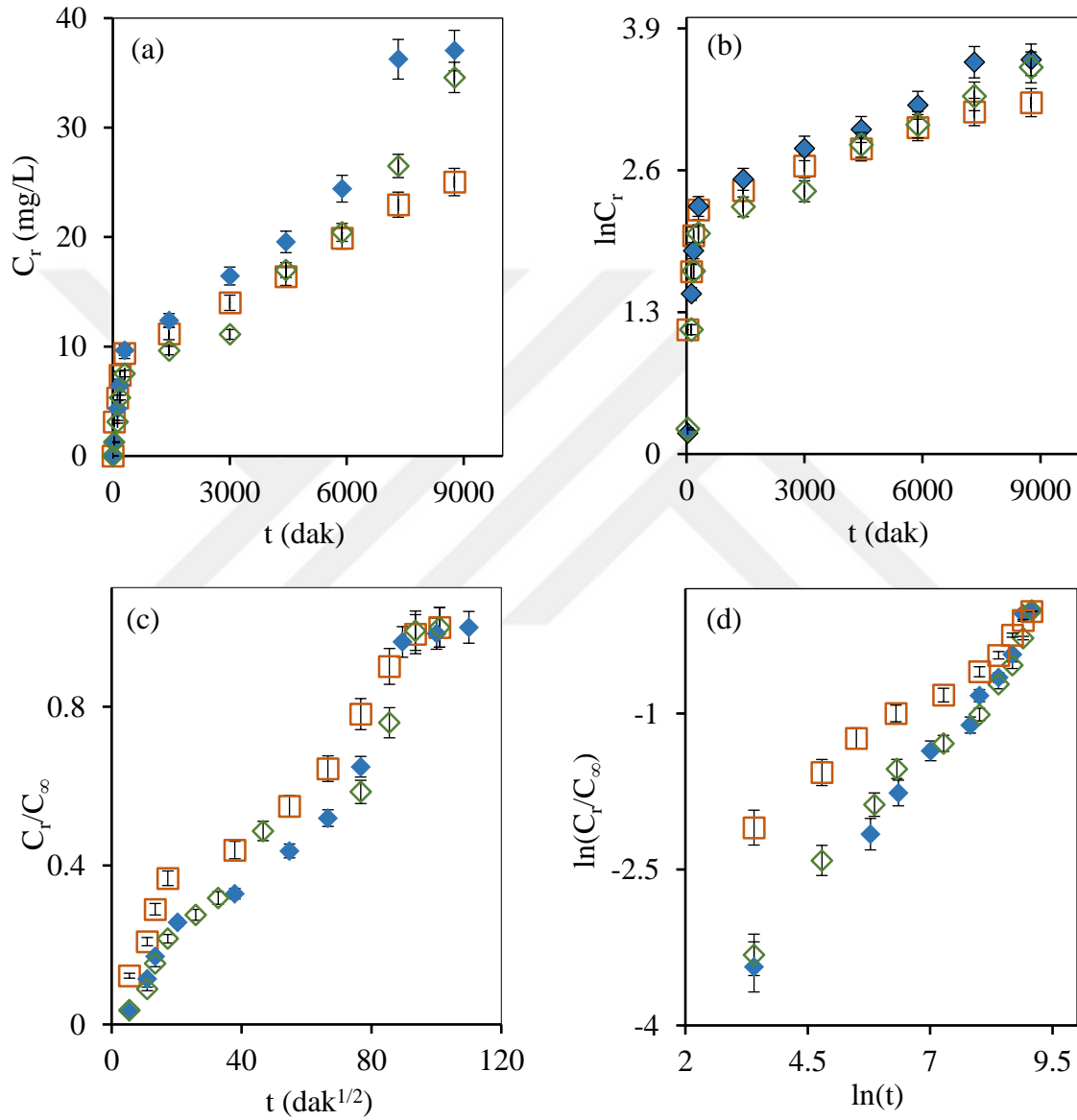
modellerin salım hız sabiti değerlerinin negatif çıkması bu modellerin uygun olmadığını başka bir ifadesidir (Çizelge 4.27).

Çizelge 4.27. Kuyu suyu ve musluk suyu ortamlarında sülfat iyonunun p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden salım kinetiği

		Kuyu Suyu		
Model		p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH
Sıfırıncı	C_o	5.35	4.11	2.87
Derece Kinetik	k_o	-0.002	-0.004	-0.003
Birinci Derece	C_o	6.39	4.95	3.99
Kinetik	k_1	-0.0002	-0.0003	-0.0003
Higuchi	k_H	0.009	0.009	0.009
	R^2	0.9764	0.9656	0.963
	n	0.34	0.59	0.34
Korsemeier-	K_{KP}	0.04	0.004	0.01
Peppas	D	$6.7 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.9847	0.9865	0.9814
		Muskuk Suyu		
Model		p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl	p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH
Sıfırıncı	C_o	6.23	7.04	9.94
Derece Kinetik	k_o	-0.002	-0.003	-0.003
Birinci Derece	C_o	7.42	8.90	11.76
Kinetik	k_1	-0.0001	-0.0002	-0.0001
Higuchi	k_H	0.009	0.008	0.009
	R^2	0.9656	0.9615	0.9615
	n	0.30	0.26	0.28
Korsemeier-	K_{KP}	0.07	0.09	0.08
Peppas	D	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$8.9 \cdot 10^{-7}$
	R^2	0.9937	0.9804	0.9924

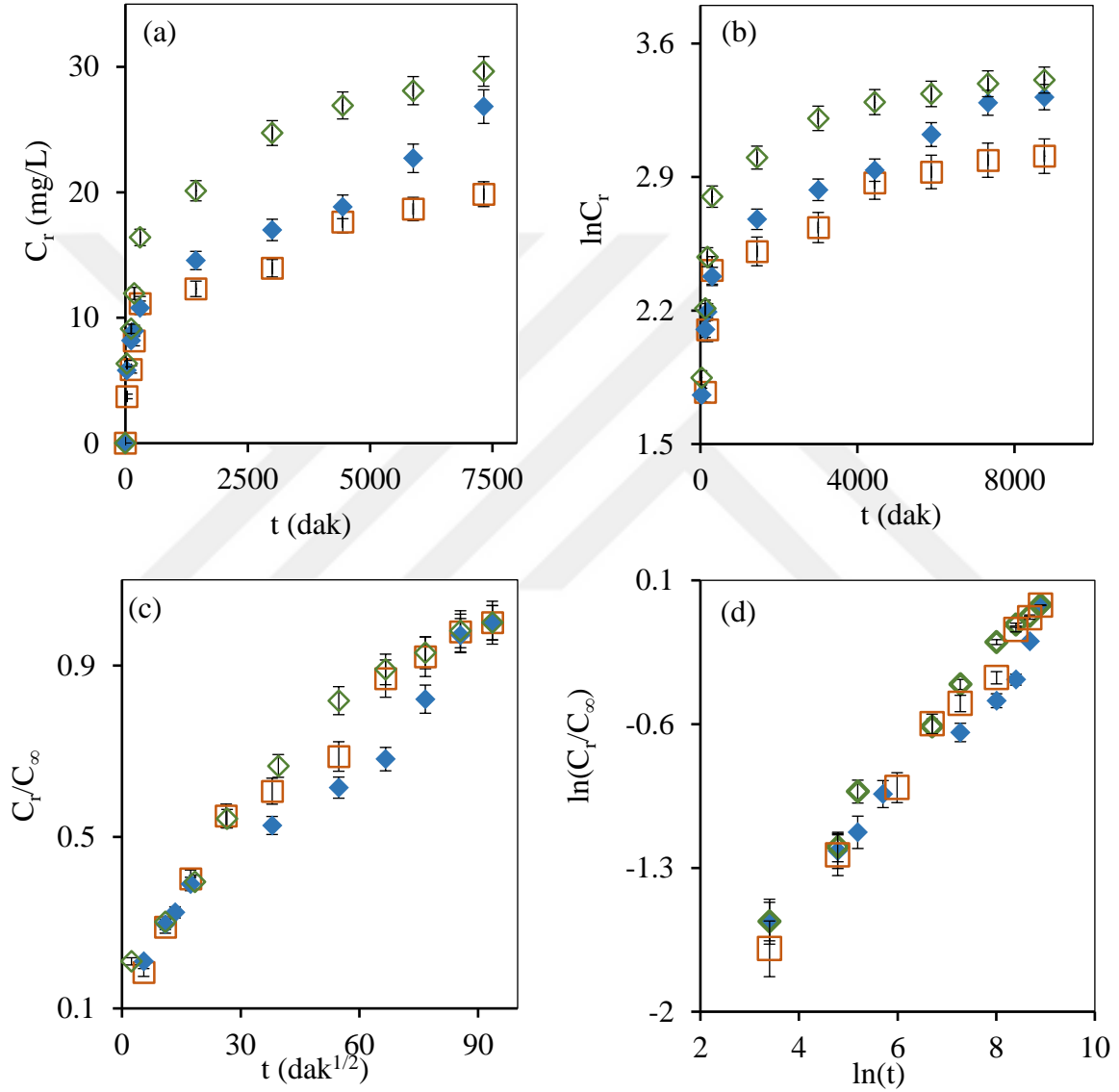
Farklı pH değerlerindeki sülfat iyonu salım verilerine göre (Bkz. Çizelge 4.26), sülfat iyonu yüklü p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) esaslı komposit hidrojelinde difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla $9 \cdot 10^{-6}$ (pH= 2), $2.7 \cdot 10^{-4}$ (pH= 4), $4.9 \cdot 10^{-6}$ (pH= 6), $1.6 \cdot 10^{-5}$ (pH= 8), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (pH= 10) ve $1.5 \cdot 10^{-7}$ (pH= 12) cm^2/dak olduğu tespit

edilmiştir. Ayrıca, sülfat iyonu yüklü p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla $1 \cdot 10^{-4}$ (pH= 2), $3.8 \cdot 10^{-5}$ (pH= 4), $4.5 \cdot 10^{-6}$ (pH= 6), $3.7 \cdot 10^{-6}$ (pH= 8), $6.6 \cdot 10^{-5}$ (pH= 10) ve $3.4 \cdot 10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak bulunmuştur. Son olarak sülfat iyonu yüklü p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı komposit hidrojelin difüzyon katsayısı değerleri ise sırasıyla



Şekil 4.92. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

$7.3 \cdot 10^{-6}$ (pH= 2), $1.4 \cdot 10^{-6}$ (pH= 4), $3.3 \cdot 10^{-7}$ (pH= 6), $3 \cdot 10^{-6}$ (pH= 8), $2.3 \cdot 10^{-6}$ (pH= 10) ve $5.7 \cdot 10^{-6}$ (pH= 12) cm^2/dak olarak hesaplanmıştır. Kuyu suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojelilerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.27) sırasıyla $6.7 \cdot 10^{-7}$, $1.1 \cdot 10^{-5}$ ve $6.3 \cdot 10^{-6}$ cm^2/dak 'dır. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-



Şekil 4.93. Musluk suyu ortamında p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinden kümülatif sülfat iyonu salımı için kinetik modeller a. Sıfırıncı Derece Kinetik Model, b. Birinci Derece Kinetik Model, c. Higuchi Modeli, d. Korsmeyer-Peppas Modeli (□ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), ◆ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl, ◇ p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH).

ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerin difüzyon katsayısı değerleri (Bkz. Çizelge 4.27) sırasıyla $1.1 \cdot 10^{-6}$, $1.9 \cdot 10^{-7}$ ve $8.9 \cdot 10^{-7}$ cm²/dak'dır.

