T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİ ATIKLARINDAN YAVAŞ SALINIMLI GÜBRE ÜRETİMİ İÇİN KİTOSAN KAPSÜL HAZIRLAMA

Sema TOFAN ATALAY

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sema TOFAN ATALAY tarafından hazırlanan **"Bitki Atıklarından Yavaş Salınımlı Gübre Üretimi İçin Kitosan Kapsül Hazırlama"** adlı tez çalışması 10/09/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Erol PEHLİVAN	……..
Danışman Prof. Dr. Gülşin ARSLAN	……..
Üye Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN	……..
Üye Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT	……..
Üye Doç. Dr. Serpil EDEBALİ	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait GEZGİN
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından BAP-18201101 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BİTKİ ATIKLARINDAN YAVAŞ SALINIMLI GÜBRE ÜRETİMİ İÇİN KİTOSAN KAPSÜL HAZIRLAMA

Sema TOFAN ATALAY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2020, 131 Sayfa

Jüri
Danışman Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN
Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT
Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

Gübre üretiminde dünyadaki rezervi sınırlı olan fosfat kaynakların hızla tükenmekte oluşu, yan ürün ve artıkları değerlendirecek yeni proseslerin geliştirilmesine yol açmıştır. Hızlı çözünen klasik gübrelerin ekonomik kayıplar yanında çevre kirlenmesine de yol açması yavaş salınımlı gübrelerin kullanımını gerekli hale getirmiştir. Organik gübreler, toprak düzenleyiciler ve enzim içerikli ürünlerin kullanımı; tarımsal verimliliğin artırılması, toprak yapısının iyileştirilmesi, insan sağlığının korunması ve çevre kirliliğinin önlenmesi amacıyla yaygınlaşmıştır. Son yıllarda tarımsal faaliyetlerde, organik ve yavaş salınımlı gübrelerin kullanılması çevresel ve ekonomik açıdan önem arz etmektedir. K-struvit, $KMgPO_4.6H_2O$ yapısına sahip, zengin potasyum ve fosfor içeriğinden dolayı tarımda gübre olarak kullanım potansiyeli yüksek ve düşük çözünürlüğü sebebiyle yavaş salınım özelliğine sahip katı bir maddedir.

Bitki tohumları başta yağ sanayisi olmak üzere hammadde olarak geniş kullanıma sahiptir. Bitki tohumlarının yağlarının alınması sonucu elde edilen küspeleri doğrudan hayvan yemlerine katkı maddesi olarak ve öğütülerek de gıda katkı maddesi olarak kullanılmasına rağmen hala küspe atık miktarı çok fazladır ve çekirdek kabağı atıkları olarak sorun teşkil etmektedir. Bu tez kapsamında; kabak çekirdeği üretimi için yetiştirilen çekirdek kabağının, çekirdekleri alındıktan sonra ekonomik değeri bulunmayan ve endüstriyel olarak değerlendirilmeyen posasından yavaş salınımlı K-struvit elde edilerek organik nitelikte gübre olarak kullanılması ve çekirdek kabağı posasının tarımsal endüstriye geri kazandırılması amaçlanmıştır. Ayrıca; kabak çekirdeğinin yağı alındıktan sonra geriye kalan küspeden de yavaş salınımlı K-struvit elde edilmeye çalışılmıştır. Ekonomik değeri olmayan her iki atık da kurutulup, öğütüldükten sonra azot gazı atmosferinde pirolize tabi tutularak ve piroliz ürününün su ile ekstraksiyonuyla atıkların içerdiği potasyumun çözeltiye aktarılması sağlanmıştır. Piroliz ürününün sulu çözeltisine $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve $MgCl_2.6H_2O$ tuzları ilave edilerek, yavaş salınımlı gübre bileşeni olan potasyum magnezyum fosfat (potasyum-struvit, $KMgPO_4.6H_2O$) çöktürülerek elde edilmiş, proses şartları ve ürün karakteristikleri ortaya konulmuştur.

Çalışmada, çekirdek kabağı posasındaki yaklaşık %80 oranında potasyumun geri kazanımının sağlanarak K-struvit elde edilmiştir. K-struvit, FT-IR, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Öncelikle bitkilerin üretim periyodunun her aşamasında kullanılabilen yavaş salınımlı gübre üretimi için kitosan kapsüller hazırlanarak, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve sudaki salınımları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çekirdek kabağı (*Cucurbita pepo* L.), Kitosan, Kapsül, Potasyum struvit, Yavaş salınımlı gübre

ABSTRACT

Ph.D THESIS

PREPARATION OF CHITOSAN CAPSULE FOR SLOW RELEASE FERTILIZER PRODUCTION FROM PLANT WASTE

Sema TOFAN ATALAY

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2020, 131 Pages

Jury
Advisor Prof.Dr. Gülşin ARSLAN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN
Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT
Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALİ

The rapid depletion of phosphate resources, which have limited reserves in the world in fertilizer production, has led to the development of new processes to utilize by-products and residues. The fact that fast dissolving conventional fertilizers cause environmental pollution as well as economic losses has made the use of slow release fertilizers necessary. Use of organic fertilizers, soil conditioners and enzyme-containing products has become widespread to enhance agricultural productivity, improve soil structure, protect human health and prevent environmental pollution. In recent years, the use of organic and slow release fertilizers in agricultural activities has become environmentally and economically important. K-struvite is a solid substance with $KMgPO_4.6H_2O$ structure, it has high potential for use as a fertilizer in agriculture due to its potassium and phosphorus rich content, and it exhibits slow release feature due to its low solubility.

Plant seeds are widely used as raw materials, especially in the oil industry. The pulp obtained as a result of the extraction of oils from plant seeds is directly used as animal feed or as a food additive by grinding, the amount of pulp waste from the pumpkin seed is still too high and poses a problem. Within the scope of this thesis; it was aimed to obtain slow-release K-struvite from the pulp of the pumpkin grown for pumpkin seed production, which does not have economic value and is not exploited industrially after the seeds are removed, to use the pulp of the pumpkin as an organic fertilizer and to return the pumpkin pulp to the agricultural industry. Also; slow-release K-struvite was obtained from the remaining pulp after removing the oil from the pumpkin seed. The potassium in the wastes was recoverded by drying and grinding both wastes of no economic value, and then subjecting them to pyrolysis in nitrogen atmosphere and extracting the pyrolysis product in water. $NaH_2PO_4.2H_2O$ and $MgCl_2.6H_2O$ salts were added to the aqueous solution of the pyrolysis product, and potassium magnesium phosphate (potassium-struvite, $KMgPO_4.6H_2O$), which is a slow release fertilizer component, was obtained by precipitation, and the process conditions and product characteristics were demonstrated.

In the study, K-struvite was obtained by recovering approximately 80% of potassium in the pumpkin pulp. K-struvite was characterized by using FT-IR, XRD and SEM analyses. First of all, chitosan capsules were prepared for the production of slow-release fertilizers that can be used at every stage of the production period of the plants, the physical, chemical properties and the release profile of capsules in water were determined.

Keywords: Chitosan, Capsule, Pumpkin seed (*Cucurbita pepo* L.), Potassium struvite, Slow release fertilizer

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamın konusunun belirlenmesinde, planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirilmesine kadar her aşamasında, bilgi, tecrübe ve değerli önerileriyle her türlü rehberlik ve desteği sağlayan, kıymetli danışmanım Sayın Prof. Dr. Gülşin ARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle her daim yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. İdris SARGIN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmamı izleyen tez izleme komitesi üyeleri hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN ve Doç. Dr. Serpil EDEBALİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan ve maddi, manevi her türlü desteğini esirgemeyen aileme; tez süresince beni destekleyen, cesaretlendiren sevgili eşime ve bu süre zarfında beni sabırla bekleyen ikiz oğullarım Berat Emir ve Burak Enis'e göstermiş oldukları fedakârlıktan dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmamda soğuk press yöntemi ile yağı alınmış kabak çekirdeği küspelerini sağlayan, ZADE Vital yağ fabrikasından Melike KAVUN'a, tarlasında kalan posaları almamı sağlayan Konya bölgesi çifçilerine, doktora çalışmalarımda destek sağlayan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (BAP-18201101) teşekkür ederim.

Sema TOFAN ATALAY
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **6**

2.1. Çekirdek Kabağı 6
2.1.1. Anavatanı 6
2.1.2. Sınıflandırılması 6
2.2. Amonyum Struvit ve Potasyum Struvit 10
2.2.1. Amonyum Struvit ve Potasyum Struvit Oluşum Şartları 16
2.2.1.1. Molar oran 16
2.2.1.2. pH 17
2.2.2. Gübre Kaynağı Olarak: Struvit ve K-struvit 18
2.2.2.1. Bitki Besin Maddelerini Toprağa Salınım Davranışı 18
2.2.2.2. Değişen Toprak Özelliklerinde Struvitlerin Salınımı 19
2.2.2.3. Çevre Dostu Tarımsal Üretimde Struvitler 20
2.2.2.4. Gübre Olarak Kullanımda Struvitlerin Avantajları 21
2.3. Kitin ve Kitosan 22
2.3.1. Kitin ve Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları 25
2.3.1.1. Gıda Endüstrisinde Kullanımı 26
2.3.1.2 Kâğıt Endüstrisinde Kullanımı 26
2.3.1.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanımı 26
2.3.1.4 Kozmetik Alanında Kullanımı 26
2.3.1.5. Fotoğrafçılıkta Kullanımı 27
2.3.1.6. Atık Sularda Kullanımı 27
2.3.1.7. Analitik Uygulamalarda Kullanımı 27
2.3.1.8. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanımı 28
2.3.1.9. Farmakoloji Alanında Kullanımı 28
2.3.1.10. Tarım Endüstrisinde Kullanımı 28
2.3.1.10.1. Gübre ve Bitki Besin Maddesi Salınımında Kitosanın Kullanımı 30
2.3.1.10.2. Pestisit Salınımında Kitosanın Kullanımı 31
2.3.1.10.3. Herbisit Salınımında Kitosanın Kullanımı 32
2.3.1.10.4. Bitkilerde Gen Aktarımında Kitosanın Kullanımı 32
2.4. Kapsülleme 33
2.4.1. Kapsüllemede Kullanılan Biyopolimerler 36
2.4.1.1. Nişasta ve Türevleri 37
2.4.1.2. Selüloz ve Türevleri 38
2.4.1.3. Lignin 38
2.4.1.4. Sodyum Aljinat 39
2.4.1.5. Kitosanın Türevleri 39
2.4.2. Kitosan Kapsül Hazırlama Prosesleri 40

2.4.2.1. Emülsiyon Çapraz Bağlama ... 40
2.4.2.2. Emülsiyon Damlacık Birleşmesi ... 41
2.4.2.3. Çökelme Yöntemi ... 42
2.4.2.4. Eleme Yöntemi ... 43
2.4.2.5. İyonik Jelleşme Yöntemi ... 44
2.4.2.6. Ters Misel Yöntemi ... 44
2.4.2.7. Sprey Kurutma Yöntemi ... 45
2.4.3. Aktif Bileşenle Yüklenen Kitosan Kapsüllerin Salınım Kinetiği ... 46
2.5. Kontrollü veya Yavaş Salınımlı Gübreler ... 48

3. MATERYAL VE YÖNTEM ... 51

3.1. Materyal ... 51
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Malzemeler ve Cihazlar ... 51
3.1.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler ... 51
3.1.1.2. Kullanılan Cihazlar ... 52
3.2. Yöntem ... 52
3.2.1. Çekirdek Kabağı Artıklarının Temin Edilmesi, Analize Hazırlanması ve Kimyasal Karakterizasyonu ... 53
3.2.2. Piroliz ve Piroliz Ürünlerinden Potasyumun Ekstraksiyonu ... 55
3.2.3. Piroliz Ürününden Elde Edilen Ekstraktan K-Struvitin Çöktürülmesi ve Karakterizasyonu ... 56
3.2.4. Kitosan Kapsüllerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu ... 59
3.2.5. Hazırlanan Kitosan Kapsüllerin Salınım Oranlarının Belirlenmesi ... 61

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ... 62

4.1. Bazı Yağlık Tohum Küspelerinin Kimyasal Karakterizasyonu ... 62
4.2. Çekirdek Kabağı (*Cucurbita pepo L.*) Posasının Kimyasal İçeriğinin Belirlenmesi ... 62
4.3. Çekirdek Kabağı Posasının Piroliz Sıcaklığının Belirlenmesi ... 63
4.4. Elde Edilen K-Struvitlerin Kimyasal Karakterizasyonu ... 65
4.5. Kitosan Kapsüllerin Kimyasal Karakterizasyonu ... 83
4.6. Kitosan Kapsüllerin Zamana Karşı Salınım Oranları ... 98

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ... 102

5.1 Sonuçlar ... 102
5.2 Öneriler ... 104

KAYNAKLAR ... 105

ÖZGEÇMİŞ ... 131

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat Derece
mg / L	: Miligram / Litre
g / L	: Gram / Litre
M	: Molar; mol / L
N	: Normalite
Nm	: Nanometre
µ	: Mikron
µm	: Mikrometre
%	: Yüzde
kW	: Kilo Watt
L / min	: Litre / dakika
MHz	: Mega Hertz

Kısaltmalar

NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ca	: Kalsiyum
K	: Potasyum
P	: Fosfor
Mg	: Magnezyum
N	: Azot
Fe	: Demir
Zn	: Çinko
Cu	: Bakır
Mn	: Mangan
EDTA	: Etilen daimin tetra asetik asit
$MgKPO_4$	: Magnezyum potasyum fosfat
$MgNH_4PO_4$	: Magnezyum amonyum fosfat
H_2SO_4	: Sülfirik asit
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
H_3BO_3	: Borik asit
$MgCO_3$	: Magnezyum karbonat
$Mg(OH)_2$	: Magnezyum hidroksit
MgO	: Magnezyum Oksit
$MgSO_4$	: Magnezyum sülfat
NH_3	: Amonyak
N_2O	: Diazot monoksit
MAP	: Magnezyum Amonyum Fosfat
MPP	: Magnezyum Potasyum Fosfat
PVA	: Polivinil alkol
CHT	: Kitosan

CRF	: Kontrollü salınım gübresi
SRF	: Yavaş salınım gübresi
NPK	: Azot fosfor potasyum gübresi
QDs	: Kuantum Dotları
XRD	: X ışını difraksiyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
TGA	: Termogravimetrik/ Diferansiyel termal analiz
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını analizi
ISO	: International Standart

1. GİRİŞ

Bitkinin beslenmesinde gerekli olan kimyasal elementleri sağlamak için toprağa ilave edilen herhangi bir maddeye gübre denilir. Bitkiler, büyüme ve gelişmeleri için azot, potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum, demir, mangan, kükürt, çinko, bakır, bor gibi elementlere muhtaçtır. Tarım endüstrisi için; azot, fosfat ve potasyum içeren mineral gübreler, bitkilerin büyümesi için gerekli besini ihtiva eden maddelerdir. Bitkilerin gelişip büyüyebilmesi için besin kaynağının yanı sıra, aynı zamanda toprağın pH dengesini ve verimliliğinde de önemli rol oynarlar (Lubkowski ve Grzmil, 2007). Genellikle mineral gübreler topraktan ya da yapraktan uygulanan uygun konsantrasyon ve kombinasyonda ürün gelişimi için gerekli temel besin maddeleri azot (N), fosfor (P), potasyum (K) içeren inorganik bileşiklerdir (Corradini ve ark., 2010). Gübreleme ile toprağa verilen bitki besin elementlerinin hepsinin ayrı görevleri mevcuttur. Örneğin potasyum (K); kök büyümesinde ve protein sentezinde, azot (N); yaprak gelişimi, protein ve klorofil için, fosfor (P); kök, çiçek ve meyve oluşumu için gereklidir.

Nüfusun artmasıyla artan gıda üretimine paralel olarak mineral gübrelerin üretimi de artmıştır (Shaviv ve Mikkelsen, 1993). Ancak toprağa uygulanan azotun (N) yaklaşık %40-70'i, fosforun (P) %80-90'ı ve potasyumun (K) %50-70'i bitkiler tarafından alınmadan toprakta kayba uğrar. Bu durum; sadece ekonomik ve iş gücünde kayba neden olmaz, aynı zamanda önemli derecede çevre kirliliğine neden olmaktadır (Ombódi ve Saigusa, 2000). Toprakta gübrelerin düşük emilimi büyük sorunlara neden olur. Örneğin topraktaki azot (N) mikroorganizmalar tarafından kolayca çözünebilen nitratlara dönüştürülür, bu da hem yer altı hem de yeryüzü sularına sızarak; çocuklarda ve ruminant hayvanlarda methemoglabina, guatr, kalp hastalıkları ve doğum kusurları (Shaviv ve Mikkelsen, 1993) gibi rahatsızlıklara sebep olur. Aynı zamanda toprakta kayba uğrayan azot, %60 civarında diazot monoksit ve azot monoksit emisyonuna neden olur (OECD, 2000). Bu gazlar küresel ısınmaya sebep olan gazlardır (Liang ve ark., 2007). Azot kaybını azaltmak için toprağa uygulanan gübre miktarındaki artış toprağın pH ve tuzluluk oranını da olumsuz etkilemektedir.

Mineral gübrelerin bitkiler tarafından yeterince özümsenememesi, harcanan enerji ve insan gücü ekonomik açıdan kimyasal tarımın dengesini üretim sürecinde etkiler. Aynı zamanda mineral gübrelerin üretiminde yenilemeyen enerji (doğal gaz gibi) kaynaklarının kullanımı da önemli bir noktadır (Lubkowski ve Grzmil, 2007).

Bu kapsamda bitkilerin bitki besin maddelerinin emilimini arttırmak, gübre kayıplarını en aza indirgeyerek çevre kirliliğinin önüne geçmek için yapılması gerekenlerden bir tanesi de son zamanlarda önemi daha iyi anlaşılan yavaş salınımlı gübre üretimi olmuştur (Wu ve Liu, 2008).

Yavaş salınımlı gübrelerin ilk uygulaması 1965 yılında yapılmıştır. Yavaş salınımlı gübrelerin, bitkinin ihtiyacı olan bitki besin elementlerini (N, P, K gibi) bitkinin gereksinimi kadar karşılayarak etkinliği arttırdığı ve gübre uygulamasının en aza indirgendiği gözlemlenmiştir. Geleneksel bir gübrelemede 100-120 günlük ürün büyüme döngüsünde 2-3 kez gübre uygulaması yapılırken, yavaş salınımlı gübrenin bir defa uygulanması yeterlidir. Bu durum enerji tüketimini büyük ölçüde azaltırken bitki besin maddelerinin daha iyi kullanılması, gübre endüstrisi tarafından üretilmiş olan atık maddelerin azaltılması ve yenilemeyen enerji tüketiminin azaltılması gibi birçok avantajları söz konusudur (Lubkowski ve Grzmil, 2007). Ayrıca yavaş salınımlı gübreler diğer gübrelerle karşılaştırıldığında bitkinin verimini de arttırdığı gözlemlenmiştir (Shaviv ve Mikkelsen, 1993).

Yavaş salınan gübrelerle bitkinin gelişmesi için ihtiyaç duyulan bitki besin maddelerinin dozaj kontrolü sağlanmaktadır. Günümüzde bitkilerin besin ihtiyaçlarını karşılayacak yavaş salınım gösteren bununla birlikte ürün verimini arttıran ve çevreye dost, bitki besin kaybını azaltacak gübre geliştirmek öncelikli hale gelmiştir. Bitki atıklarının değerlendirilmesindeki gereklilik, organik gübre geliştirme çalışmalarında her geçen gün yeni bulgular sunmaktadır.

Çekirdek kabağı (*Cucurbita pepo* L.) kabakgiller (Cucurbitacea) familyası içinde ekonomik değeri yüksek olan türdür. Ülkemizde kabak yetiştiriciliği önemli bir yere sahiptir. Tarımının nispeten kolay olması, yarı kurak alanlarda da yetiştiriciliğinin yapılabilmesi, tohumlarının kolay muhafaza edilmesi gibi avantajlarından dolayı; kuruyemiş tüketim kültürüne sahip ülkemizde çekirdek kabağı tarımı her geçen yıl artmaktadır. Çekirdek kabaklarından, çekirdek kısımları ayrıldıktan sonra çok önemli miktarda (kabuk ve meyve eti ve küçük çekirdekler toplamı tüm kabağın %95'ini oluşturur) atık madde geriye kalmaktadır (Hashemi ve Razzaghzadeh, 2007). Bu atıkların bir kısmı sığır, koyun gibi işkembeli hayvanlar için kaba yem yapımında kullanılmakla beraber yine de büyük bir bölümü, çekirdek kısmı ayrıldıktan sonra tarlada ya da depolama alanlarında çürümeye terk edilmektedir. Çekirdek kabağının yüksek oranda potasyum içermesi organik gübre olarak kullanımını cazip kılmaktadır.

Bitki için besin değeri olan elementleri içeren su ve topraktaki çözünürlüğü diğer kimyasal gübrelere göre daha yavaş olan amonyum struvit ve potasyum struvit son yıllarda gübre olarak kullanılmaktadır. Bazı bölgelerde doğal olarak bulunan K-struvit yapı olarak amonyum struvitle eşdeğerdir. Amonyum struvit eşit molar konsantrasyonlarda magnezyum (Mg), amonyum (NH_4^+) ve fosfor (P) içeren ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) kristalin yapıda bir maddedir. Alkali şartlarda oluşurlar (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000). K-struvit ise yine eşit molar konsantrasyonlarda potasyum (K), magnezyum (Mg), ve fosfor (P) içeren altı adet su molekülüne sahip ($KMgPO_4.6H_2O$) beyaz renkli kristal maddedir. Amonyum struvit ve K-struvit yüksek alkali koşullarda çözünmezken, nötrala yakın ve asidik ortamlarda çözünür. Kristalizasyon yüksek alkali şartlarda meydana gelir. Amonyum Struvit ve K-struvit standart gübrelerle karşılaştırıldığında spesifik özelliklere sahip mükemmel bir gübredir (Liu ve ark., 2011b). Çevre dostu tarımsal üretimi sağlaması, maliyeti düşürerek kârı maksimize etmesi gibi birçok yararı söz konusudur.

Kapsülleme, bir katı partikülün, sıvı damlasının veya gaz kabarcığının bir film tabaka oluşturacak maddeyle kaplanmasıdır (Ghosh, 2006; Çimen, 2007). Kapsüllemenin amacı ve nedenleri: Sıvıların kolay taşınmasını sağlamak için katı hale getirmek, uçucu maddelerin buharlaşma kaybını azaltmak, istenmeyen tat ve kokuyu gizlemek, geçimsizliği gidermek, atmosfer koşullarından korumak, stabiliteyi arttırmak, etki süresini uzatmak ve kontrollü salan sistemleri üretmektir.

Kapsül hazırlayarak; tekstilde (Monllor ve ark., 2007), ilaç sektöründe (Berger ve ark., 2004); (Blasi ve ark., 2006), kozmetikte (Gomaa ve ark., 2010), sağlık ürünlerinde (Patel ve Patel, 2010) ve çok çeşitli dallarda klasik yöntemleri geride bırakarak daha hızlı ve kısa sürede etkili çözümler üretilmiştir. Örnek olarak; kapsül içeren konsantre yumuşatıcılar, dezenfektanlar, renk değiştiriciler, kapsül esanslar ve yağlar, zayıflatma ürünleri verilebilir. Buna ilaveten; tekstilde, kumaşlara yeni özellikler katma ve ısıl işlemde kolaylıklar sağladığı için bir çok tekstil ürünlerinin geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Övez ve Yuksel, 2002). Kapsüller, çözelti veya süspansiyon halindeki enzim veya proteinlerden başka, hücre özütleri, bakteriler, radyoaktif işaretli veya manyetik özellikte maddeler, kofaktörleri de içeren karmaşık enzim sistemleri, kontrollü ilaç salınım sistemleri, adsorban granülleri olarak ta kullanılmışlardır (Estevinho ve ark., 2013). Kapsüllemede kullanılan zarlar, sentetik veya biyolojik olabilir (Azeredo, 2005). Sentetik zarlar; selüloz nitrat, selüloz asetat, naylon, poliüretan olabilir. Biyolojik zarlar canlı sistemde parçalanabilen protein,

lipoprotein, lipit, poliakrilik asit, alginik asit gibi maddelerden oluşabilir. Kapsülleme ajanı olarak en sık bazı karbonhidratlar (nişasta, malt şekeri, dekstroz vb.), gumlar (arabik gum, akakia gum, alginate, karrageenans vb.), proteinler (süt, jelatin vb.) (Aghbashlo ve ark., 2012) ve kitosan (Gouin, 2004; Gharsallaoui ve ark., 2007) kullanılır. Kitosan, bitkisel kaynaklı nişastalar gibi hidrofilik, kirliliği önleyici ve gübrede yavaş salınım beklentisini karşılayan, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Doğal bir biyopolimer olan kitin, kabuklu canlılar, bazı mantarlar ve böceklerin destek malzemesidir. Kimyasal yapı olarak kitin aminopolisakkarit yapısına sahip, 2-asetamido-2-deoksi-β-D glukoz monomerlerinin β-(1→4) bağı ile birbirine bağlanmış polimerdir (Kumar, 2000). Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir. Kitosan, birçok organik reaksiyon (alkilleme, karboksilleme, sülfolama, schiff bazı, kuartarner tuz vs.) ile kolayca modifiye olabilen serbest amin gruplarını ve hidroksil gruplarını taşımasından dolayı, sentetik polimerlerden oldukça farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezlenmesinde büyük bir potansiyele sahiptir. Yapısındaki amin grupları nedeniyle asidik ortamda çözünür özelliğe sahiptir. Bu çözünürlük, zincir boyunca tekrarlanan grupların dağılımı ile de kontrol edilebilir. Ayrıca yapısındaki serbest amin grupları, kitosana katyonik bir polielektrolit olma özelliği de kazandırmaktadır. Kitin, selülozdan sonra biyosferde en bol bulunan polisakkarittir (Rudall ve Kenchington, 1973). Kimyasal olarak karbon-2 pozisyonunda hidroksil grubu yerine asetamit ya da amino gruplarının yer aldığı selülozun bir türevi olarak da düşünülebilir (Cabib ve ark., 1988). Kitosan; kitinin alkali deasetilasyonuyla üretilen, asidik şartlarda çözünebilen daha fonksiyonel bir türevidir. Kitin ve kitosan N-asetilglukozamin ve glukozamin rezidülerinden oluşur. Kitin-kitosan isimlendirilmesinde kitosanın kitine göre deasetilasyon derecesinin nispeten yüksek olması belirleyicidir (>%50) (Khor ve Lim, 2003).

Kitosanın biyouyumlu ve biyobozunur olması, toksik olmamasının yanısıra mükemmel adsorpsiyon özelliği (Muzzarelli ve ark., 2012) yaşamın birçok alanında kitosanı aranan bir biyopolimer haline getirmiştir (Khor ve Lim, 2003). Kitin ve dolayısıyla kitosan yenilenebilir doğal kaynaklar arasındadır ve günümüzde ecza sanayiinde (Aranaz ve ark., 2009), kozmetik ve biyomedikal ürünlerde (Ong ve ark., 2008), biyoteknolojide, ziraatta (Cota-Arriola ve ark., 2013) ve gıda endüstrisinin (Shahidi ve ark., 2019) birçok alanında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, su arıtımında, kâğıt (Allan ve ark., 1972) ve tekstil endüstrisinde (Park ve Kim, 2010) yaygın olarak tercih edilmektedir.

Bu çalışmada Konya bölgesinde kabak çekirdeği üretimi için yetiştirilen çekirdek kabağının, çekirdekleri alındıktan sonra ekonomik değeri bulunmayan ve endüstriyel olarak değerlendirilmeyen posasından yavaş salınımlı K-struvit elde edilerek organik nitelikte gübre olarak kullanılması ve çekirdek kabağı posasının tarımsal endüstriye geri kazandırılması amaçlanmıştır. Ayrıca; kabak çekirdeğinin yağı alındıktan sonra geriye kalan küspeden de yavaş salınımlı K-struvit elde edilmeye çalışılmıştır. Ekonomik değeri olmayan her iki atık da kurutulup, öğütüldükten sonra azot gazı atmosferinde pirolize tabi tutularak ve piroliz ürününün su ile ekstraksiyonuyla atıkların içerdiği potasyumun çözeltiye aktarılması sağlanmıştır. Piroliz ürününün sulu çözeltisine fosfor ve magnezyum tuzları ilave edilerek, yavaş salınımlı gübre bileşeni olan potasyum mağnezyum fosfat (potasyum-struvit, $KMgPO_4.6H_2O$) çöktürülerek elde edilmiş, proses şartları ve ürün karakteristikleri ortaya konulmuştur. Öncelikle bitkilerin üretim periyodunun her aşamasında kullanılabilen yavaş salınımlı gübre üretimi için kitosan kapsüller hazırlanarak, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve sudaki salınımları tespit edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çekirdek Kabağı

Kabak, *Cucurbitaceae* familyasından, *Cucurbita* cinsindendir (Kim ve ark., 2012). Meyvesi yenen sebzelerdendir. Çerezlik kabağın (*Cucurbita pepo L.*) turuncu çiçekleri, tüylü, büyük koyu yeşil yaprakları ve boyu 10 m'ye kadar varan uzun sarmaşıkları vardır. Sarı veya turuncu, yuvarlak veya uzun meyvelerin çapı 15-40 cm arasında değişir. En büyük meyveleri 30 kg ağırlığına kadar ulaşabilir (Robinson ve Decker-Walters, 1997).

2.1.1. Anavatanı

Kabağın ilk nerede yetiştirildiği bilinmemekle beraber Meksika'da kabak tohumları M.Ö. 7000 ile 5500 yılları arasında bulunmuştur. Bazı arkeologlar, evcilleştirilmiş türlerden C*ucurbita* cinsinin M.Ö. 10000 ile 8000 yılları arasında olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca farklı türler, Güney Amerika'nın farklı bölgelerinde evcilleştirilmiştir (Piperno ve Stothert, 2003). Kabaklar, Antartika hariç tüm kıtalarda yetiştirilebilirler. Uluslararası pazarda en büyük paya Meksika, Hindistan, ABD ve Çin sahiptir (Grabmann, 2009).

2.1.2. Sınıflandırılması

Ülkemizde ve dünyada kabakgiller familyasına giren çeşitlerde meyve yapılarına ve özelliklerine göre tür tanımlamaları yapılmıştır (Paris, 2001). Beş farklı yerli türü (*Cucurbita argrosperma*, *Cucurbita ficifolia*, *Cucirbita maxima*, *Cucirbita moschata*, *Cucirbita pepo*) ve on tane de yerli olmayan türü vardır (Robinson ve Decker-Walters, 1997; Blanco-Díaz ve ark., 2015). Ülkemizde kabakgil türlerinin büyük bir kısmı yetiştirilmekle beraber, üç çeşidin yetiştiriciliği yaygın olarak yapılmaktadır.

Cucurbita pepo L. (Sakız kabağı): Meyvesi silindir şeklinde olup etli kısmı beyazımsı renktedir. Anadolu da yaygın olarak yetiştirilen sakız kabakları bu türdendir. Çekirdekleri beyaz sert kabuklu oval biçimindedir.

Cucurbita moschata (Bal kabağı) : Ülkemizde bal kabağı olarak bilinen bu türün meyvelerinin etli kısmı turuncu renklidir.

Cucirbita maxima (Kestane kabağı) : Meyveleri büyük veya orta boylu yuvarlaktır. Turuncu renklidir. Genellikle tatlı yapımında kullanılır.

Bu üç türün de çekirdekleri çerezlik olarak kullanılmakla birlikte, çerezlik olarak en fazla yetiştirilen çeşit *Cucurbita pepo L.*'dir. *Cucurbita pepo* L.'nun anavatanının Orta Amerika'nın kuzeyi ve Meksika olduğu bilinmektedir (Bisognin, 2002). Ülkemize Yunanistan'dan geldiği ve Trakya bölgesinde ekimi yapılarak buradan yetiştiriciliğinin yaygınlaştığı bilinmektedir (Düzeltir, 2004).

Ülkemizde yetiştirilen çekirdek kabaklarını çekirdeklerin kabuk özelliklerine göre üç grup altında toplanmak mümkündür.

Çekirdekleri kabuklu olanlar: Ülkemizde kabak çekirdeği denilince akla çekirdekleri kabuklu olan kabaklar gelmektedir. Çekirdek kabakları meyve şekli ve renkleri yönünden farklılık göstermektedir. Rengi koyu yeşil, sarı, turuncu ve üzeri yeşil şeritli olabilir (Şekil 2.1) (Yanmaz, 2014).



Şekil 2.1. Türkiye'de yetiştirilen çekirdek kabağı meyveleri (Yanmaz, 2014).

Çekirdekleri kabuksuz olanlar: Tohumları çerez olarak kullanıldığı gibi, sanayide yağ elde etmede, ekmek ve pasta sanayi ile ilaç endüstrisinde (bağırsak

parazitlerine karşı) kullanılmaktadır. Yağı, salatalarda ve sebze yağı olarak tüketilebilmektedir. Bu gruba giren kabakların meyveleri turuncu, koyu yeşil, sarı çizgili, çekirdekleri kabuksuz veya zar gibi kabukludur. İçi koyu yeşil renklidir (Şekil 2.2). Bolu ve Sakarya illerinde kabuksuz çekirdek kabağı yetiştiriciliği, daha yaygındır (Yanmaz, 2014).



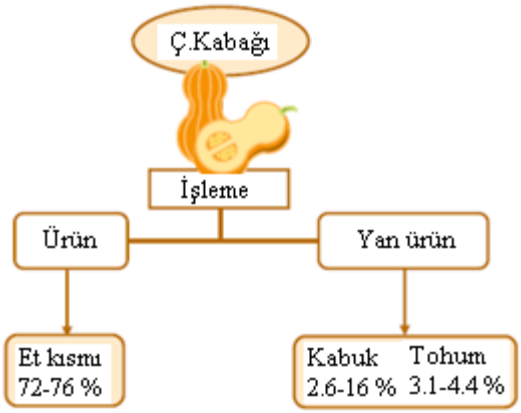
Şekil 2.2. Kabuksuz çekirdeği olan çerezlik kabağın meyve tohumları (Yanmaz, 2014).

Ara formlar: Bu tipler de kabuk zar halini almıştır. Tohumun uç kısmında bazen hafif bir kabuk bulunabilir. Kabuksuzluk genetik bir özelliktir. Bu tiplere çoğunlukla kabuklu hatların arasında rastlanmaktadır. Kullanımı yaygın değildir (Yanmaz, 2014).

Tarımının nispeten kolay olması, yarı kurak alanlarda da yetiştiriciliğinin yapılabilmesi, tohumlarının kolay muhafaza edilmesi gibi avantajlarından dolayı; kuruyemiş tüketim kültürüne sahip ülkemizde çekirdek kabağı tarımı her geçen yıl artmaktadır. Türkiye istatistik kurumunun verilerine göre çekirdek kabağı yetiştiriciliği her yıl artmıştır (Çizelge 2.1) (TUİK, 2020). Çekirdek kabaklarından, çekirdek kısımları ayrıldıktan sonra önemli miktarda (kabuk ve meyve eti ve ayrılamayan küçük çekirdekler toplamı tüm kabağın %95'ini oluşturur) atık madde oluşmaktadır (Şekil 2.3) (Rico ve ark., 2020). Bu atıkların bir kısmı sığır, koyun gibi işkembeli hayvanlar için kaba yem yapımında kullanılmakla beraber yine de büyük bir kısmı çürümeye terk edilmektedir (Hashemi ve Razzaghzadeh, 2007).

Çizelge 2.1. Türkiye'de yıllara göre kabak üretimi (ton) (TUİK 2020)

	Sakız Kabağı Squash	**Balkabağı** Pumpkin	**Çerezlik Kabak** Squash
2004	292 000	72 000	10 500
2005	294 000	74 000	11 500
2006	288 336	76 632	17 286
2007	267 142	70 740	31 262
2008	279 451	80 915	18 340
2009	307 419	82 552	21 971
2010	314 340	89 368	26 694
2011	317 705	93 099	32 396
2012	302 374	93 612	32 144
2013	293 709	95 076	35 586
2014	299 858	93 672	36 331
2015	312 923	95 363	41 612
2016	351 550	96 268	42 181
2017	449 561	89 737	41 326
2018	474 527	87 207	55 043
2019	447 830	92 319	50 265



Şekil 2.3. Çerezlik kabağın kabuk, et, çekirdek kompozisyonu (Rico ve ark., 2020)



Şekil 2.4. Tarlada çürümeye terk edilmiş çekirdek kabağı posaları

Düşük maliyet yüksek gelire sahip bir bitki olarak tarımı yapılan çekirdek kabağının, çekirdek kısmı alındıktan sonra geriye kalan posa kısmı gübre olarak değerlendirilebilecek özelliklere sahiptir. Çekirdek kabağının yan ürünlerinin mineral madde içeriği hakkında yapılan çalışmalarda; kalsiyum, magnezyum, potasyum ve diğer mikro elementlerin kaynağı olduğu tespit edilmiştir (Idouraine ve ark., 1996; Mallek-Ayadi ve ark., 2017; Morais ve ark., 2017). Idouraine ve ark. (1996) yaptıkları bir çalışmada 100 g çerezlik kabağın 735-856 mg magnezyum ve 27-279 mg kalsiyum içerdiğini tespit etmiş olup, potasyum oranını ise 2069-2838 mg gibi çok daha yüksek bir değer bulmuşlardır (Idouraine ve ark., 1996). Çekirdek kabağının yüksek oranda potasyum içermesi organik gübre olarak kullanımını cazip kılmaktadır.

2.2. Amonyum Struvit ve Potasyum Struvit

İlk defa Hamburg'da Ortaçağ kanalizasyon sistemlerinin kalıntılarında Heinrich Christian Gottfried von Struve tarafından tespit edilen magnezyum amonyum hekzahidrat ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) struvit olarak adlandırılmıştır (Arslanoğlu, 2016). Struvit kistalleri, guanao yatakları ve sığır dışkısı gibi biyolojik atıklarda doğal olarak oluşabilir. Kristal formasyonu, atıklardaki mevcut fosfor ve magnezyum iyonlarıyla etkileşim ve mikrobiyolojik sindirim ile üretilir (Le Corre ve ark., 2009; Fattah, 2012). Struvit, insan ve hayvanlarda böbrek taşı oluşumu ile birlikte tıp alanında da gözlenmektedir (Le Corre ve ark., 2009). Ayrıca struvit ile, konserve deniz ürünlerinde; ıstakoz, yengeç, ton balığı gibi ürünlerde de karşılaşılabilir. Ürün işleme esnasında amonyum ve fosfat salındığında magnezyumca zengin deniz suyu ile reaksiyona girer ve cam benzeri (zararsız) 5 ile 8 mm uzunluğunda kıymıklar oluşturur (Barak ve Stafford, 2006).

Atık su arıtma tesisinde sulu çamur hatlarında oluşan struviti, Rawn (1939), atık su ile ilişkilendirmiştir (Doyle ve Parsons, 2002). 1963 yılında Hyperion atık su arıtma tesisinde (AAT) struvit birikmesi olduğu zaman bazı sorunlar yaşanmıştır (Doyle ve Parsons, 2002). Tesis çalışanları işlem sonrası ekranların alt kısmında beyaz kristalli bir maddenin biriktiğini fark etmişler ve tesis operatörleri kanalizasyon suyunu seyrelterek struvit birikme problemini geçici olarak çözmüşlerdir. Ancak 5 yıl sonra boru hattının akış hızının önemli derecede azaldığını fark etmişlerdir. Struvit birikmesi sonucu boru çapı yarıya inmiştir (Doyle ve Parsons, 2002). Benzer tesisler için kendiliğinden struvit oluşumu dünyanın çeşitli yerlerinde kaydedilmiştir (De-Bashan ve Bashan, 2004).

Struvitin kendiliğinden oluşması atık su tesislerinde sorun olurken, geri kazanımı gübre potansiyeli nedeniyle sürdürülebilir kalkınmada cazibesi yüksek bir seçenek haline gelmiştir (Kataki ve ark., 2016). Struvitin çöktürülmesi ve geri kazanılması için kontrollü bir sistemin oluşturulması, borulardaki struvit kirlenmesini ortadan kaldırarak arıza maliyetlerini azaltacak, bu da atık su arıtma tesislerinde önemli bir etkiye neden olacaktır. Buna ek olarak struvit oluşumu, sistemdeki fosfor ve azot oranını düşürdüğünden AAT'lerdeki yan akıştaki P ve N azalır. Arıtma tesislerindeki bu azalma kimyasal olarak fosfor giderilmesinin yanı sıra %49 oranında sulu çamur oluşumunu da azaltır. Böylece işletme maliyeti azalır (Doyle ve Parsons, 2002). Struvitin bu şekilde kendiliğinden çökelmesi bilim insanlarının atık ürünlerden struvitin geri kazanma prosesini daha iyi anlamalarına neden oldu (De-Bashan ve Bashan, 2004).

Struvitin bitkiler için gübre olarak kullanılmasını ilk öneren 1857 yılında Murray olmuştur (Bridger ve ark., 1962). Struvit tarla bitkilerinin yanı sıra saksı bitkileri, meyve bahçeleri ve süs bitkilerinde de gübre olarak kullanılmıştır. Gübre olarak saf struvit %5.7 azot, %29 fosfor penta oksit (P_2O_5) ve %16.4 magnezyum içerir (Westerman ve ark., 2009).

Struvitin ilk üretimi "MagAmp" ticari adı altında yavaş salınımlı gübre olarak Amerika'da WR Grace & Co şirketi tarafından yapılmıştır (Peng ve ark., 1979). Mono amonyum fosfata ($NH_4H_2PO_4$), magnezyum oksit (MgO) veya magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) ilave edilerek üretilmiştir (Peng ve ark., 1979).

K-struvit (magnezyum potasyum fosfat ($MgKPO_4.6H_2O$)), struvitin (amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4.6H_2O$)) izomorf bir analoğudur (Stefov ve ark., 2004).

Struvit amonyum (NH_4^+) ve fosfat (PO_4^{-3}) iyonlarını içeren sulu bir çözelti içinde oluşur. Struvit oluşması için gerekli olan 1:1:1 (Mg^{+2}: NH_4^+: PO_4^{-3}) molar oranına ulaşmak için çözeltiye magnezyum iyonu (Mg^{+2}) ilave edilmelidir (Kataki ve ark., 2016). Struvit oluşumunda atık ürünler, atık sular ve geri kazanım prosesleri gibi birçok faktör önemlidir. Struvit oluşumunda gerekli olan ilişkili iyonların (Mg^{+2}, NH_4^+, PO_4^{-3}) iyonik seviyelerine, pH'ya ve sıcaklığa bağlı olarak farklı kristaller oluşturabilen karmaşık etkileşimler meydana gelir (Tansel ve ark., 2018). Aynı şekilde pH ve molar oranın K-struvit çöktürmesinde de anahtar faktör olduğu kaydedilmiştir (Wilsenach ve ark., 2007; Xu ve ark., 2011). Struvit ve K-struvitin çökelme reaksiyonları:

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 6H_2O \leftrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O + H^+ \quad (2.1)$$

$$Mg^{2+} + K^+ + HPO_4^{2-} + 6H_2O \leftrightarrow MgKPO_4.6H_2O + H^+ \quad (2.2)$$

denklemleriyle gösterilir.

Literatürde struvitin geri kazanımı ve özellikleri ile ilgili birçok çalışma mevcutken struvitin analoğu K-struvit hakkında çok sınırlı sayıda çalışma vardır. 1963 yılında Taylor ve arkadaşlarının "Magnezyum amonyum ve Magnezyum potasyum fosfatın çözünürlük ürünleri" adlı çalışması (Taylor ve ark., 1963), 2012 yılında Xu ve arkadaşlarının idrar ve sentetik idrardan $MgKPO_4.6H_2O$ çöktürme çalışmaları (Xu ve ark., 2012) yine Xu ve arkadaşlarının (2012) sentetik idrardan P ve K kazanımıyla K-struvit çöktürme çalışmaları (Xu ve ark., 2012), Salutsky ve arkadaşlarının (1963) "Magnezyum potasyum fosfat gübreleri ve prosesleri" başlıklı çalışması (Salutsky ve Dunseth, 1963), Jahn-Held ve arkadaşlarının 1971 yılında yaptığı "Potasyum magnezyum fosfat hidratlarının prosesi" adlı araştırması (Jahn-Held ve Braun, 1971), Xu ve arkadaşlarının (2012) idrardan struvit ve K-struvit çöktürülmesi konusundaki araştırması (Xu ve ark., 2012) bu sınırlı sayıdaki çalışmalardandır.

Struvit kristalizasyonu çekirdeklenme (kristal oluşumu) ve büyüme (kristal genişlemesi) olmak üzere iki kimyasal faz tarafından kontrol edilir (Doyle ve Parsons, 2002; Jones, 2002; Le Corre ve ark., 2009; Fattah, 2012; Rahman ve ark., 2014; Kataki ve ark., 2016).

Çekirdeklenme çözeltideki homojen veya heterojen haldeki iyonların birleşmesiyle oluşur (Le Corre ve ark., 2009). Kristal büyümesi çekirdeklenmeden sonra meydana gelir. Çözelti dengeye ulaşıncaya kadar bileşen iyonlarının katılması sonucu kristalin boyutu artar (Liu ve ark., 2012). Struvit bileşenlerinin yeterli olduğu sistemlerde kristal büyümesi süresiz gerçekleşir (Ohlinger ve ark., 1999).

Kristal büyümesi ise kütle transferi ve yüzey entegrasyonu olmak üzere iki mekanizma tarafından belirlenir: (Le Corre ve ark., 2009). Kütle transferi sırasında çözünenler sulu çözeltiden kristal yüzeylere difüzyon, konveksiyon veya bu iki taşıma sisteminin kombinasyonuyla gerçekleşir (Le Corre ve ark., 2009; Tansel ve ark., 2018). Yüzey entegrasyonu ise struvit kristalinin kafes yapısına yeni malzeme ekleyerek kristalin büyümesine neden olur.

Başlangıç bileşiklerinin kristal durumu, sıvı-katı termodinamiği ve katı-sıvı fazlar arasındaki kütle aktarımı gibi çeşitli faktörler kristalizasyon kinetiğini etkilediğinden çekirdeklenme ve kristal büyümesini tahmin etmek zordur (Ohlinger ve ark., 1999; Jones, 2002; Rahman ve ark., 2014).

Struvit altı su moleküllü magnezyum (Mg), amonyum (NH_4^+) ve fosfatın (PO_4^{-3}) eşit molar konsantrasyonda yer aldığı kristal yapıda bir bileşiktir ($MgNH_4PO_4.6H_2O$).

Molekül ağırlığı 245.43 g / mol nötral ve bazik koşullarda az çözünürken, asidik ortamda çözünür. 25°C'de suda çözünürlüğü 0.018 g / 100 mL, 25°C'de 0.001 N HCl içindeki çözünürlüğü 0.033 g / 100 mL, 25°C'de 0.01 N HCl içindeki çözünürlüğü 0.178 g / 100 mL olarak bulunmuştur (Ohlinger ve ark., 1999; Rahman ve ark., 2014). 0°C'de sudaki çözünürlüğü ise 0.02 g / 100 mL tespit edilmiştir (Li ve Zhao, 2002; Negrea ve ark., 2010).

