

**ZİRAİ MÜCADELEDE YABANCI OT KONTROLÜNDE
KULLANILAN GLİFOSAT İÇİN KONTROLLÜ SALINIMLI İLAÇ
SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Buşra AKGÜL

**Yüksek Lisans Tezi
Biyomühendislik Anabilim Dalı
Tez Danışman: Doç. Dr. İnanç ÖZGEN**

ELAZIĞ-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZİRAİ MÜCADELEDE YABANCI OT KONTROLÜNDE KULLANILAN GLİFOSAT
İÇİN KONTROLLÜ SALINIMLI İLAÇ SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Buşra AKGÜL

(151132106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24.07.2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 07.08.2018

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İnanç ÖZGEN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN (F.Ü)

Dr. Öğr. Üyesi Hakan YOĞURTÇU (M.Ü)

ELAZIĞ-2018

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmamda maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Danışmanım Doç. Dr. İnanç ÖZGEN' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca, çalışmanın her aşamasında çok değerli bilgilerini esirgemeyen, saygıdeğer Prof. Dr. Soner ALTUNDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında bilgilerini paylaşmaktan çekinmeyen Dr. Öğr. Üyesi Veyis SELEN, Doç. Dr. Serkan ŞAHAN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme, çok değerli yüksek lisans arkadaşlarım Lamia ÇAKMAK ve Nur Kevser DOĞAN'a, çalışmamda küçük ya da büyük yardımını esirgemeyen herkese, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalar FÜBAP M.F.17.15 nolu proje ile yürütülmüştür.

Buşra AKGÜL
ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. KONTROLLÜ İLAÇ SALINIM SİSTEMLERİ.....	4
<i>Kitosan</i>	5
<i>Aljinat</i>	7
2.1. Tarımda Kontrollü İlaç Salınım Sistemleri.....	8
3. KİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	12
3.1. Kaolin.....	12
3.2. Boksit.....	13
3.3. İlaç Salınım Sistemlerinde Killer.....	13
3.4. Pestisit Salınım Sistemlerinde Killer.....	15
4. ADSORPSİYON	18
4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	18
4.2. Adsorsiyona Etki Eden Parametreler.....	19
4.3. Adsorpsiyon Kapasitesi.....	19
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	19
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	20
4.4.1. Langmuir İzotermi.....	20
4.4.2. Freundlich İzotermi.....	21
5. PESTİSİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	22

5.1. Pestisitlerin Çevredeki ve Topraktaki Davranışları.....	22
5.2. Glifosat.....	24
6. GLİFOSAT ADSORPSİYONU VE PESTİSİTLERİN ENKAPSÜLASYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETİ.....	28
6.1.Glifosat Adsorpsiyonu ile İlgili Literatür Özeti.....	28
6.2.Pestisitlerin Enkapsülasyonu ile İlgili Literatür Özeti.....	30
7. MATERYAL VE METOT.....	33
7.1. Materyaller.....	33
7.2. Metot.....	34
7.2.1. Glifosat Analizi.....	34
7.2.2. Adsorpsiyon Aşaması.....	35
7.3. Enkapsülasyon Aşaması	37
7.4. Diğer Analizler.....	41
8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
8.1. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
8.1.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi.....	42
8.1.2. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	45
8.1.3.Kalsine Boksit için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Termodinamiği.....	48
8.2. Enkapsülasyon Çalışmaları.....	52
8.2.1. Kitosan ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları.....	53
8.2.2.Aljinat ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları.....	54
8.3. SEM ve FTIR Analiz Sonuçları.....	57
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60

KAYNAKLAR.....	64
EKLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	73



ÖZET

Zirai Mücadelede Yabancı Ot Kontrolünde Kullanılan Glifosat için Kontrollü Salımlı İlaç Sisteminin Geliştirilmesi

Bu çalışmada dünya çapında zirai mücadelede yaygın olarak kullanılan etkili, seçici olmayan bir herbisit olan glifosatın kontrollü salınım sistemleri geliştirilmiştir. Kil örneklerinin glifosat etken maddesini adsorbe etme yetenekleri ham ve ısı ile aktifleştirilmiş kalsine formları ile incelenmiştir. Sıvı çözeltide kalan glifosat UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Kil örnekleri olan ham kaolin, kalsine kaolin, ham boksit ve kalsine boksit (KB) için glifosat maddesini adsorplama kapasiteleri sırasıyla 0.12, 2.72, 2.70 ve 13.6 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edildi ve glifosat adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirlendi. Adsorpsiyon entalpisi 9.79 kJ/gmol olarak belirlenerek adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi. Yüzeyine glifosat adsorbe edilen kalsine boksit kili kullanılarak kitosan ile gluteraldehit (GA) ve sodyum tripolifosfat (TPP) çapraz bağlama ajanları ve aljinat ile kalsiyum klorür (CaCl_2) çapraz bağlama ajanı kullanılarak enkapsülasyon çalışmaları yapıldı. Çapraz bağlayıcı olarak GA'nın kullanıldığı kitosan yapılı boncukların TPP'nin kitosan yapılı boncuklarına göre morfolojik olarak kararlılıkları GA'nın kimyasal bağ oluşturarak çapraz bağlama yapmasıyla ilişkilendirilmiştir. Aljinatın CaCl_2 ile çapraz bağlanmış boncuk yapılarının da salınımına uygunlukları, morfolojik kararlılıklarından uygun oldukları düşünülmüştür. Kitosan-KB-glifosat boncukları salıdığı 1 mg ilacı 600 saatte salarken aljinat-KB-glifosat boncukları salıdığı 1.4 mg ilacı 288 saatte salmıştır. Salınım verimlilikleri kitosan ve aljinat yapılı boncuklar için sırasıyla % 68.5 ve % 96 olarak belirlenmiştir. Kitosan-KB-glifosat ve aljinat-KB-glifosat boncuk yapılarından glifosat salınımları zamana bağlı olarak incelendiğinde yapılarına aldıkları glifosat miktarı göz önünde bulundurularak kitosan yapılı boncuklardan glifosat salınımının daha yavaş olduğu fakat aljinat yapılı boncukların da salınım verimliliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile, kitosan-KB-glifosat yapılı boncukların morfolojisi belirlenmiştir. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada glifosat esaslı ürünlere çevreci alternatif olabilecek kontrollü salınım ürünleri geliştirildiği düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Kil, Aljinat, Enkapsülasyon, Kontrollü Salınım, Boksit, Adsorpsiyon

ABSTRACT

Development of Controlled Delivery Drug System for Glyphosate Used in Weed Control of Agricultural Manage

In this work, controlled release systems of glyphosate, an effective non-selective herbicide widely used in agricultural manage worldwide, have been developed. The ability of the clay samples to adsorb of glyphosate active ingredient was investigated with crude and thermally activated calcine forms. Remaining glyphosate in the liquid solution has been identified using UV spectrophotometer. The adsorption capacities of glyphosate material for crude kaolin, calcined kaolin, crude bauxite and calcined bauxite (KB) were 0.12, 2.72, 2.70 and 13.6 mg / g, respectively. Adsorption equilibrium data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherms and it was determined that the glyphosate adsorption was compatible with the Langmuir isotherm. Adsorption enthalpy was determined to be 9.79 kJ / gmol, indicating that the adsorption reaction was performed endothermically. When the kinetics of adsorption were examined, it was determined that the adsorption was suitable for the second-order kinetic model. Encapsulation studies were carried out using chitosan, glutaraldehyde (GA) and sodium tripolyphosphate (TPP) cross-linking agents and alginate and calcium chloride (CaCl_2) crosslinking agent using a calcined bauxite clay adsorbed on the surface. The morphological stability chitosan beads using GA as a cross-linker relative to chitosan beads of TPP was related to the crosslinking of GA by chemical bond formation. Alginate with CaCl_2 cross-linked bead constructions were also considered suitable for their morphological stability in terms of their release suitability Chitosan-KB-glyphosate beads release 1 mg of the drug in 600 hours while alginate-KB-glyphosate beads release 1.4 mg of drug in 288 hours. Delivery efficiencies were determined as 68.5% and 96% for beads of chitosan and alginate, respectively. Considering the amount of glyphosate released from chitosan-KB-glyphosate and alginate-KB-glyphosate beads, glyphosate is more slowly released from chitosan beads, but delivery efficiencies of alginate beads are higher. Scanning electron microscope (SEM), morphology of chitosan-KB-glyphosate structured beads was determined. In this study it was thought that controlled release products could be developed which are environmentally friendly alternative to glyphosate based products.

Keywords: Chitosan, Clay, Alginate, Encapsulation, Controlled release, Bauxite, Adsorption

TABLULARIN LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1. Boksitin Kimyasal Bileşimi.....	14
Tablo 5.1. Organik Kimyasalların Çevredeki Hareketleri Ve Davranışları.....	23
Tablo 8.1. Kil Örneklerinin Adsorpsiyon Kapasiteleri.....	43
Tablo 8.2. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu Verilerinin Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	46
Tablo 8.3. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu Verilerinin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	47
Tablo 8.4. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu için Farklı Glifosat Konsantrasyonlarında ve Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Langmuir İzotermine Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	49
Tablo 8.5. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu için Farklı Glifosat Konsantrasyonlarında ve Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Freundlich İzotermine Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	50
Tablo 8.6. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonun Farklı Sıcaklıklar için Belirlenen Serbest Enerji Ve Entropi Değişimleri.....	52

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Kitinin deasetilasyonu ile kitosanın meydana gelmesi.....	6
Şekil 2.2. İlaçların kitosan ile enkapsülasyonu.....	7
Şekil 2.3. Aljinat biyopolimerinin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.4. Pestisitlerin enkapsülasyonu.....	11
Şekil 3.1. Kaolinin yapısı.....	13
Şekil 3.2. İlaç salınım sistemlerinde kullanılan kil ve kil mineralleri.....	15
Şekil 3.3. Kompozitlerin amaçları ve farmasötik uygulamaları.....	16
Şekil 4.1. Çözeltilerden adsorbsiyon için elde edilen tipik bir izoterm eğrisi.....	20
Şekil 5.1. Pestisitlerin topraktaki davranışı.....	24
Şekil 5.2. Glifosatın kimyasal formülü.....	25
Şekil 7.1. Kitosan-KB-glifosat-GA boncuk yapılarının oluşturulması.....	38
Şekil 7.2. Kitosan-KB-glifosat-TPP boncuk yapılarının oluşturulması sürecinde işlem şeması.....	39
Şekil 7.3. Aljinat-KB-glifosat-CaCl ₂ boncuk yapılarının oluşturulması sürecinde işlem şeması.....	40
Şekil 8.1. Kil örneklerinin glifosat adsorpsiyonunda pH etkisi.....	42
Şekil 8.2. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 8.3. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun Etkisi.....	45
Şekil 8.4. Kalsine boksit ile farklı sıcaklıklarda glifosat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modeli ile kinetiğinin değerlendirilmesi.....	46

Şekil 8.5. Kalsine boksit ile farklı sıcaklıklarda glifosat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile kinetiğinin değerlendirilmesi.....	47
Şekil 8.6. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği.....	48
Şekil 8.7. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen langmuir izotermi.....	49
Şekil 8.8. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen freundlich izotermi.....	49
Şekil 8.9. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonunda iki farklı izotermin deneysel verilerle karşılaştırılması.....	50
Şekil 8.10. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyon entalpisinin belirlenmesi için $1/T-\ln(b)$ grafiği.....	51
Şekil 8.11. a) pH'sı 6 olan TPP çözeltisi kullanıldığında, b) pH'sı 8 olan TPP çözeltisi kullanıldığında.....	53
Şekil 8.12. 600 saat boyunca çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehitin (GA) kullanıldığı kitosan-KB-glifosat boncuklarından glifosat etken maddesinin salınım profili.....	54
Şekil 8.13. 288 Saat boyunca çapraz bağlayıcı olarak kalsiyum klorürün (CaCl_2) kullanıldığı aljinat-KB-glifosat boncuklarından glifosat Etken Maddesinin Salınım Profili.....	55
Şekil 8.14. Kitosan-KB-glifosat boncuklarının yaş formundaki görüntüleri.....	56
Şekil 8.15. Kitosan-KB-glifosat boncuklarının kuru formdaki görüntüleri.....	56
Şekil 8.16. Aljinat-KB-glifosat boncuk yapılarının yaş formundaki görüntüleri.....	56
Şekil 8.17. Kitosan-KB-glifosat boncuk yapısının SEM görüntüsü ve verileri.....	57
Şekil 8.18. Kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarının toplu SEM görüntüsü.....	57
Şekil 8.19. Kitosanın KB-glifosat içermeyen boncuk yapılarının spektrumu.....	58
Şekil 8.20. Yüzeyine glifosat adsorbe edilmiş kalsine boksitin (KB-glifosat) spektrumu.....	58
Şekil 8.21. Kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarının FTIR spektrumu.....	59

1. GİRİŞ

Tarım, dünya genelinde insan toplumlarının yaygın olarak uğraştığı bir alan olarak bilinmektedir. İlk çağlarda, insanlar tarafından işgal edilen alanlarda doğal olarak ve kendiliğinden ortaya çıkan ve gıda veya lif kaynağı sağlamayan bitkiler, istenmeyen ve zararlı olarak etiketlenmiş olarak kabul edilmiştir (Linz ve Homan, 2011). Bu bitkileri kontrol etmek için kullanılan teknikler, 20. yüzyılda yeni kimyasal pestisitlerin kullanılmasına kadar zaman içinde yavaş yavaş gelişmiştir. Bu maddeler zararlıları ve hastalıkları etkin bir şekilde kontrol etmek için kullanılır, ancak insanlara ve çevreye ilişkin riskleri veya rahatsızlıkları beraberinde getirmektedir.

Zararlıların kontrol edilmesindeki zorluklar tarımdaki pestisitlerin ayırım gözetmeksizin kullanımı ile ilgili endişeler yoğun tartışma konusu olmuştur. Zararlılarla mücadelede alternatif yöntemler geliştirme, sentetik pestisitlere olan bağımlılığı azaltma ve kalıntı problemini azaltma baskısı sürekli artmaktadır. Tarımsal araştırmacıların karşılaştığı en büyük zorluk, toprak sağlığını ve tarım ekosistemini bozmadan giderek artan küresel nüfusu beslemek için yeterli miktar ve kalitede gıda üretmektir (Kashyap vd., 2015). Büyüyen nüfus patlaması talebini karşılamak için küresel gıda üretiminin 2050 yılına kadar % 70–100 oranında artması gerektiği tahmin edilmektedir (Tomlinson, 2013). Tarımsal üretim, çok sayıda haşere, hastalık ve yabancı otlara karşı mücadele etmeye devam etmektedir ve yılda 2000 milyar dolarlık zarara karşı % 40'luk kayıplar söz konusudur (Pimentel vd., 2009). Bu kayıpları yönetmek ve verimliliği arttırmak için çiftçiler, tarımın bozulmasına, agro-ekosistemlerin bozulmasına, kalıntı problemlerine, çevre kirliliğine ve böcek ve patojenlerde pestisit direncine yol açan tarımsal kimyasallarını, aşırı ve rasgele bir şekilde kullanmaktadır. Bu nedenle, agrokimyasalları kullandığımız şekli değiştirmeye acil bir ihtiyaç vardır. Çözüm yollarından biri olarak polimerik nanopartiküller ile kapsüllenmiş agrokimyasalların yavaş salınım sistemleri geliştirilmektedir (Kashyap vd., 2015).

Dünya çapında yaygın olarak kullanılan etkili, seçici olmayan bir herbisit olan glifosatın, toprak sistemlerinde adsorbe olması ve yağışlar ve sulama sonrası yeraltı ve yeryüzü sularına sızması kirlilik problemlerine neden olabilmektedir. Bununla birlikte çok kullanımı bir sonraki uygulamadaki kullanım oranını arttırdığından hem kirliliği arttırmakta hem de bu maddeye karşı dirençli bitkilerin oluşmasına sebep olabilmektedir.

Kitosan, mükemmel biyouyumluluk, biyobozunurluk, seçici geçirgenlik, polielektrolit davranış, antimikrobiyal aktivite, jel ve film oluşturabilme, adsorbif kapasitesi ve şelasyon yeteneği gibi özellikleri ile ilaç Emilimi ve ilaç bileşiklerinin stabilizasyonunu artırma potansiyeline sahip olan bir biyopolimerdir. İlaç salınım sistemlerinde çapraz bağlayıcı olarak genellikle sodyum tripolifosfat (TPP) ve glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanarak nano veya mikro boyutundaki mikrokapsüllerin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

En fazla bulunan biyosentezlenmiş materyallerden biri olan aljinat, kahverengi deniz yosunundan ekstrakte edilen ve suda çözünebilen biyopolimerlerdir. Aljinatın biyouyumlu, biyobozunur, non-antijenik ve şelasyon yeteneği olması nedeniyle, ilaç salınımı ve bazı formülasyonlar halinde gastrit reflü önlenmesinde, doku mühendisliğini içeren çeşitli biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlaç salınım sistemlerinde çapraz bağlayıcı olarak kalsiyum klorür (CaCl_2) ile iyonik olarak çapraz bağlanarak nano veya mikro boyutundaki mikrokapsüllerin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

Kil mineralleri ekonomi ve sürdürülebilirlik yönlerindeki çekiciliklerinden dolayı kontrollü salınım formülasyonlarında pestisit taşıyıcısı olarak önerilmektedir (Lagaly, 2001). Günümüze kadar gelen çoğu literatür incelendiğinde toprak ve kil mineralleri ile temas ettikten sonra glifosatın fosfat gruplarının Al^{3+} , Fe^{3+} ve Ca^{2+} olmak üzere metal iyonları ile yüzey komplekslerinin oluşumu nedeniyle immobilize edildiği bildirilmiştir. Bu nedenle glifosat maddesi için kullanılacak adsorbentler seçildiğinde adsorbentin içerdiği metal iyonları göz önünde bulundurulmaktadır.

Boksit, alüminyum üretiminin temel hammaddesi olup, büyük ölçüde hidrate alüminyum oksit minerallerinden oluşan bir materyaldir. Boksitin kalsinasyonu sırasında hidratların bozunması nedeniyle gözenekliliğinin ve yüzey alanının önemli bir seviyede arttığı bilinmektedir (Altundoğan ve Tümen, 2003). Bu nedenle özellikle ısıtılarak aktive edilmiş boksitin ilaç taşıma sistemlerinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Kaolin ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), beyaz, aşındırıcı olmayan ince taneli aluminasilikat minerallerinden oluşan doğal bir kil mineralidir. Kaolinin bitkilerde kaplama materyali olarak kullanılması, bitkideki birçok zararlının ve hastalığın kontrolünü kolaylaştırmaktadır (Glenn ve Puterka, 2005). Aynı zamanda kaolin kil mineralleri pestisitlerin uygulama dozunda azalma sağlayarak çevreye sızıntılarını engellemek

amacıyla tek başına bir adsorbent olarak ya da polimerlerle kompozit oluşturarak saf polimerlere alternatif ürünlerin tasarımında kullanılabilir.

Çalışmada, glifosat herbisidinin iki kil örneği olan boksit ve kaoline ve kalsinasyona tabi tutulmuş formlarına adsorpsiyonu incelenmiştir. Glifosat adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan kil örneği belirlenerek, bu kil örneğine maksimum düzeyde glifosatın adsorplanması için optimum şartların belirlenmesi ve bu şartlar kullanılıp kil yüzeyine maksimum glifosat adsorplanması amaçlanmıştır. Bu kil örneğine glifosat adsorpsiyonunun termodinamiği ve kinetiği incelenmiştir. Yüzeyine glifosat adsorbe edilmiş kil daha sonra enkapsülasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Daha önceki çalışmalarda giderim için kullanılan kitosan ve aljinat biyopolimerleri, bu çalışmada yüzeyine glifosatın adsorbe edildiği kil minerali ile kompoziti oluşturularak, glifosat esaslı ürünlere alternatif olmaya aday olabilecek yavaş salınımlı bir formülasyon geliştirilmiştir. Kitosan kullanılan enkapsülasyon çalışmalarında çapraz bağlayıcılarından gluteraldehit ve sodyum tripolifosfat çapraz bağlama ajanları, aljinat kullanılan enkapsülasyon çalışmalarında çapraz bağlayıcı olarak CaCl_2 kullanılarak elde edilen boncuk yapılarının özellikleri ve salınım profiline uygunlukları incelenmiştir.

Fiziksel özellikler açısından değerlendirildiğinde, salınım profiline uygun görülen boncuk yapılarının zamana bağlı olarak glifosat salınımları incelenmiştir. Kontrollü/yavaş salınım yapan boncuk yapılarının karakterizasyonu için SEM, FTIR analizleri yapılmıştır.

2. KONTROLLÜ İLAÇ SALINIM SİSTEMLERİ

İlaç salım sistemi kavramı genellikle ilaçların fizikokimyasal ve farmakokinetik özelliklerine dayanmaktadır (Gupta, 2002). Geleneksel salım dozaj formlarının, ilacın hızlı bir şekilde salınmasını sağlamasıyla, salım hızı üzerinde çok az veya hiç kontrole sahip olmadığı bilinmektedir. Geleneksel ilaçların kullanımı organizmadaki ilaç seviyesindeki dalgalanmalara yol açan, istenmeyen yan etkilere veya hastaya yönelik terapötik yararların yokluğuna neden olan minimum etkili konsantrasyondan daha düşük seviyelere ulaşabilir veya minimum toksik konsantrasyonunu aşabilir. İlaç salınımını modifiye eden materyallerin kullanımı, patent korumasının genişletilmesiyle satılan ilaçlara ticari değer katarak, bu dalgalanmaların istenmeyen seviyelerini azaltmaya, yan etkileri azaltmaya ve / veya ilacın terapötik etkisini ve hastaya tedaviye uyumu arttırmaya yardımcı olur (Rodrigues vd., 2013).

Bununla birlikte, göz ardı edilemeyecek olası dezavantajlar da vardır. Bu dezavantajlar, olası toksisite, erken ve aşırı salınım, üretim maliyetini arttıran implantlarda kullanıldığında invaziv prosedürlere uygun olması ya da kullanılan malzemenin çıkarılması durumlarını içermektedir (Shen vd., 2010). Aynı zamanda in vivo ve in vitro deneyler arasındaki korelasyonun eksikliği, kontrollü salımın farmasötik formlarının bir başka önemli dezavantajı olarak görülmektedir (Rodrigues vd., 2013).

Yavaş/Kontrollü salınım polimerleri, endüstride, tarımda ve günlük yaşam ürünlerinde besin maddeleri, tarım ilaçları, ilaçlar ve aromatikler gibi aktif maddelerin salınımı için kullanılmaktadır. Yavaş/Kontrollü salınım formülasyonları, aktif maddelerin kaynaklarını düzenleyerek çevreye daha yavaş ve sürekli bir şekilde dağılımı sağlamaktadırlar. Bu nedenle bu formülasyonlar toksisite ve etkinlik arasındaki konsantrasyon sınırını koruyarak sızıntı ve buharlaşmanın neden olduğu zararı azaltır (Tao vd., 2012).

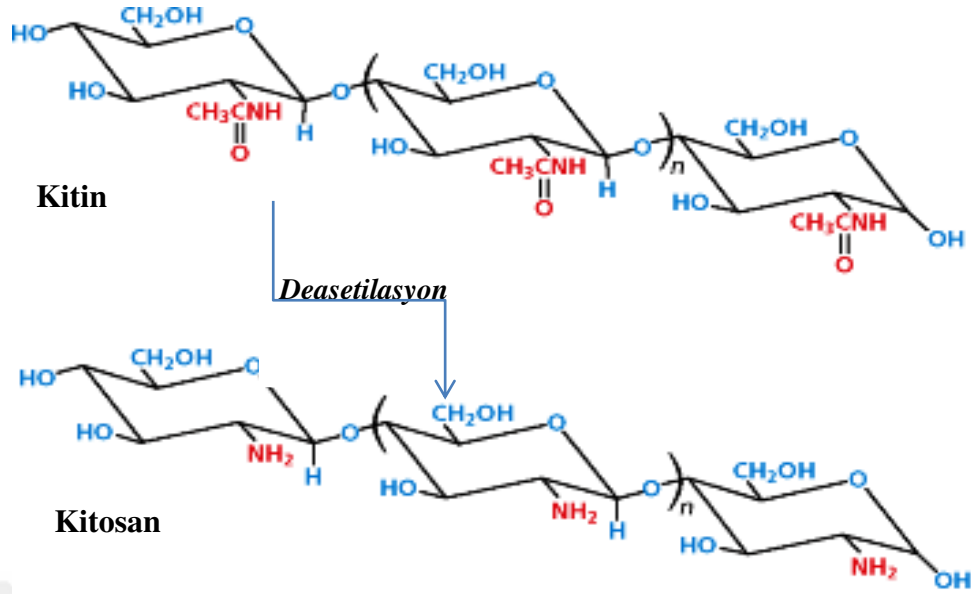
Polimerik matrisler farklı alanlarda büyük ölçüde kullanılmaktadır: İlaç salınım araçları olarak, fonksiyonel bileşiklerin korunmasında, algılama cihazlarında, biyomalzeme alanında ve kataliz işlemlerinde (Varshosaz, vd., 2006). Polimerik matrisler hem sentetik hem de doğal polimerlerden yapılabilir. Dekstran, jelatin, kitosan, sodyum aljinat, lignin ve sellüloz türevleri yüksek biyobozunurluk ve biyouyumlulukları nedeniyle gıda ve biyomedikal uygulamalarında sentetik polimerlerden daha çok ilgi çekmektedir (Beneke,

vd., 2009). Bu polimerler aynı zamanda pestisitlerin kontrollü salınım formülasyonlarının hazırlanmasında kullanılabilir. Kontrollü salınım teknolojisinin bitki koruma alanındaki temel amaçları, bu uygulama ile ilgili çevresel problemlerin azalmasını sağlayarak bitkiyi koruyan ajanların etkinliğinin ve istenen hedef üzerinde performansın geliştirilmesini içermektedir (Fernandez-Perez vd., 2011).

