

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

**SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR SENTEZİ VE SIFIR DEĞERLİKLİ NANO  
DEMİRİN BİTKİLERDE DEMİR GÜBRESİ OLARAK KULLANIMININ  
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Murat SEDEF  
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim YAVUZ

VAN-2018

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

**SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR SENTEZİ VE SIFIR DEĞERLİKLİ NANO  
DEMİRİN BİTKİLERDE DEMİR GÜBRESİ OLARAK KULLANIMININ  
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Murat SEDEF

VAN-2018



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr.Öğ.Üye.H.İbrahim YAVUZ danışmanlığında, Murat SEDEF tarafından sunulan” **SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR SENTEZİ VE SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİRİN BİTKİLERDE DEMİR GÜBRESİ OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 31 / 08 / 2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/ ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans/ ~~Doktora~~ Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof.Dr.Bekir Özçelik

İmza: 

Üye :Dr.Öğr.Üye.Serap GÜNGÖR KOÇ

İmza: 

Üye :Dr.Öğr.Üye.H.İbrahim YAVUZ

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/08/2018 tarih ve 26444352-302.14.05-E.12165 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.../.../2018  
  
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.

.....

Murat SEDEF





## ÖZET

### SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR SENTEZİ VE SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİRİN BİTKİLERDE DEMİR GÜBRESİ OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

SEDEF, Murat

Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Ü. Halil İbrahim YAVUZ

Ağustos 2018, 55 sayfa

Bu tez çalışmasında, sıfır değerlikli nano demir,  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak kimyasal çöktürme metodu ile üretilmiştir. Üretilen sıfır değerlikli nano demir partiküllerin XRD ve SEM incelemeleri ile boyut analizleri yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen sıfır değerlikli nano demir, bitkilerde oluşan demir eksikliğinin önüne geçmesi amacıyla soya fasulyesine demir gübresi olarak uygulanmıştır. Üç farklı dozda ( $0 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ) sıfır değerlikli nano demir, FeEDDHA ve  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  demir gübrelere soya fasulyesine kontrollü şartlar altında uygulanmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında sıfır değerlikli nano demirin, diğer demir gübrelere oranla daha etkili olduğu görülmüş olup,  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  sıfır değerlikli nano demir dozunun soya fasulyesi için en uygun doz olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Demir gübresi, Nanoteknoloji, Sıfır değerlikli nano demir sentezi, Soya fasulyesi.





## ABSTRACT

### ZERO-VALENT NANO IRON SYNTHESIS AND THE INVESTIGATION OF THE USE OF ZERO-VALENT NANO IRON AS IRON FERTILIZER IN PLANTS

SEDEF, Murat

M. Sc. Thesis, Mechanical Engineering

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Halil İbrahim YAVUZ

August 2018, 55 pages

In this thesis, zero-valent nano iron was produced by chemical precipitation method using  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{NaBH}_4$ . Dimensional analysis of the produced zero-valent nano iron particles were carried out with XRD and SEM research. On the other hand, the synthesized zero-valent nano iron particles were applied to the soybean as iron fertilizer against the iron deficiency in plants. Zero-valent nano iron, FeEDDHA and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  fertilizers were applied under controlled conditions to soybean at three different doses ( $0 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ). When the results were compared, it was found that the zero-valent nano iron was more effective than the other iron fertilizers, and the  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  zero-valent nano iron dose was found as the most suitable dose for soybean.

**Key words:** Iron fertilizer, Nanotechnology, Zero-valent nano iron synthesis, Soybean.



## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğretim Üyesi Halil İbrahim YAVUZ'a ve Prof. Dr. Füsun GÜLSER'e teşekkür ederim. Ayrıca desteklerinden ötürü değerli eşim Gizem SEDEF'e ve tüm aileme teşekkürlerimi sunarım.



2018

Murat SEDEF



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	3
2.1. Gübre .....	3
2.1.1. İşletme gübreleri .....	3
2.1.1.1 Ahır gübresi .....	4
2.1.1.2. Yeşil gübreler .....	5
2.1.1.3. Kompost .....	6
2.1.2. Ticaret gübreleri .....	6
2.1.2.1 Azotlu gübreler .....	6
2.1.2.1.1 Amonyaklı gübreler .....	7
2.1.2.1.1.1. Anhidrit amonyak ve amonyaklı eriyikler .....	7
2.1.2.1.1.2. Amonyum sülfat .....	7
2.1.2.1.1.3. Amonyum klorür .....	8
2.1.2.1.2. Nitratlı gübreler .....	8
2.1.2.1.2.1. Sodyum nitrat .....	8
2.1.2.1.2.2. Potasyum nitrat .....	8
2.1.2.1.2.3. Kalsiyum nitrat .....	8
2.1.2.1.3. Amonyaklı-nitratlı gübreler .....	9
2.1.2.1.3.1. Amonyum nitrat .....	9
2.1.2.1.3.2. Kalsiyum amonyum nitrat .....	9
2.1.2.1.3.3. Amonyumsülfat-nitrat .....	9
2.1.2.1.4. Sentetik organik azotlu gübreler .....	10

	<b>Sayfa</b>
2.1.2.1.4.1. Kalsiyum siyanamid .....	10
2.1.2.1.4.2. Üre .....	10
2.1.2.1.5. Yavaş etkili azotlu gübreler .....	10
2.1.2.1.5.1. Üre-form .....	10
2.1.2.1.5.2. Kükürt kaplı üre.....	11
2.1.2.1.5.3. Cal-üre .....	11
2.1.2.2. Fosforlu gübreler .....	11
2.1.2.3. Potasyumlu gübreler .....	12
2.1.2.4. Kompoze gübreler .....	12
2.1.2.5. Yaprak gübreleri (sıvı gübreler) .....	13
2.1.2.6. Mikro element gübreleri .....	14
2.2. Nanoteknoloji.....	15
2.2.1. Nano malzemelerin özellikleri .....	17
2.2.2. Nano malzeme üretim yöntemleri.....	19
2.2.2.1. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri .....	20
2.2.2.1.1. Gaz fazı süreçleri.....	20
2.2.2.2. Sıvı faz süreçleri .....	23
2.2.2.2. Yukarıdan aşağıya üretim yöntemleri .....	26
2.2.2.2.1. Fotolitografi teknikleri .....	27
2.2.3. Tarım alanında nanoteknoloji kullanımı .....	28
2.2.4. Sıfır değerlikli nano demir ve kullanım alanları .....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Sıfır Değerlikli Nano Demir Sentezi .....	31
3.2. Sentezlenen Sıfır Değerlikli Nano Demirlerin ve Ticari Demir Gübrelerinin Soya Fasulyesine Uygulanması .....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Sıfır Değerlikli Nano Demir XRD Analizleri .....	39
4.2. Sıfır Değerlikli Nano Demir SEM Analizleri .....	40
4.3. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin Gövde Analizleri .....	41
4.4. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin Yaprak Analizleri .....	43
4.5. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin Kök Analizleri.....	45

	<b>Sayfa</b>
4.6. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin AAS İle Demir Miktarı Analizleri ...	47
5. SONUÇLAR.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZ GEÇMİŞ.....	55







## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Azotlu gübreler.....	6
Çizelge 2.2. Fasulye yapraklarının makro ve mikro elementleri alım hızı .....	14
Çizelge 2.3. Bazı demir gübreleri.....	15
Çizelge 4.1. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin gövde boyları.....	42
Çizelge 4.2. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin yaprak genişlikleri.....	45
Çizelge 4.3. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin kök uzunlukları .....	47



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı nesnelere nanometre olarak büyüklüğü (Anonim, 2018). ....	16
Şekil 2.2. Altın ergime sıcaklığının parçacık boyutunun düşmesiyle birlikte azalması (Borel ve Buffat, 1976).....	19
Şekil 2.3. Nano malzeme üretim yöntemleri (Cook, 2009).....	20
Şekil 2.4. Gaz fazında nano parçacık sentezleme teknikleri (Baykara, 2016). ....	21
Şekil 2.5. Alevli sentez süreci (Baykara, 2016). ....	22
Şekil 2.6. Sol-jel süreç teknolojisi ve uygulamaları (Anonim, 2016). ....	25
Şekil 2.7. Fotolitografi tekniğinin aşamaları (Baykara, 2016). ....	27
Şekil 2.8. Sıfır değerlikli nano demirin çekirdek kabuk modeli (Cook, 2009). ....	29
Şekil 3.1. Demir nano partiküllerinin sentezi için deney düzeneği (Yuvakkumar ve ark., 2011).....	31
Şekil 3.2. Merck marka $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . ....	32
Şekil 3.3. Merck marka $NaBH_4$ . ....	32
Şekil 3.4. Bitkilere uygulanmak için hazırlanan nano demir sentezleme deney düzeneği. ....	34
Şekil 3.5. Deneyde kullanılan soya fasulyeleri (1).....	35
Şekil 3.6. Deneyde kullanılan soya fasulyeleri (2).....	36
Şekil 3.7. Deneyde kullanılan soya fasulyeleri (3).....	36
Şekil 3.8. Deneyde kullanılan soya fasulyesi yaprağı. ....	37
Şekil 4.1. Nano demir partiküllerin XRD diyagramı. ....	39
Şekil 4.2. Nano demir partiküllerin SEM görüntüsü. ....	40
Şekil 4.3. Kontrol bitkisi ve 15 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin tüm gövdeleri. ....	41

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.4. Kontrol bitkisi ve 30 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin tüm gövdeleri. ....	42
Şekil 4.5. 15 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin yaprakları.....	43
Şekil 4.6. 30 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin yaprakları.....	44
Şekil 4.7. Kontrol grubu yaprakları. ....	44
Şekil 4.8. Kontrol grubu bitkilerinin kökleri (0 ppm). ....	45
Şekil 4.9. 15 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin kökleri.....	46
Şekil 4.10. 30 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin kökleri.....	46
Şekil 4.11. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile yaş bitkideki oranı. ....	47
Şekil 4.12. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile kuru bitkideki oranı. ....	48
Şekil 4.13. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile yaş kökteki oranı. ....	49
Şekil 4.14. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile kuru kökteki oranı. ....	49

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>°A</b>	Angström
<b>°C</b>	Celcius Derecesi
<b>Ca</b>	Kalsiyum
<b>Fe</b>	Demir
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Demir Üç Klorür
<b>Fe EDDHA</b>	Demir Etilendiamin
<b>FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	Demir Sülfat
<b>K</b>	Potasyum
<b>°K</b>	Kelvin Derecesi
<b>KCl</b>	Potasyum Klorür
<b>Mg</b>	Magnezyum
<b>Mn</b>	Mangan
<b>N</b>	Azot
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Sodyum Bor Hidrür
<b>NaCl</b>	Sodyum Klorür
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	Sodyum Nitrat
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amonyak
<b>P</b>	Fosfor
<b>S</b>	Kükürt
<b>Zn</b>	Çinko

## Kısaltmalar

## Açıklama

<b>AAS</b>	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
<b>ABD</b>	Amerika Birleşik Devletleri
<b>BCC</b>	Hacim Merkezli Kübik
<b>cm</b>	Santimetre
<b>g</b>	Gram
<b>kg</b>	Kilogram
<b>nm</b>	Nanometre
<b>m</b>	Metre
<b>mbar</b>	Milibar
<b>mg</b>	Miligram
<b>ml</b>	Mililitre
<b>pH</b>	Hidrojen İyon Aktivitesi
<b>ppm</b>	Milyonda bir birim
<b>SDND</b>	Sıfır Değerlikli Nano Demir
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>UV</b>	Ultra Viyole
<b>XRD</b>	X Işını Difraktometresi
<b>µm</b>	Mikrometre

## 1. GİRİŞ

Nano teknoloji, nano metre boyutlarındaki ( $1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}$ ) sistemler ve malzemeler ile ilgili olup, yaklaşık olarak son 50 yıldır üzerinde yoğun bir şekilde çalışıldığı bilinmektedir. Ünlü fizikçi Feynman'ın "aşağıda daha çok yer var" başlıklı konuşmasından sonra bu alandaki çalışmalarda büyük bir hız kazanmıştır. Günümüzde kullanmış olduğumuz bilgisayar, akıllı telefonlar ve diğer pek çok teknolojik ürün nano teknolojinin gelişmesiyle eş zamanı olarak hayatımızda daha fazla yer almaya başlamıştır. Tabii ki bu gelişmeler sadece elektronik ürünlerle sınırlı kalmamıştır. Bugün nano teknolojinin, savunma sanayi, tıp, enerji, otomotiv, çevre, gıda ve tarımda uygulamaları bulunmakta olup bütün bu alanlarda büyük kolaylıklar sağladığı görülmektedir.

Sıfır değerlikli nano demir sentezi, daha önce farklı uygulamalar için kullanılmış olup (çevre temizleme, arıtma vb. gibi), bizim çalışmamızda da bitkiler için demir gübresi olarak kullanılması düşünülmüştür. Demir gübresi olarak kullanmak istenmesinin sebebi, bitkilerde oluşan demir eksikliğinin önüne geçilmesinin hedeflenmesidir. Bitkilerde oluşan demir eksikliği bu bitki ile beslenen diğer canlılarda da eksikliğini göstermekte olup tüm besin zincirini olumsuz olarak etkilediği düşünülmektedir.

Ülkemizde de insanlarda en çok eksikliği görülen mineral olan demirin, vücudumuz için pek çok hayati önem taşıyan fonksiyonu olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, çalışmamızın amacı, hem bitkilerde demir eksikliğinin önüne geçilmesi hem de başta insanlar olmak üzere bu bitki ile beslenen tüm canlıların demir minerali yönünden problem yaşamamasıdır.





## **2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ**

### **2.1. Gübre**

Dünya nüfusunun sürekli artış trendi içinde olmasına karşın verimli ziraat alanlarının bu artış oranında genişleyememesi, birim alandan daha fazla ürün elde edilmesini mecbur kılmaktadır (Gözener ve ark., 2016). Birim alandan daha fazla ürün elde edilmesi için, gübreleme, ilaçlama, sulama ve hibrit tohum kullanımı gibi çeşitli yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında gübre kullanımı, tarımsal üretimdeki en önemli girdilerden biridir (Güler, 2006).

Gübre genel olarak, kimyasal veya doğal metotlarla oluşan, içerisinde bitki gelişimi için gerekli olan bileşiklerin bulunduğu maddelerdir (Anonim, 2017a). Diğer bir tanım da, bitkisel üretimde amaçlanan verim ve kaliteye ulaşabilmek için içerisinde bir veya birkaç bitki besin maddesini bir arada bulunduran bileşiklere gübre denmektedir (Anonim, 2017b).

Gübreler, tarımsal üretim sonucu topraktan eksilen bitki besin maddelerini tekrar toprağa kazandıran ve toprağın verimini artıran maddelerdir. Gübreler, tarımsal üretimi artırmanın yanı sıra gıda kalitesini de yükseltmenin en etkin araçlarından biridir. Diğer tarımsal girdilerle karşılaştırıldığında gübreler, tek başına %40'ın üzerinde verim artışı sağlayarak dünya gıda güvenliğine, yaşam standardının yükseltilmesine ve açlıkla mücadelede çok önemli katkılarda bulunmaktadır. Ancak gübre ve tarımsal ilaçların bilinçsiz ve çok yoğun şekilde kullanılması ise toprağın fiziksel yapısının bozulması, toprak içindeki organizmaların canlılığının yitirilmesine, üretilmek istenen besin maddesinin dengesinin bozulmasına, tuzlanma ve çoraklaşma gibi çevre sorunlarını beraberinde getirebilmektedir (Gözener ve ark., 2016). Bu sebeplerden ötürü, gübre kullanımı önemli olduğu kadar, gübrenin bilinçli kullanımı da o kadar önem arz etmektedir.

Gübreler birçok farklı kaynaktan farklı şekilde sınıflandırılmakla birlikte genellikle işletme gübreleri ve ticaret gübreleri olarak iki ana sınıfa ayrılmaktadır.

#### **2.1.1. İşletme gübreleri**

Tarımsal işletmelerde kendiliğinden ortaya çıkan artık maddelerin gübre olarak değerlendirilmesi çağımızdan yüzyıllar önce başlamıştır. Özellikle hayvanların yattığı

bölgelerde bitki gelişiminin daha iyi olması, çok önceki çağlarda bile insanların dikkatini çekmiş ve günümüzde ahır gübresi olarak adlandırılan gübre tarımda kullanılan ilk gübre olmuştur (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

İşletme gübrelerinin esas işlevi, topraktaki organik madde miktarını zenginleştirmek böylece toprak verimliliğinin artırılmasını sağlamaktır. Bu gübrelerdeki besin maddeleri organik yapıda olduğundan, bitkiye yararlı formda dönüşmesi yavaş olmakta, bu nedenle de etkileri birkaç yıl sürmektedir. Organik gübreler toprağın fiziksel özelliklerini uygun hale getirirken aynı zamanda bitki besin maddelerinin toprakta tutulmalarını ve yararlı formda bulunmayan bitki besin maddelerinin yararlı forma geçmesini de sağlayarak toprağın kimyasal özelliklerini olumlu yönde etkilemektedirler.

### **2.1.1.1 Ahır gübresi**

Tarım işletmelerinde bitkisel ve hayvansal üretim birlikte yürütülmektedir. Bu iki üretimin beraber uygulanmasının sebebi hem birbirlerini tamamlayan unsurlar olmasından hem de her iki yöndeki üretimin daha ekonomik olmasından ileri gelmektedir. Gelişmiş ülkelerde, tarım sektörü içerisinde hayvancılığın payı yüksek, gelişmekte olan ülkelerde ise bitkisel üretimin payı daha fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle, ilk gruptaki ülkelerde beslenme hayvansal ağırlıklı olurken, ikinci gruptaki ülkelerde insanlar protein ihtiyaçlarını bitkisel ağırlıklı ürünlerden sağlamaktadırlar (Ece ve Karaman, 2004).

Tarımsal işletmelerde hayvancılığın ağırlıkta olmasının faydası, bitkisel üretim atıklarının ve yem bitkilerinin hayvansal ürünlere dönüşmesinin yanında, bitkisel üretimin artırılmasında etken bir girdi olan hayvan gübresinin (ahır gübresi) elde edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Hayvanların katı ve sıvı dışkıları ile yataklık materyaline genel olarak ahır gübresi denmektedir. Bileşimi sabit olmayıp çeşitli faktörlere göre değişim göstermektedir. Ahır gübresinin bileşimini etkileyen faktörler hayvanın cinsi, yaşı, beslenme durumu, yataklık malzemesinin cinsi ve gübrenin saklanma şekli ile tarlada gördüğü işlemlerdir. Tarımsal işletmelerde elde edilen ahır gübresi bileşimini ve özellikle miktarını belirleyen en önemli unsur hayvan cinsidir (Ece ve Karaman, 2004).