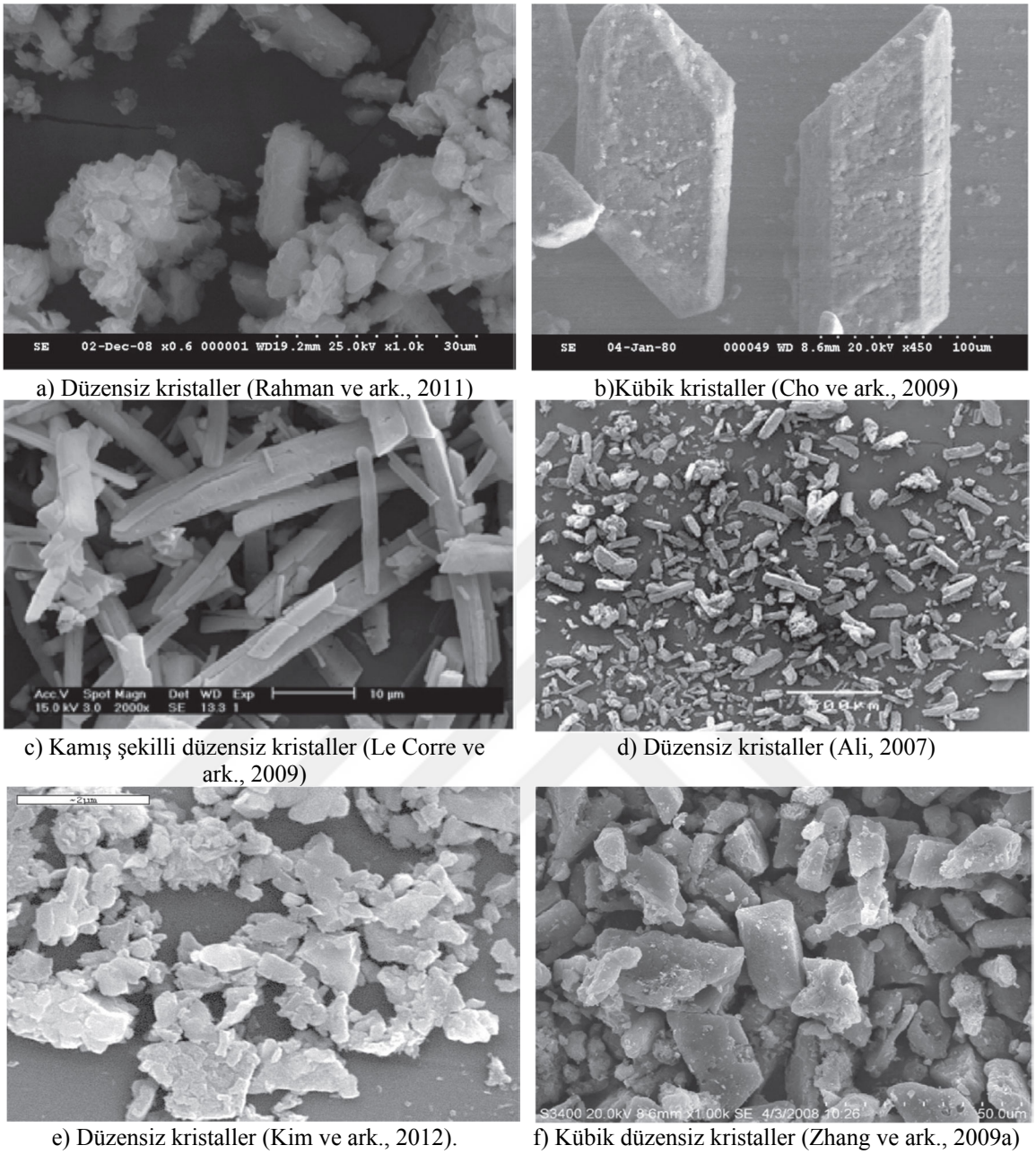
Kristalizasyon yüksek alkali şartlarda meydana gelir. Struvit düşük özgül ağırlığına sahip (1.7 g / mL) yumuşak bir mineraldir. Saf struvit beyaz kristalin yapıda toz halinde oluşur. Aynı zamanda büyük tek kristaller, çok küçük kristaller veya jelatinimsi yapıda da oluşabilir (Münch ve Barr, 2001). Sarımsı veya kahverengimsi ortorombik veya primidal kristaller struvit (MAP) benzeri yapılara sahip bileşiklerdir (Lee ve ark., 2009).

Struvit hidrojen bağları ile birada tutulan üç bileşen iyondan oluşan ayırt edici bir ortorombik yapıdadır (Doyle ve Parsons, 2002; Rahman ve ark., 2014; Tansel ve ark., 2018). Ortorombik, düzenli PO_4^{-3} oktahedral, düzensiz $Mg(H_2O)_6^{+2}$ oktahedral ve NH_4^+ gruplarının hepsinin hidrojen bağıyla bağlandığı kompleks bir yapıdır (Abbona ve ark., 1982). MAP'ın, bazen kümelenmiş ince kristaller şeklinde (Adnan ve ark., 2003), bazen yıldız şeklinde partiküller (Regy ve ark., 2001), bazen düzensiz ve şekilsiz kaba kristaller (Westerman ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009a; Rahman ve ark., 2011), bazen de ince uzun yapıda kristallerden (Le Corre ve ark., 2009; Matynia ve ark., 2013) meydana geldiği tespit edilmiştir. Struvit, üretim şartlarına bağlı olarak 15 μm (Zhang ve ark., 2009a) ile 3.5 mm (Adnan ve ark., 2003) arasında değişen büyüklüğe sahip kristallerden oluşur. Kristalin boyutunun fosfor konsantrasyonuna ve reaktörde bekleme süresine göre değiştiği tespit edilmiştir. Yüksek fosfor konsantrasyonunda (>200 mg / L) kristalin boyutu 0.173 mm / d olarak bulunurken, düşük fosfor konsantrasyonunda (100 mg / L ± 34) 0.061 mm / d olarak bulunmuştur (Abe, 1995).

Bazı araştırmacılar tarafından bulunan fiziksel şekiller ve büyüklükleri hakkında daha fazla detay Çizelge 2.2'de, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri de Şekil 2.5'de gösterilmiştir (Rahman ve ark., 2014).

Çizelge 2.2. Struvit kristalizasyonuna genel bakış (Rahman ve ark., 2014)

Atık Kaynağı	İlave edilen kimyasal	PO_4^{-3}:Mg molar oranı	pH aralığı	Geri kazanılan NH_4^+ (%)	Geri kazanılan PO_4^{-3} (%)	Oluşan kristal şekli	Referans
Sentetik atık su	$MgCl_2$	2:1	8.5-10.5	56	81	Uzun kristaller	(Le Corre ve ark., 2009)
MAP içeren sulu çamur	$MgCl_2$, KH_2PO_4	1:1	8.0-9.0	40	87	Kübik kristaller	(Cho ve ark., 2009)
Kanatlı gübresi atığı	$MgCl_2$, KH_2PO_4, $MgSO_4$, MgO	1:1	9.0	-	85.4	-	(Yetilmezsoy ve Sapci-Zengin, 2009)
Sentetik atık su	$NaCl_2$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH4Cl	1:1.2 1:2.4	7.5-8.7	42	90	2.5-3.5 mm	(Adnan ve ark., 2003)
Sentetik atık su	$NH_4H_2PO_4$, $MgCl_2$, $NaNO_3$	1:1 1:1.2	9-11	-	-	Kamış şekilli kristaller	(Hutnik ve ark., 2013)



a) Düzensiz kristaller (Rahman ve ark., 2011)

b)Kübik kristaller (Cho ve ark., 2009)

c) Kamış şekilli düzensiz kristaller (Le Corre ve ark., 2009)

d) Düzensiz kristaller (Ali, 2007)

e) Düzensiz kristaller (Kim ve ark., 2012).

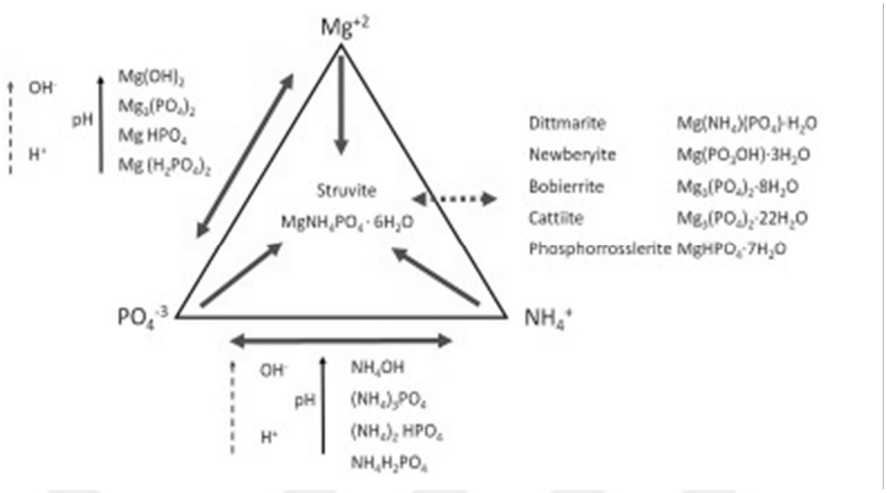
f) Kübik düzensiz kristaller (Zhang ve ark., 2009a)

Şekil 2.5. Struvit kristallerinin SEM görüntüleri (Rahman ve ark., 2014).

Struvitin birkaç araştırmacı tarafından termal şartları da çalışılarak (Ali, 2005; Ali ve Schneider, 2008; Bhuiyan ve ark., 2008) dinamik sıcaklık şartları altında struvitin ayrışması tespit edilmiştir.

Struvitin, aşırı suda kaynatıldığı zaman beş su molekülünü kaybederek monohidrat dittmarite dönüştüğü görülmüştür. Dolaysıyla dittmarite struvitten çok daha yüksek oranda fosfor içermektedir (dittmarite % 45.7 P_2O_5, struvite % 28.9 P_2O_5). Struvit 24 saat 100°C'nin altında ısıtıldığında ise bobierrite'ye dönüşmektedir. Dittmarite'nin ayrışma sıcaklığı ise 220°C olarak bulunmuştur (Bhuiyan ve ark., 2008).

Struvit ile ilgili çeşitli fazların dönüşüm mekanizmaları Şekil 2.6'da verilmiştir (Tansel ve ark., 2018).



Şekil 2.6. Struvit ile ilgili çeşitli fazların dönüşüm mekanizmaları (Tansel ve ark., 2018).

2.2.1. Amonyum Struvit ve Potasyum Struvit Oluşum Şartları

Hem struvit hem de K-struvitin çökelme reaksiyonlarını etkileyen, ortamdaki iyonların etkisi, kullanılan reaktörün çeşidi, havalandırma oranı, sıcaklık gibi birçok faktör söz konusuyken en önemli faktörler arasında molar oran ve pH sayılabilir. pH ve molar oranın K-struvit çökelme reaksiyonunda anahtar faktör olduğu kaydedilmiştir (Wilsenach ve ark., 2007; Xu ve ark., 2011).

2.2.1.1. Molar oran

Sutrivit çökelme reaksiyonlarında farklı molar oranlarda ($Mg:NH_4:PO_4$) birçok çalışma yapılmıştır.

Rahman ve arkadaşları (2011) yaptıkları bir çalışmada en uygun molar oranın PO_4 : Mg (1:1 veya 1:1.2) olduğunu gözlemlemişlerdir (Rahman ve ark., 2011). Yetilmezsoy ve Zengin (2009) struvite çökelmesinde molar oran etkisi üzerine bir dizi deney yapmışlar ve $Mg:NH_4:PO_4$ molar oranları (0.5:1:1 – 0.8:1:1 – 1:1:0.5 – 1:1:0.8) olduğunda; molar oranlar daha yüksek tutulduğuna göre (1.2:1:1 – 1.5:1:1 – 1:1:1.2 – 1:1:1.5) daha az azot geri kazanıldığını tayin etmişlerdir (Yetilmezsoy ve Sapci-Zengin, 2009). Bu çalışmada struvite çökelmesi için optimum molar oranın 1:1:1 olduğunu tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise atık suda yüksek fosfat (PO_4^{-3})

konsantrasyonunun önüne geçmek mümkün olan en fazla amonyumu (NH_4^+) uzaklaştırmak için Mg: NH_4^+: PO_4^{-3} molar oranın 1.15:1:1 olduğu bulunmuştur (Zhang ve ark., 2009b). Kozik ve ark. (2011) pH 9.0 iken yarım saatlik reaksiyon sonunda PO_4:Mg molar oranın 1:1 olduğunda ortalama kristal boyutunu 42 μm bulurken, molar oran 1:1.2 olduğunda kristal boyutunun 58 μm'ye kadar arttığını gözlemlemişlerdir (Kozik ve ark., 2011). Aynı deneysel şartlarda bir saat sonunda ise PO_4:Mg molar oranları 1:1 ve 1:1.2 olduğunda kristal büyüklükleri sırasıyla 67 ve 80 μm olarak bulunmuştur. Araştırmalar fosfata göre daha yüksek oranda magnezyum kullanımının daha büyük kristallerin oluşumuna izin verdiğini göstermiştir (Matynia ve ark., 2013).

K-struvit çökelme reaksiyonlarında yapılan molar oran tesbiti konusunda sınırlı sayıda çalışma mevcuttur.

Xu ve arkadaşları (2012) sentetik idrardan K-struvit çöktürmesi yaptıkları çalışmada pH 8.0-11.5 aralığında Mg:K molar oranını optimum 1:1 olarak tespit ederlerken pH 10.5'de optimum molar oranı 0.6:1.6 olarak bulmuşlardır (Xu ve ark., 2012). Eğer ortamda amonyum varsa struvit çökelmesi daha baskın haldedir (Wilsenach ve ark., 2007). 25°C'de K-struvitin çözünürlüğü ($2.4.10^{-11}$), struvitin çözünürlüğünden ($7.1.10^{-14}$) çok daha yüksektir (Taylor ve ark., 1963). Yapılan başka bir çalışmada Mg:K:P molar oranı 3:1:3 olduğu zaman idrardaki potasyumun geri kazanımının %97'ye kadar ulaştığı gözlemlenmiştir (Xu ve ark., 2012). Jahn-Held ve arkadaşlarının (1971) yaptığı çalışmada eşdeğer miktarda K_2SO_4, P_2O_5 ve 2 eşdeğer miktarda $MgSO_4$ kullanarak pH 11-14 aralığında K-struvit çöktürmesi yapmışlardır (Jahn-Held ve Braun, 1971). Xu ve arkadaşlarının (2012) yaptığı araştırmada ise idrardan K-struvit eldesinde Mg:K:P molar oranını 3.5:1:3 olarak çalıştıklarında idrardaki fosfatın yaklaşık %79 uzaklaştırılırken, molar oranı 3:1:3 çalıştıklarında fosfatın %45'i kaldırılmıştır. Yine bu çalışmada molar oranı 6:1:6 olarak çalıştıklarında potasyumun %90'dan fazlası geri kazanılmıştır. Ancak bu durumda da ekonomik maliyet gibi dezavantajlar devreye girmiştir (Xu ve ark., 2012).

2.2.1.2. pH

Hem struvit hem de K-struvit oluşum proseslerinde pH önemli bir rol oynar. Struvit (MAP) ve K-struvit (MPP) geniş bir pH aralığında (7.0-11.5) çökelebilir. Hao ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları çalışmada MAP çökelme prosesi için optimum pH'yı 7.5-9.0 olarak tayin etmişlerdir (Hao ve ark., 2008).

pH düşüş hızı, kristal büyüme hızını aynı zamanda çökelen kristallerin kalitesini etkiler. Bu nedenle çökelme reaksiyonunda pH önemli bir göstergedir (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000; Kabdasli ve ark., 2004). pH'nın artışıyla struvitin çözünürlüğü azalırken (Snoeyink ve Jenkins, 1980) fosfor ve azotun geri kazanımı daha yüksek olmaktadır (Adnan ve ark., 2003). pH'ın artışıyla struvit kristallerinin boyutunun da arttığı kaydedilmiştir (Le Corre ve ark., 2009). Yapılan başka bir çalışmada ise pH artışıyla hem kristal boyutu hem de saflığı artmıştır (Ali, 2007). Matynia ve arkadaşları (2006), sentetik çözeltilerde ($NH_4H_2PO_4/MgCl_2/NaOH$) pH'nın 8.0'den 11.0'e kadar arttırılmasıyla kristallenmenin beş kat daha fazla arttığını test etmişlerdir.

2.2.2. Gübre Kaynağı Olarak: Struvit ve K-struvit

2.2.2.1. Bitki Besin Maddelerini Toprağa Salınım Davranışı

Gübrelerin toprakta çözünme oranı bir gübrenin etkinliğinin değerlendirilmesinde önemli bir değişkendir. Bu nedenle araştırmacıların, belirli bir gübrenin kullanımından kaynaklanan çevresel etkileri belirlemelerine olanak tanır.

Struvitin suda ve topraktaki çözünürlüğü, amonyum fosfat, süper fosfat gibi ticari gübrelerle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu özelliğinden dolayı da yavaş salınımlı gübre (SRF) olarak tanımlanır (Degryse ve ark., 2017). Struvit ve K-struvitin her ikisi de yavaş salınımlı gübre olarak kullanılmaktadırlar (Larsen ve ark., 2013). Yavaş salınımlı gübre olarak sınıflandırılmasına rağmen çeşitli çalışmalar struvitten bitkinin elde ettiği fosforun ticari gübrelerden elde ettiği fosforla karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu göstermiştir (Cabeza ve ark., 2011; Talboys ve ark., 2016; Degryse ve ark., 2017).

K-struvitin suda çözünürlüğü, struvitten çok daha yüksek olduğu; gerçek toprak şartlarında ise bunun tam tersi olduğu kaydedilmiştir (Salutsky ve Dunseth, 1963).

Alternatif gübre kaynağı olarak struvitin farklı ürünler üzerindeki etkinliğini değerlendirmek önemlidir. Johnstan ve Richards (2003) saksı çimi büyümesini test ettikten sonra struvitin tipik bir kontrollü salınım gübresi (CRF) olduğunu belirttiler (Johnston ve Richards, 2003). Araştırmalarda struvitten fosfor alımının %100 olduğu tespit edildi (Westerman ve ark., 2009). Struvitin çimlerde, ağaç fidelerinde, süs bitkilerinde, sebzelerde ve çiçek panolarında kullanımından olumlu sonuçlar alınmıştır (Münch ve Barr, 2001; Nelson ve ark., 2003; Gonzalez Ponce ve De Sa, 2007;

Yetilmezsoy ve Sapci-Zengin, 2009). Ayrıca struvit, şeker pancarı gibi Mg ihtiyacı olan birkaç ürün içinde alternatif gübre olarak kullanılabilir (Gaterell ve ark., 2000). Yavaş salınım özelliğinden dolayı struvit uygulandığında köklerdeki yanmanın da önüne geçilebilir. Struvitin performansı üzerine bir çalışmada Çin lahanasında yapılmıştır. Çin lahanasının, yetişmesinde yüksek seviyelerde fosfor, potasyum, azot ve magnezyum ihtiyacından dolayı ticari gübrelerle karşılaştırıldığında struvitin daha etkili olduğu gözlemlenmiştir (Ryu ve ark., 2012).

Struvit süs bitkileri üzerinde test edildiğinde; struvitin bitki besin maddelerini bitki büyüme zamanında yavaş yavaş salınım yaptığı gözlemlenmiştir (De-Bashan ve Bashan, 2004). Struvitin yavaş salınım özelliği kıyı tarımı içinde idealdir (Rahman ve ark., 2014).

2.2.2.2. Değişen Toprak Özelliklerinde Struvitlerin Salınımı

Farklı yapıdaki topraklarda struvitin davranışı hakkında az şey bilinmektedir. Bununla birlikte farklı toprak özelliklerinde struvitin muamelesiyle yapılan çalışmalar aşağıdaki gibidir.

Kireçli topraklarda yüksek oranda kalsiyum fosfattan dolayı fosfatın çözünürlüğü azalır. Böyle topraklarda gübre ve kompost kullanılabilir. Ancak kireçli topraklarda gübre olarak yetersiz kalırlar. Bu nedenle yarı kurak, kireçli topraklarda organik tarım için alternatif olarak struvit kullanılabilir. Struvitler kireçli topraklarda yani alkali ortamlarda kalsiyum fosfata göre çok daha fazla çözündüğünden potansiyel fosfor (P) kaynağıdır (Lindsay ve Norvell, 1978). Yarı kurak topraklarda yetişen bitkilerde struvitin uygulanması, bitkideki fosfor konsantrasyonunu arttırdığını göstermiştir. Struvit uygulanan toprağın pH'sı artabilir (Johnston ve Richards, 2003). Ayrıca struvitin asidik topraklarda çözünürlüğü daha yüksektir. Bundan dolayı struvit uygulaması asidik topraklar için uygundur (Rahman ve ark., 2011). MAP ve MPP ile muamele edilen toprakların pH'sında artma eğilimi olurken ticari azot ve fosfor gübrelerinin uygulandığı toprakların pH'sının azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir (Rahman ve ark., 2014).

2.2.2.3. Çevre Dostu Tarımsal Üretimde Struvitler

Uzun vadede aşırı ve dengesiz kimyasal gübre uygulaması bazı çevre problemlerine sebep olmaktadır. Bunlar toprağın biyolojik çeşitliliğinin azalması, toprak erozyonu, sera gazlarının salınımı ve yer altı sularının kirlenmesi olarak sayılabilir (Porazinska ve ark., 1999).

Bilindiği üzere üre, azotunu hızlıca toprağa salınım yaptığından dolayı yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ancak bunun sadece %40 gibi az bir miktarı bitki tarafından kullanılırken %60'ı farklı yollarla kayba uğrar (Liang ve ark., 2007). Buharlaşma ile azotun kaybolan miktarı %26.5-29.4 civarındadır (Rahman ve ark., 2014).

Tarım toprakları havaya salınan karbondioksitin (CO_2) sadece %1'ine sebep olurken metan (CH_4) ve diazot monoksit (N_2O) emisyonları sırasıyla %39 ve %60 civarındadır (OECD, 2000). Bu emisyonların birincil sebebi azot gübrelemesidir (Matson ve ark., 1998; Chu ve ark., 2007). Metanın klimatik değişikliklere etkisi karbondioksitten 20 kat daha fazladır (Getachew ve ark., 2005). Diazot monoksitin ise, karbondioksitten 300 kat daha fazla küresel ısınma üzerine etkisi söz konusudur (Rahman ve ark., 2014). Dolayısıyla diazot monoksit, küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesinde büyük bir rol oynar (IPCC, 2007). Diazot monoksit emisyonu azot kaynağına bağlı olarak değişir (Dambreville ve ark., 2008). Struvit yavaş salınım özelliğinden dolayı toprağa uygulandıktan sonra azotun büyük bir kısmını kullanarak azot gazları emisyonunu azaltmaktadır (Lee ve ark., 2009). Struvitin kontrollü azot salınımı yapması topraktan diazot monoksit emisyonunu minimize edecek en iyi yoldur (Chu ve ark., 2007). Struvit üretimi atık sulardan geri kazanımla yapıldığında atık sulardaki azot ve fosforu azalttığından dolayı sulardaki ötrifikasyonu da azaltmış olur (Rahman ve ark., 2014).

Yemlik mısır üretiminde ticari olarak satılan fosfor, azot gübreleri ile struvitin karşılaştırmalı çalışması yapılmış ve fosfor ve azot kaynağı olarak struvit diğer taraftan da equvalent miktarda azot ve fosfor içeren FSP ve üre kullanılmıştır. Sonuçlar verimin ve ham protein yüzdesinin struvit uygulanan bitkilerde daha yüksek olduğunu; aynı zamanda FSP-üre uygulanan yerde struvit uygulanan kısımdan diazot monoksit emisyonunun üç kat daha fazla olduğunu göstermiştir (Liu ve ark., 2011b). Yine benzer bir çalışmada toprakta azot kaybolma oranının azotlu gübre uygulanan yerlerde struvit uygulanan yerlere göre üç kat daha fazla olduğu tesbit edilmiştir (Rahman ve ark.,

2011). MAP uygulanan topraklarda yavaş salınımdan dolayı daha düşük azot sızma eğilimi söz konusudur. Dolayısıyla bu da azot gazları emisyonunu azaltacağından struviti çevre dostu gübre haline getirir (Ueno, 1996).

Gübrelerde ağır metaller, ürün verimini azaltır (Islam ve ark., 2010). Aynı zaman da toprakta ağır metal birikimi çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Struvitin ağır metal içeriği ise yasal sınırlar içinde kalmaktadır (Güney ve ark., 2008; Liu ve ark., 2011a; Liu ve ark., 2011c).

2.2.2.4. Gübre Olarak Kullanımda Struvitlerin Avantajları

Gübre endüstrisi özellikle ülkemiz gibi tarım ülkelerinde önemli bir endüstridir. Struvitler gübre olarak uygulandığında birçok avantajı söz konusudur:

-Struvitler bitki besin maddelerini diğer gübrelerden daha yavaş salınım yaparlar (Münch ve Barr, 2001).

-Ticari gübrelerle karşılaştırıldığında ağır metal oranı düşüktür (Driver ve ark., 1999).

-Struvitler etkili azot, potasyum, fosfor ve magnezyum kaynağıdır. Bitki ve bitki köklerine zarar vermeden kullanılırlar (yavaş salınımdan dolayı) (Gaterell ve ark., 2000).

-Struvitler su ve toprakta üre maruziyetinin önüne geçer. Azot oksit ve dinitrojen emisyonlarını azaltırlar (Chu ve ark., 2007).

-Struvitler, yağış çok alan yerlerde yağışla birlikte topraktan yıkanıp gitmediğinden çok sulu ortamda başarılı bir şekilde gübre olarak kullanılabilirler (Lee ve ark., 2003).

-Topraktaki fazla gübre miktarı toprağın pH ve tuzluluk oranını da olumsuz etkilerken, struvitler bu olumsuz etkinin önüne geçerler.

-Toprağa uygulanan ticari gübrelerin tamamı bitkiler tarafından alınamamaktadır buda ekonomik kayba ve tarımsal faaliyetlerde maliyetin yükselmesine sebep olmaktadır (Lubkowski ve Grzmil, 2007). Struvitler yavaş salınım özelliğinden dolayı bu kaybın önüne geçerek tarımda maliyet dengesini olumlu olarak etkiler.

-Geleneksel gübrelemede bitkinin 100-120 günlük büyüme döngüsünde 2-3 kez uygulanırken yavaş salınımlı struvitlerin bir kez uygulanması yeterlidir. Bunun da enerji tüketimini büyük ölçüde azaltırken, besin maddelerinin daha iyi kullanılmasını, gübre endüstrisi tarafından üretilmiş atık maddelerin azaltılması ve yenilenemeyen enerji

tüketimini minimize etmesi gibi avantajları söz konusudur (Lubkowski ve Grzmil, 2007).

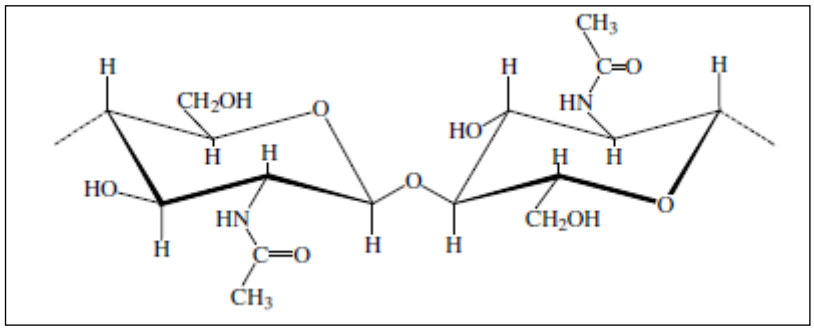
2.3. Kitin ve Kitosan

Deniz ürünleri üreten şirketler yengeç, ıstakoz ve karides gibi deniz kabuklularının kabuklarını değerlendirmeden direkt çevreye bırakırlardı, fakat son yıllarda atıkların yeniden değerlendirilmesi ile birlikte bu kabuklu ürünleri çevreye bırakmak yerine kimyasal veya biyolojik yöntemlerle değerlendirerek yeni ürünler elde edilmeye başlanmıştır. Bu ürünlerden birisi de kitin ve en önemli türevi olan kitosan denilen biyopolimerdir. Kitin yengeç, karides gibi kabuklu deniz hayvanlarının esas yapısal bileşeni olup, kelebeklerin kanatları, böceklerin dış iskeletleri ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır (Şekil 2.7) (Koç ve Özkan, 2011).



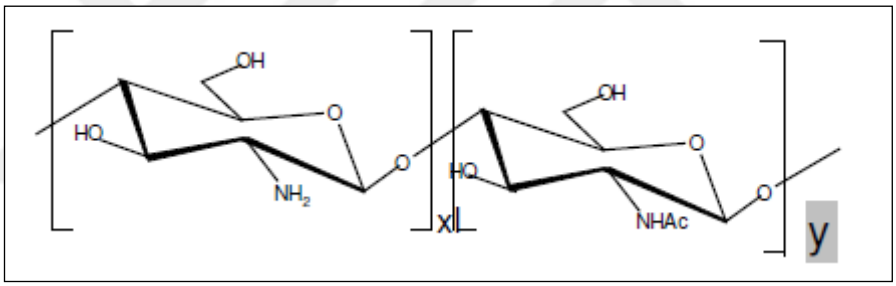
Şekil 2.7. Kitinin elde edildiği deniz kabuklularından karides

Deniz kabuklularının yapısal bileşeni olan kitin, selülozdan sonra dünyada ikinci çok bulunan β (1→4) bağlı 2-asetamid-2 deoksi-β-D-glukoz (N-acetilglukozamin) yapısında bir polimerdir (Şekil 2.8) (Dutta ve ark., 2004).



Şekil 2.8. Kitinin yapısal formülü

Kitin bir selüloz türevi olarak kabul edilse de selüloz üreten organizmalarda oluşmaz. Yapısal olarak selüloz ile aynıdır. Ancak asetamid grupları (-$NHCOCH_3$) C-2 pozisyonundadır. Kitinin deasetilasyonuyla üretilen kitosan, β (1→4) bağlı 2-amino-deoksi-β-D-glukan formülasyonunda doğal doğrusal bir polisakkarittir (Şekil 2.9) (Dutta ve ark., 2004).



Şekil 2.9. Kitinin deasetilasyonuyla oluşan kitosanın yapısal formülü

Kitin, beyaz, sert, elastik olmayan azotlu bir maddedir. Kitinin selüloz kadar üretilebilir olması, biyomateryal olarak çeşitli alanlarda kullanılması oldukça önemlidir.

Kitosanın keşfedilişi, 1811 yılında Fransa'da Prof. Dr. Henri Braconnot'un mantar hücre duvarlarından fungin adı verdiği kısmı izole etmesiyle başlamıştır. Kitosan ilk kez 1859 yılında Rouget tarafından, kitini derişik potasyum hidroksit çözeltisinde ısıtması ile bulunmuştur.

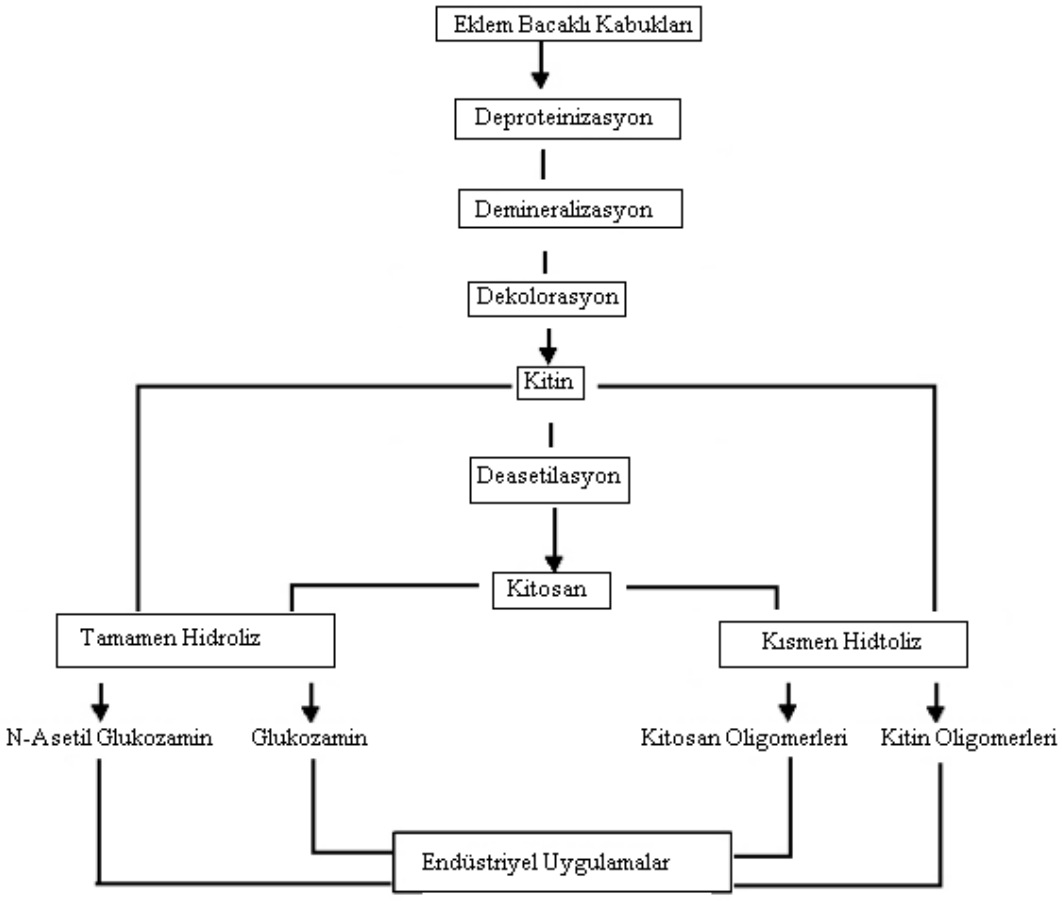
Eklem bacaklıların kabuklarındaki yüksek konsantrasyondaki proteinin ve çözünebilir kalsiyum karbonatın uzaklaştırılmasından sonra ortaya çıkan kitin %40'lık sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde 1-3 saat boyunca 120°C'de deasetile edilince %7 oranında deasetile edilmiş kitosan üretiliyor. Eklem bacaklıların kabuklarından kitosan elde etmek için sırasıyla şu dört adım uygulanır (Şekil 2.10):

1. Deproteinizasyon (protein ayırma): Kabukların üzerindeki doku kalıntılarının uzaklaştırılması için kabuklar %3'lük NaOH ile 30 dk kaynatılarak kitinin protein kompleksindeki kovalent bağlar parçalandıktan sonra soğutulur ve alkali kalıntısını uzaklaştırmak için yıkanır (Koç ve Özkan, 2011).

2. Demineralizasyon (mineral maddeleri ayırma): Bu işlem basamağı 30 dk boyunca deproteinazasyon işlemi sonucunda elde edilmiş kabukların oda sıcaklığında HCl ile muamelesi ve yıkanmasını içerir (Koç ve Özkan, 2011).

3. Dekolorizasyon (renk uzaklaştırma) (Dutta ve ark., 2004).

4. Deasetilasyon: NaOH içinde 90-95°C'de 1.5 saat kadar ısıtılır, süzülür ve alkaliyi uzaklaştırmak için yıkanır. Kitosanın yaş formu elde edilir (Bostan ve ark., 2007).



Şekil 2.10. Kabuk artıklarından kitin ve kitosanın eldesi (Shahidi ve ark., 2019)

Kitosan ilginç özellikleriyle çeşitli endüstrilerde kullanılan güvenli ucuz bir üründür (Malerba ve Cerana, 2016). Kitosan katı fazdayken sarımsı-beyaz renkli, yarı şeffaf, tatsız ve kokusuzdur (Bostan ve ark., 2007). Kitosan, kitinin aksine asidik

çözeltilerde çözünür. İnorganik asit çözeltilerinde çözünürlüğü sınırlıyken organik asitlerde çözünür (Koç ve Özkan, 2011). Kitosan kolayca biyolojik bozunmaya uğrar ve çevreye yüksek derecede biyouyumludur. Benzersiz polikatyonik özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde ilaç endüstrisinde kontrollü ilaç sistemlerinde kullanılmaktadır (Yao ve ark., 1995; Felt ve ark., 1998). Kitosan spesifik ve spesifik olmayan enzimlerle bozunmaya duyarlıdır ve insanlar için düşük toksisiteye sahiptir (Park ve Kim, 2010). Tüm bu özellikler kitosanı gıda, biyoteknoloji, kozmetoloji, farmakoloji ve tarımsal alanda kullanımını avantajlı kılar (Choi ve ark., 2016).

Kitosanın kimyasal özellikleri

-Doğrusal bir polimerdir

-Reaktif amino grupları vardır

-Reaktif hidroksil grupları mevcuttur

-Birçok geçiş metal iyonlarıyla şelat oluşturur

Kitosanın biyolojik özellikleri

-Biyouyumludur

-Biyobozunabilirdir

-Doğal polimerdir

-Güvenlidir ve toksik değildir

-Mikrobiyal hücrelere güçlü bir şekilde bağlanır

-Fungustatiktir

-Kemik yapımından sorumlu osteblastın oluşumunu hızlandırır

-Kemik oluşumunu hızlandırır

-Spermisidaldir

-Antitümördür

-Antikolosteremiktir

-Merkezi sinir sistemi depresanıdır

-İmmunoadjuvanttır (Dutta ve ark., 2004).

2.3.1. Kitin ve Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları

Fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstride geniş bir yelpazede uygulama alanı bulan kitosan son yıllarda yıldızı parlayan doğal bir polimerdir.

2.3.1.1. Gıda Endüstrisinde Kullanımı

Kitin, gıdaları stabilize etmek için emülsifiye özelliğe sahiptir. Kitin diğer lif kaynaklarının oluşturduğu tat, renk ve raf ömrü gibi sorunları elimine ettiği için pişmiş gıdalarda diyet lifi olarak kullanılır. Protein katkılı ekmek üretiminde emülgatörler ve katı yağlar kullanılmadan üretim yapmada önemlidir (Dutta ve ark., 2004).

2.3.1.2 Kâğıt Endüstrisinde Kullanımı

Kitosan, selüloz ile yapısal olarak büyük ölçüde benzeştiği için kağıt üretiminde kullanılır. Kitin ve kitosan biyobozunur olduğu için ambalaj ve ürünlerinin çevre dostu olmasını sağlar. Kitosan kimyasal madde açısından tasarruf sağlayarak üretimi arttırır. Kitosanın kullanımıyla kağıtların yüzeyi daha pürüzsüz olmuş ve neme daha dayanıklı hale gelmiştir. Hidroksimetil kitin ve diğer suda çözünür türevleri kağıt yapımında kullanılır (Dutta ve ark., 2002).

2.3.1.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanımı

Tekstil ürünlerinde kitin baskı hazırlıklarında kullanılır (Durga Bhavani ve Dutta, 1999). Hem kitin hem de kitosan tıbbi dikişlerde kullanılan ipliklerin üretiminde kullanılır (Le ve ark., 1997). Tıbbi dikişlerde kullanılan iplikler kitin veya kitosandan üretildiği zaman vücut tarafından kolaylıkla absorbe edilebilir (Hudson ve Smith, 1998; Peter ve ark., 2000). Gelecek yıllarda giyim endüstrisinde kullanımı daha da yaygın hale gelecektir (Jeon ve Höll, 2003).

2.3.1.4 Kozmetik Alanında Kullanımı

Kitin ve kitosan fungustatiktir. Yani mantar öldürücü etkisi vardır. Kitosan kozmetik ürünlerinin bileşimindeki birçok madde ile biyouyumludur. Kitosan ve diğer hidrokolloid içerikli kompozisyonları ABD'deki Sonat şirketi tarafından bitkisel orjinli antioksidan, antialerjik, antiinflematuar yeni tip kıl dökücülerde ve saç şekillendiricilerde kullanılmaktadır. Kitosan ve türevleri kozmetikte; saç bakım, deri bakım ve ağız bakım olmak üzere üç alanda kullanılmaktadır. Kitosan formları şampuanda kullanıldığında saç üzerinde şeffaf elastik bir film oluşturur; saçın yumuşaklığını, düzgünlüğünü ve dayanıklılığını arttırır. Kitosan saç boyalarında, saç

spreyleri toniklerinde de kullanılır. Kitosan ve türevlerinin cilt bakımında kullanılmasının iki avantajı vardır. Pozitif elektrik yükü ve molekül ağırlıkları nedeniyle deriye nüfuzu yüksektir. Kitin ve kitosan kremlerde, tırnak losyonlarında, fondötende, rujlarda, göz farlarında, temizlik malzemeleri ve banyo ürünlerinde kullanılmaktadır. Kitin ve kitosan diş macunu ve ağız gargaralarında kullanılır. Nefesi tazeler ve plak oluşumunu engeller (Dutta ve ark., 2004).

2.3.1.5. Fotoğrafçılıkta Kullanımı

Renkli fotoğrafçılıkta jelatin içinde asit boyaları için sabitleyici ajan olarak ve fotoğrafçılıkta difüzyonu arttırmak için kullanılmaktadır (Peter ve ark., 2000).

2.3.1.6. Atık Sularda Kullanımı

Polikatyonik yapısı nedeniyle kitosan, folüklasyon ajanı olarak kullanılır. Ayrıca ağır metalleri şelatlaştırıcı ajan olarakta kullanılır. Kitosanın bir türevi, asidik ortamda metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmıştır (Weltrowski ve ark., 1996). Bir çalışmada boyahane atık sularından renk uzaklaştırmak için adsorban olarak kitosan kullanılmıştır (Durga Bhavani ve Dutta, 1999). Kitin ve kitosan türevlerinin önemli sayılabilecek miktardaki kısmı atık sularda kullanılır (Sridhari ve Dutta, 2000). Kitinin asit giderici özelliği dolayısıyla kahve endüstrisinde ve şarap, bira, meyve suyu gibi ürünlerde berraklaştırıcı olarak kullanılır. Rejenere kitin ve kitosan, kitin membranlar ozmoz, ters ozmoz, mikrofiltrasyon, tuzdan arındırma, diyaliz ve hemodiyalizde kullanılır (Dutta ve ark., 2004).

2.3.1.7. Analitik Uygulamalarda Kullanımı

Kitin ve kitosan kromatografik ayırmalarda geniş uygulama alanı bulmuştur (Ottøy ve ark., 1996). Kitosanın sahip olduğu birincil ve ikincil hidroksil grupları ve serbest amin grupları kromatografik uygulamalar için idealdir. Yapılan bir çalışmada Yüksek performanslı (basınçlı) sıvı kromatografisinde (HPLC) fenol ve klorofenolün katı faz ekstraksiyonunda kitin ve kitosan kullanılmıştır (Rhee ve ark., 1998).

2.3.1.8. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanımı

Kitosan membranların yüksek mukavemeti ve geçirgenliği dolayısıyla yapay böbrek zarı olarak kullanımı önerilmiştir (Domard ve Domard, 2001). Kitin ve türevlerinden hazırlanan membranların hidroliz özelliklerini optimize ettiği tespit edilmiştir (Lin ve ark., 2004). Kitosanın yara sargı bezlerinde kullanılmasıyla yaraların iyileşmesinde %30'dan fazla hızlandırıcı etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Kitin, biyomedikal ürünlerin üzerini kaplamada kullanılır. Cerrahi gazlı bez, rejenere kitin ile kaplandığı zaman etkinliği artar (Le ve ark., 1997; Peter ve ark., 2000). Kitosanın plastik cerrahide de kullanımı söz konusudur (Dutta ve ark., 2004). Kitin ve kitosan doku mühendisliği alanında da kullanılmaktadır. Doku mühendisliği vücudun kusurlu veya yaralı kısımları için hücrelerin, dokuların işlevlerini değiştirecek veya destekleyecek; dokular, hücreler veya organları laboratuvar ortamında geliştirir. Uygulamaların çoğu sentetik implantasyon içerir. Vücut içerisinde implant, biyouyumluluk ve fonksiyonel, mekanik kararlılık gerektirir. Birçok materyal biyouyumludur. Ancak uzun vadede insan vücudu için fonksiyonel ve mekanik kararlılığı sağlamamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar doğal ve sentetik polimer malzemelerden doğal olanı taklit edebilen, hücrelerle birleştirilebilen yapay dokular geliştirmiştir. Doku mühendisliğinde, yapı iskele malzemesi olarak kitosanın kullanımı araştırılmıştır (Jarry ve ark., 2001; Kast ve ark., 2003).

2.3.1.9. Farmakoloji Alanında Kullanımı

Farmakolojide ilaç salınım sistemlerinde agar, pektin gibi doğal polisakkaritlerin uygulanabilirliği söz konusudur (Shilpa ve ark., 2003). Bu bağlamda kitin ve kitosan da farmakoloji alanında kullanılmaktadır (Hejazi ve Amiji, 2001). Kitin ve kitosan toksik olmamasından ve ucuz elde edilebilirliğinden dolayı uzun yıllardır kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılmaktadır (Andrady ve Xu, 1997).

2.3.1.10. Tarım Endüstrisinde Kullanımı

Tarımsal araştırmaların hedefi giderek artan küresel nüfusu beslemek için yeterli miktarda ve kalitede besin üretirken toprak sağlığını ve ekosistemi bozmamaktır. Artan nüfusun talebini karşılamak için, küresel gıda üretiminin 2050 yılına kadar %70-100

oranında artması bekleniyor (Tomlinson, 2013). Tarımsal üretimde çok sayıda böcek zararlıları, hastalıkları ve yabani otları üretimde %40 gibi kayba neden olmaktadır (Orr, 2009). Bu kayıpları azaltarak verimliliği arttırmak için çiftçiler, toprak sağlığının ve tarımsal ekosistemin bozulmasına, kalıntı ve çevre sorunlarına, böceklerde ve patojenlerde böcek ilacı direncine yol açan aşırı tarımsal kimyasallar kullanmaktadır. Nano teknoloji tüm bu problemleri çözecek öneriler sunmuştur (Khot ve ark., 2012). Nanopartiküller bunların yanı sıra ürün verimini arttırır, bitki besin değerlerini düzeltirler. Akıllı salınım sistemleriyle tarım endüstrisinde; bitki patojenleriyle mücadeleye yardımcı olmak, gübrelemedeki besinsel kayıpları en aza indirgemek, ürün verimlerini arttırmak, su ve bitki besin elementlerinin yönetimini gerçekleştirmek için kullanılan nanoteknoloji uygulamalarından bazılarıdır (Handford ve ark., 2014).

