

SENTETİK GÜBRE YÜKLEME VE SALIM İÇİN HİDROJEL-KİL KOMPOZİTLERİ

Sahin Demirci¹, Duygu Alparslan², Tugba Ersen Dudu², Nahit Aktas², Omer Faruk Ozturk¹, Nurettin Sahiner^{1,3}

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü,

²Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mimarlık Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü,

³Nanobilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
(NANOAUM, Terzioğlu kampüsü, 17100,
Çanakkale/TÜRKİYE).

Özet

Bu çalışmada, anyonik ve kationik monomerler, 2-akrilamido 2- metil 1-propan sülfonik asit (AMPS) ve 3-akril amido propil trimetil amonyum klorür (APTMACl), ile bentonit ve kaolin içeren çapraz bağlı polimerik hidrojel-kil kompozitleri hazırlamak için sentezlenmiştir. Bentonit ve kaolin killeri p(AMPS) ve p(APTMACl) hidrojellerinin içerisine sentez sırasında yerleştirilek hidrojel-kil kompozitleri oluşturulmuştur. Sentezlenen p(AMPS)-bentonit, p(AMPS)-kaolin, p(APTMACl)-Bentonit ve p(APTMACl)-kaolin hidrojelleri FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra sulu ortamlarda ve değişik pH'larda şişme davranışları belirlenerek hazırlanan hidrojel-kil kompozitleri sentetik gübre (Ammonyum fosfat, üre fosfat, üre) absorpsiyon ve salım özellikleri

Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Nurettin Şahiner
(e-posta: sahiner71@gmail.com)

Alınış (Received) :01.11.2015 Kabul Ediliş (Accepted):24.12.2015

belirlenmiştir. Buna göre p(AMPS) ve p(APTMACl) hidrojellerinin killi kompozitleri temel hallerine göre daha fazla gübre absorpladığı görülmüştür. Ayrıca p(AMPS)-kil kompozit hidrojellerinin de p(APTMACl)-kil kompozit hidrojellerine göre daha fazla gübre absorpladığı bulunmuştur. Hangi hidrojel-kil kompozitinin hangi gübre için salım sistemi uygunluğu belirlenerek potansiyel gübre salım sistemi olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Hidrojel, kaolin, bentonit, gübre salımı, hidrojel-kil kompozit, kil.

Hydrogel-Clay Composites for Synthetic Fertilizer Loading and Releasing

Abstract

In this study, bentonit and kaolin containing crosslinked p(AMPS), and p(APTMACl) bulk hydrogels were synthesized with using redox polymerization technique for fertilizer loading and releasing studies. Bentonit and kaolin clays were placed into the p(AMPS) and p(APTMACl) hydrogels during the synthesis reaction for preparing of hydrogel-clay composite hydrogels. The FT-IR spectra of synthesized p(AMPS)-bentonit, p(AMPS)-kaolin, p(APTMACl)-bentonit and p(APTMACl)-kaolin bulk hydrogel-clay composites for characterization. Then, the % swelling studies of synthesized hydrogel-clay composites were investigated in aqueous media at different pHs such as 1, 3, 5, 7, 9, 11. Besides, the fertilizer (ammonia phosphate, urea phosphate, and urea)

loading/releasing studies were done. The clay containing hydrogel systems absorbed more amount fertilizer compare to bare hydrogels. The usability of p(AMPS)-clay, and p(APTMACl)-clay composite hydrogel systems for fertilizer loading/releasing studies were investigated.

Keywords: Hydrogel, kaolin, bentonite, fertilizer loading/releasing, hydrogel-clay composite, clay.

1. Giriş

Literatürde değişik amaçlar için değişik boyutlarda ve yüklerde hidrojel sentezlenmiştir. Hidrojellerin çevre uygulamaları genelde toksit bir türün ağır metal (Gemeinhart ve ark., 2000, Pekel ve Guven, 1999; Pekel ve ark., 2002; Oren ve ark., 2000; Uzun ve ark., 2006;) veya organik bir türün sulu ortamlardan uzaklaştırılması şeklindedir (Ceylan ve ark., 2009; Ekici ve ark., 2003; Kundakcı ve ark., 2009; Oztop ve ark., 2003; Pekel ve ark., 2002). Örneğin toksit metaller Cd, Cr, Pb, Hg As gibi metal iyonları olabildiği organik kirleticilerde değişik özellikteki nitro fenoller, petrol ve türevleri de olabilmektedir (Esparza ve ark., 2006; Igarashi ve ark., 2004; Okay ve Ceylan, 2007; Okay ve ark., 2009). Hidrojeller ayrıca çeşitli biyolojik materyalleri de soğurma ve salım sistemleri için yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Ghulea ve ark., 2011; Taktak ve Butun, 2010; Tuncel ve ark., 2000; Tuncel ve Ozdemir, 2000). Hidrojellerin morfolojilerinin (kabuk/çekirdek, iç içe geçmiş veya kapsül formunda) hazırlanabilmeleri ve boyutlarının da makro, mikro ve hatta nano boyuta indirgenebilmesi sayesinde çok özel kullanım alanları bulunmaktadır. Makro boyuttaki jellerle genelde bir başlatıcı varlığında çapraz bağlayıcılar ile redoks polimerizasyon ve ışınlama (fotopolimerazasyon veya gama, e-demet, X-ışınları, plazma vb) ile hazırlanırken, mikro ve nano boyuttaki polimerik partiküller genelde süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonu

teknikleri ile hazırlanabilmektedir. Hatta çeşitli kalıplar (tabaka tabaka kediliğinden düzenlenmiş kapsülleri) bile kullanarak hidrojel partikülleri hazırlanabilmektedir.

Killer, volkanik kayaların güçlü hava akımlarının etkisiyle aşınması sonucu oluşan doğal minerallerdir ve rüzgar veya su ile taşınarak değişik yerlerde yataklar halinde depolanmışlardır (Falaras ve ark., 2000; Loughan, 1969; Sarıkaya). Killer ilk insanlardan beri kullanıldığı düşünülen, bilinen en eski ham maddelerdir. Son yıllarda killer, plastiklik, nem tutma ve mukavemetlerinin yanısıra organik yada inorganik her türlü iyonla yer değiştirmeleri, yüksek absorpsiyon kapasiteleri ve katalitik etkinlikleri sebebiyle, seramik ve çimento üretimi, kağıt, petrokimya ve inşaat endüstrisinde, bitkisel yağ, bira, şarap ve meyve sularının ağartılmasında, atık suların temizlenmesinde, ilaç, sabun, elektrot, katalizör, lastik ve plastik üretimi gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir (Adams, 1978; Adams, 1987; Breen ve ark., 1997; Clark, 1989; Murray, 1991; Noyan, 2001; Sarıkaya ve ark., 1982). Killerin böyle farklı amaçlar için farklı alanlarda kullanılmasının en büyük sebepleri, doğada yaygın olarak bulunmaları ve sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özellikleridir (Grim, 1998; Murray, 1999).