4.4. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH Esaslı Komposit Hidrojellerin Tarımsal Uygulamaları

Bu tez çalışmasında sentezlenen farklı hidrojel türlerinin marul bitkisinin kuraklık stresi karşısında gösterdiği tepkilerin belirlenmesi ve stres çalışmasında kullanılabilecek etkin parametrelerin araştırılması ayrıca amaçlanmıştır.

4.4.1. Sulama ve buharlaşma miktarları

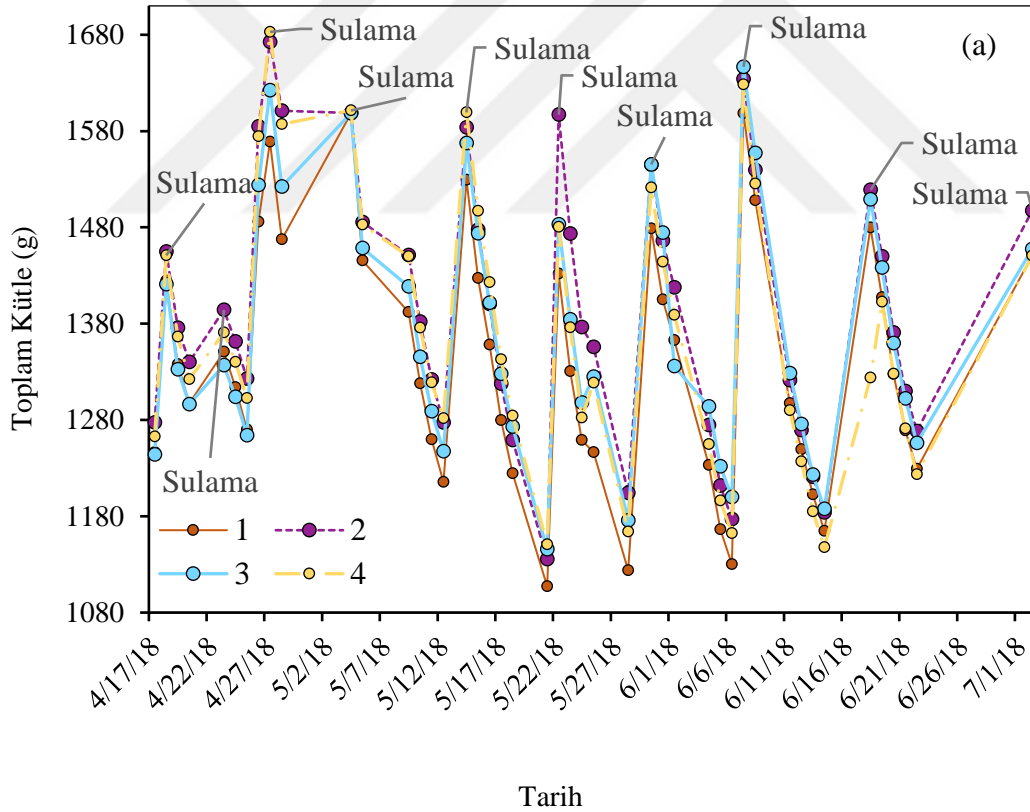
Deneme süresince saksılarda meydana gelen buharlaşma miktarları günlük olarak saksılar tartılarak kaydedilmiş, ilk hafta iki günde bir sulama yapılmış (sulama miktarı 250 mL) ve bu aralık sonraki haftalarda ikişer gün arttırılarak (sulama miktarı 300 mL) sulama aralığı açılarak kuraklık stresi uygulamaya başlanmıştır. Ayrıca son bir buçuk ay boyunca sulama sıklığı on günde bir'e çıkartılmıştır (sulama miktarı 500 mL). Günlük buharlaşma kayıpları ve sulama tarihleri Şekil 4.94 (a-b)'de verilmiştir.

Şekil 4.94 (a) musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan ve 1'den 4'e kadar kodlanan saksılara ait verileri içerir. Şekil 4.94 (a) incelendiğinde 1 numara ile kodlanan saksıdaki (hidrojelsiz) buharlaşma miktarının diğer üç saksıya (2, 3, 4 numaralı farklı hidrojellerin bulunduğu saksılar) göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 2 (p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) kullanılan saksı) ve 4 (p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH kullanılan saksı) numara ile kodlanan saksılarda ise buharlaşmanın daha az gerçekleştiği gözlenmiştir. Şekil 4.94 (b) ise musluk suyu ile sulanan ve 5'ten 8'e kadar kodlanan saksılara ait verileri içerir. Şekil 4.94 (b) incelendiğinde ise 5 numara ile kodlanan kontrol saksısında (hidrojel ve hoagland bitki besin kiti bulunmayan) buharlaşma miktarının diğer üç saksıya (6, 7, 8 numaralı farklı hidrojellerin bulunduğu saksılar) göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 6 (p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) kullanılan saksı) ve 7 (p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl kullanılan saksı) numara ile kodlanan saksılarda ise buharlaşmanın daha az gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Her iki sulama türünden elde edilen sonuçlara göre komposit hidrojel

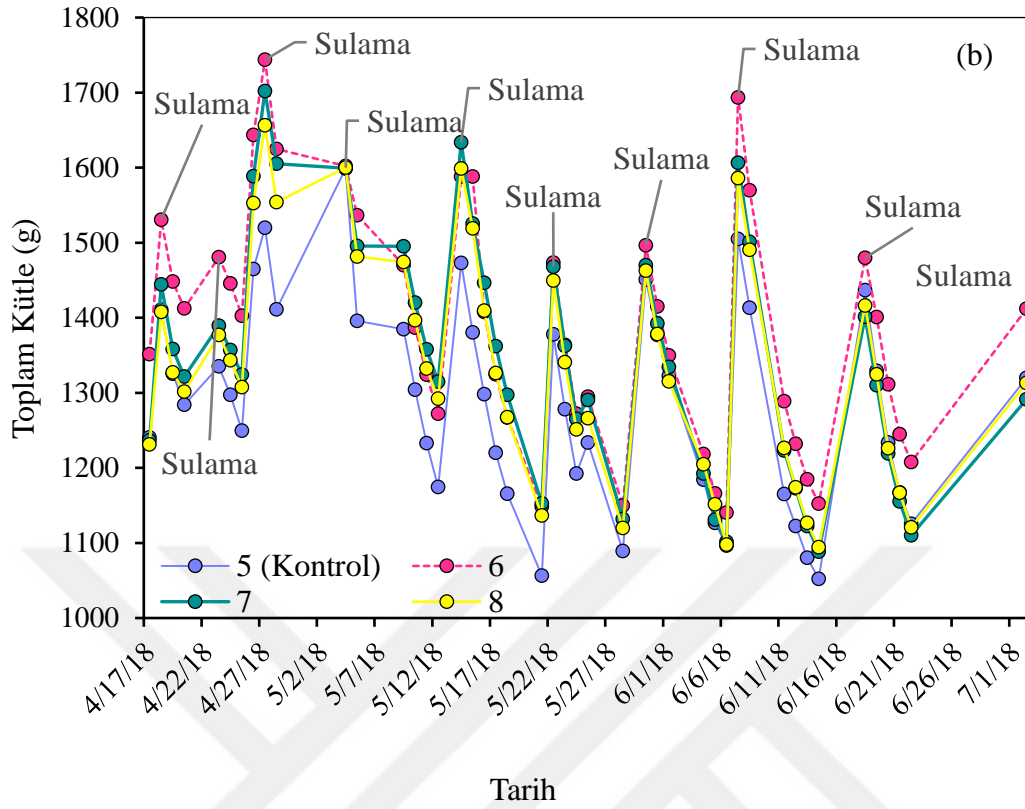
bulunan saksılarda kontrol grubuna göre daha az buharlaşmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak komposit hidrojelin toprak içerisinde bile yapısında daha fazla su tutabildiği ve bu yüzden bitki ortamının daha çok nemli kalmasına neden olabildiği düşünülmüştür.

4.4.2. Bitki boyu, yaprak sayısı, gövde çapı, sürgün yaş ve kuru ağırlığı

Kuraklık stresi süresince, farklı hidrojel türlerinin bulunduğu saksılardaki marul bitkisinin boyunda, yaprak sayısında, gövde çapında, yaş ve kuru ağırlığında meydana gelen değişimler incelenmiş ve Çizelge 4.28’de ulaştıkları son değerler kayıt edilmiştir. Çizelge 4.28 incelendiğinde musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan saksılarda büyüyen marul bitkisinin 1 numaralı saksıda (hidrojelsiz) ulaştığı son bitki boyu 42.9 cm’dir.



Şekil 4.94. Günlük verilere göre saksılarda meydana gelen buharlaşma miktarları a. musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan ve 1’den 4’e kadar kodlanan saksılara ait verileri ve b. musluk suyu ile sulanan ve 5’den 8’e kadar kodlanan saksılara ait verileri içerir.



Şekil 4.94. (Devam ediyor).

Yine aynı sulama türünde en fazla bitki boyu p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl (3 numaralı saksı) komposit hidrojel yerleştirilen marul bitkisinde elde edilirken (50.1 cm), en az bitki boyu ise p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH (4 numaralı saksı) komposit hidrojel yerleştirilen marul bitkisinde elde edilmiştir (32.4 cm). Aynı zamanda musluk suyu ile sulanan saksılarda büyüyen marul bitkilerinin bitki boyları incelendiğinde, kontrol saksısında (5 numaralı saksı) ulaşılan son değer 49.6 cm olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı sulama türünde en fazla bitki boyu p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) (6 numaralı saksı) komposit hidrojel yerleştirilen marul bitkisinde elde edilirken (56.1 cm), en az bitki boyu ise p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH (8 numaralı saksı) komposit hidrojel yerleştirilen marul bitkisinde elde edilmiştir (49 cm) (Çizelge 4.28).

Çizelge 4.28 yaprak sayısı bakımından incelendiğinde musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan saksılarda en fazla yaprak sayısına p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelleri yerleştirilen marul bitkilerinde ulaşıldığı ve kuraklık stresi sonunda bitki başına 28 adet yaprak olduğu sonucuna varılmıştır. Musluk suyu ile sulanan saksılarda en fazla yaprak sayısına

p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojjelleri yerleştirilen marul bitkilerinde ulaşıldığı ve kuraklık stresi sonunda bitki başına 24 adet yaprak olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.28. Kuraklık süresince marul bitkisinde tespit edilen bitki boylarına, yaprak sayılarına, gövde çaplarına, yaş ve kuru ağırlıklarına, membran zararlanma indeksine ait ulaşılan son veriler

Sulama tipi	Uygulama	Bitki Yaş	Bitki Kuru	Bitki	Yaprak	Gövde	MZİ (%)
		Ağırlığı (g)	Ağırlığı (g)	Boy (cm)	Sayısı (adet)	Çapı (mm)	
Musluk Suyu + Hoagland	1	17.8	2.09	42.9	20	4.01	35.1
	2	22.1	2.45	44.3	28	5.73	20.5
	3	20.8	1.96	50.1	28	4.83	8.46
	4	19.4	2.64	32.4	24	5.41	32.3
	5 (Kontrol)	20	2.11	49.6	18	4.76	-
Musluk Suyu	6	26.4	2.11	56.1	24	5.6	-7.94
	7	24.6	2.34	54.7	21	5.31	-6.44
	8	24.3	2.23	49	24	4.89	-3.89

Çizelge 4.28’de kontrol ile komposit hidrojel bulunan saksılardaki marul bitkilerinin gövde çapları karşılaştırıldığında her iki sulama türünde de etkin sonuçlar elde edilmiştir. Kontrol saksısı (5 numara) dikkate alındığında ulaşılan en büyük gövde çapının 5.73 mm ile 2 numaralı saksıda büyüyen marul bitkisine ait olduğu tespit edilmiştir. En küçük gövde çapı ise 1 numaralı saksıda yetişen marul bitkisinde elde edilmiş ve 4.01 mm olarak ölçölmüştür.