Kitosan

Doğal haliyle kitin kitosana göre amino gruplarının asetilasyonu nedeniyle yaklaşık % 10 oranında serbest amin ile düşük bir sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi kitosan, deasetilazın varlığında enzimatik hidroliz aracılığıyla ya da alkali koşullar altında (konsantre NaOH) amid hidrolizi aracılığıyla kitinden asetat parçasının çıkarılmasıyla elde edilmektedir (Suh ve Matthew, 2000). Kitosan nanopartikülleri, biyoyumluluk, biyobozunabilirlik, yüksek geçirgenlik, düşük maliyet, etkinlik, toksik olmama ve mükemmel film oluşturma kabiliyetleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda aktif madde verimi için bir taşıyıcı olarak araştırılmıştır (Shukla vd., 2013).

Kitosanın amin grupları, poliakrilikasit, poliakrilik asitin sodyum tuzları, karboksimetil selüloz, ksantan, karragenan, aljinat ve pektin, vb. gibi çeşitli zıt yüklü polimerler ile kolaylıkla kompleks kurmaktadır (Sonia ve Sharma, 2011). Kitosan ayrıca geniş moleküler ağırlıklarda (500-1400 kDa) ve asetilasyon derecelerinde olması formülasyonun geliştirilmesinde önemli ölçüde esneklik sağlar. Kitosanın amin grubu ayrıca diğer kimyasal modifikasyonlara da kolaylıkla katkıda bulunur. Geçtiğimiz otuz yılda, kitosan nanopartiküllerini sentezlemek için çapraz bağlama, emülsiyon oluşumu, koaservasyon, çöktürme ve kendiliğinden toplanma gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Huang vd., 2009; Grenha, 2012). Kitosan genellikle glutraldehit ve tripolifosfat ile çapraz bağlanarak enkapsülasyon çalışmalarında kullanılmaktadır (Şekil 2.2).



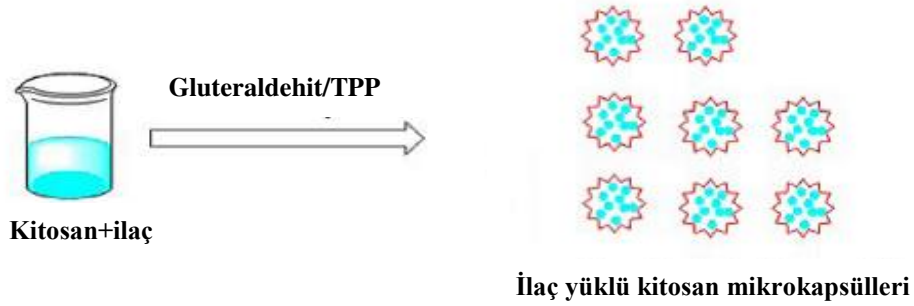
Şekil 2.1. Kitinin deasetilasyonu ile kitosanın meydana gelmesi (Struszczyk vd., 2001)

Kitosanın Bir Çapraz Bağlayıcısı Olarak Kullanılan Gluteraldehit

Asidik çözeltilerde çözünen kitosan, asidik ortamda polimer yapısal stabilitesini sağlayan çapraz bağlayıcı ile çözünmez jel formuna dönüşebilir. Çapraz bağlama ayrıca ince parçacıkların polimerik matrise dahil edilmesini de sağlar. Kimyasal bağlar oluşturarak kitosanı çapraz bağlayan gluteraldehit, ağları içinde üç boyutlu bölgeler oluşturur ve metal alım kapasitesini artırır (Wang ve ark., 2004). Aminler ile schiff bazlarını (aldehit ve amin türevlerinden sentezlen bir bileşik) oluşturan çapraz bağlama ajanlarından biri olan gluteraldehit, kitosan bazlı adsorbanların sentezinde ve modifikasyonunda kullanılır (Webster ve ark., 2007).

Kitosanın Bir Çapraz Bağlayıcısı Olarak Kullanılan TPP

Kitosan polimerinin çapraz bağlanmasında en çok kullanılan çapraz bağlayıcılarından biri de tripolifosfat(TPP) çapraz bağlama ajanıdır. TPP toksisitesinin olmamasından dolayı diğer çapraz bağlayıcılara göre kullanımı daha çok tercih edilmektedir. Kitosan ile iyonotropik jelleşme çalışmalarında kullanılan bir çapraz bağlayıcıdır.



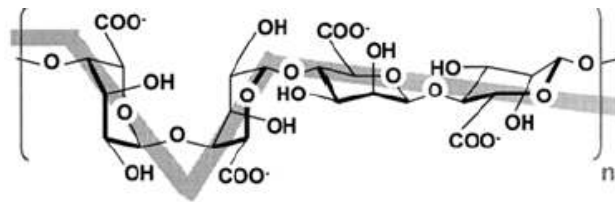
Şekil 2.2. İlaçların kitosan ile enkapsülasyonu (Kashyap vd., 2015)

Aljinat

En fazla bulunan biyosentezlenmiş materyallerden biri olan aljinat, kahverengi deniz yosunundan ekstrakte edilen ve suda çözünebilen bir biyopolimerdir. Aljinatın biyoyumluluğu, biyobozunur, non-antijenik ve şelasyon yeteneği olması nedeniyle, ilaç salınımı ve bazı formülasyonlar halinde gastrit reflü önlenmesinde, doku mühendisliğini içeren çeşitli biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. ABD'nin gıda ve ilaç yönetimi (FDA) tarafından onaylı bir polimerdir, dolayısıyla aljinat, besin takviyeleri (katkı maddeleri), rejenerasyon tıp vb. gibi çeşitli uygulamalar için en önemli biyomalzemelerden biri haline gelmiştir (Chrisman, 2010; Rowley, vd., 1999). Aljinatın kimyasal yapısı Şekil 2.3'te gösterildiği gibidir. İlaç salınım sistemlerinde çapraz bağlayıcı olarak CaCl_2 ile iyonik olarak çapraz bağlanarak nano veya mikro boyutundaki mikrokapsüllerin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

Kontrollü salınım sistemlerine bazı katkı maddelerinin eklenmesi onları daha verimli hale getirilebilmektedir. Killer veya kil mineralleri kontrollü salım formülasyonlarında bir pestisit taşıyıcı olarak kullanılabilen en ekonomik katkı maddeleri olarak önerilmektedir (Bergaya vd., 2006).

Genel olarak kil-polimer yapılarına bakıldığında daha sağlamdırlar ve kırılmalara karşı



Şekil 2.3. Aljinat biyopolimerinin kimyasal yapısı (Becker vd., 2001).

oldukça dayanıklıdır. İçerdikleri silikat tabakaları sayesinde daha düşük geçirgen özellik gösterirler. Saf polimerlere göre yüksek sıcaklıklarda daha kararlı yapılar göstermektedirler.

2.1. Tarımda Kontrollü İlaç Salınım Sistemleri

Tarım ilaçları (böcek ilaçları, herbisitler, mantar ilaçları, vb.), modern tarım teknolojisinde önemli bir katkıya sahiptir. Bitki koruma ve zararlı kontrolü için gerekli ve vazgeçilmez hale gelmiştir. Tarımsal üretimi arttırmak için kullanımı, bu tehlikeli maddelerin toprakta, atmosferde ve suda çeşitli doğal işlemlerle dağılmasına neden olur. Bu kimyasalların kullanımlarını daha güvenli, daha kolay hale getirmek ve daha doğru kullanımları ve salınımlarını sağlamak için tarım alanlarına tozlar, spreyler, ıslatılabilir tozlar, akışkanlar, emülsifiye edilebilir konsantreler, yemler gibi farklı formülasyonlarda uygulanırlar. Tarım alanlarına uygulanan pestisitlerin etkinliği esas olarak onun belirli bir sürede korunan spesifik konsantrasyonuna bağlıdır. Bu formülasyonlardan aktif maddenin buharlaşma, liç, bozunma (fotolitik, hidrolitik ve mikrobiyal) ve uçuculaşma nedeniyle yukarıda bahsedilen formülasyonlarla bu konsantrasyonun korunması mümkün olmamaktadır. Bu durum, insan sağlığı için olası riskler ile birlikte çevresel, ekolojik ve ekonomik sorunlar yaratan tarım ilaçlarını tekrar tekrar uygulamaya zorlayacaktır. Geri dönüşü olmayan çevresel zararlara ek olarak bu eksojen kimyasallar, aynı zamanda gıda zincirine dahil olarak özellikle insan sağlığı için endişe oluşturmaktadır. Bu kimyasalların kanserojen, mutajenik, üreme etkilerinin olduğu ve ayrıca çeşitli gelişim süreçlerini etkilediği bildirilmiştir (Singh vd., 2009).

Her yıl, başlıca gıda üretiminin yaklaşık % 10-15'i yabancı otlar ve diğer bitki rekabeti nedeniyle kaybedilmiştir. Son yıllarda, bu kayıplardan sorumlu olan yabancı otları yönetmek için herbisitlerin kullanımında endişe verici bir artış olmuştur. Her yıl kullanılan toplam pestisitlerin % 47.5 'i bu zararlıları yönetmek için bitkilere uygulanmıştır (Sopena vd., 2009). Herbisitlerin yoğun kullanımı ciddi çevresel ve halk sağlığı sorunlarına neden olmuştur. Halihazırda kullanımda olan herbisitlerden kaynaklanan problemler, kimyasal stabilite, çözünürlük, biyoyararlanım, fotodegradasyon ve toprak adsorpsiyonu ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, bu maddelerin su sistemlerine aktarılması, su kalitesini etkileyerek, insanlara, diğer biyotalara (belirli bir bölgede ya da çevrede bulunan bitki ve hayvan yaşamının bütünü) ve daha geniş çevreye olumsuz etkilerle sonuçlanmaktadır. Bu

bağlamda, herbisitlerin kontrol altına alınabilen formülasyonları, herbisit etkinliğini azaltılmış dozlarda arttırdıklarından, bir gereklilik haline gelmiştir (Kashyap vd., 2015).

Veriler zararlı kontrolü için kullanılan kimyasalların % 0.1'den az bir miktarının hedefine ulaşacağını göstermiştir. Dolayısıyla kullanılan tarım ilaçlarının % 99.9'undan fazlası toprağın, suyun ve ekosistemin atmosferini olumsuz yönde kirletebilecek çevre ortamlarına yönelme eğilimindedir (Pimentel, 1995).

İdeal bir pestisit formülasyonu çevrede ve bitkiler üzerinde minimum kalıntılar bırakmalı ve zararlı kontrolü için yeterli olacak mevcut miktarı herhangi bir zamanda sınırlayan olmalıdır. Kimyasalların bir polimerik matriksle enkapsülasyonu bu durum sağlanabilir. Polimer ile enkapsüle edilmiş formülasyonlar, yayılma aktivitesinde (Coffman vd., 1980), buharlaşma ve bozunma kayıplarını azaltmada (Schreiber vd., 1978) , sızmayı azaltmada (Baur, 1980) ve dermal toksisiteyi azaltmada (Riley, 1983) ticari formülasyonlara göre daha üstündür (Singh vd., 2009).

Kontrollü salım teknolojisi, etkinlik ve güvenliğini artırarak ve çevreye daha az zararlı hale getirerek pestisitlerin performansını artırabilecek formülasyonları geliştirme fırsatı sunmaktadır.

Kitosan, agrokimyasallar ve hedef emici yüzey arasındaki temas süresinin uzatılmasına yardımcı olan bitki yüzeylerine (örneğin yaprak ve saplar) kolayca emilir. Kitosan nanopartikülleri hücre zarı boyunca aktif molekül veya bileşiğin alımını kolaylaştırdığı bilinmektedir. Kitosan nanopartiküllerinin emilim artırıcı etkisi, nanopartiküller içinde bulunan aktif bileşenlerin moleküler biyoyararlanımını artırır (Tiyaboonchai, 2003). Bunlar dikkate alındığında bu avantajların kitosanın sürdürülebilir tarım alanında ilaç salınım sistemi olarak parlak bir geleceğe sahip olduğunu göstermektedir.

Celis ve arkadaşları, bir sulu çözelti içinde veya su ve toprak karışımı içinde mevcut olan klopuralid herbisidi için adsorban olarak kitosan ve kil (montmorillonit) bazlı bionano-kompozit malzeme kullanmıştır (Celis vd., 2012). Bionano-kompozitler, aktif maddenin anyonik formunun ve kitosanın katyonik formunun baskın olduğu pH seviyelerinde iyi herbisit adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Herbisit sulu solüsyondan uzaklaştırılması, bionanokompozitte daha yüksek bir kitosan konsantrasyonu kullanıldığında daha etkili olmuştur. Az orandaki asit pH'sında kompozitler tarafından etkili bir şekilde, topraktan klopuralid herbisidi adsorbe edilmiştir. Bu tür bir formülasyonun kullanımı, çevredeki anyonik pestisitlerin hareketliliğini sınırlayarak,

yüzey ve yeraltı su kütlelerinin kirlenme riskini azaltmaya yardımcı olabilir. Bu gözlemler, kitosanın, çevre koruma uygulamalarında kullanılabilecek herbisit biyoyararlanımını modifiye edebildiğinin açık bir göstergesi olmuştur (Kashyap vd., 2015).

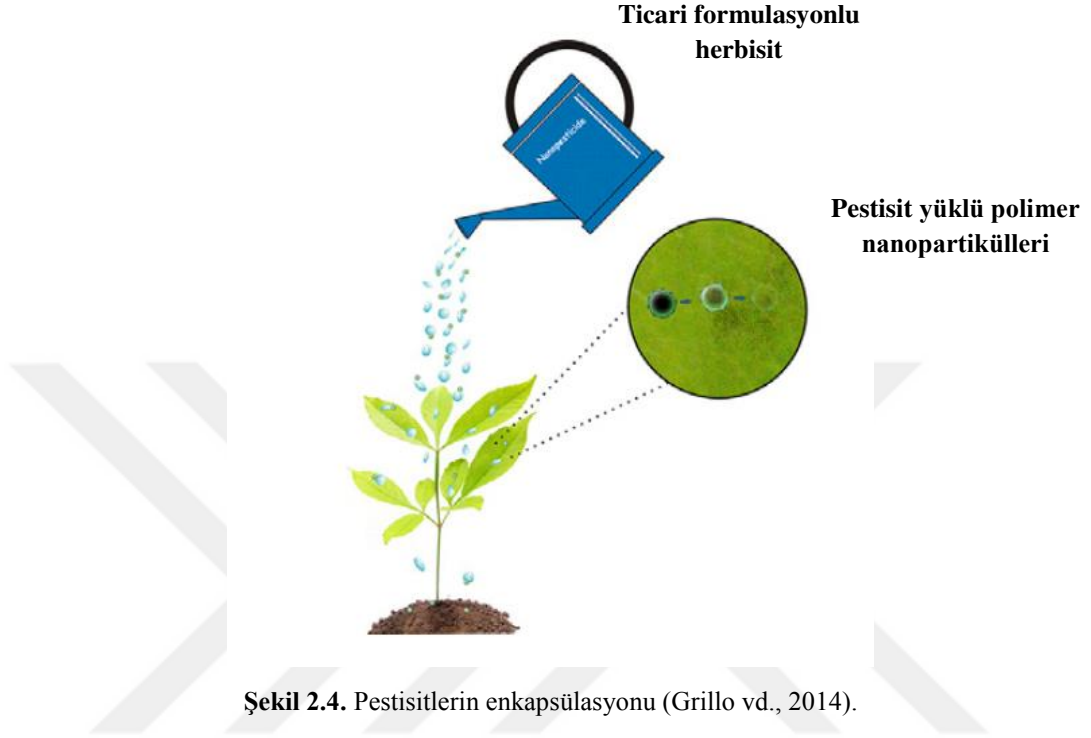
Aljinat bazlı formulasyonlarda sorbentlerin (bentonit, antrasit ve aktif karbon) kullanımı yeraltı sularının kirlenme riskini azaltan, topraktaki herbisidin hareketini azaltan ve geciktiren formulasyonlardan herbisitlerin salınım hızını daha da azaltmaktadır (Cespedes vd., 2007; Perez vd., 2001).

Su kalitesi ile ilgili birçok çalışma, sucul sistemlerin en önemli kimyasal kirletici sınıflarının pestisitler, hidrokarbonlar ve metaller olduğunu göstermiştir (Díaz vd., 2007). Son zamanlarda da, herbisitlerin yaygın kullanımı, çevre üzerindeki muazzam kirliliğinden dolayı artan bir endişe kaynağı olmuştur. Glifosat da zaman zaman yoğun kullanıldığı tarım alanlarında su kirleticileri olarak tespit edilmiştir (Tran vd., 2016).

Çevrede glifosat varlığı, su kaynaklarından çıkarılması için tekniklerin geliştirilmesi ihtiyacına neden olmuştur. Mevcut su arıtma yöntemleri arasında mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz, aktif kömür ile adsorpsiyon, kum kullanılarak filtrasyon ve biyolojik bozunma yer almaktadır. Bu prosedürlerin bazıları pahalıdır ve / veya büyük altyapı yatırımları gerektirir ve bazıları belirli kirletici maddelere özgüdür (Moreno Escobar vd., 2005). Sonuç olarak, alternatif düşük maliyetli tekniklere artan ilgi oluşmaktadır. Ucuz olmaları, kolay üretilmeleri ve iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olmaları polimerlerin kullanılması potansiyel olarak cazip bir seçenek olarak görülmelerini sağlamıştır (Feng vd., 2013).

Daha önceki çalışmalarda bazı tarım ilaçlarının sudaki kirliliklerini gidermek amacıyla kitosan ve aljinat biyopolimerleri kullanılarak hazırlanan membranlar diquat, difenzoquat ve paraquat gibi herbisitlerin sudan uzaklaştırılması için geliştirilmiştir (Moraes vd., 2013; Cocenza vd., 2012). Bu çalışmalar tarım ilaçlarının sudan giderilmeleri amacıyla yapılırken bazı çalışmalarda da su sistemlerine geçen tarım ilaçları miktarını azaltmak amaçlı olmaktadır. Bu çalışmalarda da yine giderimlerde kullanılan biyopolimerler kullanılmaktadır. Tarım ilaçlarının bu polimerlerle enkapsülasyonu ile yavaş/kontrollü formulasyonlarını elde edilerek su ve toprak sistemlerine sızmalar engellenmeye çalışılmaktadır (Şekil 2.4).

Pestisitlerin polimer veya polimer-kil kompozitleri ile enkapsülasyonu ile birçok avantaj sağlamaktadır. Bu yapılar pestisit aktivitesini korurken aynı zamanda salınım profilini değiştirerek doku ve genotoksitesini ve kirlilik oluşumunu engellemektedir.



Şekil 2.4. Pestisitlerin enkapsülasyonu (Grillo vd., 2014).

3. KİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

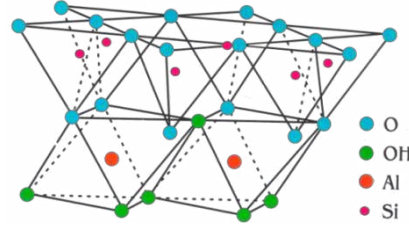
Killer; tane boyutu 0.02 mm'den daha küçük ince taneli sedimanlar olup; toprağımsı, belirli miktarda su katıldığında ise plastikliği artan, alumina ve silis içeriğı yüksek mineraller olarak bilinmektedir (Malayoğlu ve Akar, 1995). Kil mineralleri, silikat tetrahedra (SiO_4) ve oktahedra (Al, Mg ve Fe içeren) levhalarından oluşan katmanlı maddelerdir. Doğal kil mineralleri yaklaşık bir ile birkaç nanometre katman kalınlığına ve 30 nm'den birkaç mikrona kadar değişen yanal boyutlara sahip katmanlı yapısal birimlerden oluşmaktadır (Zhu vd., 2014). Killer genellikle belirli şartlar altında, feldspatların ayrışması veya volkanik kayaçların çözünmesinden, değişmesinden ortaya çıkmışlardır (Malayoğlu ve Akar, 1995).

Hiçbir zaman saf bir şekilde bulunmayan kilin içerisinde alüminyum silikatlarla birlikte, demir, magnezyum, potasyum, kalsiyum, sodyum, kuvars gibi mineraller "kil olmayan malzeme" yi, yani safsızlıkları oluşturmaktadırlar. Birçok kil mineralleri aynı zamanda organik madde ve suda çözünebilir tuzları da içerebilmektedir. Kil oluşumunda ana kayaç etkili olduğu kadar, taşıma, yıkama, kimyasal tepkimeler de etkili olmaktadır. Killerin değerlendirme olanaklarının araştırılmasında ya da kullanım alanlarının spesifikasyonlarına uygun kil üretiminde killerin bu minerolojik ve jeolojik özellikleri ön plana çıkmaktadır.

Gözenekli yapıya sahip olan killerin kullanım alanları inşaat endüstrisinden kağıt ve petrokimya endüstrisine; radyoaktif atıkların ve atık suların temizlenmesi; seramik ve çimento üretiminden bitkisel yağ, bira, şarap ve meyve suyu ağartmaya; diyafram, elektrot, deterjan, ilaç, sabun, katalizör, lastik ve plastik üretimi gibi çok geniş alanları kapsamaktadır (Murray, 1991). Asit aktivasyonu, termal işlem, iyon değişimi, hidrotermal işlem ve adsorpsiyon gibi yöntemlerle killerin mineralojik, reolojik, adsorplama ve kimyasal özellikleri istenilen doğrultuda değiştirilerek ileri teknoloji malzemeleri üretilmektedir (Murray, 1999, 2000).

3.1. Kaolin

Kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); başta granit ve diğer magmatik-volkanik kayaçların yerlerinde bozunmaları sonucu oluşan ve ana minerali kaolinit olan bir kildir. Kaolin, geniş bir kullanım yelpazesine sahip yumuşak beyaz bir mineraldir.



Şekil 3.1. Kaolinin yapısı (Grim, 1968).

Çoğunlukla Çin'de üretilen ince kil olan kaolin kili formunda bulunur; bu nedenle bu kil bazen "Çin kili" olarak adlandırılır. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi ideal bileşimi % 46.5 SiO₂; % 39.5 Al₂O₃ ve %14.0 H₂O barındırmaktadır (Hancıoğlu, 2015).

Geleneksel olarak kaolin, seramik, ilaç, tuğla, kaplanmış kağıt(kuşe kağıt), gıda katkı maddesi, diş macunu, kozmetik, beyaz akkor ışık ampüllerinde ışık yayıcı malzeme olarak ve birçok başka uygulamada bir dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır(Glenn ve ark., 2002). Kaolin aynı zamanda manevi rahatlık ve şifa amaçlı da kullanılmaktadır. Kaolinin en yaygın ve en büyük kullanımı kağıt endüstrisinde olup, kağıtta parlaklık oluşturan ana unsurdur. İşlenmiş kaolin formülasyonu bitki yüzeyinde birikme özellikleri ile ilgi ve bilginin artması nedeniyle organik olarak yetiştirilen bahçe bitkilerinin ayrılmaz bir parçası olarak kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda kaolin partiküllerinin toz formülasyonları bazı zirai ilaçlarda bir taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Sharma vd., 2015).

3.2. Boksit

Boksit, Tablo 3.1'de gösterildiği gibi hidrate alüminyum oksit mineralleriyle birlikte birçok safsızlık içeren (silika, demir oksit, titanyum oksit gibi), alümina üretiminde kullanılan bir cevherdir. Boksitin yapısında bulundurduğu minerallerin yüzey alanını önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca yüksek gözenekliliğe sahip olan bir madde olarak bilinmektedir. Altundoğan ve Tümen (2003) tarafından, atık sulardaki fosfatın giderimi üzerine yapılan çalışmada adsorbent olarak boksitin ham ve ısı ile aktifleştirilmiş olan kalsine formu kullanılmıştır. Boksitin fosfat adsorpsiyonunda pH'ın ve yüzey alanının önemli bir parametre olduğu bildirilmiştir (Altundoğan ve Tümen, 2003).

Tablo 3.1. Boksitin Kimyasal Bileşimi (Aksu, 2001)

Oksitler	Bileşim, %
Al ₂ O ₃	38 – 65
SiO ₂	0,5 – 12
Fe ₂ O ₃	3 – 30
TiO ₂	0,5 – 8
H ₂ O	10 – 34

3.3. İlaç Salınım Sistemlerinde Killer

Killer, ilaç endüstrisinde, malzemeler veya aktif içerik maddeleri olarak yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Eşzamanlı olarak uygulandıklarında, emilimini azaltan ilaçlarla etkileşime girebildikleri gözlenmiştir. Bu nedenle, bu etkileşimler, salınımın kontrolü ile ilgili olarak, teknolojik ve biyofarmasötik avantajlar elde etmek için kullanılabilir. Bu alanda, doğal kil, ticari kil, sentetik kil, kompozit kil-polimerler, nanokompozitler kil-polimerleri, filmler ve hidrojel kompozit kil-polimerleri gibi formülasyonlar, ilaçların salınmasını yavaşlatmak veya uzatmak için kullanılır ve sonuç olarak biyoyararlanımlarını artırırlar (Rodrigues vd., 2013).

Son zamanlarda özellikle farmasötik ve zirai ilaç endüstrisinde ilgi çekici hale gelen bir kullanımı olan, etken maddeye yavaş salınım özellikleri sunması için salınım sistemlerinde killer giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Salınım sistemlerinde mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için enkapsülasyon çalışmalarında polimerlerle de kullanılmaktadır.