Gübre, pestisit, herbisit gibi kimyasalların naopartiküllerle kapsüllenmesinin bu maddelerin etkinliğini arttırdığı, uçuculuklarını azalttığı, toksikliği ve çevresel kontiminasyonu en aza indirgediği gözlemlenmiştir (Cota-Arriola ve ark., 2013).

Bu nanoparçacıklardan kitosan tarımsal alanda kullanılmış ve hem hasat öncesi hem hasat sonrası birçok hastalığı kontrol edebileceği gösterilmiştir. Kitosanla muamele edilen bitkiler çeşitli yaprak ve toprak patojenlerine karşı daha dayanıklı hale gelmiştir (Hamel ve Beaudoin, 2010).

Kitosanın antipatojen etkisi üzerine ilk çalışma farklı hücre duvarı bileşiminin mantarları üzerindeki mantar öldürücü etkisinin araştırılmasıdır (Allan ve ark., 1979). Birçok patojen toksinlere neden olur ve tarım ürünlerinin güvenliğini büyük oranda etkiler. Kitosan ve türevlerinin antimikrobiyal özellikleri ve bitki patojenlerine duyarlılığı üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Iriti ve Varoni, 2015). Kitosan bazlı nanokompozit filmler özellikle gümüş içeren filmler, çeşitli patojenlere karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir (Rhim ve ark., 2006).

Birçok çalışma kitosanın mantarlar üzerindeki etkisini ele alır. Kullanılan sentetik kimyasal fungusitler bu patojenleri yönetmek için ilk tercih olmasına rağmen insan sağlığına zararlıdır ve rasgele kullanımı dirençli suşların ortaya çıkışını tetikler. Kitosan, bu mantar hastalıklarını kontrol altına almak için alternatif bir yoldur. Kitosan, mantarların farklı yaşam döngüsü aşamalarında gelişimlerini etkili bir şekilde inhibe eden geniş spektrumlu bir fungusidal aktiviteye sahiptir. Kitosan pirinç kabuğu yanıklığına sebep olan "*Rhizoctonia solani*" mantarına karşı belirgin bir antifungal aktivite göstermiştir (Liu ve ark., 2012). Bakır bileşikleri antifungal etkileri ile iyi bilinir ve antifungal, antibakteriyel etkileri için kitosanla birlikte kullanılır (Rhim ve ark.,

2006). Kitosan, patates ve domates patojeni "*Fusarium eumartii*" sporlarının hücre ölümünü tetiklemiştir (Terrile ve ark., 2015).

2.3.1.10.1. Gübre ve Bitki Besin Maddesi Salınımında Kitosanın Kullanımı

Yeterli miktarda su ve gübrenin varlığı bitkinin büyümesi ve kalitesi üzerinde önemli ölçüde rol oynar. Bundan dolayı verimi arttırmak için su kaynaklarını ve bitki besin elementlerini iyi kullanmak gerekmektedir. Bitkiler, ticari gübrelerle uygulanan temel besin maddelerinin (azot, potasyum, fosfor) önemli bir miktarını alamadan çevrede kayba uğramaktadır. Bu ise sadece ciddi bir parasal kaynak kaybına değil aynı zamanda çevre kirliliğine de neden olmaktadır (Ombódi ve Saigusa, 2000; Sun ve ark., 2012).

Araştırmacılar, gübre maliyetindeki bu artışa karşı çevre dostu, daha verimli ve sürdürülebilir tarıma yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu bağlamda, kitosan bazlı polimerler çözüm olmuşlardır. Bu polimerler sadece bitki beslenmesini ve verimini önemli ölçüde iyileştirmekle kalmaz eş zamanlı olarak çevrenin bitki üzerindeki olumsuz şartlarını azaltarak buharlaşmayla kaybolan su miktarını azaltmak için doğal bir yöntemdir (Davidson ve Gu, 2012). Kitosan mikrokapsülle kapsüllenmiş üre gübresinin, kontrollü bir şekilde serbest bırakıldığı yapılan bir araştırmada gözlemlenmiştir (Hussain ve ark., 2012). Benzer bir çalışma yapan Corradini ve arkadaşları (2010) NPK gübresini kitosanla kapsülleyerek salınım özelliklerini raporlamışlardır (Corradini ve ark., 2010). Bir başka çalışmada kitosan, EDTA ve üre kullanılarak yavaş salınım yapan gübre sentezlenmiştir. Bu gübrenin aynı zamanda EDTA bileşeni nedeniyle metal iyonlarını da yavaş salınım yaptığı tespit edilmiştir (Narayanan ve Dhamodharan, 2015).

Bitki gelişimi için önemli olan demir (Fe), çinko (Zn), bakır (Cu), mangan (Mn) gibi mikroelementlerin de kitosanla nanapartikülleri hazırlanarak kullanılmıştır. Bu uygulamalar hem yapraktan hem de topraktan uygulanmıştır (Peteu ve ark., 2010). Kitosanın (CHT) diğer bazı çalışmaları Çizelge 2.3'de özetlenmiştir (Malerba ve Cerana, 2016).

Ayrıca hidrojeller gibi nanopartiküllerin toprağın su tutma kapasitesini iyileştirdiği ve çevresel zararlara karşı etkili olduğu tespit edilmiştir (El Salmawi, 2007).

Çizelge 2.3. Kitosan kaplı yavaş salınımlı gübre sistemlerime örnekler (Malerba ve Cerana, 2016)

Matriks	Aktif Bileşen	Salınım Oranları	Referans
CHT nanopartiküller	NPK gübresi	3. gün % 15 30. Gün % 75	(Wu ve ark., 2008)
CHT - ftalik anhidrit	1 – Naftalik asit	Sürekli yavaş salınım 20°C'de 10. Gün %10 60. gün % 25	(Tao ve ark., 2012)
CHT – montmorillonit mikropartiküller	KNO_3	İlk üç gün hızlı Sonraki 60 gün sürekli	(dos Santos ve ark., 2015)

2.3.1.10.2. Pestisit Salınımında Kitosanın Kullanımı

Zararlıları kontrol etmedeki zorluklar ile bu zararlıları kontrol etmek için kullanılan pestisitler, tarımsal sektörde endişe ve tartışmalara yol açmıştır. Sentetik böcek ilaçlarına bağımlılığı azaltmak ve kalıntı problemlerini çözmek için haşere kontrolünün alternatif yolları araştırılmaya başlandı. Kapsüllenmiş zirai ilaçların yavaş salınım yapması bu konuda ümit verici olarak değerlendirilmiştir.

Bir araştırmada kitosan ve kaju ağacı sakızından, böcek öldürücü özellik gösteren "*Lippia sdoides*" in uçucu yağlarını taşıyıcı mikrokapsüller hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bulgular kitosanın böcek larvalarının çoğalmasını kontrol etmek için hazırlanan biyoinsektisitleri taşımak için matris olarak kullanmaya uygun olduğunu göstermiştir (Paula ve ark., 2011). Yine benzer bir çalışmada Guan ve arkadaşları (2008) aljinat ve kitosanın mikrokapsüllerini hazırlamıştır (Guan ve ark., 2008). Bu mikrokapsüller "*İmidakloprid*" böcek ilacı için taşıyıcı matris olarak hazırlanmıştı. Sonuçta elde edilen kapsüllerin kararlı olduğunu ve kapsüllenmiş böcek ilacının serbest böcek ilacına göre sekiz kat daha uzun sürede salınım yaptığını gözlemlemişlerdir. Kitosan, karboksimetil ve risinoleik asit kompozisyonundan kaplama maddesi geliştirilmiş ve biyopestisit "*Azadiraktin*" in suda çözünürlüğünü arttırdığı gözlemlenmiştir (Feng ve Peng, 2012). Yine suda çözünürlüğünü arttırmak için yapılan başka bir çalışma Lao ve arkadaşları (2010) tarafından yapılmıştır (Lao ve ark., 2010). Onlar suda çözünmeyen "*Rotenone*" böcek ilacının sudaki çözünürlüğünü arttırmak için kitosan ile kaplamışlardır.

2.3.1.10.3. Herbisit Salınımında Kitosanın Kullanımı

Her yıl tarımsal üretimin yaklaşık %10-15'i yabani otlar nedeniyle kaybedilir. Son yıllarda bu kayıptan sorumlu yabani otlarla baş etmek için herbisit kullanımı artmıştır. Bu da ciddi insan sağlığı problemlerine ve çevresel sorunlara yol açmıştır (Sopeña ve ark., 2009; Pundir ve Chauhan, 2012). Yapılan bir araştırmada kitosan nanopartikülleri ''*paraquat*'' uygulamaları için taşıyıcı sistem olarak uygulanmıştır. Elde edilen ''*paraquat''* nanopartiküllerinin, serbest ''*paraquata''* göre salınım özelliklerinin ve toprakla olan etkileşiminin olumlu yönde etkilendiği gözlemlenmiştir. Bu da ''*paraquatın''* negatif etkilerini azalttığını göstermiştir (Silva ve ark., 2011). Yine yapılan başka bir çalışmada ise kitosan montmorillonit nanopartikülleri toprak ve sudaki herbisit artıklarını (*kloropiralidin*) uzaklaştırmak için kullanılmıştır (Celis ve ark., 2012).

2.3.1.10.4. Bitkilerde Gen Aktarımında Kitosanın Kullanımı

Bitkilerde gen aktarımı için en büyük zorluk bitki hücre duvarıdır. DNA gibi biyolojik moleküller hücre duvarı nedeniyle hücre içerisine alınımı büyük zorluk taşır. Geleneksel gen transfer yöntemleri; oldukça maliyetli, zor, hücrelerde bozunmalara sebep olan ve verimi de oldukça düşük metodlardır (Krenek ve ark., 2015).

Yukarıda saydığımız sebeplerden dolayı başarılı bir gen aktarımı için çalışmalar yapılmış ve bu alanda da nanoteknoloji cevap vermiştir. Yapılan bir çalışmada "*Jatropha curcasin*" kültürleniş hücrelerin genetik tranformasyonu için kitosan-DNA kompleksleri hazırlanmıştır. Gözlemler diğer klasik yöntemlere göre bu yöntemin daha etkili olduğunu göstermiştir (Wang ve ark., 2013).

Nanopartiküller karmaşık taşıyıcılar gerektiren geleneksel yöntemlere gerek kalmadan daha basit bir taşıma sağlarlar. Nanopartiküller, gen aktarımının veremliliğini arttırmak için kolayca fonksiyonlandırılabilirler. Monokot bitkilerde başarısız olan geleneksel yöntemler yerine, hem monokot hem de dikot bitkilerde uygulanabilirliği olan nanopartikül sistemler gen aktarımında da daha başarılı sonuçların elde edilmesini sağlamıştır. Çizelge 2.4'de 1984 yılından 2015 yılına kadar çeşitli ürünlerdeki kitosan kullanımını destekleyen bazı çalışmalar verilmiştir (Kashyap ve ark., 2015).

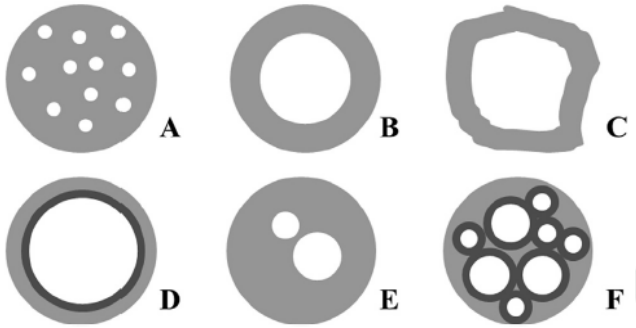
Çizelge 2.4. 1984-2015 yılları arasındaki kitosan ile ilgili bazı temel çalışmalar

Yıl	Ürün	Etkisi	Referans
1984	bezelye	Antifungal etki	(Kendra ve Hadwiger, 1984)
1992	domates	Taç ve kök çürüklüğüne direnç artması	(Benhamou ve Thériault, 1992)
1992	çilek	Antifungal etki	(El Ghaouth ve ark., 1992)
1994	domates	Antifungal etki ve kök çürümesine karşı aktivite	(Benhamou ve ark., 1994)
1998	kereviz	Fusarium sarılalarının azalması	(Bell ve ark., 1998)
2001	biber	Verim artışı kullanılan suyun %26-43 azalması	(Bittelli ve ark., 2001)
2002	salatalık, acı biber, kabak,	Tohum çimlenme oranında artış	(Chandrkrachang, 2002)
2002	soya fasulyesi	Gelişim ve verimin iyileşmesi	(Dzung ve ark., 2002)
2003	patates	Verim artışı	(O'Herlihy ve ark., 2003)
2004	gül	Yaprak hastalıklarına direnç	(Wojdyła, 2004)
2005	mısır	Bitki canlılığında artış	(Shao ve ark., 2005)
2006	acı biber	Antifungal etki fide büyümesi	(Photchanachai ve ark., 2006)
2007	pirinç	*Pyricularia grisea* ya karşı savunma	(Rodríguez ve ark., 2007)
2008	darı	Tohum çimlenmesinin gelişmesi, fide canlılığı	(Manjunatha ve ark., 2008)
2009	mısır	Mısır tohumlarının yanmaya karşı tolearnslarının artması ve antioksidatif etki	(Guan ve ark., 2009)
2010	kiraz	Hasat sonrası raf ömrü artışı	(Dang ve ark., 2010)
2011	kayısı	Meyeve çürümesine direnç	(Lou ve ark., 2011)
2012	bamya	Kitosanın yapraktan uygulanması (100 ppm) büyüme ve verim artışı	(Mondal ve ark., 2012)
2012	pirinç	Kabuk yanıklığına karşı direnç	(Liu ve ark., 2012)
2013	aspir, ayçiçeği	Antioksidatif etki	(Jabeen ve Ahmad, 2013)
2013	şeftali	Kahverengi çürüklüğün azalması, antioksidatif etki	(Ma ve ark., 2013)
2014	domates	Antifungal etki	(El-Mohamedy ve ark., 2014)
2015	buğday	Bitki büyüme düzenleyicisi	(Wang ve ark., 2015)

2.4. Kapsülleme

Kapsülleme, bir katı partikülün, sıvı damlasının veya gaz kabarcığının bir film tabaka oluşturacak maddeyle kaplanmasıdır (Ghosh, 2006; Çimen, 2007). Kapsüllemenin amacı ve nedenleri arasında: Sıvıların kolay taşınmasını sağlamak için katı hale getirmek, uçucu maddelerin buharlaşma kaybını azaltmak, istenmeyen tat ve kokuyu gizlemek, geçimsizliği gidermek, atmosfer koşullarından korumak, stabiliteyi arttırmak, etki süresini uzatmak ve kontrollü salınım sistemleri üretmektir. Mikrokapsül,

polimerik bir duvar ve bu duvar içerisinde hapsedilmiş sıvı maddesinden oluşur. Kapsül duvarı içindeki sıvıya inert olan maddedir. Kapsüllerin boyutları 1-1000 mm arasındadır (Övez ve Yuksel, 2002). Kapsüller maddelerin mikroskobik seviyede depolanmasını sağlar. Ancak, kapsüllerin şekli, yapısı ve büyüklüğü üretim yöntemlerine ve içerdiği materyallere bağlıdır (Estevinho ve ark., 2013).



Şekil 2.11. Kapsüllerin morfolojileri A- Matriks, B- Basit kapsül, C- Düzensiz kapsül, D- Çok duvarlı kapsül, E-Çok çekirdekli kapsül, F-Kapsüllerin kümeleşmesi (Azeredo, 2005).

Kapsül hazırlayarak; tekstilde (Monllor ve ark., 2007), ilaç sektöründe (Berger ve ark., 2004; Blasi ve ark., 2006), kozmetikte (Gomaa ve ark., 2010), sağlık ürünlerinde (Patel ve Patel, 2010) ve çok çeşitli dallarda klasik yöntemleri geride bırakarak daha hızlı ve kısa sürede daha etkili çözümler üretilmiştir. Kapsül içeren konsantre yumuşatıcılar, dezenfektanlar, renk değiştiriciler, kapsül esanslar ve yağlar, zayıflatma ürünleri, tekstilde kumaşlara yeni özellikler katma ve ısıl işlemde kolaylıklar sağladığı gibi bir çok tekstil ürünlerinin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır (Övez ve Yuksel, 2002). Kapsüller, çözelti veya süspansiyon halindeki enzim veya proteinlerden başka, hücre özütleri, bakteriler, radyoaktif işaretli veya manyetik özellikte maddeler, kofaktörleri de içeren karmaşık enzim sistemleri, kontrollü ilaç salınım sistemleri ve kontrollü gübre salınım sistemlerinde de kullanılmışlardır (Estevinho ve ark., 2013). Kapsüllemede kullanılan zarlar, sentetik veya biyolojik olabilir (Azeredo, 2005). Sentetik zarlar; selüloz nitrat, selüloz asetat, naylon, poliüretan olabilir. Biyolojik zarlar canlı sistemde parçalanabilen protein, lipoprotein, lipit, poliakrilik asit, alginik asit gibi maddelerden oluşabilir. Kapsülleme ajanı olarak bazı karbonhidratlar (nişasta, malt şekeri, dekstroz vb.), gamlar (arabik gam, akakia gam, alginate, karrageenans vb), proteinler (süt, jelatin vb.) (Aghbashlo ve ark., 2012) ve kitosan (Gouin, 2004; Gharsallaoui ve ark., 2007) en sık kullanılanlardır.

Kitosan, birçok organik reaksiyon (alkilleme, karboksilleme, sülfolama, Schiff bazı, kuartarner tuz vs.) ile kolayca modifiye olabilen serbest amin gruplarını ve hidroksil gruplarını taşımasından dolayı, sentetik polimerlerden oldukça farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezlenmesinde büyük bir potansiyele sahiptir. Yapısındaki amin grupları nedeniyle asidik ortamda çözünür özelliğe sahiptir. Bu çözünürlük, zincir boyunca tekrarlanan grupların dağılımı ile de kontrol edilebilir. Ayrıca yapısındaki serbest amin grupları, kitosana katyonik bir polielektrolit olma özelliği de kazandırmaktadır (Rudall ve Kenchington, 1973). Kitosanın bazik karakterinden dolayı katyonik türlere nispeten ilgisi az olmasına karşın özellikle düşük pH'larda polimer zinciri üzerindeki serbest amin gruplarının protonlanmasıyla anyonik türlere karşı olan ilgisi yüksektir (Kumar, 2000). Kitosan, üzerindeki serbest amin grupları sayesinde pozitif yüke sahiptir ve negatif yüklü yüzeylerle elektrostatik olarak etkileşir. Ayrıca hem serbest amin grupları hem de hidroksil grupları metal kompleksleri için koordinasyon bölgesi sağlar (Wu ve ark., 2010). Kitosanın metal iyonlarıyla şelat oluşturma yeteneği, ağır metal gideriminde kitosanı ilgi odağı haline getirmiştir (Wu ve ark., 2010). Metal uzaklaştırılmasında veya geri kazanım çalışmalarında; kitosan, doğrudan (Paulino ve ark., 2007; Sankararamakrishnan ve ark., 2007) çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek (Justi ve ark., 2005; Sankararamakrishnan ve ark., 2006; Sankararamakrishnan ve ark., 2007; Vijaya ve ark., 2008; Vitali ve ark., 2008; Wang ve ark., 2011) bunun yanı sıra, killerle (Fan ve ark., 2006; Boddu ve ark., 2008a; Swayampakula ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009a; Futalan ve ark., 2011; Peng ve ark., 2013), doğal/biyo materyallerle (Ma ve ark., 2009; Popuri ve ark., 2009; Qu ve ark., 2009; Sun ve ark., 2009; Liu ve ark., 2011b; Yu ve ark., 2013), manyetitle (Tran ve ark., 2010), kum (Wan ve ark., 2010) ve sentetik polimerlerle (Akkaya ve Ulusoy, 2008; Kumar ve ark., 2009; Popuri ve ark., 2009; Janaki ve ark., 2012) beraber kompozit halinde kullanılmıştır. Literatürde ham kitosanın metal tutum kapasitesini arttırmaya yönelik birçok çalışma mevcuttur. Bu amaçla kitosanın ana zincirinin üzerine farklı grupların aşılanmasıyla elde edilmiş çok sayıda kitosan türevi sentezlenmiştir (Justi ve ark., 2005; Boddu ve ark., 2008b). Kitosanı; zenginleştirme, giderim veya tayin amacıyla belli tür anyona (Chassary ve ark., 2004; Özkütük ve ark., 2008; Miller ve Zimmerman, 2010; Liu ve ark., 2011b) katyona (Kannamba ve ark., 2010; Liu ve ark., 2010; Sabarudin ve ark., 2011) veya organik türe (Xu ve ark., 2013) karşı seçici hale getirmek için de çeşitli modifikasyon yöntemleriyle farklı kitosan türevleri sentezlenmiştir.

Suda çözünür gübrelerin neden olduğu çevre problemlerine karşı yavaş salınımlı gübrelerin en iyi çözüm olacağı düşünülmektedir. Yavaş salınımlı gübreler fiziksel olarak hidrofobik inorganik ve/veya organik materyallerle kapsüllenerek hazırlanır. Bu kaplama malzemeleri arasında örneğin kükürt çözünmeyen inorganik materyal olarak sayılabilir. Kükürdün, sadece yavaş salınımı sağlamakla kalmayıp toprak alkalinitesini nötralize etmesi gibi görevleri de vardır (Tsai, 1986). Gübre granüllerinin yüzeyinde ki sülfür filminde bazı çatlaklar ve gözeneklerin oluşması (Bao ve ark., 2015) ve sülfür kaplı granüllerin mikroorganizmalara karşı savunmasız (Azeem ve ark., 2014) olması nedeniyle zamanla petrol esaslı polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Sentetik polimerlerin kullanılması; maliyetin yükselmesi, üretim prosesinin karmaşıklığı ve çevresel kirliliğin giderek artması nedeniyle tercih edilmemiştir. Sentetik polimerler yerine lignin, selüloz ve nişasta gibi doğal yenilebilir biyopolimerler yavaş salınan gübrelerin hazırlanmasında kullanılmaya başlanmış ve gübre performansını arttırmak için alternatif malzemeler olarak tercih edilmeye başlanmıştır (Mulder ve ark., 2011).

2.4.1. Kapsüllemede Kullanılan Biyopolimerler

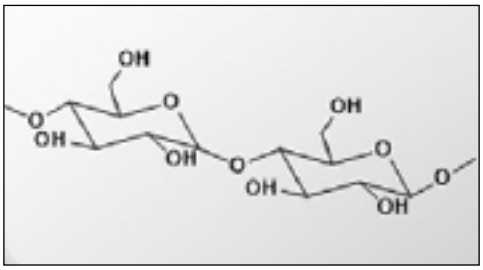
Gübrelerin kullanım etkinliğini arttıran çok çeşitli kaplama malzemeleri kullanılmaktadır. Bu maddelerin birçoğu doğal malzemelerden üretilir. Doğal polimerlerin sentetik polimerlere göre düşük maliyet, biyobozunurluluk, kolay bulunabilirlik gibi birçok avantajları söz konusudur (Bao ve ark., 2015). Çizelge 2.5'te gübre kaplamada kullanılan bazı biyopolimerlerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 2.5. Gübre kaplamada kullanılan biyopolimerlerin avantajları ve dezavantajları (Chen ve ark., 2018).

Biyopolimer	Avantajları	Dezavantajları	Referans
Kitosan	Doğal, biyobozunur ve toksik değil	Sadece seyreltik asitte çözünebilir. Suda çözünen türevleri hazırlanabilir, organik çözücülerde çözünür ancak bu maliyeti arttırır ve çevresel olumsuz etkilere neden olur.	(Wu ve Liu, 2008; dos Santos ve ark., 2015; Perez ve Francois, 2016)
Nişasta	Maliyeti düşük, biyobozunur, kolaylıkla modifiye olabilir	Toprakta çok kolay bozunur ve su direnci iyi değildir.	(Ge ve ark., 2002; Zhong ve ark., 2013)
Selüloz	Biyobozunur, yenilenebilir ve film oluşturma özelliğine sahip	Güçlü hidrojen bağlarıyla bağlıdır, türevleri hazırlanabilir, etilen selüloz (EC) sıklıkla gübre kaplamada kullanılır, organik çözücülerde çözünür ancak çevresel zararlara neden olur.	(Davidson ve ark., 2013; Li ve ark., 2015; Li ve ark., 2016)
Lignin	Maliyeti düşük, kolay elde edilebilir	Suda çözünmez, organik çözücülerde çözünür buda hem fiyat artışına hem de çevresel problemlere neden olur.	(Mulder ve ark., 2011; Peng ve Chen, 2011)
Sodyum Aljinat	Toksik değil ve biyobozunur	Mekanik dayanıklılığı zayıftır, ilk önce yavaş salınım yapar daha sonra kalan maddenin yavaş salınımı gerçekleşir.	(Wang ve ark., 2012; He ve ark., 2015)

2.4.1.1. Nişasta ve Türevleri

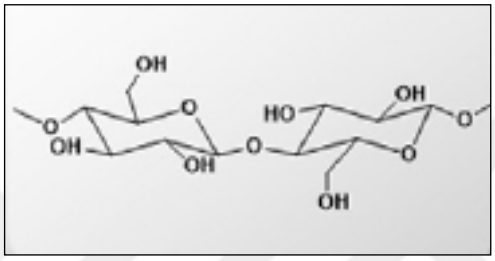
Nişasta çok sayıda monasakkaritin (glukoz) α 1-4 ve/veya α 1-6 glikozit bağıyla bağlanarak oluşturduğu plisakkaritttir (Şekil 2.12) (Sajilata ve ark., 2006). Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olmasıyla türevlendirilmesi mümkündür. Dolayısıyla kolaylıkla modifiye olarak türevleri hazırlanabilir (Zhong ve ark., 2013).



Şekil 2.12. Nişasta biyopolimerinin molekül yapısı.

2.4.1.2. Selüloz ve Türevleri

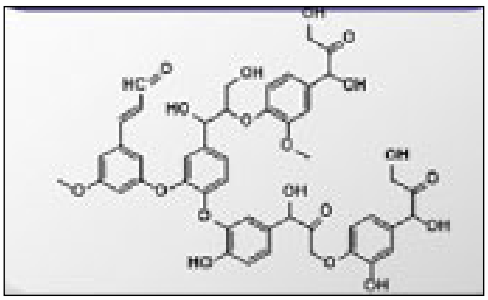
Selüloz dünyada en çok bulunan biyopolimerdir. Pamuk, odun gibi bitkisel ürünlerden elde edilir. Birçok β (1-4) bağlantılı D-glikoz moleküllerinin bir araya gelmesiyle lineer zincirden oluşur (Şekil 2.13). Selüloz esterler ve selüloz eterler gibi türevleri yapısındaki hidroksil gruplarının çeşitli reaktiflerle reaksiyona girmesiyle üretilir. Selüloz ve türevlerinin yenilenebilir olması, biyobozunur olmaları ve film oluşturma kabiliyetinin olması sebebiyle, kaplama malzemesi olarak kullanılırlar (Davidson ve ark., 2013; Li ve ark., 2015; Li ve ark., 2016).



Şekil 2.13. Selüloz biyopolimerinin molekül yapısı

2.4.1.3. Lignin

Dünyada en çok bulunan polimerlerdendir (Şekil 2.14). Nispeten düşük maliyetli olması, biyouyumluluğu, bitki kökenli kaynaklardan elde edilebilirliği ligninin tarımda yaygın olarak kullanılmasına neden olur (García ve ark., 1996; Mulder ve ark., 2011).

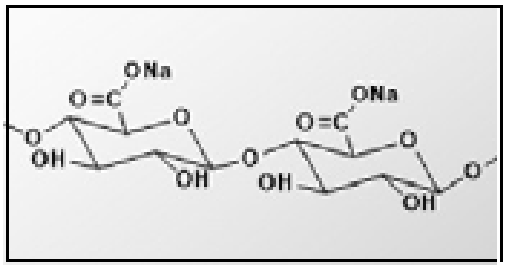


Şekil 2.14. Lignin biyopolimerinin molekül yapısı.

2.4.1.4. Sodyum Aljinat

Sodyum aljinat, kahverengi deniz yosunundan ekstrakte edilen lineer bir polisakkarittir (Şekil 2.15) (George ve Abraham, 2006).

Sulu çözelti içerisinde iyonik olarak Ca^{+2} iyonuyla çapraz bağlanabilir. Böylece jelasyon özelliği kazanarak kontrollü salınım gübrelerinde kullanım alanı bulur (Wu ve ark., 2010). Sodyum aljinat mekanik olarak zayıftır, tek değerlikli katyonlar varlığında kolayca parçalanabilir. Ayrıca sodyum aljinat hidrojelleri her zaman kontrollü salınım özelliği göstermez (Córdoba ve ark., 2013). Bu problemi çözmek için sodyum aljinat kaplı gübreler başka bir polimerle kapsüllenir.



Şekil 2.15. Sodyum aljinat biyopolimerinin molekül yapısı.

2.4.1.5. Kitosanın Türevleri

Kitosan türevleri primer amino grupları ile sekonder hidroksil gruplarının reaksiyona girmesiyle hazırlanabilir:

1) Dendronized Kitosan-sialik Asit Hibritleri: Gallik asit ve tri etilen glikol kullanılarak üretilmiştir.
2) Kitosanın N-Ftalasyonu: Bazı organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahiptir. Bazı kimyasal modifikasyonlara ihtiyaç duyar.
3) Metil Karbomil ve Fenil Karbomil Kitosanlar: Sulu amonyum nitrat solüsyonundan, metal iyonlarına karşı seçiciliği incelemek için sentez lenmiştir.
4) CdS Kuantum Dotlar (QDs) Kitosan Biyokompozitler: Kitosanın bu türevinin suda çözürlüğü ve kararlılığı yüksektir.
5) Doğal Polisakkaritler Kitosandan Nanokompozitler: Kitosanın uygulamaları sınırlı olduğu için sentetik polimerlerle karıştırılarak sentezlenirler.

6) Laktik/Glikolik Asit Kitosan Hidrojelleri: Kitosanın üzerine D,L-Laktik asit veya glikolik asiti aşılayarak sentezlemişlerdir. Hidrojeller biyomedikal uygulamalarda oldukça faydalıdır.
7) Kitosan Gadopentetik Asit Kompleks Nanopartikülleri: Kitosanın bu türevi kanser tedavisinde kullanılmaktadır (Dutta ve ark., 2004).

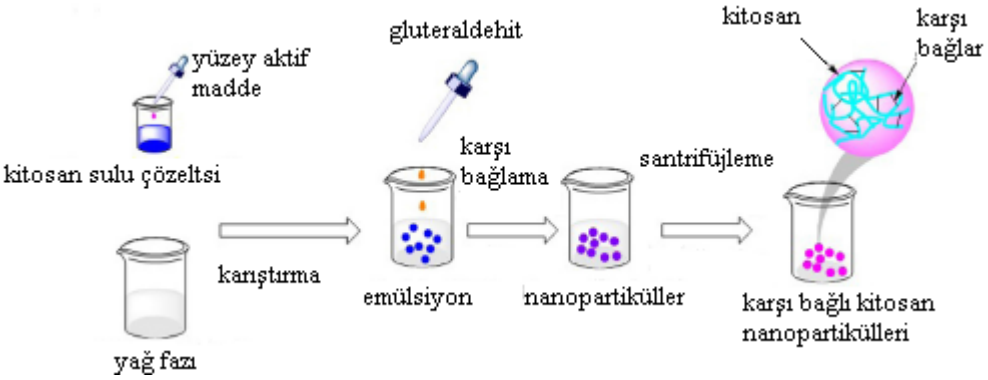
2.4.2. Kitosan Kapsül Hazırlama Prosesleri

Kitosan nanopartiküller emülsiyon çapraz bağlama, emülsiyon damlacık birleşmesi, çökelme, iyonotropik jelasyon ve ters miseller gibi çeşitli tekniklerle sentezlenebilmektedir. Kitosan naanopartikülünün sentezi için hangi yöntemin seçileceği; parçacık boyutu, şekli, bileşenlerin salınım süresi ve termal kararlılık gibi parametrelere bağlıdır (Kashyap ve ark., 2015).

2.4.2.1. Emülsiyon Çapraz Bağlama

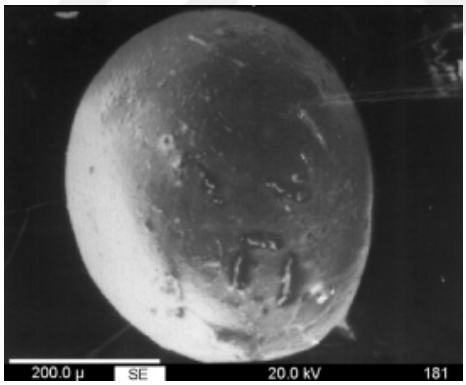
Çapraz bağlama, nanopartikül yapısını stabilize etmek ve kontrollü salınım özelliklerini harekete geçirmek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Partikülün çapraz bağlama derecesini değiştirmek, zirai kimyasalların salınım özelliklerini modifiye eder. Çapraz bağlama nano emülsiyon içinde oluşan partikülün ağ yapısının mekanik dayanıklılığını arttırır.

Bu yöntem yağ fazı içinde sulu kitosan fazı emülsifiye edilerek hazırlanır. Sulu faz uygun bir yüzey aktif madde tarafından stabilize edilir ve gluteraldehit gibi uygun bir çapraz bağlama ajanıyla damlacıkları sertleştirmek için reaksiyona girer. Daha sonra oluşan partiküller yıkanır ve kurutulur. Şematik olarak Şekil 2.16'da gösterilmiştir (Agnihotri ve ark., 2004). Bu yöntemde nanopartiküllerin büyüklüğü sulu fazın damlacık boyutuyla kontrol edilebilir. Bu da çapraz bağlama ajanına, çapraz bağlama derecesine ve karıştırma hızına bağlıdır (Kumbar ve ark., 2002; Kumbar ve Aminabhavi, 2003).



Şekil 2.16. Emülsiyon karşı bağlama tekniğinin şematik gösterimi (Kashyap ve ark., 2015).

Kumbar ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan bir çalışmada; diklofenak sodyumu mikrokapsüllemek için viz, glutaraldehit ve sülfirik asit olmak üzere için üç farklı ajan kullanmışlardır (Kumbar ve ark., 2002). Taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM) alınan ve yüzeyi pürüzsüz olan mikro küreciklerin büyüklüğünün 40-230 µm olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 2.17). Bu metodun dezavantajı ise, çoğu zaman pahalı olan çapraz bağlayıcı ajanların kullanılması ve aktif ajanın istenmeyen reaksiyonların oluşmasına neden olabilmesidir (Kashyap ve ark., 2015).

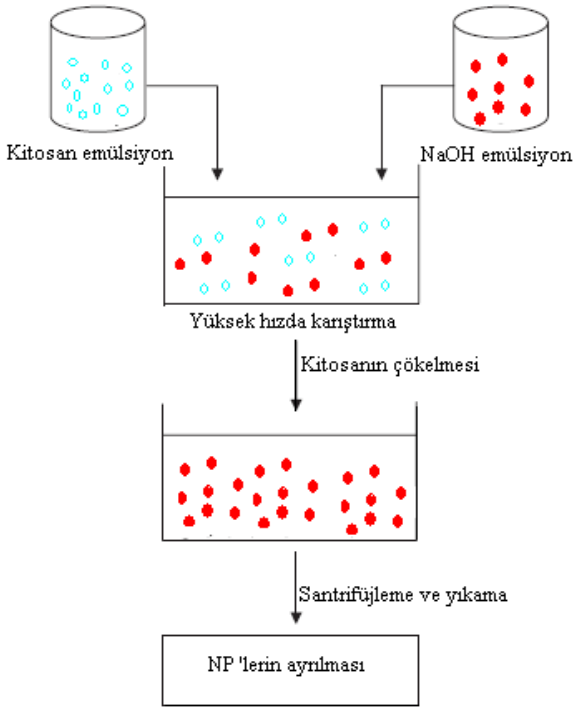


Şekil 2.17. Çapraz bağlama sonucu oluşan nanopartikülün SEM görüntüsü (Kashyap ve ark., 2015).

2.4.2.2. Emülsiyon Damlacık Birleşmesi

Bu metodu ilk geliştiren Tokumitsu ve arkadaşları olmuştur (1999) (Tokumitsu ve ark., 1999). Emülsiyon-damlacık birleşmesi metodu hem çapraz bağlı emisyon metodunu hem de çökelme tekniklerini içeren bir sentezdir. Önce emülsiyon hazırlanır. Daha sonra reaktif bileşen ile sodyum hidrosit çözeltisi karıştırılır. Bu karışım ilk hazırlanan emülsiyonla karıştırılarak çökelmenin gerçekleşmesi için yüksek hızda

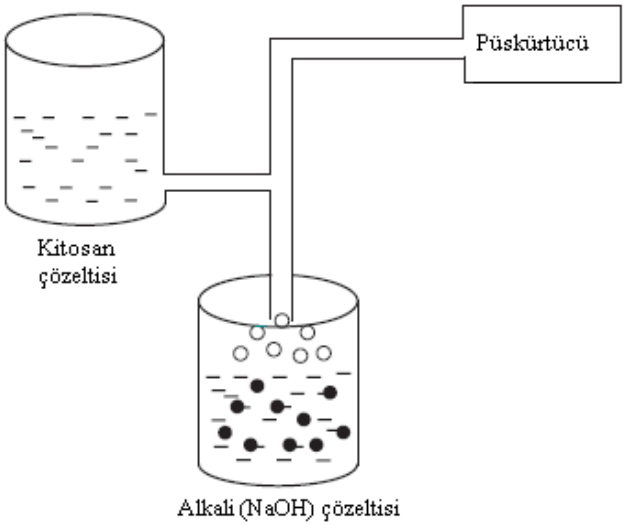
karıştırılır. Şekil 2.18'te şematik olarak gösterilmiştir. Partikül boyutu kitosanın deasetilasyon derecesine göre değişir (Agnihotri ve ark., 2004).



Şekil 2.18. Emülsiyon-damlacık birleşme tekniğinin şematik gösterimi (Agnihotri ve ark., 2004).

2.4.2.3. Çökelme Yöntemi

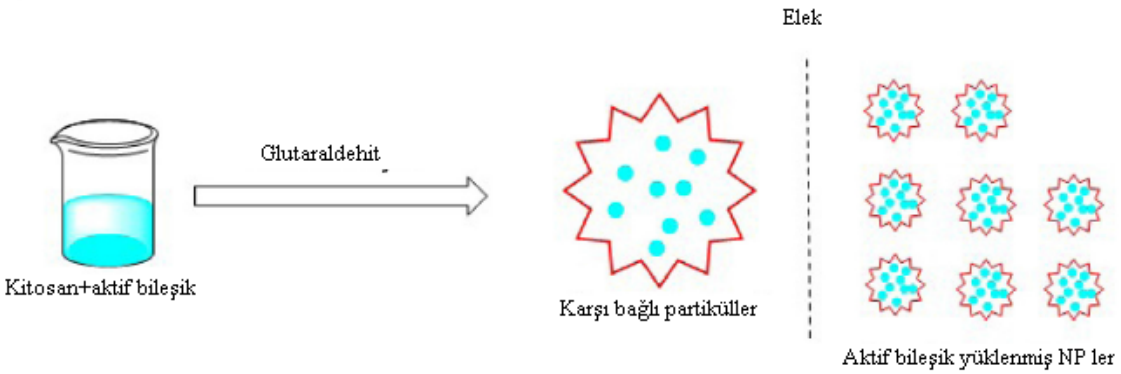
Bu metot kitosanın alkalin ortamda çözünmeyişinden faydalanarak kitosanı çöktürme yoluna gider. Kitosan sodyum hidroksit gibi bir alkalin çözeltisine püskürtülmesiyle üretilir. Oluşan partiküller süzülür ve yıkama yapılır (Şekil 2.19) (Shi ve ark., 2011).



Şekil 2.19. Kitosan nanopartikülü üretim tekniklerinden çökelme metodunun şematik gösterimi (Agnihotri ve ark., 2004).

2.4.2.4. Eleme Yöntemi

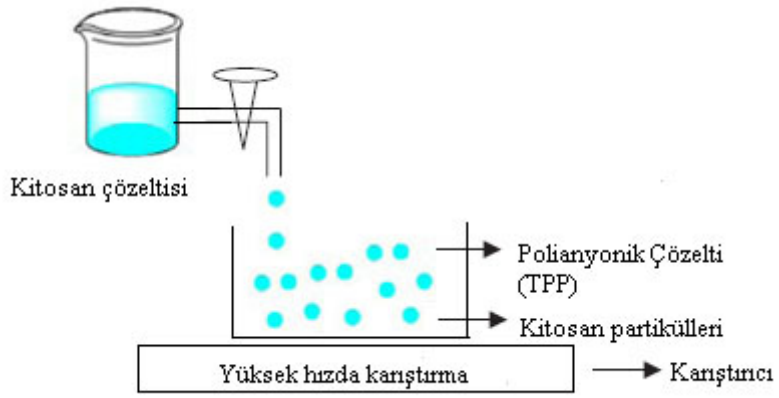
Bu yöntemde; %4'lük asetik asit çözeltisinde kitosan çözülür ve gluteraldehit ilavesiyle çapraz bağlanması sağlanır. Daha sonra uygun mesh büyüklüğüne sahip elekten geçirilen mikropartiküller 0.1 N sodyum hidrosit çözeltisiyle yıkanır ve kurutulur. Bu yöntemle elde edilen mikropartiküllerin şekilleri düzensiz ve ortalama boyutları 543-698 µm aralığında değişmektedir (Şekil 2.20). Bu partiküllerin laboratuvar ortamında salınımları 12 saat iken canlı organizmada salınım daha yavaş olarak kaydedilmiştir (Agnihotri ve ark., 2004; Agnihotri ve Aminabhavi, 2006).



Şekil 2.20. Eleme tekniği (Kashyap ve ark., 2015)

2.4.2.5. İyonik Jelleşme Yöntemi

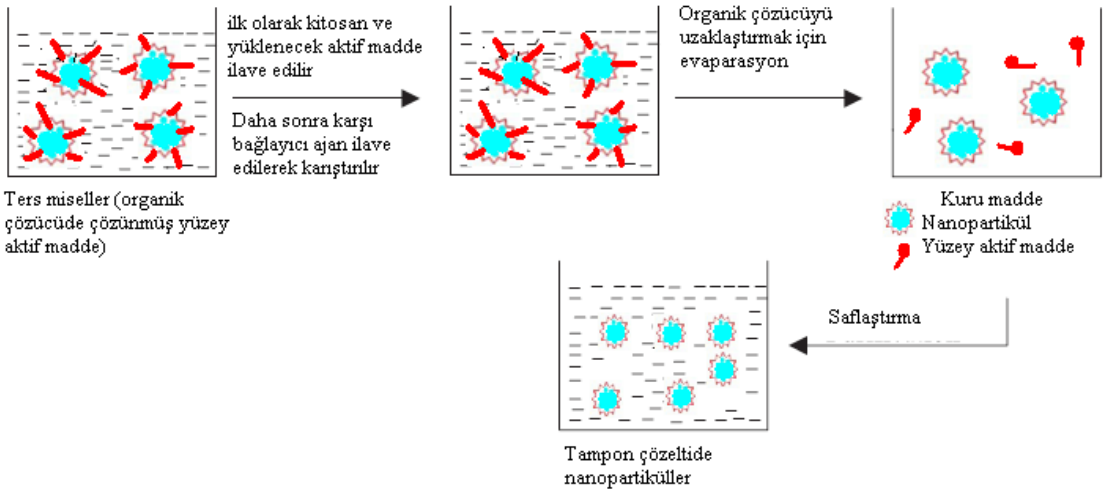
Bu yöntem oldukça basittir. Kitosanın amin gruplarına negatif yüklü komplekslerin bağlanmasıyla oluşur. Yaygın olarak iyonik karşı bağlayıcı tripolifosfat (TPP) kullanılır. Öncelikle kitosanın asidik çözeltisi hazırlanır. Daha sonra hazırlanan bu çözelti polianyonik TPP çözeltisine sürekli karıştırarak damla damla ilave edilir. Kitosan iyonik jelasyona uğrayarak çökelir (Şekil 2.21) (Fernández-Urrusuno ve ark., 1999; Shikata ve ark., 2002).



Şekil 2.21. İyonik jelleşme yöntemi.

2.4.2.6. Ters Misel Yöntemi

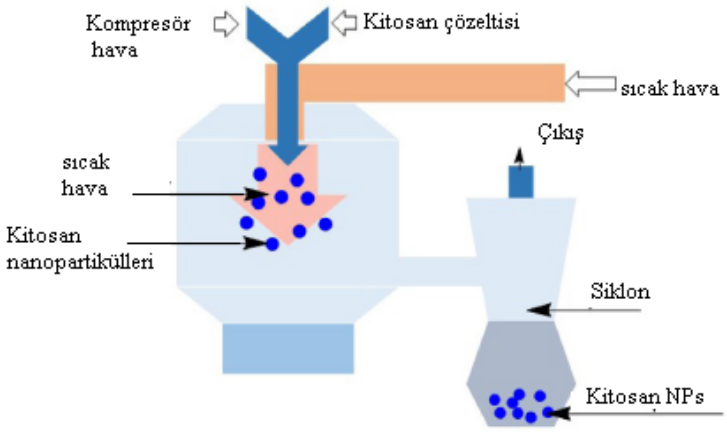
Bu yöntemde su, yağ ve yüzey aktif madde karışımı kullanılır. Ters misel hazırlamak için yüzey aktif madde organik çözücüde çözülür. Bu çözeltiye kitosan ve yüklenecek aktif bileşik, bulanıklığı önlemek için vortekslenerek ilave edilir. Daha sonra sürekli karıştırarak karşı bağlayıcı bileşik ilave edilir. Organik çözücü eveparatörde buharlaştırılır ve kuru şeffaf katı elde edilir. Daha sonra elde edilen katı kısımdan yüzey aktif maddeleri uzaklaştırmak için saflaştırma işlemi yapılır. Bu metodun şematik gösterimi Şekil 2.22'deki gibidir (Agnihotri ve ark., 2004).



Şekil 2.22. Ters misel yöntemiyle kitosanın yüklenmesi.

2.4.2.7. Sprey Kurutma Yöntemi

Bu tekniğin maliyeti düşüktür ve tek bir adımda mikro parçacıklar üretmek için kullanılır (Zgoulli ve ark., 1999). Oldukça çok yönlü olan bu teknikle yüksek veya düşük ısı duyarlılığı olan, suda çözünürlüğü düşük ya da yüksek olan aktif bileşikleri yüklemek için kullanılır (Fu, 2001). Bu yöntemde ilk önce kitosan sulu asetik asit içerisinde çözülür sonra yüklenecek bileşik çözülür, sonrada uygun bir karşı bağlayıcı ajan ilave edilir. Bu solüsyon sıcak hava akımıyla atomize edilerek küçük damlacıkların oluşması sağlanır. Solvent evaparasyonla uzaklaştırılır (Şekil 2.23) (He ve ark., 1999).