Bu çalışma kapsamında da, anyonik p(2-akrilamido 2- metil 1-propan sülfonik asit) ve katyonik p(3-akril amido propil trimetil amonyum klorür) hidrojelere ile bunların içine kaolin ile bentonit killeri gömülmüş olarak sentezlenen formlarının karakterizasyonu yapıp, şişme özelliklerine bakılmıştır. Daha sonra sentezlenen bu hidrojel-kil kompozitlerinin ticari olarak satılan diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fosfat (N-P 20:20) ve üre gibi gübrelerin yükleme salım sistemlerinde kullanımları araştırılmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Materyaller

Bu çalışmada, 2-akrilamido 2- metil 1-propan sülfonik asit (AMPS, 50% sulu çözeltisi, Aldrich) ve 3-akril amido propil trimetil amonyum klorür (APTMACl, 75% sulu çözeltisi, Aldrich) monomer, N, N'-metilen bisakrilamit (MBA, 98%, Aldrich) çapraz bağlayıcı, amonyum persülfat (APS, 99,9%, Aldrich) başlatıcı ve N, N, N, N-tetrametiletilendiamin (TEMED, 99%, Merck) hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Bentonit (Sigma-Aldrich) ve kaolin (Sigma-Aldrich) hidrojel-kil kompozitlerini oluşturmak için kil olarak kullanılmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH, 99%, Aldrich) ve hidroklorik asit (HCl, 36-38%, Aldrich) killeri aktif hale getirmek, protonlamak ve pH ayarlamada kullanılmıştır. Bunun yanında, ticari olarak diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fosfat (N-P 20:20) ve üre gübre kaynakları olarak kullanılmıştır. Ayrıca hidrojellerin sentezi ve yıkanması için ultra saf sudan 18.2 M.Ω.cm (Millipore-Direct Q UV3) kullanılmıştır.

2.2. P(AMPS) ve p(APTMACl) bulk hidrojellerinin sentezi

2.2.1 P(AMPS) bulk hidrojellerinin sentezi

P(2-akrilamido 2- metil 1-propan sülfonik asit) (p(AMPS)) bulk hidrojellerinin sentezi için redoks polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Buna göre bir vial içerisine eklenen belirli bir miktar AMPS monomeri (5 ml, %50'lik sulu çözeltisi) içerisinde monomere göre molce %0,15 N'N-metilenbisakrilamit (MBA) çapraz bağlayıcısı çözüldü ve üzerine 10 µl N, N, N',N tetrametiletilendiamin eklenip ve vorteks kullanılarak karıştırılmıştır. Daha sonra ayrı bir vialde çözülmüş olan 100 µl monomere göre molce %1'lik amonyum persülfat (APS) çözeltisi karışıma eklenmiş ve vorteksle hızlıca karıştırıldıktan sonra plastik pipetlere yerleştirilmiştir. Yaklaşık 1 saat sonra p(AMPS) bulk hidrojelleri sentez reaksiyonu tamamlanmış ve sentezlenen

hidrojeller eşit parçalara ayrılarak 1'er saatlik periyotlar halinde suyu değiştirilerek bir beherde 8 saat yıkanmıştır.

2.2.2 P(APTMAcI) bulk hidrojellerinin sentezi

P((3-akril amido propil trimetil amonyum klorür) (p(APTMAcI) bulk hidrojellerinin sentezi için redoks polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Buna göre bir miktar APTMAcI monomeri (1 ml, %75'lik sulu çözeltisi) ve çapraz bağlayıcı olarak monomere göre molce %0,2'lik MBA ve 0,5 ml su eklenerek çözülmüş ve 5 µl TEMED eklenerek karışım vorteks kullanılarak karıştırılmıştır. Daha sonra ayrı bir vial içerisinde hazırlanmış olan başlatıcı çözeltisinden (monomere göre molce %1'lik APS) 0,1 ml eklenip hızlıca pipetlenmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra (yaklaşık 1saat) jeller pipetten çıkarılıp eşit parçalara kesilerek 1'er saatlik periyotlar halinde suyu değiştirilerek bir beherde 8 saat yıkanmıştır.

2.3 Bentonit ve kaolin killerin modifikasyonu ve hidrojel-kil kompozitlerinin sentezi

Belirli bir miktar (1'er gram) bentonit ve kaolin killeri 100 ml 3 M NaOH ve 100 ml 3 M HCl ortamında bir gece 500 rpm'de karıştırılarak modifiye/aktive edilmiştir. Daha sonra 2'şer defa saf su ile yakınmış ve santrifüjlenip kurutularak çalışmalar için kapalı bir kaptaki saklanmıştır.

2.3.1 Bentonit ve kaolin içeren p(AMPS) bulk hidrojel-kil kompozitlerinin sentezi

Buna göre, bölüm 2.2.1 de verilen p(AMPS) bulk hidrojelinin sentezi sırasında vial monomer ve çapraz bağlayıcı ile birlikte bentonit, NaOH ile muamele edilmiş bentonit, HCl ile muamele edilmiş bentonit, kaolin, NaOH ile muamele edilmiş kaolin, ve HCl ile modifiye edilmiş kaolin ayrı ayrı eklenerek ayrı ayrı killeri içeren 6 farklı p(AMPS)-kil kompozit hidrojelleri sentezlenmiştir.

2.3.2 Bentonit ve kaolin içeren p(APTMAcI) bulk hidrojel-kil kompozitlerinin sentezi

Buna göre, bölüm 2.2.2 de verilen p(APTMACl) bulk hidrojelinin sentezi sırasında viale monomer ve çapraz bağlayıcı ile birlikte bentonit, NaOH ile muamele edilmiş bentonit, HCl ile muamele edilmiş bentonit, kaolin, NAOH ile muamele edilmiş kaolin, ve HCl ile modifiye edilmiş kaolin ayrı ayrı eklenerek ayrı ayrı kille-ri içeren 6 farklı p(APTMACl)-kil kompozit hidrojel-leri sentez-lenmiştir.

2.4 Sentezlenen bulk hidrojel-kil kompozitlerinin karakteri-zasyonu

Sentezlenen bulk hidrojel ve bulk hidrojel-kil kompozitlerinin karakterizasyonu için fourier geçirmeli kızılötesi (FT-IR) spektrometre (Nicolet iS10, Thermo) cihazı kullanılmıştır. Bunun için belirli miktardaki örnekler cihaz üzerindeki elmas bölgeye konup 650-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki spektrumları kaydedil-miştir.