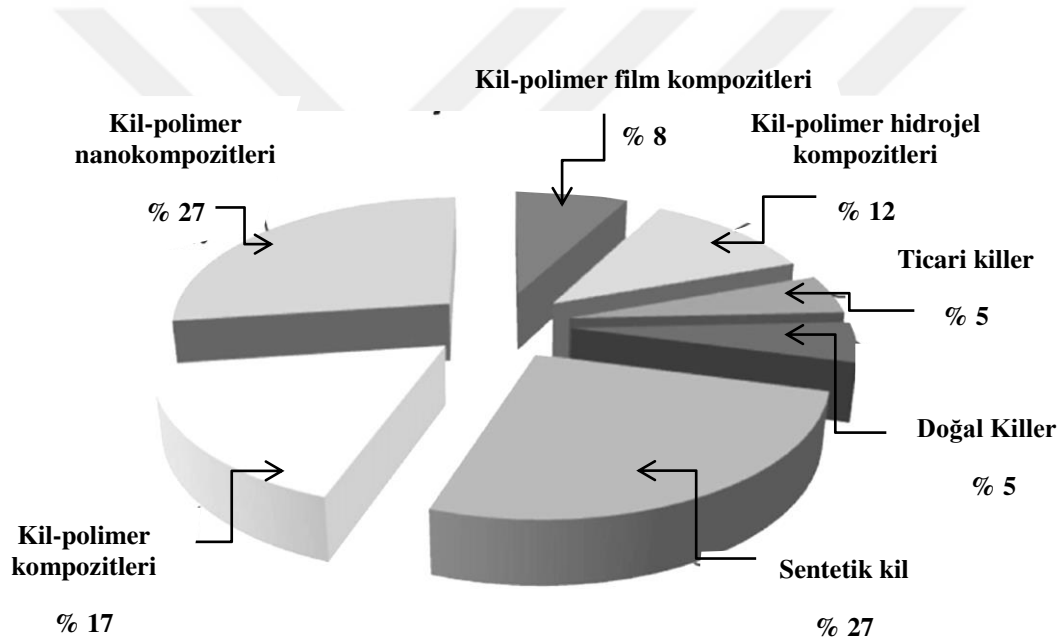
Yavaş salımlı formülasyonlar, yabancı otları ve zararlıları kontrol etmek için daha büyük herbisit dozlarının uygulanmasıyla sonuçlanan aktarım ve dağıtma mekanizmaları nedeniyle oluşan aktif bileşen kaybını azaltırken, aynı zamanda biyo-etkililiğin korunmasını amaçlamaktadır (Rodrigues vd., 2013).

Kil ve kil mineralleri ile ilaçlar arasındaki etkileşimler faydalı biyofarmasötik etkiler (çözünürlüğü iyileştirerek ve / veya ilaç salınımının profilini değiştirerek) oluşturabilmektedir (Aguzzi vd., 2007). Kil minerallerinin kullanımı geniş spesifik yüzey alanı, ilacın molekülleriyle etkileşime girme kapasitesi, ya yüzey adsorpsiyonu ya da iyon değişim reaksiyonları gibi özelliklerine bağlıdır (Price vd., 2001; Choy vd., 2007).

Lin ve arkadaşları, kolon kanseri tedavi etmek için kullanılan bir ilaç olan 5-flouracil'in oral formülasyonunda bir taşıyıcı olarak saflaştırılmış montmorillonit kullanımını, optimal zaman, sıcaklık, pH, konsantrasyon ve benzeri koşulları kontrol ettiğini bildirmişlerdir (Lin vd., 2002).

3.4. Pestisit Salınım Sistemlerinde Killer

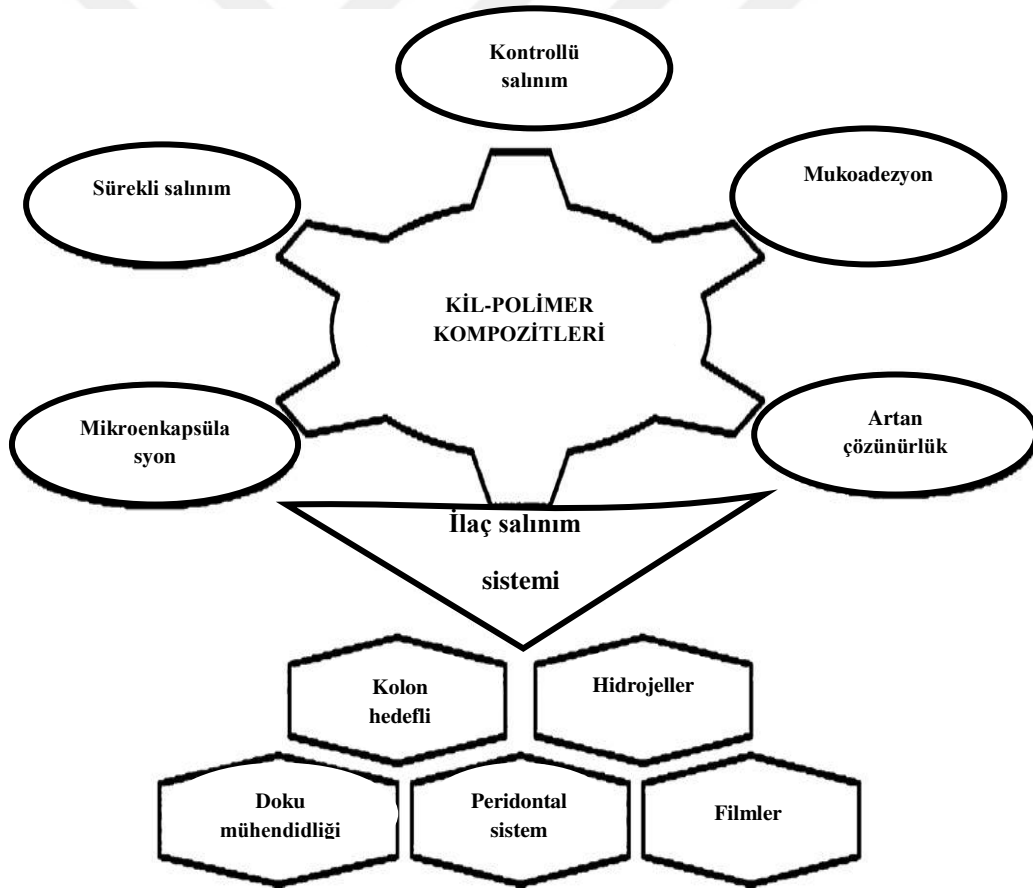
Şekil 3.2'de görüldüğü gibi kil ve kil mineralleri, yüksek adsorpsiyon gücü, modifiye edilme kolaylığı ve özel kolloidal özellikleri, ilaç salınım sistemlerinde ve katı yüklü pestisit formülasyonlarının tasarlanması için onları en uygun malzemeler haline getirmektedir (Lagaly, 2001).



Şekil 3.2. İlaç salınım sistemlerinde kullanılan kil ve kil mineralleri (Rodrigues vd., 2013).

Birçok organik pestisit zayıf bazdır. Kil mineral tabakaları üzerindeki metal iyonları ile değişim kabiliyetleri, bunların bazikliğine, yani çözeltideki pH'nın bir fonksiyonu olarak protonasyon derecesine bağlıdır. Yüzey asiditesi de proton kaynağı olabilir. Bu protonlar kil minerali üzerindeki değişim alanlarında mevcut olabilirler ama en önemlisi adsorptif ara katman katyonları etrafındaki hidrasyon su moleküllerinde yapılan proton transferidir. Bu işlem özellikle yoğun Al^{3+} ya da geçiş metal iyonları gibi çok değerli katyonların varlığında etkilidir (Lagaly, 2001).

Kil-pestisit etkileşimlerinin çeşitliliği hakkındaki bilgiler, çevresel kontrolün gerçek gereksinimlerini karşılayan yeni pestisit formülasyonlarının geliştirilmesinde yardımcı olmalıdır. Optimal bir pestisit formülasyonu minimum miktarda pestisit kullanıldığı



Şekil 3.3. Kompozitlerin amaçları ve farmasötik uygulamaları (Rodrigues vd., 2013).

formulasyonlardır ve bunlar çevreye dağılmış minimum pestisit ile doğru zamanda maksimum etki üretmektedir. Birçok pestisit yağ benzeri sıvı formda olmakta ve emülsiyonlar şeklinde uygulanmaktadır (Lagaly, 2001). Diğer formülasyonlar partiküllü madde veya polimer içerir. Bununla birlikte, pestisit formulasyonlarında taşıyıcılar olarak kil minerallerinin potansiyeli neredeyse kullanılmamaktaydı. Günümüzdeki çalışmalarda tek başına veya polimerler ile kontrollü salınım sistemlerinde ve pestisit formulasyonlarında adsorptif özelliklerinden dolayı Şekil 3.3'te gösterildiği gibi farklı alanlarda ve şekillerde kullanılmaktadırlar.

Polimerlerle modifiye edilen bentonitler, ara katman alanında adsorpsiyon bölgeleri sağlayabilir ancak parçacıkların etrafındaki polimerlerin dış yüzeyi çoğunlukla en önemli adsorpsiyon bölgelerini sağlar. Bununla birlikte, çoğu durumda, pestisit molekülleri, serbest kalmasını yavaşlatan polimer ağının boşluklarına hapsedilir (Gerstl vd., 1998).

4. ADSORPSİYON

Atom iyon veya moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına ‘adsorpsiyon’, katı maddeye (tutucu maddeye) ‘adsorbent’, katı yüzeyine tutunan maddeye ise ‘adsorbat’ denilmektedir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğundan dolayı, bir katı ya da bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanmaktadır (Choy vd., 1999).

Adsorpsiyonun oluşum mekanizması, sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküllerin, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılma şeklinde olmaktadır. Çözeltiden adsorbent üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye dek devam etmektedir. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde taşınımı durur ve kararlı hal durumunun şartları gerçekleşir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliği olarak bilinmektedir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir faktördür.

4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim göz önünde bulundurularak fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın sadece zayıf moleküller arası etkileşimlerle yüzeye tutunduğu bir adsorpsiyon türüdür. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf bağlar olan Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş ya da elektron paylaşımı yoktur. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması (desorpsiyonu) söz konusu olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun mevcut olduğu reaksiyonlardaki entalpi $\Delta H < 20$ kJ/mol’den küçük olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı veya çok tabakalı (multilayer) olabilir. Ayrıca düşük aktivasyon enerjisiyle ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş ya da paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal şartlar değişmediği sürece tersinmez bir reaksiyondur. Gerçekleştiği reaksiyonlardaki entalpisi $\Delta H \sim 400$

kJ/mol olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. Ayrıca yüksek aktivasyon enerjisiyle ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

4.2. Adsorsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorsiyona etki eden parametreler yüzey alanı, adsorbent türü, tanecik boyutu, karıştırma hızı, çözelti pH'sı, adsorbatın yapısı, çözünürlüğü, başlangıç konsantrasyonu ve molekül büyüklüğü, temas süresi ve sıcaklık olarak bilinmektedir. Adsorbent yüzey alanı ve gözenekliliğinin artması genellikle adsorpsiyonu da arttırmaktadır.

4.3. Adsorpsiyon Kapasitesi

Katı-sıvı sistemlerinde solüsyondan çözünmüş madde giderimi ile sonuçlanan adsorpsiyon olayında katı yüzey üzerine tutunma söz konusudur ve çözelti içinde kalan çözünmüş madde, katı fazda adsorbe edilen dinamik bir dengeye ulaşır (Cooney, 1999) Sabit sıcaklıktaki bir proseste adsorbatın sıcaklık ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak alınabilen adsorbat miktarı aşağıdaki denkleme göre bir adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (4.1)$$

Burada q_t (mg/g), belirli bir zamandaki (t) adsorbent kütle birimi başına düşen adsorbat miktarıdır; C_o ve C_t (mg/L) sırasıyla adsorbatın başlangıç ve t zamanındaki konsantrasyonudur, V (L), çözeltinin hacmidir ve m (g), adsorbent kütlesidir.

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller, optimum çalışma şartlarını belirlemede yardımcı olan ve sorpsiyon (adsorpsiyon/desorpsiyon) ve hız kontrol aşamalarını incelemek için kullanılır.

Yalancı-birinci dereceden kinetik model

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4.2)$$

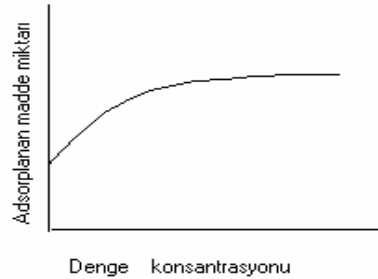
Yalancı-ikinci dereceden kinetik model

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.3)$$

Burada q_e , dengede birim miktar sorbent tarafından tutulan madde miktarı (mg/g), q_t , herhangi bir t anındaki birim miktar adsorbent tarafından tutulan madde miktarı (mg/g), k_1 , yalancı birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti (dk^{-1}), k_2 , yalancı ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir (g/mg.dk).

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Bir katı tarafından adsorblanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta adsorblayıcı tarafından adsorblanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu (veya basıncı) arasındaki bağıntıya **adsorbsiyon izotermi** denir (Şekil 4.1). Adsorbsiyon verileri genellikle “adsorbsiyon izotermi” şeklinde sunulur.



Şekil 4.1. Çözeltilerden adsorbsiyon için elde edilen tipik bir izoterm eğrisi (Ayar, 2001)

4.5.1. Langmuir İzotermi

Adsorbentin yüzeyinde adsorbatın tek tabakalı bir katman oluşturduğu ve adsorblanan moleküllerin bileşenlerine ayrılmadığını gösteren bir izoterm modelidir. Adsorbsiyon dengesi dinamiktir, yani bir dt zaman aralığında adsorblanan madde miktarı, katı yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir. Adsorbsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı da monomoleküler halde örtülü yüzeyle orantılıdır. Langmuir izotermi, katı ve sıvı fazlar arasındaki iyonların denge dağılımını temsil eder.

$$q_e = q_{\max} + b q_{\max} C_e \quad (4.4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (4.5)$$

Burada q_e , denge anında adsorban yüzeyindeki adsorbat derişimi (mg/g), C_e denge anında sıvı fazdaki adsorbat derişimi (mg/L), $q_{\max}$, birim ağırlıktaki adsorban yüzeyinin monomoleküler olarak tamamen dolması için gerekli adsorbat miktarı veya adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b Langmuir sabitidir.

4.5.2. Freundlich İzotermi

Genellikle, heterojen yüzey için adsorpsiyon özelliklerini tanımlamada kullanılan bir izotermdir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

$$\ln(q_e) = \ln(C_e) \frac{1}{n} + \ln(K_f) \quad (4.7)$$

Eşitliklerde yer alan q_e , denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve C_e adsorbatın sıvı fazdaki derişimidir (mg/L), K_f ve n , adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir.

5. PESTİSİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Bitkisel üretimi sınırlayan hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından bitkileri korumak, bu yolla tarımsal üretimi artırmak ve kalitesini yükseltmek amacıyla yapılan tüm işlemlere bitki koruma ya da zirai mücadele denir. Tarımsal üretimde zararlı, hastalık ve yabancı otların meydana getirdiği kayıpları önlemek için alınan çeşitli mücadele yöntemleri içinde, kimyasal mücadele yöntemi en fazla kullanılan yöntemlerdendir. Uygulanmasının kolay olması, ve kısa süre içinde belirli ve yüksek etkinlik göstermesi ve bu etkinliğin zamanla gözle görülebilir olması bu yöntemi, zararlılara karşı mücadelede birinci sırada düşünülen mücadele yöntemi yapmaktadır. Kimyasal mücadele yönteminde yararlanılan, kimyasal bileşiklere genel olarak pestisit, tarım ilaçları veya agrokimyasallar adı verilir. Pestisitler kendi aralarında genellikle hedeflendiği organizmaya göre sınıflandırılmaktadır. Böcek ve haşerelere karşı kullanılanlar 'insektisit' funguslara karşı kullanılanlar 'fungusit' yabancı otlara karşı kullanılanlar 'herbisit' yumuşakçalara karşı kullanılanlar 'mollusit' kemirgenlere karşı kullanılanlar 'rodentisit' olarak sınıflandırılmaktadır.

Tarımsal zararlılara karşı kullanılan pestisitler, dünya çapında büyük miktarlarda üretilip kullanılmaktadır. Ekonomik şekilde üretilmeleri ve kullanım kolaylığı nedeniyle yaygın ve bilinçsiz bir şekilde uygulanmaktadır. Pestisitler hedef organizmaların kontrolü için gerekli olan konsantrasyonların çok üstünde konsantrasyonlarda uygulanmaktadır, bu da onların liç ve süzme olasılıklarını arttırarak toprak, yeraltı ve yeryüzü sularındaki kirlilik riskini arttırmaktadır. Aynı zamanda yüksek konsantrasyonlarda uygulanan pestisit, uygulanan organizmada zamanla direnç oluşturarak organizmayı genetiği değiştirilmiş organizmaya dönüştüreceğinden mücadeleyi daha da zorlaştırmaktadır.

5.1. Pestisitlerin Çevredeki ve Topraktaki Davranışları

Pestisitler bir bölgeye uygulandıktan sonra çok farklı davranışlar sergileyebilmektedir. Tablo 5.1'de gösterildiği gibi pestisitler onların buharlaşarak atmosfere geçebilme, akış ve erozyonla yüzeysel sulara taşınabilme veya güneş ışığı ile fotodegradasyona uğrayabilme şeklinde davranışlar sergilemektedir. Toprağa geçen pestisit, bitkiler tarafından alınabilir, diğer kimyasal formlarına biyolojik olarak ayrışabilir veya bitki kök bölgesinin altındaki su ile birlikte toprağın derin kısımlarına sızabilmektedir. Buharlaşıp, sızan, degrade olan ya da

Tablo 5.1. Pestisitlerin Çevredeki Hareketleri ve Davranışları (Pierzynski vd.,1994)

Proses	Sonuç	Faktörler
Fiziksel sürüklenme	Rüzgar sebebiyle organik kimyasalın hareketi	Rüzgar hızı, püskürtme ucu büyüklüğü, fiziksel objelere uzaklığı
Buharlaşıma	Toprak, bitki ve sucul ekosistemlerden buharlaşma ile organik madde kaybı	Buhar basıncı, rüzgar hızı, sıcaklık
Adsorpsiyon	Bitki, toprak ve sedimentlerin birbirleriyle etkileşimi sonucu kimyasal maddenin kaybı	Kil ve organik madde içeriği, kil tipi, nem
Absorpsiyon	Organik kimyasalın bitki kökleri ve hayvanlar tarafından alınması	Hücre membran geçişi, etki süresi
Sızma	Organik kimyasalın toprak içerisinde yatay veya dikey yönde yer değiştirmesi	Su içeriği, makroporlar, toprak tekstürü, kil ve organik madde içeriği
Erozyon	Organik kimyasalın su veya rüzgarla taşınımı	Yağış, rüzgar hızı, kil ve üzerlerine absorbe olan organik kimyasallarla birlikte organik madde parçacıklarının boyutu

yüzeysel akış içerisinde yer alan belirli kimyasal madde miktarları, bölge şartlarına, iklime, yönetim yaklaşımlarına, toprak ve pestisit özelliklerine bağlı olmaktadır.

Şekill 5.1’de gösterildiği gibi fizikokimyasal özelliklerine, kullanım biçimlerine, bölgesel şartlara bağlı olarak bazı pestisitler, kök bölgesi doğrultusunda sızabilmekte ve belirli alanlarda yer altı sularını kirletebilme potansiyeli bulundurmaktadır. Bir pestisitın yeraltısuları için tehdit oluşturabilme durumunu etkileyen en önemli özelliklerden ikisi topraktaki kalıcılığı ve hareketliliğidir. Bir pestisitın kalıcılığı onun kimyasal ya da biyolojik degradasyona uğrayıp uğramamasına bağlıdır. Pestisitlerin yer altı sularını kirletme potansiyelini etkileyen önemli etmen olan pestisitın hareketliliğidir. Hareketliliği etkileyen şartlar; toprağın hacimsel yoğunluğu, fazla sulama ve yağış miktarı, pestisitın tutulma derecesi ve su ve organik karbon içerikleri gibi özellikleri içermektedir. (Pierzynski vd., 1994).

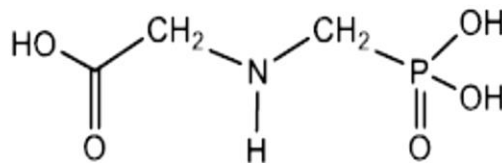
Organik kimyasalların kil ve organik maddelerle olan adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizması birkaç etkileşim ile gerçekleşmektedir. Bunlar, Van der Waals kuvvetleri,

hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimi, iyon değişimi, kovalent bağ, protonlaşma, ligand değişimi, katyon köprüsü, su köprüsü ya da hidrofobik bölünme gibi olaylar olabilmektedir. Birçok kirleticinin toprak ya da sediment tarafından adsorpsiyon/desorpsiyon olaylarının gerçekleşmesi bunların hareketliliğinin azalmasındaki en etkili açıklama olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon olayları, organik kimyasalların biyolojik faaliyetini, kalıcılığını, biyolojik ayrışmasını, sızma ve aynı zamanda buharlaşmasını da etkileyebilmektedir. Bir organik kimyasal üzerindeki fonksiyonel grupların tipi ve yapısı geniş ölçüde onun adsorbe olabilme kabiliyetini etkilerken, topraklardaki kil, metal oksit yüzeyler ve organik madde, organik kirleticilerin de adsorpsiyon/desorpsiyon olaylarından sorumlu olan baskın materyallerdir (Pierzynski, 1994). Kil minerallerine adsorpsiyon, topraklardaki pestisitlerin davranışını ve akıbetini etkileyen en önemli faktörlerden biri gibi görünmektedir (D. Marina vd., 2006).

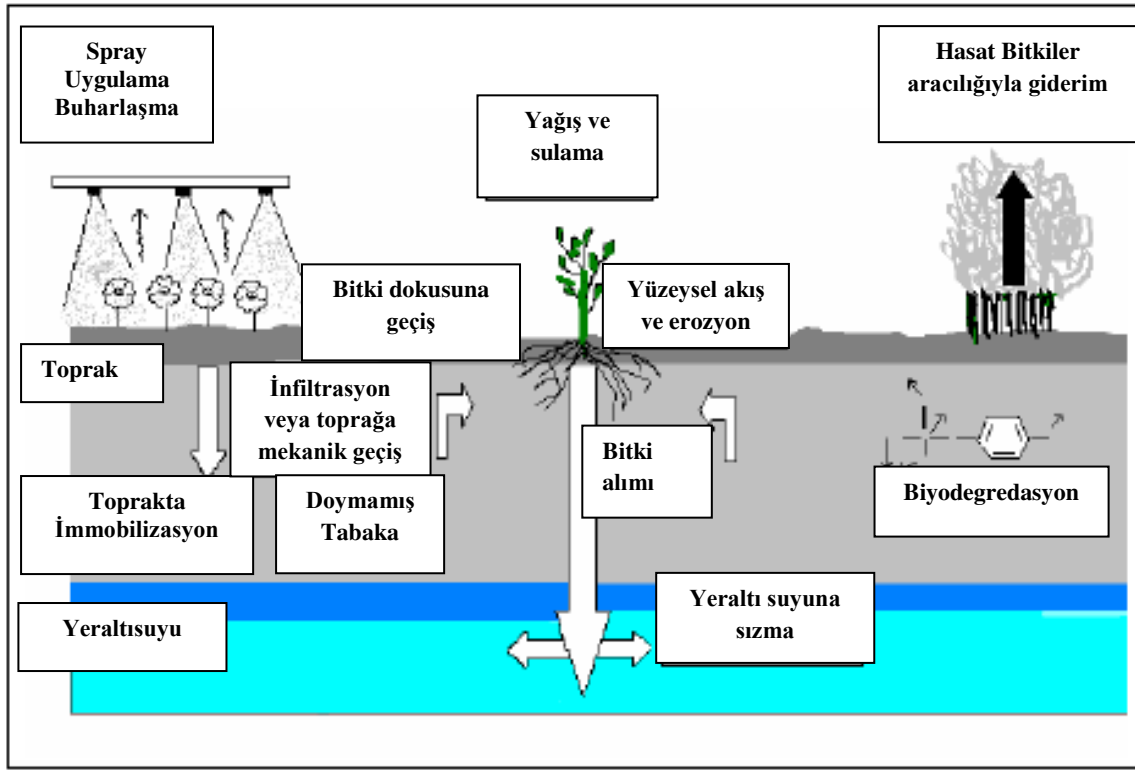
5.2.Glifosat

Glifosat herbisidi, N- (fosfonometil) glisin, 1974 yılında tarımsal üretim alanlarında yabancı ot kontrolü için kullanılan geniş spektrumlu bir biyosiddir (Benbrook, 2016). Roundup'daki (Monsanto Corporation) aktif madde olan glifosat dünyada en yaygın kullanılan herbisit haline gelmiştir. Glifosat, bitkilerin yaprakları tarafından alınıp, bitkinin içinde taşınan ve birkaç gün sonra bitki ölümüne sebep olmaktadır.

Glifosat çeşitli katkı maddeleri ile (Li vd., 2005), özellikle de etken maddenin bitkilerde alınmasını ve translokasyonunu arttırmak için polioksietilen amin (POEA) gibi sürfaktanlar ile formüle edilir. POEA ile formüle edilen ve en iyi bilinen ürün Roundup®'dır (Benbrook, 2016).



Şekil 5.2. Glifosatın kimyasal formülü (FAO Specifications and Evaluations for Glyphosate, 2014).



Şekil 5.1. Pestisitlerin topraktaki davranışı (Pierzynski ve diğerleri, 1994).

Genellikle glifosatın ve bir katyonun deprotonlanmış asidinin bir tuzu olarak (izopropilamin veya trimetilsülfonyum) formüle edilmektedir ve bu formülasyonları tarımsal ve tarım dışı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı ürünler için (örneğin, buğday, arpa, baklagiller, hardal, keten, yem bitkileri) yaprak kurutucu olarak, yol, cadde ve kaldırımlar üzerinde seçici olmayan yabancı ot kontrolü, ormancılık ekim alanlarındaki uygulamalarda, birçok ekin için yapılan alan hazırlığında kullanılmaktadır (Harry Vereecken, 2005).

Glifosat ürünleri öncelikle geleneksel tarım bitkilerinin ekilmesinden önce ve genetik olarak değiştirilmiş glifosata dirençli ekinlerin ekilmesinden sonra kullanılır (Duke ve Powles, 2009). Geleneksel tarım ürünlerinde bir hasat yardımcısı olarak kullanımı giderek artmıştır (Goffnett vd., 2016). Tarımsal üretimde glifosat, hem sanayileşmiş hem de gelişmiş ülkelerde artık yaygın olarak kullanılmaktadır (Benbrook, 2016). Glifosatın yoğun kullanımı, artan bitki ve çevre artıkları ile sonuçlanmıştır.