### 2.1.1.2. Yeşil gübreler

Gelişmelerinin belli bir döneminde bitkilerin toprak altına getirilmesine yeşil gübreleme, bu amaçla yetiştirilen bitkilere de “yeşil gübre” denmektedir. Toprakların uygun olmayan fiziksel özelliklerini düzeltmek için toprağa organik madde ilavesi yeşil gübrelemedeki temel amaçtır. Ancak, baklagil türü bitkiler, köklerinde simbiyotik olarak yaşayan bakteriler aracılığıyla havanın serbest azotunu köklerinde bağladığı için bu bitkilerin yeşil gübre olarak yetiştirilmeleri halinde azotlu bir gübreleme söz konusu olmaktadır (Madran, 1970).

Yeşil gübreleme sonucu sağlanan yararlar aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir.

- Toprakta organik madde birikimi,
- Toprakta azot birikimi,
- Toprakta K, Ca, Mg gibi katyonların yıkanmasının azaltılması,
- Yağışların bitkisel üretimdeki yararlılığının artması,
- Erozyon kontrolü,
- Topraktaki yüzeyin örtülü bulundurulması,
- Topraktaki biyolojik aktivitenin artması,
- Toprağın daha gevşek bir yapı kazanması,
- Yabani ot mücadelesi,
- Zararlılarla mücadele,
- Hastalıklarla mücadele (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

Buna göre yeşil gübreleme, yalnız toprak verimliliği açısından değil, aynı zamanda erozyon kontrolü, suyun yararlılığının artırılması, tarımsal mücadele açısından da önem kazanmakta ve böylece daha az kimyasal mücadele ilacı kullanılarak, yabani ot ve hastalıkları kontrol altına almak olası hale gelebilmektedir.

Bu yararların yanında, tüm uygulamalarda olduğu gibi yanlış uygulanması halinde yeşil gübrelerin de bazı olumsuz etkileri olabilmektedir. Özellikle kurak bölgelerde yeşil gübre bitkilerinin çok fazla su tüketmesi, kendisi ile birlikte yetişen veya kendisinden sonra yetişecek olan bitki için sorun teşkil edebilmektedir (Ece ve Karaman, 2004).

### 2.1.1.3. Kompost

Tarımsal işletmelerde ortaya çıkan veya işletme dışından temin edilen her türlü organik atığın fermantasyonu (çürütülmesi) ile elde edilen bir gübredir. Kompost yapımında çok çeşitli artık materyal değerlendirildiğinden maliyeti düşüktür. Daha çok çiçekçilikte ve sebze tarımında kullanılmaktadır. Bu alandaki gelişmelere bağlı olarak son yıllarda kompost yapımı da gelişmiştir. Organik atıklar içerisine çeşitli kimyasal maddeler ile besin elementleri katıldığı gibi, başta amonyak ve süperfosfat olmak üzere ticaret gübrelere, kireç de ilave edilerek gübre değeri yükseltilmektedir. Ayrıca işletmenin yapısına göre mutfak artıkları, hayvansal artıklar, ahır gübresi, kümes hayvanları gübresi, sap, saman kompost yapımında kullanılmaktadır (Anonim, 2015).

### 2.1.2. Ticaret gübrelere

Ticari gübrelere (diğer bir adıyla kimyasal gübrelere) 6 alt başlıkta incelenebilir. Bunlar, azotlu gübrelere, fosforlu gübrelere, potasyumlu gübrelere, kompoze gübrelere, yaprak (sıvı) gübrelere ve mikro element gübrelere olarak gruplandırılabilir (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

#### 2.1.2.1 Azotlu gübrelere

Azotlu gübrelere, ticari olarak farklı isimlerde satışa sunulmaktadır. Bu gübrelere ya doğada bulunan yataklardan ya da organik atıklardan elde edilmekte veya da sentetik yollarla üretilmektedirler. Azotlu ticari gübrelere, içerdikleri azot bileşimine göre gruplandırılarak incelemek bu gübrelere daha kolay anlaşılmasını sağlayabilir. Azotlu ticari gübrelere Çizelge 2.1’de de görülebileceği üzere 5 gruba ayırabiliriz.

Çizelge 2.1. Azotlu gübrelere

Azotlu Gübre Çeşidi ve Adı	Kimyasal Formülü	%N
<i>1. Amonyaklı gübrelere</i>		
a) Anhidrit amonyak	NH <sub>3</sub>	82
b) Amonyaklı eriyikler	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> OH	-
c) Amonyum sülfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21
d) Amonyum klorür	NH <sub>4</sub> Cl	26
<i>2. Nitratlı gübrelere</i>		

Çizelge 2.1. Azotlu gübreler (devam)

<b>Azotlu Gübre Çeşidi ve Adı</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>	<b>%N</b>
a) Sodyum nitrat	NaNO <sub>3</sub>	16
b) Potasyum nitrat	KNO <sub>3</sub>	14
c) Kalsiyum nitrat	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16
<b><u>3. Nitratlı ve Amonyaklı gübreler</u></b>		
a) Amonyum nitrat	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	35
b) Kalsiyum amonyum nitrat	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +CaCO <sub>3</sub>	26 (21)
c) Amonyum sülfat nitrat	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26
<b><u>4. Sentetik Organik Azotlu gübreler</u></b>		
a) Kalsiyum siyanamid	CaCN <sub>2</sub>	22
b) Üre	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	46
<b><u>5. Yavaş etkili azotlu gübreler</u></b>		
a) Üre-Form (üre-formaldehid)		38
b) Cal-Üre (kalsiyum nitrat, üre)	[Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	34
c) Kükürt kaplanmış üre	ÜRE + S	35

#### 2.1.2.1.1 Amonyaklı gübreler

##### 2.1.2.1.1.1. Anhidrit amonyak ve amonyaklı eriyikler

Normal basınç ve sıcaklık altında gaz halinde bulunan amonyak, yüksek basınç altında sıvı halde muhafaza edilebilmekte ve azotlu gübre olarak doğrudan kullanılabilir. Bu gübre %82,2 azot içermekte olup ucuz bir azot kaynağıdır. Ancak kullanımı sırasında özel ekipman gereksinimi, kullanımını güçleştirmektedir (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

Gaz halinde amonyağın suda eritilmesiyle, amonyaklı eriyikler elde edilir. Bunlarda sulama suyu ile toprağa verilebilmektedir. %25-40 arasında NH<sub>3</sub> kapsayan bu eriyiklerin yağmurlama sulama yöntemi uygulanması halinde gaz azot kaybına yol açmaktadır.

##### 2.1.2.1.1.2. Amonyum sülfat

Amonyum sülfat gübresi en az % 20 azot içermektedir. Piyasada beyaz kristal halde bulunduğundan dolayı çiftçiler tarafından “şeker gübresi” de denmektedir.

### **2.1.2.1.1.3. Amonyum klorür**

Amonyum klorür ya sentetik olarak elde edilen amonyağın hidroklorik asit ile muamele edilmesi ya da yine amonyağın sulu çözeltisinin CO<sub>2</sub> ile doyurulmasından sonra NaCl ile muamele edilmesi suretiyle elde edilir (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

### **2.1.2.1.2. Nitrath gübreler**

#### **2.1.2.1.2.1. Sodyum nitrat**

Sodyum nitrat doğada bulunmasının yanında sentetik yollarla da elde edilebilmektedir. Bunlardan ilki, kömürden elde edilen hidrojen ile gaz halindeki azot birleşerek amonyağa dönüşür, amonyakta nitrik aside dönüştürülür ve meydana gelen nitrik asit ise sodyum karbonat ile reaksiyona girerek sodyum nitratı oluşturur. Diğer metot ise azot oksijenle reaksiyona girerek azot oksitleri meydana getirir ardından azot oksitler su ile birleşerek nitrik aside dönüştürülür reaksiyon sonunda nitrik asit sodyum karbonat ile reaksiyona girerek sodyum nitrat meydana gelmektedir (Anonim, 2017b).

Saf sodyum nitrat gübresi renksiz kristaller halindedir ve higroskopiktir (neme karşı duyarlı).

#### **2.1.2.1.2.2. Potasyum nitrat**

Doğal halde Şili ve Hindistan ile çeşitli yerlerde yataklarına rastlamak mümkündür. Doğal potasyum nitratın saflaştırılmasında toprak kısmının ayrılması için potasyum nitratlı kısım suda eritilir, sonra buharlaştırılarak kristal hale getirilir. Sentetik olarak, NaNO<sub>3</sub> ve KCl'den elde edilir (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

#### **2.1.2.1.2.3. Kalsiyum nitrat**

Nitrik asidin kalsiyum oksit veya kireç taşı ile karıştırılmasından elde edilen bir gübre çeşididir. Birleşiminde %15 azot bulunur. Uygulanması sırasında cilt üzerinde olumsuz etkileri olduğundan dolayı elle tutulması uygun değildir (Özdemir ve Kahraman, 2010).

### **2.1.2.1.3. Amonyaklı-nitratlı gübreler**

#### **2.1.2.1.3.1. Amonyum nitrat**

Sentetik olarak elde edilen gaz veya sıvı amonyak %50-56 nitrik asit ile reaksiyona sokularak, amonyum nitrat meydana gelmektedir. Bu proses ntrletirme, buharlaştırma ve daneleme olarak üç aamadan oluşmaktadır.

Amonyum nitrat çok nem çekici bir gübre olduğu için danelerinin üstü %0,5-1,0 oranında parafin ile örtülmelidir. Gübre yüksek ısı ve basınçta patlama tehlikesi gösterir. Bu nedenle saklanması esnasında bazı hususlara dikkat edilmesi gerekir. Gübrelerin stoklandığı yerde kıvılcım oluşması önlenmeli, gübreler ağzı kapalı çuvallarda kuru bir yerde üst üste altı çuvaldan fazla gelmeyecek şekilde depolanmalıdır. Ticari olarak satılan gübrelerin birleşiminde %30,6-33,5 oranında azot bulunmaktadır. Saf iken %35 azot kapsayan bu gübre suda çok kolay erir ve çok higroskopiktir (Ece ve Karaman, 2004).

#### **2.1.2.1.3.2. Kalsiyum amonyum nitrat**

Amonyum nitrat ile kireçtaşı karışımı olan bu gübre, ticari olarak kireçli amonyum nitrat olarak bilinmektedir. Daha çok, amonyum nitratın uygun olmayan fiziksel özelliklerinin düzeltilmesi için üretilen ve katkılı amonyum nitratta denilen bu gübredeki azotun yarısı amonyum diğer yarısı da nitrat şeklindedir.

#### **2.1.2.1.3.3. Amonyumsülfat-nitrat**

Amonyum nitrat ve amonyum sülfatın çift tuzu  $[2\text{NH}_4\text{NO}_3,(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  olan bu gübrenin bileşimindeki azotun  $\frac{1}{4}$ ' nitrat,  $\frac{3}{4}$ ' ise amonyak şeklindedir. retiminde çeşitli metotlar uygulanmakla birlikte genel olarak %80-90 oranında  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  içeren sıcak eriyik üzerine ince öğütülmüş  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gönderilmesi ve karıştırılması ile edilir. Neme karşı duyarlı olan bu gübre çeşidi granül halinde üretilir ve azot oranı %26 civarındadır.



#### **2.1.2.1.4. Sentetik organik azotlu gübreler**

##### **2.1.2.1.4.1. Kalsiyum siyanamid**

Kalsiyum karpitin 1000°C-1400°C'deki yüksek ısıda, azot veya karbondioksitin, amonyak ile reaksiyona girmesinden elde edilmektedir. Önce kireç taşı elektrikli fırınlarda yüksek ısıda karbon ile birleşerek kalsiyum karpit elde edilir. Sonra sıvı havanın destilasyonu sonucu elde edilen azot, 1100°C'de kalsiyum karpit üzerinden geçirilerek kalsiyum siyanamid meydana gelmektedir. Oluşan kalsiyum siyanamid soğutulduktan sonra öğütülür. Bu gübre piyasada toz halinde, esmer renkli, granül halinde bulunmaktadır (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

##### **2.1.2.1.4.2. Üre**

Üre, bünyesinde %46 azot içeren sentetik organik azotlu bir gübredir. Amonyak ve karbondioksitten yüksek basınç ve sıcaklık (170-400 atm, 175-210°C) altında önce amonyum karbamat elde edilir. Daha sonra amonyum karbamattan bir molekül su ayrılarak üre meydana gelmektedir (Anonim, 2018).

Reaksiyon sonucu ortaya çıkan üre ve su karışımı eriyik, suyu uçurularak koyulaştırılır. Buharlaşma esnasında, yüksek ısı sebebiyle gübrenin bileşiminde istenmeyen biüret oluşmaktadır. Biüret bitkiler için zararlı etkilere olmakla birlikte standartlara göre ürede bulunacak biüret miktarı %1,2'yi geçmemelidir (Anonim, 2018).

#### **2.1.2.1.5. Yavaş etkili azotlu gübreler**

##### **2.1.2.1.5.1. Üre-form**

Üre-form veya üre-formaldehit suda yavaş çözünen bir gübredir. Bileşiminde %38 oranında azot bulunmaktadır. Azotun yavaş yavaş çözünmesi için üre, methilen üreoid ile karıştırılmaktadır.

Üre-form yapısında olan ancak ticari isimleri farklı olan yavaş etkili gübreleri de bu gruba dâhil etmek mümkündür. Bunlardan nitrozol %38 N, nitroform %35 N içermektedir. Yine üre türevlerinden olan CD-Üre (crotonyliden diüre), crotodur %28 N, ID-üre (isobutyliden diüre) veya ticari adı ile isodur %28 N içermektedir (Özdemir ve Kahraman, 2010).

### 2.1.2.1.5.2. Kükürt kaplı üre

Granül veya kristal haldeki üre gübresi, kükürt ile kaplanarak yavaş etkili bir azotlu gübre formuna getirilir. Ürenin kükürt ile kaplanması sonucu üretilen gübre toprağa verildiğinde mikroorganizmalar üreyi hemen parçalayamamakta böylelikle azotun etkisi yavaş yavaş nüfuz etmektedir. Bu gübre ağırlıklı olarak %76 üre, %19 S, %3 mum, %1,5 kil ve %0,5 kömür katranı içermektedir. Bileşiminde bulunan azot miktarı ise %35'tir. Kükürt ile kaplandığından dolayı gübrenin rengi sarıdır (Ece ve Karaman, 2004).

### 2.1.2.1.5.3. Cal-üre

Üre, fosforik asit, sülfürik asit ve nitrik asit ile asit tuzları oluşturmaktadır. Ürenin %50'lik HNO<sub>3</sub> içerisinde çözülmesi ile üre ve kalsiyum nitrattan ibaret bir çift tuz [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] elde edilir. Kristal veya granül halde üretilen bu gübre amit ve nitrat formda olmak üzere %34 azot içermektedir. Azotun yaklaşık %7'si NO<sub>3</sub>-N halinde bulunmaktadır. Bileşiminde %14 CaO bulunan gübredeki azotun büyük bir kısmı yavaş tesir etmektedir.

### 2.1.2.2. Fosforlu gübreler

Fosforlu gübrelerde etkin madde fosforik asittir (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve gübrede genellikle %16-%75 arasındaki oranlarda bulunmaktadır.

Fosforlu gübreler tohumların hızlı çimlenmesine, köklerin erkenden büyümesine ve genel olarak bitkinin hızla gelişmesine yardımcı olmaktadır. Hızlı olgunlaşmanın yanında dolgun dane meydana gelmesini ve bol meyve elde edilmesini sağlamaktadır. Hastalık soğuk ve kuraklığa karşı dayanıklılığı arttırmakla birlikte ürün kalitesine de olumlu yönde etki yapmaktadır (Madran, 1970).

Fosforlu gübre çeşitleri literatürde süperfosfat, triplesüperfosfat, rhenania fosfat, kalsiyum metafosfat, diamonyum fosfat ve Thomas fosfat olarak anılmakla birlikte ticari olarak genellikle süperfosfat, triplesüperfosfat ve diamonyum fosfat karşımıza çıkmaktadır.

Süperfosfat: Kimyasal yapısı Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ve etken fosfat içeriği %7-8 (%16-18 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) olan bu gübre asidik etkiye sahiptir.

Triplösüperfosfat: Kimyasal yapısı  $\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2$  olan ve etken fosfat içeriği %18-19 (%42-44  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) olan bu gübre suda eriyen türdedir. Süperfosfatın fosforik asitle birleşmesinden oluşmaktadır.

Diamonyumfosfat: Kimyasal yapısı  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  olan bu gübrenin etken madde içeriği %18 azot ve %20 fosfattan (%46  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) oluşmaktadır. Suda hızlı eridiğinden dolayı bitkiye hızlı etki etmektedir (Anonim, 2002).

### 2.1.2.3. Potasyumlu gübreler

Bitkiler, azot, fosfordan sonra en çok potasyumlu gübrelere ihtiyaç duymaktadırlar. Bunun sebebi, potasyumun, bitkinin hastalık soğuk ve kuraklığa karşı direncini arttırdığı gibi, kök ve toprak altı yumruların oluşmasına, olgun ve ağır dane meydana gelmesine, bitkilerdeki şeker ve nişastanın artmasına böylelikle kalitenin yükselmesine yardımcı olmasıdır (Madran, 1970).

Toprakta diğer elementlere oranla potasyum daha fazla bulunmaktadır. Özellikle killi ve kireçli topraklar potasyumu iyi tuttukları için potasyuma çok fazla ihtiyaç duymamaktadırlar. Ancak fazla yağış alan bölgelerde, kumlu topraklarda potasyum ihtiyacının giderilmesi gerekmektedir (Madran, 1970).

Ülkemizde toprakların genelde potasyum yönünden zengin olmaları nedeniyle potasyumlu gübre kullanımı oldukça düşüktür. Ülkemizde üretilen ve kullanılan potasyumlu gübreleri potasyum sülfat ve potasyum nitrat olarak sıralayabiliriz (Anonim, 2002).

Potasyum sülfat: Kimyasal yapısı  $\text{K}_2\text{SO}_4$  olan ve etken madde içeriği %40-43 potasyum (%48-52  $\text{K}_2\text{O}$ ) olan bir gübredir.

Potasyum nitrat: Kimyasal yapısı  $\text{KNO}_3$  olan ve etken madde içeriği %38 potasyum (%46  $\text{K}_2\text{O}$ ) ve %13 azot olan bu gübrenin suda tam olarak erimesinde dolayı sulu gübrelemede kullanılması uygun olmaktadır (Anonim, 2002).

### 2.1.2.4. Kompoze gübreler

İki veya daha fazla bitki besin maddesi içeren gübrelere kompoze (karışım) gübreler denilmektedir. Kompoze gübre içerisindeki bitki besin maddeleri N- $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{K}_2\text{O}$  sırasına göre % olarak ifade edilmektedirler. Örnek verilecek olursa, 20+20+0 olarak bileşimi verilen bir kompoze gübrede %20 N, %20  $\text{P}_2\text{O}_5$ , %0  $\text{K}_2\text{O}$  bulunmakta olduğu

anlaşılmaktadır. Ülkemizdeki topraklar genellikle azot ve fosfor bakımından fakir potasyum yönünden yeterli olmasından dolayı kompoze gübreler çoğunlukla potasyum içermemektedirler (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

Kompoze gübreler her ne kadar fabrikalarda üretilmekte ise de çiftçi kendisi de tek besin maddesi kapsayan gübreleri karıştırarak kompoze gübre elde edebilir. Ancak bu işlem yapılırken gübrelerin özelliklerini göz önünde bulundurulması gerekir. Aşağıdaki maddelerde karıştırılması durumunda problem yaratan durumlar kısaca açıklanmaktadır.

- Amonyaklı gübreler, kireç ( $\text{CaCO}_3$ ) kapsayan gübreler ile karıştırılmamalıdır. Aksi halde  $\text{NH}_3$  gaz halinde kayba uğramaktadır. Yine nitratlı gübreler üre ile karıştırıldığında azot oksit şeklinde azot kaybı olmaktadır.
- Fosforlu gübreler kireç kapsayan gübreler ile karıştırılmamalıdır. Kireç fosforun çözünürlüğünü azaltarak bitkilerin fosfordan yararlanmasını engellemektedir.
- Fiziksel özellikleri bozuk olan gübreler birbirleri ile karıştırılmamalıdır. Örneğin, higroskopisitesi (nem absorbe etmesi) yüksek olan iki gübrenin karıştırılması karışımın higroskopisitesini daha da arttıracığından dolayı kullanılması imkânsız hale gelmektedir (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

#### **2.1.2.5. Yaprak gübreleri (sıvı gübreler)**

Bitkiler sadece kökleri ile değil yaprakları ile de beslenebilmektedir. Yani yaprakların da bitki besin maddelerini absorbe etme özelliği bulunmaktadır. Yapraktan beslemenin esasını, bitki besin maddelerini erimiş halde kapsayan süspansiyon çözeltilerin (sıvı gübrelerin) yapraklara püskürtülmesi oluşturmaktadır.

Yapraktan gübrelemede göz önünde bulundurulması gereken husus, bitkilerin tüm besin maddesi ihtiyacının püskürtme ile karşılanamayacağıdır. Yapraktan gübreleme hiçbir zaman topraktan yapılan beslenmenin ya da gübrelemenin yerini tutamamaktadır. Bunun nedeni, yapraklara püskürtülecek gübre konsantrasyonunun belli bir düzeyden yüksek tutulamaması ve yaprak yüzeylerinin absorpsiyon gücünün hiçbir zaman köklerin absorpsiyon gücüne ulaşamamasından kaynaklanmaktadır (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

Yaprak gübrelerinin toprağa yapılan gübrelemeye göre üstün yanları:

- Toprağa gübreler ile verilen besin maddeleri toprak koşullarına bağlı olarak yüksek oranda faydasız hale dönüşebilmektedir ve hatta bazı durumlarda bitki tarafından alımı tamamen engellenebilmektedir. Bu durum özellikle mikro

elementler ile yapılan gübrelemede söz konusu olmaktadır. Oysa yapraklara yapılan gübrelemede (püskürtmede) besin alımını engelleyen herhangi bir faktör söz konusu olmamaktadır.

- Yaprak gübrelerinin bir diğer avantajı ise bazı besin maddelerinin yapraktan alım hızının topraktan alım hızına göre çok daha fazla olmasından ile gelmektedir (Çizelge 2.2). Bu durum özellikle bitkilerde ortaya çıkan besin maddesi noksanlıklarının hemen giderilmesinde büyük fayda sağlamaktadır. Aslında sıvı gübrelerin de kullanılmaları daha çok bu amaç için olmaktadır.

Çizelge 2.2. Fasulye yapraklarının makro ve mikro elementleri alım hızı (uygulanan besin çözeltisinin yarısının alımı için geçen süre)

Besin Maddeleri	N	P	K	S	Ca	Mg	Na	Mn	Zn	Fe
Alım Hızı (saat)	1 - 4	30 - 120	24 - 80	184	100	5	5	48	24	240

- Yaprak gübrelemesinin bir diğer faydası da tarımsal mücadele ilaçları ile karıştırılarak püskürtüldüklerinde çiftçiye ek bir gübreleme masrafı getirmemesidir (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

#### 2.1.2.6. Mikro element gübreleri

Gübre denildiğinde genellikle azot, fosfor ve potasyumlu gübreler ilk olarak aklımıza gelmektedir ancak bu aklımıza gelen azot, fosfor ve potasyumlu gübrelerin aşırı kullanımı mikro element gübrelemesini de gerekli kılmaktadır. Bunun ilk sebebi, azot, fosfor, potasyum ile sağlanan ürün artışının, topraktan sömürülen mikro element miktarını da artırmasıdır. Bu aşırı sömürme sonucu topraklar artık bitkilerin mikro element ihtiyacını karşılayamaz hale gelebilmektedir. İkinci neden ise uzun süre fosforlu ve kalsiyumlu gübre kullanımına maruz kalmış olan topraklarda mikro element yararlılığı azalabilmektedir (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

Mikro element gübreleri, inorganik ve organik olmak üzere iki grup altında toplanmaktadır. İnorganik yapıları mikro element gübreleri, doğal olarak bulunan metal filizleri ile kimyasal olarak üretilen metalik oksitler, karbonatlar, sülfatlar, klorürler ve nitratlardır.

Organik yapılı mikro element gübrelere ise kilyet veya şelat (chelate) denilmektedir. Bunlar metalik tuzların doğal veya sentetik organik kompleksler ile reaksiyonu sonucu elde edilirler. Böylece organik komplekse bağlanan mikro elementin toprakla reaksiyonu önlenerek yararlılığı arttırılmaktadır. Aşağıda, üretilen 5 adet şelatın isimleri bulunmaktadır.

1. EDTA: Ethylenediaminetetraacetic acid.
2. EDDHA: Ethylenediamine di (o-hydroxyphenylacetic acid).
3. DTPA: Diethylenetriaminepentaacetic acid.
4. HEDTA: Hydroxyethylenediaminetriacetic acid.
5. NTA: Nitriilotriacetic acid (Zabunoğlu ve Karaçal, 1986).

Şelat formdaki mikro element gübrelere inorganik yapılı olanlardan en az 10 kat daha etkilidir. Ancak bu ürünler pahalı olduklarından dolayı kullanılmaları her zaman ekonomik olmayabilir. Bu gübrelere en çok tanınanları ve piyasada kolayca bulunabilenleri Fe-EDTA bileşimindeki fetrion (%5 Fe), Fe-EDDHA bileşimindeki sequestren (%6,2 Fe) ile ferriflex (%6 Fe)'dir. Aşağıdaki çizelgede bazı demir gübrelere ve demir oranları verilmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Bazı demir gübrelere

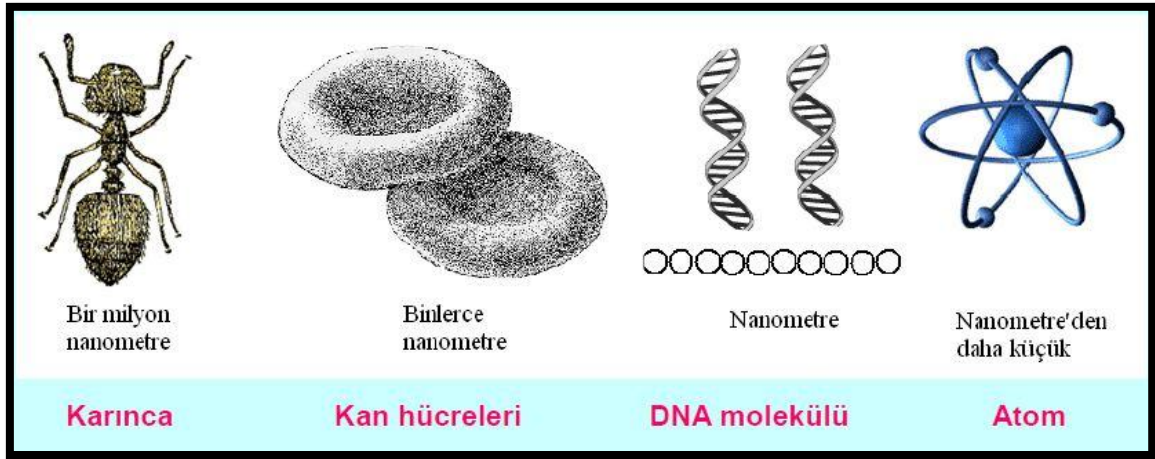
Kaynak	Formül	Yaklaşık % Fe
Ferrous sulfate	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19
Ferric sulfate	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23
Ferrous oxide	$\text{FeO}$	77
Ferric oxide	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	69
Ferrous ammonium phosphate	$\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{PO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	29
Ferrous ammonium sulphate	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14
Iron ammonium polyphosphate	$\text{Fe}(\text{NH})\text{HPO}$	22
Iron chelates	$\text{NaFeEDTA}$	5-14
	$\text{NaFeHEDTA}$	5-9
	$\text{NaFeEDDHA}$	6
	$\text{NaFeDTPA}$	10

## 2.2. Nanoteknoloji

Nano, yunanca "cüce" anlamına gelmekte olup, nano ile tanımlanan ifadeler, herhangi bir ölçünün milyarda ( $10^{-9}$ ) birine tekabül etmektedir. Nanoteknoloji ise, en az

bir boyutunun uzunluğu ile 1nm ile 100nm arasında olan maddelerin kontrolü olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2017c).

Nanobilim ve Nanoteknoloji fikri ilk olarak 29 Kasım 1959 tarihinde Fizikçi Richard P. Feynman'ın Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünde "There's Plenty of Room at Bottom" başlıklı verdiği derste ortaya çıkmıştır. Bu makalede Richard P. Feynman, 24 ciltlik bir ansiklopediyi toplu iğne başına yazma fikrinden bilgisayarları minyatürleştirmeye kadar birçok nanoteknolojik fikir öne sürmüştür (Anonim, 2017d). Şekil 2.1'de bazı cisimlerin nanometre olarak büyüklüğü verilmektedir.



Şekil 2.1. Bazı nesnelerin nanometre olarak büyüklüğü (Anonim, 2018).

Nanoteknoloji ve nanobilim araştırmalarının, endüstrinin pek çok sektörünü derinden etkileyerek devrimsel değişim ve dönüşümlere yol açabileceği değerlendirilmektedir. Temelinde disiplinler arası (inter-disciplinary) ve teknolojiler arası (inter-technological) niteliğinin getirdiği dinamizm ve potansiyel giderek NBIC (nano technology/biotechnology/information/cognitiva) bileşimi (convergence) ya da BANG (bit/atom/neutrone/gene) kodlamaları ile önemli ölçekte bir dönüşüme neden olmaktadır. Schumpeterci, "yaratıcı yıkım" ilkesine dayalı olarak yapılan öngörülerde, devrimsel etkisinin giderek endüstrilerin pek çoğunda, ya ortadan kaybolma veya değişim etkilerini beraberinde getirecek gibi görünmektedir (Roming, 2004).

Bilimsel ve teknolojik düzeyin, söz konusu alt yapı ve donanımla birlikte toplumsal yaşantının her alanında nüfuz etmesi ve önemli değişimlere yol açması beklenmektedir. Şimdiden dünya ölçüsünde yaklaşık 23 milyar dolardan fazla (2013 yılı itibari ile) bir pazara ulaşıldığı hesaplanmaktadır. Nanoteknoloji ürünlerinin önümüzdeki

5-10 yıllık dönemde daha da hızlanacağı ve yüksek bir Pazar hacmine sıçrama yapacağı beklenmektedir. İlk aşamada, daha şimdiden pazara ulaşmış bulunan ve sürekli olarak artan miktar ve çeşitlilikle göze çarpan ürünler dikkate alındığında ilk nanoteknoloji ürünlerinin güneş kremleri, kozmetikler, kaplamalar, boyalar, nitelikli kaplamalar (kir tutmayan fayanslar, kendini temizleyen camlar), daha küçük ve hızlı bilgisayar hafızaları gibi alanlarda yoğunlaştığı görülmektedir (Erkoç, 2007).

Günümüzde yaklaşık 60'tan fazla ülkede, ulusal bilim ve teknoloji politikalarında nanobilim ve nanoteknoloji öncelikli sırada yer almaktadır. ABD, Japonya, Çin, Almanya, İsrail ve Avustralya gibi ülkeler öncü durumundadırlar. Sadece 2004 yılında ABD'de bu alanda kamu ar-ge yatırımları için 4,6 milyar dolar bütçe ayırmıştır. Bunların yanı sıra başta IBM, NEC ve Dupont gibi büyük özel sektör kuruluşları da nanoteknoloji alanında son derece önemli ar-ge harcamalarına kaynak tahsis etmektedir (Erkoç, 2007).

Çağdaş gelişimleri izlediğimizde, nanoteknoloji özellikle tıp, ilaç ve sağlık teknolojilerinde yaygın kullanılacağı öngörülmektedir. İlaç salınımı, spesifik genetik kodların test edilmesi, suni organların üretilmesi gibi alanlarda nanoteknoloji önemli buluşlara sahne olacaktır. Nanoteknoloji, multi-disipliner bir alan olarak, katı-hal fiziği başta olmak üzere, mühendislik, moleküler biyoloji, kimya gibi alanlarda birlikte gelişecek ve kendine organik kimyacı, malzeme bilimci, fizikçi, mühendis, teknisyen diyen uzmanlar, bundan böyle kendilerine “nanoteknolojistler” olarak tanımlayabileceklerdir (Baykara, 2016).

### **2.2.1. Nano malzemelerin özellikleri**

Nano düzeyde, maddenin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri temelden ve önemli ölçüde değişim göstermektedir. Tek tek atomların, moleküllerin ve kütlenin niteliklerinde değişimler söz konusudur. Kuantum kuramına uygun olarak, nanometre boyutlarında madde “parçacık gibi (particle like)” davranışından “dalga gibi (wave like)” davranışına geçmektedir. Bu düzeyde, kimyasal kompozisyon değişmeden, bazı temel madde sabitlerinde değişimler gözlenebilmektedir. Örnek olarak, maddenin ergime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik, ısı iletkenliği, manyetik özellikler ve yüzey gerilimi gibi özellikleri farklılık göstermektedir. Maddenin boyutları küçüldükçe yüzey alanının hacime oranı artmakta ve nano düzeylere ulaşıldığında bu oran olağanüstü artış göstermektedir. Tüm bu değişimlerin kontrol edilebilir olması ve malzemenin fiziksel

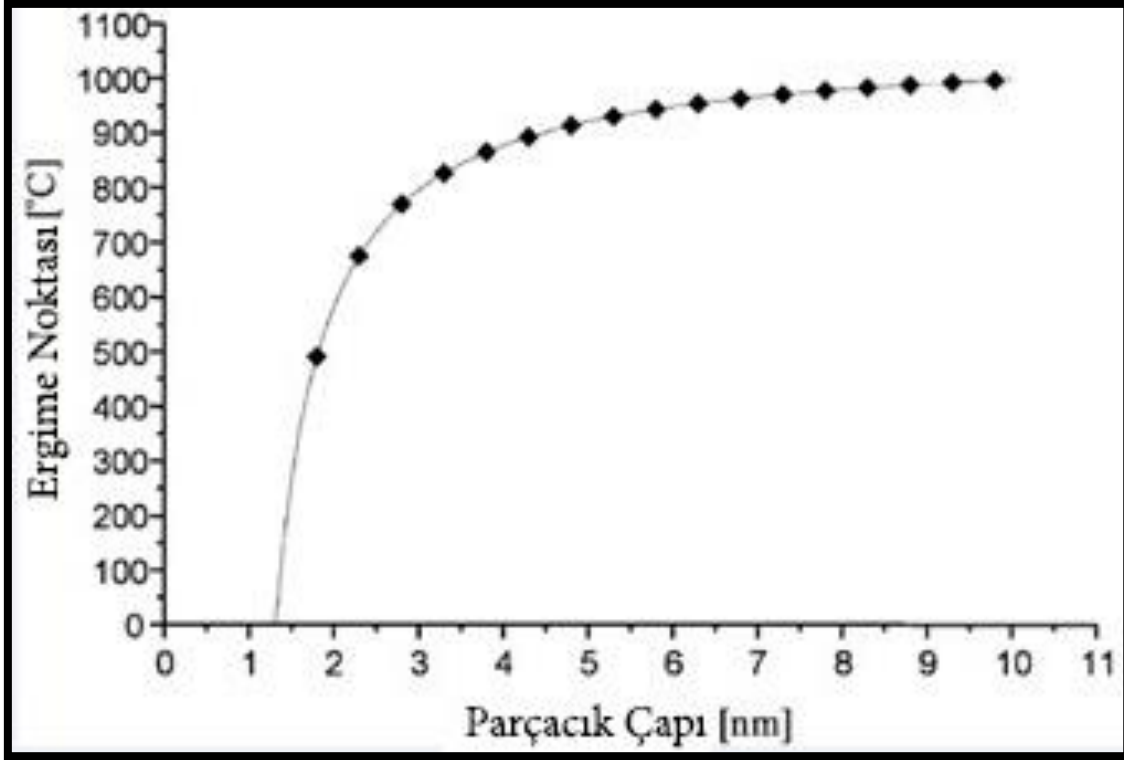


davranımları açısından daha olumlu yönde özelliklerinin ortaya çıkması, nanoteknolojik gelişimlerin arka planındaki potansiyel ve motivasyonu da beraberinde getirmektedir. Klasik fizik kuramlarıyla, bildiğimiz ve onlarca yıldır kabul gören ve kuramlaştırılan pek çok kavram nano boyutta çok farklı bir duruma gelmiş bulunmaktadır (Baykara, 2016).

Nano boyutlarda bilinen pek çok malzemede gözlemlenen bu özellik değişimleri, büyük heyecan yaratmakta ve buna bağlı olarak önemli beklentileri de beraberinde getirmektedir. Nano ölçekte üretilen malzemelerde, daha önce akıldan bile geçirilmeyen pek çok yenilik ve olağanüstü niteliklere sahip yeni malzemeler geliştirilebilecek ve tüm teknolojik alanlarda çok ileri gelişmeler olacağı öngörülmektedir.

Nano ölçekte malzemelerin davranışlarını aşağıda maddeler halinde örneklendirebiliriz.

- Şeker nano boyutta suda daha iyi çözünmekte ve çok daha iyi buzlanmaktadır.
- Nano gümüş anti bakteriyel, anti mikrobik nitelikler taşımaya başlamakta ve ilk yardım müdahalelerinde nano gümüş içeren yara bantları kullanılmaktadır.
- Nano altının ergime noktası birkaç yüz derece düşmektedir. Şekil 3.1. 'de altının ergime sıcaklığı standart olarak bilinen  $1064^{\circ}\text{C}$ 'den parçacık boyutuna bağlı olarak düşüş göstermektedir. Altın nano parçacıkları 10-11 nm büyüklükten itibaren azaldıkça, ergime sıcaklığı son derece belirgin bir şekilde düşmektedir. Özellikle yüzeyden itibaren ergimeye bağlı olarak örneğin 2nm altın nano parçacıklar  $500^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarda ergimektedir (Şekil 2.2). Bu temel değişimin özellikle farklı süreçlerde (sinterleme gibi) son derece önemli sonuçlar olacak ve ilgili tüm teknolojilerde büyük bir avantaj getirebilecektir (Borel ve Buffat, 1976).

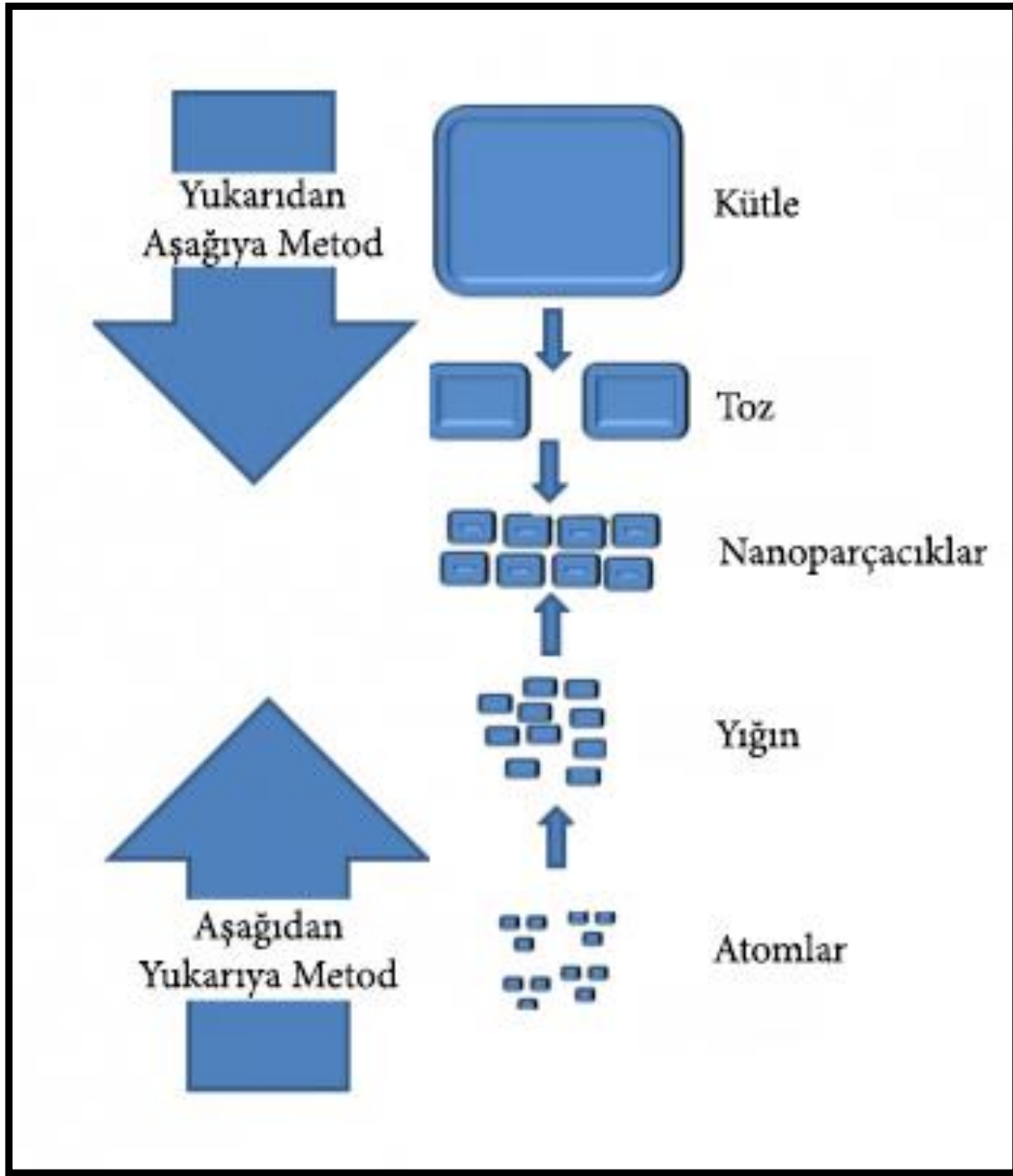


Şekil 2.2. Altın ergime sıcaklığının parçacık boyutunun düşmesiyle birlikte azalması (Borel ve Buffat, 1976).

- Bakır nano düzeyde elektriksel iletkenliğini kaybetmekte ve yalıtkan hale gelmektedir.
- Nano malzeme yapılar da elmas kadar sert ve alüminyum kadar hafif yapılar elde etmek mümkün halde gelebilecektir.
- Nano kompozitler ısıl iletkenlik kazanmakta, radyasyon kalkanı olarak kullanılabilir, kablosuz iletişimde kullanılmakta ve ısıyı elektriğe çevirebilecek niteliklere kavuşmaktadırlar.
- Nano sensörlü sistemlerle beraber, malzemeler kendi kendini onarabilme yeteneğine kavuşabilmekte ve otomotiv, inşaat ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılması öngörülmektedir (Baykara, 2016).

### 2.2.2. Nano malzeme üretim yöntemleri

Nano malzemeler genellikle 2 yöntem uygulanarak üretilmektedirler. Bunlardan ilki aşağıdan yukarıya üretim yöntemi (bottom-up) diğeri de yukarıdan aşağıya (top-down) üretim yöntemidir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Nano malzeme üretim yöntemleri (Cook, 2009).

### 2.2.2.1. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri

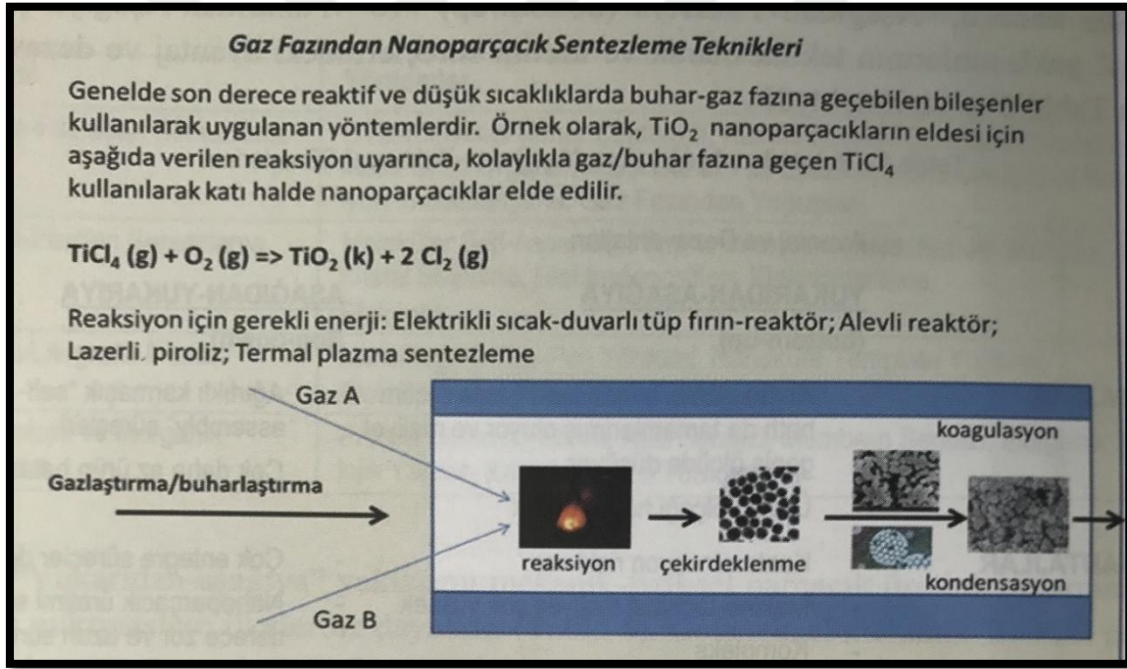
#### 2.2.2.1.1. Gaz fazı süreçleri

Gaz fazı süreçleri (aerosol süreçleri) nano malzemelerin toz veya film formunda üretilmesi için endüstriyel ölçekte kullanılan en önemli süreçlerdir. Nano parçacıklar,

kimyasal veya kimyasal yollarla oluşturulan gaz fazından elde edilirler. İlk aşamada oluşturulan nano parçacıklar sıvı veya katı halde homojen çekirdeklenme mekanizmasıyla meydana gelir (Şekil 2.4). Sürece bağlı olarak, parçacıkların daha da büyütülmesi için;

- Yoğuşma (condensation) ile gaz halinde yoğun sıvı hale geçiş,
- Kimyasal reaksiyonlar, parçacık yüzeylerinde,
- Yoğunlaşma, iki veya daha fazla parçanın yapışması (kondensasyon),
- Birleşme, parçacıkların füzyonu (kuagülasyonu) aşamaları uygulanmaktadır (Baykara, 2016).

Örnek olarak, alevli, plazmalı, lazerli süreçler, kızgın duvarlı reaktörler ile fülleren ve karbon nanotüplerin eldesi olabilmektedir.



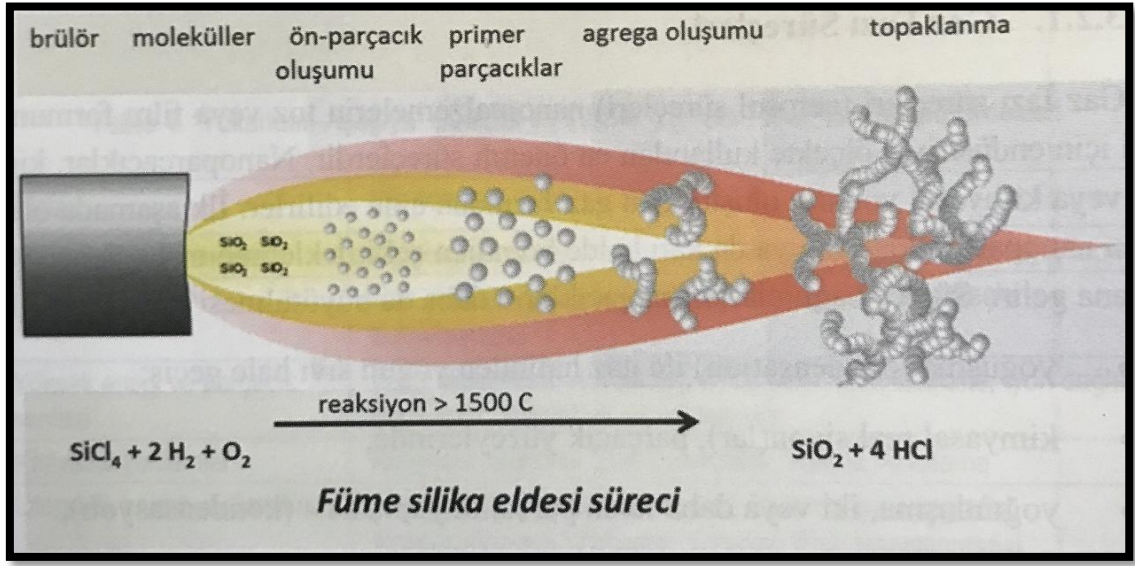
Şekil 2.4. Gaz fazında nano parçacık sentezleme teknikleri (Baykara, 2016).

Alevli reaktörlerde, nano parçacıklar hammadde olarak kullanılan kaynak moleküllerinin son derece alevli bölgede ( $1200-2200^\circ\text{C}$ ) ayrışmasıyla üretilmektedir. Alevli reaktörler endüstriyel ölçekli olarak karbon siyahı, pigment-titanyum dioksit, silikon dioksit tozlarının üretiminde kullanılmaktadır.

Alevli sentez süreçlerinde,

- Yanma süreci için ısı kaynağı olarak yakıt gerekmektedir,

- Yakıt yanma süreciyle beraber alevli sıcak bölgede çekirdekleyici ana hammadde buharlaşır ve kimyasal reaksiyona girer,
- Ticari olarak en başarılı süreçtir, yaklaşık  $10^6$  ton/yıl karbon siyahı ve metal oksitler ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bu şekilde üretilmektedir, süreç kontrolü zor olmaktadır,
- Alev sıcaklığı  $1000-2400^\circ\text{C}$ , alevde kalma süresi 10-100 milisaniyedir (Şekil 2.5) (Raab ve ark., 2011).



Şekil 2.5. Alevli sentez süreci (Baykara, 2016).

Plazma reaktörlerinde, plazma olarak iyonize gaz buharlaştırmak için gerekli enerjiyi sağlayarak ayrışma reaksiyonları başlatır.

Lazer reaktörlerde ise, lazer ışını seçici olarak gaz formundaki malzemeyi lazer dalga boylarını emerek ısıtır ve istenilen ürün için ayrıştırır.

Kızgın duvarlı reaktörlerde, aynı anda buharlaşma ve yoğunlaşma uygulanmaktadır. Hammadde bir soygaz altında düşük basınçta (1 mbar) buharlaştırılır ve böylelikle zenginleştirilmiş gaz fazı sıcak bölgeden uzaklaştırılmış olur. Parçacıklar, son derece hızlı soğutma ile filtrelerde toplanır. Nano ölçekte nikel ve demir tozları bu yöntemle elde edilmektedir (Baykara, 2016).

Kimyasal gaz fazında biriktirme/çökeltme sürecinde doğrudan nano parçacıklar gaz fazından yüzeylere çökeltilir. Burada, kaynak hammadde malzeme vakum altında

buharlaştırılır ve bir kimyasal reaksiyon vasıtasıyla ısıtılmış bir yüzey üzerine çökeltilir, böylelikle gaz fazından katı hale direkt olarak dönüştürülmüş olur.

#### **2.2.2.2.2. Sıvı faz süreçleri**

Nano malzemelerin yaş kimyasal sentezleri gaz fazına göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Nano malzeme üretiminde en önemli sıvı faz süreçleri şunlardır:

- Çöktürme (precipitation)
- Sol-jel yöntemi
- Hidrotermal süreçler

#### Çöktürme yöntemi

Nano malzeme üretiminde en sık kullanılan tekniklerden birisi olup, bir metal iyonu içeren çözeltilerden katı fazın çöktürülmesi yoluyla gerçekleşmektedir. Metal-oksitler, oksit dışı malzemeler veya metalik nano parçacıklar bu yöntemle elde edilebilmektedirler. Süreç, temelde çözücü içerisindeki tuzların reaksiyonuna dayanmaktadır. Bir çöktürme kimyasalı ilavesiyle istenilen parçacık çöktürmesi oluşur ve çökelti filtrelenerek daha sonraki ısıl işlemler için hazırlanmış olur. Çöktürme yönteminde, parçacık boyutu ve boyut dağılımı, kristalinite ve morfoloji (şekil), reaksiyon hızıyla kontrol edilebilmektedir. Buradaki en önemli faktörler ise, hammaddenin konsantrasyonuyla birlikte sıcaklık, çözeltilinin pH değeri, hammaddenin ilave süreçleri ve karıştırma işlemleri olarak sıralanabilir (Raab ve ark., 2011).

Düzenli bir boyut kontrolü kendi kendine oluşan membranlar vasıtasıyla yapılmaktadır. Bu membranlar aynı zamanda parçacık üretimi için nano reaktörler gibi çalışmaktadır. Bu tür nano reaktörler arasında mikro emülsiyonlar, kabarcıklar, miseller ve lipozomlar bulunmaktadır. Bunlar, bir polar grup ile bir polar olmayan hidrokarbon zincirinden oluşmaktadır. Örneğin; mikro emülsiyonlarda birbiri ile karışmayan iki sıvı kullanılmaktadır, su ve yağ gibi birisi sıvıların yüzey gerilimini düşürmeye yarar. Belli bazı çözücülerde de küçük reaktörler gibi içeriğinde çekirdeklenme ve kontrollü parçacık büyümesi gerçekleşmektedir. Bu nano reaktörler, parçacık boyutlarının kontrolünü sağlar ve parçacıkların yapışarak topaklanmasını önler. Mikro emülsiyon işlemleri genellikle eczacılık ve kozmetik uygulamalarında kullanılmaktadır (Baykara, 2016).

Sıfır değerlikli nano demir sentezi de çöktürme metodu ile nano malzeme üretim yöntemine örnek olarak verilebilir.

Mastar/şablon (template) ve kaplamaya dayalı kendi kendine organize olabilen bir büyüme süreci de **hidrotermal sentez** yöntemidir. Zeolitler (mikro gözenekli alüminyum silikon bileşenleri), otoklavlarda aşırı ısıtılmış sulu çözelti halinde üretilmektedirler. Çözücünün kısmi buharlaşması ile otoklavda basınç oluşmaktadır ve standart koşulların dışında örneğin çözünebilirliğin değişmesi kimyasal reaksiyonu tetiklemektedir. Nano parçacık ve çatlak şekilleri mastar sayesinde kontrol altına alınmaktadır.

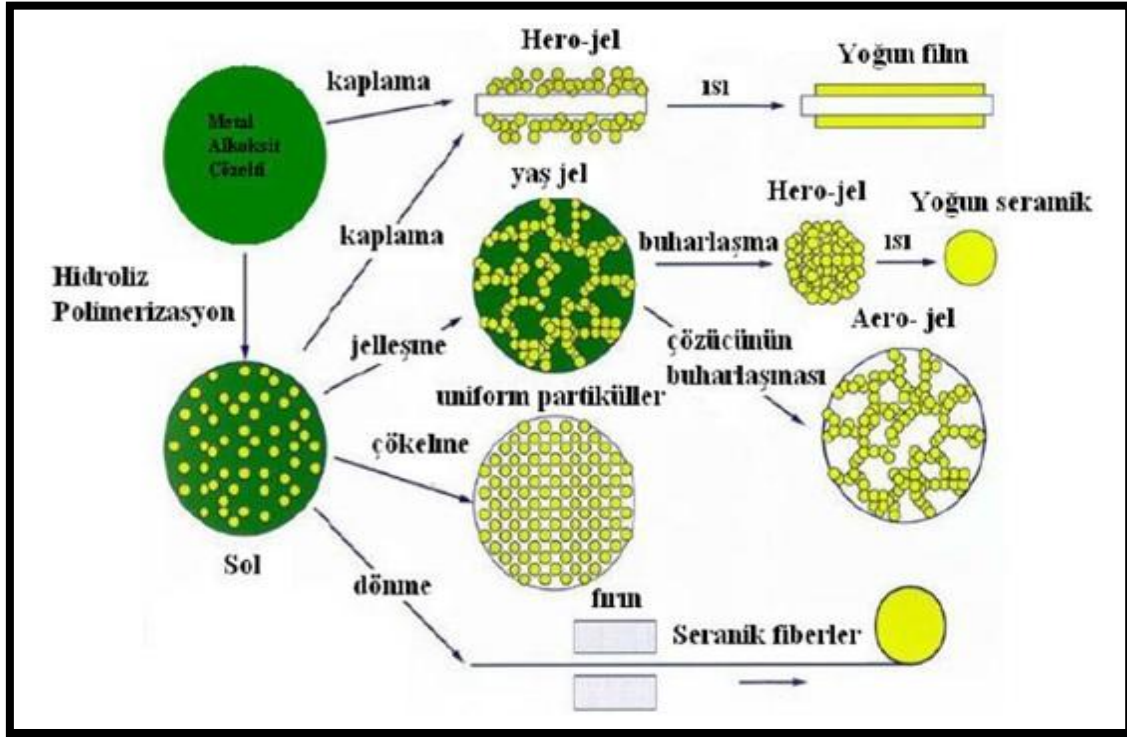
### Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi (toz halindeki malzemelerden jel üretimi) yaş kimyasal süreçlerden birisi olup gözenekli nano malzeme, seramik, nano yapı polimerler ve oksit nano parçaların üretilmesinde kullanılan bir metottur. Sol-jel sentezi son derece uygun (oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta) koşullarda gerçekleştirildiği için son derece yaygın ve popüler bir yöntemdir. “Sol” terimi 1-100 nm boyutundaki katı parçacıkların su veya organik esaslı çözümlerde çözünmesiyle oluşan solüsyondan gelmektedir. Sol-jel sürecinde, sentez süreci sıvı “sol” durumdan, katı parçacığın jelle dönüşümü ile olmaktadır. Sol-jel dönüşümü çözelti içindeki nano parçacıkların üç boyutlu çapraz bağlanmasıyla, “jel” formunun katı özellikleriyle elde edilmesi anlamına gelmektedir. Daha sonraki aşamada, kontrollü ısı işlem yoluyla “jel” halindeki malzemenin katı seramik olarak eldesi tamamlanmaktadır. Başlangıçta sol-jel sürecine organik bileşiklerin ilavesiyle organometalik bileşenler elde edilmektedir. Burada çözelti olarak bir alkoksit (bir alkol kimyasalının metalik bileşeni, örneğin silikon titanyum veya alüminyum) kullanılmaktadır. Çözeltinin pH değeri katalist gibi davranan bir asit ya da baz ile ayarlanarak alkoksitin dönüşümü başlatılır. Takip eden aşamadaki reaksiyonlar, hidroliz, yoğunlaşma ve polimerizasyondur (Raab ve ark., 2011).

Reaksiyonun devamında parçacıklar veya polimer oksit büyüyerek bir jel formunun oluşmasını sağlamaktadır. Bir ağ formunda gözeneklilikten dolayı, parçacıkların yüzey alanları yüksek olup yaklaşık gram başına birkaç yüz metre kare düzeyindedir. Hidroliz ve çoklu yoğunlaşma (polycondensation) reaksiyon aşamaları pek çok faktöre bağlı olmaktadır. Bu faktörler, ilk çözeltinin kompozisyonu, katalistin türü ve miktarı, ısı, reaktör ve karıştırma geometrisi olarak sıralanabilmektedir.



Kaplamalarda başlangıçtaki alkoksit çözeltisi her tür geometriye sahip yüzeylere uygulanabilmektedir. Alkoksit kaplamasından sonra, gözenekli ağ yapının bir katman halinde oluşumu jel formasyonu ile gerçekleşir ve 50-500 nm kalınlıkta yüzey kaplaması sağlanabilmektedir. Sol-jel yöntemi aynı zamanda fiber üretiminde de uygulanmaktadır. Tüm uygulamalar için, bir jel oluşumu ve ardından kurutma çevrimi sürecin temelini oluşturmaktadır. Şekil 2.6.'da sol-jel uygulamaları şematik gösterimle verilmektedir (Baykara, 2016).



Şekil 2.6. Sol-jel süreç teknolojisi ve uygulamaları (Anonim, 2016).

Sol-jel süreçlerinin en belirgin avantajı sol ve jel oluşumunun kolaylıkla gerçekleştirilmesi ve devamında amaca uygun olarak toz, fiber, seramik ve kaplamaların yapılabilmesidir. Bunun da ötesinde yüksek gözenek içeren nano malzemelerin üretilmesi de son dönemde bu yöntemin en dikkat çeken uygulamaları arasında bulunmaktadır. Yüksek gözeneklerin doldurulmasıyla, kompozit halde yeni ve gelişmiş malzemelerin üretilmesi mümkün olabilmektedir. Düşük sıcaklıkta sentezlendiğinden dolayı bu aşamada farklı bileşikler jel içerisine eklenebilmekte, depolanabilmekte ve daha sonra kontrollü bir biçimde salınabilmektedir. Bunun pek çok farklı ileri teknoloji



uygulamalarında kullanımı mümkündür. Bunların arasında ilaç salınım teknolojisi, kendi kendini onarabilen sistemler ve akıllı sistemler gibi çok önemli teknolojiler bulunmaktadır (Schulenburg, 2008).

Sol-jel yönteminin dezavantajı sentezleme ve kurutma aşamalarının kontrolündeki zorluklardan kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı süreç büyük ölçekli üretilere geçmede problem yaşatabilmektedir. Bunun yanı sıra organik kirleticiler jel içinde kalarak sonrasında ilave bir temizleme, kurutma ve termal işlem sonrası gibi işlemler yapılmasını gerektirmektedir. Bütün bu işlemler, gaz fazından sentezlemeye göre sol-jel işlemini daha karmaşık hale getirmektedir (Raab ve ark., 2011).

#### **2.2.2.2. Yukarıdan aşağıya üretim yöntemleri**

Nano teknolojik gelişmelerin en önemli unsurlarından birisi nano yapıların doğrudan yapılabilmesi sürecidir. Her türden uygulama alanı için üretimi hedeflenen nesnelere boyutlarından en azından birisinin 1-100 nm aralığından olması şartıyla nano imalat süreçleri, nano teknolojileri geleceğe taşıyabilecek kritik öneme sahip olduğu düşünülmektedir. Atom atom üstüne veya molekül molekül üzerine nano inşa olarak nitelenebilecek, ağırlıklı kimyasal ve malzeme süreçleri olan aşağıdan yukarıya süreçlerden sonra, diğer imalat yaklaşımı yukarıdan aşağıya üretim yöntemidir. Bu yöntemde, nano ölçekten daha büyük boyutlarda kütleli nesnelere bir heykeltıraş titizliği ile yontulmasına benzer şekilde şekillendirilmesi ve nihai hedef yapının ortaya çıkartılması hedeflenmektedir. Temelinde ise, nano ölçekteki yapıların bir altlık (substrate) üzerine şablonlar vasıtasıyla ağırlıklı olarak fizik, mikro/nano elektronik mühendisliğince şekillendirilecek şekilde tasarlanmasında yatmaktadır.

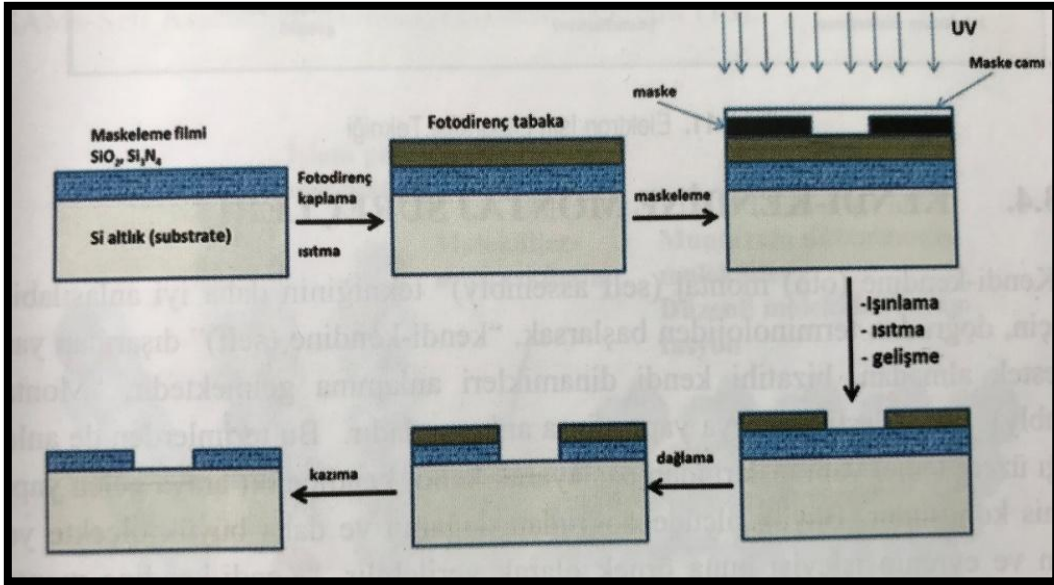
Yarı iletken sektöründe en başta gelen fotolitografik tekniğiyle sürekli olarak boyutların indirildiği bir gelişim süreci söz konusudur. Daha önceki bölümde bahsedilen aşağıdan yukarıya üretim yönteminin basitliği, tek düzeliliği ve uygun maliyetleri düşünüldüğünde, burada artık çok yüksek maliyetli, büyük ve önemli yatırımlarla oluşturulmuş yüksek teknolojiden söz edilmektedir. Mikro/nano elektronik sektörünün bilgi ve iletişim teknolojilerine dayalı amansız rekabet ortamında, boyutları sürekli olarak küçültülerek bir devre üzerine en çok sayıda transistör yerleştirme yarışı artık nano düzeye ulaşmıştır. Bu rekabet ortamında, bu alandaki nano teknolojik

gelişmeler, daha düşük maliyet ve daha yüksek verimlilikle büyük önem arz etmektedir (Schmid, 2008).

### 2.2.2.2.1. Fotolitografi teknikleri

Geleneksel olarak 1950'li yılların sonundan itibaren kullanılan fotolitografi teknikleri bu türden makro/mikro devre tasarımlarında kullanılmakta ve yarı iletken sektörünün ana imalat sürecini teşkil etmekteydi. Aşağıdaki şekilde verilen gösterimde olduğu gibi, şablonlar bir kuvarz tabaka üzerinde kromdan yapılmış filmlerle maskelenmektedir. Sonrasında ışığa duyarlı bir malzeme olarak foto dirençli bir katman halinde UV ışınlarına tabi tutulmaktadır. Genelde söz konusu foto dirençli malzeme polimerik bir malzeme olup, ışık altında bir işlem çözeltisi ile çözünürlüğü değişmek üzere tasarlanmaktadır.

İşığa tutulan bölgelerdeki polimer, kimyasal olarak çapraz bağlamaya giderek işlem solüsyonunda çözünmez hale gelir ve foto dirençli bir film tabakanın hemen altında maskelenmiş kısımdaki şablonlar oluşur. Burada ışın demeti olarak fotonların yanı sıra elektronlar kullanıldığında teknik elektron ışın litografisi olur ve bu teknikle nano ölçekte yaklaşık 100 nm UV dalga boyunun nerede ise yarısı kadar bir çözünürlükte nano yapılar meydana gelir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Fotolitografi tekniğinin aşamaları (Baykara, 2016).

Hem fotolitografik hem de elektron ışın litografisi tekniklerinde mutlak surette temiz oda ortamı gerekmektedir. Ortam sıcaklığı, nem oranının ve santimetre birime düşen parçacık sayısı sıkı sıkıya kontrol edildiği ve son derece yüksek maliyetlerle kurularak idame edebilen bu yatırımlardan dolayı bu türden sistemler sadece önemli yarıiletken üreticilerinde, çok az araştırma merkezi, üniversite ve devlet laboratuvarlarında bulunmaktadır (Baykara, 2016).

### **2.2.3. Tarım alanında nanoteknoloji kullanımı**

Tarım alanında kullanılan nanoteknoloji konuları aşağıda sıralanmaktadır.

Nanosensörler: Toprak şartlanması ve tohumlanmanın takibinde, gıda kimliklerinin işaretlenmesi ve etiketlenmesinde, hayvan ve bitki patojenlerinin tespitinde kullanılmaktadır.

Nanokapsüller: Haşere öldürücü olarak, gübre ve diğer tarım kimyasallarının verimli şekilde taşınması ile aşuların iletilmesinde kullanılmaktadır.

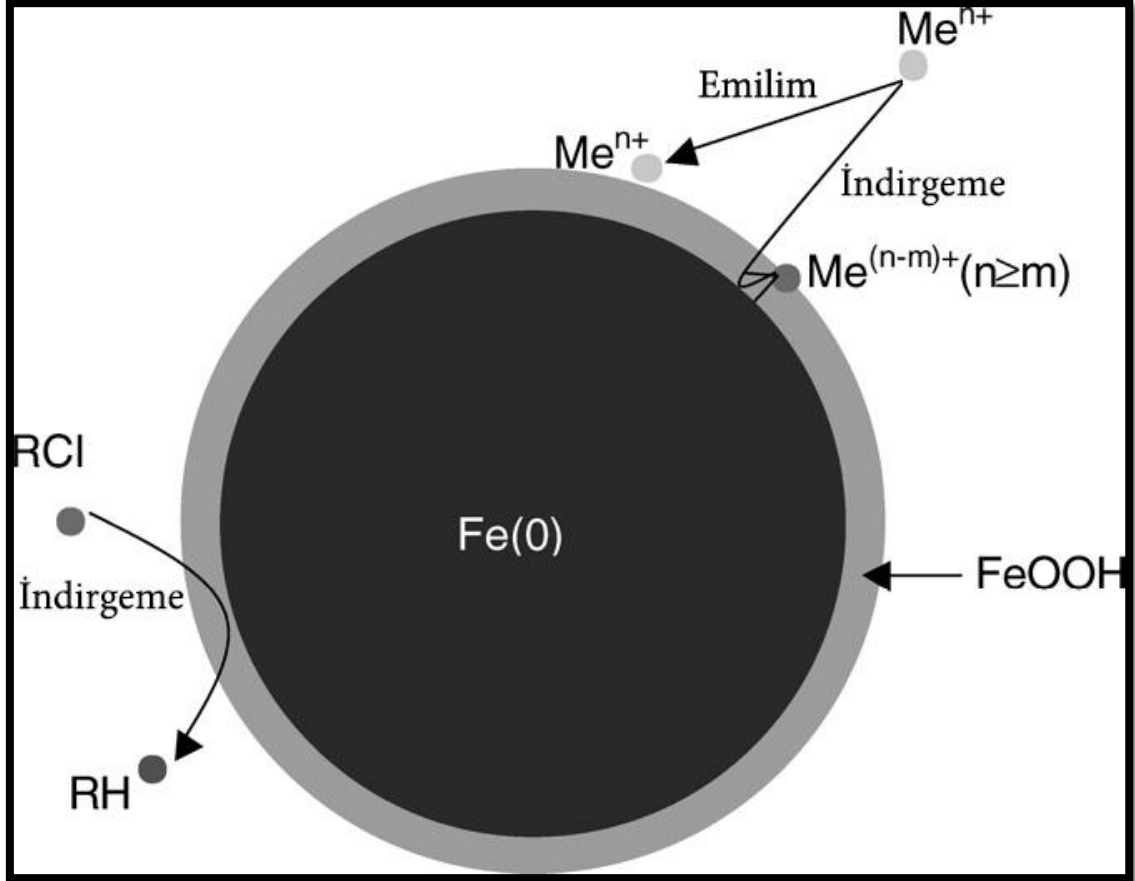
Nano teknolojinin tarım sektöründe kullanılmasının en önemli amaçları, üretim ve verimin artışı, kaynakların etkin kullanımı ile oluşan atık miktarının azaltılması olarak hedeflenmektedir. Bu amaçlarla, nano yapılı kimyasalların yüksek yüzey alanı kapasitelerinden yararlanılarak gübreler ile haşere öldürücüler daha etkin verimli ve daha az atık oluşturarak tarım yapılması düşünülmektedir (Joseph ve Morrison, 2006).

Nano teknoloji sayesinde, bitkisel hastalıkların anında tespiti ve moleküler tedavisinin, tarım alanında çok büyük değişimler yapabilme potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. Akıllı nano sensörler ve akıllı dağıtım sistemleri virüsler ve diğer patojenler ile etkin bir şekilde mücadele ederek tarım endüstrisine büyük katkı sağlayacaktır. Yakın gelecekte, zirai ilaçların, haşere ve ot öldürücülerin etkinliğinin daha da arttırıldığı nano yapılı katalizörler üretilecek ve bu ilaçlar daha düşük dozlarda etkili olabildiğinden dolayı çevreye olan zararları da azaltılabilecektir (Joseph ve Morrison, 2006).

### **2.2.4. Sıfır değerlikli nano demir ve kullanım alanları**

Sıfır değerlikli nano demirin çekirdeği tamamen yüksüz demirden oluşmaktadır ve güçlü bir indirgeyici olmasından dolayı çevresel kirleticilere karşı sıklıkla kullanılmaktadır (Cook, 2009).

Sıfır değerlikli demirin nano boyutta elde edilmesi ve pek çok çevresel kirleticiyeye karşı etkin bir biçimde kullanılması son dönemlerdeki önemli bir gelişme olmuştur (Şekil 2.8). Klorine metanlar, bromine metanlar, trihalometanlar, klorine etenler, klorine benzenler, poliklorine hidrokarbonlar, haşere öldürücü kimyasallar ve boyalar sıfır değerlikli nano demir ile temizlenebilmektedirler (Cook, 2009).



Şekil 2.8. Sıfır değerlikli nano demirin çekirdek kabuk modeli (Cook, 2009).

Sıfır değerlikli nano demir, organik kirleticilerin yanı sıra inorganik kirleticilere karşıda (arsenik gibi) güçlü bir indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sıfır değerlikli nano demirin yüzey alanı çok geniş olduğundan dolayı granüle demire nazaran reaksiyon hızı ve indirgeme kapasitesi 25-30 kat daha yüksektir (Cook, 2009).

Sıfır değerlikli nano demir genel olarak kirleticileri temizlemekte kullanılmakta olup bu çalışmada farklı olarak demir gübresi olarak kullanımı deneysel olarak incelenecektir.

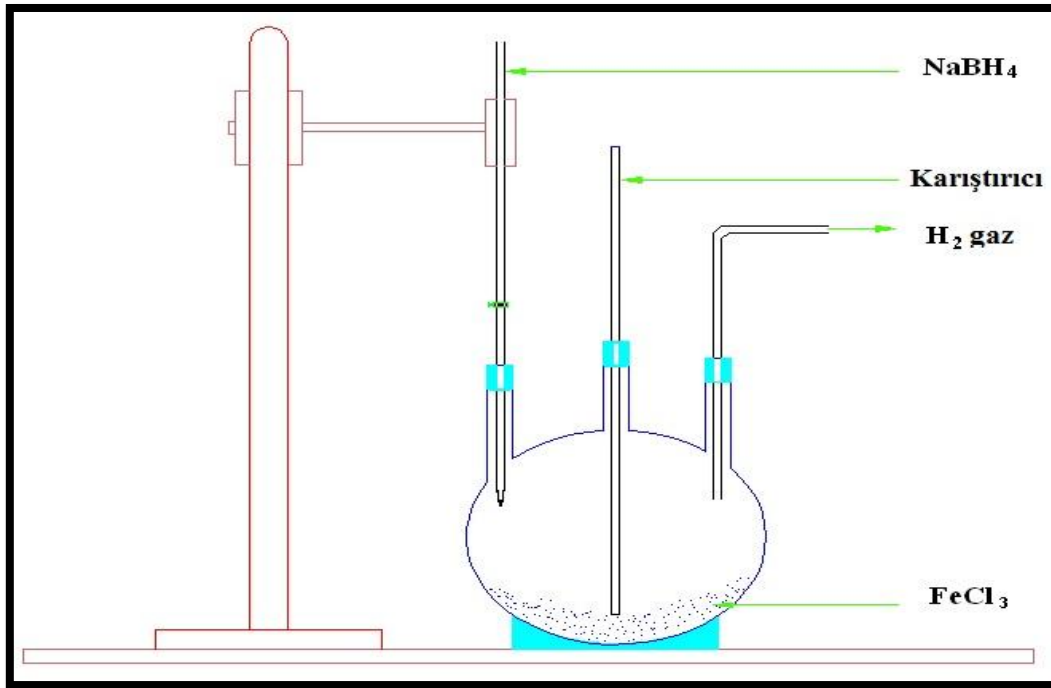
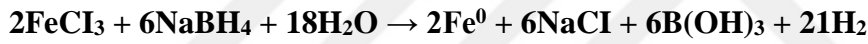


### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Sıfır Değerlikli Nano Demir Sentezi

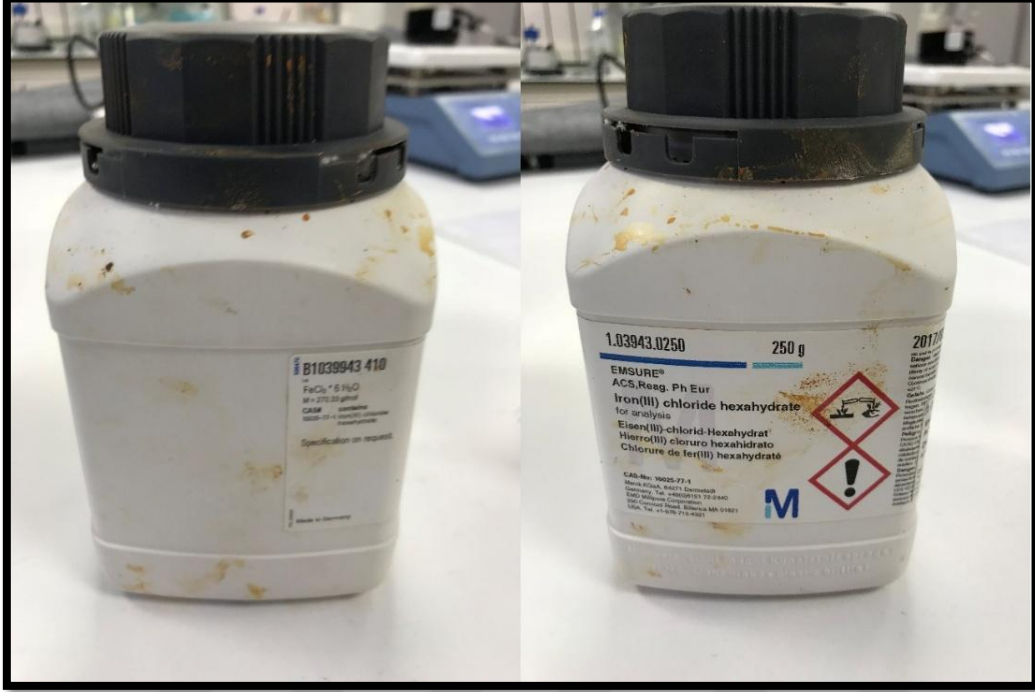
Son yıllarda, demir nano partikülleri üretmek, nano parçacık yüzey özelliklerini değiştirmek, bu alandaki saha çalışmalarının verimliliğini arttırabilmek için çeşitli sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Sıfır değerlikli nano demirin en yaygın kullanıldığı alan çevresel yöntemlerdir ve bu yöntemler için kullanılan nano partiküller genellikle sulu ortamda Fe(II) veya Fe(III) iyonlarının sodyum bor hidrür (NaBH<sub>4</sub>) ile indirgenmesidir. Ancak bu sentezden sonra oluşan sıfır değerlikli nano demir partiküller atmosferik koşullarda kararsız durumdadır ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH formlarında oksitler/hidroksitler oluşturma eğilimde olmaktadır. Bu nedenle, kütle oksidasyonu engelleyebilmek ve SDND’i boyut ve yüzey özellikleri açısından inceleyebilmek için etanol varlığında sentez gerçekleştirilmiştir (Yuvakkumar ve ark., 2011).

SDND sentezi için Şekil 3.1’de görülen deney düzeneği oluşturulmuştur. Reaksiyon şu şekildedir:

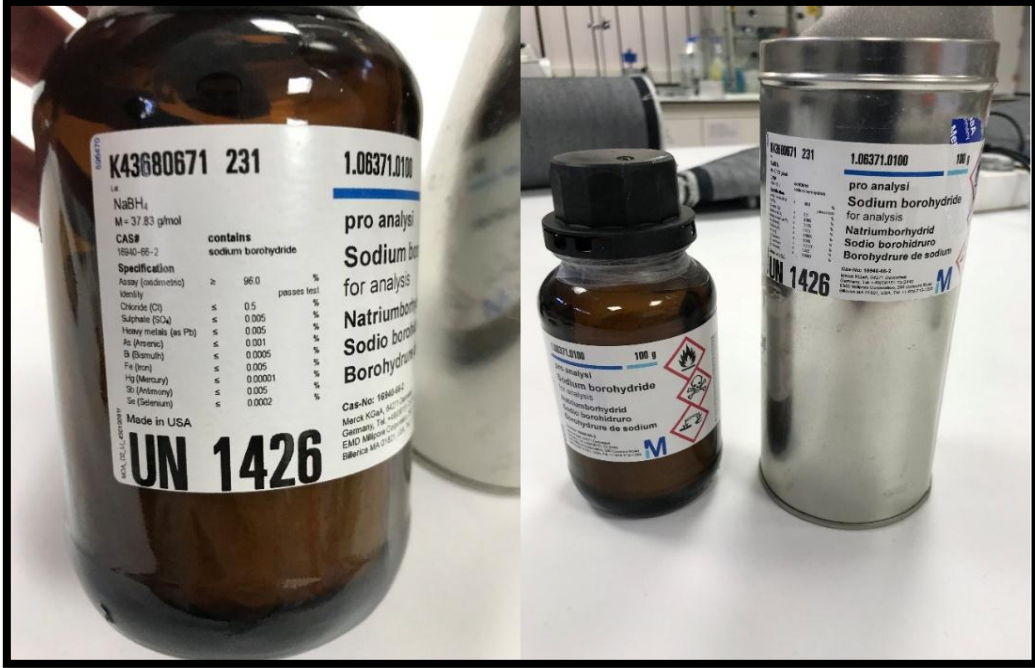


Şekil 3.1. Demir nano partiküllerinin sentezi için deney düzeneği (Yuvakkumar ve ark., 2011).

Sıfır değerlikli nano demir sentezi için kullanılan kimyasallar, merck marka  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile merck marka  $\text{NaBH}_4$  kullanılmıştır (Şekil 3.2, Şekil 3.3).



Şekil 3.2. Merck marka  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



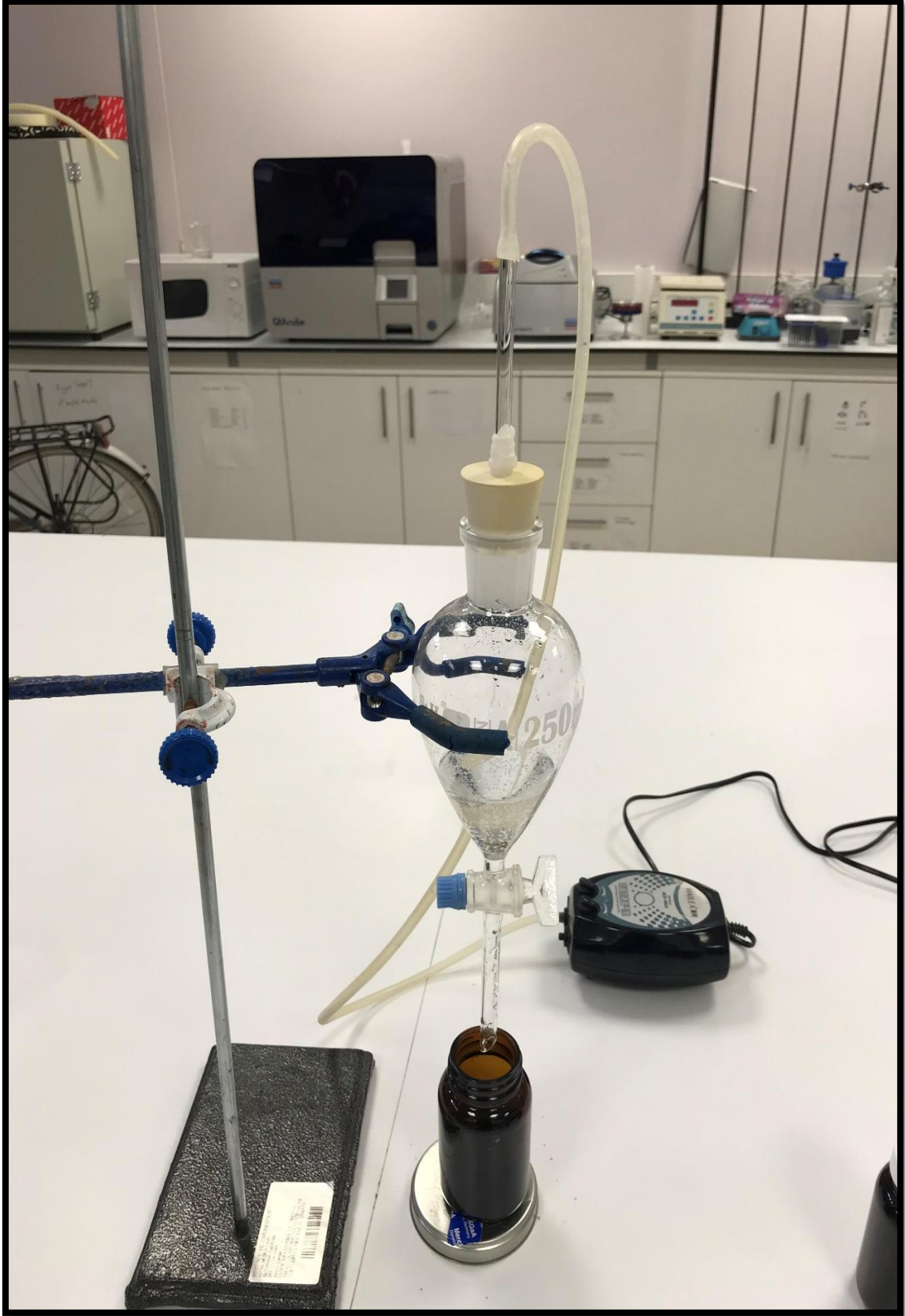
Şekil 3.3. Merck marka  $\text{NaBH}_4$ .

Nano demir sentezi için; 0,5406 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4/1 oranında olan etanol ve saf su karışımına (24 ml etanol + 6 ml saf su) eklenip karıştırılarak iyice çözdürüldü. Diğer taraftan 0,1 mol yani 0,3783 g  $\text{NaBH}_4$  hazırlanıp 100 ml saf su içinde çözdürüldü. Demir nano partiküllerinin daha iyi büyümesi için bor hidrür gerekmektedir. Bor hidrür çözeltisi bir ayırma hunisine veya büret içine aktarılır ve damla damla (2 saniyede 1 damla) demir klorür çözeltisine eklenir, hızlı bir şekilde karıştırılır. Sodyum bor hidrür çözeltisinin her damlamasında hemen siyah katı partiküllerin oluştuğu gözle görülmektedir. Bu işlem sodyum bor hidrür çözeltisi bitene kadar devam etmiştir. Daha sonra siyah nano demir partiküllerin sıvı fazdan ayırtmak için vakum filtrasyon tekniği kullanılmıştır. Filtrede iki sayfa Whatman filtre kâğıdı kullanılmıştır. Katı parçacıklar 3 kez 25 ml'lik kısımlar halindeki saf etanol ile yıkanarak tüm su uzaklaştırılmıştır. Bu yıkama işlemi SDND parçacıklarının muhtemel hızlı oksidasyonunu önlediğinden dolayı sentezin temel adımıdır. Son olarak, sentezlenen SDND parçacıkları bir gece 323°K sıcaklığındaki fırında kurutulmuştur. Depolamak için, SDND parçacıklarını oksidasyondan korumak için ince bir tabaka oluşturacak şekilde etanol eklenmiştir (Yuvakkumar ve ark., 2011).

Mevcut sentezlenen nano demir SEM ve XRD işlemleri için ilgili laboratuvarlara gönderilmiştir.

Bitkilere verilmek için hazırlanan nano demirler sulu çözelti halinde hazırlanmıştır. İşlem yukarıda anlatılan ile aynı olup tek farkı etanol eklenmemiştir. Bunun sebebi etanolün bitkiye zarar verebilme ihtimalidir. Oksidasyonun önüne geçebilmek için de sentezden hemen sonra zaman kaybetmeden çıkan ürünler bitkiye uygulanmıştır. Bitkilere verilmek için hazırlanan nano demirlerin deney düzeneği aşağıdaki şekilde (Şekil 3.4) mevcuttur.





Şekil 3.4. Bitkilere uygulanmak için hazırlanan nano demir sentezleme deney düzeneği.

### 3.2. Sentezlenen Sıfır Değerlikli Nano Demirlerin ve Ticari Demir Gübrelere Soya Fasulyesine Uygulanması

Deneyde soya fasulyesinin seçilmesinin sebebi, bu bitkinin demir eksikliğine karşı duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. Deney,  $25 \pm 1$  °C’de gerçekleştirilmiş olup, eşit oranda karıştırılmış 1,3 kg toprak kum karışımı plastik kaplara konulup Atakişi türü soya fasulyesi ekilmiştir. Toprağın özellikleri pH =7,81, tuzluluk oranı 360,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , kireç oranı ise %3,86’dır.

Sera denemesi 3 tekrarlamalı ve 3 farklı dozda uygulanmıştır. Araştırmada 3 farklı dozda (0 / 15 / 30  $\text{mg kg}^{-1}$ ) nano  $\text{Fe}^0$ , FeEDDHA ve  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kullanılmıştır. Gübreleme işlemi tüm demir çeşitleri ve tüm dozlar için topraktan uygulanmıştır. Deney, tohum ekiminden sonra beş haftada sonlandırılmıştır. Hasat edilen bitkilerde, bitki boyu, taze bitki ağırlığı, kuru bitki ağırlığı, kök uzunluğu, taze kök ağırlığı, kuru kök ağırlığı ve ortalama yaprak sayısı incelenmiştir. Uygulama yapılan bitkiler aşağıdaki şekillerde görülmektedir (Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7).



Şekil 3.5. Deneyde kullanılan soya fasulyeleri (1)



Şekil 3.6. Deneyde kullanılan soya fasulyeleri (2)



Şekil 3.7. Deneyde kullanılan soya fasulyeleri (3)



Şekil 3.8' de deneyde kullanılan soya fasulyelerinin yaprakları detaylı bir şekilde gösterilmektedir.



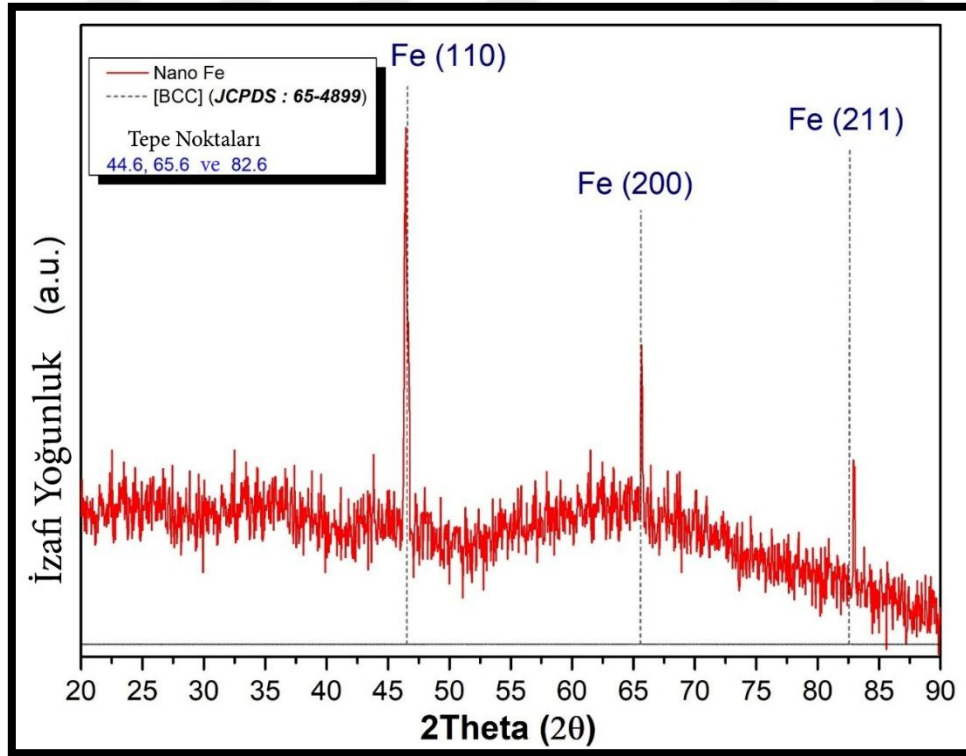
Şekil 3.8. Deneyde kullanılan soya fasulyesi yaprağı.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Sıfır Değerlikli Nano Demir XRD Analizleri

X ışınları kırınımı spektroskopisi (XRD) ile numuneye zarar vermeden kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi sahibi olabileceğimiz, tahribatsız faz ve kimyasal analiz metodudur. Bununla birlikte yapmış olduğumuz XRD analizinde sırasıyla baseline oldukça gürültülüdür, bunun nedeni ise nano parçacıkların ve nano fazların numune içerisinde fazla olmasıdır. Numune nano yapıya gittikçe pik salınımları artmaktadır. Pik diyagramında 44,6 - 65,6 ve 82,6 gibi 3 önemli keskin pik göze çarpmaktadır (Şekil 4.1). JPDS65-4899 katalog verisine göre bu pikler demir piklerine ve bu demir yapısının ise hacim merkezli kübik sisteme (BCC) uyduğu görülmektedir. Bu verilen ya da tespit edilen piklerin dışında bir girişim ya da pik bulunmamaktadır. Analiz, sentezden yaklaşık olarak 2 ay sonrasında gerçekleştirilmesine rağmen yapı içerisinde hiçbir demir oksit yapısına rastlanmamıştır. Bu veriler ışığı altında nano demirin saf olarak elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.1. Nano demir partiküllerin XRD diyagramı.

Scherrer denkleminde göre parçacık boyutları hesaplanmıştır. Denklem, Eş. 4.1’de verilmektedir.

$$\tau = \frac{k * \lambda}{B * \cos\theta} \quad (4.1)$$

$\tau$  = Kristal büyüklüğü

$k$  = Kristal biçimine bağlı bir sabit genellikle 0,89 alınır

$\lambda$  = x-ışını dalga boyu (1,54 Å)

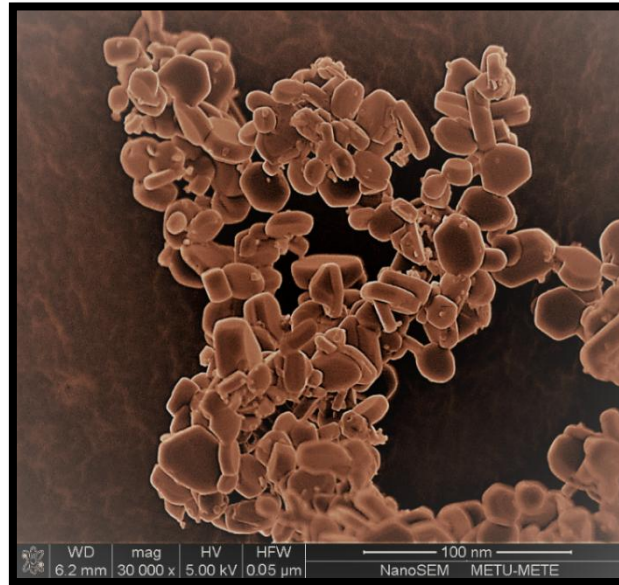
$B$  = FWHM (full width at half max) pikin yarısındaki maksimum genişlik (0,0592 Å°)

$\theta$  = Bragg açısı

Scherrer denkleminde göre,  $\theta=44,6$  pik noktasındaki veriler kullanılarak yapılan hesaplamada nano yapıları parçacıkların boyutları 25 nm civarında bulunmuştur.

#### 4.2. Sıfır Değerlikli Nano Demir SEM Analizleri

SEM analizleri neticesinde aglomerasyondan bağımsız ancak manyetik etkiler ile yan yana tutunan demir parçacıkları şekilde görülmektedir. Bununla birlikte parçacıkların boyutları 10 nm ile 30 nm arasında değiştiği gözlemlenmekle birlikte bir önceki XRD verileri ile uyum içindedir. Bu parçacık dağılımı bitkilerin özellikle soyanın stomalarından (2µm) ya da odunsu dokudan (1µm) kolaylıkla geçmesini sağlayabilecek boyuttadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Nano demir partiküllerin SEM görüntüsü.

### 4.3. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin Gövde Analizleri

Hasat edilen bitkilerin gövde analizleri ve resimleri Şekil 4.3'te verilmektedir. Düşük miktardaki (15 ppm) dozajlamanın bitki üzerindeki etki farklarına bakılınca, nanoFe içeren örneklerin bariz boy üstünlükleri gözle görülür bir şekilde farklılıkların olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kontrol numunesine göre %18 daha fazla boy uzaması olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Kontrol bitkisi ve 15 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin tüm gövdeleri.

Yüksek miktardaki (30 ppm) dozajlamanın bitki üzerindeki etki farklarına bakılınca, NanoFe içeren örneklerin ortalama boy uzaması gözle görülür bir şekilde fazladır (Şekil 4.4). Bununla birlikte tüm diğer örneklerinde boyları artan demir konsantrasyonu ile uzamıştır. Ancak bu uzama oranları düşük oranlardaki dozajlamadaki nanoFe'den daha azdır. Bu veriler ile şöyle bir yorum yapılabilir; NanoFe düşük ve yüksek dozajlama miktarlarında da etkin olduğu görülmesiyle birlikte düşük dozajları bile boy uzamasında diğer demir kaynaklarının yüksek dozajlarından daha da etkili olduğu düşünülmektedir.





Şekil 4.4. Kontrol bitkisi ve 30 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin tüm gövdeleri.

Nano demir, inorganik demir ve organik demir içeren gübrelerle beslenen bitkilerin, kontrol bitkisine göre 15 ppm ve 30 ppm dozlarındaki ortalama uzunlukları Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

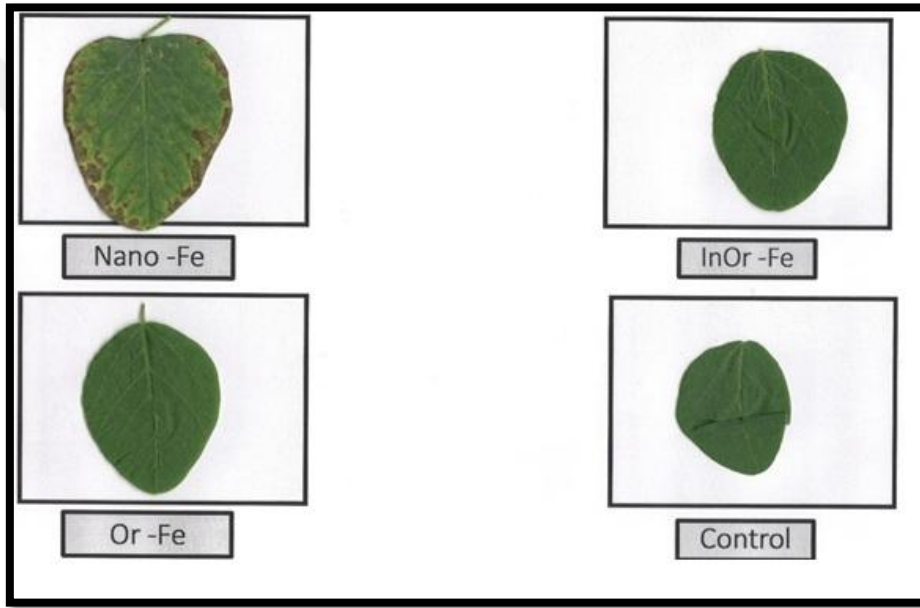
Çizelge 4.1. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin gövde boyları

Örnek Adı	Örnek Sayısı	Ortalama Uzunluk
<b>Kontrol</b>	16	61,25 cm
<b>15 ppm</b>		
Nano Fe	16	72,50 cm
InOr Fe	16	64,75 cm
Or-Fe	16	68,75 cm
<b>30 ppm</b>		
Nano Fe	16	74,75 cm
InOr Fe	16	69,25 cm
Or-Fe	16	70,50 cm

#### 4.4. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin Yaprak Analizleri

15 ppm nano demir, inorganik demir ve organik demir içeren gübrelerle beslenen bitkilerin ve kontrol bitkisinin hasat edilen yaprak resimleri Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

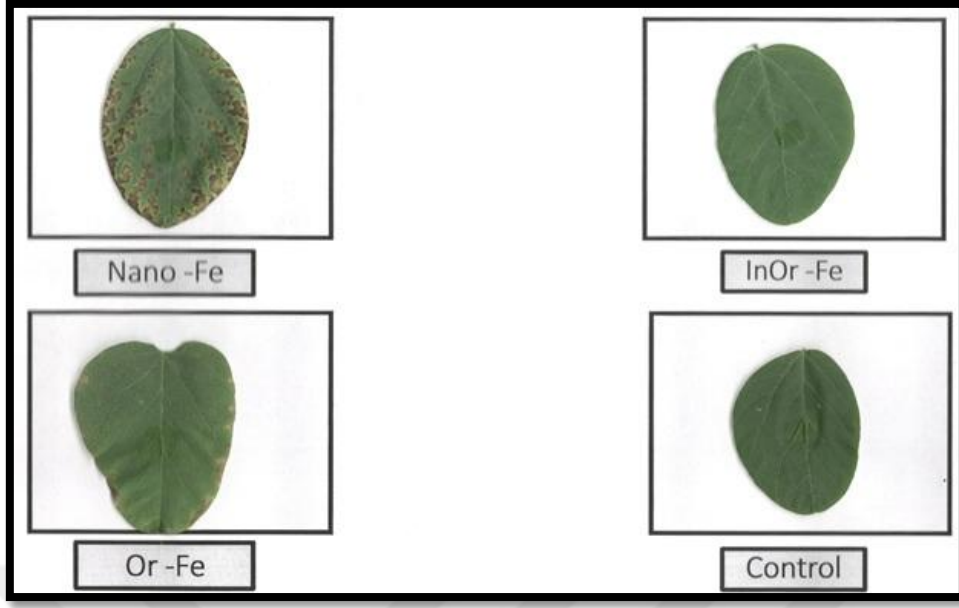
Düşük miktardaki (15 ppm) dozajlamanın bitki üzerindeki yaprak şekil büyüklük gibi etki farklarına bakılınca, NanoFe içeren örneklerin bariz bir şekilde farklılıkların olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kontrol numunesine göre %12 daha fazla boy uzaması olduğu görülmektedir. Ayrıca bitkinin sahip olduğu toplam yaprak sayısı 1,3 kat daha fazladır.



Şekil 4.5. 15 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin yaprakları.

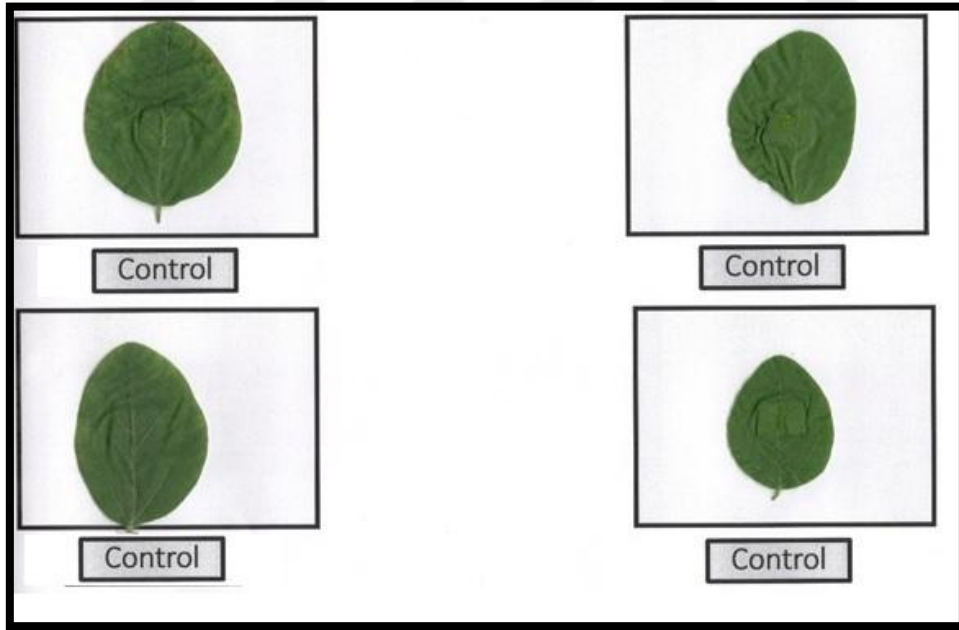
30 ppm dozajlamanın bitki yaprakları üzerine etkileri şunlardır. Or-Fe yaprak genişlikleri nano demire göre daha fazla olmasının nedeni ise Fe-EDDHA şelatının demir beslemesinden dolayı yaprakların aya diye tabir edilen açıklıklarının arttırmasıdır. Öte yandan demir içeren örneklerde fazla demir içermesinden dolayı kenar büyüme yerlerinde zehirlenmeler nedeni ile çürümeler gibi  $Fe_2O_3$  birikimleri görülmektedir. Muhtemelen daha fazla yaprak genişlemesine bu çökelti engel olmaktadır.

30 ppm nano demir, inorganik demir ve organik demir içeren gübrelerle beslenen bitkilerin ve kontrol bitkisinin hasat edilen yaprak resimleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. 30 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin yaprakları.

Kontrol grubu bitkilerin yapraklarının resimleri Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Kontrol grubu yaprakları.

Nano demir, inorganik demir ve organik demir içeren gübrelere beslenen bitkilerin, kontrol bitkisine göre 15 ppm ve 30 ppm dozlarındaki ortalama yaprak sayısı Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

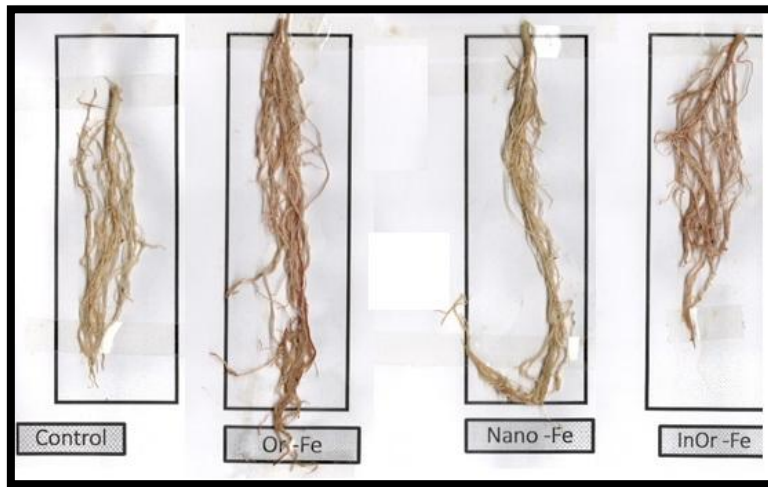
Çizelge 4.2. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin yaprak genişlikleri

Örnek Adı	Örnek Sayısı	Ortalama Genişlik	Ortalama Yaprak Sayısı
<b>Kontrol</b>	16	2,3cm	18
<b>15 ppm</b>			
Nano Fe	16	2,3cm	29
InOr Fe	16	2,3cm	25
Or-Fe	16	2,3cm	27
<b>30 ppm</b>			
Nano Fe	16	2,3cm	18
InOr Fe	16	2,3cm	21
Or-Fe	16	2,3cm	24

Bir önceki boy analizleri ile değerlendirildiğinde etkin demir konsantrasyonlarının kullanımları göz önüne alındığında, nano demir kullanımının yaprak sayısının artışında etkili olduğu saptanmıştır. Ancak nano demirin konsantrasyonu iki katına çıktığında ise yaprak sayısı düşmektedir.

#### 4.5. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin Kök Analizleri

Şekil 4.8’de, kontrol grubunun ortalama kök uzunlukları görülmektedir. Ortalama kök uzunluğu hesapları için tüm 16 örneğin her birinden 16 adet kök alınmış ve ortalama uzunlukları hesaplanmıştır.



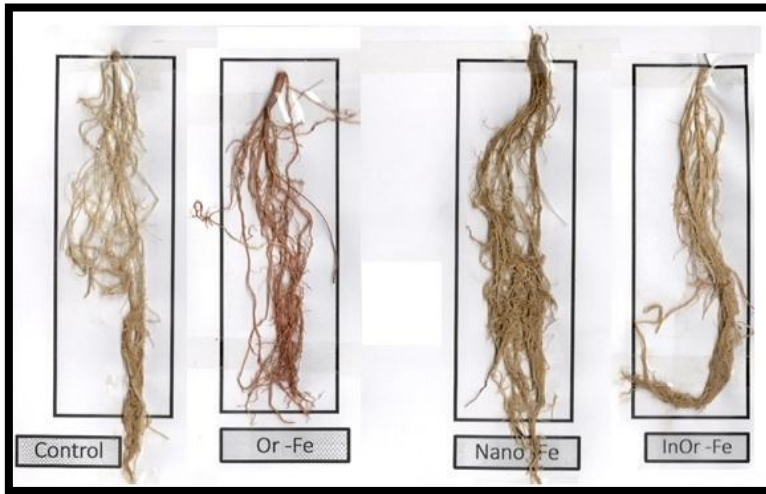
Şekil 4.8. Kontrol grubu bitkilerinin kökleri (0 ppm).

Düşük miktardaki (15 ppm) dozajlamanın bitki üzerindeki etki farklarına bakılınca, nano demir içeren örneklerin ortalama kök boy uzaması gözle görülür bir şekilde uzun ve kalınlaşma oranı yüksektir (Şekil 4.9). Bununla birlikte tüm diğer örneklerinde boyları artan demir konsantrasyonu ile uzadığı görülmektedir.



Şekil 4.9. 15 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin kökleri.

Yüksek miktardaki (30 ppm) dozajlamanın bitki üzerindeki etki farklarına bakılınca, nano demir içeren örneklerin ortalama kök boy uzaması gözle görülür bir şekilde fazladır (Şekil 4.10). Bununla birlikte tüm diğer örneklerinde boyları artan demir konsantrasyonu ile uzamıştır ancak bu uzama oranları düşük oranlardaki dozajlamadaki nano demirden daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. 30 ppm çeşitli demir kaynağı içeren bitkilerin kökleri.