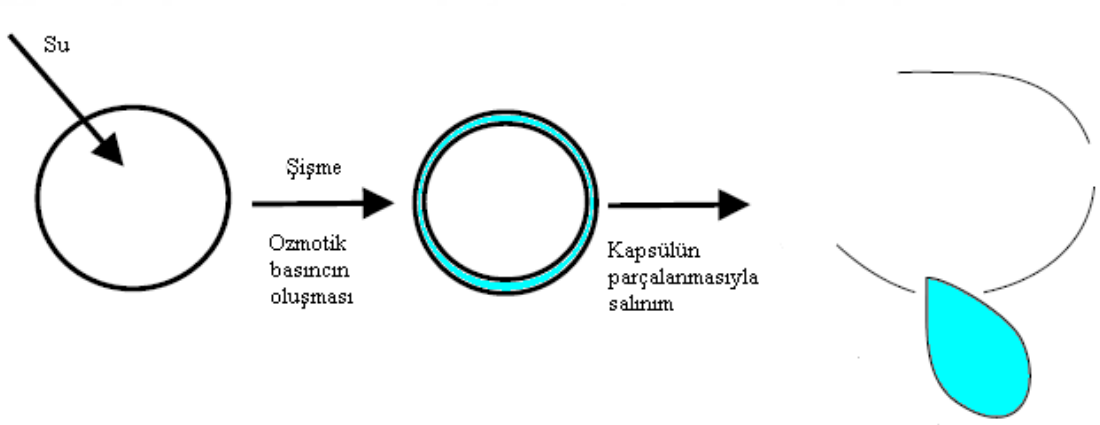
Şekil 2.23. Kitosan kapsül eldesinde sprey kurutma yöntemi (Kashyap ve ark., 2015).

2.4.3. Aktif Bileşenle Yüklenen Kitosan Kapsüllerin Salınım Kinetiği

Yüklenen maddenin kitosan nanopartiküllerinden salınımı; aktif maddenin yoğunluğuna, yapısına, büyüklüğüne, nanopartiküllerin karşı bağlanma derecesine, pH'ya, sıcaklığa, çözücü molaritesine bağlı olarak, değiştiğini gösteren çalışmalar mevcuttur (Mitra ve Dey, 2011).

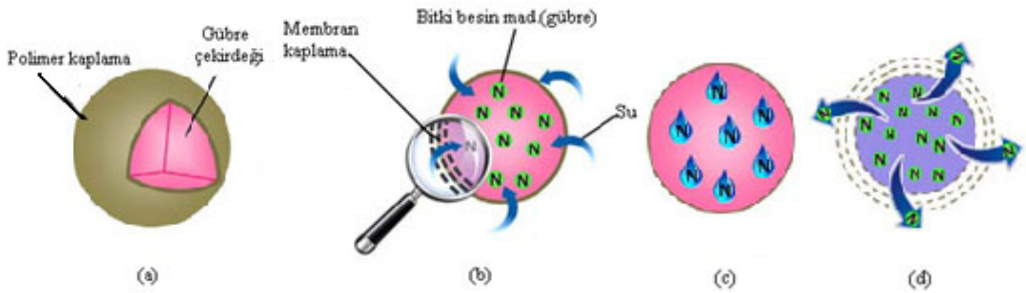
Genellikle salınım bir veya üç farklı mekanizmanın kombinasyonuyla meydana gelir.

1) Ozmotik basınçla salınım: Ozmotik basınçla kapsüller parçalanır ve yüklenen aktif bileşen serbest kalır (Şekil 2.24).



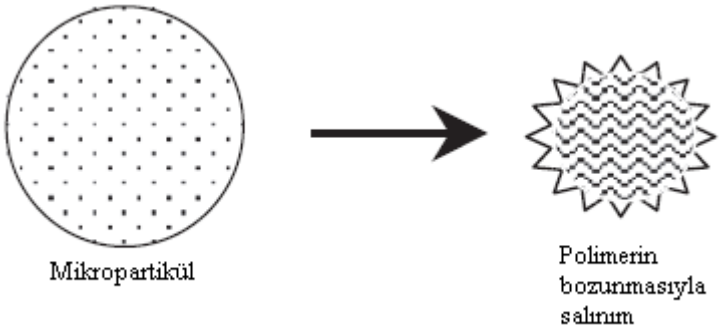
Şekil 2.24. Kitosan kapsülden ozmotik basınçla salınım mekanizması.

2) Difüzyonla salınım: Su; polimer kaplamaya, çekirdeğe ve yüklenen aktif bileşene nüfuz ederek, çekirdekteki aktif bileşenin çözünmesini sağlar ve ozmotik basınç geliştirir. Şişmiş kaplama yoluyla aktif maddenin kontrollü salınımı gerçekleşir (Şekil 2.25) (Azeem ve ark., 2014)



Şekil 2.25. Difüzyon mekanizması (a) Polimer kaplanmış gübre (b) Suyun membrandan içeriye nüfuzu (c) Çekirdekteki gübrenin çözülmesi (d) Şişmiş kaplama yoluyla besin maddelerinin kontrollü salınımı

3) Polimerin bozunmasıyla salınım (Şekil 2.26).



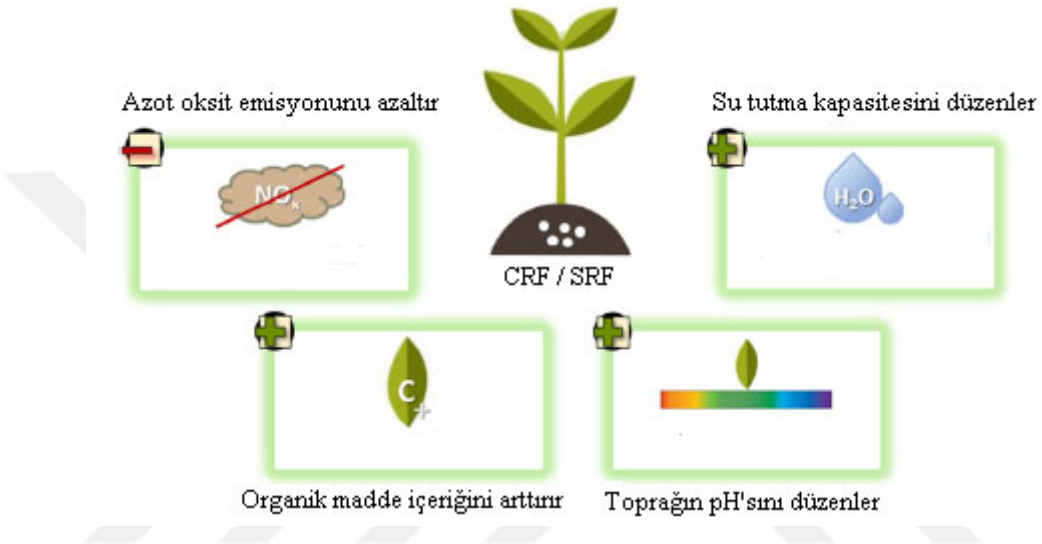
Şekil 2.26 Polimer kaplamanın erozyonuyla salınım mekanizması (Agnihotri ve ark., 2004).

Zirai kimyasalların salınımı difüzyon, polimerin bozunmasıyla veya her ikisinin birlikte olmasıyla gerçekleşir (Kashyap ve ark., 2015).

Kitosan nanopartiküllerinden aktif bileşenin salınımıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bir çalışmada zamanın karekköküne karşı salınan aktif madde için iyi bir korelasyon elde edilmiştir. Bu da nanopartikülden aktif madde salınımının Higuchi denklemine uyduğunu ve difüzyon kontrollü salınım mekanizmasına sahip olduğunu göstermiştir. Salınım mekanizmasının nanopartiküllerin büyüklüğüne bağlı olarak değiştiğini tespit etmişler ve küçük nanopartiküllerden salınımın büyük partiküllere göre daha hızlı olduğunu raporlamışlardır (Jameela ve ark., 1998; Kweon ve Kang, 1999). Higuchi denklemi salınımın küreden değil düz bir yüzeyden yapıldığını tanımlamak ve salınım hızının çapraz bağlı ajan aracılığıyla difüzyon hızına bağlı olduğunu göstermek için kullanılmıştır (Washington, 1990). Bir başka araştırmada, kitosan/polivinilalkol (PVA) hidrojellerinin şişmesini; pH'ya karşı bağlanma derecesi ve polimerik kompozisyonun bir fonksiyonu olarak değiştiğini kaydettiler. Daha yüksek pH'da PVA içeriğinin artmasıyla şişmenin arttığını, çapraz bağlanma derecesinin hidrojellerin şişmesiyle ters orantılı olduğunu gözlemlediler (Khan ve Ranjha, 2014). Kitosan bazlı hidrofilik matrislerden ilaç salınımı pH değişimlerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Agnihotri ve Aminabhavi (2006), kitosan partiküllerinin dinamik şişme verilerini analiz ettiler ve çapraz bağlanmanın artmasıyla kitosan mikro kapsüllerinin şişmesinin azaldığını gözlemlediler (Agnihotri ve Aminabhavi, 2006).

2.5. Kontrollü veya Yavaş Salınımlı Gübreler

Gübreler toprak verimliliğinde önemli rol oynar (Şekil 2.27). Modern tarımdaki sürdürülebilirliği sağlamak için zirai alandaki gelişme taleplerini karşılayan, bitki besin maddelerinin kaybına karşı toprağa kontrollü salınım yaparak çevre kirliliğinin önüne geçen dolayısıyla kullanılan gübrelerin etkinliğini arttırarak onların negatif etkilerini elimine eden kontrollü salınım yapan gübreler geliştirilmiştir.



Şekil 2.27. Kontrollü / Yavaş salınım yapan gübrelerin etkileri (Chen ve ark., 2018).

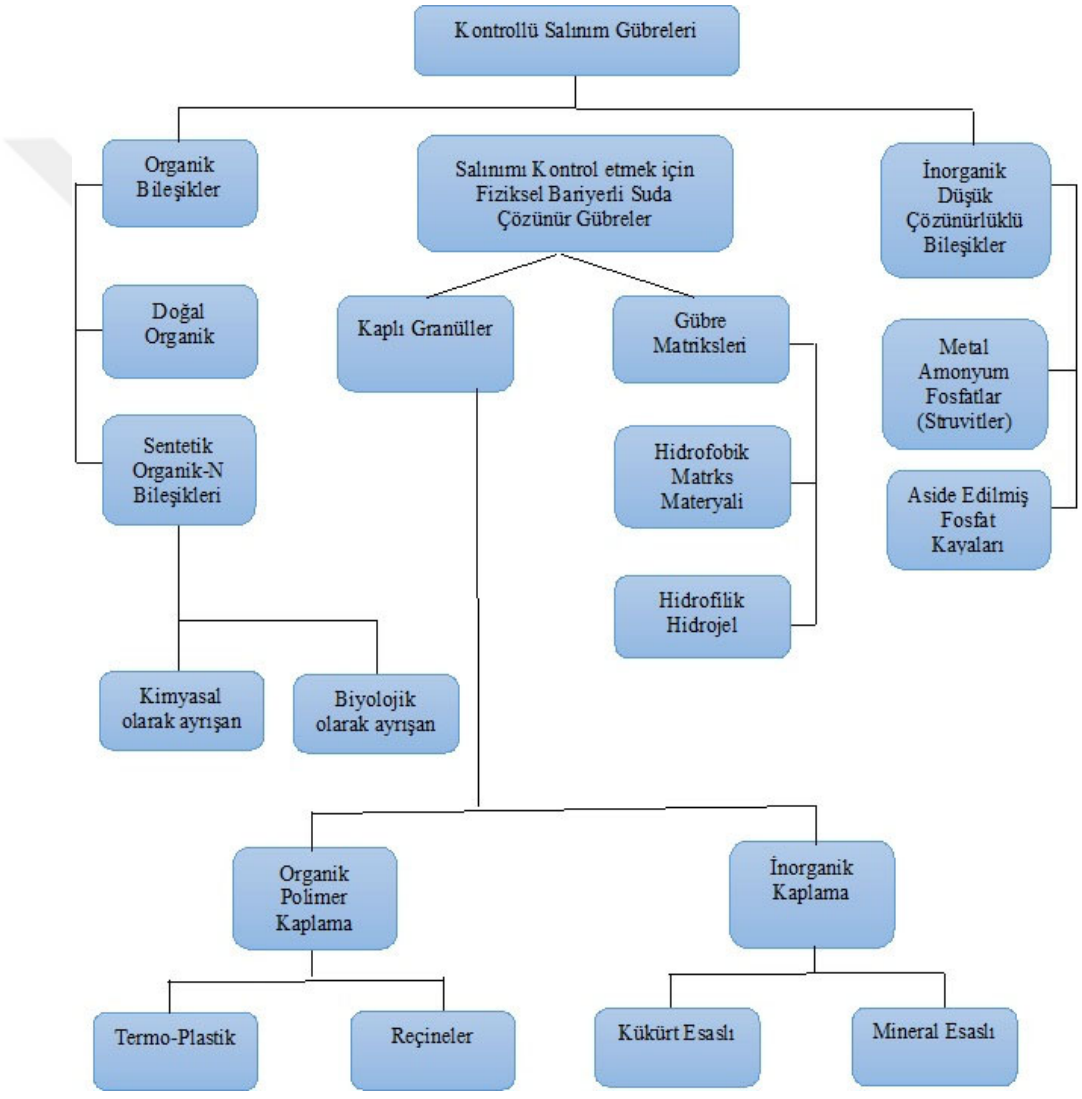
Yavaş salınımlı gübreler Azeem ve arkadaşlarının (2014) sınıflandırdığı gibi üç başlık altında toplanabilir (Azeem ve ark., 2014).

1. Doğal organik bileşikler (hayvan gübresi, kanalizasyon çamuru vb.) ve sentetik olarak düşük çözünürlüklü bileşiklerdir. İkinci grubu genel olarak asetaldehit gibi üre kondensasyon ürünleri içerir. Bu bileşikler ayrıca biyolojik olarak ayrışan bileşikler, üre formaldehit ve kimyasal olarak ayrışan bileşikler, örneğin izobütilen-diüre ya da üre asetaldehid/siklo diüre şeklindedir.

2. Suda çözünen bileşikler: Gübre salınımını kontrol eden fiziksel bariyerlerle kaplı gübrelerdir. Bunlar ya bir hidrofobik polimer ile kaplanmış granüller/çekirdekler şeklinde veya sürekli bir maddenin üzerinde dağılmış aktif gübre besin maddelerinin bir matrisi olarak gübre çözülmesini önleyen hidrofobik malzeme ile veya bununla birlikte, kontrollü salınım matrisleri karıştırılarak hazırlanır. Kaplanmış yavaş salınımlı gübreler, sadece üre içeren serbest bırakılmış kaplamalı gübrelerdir. Kaplanmış granüller, yavaş salınım yapabilen organik polimer malzemelerle (örneğin termoplastik,

reçine vb.) ve inorganik malzemelerle (kükürt ve diğer mineraller dâhil) kaplananlar olmak üzere alt kategorilere ayrılır. Kontrollü salınım matris malzemesi ya hidrofobiktir; poliolefin, kauçuk vb. veya jel oluşturan polimerler, ya da hidrofilik olan hidrojeldir. Hidrojelde gübre jele dağılmış haldedir, hidrojel malzeme yoluyla su miktarı (şişme) artar.

3. Son olarak, metal içeren inorganik düşük çözünürlüklü bileşikler metal amonyum fosfatlar, ör. KNH_4PO_4 ve $MgNH_4PO_4$ ve kısmen asitlendirilmiş fosfat kayaçları düşük çözünürlüklere sahiptir (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Kontrollü/Yavaş salınım gübrelerin sınıflandırılması (Azeem ve ark., 2014).

Yavaş salınım yapan gübrelerin kontrol mekanizmaları ise şöyle sınıflandırılabilir:

1) Hidroliz Kontrol: Metafosfat, camfritler, üre vb. formlarındaki (Volfkovich, 1972; Roberts ve GJ, 1975) çözeltilerde hidrofilik bölünmeyle sağlanır. Bitki besinlerini serbest kalması hidrojen bağlarının kırılmasıyla sağlanır. Ortamda hidroliz yapabilecek maddelerin azalması hidroliz oranlarının toprak pH'sına, su içeriğine, sıcaklığa vb. bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla besin madde salınım oranları istenilen düzeyde sağlanamayabilir.

2) Difüzyon Kontrol: Çözünebilir besinler bir membran içine kapsüllenir veya poliakrilamid gibi bir jel içinde tutulur. Burada iyonlar jel veya membran boyunca yavaş yavaş diffüze olur (Shaviv, 2001). Besinlerin kullanılabilirliğinde kaplamanın kalınlığı, membranın gözenekliliği, çevresel faktörlerin hepsi etkilidir. Bu nedenle farklı bitkiler ve topraklar besin salınımında farklı oranları gerektirdiğinden özel kaplamalar gerektirir.

3) Yüzey Alanı Kontrol: Burada çözünürlüğü yavaşlatmak için partiküller arttırılır (Ranney, 1978; Wilson, 1988). Örneğin süper granüller, yüksek lokalize besin uygulaması ve uygun olmayan dağılımdan dolayı çok başarılı olamamıştır.

4) Şelat Reaksiyon Kontrol (biosalınım): Organik asit şelatlarıyla çözünmeyen bileşiklerden besinler salınır (Ray ve ark., 1993; Bhattacharya ve ark., 2007). Biosalınım gübreleri çinko, bakır, molibden ve mangan-demir kombinasyonları için geliştirilmiştir (Ray ve ark., 1993; Varadachari, 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma, 2017-2020 yılları arasında Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Konya Ticaret Borsası ve Stratejik Ürünler Geliştirme, SARGEM; Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.1. Materyal

Tez çalışmasında, çekirdek kabak cinsinin *Cucurbita pepo L.* türü potasyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Soğuk press yöntemi ile yağı alınmış kabak çekirdeği küspeleri, ZADE Vital yağ fabrikasından; çekirdekleri alındıktan sonra ekonomik değeri bulunmayan ve endüstriyel olarak değerlendirilmeyen geriye kalan posaları, Konya bölgesi çifçilerinden temin edilmiştir. Tez çalışması boyunca diğer kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır.

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Malzemeler ve Cihazlar

3.1.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, standart olarak kullanılan kimyasallar ise sertifikalı malzemelerdir. Kullanılan kimyasal maddeler ve standartlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler, malzemeler ve üretici firmalar.

Kimyasal Madde	Üretici Firma	Kimyasal Madde	Üretici Firma
K standart çözeltisi	Merck	Fenol Ftaleyn, %98	Merck
Na standart çözeltisi	Merck	Metilen mavisi	Merck
Ca standart çözeltisi	Merck	$NaH_2PO_4.2H_2O$	Merck
Mg standart çözeltisi	Merck	H_2O_2 % 30	Merck
P standart çözeltisi	Merck	H_2SO_4 % 98	Merck
$MgCl_2.6H_2O$	Merck	CH_3COOH % 100	Sigma Aldrich
NaOH % 99	Merck	H_3BO_3	Merck
NH_3 % 27	Merck	Oleik Asit	Merck
Metanol	Merck	Glutaraldehit	Merck
HCI % 37.5	Merck	Keldahjl Tableti	Merck
HNO_3 % 65.5	Merck	Kitosan	Sigma Aldrich
50, 100 mL cam beher	Isolab	100 mL balon	Isolab

3.1.1.2. Kullanılan Cihazlar

Analizlerde kullanılan cihazların rutin bakım ve kalibrasyonları yapılmış olup cihaz modeli ve kullanım amacı Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Analizlerde kullanılan cihazlar ve kullanım amacı.

Adı / Modeli	Kullanım Amacı
ICP-OES 2000 DV / Perkin Elmer	Bitki içeriği analizinde ve K-stuvit salınım analizlerinde kullanılmıştır.
Piroliz Ünitesi / Protherm, PZF 12/50/500	Bitki pirolizinde kullanılmıştır.
TGA / Setaram – Labsys Evo	Bitkinin termal stabilitesinin belirlenmesi için kullanılacaktır.
Spiral soğutucu / ISOLAB	K-stuvit eldesinde kullanılmıştır.
Manyetik karıştırıcı / WiseStir	Çözelti hazırlama ve karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot	Çözeltilerin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / ELGA Purelab Option-Q	Saf su elde etmek için kullanılmıştır.
Analitik terazi / Sartarius	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand marka	100-1000 µL ve 10-100 µL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Çalkalayıcı / Nüve EN 500 Model	Gübre salınım denemeleri amacıyla kullanılmıştır.
Taramalı Elektron Mikroskobu: SEM / ZEISS EVO-LS10 (ZEISS)	SEM ile K-struvit yüzey yapıları görüntülenmesinde kullanılmıştır.
ATR Fourier Transform İnfrared Spektroskopi / Perkin Elmer 100 FT-IR	K-struvit IR spektrumları alınarak fonksiyonlu grup tanımlanması ile yüzey yapıları belirlenmiştir.
Blender / ISOLAB	Bitki öğütmede kullanılmıştır.
Etüv / Memmert	Bitki kurutma kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Çalışma başlangıç olarak ZADE yağ fabrikasından temin edilen yağı soğuk press yöntemi ile alınmış kabak çekirdeği küspelerinin makro elementleri analiz yapılarak başlatılmış, daha sonra Konya bölgesinde kabak çekirdeği üretimi için yetiştirilen çekirdek kabağının *Cucurbita pepo L.* türünün çekirdekleri alındıktan sonra ekonomik değeri bulunmayan ve endüstriyel olarak değerlendirilmeyen geriye kalan posalarının analize hazırlanması ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Her iki atıkta kurutulup, öğütüldükten sonra, atıkların termal stabilitesinin belirlenmesi için TGA analizi yapılmıştır. TGA analizinde belirlenen sıcaklıklarda azot gazı atmosferinde pirolize tabi tutularak ve piroliz ürününün su ile ekstraksiyonuyla atıkların içerdiği potasyumun çözeltiye aktarılması sağlanmıştır. Piroliz ürününün sulu

çözeltisine fosfor ve magnezyum tuzları ilave edilerek, yavaş salınımlı gübre bileşeni olan potasyum magnezyum fosfat (K-struvit, $KMgPO_4.6H_2O$) çöktürülerek elde edilmiş, proses şartları ve ürün karakteristikleri ortaya konulmuştur. Öncelikle bitkilerin üretim periyodunun her aşamasında kullanılabilen yavaş salınımlı gübre üretimi için kitosan kapsüller hazırlanarak, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve sudaki salınımları tespit edilmiştir.

Çalışma şu temel başlıklar altında yürütülmüştür:

- Atıkların makro analiz elementlerinin belirlenmesi,
- Atıkların TGA analizi ile termal kararlılığının belirlenmesi,
- Piroliz ve piroliz ürünlerinden potasyumun (K) ekstraksiyonu,
- Piroliz ürününden elde edilen ekstraktan K-struvitin çöktürülmesi ve karakterizasyonu,
- Yavaş salınımlı kitosan kapsüllerin hazırlanması ve karakterizasyonu,
- Hazırlanan kitosan kapsüllerin salınım oranlarının belirlenmesi şeklindedir.

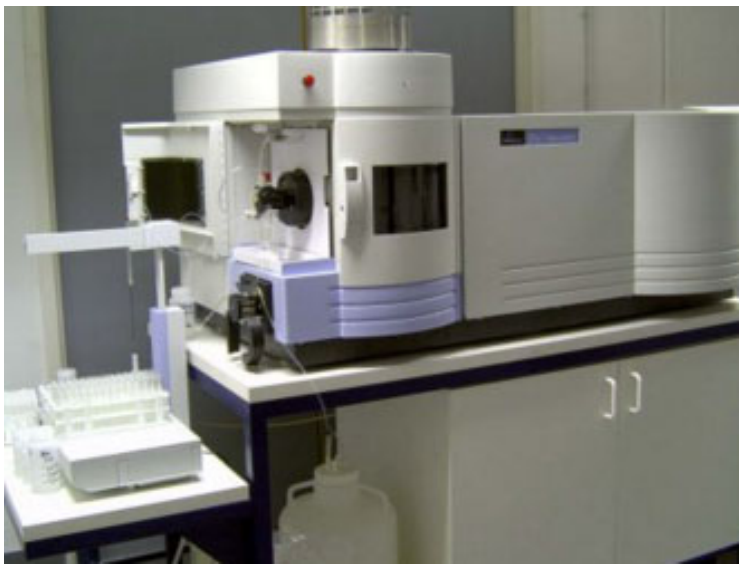
3.2.1. Çekirdek Kabağı Artıklarının Temin Edilmesi, Analize Hazırlanması ve Kimyasal Karakterizasyonu

Çalışma başlangıç olarak ZADE yağ fabrikasından temin edilen soğuk press yöntemi ile yağı alınmış kabak çekirdeği küspelerinin makro elementleri analiz yapılarak başlatılmış, daha sonra Konya bölgesinde kabak çekirdeği üretimi için yetiştirilen çekirdek kabağının *Cucurbita pepo L.* türünün çekirdekleri alındıktan sonra ekonomik değeri bulunmayan ve endüstriyel olarak değerlendirilmeyen geriye kalan posalarının, çekirdek kabağı artıkları Konya bölgesindeki çiftçilerden temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen çekirdek kabağı artıkları kabak iç kısım, kabak kabuk ve kabak iç kısım+kabak kabuk olmak üzere üç kısma fraksiyonlandırılıp küçük parçalara ayrılarak 70°C etüvde sabit tartıma ulaşıncaya kadar kurutulmuştur. Kurutulan numuneler blenderda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Analizlerde kullanılan bu örnekler çalışma boyunca kapalı kavanozlarda +4°C'da muhafaza edilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kurutulan çekirdek kabağı artıklarının fotoğraf görüntüsü.

Hazırlanan bu numuneler sülfürik asit ve hidrojen peroksitle (Thomas ve Haaland, 1990) yaş yakma yöntemiyle yakılarak ICP-OES cihazında toplam makro element ve suda çözünür makro element analizleri gerçekleştirilmiştir. ICP-OES cihazının çalışma şartları; Güç 1 kW, Plazma gaz akışı (Ar) 15 L / min, Sprey chamber gaz akışı (Ar): 0.55 L / min, RF jeneratörü 50 MHz ve pompa hızı 17 rpm'dir. ICP-OES cihazının fotoğraf görüntüsü Şekil 3.2'de verilmiştir. Kjeldahl azot tayin cihazıyla "ISO 1871-1975" standardına uygun olarak sülfürik asit, sodyum hidroksit, borik asit kullanılarak azot tayinleri yapılmıştır (Food, 2009).

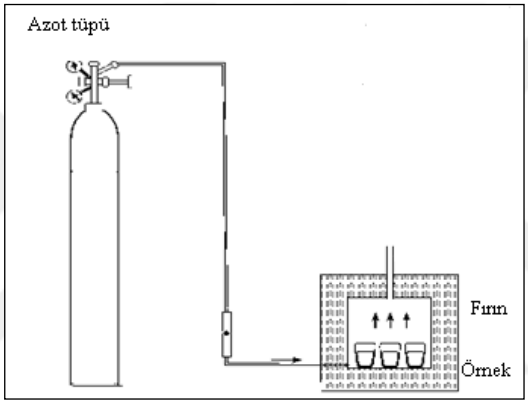


Şekil 3.2. ICP-OES cihazının fotoğraf görüntüsü

3.2.2. Piroliz ve Piroliz Ürünlerinden Potasyumun Ekstraksiyonu

Atıkların pirolizinden önce TGA analiz yapılarak, çekirdek kabağı atıklarının termal kararlılığı belirlenmiştir. Böylece çalışılması gereken piroliz yakma sıcaklıkları TGA analizi sonucunda 600-800°C'de olarak belirlenmiştir. Numuneler hem 600°C'de hem de 800°C'de olmak üzere iki farklı sıcaklıkta N_2 gazı atmosfer ortamında 10°C / dk artış hızıyla 3 tekrarlı, 1 saat yakılarak piroliz ürünleri elde edilmiştir.

Piroliz sistemi, 200 mL / dakika azot gazı akışı sağlanabilen, sıcaklık ayarı kontrol edilebilen paslanmaz çelik reaktörlü yatay fırından oluşmaktadır. Şematik olarak piroliz sistemi Şekil 3.3'te ve fotoğraf görüntüsü Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Piroliz sisteminin şematik gösterimi.

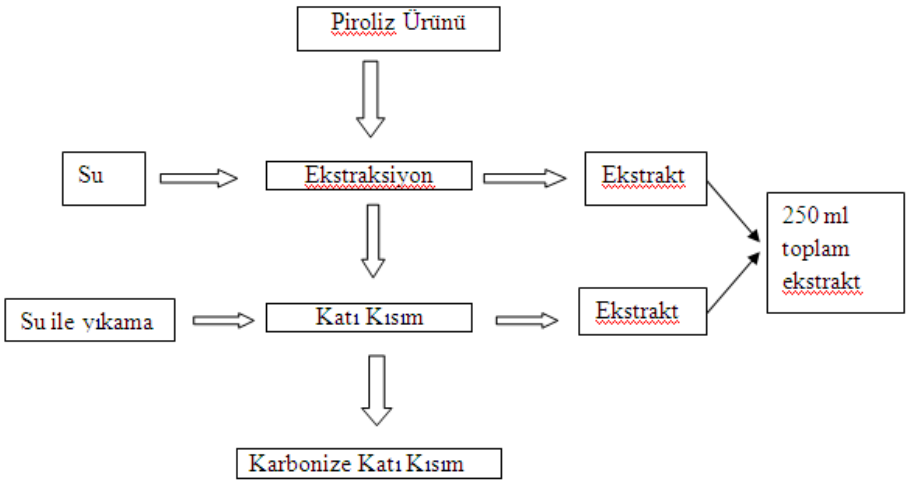


Şekil 3.4. Piroliz sisteminin fotoğraf görüntüsü.

600°C ve 800°C'de piroliz olan numuneden hassas terazide 4 g tartılarak erlene alındıktan sonra, üzerine 40 mL ultra saf su ilave edilerek 25°C'de sabit tutulan inkübatörde 2 saat 200 dev / dk hızla çalkalayarak, mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülmüştür. Su ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulan piroliz ürünleri yıkama suyu pH'sı 8'e düşünceye kadar saf su ile yıkanarak K^{+}'un tamamı su ortamına almaya çalışılmıştır. Tüm süzüntüler balon jojede biriktirilerek son hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Ekstraksiyon çözeltisinde pH ölçümü yapılarak ICP-OES cihazında makro elementleri tayin edilmiştir. Aynı zamanda iki farklı sıcaklıkta yakılan bu piroliz ürünlerinde yaş yakma yapılarak toplam Potasyum içeriği belirlenmiştir.

3.2.3. Piroliz Ürününden Elde Edilen Ekstraktan K-Struvitin Çöktürülmesi ve Karakterizasyonu

İlk aşamada akış şeması Şekil 3.5'te gösterilen prosedüre göre ekstraksiyon yapılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen ürününün fotoğraf görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir. Elde edilen piroliz ürünleri su / katı oranı 10 olacak şekilde ultra saf su ile karıştırılarak, piroliz ürünündeki potasyumun çözünen kısmı ekstrakta geçinceye kadar yıkama yapıldıktan sonra potasyum içeriği yüksek olan ekstrakt elde edilmiştir. Son hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır.



Şekil 3.5. Piroliz ürünü ekstraksiyon akış şeması.



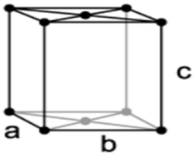
Şekil 3.6. Piroliz ürünün fotograf görüntüsü.

K-struvit elde edilirken yapılan çalışmalarda 250 mL'lik bu ekstrakt kullanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. K-struvit; potasyum (K^{+}), magnezyum (Mg^{+2}), fosfat (PO_4^{-3}) iyonlarının 1:1:1 mol oranında birleşmesiyle reaksiyon denklemi 3.1'de gösterilen eşitlik ile temsil edilebilir.

$$K^{+} + Mg^{+2} + PO_4^{-3} + 6H_2O \longrightarrow KMgPO_4.6H_2O \qquad (3.1)$$

K-struvitin çözünürlük çarpımı, ortamdaki K^{+}, Mg^{+2} ve PO_4^{-3} iyonlarının aktivitelerinin çarpımı olarak söylenebilir. Literatürde çözünürlük çarpımı $2.4x10^{-11}$ olarak verilmiştir (Taylor ve ark., 1963). K-struvitin kristal yapısının ortorombik olduğu ve bu yapının boyutları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Yapının boyutları a:6.873, b:6.160 ve c:11.087 Å olarak verilmiştir (Mullin, 2001).

Çizelge 3.3. K-struvitin kristal yapısı (Mullin, 2001)

Kristal Yapı	Diğer Adlar	Kenar Uzunlukları	Açı
Ortorombik	Rombik Prizmatik İzoklinik Trimetrik	$a \neq b \neq c$ 	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

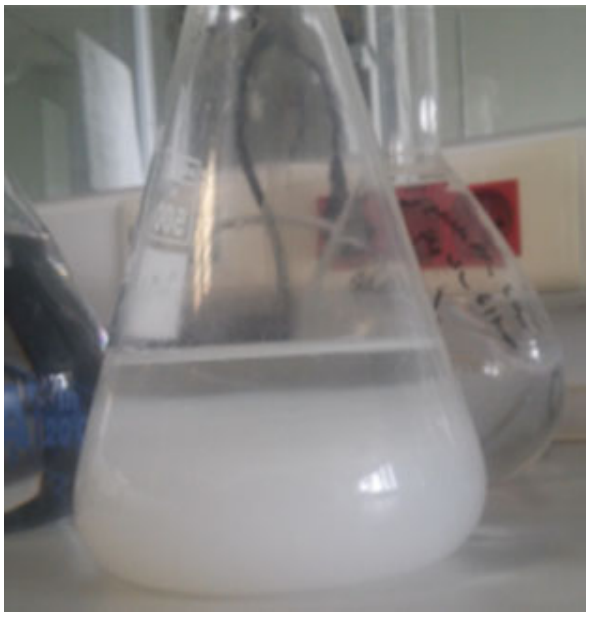
600-800°C'de iki farklı sıcaklıkta atıklara piroliz yapılmış olup; ayrı ayrı ekstraktları toplanan süzüntülerden K-struvit çöktürmesinde şu işlemler uygulanmıştır.

K:Mg:P mol oranları 1:1:1 olacak şekilde K-struvitin çöktürülmesi:

K-struvitin çöktürülmesinde çeşitli magnezyum (Mg) kaynakları kullanılabilir. $MgCl_2$, $MgSO_4$ gibi suda çözünebilir tuzları çöktürücü ajan olarak kullanılabilir (Huang ve ark., 2016). En iyi çöktürmeyi sağlayacak ajanlar sırasıyla $MgCl_2$ > $MgSO_4$ > MgO > $Mg(OH)_2$ > $MgCO_3$ kullanılabilir (Zeng ve Li, 2006). Fosfat kaynağı olarak sodyum hidrojen fosfat ($NaH_2PO_4.2H_2O$) ve magnezyum kaynağı olarak ta magnezyum klorür ($MgCl_2.6H_2O$) çözeltileri hazırlanarak, K:Mg:P mol oranları 1:1:1 olacak şekilde 600°C ve 800°C piroliz ürünlerinden elde edilen ekstraktlara oda sıcaklığında ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin pH'sının 6.0 olduğu belirlenmiştir.

pH, K-struvit çöktürme reaksiyonunu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Katı kısmın çözünürlüğünün en az olduğu pH değerinde çöktürme verimi en yüksek olacaktır. Yapılan çalışmalarda K-struvit çöktürmesi için optimum bir pH değeri verilmemekle birlikte pH 9.4'de yüksek verimin elde edildiği kaydedilmiştir (Wilsenach ve ark., 2007).

1 N'lik sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak pH 9.5-10'a ayarlanmıştır. Çökmenin tamamlanması için bir süre beklenildikten sonra (Şekil 3.7), mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülmüş ve su ile yıkandıktan sonra, 45°C'de kurutularak elde edilen katı kısım FT-IR, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.7. pH ayarı yapıldıktan sonra K-struvitin çöktürülmesi.

K:Mg:P mol oranları 1:2:2 olacak şekilde K-struvitin çöktürülmesi:

Bir diger deneme çalışmasında ise 800 °C piroliz ürününden elde edilmiş ekstrakta çöktürücü ajan olarak yine sodyum hidrojen fosfat ve magnezyum klorür kullanılmıştır. Ancak bu denemede K:Mg:P mol oranları 1:2:2 olacak şekilde çözeltiler oda sıcaklığında ilave edilerek hazırlanmıştır. pH ayarlaması yapıldıktan sonra çöken katı kısım süzülerek kurutulmuştur. Elde edilen katı kısım (Şekil 3.8); FT-IR, XRD ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.8. Elde edilen beyaz kristalin yapıda K-struvit.

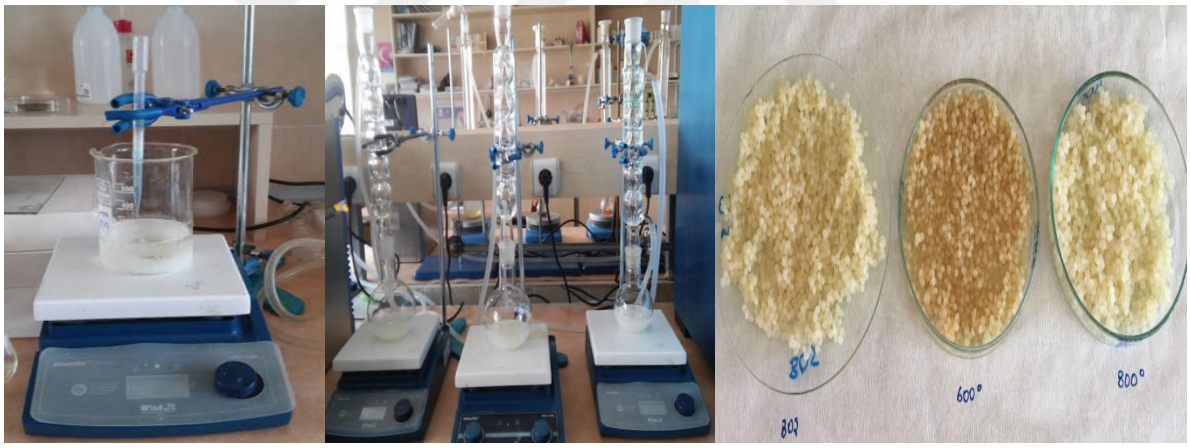
K:Mg:P mol oranları 1:2:2 olacak şekilde 60°C NH_3 ile K-struvitin çöktürülmesi:

800°C'de piroliz olmuş numuneden elde edilen ekstrakta K- struviti çöktürmek için molar oranları K:Mg:P mol oranları 1:2:2 olacak şekilde aynı çözeltiler 60°C'lik su banyosunda ilave edilmiştir. pH ayarlaması ise 9.5-10 civarına NH_3 çözeltisiyle yapılmıştır. Kristallerin olgunlaşması için su banyosunda 2 saat bekletildikten sonra, katı kısım süzülerek kurutulmuştur.

3.2.4. Kitosan Kapsüllerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Yavaş salınımlı gübre için kitosanla enkapsüle işlemi; kapsülleme ajanı olarak asetik asitte çözülmüş kitosan kullanılmıştır. Asetik asit çözeltisine %2 kitosan içerecek şekilde, kitosan ilave edilerek homojenliği sağlamak için bir gün boyunca karıştırılmıştır. Kitosan tamamen çözündükten sonra; 600°C ve 800°C piroliz ürünlerinin ekstraktından, K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülen K-struvit katısından

0.5’er g alınarak 50 mL %2’lik kitosan çözeltisi içerisine ilave edilmiş ve 1-2 saat kadar karıştırılarak homojenizasyonu sağlanmıştır. 120 g NaOH, 400 mL su ve 600 mL metanolden oluşan koagülant çözeltisi hazırlanmıştır (Sargın ve Arslan, 2015). Üç ayrı düzenek hazırlanarak 150’şer mL kadar alınan koagülant çözeltileri içerisine damlatma yöntemiyle kapsüller hazırlanmıştır (Şekil 3.9 a). Bu yöntemle içerisinde K-struvit olmayan kitosan çözeltisi de hazırlanarak boş kapsül, 600°C ve 800°C’de piroliz olan çekirdek kabağı posalarının ekstraktlarından elde edilmiş K-struvitler kullanılarak üç farklı kapsül elde edilmiştir. Koagülant çözeltisi içerisinde kapsüller bir gün bekletildikten sonra süzülerek, yıkama suyunun pH’sı 8.5’a düşünceye kadar suyla yıkanmıştır. Elde edilen mikrokapsülleri mekanik kararlılığa ulaştırmak için, 50 mL metanol ve 0.5 g çapraz bağlayıcı gluteraldehit ilave edilerek geri soğutucu altında 70°C’de 6 saat boyunca bırakılmış ve reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9 b). Bir gün bekletildikten sonra süzülerek oda sıcaklığında petri kaplarına alınmış, kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.9 c).



(a) (b) (c)

Şekil 3.9. Kitosan kapsül hazırlama basamakları (a) damlatma yöntemiyle kapsül eldesi (b) geri soğutucu altında çapraz bağlanma (c) kurumaya bırakılan kitosan kapsüllerin fotoğraf görüntüsü.

K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında çöktürülen K-struvit katısından da (800°C’de piroliz olan) yavaş salınımlı kitosan kapsül hazırlayarak, tüm salınım çalışmaları hazırlanan bu K-struvit kitosan kapsülden yapılmıştır.

Kapsülleme esnasında, kitosan kapsüllerin salınım etkinliğini arttırmak için K-struvit, oleik asit ile muamele edilerek kapsüllenmesi sağlanmıştır. 800°C’de piroliz olan K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında çöktürülmüş K-struvit çökeltisinden 0.5 g alınarak üzerine 0.3 mL oleik asit ilave edilerek, karıştırıldıktan sonra 50 mL %2’lik kitosan

çözeltisine eklenmiş ve karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Koagülant çözeltisi içerisine damlatma yöntemiyle damlatılarak mikrokapsüller elde edilmiştir.

Ayrıca 800°C'de piroliz olan kabak çekirdeği posasını hiçbir işlem uygulamadan (K-struvit çöktürmeden) kapsülleme işlemi yapılmıştır (Şekil 3.10).

Hazırlanan kapsüllerin karakterizasyonunda, SEM ve FT-IR yöntemleri kullanılmıştır. SEM görüntüleri ile mikrokapsül içine dağılan materyallerin varlığı ve dağılımı görüntülenmiştir. Kapsül üzerinde biriken kompozitin fazlarını ve kompozitin fonksiyonel gruplarını görüntülemekte FT-IR kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Piroliz ürünün direkt kitosan kapsülle kapsüllenmiş formun fotoğraf görüntüsü.

3.2.5. Hazırlanan Kitosan Kapsüllerin Salınım Oranlarının Belirlenmesi

Hazırlanan K-struvit / kitosan kapsüllerinin gübre salınım parametreleri belirlenmesi için; belirli bir miktar (g) alınan kapsüllere, bilinen bir hacimde (mL) pH'sı fosfat tamponu ile ayarlanmış (asidik (pH 3), nötral (pH 7) ve alkali (pH 9)) çözelti ilavesi yapılarak 25 °C'de 100 rpm'de çalkalamalı inkubatörde, belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin potasyum, magnezyum, fosfor konsantrasyonları ICP-OES cihazıyla tayin edilerek, gübre salınım parametreleri belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışma, endüstriyel atık olan ZADE Vital yağ fabrikasından temin edilen yağı soğuk press yöntemi ile alınmış kabak çekirdeği küspesi ve Konya bölgesi kabak çekirdeği üretimi için yetiştirilen çekirdek kabağının çekirdekleri alındıktan sonra tarlada bırakılan, ekonomik değeri bulunmayan ve endüstriyel olarak değerlendirilmeyen geriye kalan posasının potasyum kaynağı olarak kullanılmasını amaçlamıştır. Potasyum miktarı zengin bu atıklardan yavaş salınımlı gübre bileşeni olan potasyum magnezyum fosfat (K-struvit, $KMgPO_4.6H_2O$) çöktürülerek elde edilmiştir ve kitosan kapsüller hazırlanarak, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek sudaki salınımlarını tespit edilmiştir.

4.1. Bazı Yağlık Tohum Küspelerinin Kimyasal Karakterizasyonu

Çalışmanın başında öncelikli olarak ZADE Vital yağ fabrikasından temin edilen yağı soğuk press yöntemi ile alınmış bazı yağlık tohum küspelerinin toplam makro element içeriği ICP-OES ile tayin edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Bazı yağlık tohumların küspelerinin kimyasal karakterizasyonu.

Elmentler %	Ceviz içi küspesi	Çörek otu küspesi	Hindistan cevizi küspesi	Isırgan otu küspesi	Kabak çekirdeği küspesi	Ruşeym küspesi	Üzüm çekirdeği küspesi	Kayısı çekirdeği küspesi
Ca	0.26	0.68	0.06	2.57	0.16	0.06	0.068	0.11
Mg	0.41	0.35	0.20	0.40	0.08	0.30	0.14	0.33
K	1.22	1.28	1.72	0.74	0.67	1.13	0.68	1.16
Na	0.01	0.01	0.05	0.01	0.15	0.01	0.01	0.01
P	0.90	0.93	0.52	1.07	0.25	0.92	0.33	0.90

Bazı yağlık tohum küspelerinin analizlerinde en yüksek içeriğin potasyum (K) elementine ait olduğu görülmüştür. Ancak K-struvit çöktürmesi için yeteri kadar yüksek potasyuma sahip olmadıkları düşünülmüştür.

4.2. Çekirdek Kabağı (*Cucurbita pepo L.*) Posasının Kimyasal İçeriğinin Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan çekirdek kabağı posası fraksiyonlarının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çekirdek kabağı posasının kimyasal karakterizasyonu.

Elementler %	Kabak İç Kısım	Kabak Kabuk	Kabak İç Kısım+Kabak Kabuk
Ca	1.33	1.04	1.11
Mg	0.37	0.32	0.31
K	5.13	3.23	4.08
Na	0.99	0.84	0.75
P	0.19	0.47	0.32
N	2.74	2.11	2.75

Literatürde çekirdek kabağı posasının mineral madde içeriğinin analizine rastlanmamakla birlikte, sadece çekirdek kabağının çekirdeğinin mineral analizleri mevcuttur. Idouraine ve arkadaşlarının (1996) yaptığı bir çalışmada çekirdek kabağı çekirdeklerinin kalsiyum içeriğinin yaklaşık % 0.3, magnezyum içeriğinin % 0.85 ve potasyum içeriğinin ise % 3.0 civarında olduğunu tespit etmişlerdir (Idouraine ve ark., 1996).