Glifosat uçucu olmayan, fotokimyasal olarak bozunmayan ve havada stabil olan bir herbisittir (Laitinen, 2009). Şekil 5.2'deki glifosat kimyasal formülünde görüldüğü gibi

molekülündeki inert C-P bağı nedeniyle bozunmaya oldukça dirençlidir (Chekan vd., 2016). Bununla birlikte, genellikle ölü bitki materyali ve topraktaki çeşitli mikroorganizmalar tarafından ilk ayrışma ürünü olan aminometil fosfonik asite (AMPA) parçalanır (Mamy vd., 2016). Ayrıca, glifosatın ayrışması, canlı bitkilerde olduğu kadar topraklarda da meydana gelir (Arregui vd., 2004), böylece hem glifosat hem de AMPA kalıntıları bitki ürünlerinde bulunabilir.

Glifosatın Toprak ve Su Sistemlerindeki Davranışı

Geçmişte glifosat, toprağın içinde hareket etme ve su kaynaklarını kirlenme bakımından nispeten düşük bir potansiyele sahip olduğundan yer altı suları ve yüzey suları için bir problem olarak görülmemiştir (Monsanto, 2002, 2014; Sihtmäe vd., 2013).

Bununla birlikte, glifosat ve metaboliti AMPA'nın bir kısmı kil ve organik maddeye bağlı olmasına rağmen şiddetli yağmurlardan sonra yeraltı sularında çözünmüş fazda tespit edilmiştir (Maqueda vd., 2017; Rendón-von Osten ve Dzül-Caamal, 2017).

Yağmur ve erozyon ile çözünmüş veya partikül halinde olabilecek glifosat ve metaboliti AMPA'yı toprak partikülleri yüzey sularına taşıyabilir (Maqueda vd., 2017; Rendón-von Osten ve Dzül-Caamal, 2017; Wang vd., 2016; Yang vd., 2015). Ayrıca yüzey suyunda çözünmüş olarak bulunan glifosat ve AMPA, alt sedimanlara sorpsiyonu gerçekleştirebilmektedir.

Glifosatın yoğun ve geniş ölçekli kullanımı, çevrede ve yenilebilir ürünlerde birikmesi nedeniyle son yıllarda glifosat ve AMPA'nın toprak ve su kalitesi ile bitki, hayvan ve insan sağlığı üzerindeki zararlı yan etkileri ile ilgili bazı önemli kaygılar ortaya çıkmıştır (Van Bruggen vd., 2018).

Glifosat yapısında bulundurduğu üç fonksiyonel grup (fosfonik asit, karboksilik asit, sekonder amin) kil minerali yüzeyi ile etkileşime girebilmektedir. Farklı uygulama yöntemleri ve hava koşullarından dolayı, önemli miktarda glifosat toprağa ulaşmaktadır. Glifosatın kök bölgesinden drenaj sularına ve yeraltı sularına sızması yönünde endişeler bulunmaktadır. Bu sızıntıların da glifosatın ıslak zeminlerde uygulanmasından kısa bir süre sonra yüksek yağış olaylarından kaynaklanabildiği belirtilmiştir. Avrupa'da yeraltı sularındaki glifosat konsantrasyonları zaman zaman izlendiği de bildirilmiştir (Harry Vereecken, 2005).

Toprak ve sedimentlere sorpsiyonu çevredeki glifosat davranışını kontrol ederken aynı zamanda yeryüzü ve yeraltı sularını kirletme potansiyelini de etkilemektedir. Glifosat sorpsiyonunun esas olarak katyon değişim kapasitesi, kil ve organik karbon içeriği ve pH ile kontrol edildiği görülmüştür. Toprak ve sedimentler üzerine glifosat adsorpsiyon mekanizması topraktaki değişebilen polivalent katyonlar ile glifosatın fosfonat grubu arasında kompleks oluşumu ile açıklanmaktadır (Dollinger vd., 2015).



6. GLİFOSAT ADSORPSİYONU VE PESTİSİTLERİN ENKAPSÜLASYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETİ

6.1.Glifosat Adsorpsiyonu ile İlgili Literatür Özeti

Glifosat herbisidinin adsorpsiyonu bir kumlu balçıktan daha çok bir kil balçık toprağına daha kolay adsorbe olduğu ilk olarak Sprankle ve diğerlerinin 1975'te yaptığı çalışmada bildirilmiştir.

Hensley ve diğerleri 1978'de toraktaki glifosatın davranışı üzerinde katyonların etkisini incelemişlerdir ve glifosatın Fe^{3+} ve Al^{3+} doymuş topraklar tarafından inaktivasyonunun glifosatın şelasyonundan kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Shoval ve Yariv (1979), Fe^{3+} ve Al^{3+} katyonları ile doyurulmuş monmorillonit kilini kullanarak kızıl ötesi spektrofotometri ile birkaç glifosat-katyon kompleksini incelemişlerdir ve bu komplekslerin kil minerallerinin ara katmanlarında olduğu sonucuna varıldığı bildirilmiştir.

Bentonit kiline katyonların ilavelerinin, aşağıdaki sırayla glifosatın adsorpsiyonunu arttırdığı gösterilmiştir: $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Mg^{2+} < Fe^{3+} < Al^{3+}$. Yazarlar, katyonların, kil mineralleri üzerinde yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşturmada yardımcı olduğunu ileri sürdükleri bildirmiştir (Glass, 1987).

Bojemueller vd., 2001'de yaptığı bir çalışmada metolaklor pestisidinin moleküllerinin bentonit kiline adsorpsiyonu, kilin kalsinasyonu ile arttırıldığı bildirilmiştir. Kalsinasyonu sonucu yüzey modifikasyonunun gerçekleştirilmesi ile alüminyum iyonlarının veya oligomerik hidroksialümin katyonların zenginleştirilmesinin organik moleküllerin adsorpsiyonunu değiştirmesi olarak açıklanmıştır.

Çin'deki üç farklı toprak üzerinde glifosatın adsorpsiyonunda fosfatın etkisi incelenmiştir. Glifosatın toprağı adsorpsiyonunun toprak özelliklerine bağlı olduğu ve Fe ve Al oksitleri, kil içeriğı yüksek olan toprakların glifosat uygulamasından sonra glifosatu adsorbe ederek çevresel riskini azalttığı bildirilmiştir. Toprakta glifosat ve fosfat varlığında ikisinin toprağı adsorpsiyonunda bir rekabet olduğu ve fosfatın bu rekabette daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Fosfat içeriğı daha yüksek olan toprağı glifosat uygulandığında

topraktan yeraltı ve yeryüzü sularına transferinin olacağı ve bu durumun da çevresel riski arttıracığı düşünülmüştür (Wang vd., 2005).

Bazı toprak örneklerinin ve kaolin, montmorillonit, bentonit killerin ısı ile aktiveleştirildikten sonra yapılarındaki mineral değişimlerini belirlemek için, organik madde içeriği, pH, pH_{pzc}, değişebilen katyonlar ve katyon değişim kapasiteleri (CEC) üzerine ısıtılmanın etkisini ve glifosat adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üç farklı toprak örneği ve Isının kil ve toprak yapısı üzerindeki etkileri ve ayrıca glifosat adsorpsiyonu da FTIR ile analiz edilmiştir. Toprak ve killerin ısıtılması sonrası glifosat adsorpsiyonuna etkileri ilk defa bu çalışmada denenmiştir. Isıtılma işlemi 280, 400 ve 650 °C sıcaklıkları kullanılarak kül fırınında 15 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Isıtılmayan ve ısıtılan kil ve toprak örneklerinin glifosat adsorpsiyonunda kullanılmıştır. En büyük FTIR spektrum değişimleri, numuneler 650 ° C'de ısıtıldığında ortaya çıkmaktadır. Bu durum kaolin ve bentonit örneklerindeki dehidroksilasyon zirvesinin bu sıcaklığa yakın olması ile açıklanmıştır. Çalışmada kil örneklerinin 650 °C'de ısıtılmaları sonucu yapıları incelendiğinde hepsinde de organik madde içeriğinin neredeyse tükendiği, kaolinde değişebilen Al⁺³ konsantrasyonu ve CEC artarken montmorillonit ve bentonitte azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda kaolinde Na¹⁺ ve K¹⁺ katyonları azalırken diğer örneklerde konsantrasyonları artmıştır. pH artışlarında değişebilen Na¹⁺ ve K¹⁺ katyonları etkiliyken pH azalmalarında yapısal mineral değişimleri önemli olmuştur. Toprak ve killerin ısıtılmasından sonra pH_{pzc}'deki artış, organik maddenin tükenmesine ve Na¹⁺ ve K¹⁺ 'daki artışa bağlanmıştır. Glifosat ve kaolin arasındaki etkileşimlerin ısıtılma sonrası arttığı ve kaolindeki metaller ve glifosatın fosfat grupları aracılığıyla meydana geldiği bildirilmiştir (Santana vd., 2006).

Bazı toprak ve kil gruplarına glifosat adsorpsiyonuna fosfat ile adsorpsiyon yarışı ve pH etkisi incelenmiştir. Glifosat adsorpsiyonunu, toprak örneklerinde CEC ve içerdikleri kil miktarına, kil örneklerinde yüzey alanlarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Topraklardaki organik maddenin glifosatın adsorpsiyonunda ikincil bir role sahip olduğu belirtilmiştir. pH arttığında topraklarda (Londrina, Florai) ve killeri üzerinde (montmorillonit, kaolinit) glifosat adsorpsiyonunda azalma meydana gelmiştir. Topraklardaki glifosat ve fosfat arasındaki rekabetçi adsorpsiyonun, kolay gerçekleşmeyen glifosatın fosfat tarafından yer değiştirmesinin, kil, CEC ve pH miktarıyla ilişkili olduğunu göstermiştir (Cruz vd., 2007).

Dünya çapında büyük miktarlarda pestisitler üretilmekte ve kullanılmaktadır, bazıları toprak ve su sistemlerine ulaşmakta olduğu bilinmektedir. Her çeşit yabancı otlara karşı etkili olan ve uzun yıllardan beri kullanılan seçici olmayan glifosat herbisidinin de suda bir kirletici olarak bulunabileceğinden ve çıkarılması için prosedürler gerekli olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle su örneklerinde bulunan glifosatın adsorpsiyonu için kitosan, aljinat, kitosan/aljinat kombinasyonu ile hazırlanan biyopolimerik membranların kullanımı bu çalışmada incelenmiştir. Farklı membranlar tarafından glifosat adsorpsiyonunun kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Membranların, membran çözünürlüğü, şişme, mekanik, kimyasal ve morfolojik özellikler bakımından karakterize edilmiştir. Kinetik deney sonuçları adsorpsiyon dengesine 4 saatte ulaşıldığını ve en iyi adsorpsiyonu kitosan membranlarının (10.88 mg-glifosat / g-membran) gösterdiğini ve bunu takiben kitosan/aljinat membranlarının (8.70 mg-glifosat / g-membran) gösterdiği ve aljinat membranının bu herbisit için herhangi bir adsorpsiyon kapasitesi göstermediği gözlemlenmiştir. Membranların fiziko-kimyasal karakterizasyonu, sudaki çözünürlüklerinin düşük olduğunu göstermiştir, bu da membranların kararlı ve suda çözünmediğini göstermektedir. Ayrıca SEM ve AFM analizleri, kitosan ve kitosan/aljinat membranlarının yüzeyinde glifosat varlığını gösteren kanıtlar sunmuştur. Sonuçlar, glifosat herbisitinin kitosan membranlar tarafından adsorbe edilebildiğini ve önerilen membran bazlı metodolojinin glifosatla kontamine olmuş bir su örneğinden giderimi için başarılı bir şekilde kullanıldığını göstermiştir. Biyopolimer membranlar bu nedenle potansiyel olarak tarımsal kimyasalları su kaynaklarından uzaklaştırmak için çok yönlü bir yöntem sunduğu bildirilmiştir (Carneiro vd., 2015).

6.2.Pestisitlerin Enkapsülasyonu ile İlgili Literatür Özeti

Herbisitlerin farklı tiplerde aljinat bazlı kontrollü salım formülasyonları tatlı su sistemlerinde uygulanmak üzere geliştirilmiştir (Bahadır, 1987). Bu formülasyonlardan ve ıslatılabilir toz formülasyonlarından (geneleksel kontrol) herbisitlerin salınım hızları ve mekanizmaları karşılaştırıldığında ıslatılabilir toz formülasyonlardan salınım bir gün içinde tamamlanırken Ca-aljinat formülasyonlarından salınımın iki haftaya kadar sürdüğü gözlemlenmiştir. Herbisitlerin aljinat bazlı formülasyonları, formülasyondan herbisitlerin salınımını geciktirmiştir (Pfister vd., 1986).

Keten tohumu yağı, kaolin ve aljinat bazlı bir herbisit (metribuzin) granül formülasyonu, aynı zamanda metribuzin salım oranını da önemli ölçüde azaltmıştır. Formülasyonda yağ / metribuzin oranı, formülasyonun kurutulma sıcaklığı ve kurutulmuş formülasyonun eskimesi de dahil olmak üzere salım oranını çeşitli faktörler etkilemiştir. Aljinat ile birlikte lignin kullanımı da azaltılmış salım oranlarına sahip granüler bir formülasyon ortaya koymuştur (Pepperman vd., 1993;1995).

İmidacloprid pestisidi için taşıyıcı sistem olarak aljinat ve kitosanın mikro kapsülleri hazırlanıp, karakterize edilmiştir. Elde edilen partiküllerin kararlı oldukları ve yaklaşık % 82'lik bir enkapsülleme verimliliğine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Salınım çalışmalarında, kapsüllü insektisit serbest bırakılma süresinin, serbest insektisit ile karşılaştırıldığında sekiz kat daha uzun olduğu ve aljinat ve kitosan konsantrasyonlarındaki değişimlerin salım profilini etkilediği gösterilmiştir (Guan vd., 2008).

Çevre ve sağlık ile ilgili tehlikeleri kontrol etmek için aljinat-nişasta-thiram bazlı boncuklardan thiram fungusidinin salınım çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan formülasyonlardaki nişasta muhtevastaki artışın, thiram salımının yüzdesini arttırdığı ve aljinat muhtevastaki ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonundaki artışın da, thiram salınımını azalttığı sonucuna varılmıştır. Bu boncuklardan thiram fungusidinin salınımı, çevre, ekosistem ve sağlık tehlikelerini kontrol etmek için tarımsal kimyasalların kullanılmasının birincil gerekliliğini tamamlayarak, çok kontrollü ve sürekli bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu nedenle bu polimerik boncuklar, pestisitlerin güvenli kullanımı, daha iyi salınımları ve toksik etkilerini azaltmak için kullanılabilecekleri bildirilmiştir (Singh vd., 2009).

Kontrollü salım formülasyonlarından pestisitlerin salınması, tarımsal kirliliği azaltmak için en iyi strateji olarak görülmektedir. Bu strateji düşünülerek yapılan bu çalışmada, neem yaprak tozu (NLP) ve kaolin ve bentonite dayalı pestisit salınım sistemleri içerdiği kil miktarı değiştirilerek geliştirilmiştir. Elde edilen boncuk yapılarındaki NLP, boncukların şişmesini artırırken kaolin veya bentonit şişmeyi azaltmıştır. Kaolin ve bentonitin kullanımı ile fungusidin kontrollü bir şekilde salınması, çevre, ekosistem ve sağlık tehlikelerini kontrol etmek için tarımsal kimyasalların kullanımındaki birincil gerekliliği sağlamıştır (Singh vd., 2010).

Silva ve diğerleri, paraquat uygulaması için aljinat / kitosan nanopartiküllerini taşıyıcı sistem olarak kullanmışlardır. Paraquatın aljinat / kitosan nanoparçacıkları ile

birleşmesinin herbisitın salım profilini değiştirmesinin yanı sıra toprakla etkileşimini de değiştirdiğini ve bu sistemin paraquatın kaynaklanan olumsuz etkilerin azaltılmasında etkili olabileceğini göstermiştir (Silva vd., 2011).

Dünya çapında yaygın olarak kullanılan, hızlı etki gösteren ve seçici olmayan bir herbisit olan paraquat, suda çözünürlüğü, toprağa adsorpsiyonundan ve hedeflenmeyen organizmalarda toksisite problemlerinden dolayı kullanımını daha güvenli hale getirebilmek ve toksisitesini azaltmak amacıyla paraquat bazlı kitosan ve sodyum tripolifosfattan (TPP) oluşan nanopartiküller hazırlanmıştır ve karakterizasyonları incelenmiştir. Paraquatın nanopartiküller ile etkinlik ilişkisi % 62 olarak hesaplanmış olan formülasyonun sitotoksisite ve genotoksisite analizleri incelendiğinde nanokapsüllenmiş herbisitın saf bileşikten daha az toksik olduğu, yabancı otları kontrol etme potansiyeline sahip ve aynı zamanda çevresel etkileri azalttığı bildirilmiştir. Herbisit aktivitesi incelendiğinde de paraquatın enkapsülasyondan sonra etkinliğini koruduğu ve nanopartiküllerdeki paraquatın kapsüllenmesinin insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltmada yararlı bir araç sağlayabileceği ve bu nedenle formülasyonun tarımda kullanım potansiyeli taşıdığı sonucuna varıldığı bildirilmiştir (Grillo vd., 2014).

7. MATERYAL VE METOT

7.1. Materyaller

Bu çalışmada kullanılan glifosat etken maddesi (%98.5 saflıkta) Cansa Kimya firmasından temin edildi. Daha önce başka çalışmalarda kullanılan ve öğütülmüş olan -200+325 mesh fraksiyonlu boksit örneği, çalışma boyunca oda sıcaklığında plastik kaplarda muhafaza edildi.

Glifosat analizinde kullanılan sodyum nitrit (Chemsolute,1359), potasyum bromür (Tekkim, TK.201777), sülfirik asit (Tekkim TK.170581), adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kaolin (Sigma, 60609), enkapsülasyon deneylerinde kullanılan %75-85 saflıktaki kitosan (Sigma, 448869), sodyum aljinat (Sigma, 180947), asetik asit (Merck, 10063), gluteraldehit (Merck, 820603), sodyum tripolifosfat (Sigma, 238503), kalsiyum klorür (Sigma, 449709) analitik saflıktadır. Deney ortamlarının pH ayarlamalarında kullanılan sülfirik asit, sodyum hidroksit (Genova, GNV-10205), hidroklorik asit (Merck, 100317) analitik saflıktadır. Spektrofotometrik analizlerde küvet olarak quartz küvet kullanıldı. Numunelerin analizi öncesi uygulanan filtrasyon işlemi için S&H marka membran filtre (125 mm, mavi bant) kullanıldı.

Çalışmada yapılan tartım işlemleri 0.001 g'lık hassasiyetine sahip bir terazi (Radway, WPS 360K11) ile gerçekleştirildi. Çözeltilerin hazırlanması aşamasında katıların çözücü ortamında çözünmesini hızlandırmak amaçlı ve enkapsülasyon çalışmasında jel ortamının oluşması için manyetik karıştırıcı kullanıldı.

pH ayarlama ve okumaları için Hanna marka pH metre kullanıldı. Gerekli olduğunda pH metrenin kalibrasyonu üç noktalı olarak yapıldı. Çalkalama işlemleri için sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu (Termal laboratuvar aletleri) kullanıldı. Glifosat etken maddesinin analizi için UV-1800 Shimadzu model UV spektrofotometre kullanıldı.

Adsorpsiyon deneylerinde kaolin ve boksit örneklerinin ham formları ile birlikte kalsine formları ile çalışılacağı için kalsinasyon işlemleri için yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen kroze ve krozenin boyutuna uygun kroze maşası, kül fırını (Nükleon, NKF-007) cihazı kullanıldı.

7.2. Metot

7.2.1. Glifosat Analizi

Bu çalışmada glifosat etken maddesi spektrofotometre cihazı ile tayin edildi. Glifosat etken maddesinin analizi daha önce bazı çalışmalarda kullanılan spektrofotometrik bir yöntem ile gerçekleştirildi (Peng vd., 2007; Chen vd., 2016). Kullanılan bu analiz yöntemi daha önce yapılan bazı çalışmalarda glifosat analizinde kullanılan bir yöntem olup diğer yöntemlere göre daha az maliyetli olduğundan ve ayrıca hızlı bir şekilde sonuç verdiğinden tercih edildi. Glifosat analizi için 240 nm dalga boyu kullanıldı. Bu yöntem kullanılarak analiz edilebilecek glifosat konsantrasyon aralığı ve çözeltisinin hacmi ön denemeler yapılarak belirlendi.

Glifosat analizi için üç tane çözelti(Ç_1 , Ç_2 , Ç_3) kullanıldı;

Ç_1 : 250 g/L'lik Potasyum bromür çözeltisi (KBr),

Ç_2 : 6.99 g/L'lik Sodyum nitrit çözeltisi(NaNO_2)

Ç_3 : % 50 Sülfirik asit çözeltisi (H_2SO_4)

Çözeltiler distile su kullanılarak küçük hacimlerde hazırlandı.

Analiz yöntemi

Glifosat etken maddesinin 1 g/L konsantrasyonundaki stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti kullanılarak uygun seyreltmelerle, kullanılan analiz yönteminde analiz edilebilecek glifosat konsantrasyon aralığını belirlemek için standart çözeltiler hazırlandı. Glifosat analizinde her bir konsantrasyondan paralel çalışmak amaçlı, üç tane olacak şekilde 10 ml alınarak 50 ml'lik falkon tüplere aktarıldı. Kör almak için de 10 ml distile su alınarak 50 ml'lik falkon tüplere aktarıldı. Daha sonra tüplere, hazırlanan analiz çözeltilerinden mikropipet kullanılarak sırasıyla Ç_1 çözeltisinden 1 ml, Ç_2 çözeltisinden 0.2 ml, Ç_3 çözeltisinden 1 ml eklendi. Tüplerin hacmi 20 ml olacak şekilde her birine 7.8 ml distile su ekledikten sonra ağızları kapatılarak 20 dk beklendi. Bu süre sonunda 240 nm'ye ayarlanmış spektrofotometrede kör alındıktan sonra örnekler analiz edildi ve paralel çalışılan örneklerin absorbans değerlerinin ortalaması alınarak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Bu kalibrasyon grafiği çalışma boyunca tüm aşamalardaki glifosat analizi için kullanıldı.

7.2.2. Adsorpsiyon Aşaması

Bu aşamadaki deneyler kil örneklerinin ham ve kalsine formları kullanılarak gerçekleştirildi. Glifosat etken maddesinin, kil örneklerinin yüzeyine maksimum adsorpsiyonu için gerekli optimum şartların belirlenmesi için deneyler yapıldı. Optimum şartların belirlenmesinde Adsorbent türü ve miktarı (kil örnekleri), adsorbat konsantrasyonu (glifosat), pH, sıcaklık, çalkalayıcının çalkalanma hızı ve süresi parametreleri kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri 250 ml'lik şilifli erlenlerde 50 ml glifosat çözelti hacmi kullanılarak gerçekleştirildi.

Kil örneklerinin aktifleştirilmesi

Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan kil örneklerinin kalsine formlarını elde etmek için numunelerin konulacağı krozelerin sabit tartımı, 3 adet porselen kroze 900 °C'ye ayarlanmış kül fırınına konarak 1,5 saat boyunca gerçekleştirildi. Krozeler, kül fırınından kroze maşası ile alınıp neminin alınması için soğuyana kadar desikatörde bekletildi. Sabit tartımı yapılan krozelerin her birine 5 gr kil numunesi konularak kalsinasyon işlemi, 600 °C'ye ayarlanmış kül fırınında 2 saat boyunca gerçekleştirildi. Kil numunelerini barındıran krozeler kül fırınından kroze maşası ile alınıp neminin alınması için soğuyana kadar desikatörde bekletildi. Daha sonra dolu krozelerde kalan kil numunelerinin miktarını belirlemek amacıyla dolu krozelerin tartımları yapılarak kütle kayıpları belirlendi. Bu işlemler her iki kil numunesi olan boksit ve kaolin için ayrı ayrı gerçekleştirildi. Kil numunelerinin elde edilmiş olan kalsine formları adsorpsiyon deneyleri için üstü parafilm ile kapatılmış cam malzemelerde, oda sıcaklığında tutuldu.

Optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi

- Adsorbent türü olarak bu çalışmada ham kaolin, ham boksit, kalsine kaolin, kalsine boksit (KB) kil örnekleri kullanıldı.
- Optimum pH değeri belirleme çalışmaları çözeltilerin ilk pH'sı (pH_0), sülfirik asit veya sodyum hidroksit eklendikten sonraki pH'sı (pH_1), kil örnekleri eklendikten sonraki pH'sı (pH_2) ve 24 saat çalkalama sonrası ölçülen pH (pH_s) değerleri kullanılarak yapıldı ve bu değerler göz önünde bulundurularak gerçekleştirildi. pH ayarlamaları için 0,1 N sülfirik asit ve 0,01 N sodyum hidroksit kullanıldı.

Yapılan adsorpsiyon deneyleri ile glifosat adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkileri incelenerek sonraki aşamalarda kullanılacak pH aralığı belirlendi.

- Adsorpsiyon deneylerinde kil örneklerinin karşılaştırmalı olarak glifosat adsorpsiyonlarının etkinlikleri incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan kil örneği olarak KB belirlenmiştir. KB ile devam edilen adsorpsiyon deneylerinde glifosat adsorpsiyonu üzerine diğer adsorpsiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir.
- Adsorbent dozunun glifosat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için maksimum adsorpsiyon pH'larında, 25 °C sıcaklığında, KB örneklerinin 5-20 g/L miktarları kullanılarak 24 saat çalkalama süresi sonundaki yüzde giderimleri hesaplanarak incelendi.
- Adsorbat konsantrasyonunun etkisini belirlemek için glifosatın 50-1000 mg/L arasında değişen farklı konsantrasyonlar kullanılarak yapılan deneylerle incelendi.
- Sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan deneyler, çalkalama ortamının 25, 35, 45, 55 °C sıcaklık değerlerine ayarlanmasıyla gerçekleştirildi.
- Çalkalama hızının etkisini incelemek için yapılan deneyler, çalkalayıcı hızının 175, 250 rpm değerlerine ayarlanmasıyla gerçekleştirildi.
- Çalkalama süresinin etkisi, örneklerin 15-1440 dakika arasında değişen farklı sürelerde yapılan deneylerle incelendi.