Kontrol grubu esas alındığında her iki sulama türünde bulunan hidrojjellerin su tutma özelliklerinin ve absorpladıkları üre gübresini salma davranışlarının kuraklık stresi süresince bitki gelişimi üzerinde (boy, yaprak sayısı, gövde çapı) olumlu etkiler sergilediği düşünölmektedir.

Musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan marul bitkilerinin sürgün yaş ağırlıkları kontrol bitkisi ile karşılaştırıldığında, sürgün yaş ağırlığının 1 ve 4 numaralı saksılarda azaldığı, 2 numaralı saksıda ise arttığı tespit edilmiştir. Musluk suyu ile sulanan bitkilerde ise sürgün yaş ağırlığının 6, 7 ve 8 numaralı saksılarda genellikle arttığı

tespit edilmiştir. Bu durum ise komposit hidrojel bulunan marul bitkilerinin kuraklık stresine karşı direnç gösterdiği ve büyümeye devam ettiği ile açıklanabilir. Ayrıca sürgün yaş ve kuru ağırlıklarının birlikte değerlendirilmesi sonucu marul bitkisinin en fazla su içeriğine 6, 7 ve 8 numaralı saksılarda ulaştığı tespit edilmiştir.

4.4.3. Kuraklık süresi sonunda yaprak hücrelerinde membran zararlanmasının belirlenmesi (Membran İnjury İndex)

Kuraklık stresi altında yetiştirilen marul bitkilerinde, stres sonrası hücrede meydana gelen zararlanmanın ortaya konulması amacı ile yapılan membran zararlanma indeksine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.28’de verilmiştir. Elde edilen veriler sulama tipi açısından karşılaştırılacak olursa musluk suyu ile sulanan saksılarda büyüyen bitkilerin membran zararlanmasının oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, 6, 7 ve 8 numaralı saksılarda bulunan komposit hidrojellerin ortamı nemli tutması ile marul bitkilerinin kuraklık stresinden etkilenmemesine neden olduğu sonucunu çıkartmaktadır. Dolayısıyla hidrojeller sayesinde bitkilerde su yetersizliği oluşmamış ve bu sayede membranların yapısında bozulmalar meydana gelmemiştir. Ancak musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan saksılarda büyüyen bitkilerde ise 3 numaralı saksıda yetişen bitki hariç yüksek membran zararlanma değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Yaprak disklerinde yapılan ölçümler ışığında, kuraklık stresi altındaki bitkilerde en yüksek hücre zararlanması 1 (% 35.1), 2 (% 20.5) ve 4 (% 32.3) numaralı saksılarda yetişen marul bitkilerinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Bkz. Çizelge 4.28).

4.4.4. Klorofil miktarı (spad) ve renk ölçümü

Her bir marul yaprağının damarlarına gelmeyecek şekilde tüm yaprağın her yerinde klorofil ve renk ölçümleri yapılmıştır. Her bir saksı için ölçümler 10 tekrarlı gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerlerin ortalaması alınarak marulların ortalama klorofil miktarları ve renk değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.29’da klorofil ve renk değerleri bakımından farklı komposit hidrojel türlerinin marul bitkisi üzerine etkisini gösteren değerler tablosu verilmiştir.

Çizelge 4.29 incelendiğinde kuraklık stresi sonunda farklı komposit hidrojellerin saksılarda bulunması ile marul bitkilerinin klorofil içeriklerinde önemli artışlar olduğu tespit edilmiştir. Kontrol saksısı esas alınarak bitki susuz bırakılsa bile ortamdaki

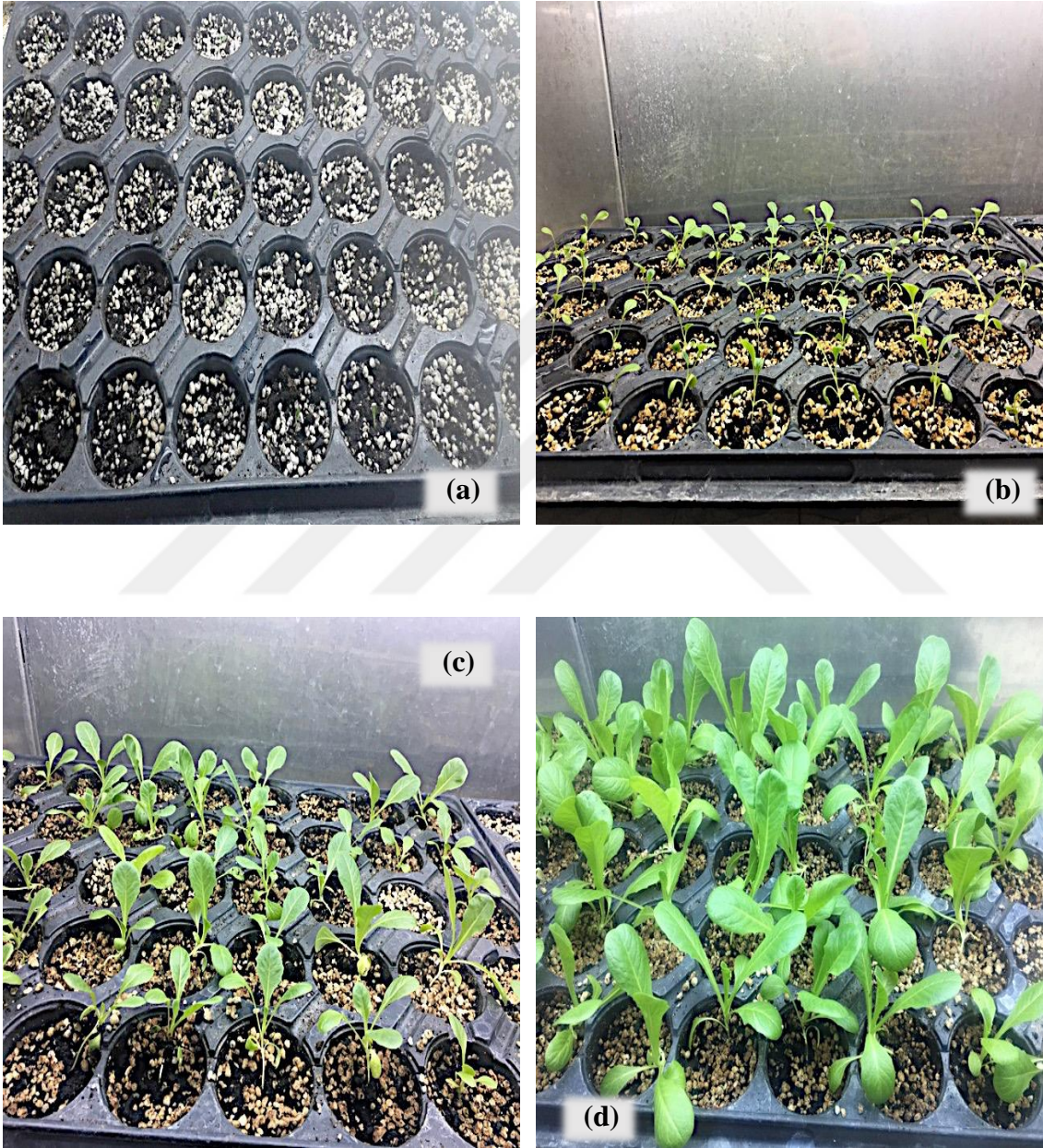
hidrojeller aracılığıyla bitkinin gelişmeye devam ettiği söylenebilir. Çünkü kontrol saksısında yetişen bitkinin komposit hidrojel bulunan saksılarda yetişen bitkilere göre daha düşük oranda klorofil içerdiği tespit edilmiştir. Çizelgede de anlaşıldığı gibi en yüksek klorofil miktarına sahip bitkinin 51.1 spad ile p(DMAAm-ko-MA-ko-Niştasta)/NaOH komposit hidrojinin (musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan deneme, 4 numara) bulunduğu saksıda, en düşük klorofil miktarının ise 40.7 spad ile p(DMAAm-ko-MA-ko-Niştasta) komposit hidrojinin (musluk suyu ile sulanan deneme, 6 numara) bulunduğu saksıda yetişen bitkide olduğu bulunmuştur. Tüm bunlara ilaveten belirlenen L, a, b değerleri kuraklık süresince marul bitkisinin renginde nasıl bir değişim olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.29. Kuraklık süresince marul bitkisinde belirlenen klorofil miktarlarına ve renk değerlerine ait ulaşılan son veriler

Sulama tipi	Uygulama	Klorofil Miktarı	Renk Değerleri		
		(spad)	L	a	b
Musluk Suyu + Hoagland	1	39.7	36.5	-11.8	14.8
	2	49.4	36.3	-11.6	13.7
	3	47.1	24	-8.18	9.94
	4	51.1	37.3	-12.7	16.7
	5 (Kontrol)	35.3	36.8	-11.5	14.2
Musluk Suyu	6	40.7	38.3	-12.9	16.6
	7	46.1	35.6	-10.9	13
	8	42.8	35.6	-11.2	13.9

Ayrıca denemenin başlangıcından (tohumların ekilip fide oluşumu sağlanması) kuraklık stresinin sonuna kadar marul bitkisinde meydana gelen değişimleri incelemek için bitkiler belirli aralıklarda fotoğraflanmış ve bu fotoğraflar Şekil 4.95-4.101 de gösterilmiştir. Şekil 4.95 tohumların ekilmesinden çimlenip fide oluşumu sağlanmasına kadar çekilen fotoğrafları göstermektedir. Şekil 4.96'dan Şekil 4.101'e kadar olan fotoğraflar ise kontrol türleri ile komposit hidrojel bulunan saksılardaki bitkilerin karşılaştırılmalarını temsil etmektedir. Fotoğraflar bitki gelişimi üzerinde komposit hidrojellerin olumlu etki sergilediğinin başka bir kanıtıdır. Musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan bitkiler besinlerini komposit hidrojinin yapısındaki üre ve besin