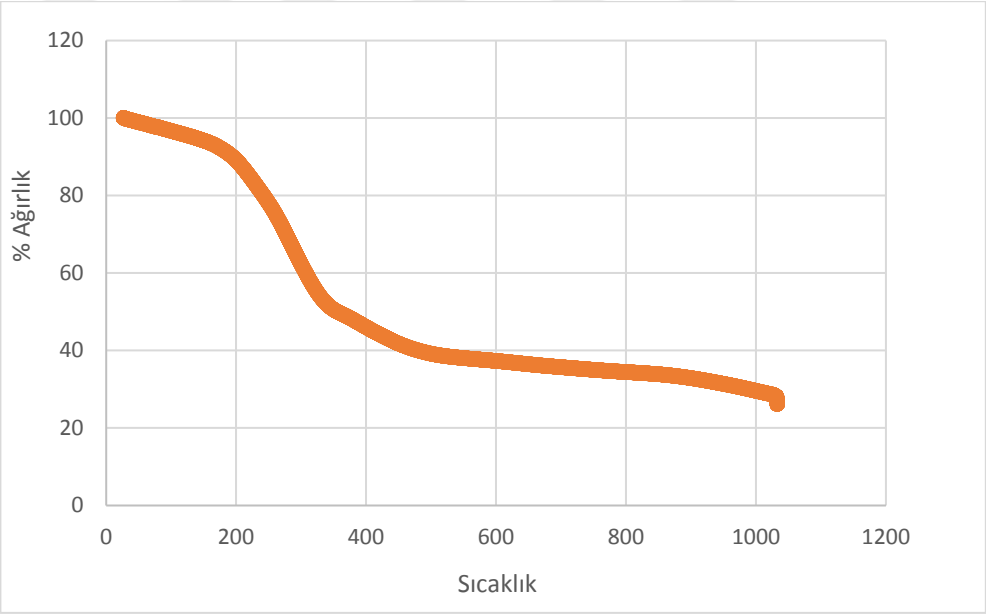
Kabak çekirdeği küspesi (Çizelge 4.1) ve çekirdek kabağı posasının (Çizelge 4.2) potasyum miktarları karşılaştırıldığında kabak posasının kayda değer miktarda potasyum içerdiği görülmektedir. Böylece piroliz yoluyla potasyumun suda çözünerek ekstrakte edilmesi mümkün olabilecektir. Bundan sonraki tüm çalışmalarımız çekirdek kabağı posasından yapılmıştır.

4.3. Çekirdek Kabağı Posasının Piroliz Sıcaklığının Belirlenmesi

Çekirdek kabağı posasının pirolizinden önce Termo Gravimetrik Analizleri (TGA) yapılarak, çekirdek kabağı atıklarının termal kararlılığı belirlenmiştir. Çekirdek kabağı posasının literatürde verilen kimyasal bileşimi Çizelge 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.1'de çekirdek kabağı posasının TGA diyagramı verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çekirdek kabağı posasının kimyasal bileşimi (Rico ve ark., 2020)

İçerik (g / 100 g kuru ağırlık)	Kabuk	Tohum
Nem	76-94	2.8-43
Kül	0.44-11	0.71-7.0
Protein	1.8-25	21-44
Lipid	3.6-7.6	18-55
Ham lif	9.2-27	3.4-53
Diyetteki toplam lif	80	-
Karbonhidratlar	37-85	9.9-70
Pektin	5.0	-
Selüloz	36	-
Hemiselülozlar	-	-
Lignin	4.8	-



Şekil 4.1. Çekirdek kabağı posasının TGA diyagramı.

TGA diyagramından da görüldüğü üzere çekirdek kabağı posası, 200°C'a kadar bünye suyunu kaybetmektedir, % 17.5'lik bir azalma söz konusudur. 400°C'daki % 58.0'lik bir ağırlık azalması çekirdek kabağı posasındaki organik kaynaklı protein, lipid vb. parçalanmasından dolayı yapıdan C, N ve O içeren bileşiklerin bozunmasından kaynaklanmaktadır. 600°C civarında yapıdan kayıp %8.2 olarak kaydedilmiştir, selüloz ve lignin parçalanmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. 600°C sabit tartıma ulaşmıştır. Bu nedenle piroliz sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir. 800°C'deki piroliz

ürününde ise inorganik içerikli kül olarak ifade edilen elementler ve tuz karışımı olduğu düşünülmektedir. Çekirdek kabağı posasının TGA diyagramından belirlenen 600°C ve 800°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta piroliz yapılmaya karar verilmiştir. Piroliz ürünlerinin hem suda çözünür hem de toplam element analizleri yapılmış ve Çizelge 4.4'de ICP-OES cihazından elde edilen veriler verilmiştir.

Çizelge 4.4. İki farklı sıcaklıktaki piroliz ürününün hem suda çözünür hem de toplam makro element analizleri

Element	600 °C (s.ç)*	800 °C (s.ç.)*	600 °C (y.y.)**	800 °C (y.y)**
Ca (%)	0.009	0.02	1.4	1.5
Mg (%)	TED***	TED***	0.34	0.34
K (%)	8.2	11.0	10.75	11.30
P (%)	0.064	0.065	0.81	0.85
pH	12.5	12.5	-	-

*:Suda çözünür **:Yaş yakma ***: Tespit edilebilir limit dâhilinde bulunamadı (TED: 0.005 mg/L)

Çizelge 4.4 incelendiğinde 600°C'de piroliz olmuş numunenin suda çözünür potasyum içeriği 800°C'de piroliz olmuş numunenin suda çözünür potasyum içeriğinden yaklaşık %3 kadar düşük olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bundan sonraki çalışmalarda 800°C piroliz ürünü üzerinden devam etmemiz gerektiği belirlenmiştir.

Ayrıca piroliz ürünlerinin pH değerleri bütün deneylerde 12-13 aralığında ölçülmüştür. Buda çökmenin olabilmesi için gerekli alkali ortamın şartlarına katkı sağlayacağından daha az alkali ilavesiyle bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

4.4. Elde Edilen K-Struvitlerin Kimyasal Karakterizasyonu

K:Mg:P mol oranları 1:1:1 olacak şekilde çöktürülen K-struvit:

K:Mg:P molar oranları 1:1:1 olacak şekilde çöktürme yapılarak elde edilen katı beyaz renkli K-struvit makro element analizi Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. K:Mg:P molar oranları 1:1:1 olacak şekilde çöktürülen K-struvitin element içeriği.

Element (%)	K:Mg:P / 1:1:1stokiyometrik oranda çöktürülerek elde edilen K-struvit
Potasyum (K)	0.09
Fosfor (P)	0.40
Magnezyum (Mg)	0.48

Stokiyometrik oran olarak K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürmeye çalışılan K-struvit katısı olarak tanımladığımız çökeltinin potasyum içeriğine bakıldığında, %0.09 olarak görülmektedir. Oysa 800°C'de piroliz olmuş üründeki, suya geçen potasyum miktarı %11 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). İlave edilen fosfor ve magnezyum, ortamdaki potasyumun çökmesi için gerekli miktardan daha az olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla stokiyometrik oran K:Mg:P / 1:2:2 olacak şekilde arttırarak yeni bir çöktürme analizi yapılmasına karar verilmiştir. Sonuçta K:Mg:P / 1:1:1 oranında çöken K-struvit azda olsa vardır. Eğer, elde edilen K-struvit ise suya salınım yapıp yapmadığı incelenmiştir. Zamana karşı suda salınım oranları 1, 4 ve 6. Gün sonunda sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. K:Mg:P molar oranları 1:1:1 olacak şekilde çöktürülen K-struvitin zamana karşı suda salınım oranları.

K:Mg:P / 1:1:1 K-struvit	1.gün	4.gün	6.gün
Mg %	0.45	0.47	0.48
K %	0.08	0.09	0.09
P %	0.25	0.32	0.40

Stokiyometrik oran olarak K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürmeye çalışılan K-struvit katısı olarak tanımladığımız çökeltinin potasyum içeriği % 0.09 olarak bulunmuştur. Ayrıca yavaş çözündüğünden dolayı, zamana karşı suya salınım oranlarına bakılarak elde edilen katı kısmın potasyum oranları, K-struvit olduğunu ve zamanla suya salınım oranının artarak 6. günün sonunda % 0.09 olarak ölçüldüğü tesbit edilmiştir. Bu da elde edilen katının K-struvit olduğunun göstergesidir. Ancak 800°C'de piroliz olmuş üründeki, suya geçen potasyum miktarı %11 iken sentezlenen katı kısımdaki potasyumun düşük olması ekstrakttaki potasyumun tamamen K-struvit olarak çöktürülemediğinin göstergesidir.

K:Mg:P mol oranları 1:2:2 olacak şekilde çöktürülen K-struvit:

800°C piroliz ürününün ekstraktından K:Mg:P molar oranları 1:2:2 olacak şekilde çöktürme yapılarak elde edilen katı kısmın makro element analizi Çizelge 4.7'te verilmiştir.

Çizelge 4.7. K:Mg:P molar oranları 1:2:2 olacak şekilde çöktürülen K-struvitin element içeriği

Element (%)	K:Mg:P / 1:2:2 stokiyometrik oranda çöktürülerek elde edilen K-struvit
Potasyum (K)	2.84
Fosfor (P)	2.12
Magnezyum (Mg)	2.21

K-struvit katısının yavaş çözünür bir madde olmasından dolayı elde edilen katı kısmın zamana karşı sudaki salınım oranlarına bakılarak çözeltiye salınan potasyumun zamanla artıp artmayacağı Çizelge 4.8'deki verilerde gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. K:Mg:P molar oranları 1:2:2 olacak şekilde çöktürülen K-struvitin zamana karşı suda salınım oranları

K:Mg:P / 1:2:2 K-struvit	1.gün	4.gün	6.gün
Mg %	0.60	1.58	2.12
K %	1.71	2.64	2.84
P %	1.53	1.94	2.12

K:Mg:P molar oranları 1:1:1 olacak şekilde çöktürülmeye çalışılmıştır. Elde edilen katının element analizi sonucunda potasyumun %0.09 gibi çok düşük değer olduğu tesbit edilmiştir. K:Mg:P molar oranları 1:2:2 olacak şekilde magnezyum ve fosforun stokiyometrik oranı, potasyuma göre iki katına çıkartıldığında çöken katı kısmın potasyum içeriği yaklaşık %3 gibi bir değer ölçülmüştür.

Çöktürücü ajan olarak fosfat kaynağı; sodyum hidrojen fosfat kullanılmaktadır. Dolayısıyla ortamda sodyum hidrojen fosfattan gelen sodyum iyonları bulunmaktadır. Sodyum iyonları $MgNaPO_4.7H_2O$ ile birlikte çökebilirler. Xu ve arkadaşlarının (2011) yaptığı bir çalışmada idrardan K-struvit çöktürme işleminde magnezyum sodyum fosfatın ($MgNaPO_4.7H_2O$) da birlikte çökerek potasyumun potansiyel verimliliğini azalttığı gözlemlenmiştir (Xu ve ark., 2011). Struvit bileşiklerinin birlikte çökelme prosesleri hala tam olarak açık değildir. İdrarda yapılan başka bir çalışmada ise ortamda amonyum olduğunda struvit çökelmesi daha baskındır (Wilsenach ve ark., 2007). K-struvitin ve Na-struvitin $pK_{çç}$'si struvitten önemli ölçüde düşüktür. Buda struvitin daha

fazla çökme eğiliminde olduğunu gösterir (Wilsenach ve ark., 2007; Xu ve ark., 2011). Yapılan bir araştırmada K:Mg:P molar oranı 1:3:3 olduğu zaman idrardaki potasyumun % 97'si çöktürülmüştür (Xu ve ark., 2012).

Çalışmada potasyumun tamamını çöktürebilmek için Mg (P): K oranı birden yüksek olmalıdır. Ortama ilave edilen fosfat tuzundan gelen sodyum iyonlarının; çökelme reaksiyonlarında potasyum ile yarışacağı ve birbirlerine rakip olacağı beklenen bir durumdur. Sodyum iyonunun rekabet gücünü azaltmak adına, sodyum kaynağı olmayan başka bir alternatif çöktürücü ajan; örneğin orto-fosforik asit kullanılabilir. Ancak bu durumda da pH'yı ayarlamak için daha fazla sodyum hidroksite ihtiyaç duyulacaktır. Böyle bir durumda da pH'yı ayarlayacak daha farklı çöktürücü ajanların kullanılması söz konusudur. Magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$ yerine MgO kullanılabilir. MgO kullanıldığında pH'nın ayarlanması da söz konusudur. Ancak $MgCl_2$'ün çöktürme etkinliği MgO'ten çok daha yüksektir (Zeng ve Li, 2006).

Sonuç olarak K:Mg:P molar oranları 1:2:2 olacak şekilde ortamdaki fosforun ve magnezyumun stokiyometrik oranının potasyuma göre birden büyük olması potasyum çökelme etkinliğini arttırmıştır. K:Mg:P molar oranları 1:2:2 olacak şekilde çöktürülerek elde edilen K-struvit katısının, K:Mg:P molar oranları 1:1:1 olacak şekilde çöktürülen K-struvite göre daha yüksek saflıkta K-struvit oldğu tesbit edilmiştir.

Yapılan bu iki deneme çalışmasında 800°C'de piroliz olmuş üründeki ekstraktaki potasyumun ne kadarının çöktürüldüğünü anlamak için çökelmeden sonra geriye kalan ekstraktlarda da element analizi yapılmıştır (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. K-struvit olarak çöken kısım ve ekstrakta geriye kalan çözeltideki elementler.

Element	Piroliz numunesinin ekstraktı (mg / L)	K:Mg:P / 1:1:1 stokiyometrik oranda çöktürmeden sonra geriye kalan çözelti (mg / L)	K:Mg:P / 1:2:2 stokiyometrik oranda çöktürmeden sonra geriye kalan çözelti (mg / L)	K:Mg:P / 1:1:1 stokiyometrik oranda çöktürülerek elde edilen K-struvit (mg / kg)	K:Mg:P / 1:2:2 stokiyometrik oranda çöktürülerek elde edilen K-struvit (mg / kg)
K	1760	1600	351.8	920.9	28400
P	10.40	224.0	926.0	4020	21200
Mg	T.E.	9.235	212.0	4768	6000

T.E. : Tespit edilebilir limit dahilinde bulunamadı (TED: 0.005 mg/L)

Çizelge 4.9. incelendiğinde stokiyometrik olarak K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında ortamdaki potasyumun yaklaşık %10'u çökerken; K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında ortamdaki potasyumun yaklaşık %80'inin çökmüş olduğu gözlemlenmektedir. K:Mg:P /

1:2:2 stokiyometrik oranda ortamdaki potasyumun büyük bir kısmının çökmesi sağlanmıştır. K:Mg:P / 1:1:1 stokiyometrik oranda çöken kısım analiz edildiğinde ise potasyum oranı düşük ama sodyum, fosfor, magnezyum oranları daha yüksek bir katı elde edilmiştir. Bu da akla az miktarda K-struvitin yanında yapısı K-struvite çok benzeyen $Mg_2KNa(PO_4)_2.14H_2O$, $MgNaPO_4.7H_2O$ gibi maddelerin de çökmüş olabileceğini getirmektedir (Xu ve ark., 2015). Her ne kadar K:Mg:P / 1:1:1 stokiyometrik oranında K-struvit içeriği az olan katı kısım elde edilse de, bu sentezlenen katı kısmın gübre olma özelliğini çok fazla etkilememektedir. K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında yapılan çöktürmede ise katı kısmın potasyum oranı yaklaşık %3'e kadar ulaşmıştır.

K:Mg:P mol oranları 1:2:2 olacak şekilde 60°C NH_3 ile çöktürülen K-struvit:

60°C sıcaklıktaki su banyosunda K:Mg:P / 1:2:2 molar oranında çöktürme işlemi yapılmıştır. Ortamın pH'sı NaOH yerine NH_3 kullanılarak ayarlanmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen katı kısmın analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. 60°C sıcaklıkta, pH ayarı NH_3 ile yapılarak çöktürülen K-struvitin analizi

Elementler (mg/L)	NH_3 ile pH ayarlaması yapılarak çöken kısım	Çöktürmeden sonra geriye kalan çözelti
Ca	0.04	1.89
Mg	23.11	2.12
K	3.89	552.3
P	29.43	2.78

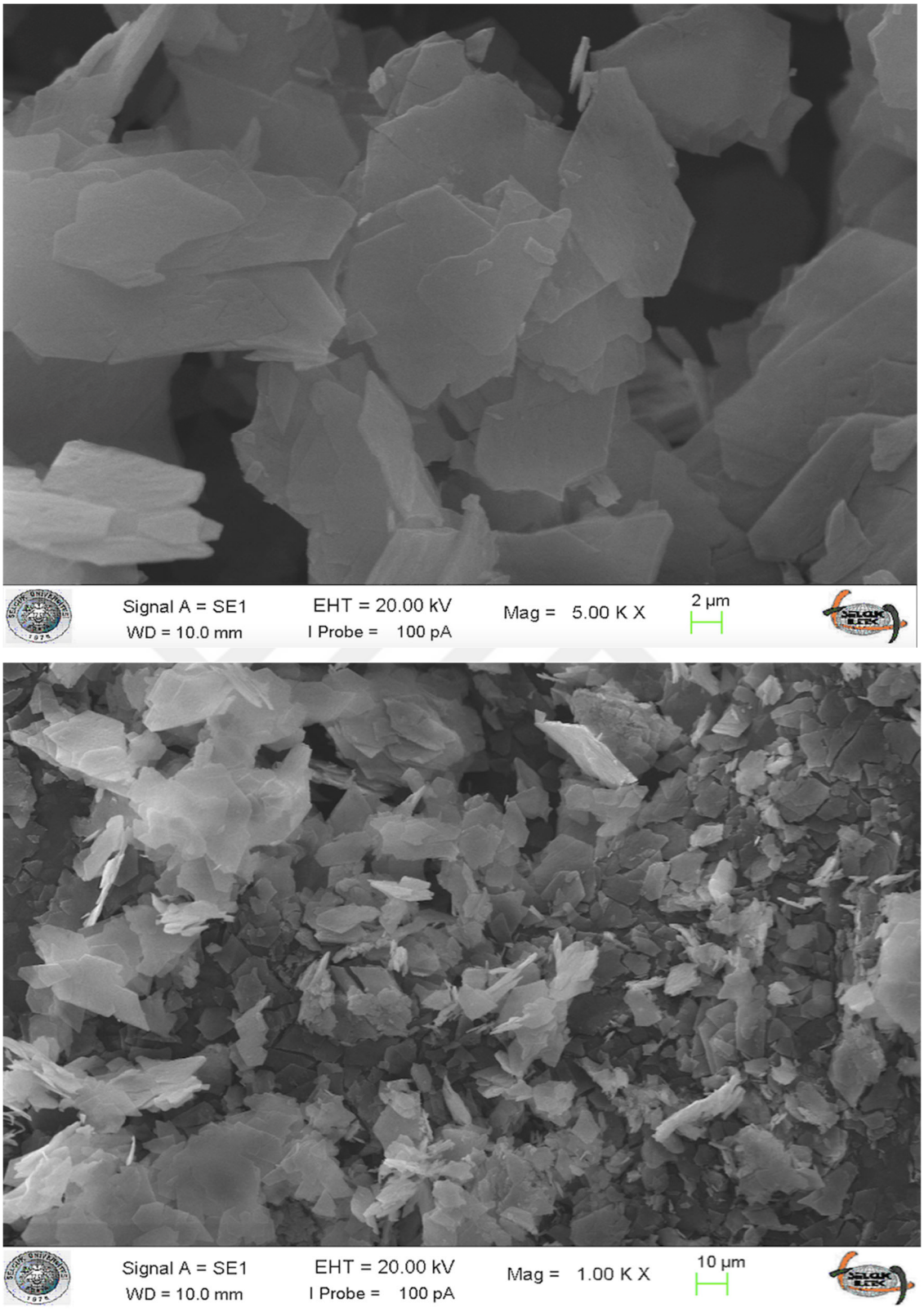
Elde edilen sonuçlar bu deneme çalışmasının ortamdaki potasyumun çöktürülmesinde başarılı olmadığını göstermiştir. Kollodial halde K-struvit elde edilmiştir. Uzun süre çökeleğin olgunlaşması için su banyosunda bekletilse de K-struvit beyaz katı halde alınamamıştır.

K-struvittin Yapısal Karakterizasyonu:

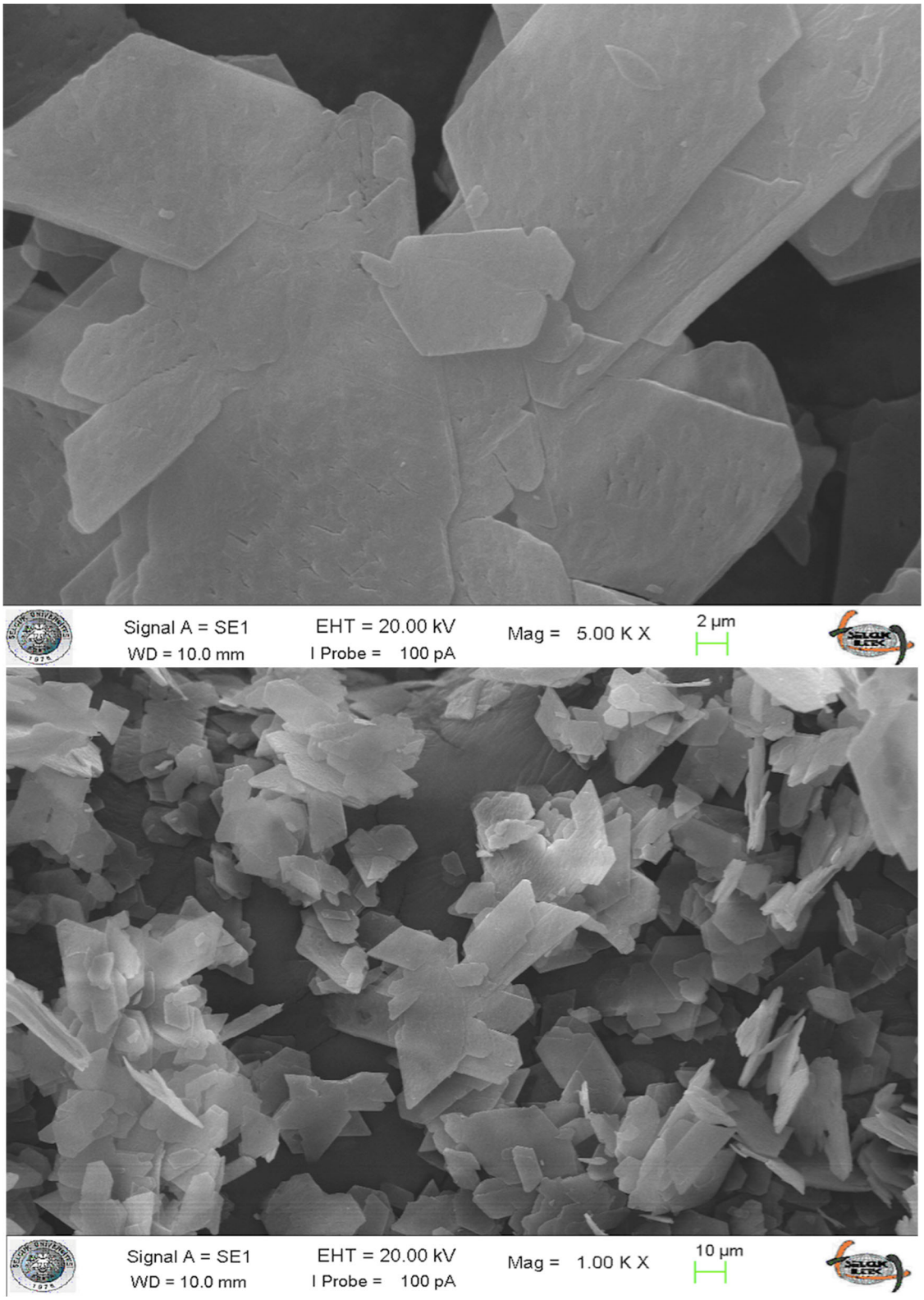
SEM-EDX analizi;

Elde edilen K-struvit çökeltisinin yapısal karakterizayonu adına 600°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 molar oranı olacak şekilde çöktürülen, 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 ve 1:2:2 molar oranları olacak şekilde çöktürülen katı K-struvitin, Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.2-4). 600°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülmüş K-struvitin SEM

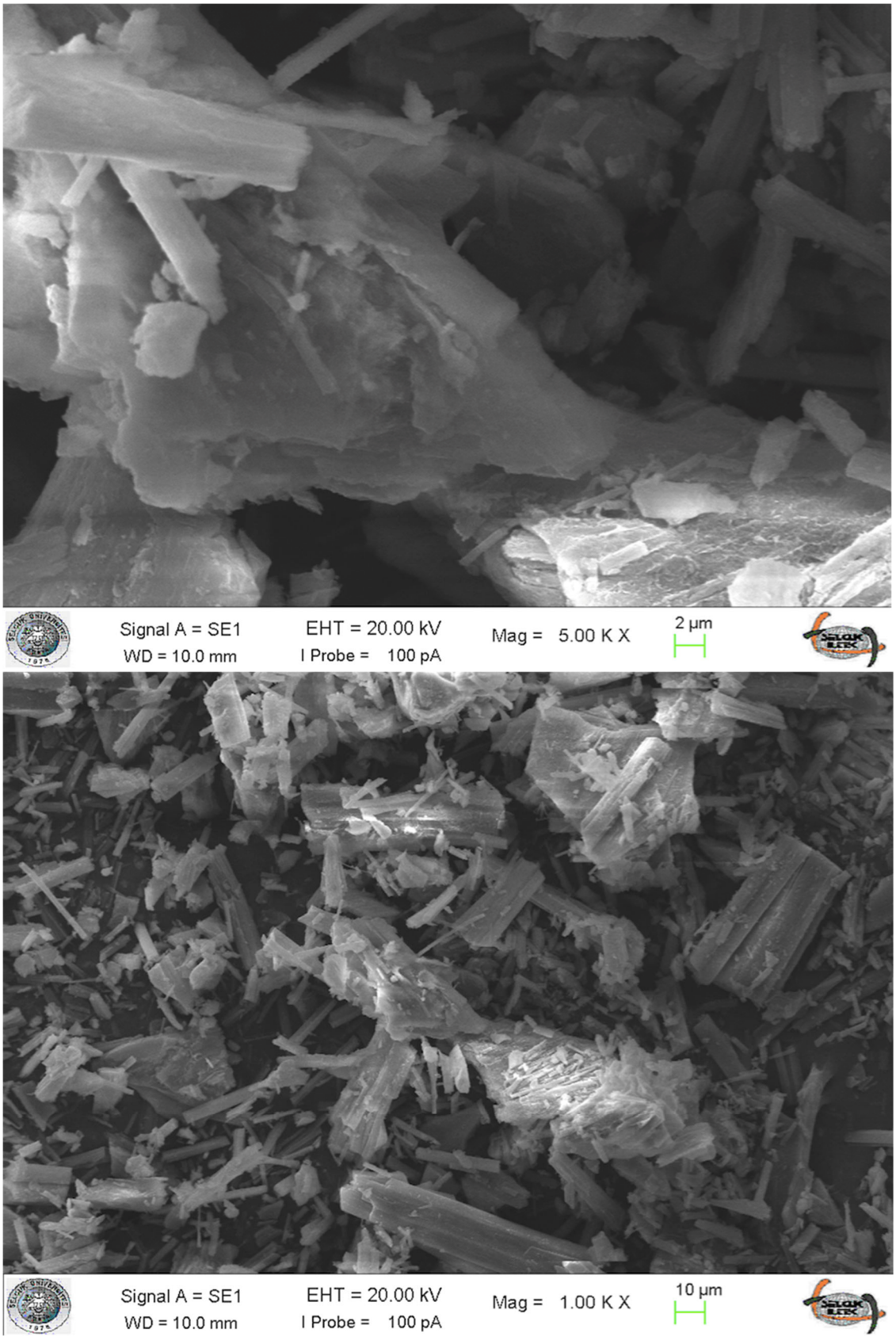
görüntüsü (Şekil 4.2) ve 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülmüş K-struvitin SEM görüntüsünün (Şekil 4.3), her ikisinde de K-struvit pellet görünümlü düzensiz kristallerden oluşmaktadır. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında çöktürülmüş K-struvitin SEM görüntüsünde ise (Şekil 4.4), K-struvit kristalleri çubuk şeklindedir. Nitekim Suguna ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışmada da saf struvit kristallerinin SEM görüntüsünün çubuk şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Suguna ve ark., 2012). Ayrıca SEM görüntüleri taranarak element içeriğini tesbit etmek için EDX analizleri yapılmıştır (Şekil 4.5-7).



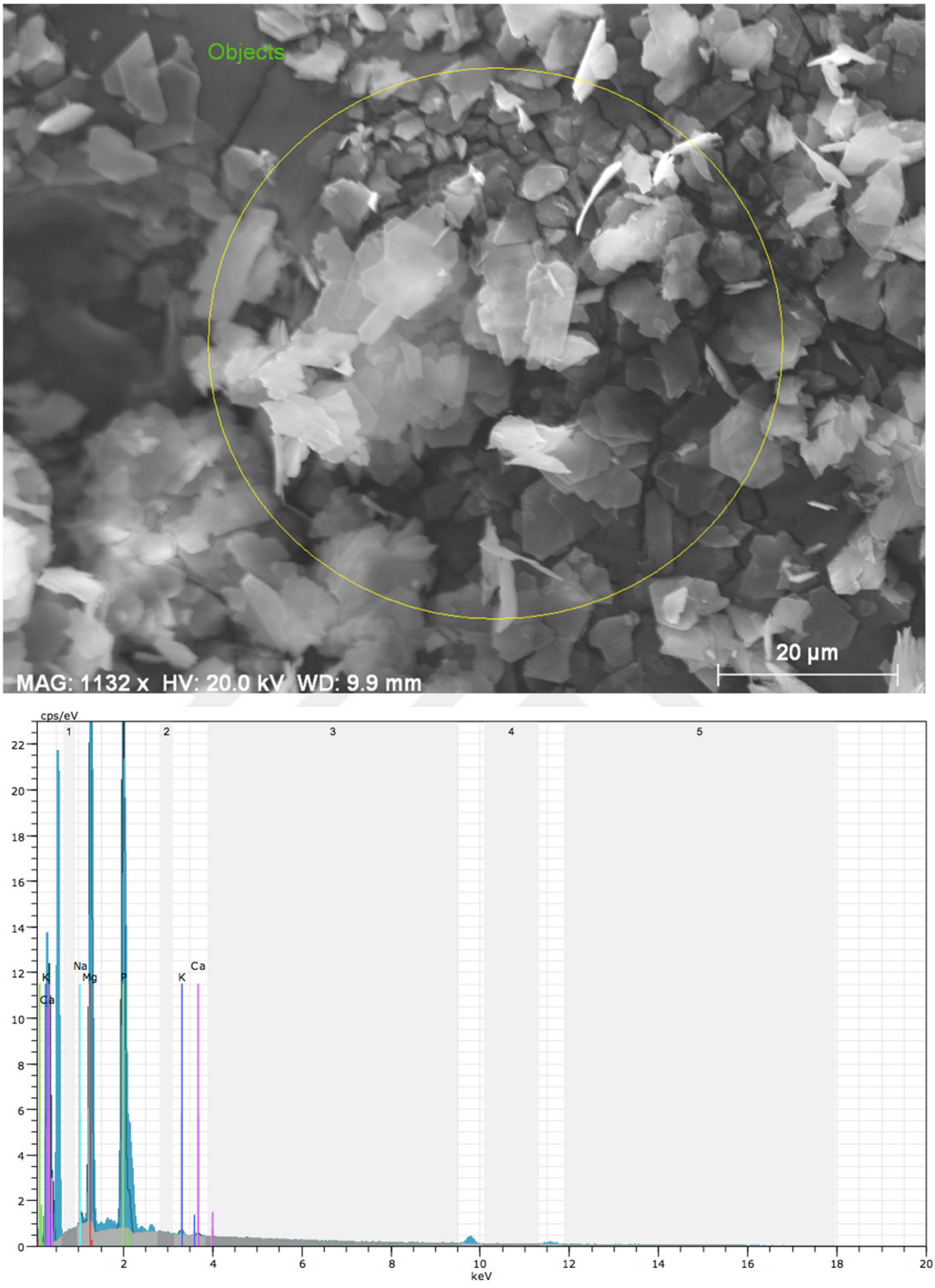
Şekil 4.2. 600°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülmüş K-struvitin SEM görüntüsü



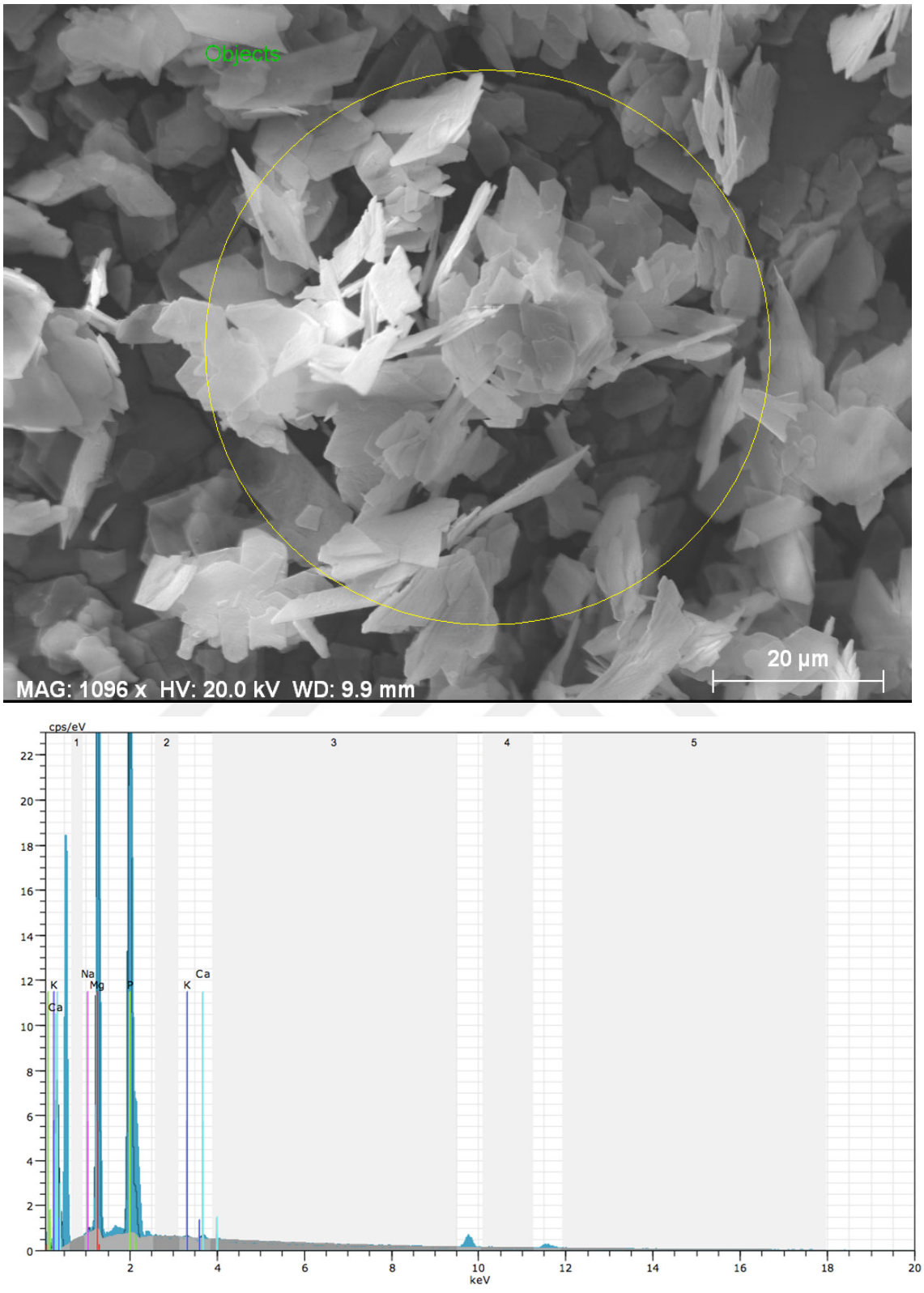
Şekil 4.3. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülmüş K-struvitin SEM görüntüsü



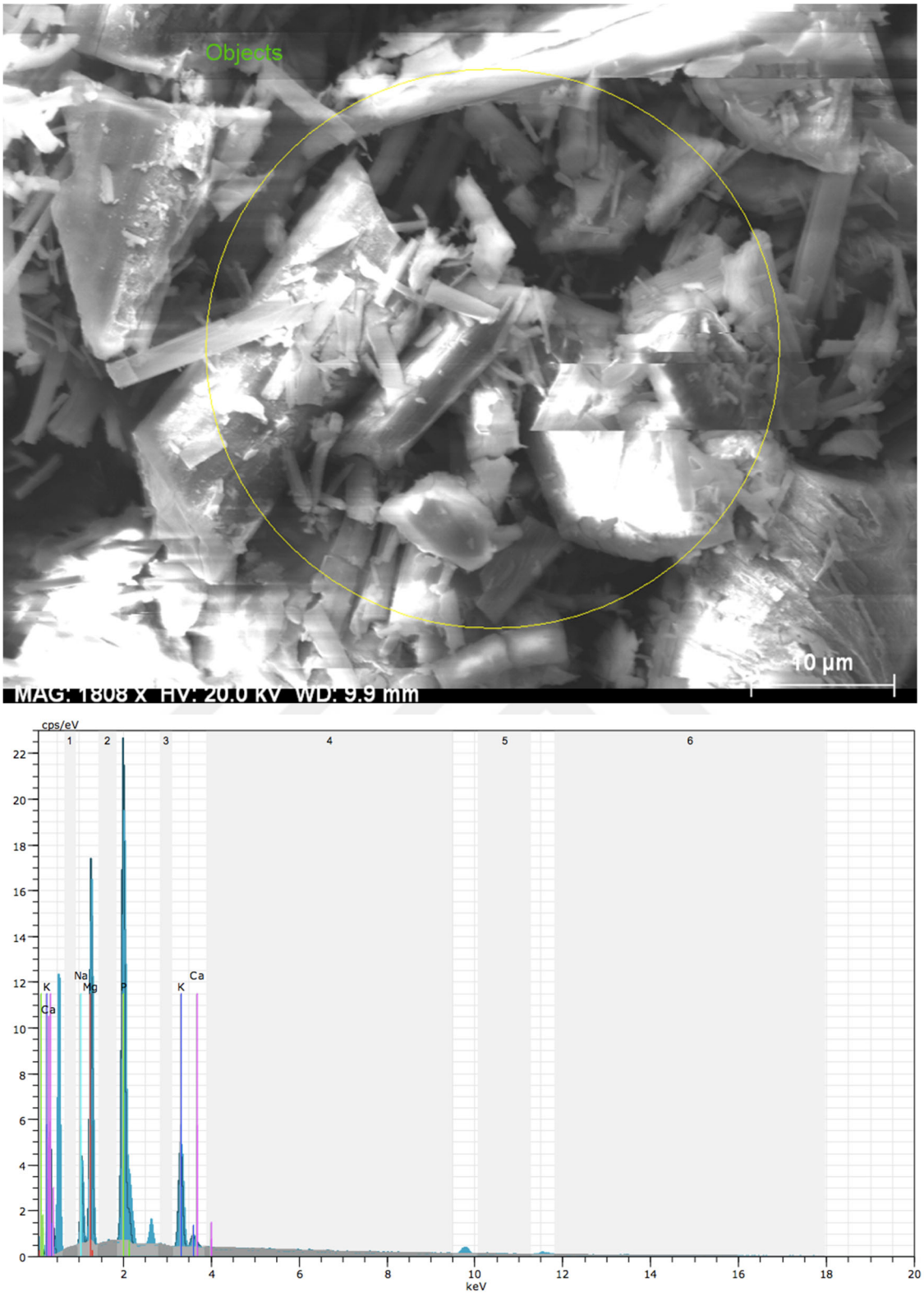
Şekil 4.4. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında çöktürülmüş K-struvitin SEM görüntüsü



Şekil 4.5. 600°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 molar oranında çöktürülerek elde edilen K-struvitin SEM görüntüsü ve EDX analizi : % Ağırlık Mg:44.48, P:53.09, K:0.75, Ca:0.55, Na:1.12.



Şekil 4.6. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 molar oranında çöktürülerek elde edilen K-struvitin SEM görüntüsü ve EDX analizi: % Ağırlık Mg:43.65, P:54.44, K:0.71, Ca:0.89, Na:0.31.

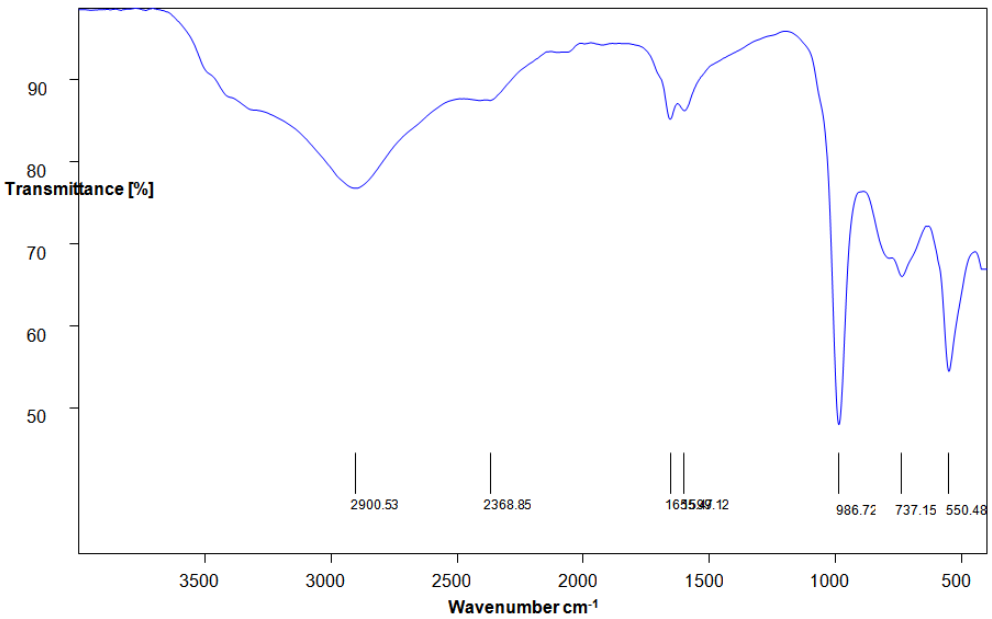


Şekil 4.7. 800° piroliz ürününden K:Mg:P / 1:2:2 molar oranında çöktürülerek elde edilen K-struvitin SEM görüntüsü ve EDX analizi: % Ağırlık Mg:33.84, P:41.00, K:14.40, Ca:0.74, Na:10.03.

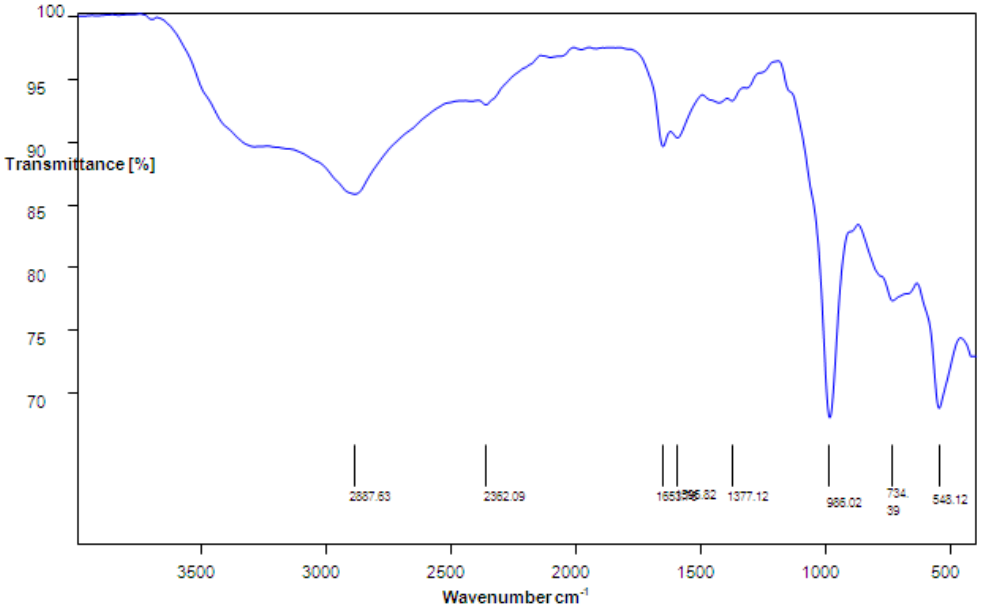
K:Mg:P / 1:1:1 molar oranında çöktürülerek elde edilen K-struvitin, 600°C piroliz ürününden K-struvitin SEM görüntüsü ve EDX analizi, Şekil 4.5'te verilmiştir. % Ağırlık olarak miktarları, Mg:44.48, P:53.09, K:0.75, Ca:0.55, Na:1.12. 800°C piroliz ürününden K-struvitin SEM görüntüsü ve EDX analizi, Şekil 4.6'da verilmiştir. % Ağırlık olarak miktarları, Mg:43.65, P:54.44, K:0.71, Ca:0.89, Na:0.31. Potasyum miktarı oldukça azdır, oysa ki pirolizden elde edilen ekstarktlarda potasyum oranı yüksek değerler tesbit edilmiştir. 800° piroliz ürününden K:Mg:P / 1:2:2 molar oranında çöktürülerek elde edilen K-struvitin SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 4.7'de verilmiştir. % Ağırlık Mg:33.84, P:41.00, K:14.40, Ca:0.74, Na:10.03. Şekil 4.7'deki SEM-EDX spektrumları incelendiği zaman potasyum miktarının fazla olduğu, K-struvit kristallerin çubuksu yapıda olduğu ve aynı zamanda Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek potasyum oranına sahip olduğu tesbit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, Şekil 4.7'deki kristallerin K-struvit kristalleri olduğunu doğrular niteliktedir. Piroliz ürünlerinin su ile ekstrakte edilmesi sonucu elde edilen katı kalıntıların EDX diyagramlarının kalsiyum piklerinde büyümeler gözlenmesi, ekstraksiyon sırasında $CaCO_3$'ın oluşarak yüzeye çöktüğünü desteklemektedir (Arslanoğlu, 2016). Piroliz ürünlerinin su ile ekstraktlarında kalsiyum içeriğininin düşük oluşu, içerisinden K-struvit çöktürülmesi gerçekleştirilecek çözeltide kalsiyum fosfatlar oluşarak ürünün saflığını olumsuz yönde etkilememektedir.

FT-IR analizi;

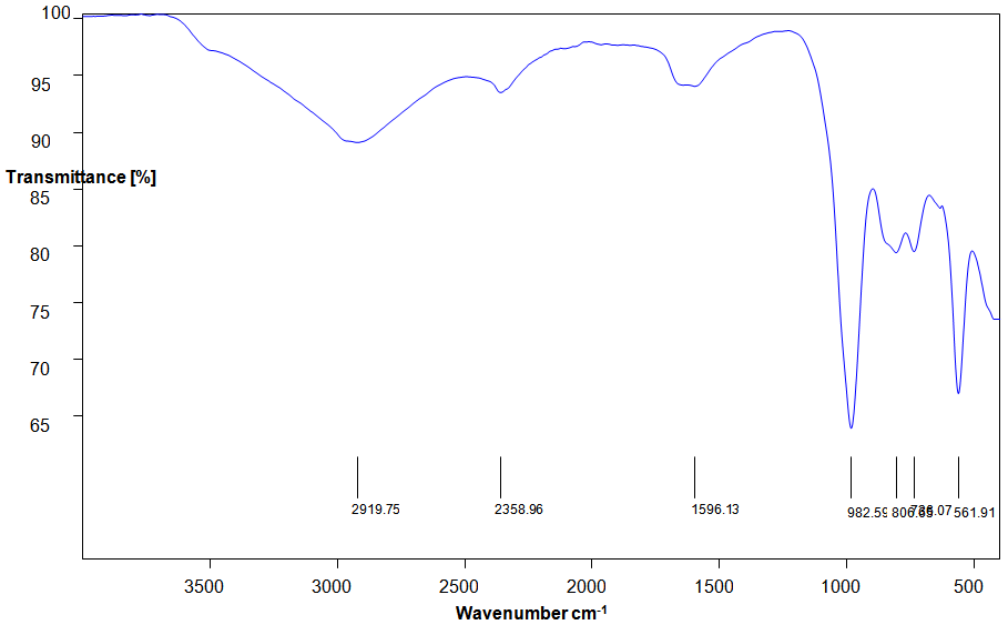
İki farklı sıcaklıktaki piroliz ürününden iki farklı stokiyometrik oranda çöktürülmüş K-struvit katılarının FT-IR spektrumları Şekil 4.8-10'da verilmiştir. Ayrıca saf struvitin FT-IR spekturumuda Şekil 4.11'de verilmiştir.



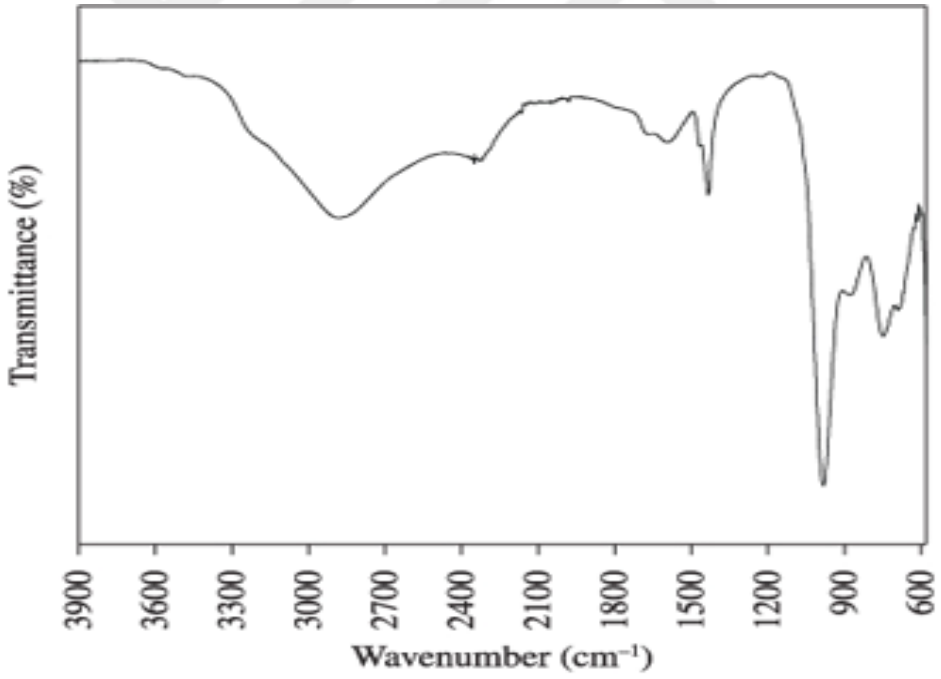
Şekil 4.8. 600°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülen K-struvitin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.9. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülen K-struvitin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.10. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında çöktürülen K-struvitin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.11. Saf struvitin FT-IR spektrumu (Banks ve ark., 1975; Ameen ve Mohamed, 2014).

Hazırlanan K-struvitin; Şekil 4.8-10'daki FT-IR spektrumları, saf K-struvitin Şekil 4.11'deki FT-IR spektrumuyla benzer olduğu gözlemlenmiştir. K-struvit olduğu düşünülen elde edilen katıların FT-IR spektrumlarında 1000 cm^{-1} civarındaki kuvvetli pikin fosfat birimlerinin asimetrik gerilme titreşimine uyduğu görülmektedir. Nitekim saf

struvit kristallerinin FT-IR spektrumlarında 1023 cm^{-1} dalga boyunda fosfat birimlerinin simetrik gerilme titreşimleri görülürken; 1066 cm^{-1}-1240 cm^{-1} dalga boyları aralığında ise fosfat birimlerinin asimetrik tireşimleri görülmüştür. Benzer şekilde 3276.7 cm^{-1}, 3389.9 cm^{-1}, 3521.6 cm^{-1} dalga boylarında ise kristalin su moleküllerinin gerilme titreşimi gözlemlenirken su molekülleri kümesinin gerilme titreşimleri 2375 cm^{-1}, 2480.5 cm^{-1} dalga boylarında literatüre geçmiştir (Çizelge 4.11) (Ameen ve Mohamed, 2014). Örneklerin FT-IR spektrumlarındaki 500 cm^{-1} dalga boyundaki bantın ise metal oksijen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Banks ve arkadaşları (1975), struvit türlerinin kristal yapısın FT-IR spektrumlarını ele alarak incelemişler ve ortorombik kristal yapısına sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Yapılan başka bir araştırmada ise struvit ve K-struvitin kristal yapıları incelenmiş; struvitin yapısındaki amonyumun potasyum ile yer değiştirdiği ve iki bileşikte de bağların aynı olduğu dolayısıyla benzer kimyasal yapıya sahip oldukları kaydedilmiştir (Mathew ve Schroeder, 1979). Dolayısıyla literatürdeki FT-IR spektrumları karşılaştırmalı incelendiğinde literatürde belirtilen dalga boylarına benzer dalga boylarında pik verdiği gözlemlenmektedir. Literatürdeki struvit FT-IR spektrumu, sentezlenen örneklerin FT-IR spektrumu ile kıyaslandığında elde edilen katının K-struvit katısına ait olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11. Struvit kristalinin FT-IR spektrum dalga boyu özellikleri (Ameen ve Mohamed, 2014).

Dalga Boyu, cm^{-1}	**Özellikleri**
1023.0	Fosfat birimlerinin simetrik germe titreşimi
1066.8, 1168.6, 1239.4	Fosfat birimlerinin simetrik germe titreşimi
421.0	Fosfat birimlerinin simetrik bükülme titreşimi
507.8	Fosfat birimlerinin asimetrik bükülme titreşimi
3276.7, 3389.9, 3521.6	H-O-H kristalin su moleküllerinin gerilme titreşimi
2375.0, 2480.5	H-O-H kristalin su molekül kümelerinin gerilme titreşimi
1655.7, 1704.5	H-O-H titreşimlerin bükülme modları
894.0	Koordine olmuş su moleküllerinin dalgalanma modu

XRD Analizi;

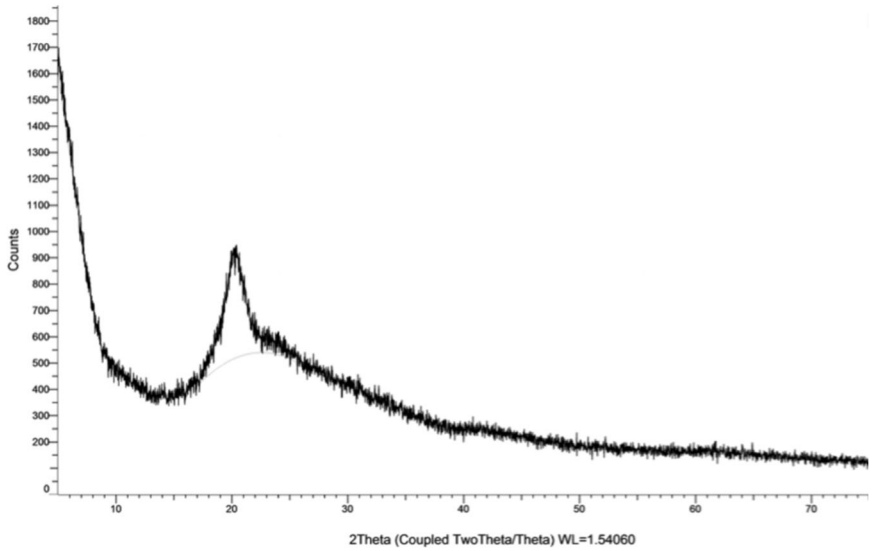
Toz, katı ve ince film şeklindeki örneklerde X-Işını Kırınım (XRD) analizi ile kristal malzemenin faz tanımlamasında kullanılır ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilir. XRD analizi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her

bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Anot malzemesi Cu olan (1.54060 A° dalga boyu) XRD cihazında 45 kV ve 40 mA'de çalışılmıştır. 2θ açısında, 3 / dk tarama hızında 0° ile 90° arasında ölçüm alınmıştır. XRD sonucuna göre 20.4° tarama açısındaki pik, sentezlenen kristalin K-struvit yapıda olduğunu doğrulamıştır (Arslanoğlu, 2016; Shaddel ve ark., 2019). Saf K-struvit kristali için XRD analizinde 20.4° tarama açısı (111) miller indisini temsil etmektedir (Shaddel ve ark., 2019). Sentezlenen K-struvit kristaline ait XRD analizi sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Ürünün, potasyum içeriği yüksek, kristalin ve muhtemelen büyük ölçüde magnezyum ve fosfatlardan ibaret tek bir kütle olduğu anlaşılmıştır. K-struvitlerin XRD analizi, 20.4° kristalik zirvelerine sahip ve ortorombik formu göstermektedir. 800°C piroliz ürünün ekstraktından molar oran K:Mg:P/1:2:2 olacak şekilde çöktürülen katı kısmın XRD analizi diyagramında 20.4° tarama açısındaki pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen bu sonuç ICP-OES sonuçlarıyla (Çizelge 4.7) paralellik göstermektedir.

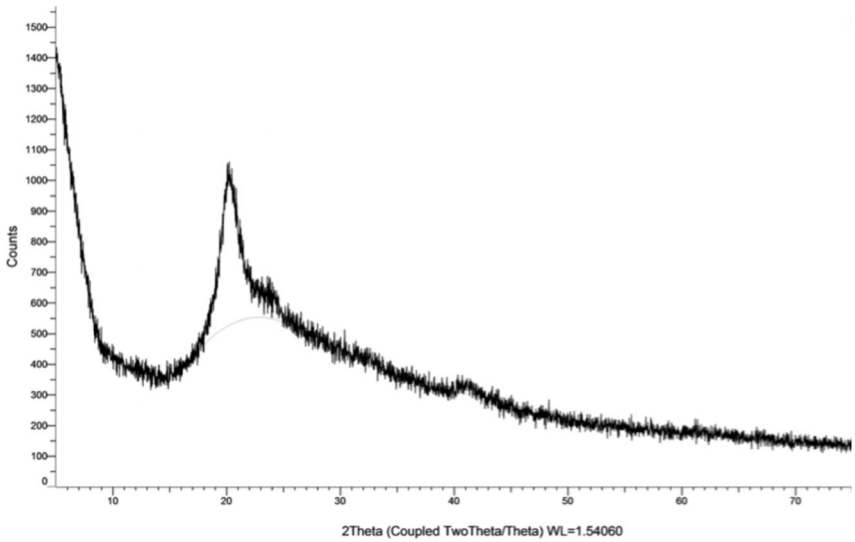
Çizelge 4.12. Elde edilen K-struvit kristallerin XRD değerleri

K-struvitin	2θ	d(A)	Int(%)
600°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülen	20.4131	3.0295	97.0
800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülen	20.2344	3.0185	96.0
800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında çöktürülen	20.4131	2.9821	100.0

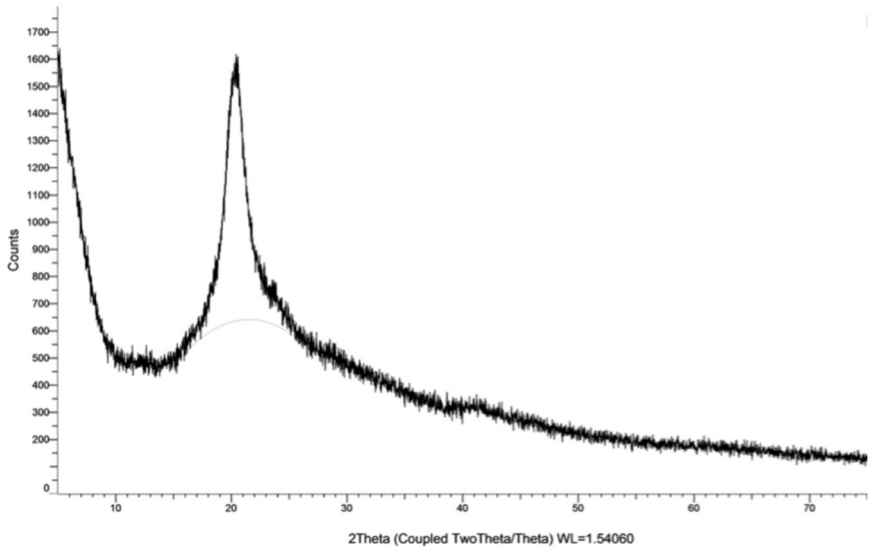
600°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülen



800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:1:1 mol oranında çöktürülen



800°C piroliz ürününden K:Mg:P / 1:2:2 mol oranında çöktürülen



Şekil 4.12. Elde edilen K-struvit kristallerin XRD analiz sonucu

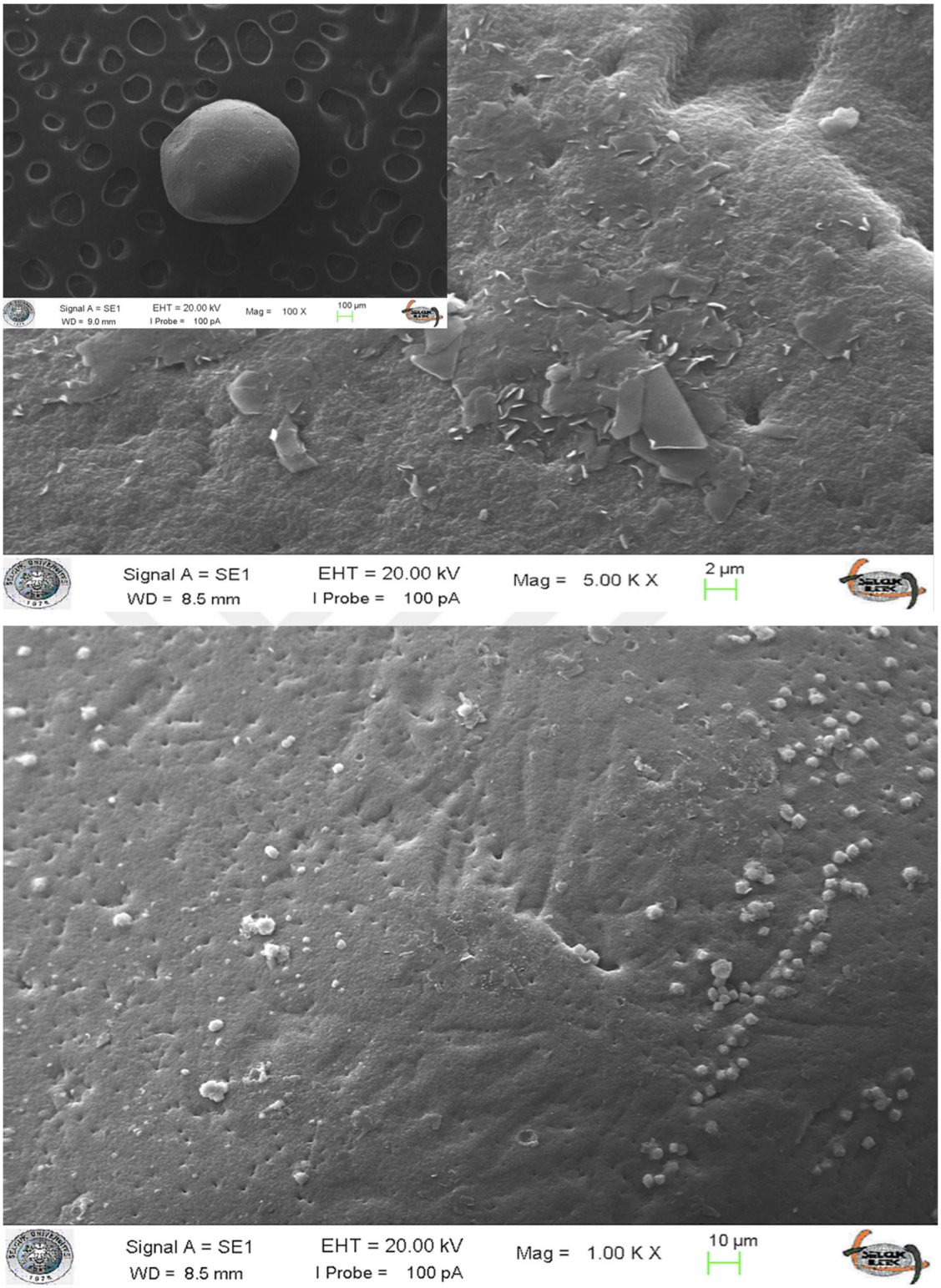
4.5. Kitosan Kapsüllerin Kimyasal Karakterizasyonu

SEM analizi;

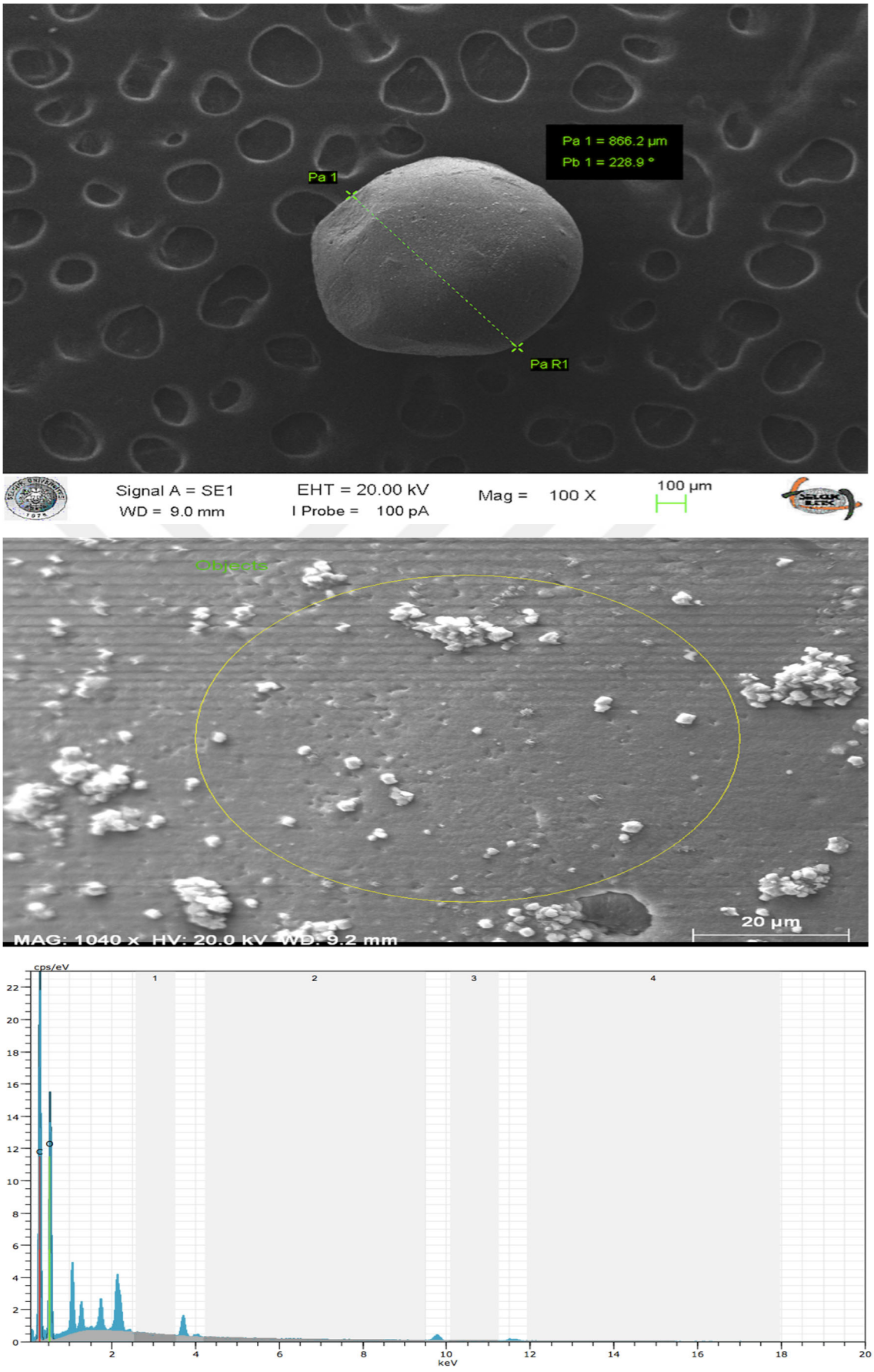
Hazırlanan K-struvit bölüm 3.2.4'te bahsedilen şartlarda kitosanla kapsüllenmiştir. Aynı zamanda boş kitosan kapsüller de hazırlanmıştır. Bu kapsüllerin SEM görüntüleri Şekil 4.13-17'de verilmiştir. Boş kitosan kapsülün SEM görüntüsü (Şekil 4.13) ve EDX analizi (Şekil 4.13.devamı) verilmiştir. C:35.20 ve O:64.80 % ağırlık olarak EDX analizinde belirlenmiş ve kapsül çapı 866.2 μm olarak tesbit edilmiştir. 600°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü (Şekil 4.14) ve EDX analizi (Şekil 4.14.devamı) % Ağırlık Mg:10.04, P:11.92, K:0.10, Ca:9.30, Na:3.93 olarak tespit edilmiştir ve kapsül çapı 576.7 μm ile 1040 mm olarak belirlenmiştir. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü (Şekil 4.15) ve EDX analizi (Şekil 4.15.devamı) % Ağırlık Mg:5.63, P:8.45, K:0.09, Ca:5.96, Na:3.20 olarak tespit edilmiştir ve kapsül çapı 1155 mm ile 1103 mm olarak belirlenmiştir. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü (Şekil 4.16) ve EDX analizi (Şekil 4.16.devamı) % Ağırlık Mg:7.10, P:11.13, K:0.09, Ca:11.39, Na:1.96 olarak tespit edilmiş ve kapsül çapı 1092 ile 1098 mm olarak belirlenmiştir. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş oleik asitle kaplanmış K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü (Şekil 4.17) ve EDX analizi (Şekil 4.17.devamı) % Ağırlık Mg:34.66, P:34.89, K:13.13, Ca:5.42, Na:11.90 olarak tespit edilmiş ve kapsül çapı 1092 mm ve 1098 mm olarak belirlenmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde 600°C ve 800°C piroliz ürünlerinden K:Mg:P / 1:1:1 molar oranında çöktürülerek hazırlanan kitosan kapsüllerin yüzeylerinde kalsiyum ve sodyum safsızlıkları mevcuttur. SEM görüntüsüne göre K-struvitin tamamı kapsül içine alınamamış olarak gözlemlenmektedir. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P/1:2:2 molar oranında çöktürülerek oleik asitle hazırlanan kitosan kapsüllerin yüzeyi ise daha pürüzsüzdür. Buradaki SEM görüntüsüne göre K-struvitin tamamı kapsül içerisine alınmış olarak gözlemlenmiştir. Ancak EDX analizinde kalsiyum ve sodyum yarışır biçimde safsızlık getirmektedir. Buda K-struvit çöktürülürken ortamdaki sodyum

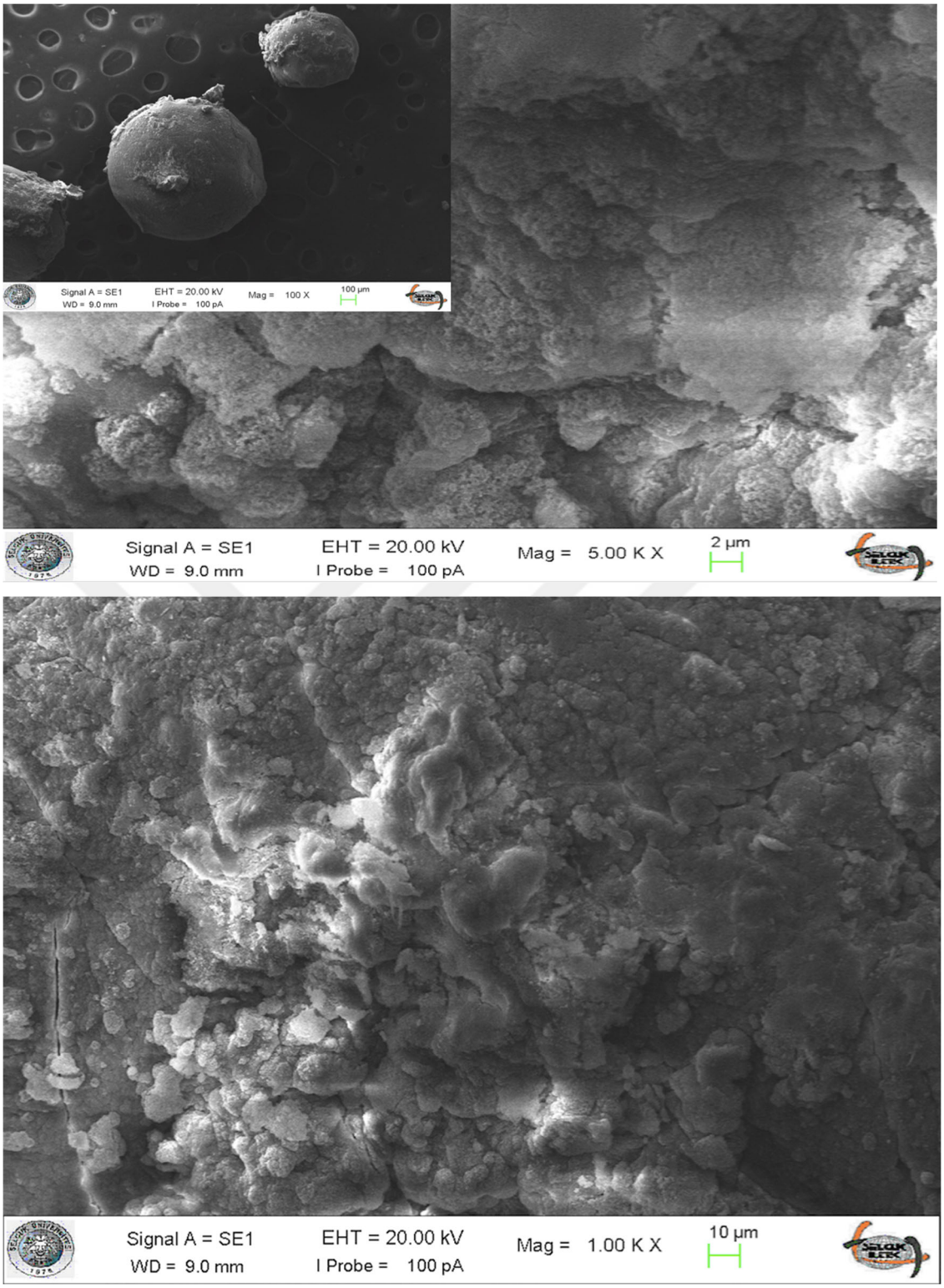
iyonları ile kalsiyumun yer değiştirmesi şeklinde açıklanabilir (El Diwani ve ark., 2007; Rahman ve ark., 2014).



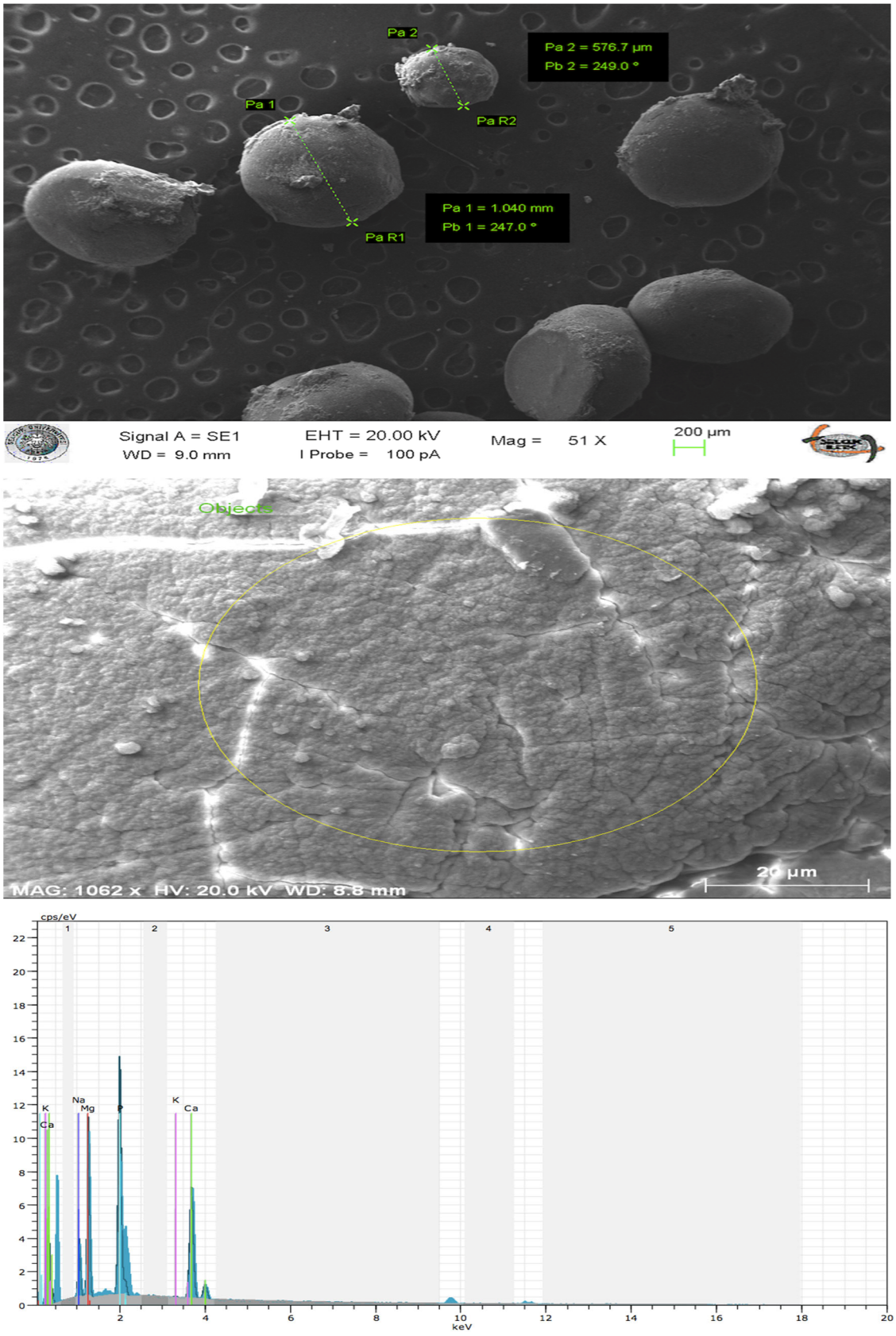
Şekil 4.13. Boş kitosan kapsülün SEM görüntüsü.



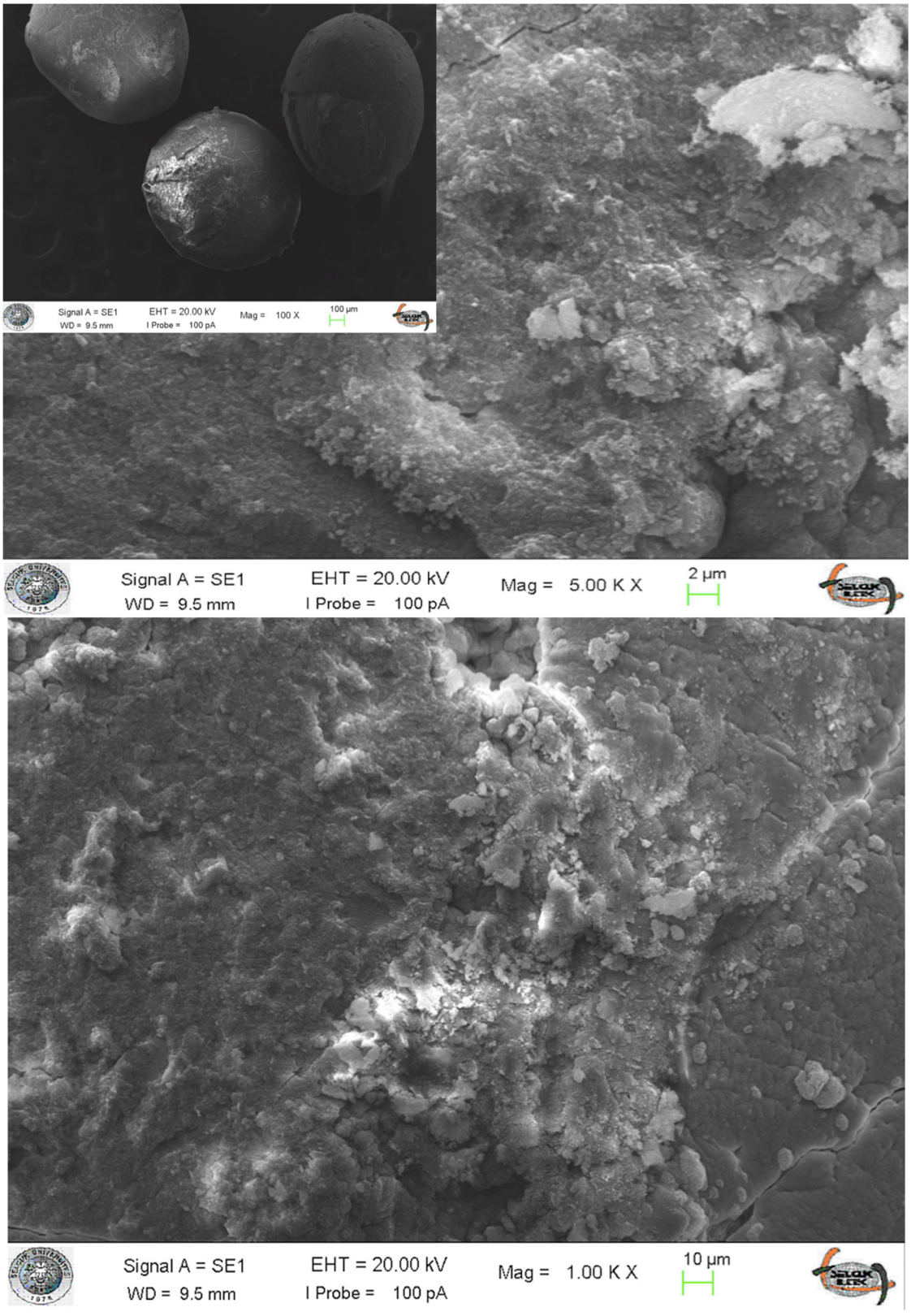
Şekil 4.13.devamı. Boş kitosan kapsülün SEM görüntüsü ve EDX analizi: % Ağırlık C:35.20, O:64.80



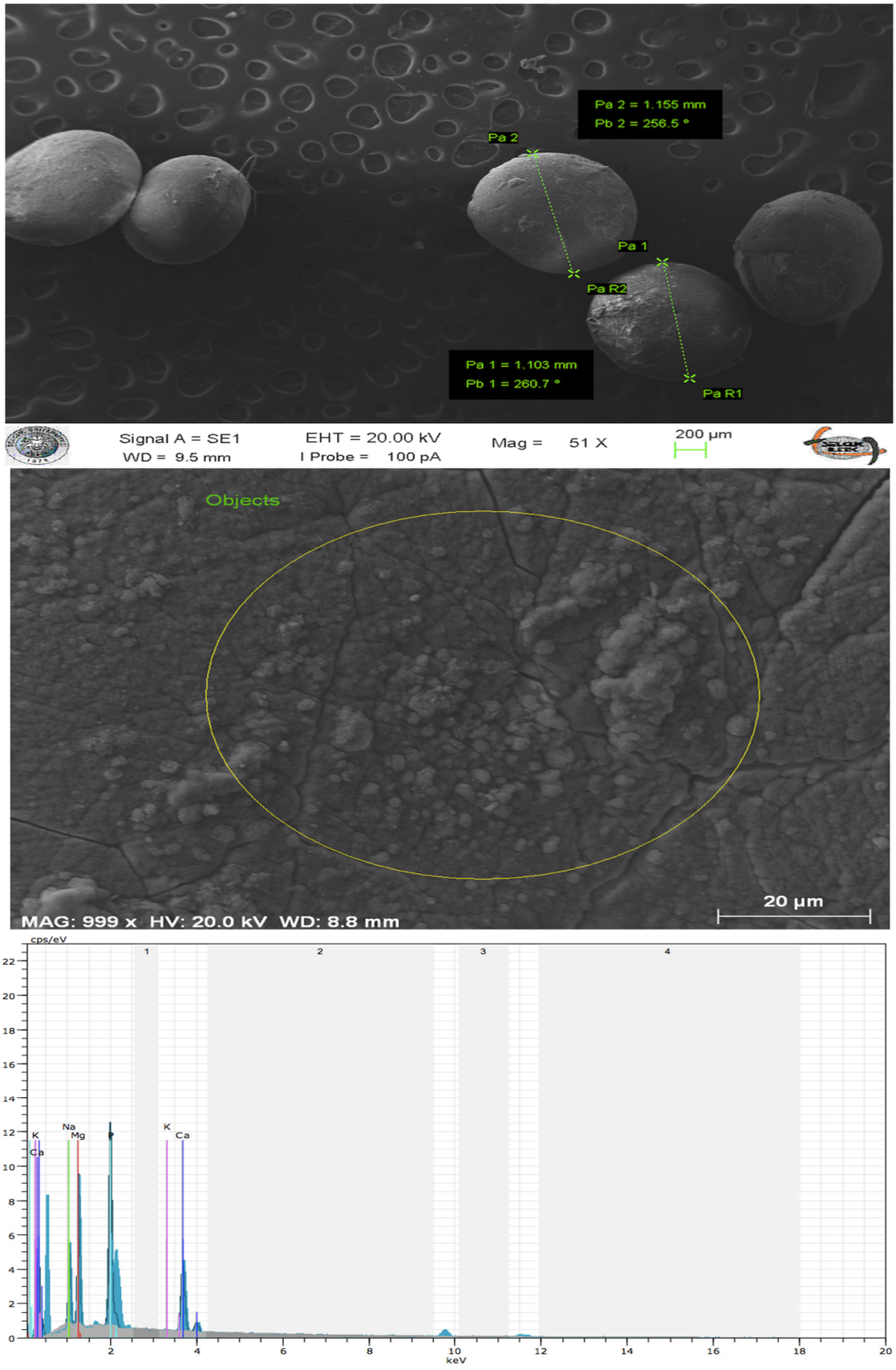
Şekil 4.14. 600°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü.



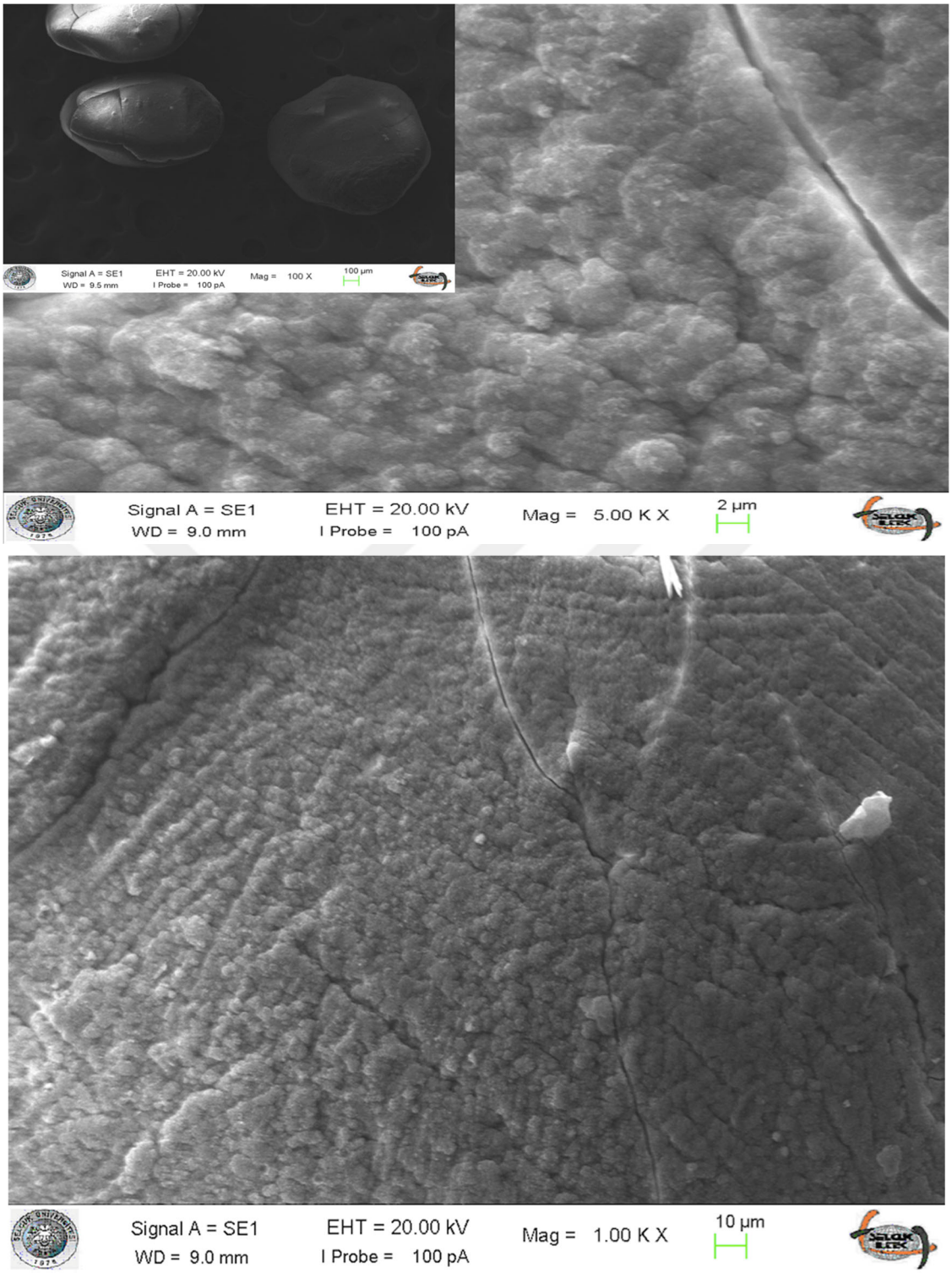
Şekil 4.14.devamı. 600°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P/1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü ve EDX analizi: % Ağırlık Mg:10.04, P:11.92, K:0.10, Ca:9.30, Na:3.93.



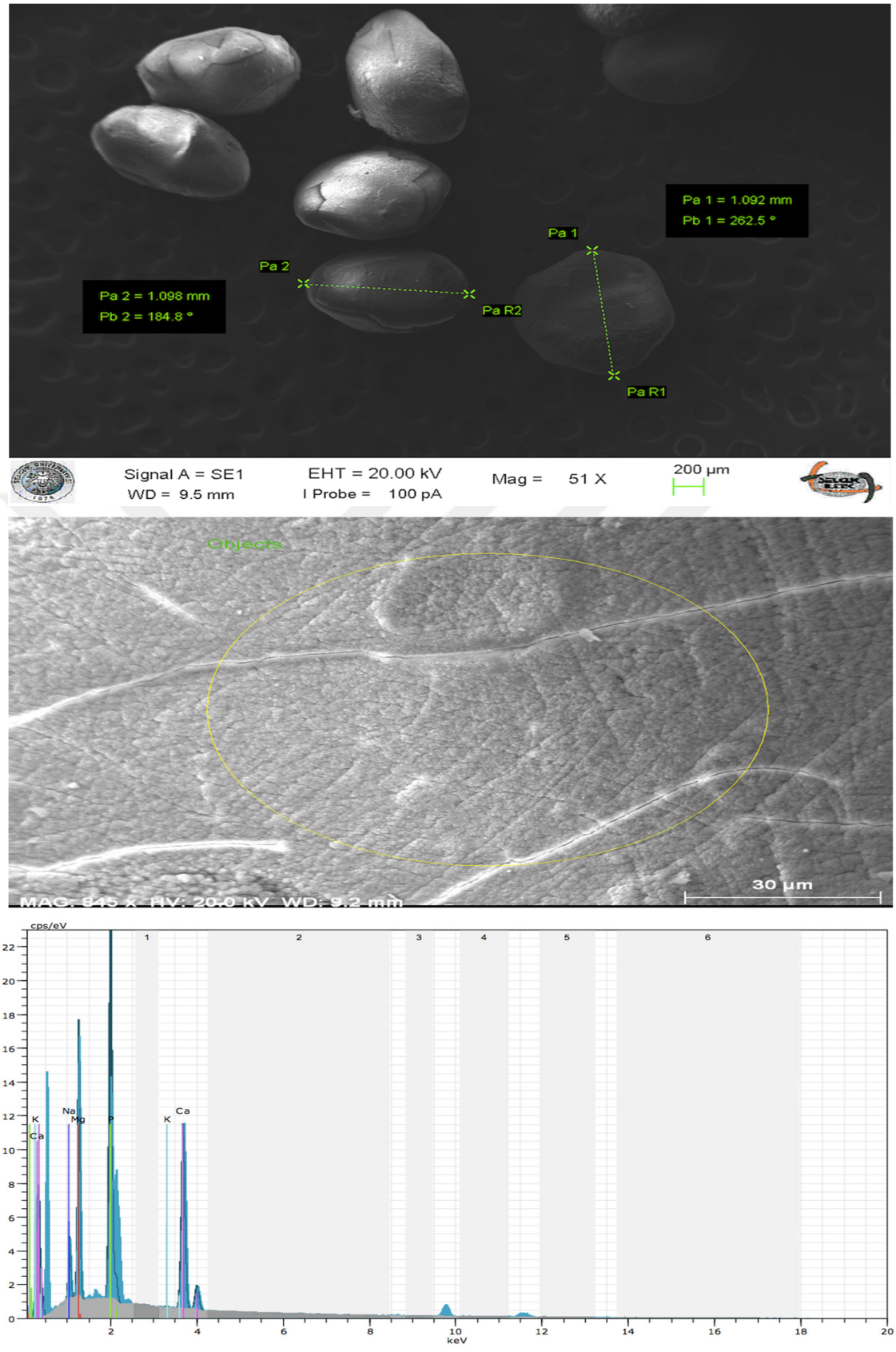
Şekil 4.15. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü.



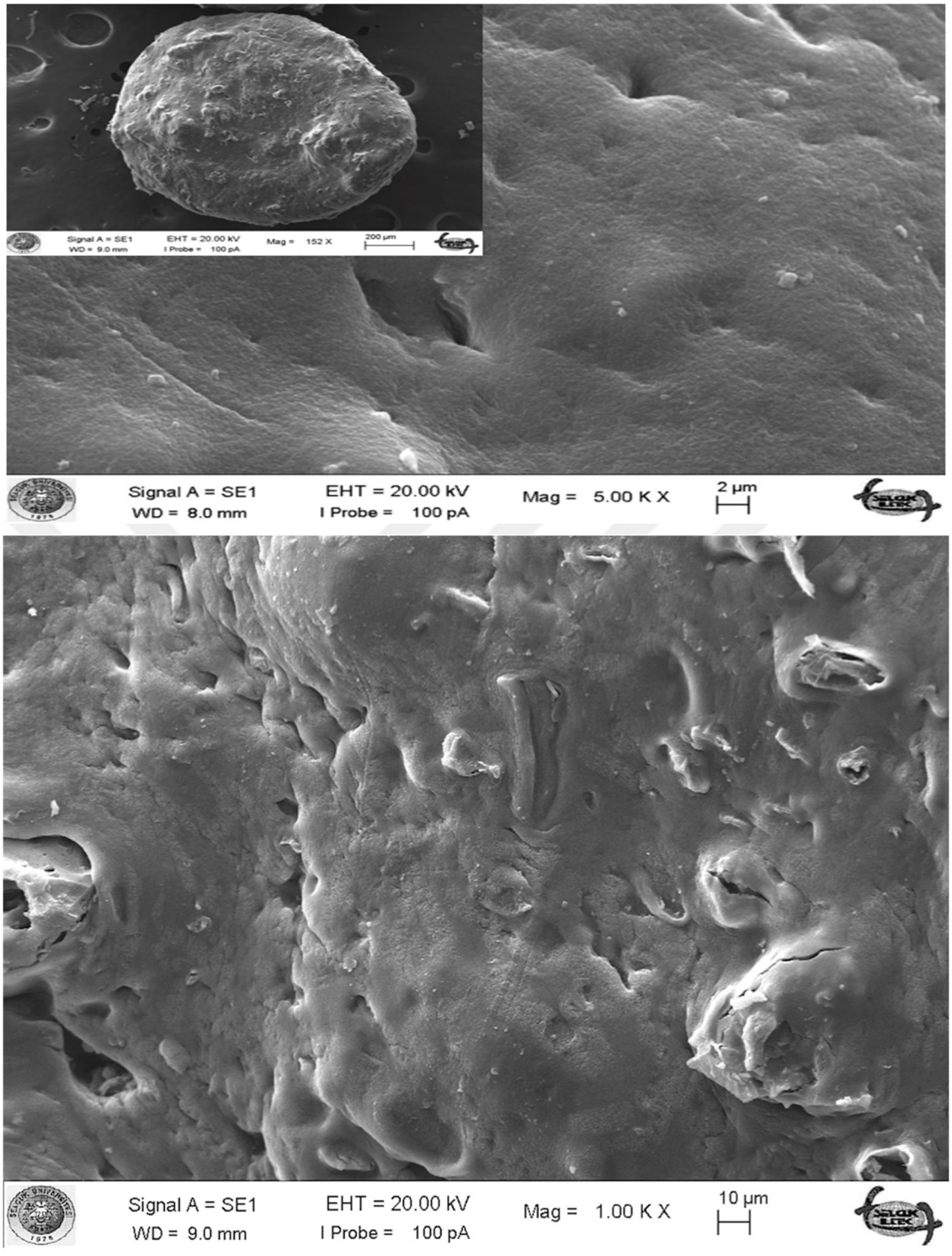
Şekil 4.15.devamı. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P/1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü ve EDX analizi: % Ağırlık Mg:5.63, P:8.45, K:0.09, Ca:5.96, Na:3.20



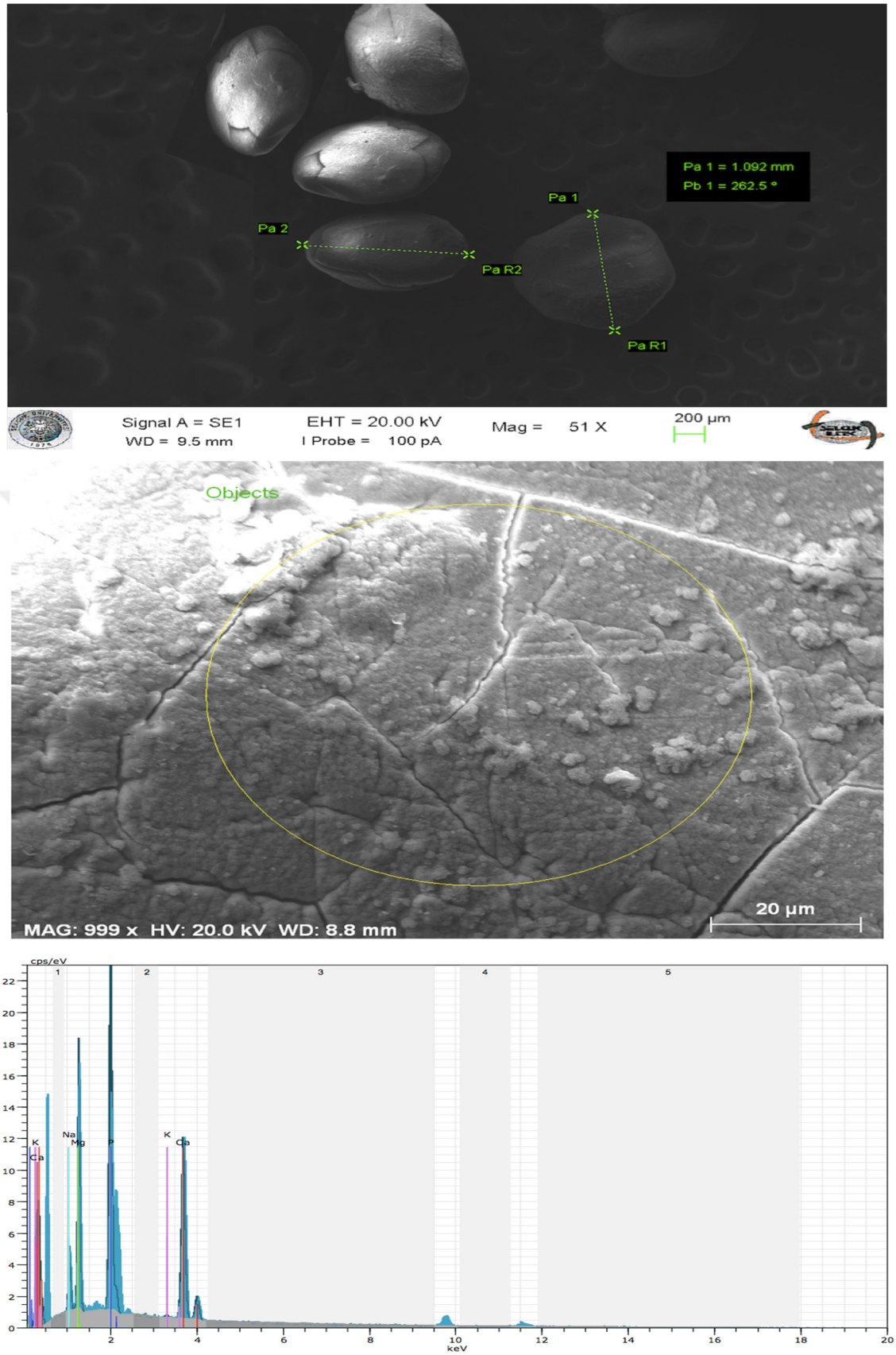
Şekil 4.16. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P/1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.16.devamı. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P/1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü ve EDX analizi: % Ağırlık Mg:7.10, P:11.13, K:0.09, Ca11.39, Na:1.96



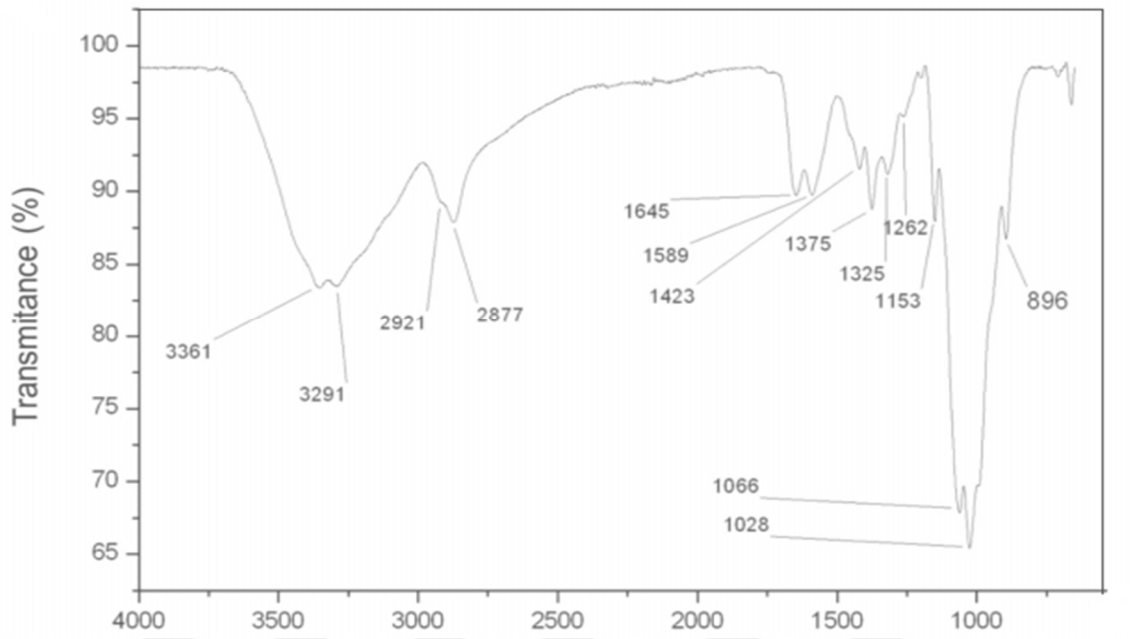
Şekil 4.17. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P/1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş oleik asitle kaplanmış K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü.



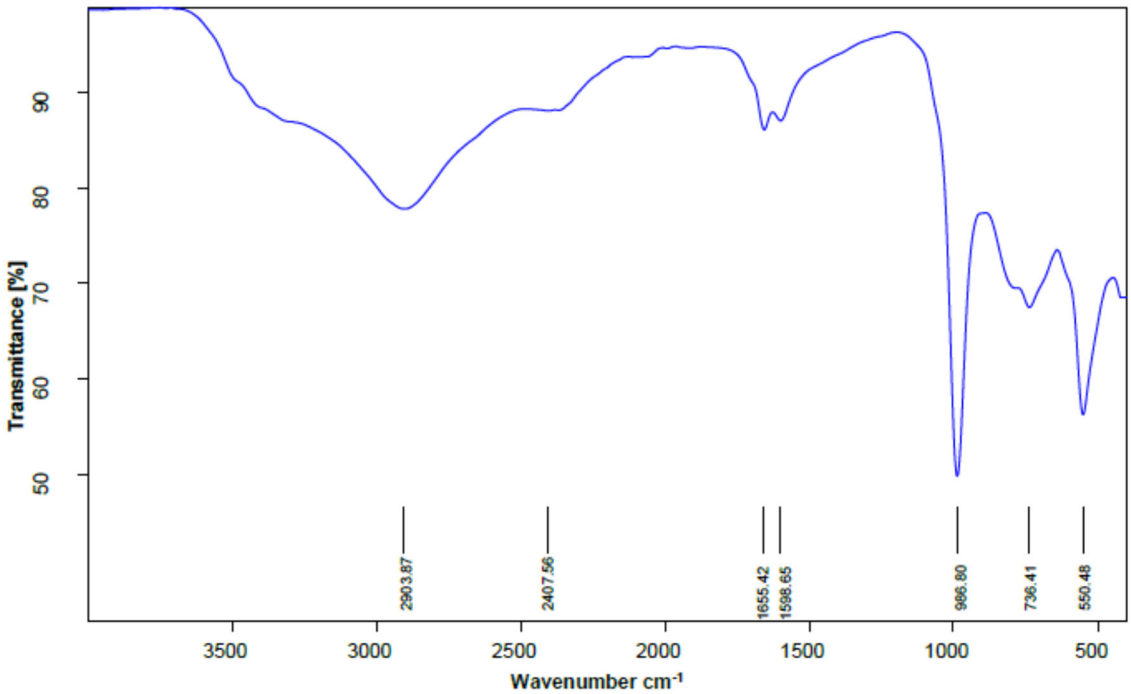
Şekil 4.17.devamı. 800°C piroliz numunesinin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş oleik asitle kaplanmış K-struvit kitosan kapsüllerinin SEM görüntüsü ve EDX analizi: % Ağırlık Mg:34.66, P:34.89, K:13.13, Ca:5.42, Na:11.90.

FT-IR analizi;

Saf kitosanın literatürde yer alan FT-IR spektrumu Şekil 4.18'deki gibidir (Fernandes Queiroz ve ark., 2015). K-struvit ile hazırlanan kitosan kapsüllerin FT-IR spekturumları Şekil 4.19-23'de verilmiştir.

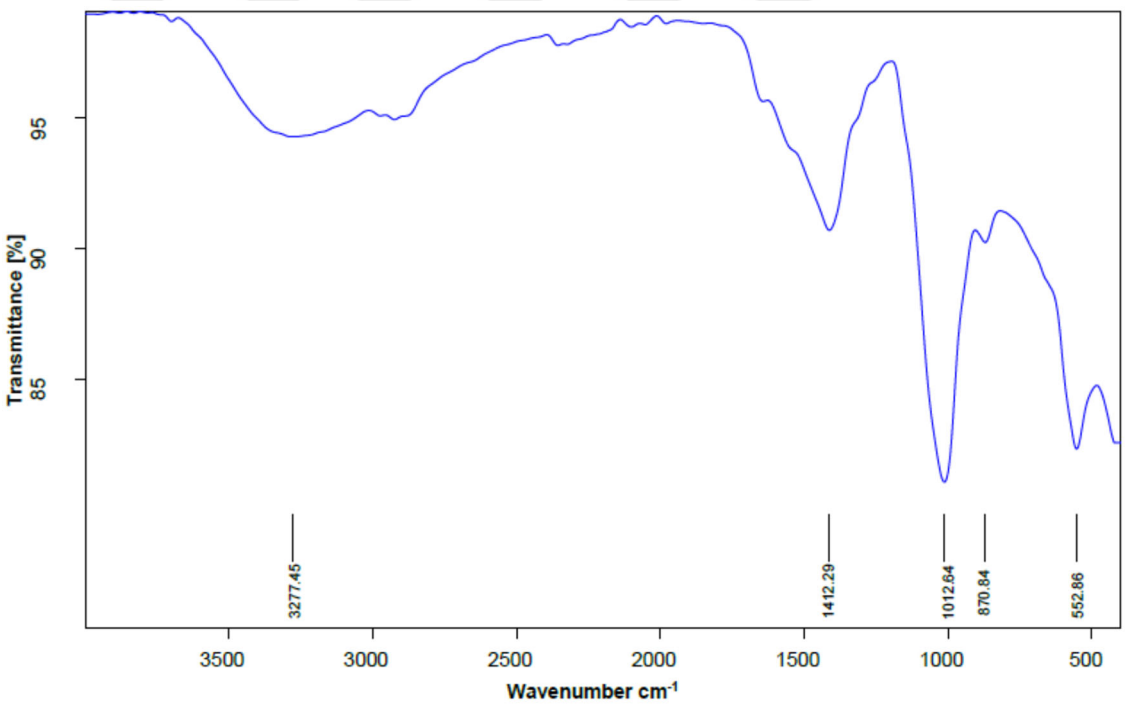


Şekil 4.18. Kitosanın FT-IR spektrumu (Fernandes Queiroz ve ark., 2015).

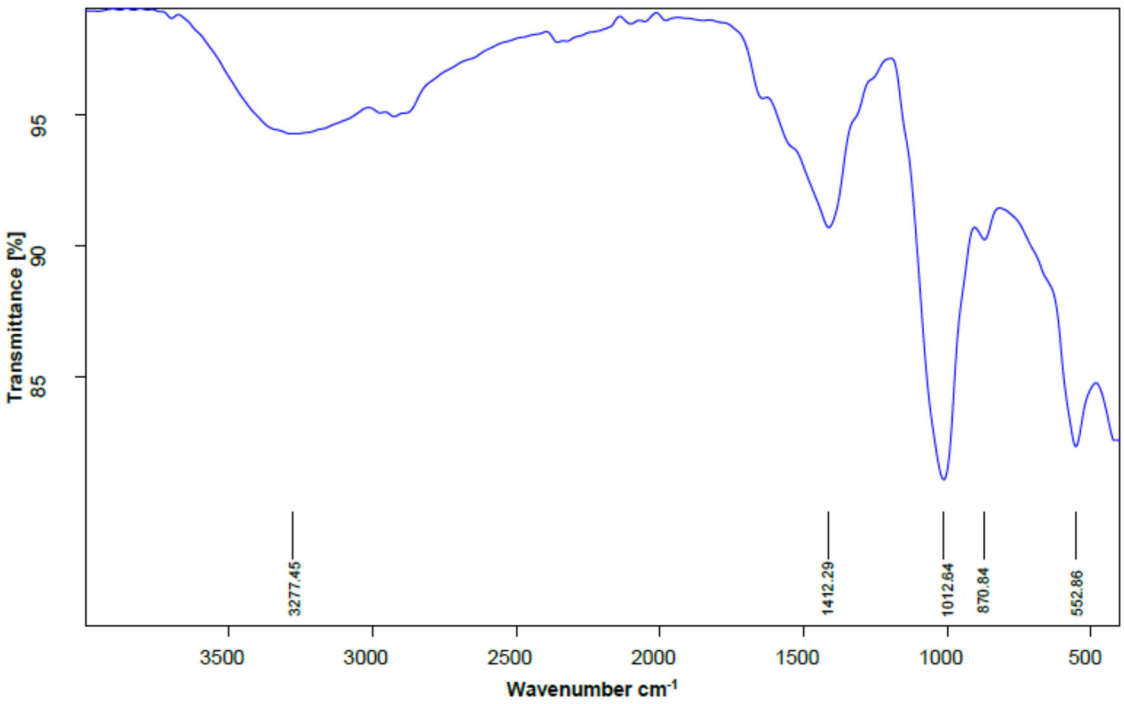


4.19. Boş kapsüllerin FT-IR spektrumu.

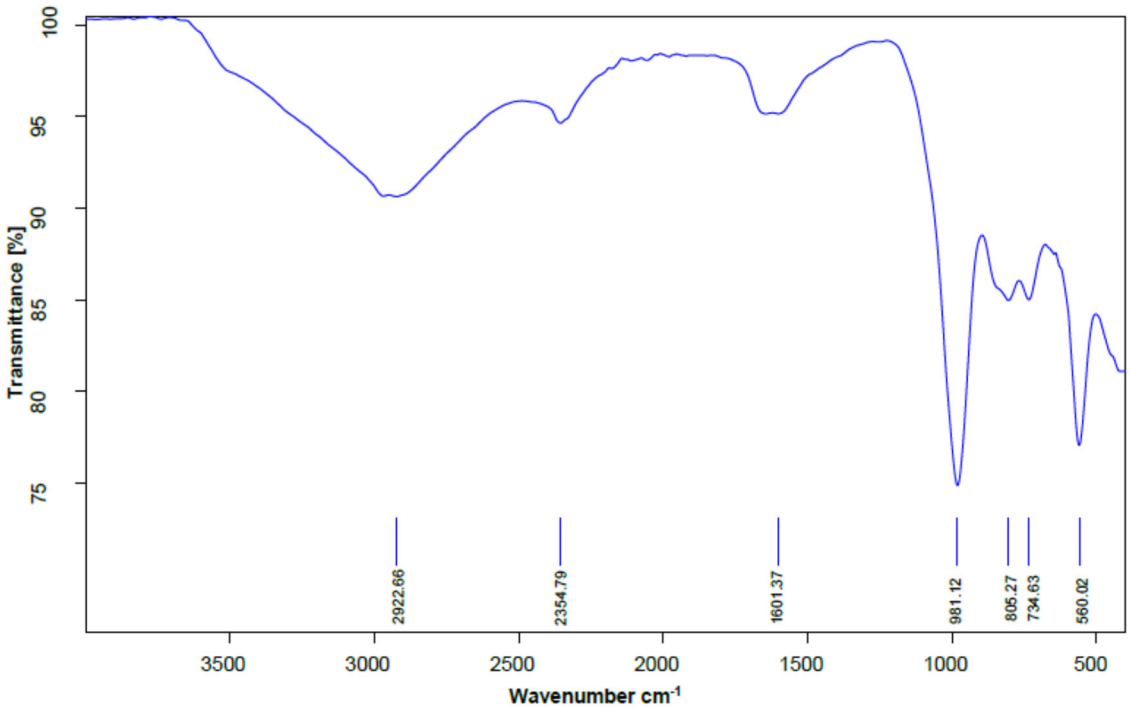
3291-361 cm^{-1} bölgesindeki güçlü bant molekül içi hidrojen bağlarının yanı sıra N-H ve O-H bağlarının titreşimine karşılık gelir. 2921 cm^{-1} ve 2877 cm^{-1} dalga boyundaki absorbans bantları sırasıyla simetrik ve asimetrik C-H titreşimleri olarak tanımlanabilir. Bu bantlar polisakkaritlerin tipik özeliklerindendir. Ksilen, glukanlar ve karragenen gibi diğer polisakkaritlerin spektrumlarında da bu tipik bantlar gözlenir. N asetil gruplarının varlığı 1645 cm^{-1} (amit I in C=O titreşimi) ve 1325 cm^{-1} (amit III ün C-N titreşimi) dalga boylarındaki bantlarla doğrulanmıştır. 1589 cm^{-1} bölgesindeki bant birincil amin grubundaki N-H bükülmesine denk gelir. CH_2 bükülmesi ve CH_3 simetrik titreşimi sırasıyla 1423 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} civarındaki bantlarda gözlenir. 1153 cm^{-1} deki absorpsiyon bandı C-O-C köprüsünün asimetrik gerilme titreşimine atfedilebilir. 1066 cm^{-1} ve 1028 cm^{-1} bölgesindeki bantlar ise C-O titreşim bandına karşılık gelir (Fernandes Queiroz ve ark., 2015).



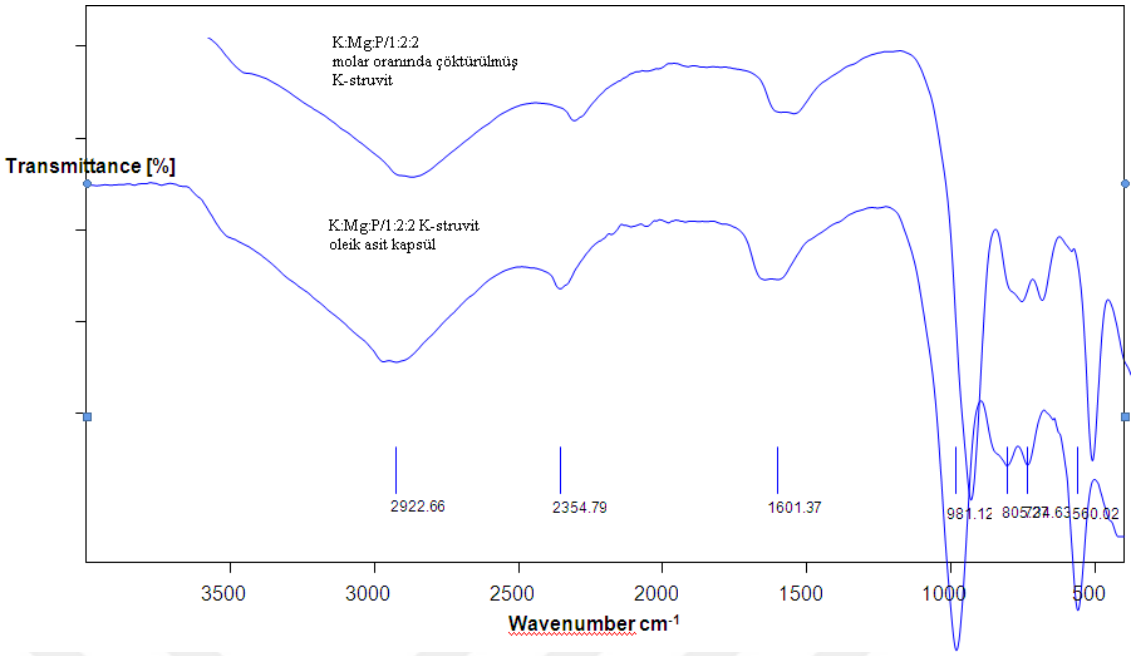
Şekil 4.20. 600°C'de piroliz olmuş numunenin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.21. 800°C'de piroliz olmuş numunenin ekstraktından mol oranı K:Mg:P / 1:1:1 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.22. 800°C'de piroliz olmuş numunenin ekstraktından mol oranı K:Mg:P/1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit kitosan kapsüllerinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.23. 800°C'de piroliz olmuş numunenin ekstraktından mol oranı K:Mg:P/1:2:2 olacak şekilde çöktürülmüş K-struvit ile yine aynı şartlarda elde edilen K-struvitten oleik asitle muamele edilerek hazırlanmış kitosan kapsüllerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

Hazırlanan K-struvit içeren kitosan kapsüllerin FT-IR spektrumları, sentezlenen K-struvitin FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldığında Şekil 4.8-10'daki, saf K-struvitin Şekil 4.11'deki FT-IR spektrumuyla benzer pikler içerdiği görülmektedir. 1000 cm^{-1} dalga boyu civarındaki kuvvetli pik, fosfat birimlerinin asimetrik gerilme titreşimleriyle uygunluk gösterdiği için hazırlanan kitosan kapsüllerin K-struvit içerdiği söylenebilir. 3250 cm^{-1} dalga boyunda su molekülüne ait gerilme titreşimi gözlemlenmiştir. Ayrıca su molekülleri kümesinin gerilme titreşimleri 2400 cm^{-1} dalga boylarında olduğu görülmektedir (Ameen ve Mohamed, 2014). Metal oksijen bağından kaynaklanan bant titreşimi ise 500 cm^{-1} dalga boyuna karşılık geldiği düşünülmüştür.

Elde edilen FT-IR spektrumlarında gözlenen piklerin K-struvit katısının kitosanla kapsüllendiğini kanıtlar niteliktedir.

4.6. Kitosan Kapsüllerin Zamana Karşı Salınım Oranları

Çizelge 4.13-16'da hazırlanan K-struvit içeren kitosan kapsülün zamana karşı suya salınım oranları verilmiştir.

Çizelge 4.13. Boş kapsüllerin zamana karşı suda salınımları

(%)	1 saat sonra	5 saat sonra	2 gün sonra	10 gün sonra
Mg	T.E.	0.015	0.050	0.058
K	0.010	0.010	0.013	0.013
P	0.006	0.006	0.008	0.008

T.E.: Tespit edilebilir limit dahilinde bulunamadı (TED: 0.005 mg / L)

Çizelge 4.14. 600°C piroliz ürününden K:Mg:P/1:1:1 oranında çöktürülerek elde edilen K-struvit kitosan kapsüllerin zamana karşı suda salınımları.

(%)	1 saat sonra	5 saat sonra	2 gün sonra	10 gün sonra
Mg	0.264	0.726	1.520	1.969
K	0.016	0.016	0.020	0.021
P	0.040	0.059	0.055	0.060

Çizelge 4.15. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P/1:1:1 oranında çöktürülerek elde edilen K-struvit kitosan kapsüllerin zamana karşı suda salınımları.

(%)	1 saat sonra	5 saat sonra	2 gün sonra	10 gün sonra
Mg	0.297	0.746	1.589	2.122
K	0.013	0.013	0.015	0.020
P	0.045	0.047	0.060	0.060

Çizelge 4.16. 800°C piroliz ürününden K:Mg:P/1:2:2 oranında çöktürülerek elde edilen K-struvit kitosan kapsüllerin zamana karşı suda salınımları.

(%)	1 saat sonra	5 saat sonra	2 gün sonra	10 gün sonra
Mg	0.289	0.786	1.565	2.720
K	0.012	0.014	0.015	0.021
P	0.050	0.051	0.065	0.070

Farklı stokiyometrik oranlarda çöktürülen K-struvitin ve kitosan kapsüllenmiş mikrokapsüllerin suda salınım oranları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. K-struvit ve kitosan mikrokapsüllerin suda slınımlarının karşılaştırılması.

Element	K:Mg:P / 1:1:1 oranında çök. K-struvit	K:Mg:P / 1:1:1 oranında çök. K-struvit kapsülü	K:Mg:P / 1:2:2 oranında çök. K-struvit	K:Mg:P / 1:2:2 oranında çök. K-struvit kapsülü
Mg %	0.48	2.122	2.21	2.720
K %	0.10	0.020	2.84	0.021
P %	0.40	0.060	2.12	0.070

Elde edilen bu verilerden 800°C piroliz ürününden K:Mg:P molar oran 1:2:2 olarak çöktürülen katı kısmın potasyum oranı yaklaşık %3 olarak tespit edilmiştir. Bu katı kısmın kimyasal karakterizasyonundan suda az çözünür K-struvit katısı elde

edildiği raporlanmıştır. Ancak kitosan kapsülle mikrokapsüller elde edildikten sonra zamana karşı suda salınım oranları incelendiğinde K-struvitin kapsüllenemediği ya da kapsüllendikten sonra mikro kapsüllerin yüzeyine tutunmuş K-struvitin, kapsüllerin yıkama esnasında kayıp olduğu düşünülmektedir.

K-struvitin kapsüllenmesi sırasında yaşanılan kayıpları önlemek amacıyla oleik asitte K-struvit kaplanılması ve daha sonra kapsüllenmesi mümkün olabileceği düşünülmüştür. Model olarak düşünülen benzerlikteki bir çalışmada; Janik-Hazuka ve arkadaşları (2020) tarafından laboratuvar ortamında oleik asitle muamele edilmiş kitosan kapsüllerin; ilacın verimli dağıtımında ve antikanser etkisinde önemli ölçüde iyileşme kaydetmişlerdir (Janik-Hazuka ve ark., 2020). Kitosan kapsüllerin suda potasyum (K) salınım oranlarının oldukça düşük olmasından ve yukarıda sayılan sebeplerden dolayı çözünmenin önüne geçerek kaybı azaltmak için elde edilen K-struvit önce oleik asit gibi bir kaplama ajanı kullanılarak mikrokapsüller hazırlanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Oleik asitle muamele edildikten sonra kapsullenmiş K-struvitin zamana karşı suya salınım oranları

%	1 saat sonra	5 saat sonra	1 gün sonra	2 gün sonra	3 gün sonra	10 gün sonra
K	2.99	3.16	3.22	3.61	3.76	3.90
P	0.85	1.12	1.54	2.12	2.32	2.40
Mg	0.27	0.65	0.95	1.45	2.10	2.60

Bu aşamada elde edilen kitosan kapsüllerin salınım oranları zamanla gittikçe artmıştır ve onuncu günün sonunda ise yaklaşık %4'e kadar ulaşmıştır. Dolayısıyla çekirdek kabağı posasının içerdiği potasyum oranına ulaşılmıştır.

Ayrıca 800°C direkt piroliz ürünü (K-struvit çöktürme işlemi yapılmadan) kitosan kapsüller hazırlanarak, piroliz ürünü içersindeki potasyumun suya salınım yapıp yapmayacağı araştırılmıştır. Bu kapsüllerin zamana karşı suda salınım oranları ise Çizelge 4.19'da verilmiştir. Piroliz ürünü içindeki %11'lik potasyumun 10. gününde hala çok az bir kısmının salınabildiği, piroliz içindeki potasyumun K-struvit gibi yavaş salınımlı bir tuzuna çevirmenin gerekli olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan kapsüllerin karakterizasyonu yapılmaya gerek duyulmamıştır.

Çizelge 4.19. Piroliz üründen direkt hazırlanan mikrokapsüllerin zamana karşı suda salınımları.

%	1 saat sonra	5 saat sonra	1 gün sonra	2 gün sonra	3 gün sonra	10 gün sonra
K	0.11	0.12	0.12	0.25	0.35	0.50
P	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Mg	0.01	0.03	0.07	0.08	0.10	0.50

T.E.: Tespit edilebilir limit dahilinde bulunamadı (TED: 0.005 mg/L)

K-struvit / kitosan kapsüllerinin gübre salınım parametrelerinin belirlenmesi sırasında pH'nın önemi oldukça büyüktür (Wilsenach v ark., 2007). 800 °C'de K:Mg:P / 1:2:2 mol oranlarında çöktürülen K-struvitin oleik asitle hazırlanan kitosan kapsüllerinin, belirli miktarına (g), bilinen bir hacimde (mL) pH'sı fosfat tamponu ile ayarlanmış (asidik (pH 3), nötral (pH 7) ve alkali (pH 9)) çözelti ilavesi yapılmış, 25 °C'de 100 rpm'de çalkalamalı inkubatörde, belli zaman aralıklarında alınan örneklerin potasyum, magnezyum, fosfor konsantrasyonları ICP-OES cihazıyla tayin edilerek, gübre salınım parametreleri belirlenmiş, Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Oleik asitle muamele edildikten sonra kapsullenmiş 800 °C'da K:Mg:P / 1:2:2 mol oranlarında çöktürülen K-struvitin zamana karşı suya salınım oranları

pH	%	1 saat sonra	5 saat sonra	1 gün sonra	2 gün sonra	3 gün sonra	10 gün sonra
3	K	3.01	3.27	3.35	3.61	3.83	3.95
	P	0.90	1.13	1.60	2.33	2.45	2.58
	Mg	0.23	0.57	0.83	1.44	2.36	2.57
7	K	2.99	3.16	3.22	3.61	3.76	3.90
	P	0.85	1.12	1.54	2.12	2.32	2.40
	Mg	0.27	0.65	0.95	1.45	2.10	2.60
9	K	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
	P	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01
	Mg	0.03	0.04	0.09	0.17	0.13	0.60

Çizelge 4.20'de verilen değerlere göre; 800 °C'da K:Mg:P / 1:2:2 mol oranlarında çöktürülen K-struvitin oleik asitle hazırlanan kitosan kapsüllerinin, asidik (pH 3), nötral (pH 7) ve bazik (pH 9) ortamlardaki K-struvitin salınım oranlarına bakıldığında, asidik ve nötral ortamlarında K, P, Mg'un salınım oranlarının yüksek olduğu, fakat bazik ortamda K-struvittin salınmadığı yapılan ICP-OES ölçümlerinde belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Çekirdek kabağının çekirdekleri alındıktan sonra geriye kalan artıkların değerlendirilmesi amacıyla potasyum içeriğinin yüksek olmasından yola çıkılarak yavaş salınımlı potasyum magnezyum fosfat (K-struvit) gübresi elde edilmesi için bir proses geliştirilmesi ve bu yavaş salınım özelliği olan gübrenin doğal bir polimer olan kitosan kullanılarak salınım süresini uzatmak için mikrokapsüllerin hazırlanmasıyla yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

İlk aşamada çekirdek kabağı artıkları iki farklı sıcaklıkta piroliz edilmiş ve piroliz ürünlerinden potasyum içeriği yüksek ekstraktlar elde edilmiştir.

Sonraki aşamada elde edilen bu ekstraktlardan farklı çöktürme şartlarında elde edilen K-struvitlerin kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

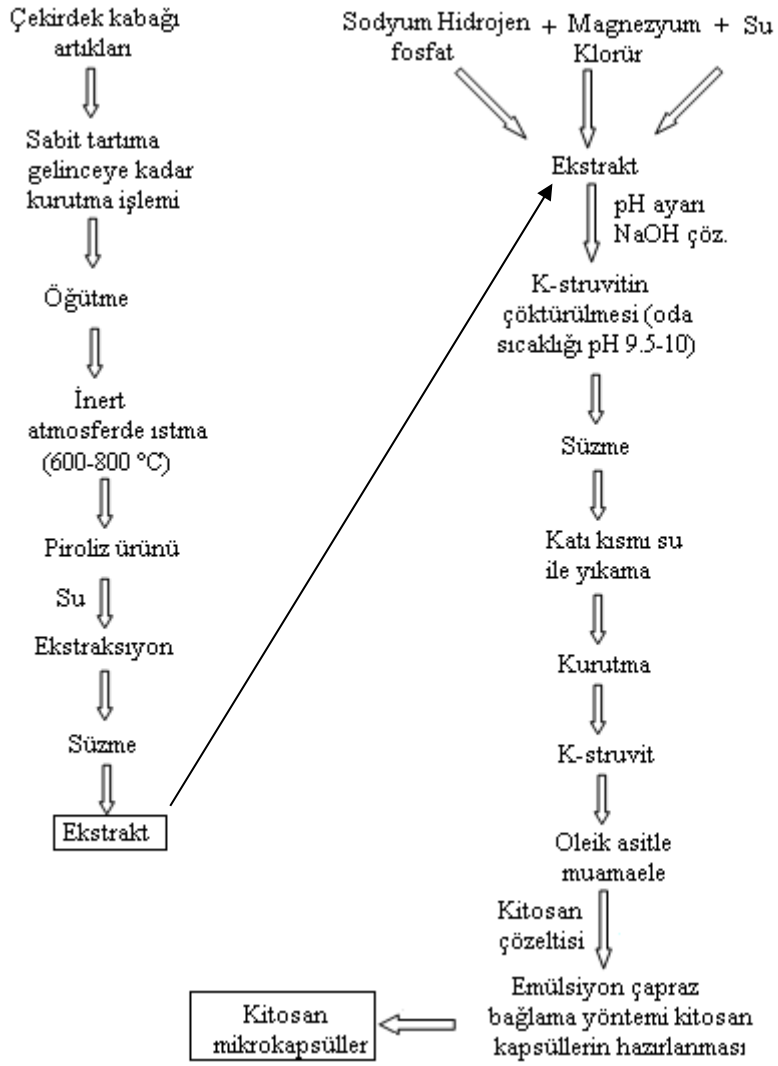
En son aşamada ise yine farklı şartlarda, kitosanla mikrokapsüller hazırlanarak zamana karşı suda salınım oranları tespit edilmiştir.

İlk aşamada iki farklı sıcaklıkta piroliz edilen çekirdek kabağı artığının 800°C'deki piroliz ürününün ekstraktında daha yüksek potasyum tespit edildiğinden genel anlamda analizler bu ürünün üzerinden yürütülmüştür.

Çöktürme ajanlarının farklı stokiyometrik oranlarda ve pH ayarlaması yapmak için farklı ajanların kullanıldığı bir dizi analiz yapılmıştır. Bu çalışmada en uygun stokiyometrik oranı K:Mg:P / 1:2:2 olarak tespit edilmiş, bu oranla ortamda bulunan potasyumun yaklaşık %80'in çöktürüldüğü gözlemlenmiştir. Biyobozunur ve toprak, bitki için önemli yararları olan doğal polimer kitosanla değişik şartlarda mikrokapsülleri hazırlanan K-struvitin zamana karşı salınım oranları tespit edilmiştir. Piroliz ürününden çöktürme yapmadan direkt mikrokapsüller hazırlanmış ve zamana karşı suda potasyum salınım oranları tespit edildiğinde istenilen verime ulaşılmadığı gözlenmiştir. K-struvit elde edildikten sonra kapsülleme etkinliğini arttırmak için oleik asit kullanılarak nanoemülsiyon hazırlanmıştır. Böylece kapsülleme aşamasında yıkama yapılırken K-struvitin yıkanarak uzaklaşmaması ve kapsülün tam olarak içine alınması sağlanarak mikro kapsüller elde edilmiştir. Mikrokapsüllerin zamana karşı salınım oranları analiz edildiğinde ise 10. günün sonunda salınan potasyumun yaklaşık %4'e kadar ulaştığı gözlemlenmiştir. Bütün analizlerden elde edilen K-struvit olduğu düşünülen katıların ve hazırlanan kapsüllerin SEM görüntüleri, EDX analizleri ve XRD analizleri de yapılarak

birlikte yorumlanmıştır. FT-IR analizleri de yapılan örneklerin literatürle karşılaştırmalı olarak yorumları yapılmıştır.

Sonuç olarak 800°C'de piroliz olmuş numuneden elde edilen ekstraktan K:Mg:P / 1:2:2 molar oranını sağlayacak şekilde yapılan çöktürmeden elde edilen katının kimyasal karakterizasyonu bize K-struvit olduğunu kanıtlarken; bu örnekten oleik asitle muamele edildikten sonra hazırlanan kitosan mikrokapsüllerin zamana karşı suda salınım oranları da çekirdek kabağı posasındaki potasyumun yavaş salınımlı gübre olarak işlev gördüğünü göstermiştir. Tüm bu analiz basamakları genel hatlarıyla Şekil 5.1'deki akış şemasında gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Analiz akış şeması

5.2 Öneriler

600°C-800°C de piroliz edilip piroliz ürünlerinden potasyum ekstraktı yapıldıktan sonra geriye kalan katı kısım aktif karbon olarak kullanımı için araştırılabilir.

Elde edilen K-struvit katıları ve onlardan hazırlanan kitosan kapsüllerin bu çalışmada suda salınımları incelenmiştir. Bu materyallerin tarımda kullanılabilirliğini araştırmak için sera deneyleri ön koşul olmak üzere ziraat denemeleri; çeşitli bitkiler üzerindeki etkisi diğer bazı gübrelerle karşılaştırmalı olarak yapıldıktan sonra gübre olarak tarla koşullarında çalışması yapılabilir.

Çekirdek kabağının mikro element olan çinko (Zn) içeriğinin yüksek olmasından faydalanılarak yine az çözünür struvitin bir başka analoğu magnezyum çinko fosfat hazırlanarak gübre etkinliği araştırılabilir.

Ülkemizde çekirdek kabağı posası gibi endüstriyel anlamda değeri olmayan atıkların, tarımsal amaçlı değerlendirilmesi, yavaş salınımlı gübre hazırlanarak geri kazanımını sağlayacak çalışmaların yapılması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Abbona, F., Madsen, H. L. ve Boistelle, R., 1982, Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration, *Journal of Crystal Growth*, 57 (1), 6-14.

Abe, S., 1995, Phosphate removal from dewatering filtrate by MAP process at Seibu treatment plant in Fukuoka City, *Sewage works in Japan*, 43, 59-64.

Adnan, A., Koch, F. A. ve Mavinic, D. S., 2003, Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization–II: Applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2 (6), 473-483.

Aghbashlo, M., Mobli, H., Rafiee, S. ve Madadlou, A., 2012, Energy and exergy analyses of the spray drying process of fish oil microencapsulation, *Biosystems Engineering*, 111 (2), 229-241.

Agnihotri, S. A., Mallikarjuna, N. N. ve Aminabhavi, T. M., 2004, Recent advances on chitosan-based micro-and nanoparticles in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 100 (1), 5-28.

Agnihotri, S. A. ve Aminabhavi, T. M., 2006, Novel interpenetrating network chitosan-poly (ethylene oxide-g-acrylamide) hydrogel microspheres for the controlled release of capecitabine, *International Journal of Pharmaceutics*, 324 (2), 103-115.

Akkaya, R. ve Ulusoy, U., 2008, Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for Pb^{2+}, UO_2^{2+}, and Th^{4+}, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2-3), 380-388.

Ali, M., 2005, Struvite crystallization from nutrient rich wastewater, *James Cook University*.

Ali, M., 2007, Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite, *Chemical Engineering Research and Design*, 85 (3), 344-356.

Ali, M. I. ve Schneider, P. A., 2008, An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description, *Chemical Engineering Science*, 63 (13), 3514-3525.

Allan, C. R., CR, A. ve LE, H., 1979, The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition (http://pascal-

francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL8050137446).

Allan, G., Crosby, G., Lee, J., Miller, M. ve Reif, W., 1972, New bonding systems for paper, *Proc. Symp. on Man-made Polymers in Papermaking. Helsinki*, 85-89.

Ameen, S. ve Mohamed, A., 2014, Study of the inhibitory effect of Tamarind, Routula Aquatica and Routula Terrastrica on struvite urinary crystals, *Asian Academic Research Journal of Multidisciplinary*, 1 (19), 521-533.

Andrady, A. L. ve Xu, P., 1997, Elastic behavior of chitosan films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 (3), 517-521.

Aranaz, I., Mengíbar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G. ve Heras, Á., 2009, Functional characterization of chitin and chitosan, *Current chemical Biology*, 3 (2), 203-230.

Arslanoğlu, H., 2016, Şlempe ve Cibreden yavaş salınımlı potasyum-struvit gübresi üretimi için bir proses geliştirilmesi/Development of a process for producing slow released potassium-struvite fertilizer from Vinasse and Grape marc (http://hdl.handle.net/11508/20780).

Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z. B., Basit, A. ve Thanh, T. H., 2014, Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer, *Journal of Controlled Release*, 181, 11-21.

Azeredo, H. M. C., 2005, Encapsulation: Applications to food technology, *Alim. Nutri, Araraquara*, 16 (1), 89-97.

Banks, E., Chianelli, R. ve Korenstein, R., 1975, Crystal chemistry of struvite analogs of the type $MgMPO_4 . 6H_2O$ (M^+= potassium (1^+), rubidium (1^+), cesium (1^+), thallium (1^+), ammonium (1^+), *Inorganic Chemistry*, 14 (7), 1634-1639.

Bao, X.-y., Ali, A., Qiao, D.-l., Liu, H.-s. ve Chen, L., 2015, Long Yu. Application of Polymer Materials in Developing Slow/Control Release Fertilizer, *Acta Polymerica Sinica*, 9, 1010-1019.

Barak, P. ve Stafford, A., 2006, Struvite: A recovered and recycled phosphorus fertilizer, *Proceedings of the 2006 Wisconsin Fertilizer, Aglime & Pest Management Conference*, 199.

Bell, A. A., Hubbard, J. C., Liu, L., Davis, R. M. ve Subbarao, K. V., 1998, Effects of chitin and chitosan on the incidence and severity of Fusarium yellows of celery, *Plant Disease*, 82 (3), 322-328.

Benhamou, N. ve Thériault, G., 1992, Treatment with chitosan enhances resistance of tomato plants to the crown and root rot pathogen Fusarium oxysporum f. sp. radicis-lycopersici, *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 41 (1), 33-52.

Benhamou, N., Lafontaine, P. ve Nicole, M., 1994, Induction of systemic resistance to Fusarium crown and root rot in tomato plants by seed treatment with chitosan, *Phytopathology*, 84 (12), 1432-1444.

Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. ve Gurny, R., 2004, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57 (1), 19-34.

Bhattacharya, I., Bandyopadhyay, S., Varadachari, C. ve Ghosh, K., 2007, Development of a novel slow-releasing iron− manganese fertilizer compound, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (9), 2870-2876.

Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. ve Koch, F., 2008, Thermal decomposition of struvite and its phase transition, *Chemosphere*, 70 (8), 1347-1356.

Bisognin, D. A., 2002, Origin and evolution of cultivated cucurbits, *Ciência Rural*, 32 (4), 715-723.

Bittelli, M., Flury, M., Campbell, G. S. ve Nichols, E. J., 2001, Reduction of transpiration through foliar application of chitosan, *Agricultural and Forest Meteorology*, 107 (3), 167-175.

Blanco-Díaz, M. T., Font, R., Martínez-Valdivieso, D. ve Del Río-Celestino, M., 2015, Diversity of natural pigments and phytochemical compounds from exocarp and mesocarp of 27 Cucurbita pepo accessions, *Scientia Horticulturae*, 197, 357-365.

Blasi, P., Giovagnoli, S., Schoubben, A., Ricci, M., Rossi, C., Luca, G., Basta, G. ve Calafiore, R., 2006, Preparation and in vitro and in vivo characterization of composite microcapsules for cell encapsulation, *International Journal of Pharmaceutics*, 324 (1), 27-36.

Boddu, V. M., Abburi, K., Randolph, A. J. ve Smith, E. D., 2008a, Removal of copper (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions by a composite chitosan biosorbent, *Separation Science and Technology*, 43 (6), 1365-1381.

Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D. ve Haasch, R., 2008b, Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent, *Water Research*, 42 (3), 633-642.

Bostan, K., Aldemir, T. ve Aydın, A., 2007, Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi, *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*, 37 (2), 118-127.

Bouropoulos, N. C. ve Koutsoukos, P. G., 2000, Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, *Journal of Crystal Growth*, 213 (3-4), 381-388.

Bridger, G., Salutsky, M. L. ve Starostka, R., 1962, Micronutrient sources, metal ammonium phosphates as fertilizers, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 10 (3), 181-188.

Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W. ve Claassen, N., 2011, Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 91 (2), 173.

Cabib, E., Bowers, B., Sburlati, A. ve Silverman, S., 1988, Fungal cell wall synthesis: the construction of a biological structure, *Microbiological Sciences*, 5 (12), 370.

Celis, R., Adelino, M., Hermosín, M. ve Cornejo, J., 2012, Montmorillonite–chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions, *Journal of Hazardous Materials*, 209, 67-76.

Chandrkrachang, S., 2002, The application of chitin and chitosan in agriculture in Thailand, *Advances in Chitin Science*, 5 (1), 458-462.

Chassary, P., Vincent, T. ve Guibal, E., 2004, Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use, *Reactive and Functional Polymers*, 60, 137-149.

Chen, J., Lü, S., Zhang, Z., Zhao, X., Li, X., Ning, P. ve Liu, M., 2018, Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment, *Science of the Total Environment*, 613, 829-839.

Cho, J.-H., Lee, J.-E. ve Ra, C.-S., 2009, Microwave irradiation as a way to reutilize the recovered struvite slurry and to enhance system performance, *Journal of Animal Science and Technology*, 51 (4), 337-342.

Choi, C., Nam, J.-P. ve Nah, J.-W., 2016, Application of chitosan and chitosan derivatives as biomaterials, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 1-10.

Chu, H., Hosen, Y. ve Yagi, K., 2007, NO, N2O, CH4 and CO2 fluxes in winter barley field of Japanese Andisol as affected by N fertilizer management, *Soil Biology and Biochemistry*, 39 (1), 330-339.

Córdoba, A. L., Deladino, L. ve Martino, M., 2013, Effect of starch filler on calcium-alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants, *Carbohydrate Polymers*, 95 (1), 315-323.

Corradini, E., De Moura, M. ve Mattoso, L., 2010, A preliminary study of the incorparation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles, *Express Polymer Letters*, 4 (8).

Cota-Arriola, O., Onofre Cortez-Rocha, M., Burgos-Hernández, A., Marina Ezquerra-Brauer, J. ve Plascencia-Jatomea, M., 2013, Controlled release matrices and micro/nanoparticles of chitosan with antimicrobial potential: development of new strategies for microbial control in agriculture, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93 (7), 1525-1536.

Çimen, E., 2007, Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ (http://hdl.handle.net/11527/4578).

Dambreville, C., Morvan, T. ve Germon, J.-C., 2008, N2O emission in maize-crops fertilized with pig slurry, matured pig manure or ammonium nitrate in Brittany, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123 (1-3), 201-210.

Dang, Q. F., Yan, J. Q., Li, Y., Cheng, X. J., Liu, C. S. ve Chen, X. G., 2010, Chitosan acetate as an active coating material and its effects on the storing of Prunus avium L, *Journal of Food Science*, 75 (2), S125-S131.

Davidson, D. ve Gu, F. X., 2012, Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (4), 870-876.

Davidson, D. W., Verma, M. S. ve Gu, F. X., 2013, Controlled root targeted delivery of fertilizer using an ionically crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel matrix, *SpringerPlus*, 2 (1), 1-9.

De-Bashan, L. E. ve Bashan, Y., 2004, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Water Research*, 38 (19), 4222-4246.

Degryse, F., Baird, R., Da Silva, R. C. ve McLaughlin, M. J., 2017, Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers–effect of soil pH, granulation and base excess, *Plant and Soil*, 410 (1-2), 139-152.

Domard, A. ve Domard, M., 2001, Chitosan: structure-properties relationship and biomedical applications, *Polymeric Biomaterials*, 2, 187-212.

Dos Santos, B. R., Bacalhau, F. B., dos Santos Pereira, T., Souza, C. F. ve Faez, R., 2015, Chitosan-montmorillonite microspheres: a sustainable fertilizer delivery system, *Carbohydrate Polymers*, 127, 340-346.

Doyle, J. D. ve Parsons, S. A., 2002, Struvite formation, control and recovery, *Water Research*, 36 (16), 3925-3940.

Driver, J., Lijmbach, D. ve Steen, I., 1999, Why recover phosphorus for recycling, and how?, *Environmental Technology*, 20 (7), 651-662.

Durga Bhavani, K. ve Dutta, P., 1999, Physico-chemical adsorption properties on chitosan for dyehouse effluent, *American Dyestuff Reporter*, 88 (4), 53-58.

Dutta, P. K., Ravikumar, M. ve Dutta, J., 2002, Chitin and chitosan for versatile applications, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42 (3), 307-354.

Dutta, P. K., Dutta, J. ve Tripathi, V., 2004, Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications (http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/5397).

Düzeltir, B., 2004, Çekirdek kabağı (Cucurbita pepo L.) hatlarında morfolojik özelliklere göre tanımlama ve seleksiyon çalışmaları, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi (https://dspace.ankara.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12575/33388).

Dzung, N. A., Thang, N. T., Suchiva, V., Chandrkrachang, S., Methacanon, P. ve Peter, M., 2002, Effects of oligoglucosamine prepared by enzyme degradation on the growth of soy bean, *Advances in Chitin Science*, 5, 463-467.

El-Mohamedy, R. S., Jabnoun-Khiareddine, H. ve Daami-Remadi, M., 2014, Control of root rot diseases of tomato plants caused by Fusarium solani, Rhizoctonia solani and Sclerotium rolfsii using different chemical plant resistance inducers, *Tunisian Journal of Plant Protection*, 9 (1), 45-55.

El Diwania, G., El Rafiea, Sh., El Ibiaria, N.N., El-Ailab, H.I., 2007, Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer, *Desalination,* 214, 200–214.

El Ghaouth, A., Arul, J., Grenier, J. ve Asselin, A., 1992, Antifungal activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits, *Phytopathology*, 82 (4), 398-402.

El Salmawi, K. M., 2007, Application of polyvinyl alcohol (PVA)/carboxymethyl cellulose (CMC) hydrogel produced by conventional crosslinking or by freezing

and thawing, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44 (6), 619-624.

Estevinho, B. N., Rocha, F., Santos, L. ve Alves, A., 2013, Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications–A review, *Trends İn Food Science & Technology*, 31 (2), 138-155.

Fan, D., Zhu, X., Xu, M. ve Yan, J., 2006, Adsorption properties of chromium (VI) by chitosan coated montmorillonite, *Journal of Biological Sciences*, 6 (5), 941-945.

Fattah, K. P., 2012, Assessing struvite formation potential at wastewater treatment plants, *International Journal of Environmental Science and Development*, 3 (6), 548.

Felt, O., Buri, P. ve Gurny, R., 1998, Chitosan: a unique polysaccharide for drug delivery, *Drug development and Industrial Pharmacy*, 24 (11), 979-993.

Feng, B.-H. ve Peng, L.-F., 2012, Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan carrying ricinoleic functions as an emulsifier for azadirachtin, *Carbohydrate Polymers*, 88 (2), 576-582.

Fernandes Queiroz, M., Melo, K. R. T., Sabry, D. A., Sassaki, G. L. ve Rocha, H. A. O., 2015, Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?, *Marine Drugs*, 13 (1), 141-158.

Fernández-Urrusuno, R., Calvo, P., Remuñán-López, C., Vila-Jato, J. L. ve Alonso, M. J., 1999, Enhancement of nasal absorption of insulin using chitosan nanoparticles, *Pharmaceutical Research*, 16 (10), 1576-1581.

Food, I., 2009, Feed products-General guidelines for the determination of nitrogen by the Kjeldahl method, *International Organization for Standardization: Geneve, Switzerland*.

Fu, F.-L. M., T.-B. Wong, S.-S. Shyu, Y-J, 2001, Characteristic and controlled release of anticancer drug loaded poly (D, L-lactide) microparticles prepared by spray drying technique, *Journal of Microencapsulation*, 18 (6), 733-747.

Futalan, C. M., Kan, C.-C., Dalida, M. L., Hsien, K.-J., Pascua, C. ve Wan, M.-W., 2011, Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers*, 83 (2), 528-536.

García, M. C., Diez, J., Vallejo, A., Garcia, L. ve Cartagena, M. C., 1996, Use of kraft pine lignin in controlled-release fertilizer formulations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1), 245-249.

Gaterell, M., Gay, R., Wilson, R., Gochin, R. ve Lester, J., 2000, An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertiliser markets, *Environmental Technology*, 21 (9), 1067-1084.

Ge, J., Wu, R., Shi, X., Yu, H., Wang, M. ve Li, W., 2002, Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. II. Coating material for controlled-release fertilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (12), 2948-2952.

George, M. ve Abraham, T. E., 2006, Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan—a review, *Journal of Controlled Release*, 114 (1), 1-14.

Getachew, G., Robinson, P., DePeters, E., Taylor, S., Gisi, D., Higginbotham, G. ve Riordan, T., 2005, Methane production from commercial dairy rations estimated using an in vitro gas technique, *Animal Feed Science and Technology*, 123, 391-402.

Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. ve Saurel, R., 2007, Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview, *Food Research International*, 40 (9), 1107-1121.

Ghosh, S. K., 2006, Functional coatings and microencapsulation: a general perspective, *Functional Coatings*, 1-28.

Gomaa, Y. A., El-Khordagui, L. K., Boraei, N. A. ve Darwish, I. A., 2010, Chitosan microparticles incorporating a hydrophilic sunscreen agent, *Carbohydrate Polymers*, 81 (2), 234-242.

Gonzalez Ponce, R. ve De Sa, M., 2007, Evaluation of struvite as a fertilizer: a comparison with traditional P sources, *Agrochimica*, 51 (6), 301-308.

Gouin, S., 2004, Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends, *Trends in Food Science & Technology*, 15 (7-8), 330-347.

Grabmann, G., 2009, Provenance studies of wine, pumpkin seeds and pumpkin seed oil by element and isotope fingerprints using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), (DOI: 10.25365/thesis.7704) (urn:nbn:at:at-ubw:1-29568.16341.240664-6).

Guan, H., Chi, D., Yu, J. ve Li, X., 2008, A novel photodegradable insecticide: preparation, characterization and properties evaluation of nano-imidacloprid, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 92 (2), 83-91.

Guan, Y.-j., Hu, J., Wang, X.-j. ve Shao, C.-x., 2009, Seed priming with chitosan improves maize germination and seedling growth in relation to physiological changes under low temperature stress, *Journal of Zhejiang University Science B*, 10 (6), 427-433.

Güney, K., Weidelener, A. ve Krampe, J., 2008, Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation, *Water Research*, 42 (18), 4692-4698.

Hamel, L.-P. ve Beaudoin, N., 2010, Chitooligosaccharide sensing and downstream signaling: contrasted outcomes in pathogenic and beneficial plant–microbe interactions, *Planta*, 232 (4), 787-806.

Handford, C. E., Dean, M., Henchion, M., Spence, M., Elliott, C. T. ve Campbell, K., 2014, Implications of nanotechnology for the agri-food industry: opportunities, benefits and risks, *Trends in Food Science & Technology*, 40 (2), 226-241.

Hao, X.-D., Wang, C.-C., Lan, L. ve Van Loosdrecht, M., 2008, Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+}, *Water Science and technology*, 58 (8), 1687-1692.

Hashemi, A. ve Razzaghzadeh, S., 2007, Investigation on the possibility of ensiling cucurbit (Cucurbita pepo) residues and determination of best silage formula, *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 6 (12), 1450-1452.

He, P., Davis, S. S. ve Illum, L., 1999, Chitosan microspheres prepared by spray drying, *International Journal of Pharmaceutics*, 187 (1), 53-65.

He, Y., Wu, Z., Tu, L., Han, Y., Zhang, G. ve Li, C., 2015, Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate, *Applied Clay Science*, 109, 68-75.

Hejazi, R. ve Amiji, M., 2001, Chitosan-based delivery systems: Physicochemical properties and pharmaceutical applications, *Polymeric Biomaterials*, 213-237.

Huang, H., Zhang, P., Zhang, Z., Liu, J., Xiao, J. ve Gao, F., 2016, Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology, *Journal of Cleaner Production*, 127, 302-310.

Hudson, S. ve Smith, C., 1998, Polysaccharides: chitin and chitosan: chemistry and technology of their use as structural materials, In: Biopolymers from renewable resources, Eds: Springer, p. 96-118.

Hussain, M. R., Devi, R. R. ve Maji, T. K., 2012, Controlled release of urea from chitosan microspheres prepared by emulsification and cross-linking method, *Iranian Polymer Journal*, 21 (8), 473-479.

Hutnik, N., Wierzbowska, B., Piotrowski, K. ve Matynia, A., 2013, Continuous reaction crystallization of struvite from solution containing phosphate (V) and nitrate (V) ions, *Online Journal of Science and Technology*, 3 (2).

Idouraine, A., Kohlhepp, E. A., Weber, C. W., Warid, W. A. ve Martinez-Tellez, J. J., 1996, Nutrient constituents from eight lines of naked seed squash (Cucurbita pepo L.), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (3), 721-724.

Iriti, M. ve Varoni, E. M., 2015, Chitosan-induced antiviral activity and innate immunity in plants, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (4), 2935-2944.

Islam, M. R., Rahman, S. M. E., Rahman, M. M., Oh, D. H. ve Ra, C. S., 2010, The effects of biogas slurry on the production and quality of maize fodder, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 34 (1), 91-99.

Jabeen, N. ve Ahmad, R., 2013, The activity of antioxidant enzymes in response to salt stress in safflower (Carthamus tinctorius L.) and sunflower (Helianthus annuus L.) seedlings raised from seed treated with chitosan, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93 (7), 1699-1705.

Jahn-Held, W. ve Braun, O., 1971, Process of making hydrates of potassium-magnesium phosphates, Google Patents.

Jameela, S., Kumary, T., Lal, A. ve Jayakrishnan, A., 1998, Progesterone-loaded chitosan microspheres: a long acting biodegradable controlled delivery system, *Journal of Controlled Release*, 52 (1-2), 17-24.

Janaki, V., Oh, B.-T., Shanthi, K., Lee, K.-J., Ramasamy, A. ve Kamala-Kannan, S., 2012, Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution, *Synthetic Metals*, 162 (11-12), 974-980.

Janik-Hazuka, M., Szafraniec-Szczęsny, J., Kamiński, K., Odrobińska, J. ve Zapotoczny, S., 2020, Uptake and in vitro anticancer activity of oleic acid delivered in nanocapsules stabilized by amphiphilic derivatives of hyaluronic acid and chitosan, *In press*, *International Journal of Biological Macromolecules,* (https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.288).

Jarry, C., Chaput, C., Chenite, A., Renaud, M. A., Buschmann, M. ve Leroux, J. C., 2001, Effects of steam sterilization on thermogelling chitosan-based gels,

Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 58 (1), 127-135.

Jeon, C. ve Höll, W. H., 2003, Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal, *Water Research*, 37 (19), 4770-4780.

Johnston, A. ve Richards, I., 2003, Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants, *Soil Use and Management*, 19 (1), 45-49.

Jones, A. G., 2002, Crystallization process systems, Elsevier, p.

Justi, K. C., Fávere, V. T., Laranjeira, M. C., Neves, A. ve Peralta, R. A., 2005, Kinetics and equilibrium adsorption of Cu (II), Cd (II), and Ni (II) ions by chitosan functionalized with 2 [-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (2), 369-374.

Kabdasli, I., Parsons, S. ve Tunay, O., 2004, Effect of major ions on struvite crystallization, *Proceedings of the International Conference on Struvite: Its Role in Phosphorus Recovery and Reuse. Cranfield, UK*.

Kannamba, B., Reddy, K. L. ve AppaRao, B., 2010, Removal of Cu (II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3), 939-948.

Kashyap, P. L., Xiang, X. ve Heiden, P., 2015, Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture, *International Journal of Biological Macromolecules*, 77, 36-51.

Kast, C. E., Frick, W., Losert, U. ve Bernkop-Schnürch, A., 2003, Chitosan-thioglycolic acid conjugate: a new scaffold material for tissue engineering?, *International Journal of Pharmaceutics*, 256 (1-2), 183-189.

Kataki, S., West, H., Clarke, M. ve Baruah, D. C., 2016, Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential, *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142-156.

Kendra, D. F. ve Hadwiger, L. A., 1984, Characterization of the smallest chitosan oligomer that is maximally antifungal toFusarium solani and elicits pisatin formation inPisum sativum, *Experimental Mycology*, 8 (3), 276-281.

Khan, S. ve Ranjha, N. M., 2014, Effect of degree of cross-linking on swelling and on drug release of low viscous chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels, *Polymer Bulletin*, 71 (8), 2133-2158.

Khor, E. ve Lim, L. Y., 2003, Implantable applications of chitin and chitosan, *Biomaterials*, 24 (13), 2339-2349.

Khot, L. R., Sankaran, S., Maja, J. M., Ehsani, R. ve Schuster, E. W., 2012, Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review, *Crop protection*, 35, 64-70.

Kim, M. Y., Kim, E. J., Kim, Y.-N., Choi, C. ve Lee, B.-H., 2012, Comparison of the chemical compositions and nutritive values of various pumpkin (Cucurbitaceae) species and parts, *Nutrition research and Practice*, 6 (1), 21-27.

Koç, B. E. ve Özkan, M., 2011, Gıda endüstrisinde kitosanın kullanımı, *Gıda*, 36 (3), 161-168.

Kozik, A., Hutnik, N., Matynia, A., Gluzinska, J. ve Piotrowski, K., 2011, Recovery of phosphate (V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities, *Chemik*, 65 (7), 675-686.

Krenek, P., Samajova, O., Luptovciak, I., Doskocilova, A., Komis, G. ve Samaj, J., 2015, Transient plant transformation mediated by Agrobacterium tumefaciens: Principles, methods and applications, *Biotechnology Advances*, 33 (6), 1024-1042.

Kumar, M., Tripathi, B. P. ve Shahi, V. K., 2009, Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd (II) from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3), 1041-1048.

Kumar, M. N. R., 2000, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46 (1), 1-27.

Kumbar, S., Kulkarni, A. ve Aminabhavi, T., 2002, Crosslinked chitosan microspheres for encapsulation of diclofenac sodium: effect of crosslinking agent, *Journal of Microencapsulation*, 19 (2), 173-180.

Kumbar, S. G. ve Aminabhavi, T. M., 2003, Synthesis and characterization of modified chitosan microspheres: effect of the grafting ratio on the controlled release of nifedipine through microspheres, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (11), 2940-2949.

Kweon, D. K. ve Kang, D. W., 1999, Drug-release behavior of chitosan-g-poly (vinyl alcohol) copolymer matrix, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (2), 458-464.

Lao, S.-B., Zhang, Z.-X., Xu, H.-H. ve Jiang, G.-B., 2010, Novel amphiphilic chitosan derivatives: synthesis, characterization and micellar solubilization of rotenone, *Carbohydrate Polymers*, 82 (4), 1136-1142.

Larsen, T., Udert, K. ve Lienert, J., 2013, Source separation and decentralization for wastewater management, Iwa Publishing, p.

Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. ve Parsons, S. A., 2009, Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (6), 433-477.

Le, Y., Anand, S. ve Horrocks, A., 1997, Recent developments in fibres and materials for wound management (http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/19241).

Lee, J., Rahman, M. ve Ra, C., 2009, Dose effects of Mg and PO4 sources on the composting of swine manure, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3), 801-807.

Lee, S., Weon, S., Lee, C. ve Koopman, B., 2003, Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern, *Chemosphere*, 51 (4), 265-271.

Li, X. ve Zhao, Q., 2002, MAP precipitation from landfill leachate and seawater bittern waste, *Environmental Technology*, 23 (9), 989-1000.

Li, X., Li, Q., Su, Y., Yue, Q., Gao, B. ve Su, Y., 2015, A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 170-179.

Li, X., Li, Q., Xu, X., Su, Y., Yue, Q. ve 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.

Liang, X., Chen, Y., Li, H., Tian, G., Ni, W., He, M. ve Zhang, Z., 2007, Modeling transport and fate of nitrogen from urea applied to a near-trench paddy field, *Environmental Pollution*, 150 (3), 313-320.

Lin, W.-C., Liu, T.-Y. ve Yang, M.-C., 2004, Hemocompatibility of polyacrylonitrile dialysis membrane immobilized with chitosan and heparin conjugate, *Biomaterials*, 25 (10), 1947-1957.

Lindsay, W. L. ve Norvell, W. A., 1978, Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper, *Soil science society of America journal*, 42 (3), 421-428.

Liu, H., Tian, W., Li, B., Wu, G., Ibrahim, M., Tao, Z., Wang, Y., Xie, G., Li, H. ve Sun, G., 2012, Antifungal effect and mechanism of chitosan against the rice sheath blight pathogen, Rhizoctonia solani, *Biotechnology Letters*, 34 (12), 2291-2298.

Liu, T., Zhao, L., Sun, D. ve Tan, X., 2010, Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1-3), 724-730.

Liu, Y., Kumar, S., Kwag, J., Kim, J., Kim, J. ve Ra, C., 2011a, Recycle of electrolytically dissolved struvite as an alternative to enhance phosphate and nitrogen recovery from swine wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 195, 175-181.

Liu, Y., Kwag, J.-H., Kim, J.-H. ve Ra, C., 2011b, Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater, *Desalination*, 277 (1-3), 364-369.

Liu, Y., Rahman, M., Kwag, J.-H., Kim, J.-H. ve Ra, C., 2011c, Eco-friendly production of maize using struvite recovered from swine wastewater as a sustainable fertilizer source, *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 24 (12), 1699-1705.

Lou, M.-M., Zhu, B., Muhammad, I., Li, B., Xie, G.-L., Wang, Y.-L., Li, H.-Y. ve Sun, G.-C., 2011, Antibacterial activity and mechanism of action of chitosan solutions against apricot fruit rot pathogen Burkholderia seminalis, *Carbohydrate Research*, 346 (11), 1294-1301.

Lubkowski, K. ve Grzmil, B., 2007, Controlled release fertilizers, *Polish Journal of Chemical Technology*, 9 (4), 83-84.

Ma, L., Lu, W. ve Wen, J., 2009, Encapsulation of lactate dehydrogenase in carbon nanotube doped alginate–chitosan capsules, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 56 (2-3), 102-107.

Ma, Z., Yang, L., Yan, H., Kennedy, J. F. ve Meng, X., 2013, Chitosan and oligochitosan enhance the resistance of peach fruit to brown rot, *Carbohydrate Polymers*, 94 (1), 272-277.

Malerba, M. ve Cerana, R., 2016, Chitosan effects on plant systems, *International journal of Molecular Sciences*, 17 (7), 996.

Mallek-Ayadi, S., Bahloul, N. ve Kechaou, N., 2017, Characterization, phenolic compounds and functional properties of Cucumis melo L. peels, *Food Chemistry*, 221, 1691-1697.

Manjunatha, G., Roopa, K., Prashanth, G. N. ve Shekar Shetty, H., 2008, Chitosan enhances disease resistance in pearl millet against downy mildew caused by Sclerospora graminicola and defence-related enzyme activation, *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 64 (12), 1250-1257.

Mathew, M. ve Schroeder, L., 1979, Crystal structure of a struvite analogue, MgKPO4. 6H2O, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35 (1), 11-13.

Matson, P. A., Naylor, R. ve Ortiz-Monasterio, I., 1998, Integration of environmental, agronomic, and economic aspects of fertilizer management, *Science*, 280 (5360), 112-115.

Matynia, A., Wierzbowska, B., Hutnik, N., Mazienczuk, A., Kozik, A. ve Piotrowski, K., 2013, Separation of Struvite from Mineral Fertilizer Industry Wastewater, *Procedia Environmental Sciences*, 18, 766-775.

Miller, S. M. ve Zimmerman, J. B., 2010, Novel, bio-based, photoactive arsenic sorbent: TiO2-impregnated chitosan bead, *Water research*, 44 (19), 5722-5729.

Mitra, A. ve Dey, B., 2011, Chitosan microspheres in novel drug delivery systems, *Indian journal of Pharmaceutical Sciences*, 73 (4), 355.

Mondal, M. M. A., Malek, M., Puteh, A., Ismail, M., Ashrafuzzaman, M. ve Naher, L., 2012, Effect of foliar application of chitosan on growth and yield in okra, *Australian Journal of Crop Science*, 6 (5), 918.

Monllor, P., Bonet, M. A. ve Cases, F., 2007, Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics, *European Polymer Journal*, 43 (6), 2481-2490.

Morais, D. R., Rotta, E. M., Sargi, S. C., Bonafe, E. G., Suzuki, R. M., Souza, N. E., Matsushita, M. ve Visentainer, J. V., 2017, Proximate composition, mineral contents and fatty acid composition of the different parts and dried peels of tropical fruits cultivated in Brazil, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28 (2), 308-318.

Mulder, W., Gosselink, R., Vingerhoeds, M., Harmsen, P. ve Eastham, D., 2011, Lignin based controlled release coatings, *Industrial Crops and Products*, 34 (1), 915-920.

Mullin, J.W., 2001. Butterworth Heinemann: Oxford, UK. 600 pp. ISBN 075-064-833-3.

Muzzarelli, R. A., Boudrant, J., Meyer, D., Manno, N., DeMarchis, M. ve Paoletti, M. G., 2012, Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial, *Carbohydrate Polymers*, 87 (2), 995-1012.

Münch, E. V. ve Barr, K., 2001, Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Water Research*, 35 (1), 151-159.

Narayanan, A. ve Dhamodharan, R., 2015, Super water-absorbing new material from chitosan, EDTA and urea, *Carbohydrate Polymers*, 134, 337-343.

Negrea, A., Lupa, L., Negrea, P., Ciopec, M. ve Muntean, C., 2010, Simultaneous removal of ammonium and phosphate ions from wastewaters and characterization of the resulting product, *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara, Romania Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 55 (2), 136-142.

Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L. ve Hesterberg, D. L., 2003, Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant, *Bioresource Technology*, 89 (3), 229-236.

O'Herlihy, E. A., Duffy, E. M. ve Cassells, A. C., 2003, The effects of arbuscular mycorrhizal fungi and chitosan sprays on yield and late blight resistance in potato crops from microplants, *Folia Geobotanica*, 38 (2), 201-207.

OECD, 2000, Environmental Indicators for Agriculture. Methods and Results. Executive Summary, OECD París.

Ohlinger, K. N., PE, Young, T. M. ve Schroeder, E. D., 1999, Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, 125 (8), 730-737.

Ombódi, A. ve Saigusa, M., 2000, Broadcast application versus band application of polyolefin-coated fertilizer on green peppers grown on andisol, *Journal of Plant Nutrition*, 23 (10), 1485-1493.

Ong, S.-Y., Wu, J., Moochhala, S. M., Tan, M.-H. ve Lu, J., 2008, Development of a chitosan-based wound dressing with improved hemostatic and antimicrobial properties, *Biomaterials*, 29 (32), 4323-4332.

Orr, D., 2009, Biological control and integrated pest management, In: Integrated pest management: innovation-development process, Eds: Springer, p. 207-239.

Ottøy, M. H., Vårum, K. M., Christensen, B. E., Anthonsen, M. W. ve Smidsrød, O., 1996, Preparative and analytical size-exclusion chromatography of chitosans, *Carbohydrate Polymers*, 31 (4), 253-261.

Övez, B. ve Yuksel, M., 2002, Parfümlerin çapraz bağlı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları, *Ekoloji Issue*, 10 (43), 26-29.

Özkütük, E. B., Ersöz, A., Denizli, A. ve Say, R., 2008, Preconcentration of phosphate ion onto ion-imprinted polymer, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (1), 130-136.

Paris, H., 2001, Characterization of the Cucurbita pepo collection at the Newe Ya'ar Research Center, Israel. Plant Genet Res Squash, *Journal of Heredity*, 77, 403-409.

Park, B. K. ve Kim, M.-M., 2010, Applications of chitin and its derivatives in biological medicine, *International Journal of Molecular Sciences*, 11 (12), 5152-5164.

Patel, R. ve Patel, J., 2010, Novel technologies of oral controlled release drug delivery system, *Systematic Reviews in Pharmacy*, 1 (2), 128.

Paula, H. C. B., Sombra, F. M., Cavalcante, R. d. F., Abreu, F. O. M. S. ve de Paula, R. C. M., 2011, Preparation and characterization of chitosan/cashew gum beads loaded with Lippia sidoides essential oil, *Materials Science and Engineering: C*, 31 (2), 173-178.

Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Tambourgi, E. B., Nozaki, J. ve Muniz, E. C., 2007, Capacity of adsorption of Pb2+ and Ni2+ from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 139-147.

Peng, P. H., Ernst, W. R., Bridger, G. ve Hartley, E. M., 1979, Slow release fertilizer materials based on magnesium ammonium phosphate. Pilot-plant granulation studies, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18 (3), 453-458.

Peng, Y., Chen, D., Ji, J., Kong, Y., Wan, H. ve Yao, C., 2013, Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal, *Applied Clay Science*, 74, 81-86.

Peng, Z. ve Chen, F., 2011, Synthesis and properties of lignin-based polyurethane hydrogels, *International Journal of Polymeric Materials*, 60 (9), 674-683.

Perez, J. J. ve Francois, N. J., 2016, Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers, *Carbohydrate Polymers*, 148, 134-142.

Peter, M., Domard, A. ve Muzzarelli, R., 2000, Advances in Chitin Science, Vol. IV Universität Potsdam, *Potsdam, Germany*.

Peteu, S. F., Oancea, F., Sicuia, O. A., Constantinescu, F. ve Dinu, S., 2010, Responsive polymers for crop protection, *Polymers*, 2 (3), 229-251.

Photchanachai, S., Singkaew, J. ve Thamthong, J., 2006, Effects of chitosan seed treatment on Colletotrichum sp. and seedling growth of chili cv. jinda, *IV International Conference on Managing Quality in Chains-The Integrated View on Fruits and Vegetables Quality 712*, 585-590.

Piperno, D. R. ve Stothert, K. E., 2003, Phytolith evidence for early Holocene Cucurbita domestication in southwest Ecuador, *Science*, 299 (5609), 1054-1057.

Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M. ve Abburi, K., 2009, Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, *Bioresource Technology*, 100 (1), 194-199.

Porazinska, D., Duncan, L., McSorley, R. ve Graham, J., 1999, Nematode communities as indicators of status and processes of a soil ecosystem influenced by agricultural management practices, *Applied Soil Ecology*, 13 (1), 69-86.

Pundir, C. S. ve Chauhan, N., 2012, Acetylcholinesterase inhibition-based biosensors for pesticide determination: A review, *Analytical Biochemistry*, 429 (1), 19-31.

Qu, R., Sun, C., Ma, F., Zhang, Y., Ji, C., Xu, Q., Wang, C. ve Chen, H., 2009, Removal and recovery of Hg (II) from aqueous solution using chitosan-coated cotton fibers, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3), 717-727.

Rahman, M. M., Liu, Y., Kwag, J.-H. ve Ra, C., 2011, Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), 2026-2030.

Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M. ve Ra, C. S., 2014, Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization–A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (1), 139-155.

Ranney, M. W., 1978, Fertilizer additives and soil conditioners, *Fertilizer additives and soil conditioners.*

Ray, S. K., Varadachari, C. ve Ghosh, K., 1993, Novel slow-releasing micronutrient fertilizers. 1. Zinc compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (6), 1218-1227.

Regy, S., Mangin, D., Klein, J. P. ve Lieto, J., 2001, Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor, *Rep., Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP), Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates, Brussels, Belgium*.

Rhee, J.-S., Jung, M.-W. ve Paeng, K.-J., 1998, Evaluation of chitin and chitosan as a sorbent for the preconcentration of phenol and chlorophenols in water, *Analytical Sciences*, 14 (6), 1089-1092.

Rhim, J.-W., Hong, S.-I., Park, H.-M. ve Ng, P. K., 2006, Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (16), 5814-5822.

Rico, X., Gullón, B., Alonso, J. L. ve Yáñez, R., 2020, Recovery of high value-added compounds from pineapple, melon, watermelon and pumpkin processing by-products: An overview, *Food Research International*, 132, 109086.

Roberts, G. J. ve GJ, R., 1975, $FeO\text{-}K_2O\text{-}P_2O_5$ Glasses as a Source of Micronutrient Iron in Soil (http://pascal francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL7688005569).

Robinson, R. ve Decker-Walters, D., 1997, Cucurbits. New York Cab. Intl. 226p, *Crop Production Science in Horticulture*.

Rodríguez, A., Ramírez, M., Cárdenas, R., Hernández, A., Velázquez, M. ve Bautista, S., 2007, Induction of defense response of Oryza sativa L. against Pyricularia grisea (Cooke) Sacc. by treating seeds with chitosan and hydrolyzed chitosan, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 89 (3), 206-215.

Rudall, K. ve Kenchington, W., 1973, The chitin system, *Biological Reviews*, 48 (4), 597-633.

Ryu, H.-D., Lim, C.-S., Kang, M.-K. ve Lee, S.-I., 2012, Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage, *Journal of Hazardous Materials*, 221, 248-255.

Sabarudin, A., Umemura, T. ve Motomizu, S., 2011, Chitosan functionalized with di-2-propanolamine: its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS, *Microchemical Journal*, 99 (1), 34-39.

Sajilata, M. G., Singhal, R. S. ve Kulkarni, P. R., 2006, Resistant starch–a review, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5 (1), 1-17.

Salutsky, M. L. ve Dunseth, M. G., 1963, Recovery of Minerals from Sea Water by Phoshate Precipitation, In, Eds: ACS Publications, p.

Sankararamakrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L. ve Sanghi, R., 2006, Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan, *Bioresource Technology*, 97 (18), 2377-2382.

Sankararamakrishnan, N., Sharma, A. K. ve Sanghi, R., 2007, Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1-2), 353-359.

Shaddel, S., Ucar, S., Andreassen, J.P., and Østerhus, S.W., 2019, Enhancing efficiency and economics of phosphorus recovery process by customizing the product based on sidestream characteristics – an alternative phosphorus recovery strategy, *Water Science & Technology*, 1777-1789.

Shahidi, F., Varatharajan, V., Peng, H. ve Senadheera, R., 2019, Utilization of marine by-products for the recovery of value-added products, *Journal of Food Bioactives*, 6.

Shao, C., Hu, J., Song, W. ve Hu, W., 2005, Effects of seed priming with chitosan solutions of different acidity on seed germination and physiological characteristics of maize seedling, *Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Science)*, 31 (6), 705-708.

Shaviv, A. ve Mikkelsen, R., 1993, Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation-A review, *Fertilizer Research*, 35 (1-2), 1-12.

Shaviv, A., 2001, Advances in controlled-release fertilizers, In: Advances in Agronomy, Eds: Academic Press, p. 1-49.

Shi, L., Chen, M., Xinf, L., Guo, X. ve Zhao, L., 2011, Chitosan nanoparticles as drug delivery carriers for biomedical engineering, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 33 (6), 929-934.

Shikata, F., Tokumitsu, H., Ichikawa, H. ve Fukumori, Y., 2002, In vitro cellular accumulation of gadolinium incorporated into chitosan nanoparticles designed for neutron-capture therapy of cancer, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 53 (1), 57-63.

Shilpa, A., Agrawal, S. ve Ray, A. R., 2003, Controlled delivery of drugs from alginate matrix, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 43 (2), 187-221.

Silva, M. d. S., Cocenza, D. S., Grillo, R., Melo, N. F. S. d., Tonello, P. S., Oliveira, L. C. d., Cassimiro, D. L., Rosa, A. H. ve Fraceto, L. F., 2011, Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and soil sorption studies, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1), 366-374.

Snoeyink, V. ve Jenkins, D., 1980, JenkinsD. Water Chemistry, New York: John Wiley & Sons.

Sopeña, F., Maqueda, C. ve Morillo, E., 2009, Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation, *Ciencia e İnvestigación Agraria*, 36 (1), 27-42.

Sridhari, T. ve Dutta, P., 2000, Synthesis and characterization of maleilated chitosan for dye house effluent (http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/30422).

Stefov, V., Šoptrajanov, B., Spirovski, F., Kuzmanovski, I., Lutz, H. ve Engelen, B., 2004, Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate, *Journal of Molecular Structure*, 689 (1-2), 1-10.

Suguna, K., Thenmozhi, M. ve Sekar, C., 2012, Growth, spectral, structural and mechanical properties of struvite crystal grown in presence of sodium fluoride, *Bulletin of Materials Science*, 35 (4), 701-706.

Sun, B., Zhang, L., Yang, L., Zhang, F., Norse, D. ve Zhu, Z., 2012, Agricultural non-point source pollution in China: causes and mitigation measures, *Ambio*, 41 (4), 370-379.

Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J. ve Li, D., 2009, Chitosan (chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption, *AIChE Journal*, 55 (8), 2062-2069.

Swayampakula, K., Boddu, V. M., Nadavala, S. K. ve Abburi, K., 2009, Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3), 680-689.

Talboys, P. J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J. R., Jones, D. L. ve Withers, P. J., 2016, Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management?, *Plant and Soil*, 401 (1-2), 109-123.

Tansel, B., Lunn, G. ve Monje, O., 2018, Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions, *Chemosphere*, 194, 504-514.

Tao, S., Pang, R., Chen, C., Ren, X. ve Hu, S., 2012, Synthesis, characterization and slow release properties of O-naphthylacetyl chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 88 (4), 1189-1194.

Taylor, A., Frazier, A. ve Gurney, E., 1963, Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates, *Transactions of the Faraday Society*, 59, 1580-1584.

Terrile, M. C., Mansilla, A. Y., Albertengo, L., Rodríguez, M. S. ve Casalongué, C. A., 2015, Nitric oxide mediated cell death is triggered by chitosan in Fusarium eumartii spores, *Pest Management Science*, 71 (5), 668-674.

Thomas, E. V. ve Haaland, D. M., 1990, Comparison of multivariate calibration methods for quantitative spectral analysis, *Analytical Chemistry*, 62 (10), 1091-1099.

Tokumitsu, H., Ichikawa, H. ve Fukumori, Y., 1999, Chitosan-gadopentetic acid complex nanoparticles for gadolinium neutron-capture therapy of cancer: preparation by novel emulsion-droplet coalescence technique and characterization, *Pharmaceutical research*, 16 (12), 1830-1835.

Tomlinson, I., 2013, Doubling food production to feed the 9 billion: a critical perspective on a key discourse of food security in the UK, *Journal Of Rural Studies*, 29, 81-90.

Tran, H. V., Dai Tran, L. ve Nguyen, T. N., 2010, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2), 304-310.

Tsai, B. S., 1986, Continuous spouted bed process for sulphur-coating urea, *University of British Columbia*.

Ueno, H., 1996, Nitrogen dynamics and plant uptake in paddy field amended with slow release coated urea, *Proceedings of International Symposium on Maximizing Sustainable Rice Yields through Improved Soil and Environmental Management, 1996*, 857-865.

Varadachari, C., 2010, Process for the manufacture of bio-release iron-manganese fertilizer, Google Patents.

Vijaya, Y., Popuri, S. R., Boddu, V. M. ve Krishnaiah, A., 2008, Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption, *Carbohydrate Polymers*, 72 (2), 261-271.

Vitali, L., Laranjeira, M. C., Gonçalves, N. S. ve Fávere, V. T., 2008, Spray-dried chitosan microspheres containing 8-hydroxyquinoline-5 sulphonic acid as a new adsorbent for Cd (II) and Zn (II) ions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 42 (2), 152-157.

Volfkovich, S., 1972, Polymeric fertilizers, *Journal of Applied Chemistry*, 45, 2479-2487.

Wan, M.-W., Kan, C.-C., Rogel, B. D. ve Dalida, M. L. P., 2010, Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand, *Carbohydrate Polymers*, 80 (3), 891-899.

Wang, K., Yin, R., Tong, Z., Yu, Q. ve Nie, J., 2011, Synthesis and characterization of water-soluble glucosyloxyethyl acrylate modified chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules*, 48 (5), 753-757.

Wang, M., Chen, Y., Zhang, R., Wang, W., Zhao, X., Du, Y. ve Yin, H., 2015, Effects of chitosan oligosaccharides on the yield components and production quality of different wheat cultivars (Triticum aestivum L.) in Northwest China, *Field Crops Research*, 172, 11-20.

Wang, Q., Chen, J. N., Zhan, P., Zhang, L. ve Kong, Q. Q., 2013, Establishment of a suspension cell system for transformation of Jatropha curcas using nanoparticles, *Advanced Materials Research*, 314-319.

Wang, Y., Liu, M., Ni, B. ve Xie, L., 2012, κ-Carrageenan–sodium alginate beads and superabsorbent coated nitrogen fertilizer with slow-release, water-retention, and anticompaction properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (3), 1413-1422.

Washington, C., 1990, Drug release from microdisperse systems: a critical review, *International Journal of Pharmaceutics*, 58 (1), 1-12.

Weltrowski, M., Martel, B. ve Morcellet, M., 1996, Chitosan N-benzyl sulfonate derivatives as sorbents for removal of metal ions in an acidic medium, *Journal of Applied Polymer Science*, 59 (4), 647-654.

Westerman, P., Zering, K. ve Rashash, D., 2009, Struvite crystallizer for recovering phosphorous from lagoon and digester liquid, *Unpublished article. NC State University collaborative Extension program, USA. The article is available in: http://www. bae. ncsu. edu/programs/extension/manure/lagoon/ag-724w_ struvite_crystallizer. pdf*.

Wilsenach, J., Schuurbiers, C. ve Van Loosdrecht, M., 2007, Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation, *Water Research*, 41 (2), 458-466.

Wilson, F., 1988, Slow release--true or false?: a case for control, *Proceedings-the Fertiliser Society of London*.

Wojdyła, A., 2004, Chitosan (biochikol 020 PC) in the control of some ornamental foliage diseases, *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*, 69 (4), 705-715.

Wu, F.-C., Tseng, R.-L. ve Juang, R.-S., 2010, A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals, *Journal of Environmental Management*, 91 (4), 798-806.

Wu, L. ve Liu, M., 2008, Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention, *Carbohydrate Polymers*, 72 (2), 240-247.

Wu, L., Liu, M. ve Liang, R., 2008, Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention, *Bioresource Technology*, 99 (3), 547-554.

Xu, K., Wang, C., Liu, H. ve Qian, Y., 2011, Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate, *Chemosphere*, 84 (2), 207-212.

Xu, K., Wang, C., Wang, X. ve Qian, Y., 2012, Laboratory experiments on simultaneous removal of K and P from synthetic and real urine for nutrient recycle by crystallization of magnesium–potassium–phosphate–hexahydrate in a draft tube and baffle reactor, *Chemosphere*, 88 (2), 219-223.

Xu, R., Zhou, Q., Li, F. ve Zhang, B., 2013, Laccase immobilization on chitosan/poly (vinyl alcohol) composite nanofibrous membranes for 2, 4-dichlorophenol removal, *Chemical Engineering Journal*, 222, 321-329.

Yanmaz, R., 2014, Türkiye'nin çekirdek kabağı potansiyeli, *Çerezlik Kabak Çalıştayı Bildirileri, Syf*, 1-12.

Yao, K.-D., Peng, T., Yin, Y.-J., Xu, M.-X. ve Goosen, M. F., 1995, Microcapsules/microspheres related to chitosan, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 35 (1), 155-180.

Yetilmezsoy, K. ve Sapci-Zengin, Z., 2009, Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 260-269.

Yu, K., Ho, J., McCandlish, E., Buckley, B., Patel, R., Li, Z. ve Shapley, N. C., 2013, Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425, 31-41.

Zeng, L. ve Li, X., 2006, Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5 (4), 285-294.

Zgoulli, S., Grek, V., Barre, G., Goffinet, G., Thonart, P. ve Zinner, S., 1999, Microencapsulation of erythromycin and clarithromycin using a spray-drying technique, *Journal of Microencapsulation*, 16 (5), 565-571.

Zhang, A.-c., Sun, L.-s., Xiang, J., Hu, S., Fu, P., Su, S. ve Zhou, Y.-b., 2009a, Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by bentonite-chitosan and their modifier, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37 (4), 489-495.

Zhang, T., Ding, L. ve Ren, H., 2009b, Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 911-915.

Zhong, K., Lin, Z.-T., Zheng, X.-L., Jiang, G.-B., Fang, Y.-S., Mao, X.-Y. ve Liao, Z.-W., 2013, Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-

retaining and controlled-release fertilizers, *Carbohydrate Polymers*, 92 (2), 1367-1376.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sema TOFAN ATALAY
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya/26.05.1982
Telefon : 05369405715
Faks :
e-mail : sematofanatalay@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Merkez imam Hatip Lisesi, Konya	2000
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi	2005
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	2008
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi	2011-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2005-2018	K.T.B. Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı	Enstrümental Analiz Bölüm Sorumlusu
2019-Halen	Diyanet İşleri Başkanlığı Afyonkarahisar Bolvadin İlçe Müftülüğü	K.K.Ö

UZMANLIK ALANI: Enstrümental Analizler

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Sema Atalay, Gülşin Arslan, Çekirdek kabağı posasından yavaş salınımlı gübre olarak kullanılan K-struvitin elde edilmesi, 8. Ulusal Bitki Besleme ve Gübre Kongresi, Poster Sunum, 113, 12-15 Mart 2019, Antalya. (*Doktora tez çalışmasından üretilmiştir*)

Traş B., Uney K., Dik B., Çetin G., Çorum O., **Atalay S.** 2016. Effects of BCRP and P-gp Modulators on the Penetration of Aflatoxin B1 into the Mouse Brain