2.5 Sentezlenen bulk hidrojel kil kompozitlerinin şişme çalış-maları

Sentezlenen bulk hidrojel ve bulk hidrojel-kil kompozitlerinin şişme çalışmaları sulu ortamda ve farklı pH'larda yapılmıştır. Buna göre kuru ağırlığı bilinen hidrojel ve hidrojel kil kompozit-ler saf su ve değişik pH'lardaki sulara konularak zamanla bünye-sine aldıkları su miktarlarına göre % şişme değerleri (1) numaralı eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = (W_t - W_0) / W_0 \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte, W_t , hidrojel-in su içine konulduktan t zaman sonraki ağırlığı, W_0 , hidrojel-in kuru ağırlığı olarak tanımlanmıştır.

Her bir çalışma kendi içinde üç tekrarlı olacak şekilde yapılmış ve % şişme değerleri hesaplanıp ortalama değerleri alınmış ve standart sapma değerleri \pm olarak verilmiştir.

2.6 Gübre yükleme-salım çalışmaları

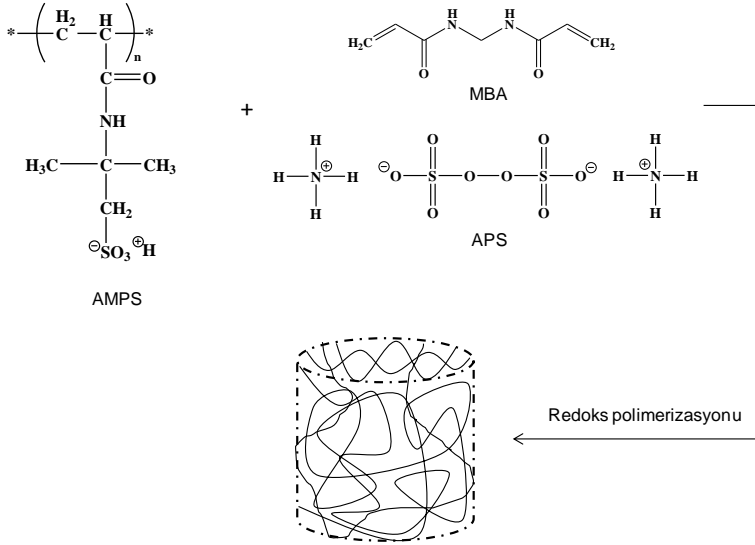
Sentezlenen bulk hidrojel ve bulk hidrojel-kil kompozitleri tarım endüstrisinde kullanılan diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fos-

fat (N-P 20:20) ve üre gibi gübreler için kontrollü salım sistemi olarak kullanılmıştır. Bunun için, belirli miktarlarda bulk hidrojel ve bulk hidrojel-kil kompozitleri (0,4 gram) 2000 ppm 50 ml diamonyum fosfat (N-P 18:46), 2000 ppm 50 ml üre fosfat (N-P 20:20) ve 5000 ppm 100 ml ürenin sulu çözeltilerine ayrı ayrı konulup 12 saat 250 rpm'de karıştırılmış ve gübrelerin absorpsiyonu yapılmıştır. Daha sonra belirli miktarda (0,1 gram) gübre absorplamış bulk hidrojel ve bulk hidrojel-kil kompozitlerinin diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fosfat (N-P 20:20) için 50 ml, üre için ise 100 ml su içerisinde salım çalışması yapılmıştır. Absorplanan ve salınan gübre miktarları UV-Görünür bölge spektrofotometresinde diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fosfat (N-P 20:20) ve üre için sırasıyla 194, 192 ve 199 nm dalga boylarında hazırlanan kalibrasyon eğrileri üzerinden hesaplanmıştır. Her bir ölçüm kendi içinde 3 tekrarlı yapıp ortalaması alındıktan sonra standart sapma değerleri ile verilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Bulk hidrojel ve bulk hidrojel-kil kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu

Anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMACl) hidrojellerinin sentezi için redoks polimerizasyon tekniği kullanılmıştır ve p(AMPS) hidrojelinin sentezi şematik olarak **Şekil 1**'de verilmiştir.



Şekil 1. p(AMPS) bulk hidrojellerinin sentezinde kullanılan kimyasalların yapıları ve p(AMPS) hidrojel sentezinin şematik gösterimi.

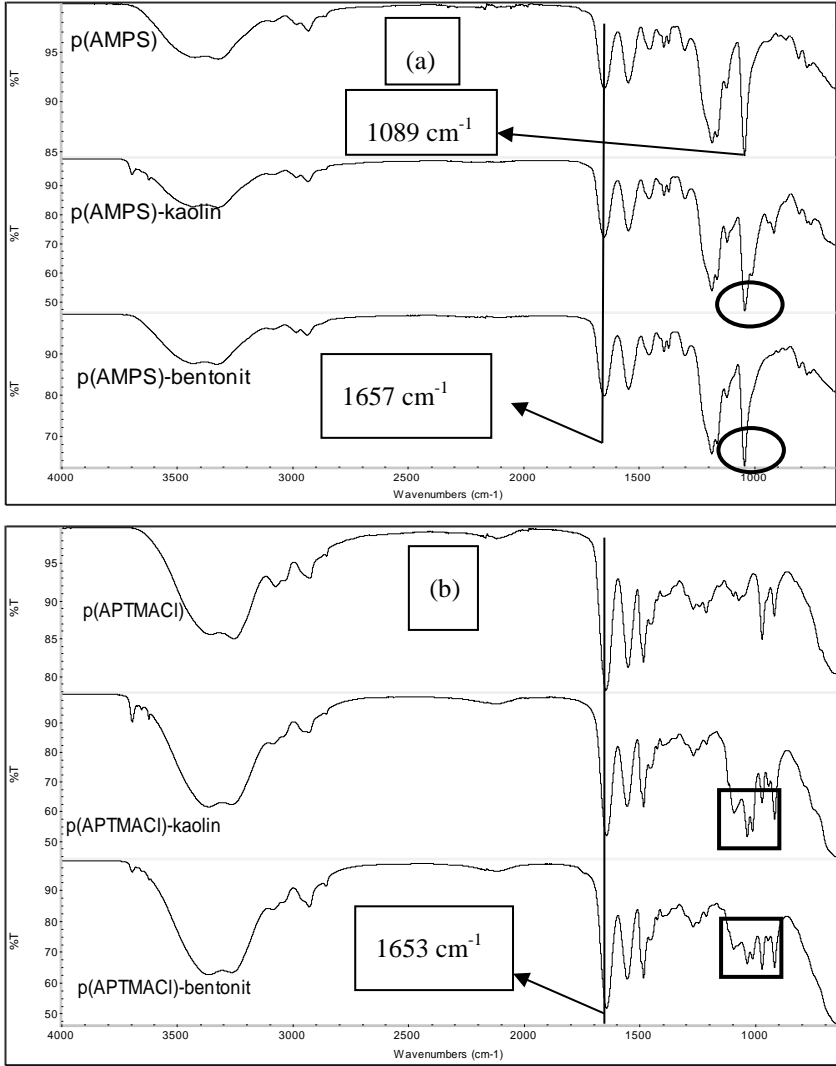
Buna göre, belirli bir miktar AMPS monomeri içerisinde monomere göre molce %0,15 N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısı çözüldü ve üzerine 10 µl N, N, N', N tetrametiletilediamin eklendi ve vorteks kullanılarak karıştırıldıktan sonra ayrı bir vialde hazırlanan AMPS monomerine göre molce %1'lik APS çözeltisinden 100 µl eklenerek hızlıca karıştırıldıktan sonra plastik pipetlere konularak polimerleşmeye bırakılmıştır. Yaklaşık bir saat sonra polimerizasyon tamamlanmıştır ve pipetlerden çıkarılan p(AMPS) hidrojelleri eşit parçalara kesilerek saf su içerisinde yıkanmıştır. p(APTMACl) bulk hidrojelleri de aynı teknikle sentezlenip sadece AMPS monomer yerine APTMACl monomeri kullanılmıştır.