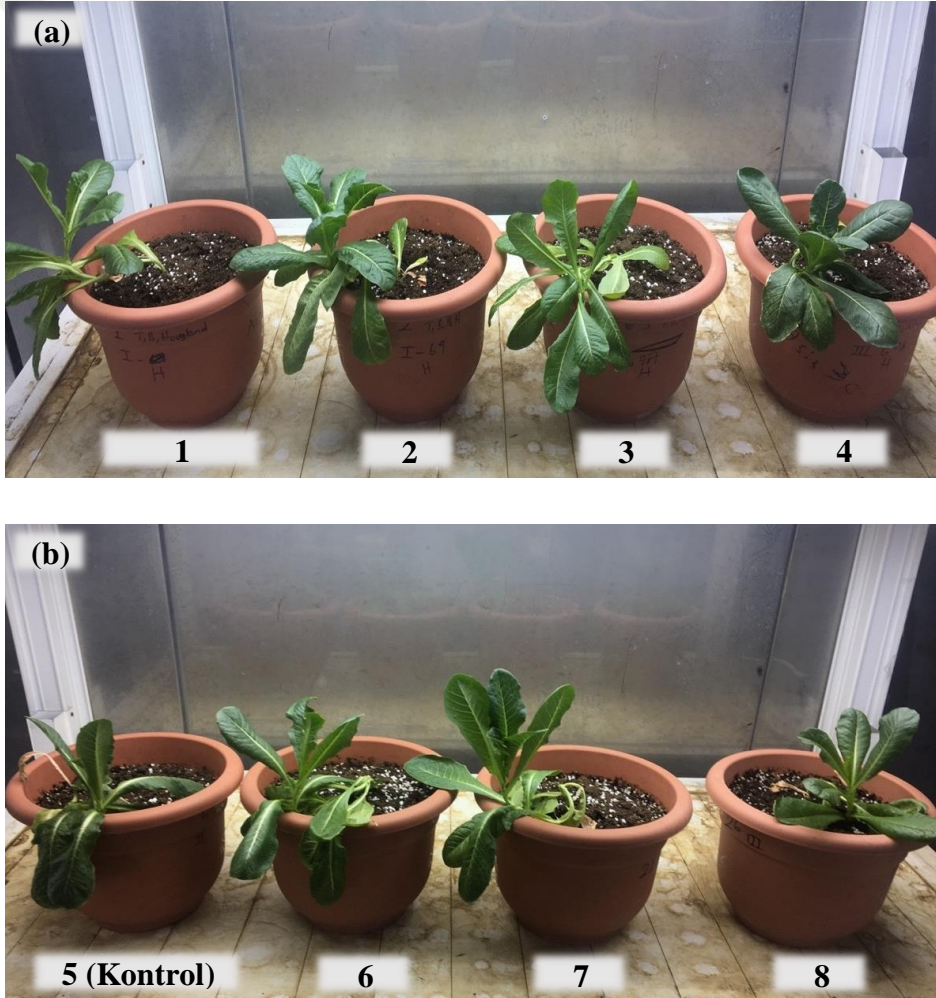
kitindeki elementler ile sağladığından çok iyi bir büyüme sergilemişlerdir. Ancak musluk suyu ile sulanan bitkilerde de ortamda hidrojel bulunması nedeni ile bitki hem azot kaynağını hem de su kaynağını beraber kullanıp gelişime devam etmiştir. Dolayısıyla besin kiti bulunan su ile sulanan bitkiler ile yakın büyüme davranışı sergilemişlerdir.



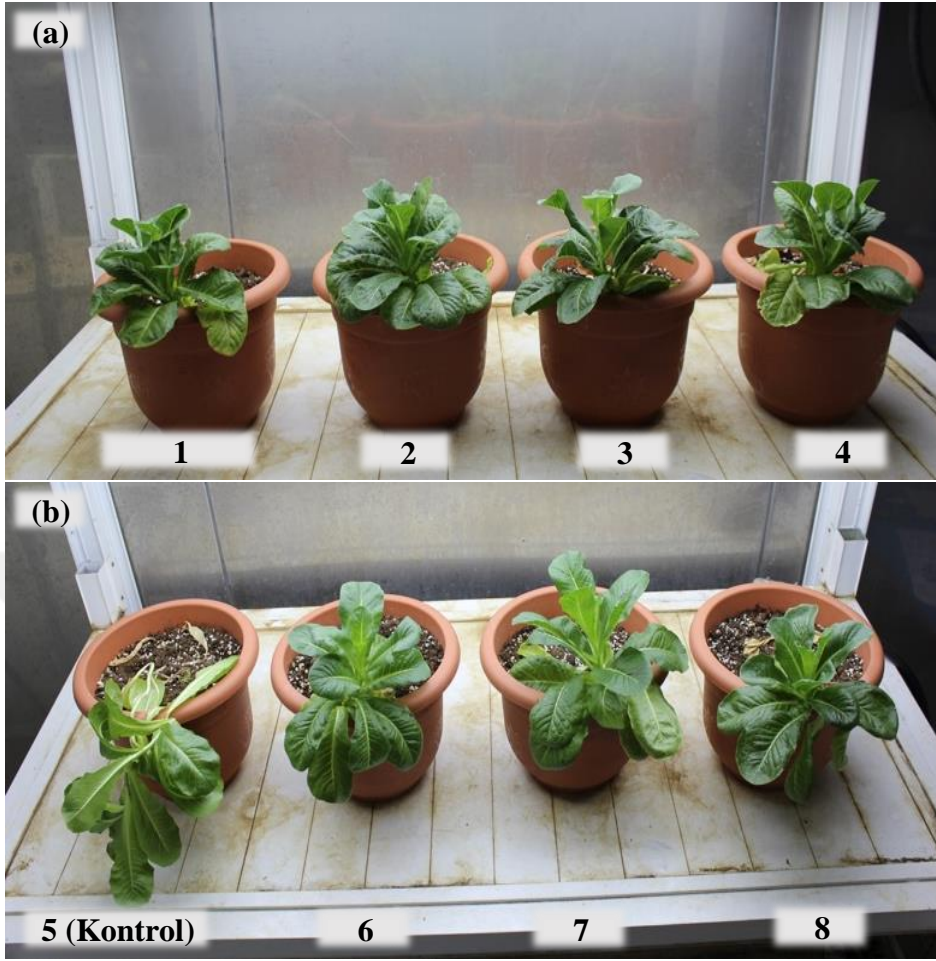
Şekil 4.95. a. Marul tohumunun ekimi (22 Mart 2018), b. Marul tohumlarının çimlenmesi (29 Mart 2018), c. Marul çimlerinin büyümesi (5 Nisan 2018) ve d. Fide oluşumu (12 Nisan 2018) ile ilgili fotoğraflar.



Şekil 4.96. Oluşan fidelerin saksılara ekilmesine ait fotoğraflar (12 Nisan 2018).



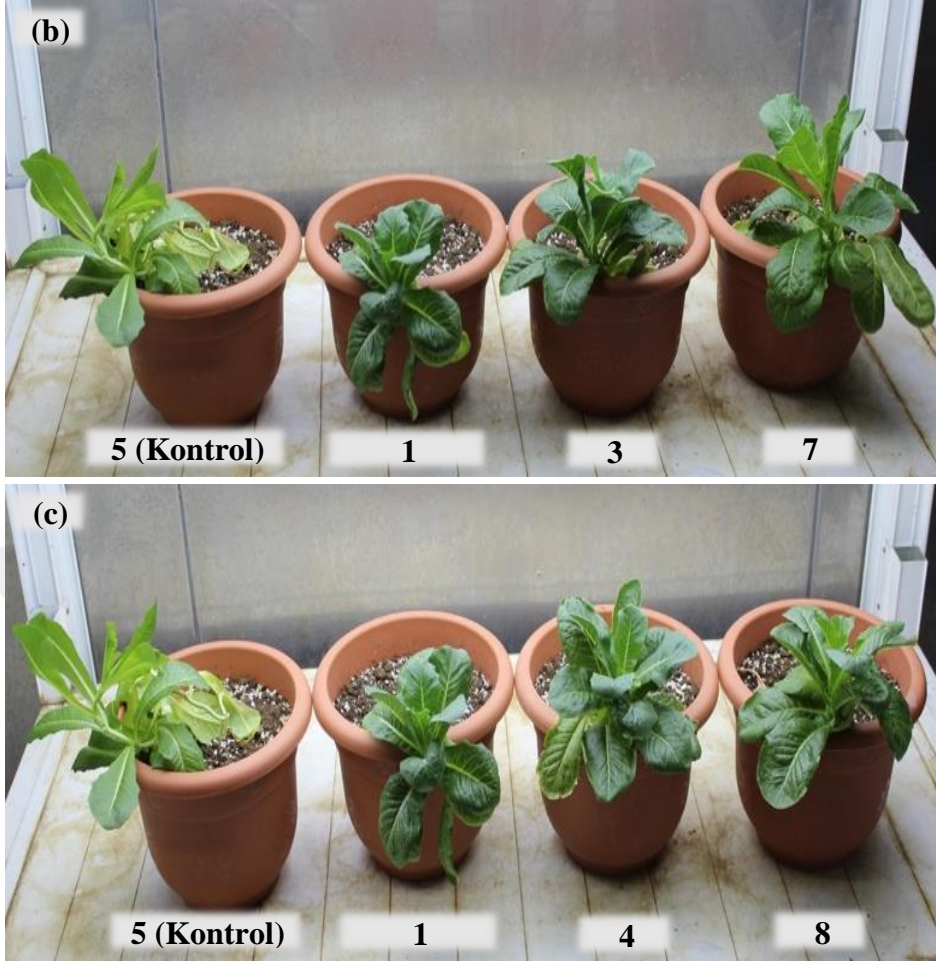
Şekil 4.97. a. Musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan ve b. Musluk suyu ile sulanan marulların gelişimine ait fotoğraflar (10 Mayıs 2018).



Şekil 4.98. a. Musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan ve b. Musluk suyu ile sulanan marulların gelişimine ait fotoğraflar (24 Mayıs 2018).



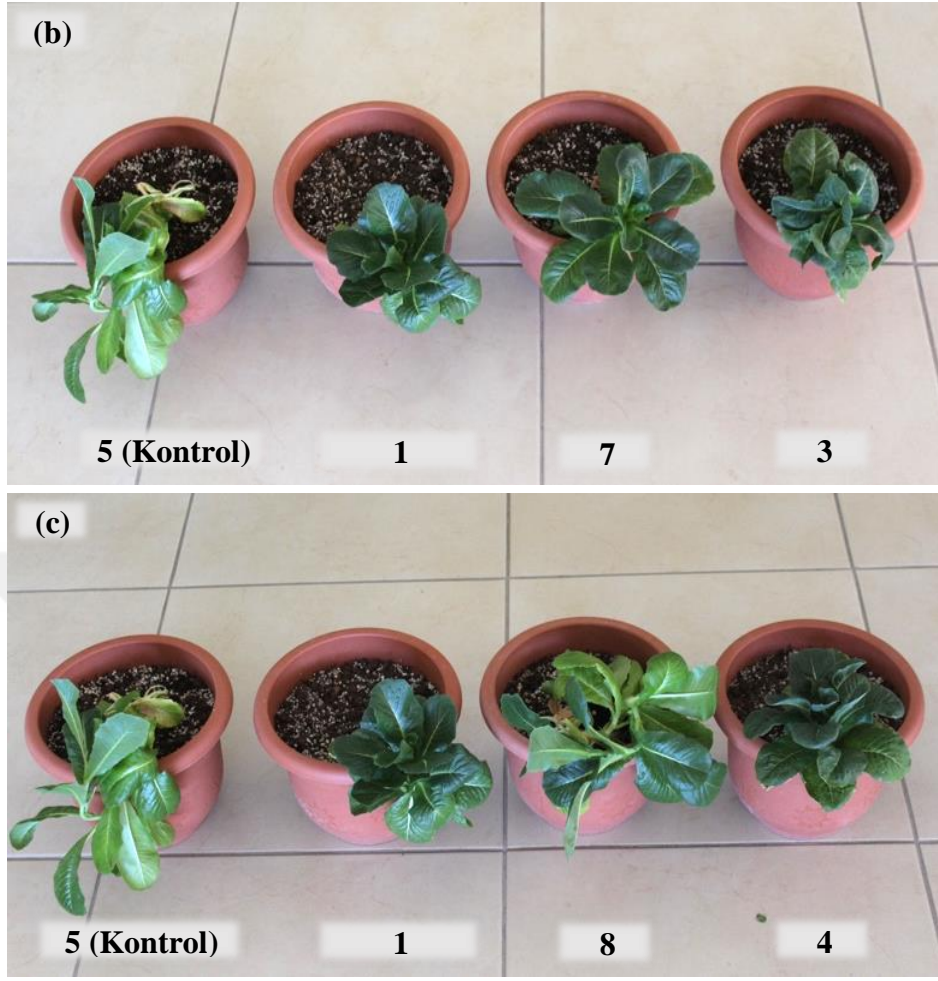
Şekil 4.99. a. 1, 2 ve 6 numaralı saksılarda, b. 1, 3 ve 7 numaralı saksılarda ve c. 1, 4 ve 8 numaralı saksılarda yetişen marulların kontrol saksıları (5 numara) ile karşılaştırılmasına ait fotoğraflar (7 Haziran 2018).