Optimum şartları belirlemede kullanılan bu parametreler ve uygulandıkları aralıkların glifosat adsorpsiyonuna olan etkisi, ortamda kalan glifosat miktarı analiz edilerek incelenmiştir. Başlangıç ve son konsantrasyonları kullanılarak aşağıdaki formüller yardımıyla giderme verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı.

$$\% \text{ Glifosat Giderimi} = \frac{C_o - C_i}{C_o} 100 \quad (7.1)$$

C_o : Başlangıçtaki çözeltide belirlenen glifosat konsantrasyonu (mg/L)

C_i : Adsorpsiyon sonrası çözeltide belirlenen glifosat konsantrasyonu (mg/L)

q: Adsorpsiyon kapasitesi veya birim adsorbent başına tutulan glifosat miktarı (mg/g)

m: Adsorbent dozu (g/L)

Aynı zamanda elde edilen veriler kullanılarak glifosat adsorpsiyonunun termodinamiği ve kinetiği incelendi.

Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam şartları ve kil örneği belirlendikten sonra, bu şartlar kullanılarak bu kil örneğinin yüzeyine glifosat adsorbe edildi. Yüzeyine glifosat adsorbe edilen kil numunelerini enkapsülasyon aşamasında kullanmak üzere membran filtreden geçirilerek 40 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat tutularak kurutuldu. Kurutulan KB-glifosat yapılarından glifosat salınımı deneyleri yapılarak bu yapıların Kitosan-KB-gly boncuk yapılarına göre glifosat salınımı karşılaştırıldı. Kurutulan kil numuneleri salınım enkapsülasyon deneyleri için üstü parafilm ile kapatılmış cam malzemelerde, oda sıcaklığında tutuldu.

7.3. Enkapsülasyon Aşaması

Bu aşama için polimer olarak kitosan ve aljinatın kullanıldığı kontrollü ilaç salınım sistemleri ile ilgili yapılan bazı çalışmalar göz önünde bulundurularak enkapsülasyon yöntemleri oluşturuldu. Kullanılacak madde miktarlarının belirlenmesi ve uygun kararlılıktaki boncuk yapılarının elde edilmesi için ön denemeler yapıldı.

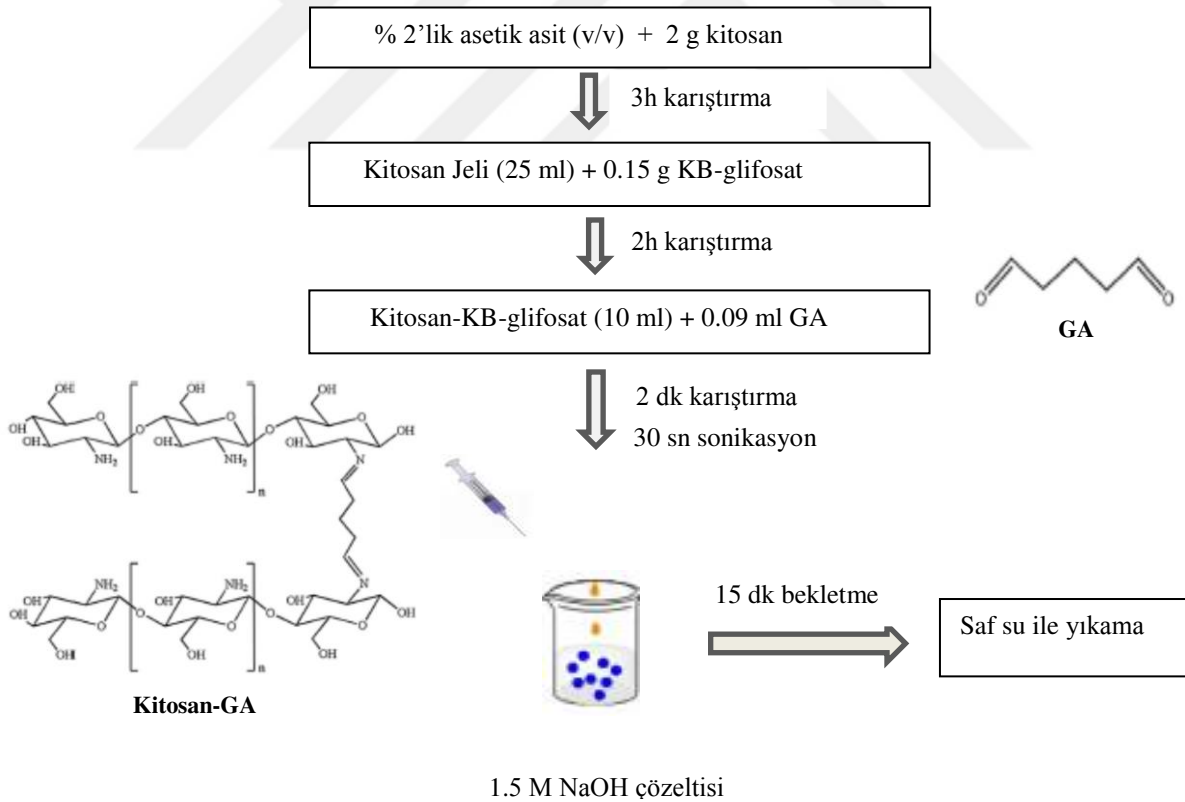
Kitosan polimerinin kullanıldığı yapıları oluşturmak için öncelikle jel ortamı oluşturuldu. Daha sonra çapraz bağlayıcı olarak kitosana iyonik olarak bağlanan sodyum tripolifosfat ve kitosana kimyasal olarak bağlanan gluteraldehit ayrı ayrı kullanılarak boncuk yapıları oluşturuldu.

Aljinat polimerinin kullanıldığı yapıları oluşturmak için de öncelikle jel ortamı oluşturuldu. Daha sonra çapraz bağlayıcı olarak aljinata iyonik olarak bağlanan kalsiyum klorür kullanılarak boncuk yapıları oluşturuldu.

Kitosan ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları

Kitosanın jel solüsyonunun oluşturulması için % 2'lik (v/v) asetik asit solüsyonu hazırlandı ve içerisine % 2 (w/v) kitosan eklenerek şeffaf oluncaya kadar karıştırma altında çözdürüldü. Elde edilen homojen jel solüsyonunun 25 ml'sine yüzeyine glifosat adsorbe edilmiş kil örneğinden (KB-glifosat) 0,15 gr eklenerek homojen bir yapı oluşana kadar manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca tutuldu. Bu süre sonunda KB-glifosat örneğinin kitosanın jel solüsyonu ile oluşturduğu homojen yapı çapraz bağlama ajanları ile muamele edilerek boncuk yapıları elde edildi.

Çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehitin kullanıldığı deneylerde, elde edilen ve homojen bir yapı halinde olan kitosan jeli-KB-glifosat örneği karışımının 10 ml'sine manyetik karıştırıcıda karıştırma halinde iken mikropipetle içerisine 0.09 ml gluteraldehit eklendi. Karışım, gluteraldehit eklendikten 2 dakika sonra manyetik karıştırıcıdan hemen alınıp meydana gelen hava kabarcıklarını gidermek için 30 saniye boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Boncuk yapılarını oluşturmak için karışım, 10 ml'lik enjektöre hemen alınarak sıcaklığı 20 °C'deki 1.5 M'lık NaOH çözeltisinin 100 ml'sine damlatıldı (Şekil 7.1). Bu işlem 30 °C'deki NaOH için tekrarlandı. Elde edilen boncuk yapıları NaOH ortamında 15 dakika tutulduktan sonra süzgeçten süzülüp distile su ile yıkandı ve daha sonra 50 ml'lik distile su bulunduran şilifli bir erlene alındı. Elde edilen boncuklardan reaksiyona girmemiş gluteraldehitin ve sodyum hidroksidin fazlasının giderilmesi için bulunduğu su ortamı üç gün boyunca 24 saatte bir değiştirilip yıkama işlemi tekrarlandı. İki farklı sıcaklıktaki NaOH çözeltisi kullanılarak sıcaklıkların elde edilen boncukların fiziksel yapısına olan etkisi incelendi.

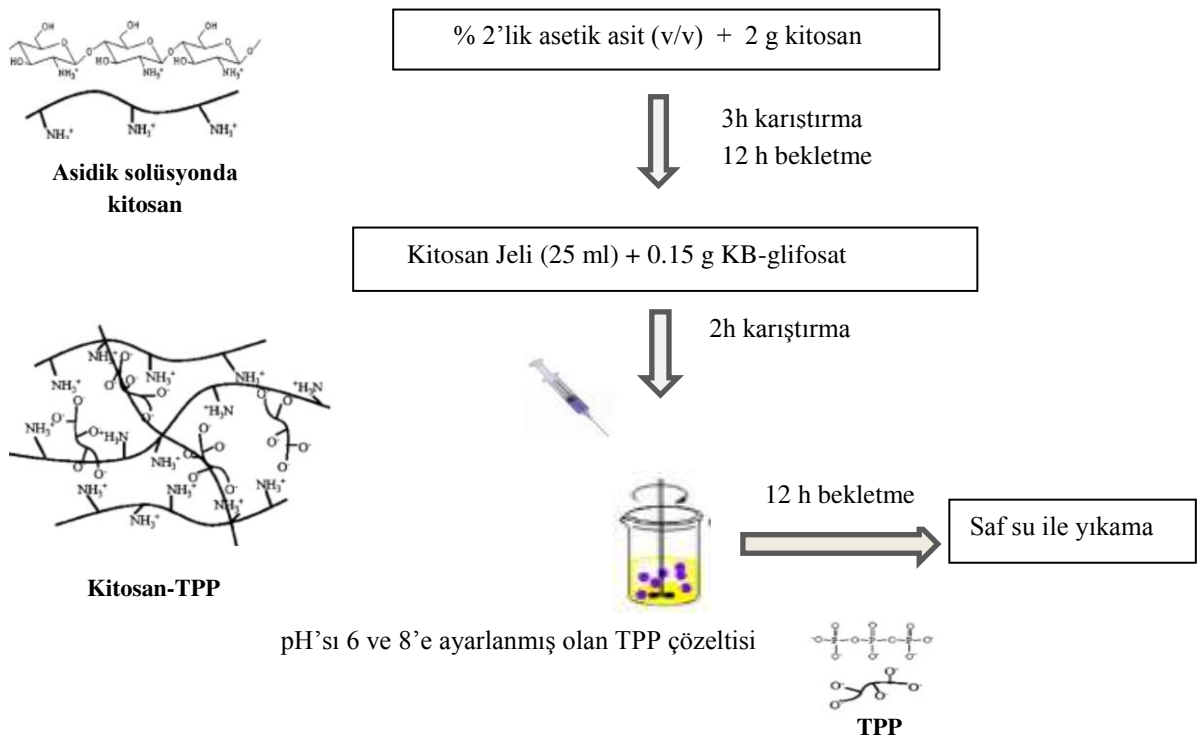


Şekil 7.1. Kitosan-KB-glifosat-GA boncuk yapılarının oluşturulması sürecinde işlem şeması.

Çapraz bağlayıcı olarak tripolifosfatın kullanıldığı deneylerde yine aynı yöntem ile hazırlanan kitosan jel ortamı 12 saat boyunca karıştırılmadan oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra jel solüsyonunun 25 ml'sine yüzeyine KB-glifosat örneğinden 0.15 gr eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca tutuldu. Bu süre sonunda kil örneğinin kitosanın jel solüsyonu ile oluşturduğu homojen yapı 10 ml'lik enjektöre alındı ve pH'sı 1 N HCl ile 6'ya ayarlanmış % 2'lik, 100 ml'lik sodyum tripolifosfat çözeltisine 100 rpm karıştırma hızı altında damlatıldı. Bu işlem pH'sı 1 N HCl ile 8' e ayarlanmış sodyum tripolifosfat çözeltisi için tekrarlandı. Etkin çapraz bağlanmanın sağlanabilmesi için boncuklar bulundukları sodyum tripolifosfat çözeltisinde 12 saat bekletildi ve daha sonra süzgeçe alınıp yıkandı (Şekil 7.2). İki farklı pH değeri, pH'nın elde edilen boncukların yapısına olan etkisini incelemek için kullanıldı.

Bu iki çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen boncukların fiziksel kararlılıkları veya kil örneğini yapısında tutabilmesi gibi özellikler göz önünde bulundurularak hangi çapraz bağlayıcının kullanıldığı boncukların salınım çalışmalarında kullanılacağına karar verildi.

Gluteraldehit kullanılarak oluşturulan boncuklar, üç günlük yıkanma işlemi sonunda 50 ml'lik distile su konulan 250 ml'lik şilifli bir erlene alındı.

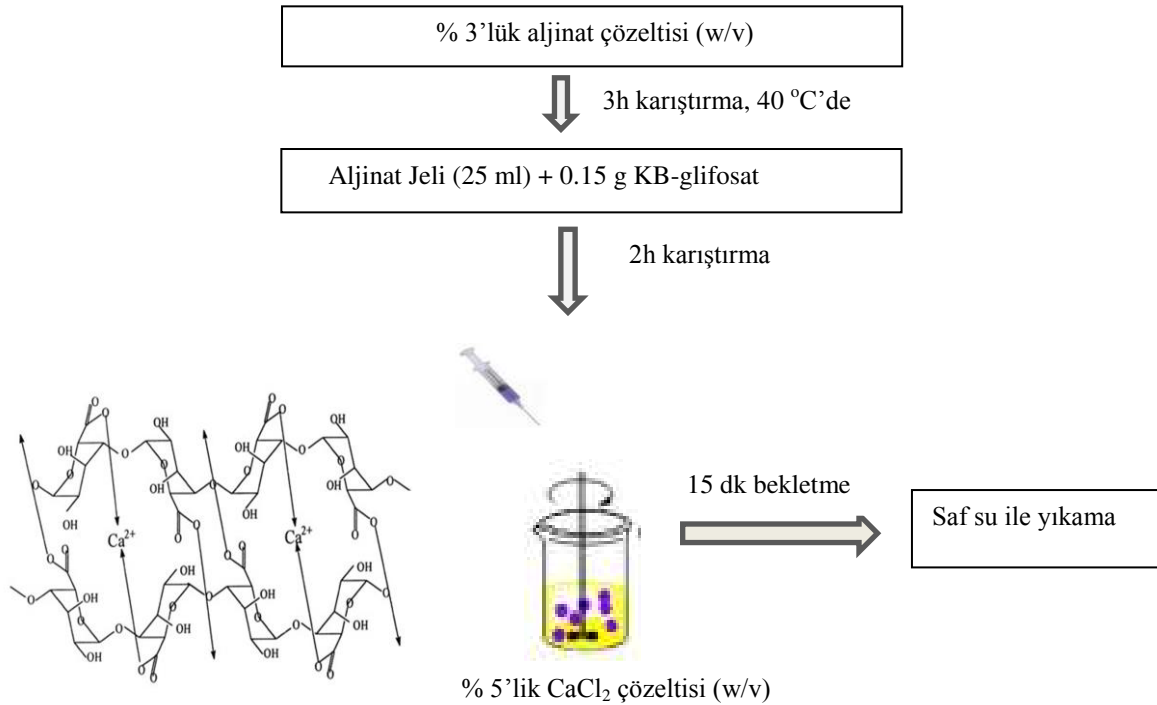


Şekil 7.2. Kitosan-KB-glifosate-TPP boncuk yapılarının oluşturulması sürecinde işlem şeması

Boncukları barındıran şilifli erlen salınım çalışmaları için 25°C'ye, 175 rpm karıştırma hızına ayarlanmış çalkalayıcıya konuldu. Boncukların bulunduğu su ortamı her 24 saatte bir aynı hacimdeki su ile değiştirildi. 24 saat sonrasında alınan su ortamına boncuklardan salınan glifosat miktarları analiz edildi. Bu işlem ortama salınan boncuklarda hapsedilen ve miktarı bilinen glifosat miktarı bitene kadar ya da salınan glifosat miktarı azalıp salınım profili belli bir dengeye ulaşana kadar 24 saatte bir gerçekleştirildi.

Aljinat ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları

Aljinat polimerinin distile su ile % 3'lük (w/v) çözeltisini hazırlandı. Aljinatın çözündürülmesi için çözelti 40 °C'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca tutuldu. Elde edilen homojen jel solüsyonu oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen homojen jel solüsyonunun 25 ml'sine yüzeyine KB-glifosat örneğinden 0.15 gr eklenerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca tutuldu. Bu süre sonunda kil örneğinin aljinatın jel solüsyonu ile oluşturduğu homojen yapı % 5'lik kalsiyum klorür çözeltisinin 100 ml'sine 100 rpm karıştırma hızı altında damlatıldı ve 15 dakika sonrasında boncuklar süzgece alınıp distile su ile yıkandı (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. Aljinat-KB-glifosat-CaCl₂ boncuk yapılarının oluşturulması sürecinde işlem şeması.

Elde edilen boncukların fiziksel kararlılıkları veya kil örneğini yapısında tutabilmesi gibi özellikler göz önünde bulundurularak bu boncukların salınım çalışmalarında kullanılıp kullanılmayacağına karar verildi. Kullanım uygunluğu onaylandıktan sonra boncuklar, 50 ml'lik distile su konulan 250 ml'lik şilifli bir erlene alındı. Boncukları barındıran şilifli erlen salınım çalışmaları için 25°C'ye, 175 rpm karıştırma hızına ayarlanmış çalkalayıcıya konuldu. Boncukların bulunduğu su ortamı her 24 saatte bir aynı hacimdeki su ile değiştirildi. 24 saat sonrasında alınan su ortamına boncuklardan salınan glifosat miktarları analiz edildi. Bu işlem ortama salınan boncuklarda hapsedilen ve miktarı bilinen glifosat miktarı bitene kadar ya da salınan glifosat miktarı azalıp salınım profili belli bir dengeye ulaşana kadar 24 saatte bir gerçekleştirildi.

Salınım çalışmalarında kullanılacak olan kitosan ve aljinat yapılı boncukların salınımları uzun periyotta takip edilerek salınım profilleri ve glifosat salınımına olan uygunlukları karşılaştırıldı. Çalışmanın amacına daha çok uyan salınım profilini sergileyen boncuk yapıları belirlendi.

Bu boncukların fiziksel ve kimyasal özelliklerini analiz etmek amacıyla daha önce salınım çalışmaları için kullanılan enkapsülasyon metodu ile bu boncukların KB-glifosat içeren ve içermeyen (boş kapsül) formları tekrardan oluşturuldu. Aynı yıkama yöntemleri uygulandıktan sonra oda sıcaklığında kurutularak kuru formları elde edildi.

7.4. Diğer Analizler

Glifosat etken maddesi için uygun salınım profili oluşturan boncuk yapıları, boş kapsül formu, maksimum adsorpsiyon katsayısına sahip KB ve KB-glifosat numunelerinin bağ analizlerini FTIR analizi Thermo Scientific marka, Nicolet™ İS™ 5 model cihaz ile gerçekleştirildi. FT-IR analizi için boncuk yapılı olan numuneler öğütüldü.

Glifosat etken maddesi için uygun salınım profili oluşturan boncuk yapılarının morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla SEM analizi yapıldı. Analiz Zeiss marka, EVO MA10 model cihaz ile gerçekleştirildi.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

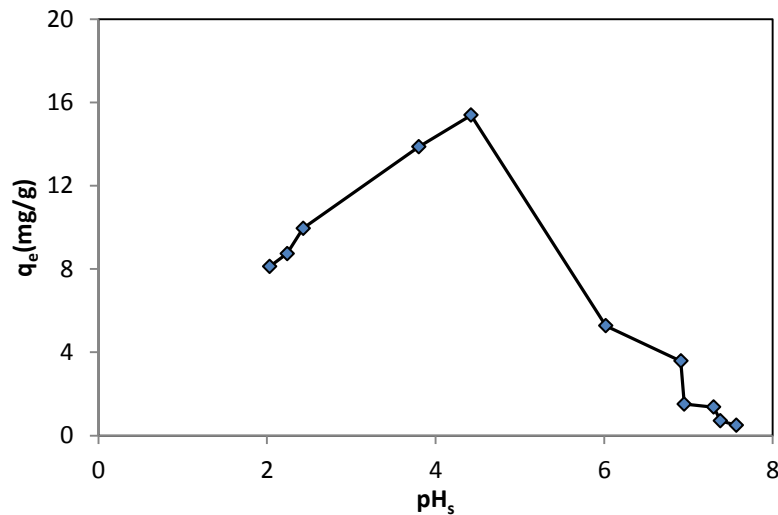
8.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

8.1.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Kil Örneklerinin Glifosat Adsorpsiyonunda pH Etkisi

Kil örneklerinin glifosat etken maddesini adsorbe etme etkinliklerinin incelendiği ön çalışmalarda adsorpsiyon etkinliğinin pH'ya önemli ölçüde bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH aralığını belirlemek için deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde pH'sı 2-9 arasındaki, 5 g/L kil örneği içeren glifosat çözeltileri 24 saatlik çalkalamalar sonucu meydana gelen pH değişimi ölçülerek ve ortamda kalan glifosat miktarı analiz edilerek yüzde giderimden hesaplanmıştır.

Şekil 8.1'de görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyon yoğunluğu son pH'sı (pH_s) 4-4.5 olan karışımlarda elde edilmektedir. Bu durumda giderim verimi % 78 olmaktadır. pH'nın glifosat adsorpsiyonunda önemli derecede etkili olduğu ve asidik şartlardaki giderme etkinliğinin bazik şartlardakine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 8.1. Kil örneklerinin glifosat adsorpsiyonunda pH etkisi (100 mg/L glifosat konsantrasyonu, 5g/L doz, 24 saat çalkalama süresi, 25 °C sıcaklık)

Glifosat Adsorpsiyonunda Adsorbent Türünün Etkisi

Bu çalışmada adsorpsiyonda kullanılacak olan kil örneklerine adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kullanılacak kil örnekleri olan ham kaolin ve ham boksitin bu işlemle yüzey alanları arttırılmış olan kalsine formları olan kalsine kaolin ve kalsine boksit elde edilmiştir.

100 mg/L'lik glifosat çözeltilerinin ve 5g/L'lik adsorbent dozunun kullanıldığı pH₂'nin 2.9-3.2'ye ayarlandığı şartlarda 25 °C'de 24 saatlik çalkalamalar sonucu meydana gelen pH değişimi ölçülerek ve ortamda kalan glifosat miktarları hesaplanarak kil örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Tablo 8.1'de görüldüğü gibi glifosat etken maddesini adsorbe etme kapasitesi yüksek olan kil örneği diğerlerine göre büyük farkla kalsine boksit olmuştur. Bunun nedeninin kalsinasyon sonucu yüzey alanının artmış olması ile açıklanabilir. Çalışmanın devamında ve diğer adsorpsiyon parametrelerini incelemek üzere kalsine boksit kullanılarak diğer kil örnekleri elenmiştir.

Tablo 8.1. Kil Örneklerinin Adsorpsiyon Kapasiteleri (100 mg/L glifosat konsantrasyonu, 5 g/L kil örneği dozu, 25 °C, 175 rpm çalkalama hızı)

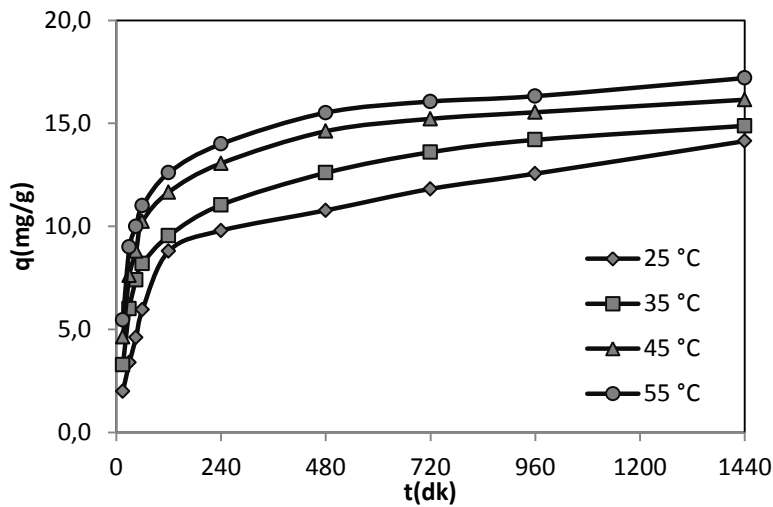
Kil Örnekleri	Adsorpsiyon Yoğunlukları
Ham Kaolin	0.12
Kalsine Kaolin	2.72
Ham Boksit	2.70
Kalsine Boksit	13.6

Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonunda Çalkalama Hızının Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi iki farklı çalkalama hızı olan 175, 250 rpm için incelenmiştir. İki çalkalama hızı ile paralel çalışıldığında ikisi arasında glifosat adsorpsiyonu adına bir fark görülmemiştir. Bu nedenle çalışmalarda 175 rpm çalkalama hızı kullanılmıştır.

Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi 25, 35, 45, 55 °C sıcaklıklarda 15-1440 dk arasında farklı sürelerde yapılan çalkalama deneyleriyle incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 8.2’de görülmektedir. Temas süresinin artmasıyla glifosat adsorpsiyon verimi ve yoğunlukları artmaktadır. Bu artış ilk 120 dk içerisinde oldukça yüksek olmakla beraber ilerleyen sürelerde yavaş bir artış ile devam etmektedir. 120 dk temas süresi sonunda 25, 35, 45, 55 °C sıcaklıkları için adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 44, % 47.7, % 58.3, % 63 olarak gerçekleşirken 1440 dk temas süresi sonunda da adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 70.7, % 74.4, % 80.7, % 86 olarak gerçekleşmiştir. Adsorpsiyonun hızlı bir şekilde meydana geldiği zaman aralığında kimyasal adsorpsiyonunun hakim olduğu, devamındaki sürede ise daha çok fiziksel adsorpsiyonun hakim olduğu düşünülebilir. En yüksek adsorpsiyon verimi 55 °C’de elde edildiğinden enkapsülasyon aşaması için kullanılacak olan KB-glifosat eldesinde bu sıcaklık kullanılacaktır.