Bununla birlikte NaOH ve HCl ile muamele edilerek modifiye-aktifte edilen bentonit ve kaolin killeri sentez aşamasında başlatıcı eklenmeden önce p(AMPS) ve p(APTMACl) bulk hidrojellerinin için yerleştirilerek bulk hidrojel-kil kompozitleri sentezlenmiştir ve iligi dijital kamera görüntüleri İlave Şekil 1, ve Şekil 2'de ve-

rilmiştir. İlave Şekil 1'de bentonit ve kaolin içeren p(AMPS)-kil kompozit hidrojenlerinin dijital kamera görüntüleri verilmiştir. Buna göre kaolin içeren p(AMPS) kompozit hidrojenlerinin şişmiş hallerinin rengi seffaftan beyaza dönmüştür. p(AMPS)-Bentonit kompozit hidrojenlerinde ise yine bir şeffaflık olmasına rağmen iç taraflarda beyazlıklar meydana gelmiştir. Bu farkın nedeni kaolin kilinin bentonite oranla hidrojel matrisi içinde daha homojen şekilde dağılmasıdır.

Bununla birlikte, APTMACI'nin kimyasal yapısı ile bentonit ve kaolin içeren p(APTMACI)-kil kompozit hidrojenlerinin dijital kamera görüntüleride İlave Şekil 2'de verilmiştir. İlave Şekil 2'de görüldüğü gibi bentonit ve kaolin killeri p(APTMACI) hidrojeni içinde p(AMPS) hidrojenine göre daha homojen dağılmıştır ve şişmiş p(APTMACI) hidrojeninin rengi kompozit olduktan sonra beyaz olmuştur.

P(AMPS) ve p(APTMACI) hidrojenlerinin yapısına bentonit ve kaolin killerinin katıldığını kanıtlamak için killerin ve kil içeren kompozit hidrojenlerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Bentonit ve kaolin killerinin FT-IR spektrumları İlave Şekil 3'te verilmiştir. Buna göre bentonit ve kaolin killerinin 1024 ve 1038 cm^{-1} dalga sayısında görülen Si-O-Si en belirgin pikler olarak göze çarpmaktadır. Burdan yola çıkarak, bentonit ve kaolin içeren p(AMPS) ve p(APTMACI) bulk hidrojel-kil kompozitlerinin FT-IR spektrumları çekilmiş ve Şekil 2'de verilmiştir. P(AMPS), p(AMPS)-kaolin ve p(AMPS)-bentonit hidrojel-kil kompozitlerinin FT-IR piklerine bakıldığında p(AMPS)'ye ait olan en belirgin pik olarak 1657 cm^{-1} dalgasayında gelen amit grubunun C=O piki ile 1089 cm^{-1} 'de gelen S-O piki olarak gösterilebilirken, kaolin ve bentonit içeren hidrojel-kil kompozitlerinde 1029 ve 1042 cm^{-1} Si-O-Si piklerinin gözlemlendiğini görülmektedir ve Şekil 2 (a)'da verilmiştir.



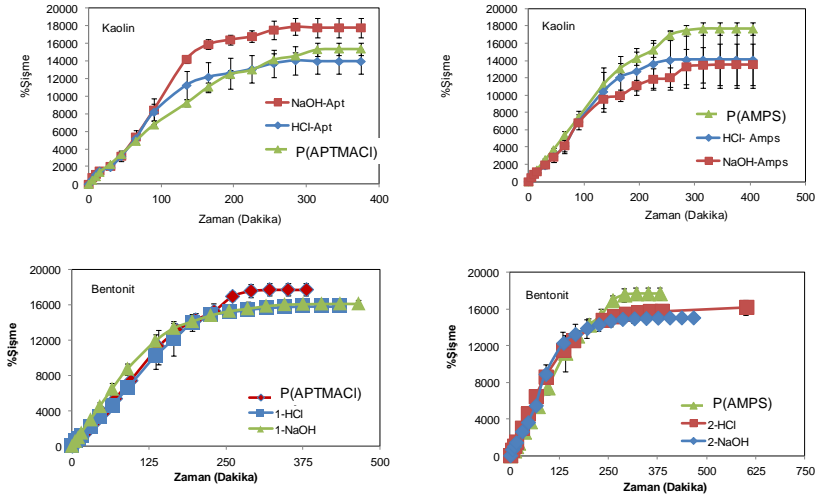
Şekil 2. Bentonit ve kaolin içeren (a) p(AMPS), ve (b) p(APTMACI) bulk hidrojel-kil kompozitlerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 2 (b)'de p(APTMACI), p(APTMACI)-bentonit ve p(APTMACI)-kaolin içeren hidrojel-kil kompozitlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Buna göre 1653 cm⁻¹'de gelen ve amit

grubunda bulunan C=O karbonil pikini gösteren piktir, ayrıca, bentonit ve kaolin içeren hidrojel-kil kompozitlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında 1075 ve 1086 cm^{-1} dalga boylarında görülen Si-O-Si pikleri göze çarpan en farklı piktir.

3.2 Sentezlenen bentonit ve kaolin içeren p(AMPS) ve p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitlerinin şişme çalışmaları

İyonik hidrojeller (anyonik ve katyonik) çok fazla %şişme derecesi göstermektedir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen p(AMPS) bir anyonik, p(APTMACI) bir katyonik hidrojeldir ve bu hidrojeller ile hazırlanan hidrojel-kil kompozitlerinin saf suda şişme çalışmaları yapılmış ve bunlara ait grafik Şekil 3'te verilmiştir. Buna göre HCl ve NaOH ile modifiye edilmiş killer ile sentezlenen p(AMPS) ve p(APTMACI) kompozit hidrojellerinin şişme çalışmaları yapılmıştır. p(APTMACI) hidrojeli 300 dakikada 1745 ± 86 şişme gösterirken, HCl ile modifiye edilmiş kaolin içeren p(APTMACI) hidrojeli 1385 ± 114 , NaOH ile modifiye edilmiş kaolin içeren p(APTMACI) hidrojelleri 1542 ± 93 şişme özelliği göstermiştir.