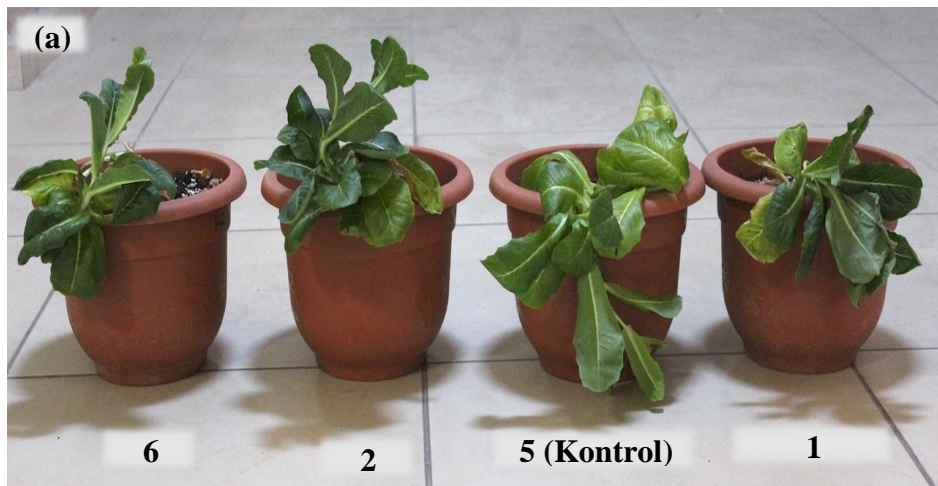
Şekil 4.99. (Devam ediyor).



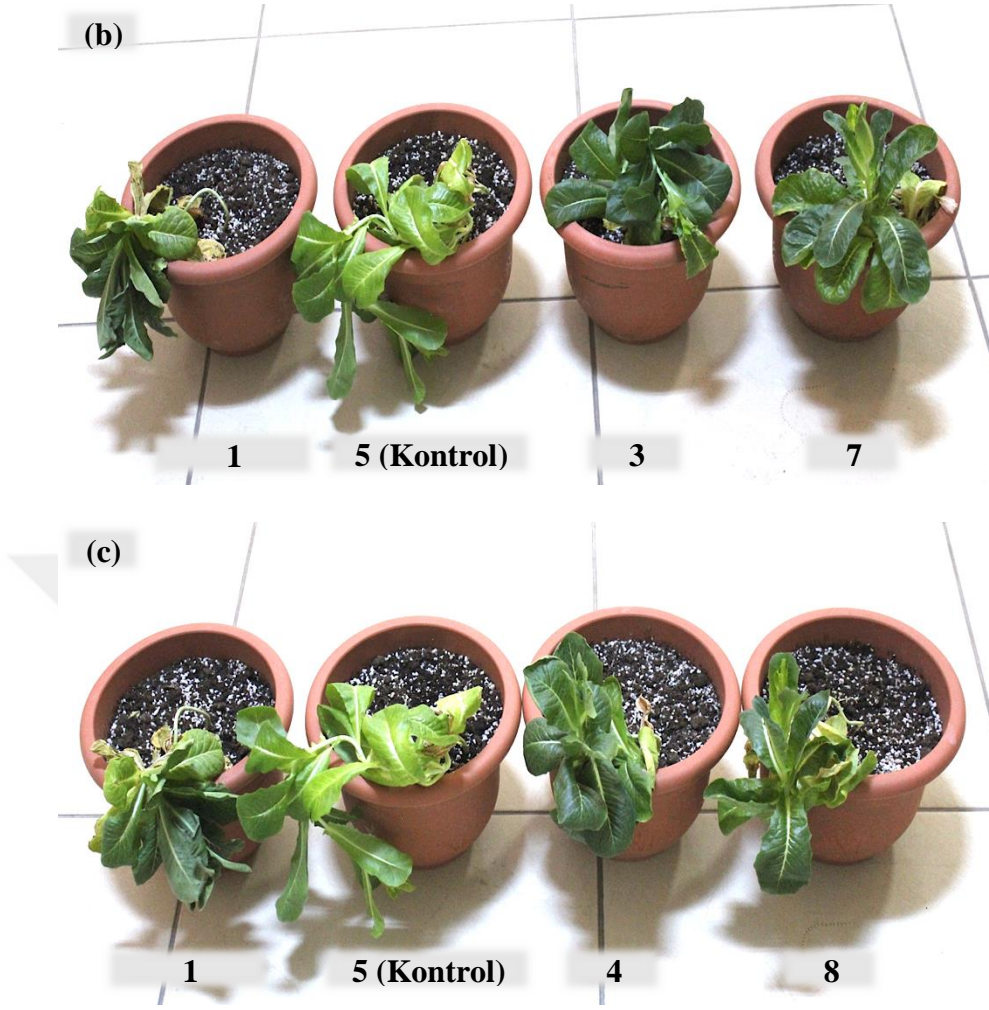
Şekil 4.100. a. 1, 2 ve 6 numaralı saksılarda, b. 1, 3 ve 7 numaralı saksılarda ve c. 1, 4 ve 8 numaralı saksılarda yetişen marulların kontrol saksısı (5 numara) ile karşılaştırılmasına ait fotoğraflar (19 Haziran 2018).



Şekil 4.100. (Devam ediyor).



Şekil 4.101. a. 1, 2 ve 6 numaralı saksılarda, b. 1, 3 ve 7 numaralı saksılarda ve c. 1, 4 ve 8 numaralı saksılarda yetişen marulların kontrol saksısı (5 numara) ile karşılaştırılması (2 Temmuz 2018).



Şekil 4.101. (Devam ediyor).



5. SONUÇLAR

- Sunulan çalışmada MBA çapraz bağlayıcısı kullanılarak DMAAm temelli üç farklı komposit hidrojel (p(DMAAm), p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)) serbest radikal katılma polimerizasyonu tekniği ile sentezlenmiştir. Sentezlenen komposit hidrojeller asit ve baz çözeltilerinde modifiye edilmiş ve p(DMAAm)/HCl, p(DMAAm)/NaOH, p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan bu 9 adet komposit hidrojin tarımsal amaçlı kullanılabilirliği araştırılmıştır.
- Zamanın bir fonksiyonu olarak şişme deneyleri saf su, kuyu suyu, musluk suyu ve baraj suyu gibi dört farklı su tipinde gerçekleştirilmiştir. Tüm komposit hidrojellerin denge şişme değerlerinin başlangıçta hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra yavaşlayan bir davranış sergiledikleri gözlenmiştir. Hazırlanan bu 9 adet komposit hidrojel içerisinde en yüksek denge şişme değerine p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH temelli komposit hidrojin ulaştığı ve bu değer yaklaşık % 37388.3 (saf su ortamında) olduğu tespit edilmiştir. Özellikle MA ve nişastanın komposit hidrojin yapısına girmesiyle denge şişme oranında büyük artışlar olduğu ve modifikasyon işleminden sonra hidrojenlerin hidrofilik özelliklerinin daha çok arttığı söylenebilir. Literatürde ise bu kapasitede şişebilen herhangi bir hidrojele rastlanmamıştır.
- Komposit hidrojenlerin şişme kinetiği ile difüzyon mekanizmalarının belirlenmesi için dört farklı su ortamından elde edilen şişme verileri kullanılmıştır. Şişme kinetiği analizlerinde tüm komposit hidrojenlerin % S değerleri ile S_{mak} değerleri karşılaştırıldığında kinetik model ile şişme değerlerinin uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Komposit hidrojenlerin modifikasyondan önce ve sonra sahip olduğu başlangıç şişme hızlarının farklılığı hidrofilik yapının farklı olduğunun başka bir ifadesidir. Komposit hidrojenlerin su ortamlarında şişme difüzyon mekanizmaları ise Korsemeyer-Peppas Model eşitliği ile hesaplanmış ve n difüzyon üsteli temel alınarak Fick tipi veya Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıflandırılmaları yapılmıştır.
- Şişme-pH deneylerinde, DMAAm'ın non-iyonik özelliğinden dolayı pH değişiminden etkilenmediği ancak yapısına MA ve/veya nişasta yardımcı monomerleri eklendiğinde iyonlaşabilen grupların sayısının arttığı ve pH

değerlerindeki değişimlere karşı duyarlı hale geldiği gözlenmiştir. Yardımcı monomerlerin eklenmesinin yanı sıra sentezlenen komposit hidrojelilerin asit ve baz ile modifiye edilmesi de farklı pH değerlerinde genel olarak şişme kapasitelerinde artışa neden olmuştur. Elde edilen verilere göre en yüksek denge şişme değeri pH 8'de p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel için yaklaşık % 27837.7, en düşük denge şişme değeri ise pH 2'de p(DMAAm)/HCl komposit hidrojel için yaklaşık % 947.4 olarak bulunmuştur.

- Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR) ve Termogravimetrik analiz (TGA) cihazları kullanılarak hazırlanan 9 komposit hidrojel için yapısal özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Modifikasyondan önce ve sonra çekilen FT-IR spektrumları arasındaki farklılıklar (bağların şiddetinin artması veya azalması, var olan bağın ortadan kaybolması gibi farklılıklar) komposit hidrojel için yapısal özelliklerinin değiştiğini göstermiştir. TGA analizleri sonucu elde edilen sıcaklığa karşı bozunma eğrilerindeki farklılıklar ise komposit hidrojel için sıcaklık artışıyla farklı bozunma basamağı ve farklı bozunma davranışı sergilediklerini göstermektedir. Bu farklılıklar da tıpkı şişme ve FT-IR analizlerinde olduğu gibi komposit hidrojel için modifikasyon işleminden sonra yapılarının ve sıcaklık dayanımlarının değiştiğini ispatlamaktadır.
- Hidrojel için, yapısına sıvı girişi oldukça sert yapıdan kauçuğumsu yapıya dönüşür ve şişme olayı ile dış yüzeyden içerideki kanallara doğru absorplanacak madde taşınır. Bundan dolayı taşınım yolu değişmeyeceğinden absorpsiyon-adsorpsiyon kavramları eşleştirilebilir.
- Hazırlanan komposit hidrojel için bitkiler için besin kaynağı olan üre ve sülfat iyonu absorpsiyonunda absorbent olarak kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilen üre absorpsiyon çalışmalarında maksimum üre absorpsiyon kapasitesine p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH temelli komposit hidrojel için sahip olduğu ve 193.4 mg/g'a eşit olduğu bulunmuştur. Maksimum sülfat iyonu absorpsiyon kapasitesine ise yine p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH temelli komposit hidrojel ulaşmış ve bu değerin 236.2 mg/g olduğu tespit edilmiştir. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) komposit hidrojel için baz ile modifikasyonundan sonra üre ve sülfat iyonlarının absorpsiyonu için aktif bölgelerin daha çok oluştuğu sonucuna ulaşılabilir. Ayrıca p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH komposit hidrojel için saf su

ortamında yüksek şişme kapasitesini dikkate alacak olursak su ortamında çözülmüş bu iyonların hidrojel gözeneklerini daha çok doldurma fırsatı bulması beklenen bir sonuçtur. p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl komposit hidrojelinin de p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH hidrojeli ile benzer absorpsiyon davranışları sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca farklı pH değerlerinde (2-12) farklı absorpsiyon davranışı sergilemeleri sahip oldukları fonksiyonel grupların birden fazla pH değerinde iyonlaşmasından kaynaklanmaktadır. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-50 °C) gerçekleştirilen absorpsiyon deneylerinde de komposit hidrojellerin değişen absorpsiyon davranışları sergiledikleri sonucuna ulaşılmıştır.

- Absorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak absorpsiyonun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygunlukları araştırılmış ve genel olarak Langmuir ile Freundlich izotermlerine uygunluğun söz konusu olduğu görülmüştür. Aynı zamanda absorpsiyon termodinamikleri de incelenmiştir. Sonuçlar hazırlanan komposit hidrojellerin üre ve sülfat iyonu absorpsiyonu için iyi bir absorbent olabileceği düşünülmüştür.
- Üre ve sülfat iyonu yüklü komposit hidrojellerin salım çalışmaları farklı pH değerlerinde, kuyu ve musluk suyu ortamlarında gerçekleştirilmiş ve salım kinetikleri incelenmiştir. Salımın önce zamanla arttığı ve her bir farklı komposit hidrojel için 10 ile 150 saat arasında dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Aynı zamanda tüm komposit hidrojellerin kümülatif (üre ve sülfat iyonu için) salım miktarlarının % 10 ile % 100 arasında değiştiğini ve yavaş salımın gerçekleştiğini göstermiştir. Salım verilerine dayanarak, sentezlenen ve modifiye edilen komposit hidrojellerin yavaş salım malzemesi olarak kullanılabilmesi söylenebilir.
- Salım davranışları Sıfırıncı Derece Kinetik Model, Birinci Derece Kinetik Model, Higuchi Modeli, Korsemeyer-Peppas Modeli ile incelenmiş ve komposit hidrojeller için üre ve sülfat iyonu salımın Korsemeyer-Peppas Modeli'ne uyduğu sonucuna varılmıştır. Bu model ile komposit hidrojellerin salım davranışlarının şişme kontrollü ve/veya difüzyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- Şişme, absorpsiyon ve salım deneyleri esas alınarak p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta), p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/NaOH esaslı üç tür üre yüklü komposit hidrojel marul bitkisinin gelişimi üzerindeki etkilerin araştırılması için kullanılmıştır. Denemede iki farklı sulama yöntemi (musluk suyu-

hoagland bitki besin kiti ve musluk suyu ile sulama) seçilmiş ve bir kontrol saksısı (toprak + bitki) esas alınmıştır. Denemenin son iki ayı bitkiye kuraklık stresi uygulanmış ve bitkinin verdiği tepkiler izlenmiştir.

- Marul bitkisini sulama miktarları dikkate alındığında hidrojel bulunmayan 1 ve 5 (kontrol) numaralı saksılarda buharlaşma miktarlarının daha fazla olduğu tespit edilmiş ve hidrojin bulunduğu saksılarda bitki köklerinin daha çok nemli kaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda sürgün yaş ve kuru ağırlıkları arasındaki farkın sadece musluk suyu ile sulanan 6, 7 ve 8 numaralı saksılarda büyüyen bitkilerde kontrol bitkisine kıyasla (5 numara) daha fazla olduğu ölçülmüş ve bunun sonucunda bu bitkilerin nem içeriklerinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.
- Kuraklık stresi süresince, farklı hidrojel türlerinin bulunduğu saksılarda büyüyen marul bitkilerinin boyları, yaprak sayıları, gövde çapları 5 numaralı kontrol saksısı ile kıyaslandığında; en fazla bitki boyuna 6 numaralı saksıda 56.1 cm, en fazla yaprak sayısına 2 ve 3 numaralı saksılarda 28 adet, en büyük gövde çapına 2 numaralı saksıda 5.73 mm olarak elde edilmiştir.
- Kuraklık stresi süresince bitkide oluşan zararlanmanın ortaya konulması için tüm saksılar için membran zararlanma indeksleri hesaplanmıştır. 3, 6, 7 ve 8 numaralı saksılarda elde edilen düşük MZİ verileri bu saksılarda bulunan komposit hidrojellerin ortamı nemli tutması nedeniyle marul bitkilerinin kuraklık stresinden etkilenmedikleri sonucunu çıkartmaktadır. En yüksek bitki hücre zararlanmasının ise 1 ve 4 numaralı musluk suyu-hoagland bitki besin kiti ile sulanan saksılarda gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- Deneme ve kuraklık stresi süresince marul bitkilerinin klorofil ile renk değerleri ölçülmüş ve bitki gelişimleri fotoğraflanarak kayıt altına alınmıştır. Kontrol saksısına kıyasla en yüksek klorofil miktarının 51.1 spad ile 4 numaralı saksıda, en düşük klorofil miktarının ise 40.7 spad ile 6 numaralı saksıda büyüyen bitkide olduğu bulunmuştur. Elde edilen tüm sonuçlar ve çekilen fotoğraflar komposit hidrojellerin bitki gelişimi üzerinde olumlu etkiler sergilediklerinin birer kanıtı olmuştur.
- Sunulan tez çalışması kapsamında elde edilen tüm bu bulguların ışığında, p(DMAAm), p(DMAAm)/HCl, p(DMAAm)/NaOH, p(DMAAm-ko-MA), p(DMAAm-ko-MA)/HCl, p(DMAAm-ko-MA)/NaOH, p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta) p(DMAAm-ko-MA-ko-Nişasta)/HCl ve p(DMAAm-ko-MA-ko-

Nişasta)/NaOH komposit hidrojellerinin halen tarımsal alanlarda kullanılmakta olan mevcut gübre malzemelerine alternatif olabileceği ve sahip oldukları şişme özellikleriyle bitki köklerinin nemli kalmasını sağlayabilecekleri öngörülmüştür. Özellikle kuraklığın hüküm sürdüğü bölgelerde bitki gelişimine gübre ve sulama aracı olarak büyük katkılar sağlayacağı düşünülmüştür.





KAYNAKLAR

- Abd-El Rehim, H. A., 2006. Characterization and possible agricultural application of polyacrylamide/sodium alginate crosslinked hydrogels prepared by ionizing radiation. *Journal of Applied Polymer Science*, **101**: 3572-3580.
- Abd El-Rehim, H. A., Hegazy, E. S. A., Abd El-Mohdy, H. L., 2004. Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance. *Journal of Applied Polymer Science*, **93**: 1360-1371.
- Abedi-Koupai, J., Sohrab ,F., 2004. Evaluating the application of superabsorbent polymers on soil water capacity and potential on three soil textures. *Iranian Journal of Polymer Science Technology*, **17**: 163-173.
- Acemioğlu, B., 2004. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes. *Bioresource Technology*, **93**: 99-102.
- Ahmed, E. M., 2013. Hydrogel: Preparation, characterization and applications. *Journal of Advanced Research*, doi: 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- Akar, T., Kaynak, Z., Ulusoy, S., Yuvaci, D., Ozsari, G., Akar, S. T., 2009. Enhanced biosorption of Nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode. *Journal of Hazardous Materials*, **163**: 1134-1141.
- Akikol, İ., 2005. *Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., Alkaim, A. F., 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: 3381-3393.
- Alpaslan, D., 2014. *Hidrojel ve Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Radyonükleitlerin Sulu Ortamdan Kazanımı* (Doktora Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Alpaslan, D., Aktas, N., Yilmaz, S., Sahiner, N., Guven, O., 2014. The preparation of p(acrylonitrile-co-acrylamide) hydrogels for uranyl ion recovery from aqueous environments. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **42**: 89-97.
- Amsden, B., 1998. Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models. *Macromolecules*, **31**: 8382-8395.
- Azizian, S., 2004. Kinetic models of sorption a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**: 47-52.
- Bajpai, A. K., Shukla, S. K., Bhanu, S., Kankane, S., 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery. *Progress in Polymer Science*, **33**: 1088-1118.
- Bajpai, J., Shrivastava, R., Bajpai, A. K., 2004. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr (VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects*, **236**: 81-90.
- Bakass, M., Mokhlisse, A., Lallemand, M., 2001. Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polyelectrolyte: role of polymer on the capacity for absorption of a ground. *Journal of Applied Polymer Science*, **82**: 1541-1548.
- Baker, R. W., Lonsdale, H. K., 1974. *Controlled Release of Biologically Active Agents* (In: Tanquary, A. C., Lacey, R. E. (Editors)). Plenum Press, 743766, New York. 15-71.