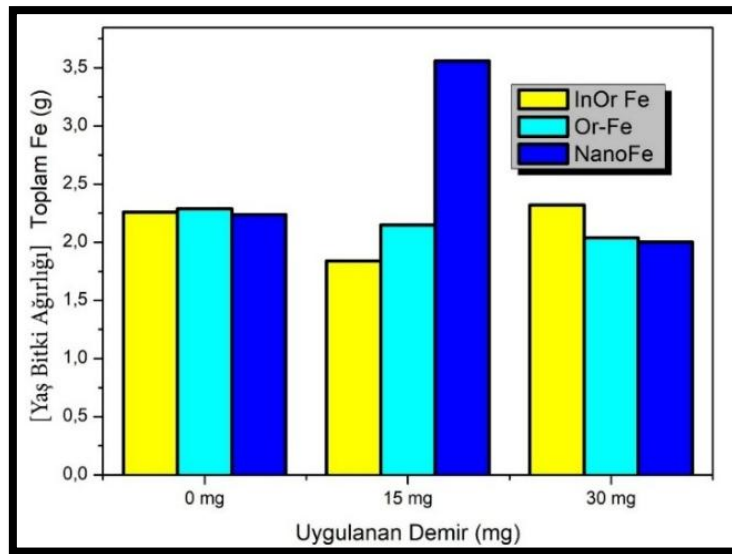
Nano demir, inorganik demir ve organik demir içeren gübrelerle beslenen bitkilerin, kontrol bitkisine göre 15 ppm ve 30 ppm dozlarındaki ortalama kök uzunlukları Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin kök uzunlukları

Örnek Adı	Örnek Sayısı	Ortalama Uzunluk
<b>Kontrol</b>	16	9,5 cm
<b>15 ppm</b>		
Nano Fe	16	18 cm
InOr Fe	16	11 cm
Or-Fe	16	13 cm
<b>30 ppm</b>		
Nano Fe	16	10 cm
InOr Fe	16	9 cm
Or-Fe	16	10 cm

#### 4.6. Farklı Demir Kaynakları İçeren Bitkilerin AAS İle Demir Miktarı Analizleri

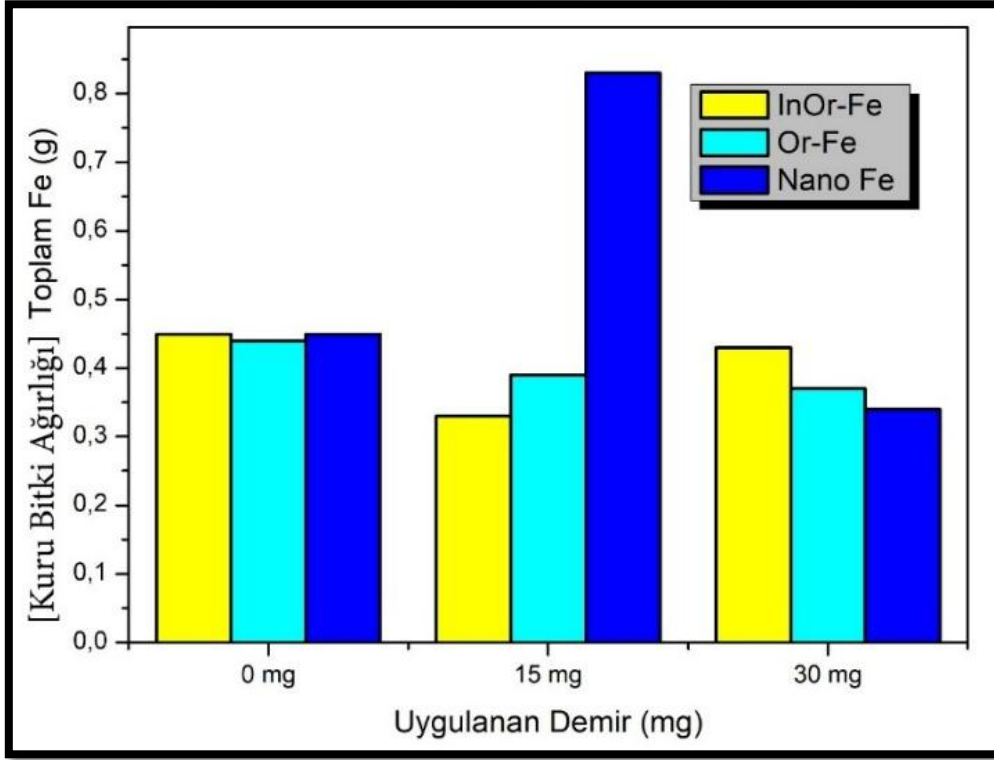
AAS sonuçlarına göre ıslak gövdedeki demir analizlerinde çok büyük farklılıklar görülmemektedir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile yaş bitkideki oranı.

15 ppm demir uygulamasında nano demirin en fazla demir miktarına sahip olduğu, ancak 30 ppm de ise bunun analizinde düşüş görülmektedir bunun nedeni ise demir miktarının tez konusu dışında olan biyoaktivitelerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

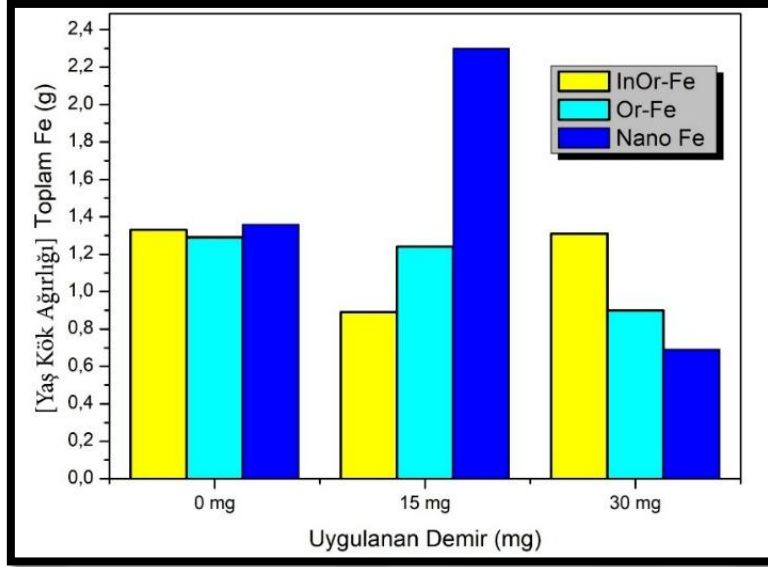
AAS sonuçlarına göre kuru gövdedeki demir analizlerinde çok büyük farklılıklar ilk seri kontrol grubunda görülmemektedir (Şekil 4.12). 15 ppm demir uygulamasında nano demirin en fazla demir miktarına sahip olduğu ve bir önceki analizi destekleyen sonuçlar görülmektedir, ancak 30 ppm de ise bunun analizinde düşüş görülmektedir bunun nedeni ise demir miktarının daha önce söylendiği gibi biyoaktivitelerden kaynaklanabildiği düşünülmektedir.



Şekil 4.12. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile kuru bitkideki oranı.

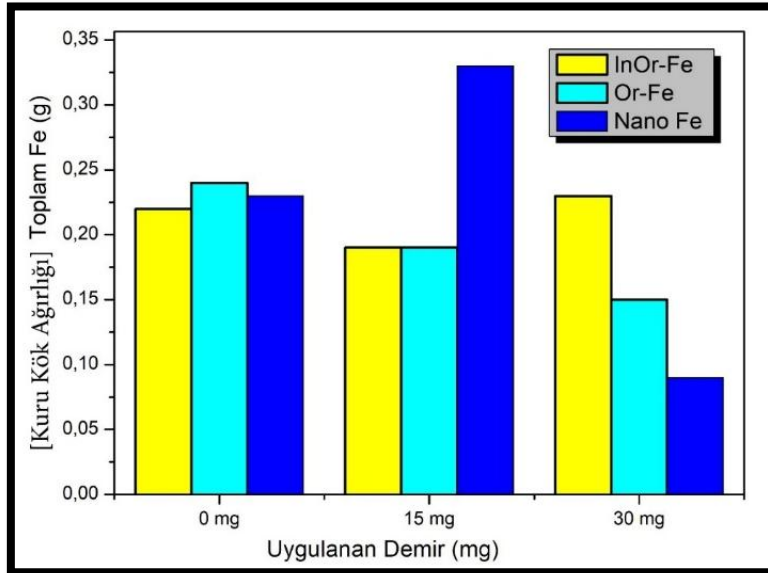
AAS sonuçlarına göre yaş kökteki demir analizlerinde çok büyük farklılıklar ilk seri kontrol grubunda görülmemektedir (Şekil 4.13). 15 ppm demir uygulamasında nano demirin en fazla demir miktarına sahip olduğu bir önceki analizi destekleyen sonuçlar görülmektedir, ancak 30 ppm'de bunun analizinde düşüş görülmektedir, bunun nedeni ise demir miktarının daha önce söylendiği gibi biyoaktivitelerden kaynaklanabilir.





Şekil 4.13. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile yaş kökteki oranı.

AAS sonuçlarına göre kuru kökteki demir analizlerinde çok büyük farklılıklar ilk seri kontrol grubunda görülmemektedir (Şekil 4.14). 15 ppm demir uygulamasında nano demirin en fazla demir miktarına sahip olduğu bir önceki analizi destekleyen sonuçlar görülmektedir, ancak 30 ppm'de bunun analizinde düşüş görülmektedir, bunun nedeni ise demir miktarının daha önce söylendiği gibi biyoaktivitelerden kaynaklanabileceğidir.



Şekil 4.14. Farklı demir kaynakları içeren bitkilerin AAS ile kuru kökteki oranı.





## 5. SONUÇLAR

Artan dünya nüfusunun ihtiyaçlarının karşılanması için gübre kullanımı kaçınılmazdır ancak gübreler, tarımsal üretim sonucu topraktan eksilen bitki besin maddelerini tekrar toprağa kazandıran ve toprağın verimini artıran maddeler olmasına rağmen bilinçsiz ve çok yoğun şekilde kullanılması ise toprağın fiziksel yapısının bozulması, toprak içindeki organizmaların canlılığının yitirilmesine, üretilmek istenen besin maddesinin dengesinin bozulmasına, tuzlanma ve çoraklaşma gibi çevre sorunlarını beraberinde getirebilmektedir. Bu olgunun çözülmesi için nano gübreler yeni bir çalışma olgusu olarak ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte birçok insan hastalığının kaynağı demir eksikliklerinden kaynaklanmaktadır. Demir eksikliğinin en büyük nedenlerinden birisi bitkilerin yeterli demir oranına sahip olmadığı düşünülmektedir. Bu demir eksikliği bitkilerde hem değişik hastalıklara hem de yukarıda bahsedildiği gibi bozukluklara sebep olmaktadır. Bu tezin amacı bitkilerin demir eksiklerini gidermek için nano teknolojinin kullanılmasını sağlamak ve bitkideki demir miktarını mevcut duruma göre artırabilmektedir. Bitkilerdeki demir miktarının artışı da dünyadaki açlık oranının düşürülebilmesinde önemli ölçüde katkı sağlayabileceği öngörülmektedir.

Son yıllarda, demir nano partikülleri üretmek, nano parçacık yüzey özelliklerini değiştirmek, bu alandaki saha çalışmalarının verimliliğini arttırabilmek için çeşitli sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Bu tezde sıvı fazda indirgeme metodu ile nano demir başarı ile sentezlenmiştir. Sentezlenen demir partikülleri XRD analizleri ile saf demir formunda olduğu SEM analizleri ile ise yaklaşık partikül boyutlarının 25 nm civarında olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte sentezlenen demir parçacıklarının tarımsal performansı için farklı demir kaynakları ile aynı şartlarda karşılaştırılmıştır. Toplam kök analizleri içeren sonuçlara göre, Nano Fe'nin en iyi kök saçaklanma ve uzama miktarına sahip olduğu görülmektedir. Bu uzama miktarının 15 ppm dozajında maksimum olduğu saptanmıştır. Düşük miktardaki (15 ppm) dozajlamanın bitki üzerindeki etki farklarına bakılınca, NanoFe içeren örneklerin ortalama kök boy uzaması gözle görülür bir şekilde fazladır. Bununla birlikte tüm diğer örneklerinde boyları artan demir konsantrasyonu ile uzamıştır. Ancak bu uzama oranları düşük oranlardaki dozajlamadaki nanoFe den daha azdır. Etkin demir konsantrasyonlarının kullanımları göz önüne alındığında, nanoFe kullanımının yaprak sayısının artışında etkili olduğu saptanmıştır. Ancak nano demirin

konsantrasyonu iki katına çıktığında ise yaprak sayısı düşmektedir. Toplam demir AAS analizlerine göre ise Nano-Fe'nin oldukça tatminkâr şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu analize göre ise kuru-yaş gövde/kök demir analizlerinde çok büyük farklılıklar ilk seri kontrol grubunda görülmemektedir. Ancak 15 ppm dozunda demir uygulamasında, 15 ppm dozundaki nano demirin en fazla demir miktarına sahip olduğu bir önceki analizi destekleyen sonuçlar görülmektedir. 30 ppm dozunda ise demir içeriğinde düşüş olduğu görülmektedir. Bu düşüşün sebebinin ise demir miktarının bitki için fazla olabileceğinden ötürü bitki açısından negatif bir etki yaptığı düşünülmektedir. Ayrıca bu durumun bioaktivitelerinden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, nano gübrelerin kullanılmasının, soya fasulyesi büyümesi üzerinde 30 ppm dozundan daha düşük dozlarda uygulanmasının faydalı olacağı önerilmektedir. Diğer taraftan bazı araştırmacılar tarım arazilerinde kullanılan aşırı nano materyal dozlarının canlı organizmalar ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olabileceğini bildirmişlerdir. Bu sebeple nano gübre kullanımında dozajlamanın çok hassas yapılması gerekmektedir.

Bu sonuçlar ışığında sıvı fazda indirgeme yöntemi ile sentezlenen nano demir parçacıklarının demir eksiklikleri ve demir ihtiyaçları konusunda bir alternatif olarak kullanılabilmesi bu çalışmada ortaya koyulmuştur.

Bu çalışmanın sonuçlarının bu noktada bir farkındalık oluşturabileceği ve gelecekte benzer araştırmacılar için faydalı olabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2002. *Sulama ve Gübreleme*. Hasad Yayıncılık, İstanbul. 224.
- Anonim, 2015. *Kompost El Kitabı*. İstaç Yayıncılık, İstanbul. 269.
- Anonim, 2017a. Gübre nedir?  
[http://www.organicul.com/bilgi\\_Gubre.Nedir\\_15\\_tr.html](http://www.organicul.com/bilgi_Gubre.Nedir_15_tr.html). Erişim tarihi: 17.12.2017.
- Anonim, 2017b. Gübre ve gübreleme.  
[http://www.tarimkutuphanesi.com/GUBRE\\_VE\\_GUBRELEME\\_00275.html](http://www.tarimkutuphanesi.com/GUBRE_VE_GUBRELEME_00275.html).
- Anonim, 2017c. Nanoteknoloji hakkında genel bilgiler.  
<http://www.wikizero.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvTmFub3Rla25vbG9qaQ>. Erişim tarihi: 24.12.2017
- Anonim, 2017d. What is nanotechnology? How it started?  
<https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>. Erişim tarihi: 24.12.2017.
- Anonim, 2018. Üre hakkında genel bilgiler.  
<http://www.wikizero.info/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvw5xyZQ>. Erişim tarihi: 02.05.2018.
- Baykara, T., 2016. *Nanoteknolojiler Dünyasına Doğru*. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara. 456.
- Borel, J., Buffat, P., 1976. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A (General Physics)*, **13**(6): 2287-2298.
- Cook, S., 2009. *Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites*. (MSc. thesis). Jackson State University, Mississippi, United States of America.
- Ece, A., Karaman, M., 2004. Organik Tarımda Bitki Besleme. *Türkiye 3. Gübre Kongresi*. 11-13 Ekim 2004, Tokat. 713-724.
- Erkoç, Ş., 2007. *Nanobilim ve Nanoteknoloji*. Odtü Yayıncılık, Ankara. 113.
- Joseph, T., Morrison, M., 2006. *Nanotechnology in Agriculture and Food*. European Nanotechnology Gateway. United Kingdom. 14.
- Gözener, B., Sayılı, M., Yurdabakan, M., 2016. Önemli ürünlerde gübre kullanım durumu: Tokat ili Kazova yöresi örneği. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **33**(2): 41-47.
- Güler, S., 2006. Dünya ve Türkiye'de gübre tüketimindeki gelişmeler. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **21**(2): 243-248.
- Madran, N., 1970. *Gübreler ve Kullanılışı*. T.C. Tarım Bakanlığı, Ankara. 52.
- Özdemir, A., Kahraman, S., 2010. *Toprak Bilgisi ve Bitki Besleme*. (kitap, basılmamış) 32.
- Raab, C., Simko, M., Fiedeler, U., Nentwich, M., Gazso, A. 2011. Production of nanoparticles and nanomaterials. *Institute of Technology Assesment of the Austrian Academy of Science*, **6**: 1-4.
- Roming, A., 2004. Nanotechnology: Scientific challenges and societal benefits and risks. *Metallurgical and Materials Transactions*, **35**(12): 3641-3648.
- Schmid, G., 2008. *Nanotechnology*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. 310.
- Schulenburg, M., 2008. *Nanoparticles-small Things Big Effects, Opportunities and Risks*. Federal Ministry of Education and Research, Bonn, Germany. 60.

- Yuvakkumar, R., Elango, V., Rajendran, V., Kannan, N., 2011. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. *Digest Journal of Nanometaterials and Biostructures*, **6**(4): 1771-1776.
- Zabunoğlu, S., Karaçal, İ., 1986. *Gübreler ve Gübreleme*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara. 330.



## ÖZ GEÇMİŞ

1986 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2009 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nde Makine Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2014 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2013 yılında İller Bankası Van Bölge Müdürlüğünde çalışmaya başladı ve halen Teknik Uzman olarak görev yapmaktadır.





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

Tarih: 05/09/2018

Tez Başlığı / Konusu: **Sıfır Değerlikli Nano Demir Sentezi ve Sıfır Değerlikli Nano Demirin Bitkilerde Demir Gübresi Olarak Kullanımının Araştırılması.**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 55 sayfalık kısmına ilişkin, **05/09/2018** tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezim benzerlik oranı % **1 (BİR)**'dir.

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 kelimeden 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.

05/09/2018  
İmza

Adı Soyadı: **Murat SEDEF**

Öğrenci No: 149101067

Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği ABD.

Programı: Makine Mühendisliği Yüksek Lisans


Statüsü: Y. Lisans  Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
UYGUNDUR

Dr. Öğr. Üyesi  
**Halil İbrahim YAVUZ**



**ENSTİTÜ ONAYI**  
UYGUNDUR

  
Murat SEDEF  
Enstitü Müdürü  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)