Şekil 3. Hidrojel-kil kompozitlerinin % şişme çalışmaları.

Bununla beraber HCl ve NaOH modifiye edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojelinde %1312±107 ve %1254±201 şişme özelliği göstermiştir. Bunun yanında kil içeren bulk hidrojel-kil kompozitlerinin değişik pH değerlerinde yapılan şişme çalışmaları da İlave Şekil 4'de verilmiştir. Buna göre farklı pH değerlerinde yapılan şişme çalışmalarında en yüksek %şişme değerleri pH 3'te %11847 şişme kabiliyeti ile bentonit içeren p(APTMAcI) kompozit hidrojel göstermiştir.

3.3 Hidrojel-kil kompozitleri kullanılarak yapılan kontrollü gübre salım çalışmaları

Kil içeren hidrojel-kil kompozitleri yüksek şişme kabiliyetleri ile potansiyel kontrollü salım sistemi olarak kullanılabilir. Bunun için, öncelikle belirli miktarlarda p(AMPS), p(AMPS)-bentonit ve p(AMPS)-kaolin içeren hidrojel kil kompozitleri (0,4 gram) sırasıyla ayrı ayrı 2000 ppm 50 ml diamonyum fosfat (N-P 18:46), 2000 ppm 50 ml üre fosfat (N-P 20:20) ve 5000 ppm 100 ml ürenin sulu çözeltilerine ayrı ayrı konulup 12 saat 250 rpm'de karıştırılmış ve gübrelerin absorpsiyonu yapılmıştır ve gübre absorpsiyon miktarları **Çizelge. 1**'de verilmiştir.

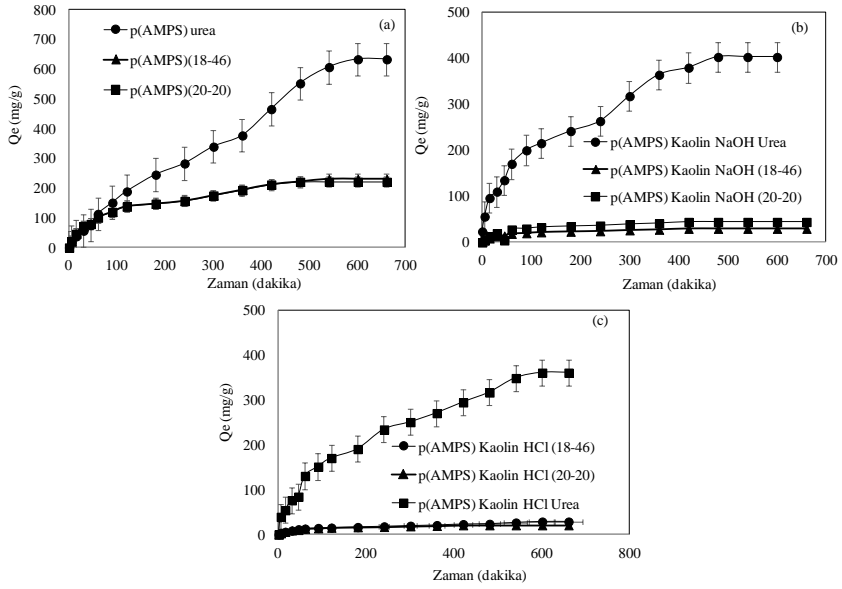
Çizelge 1. Bentonit ve kaolin içere p(AMPS) hidrojel-kil kompozitlerinin gübre absorpsiyon miktarları.

Malzeme	Üre (mg/g)	Diamonyum fosfat (N_P 18-46) (mg/g)	Üre fosfat (N_P 20-20) (mg/g)
P(AMPS)	971±86	231±14	226±9
P(AMPS)-bentonit-HCl	456±22	214±8	340±17
P(AMPS)-bentonit-NAOH	500±29	385±16	250±11
P(AMPS)-kaolin-HCl	811±67	432±18	235±7
P(AMPS)-kaolin-NaOH	419±31	356±12	291±13

Çizelge 1'de görüldüğü gibi p(AMPS) hidrojelinin için bentonit ve kaolin katılarak oluşturulan bulk hidrojel-kil kompozitleri ab-

sorpsiyon kapasitesini diamonyum fosfat ve üre fosfat gübrelere göre arttırırken, üre gübresi için azaltmıştır. Diamonyum fosfat gübresinin en fazla absorplandığı hidrojel-kil kompoziti 432 ± 18 mg/g ile HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti olurken, üre fosfat gübresinin en fazla absorplandığı sistem 340 ± 17 mg/g ile HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti olmuştur. Bunun yanında üre gübresi için kil içermeyen p(AMPS) hidrojelini 971 ± 86 mg/g ile en çok absorplayan malzeme olmuştur.

Gübre absorplatılan negatif yüklü p(AMPS)-kil hidrojel-kil kompozitleri ile salım çalışması diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fosfat (N-P 20:20) için 50 ml, üre için ise 100 ml su içerisinde yapılmıştır. P(AMPS), p(AMPS)-kaolin-NaOH ve p(AMPS)-kaolin-HCl hidrojel-kil kompozitleri ile yapılan salım çalışmalarına ait grafikler Şekil 4'te verilmiştir. Buna göre Şekil 4 (a)'da kil içermeyen p(AMPS) hidrojeline ait salım grafiği görülmektedir ve p(AMPS) hidrojelini absorpladığı üre gübresinin yaklaşık %65'ini 660 dakikada salmıştır. Bunun yanında diamonyum fosfat ve üre fosfat gübrelere göre p(AMPS) hidrojelini tarafından absorplanan sırasıyla %99.5 ve %97'lik kısımları 660 dakikada salmıştır.

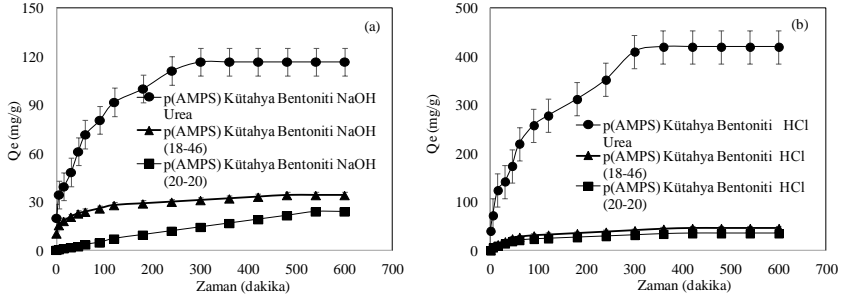


Şekil 4. (a) p(AMPS), (b) p(AMPS)-kaolin-NaOH, ve (c) p(AMPS)-kaolin-HCl hidrojel kil kompozitlerinin zaman karşı gübre salım grafikleri.