- Balomenou, I., Bokias, G., 2005. Water-soluble complexes between cationic surfactants and comb-type copolymers consisting of an anionic backbone and hydrophilic nonionic poly(N,N-dimethylacrylamide) side chains. *Langmuir*, **21**: 9038-9043.
- Basan, S., 2001. *Polimer kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 88, Sivas. 60-128
- Bauri K., Roy S.G., Arora S., Dey R.K., Goswami A., Madras G., De P. 2013. Thermal degradation kinetics of thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide) copolymers prepared via raft polymerization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **111**: 753-761.
- Bennour S., Louzri F. 2014. Study of swelling properties and thermal behavior of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-maleic acid) based hydrogels. *Hindawi Publishing Corporation Advances in Chemistry*, doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/147398>.
- Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N., Das, S. K., 2008. Adsorption kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbent sing. *Chemical Engineering Journal*, **137**: 529-541.
- Bolat, İ., Kara, Ö., 2017. Bitki besin elementleri: kaynakları, işlevleri, eksik ve fazlalıkları. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, **19** (1): 218-228.
- Brahima, S., 2016. *pH ve Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Sentezlenmesi ve İlaç Salım Davranışlarının Modellenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Brazel, C. S., Peppas, N. A., 1999. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. *Polymer*, **40**: 3383-3398.
- Brunauer, S., Emmett, S. P. H., Teller, E., 1972. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**: 309-319.
- Byrne, M. E., Park, K., Peppas, N. A., 2002. Molecular Imprinting within hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **54**: 149-161.
- Chen, P., Zhang, W., Luo, W., Fang, Y., 2004. Synthesis of superabsorbent polymers by irradiation and their applications in agriculture. *Journal of Applied Polymer Science*, **93**: 1748-1755.
- Chu, M., Zhu, S. Q., Li, H. M., Huang, Z. B., Li, S. Q., 2006. Synthesis of poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite for agricultural use. *Journal of Applied Polymer Science*, **102**: 5137-5143.
- Costa, P., Sousa Lobo, J. M., 2001. Modeling and comparison of dissolution profiles. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **13**: 123-133.
- Çetin, M., 2006. *Krotonik Asit-Akrilamid-Akrilikaist İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Pantoprazol-Na'nın Kontrollü Salımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., Dada, O., 2012. Langmuir, freundlich, temkin and dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*, **3** (1): 38-45.
- Dash, S., Murthy, P. N., Nath, L., Chowdhury, P., 2010. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, **67** (3): 217-223.
- Demirkol, N., 2006. *Kitosan-Poliakrilamid-Polisitronik Asit İçeren Yarı-İpn Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Demitri, C., Scalera, F., Madaghiele, M., Sannino, A., Maffezzoli, A., 2013. Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. *International Journal of Polymer Science*, doi: 10.1155/2013/435073.
- Dengre, R., Bajpai, M., Bajpai, S. K., 2000. Release of vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: a kinetic study. *Journal of Applied Polymer Science*, **76**: 1706-1714.
- Dittgen, M., Durrani, M., Lehmann, K., 1997. Acrylic polymers: a review of pharmaceutical applications. *S. T. P. Pharma Sciences*, **7**: 403-437.
- Dlugożcka, E., Kacperska-Palacz, A., 1978. Re-examination of electrical conductivity method for estimation of drought injury. *Biologia Plantarum (Praha)*, **20** (4), 262-267.
- Dubinin, M. M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chemical Reviews*, **60**: 235-266.
- Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, **1**: 875-890.
- Ekmekci, A., 2012. *Çeşitli Bitki Gelişim Düzenleyicileri İçeren Biyobozunur Hidrojel Sistemlerinin Geliştirilmesi ve Tarımsal Uygulamaları* (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ekmen, M., 2009. *Hidroksiapatit Kristallerinin Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ende, M. T., Peppas, N.A., 1996. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. I. polymer characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **59**: 673-685.
- Ende, M. T., Peppas, N. A., 1997. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. diffusion and release studies. *Journal of Controlled Release*, **48**: 47-56.
- Eneji, A. E., Islam, R., An, P., Amalu, U. C., 2013. Nitrate retention and physiological adjustment of maize to soil amendment with superabsorbent polymers. *Journal of Cleaner Production*, **52**: 474-480.
- Ersen Dudu, T., Alpaslan, D., Uzun, Y., Aktas, N., 2017. Utilization of hydrogel-fungus composites as absorbents for removal of textile dyes from aqueous media. *International Journal of Environmental Research*, **11**: 557-568.
- Ersen Dudu, T., Sahiner, M., Alpaslan, D., Demirci, S., Aktas, N., 2015. Removal of As (V), Cr (III) and Cr (VI) from aqueous environments by poly(acrylonitril-co-acrylamidopropyl-trimethyl ammonium chloride)-based hydrogels. *Journal of Environmental Management*, **161**: 243-251.
- Evmenenko, G., Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., Frenkel, S., 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. *Polymer*, **40**: 2975-2979.
- Fan, S., Blake, T., 1994. Abscisic acid induced electrolyte leakage in woody species with contrasting ecological requirements. *Physiologia Plantarum*, **90**: 414-419.
- Freundlich, H. M. F., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **57**: 385-470.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E., 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: a review. *Iranian Polymer Journal*, **19**: 375-398.

- Gerald, C. B., Mcevoy, M., Malati, M., 1983. Adsorption of some divalent cations from aqueous solution on precipitated silica. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **79**: 2311-2318.
- Gode, F., Pehlivan, E., 2006. Removal of chromium (III) from aqueous solutions using lewatis 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials B*, **136**: 330-337.
- Guo, M. Y., Liu, M. Z., Liang, R., Niu, A. Z., 2006. Granular urea-formaldehyde slow-release fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. *Journal of Applied Polymer Science*, **99**: 3230-3235.
- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., 2002. Hydrogels from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discovery Today*, **7**: 569-578.
- Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, İ., 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **146**: 362-371.
- Hamoudi, S., Belkacemi, K., 2013. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: kinetic modeling. *Fuel*, **110**: 107-113.
- Hasany, S. M., Chaudhary, M. H., 1996. Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, **47**: 467-471.
- Higuchi, T., 1961. Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **50**: 874-875.
- Higuchi, T., 1963. Mechanisms of sustained action medication: theoretical analysis of the rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **52**: 1145-1149.
- Hixson, A. W., Crowell, J. H., 1931. Dependence of reaction velocity upon surface and agitation. *Industrial Engineering Chemistry*, **23**: 923-931.
- Hoffman, A. S., 2002. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **54**: 3-12.
- Hopfenberg, H. B., 1976. Controlled release polymeric formulations, *171st Meeting of the American Chemical Society*, 7-9 Nisan 1976, Washington, 33.
- Horsfall, M., Spiff, A. I., Abia, A. A., 2004. Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of cassava (*manihot sculenta cranz*) waste biomass on the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution. *Korean Chemical Society*, **25** (7): 969-976.
- Huang, X., Brazel, C. S., 2001. On the importance and mechanisms of burst release in matrix-controlled drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*, **73**: 121-136.
- Huttermann, A., Zomporodi, M., Reise, K., 1999. Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of pinus halepensis seedlings subjected to drought. *Soil Tillage Research*, **50**: 295-304.
- Ibrahima, S., Nawwarb, G. A. M., Sultana, M., 2016. Development of bio-based polymeric hydrogel: green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**: 203-210.
- Iqbal, M. J., Ashiq, M. N., 2006. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials B*, **139**: 57-66.
- Itodo, A. U., Itodo, H. U., 2010. Sorption energies estimation using dubinin-radushkevich and temkin adsorption isotherms. *Life Science Journal*, **7** (4): 31-39.

- Jamnonkan, T., Kaewpirom, S., 2010. Potassium release kinetics and water retention of controlled-release fertilizers based on chitosan hydrogels. *Journal of Polymers and the Environment*, **18**: 413-421.
- Jia, Z., Li, Z., Ni, T., Li, S., 2017. Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (cortaderia selloana flower spikes) for dye removal: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, **229**: 285-292.
- Karadağ, E., Saraydin, D., Çetinkaya, S., Güven, O., 1996. In vitro swelling studies and preliminary biocompatibility evaluation of acrylamide-based hydrogels. *Biomaterials*, **17**: 67-70 .
- Karadağ, E., Saraydin, D., Güven, O., 1997. Cationic dyes adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions. *Polymers For Advanced Technologies*, **8** (9): 574-578.
- Karadağ, E., Üzümlü, Ö. B., Saraydin, D., 2002. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, **38**: 2133-2141.
- Kaşgöz, H., Aydın, İ., Kaşgöz, A., 2005. The effect of PEG(400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels. *Polymer Bulletin*, **54**: 387-397.
- Kayacan, S., 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kertmen, M., 2006. *Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Khan, S. A., Rehman, R., Khan, M. A., 1995. Sorption of strontium on bentonite. *Waste Management*, **15** (8): 641-650.
- Kiatkamjornwong, S., 2007. Superabsorbent polymers and superabsorbent polymer composites. *Science Asia*, **33**(1): 39-43.
- Kim, S. W., Bae, Y. H., Okano, T., 1992. Hydrogels: swelling, drug loading and release. *Pharmaceutical Research*, **9**: 283-290.
- Kim, Y. S., Kim, D. H., Yang, J. S., Baek, K., 2012. Adsorption characteristics of As (III) and As (V) on alum sludge from water purification facilities. *Separation Science and Technology*, **47**: 2211-2217.
- Kişmir, Y., 2011. *Bazı Polimer Jellerin Hazırlanması ve İlaç Aktif Madde Salınımında Kullanılması* (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Koç, H., 2013. *Giresun Sahillerinden Toplanan Bazı Deniz Makroalglerinden (Ulva Sp., Cystoseira Sp. Ve Corallina Sp.) Organik Gübre Üretim Yöntemleri ve Gübrelerin Bitki Besin Elementlerinin Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- Koçer, O., 2013. *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis
- Kohls, S. J., Baker, D. D., Kremer, D. A., Dawson, J. O., 1999. Water-retentive polymers increase nodulation of actinorhizal plants inoculated with frankia. *Plant Soil*, **214**: 105-115.

- Korsmeyer, R. W., Gurny, R., Doelker, E. M., Buri, P., Peppas, N. A., 1983. Mechanism of solute release from porous hydrophilic polymers. *International Journal of Pharmaceutics*, **15**: 25-35.
- Korsmeyer, R. W., Peppas, N. A., 1984. Solute and penetrant diffusion in swellable polymers III. drug release from glassy poly(HEMA-co-NVP) copolymers. *Journal of Controlled Release*, **1**: 89-98.
- Kotla, N. G., Gulati, M., Singh, S. K., Shivapooja, A., 2014. Facts, fallacies and future of dissolution testing of polysaccharide based colon-specific drug delivery. *Journal of Controlled Release*, **178**: 55- 62.
- Kundakcı, S., Ögüt, H. G., Üzüm, Ö. B., Karadağ, E., 2011. Equilibrium swelling characterization and dye uptake studies of acrylamide-co-methylenesuccinic acid hydrogels and semi-IPNs with PEG. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, **50**: 947-956.
- Kuşvuran, Ş., 2010. *Kavunlarda Kuraklık ve Tuzluluğa Toleransın Fizyolojik Mekanizmaları Arasındaki Bağlantılar* (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Langenbucher, F., 1972. Linearization of dissolution rate curves by the weibull distribution. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **24**: 979-981.
- Langer, R., Peppas, N. A., 1981. Present and future applications of biomaterials in controlled drug delivery systems. *Biomaterials*, **2**, 201-214.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemistry Society*, **40**:1361-1403.
- Liang, R., Liu, M. Z., 2006. Preparation and properties of a double-coated slow-release and water-retention urea fertilizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**: 1392-1398.
- Liang R., Liu M. Z., 2007. Preparation of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/kaolin and release kinetics of urea from it. *Journal of Applied Polymer Science*, **106**: 3007-3017.
- Liang R., Liu M. Z., Wu L., 2007. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *Reactive Functional Polymers*, **67**: 769-779.
- Liu, M. Z., Liang, R., Zhan, F., Liu, Z., Niu, A. Z., 2006. Synthesis of a slow-release and superabsorbent nitrogen fertilizer and its properties. *Polymers Advanced Technologies*, **17**: 430-438.
- Li, X., Li, Q., Xu, X., Su, Y., Yue, Q., Gao, B., 2016. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **60**: 564-572.
- Lodeiro, P., Barriada, J. L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M. E., 2006. The marine macroalga *cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*, **142**: 264-273.
- Lokhande, H. T., Varadarajan, P. V. A., 1992. New guar gum-based superabsorbent polymer synthesised using gamma radiation as a soil additive. *Bioresource Technology*, **42**: 119-122.
- Makas, Y. G., 2008. *Poli(Akrilamit-Akrilik Asit)/Aljinat, Poli(Akrilamit-İtakonik Asit)/Aljinat, Poli(Akrilamit-Akrilik Asit)/K-Karragenan, Poli(Akrilamit-İtakonik Asit)/K-Karragenan Hidrojellerinde Lakkaz İmmobilizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Marshner, H., 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2th ed. Academic Pres Limited, New, York. p.1-889.
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., Nagar, P. N., 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials B*, **122**: 161-170.
- Mengel, K., Kirkby, E. A., 1987. *Principles of Plant Nutrition*. 4th ed. International Potash Institute, Bern, Switzerland. 1-687.
- Meroufel, B., Benali, O., Benyahia, M., Benmoussa, Y., Zenasni, M. A., 2013. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by algerian kaolin: characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Materials Environmental Science*, **4** (3): 482-491.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Maffiote, C., 2003. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **260**: 291-301.
- Mohan, Y. M., Sudhakar, K., Murthy, P. S. K., Raju, K. M., 2006. Swelling properties of chemically crosslinked poly(acrylamide-co-maleic acid) hydrogels. *International Journal of Polymeric Materials*, **55**: 513-536.
- Musial, W., Pluta, J., Michalek, J., 2015. Thermosensitive microgels of poly-N-isopropylacrylamide for drug carriers-practical approach to synthesis. *Acta Poloniae Pharmaceutica Drug Research*, **72**(3): 409-422.
- Nnadi, F., Brave, C., 2011. Environmentally friendly superabsorbent polymers for water conservation in agricultural lands. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, **2**(7): 206-211.
- Oğuz, O., Sayıl, Ç., 2001. Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) network: formation conditions. *Polymer*, **42** (18): 7639-7652.
- Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A., Dan, N., 2004. Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels. *Biomaterials*, **25**: 4345- 4353.
- Park, K., Shalaby, S. W. W., Park, H., 1993. Biodegradable hydrogels for drug delivery. *Technomic Publishing Company Incorporated*, **1** (12): 35-66.
- Peniche, C., Cohen, M. E., Vazquez, B., Roman, J. S., 1997. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. *Polymer*, **38** (24): 5977-5982.
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **50**: 27-46.
- Peppas, N. A., Franson, N. M., 1983. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanism in swellable polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **21**: 983-997.
- Peppas, N. A., Khare, A. R., 1993. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **11**: 1-35.
- Peppas, N. A., Mikos, A. G., 1986. *Preparation Methods and Structure of Hydrogels. Hydrogels in Medicine and Pharmacy* (Peppas, N.A. (editor)). 1, Fundamentals, CRC Pres, Florida. 1-25.
- Peppas, N. A., Ritger, P. L., 1987. A simple equation for description of solute release I. fickian an non-fickian from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or disc. *Journal of Controlled Release*, **5**: 23-26.
- Philippova, O. E., Hourdet, D., Audebert, R., Khokhlov, A. R., 1997. pH responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid). *Macromolecules*, **3**: 8278-8285.