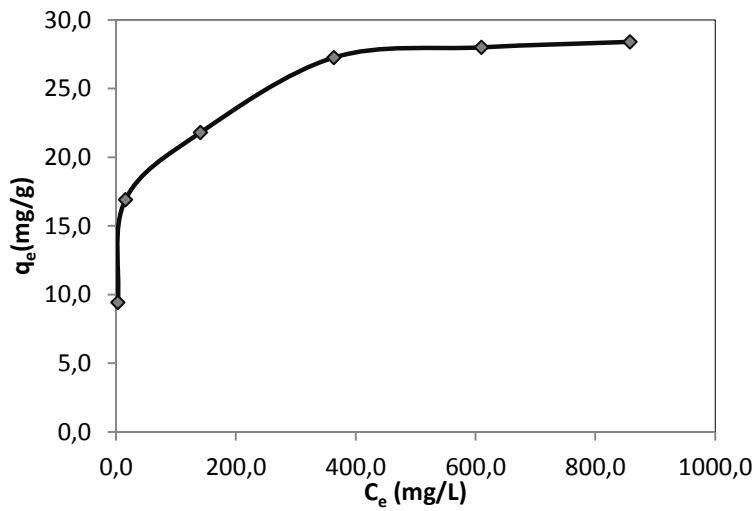
Şekil 8.2. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi (100 mg/L glifosat konsantrasyonu, 5g/L doz, pH₂:3,08).

Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonunda Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Glifosatın kalsine boksit ile adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere 50-1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Deneylerde elde edilen denge konsantrasyonlarına karşı adsorpsiyon yoğunluklarının Şekil 8.3’deki gibi grafiğe alınmasıyla denge eğrileri elde edilmiştir. Bu

deneylerdeki esas amaç kalsine boksit yüzeyine maksimum düzeyde glifosat etken maddesini adsorbe edecek şartlar kullanılarak birim adsorbent başına düşen glifosat miktarını arttırmak ve en kapsülasyon aşamasında boncuk yapılarına maksimum düzeyde glifosat hapsedebilmektir.

Denge eğrileri incelendiğinde denge konsantrasyonlarının artışıyla adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Bu artış 500 mg/L glifosat konsantrasyonu üstündeki değerler için yavaş olarak gerçekleşmektedir. Bu nedenle kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L olarak belirlenmiştir.

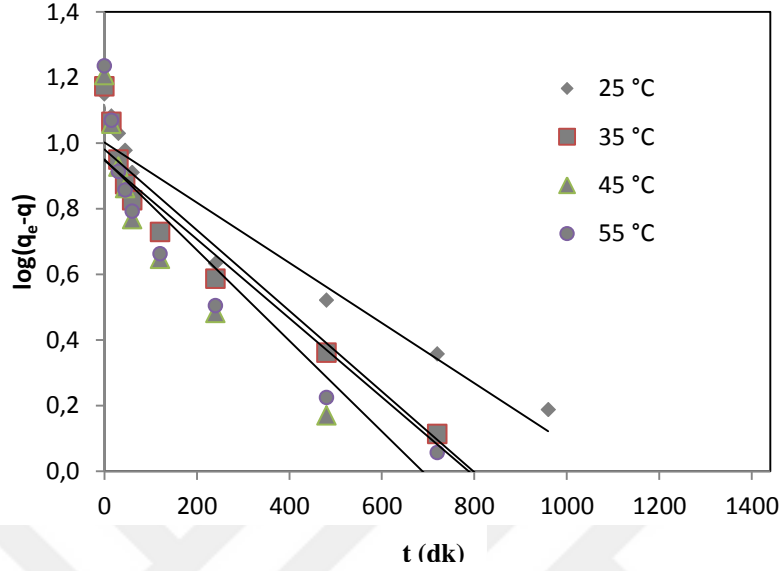


Şekil 8.3. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi (50-1000 mg/L glifosat konsantrasyonları, 5g/L doz, 55 °C, pH_s:4-4,5)

8.1.2. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Zamana bağlı olarak, kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler yalancı birinci dereceden (Şekil 8.4) ve yalancı ikinci dereceden (Şekil 8.5) kinetik model eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon olayını en iyi temsil eden kinetik model belirlenmeye çalışılmıştır.

Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Kinetik Model



Şekil 8.4. Kalsine boksit ile farklı sıcaklıklarda glifosat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modeli ile kinetiğinin değerlendirilmesi.

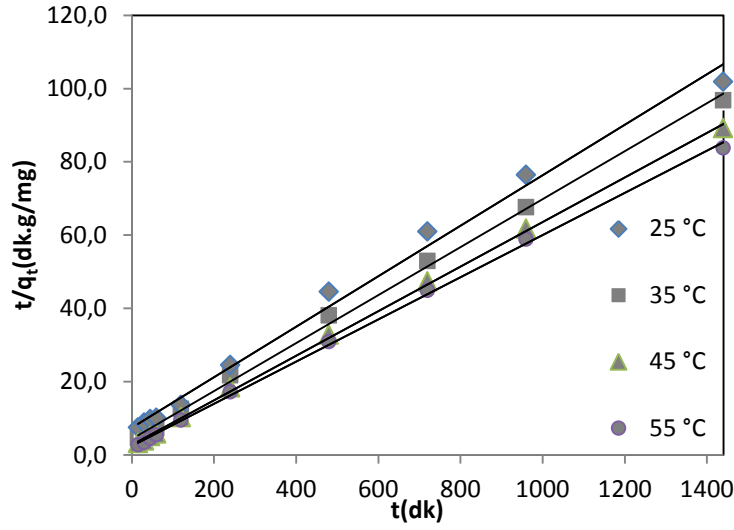
Tablo 8.2. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu Verilerinin Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler

T(K)	R ²	k ₁ x10 ⁴ (dk ⁻¹)	q _e (mg/g)	Deneysel q _e (mg/g)
298	0.9047	20.73	10.0	14.1
308	0.9641	32.24	9.9	14.9
318	0.9251	32.24	8.9	16.1
328	0.8968	29.94	9.7	17.2

Tablo 8.2'deki korelasyon değerleri göz önünde bulundurulduğunda, korelasyon değerlerinin düşük olması nedeniyle adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı söylenebilir. Ayrıca yalancı birinci dereceden kinetik modele ait grafiklerin korelasyon değerleri yüksek olsa bile, bu modele uygunluktan bahsedebilmek için denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e ile aynı veya birbirine çok yakın olması gerekmektedir. Burada q_e değerleri karşılaştırıldığında herhangi bir uyum görülmemiştir.

Zamana bağlı olarak, kalsine boksit ile glifosatın farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri yalancı birinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermemektedir.

Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetik Model



Şekil 8.5. Kalsine boksit ile farklı sıcaklıklarda glifosat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile kinetiğinin değerlendirilmesi.

Tablo 8.3. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu Verilerinin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler

T(K)	R ²	k ₂ x10 ⁴ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q _e (mg/g)	DeneySEL q _e (mg/g)
298	0.9930	6.35	14.5	14.1
308	0.9974	9.95	15.4	14.9
318	0.9993	13.19	16.4	16.1
328	0.9999	17.00	17.5	17.2

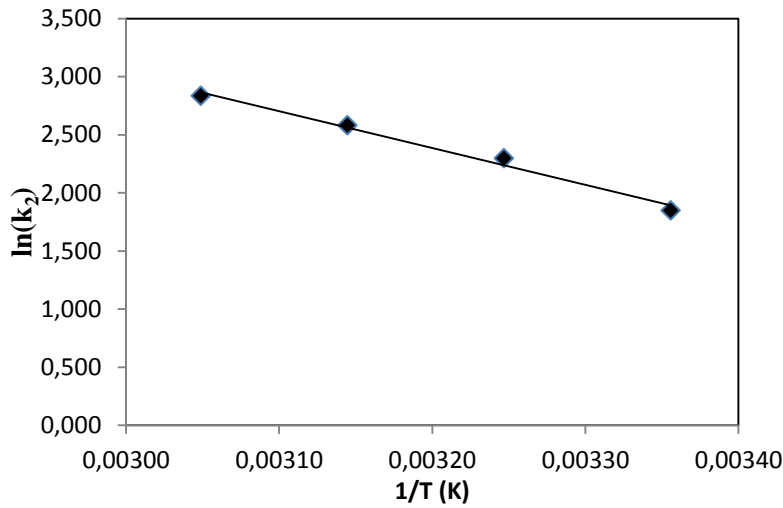
Tablo 8.3’deki korelasyon değerleri göz önünde bulundurulduğunda, korelasyon değerlerinin yüksek olması adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu desteklemektedir. Aynı zamanda yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait grafiklerin denklemlerinden elde edilen q_e değerleri deneysel q_e ile birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla parametrelerin değerlerindeki artışlar, kendisini belirlenen hız sabitlerindeki artışlarda da göstermektedir.

Zamana bağlı olarak, kalsine boksit ile glifosatın farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermektedir.

Aktivasyon Enerjisinin hesaplanması

İkinci dereceden yalancı kinetik modele uygunluğundan, sıcaklık artışıyla düzenli bir artış gösterdiğinden dolayı bu kinetik modelin hız sabitlerinden faydalanarak aktivasyon enerjisinin hesaplanması mümkündür. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için elde edilen Şekil 8.6'daki Arhenius grafiğindeki doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 26.38 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buradan adsorpsiyonun aslında hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

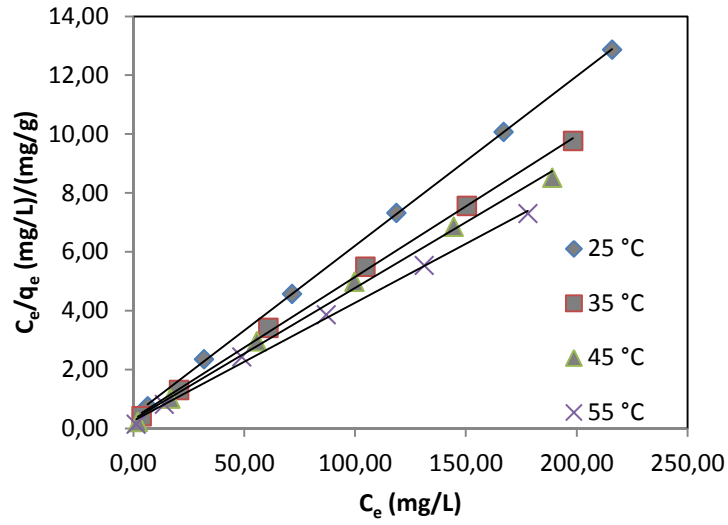
$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (8.1)$$



Şekil 8.6. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için Arhenius grafiği.

8.1.3. Kalsine Boksit için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

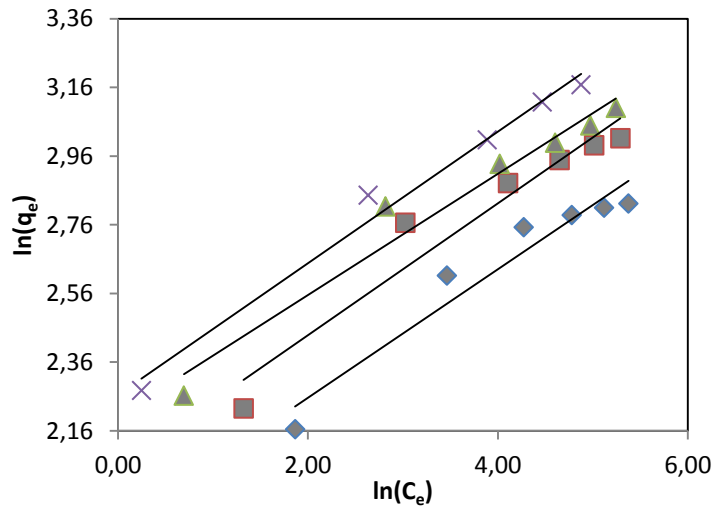
Adsorpsiyon denge verilerinin lineerleştirilmiş şekilleri ile Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'deki gibi Langmuir, Freundlich, izotermine uygulanmıştır. Bunlardan yola çıkılarak kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için en uygun izoterm modeli belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 8.7. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen langmuir izotermi

Tablo 8.4. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu için Farklı Glifosat Konsantrasyonlarında ve Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Langmuir İzotermine Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri.

T(K)	R ²	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)
298	0.9999	17.4	0.131
308	0.9991	20.9	0.137
318	0.9956	22.4	0.160
328	0.9966	24.3	0.185

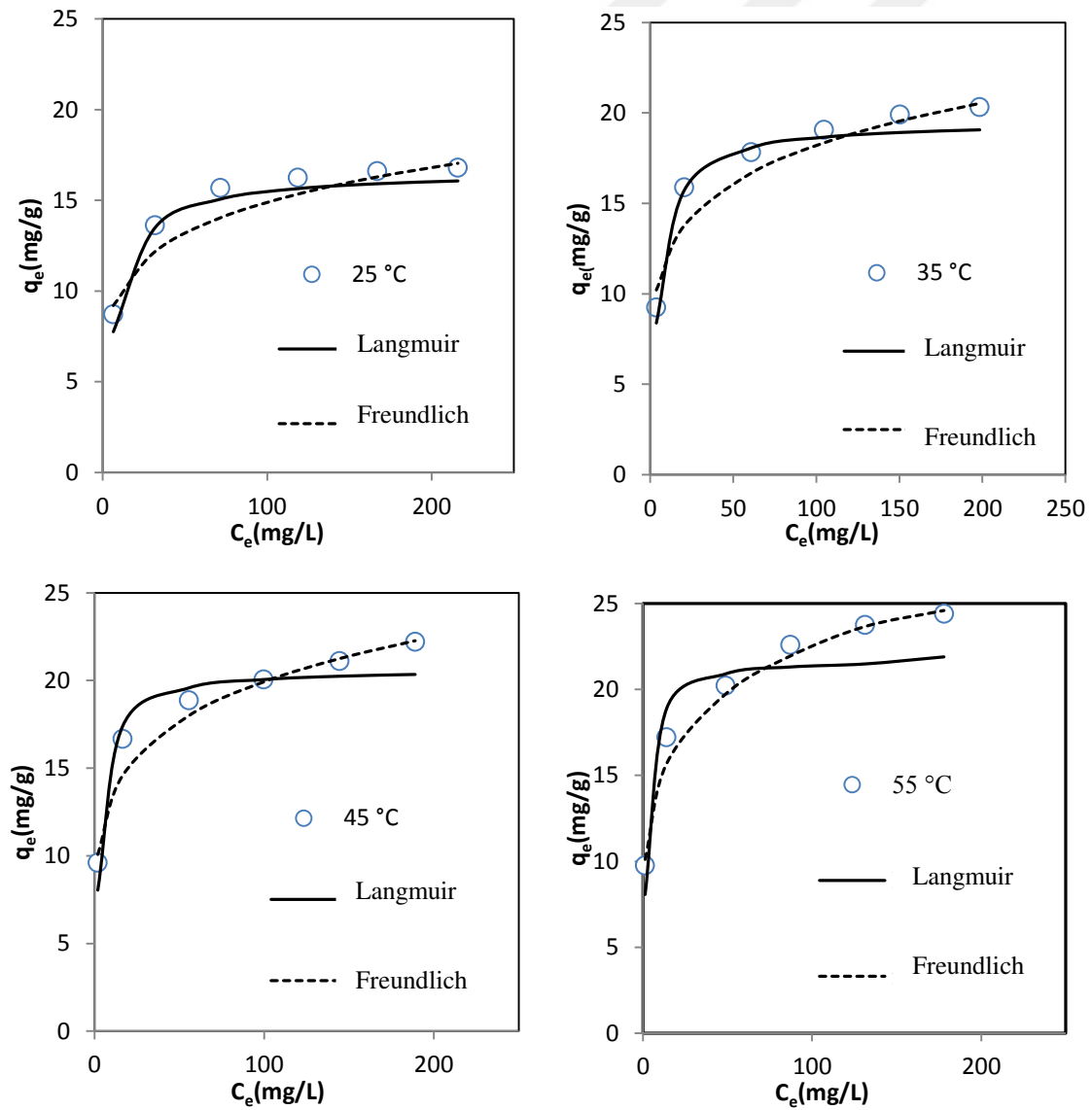


Şekil 8.8. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen freunlich izotermi

Tablo 8.5 Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonu için Farklı Glifosat Konsantrasyonlarında ve Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Freundlich İzotermine Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri.

T(K)	R ²	K _f	n
298	0.9073	6.63	5.696
308	0.9512	8.09	5.680
318	0.9709	8.93	5.738
328	0.9724	9.66	5.444

Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için elde edilen denge verileri incelendiğinde en yüksek regresyon katsayıları Langmuir izotermi için elde edilmektedir.



Şekil 8.9. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonunda iki farklı izotermin deneysel verileri karşılaştırılması. 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C için. $\circ$ Deneysel Veriler.

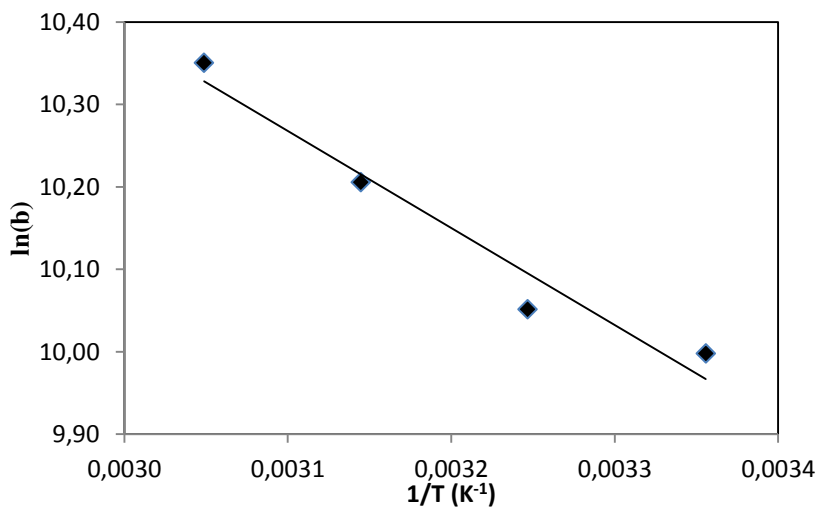
Şekil 8.9'daki grafikler incelendiğinde ilk başlarda bu uygunluk langmuir izotermi ile birlikte olurken sıcaklık arttıkça freundlich izotermine yaklaşmaktadır. Bu durum aslında sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon olayının yönünün de değiştiğini göstermektedir. Bunlardan yola çıkılarak adsorpsiyonun hem kimyasal hem de fiziksel olarak gerçekleşebileceğinden bahsedilebilir.

Bu izotermlerden kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonuna ait bazı termodinamik parametreler olan $q_{\max}$ ve b bu açıdan çok büyük öneme sahiptir. $q_{\max}$, tek tabaka kapasitesi olarak bilinir ayrıca adsorbent etkinliği hakkında bilgi vermektedir. Diğer Langmuir parametresi olan b , adsorpsiyon enerjisiyle ilgili parametre olmakla birlikte adsorpsiyon entalpisi ile ilişkisi de aşağıdaki gibidir.

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8.2)$$

Bu eşitlik gereğince Şekil 8.10'da gösterildiği gibi $\ln b$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe alınması ile elde edilen eğimden adsorpsiyon entalpisi hesaplanabilir.

Bu yöntemle glifosat için adsorpsiyon entalpisi 9.79 kJ/gmol olarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun serbest entalpi ve entropi değişimleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.10. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyon entalpisinin belirlenmesi için $1/T$ - $\ln(b)$ grafiği.

$$\ln\left(\frac{1}{b}\right) = \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (8.3)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (8.4)$$

Adsorpsiyon entalpisinin pozitif işaretli oluşu olayın endotermik olarak meydana geldiğini gösterirken adsorpsiyonun serbest enerjisinin negatif işaretli oluşu da, olayın kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca serbest enerji değişimlerinin sıcaklık artışıyla mutlak değerce artması, adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda da uygulanabileceğini gösterir. Entropi terimi, moleküllerin hareketinin serbestliği ve düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Entropinin azalması da adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasında etkileşimler olduğunu ve adsorpsiyon ortamında düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

Tablo 8.6. Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonun Farklı Sıcaklıklar için Belirlenen Serbest Enerji ve Entropi Değişimleri.

T(K)	b (L/mol)	-ΔG(kj/gmol)	ΔS°(j/gmol.K)
298	21979	24.8	-50.27
308	23185	25.7	-51.78
318	27051	27.0	-54.06
328	31264	28.2	-56.20

8.2. Enkapsülasyon Çalışmaları

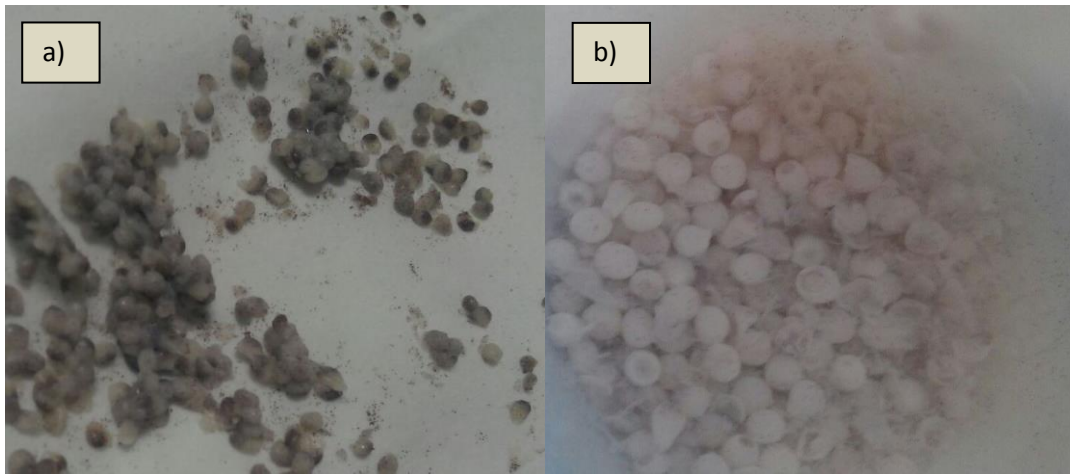
Enkapsülasyon çalışmalarında kullanılacak glifosat, kil numunesi olan kalsine boksit yüzeyine adsorbe edilerek kullanılmıştır. Birim adsorbent başına maksimum glifosat adsorpsiyonu için adsorpsiyon çalışmalarında belirlenen optimum şartlar olan 500 mg/L glifosat konsantrasyonu, 5 g/L kalsine boksit dozu, pH₂: 3.11, 24 saat çalkalama süresi, 25 °C sıcaklığı, 175 rpm çalkalama koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birim adsorbent başına adsorbe olan glifosat miktarı 24.4 mg/g olarak hesaplanmıştır. Boncuk yapılarını oluşturmak için 25 ml'lik jel ortamına 0.15 g kil ekleyip bunun 10 ml'si çapraz bağlanarak salınım çalışmalarında kullanılmıştır. Buradan aslında 10 ml'lik polimer jellerine eklenen kil miktarı 0.06 g olmakta iken yüzeyinde bulundurduğu glifosat miktarı da 1.46 mg

olmaktadır. Bu nedenle salınım çalışmalarında boncukların içerdği ilk glifosat miktarı 1.46 mg olarak ele alınmıştır.

8.2.1. Kitosan ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları

Kitosan polimerinin kullanıldığı enkapsülasyon çalışmalarında gluteraldehit ve sodyum tripolifosfat çapraz bağlayıcıları kullanılarak boncuk yapıları elde edilmiştir. Gluteraldehit çapraz bağlayıcısı kullanılarak oluşturulan boncuk yapıları 20 °C ve 30 °C'deki NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Bu iki sıcaklıktaki çözeltilerde meydana gelen boncuk yapıları karşılaştırıldığında 20 °C'deki NaOH çözeltisi kullanılarak elde edilen boncuk yapıları 30°C'deki NaOH çözeltisi kullanılarak elde edilen boncuk yapılarına göre görünüm olarak daha boncuk yapılı ve daha kararlı oldukları görülmüştür. Bu nedenle salınım çalışmalarında 20 °C'deki NaOH çözeltisi kullanılarak elde edilen boncuk yapılarının kullanımı tercih edilmiştir.

Sodyum tripolifosfat çapraz bağlayıcısının kullanıldığı boncuk yapıların eldesinde pH'sı 6 ve 8 olan iki farklı çözeltisi kullanılmıştır. Bu iki pH'daki çözeltilerde meydana gelen boncuk yapıları karşılaştırıldığında pH'sı 6 olan çözeltisi kullanılarak elde edilen boncuk yapıları karşılaştırıldığında pH'sı 8 olan çözeltisi kullanılarak elde edilen boncuk yapılarına göre kil numunesini daha uzun süre yapısında bulundurmuştur. Fakat ikisi de Şekil 8.11'de gösterildiği gibi sonuç olarak bir süre sonra dağılarak deforme olduklarından salınım çalışmalarında kullanılmamıştır.



Şekil 8.11. a) pH'sı 6 olan TPP çözeltisi kullanıldığında boncuk yapıları b) pH'sı 8 olan TPP çözeltisi kullanıldığında boncuk yapıları.

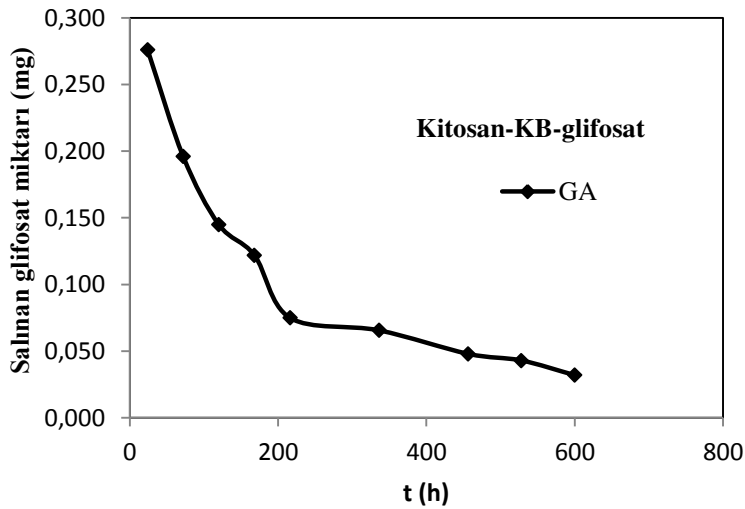
8.2.2. Aljinat ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları

Aljinat polimerinin kullanıldığı enkapsülasyon çalışmalarında kalsiyum klorür çapraz bağlayıcısı kullanılarak boncuk yapıları elde edilmiştir. Elde edilen boncuklar kil numunesini yapısında tuttuğundan ve yapı olarak kararlı olduklarından salınım çalışmalarında kullanımları tercih edilmiştir.

Kitosan-KB-glifosat ve aljinat-KB-glifosat boncuk yapılarından salınım çalışmaları belli bir periyotta karşılaştırmalı olarak 175 rpm hızında ve 25°C sıcaklıktaki çalkalama şartlarında gerçekleştirilmiştir. 24 saatte bir salınan glifosat miktarları analiz edilerek yapılarında bulundurdıkları miktar bitene kadar veya azalıp bu azalmanın dengeye ulaşmasına kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Her iki yapı için günlük salınım miktarları kullanılarak salınım grafikleri oluşturulmuştur.

Salıdıkları toplam glifosat miktarı yapılarında barındırdıkları ilk glifosat miktarına göre hesaplanmıştır. Buradan iki miktar kullanılarak bu boncuk yapılarının glifosat etken maddesini salınım verimlilikleri hakkında gerekli hesaplamalar yapılarak bilgi edinilmiştir. Ayrıca boncukların barındırdıkları glifosat miktarına göre de salınım verimlilikleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Glifosat Salınım Verimi (\%)} = \frac{\text{Salıdığı ilaç miktarı}}{\text{İçerdiği ilaç miktarı}} \times 100 \quad (8.5)$$



Şekil 8.12. 600 saat boyunca çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehitin (GA) kullanıldığı kitosan-KB-glifosat boncuklarından glifosat etken maddesinin salınım profili.

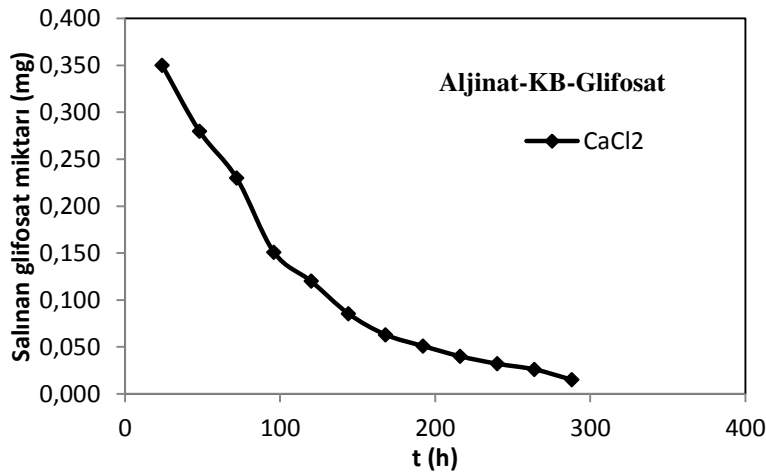
Kitosan-KB-glifosat boncukları yapılarında barındırdıkları 1.46 mg glifosat etken maddesini 600 saat sonunda toplam 1 mg'ını salmıştır (Şekil 8.12).

İlk hızlı salınım, ilaç kristallerinin hızla çözülmesi sonucu veya kitosanın hidrofilik yapısından dolayı nanoparçacıkların hızlı hidrasyonu sonucu meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Salınım miktarı her periyotta azalarak dengeye ulaşmaya çalıştığı görülmektedir.

Aljinat-KB-glifosat boncukları yapılarında barındırdıkları 1.46 mg glifosat etken maddesini 288 saat sonunda toplam 1.4 mg'ını salmıştır (Şekil 8.13).

Kitosan boncuklarında görülen ilk hızlı salınım aljinat boncuklarında da görülmüştür. Ayrıca salınım miktarı her periyotta azalarak dengeye ulaşmaya çalıştığı ve bu dengeyi kurma aşamasını kısa tutup içeriğindeki glifosat miktarının neredeyse çoğunu salmıştır.

Aljinat-KB-glifosat boncuklarının salınım verimliliğinin kitosan-KB-glifosat boncuklarına göre daha yüksek olmasına rağmen barındırdığı ilaç miktarını daha kısa sürede salmıştır. Kitosan-KB-glifosat boncukları salıdığı 1 mg ilacı 600 saatte salarken aljinat-KB-glifosat boncukları salıdığı 1.4 mg ilacı 288 saatte salmıştır. Salınım hızı daha yavaş olan boncuk yapıları kitosan-KB-glifosat boncukları olmuştur ve kullanım amacına daha uygun oldukları düşünülmektedir.



Şekil 8.13. 288 Saat boyunca çapraz bağlayıcı olarak kalsiyum klorürün (CaCl_2) kullanıldığı aljinat-KB-glifosat boncuklarından glifosat etken maddesinin salınım profili.



Şekil 8.14. Kitosan-KB-glifosat boncuklarının yaş formundaki görüntüleri



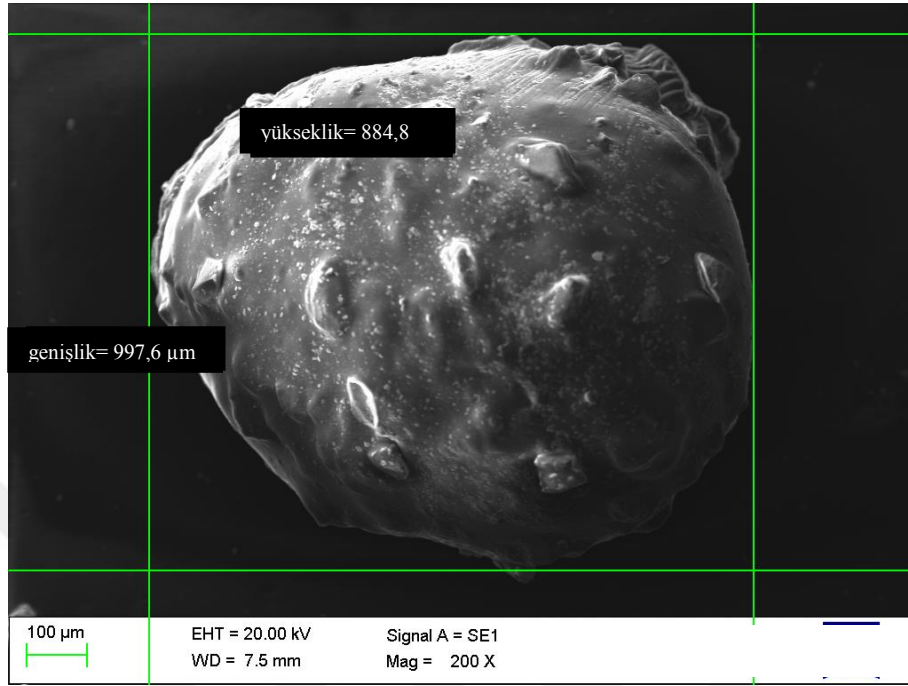
Şekil 8.15. Kitosan-KB-glifosat boncuklarının kuru formdaki görüntüleri



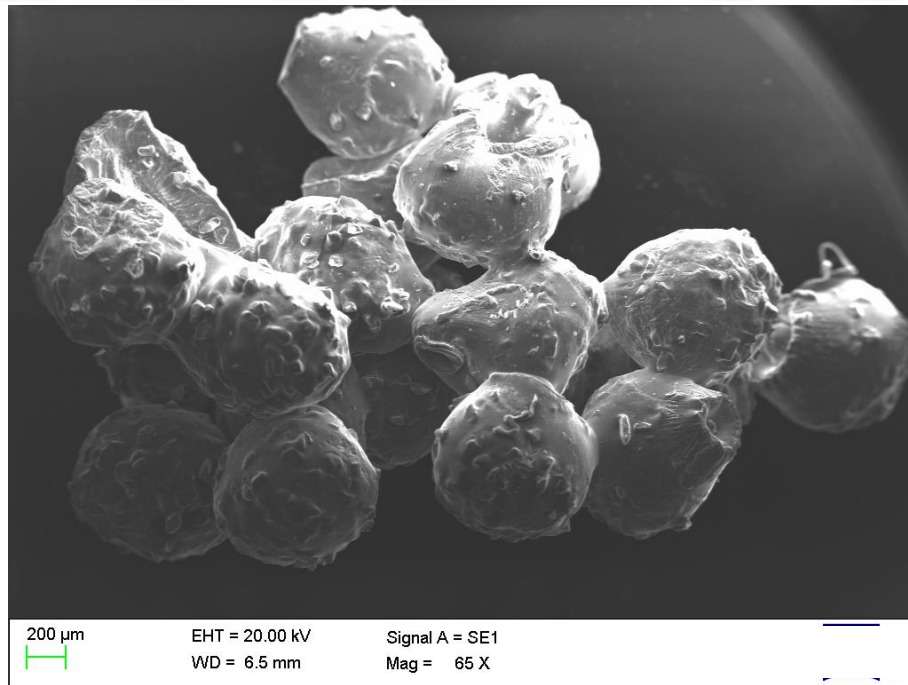
Şekil 8.16. Aljinat-KB-glifosat boncuk yapılarının yaş formundaki görüntüleri.

Enkapsülasyon çalışmalarından elde edilen kitosan-KB-glifosat boncuklarının yaş formdaki görüntüleri (Şekil 8.14), kitosan-KB-glifosat boncuklarının kuru formdaki görüntüleri (Şekil 8.15), aljinat-KB-glifosat boncuk yapılarının yaş formundaki görüntüleri (Şekil 8.16) yukarıda verilmiştir.

8.3. SEM ve FTIR Analizi Sonuçları

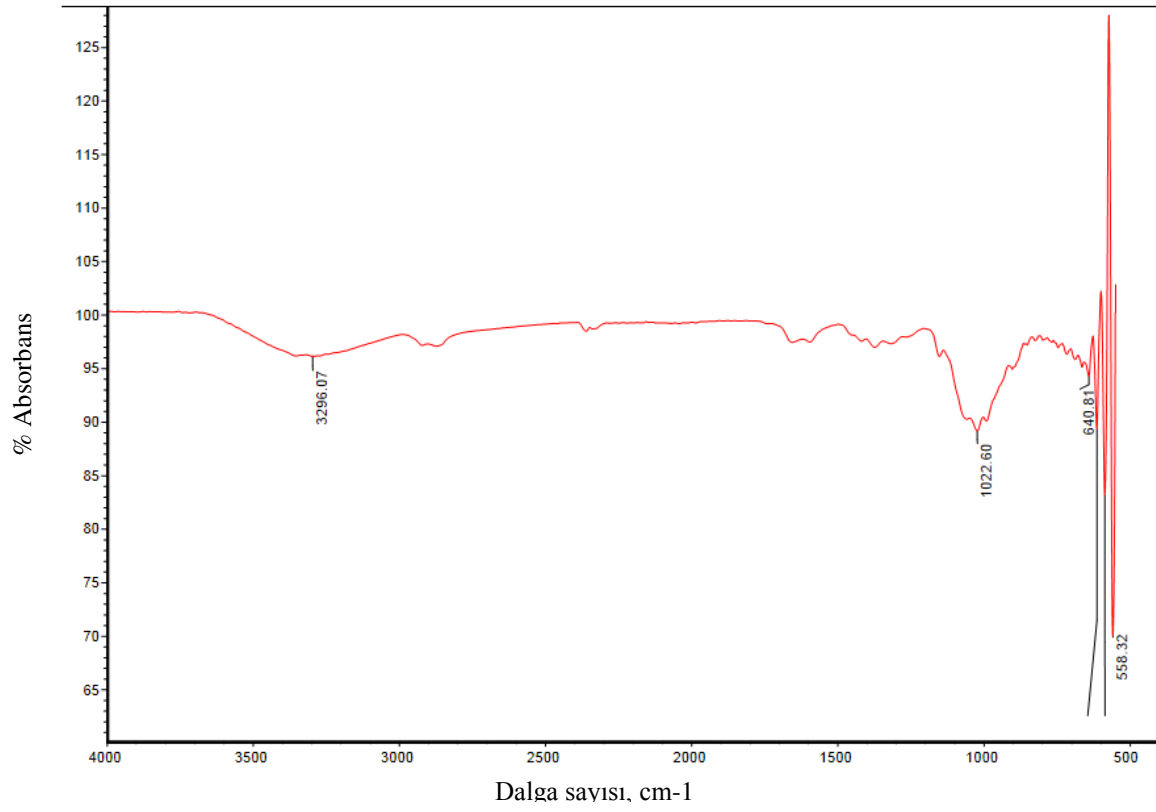


Şekil 8.17. Kitosan-KB-glifosat boncuk yapısının SEM görüntüsü ve verileri

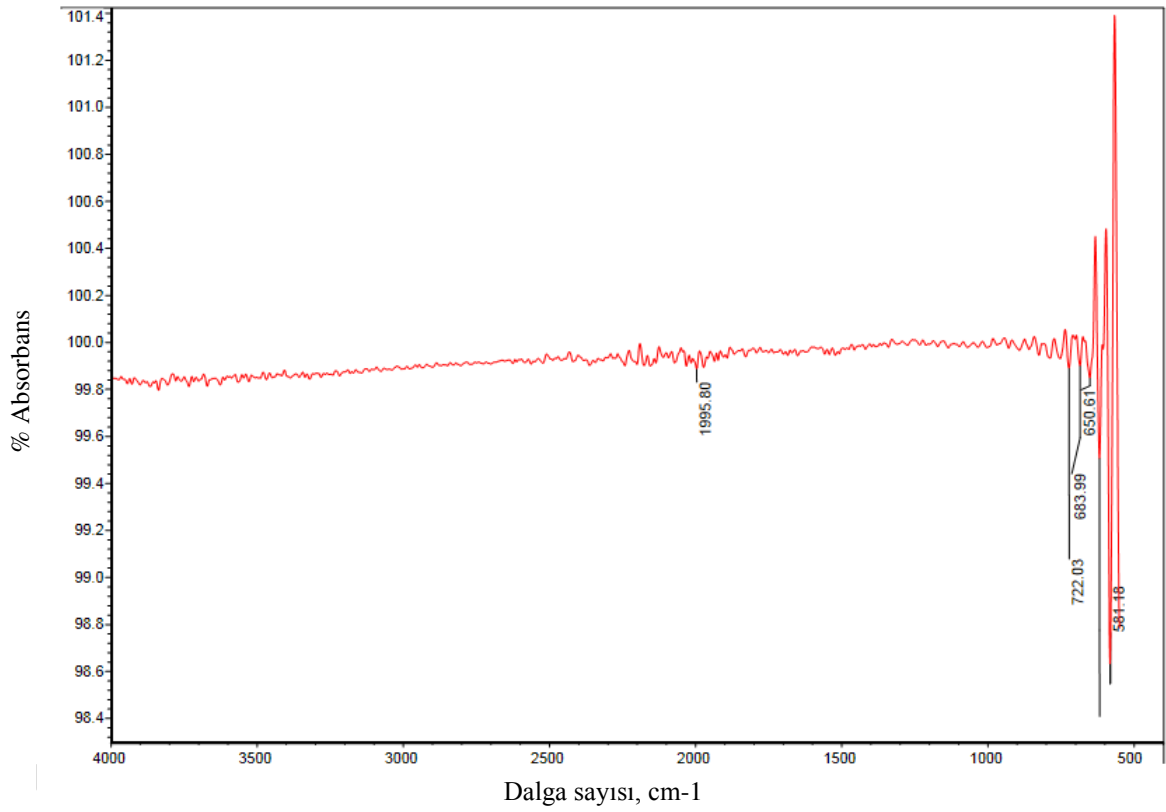


Şekil 8.18. Kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarının toplu SEM görüntüsü

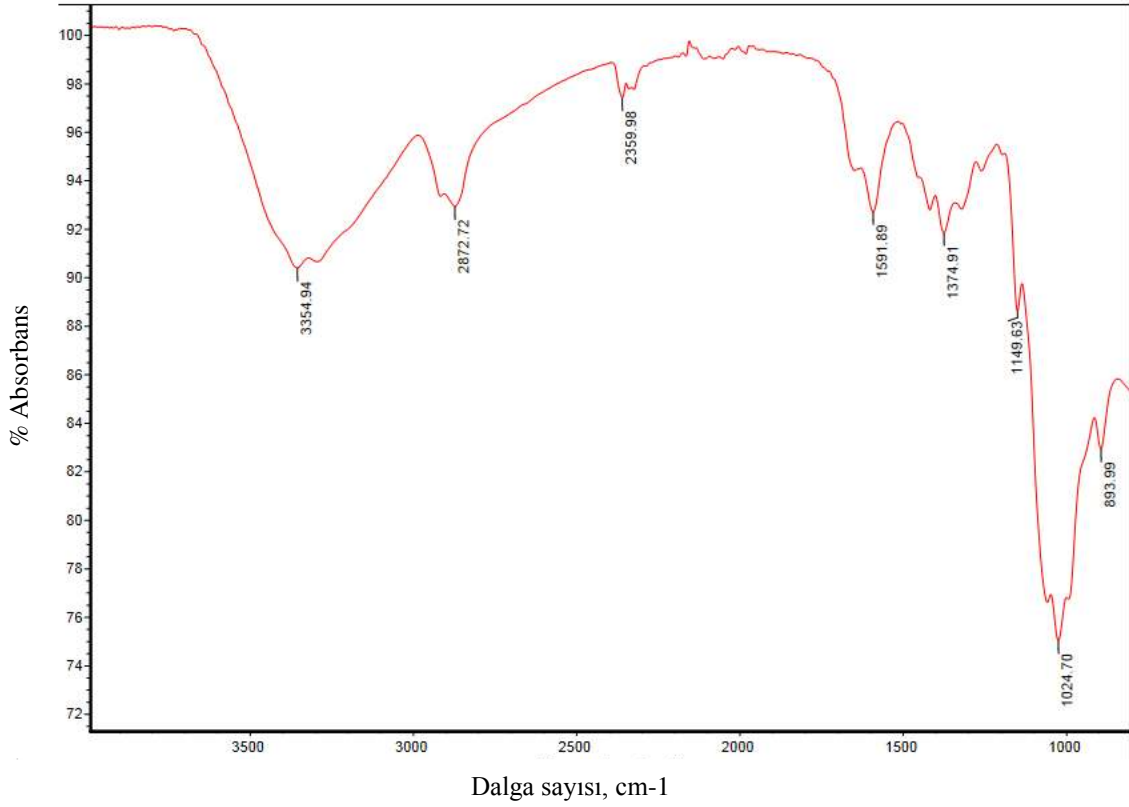
Kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarının SEM görüntüleri Şekil 8.17 ve Şekil 8.18’de verilmiştir.



Şekil 8.19. Kitosanın KB-glifosat içermeyen boncuk yapılarının spektrumu



Şekil 8.20. Yüzeyine glifosat adsorbe edilmiş kalsine boksitin (KB-glifosat) spektrumu



Şekil 8.21. Kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarının FTIR spektrumu

GA ile çapraz bağlanmış kitosanın KB-glifosat içermeyen ve kitosan-KB-glifosat boncuklarındaki 3296 cm^{-1} ve 3354 cm^{-1} pikleri kitosanın GA ile arasındaki NH_2 , O-H gerilimi ve hidrojen bağlarını temsil etmektedir (Şekil 8.20 ve Şekil 8.21). Kitosan-KB-glifosat boncuklarındaki 2872 cm^{-1} piki C-H gerilimini, 2350 cm^{-1} piki P-H gerilimini, 1590 cm^{-1} CONH_2 bağlarını, 1374 cm^{-1} N-O, C-C, C-H gerilimini, 1143 ve 1024 cm^{-1} pikleri C-C gerilimi ve O- köprüsünü, 893 cm^{-1} C-H gerilimini temsil etmektedir (Şekil 8.21). GA ile çapraz bağlanmış kitosanın KB-glifosat içermeyen boncuklarındaki 1022 cm^{-1} piki C-O-C simetrik gerilimlerini, 640 ve 558 cm^{-1} pikleri C-H gerilimlerini temsil etmektedir (Şekil 8.20). KB-glifosat yapısındaki, 1995 cm^{-1} kombinasyon bantları temsil ederken, 722 , 683 , 650 cm^{-1} pikleri C-H gerilimlerini temsil etmektedir (Şekil 8.19).

Buradan kitosanın KB-glifosat içermeyen ve içeren boncuk yapılarının oluşturduğu bağlar göz önünde bulundurulduğunda yapıya KB-glifosat eklendikten sonra ayrı piklerin oluştuğu ve bunun da KB-glifosat yapısının kitosan ve GA ile oluşturduğu bağları temsil ettiğini düşünebiliriz. Burada boncuk içeriğindeki maddelerin bu boncukların yapımı için uygun oldukları şeklinde yorumlayabiliriz.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Glifosat herbisidinin salınımını değiştirmek için ticari olarak kullanılan glifosat ürünlerine alternatif olabilecek kontrollü salınım sistemlerinin geliştirilmesi amaçlandığı bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bu çalışmada kullanılan kil örnekleri olan kaolin ve boksit kil minerallerinin yüzey alan ve gözenekliliklerini arttırmak amaçlı kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kil örneklerinin ham ve kalsine formları glifosat adsorpsiyon çalışmalarında kullanıldığında kalsinasyon işleminin yüzey alanı ve gözenekliliği artırarak ham ve kalsine formlarının glifosat adsorplama verimlerinin farklı ve kalsine formlarının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Kil örnekleri olan ham kaolin, kalsine kaolin, ham boksit ve kalsine boksit (KB) için glifosat maddesini adsorplama kapasiteleri sırasıyla 0.12, 2.72, 2.70 ve 13.6 mg/g olarak elde edilmiştir.
- Glifosat adsorpsiyonu için 5 g/l kil örneği içeren glifosat çözeltileri dört kil örneği için 24 saatlik çalkalamalar sonucu meydana gelen pH değişimi ölçülerek ve ortamda kalan glifosat miktarı analiz edilerek yüzde giderimden hesaplandığında maksimum giderme etkinliği son pH'sı (pH_s) 4-4.5 olan, adsorbent olarak kalsine boksitin kullanıldığı karışımlarda % 78 olarak elde edilmiştir. pH'nın glifosat adsorpsiyonunda önemli derecede etkili olduğu ve asidik şartlardaki giderme etkinliğinin bazik şartlardakine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
- Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi 25, 35, 45, 55 °C sıcaklıklarda 15-1440 dk arasında farklı sürelerde yapılan çalkalama deneyleriyle incelendiğinde Sıcaklığın ve temas süresinin artmasıyla glifosat adsorpsiyon verimi ve yoğunluklarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış ilk 120 dk içerisinde oldukça yüksek olmakla beraber ilerleyen sürelerde yavaş bir artış ile devam etmektedir. 100 mg/L glifosat konsantrasyonu ve 5 g/L adsorbent dozunun kullanıldığı deneylerde 1440 dk temas süresi sonunda da adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 70.7, % 74.4, % 80.7, % 86 olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyonun hızlı bir şekilde meydana geldiği zaman aralığında kimyasal adsorpsiyonun hakim olduğu, devamındaki sürede ise daha çok fiziksel adsorpsiyonun hakim olduğu düşünülebilir.

- Glifosatın kalsine boksit ile adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere 50-1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerle yapılan deneylerin denge eğrileri incelendiğinde adsorpsiyonun 500 mg/L glifosat konsantrasyonu üstündeki değerler için yavaş olarak gerçekleştiği ve kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L olarak belirlenmiştir.
- En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan KB için optimum adsorpsiyon şartları, ortam pH'sı 4-4.5, adsorbent dozu 5 g/L, glifosat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L, ortam sıcaklığı 55 °C, temas süresi 24 saat ve çalkalama hızı 175 rpm olarak belirlenmiştir.
- Zamana bağlı olarak, kalsine boksit ile glifosatın farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermektedir.
- İkinci dereceden yalancı kinetik modele uygunluğundan dolayı bu kinetik modelin hız sabitlerinden faydalanarak aktivasyon enerjisinin hesaplanmıştır. Kalsine boksit ile glifosat adsorpsiyonu için elde edilen Arrhenius grafiğindeki doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 26.38 kJ/mol olarak belirlenmiştir.
- Langmuir izoterminden elde edilen b parametresinin değerleri kullanılarak glifosat için adsorpsiyon entalpisi hesaplandığında adsorpsiyon entalpisi 9.79 kJ/gmol olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon entalpisinin pozitif işaretli oluşu olayın endotermik olarak meydana geldiğini gösterirken adsorpsiyonun serbest enerjisinin negatif işaretli oluşu da, olayın kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Entropinin azalması da adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasında etkileşimler olduğunu göstermektedir.
- Kitosan ile yapılan enkapsülasyon çalışmalarında GA ve TPP çapraz bağlayıcıları kullanıldığında GA ile çapraz bağlanan boncukların TPP'ye göre fiziksel olarak kararlılıkları daha kararlı oldukları ve TPP ile çapraz bağlanan boncukların kil numunesini yapısında tutamadığı gözlemlenmiştir. TPP kullanılan yapılarda kilin yapısından dolayı veya içeriğinde kullanılan kitosan miktarı, TPP pH'sı ve miktarından dolayı stabilite sağlayamadıkları düşünülebilir. GA boncuk yapılarının kararlı olmaları da kitosan ile yaptıkları kimyasal bağların kuvvetliliğinden dolayı olduğu tahmin edilmektedir.

- GA kullanılan enkapsülasyon çalışmalarında iki farklı sıcaklıktaki NaOH çözeltisi kullanılarak 20 °C'deki NaOH çözeltisinde oluşan boncuk yapılarının 30°C'dekine göre daha küresel olduğu ve yapısını daha uzun süre kararlı tuttuğu gözlemlenmiştir.
- Aljinat ile yapılan enkapsülasyon çalışmalarında CaCl₂ ile çapraz bağlanan boncukların fiziksel olarak kararlılıkları daha kararlı gözlemlenmiştir. Bu nedenle glifosat salınımı, aljinat-KB-glifosat ve kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarının her ikisinde de paralel olarak incelenmiştir.
- Salınım verimlilikleri incelendiğinde boncuk yapılarının içerdikleri ilaç miktarını salma yüzdesi Kitosan-KB-glifosat ve aljinat-KB-glifosat boncukları için sırasıyla %68.5 ve % 96 olarak hesaplanmıştır.
- Aljinat-KB-glifosat boncuklarının salınım verimliliğinin kitosan-KB-glifosat boncuklarına göre daha yüksek olmasına rağmen barındırdığı ilaç miktarını daha kısa sürede salmıştır. Kitosan-KB-glifosat boncukları salıdığı 1 mg ilacı 600 saatte salarken aljinat-KB-glifosat boncukları salıdığı 1.4 mg ilacı 288 saatte salmıştır. Salınım hızı daha yavaş olan boncuk yapıları kitosan-KB-glifosat boncukları olmuştur ve kullanım amacına daha uygun oldukları düşünülmektedir.
- KB-gly yapılarından zamana bağlı olarak aynı ortam şartlarında glifosat salınımı incelendiğinde yapısında bulundurduğu 1.46 g glifosatın saatte 0.1 mg, 3 saatte 0.2 mg ve 6 saatte 0,253 mg glifosat salınmıştır.
- KB-glifosat yapılarından glifosat salınımı incelendiğinde kitosan-KB-gly boncuk yapılarından glifosat salınımına göre daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarından 24 saat sonra salınan miktar KB-glifosat yapılarından 6 saatte salınmıştır. Buradan KB-glifosat yapılarının da yavaş salınım özelliklerine sahip olduğu fakat kitosan-KB-glifosat boncuk yapılarına göre daha hızlı bir glifosat salınımı gerçekleştirdiği belirlenmiştir.
- Kitosan-KB-glifosat boncuklarının SEM analizi görüntüleri incelendiğinde yüzeylerinin pürüzlü olduğu gözlemlenmiştir. Uygulandıkları ortama tutunmasının daha kolay olacağı ve hedeflendiği organizmaya bu şekilde etkisinin daha fazla olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma ile toprak ve su ekosistemlerinde kirlilik oluşturan bir herbisit olan glifosat için kontrollü/yavaş salınım sistemleri polimer-kil kompozitleri kullanılarak

geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu tür formülasyonların geliştirilmesiyle pestisitlerin çevre ve canlılar için oluşturacakları kirliliklerin minimize edilmesi ve böylelikle de kullanımlarının güvenli hale getirilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca çalışmada, glifosat adsorpsiyon çalışmalarında daha önce kullanılmayan bir kil minerali olan boksit kullanılmıştır. Boksit, glifosat dışında özellikle fosfat yapılı pestisitler için bir taşıyıcı olarak işlev görebileceği düşünülmektedir. Elde edilen kitosan ve aljinat yapılı yavaş salımlı boncuk yapılarının glifosat esaslı ürünlere çevreci bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Aguzzi C., Cerezo P., Viseras C., Caramella C.,** 2007, Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations, *Appl. Clay Sci.* 36, 22–36.
- Aksu S.,** Eylül, 2001 kırmızı çamur bileşenlerinin hidroklorik asit çözeltisindeki çözünürlükleri, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Altundoğan H.S., Tümen F.,** 2003, Removal of Phosphates from Aqueous Solutions by Using Bauxite. II: Activation Study, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 824–833.
- Arregui, M.C., Lenardón, A., Sanchez, D., Maitre, M.I., Enrique, S.,** 2004. Monitoring glyphosate residues in transgenic glyphosate-resistant soybean. *Pest Manag. Sci.* 60, 163–166.
- Ayar N.,** 2001, Bitümlisist Üzerinde Pestisitlerin (MCPA,2,4-D) Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bahadır M.,** 1987, Safe formulations of agrochemicals, *Chemosphere* 16, 615–621.
- Baur J.R.,** 1980, Release characteristics of starch xanthide herbicide formulations, *J. Environ. Qual.* 9, 379–382.
- Becker T. A., Kipke D.R., Brandon T.,** 2001. Calcium alginate gel: A biocompatible and mechanically stable polymer for endovascular embolization. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 54, 76–86.
- Benbrook C.M.,** 2016. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environ. Sci. Eur.* 28 (3).
- Beneke C. E., Alvaro M., Viljoen A. M., & Hamman J. H.,** 2009, Polymeric plant-derived excipients in drug delivery. *Molecules*, 14, 2602–2620.
- Bergaya F., Theng, B.K.G., Legaly, G.,** 2006. Handbook of clay science, Elsevier, pp. 677– 687, 309–356.
- Bojemueller E., Nennemann A., Lagaly G.,** 2001. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* 18, 277–284.
- Carneiro R.T., Taketa T.B., Gomes Neto R.J., Oliveira J.L., Campos E.V., de Moraes M.A., da Silva C.M., Beppu M.M., and Fraceto L.F.,** 2015, Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes, in *Journal of environmental management*, pp. 353–60.
- Celis R., Adelino M.A., Hermosin M.C., Cornejo J.,** 2012, Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *J Hazard Mater*, 209–210, 67–76.
- Cespedes F.F., Sanchez M.V., Garcia S.P., Perez M.F.,** 2007, Modifying sorbents in controlled release formulations to prevent herbicides pollution, *Chemosphere* 69, 785–794.
- Chekan J.R., Cogan D.P., Nair S.K.,** 2016. Molecular basis for resistance against phosphonate antibiotics and herbicides. *Med. Chem. Commun.* 7, 28–36.
- Chen F.X., Zhou C.R., Li G.P., Peng F.F.,** 2016, Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. *Arabian J. Chem.* 9, 1665–1669.
- Cooney D.O.,** 1999, Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press LLC, Boca Raton.

- Choy J.H., Choi S.J., Oh J.M., Park T.,** 2007, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications, *Appl. Clay Sci.* 36, 122–132.
- Choy K.K.H., Mckay G., Porter J.F.,** 1999. Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27, 57-71.
- Chrisman C.A.,** 2010, Care of chronic wounds in palliative care and end- of-life patients. *Int Wound J.*,(4):214–35.
- Cocenza D.S., Moraes M.A., Beppu M.M., Fraceto L.F.,** 2012. Use of biopolymeric membranes for adsorption of paraquat herbicide from water. *Water Air Soil Pollut.* 223, 3093-3104.
- Coffman C.B., Gentner W.A.,** 1980, Persistence of several controlled release formulations of trifluralin in greenhouse and field, *Weed Sci.* 28, 21–23.
- Cota-Arriola O., Cortez-Rocha M.O., Burgos-Hernandez A., Ezquerro-Brauer J.M., Plascencia-Jatomea M.,** 2013, Controlled release matrices and micro/nanoparticles of chitosan with antimicrobial potential: development of new strategies for microbial control in agriculture. *J. Sci. Food Agric.*, 93, 1525-1536.
- Cruz D.L.H., Santana D.H., Zaia CTBV, Zaia DAM** (2007) Adsorption of glyphosate on clays and soils from Parana' State: effect of pH and competitive adsorption of phosphate. *Braz Arch Biol Technol* 50:385–394.
- Damonte M., Torres Sánchez R.M., dos Santos Afonso, M.,** 2007. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. *Appl. Clay Sci.* 36, 86–94.
- Díaz, E.D.A., Velasco, M.C.V., Pérez, F.R., López, C.A.R., Ibarreta, L.L.,** 2007, UTILIZACIÓN de adsorbentes basados en quitosana y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . *Rev. Iberoam. Polímeros* 8, 20-37.
- Dollinger J., Dages C, Voltz M.,** 2015, Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions, *Environmental Chemistry Letters*, Vol.13, 293-307 p.
- Duke S.O., Powles S.B.,** 2009. Glyphosate-resistant crops and weeds: now and in the future. *AgBioforum* 12, 346–357.
- Feng C.Y., Khulbe K.C., Matsuura T., Ismail A.F.,** 2013. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. *Sep. Purification Technol.* 111, 43-71.
- Fernandez-Perez M., Villafranca-Sanchez M., Flores-Cespedes F., Daza-Fernandez I.,** 2011, Ethylcellulose and lignin as bearer polymers in controlled release formulations of chloridazon. *Carbohydrate Polymers* (83), 1672-1679.
- Gerstl Z., Nasser A., Mingelgrin U.,** 1998. Controlled release of pesticides into water from clay–polymer formulations. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3803–3809.
- Glass R.L.,** 1987. Adsorption of Glyphosate by Soils and Clay Minerals, *J. Agrlc. Food Chem.* 35,497-500.
- Glenn D.M., Prado E., Erez A., Mc Ferson J.R., Puterka G.J.,** 2002. A reflective, processed kaolin particle film affects fruit temperature, radiation reflection, and solar injury in apple. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 127, 188–193.
- Glenn DM, Puterka G.,** 2005, Particle films: a new technology for agriculture. *Hortic. Rev.* 31, 1–44.
- Grenha A.,** 2012, Chitosan nanoparticles: a survey of preparation methods, *J. Drug Target*, 4, 291-300.

- Grillo R., Pereira A.E., Nishisaka C.S., de Lima R., Oehlke K., Greiner R., Fraceto L.F.,**2014, Chitosan/Tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control, *J Hazard Mater.* 278, 163-71.
- Grim R.E.,** 1968, *Clay Mineralogy*, 2 nd. Ed.,Mc Graw Hill, New York.
- Goffnett A.M., Sprague C.L., Mendoza F., Cichy K.A.,** 2016. Preharvest herbicide treatments affect black bean desiccation, yield, and canned bean color. *Crop Sci.* 56, 1962–1969.
- Guan H., Chi D., Yu J., Li X.,** 2008, A novel photodegradable insecticide: Preparation, characterization and properties evaluation of nano-Imidacloprid. *Pest. Biochem. Physiol.*, 92, 83–91.
- Gupta P., Vermani K., Garg S.,** 2002, Hydrogels: from controlled release to pHresponsive drug delivery, *Drug Discov Today* 7, 569–579.
- Hancıoğlu Ç.,** 2015. Kaolin Ve Bentonit Türü Killerde Bulunan Silikaların Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Handforda C.E., Deana M., Henchionb M., Spencea M., Elliotta C.T., Campbella K.,** 2014, Implications of nanotechnology for the agri-food industry: Opportunities, benefits and risks, *Trends Food Sci. Technol.* 40, 226–241.
- Hensley D. L., Beuerman D. S. N., Carpenter P. L.,** 1978, The Inactivation of Glyphosate by Various Soils and Metal Salts, *Weed Research*, Vol.18, pp.287-291.
- Huang K.S., Sheu Y.R., Chao I.C.,** 2009, Preparation and Properties of Nanochitosan, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 48 1239–1243.
- Lagaly G.,** 2001. Pesticide–clay interactions and formulations. *Applied Clay Science* 18, 205– 209.
- Laitinen Pirkko,** 2009, Fate of the organophosphate herbicide glyphosate in arable soils and its relationship to soil phosphorus status. *MTT Science*, 3, 138 p.
- Li J., Smeda R.J., Sellers B.A., Johnson W.G.,** 2005. Influence of formulation and glyphosate salt on absorption and translocation in three annual weeds. *Weed Sci.* 53, 153–159.
- Lin F.H., Lee Y.H., Jian C.H., Wong J.M., Shieh M.J., Wang C.Y.,** 2002, A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier, *Biomaterials* 23, 1981–1987.
- Linz G.M., Homan J.,** 2011. Use of glyphosate for managing invasive cattail (*Typha* spp.) to disperse blackbird (*Icteridae*) roosts. *Crop Prot.* 30, 98-104.
- Malayoğlu U., Akar A.,** 1995. Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse ve Kızıl (eds)*, 125-142.
- Mamy L., Barriuso E., Gabrielle B.,** 2016. Glyphosate fate in soils when arriving in plant residues. *Chemosphere* 154, 425–433.
- Maqueda C., Undabeytia T., Villaverde J., Morillo E.,** 2017. Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 593–594, 787–795.
- Monsanto,** 2002. Risk Assessment and Risk Management Plan Final Version DIR 020/2002, Commercial Release of Roundup Ready® Canola.
- Monsanto,** 2014. Backgrounder Glyphosate and Water Quality. <https://monsanto.com/app/uploads/2017/06/glyphosate-and-water-quality.pdf>
- Moraes M.A., Cocenza D.S., Vasconcellos F., Fraceto L.F., Beppu M.,** 2013, Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated waterwith herbicides. *J. Environ. Manag.* 131, 222-227.

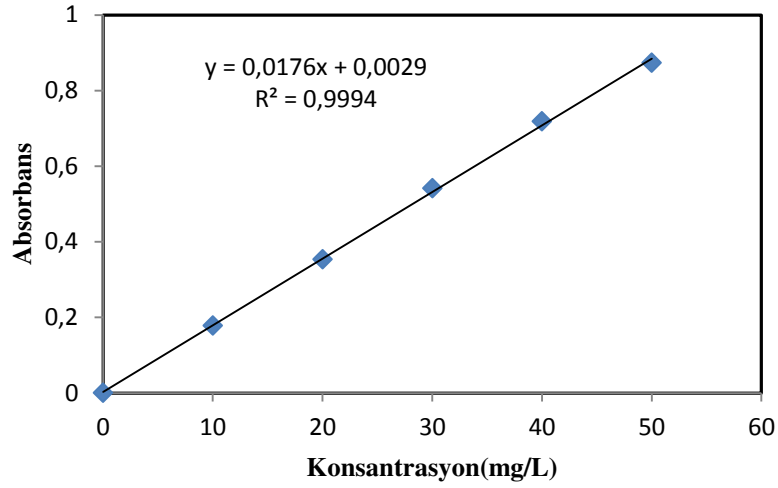
- Moreno Escobar, B., Gomez Nieto, M.A., Hontoria García, E.,** 2005. Simple tertiary treatment systems. *Water Supply* 5, 35-41.
- Murray H.H.** 1991. Overview-clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5, 379- 395.
- Murray H.H.,** 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34, 39-49.
- Murray H.H.,** 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
- Parisi C., Vigani M., Rodríguez-Cerezo E,** 2015, Agricultural Nanotechnologies: What are the current possibilities? , *NanoToday*, 10, 124-127.
- Peng, Bo, Chen, Jian, Wang, Jing, Zhang, Jianzhong, Wang, Xiaoyan, Chen, Jinlong,** 2007. Comparison of adsorption properties of glyphosate on resins and activated aluminas. *J. Hebei Univ. (Nat. Sci. Ed.)* 27, 505–510.
- Pepperman A.B., Kuan J.C.W.,** 1993, Slowrelease formulations of metribuzin based on alginate–kaolin–linseed oil, *J. Control. Rel.* 26, 21–30.
- Pepperman A.B., Kuan J.C.W.,** 1995, Controlled release formulations of alachlor based on calcium alginate, *J. Control. Rel.* 34, 17–23.
- Perez M.F., Pradas E.G., Sanchez M.V., Cespedes F.F.,** 2001, Mobility of atrazine from alginate–bentonite controlled release formulations in layered soil, *Chemosphere* 43, 347–353.
- Pfister G., Bahadir M., Korte F.,** Release characteristics of herbicides from Ca alginate gel formulations, *J. Control. Rel.* 3 (1986) 229–233.
- Pierzynski G., Sims J. T. and Vance G. F.,** 1994. *Soils and Environmental Quality*. Lewis Publishers, USA, 192-193, 198, 199pp.
- Pimentel D.,** 1995, Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics, *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, Kluwer Academic Publishers, pp. 17-29.
- Pimentel D., Peshin R., Dhawan A.K. (Eds.),** 2009, *Integrated Pest Management: Innovation-Development*, Springer, Dordrecht, Netherland, pp. 83–88.
- Price R.R., Gaber B.P., Lvov Y.,** 2001, In-vitro release characteristics of tetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral, *J. Microencapsul.* 18, 713–722.
- Rendón-von Osten J., Dzul-Caamal R.,** 2017. Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14:595.
- Riley R.T.,** 1983, Starch–xanthate encapsulated pesticides: a preliminary toxicological evaluation, *J. Agric. Food Chem.* 31, 202–206.
- Rodrigues L.A.S., Figueiras A., Veiga F., Freitas R.M., Nunes L.C.C., Filho E.C.S., Leite C.M.S.,** 2013, The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 103, 642–651.
- Rowley J.A., Madlambayan G., Mooney D.J.,** 1999, Alginate hydrogels as synthetic extracellular matrix materials. *Biomaterials*. 20:45–53.

- Santana D.H., Toni L. R. M., Benetoli L. O., de B., Zaia, C. T. B. V., Rosa, M., & Zaia, D. A. M., 2000,** Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy. *Geoderma*, 136(3), 738–750.
- Schreiber M.M., Shasha B.S., Ross M.A., Orwick P.L., Edgecomb D.W., 1978,** Efficacy and rate of release of EPTC and butylate from starch encapsulated formulations under greenhouse conditions, *Weed Sci.* 26, 679–686.
- Sharma R.R., Vijay Rakesh Reddy S., Datta S., S.S., 2015,** Particle films and their applications in horticultural crops. *Applied Clay Science* 116–117, 54–68.
- Shen S.I., Jasti B.R., Li X., 2010,** Design of Controlled Release Drug Delivery Systems, In: *Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design*, McGraw-Hill.
- Shoval S., Yariv S., 1979,** The Interaction Between Roundup (Glyphosate) and Montmorillonite. *Clays Clay Mineral*, 27, 19–28.
- Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B., 2013,** Chitosan-based nanomaterials: a state-of-the-art review, *Int J Biol Macromol.*, 59:46–58.
- Sihtmäe M., Blinova I., Kunnis-Beres K., Kanarbik L., Heinlaan M., Kahru A., 2013.** Ecotoxicological effects of different glyphosate formulations. *Appl. Soil Ecol.* 72, 215–224.
- Silva M.D., Cocenza D.S., Grillo R., de Melo N.F.S., Tonello P.S., de Oliveira L.C., Cassimiro D.L., Rosa A.H., Fraceto L.F. 2011,** Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: preparation, characterization and soil sorption studies, *J. Hazard. Mater.*, 190, 366–374.
- Singh B., Sharma D. K., and Gupta A., 2009,** A study towards release dynamics of thiram fungicide from starch-alginate beads to control environmental and health hazards, *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 208–16.
- Singh B., Sharma D. K., Kumar R. & Gupta A., 2010,** Controlled release of thiram from neem-alginate-clay based delivery systems to manage environmental and health hazards. *Appl. Clay Sci.* 47, 384–391.
- Sonia T.A., Sharma C.P., 2011,** Chitosan and its derivatives for drug delivery perspective, *Adv. Polym. Sci.* 243, 23–54.
- Sopeña F., Maqueda C., Morillo E., 2009,** Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. *Cienc. Invest Agrar.*, 36, 27–42.
- Sprankle P., Meggit W. F., Penner D., 1975.** Rapid inactivation of glyphosate in the soil, *Weed Sci.*, 23, 229–234.
- Struszczyk H., Orlikowski B.L., Skrzypczak C., 2001,** Chitosan in the control of soil-borne pathogens. *Chitin Enzymology*, 197–205.
- Suh J.K., Matthew H.W., 2000,** Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review, *Biomaterials.* 24, 2589–98.
- Tao S.M., Pang R., Chen C., Ren X.Q., Hu S.W., 2012,** Synthesis, characterization and slow release properties of O-naphthylacetyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 88(4):1189–1194.
- Tiyaboonthai W., 2003,** Chitosan Nanoparticles: A Promising System for Drug Delivery, *Naresuan University Journal*, 3, 51–66.
- Tomlinson I., 2013,** Doubling food production to feed the 9 billion: a critical perspective on a key discourse of food security in the UK, *J. Rural Stud.* 21, 81–90.
- Tran N., Drogui P., Doan T.L., Le T.S., Nguyen H.C., 2016,** Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide, *2016, Environmental Technology*, Vol. 38, Issue 23.

- Van Bruggen A.H.C., He M.M., Shin K., Mai V., Jeong K.C., Finckh M.R., Morris J.G. Jr.,** 2018, Environmental and health effects of the herbicide glyphosate, Review, Science of the Total Environment 616–61, 255–268
- Varshosaz J., Tavakoli N., & Eram S. A.,** 2006, Use of natural gums and cellulose derivatives in production of sustained release metoprolol tablets. Drug Delivery: Journal of Delivery and Targeting of Therapeutic Agents, 13, 113–119.
- Vereecken H.,** 2005. Mobility and leaching of glyphosate: a review. Pest Manag. Sci. 61, 1139– 1151.
- Waiman C.V., Avena M. J., Garrido M., Band B.F., Zanini G.P.A,** 2012, simple and rapid . spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media, Application to adsorption isotherms on soils and goethite. Geoderma, 170, 154 – 158.
- Wang T., Turhan M., Gunasekaran S.,** 2004, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel, Polymer International, 53, 911-918.
- Wang S., Seiwert B., Kästner M., Miltner A., Schäffer A., Reemtsma T., Yang Q., Nowak K.M.,** 2016. (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms - a stable isotope co-labeling approach. Water Res. 99, 91–100.
- Wang Y.J., Zhou D.M. & Sun R.J.,** 2005, Effects of phosphate on the adsorption of glyphosate on three different types of Chinese soils. Journal of Environmental Sciences- China 17(5), 711-715.
- Webster A., Halling M.D., Grant D.M.,** 2007, Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative, Carbohydrate Research, 342, 1189-1201.
- Yang X., Wang F., Bento C.P.M., Xue S., Gai L., van Dam, R., Mol H., Ritsema C.J., Geissen V.,** 2015, Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil-a flume experiment. Sci. Total Environ. 512–513, 406–414.
- Zhu H., Njuguna J.,** 2014. Nanolayered Silicates/Clay Minerals: Uses and Effects on Health. Health And Environmental Safety Of Nanomaterials. 133-146 p.

EKLER

EK.1. Glifosat Analizi için Kalibrasyon Grafiği



EK.2. Deneysel Verilere ait Sayısal Değerler

Tablo E2.1. Şekil 8.1'e Ait Deney Sonuçları

Kil Örneklerinin Glifosat Adsorpsiyonunda pH Etkisi (100 mg/L glifosat konsantrasyonu, kalsine bokit örneği, 5 g/L doz, 24 saat temas süresi, 25°C sıcaklık, Numuneler: Kalsine Boksit Kilini İçeren 100 mg/L'lik Glifosat Çözeltileri)

Numuneler	pH ₂	pH _s	Konsantrasyon (mg/L)	% Ads.	q _e (mg/g)
1.	1,94	2,03	59,44	40,56	8,11
2.	2,07	2,24	56,31	43,69	8,74
3.	2,22	2,43	50,23	49,77	9,95
4.	2,82	3,80	30,69	69,31	13,86
5.	3,08	4,42	23,07	76,93	15,39
6.	4,10	6,02	73,64	26,36	5,27
7.	4,96	6,91	82,11	17,89	3,58
8.	5,73	6,95	92,45	7,55	1,51
9.	6,95	7,30	93,19	6,81	1,36
10.	7,74	7,38	96,43	3,57	0,71
11.	7,90	7,57	97,56	2,44	0,49

Tablo E2.2. Şekil 8.3'e Ait Deney Sonuçları

Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi(100 mg/L glifosat konsantrasyonu, kalsine boksit örneği, 5g/L doz, pH₂:3,08).

q (mg/g)				
t (dk)	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	2,0	3,3	4,6	5,5
30	3,4	6,0	7,6	9,0
45	4,6	7,4	8,8	10,0
60	6,0	8,2	10,2	11,0
120	8,8	9,5	11,7	12,6
240	9,8	11,0	13,1	14,0
480	10,8	12,6	14,6	15,5
720	11,8	13,6	15,2	16,1
960	12,6	14,2	15,5	16,3
1440	14,1	14,9	16,1	17,2

Tablo E2.3. Şekil 8.4'e Ait Deney Sonuçları

Kalsine Boksit ile Glifosat Adsorpsiyonunda Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi (50-1000 mg/l başlangıç konsantrasyonlardaki çözeltiler, kalsine boksit örneği, 5 g/l doz, pHs: 4-4.5, 24 saat temas süresi, Ortam Sıcaklığı: 55°C)

Numuneler(mg/l)	C_e(mg/l)	q_e(mg/g)	% Ads.
0	0,0	—	—
50	2,9	9,4	94,2
100	15,5	16,9	84,5
250	141,0	21,8	43,6
500	363,7	27,3	27,3
750	610,0	28,0	18,7
1000	858,0	28,4	14,2

Tablo E2.3. Şekil 8.12'e Ait Deney Sonuçları

600 saat boyunca çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehitin (GA) kullanıldığı kitosan-KB-glifosat boncuklarından glifosat etken maddesinin zamana bağlı olarak salınım miktarları.

Gün	t (saat)	Glifosat salınım miktarı(mg)
1.	24	0,276
3.	72	0,196
5.	120	0,145
7.	168	0,122
9.	216	0,075
14.	336	0,066
19.	456	0,048
22.	528	0,043
25.	600	0,032

Tablo E2.3. Şekil 8.13'e Ait Deney Sonuçları

288 saat boyunca çapraz bağlayıcı olarak kalsiyum klorürün (CaCl_2) kullanıldığı aljinat-KB-glifosat boncuklarından glifosat etken maddesinin zamana bağlı olarak salınım miktarları.

Gün	t (saat)	Glifosat salınım miktarı(mg)
1.	24	0,350
2.	48	0,280
3.	72	0,230
4.	96	0,151
5.	120	0,120
6.	144	0,086
7.	168	0,063
8.	192	0,051
9.	216	0,040
10.	240	0,032
11.	264	0,026
12.	288	0,015

ÖZGEÇMİŞ

Buşra AKGÜL

Doğum yeri ve tarihi: Dargeçit- 01.07.1989

E-posta: akgulbus@gmail.com

Akademik Aktivite:

2015-2018 : Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Biyomühendislik Anabilim Dalı /Biyomühendislik Yüksek Lisans Programı.

- **Tez Konusu:** *Zirai Mücadelede Yabancı Ot Kontrolünde Kullanılan Glifosat için Kontrollü Salınlımlı İlaç Sisteminin Geliştirilmesi*
- **Tez Danışmanı:** Doç. Dr. İnanç ÖZGEN

2011-2015: Fırat Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Biyomühendislik Bölümü

2005-2009: Fatih Lisesi (Merkez/Batman)

Görev aldığı/ Yürüttüğü projeler

- **2017-2018:** *Zirai Mücadelede Yabancı Ot Kontrolünde Kullanılan Glifosat için Kontrollü Salınlımlı İlaç Sisteminin Geliştirilmesi. (FUBAP- M.F.17.15)*