Bunun yanında NaOH ve HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompozit hidrojellerinin salım grafikleride Şekil 4 (b) ve (c)'de verilmiştir. Şekil 4 (b)'de NaOH ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompozitinin salım grafiği verilmiştir. Burada bünyesinde bulundurduğu ürenin yaklaşık %96'lık bir kısmını salım yapmıştır, ancak diamonyum fosfat ve üre fosfat gübreleri için %1 ve %15'lik salımları çok az miktarlarda salım yapmıştır. HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompozitinin gübre salım grafiği Şekil 4 (c)'de verilmiştir. Buna göre HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti de bünyesinde bulundurduğu diamonyum fosfat ve üre fosfat gübrelerini %7 ve %10'luk salım oranları ile çok az salarken, üre gübresini %44'ünü 660 dakikada salmıştır.

Dahası NaOH ve HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel kil kompozitleri ile de salım çalışması yine diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fosfat (N-P 20:20) için 50 ml,

üre için ise 100 ml su içerisinde olacak şekilde yapılmıştır ve Şekil 5.'te verilmiştir. Buna göre NaOH ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti bünyesinde bulundurduğu ürenin %23'ünü, diamonyum fosfatın %8'ini ve üre fosfatın %14'ünü 600 dakika salmıştır ve Şekil 5 (a)'da grafiği verilmiştir.



Şekil 5. (a) NaOH, ve (b) HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompozitlerinin gübre salım grafikleri.

HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompozitleri ise bünyelerinde bulundurduğu ürenin %92'sini, diamonyum fosfatın %16'sını ve üre fosfatın %13'ünü yaklaşık 600 dakikada salmıştır ve salım grafiği Şekil 5 (b)'de verilmiştir. P(AMPS)-bentonit ve p(AMPS)-kaolin kompozit hidrojelileri ile salınan gübre miktarları mg/g cinsinden Çizelge 2.'de verilmiştir.

Çizelge 2. P(AMPS)-kil kompozit hidrojelileri ile gübre salım miktarları

Malzeme	Üre (mg/g)	Diamonyum fosfat (N_P 18-46) (mg/g)	Üre fosfat (N_P 20-20) (mg/g)
P(AMPS)	633±28	230±9	220±11
P(AMPS)-bentonit-HCl	420±12	35±3	45±6
P(AMPS)-bentonit-NAOH	116±19	34±7	34±11
P(AMPS)-kaolin-HCl	360±26	29±4	21±3
P(AMPS)-kaolin-NaOH	402±16	33±9	44±8

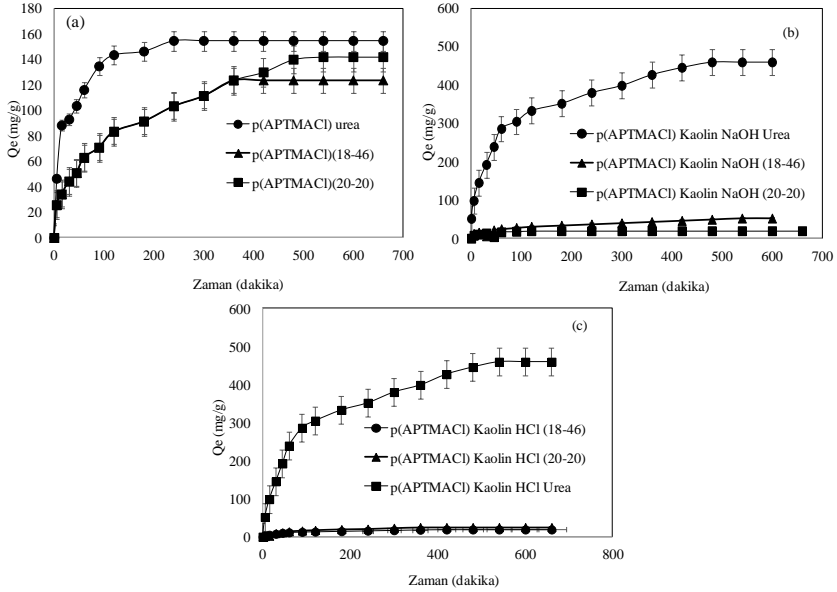
Bununla birlikte, katyonik p(APTMACl), p(APTMACl)-kaolin ve p(APTMACl)-bentonit içeren hidrojel-kil kompozit hidrojel-leri ile gübre absorpsiyonu yapılmıştır. Bunun için belirli bir miktar hidrojel kil kompozitlerinden (0,4 gram) sırasıyla ayrı ayrı 2000 ppm 50 ml diamonyum fosfat (N-P 18:46), 2000 ppm 50 ml üre fosfat (N-P 20:20) ve 5000 ppm 100 ml ürenin sulu çözeltilerine ayrı ayrı konulup 12 saat 250 rpm'de karıştırılmış ve gübrelerin absorpsiyonu yapılmıştır ve gübre absorplama miktarları Çizelge. 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Bentonit ve kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitlerinin gübre absorpsiyon miktarları.

Malzeme	Üre (mg/g)	Diamonyum fosfat (N_P 18-46) (mg/g)	Üre fosfat (N_P 20-20) (mg/g)
P(APTMACl)	184±12	127±11	160±14
P(APTMACl)-bentonit-HCl	960±72	285±17	185±11
P(APTMACl)-bentonit-NAOH	1008±93	212±27	208±16
P(APTMACl)-kaolin-HCl	462±31	283±19	183±13
P(APTMACl)-kaolin-NaOH	412±25	274±13	193±8

Buna göre gübre absorpsiyon miktarlarının hidrojel-kil kompozitlerinde, normal p(APTMACI) hidrojeline göre daha fazla olduğu görülmektedir. NaOH ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACI) hidrojel-kil kompoziti üre gübresinin 1008 mg/g ile en çok absorbladığı görülmüştür. Bununla birlikte HCl ile muamele edilmiş bentonit ve kaolin içeren p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitleri 285 ve 283 mg/g absorpsiyon miktarı ile diamonyum fosfat gübresini en çok absorplayan sistem olmuşlardır ve NaOH ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitide 208 mg/g ile en çok üre fosfat gübresini absorplayan sistem olmuştur.

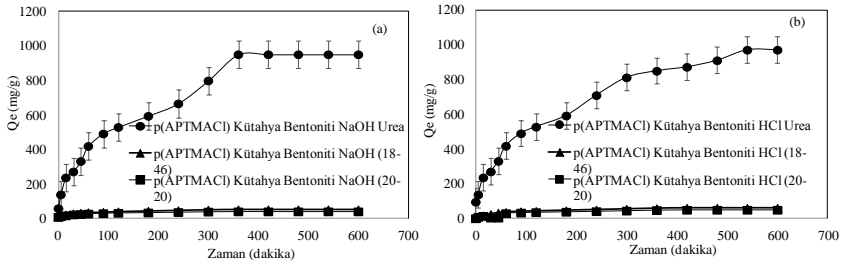
Gübre absorplatılan p(APTMACI), p(APTMACI)-kaolin ve p(APTMACI)-bentonit hidrojel-kil kompozitleri absorpladıkları gübrelerin salım çalışmalarında kullanılmıştır. Bunun için her bir jelden belirli bir miktar alınıp diamonyum fosfat (N-P 18:46), ve üre fosfat (N-P 20:20) için 50 ml, üre için ise 100 ml su içerisinde yapılmıştır. Buna göre gübre absorplatılmış p(APTMACI), p(APTMACI)-kaolin-NaOH ve p(APTMACI)-kaolin-HCl hidrojel-kl kompozitlerinin gübre salım grafikleri Şekil 6.'da verilmiştir. Şekil 6 (a)'da kil içermeyen gübre absorplatılmış p(APTMACI) hidrojelini için salım grafiği görülmektedir ve bünyesindeki ürenin %84'ünü, diamonyum fosfatın %97'sini ve üre fosfatın %89'unu 660 dakikada salmıştır.



Şekil 6. (a) p(APTMACl), (b) p(APTMACl)-kaolin-NaOH, ve (c) p(APTMACl)-kaolin-HCl hidrojel kil kompozitlerinin zaman karşı gübre salım grafikleri.

Bunun yanında NaOH ve HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompozit hidrojjellerinin salım grafikleride Şekil 6 (b) ve (c)'de verilmiştir. Şekil 6 (b)'de NaOH ile muamele edilmiş kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitinin salım grafiği verilmiştir. Burada NaOH ile muamele edilmiş kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompoziti bünyesinde bulundurduğu ürenin yaklaşık %99'luk bir kısmını salım yapmıştır, ancak diamonyum fosfat ve üre fosfat gübreleri için %19 ve %10'luk kısmını 600 dakikada salmıştır. HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitinin gübre salım grafiği Şekil 6 (c)'de verilmiştir. Buna göre HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompoziti de bünyesinde bulundurduğu ürenin %99'unu 600 dakikada salarken, diamonyum fosfat ve üre fosfat gübrelerinin %7 ve %14'lük kısımlarını 600 dakikada salmıştır.

Bununla beraber NaOH ve HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitleri ile de salım çalışması yine diamonyum fosfat (N-P 18:46), üre fosfat (N-P 20:20) için 50 ml, üre için ise 100 ml su içerisinde olacak şekilde yapılmıştır ve Şekil 7'de verilmiştir. Buna göre NaOH ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACI) hidrojel-kil kompoziti bünyesinde bulundurduğu ürenin %99'unu, diamonyum fosfatın %18'ini ve üre fosfatın %22'sini 600 dakika salmıştır ve Şekil 7 (a)'da grafiği verilmiştir.



Şekil 7. (a) NaOH, ve (b) HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitlerinin gübre salım grafikleri.

HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitleri ise bünyelerinde bulundurduğu ürenin %96'sını, diamonyum fosfatın %28'ini ve üre fosfatın %23'ünü yaklaşık 600 dakikada salmıştır ve salım grafiği Şekil 7 (b)'de verilmiştir. P(APTMACI)-bentonit ve p(APTMACI)-kaolin kompozit hidrojel-leri ile salınan gübre miktarları mg/g cinsinden Çizelge 4.'de verilmiştir.

Çizelge 4. P(APTMACI)-kil kompozit hidrojel­leri ile gübre salım miktarları

Mazleme	Üre (mg/g)	Diamonyum fosfat (N_P 18-46) (mg/g)	Üre fosfat (N_P 20-20) (mg/g)
P(APTMACI)	155±9	123±4	142±7
P(APTMACI)-bentonit-HCl	971±29	60±12	48±9
P(APTMACI)-bentonit-NaOH	948±36	51±8	39±7
P(APTMACI)-kaolin-HCl	459±7	19±3	25±4
P(APTMACI)-kaolin-NaOH	409±5	53±11	20±6

Çizelge 4'den görüldüğü gibi en fazla tutulan gübre üretir ve özellikle asit ve baz modifiye edilmiş p(APTMACI)-kil kompozit nerede ise 1 gram başına 1 gram üre salım kapasitesi sahip olabildiği gözlemlenmiştir.

4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında p(AMPS) ve p(APTMACI) bulk hidrojel­leri redoks polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Bunun yanında kaolin ve bentonit içeren p(AMPS) ve p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitleri de yine aynı redoks polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Kaolin ve bentonit killeri bulk hidrojel­lerin içine konulmadan önce NaOH ve HCl ile muamele edilir. Bunun sebebi kaolin ve bentonit killerin­in yüzeylerini aktif hale getirmektir. Sentezlenen hidrojel-kil kompozitlerinin şişme çalışmaları saf su içerisinde ve değişik pH'larda yapılmıştır. Kil içeren p(AMPS) ve p(APTMACI) hidrojel-kil kompozitlerinin kil içermeyen p(AMPS) ve p(APTMACI) hidrojel­lerine göre şişme kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Sentezlenen p(AMPS) hidrojel­inin içine bentonit ve kaolin katılarak oluşturulan bulk hidrojel-kil kompozitleri gübre absorpsiyon kapasitesini diamonyum fosfat ve üre fosfat gübrelerinde artırırken, üre gübresi için azaltmıştır. Diamonyum fosfat gübresinin en fazla absorplandığı hidrojel-kil kompoziti

432±18 mg/g ile HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti olurken, üre fosfat gübresinin en fazla absorpladığı sistem 340±17 mg/g ile HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti olmuştur. Bunun yanında üre gübresi için kil içermeyen p(AMPS) hidrojel 971±86 mg/g ile en çok absorplayan malzeme olmuştur. Bununla birlikte sentezlenen p(APTMACl) p(APTMACl)-bentonit ve p(APTMACl)-kaolin hidrojel-kil kompozitleride gübre absorpsiyonunun kullanılmış ve gübre absorpsiyon miktarlarının hidrojel-kil kompozitlerinde, normal p(APTMACl) hidrojeline göre daha fazla olduğu görülmüştür. NaOH ile muamele edilmiş bentonit ieren p(APTMACl) hidrojel-kil kompoziti üre gübresinin 1008 mg/g ile en çok abosrpladığı görülmüştür. Bununla birlikte HCl ile muamele edilmiş bentonit ve kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitleri 285 ve 283 mg/g absorpsiyon miktarı ile diamonyum fosfat gübresini en çok absorplayan sistem olmuşlardır ve NaOH ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitide 208 mg/g ile en çok üre fosfat gübresini absorplayan sistem olmuştur. NaOH ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompozitinin salım çalışmasında yapılmıştır. Burada kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti bünyesinde bulundurduğu ürenin yaklaşık %96'lık bir kısmını salım yapmıştır, ancak diamonyum fosfat ve üre fosfat gübreleri için %1 ve %15'lik salımları çok az miktarlarda salım yapmıştır. HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti de bünyesinde bulundurduğu diamonyum fosfat ve üre fosfat gübrelerini %7 ve %10'luk salım oranları ile çok az salarken, üre gübresini %44'ünü 660 dakikada salmıştır. Bunun yanında, NaOH ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompoziti bünyesinde bulundurduğu ürenin %23'ünü, diamonyum fosfatın %8'ini ve üre fosfatın %14'ünü 600 dakika salarken, HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(AMPS) hidrojel-kil kompozitleri ise bünyelerinde bulundurduğu ürenin %92'sini, diamonyum fosfatın %16'sını ve üre fosfatın %13'ünü yaklaşık 600 dakikada salmıştır. Dahası, gübre absorblatılmış p(APTMACl), p(APTMACl)-kaolin-NaOH

ve p(APTMACl)-kaolin-HCl hidrojel-kil kompozitlerinin gübre salım çalışmalarıda yapılmıştır. Kil içermeyen gübre absorplatılmış p(AMPTMACl) hidrojel bünyesindeki ürenin %84'ünü, diamonyum fosfatın %97'sini ve üre fosfatın %89'unu 660 dakikada salmıştır. NaOH ile muamele edilmiş kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompoziti bünyesinde bulundurduğu ürenin yaklaşık %99'luk bir kısmını salım yapmıştır, ancak diamonyum fosfat ve üre fosfat gübreleri için %19 ve %10'luk kısmını 600 dakikada salmıştır. HCl ile muamele edilmiş kaolin içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompoziti de bünyesinde bulundurduğu ürenin %99'unu salarken, diamonyum fosfat ve üre fosfat gübrelerinin %7 ve %14'lük kısımlarını 600 dakikada salmıştır. NaOH ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompoziti bünyesinde bulundurduğu ürenin %99'unu, diamonyum fosfatın %18'ini ve üre fosfatın %22'sini 600 dakika salmıştır. HCl ile muamele edilmiş bentonit içeren p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitleri ise bünyelerinde bulundurduğu ürenin %96'sını, diamonyum fosfatın %28'ini ve üre fosfatın %23'ünü yaklaşık 600 dakikada salmıştır.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen bentonit ve kaolin içeren p(AMPS) ve p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitlerinin, kil içermeyen p(AMPS) ve p(APTMACl) hidrojellerine göre gübre absorpsiyon kapasiteleri artmıştır ve gübreleme işlemleri için zamana bağlı ve gübre salım miktarları kontrollü edilebilen bir salım sistemi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma FBA-2014-363 Nolu proje olarak ÇOMÜ BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederim.

Kaynakça

Adams, J.M. (1978). Spectrum 158, 8-11.

Adams, J.M. (1987). Applied Clay Science 2, 309-342.

Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P. and Klapyta, Z. (1997). Langmuir, 13, 6473-6479.

Ceylan, D., Dogu, S., Karacik, B., Yakan, S.D., Okay, O.S., Okay, O. (2009). Environmental Science and Technology 43, 3846-3852.

Clark, G. (1989). Industrial Clays: A Special Review. Industrial Minerals, London.

Ekici, S., Isikver, Y., Sahiner, N., Saraydın, D. (2003). Adsorption Science and Technology 21, 651-659.

Esparza, H.M., Serrano, E.M., Salinas, A.G., Trevino, F.A. (2006). Biotechnology Progress 22, 1552-1559.

Falaras, P., Lezou, F., Seiragakis, G., Petrakis, D. (2000). Clays and Clay Minerals 48, 549-556.

Gemeinhart, R.A., Chen, J., Park, H., PArk, K. (2000). Journal of Biomaterial Science, Polymer Edition 11, 1371-1380.

Ghulea, L.A., Patila, A.A., Sapnarb, K.B., Dholeb, S.D., Garadkar, K.M. (2011). Toxicological and Environmental

Chemistry 93, 623-634.

Grim, R.E. (1998). Clays and Clay Minerals 36, 97-101.

Igarashi K., Yamada, Y., Kurumuda, K. (2004). Journal of Chemical Engineering of Japan 37, 1279-1283.

Kundakcı, S., Uzum, O.B., Karadag, E. (2009). Polymer Composites 30, 29-37.

Loughnan, F. C. (1969). Elsevier, New York.

Murray, H.H. (1991). Applied Clay Science 5, 379-395.

Murray, H.H. (1999). Clay Minerals 34, 39-49.

Noyan, H. (2001). Isıl işlem ve asit aktivasyonu ile Çankırı bentonitinin gözenekli yapısının geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Okay, O., Ceylan, D. (2007). Petrol döküntülerinin yüzey sularından uzaklaştırılması için yeni bir makrogözenekli sorbent üretimi ve uygulaması, T.C. Patent, Mart.

Okay, O., Karakutuk, I., Ceylan, D., Okay, O.S. (2009). Organik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması için makrogözenekli, tekrar kullanılabilir kauçuk sorbent üretimi, T.C. Patent Müracaatı, Aralık.

- Oren, S., Caykara, T., Kantoglu, O., Guven, O. (2000). Journal of Applied Polymer Science 78, 2219-2226.
- Oztop, H., Saraydin, D., Solpan, D., Guven, O. (2003). Polymer Bulletin 50, 183-190.
- Pekel, N., Guner, A., Guven, O. (2002). Journal of Applied Polymer Science 85, 376-384.
- Pekel, N., Guven, O. (1999). Colloids and Polymer Science 277, 570-577.
- Sarikaya, Y., Ceylan, H., Çorapçıoğlu, Ö., Bozdoğan, İ. (1982). Doga TUTemel Bil. D. 6, 123-134.
- Sarikaya, Y., Killerin önemi ve özellikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoglu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Taktak, F.F., Butun, V. (2010). Polymer 51, 3618-3626.
- Tuncel, A., Ozdemir, A. (2000). Journal of Biomaterials Science: Polymer Edition 11, 817-831.
- Tuncel, A., Unsal, E., Cicek, H. (2000). Journal of Applied Polymer Science 77, 3154-3161.
- Uzun, L., Kara, A., Tuzmen, N., Karabakan, A., Besirli, N., Denizli, A. (2006). Journal of Applied Polymer Science

102, 4276-4283.