- Quintanar-Guerrero, D., Zorraquín-Cornejo, B. N., Ganem-Rondero, A., Piñón-Segundo, E., Nava-Arzaluz, M. G., Cornejo-Bravo, J. M., 2008. Controlled release of model substances from pH-sensitive hydrogels. *Journal Mexico Chemical Society*, **52** (4): 272-278.
- Qui, Y., Park, K., 2001. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **53**: 321-339.
- Raju, K. M., Raju, M. P., 2001. Synthesis of novel superabsorbing copolymers for agricultural and horticultural applications. *Polymer International*, **50**: 946-951.
- Ranade, V. V. 1990. Drug delivery systems. implants in drug delivery. *Journal of Clinical Pharmacology*, **30**: 871-889.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Le Cloirec, P., 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*, **36**: 2067-2073.
- Redlich, O., Peterson, D. L., 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, **63**: 1024-1026.
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C. K., Choi, K., Yi, J., 2004. Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**: 187-194.
- Ritger, P. L., Peppas, N. A., 1987. A simple equation for description of solute release II. fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of Controlled Release*, **5**: 37-42.
- Rodrigues, L. A., Pinto da Silva, M. L. C., 2010. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method. *Adsorption*, **16**: 173-181.
- Roseman, T. J., Carderelli, N. F., 2001. Monolithic polymer devices. *Controlled Release Technology*, **11**: 46-49.
- Rosiak, J. M., Yoshii, F., 1991. Hydrogels and their medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **151**: 56-64.
- Rudzinski, W. E., Dave, A. M., Vaishnav, U. H., Kumbar, S. G., Kulkarni, A. R., Aminabhavi, T. M., 2002. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Designed Monomers and Polymers*, **5** (1): 1, 39-65.
- Saikia, S. K, Das, D. N., 2014. *Laboratory Hand Book on Basic Ecology (Soil, Water, Plankton and Feding Ecology with Special Mention to Periphyton)*. Science Publishing Group, ISBN: 987-1-940366-08-1, New York, NY 10018.
- Samusolomon, J., Martin Devaprasath, P., 2011. Removal of alizarin red S (dye) from aqueous media by using cynodon dactylon as an adsorbent. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **3**(5):478-490.
- Saraydin, D., Karadağ, E., 2000. Binding of some dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). *Polymer Bulletin*, **44** (5-6): 501-508.
- Saraydin, D., Karadağ, E., Guven, O., 1995. Acrylamide/maleic acid hydrogels. *Advanced Polymer Technology*, **6**: 719-726.
- Saraydin, D., Karadağ, E., Güven, O., 1998. The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels. *Polymer Bulletin*, **41**: 577-584.
- Sarkar, M., Sarkar, A. R., Goswami, J. L., 2007. Mathematical modeling for the evaluation of zinc removal efficiency on clay sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **149**: 666 -674.

- Seyidoğlu, G., 2009. *Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Shahid, S. A., Qidwai, A. A., Anwar, F., Ullah, I., Rashid, U., 2012. Effects of a novel poly(AA-co-AAm)/AlZnFe₂O₄/potassium humate superabsorbent hydrogel nanocomposite on water retention of sandy loam soil and wheat seedling growth. *Molecule*, **17**: 12587-12602.
- Shen, H. R., Spikes, J. D., Kopeckova, P., Kopecek, J., 1996. Photodynamic crosslinking of proteins. I. model studies using histidine and lysine-containing N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide copolymers. *Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology*, **34**: 203-210.
- Shi, X., Zheng, Y., Wang, G., Lin, Q., Fan, J., 2014. pH- and electro-responsive characteristics of bacterial cellulose nanofiber/ sodium alginate hybrid hydrogels for the dual controlled drug delivery. *RSC Advances*, **4**: doi: 10.1039/C4RA09640A.
- Siepmann, J., Peppas, N. A., 2001, Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, **48**: 139-157.
- Singh, B., Chauhan, N., 2008. Preliminary evaluation of molecular imprinting of 5-fluorouracil within hydrogels for use as drug delivery systems. *Acta Biomaterialia*, **4**: 1244-1254.
- Song, S. Z., Kim, S. H., Cardinal, J. R., Kim, S. W., 1981. Progestin permeation through polymer membranes, V. progesterone release from monolithic hydrogel devices. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **70**: 216-219.
- Şahiner, N., 2006. In situ metal particle preparation in cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonic acid) hydrogel networks. *Colloid and Polymer Science*, **285**: 283-292.
- Şahiner, N., 2008. Hydrogels of versatile size and architecture for effective environmental application. *Turkish Journal of Chemistry*, **32**: 113-123.
- Tahir, S. S., Rauf, N., 2003. Thermodynamic studies of Ni (II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **35**: 2003-2009.
- Tan, N., 2008. *Kitosan-poli(Akrilik Asit)-poli(Akrilamid) İçeren IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Yara İyileşmesine Etkisinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O., Baysal, B. M., 2005. Anticancer drug release poli(N-isopropylacrylamide/itatonic acid) copolymeric hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, **73**: 340-345.
- Tempkin, M. I., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica USSR*, **12**: 327-356.
- Tomonari, O., Kana, N., Tadashi, N., Seiji, K., Takamasa, N., 2006. Synthesis of hydrogel beads having phosphinic acid groups and its adsorption ability for lanthanide ions. *Reactive and Functional Polymers*, **66** (6): 25-33.
- Topaç, F., 2012. *Maleik Asit, Nişasta ve Kaolin içeren Akrilamid Esaslı Kompozit Hidrojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Yüzeye Soğurum Çalışmalarının Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Toth, T., 1971. State equations of the solid-gas interface layer. *Acta Chemica Academiae Hungaricae.*, **69**: 311-317.

- Uçarsu, F., 2005. *Hidrojel Partiküllerin (p(AAc-AA)) İnsan Serumundan Albumin Ve İmmunoglobulin G Saflaştırılmasında Kullanılması ve Saflık Derecelerinin Hplc'de Tayini* (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Unuabonah, E. I., Adebowale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, **144**: 386-395.
- Uysal, I., 2001. *Poli(Vinil Eter) Bazlı Ampifilik Hidrojellerin Sentezi ve Kontrollü İlaç Salım Uygulamaları* (Yüksek Mühendislik Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Üzüm, Ö. B., Karadağ, E., 2010. Equilibrium swelling studies of chemically cross-linked highly swollen acrylamide-sodium acrylate hydrogels in various water-solvent mixtures. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **49**: 609-616.
- Üzüm, Ö. B., Karadağ, E., 2011. Dye sorption and water uptake properties of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers and semi-interpenetrating polymer networks composed of PEG. *Separation Science of Technology*, **46**: 489-499.
- Vadivelan, V., Kumar, K. V., 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid Interface Science*, **286**: 90-100.
- Vanderborght, M., Grieken, E. V., 1977. Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon. *Analytical Chemistry*, **49** (2): 311-316.
- Varelas, C. G., Dixon, D. G., Steiner, C., 1995. Zero-order release from biphasic polymer hydrogels. *Journal of Controlled Release*, **34**: 185-192.
- Webi, T. W., Chakravort, R. K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *AIChE Journal*, **20**: 228-238.
- Wen, P., Han, Y., Wu, Z., He, Y., Ye, B. C., Wang, J., 2017. Rapid synthesis of a corn-cob-based semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses. *Arabian Journal of Chemistry*, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.03.002.
- Woodhouse, J., Johnson, M.S., 1991. Effect of superabsorbent polymers on survival and growth of crop seedlings. *Agricultural Water Management*, **20**: 63-70.
- Wu, S. X., Hoffman, S. A., Yager, P., 1992. Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels. *Journal Polymer Science Part A, Polymer Chemistry*, **30**: 2121-2129.
- Xu, S. M., Wu, R. L., Huang, X. J, Cao, L. Q., Wang, J. D., 2006. Effect of the anionic-group/cationic-group ratio on the swelling behavior and controlled release of agrochemicals of the amphoteric, superabsorbent polymer poly(acrylic acid-co-diallyldimethylammonium chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, **102**: 986-991.
- Yolcu, F., 2009. *Biyoaktif Molekülün Kontrollü Salımında Kullanılmak Üzere Biyouyumlu Taşıyıcı İmplantların Sentezlenmesi ve Kontrollü Salım Mekanizmasının Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zhan, F. L., Liu, M. Z., Guo, M. Y., Wu, L., 2004. Preparation of superabsorbent polymer with slow-release phosphate fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, **92**: 3417-3421.

- Zhang, J., Peppas, N. A., 2000. Synthesis and characterization of pH and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropylamide) interpenetrating polymeric networks. *Macromolecules*, **33**: 102-107.
- Zhou, Y., Wu, X. Y., 1997. Finite element analysis of diffusional drug release from complex matrix system. I. complex geometries and composite structured. *Journal of Controlled Release*, **49**: 277-288.





ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2003 yılında girdiği Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden, 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı ve 2011 yılında mezun oldu. 2010 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2011 yılında aynı üniversitede Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora başladı. Halen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 19/09/2018

Tez Başlığı/Konusu: Tarımsal Uygulamalarda Kullanılması Amacıyla Komposit Hidrojel Malzemelerin Hazırlanması

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 167 sayfalık kısmına ilişkin, 19/09/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 (dört) dür.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


19/09/2018

Adı Soyadı: Tuba ERŞEN DUDU

Öğrenci No: 11911220079

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Program: Doktora

Statüsü: Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. Nahit AKTAŞ



ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. Suat ŞENSOY


Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü