ENDOKRİN BOZUCU KİMYASALLARIN GİDERİMİ İÇİN POLİMERİK MİKROKÜRE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON UYGULAMALARI

Meryem UÇAR

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDOKRİN BOZUCU KİMYASALLARIN GİDERİMİ İÇİN POLİMERİK MİKROKÜRE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON UYGULAMALARI

Meryem UÇAR
0009-0006-4201-1236

Prof. Dr. Bilgen OSMAN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ENDOKRİN BOZUCU KİMYASALLARIN GİDERİMİ İÇİN POLİMERİK MİKROKÜRE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON UYGULAMALARI

Meryem UÇAR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilgen OSMAN

Bu tez çalışmasında, endokrin bozucu özellikteki kimyasalların sulu çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla poli (metil (1R,3R)-1-(4-bromofenil)-2-[7-[(2-(metakriloiloksi)etoksi)karbonil]-2,2,7-trimetilnonanoil]-2,3,4,9-tetrahidro-1*H*-piridо[3,4-b]indol-3-karboksilat) [poli(PPIM)] mikroküreler sentezlendi. Poli(PPIM) mikroküreler süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlendi. Polimerizasyonda etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Sentezlenen mikroküreler FTIR, SEM ve BET analizleri ile karakterize edildi. Poli(PPIM) mikroküreler endokrin bozucu kimyasallar sınıfında yer alan dietil fitalat (DEP), dimetil fitalat (DMP), dibütil fitalat (DBP) ve bisfenol A'nın (BPA) sulu fazdan gideriminde kullanıldı. pH, başlangıç derişimi, sıcaklık, temas süresi ve iyonik şiddetin endokrin bozucuların adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı. Yapılan deneyler sonucunda 25 °C'de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DMP için 125,5 ± 0,9 mg/g (pH 7,29), DEP için 311,6 ± 0,0 mg/g (pH 8,15), DBP için 89,9 ± 0,24 mg/g (pH 8,23) ve BPA için 238,9 ± 2,1 mg/g (pH 7,83) olarak belirlendi. Adsorpsiyon verilerinin Langmiur, Freundlich ve Dubinin-Radushevich izoterm modellerine uygunluğu araştırıldı. Termodinamik parametreler hesaplandı ve DEP ve DMP adsorpsiyonunun ekzotermik BPA adsorpsiyonunun ise endotermik olduğunu belirlendi. Standart serbest enerji değişimi ($\Delta G°$) değerleri adsorpsiyonun her sıcaklıkta istemli olduğunu gösterdi. Adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlendi. Elde edilen sonuçlar poli(PPIM) mikrokürelerin önemli endokrin bozucu kimyasallar olan DMP, DEP, DBP ve BPA gideriminde etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Endokrin bozucular, fitalat, fitalat esterleri, dietil fitalat, dimetil fitalat, bisfenol A, mikroküre, süspansiyon polimerizasyonu, adsorpsiyon

2025, xix+ 159 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

POLYMERIC MICROBEAD SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTİON APPLICATIONS FOR REMOVAL OF ENDOCRINE DISTRUPTING CHEMICALS

Meryem UÇAR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bilgen OSMAN

In this study, poly [methyl (1R,3R)-1-(4-bromophenyl)-2-[7-[(2-(methacryloyloxy)ethoxy)carbonyl]-2,2,7-trimethylnonanoyl]-2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-pyrido[3,4-b]indole-3-carboxylate] [poly(PPIM)] microspheres were synthesized for the removal of endocrine-disrupting chemicals from aqueous solution. The microspheres were prepared via suspension polymerization, using ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a cross-linking agent. The synthesized microspheres were characterized by FTIR, SEM, and BET analyses. Poly(PPIM) microspheres were usedas adsorbents for the removal of endocrine-disrupting chemicals, namely diethyl phthalate (DEP), dimethyl phthalate (DMP), dibutyl phthalate (DBP), and bisphenol A (BPA), from aqueous phase. The effects of pH, initial concentration, temperature, contact time, and ionic strength on adsorption were investigated. The maximum adsorption capacities at 25 °C were determined as 125,5 ± 0,9 mg/g for DMP (pH 7.29), 311,6 ± 0,0 mg/g for DEP (pH 8,15), 89,9 ± 0,24 mg/g for DBP (pH 8,23), and 238,9 ± 2,1 mg/g for BPA (pH 7,83). The adsorption data were fitted to Langmuir, Freundlich, and Dubinin–Radushkevich isotherm models. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption of DEP and DMP was exothermic, while the adsorption of BPA was endothermic. The standard Gibbs free energy change (ΔG°) values indicated that the adsorption process was spontaneous at all studied temperatures. Furthermore, kinetic studies demonstrated that the adsorption followed a pseudo-second-order kinetic model. In conclusion, poly(PPIM) microspheres were shown to be an efficient adsorbent for the removal of significant endocrine-disrupting chemicals such as DMP, DEP, DBP, and BPA from aqueous environments.

Key words: Endocrine disruptors, phtalate, phtalate esters, diethyl phtalate, dimethyl phthalate, bisphenol A microbeads, suspension poliymerization, adsorption

2025, xix + 159 pages.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi, tecrübe ve rehberliğiyle bana yol gösteren, laboratuvarının imkanlarını sunan, akademik ve kişisel gelişimime önemli katkılarda bulunan değerli danışmanım Prof. Dr. Bilgen OSMAN'a,

Bana biyokimya alanını sevdiren, bu alanda ilerlememe vesile olan, "İlim ve bilim öğrenmek için önce hayret, sonra gayret gerekir" sözüyle bilim yolculuğumda bakış açımı şekillendiren kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Salih HIZIR'a,

Eğitim hayatım boyunca her koşulda yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, beni bu yaşa getiren sevgili aileme, ikinci babam abime,

Tez süresince gösterdiği sabır, anlayış ve desteğiyle her zaman yanımda olan değerli nişanlıma,

Yüksek lisans eğitimim boyunca 2210-A Genel Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destek veren TÜBİTAK'a içten duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Meryem UÇAR
26/06/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ix
TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2.KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 5
2.1.EBK'lerin Endokrin Sisteme Etkileri 5
2.2.Bisfenol türleri 9
2.2.1.Bisfenol A 10
2.3.Fitalat Esterleri 11
2.4.EBK'lere Maruz Kalma Yolları 13
2.5.EBK'lerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri 18
2.6.EBK'lerin Etki Mekanizması 21
2.7.EBK'lerin Tayininde Kullanılan Yöntemler 23
2.8.Adsorpsiyon 26
2.8.1.EBK'lerin adsorpsiyonla uzaklaştırılması 29
3.MATERYAL ve YÖNTEM 44
3.1.Materyal 44
3.1.1.Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler 44
3.1.2.FTIR spektrometresi 44
3.1.3.Nükleer manyetik rezonans (NMR) analizi 44
3.1.4.UV-GB spektrofotometresi 45
3.1.5.SEM 45
3.1.6.Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi 45
3.1.7.İnkübatör 46
3.1.8.Santrifüj 46
3.1.9.Ultrasonik banyo 46
3.1.10.Saf su cihazı 46
3.1.11.pH metre 46
3.1.12.Analitik terazi 46
3.1.13.Etüv 47
3.1.14.Karıştırıcı ve ısıtıcılar 47
3.2.Yöntem 47
3.2.1.PPIM monomerinin sentezi ve karakterizasyonu 47
3.2.2.Poli(PPIM) mikroküreleri sentezi ve karakterizasyonu 47
3.2.3.Poli(PPIM) mikroküreler ile adsorpsiyon çalışmaları 48
4.BULGULAR ve TARTIŞMA 53
4.1.PPIM Monomerinin Kimyasal Karakterizasyonu 53
4.2.Poli(PPIM) Mikroküreleri Özellikleri 56

4.3.Poli(PPIM) Mikrokürelere DMP, DEP, DBP ve BPA Adsorpsiyonu 63
4.3.1. Kalibrasyon grafikleri 63
4.3.2.Adsorban miktarının etkisi 64
4.3.3.pH Etkisi 66
4.3.4.İyonik şiddetin etkisi 68
4.3.5.Başlangıç derişiminin etkisi 69
4.3.6.Temas süresinin etkisi 76
4.4.İzotermal, Kinetik ve Termodinamik Analizler 78
4.4.1.Adsorpsiyon izotermleri 78
4.4.2.Adsorpsiyon Kinetikleri 105
4.4.3.Termodinamik parametreler 117
5. SONUÇ 136
KAYNAKLAR 138
ÖZGEÇMİŞ 159

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
M_W	Adsorbatın Molekül Ağırlığı
k	Adsorpsiyon Hız Sabiti
Q	Adsorpsiyon Kapasitesi
C_o	Adsorpsiyon Öncesi Adsorbat Derişimi
E_{fe}	Adsorpsiyon Serbest Enerjisi
C_e	Adsorpsiyon Sonrası Adsorbat Derişimi
E_a	Aktivasyon Enerjisi
R_L	Ayırma Faktörü
dk	Dakika
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
q_e	Deneysel Olarak Belirlenen Adsorpsiyon Miktarı
Q_{D-R}	Dubinin-Radushkevich İzotermi Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
K_{D-R}	Dubinin-Radushkevich Sabiti
$R^2{}_{adj}$	Düzeltilmiş Korelasyon Katsayısı
ΔH^o	Entalpi Değişimi
ΔS^o	Entropi Değişimi
K_F	Freundlich Sabiti
R	Gaz Sabiti
n_p	Gerçekleştirilen Deney Sayısı
K	İzoterm Sabiti
X^2	Ki-Kare
R^2	Korelasyon Katsayısı
m	Kütle
K_L	Langmuir Sabiti
q_{eiso}	Model ile Hesaplanan Adsorpsiyon Miktarı
p	Modeldeki Parametre Sayısı
k_i	Partikül İçi Difüzyon Hız Sabiti
^oC	Santigrat derece
ΔG^o	Serbest Enerji Değişimi
T	Sıcaklık
SD	Standart Sapma
V	Çözelti Hacmi
t	Zaman
K_c	Termodinamik Denge Sabiti
k_1	Yalancı (pseudo) Birinci Derece Adsorpsiyon Hız Sabiti
k_2	Yalancı (pseudo) İkinci Derece Adsorpsiyon Hız Sabiti
%	Yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
PPIM	methyl (1R,3R)-1-(4-bromophenyl)-2-methacryloyl-2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-pyrido[3,4-b]indole-3-carboxylate
Poli(PPIM)	poli[methyl (1R,3R)-1-(4-bromophenyl)-2-(7-((2-(methacryloyloxy)ethoxy)carbonyl)-2,2,7-trimethylnonanoyl)-2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-pyrido[3,4-b]indole-3-carboxylate
EBK	Endokrin Bozucu Kimyasal
DMP	Dimetil Fitalat
DEP	Dietil Fitalat
DBP	Dibütil Fitalat
BPA	Bisfenol A
PVA	Polivinil Alkol
AIBN	N, N'-azobisizobütinonitril
PVC	Polivinil Klorür
NHANES	ABD Ulusal Sağlık ve Beslenme Araştırma Ajansı
USEPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
MIP	Moleküler Baskılanmış Polimerler
EPA	Çevre Koruma Ajansı
DDT	Diklorodifeniltrikloroetan
PCB	Poliklorlu Bifeniller
BP	Bifenil
BPS	Bisfenol S
BPAF	Bisfenol AF
BPF	Bisfenol F
BPC	Bisfenol C
BPB	Bisfenol B
DiBP	Diizobütil Fitalat
DnPP	Di-n-pentil Fitalat
DCP	Disiklohekzil Fitalat
DEHP	di-(2-hekzil)-fitalat
DnHP	Di-n-hekzil Fitalat
DiOP	Diizooktil Fitalat
DiNP	Diizononil Fitalat
MPE	Fitalat monoesterleri
MBP	Monobütil Fitalatlar
MMP	Monometil Fitalatlar
MEHP	Monohekzil Fitalatlar
D-R izotermi	Dubinin-Radushkevich İzotermi
Poli(EGDMA-VP)	poli(etilen glikol dimetakrilat-vinil piridin)
TCDD	2,3,7,8,-tetraklorodibenzo-*p*-dioksan
YMA	Yüksek Molekül Ağırlıklı
DMA	Düşük Molekül Ağırlıklı
DES	Dietilstilbestrol
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
TSH	Tiroid Uyarıcı Hormon

CNS	Merkezi Sinir Sistemi
DVB	Divinilbenzen
EGDMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
Mag-poli(EGDMA-VP)	Manyetik-poli(etilen glikol dimetakt-rilat-vinil piridin)
Poli(EGDMA-MATrp)	poli(etilen glikol dimetakrilat-N-metakriloil-L-triptofan metil ester)
[poli(DVB-MATrp)]	Poli(divinilbenzen-N-metakriloil-L-triptofan metil ester)
DPT	2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin
b-PEI-PEG- β	polietilenimin-polietilen glikol- β -siklodekstrin
PHEMA	Poli(hidroksietil metakrilat)
M-FH-POP	Manyetik Gözenekli Organik Polimer
XRP	X-ışını Kırınımı
SPME	Katı Faz Mikroenenjeksiyon Cihazı
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UPLC	Ultra Performans Sıvı Kromatografisi
UV	Ultraviyole Işınım
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
LC/ESI-MS	*Sıvı* Kromatografisi/ Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektrometresi
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektrometrisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	EBK'lerin ortaya çıkma şekilleri ……	8
Şekil 2.2.	BPA molekül yapısı……..	11
Şekil 2.3.	Fitalatların genel kimyasal yapısı…….	12
Şekil 2.4.	EBK'lere maruz kalma yolları……..	17
Şekil 2.5.	Endokrin bozucuların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri	20
Şekil 4.1.	PPIM monomerinin sentez reaksiyonu……	53
Şekil 4.2.	PPIM monomerine ait FTIR spektrumu……..	54
Şekil 4.3.	PPIM monomerine ait ^{1}H-NMR Spektrumu ……..….	55
Şekil 4.4.	Poli(PPIM) mikrokürelerin sentez reaksiyonu…….....	57
Şekil 4.5.	Poli(PPIM) mikrokürelerin FTIR spektrumu …….	58
Şekil 4.6.	PPIM monomeri ve poli(PPIM) mikrokürelere ait FTIR spektrumu……	59
Şekil 4.7.	Poli(PPIM) mikrokürelere ait SEM görüntüsü…….	60
Şekil 4.8.	Poli(PPIM) mikrokürelerin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri…….....	62
Şekil 4.9.	Poli(PPIM) mikrokürelerin gözenek boyut dağılımı……...	63
Şekil 4.10.	DMP, DEP, DBP ve BPA kalibrasyon eğrileri……...	64
Şekil 4.11.	Poli(PPIM) mikrokürelere DMP, DEP, DBP, BPA adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi……	66
Şekil 4.12.	DMP, DEP, DBP ve BPA moleküllerinin kimyasal yapıları…...	66
Şekil 4.13.	Poli(PPIM) mikrokürelere DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna pH etkisi ……	67
Şekil 4.14.	Poli(PPIM) mikrokürelere DMP (10 mg/L), DEP (10 mg/L), DBP (3 mg/L) ve BPA (10 mg/L) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi……...	68
Şekil 4.15.	Poli(PPIM) mikroküreler ve analitler arasındaki hidrofobik etkileşimler……..	69
Şekil 4.16.	Poli(PPIM) mikrokürelere DEP, DMP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi……..	70
Şekil 4.17.	Poli(PPIM) mikrokürelere DEP, DMP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi……	77
Şekil 4.18.	Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonuna ait Langmiur adsorpsiyon izotermleri……	88
Şekil 4.19.	Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermleri……	89
Şekil 4.20.	Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izotermi……	92
Şekil 4.21.	Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonuna ait Langmiur adsorpsiyon izotermleri……	94
Şekil 4.22.	Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermleri……	95
Şekil 4.23.	Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izotermi……	98
Şekil 4.24.	Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonuna ait Langmiur adsorpsiyon izotermleri……	100

Şekil 4.25. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermleri…… 101
Şekil 4.26. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izotermi…… 104
Şekil 4.27. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği…….. 108
Şekil 4.28. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği……..... 109
Şekil 4.29. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği…….. 110
Şekil 4.30. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği……..... 111
Şekil 4.31. Poli(PPIM) mikrokürelere DBP adsorpsiyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği……..... 112
Şekil 4.32. Poli(PPIM) mikrokürelere DBP adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği……..... 113
Şekil 4.33. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği……... 115
Şekil 4.34. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği……..... 115
Şekil 4.35. Poli(PPIM) mikrokürelerin DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği……. 130

ÇİZELGELER DİZİNİ

			Sayfa
Çizelge	2.1.	EBK'lerin kullanım alanları……..	9
Çizelge	2.2.	Bisfenol bileşikleri…….	10
Çizelge	2.3.	Yaygın olarak kullanılan fitalatlar…….....	13
Çizelge	2.4.	Hormon ve EBK'lerin mekanizmalarının karşılaştırılması……..	24
Çizelge	2.5.	Fitalatlar ve bisfenol A'nın tayinine yönelik bazı yöntemler……...	25
Çizelge	2.6.	DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar……..	40
Çizelge	2.6.	DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar (devam)…….	41
Çizelge	2.6.	DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar (devam)…….	42
Çizelge	2.6.	DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar (devam)…….	43
Çizelge	3.1.	Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler……..	44
Çizelge	3.2.	Kalibrasyon çözeltilerinin derişim aralığı ve λmax değerleri……	49
Çizelge	3.3.	EBK'lerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Deneysel koşullar: 25 °C, 24 saat)…….	49
Çizelge	3.4.	EBK'lerin adsorpsiyonuna pH etkisi (Deneysel Koşulları: 25 °C, 24 saat)…….	50
Çizelge	3.5.	EBK'lerin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (Deneysel Koşullar: 25 °C, 24 saat)……	50
Çizelge	3.6.	EBK'lerin adsorpsiyonuna derişimin etkisi (Deneysel Koşullar: 10 °C, 25 °C ve 35 °C, 24 saat)……	51
Çizelge	3.7.	EBK'lerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Deneysel Koşullar: 10 °C, 25 °C, 35 °C, 5 saat)……	52
Çizelge	3.8.	Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları (Deneysel Koşullar: 25 °C, Süre: 24 saat)…….	52
Çizelge	4.1.	DMP, DEP, DBP ve BPA kalibrasyon denklemileri, R2 değerleri, LOD ve LOQ değerleri……..	64
Çizelge	4.2.	Poli(PPIM) mikroküreleri maksimum DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyon kapasitesi ……..	71
Çizelge	4.3.	Poli(PPIM) mikroküreleri DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi……..	77
Çizelge	4.4.	Langmiur izoterm modeline ait lineer ve lineer olmayan eşitlikler…….....	80
Çizelge	4.5.	Ayırma faktörü (R_L) ve izoterm tipleri……...	82
Çizelge	4.6.	Çalışmada kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri	86

Çizelge 4.7. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonunun Langmiur ve Freundlich izoterm parametreleri……... 90
Çizelge 4.8. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonu için D-R izoterm modeli parametreleri…….. 92
Çizelge 4.9. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonunun Langmiur ve Freundlich izoterm parametreleri…… 96
Çizelge 4.10. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonu için D-R izoterm modeli parametreleri…….. 98
Çizelge 4.11. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonunun Langmiur ve Freundlich izoterm parametreleri……... 102
Çizelge 4.12. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonu için D-R izoterm modeli parametreleri…….. 104
Çizelge 4.13. Tez çalışmasında kullanılan lineer kinetik eşitlikler……. 108
Çizelge 4.14. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri……..... 109
Çizelge 4.15. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri……..... 111
Çizelge 4.16. Poli(PPIM) mikrokürelere DBP adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri……..... 113
Çizelge 4.17. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri……..... 116
Çizelge 4.18. DMP adsorpsiyonu için Langmuir denge sabiti (K_L) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler …… 122
Çizelge 4.19. DMP adsorpsiyonu için Freundlich denge sabiti (K_F) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler……. 122
Çizelge 4.20. DEP adsorpsiyonu için Langmuir denge sabiti (K_L) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler …… 124
Çizelge 4.21. DEP adsorpsiyonu için Freundlich denge sabiti (K_F) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler……. 125
Çizelge 4.22. BPA adsorpsiyonu için Langmuir denge sabiti (K_L) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler …… 127
Çizelge 4.23. BPA adsorpsiyonu için Freundlich denge sabiti (K_F) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler.…… 127
Çizelge 4.24. Poli(PPIM) mikrokürelerin DEP, DMP, DBP ve BPA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği……... 131
Çizelge 4.25. Literatürdeki adsorbanların DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlikleri……... 134

1. GİRİŞ

Plastik ve plastik türevli ürünlerin sanayi ve tüketici ürünlerinde artan kullanımı çevresel kirleticilerin türünü ve etkisini önemli ölçüde değiştirmiştir. Bu maddelerin üretiminden bertarafına kadar geçen süreçte çevreye salınan bazı kimyasallar özellikle insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu kimyasallar arasında yer alan endokrin bozucu kimyasallar (EBK'ler), vücutta hormonal düzeni taklit ederek veya bozarak gelişimsel, metabolik ve üreme sistemlerinde bozulmalara yol açmaktadır. Son yıllarda EBK'lerin özellikle sucul ortamlardaki varlığı ve bu ortamlardan içme suyuna, gıdaya ve doğrudan insanlara transferi üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Dietil fitalat (DEP), dimetil fitalat (DMP), dibütil fitalat (DBP) ve bisfenol A (BPA) en sık karşılaşılan ve sağlık riski yüksek olan EBK'ler olarak öne çıkmaktadır (Chang, Herianto, Lee, Hung, & Chen, 2021)

Fitalat türevi olan DEP, DMP ve DBP polimer esaslı malzemelerin esnekliğini artırmak ve ürün dayanımını yükseltmek amacıyla çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler polivinil klorür (PVC) zemin kaplamalarından kişisel bakım ürünlerine kadar pek çok üründe yer almaktadır. Yaygın kullanımları insanların sürekli olarak bu bileşiklere maruz kalmasına zemin hazırlamaktadır. Fitalatlar polimer zincire kovalent bağlarla bağlanmadıkları için polimerik yapıdan kolaylıkla ayrılabilmektedir. Bu nedenle çevresel yayılımları artmaktadır (Chang, Herianto, Lee, Hung, & Chen, 2021). Öte yandan BPA, polikarbonat plastiklerin ve epoksi reçinelerin temel yapı taşlarından biridir. Yiyecek ve içecek kapları ve bebek biberonları gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık ve asidik pH' da BPA'nın polimer yapıdan çözeltiye geçişi kolaylaşmakta ve böylece doğrudan gıdaya ve suya geçiş riski artmaktadır (Rochester, 2013).

DEP, DMP, DBP ve BPA'ya maruziyet çeşitli yollarla gerçekleşmektedir. En yaygın yol gıdalarla oral maruziyet olmakla birlikte kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinden dermal maruziyet, ev tozu ve iç hava kalitesi üzerinden ise inhalasyon yoluyla maruziyet gerçekleşmektedir. ABD Ulusal Sağlık ve Beslenme Araştırma Araştırması gibi büyük ölçekli araştırmalarda çocuklar ve yetişkinlerin idrar örneklerinde bu maddelerin

metabolitleri yüksek oranlarda tespit edilmiştir (Silva, ve diğerleri, 2004). Ayrıca yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin plasenta, göbek kordonu, anne sütü ve amniyotik sıvı gibi dokularda da tespit edilmesi gelişmekte olan fetüslerin bile bu bileşiklere maruz kaldığını ortaya koymaktadır (Rochester, 2013).

BPA ve fitalatların biyolojik sistemler üzerindeki etkileri yalnızca maruziyetle sınırlı kalmayıp moleküler düzeyde de önemli etkileşimler gerçekleşmektedir. Örneğin BPA'nın östrojen reseptörlerine bağlanarak östrojen benzeri etki gösterdiği ve hatta bazı durumlarda endojen östrojenin etkisini bloke edebildiği gösterilmiştir. Bu özellikleri nedeniyle BPA hem agonist hem de antagonist hormon etkisi gösterebilmektedir. Fitalatlar ise androjen reseptörlerine bağlanarak erkeklik hormonlarının etkilerini baskılamakta ve bu durum özellikle fetal gelişim döneminde testiküler işlevlerin bozulmasına neden olabilmektedir (Vandenberg, ve diğerleri, 2012). Bu bağlamda DBP ve DEP'in, erkek fetüslerde anogenital mesafenin azalmasına yol açarak ilerleyen yaşlarda üreme sistemi bozukluklarına neden olabileceği rapor edilmiştir. DMP gibi düşük moleküler ağırlıklı fitalatlar ise cilt yoluyla hızla emilebilmekte ve sistemik dolaşıma katılarak karaciğer ve böbrek gibi organlarda birikim gösterebilmektedir (Wypych, 2012).

EBK'lere maruziyetin yalnızca üreme sistemi üzerinde değil aynı zamanda sinir sistemi, tiroid bezi ve metabolizma üzerinde de etkileri vardır. Yapılan epidemiyolojik çalışmalar BPA ve fitalat maruziyetinin dikkat eksikliği ve hiperaktivite bozukluğu (DEHB) ve düşük bilişsel performans ile ilişkili olabileceğini ortaya koymaktadır (Vandenberg, Colborn, Hayes, Heindel, & Jacobs, 2012). Örneğin gebelik sırasında yüksek seviyede BPA'ya maruz kalan kadınların çocuklarında daha yüksek agresiflik ve anksiyete gözlemlendiği çalışmalar rapor edilmiştir. Ayrıca hem BPA hem de DBP gibi bileşiklerin insülin direnci, obezite, tip 2 diyabet ve kardiyovasküler bozukluklarla bağlantılı olduğu literatürde sıkça bildirilmektedir (Barry, Labow, MD, Tocchi, & G. Rock, 1989).

Bu maddelerin çevredeki kalıcılığı geleneksel atık su arıtma sistemlerinin bu tür organik mikro kirleticileri yeterince gideremesiyle birleştiğinde ciddi bir halk sağlığı problemi ortaya çıkmaktadır. Arıtma tesislerinin bu bileşiklere karşı etkisiz kaldığı pek çok

çalışmada gösterilmiştir. Bu maddeler çoğu zaman biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençlidir ve sulu ortamlarda uzun süre kararlı formlarda kalabilmektedir. Bu durum sucul ekosistemler üzerinde zamanla artan toksisiteye ve biyomagnifikasyona yol açmaktadır (Bhatnagar & Anastopoulos, 2017).

Bu tür kirleticilerin giderimi için geliştirilen ileri arıtım teknolojileri arasında adsorpsiyon tekniği ekonomik oluşu, uygulanabilirliği ve çevre dostu olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Literatürde BPA'nın aktif karbon, zeolit, kil, biyokömür ve polimer esaslı adsorbanlarla yüksek verimle uzaklaştırılabildiği bildirilmektedir. Özellikle yüzey modifikasyonu yapılmış adsorbanlar ve moleküler baskılanmış polimerler (MIP'ler), hem seçicilik hem de kapasite açısından etkili çözümler sunmaktadır (Bhatnagar & Anastopoulos, 2017). Fitalatlara yönelik yapılan çalışmalarda da çeşitli doğal ve sentetik adsorbanların başarıyla kullanıldığı, ancak seçicilik sorununun yaygın olduğu görülmektedir. Bu nedenle işlevselleştirilebilir yüzey özelliklerine sahip polimer esaslı adsorbanlar son yıllarda daha fazla ilgi görmektedir. Bununla birlikte mevcut çalışmalar genellikle tek bir bileşiğin adsorpsiyonuna odaklanmaktadır. Gerçek çevre örneklerinde bu bileşiklerin birlikte davranışı ve adsorpsiyon süreçlerindeki etkileşimleri ise yeterince araştırılmamıştır. Bu durum arıtma sistemlerinin gerçek performansını sınırlamakta ve araştırma alanında önemli bir boşluk oluşturmaktadır. Ayrıca kullanılan adsorbanlar genellikle karbon bazlı olup polimerik sistemlerin potansiyeli tam anlamıyla değerlendirilmemiştir. Oysaki polimer esaslı adsorbanlar hem fonksiyonlandırılabilir hem de geri dönüştürülebilir özellikleriyle sürdürülebilir uygulamalara olanak sağlamaktadır (Ye, Zhao, Zhou, Du, & Huang, 2021).

Bu tez çalışmasında, EBK'ler grubunda yer alan DMP, DEP, DBP ve BPA'nın adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması için yeni bir polimerik adsorban sentezlenerek karakterize edilecektir. Polimerik adsorban metil (1R,3R)-1-(4-bromofenil)-2-metakriloil-2,3,4,9-tetrahidro-1H-pirido[3,4-b]indol-3-karboksilat (PPIM) monomerinden süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle mikroküre formunda sentezlenecektir. Ardından hazırlanan poli(PPIM) mikroküreler ile sulu çözeltiden adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilecek ve adsorpsiyonun doğası aydınlatılacaktır. Adsorpsiyona etki eden parametreler belirlenerek sentezlenen adosorbanın EBK'ler için

adsorpsiyon kapasitesi belirlenecektir. Ayrıca polimerik mikroküreleri tekrar kullanılabilirliği belirlenerek atık suların arıtılmasında kullanılabilme potansiyeli değerlendirilecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. EBK'lerin Endokrin Sisteme Etkileri

Endokrin bezler salgı sentezleyen, depolayan ve bu salgıları doğrudan dolaşım sistemine veren özelleşmiş hücre gruplarından oluşmaktadır. Bu bezler organizmada fizyolojik dengeyi (homeostaz) sürdürmek amacıyla iç ve dış çevrede meydana gelen değişimlere karşı biyokimyasal yanıtlar üretmektedir. Endokrin sistemin salgıladığı bu biyolojik düzenleyici moleküller "hormon" olarak adlandırılmaktadır. Hormonlar polipeptit, steroid gibi farklı kimyasal yapılara sahip olabilmektedir (Rana, 2014). Endokrin sistem iletişim, kontrol ve koordinasyon gibi vücudun çeşitli aktivitelerini yürüten ana sistemlerden biri olarak tanımlanmaktadır (Rahman, Yanful, & Jasim, 2009). Endokrin sistem; sinir sistemi ve hormonal sistemin üreme, ozmoregülasyon, büyüme ve gelişme, enerji metabolizması ve homeostaz gibi temel vücut fonksiyonlarını düzenlemesine yardımcı olur. İskelet gelişimi ve üreme süreçleri endokrin sistem tarafından düzenlenmektedir (Olujimi, Odendaal, Fatoki, & Okonkwo, 2010).

Son yıllarda organizmalarda endokrin sistem üzerindeki bozucu etkileri sebebi ile EBK'ler olarak adlandırılan bazı bileşikler dikkat çekmektedir. EBK'ler ilk kez 1962 yılında biyolog Rachel Carson tarafından yazılan *Silent Spring (Sessiz Bahar)* adlı kitabında kimyasal maddelerin kuşlar üzerindeki olumsuz etkilerine yönelik gözlemlerin paylaşılmasıyla gündeme taşınmıştır (Rachel, 2002). EBK'ler 14 Mart 1997'de Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Toplantısında gündeme gelmiştir. İnsan vücudunda tespit edilen en az 500 ilave kimyasal madde olduğu dile getirilen toplantıda bu maddelerin 1920'den önce insan kimyasının bir parçası olmadığı dile getirilmiştir. Son 20 yılda bebeklerin daha dünyaya gelmeden bu maddelerle tanıştıkları bildirilmiştir. Ülkeler bu gelişmelerin ardından 'Çevre ve Doğal Kaynaklar Komiteleri' oluşturarak EBK'lerle ilgili araştırmalar yapmaya başlamış ve bu konuda stratejiler geliştirmişlerdir (Goldman, 1997).

EBK'ler endokrin sistemin fonksiyonlarına etki ederek organizmada ve organizmanın ilerleyen nesillerinde olumsuz sağlık etkileri oluşturabilen eksojen madde veya madde

karışımları olarak tanımlanmıştır (Kortenkamp & Martin, 2011), (Solecki, ve diğerleri, 2016). Çevre Koruma Ajansı (EPA)'na göre EBK'ler: "Doğal olarak kanda bulunan hormonların sentez, sekresyon, taşınma, metabolizma, bağlanma etkisi veya yıkımını etkileyen ekzojen ajanlar" olarak tanımlanmaktadır (Yeşilkaya, 2008). Bir diğer tanıma göre EBK'ler organizmada doğal hormonların sentezi, taşınması, reseptörlere bağlanması, etkilerini göstermesi veya vücuttan atılması gibi süreçlere müdahale ederek hormonal sistemin işleyişini bozan ve bu yolla büyüme, gelişme, üreme, metabolizma ve davranış gibi yaşamsal işlevleri olumsuz etkileyen dış kaynaklı kimyasal maddelerdir. (Gültekin & Ince). EBK'ler hormonlarla etkileşimiyle insan, doğal yaşam ve deniz yaşamını ve bunların gelecek nesillerinin sağlığını da olumsuz etkileyebilecek çeşitli kimyasal maddelerdir. EBK'ler düşük dozlarda memelilerde hormon aktivitelerini bozmaktadırlar (Zhao, Yang, Wang, & Gao, 2003).

EBK'lerin hormonların sentez, taşınma, sekresyon, metabolizma, bağlanma reaksiyonları, aktiviteleri, vücuttan atılımları ve hedef hücredeki etkilerini değiştirebildikleri bilinmektedir (Diamanti-Kandarakis, Palioura, Kandarakis, & Koutsilieris, 2010). Klinik bulgulara göre bu etkilerin tamamı bir arada görülebilmektedir (Teilmann, Juul, Skakkebæk, & Toppari, 2002). Çok sayıda ksenobiyotik hormonların sentez yolaklarındaki enzimleri inhibe etmek suretiyle endokrin bezlerinde toksisiteye sebep olmaktadır. Bazı bileşikler ise endokrin sistem üzerindeki etkilerini dolaylı yollardan farklı mekanizmalarla göstermektedirler. Herhangi bir ajanın endokrin bez üzerindeki doğrudan etkisi ile bezin çalışmasında azalma ya da artma söz konusu olabilmektedir. Aynı zamanda endokrin ve endokrin olmayan hedef dokuların etkileşimleri engellenebilmektedir (Singh, 2014). EBK'lerin etkileri endokrin sistem tarafından kontrol edilen herhangi bir süreçte ortaya çıkabilir. Doğrudan etki göstermedikleri organ ve sistemleri dolaylı olarak etkiledikleri de rapor edilmiştir (Casals-Casas & Desvergne, 2011).

Başlangıçta EBK'lerin östrojen reseptörleri, androjen reseptörleri, progesteron reseptörleri, tiroit reseptörleri ve retinoid reseptörleri olmak üzere nükleer hormon reseptörlerini etkiledikleri belirlenmiştir. Günümüzde ise mekanizmaların çok daha geniş olduğu bilinmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar EBK'lerin hormonların biyosentezi

veya metabolizmanın enzimatik yolaklarında etki gösterdiğini ortaya çıkarmıştır (Kavlock, ve diğerleri, 1996), (Bergman, Brouwer, & Harrison, 1996), (Zoeller, ve diğerleri, 2012).

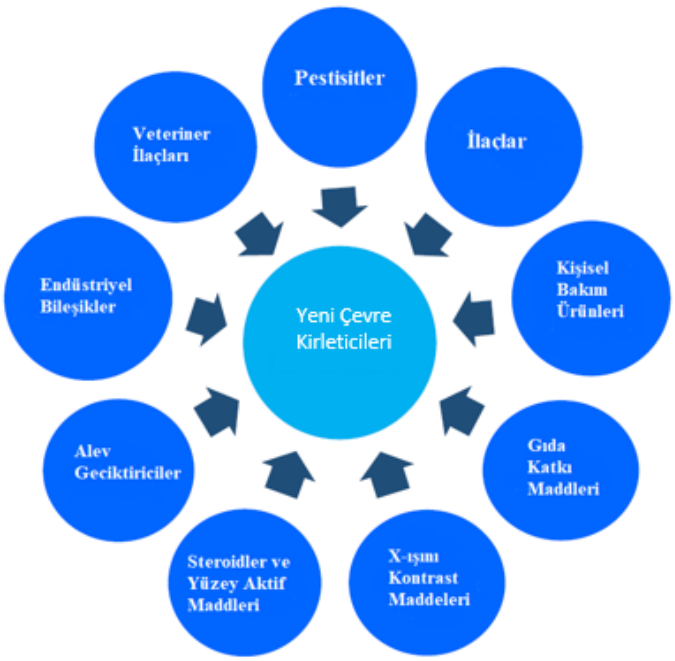
EBK'lerin hormonları aşağıdaki mekanizmaları kullanarak etkilediği düşünülmektedir: (Olujimi, Odendaal, Fatoki, & Okonkwo, 2010).

- Hormonları taklit ederek ya da hormonların bağlanmasını engelleyerek
- Doğal hormonların sentezini veya büyümesini engelleyerek
- Hipotalamus-hipofiz-endokrin bezleri arasındaki uyarıların iletimini engelleyerek
- Hücrelerdeki hormon reseptörlerinin sayısını değiştirerek

EBK'ler insan, hayvan ve bitkisel kaynaklı ya da sentetik ve endüstriyel kaynaklı olabilmektedirler (Casals-Casas & Desvergne, 2011). Soya, vişne, maydanoz gibi bitkilerde bulunan doğal EBK'lerin yüksek miktarlarda alımı östrojenik etkinin gözlenmesine neden olmaktadır. Doğal EBK'lerin vücuttaki yarılanma süreleri kısa olmakla birlikte genellikle dokularda birikmeden vücuttan atılır ve önemli bir yan etkiye sebep olmazlar (Yeşilkaya, 2008). Sentetik EBK'ler ise düşük miktarlarda bile endokrin sistem üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedirler (Diamanti-Kandarakis, ve diğerleri, 2009).

EBK'ler oldukça karışık tabiatta olmakla birlikte (Grüna & Blumberga, 2019) iki ana kategoride sınıflandırılmaktadır (Diamanti-Kandarakis, ve diğerleri, 2009). Doğal olarak oluşan EBK'ler insan ve hayvan gıdalarında bulunan doğal kimyasal (fitoöstrojen ve kumarestrol vb.) maddelerdir. Sentez yoluyla elde edilen EBK'ler endüstriyel süreçlerde çözücü veya yağlayıcı olarak kullanılan sentetik maddeler ile bu süreçler sırasında ortaya çıkan yan ürünler, plastik ve plastikleştiriciler, pestisitler, fungusitler ve bazı farmasötik ajanlar gibi çeşitli gruplar altında sınıflandırılabilmektedir. Kökenlerine göre sınıflandırma yapıldığında EBK'ler doğal ve yapay olan hormonlar, hormonal yan etki gösteren ilaçlar, endüstride ya da evde kullanılan kimyasal malzemeler ve endüstriyel ya da ev proseslerinden oluşan yan ürünler olarak karşımıza çıkmaktadırlar.

Sentetik EBK'ler endüstriyel, tarımsal ve sık tüketilen ürünlerin içerisinde bulunmaktadır. EBK'lere maruzuiyet oral, dermal, parenteral ve inhalasyon yoluyla gerçekleşmektedir. Yağ dokusunda birikmeleri nedeniyle EBK'ler vücutta kalıcıdırlar. Bu kimyasallar birçok doku, organ ve biyolojik sistem üzerinde toksik etkiler gösterebilmektedir. Sentetik kökenli endokrin bozucular gıda maddelerini kontamine ederek insan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır. Gıdalar yoluyla bu maddelere yüksek oranda maruz kalınabilmektedir. Gıda ambalajlarında kullanılan plastik materyaller, temizlik ürünleri, herbisitler ve çeşitli organik kimyasallar endokrin sistemi bozucu potansiyele sahip bileşikler arasında yer almaktadır. (Lauretta, Sansone, Sansone, Romanelli, & Appetecchia, 2019). Şekil 2.1'de endokrin bozucuların ortaya çıkış şekilleri yer almaktadır. Başlıca sentetik endokrin bozucular; fitalatlar, bisfenoller, organohalojenler, pestisitler, ağır metaller ve ilaçlardır.



Şekil 2.1. EBK'lerin ortaya çıkma şekilleri (Qureshia, Hameedb, & Ahmedc, 2020).

Günlük yaşantımızda çok sayıda EBK ile karşılaşmaktayız. Soluduğumuz havada, içtiğimiz suda ve yiyeceklerimizde, yetiştirdiğimiz toprakta EBK'ler bulunmaktadır. EBK'lerin kullanım alanları Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. EBK'lerin kullanım alanları (Kabir, Rahman, & Rahman, 2015)

EBK	Kullanım alanı
Diklorodifeniltrikloroetan (DDT), klorpirifos, atrazin, 2,4-diklorofenoksiasetik asit, glifosat	Pestisitler
Kurşun, ftalatlar, kadmiyum	Çocuk ürünleri
BPA, ftalatlar, fenol	Gıda ile temas eden malzemeler
Bromat alev geciktiriciler, poliklorlu bifeniller (PCB)	Elektronik ve yapı malzemeleri
Fitalatlar	Kişisel bakım ürünleri, tıbbi tüpler
Triklosan	Antibakteriyeller
Perflorokimyasallar	Tekstil, giyim
Parabenler, ftalatlar, glikol eterler, kokular, siklosiloksanlar	Kozmetikler, kişisel bakım ürünleri, temizleyiciler
Nonilfenol (alkilfenoller)	Yüzey aktif maddeler-yağ ve metabolitlerini gidermek için kullanılan belirli türdeki deterjanlar
Etinil estradiol (Sentetik steroid)	Doğum kontrol hapı

2.2. Bisfenol türleri

Bisfenoller fenolik organik bileşiklerdir ve çeşitli türleri bulunmaktadır. Bisfenol bileşiklerinin kullanımıyla birlikte insan maruziyeti de artmaktadır. İçme suyu, serum ve insan sütünde çok çeşitli bisfenol bileşikleri tespit edilmiştir (Deceuninck, ve diğerleri, 2015). *Silico* ve *in vitro* çalışmalar, BPS, BPF ve BPAF genellikle aynı veya daha düşük derişimlerde bile BPA'nın biyolojik aktivitesini gösterdiğini rapor etmektedir (Pelch, Wignall, Goldstone, Ross, & Blain, 2019). Çizelge 2.2'de yaygın kullanılan bisfenol bileşikleri listelenmiştir.

Çizelge 2.2. Bisfenol bileşikleri

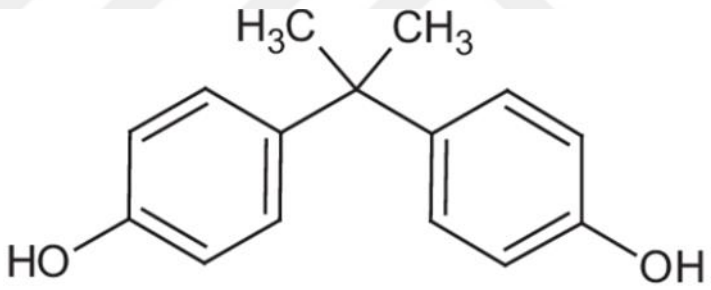
Bisfenol	Kimyasal formül	IUPAC Adı
Bisfenol A (BPA)	$C_{15}H_{16}O_2$	4-[2-(4-hidroksifenil) propan-2-il] fenol
Bisfenol B (BPB)	$C_{16}H_{18}O_2$	4-[2-(4-hidroksifenil) bütan-2-il] fenol
Bisfenol C (BPC)	$C_{14}H_{10}Cl_2$	4-[2,2-dikloro-1-(4-hidroksifenil)etenil] fenol
Bisfenol F (BPF)	$C_{13}H_{12}O_2$	4-[(4-hidroksifenil)metil] fenol
Bisfenol S (BPS)	$C_{12}H_{10}O_4S$	4-(4-hidroksifenil) sülfonilfenol
Bisfenol AF (BPAF)	$C_{15}H_{10}F_6O_2$	4-[1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-(4-hidroksifenil) propan-2-il] fenol

Yapılan çalışmalar BPA, BPAF veya BPS'ye maruz bırakılan H295R adrenocortical hücrelerinde progesteron, 17-β estradiol ve testosteron üretiminde değişiklikler olduğunu göstermektedir (Feng, ve diğerleri, 2016). Yapılan bir diğer çalışmada GH3 sıçan hipofiz ve FRTL-5 tiroid foliküler hücreleri gibi hücre hatlarının BPAF, BPF veya BPS'ye maruz kalmaları durumunda gen ifadesinin değiştiği ve hücresel çoğalma yoluyla tiroid hormonu düzensizliği gözlendiği rapor edilmiştir (Lee, Kim, Youn, & Choi, 2017). Üreme ile ilgili hücre hatları üzerinde yapılan *in vitro* çalışmalar sınırlıdır. MA-10 Leydig hücrelerinde BPA ve BPF'nin androjen reseptörü antagonistleri olarak hareket ettiği rapor edilirken, BPS'nin reseptör aktivitesi üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir (Roelofs, Berg, Bovee, Piersma, & Duursen, 2015).

2.2.1. Bisfenol A

Yaban hayatı popülasyonlarının endüstriyel kimyasallarla bağlantılı olarak azaldığının gözlemlenmesi çevre sağlığı alanının doğmasına neden olmuştur (R. Carson, 1962). Ardından yaban hayatı ve insanlarda meydana gelen üreme işlevi değişiklerinin tarımda yoğun pestisit kullanımından kaynaklandığının keşfedilmesi ile EBK kavramı önerilmiştir (Colborn, Saal, & Soto, 1993). En çok çalışılan EBK'lerden biri de sistematik adı 2,2-bis(4-hidroksifenol) propan olan BPA'dır.

BPA ilk olarak Dianin tarafından 1891'de sentezlenmiştir. Östrojenik aktivitesi 1936'da keşfedilmiştir (Dodds & Lawson, 1936). Dietilstilbestrol (DES) daha güçlü bir östrojenik aktiviteye sahip olmasına rağmen BPA endokrin bozucu aktivitesiyle bilinen en eski sentetik bileşiklerden birisidir. BPA 1950'lerde hafif, şeffaf, renklendirilebilir, darbeye, ısıya ve kimyasallara dayanıklı, kalıplanması kolay ve ucuz bir ürün olan polikarbonat üretmek için kullanılmıştır. BPA sentetik östrojen olarak bilinmesine rağmen en çok üretilen ve kullanılan kimyasallardan biri haline gelmiştir. Dünyadaki BPA üretiminin yaklaşık %70'i optik, medya, otomotiv, elektrik ve elektronik, ev eşyaları ve aletleri, inşaat, tıbbi malzeme, paketleme vb. ürünlerde kullanılan polikarbonat plastikleri üretmek için kullanılmaktadır. BPA'nın yaklaşık %20'si ise yiyecek ve içecek içeren metal kutularının iç yüzeylerini kaplamak amacı ile kullanılan epoksi reçinelerinin üretiminde kullanılmaktadır. BPA ayrıca bazı plastikleştiricilerde kullanılmaktadır (Eladak, Grisin, & Moison, 2015). BPA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

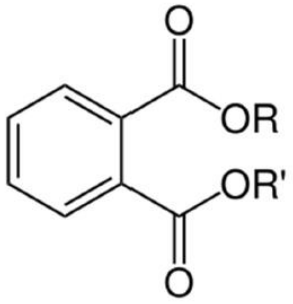


Şekil 2.2. BPA molekül yapısı

2.3. Fitalat Esterleri

Fitalatlar 1,2-benzendikarboksilik asidin dialkil veya alkil esterleridir (Alatriste-Mondragon, Iranpour, & Ahring, 2003), (Adeniyi, Dayomi, Siebe, & Okedeyi, 2008), (Luks-Betleja, Poppb, Janoszkaa, & Paschkeb, 2001) ve fitalik anhidritin bir alkol ile esterleşme reaksiyonu sonucu sentezlenirler (Autian, 1973), (Liang, Zhang, Fang, & He, 2008). Oda koşullarında hafif kokulu, yağlı ve renksiz sıvı formundadırlar. Uçuculukları düşüktür. Suda az çözünürken organik çözücülerde ve yağlarda çözünebilen bileşiklerdir. Kaynama noktaları yüksek olup 230 °C ila 486 °C arasındadır. Erime noktaları 5,5 °C ile -58 °C arasındadır. Yapılarında bulunan alkil zincir uzunluğu, fitalatların fizikokimyasal

özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Fitalatların alkil zincirlerinin uzunlukları arttıkça sudaki çözünürlükleri azalırken yağdaki çözünürlükleri artmaktadır (Autian, 1973), (Staples, Peterson, Parkerton, & Adams, 1997). Fitalatların genel kimyasal yapısı Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Fitalatların genel kimyasal yapısı

Fitalatlar özellikle PVC bazlı plastikleri korumak amacı ile plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle plastik üretimi gibi endüstrilerde çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Rudel & Perovich, 2009). Bunun dışında fitalatlar; pestisit, sıhhi tesisat, iyonik olmayan yüzey aktif madde, vinil döşeme ve yapı malzemeleri üretiminde de kullanılmaktadır (Yuan, Liu, Liao, & Chang, 2002). Fitalatlar plastik reçinenin mekaniğini, elastikiyetini ve yumuşaklığını geliştirirler (Huang, Tien, Sun, Hsieh, & Lee, 2008), (Rudel & Perovich, 2009), (Olujimi, Fatoki, & Odendaal, 2010), (Alatriste-Mondragon, Iranpour, & Ahring, 2003), (Ling, ve diğerleri, 2007), (Luks-Betlej, Popp, Janoszka, & Paschke, 2001). Fitalatlar, polimerik yapıya kimyasal olarak değil fiziksel olarak bağlanırlar ve bu nedenle fitalatları içeren polimerik malzemelerin kullanımı, üretimi ve yakılması sırasında çevreye sızabilirler (Holadová & Hajšlová, 2006), (Castillo, Puig, & Barcelo, 1997).

Fitalatlar karbon uzunluklarına göre iki ana alt grupta sınıflandırılabilirler. 7 ila 13 karbonlu yan zincir uzunluğuna sahip fitalatlar yüksek molekül ağırlıklı (YMA), 3 ila 6 karbonlu yan zincir uzunluklarına sahip fitalatlar ise düşük molekül ağırlıklı (DMA)

fitalik asit esterleri olarak gruplandırılmaktadır (Cory-Slechta & Crouch, 2008). Yaygın olarak kullanılan fitalatlar Çizelge 2.3'te listelenmiştir.

Çizelge 2.3. Yaygın olarak kullanılan fitalatlar.

Fitalatlar	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Alt Grup
DMP	194,18	DMA
DEP	222,24	DMA
Di-n-propil fitalat (DPP)	250,29	DMA
DBP	278,34	DMA
Diizobütil fitalat (DiBP)	278,34	DMA
Di-n-pentil fitalat (DnPP)	306,40	DMA
Bütil benzil fitalat (BBP)	312,36	DMA
Di siklohekzil fitalat (DCHP)	330,4	DMA
Di-n-hekzil fitalat (DnHP)	334,45	YMA
Di(n-oktil) fitalat (DnOP)	390,56	YMA

2.4. EBK'lere Maruz Kalma Yolları

EBK'lere maruziyet yolları diyet/oral/yutma, dermal emilim, inhalasyon ve doğum öncesi uygulama olabilmektedir (Wang, Wu, Gong, Xu, & Zhang, 2020). Fitalatlara başlıca maruz kalma yolu gıdalardır (Serrano, Braun, Trasande, Dills, & Sathyanarayana, 2014). Fakat dermal emilim (kişisel bakım ürünleri kullanımıyla) ve inhalasyon da önemli maruziyet nedenleridir (Otake, Yoshinaga, & Yanagisawa).

Fitalatlara maruziyet çeşitli kontamine yiyecek ve içecekler sebebiyle ortaya çıkmaktadır (Cirillo, Fasano, Castaldi, Montuori, & Amodio, 2011), (Fierensa, ve diğerleri, 2012), (Alp & Yerlikaya, 2019). Belçika pazarlarında satılmakta bulunan 400 gıda ürününde DEHP, DiBP, DnBP ve BBP gibi fitalatların bulunduğu bildirilmiştir (Fierens, ve diğerleri, 2012). Yapılan bir çalışmada fitalik asit esterlerinin (DEHP, DnBP, BBP, DİNP

ve DNOP gibi) gıda paketlerinden gıdalara migre olduğu rapor edilmiştir (Alp & Yerlikaya, 2019). Yeşil mercimek, kereviz, ıspanak, lahana, marul, sarımsak ve yenilebilir kinoa dahil olmak üzere dokuz sebzede DEHP tespit edilmiş ve fitalat kontaminasyonların fitalatların içeren plastik filmli seralar yoluyla gerçekleştiği belirlenmiştir (Fu & Du, 2011).

Fitalatlar; polimerler ile oluşturdukları zayıf etkileşimler nedeniyle, tarım makinelerinden sızan yağ, atmosferik havadan gelen kuru ve ıslak birikim ve kök sistemlerinden gelen organik gübreler sonucu kolayca toprağa ve sulara salınmakta ve birikmektedir (Przybylinska & Wyszkowski, 2016). Köklerden gövdeye ve tohuma kadar her bitki organında fitalatların varlığı tespit edilmiştir (G. Zorníková, 2011). Ayrıca bir annenin vücudunda bulunan fitalatların anne sütüne geçebildiği bildirilmiştir (Bornehag, ve diğerleri, 2014). Bebeklerde fitalatlara maruziyet anne sütü ve fitalat içeren bebek mamalarının tüketimiyle oluşabilmektedir (Mortensen, Main, Andersson, Leffers, & Skakkebæk, 2005); (Bornehag, ve diğerleri, 2014).

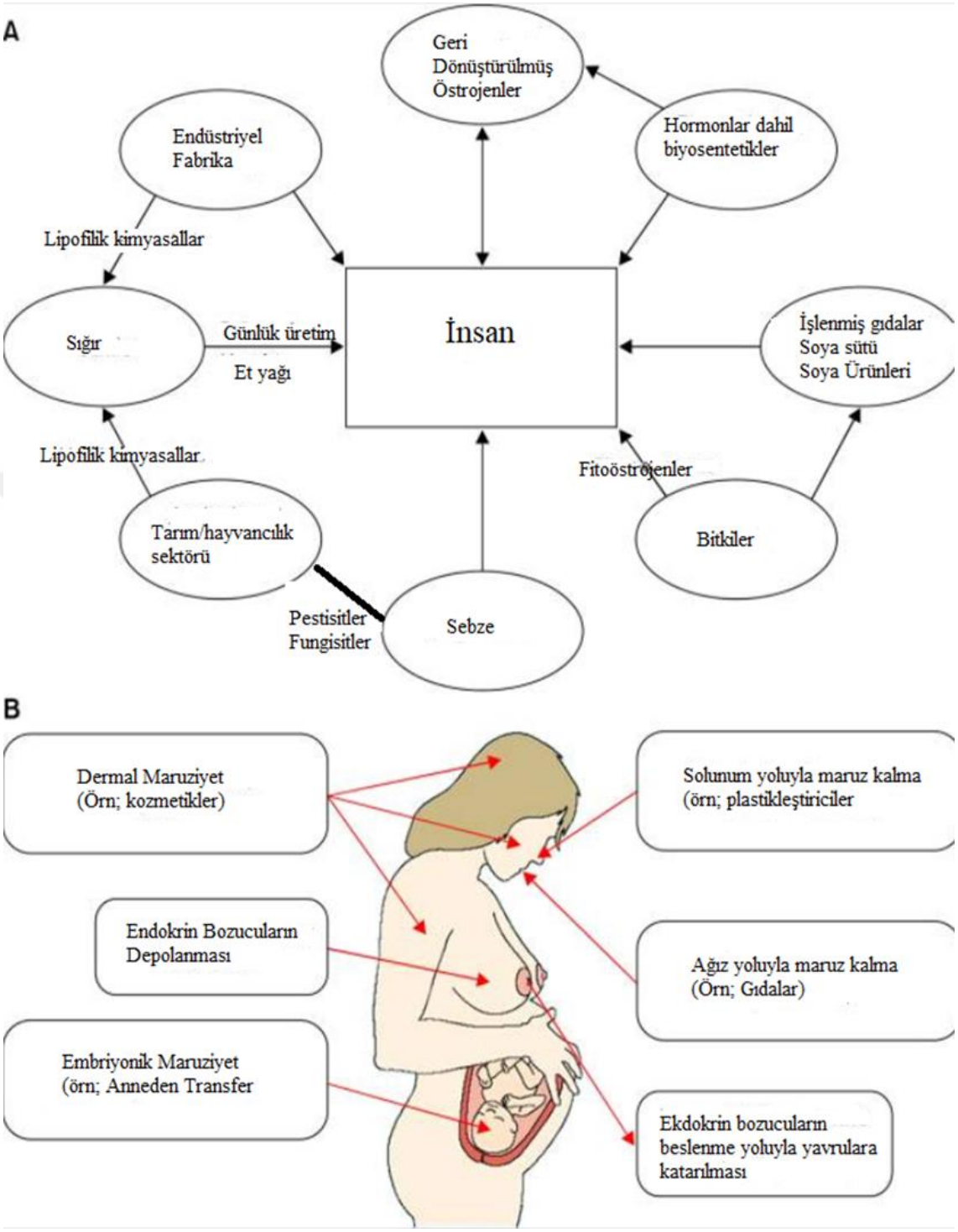
Fitalatlara maruziyet diyetle alım dışında esas olarak dermal emilim, inhalasyon ve parenteral uygulama yoluyla gerçekleşmektedir. Dermal maruziyet esas olarak kozmetikler (Hubinger, 2010), losyonlar (Yang, ve diğerleri, 2019) ve diğer kişisel bakım ürünlerinin kullanımıyla gerçekleşmektedir. Fitalatların vücudun giysi olan kısımlarında açık olan kısımlarına kıyasla daha yüksek seviyelerde bulunduğu rapor edilmektedir (Gong, Weschler, & Zhang, 2016). Dermal emilimin fitalatlara (DiBP ve DnBP gibi) iç maruziyetin ana yolu olduğu düşünülmektedir (Wang, Wu, Gong, Xu, & Zhang, 2020). Fitalatlar polimerik matrislerle kovalent olarak bağlanmayan uçucu bileşikler olduğu için ortam havasındaki yüksek sıcaklıklar PVC döşeme gibi plastik ürünlerden salınımı artırabilmektedir ve havada ve çevrede daha yüksek seviyelerde bulunmasına sebep olabilmektedir (Bergh, Torgrip, & Östman, 2010), (Koch, ve diğerleri, 2013). Son zamanlarda yapılan bir çalışmada Tayland'daki okul öncesi çocukların maruz kaldığı ev tozu kaynaklı DEHP'ın Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından belirlenen referans dozun (20µg/g) üzerinde olduğu belirlenmiştir (Promtes, ve diğerleri, 2019).

BPA suda 120 ila 300 µg/mL arasında çözünmekte ve (Dorn, Chou, & Gentempo, 1987) arıtım sırasında tamamen uzaklaştırılamadığı için fabrikaların atık sularında bulunabilmektedir. Arıtma tesislerinden çıkan suda BPA uzaklaştırma oranının %37 ila %94 arasında olduğu rapor edilmektedir (Lee & Peart, 2000). Tehlikeli atık depolama sahasındaki sızıntılarda BPA derişiminin 1,3 ila 17.200 ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir (Yamamoto, Yasuhara, Shiraishi, & Nakasugi, 2001). Bu sızıntılar arıtılıp deşarj edildikten sonra sudaki BPA derişimi önemli ölçüde düşmektedir. Dört farklı atık sahasının sızıntısındaki BPA seviyelerinin 15 ila 5400 ng/mL arasında değiştiği, fakat arıtma işleminden sonra atık sularda BPA derişiminin 0,5 ila 5,1 ng/mL arasında olduğu rapor edilmiştir. Ancak arıtımdan sonra BPA içeren bu atıkların su ortamı için BPA kaynağı olduğu bilinmektedir (Behnisch, Fujii, Shiozaki, Kawakami, & Sakai, 2001). (Filho, Mühlen, Schossler, & Caramão, 2013).

BPA nehir sularında bakteriler tarafından parçalanmasına rağmen ortalama 3-5 günlük yarı ömür suda yaşayan organizma ve canlılar üzerinde etki göstermek için yeterli olabilmektedir. Yapılan bir çalışmada yüzey nehir sularında hiç BPA olmamasının veya çok düşük derişimlerde bulunmasının suda yaşayan organizmalarda BPA olmadığı anlamına gelmediği ileri sürülmüştür (Kang, Katayama, & Kondo, 2006). Başka bir çalışmada balıklardaki BPA seviyelerinin balıkların karaciğerinde 2 ila 75 ng/g kuru ağırlık (DW) ve kasta 1 ila 11 ng/g DW arasında, yüzey suyunda ise <0,01 ila 0,33 ng/ml arasında değiştiği bildirilmiştir. Yüzey suyunda BPA'nın (<0,18 ng/ml) gözlenmediği yerlerde yaşayan balıklarda ise BPA (1–6 ng/g, DW) tespit edilmiştir (Belfroid, Velzen, Horst, & Vethaak, 2002). Kanalizasyon arıtma tesislerinin yakınlarındaki balıkların safrasında sulardaki balıklara nazaran 104 ila 106 kat daha yüksek seviyelerde östrojenik madde bulunduğu tespit edilmiştir (Larsson, ve diğerleri, 1999).

^{14}C-BPA kullanılarak yapılan bir çalışmada topraktaki BPA'nın yarı ömrünün 3 günden az olduğu bildirilmiştir (Fent, Hein, Moendel, & Kubiak, 2003). Bu nedenle topraktaki BPA kirliliği, evsel ya da endüstriyel atıklar gibi insan atıklarından kaynaklanan BPA kirliliğindeki artış nedeni ile insan yoğunluğuyla ilişkilendirilmiştir (Kawahata, Ohta, Inoue, & Suzuki, 2004). Gıda ürünlerinde BPA kirliliğinin önemli bir kısmı BPA kullanılarak üretilen kaplardan migrasyon nedeniyle oluşmaktadır. BPA kullanılarak

üretilen epoksi reçineler gıda ve içeceklerle temas eden metal kutu yüzeylerini kaplamak için kullanılırken, polikarbonat plastikler gıda ve içecek kaplarında kullanılmaktadır. Kahve içeren kutulardan BPA migrasyonunu belirlemek ve kafein derişimi ile BPA migrasyonu arasındaki ilişkiyi tespit etmek için yapılan bir çalışmada kafeinsiz ve kafeinli hazır kahve içeren kutular için BPA derişimi sırasıyla ortalama 66,2 ve 84,0 ng/mL olarak bulunmuştur. Bu çalışma sonucunda kahve içeren kutulardan BPA migrasyounun gerçekleştiği ve kafein içeriği arttıkça BPA migrasyonunun da arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç kafeinin kutu kaplamasından BPA migrasyonu üzerinde bir etkiye sahip olabileceğini göstermiştir (Kang & Kondo, 2010). Nam ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada polikarbonat plastiklerden BPA migrasyonuna dikkat çekilmiştir. Çalışmada yeni ve altı ay kullanılmış polikarbonat bebek biberonlarından migre olan BPA derişimlerinin sırasıyla 0,03 ppb ve 0,13 ppb ve 0,18 ppb ve 18,47 ppb olduğu belirlenmiştir (Nam, Seo, & Kim, 2010). Kullanılmış ve çizilmiş biberonlarda ise BPA derişiminin10-28 ppb olduğunu tespit edilmiştir (Tarvainen & Kanerva, 1999). EBK'lere maruz kalma yolları Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. EBK'lere maruz kalma yolları (Sharpe & Irvine, 2004).

2.5. EBK'lerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

EBK'lere maruz kalmanın insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerine ilişkin bilimsel ve düzenleyici çalışmalar 1990'ların başında yayımlanan raporlarla başlatılmıştır. Çevresel kirleticilerin yaban hayatı popülasyonları üzerindeki etkileri ile ilgili bir çalışmada kuşlar ve balıklarda görülen birçok gelişimsel ve üreme sorunları organoklorlu pestisitlere (OCP) maruz kalma ile ilişkilendirilmiştir. Çalışmada; yüksek seviyelerde DDT, diğer organoklorlu pestisitler, PCB'ler, 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksin (TCDD) ve ilgili bileşiklerin varlığı ile büyük göller gibi alanlardaki bazı yaban hayatı popülasyonlarında gözlenen üreme sorunları arasında bir bağlantı olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiklerin doğrudan östrojenik aktivitesinin, DES sendromu (çevredeki östrojenik kimyasallara maruz kalmaya yönelik bir model) nedeniyle insan popülasyonları için de bir endişe kaynağı olduğuna dikkat çekilmiştir (Colborn, Saal, & Soto, 1993). DES hamile kadınlar için reçete edilen ve düşükleri önlemek amacı ile kullanılan oldukça etkili östrojenik bir ilaçtır. Fetüsün anne karnında bu ilacın farmakolojik derişimlerine maruz kalması sonucu genç kadınlarda vajinal berrak hücreli adenokarsinomlarda büyük bir artış dahil olmak üzere yavrularda bir dizi erkek ve dişi üreme yolu anormalliği gözlendiği rapor edilmiştir (Newbold, 1995), (Giusti, Iwamoto, & Hatch, 1995), (Gill, Schumacher, Bibbo, II, & Schoenberg, 1979). Hayvan modelleriyle yapılan deneysel çalışmalar, klinik gözlemler ve epidemiyolojik araştırmalar; EBK'lerin üreme sistemi, prostat, meme, akciğer, karaciğer, tiroid bezi ve metabolizma üzerinde olumsuz etkiler oluşturabileceğini ve aynı zamanda obezite gelişiminde rol oynayabileceğini ortaya koymuştur. (A. Polyzos, Kountouras, Deretzi, Zavos, & S. Mantzoros, 2012).

Tiroid bezinin düzenli işlevlerini doğrudan bozabilen çok sayıda EBK olduğu tespit edilmiştir. Tiroid bozucu olarak tanımlanan çevresel kimyasallar arasında BPA, perklorat , TCDD, poliklorlu dibenzofuran (PCDF) yer almaktadır. Hayvan çalışmalarında fitalatların (DEHP, DnOP, DIDP, DNHP ve DBP) tiroid fonksiyonunu değiştirdiği de gözlemlenmiştir. Kozmetik ürünlerinde kullanılan parabenlerin, DDT, metoksiklor , klordan ve endosüfanın hayvanlarda ve insanlarda tiroid bezini bozucu etkileri olduğuna dair çalışmalar da mevcuttur (Patrick, 2009). Soya içerikli besinlerle beslenen bebeklerde guatrın daha fazla görüldüğü rapor edilmektedir. Ayrıca

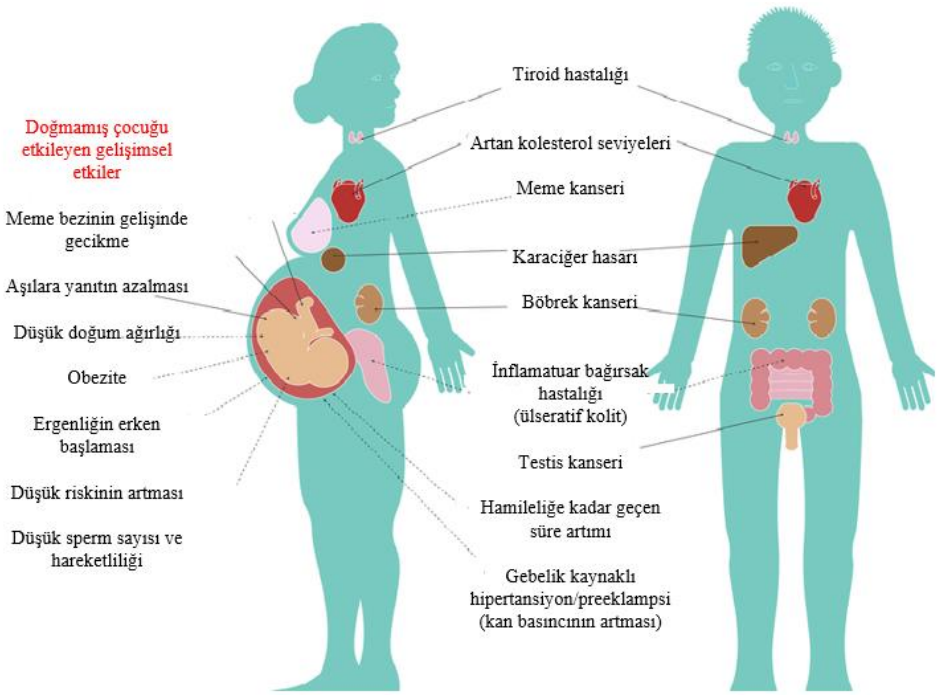
otoimmün tiroid hastalığı tanısı konulan ergenlik çağındaki çocuklarda bebeklik döneminde soya içerikli besinlerle beslenen çocukların oranının iki kat fazla olduğu tespit edilmiştir (Diamanti-Kandarakis, ve diğerleri, 2009).

EBK'ler nöroendokrin homeostazının bozulmasına yol açabilmektedir. Nöroendokrin bozulmasının hipotalamik-hipofiz tiroid sisteminin metabolizma ve enerji dengesi üzerinde belirli etkilerinin gözlemlendiği çalışmalar da mevcuttur. PCB'ler, tirotropin salgılatıcı hormona yanıt olarak tiroksin ve tiroid uyarıcı hormonu (TSH) azalmakta ve bu da hipotalamik ve hipofiz düzensizliğine sebep olmaktadır (Gore, 2010). Hormonal olarak aktif maddeler gibi davranabilen endokrin bozuculara maruz kalma düzensiz hipotalamik çalışmaya ve dolayısıyla yetişkinlikte üreme kalitesinin azalmasına neden olabilmektedir (Gore, 2008).

Sinir sistemi vücudun tüm parçalarının birbirleriyle senkronize ve mükemmel bir şekilde çalışmasını sağlayan en önemli vücut sistemlerinden biridir. EBK'lerin endokrin bezleri üzerindeki doğrudan etkisiyle vücuttaki hormonal denge ve işleyiş değişmektedir. EBK'ler başlangıçta merkezi sinir sistemini de (CNS) etkileyebilmektedir (örneğin nöroendokrin bozucular) ve bunun sonucu olarak da endokrin sistemini etkileyebilmektedir. Söz konusu sistemlerin herhangi biri üzerindeki etki nöroendokrin bozulmasına sebep olmakta ve metabolik oranda değişiklik, davranışta dolaylı etki, cinsel olarak dimorfik üreme ve beyindeki cinsiyet farklılaşmasında değişiklik meydana gelebilmektedir. Ayrıca bazı nöroteratojenik etkiler ortaya çıkmaktadır. Nöroendokrin sistemi doğrudan veya dolaylı olarak etkileyebilecek EBK'ler arasında bazı PCB'ler, dioksinler, DDT, bazı klorlu pestisitler ve metabolitler, cıva, kurşun, organotinler (kalay - karbon bağları içeren organometalik bileşikler) gibi ağır metaller, böcek büyüme düzenleyicisi olarak kullanılan kimyasallar, ditiyokarbamatlar , sentetik olarak üretilen steroidler, tamoksifen , fitoöstrojenler ve atrazin herbisitler yer almaktadır (Mellanen, ve diğerleri, 1996).

Erkek cinsel farklılaşmasını büyük ölçüde östrojen ve androjenin düzenlediği, kadın cinsel farklılaşmasının ise büyük ölçüde östrojen ve androjenden bağımsız düzenlendiği bilinmektedir. Bu nedenle EBK'ler erkeklerde ve kadınlarda farklı bozukluklara yol

açmaktadır. EBK'ler östrojen ve/veya androjen antagonistleri olarak hareket etmektedir (Diamanti-Kandarakis, Bourguignon, Giudice, & Hauser, 2009). Kadın jinekolojik hastalıkları arasında EBK'ler ile ilişkili olabilecek hastalıklar erken ergenlik , polikistik over sendromu ve erken over yetmezliğidir. Kadınlarda endometriyumun artan büyümesi ve meme kanseri riskinin artması gibi bazı istenmeyen durumlar da EBK'ler nedeniyle ortaya çıkabilmektedir. Bu tür hastalıklara sahip olan kadınların çocukları vajinal kanser gibi bazı ciddi hastalıklarla mücadele etmek zorunda kalmaktadırlar (Costa, Spritzer, & Hohl, 2014). Erkeklerde ise sperm anomalileri, hipospadias ve ektopik testisler gibi cinsel organlarda işlev bozuklukları görülebilmektedir. Bu hastalıklarda gelişmekte olan fetüsün cinsel farklılaşma aşamasında EBK'lere perinatal maruziyet yaşamış olabileceği rapor edilmektedir (Fechner, Damdimopoulou, & Gauglit, 2011), (Santodonato, 1997). Endokrin bozucu kimyasalların insan sağlığı üzerine etkileri Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Endokrin bozucuların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri (Galluzzo, 2023).

2.6. EBK'lerin Etki Mekanizması

EBK'ler farklı kimyasal yapılara ve özelliklere sahiptir. Bu nedenle etki mekanizmalarını tahmin etmek oldukça zordur. Dioksinler, PCB'ler ve pestisit gibi EBK'ler klor ve brom gibi halojenler içermektedir. Bazı EBK'ler ise östrojenik aktiviteye sahip ya da antiandrojenler veya tiroid hormonu reseptör agonisti ya da antagonisti olarak hareket edebilen ağır metaller veya metabolitlerdir (Diamanti-Kandarakis, ve diğerleri, 2009).

Günümüzde EBK'lerin etki mekanizmalarının anlaşılması için çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Başlangıçta EBK'lerin etkilerini östrojen, androjen, tiroid ve retinoid gibi nükleer hormon reseptörleriyle doğrudan etkileşime girerek gösterdiği düşünülmekteydi. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarla bu bileşiklerin etki mekanizmalarının sanılandan daha karmaşık olduğunu anlaşılmıştır. (Diamanti-Kandarakis, ve diğerleri, 2009). Endokrin bozucuların etkilerini doğru bir şekilde anlayabilmek için hormonların ilettiği sinyalleri kullanarak hem kendi aralarında hem de vücudun diğer bölgeleriyle iletişim kuran çok sayıda dokudan oluşan endokrin sistemin yapısını ve işleyişini iyi kavramak gerekmektedir. Endokrin sistem; hücre farklılaşması ve kemik gelişimi gibi erken dönem biyolojik süreçlerden başlayarak yetişkin bireylerdeki doku ve organ fonksiyonlarının düzenlenmesinde görev üstlenmektedir. İnsan vücudunda çeşitli dokular ve organlar arasında iletişimi ve fizyolojik süreçlerin koordinasyonunu sağlayan yaklaşık 50 farklı hormon ve hormonla ilişkili molekül bulunduğu bilinmektedir. Hormonlar ve bunlara ait sinyal iletim yolları hem omurgalılarda hem de omurgasız canlılarda hemen her doku ve organın işleyişinde kritik rol oynamakta ve türler arasında büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. (WHO & UNEP, 2013). EBK'ler hormonlarla aynı işlevi göstermektedirler ve hormonlar gibi hareket ederek endokrin sistemin işlevini değiştirebilmektedirler. Bunun sonucu olarak da insan ve yaban hayatı sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sebep olabilmektedirler (UNEP & WHO, 2013). Endokrin bozucuların endokrin sisteminin işleyişini kesintiye uğratabileceği ve hormonal işlevleri değiştirebileceği mekanizmalar yapılan hayvan çalışmaları ile belirlenmiştir (Yang, Park, & Lee, 2006). 2013 yılında UNEP ve WHO tarafından yapılan hormon ve endokrin bozucuların etki mekanizmalarının karşılaştırılması Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Hormon ve EBK'lerin mekanizmalarının karşılaştırılması (UNEP & WHO, 2013).

Hormonlar	Endokrin Bozucular
Hormon reseptörleri aracılığıyla etki gösterirler	Hormon reseptörleri ve çoklu reseptörler aracılığıyla etki gösterirler
Bazılarının birden fazla reseptörü vardır Dokuya özgü reseptör sınıfları ve alt tipleri Hormonlar normalde tüm reseptör alt tiplerine benzer biçimde bağlanır	Anormal reseptör işlevine neden olur Olası izoform-spesifik etkileşimler
Düşük dozlarda etki gösterirler	Bazıları düşük dozlarda etki gösterirken, diğerleri değişken etki göstermektedirler
Kandaki seviyeleri her zaman aktiviteyi yansıtmaz Kanda küçük bir serbest yüzdeyle serum proteinlerine bağlı bulunabilirler Biyoakümülasyon bulunmaz	Kandaki seviyeleri her zaman aktiviteyi yansıtmaz Serum proteinlerine bağlı bulunabilirler İnsan kanındaki seviyeleri üzerindeki etkiler hormon etkisini yansıtmayabilir
Doğrusal olmayan doz-cevap ilişkileri	Doğrusal olmayan doz-cevap ilişkileri
Değişken dinamik aralıkla her zaman doygunluğa erişebilirler	Değişken dinamik aralıkla her zaman doygunluğa erişebilirler
Dokuya ve yaşam evresine özgü etkiler Yetişkin fonksiyonu için beyin ve endokrin sistemini programlamaktadırlar	Dokuya ve yaşam evresine özgü etkiler Programlama süreçlerine müdahale etmektedirler

Bilinen ve yaygın olarak kullanılan bazı EBK'lerin etki mekanizmaları belirlenmiştir (Polyzos, Kountouras, Deretzi, Zavos, & Mantzoros, 2012). BPA; insülin ve leptin artışı, TNF-a, IL-1β artışı, adiponektinin azalması, glukoz toleransı, indüksiyonuna müdahale, adipogenez artışı, yağ hücreleri ve hepatositlerde lipid birikimi, artan oksidatif stres, antioksidan kapasitesinin azalması şeklinde etki göstermektedir. Fitalatlar ise etkilerini artan lipid peroksidasyonu, artan oksidatif stres, insülin reseptörüne bağlanma, değiştirilmiş glikoz toleransı indüksiyonu, azaltılmış glikoz oksidasyonu şeklinde göstermektedir. Dioksinlerin steatoz başlangıcı, periportal fibrozis, hepatoselüler

balonlaşma, sinüzoidal dilatasyonlar, aktive olmuş kupffer hücreleri, anormal lipitler ve lipoproteinler, TNF-a, IL-1β ve TGF-β'nın artışı, hepatik vasküler endotelyal kaderin azalması, değiştirilmiş glikoz toleransı indüksiyonu, CD36'nın hepatik ekspresyonunun indüklenmesi, insülin reseptörü β-alt birimi, IRS-1 ve Glut-4'ün düzenlenmesinde azalma, periferik yağ mobilizasyonunun ve hepatik FFA'ların tutulumunun artması, azalmış hepatik FFA'lar, β-oksidasyon, artmış oksidatif stres, antioksidan kapasitesinin azalması, apoptozu indüklemek şeklinde etki gösterdiği bilinmektedir. Diğer kalıcı organik kirleticiler ise değiştirilmiş glikoz toleransı indüksiyonu, antioksidan azalması, oksidatif stresin artması, lipid peroksidasyonunun artması, steatoz, inflamasyon, lipid granülomları ve portal fibrozisin ortaya çıkışı, TNF-a, IL-10 ve interferon-λ'nın artışı, monosit kemoatraktan protein-1 ve keratinosit kemoatraktan-1'in artışı, adiponektinin azalması, hepatik haptoglobin ve yağ asidi bağlayıcı protein regülasyonunun azalması, mitokondrilerin fonksiyonlarında değişiklik şeklinde etki göstermektedirler.

2.7. EBK’lerin Tayininde Kullanılan Yöntemler

İnsan sağlığını olumsuz yönde etkileyen endokrin bozucuların tespiti ve uzaklaştırılması oldukça önem arz eden bir konudur. Son yıllarda EBK’lerin tayini ve uzaklaştırılması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. EBK’lerin tayini için bazı analitik yaklaşımlar vardır. Çevre ve gıda örneklerinde pestisitlerin, endüstriyel bileşiklerin, metallerin ve PCB’lerin analizi için ABD ve bazı AB ülkelerinde kimyasal ve biyolojik analitik yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu bileşiklerin tayininde düşük tayin limitlerine ulaşmak oldukça zordur. Bazı fitalatlar ve metabolitleri ya da bozunma ürünleri böbrek, karaciğer ve testisler de dahil olmak üzere insan vücudunda birikmekte ve sağlık problemlerine sebep olmaktadır. Bu nedenle fitalatlar ve diğer EBK’ler aynı zamanda bir halk sağlığı sorunudur (Zhang, Ying Cong, & Liu, 2010).

Li ve arkadaşları (2006), çevresel su örneklerinde çeşitli fitalatların tespiti için gaz kromatografisi-alev iyonizasyon (GC-FID) ile birleştirilmiş bir katı faz ekstraksiyon (SPE) cihazı geliştirmiştir. Polianilin (PANI) katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) cihazı için sorbent olarak seçilmiş ve yüksek termal ve mekanik kararlılık elde edebilmek için paslanmaz çelik bir tel üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. SEM ile PANI

filminin gözenekli yapısı karakterize edilmiştir. Termal parametreler optimize edilerek SPME-GC prosedürleri araştırılmıştır. Bu yöntem ayrıca göl ve nehir suyu örneklerinin analizinde de kullanılmıştır. PANI-SPME-GC yeni yönteminin yüksek doğruluk, hassasiyet, duyarlılık ve düşük tayin limitine (LOQ) sahip olduğunu metodun fitalatların eser miktarlarını tayin etmede kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Çalışmada fitalatlar (DEP, DBP) için tayin aralığı 0,05-3,91 µg/L olarak belirlenmiştir (Li, Zhongb, Xu, & Sun, 2006).

Cai ve arkadaşları (2003), su örneklerindeki çeşitli fitalat esterlerinin tayini için SPE ile yüksek performanslı sıvı kromatografisini (HPLC) kullanarak bir yöntem geliştirmişlerdir. SPE adsorban materyali olarak politetrafloroetilen bir kolon kullanmışlardır. Analitler asetonitril ile elüe edildikten sonra RP-HPLC-UV analizi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan fitatlar olan DBP, DCHP, DnOP, di-n-nonil-ftalat (DINP) ve di-izo-desil-ftalat (DIDP) için sırasıyla 4,7, 3,1, 3,6, 4,3 ve 5,8 ng mL^{-1}'lik tayin limitleri elde etmişlerdir. Beş farklı fitalat eklenmiş numunede geri kazanım değerleri %92,1-127,5 olarak belirlenmiştir (Cai, Jiang, & Liu, 2013).

Luks-Betlej ve arkadaşları (2001), yedi farklı fitalat esterlerini su örneklerinde tayini için altı farklı polar ve polar olmayan elyaf içeren SPME kullanmış ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ile analiz yapmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi ve tekrarlanabilirlik açısından, 70 µm carbowax-divinilbenzen elyafın 4200 mgL^{-1} DMP ile 0,0003 mgL^{-1} DnOP arasında çözünürlüğe sahip fitalatlar için uygun olduğunu belirlemişlerdir. Geliştirilen metod ile Polonya ve Almanya'dan alınan içme sularında 0,02 ila 0,6 μgL^{-1} derişim aralığında DEP, DBP, BBP ve DEHP bulunduğunu belirlemişlerdir (Luks-Betleja, Poppb, Janoszkaa, & Paschkeb, 2001).

Ling ve arkadaşları (2007), HPLC ve ultraviyole dedektörü (HPLC-UV) kullanarak çevresel su örneklerinde endokrin bozucu olan DEP, DEHP ve DCHP tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonuna dayalı bir yöntem geliştirmişlerdir. Ekstraksiyonda çözücü olarak noniyonik yüzey aktif madde olan Triton X-114 seçilmiştir. Ekstraksiyonun verimliliğini etkileyen Triton X-114 ve Na_2SO_4 derişimleri, denge sıcaklığı, denge süresi ve santrifüjleme süresi gibi parametreler incelenmiş ve optimize

edilmiştir. Belirlenen optimum şartlar altında geliştirilen yöntem ile 10 mL su örneğinde DEP, DEHP ve DCP için sırası ile 35, 88, 111 zenginleştirme faktörüne ve 2,0, 3,8, 1,0 ng/mL tayin limitine ulaşılmıştır. Geliştirilen bu yöntem atık su arıtma tesisi çıkış suyunda eser miktarda fitalat tayini için başarıyla kullanılmıştır (Ling, ve diğerleri, 2007). Literatürdeki fitalat ve BPA'nın tayininde kullanılan bazı yöntemler Çizelge 2.5'te listelenmiştir.

Çizelge 2.5. Fitalatlar ve bisfenol A'nın tayinine yönelik bazı yöntemler.

Matris	**Yöntem**	**Bileşik**	**Referans**
Toprak	GC-MS	DMP, DEP, DnBP, DiBP, DMPP ve DEHP	(Zeng, ve diğerleri, 2009)
Sediment, balık	GC-MS	DEHP, DBP ve DnOP	(Huang, Tien, Sun, Hsieh, & Lee, 2008)
Toprak	GC-FID	DMP, DEP, DBP ve DEHP	(Adeniyi, Dayomi, Siebe, & Okedeyi, 2008)
Su	SPME/HPLC	DEHP	(Kayali, Tamayo, & Polo-D´ıez, 2006)
Su	SPME/GC-MS	DMP, DEP, DİBP, DBP, DEHP ve DnOP	(Cao, 2005)
Su	SPME/GC-MS	DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DnOP	(Polo, Llompart, Garcia-Jares, & Cela, 2005)
Sığır sütü	GC/TOF-MS	DMP, DEP, DBP, DEHP ve DnOP	(Kim, Yun, & Chung, 2009)
Su	SPME/GC-MS	DMP, DEP, DEHP, BBP	(Pen˜alver, Pocurull, Borrull, & Marce´, 2000)
Şarap	SPE/GC/IT-MS	DMP, DEP, DBP, DEHP ve BBP	(Russo, Notardonato, Cinelli, & Avino, 2012)
Deniz suyu	SPE/GC-MS	DnBP, DEHP ve DiBP	(Paluselli, Aminot, Galgani, Net, & Sempéré, 2018)
Atık su ve çamur	LC/GC-MS	BPA	(Fernandez, Noguerol, Lacorte, Buchanan, & Piña, 2009)
Atık su ve çamur	SPE/Süper kritik Akışkan/GC-MS	BPA	(LEE & PEART, 2019)
Atık su	LC/MS-MS	BPA	(MaurÍcio, ve diğerleri, 2006)
Çevresel su örnekleri	SPE/LC-ESI-MS/MS	BPA	(Zhao & Xia Wang, 2010)
Nehir suyu	UHPLC-MS/MS	BPA	(Jakimska, ve diğerleri, 2013)

2.8. Adsorpsiyon

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreç iki faz arasında gerçekleşmektedir. Bir maddenin, komşu fazlara oranla arayüzdeki derişimindeki değişime adsorpsiyon adı verilmektedir. Temas halindeki fazların türüne bağlı olarak bu süreç sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz olarak ele alınmaktadır (Dąbrowski, 2001).

Adsorpsiyonla ilişkili bazı olguların çok eski zamanlarda ortaya çıktığı düşünülse de nicel olarak ilk gözlemler 1773'te Scheele (Scheele, 1773) ve 1777'de Fontana (Fontana, 1777) tarafından gerçekleştirilmiştir. 18.yy sonlarında mesleği eczacılık olan İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele 1773'te kömür üzerine gazların adsorpsiyonun fenomenini keşfeden ilk bilim adamıdır.

Adsorpsiyon su arıtma yöntemleri arasında kolay ve etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Uzaklaştırma stratejileri içinde adsorpsiyon uygulama kolaylığı açısından büyük avantajlara sahiptir (Güzel & Sayğılı, 2016). Adsorpsiyon iki temel mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile yüzeye adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyonda zayıf van der Waals kuvvetleri etkin olup işlem tamamıyla tersinirdir. Adsorplanan molekül yüzey üzerinde hareketli bir haldedir. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den daha düşüktür ve adsorplanan madde miktarı genellikle sıcaklık ile azalır.

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla adsorbat molekülleri arasında kimyasal etkileşim sonucu gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. Bu mekanizmada adsorban ile adsorbat arasında güçlü kimyasal bağlar oluşur. Genellikle tek tabakalı ve tersinmez niteliktedir. Adsorbat molekülleri yüzeye bağlandıktan sonra yer değiştirmezler. Kimyasal adsorpsiyonun karakteristik özelliklerinden biri yüksek adsorpsiyon ısısına (genellikle 40 kcal/mol'den fazla) sahip olmasıdır. Bu süreç belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirir ve genellikle sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarında da artış gözlemlenir.

Adsorbanın yüzey alanı ve gözenek boyutu, ortamın pH değeri, adsorbatın başlangıç derişimi, adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklık, çözünürlük, adsorpsiyon ortamında farklı iyonların/moleküllerin varlığı, karıştırma hızı ve temas süresi adsorpsiyona etki eden faktörlerdir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon neredeyse tüm katı yüzeylerde meydana gelebilen bir süreçtir. Katı bir maddenin adsorpsiyon kapasitesi birbirleriyle ilişkili dört temel faktöre bağlıdır: (i) adsorbatın fiziko-kimyasal özellikleri, (ii) adsorplanan maddenin kimyasal yapısı, (iii) deneysel ortam koşulları ve (iv) adsorban ile adsorbat arasındaki bağlanma eğilimi (afinite). Aynı zamanda adsorbanın kendi yapısal ve yüzey özellikleri de adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Özellikle adsorbanın partikül boyutu, yüzey alanı, zeta potansiyeli, katyon/anyon değişim kapasitesi, sıfır yük pH'sı ve yüzeydeki fonksiyonel gruplar adsorpsiyon süreci için belirleyicidir. Genel olarak daha küçük partikül boyutu ve daha büyük yüzey alanına sahip adsorbanlar daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. (Ho & Mckay, 1998).

Adsorbatın kimyasal özellikleri adsorpsiyon sürecinin etkinliğini doğrudan etkileyen temel faktörler arasında yer almaktadır. Özellikle pKa değeri, iyonik yarıçapı, elektronegatiflik düzeyi ve hidratasyon serbest enerjisi bu süreçte belirleyici rol oynamaktadır. Adsorbatın elektronegatifliği ve iyonik boyutu arttıkça adsorban yüzeyiyle olan etkileşimi güçlenmekte ve bu da adsorpsiyon afinitesinin artmasına katkı sağlamaktadır. Buna karşın hidratasyon serbest enerjisi yüksek olan iyonlar çözeltideki çözücü molekülleri ile daha güçlü etkileşim gösterdiğinden adsorban yüzeyine tutunmak yerine sulu fazda kalma eğilimindedir. Ayrıca pKa değeri küçük olan maddelerin iyonlaşma eğilimi fazla olduğundan bu tür bileşiklerin adsorpsiyon verimi genellikle daha yüksek olmaktadır. Bu parametrelerin yanı sıra adsorpsiyon sürecinin değerlendirilmesinde deneysel koşullar büyük önem arz etmektedir. Başlangıç derişimi, çözeltinin pH değeri, iyonik şiddeti, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı ve ortamda bulunan diğer kirleticiler gibi değişkenler, bir katı maddenin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkileyen başlıca faktörlerdir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

Adsorpsiyon sürecinde hızlı ve yavaş olmak üzere iki ana süreç vardır. Adsorban üzerindeki aktif bölgelerin fazla bulunması nedeniyle adsorpsiyon işlemi başlangıçta hızlı ilerlerken ikinci aşamada bir denge hali elde edilinceye kadar süreç yavaş bir şekilde ilerlemektedir (Ho, Chiang, & Hsueh, 2005). Bu nedenle temas süresi büyük öneme sahiptir.

Adsorpsiyon kapasitesi genellikle çözeltideki başlangıç adsorbat derişimi ile doğru orantılı bir ilişki göstermektedir. Ancak başlangıç derişiminin belirli bir seviyenin üzerine çıkması durumunda adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşır ve adsorpsiyon kapasitesinde artış sınırlanır. Adsorpsiyon sürecinde çözeltinin pH değeri adsorban yüzeyinin yük durumunu ve adsorbat moleküllerinin iyonlaşma miktarını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. pH adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonlaşmasına neden olarak adsorpsiyon verimliliğini etkileyen önemli bir parametre olmaktadır (Putra, Pranowo, Sunarso, Indraswati, & Ismadji, 2009). Çözelti ortamında bulunan hidronyum ve hidroksit iyonları hızlı bir şekilde adsorban tarafından adsorplanır ve ortamdaki diğer maddeler pH değişiminden etkilenir. (Bansal & Goyal, 2005).

Sıcaklık ile adsorpsiyon arasında ise pozitif bir ilişki bulunmaktadır. Sıcaklık adsorpsiyonu endotermik ya da ekzotermik süreç olmasına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir (Banerjee & Chattopadhyaya, 2017). Ayrıca sıcaklığın artması adsorbanı çevreleyen sınır tabakanın kalınlığını azaltarak adsorpsiyon oranını arttıran bir katman geliştirmektedir. (Aslan, Polat, & Topcu, 2015). Adsorbanın yüzey alanı ne kadar büyükse adsorpsiyon kapasitesi o kadar yüksektir. Bununla birlikte adsorban miktarındaki artış, adsorbat moleküllerinin yüzeye tutunabileceği aktif bölge sayısını da artırmakta; bu durum, genel adsorpsiyon verimliliğini olumlu yönde etkilemektedir. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır (Ngulube, Gumbo, Masindi, & Maity, 2017).

Adsorban ve adsorbat üzerinde iyonlaşabilen gruplar varsa çözelti ortamında iyonların bulunması adsorpsiyon sürecini etkiler. Adsorpsiyon adsorban ve adsorbat arasında iyonik etkileşim ile gerçekleşiyorsa ortamdaki iyonların varlığı adsorpsiyon verimini

düşürmektedir. Adsorban ve adsorbat aynı yüklü gruplara sahipse ve ortamda zıt yüke sahip iyon bulunuyorsa adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olabilmektedir.

2.8.1. EBK'lerin adsorpsiyonla uzaklaştırılması

Kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur (Hao, Xiao, Zuo, Nan, & Zhang, 2012), (Zhu, Chen, Liu, & Li, 2018). Adsorpsiyonun etkinliği adsorban türü, adsorbat özellikleri ve atık bileşimine göre değişmektedir (Aksu & Tunç, 2005). Literatürde yapılan çalışmalar adsorpsiyon yönteminin organik kirleticilerin gideriminde etkili ve uygulanabilir bir teknik olduğunu ortaya koymaktadır. (Homem & Santos, 2011), (Wang, Chen, & Wang, 2007). Düşük maliyetli oluşu, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve çevreyle uyumlu bir yöntem olarak öne çıkması nedeniyle adsorpsiyon, EBK'lerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında tercih edilen etkili bir arıtım yöntemi olmaya devam etmektedir. (Adegoke, ve diğerleri, 2022).

Atık su arıtma sistemlerinde kullanılan ayırma işlemleri kirleticilerin miktarını azaltsa da EBK'leri tamamen gidermede etkili değildir (Changa, Choo, Lee, & Choi, 2009), (Oliveira, Souza, Silva, & Vieira, 2018), (Oliveira, Silva, & Vieira, 2019). Kirleticileri giderebilmek üzere yeni teknolojiler geliştirilmekte ve çevreye salınan toksik maddelerin azaltılmasındaki etkinlikleri araştırılmaktadır. Oksidatif prosesler, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran ayırma, ters ozmoz ve nanofiltrasyon ile yapılan çalışmaların ümit vadettiği rapor edilmektedir. Gelişmiş proseslerin çoğu yüksek bakım maliyetleri gerektirmektedir ve işletimleri zordur. Adsorpsiyon proseslerinin diğer teknolojilere göre bir diğer avantajı da gelişmiş proseslerde yaygın olan yan ürünlerin olmamasıdır (Bila & Dezotti, 2007), (Rossner, Snyder, & Knappe, 2009), (Sharma, 2012). Adsorpsiyon prosesinin verimliliği adsorbat ve adsorbanların arasındaki sinerjik ve karmaşık etkileşimlerine bağlıdır. Adsorpsiyonda gözenekli malzemeler yaygın olarak kullanılır. Çözünürlük ve moleküler boyut adsorbatların özellikleri iken hidrofobisite, yoğunluk, fonksiyonel grupların varlığı adsorbanların önemli özellikleri arasındadır. Çözeltinin pH değeri, sıcaklık ve diğer koşullar adsorpsiyon performansını doğrudan etkileyen faktörler arasındadır (Andrade, Oliveira, Silva, & Vieira, 2018).

Çeşitli su örneklerinden EBK'lerin uzaklaştırılması için birçok adsorban kullanılmıştır. Kullanılan adsorbanlar; ticari karbon bazlı adsorbanlar, zeolitler, kil, silika bazlı malzemeler, metal-organik çerçeveler, tarımsal-endüstriyel atık ve yan ürünleri, biyokömürler, aktifleştirilmiş biyokömürler ve polimerler olarak sırlanabilir (Akhtar, Ali, & Zaman, 2024).

Polimerik adsorbanlar genellikle fenolik bileşikler, ağır metaller, organik asitler, boyalar, alkanlar ve aromatik hidrokarbonlar gibi yaygın kirleticileri adsorplayabilirler. Bu nedenle su artıma için uygun malzemelerdir. Polimerler büyük yüzey alanına, büyük gözenek boyutuna ve hacim dağılımına, mekanik mukavemete ve ılımlı koşullarda rejenere edilebilme özelliğine sahiptirler. Son yıllarda polimerik adsorbanlar ve fonksiyonelleştirilmiş formları sulu sistemlerdeki mikro kirleticilerin giderilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Pan, Pan, Weiming Zhang, Zhang, & Zheng, 2019), (Özer, ve diğerleri, 2013).

Özer ve arkadaşları (2015) tarafından DEP giderimine yönelik yapılan bir çalışmada, poli(etilen glikol dimetakrilat-N-metakriloil-L-triptofan metil ester) [poli(EGDMA-MATrp)] esaslı polimerik mikroküreleri adsorpsiyon performansı araştırılmıştır. Optimum koşullar (25 °C) altında bu mikroküreleri maksimum adsorpsiyon kapasitesi 590,7 mg/g olarak saptanmıştır. Kinetik analizler adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir. İzoterm analizleri ise düşük derişim aralığında hem Langmuir hem de Freundlich modelleri ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Bu bulgular poli(EGDMA-MATrp) mikroküreleri DEP gibi EDK'lerin sulu ortamlardan etkin şekilde uzaklaştırılmasında umut vadeden bir adsorban olduğunu ortaya koymuşlardır. Denge ve termodinamik veriler DEP'in polimerik mikroküreler üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik bir proses ile gerçekleştiğini göstermiştir. Adsorpsiyonun hem kimyasal hem de fiziksel bir yapıya sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir (Özer, ve diğerleri, 2015).

Lee ve Kwak (2020), atık sudan BPA uzaklaştırılması için çapraz bağlı bir polimer geliştirmiştir. Suda çözünmeyen dallı polietilenimin-polietilen glikol- β -siklodekstrin (b-PEI-PEG-β) polimeri, pH <7'de nötr halde olan BPA'yı sulu ortamdan etkili bir şekilde

uzaklaştırmıştır. Sentezlenen polimerin adsorpsiyon kapasitesi 65,3 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci derece kinetik modele yüksek uyum gösterdiği rapor edilmiştir (Lee & Kwak, 2020).

Zhao ve arkadaşları (2004), gözenekli polisülfon (PSf) mikroküreleri sıvı-sıvı faz ayrıma tekniğini kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen mikroküreleri bifenil (BP), dibenzofuran (DBF), dibenzo-p-dioksan (DBD), BPA ve DES gibi EBK'lerin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. PSf mikroküre miktarı, çözeltideki etanol miktarı ve gözenekliliğinin EBK adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada PSf mikrokürelerin üzerinden EBK'lerin 2-propanol veya etanol ile etkili bir şekilde uzaklaştırılabileceğini ve polimerik mikrokürelerin tekrar kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir. Gözenekli PSf mikrokürelerin tekrar kullanılabilir olduğunu ve EBK'lerin giderilmesinde kullanılma potansiyelinin olduğunu rapor etmişlerdir (Zhao, ve diğerleri, 2004).

Osman ve arkadaşları (2012), baryum hekzaferrit ($BaFe_{12}O_{19}$) içeren manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-vinil piridin) (mag-poli(EGDMA-VP) mikroküreleri sulu çözeltiden DEP uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Mag-poli(EGDMA-VP) mikroküreler, 4-vinil pirdinin (VP) etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ile kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Manyetik kürelerin karakterizasyonu BET, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), titreşimli numune manyetometresi (VSM), X-ışını kırınımı (XRD), elementel analiz, SEM ve şişme çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen pH, başlangıç derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen mag-poli(EGDMA-VP) mikrokürelerin maksimum DEP adsorpsiyon kapasitesi 98,8 mg/g olarak belirlenmiştir (pH 3,0 ve 25 °C). Adsorpsiyon izoterm verileri hem Langmuir hem de Dubinin–Radushkevich modelleri ile başarılı bir şekilde açıklanmış ve yüzeyin homojenlik düzeyi ile mikroporöz yapıya ilişkin bilgiler elde edilmiştir. Kinetik analizlerde ise adsorpsiyon sürecinin yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modellerine uygunluğu değerlendirilmiş ve çok adımlı bir mekanizmanın etkili olabileceği düşünülmüştür. Termodinamik parametrelerin hesaplanması ile adsorpsiyonun ekzotermik olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmaları on ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon

döngüsü sonunda mikroküreleri̇n DEP giderim kapasitesinde belirgin bir azalma yaşanmadığını göstermiştir (Özer, Osman, Kara, Beşirli, & Sözeri, 2012).

Osman ve arkadaşları (2019) tarafından yürütülen çalışmada poli(divinilbenzen-N-metakriloil-L-triptofan metil ester) [poli(DVB-MATrp)] polimerik mikroküreler sentezlenmiştir. Bu mikroküreleri̇n hazırlanmasında N-metakriloil-L-triptofan metil esteri (MATrp) ile divinilbenzen (DVB) kopolimerize edilmiştir. Elde edilen mikroküreler; FTIR, elementel analiz, SEM ve şişme testi ile kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. Mikroküreleri̇n ortalama çapı 150–200 μm aralığında ölçülmüştür. Çalışmada mikroküreleri̇n BPA adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmış; pH, başlangıç BPA derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Poli(DVB-MATrp) mikroküreleri̇nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 7,0 ve 25 °C'de 171,1 mg/g olarak tespit belirlenmiştir (Özer & Osman, 2019).

Osman ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, ortalama çapları 106–300 μm arasında değişen poli(EGDMA-MATrp) mikroküreleri̇n sulu ortamdan dimetil fitalat (DMP) giderimindeki performansı incelenmiştir. Elde edilen mikroküreleri̇n karakterizasyonu BET yüzey alanı analizi, XPS, SEM ve şişme testleri ile gerçekleştirilmiştir. pH, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılmış ve 25 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 237,3 mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik analizler sonucunda adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu rapor edilmiştir. İzoterm analizlerinde ise Langmuir ve Dubinin–Radushkevich modellerinin verileri en yüksek uyum ile açıkladığı rapor edilmiştir. Termodinamik hesaplamalar, adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir yapıda olduğunu ortaya koymuştur. ΔH = 2,398 kJ/mol, ΔS = 65,761 J/K·mol ve ΔG değerleri -17,20 ile -18,57 kJ/mol arasında hesaplanmıştır. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları mikroküreleri̇n DMP adsorpsiyon kapasitesinde 10 döngü sonrasında anlamlı bir performans kaybı olmadığını göstermiştir (Osman, Özer, Demirbel, Güçer, & Beşirli, 2013).

Osman ve arkadaşları (2016), emülsiyon polimerizasyonu ile ortalama boyutu 112 nm olan poli(hidroksietil metakrilat) (PHEMA) nanoküreleri sentezlemişlerdir. Nanokürelerin karakterizasyonu için FTIR, SEM ve zeta boyut analizi kullanılmıştır. Yüzey alanları 541,4 m^2/g olarak belirlenen nanoküreler sulu ortamdan DEP giderimi için kullanılmıştır. DEP adsorpsiyonunu etkileyen parametreler olan pH, başlangıç derişimi, temas süresi, sıcaklık ve adsorban miktarının etkisi araştırılmıştır. DEP için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, pH 4,0 ve 25 °C'de 265,1 mg/g olarak belirlenmiştir. Sips izoterm modeli, çalışılan DEP derişim aralığında (1-300 mg/L) deneysel verilere uyumlu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, modifiye edilmiş Ritchie ikinci derece kinetik modelleri kullanılmıştır. Nanokürelerin DEP adsorpsiyon kapasitesinin 5 kez tekrar kullanımından sonra aynı kaldığı rapor edilmiştir. PHEMA nanoküreler tükürük, ter ve musluk suyu gibi farklı ortamlardan DEP gideriminde kullanılmıştır. PHEMA nanokürelerin %82,4 ila %100 aralığındaki giderme verimlilikleri gerçek numunelerden DEP giderimi için kullanılabilirliklerini göstermiştir (Özer, Sarıkaya, & Osman, 2016).

Wang ve arkadaşları (2024), iki yeni amino-fonksiyonelleştirilmiş triazin bazlı hiper-çapraz bağlı gözenekli polimer tasarlamışlardır. Polimer 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin (DPT) ile 4,4'-bis(klorometil)-1,1'-bifenil (BB) veya α, α′-dikloro-p-ksilen (DX)'in doğrudan çapraz bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Polimer üzerindeki fonksiyonel amino grubu ve hiper- çapraz bağlı gözenekli yapı sayesinde polimer fenolik EBK'ler (BPA, BPF ve BPB) için dikkate değer bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyon esas olarak hidrojen bağı, π-π etkileşimi ve hidrofobik etkileşimler ile gerçekleşmiştir. Çalışmada polimer ayrıca HPLC ile kantitatif analiz öncesinde su ve portakal suyu örneklerinden fenolik EBK'leri zenginleştirmek için SPE sorbenti olarak kullanılmıştır. Çalışmada optimum şartlar altında su için 0,07-0,2 ng/ml ve portakal suyu için 0,1-0,27 ng/ml kadar düşük tayin limitleri elde edilmiştir. Geliştirilen yöntemin EBK'lerin analizi için uygulanabileceği rapor edilmiştir (Wang, ve diğerleri, 2024).

Zhao ve arkadaşları (2024) yaptıkları çalışmada ilk kez monomer olarak bazik fuksin ve hesperetin kullanılarak yeşil diazo-çift reaksiyonu ile manyetik hidroksil-fonksiyonel gözenekli organik bir polimer (M-FH-POP) sentezlemişlerdir. Sentezlenen M-FH-POP

polimeri fenolik EBK'ler olan BPA, BPB, BPF ve 4-ter-bütilfenol (4-t-BP) için oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Çalışmada sentezlenen polimer su ve balıklarda eser miktardaki fenolik EBK'leri belirlemek için UHPLC-MS/MS yöntemi ile birleştirilmiştir (Zhao, ve diğerleri, 2024).

Salim ve arkadaşları (2010), yaptıkları çalışmada kitosan küreleri kullanarak fitalatların ve fitalat monoesterlerinin (MPE'ler) ve fitalat esterlerinin (PAE) gibi ürünlerinin sulu çözeltide adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda DBP, DEHP ve DMP'nin daha fazla adsorplandığını belirlemişlerdir. Monobütül fitalat (MBP), monometil fitalattan (MMP) ve monohekzil fitalattan (MEHP) daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Kitosan ile fitalat esterleri, MPE'ler ve fitalik asit molekülleri arasındaki etkileşimleri anlamak için FTIR analizi yapılmıştır. Sonuçlar fitalat esterlerinin kitosana hidrofobik etkileşimlerle, fitalik asite polar gruplar arasındaki etkileşimler sayesinde adsorplandığı belirtilmiştir. Çalışmada fitalik asit esterleri ve bozunmuş ürünler için adsorpsiyon kapasitesi DBP (0,022 mg/g)> DEHP (0,01 mg/g) >DMP (0,009 mg/g) olarak belirlenmiştir (Salima, Liua, & Kennedy, 2010).

Guo ve arkadaşları (2020) tarafından yürütülen çalışmada, dietil fitalat (DEP) giderimi amacıyla azot ve kükürt ile zenginleştirilmiş biyokömür (NS-B) yenilikçi bir yöntemle sentezlenmiştir. Yer fıstığı kabuğundan elde edilen biyokömür, farklı piroliz sıcaklıklarında, parçacık boyutlarında ve tiyokarbamid oranlarında hazırlanarak Box-Behnken deneysel tasarımıyla optimize edilmiştir. Analizler sonucunda, özellikle tiyokarbamid/biyokömür oranının DEP gideriminde en etkili değişken olduğu belirlenmiştir. XPS analizleri oluşan piridin tipi azot ve oksitlenmiş kükürt gruplarının adsorpsiyonu artırdığını göstermiştir. NS-B'nin yüzey alanı 5,77 m^2/g olarak belirlenmiştir. NS-B 14,34 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle ham biyokömüre (6,57 mg/g) göre daha yüksek performans sergilemiştir. Ayrıca NS-B'nin beş kez kullanımdan sonrası dahi performansını koruyarak yeniden kullanılabildiği rapor edilmiştir. (Guo, Yan, Rao, Wang, & Guo, 2020).

Abdul ve arkadaşları (2017) tarafından biyokömürün yüzey özelliklerini iyileştirmek ve daha fazla aktif bölge oluşturmak amacıyla grafen katkılı biyokömür-grafen (BG)

kompozitleri (BG300, BG500, BG700) hazırlanmıştır. Kompozitler basit bir daldırma yöntemiyle ve ardından farklı sıcaklıklarda (300, 500, 700 °C) ısıl işlem uygulanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen üç kompozit yapının yüzey alanları BG300, BG500 ve BG700 için sırasıyla 10,97, 251,81, 443,92 m^2/g olarak belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları grafen nanoyapı katkısının (%0,1) yüzey alanını, gözenek yapısını ve ısıl kararlılığı artırdığını göstermiştir. BG kompozitleri model kirleticiler olan DMP, DEP ve DBP'yi adsorplamada saf biyokömüre göre daha yüksek kapasite göstermiştir. Adsorpsiyon sürecinin kinetiği yalancı ikinci dereceden modele uygun bulunmuş ve özellikle küçük moleküllerin (DMP) daha hızlı adsorbe olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, π–π etkileşimleri ve hidrofobik etkilerin moleküle bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasını etkilediği görülmüştür. Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden sonra üç kompozit yapının DEP için adsorpsiyon kapasiteleri BG300, BG500 ve BG700 için sırasıyla 3,52; 7,55 ve 22,9 mg/g; DMP için 4,07; 8,20; 29,05 mg/g ve DBP için sırasıyla 3,04; 4,00 ve 20,62 mg/g olarak belirlenmiştir (Abdul, Zhu, & Chen, 2017).

Wolska ve arkadaşları (2019), DEP uzaklaştırılması için pH'a duyarlı, moleküler baskılanmış adsorbanların sentezine yönelik yeni bir sentetik yöntem önermiştir. Polimerler (NIP ve MIP) akrilik asit (AAc) ve metil metakrilat (MMA) monomerleri kullanılarak sentezlenmiş, çapraz bağlayıcı olarak ise EGDMA veya DVB tercih edilmiştir. Sentezlenen adsorbanların (AAc/MMA/DVB) yüzey alanı NIP ve MIP için sırasıyla 363 ve 345 m^2/g olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sentezlenen adsorbanların pH'ya bağlı olarak DEP'e karşı seçici tanıma yeteneği gösterdiğini ortaya koymuştur. En etkili adsorban %30 oranında AAc:MMA (1:1) karışımı ve %70 oranında DVB içeren formülasyonda ve %7 oranında kalıp molekül varlığında elde edilmiştir. Bu adsorbanın DEP için maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 5,0'da 85 mg/g olarak belirlenmiştir (Wolska, Kujawska, & Cyganowski, 2020).

Jia ve arkadaşları (2025), DMP'nin giderimi için UiO-66/g-C_3N_4 (UiO/CN) adsorban-fotokatalizör kompoziti geliştirilmiştir. Sentezlenen kompozitin DMP giderimi C_3N_4 (CN) ile karşılaştırılmıştır. Malzemenin yüzey alanı 1184,65 m^2/g olarak belirlenmiştir. DMP'yi yüzeyde biriktirip ardından fotokatalitik olarak parçalama stratejisi

uygulanmıştır. En iyi performans 0,6 oranında sentezlenen UiO/CN kompozitinde elde edilmiştir. CN, UİO66 (metal organik kafes) ve 0,6 UİO/CN kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 23,19; 49,93; 58,66 mg/g olarak rapor edilmiştir. Ayrıca sodyum aljinat kürelerle birlikte kullanılan kompozit farklı sulu ortamlarda da yüksek etkinlik ve yeniden kullanılabilirlik göstermiştir (Jia, ve diğerleri, 2025).

Zhuang ve arkadaşları (2020), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile manyetik özellikli Fe_3O_4/MWCNT kompozitleri kullanarak belediye atık sularındaki DMP ve sülfametazin (SMT) gibi kirleticilerin adsorpsiyon ile giderimini incelemiştir. SMT ve DMP'nin adsorpsiyon bölgeleri arasındaki rekabet mekanizması detaylı olarak araştırılmıştır. MWCNT'in yüzey alanı 140 m^2/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, izoterm modelleri, termodinamik parametreler ve başlangıç pH'ının etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar her iki adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir. Langmuir izoterm modeline göre, 303 K'de DMP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi MWCNT'lerde 196,85 mg/g, Fe_3O_4/MWCNT'lerde ise 136,99 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden modelle uyumluluk gösterirken izoterm verileri Freundlich modeli ile daha iyi açıklanmıştır. Ayrıca Fe_3O_4/MWCNT ve MWCNT adsorbanları üzerinde SMT ve DMP arasında rekabetçi adsorpsiyon gözlenmiş olup DMP'nin Fe_3O_4/MWCNT yüzeyinde SMT adsorpsiyonunu belirgin şekilde etkilediği tespit edilmiştir (Zhuang, Zhu, & Wang, 2020).

Wang (2016) feniks yaprağından türetilmiş aktif karbonu (PLAC) sulu çözeltilerden DBP adsorpsiyonunda kullanmıştır. PLAC'nin yüzey morfolojisi ve yapısı SEM, enerji dağıtıcı X-ışını spektrometrisi (EDX), BET ve FTIR analizleriyle karakterize edilmiştir. Çalışmada kullanılan azot ve kükürt katkılı biyokömürün temel elementel bileşimi %24,26 karbon, %70,65 oksijen ve %3,75 fosfor olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre malzemenin BET yüzey alanı 593,52 m^2/g, ortalama gözenek çapı 6,31 nm ve toplam gözenek hacmi 0,52 cm^3/g olarak saptanmıştır. Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, pH 13,0'de maksimum DBP giderim oranı %97,36'ya ulaşmıştır. Langmuir izotermi doğrultusunda yapılan hesaplamalar PLAC'ın DBP için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 133,33 mg/g olduğunu göstermiştir. Kinetik veriler adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece modele uyduğunu ortaya koyarken,

termodinamik analizler sürecin kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik bir doğaya sahip olduğunu doğrulamıştır (Wang Z. , 2015).

Diao ve arkadaşları (2017), yüksek derecede hidrofobik özelliklere sahip mezogözenekli bir silika olan 3,3,3-trifloropropiltrimetoksisilan ile modifiye edilen silika (TFP-MCM-41), 3,3,3-trifloro propiltrimetoksisilánı modifikasyon ajanı olarak kullanarak geri akış yöntemiyle sentezlemişlerdir. Elde edilen bu malzemenin DBP adsorpsiyon kapasitesi, uç kısmında üç C–H bağı içeren n-propiltrimetoksisilan ile modifiye edilen silika (P-MCM-41) ve modifiye edilmemiş silika (MCM-41) ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. 288 K sıcaklıkta MCM-41, P-MCM-41 ve TFP-MCM-41'in maksimum DBP adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 7,50 mg/g, 25,65 mg/g ve 65,18 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca TFP-MCM-41'in, suda eser miktarda DBP ve yüksek derişimde fenol içeren çözeltilerde seçici olarak öncelikle DBP'yi adsorbe ettiği rapor edilmiştir. Bu bulgular TFP-MCM-41'in özellikle düşük derişimlerdeki fitalat bileşiklerinin gideriminde etkili ve seçici bir adsorban olduğunu göstermiştir (Diao, Hu, He, Quan, & Wei, 2017).

Wirasnita ve arkadaşları (2014) yağ palmiyesinin boş meyvesinden elde edilen aktif karbonun, sulu ortamdan BPA giderimindeki potansiyelini araştırmıştır. Aktif karbonun karakterizasyonu FTIR, BET ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun yüzey alanı 4,29 m^2/g olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada BPA adsorpsiyonuna temas süresi, aktif karbon miktarı, başlangıç BPA derişimi ve çözeltinin pH değerinin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin karakterizasyonu amacıyla Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Elde edilen denge verilerinin Langmuir izoterm modeline yüksek düzeyde uyum sağladığı belirlenmiştir. Kinetik analizler ise adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir. Bu kapsamda, 298 K sıcaklıkta aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 41,98 mg/g olarak rapor edilmiştir. (Wirasnita, Hadibarata, Yusoff, & Yusop, 2014).

Liu ve arkadaşları (2015) farklı polariteye sahip EBK'lerin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla, polipropilen (PP) esaslı dokusuz yüzey üzerine amfifilik

segmentler ekleyerek yenilikçi bir adsorban malzeme geliştirilmiştir. Sentez için UV ışını altında ardışık olarak gerçekleştirilen ışınla başlatılan graft polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak hidrofobik yüzey oluşturmak amacıyla yüzeye stearil akrilat (SA) ardından hidrofilik karakter kazandırmak için hidroksietil akrilat (HEA) monomerleri polimerize edilmiştir. Fonksiyonel monomer derişimi ile UV ışınlama süresinin aşılama oranı üzerindeki etkisi detaylı şekilde incelenmiştir. Oluşturulan amfifilik yüzeyin kimyasal yapısı ve morfolojisi FTIR, XPS, SEM ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda amfifilik yüzeyin hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon hızı açısından sadece SA aşılanmış PP (PP-g-SA) ya da sadece HEA graft edilmiş PP (PP-g-HEA) yüzeylerine kıyasla daha iyi performans sergilediği belirlenmiştir. Sentezlenen yapı BPA için 298 K'de 23,48 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (Liu, Wei, Zhou, & Liu, 2015).

Lee ve arkadaşları (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada BPA'nın sudan uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere porfirin temelli gözenekli organik polimer (PPOP) Friedel–Crafts reaksiyonu ile sentezlenmiştir. PPOP'un yüzey alanı 929 m^2/g, toplam gözenek hacmi 0,73 cm^3/g ve gözenek çapının 0,5–3,5 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. SEM analizlerinde mikroküre benzeri morfolojiye sahip olduğu görülmüş ve tanecik boyutunun yaklaşık 2 μm olduğu belirlenmiştir. Yürütülen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, Langmuir izoterm modeline göre belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'de 653 mg/g olarak rapor edilmiştir. Kinetik değerlendirmeler adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğunu ortaya koymuştur. Termodinamik analizlere göre, adsorpsiyon süreci ekzotermiktir ve kendiliğinden gerçekleşmektedir ($\Delta H°$ = –39,10 kJ/mol, $\Delta G°$ = –20,40 kJ/mol, 298 K). Ayrıca adsorban ve BPA molekülleri arasındaki etkileşim mekanizmalarının incelenmesi sonucunda, π–π etkileşimlerinin yanı sıra porfirin halkasında yer alan azot grupları ile BPA'nın hidroksil grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının ve hidrofobik etkileşimlerin adsorpsiyon sürecine önemli katkılar sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca adsorban beş kez tekrar kullanıldıktan sonra %98 oranında etkinliğini koruyarak tekrar kullanılabilirlik açısından da olumlu sonuçlar sunmuştur (Lee, ve diğerleri, 2021).

Kong-yin ve arkadaşları (2015) tarafından mezogözenekli kalsiyum silikat kaplı dokusuz polipropilen malzeme (PP-g-$CaSiO_3$@SiO_2) sentezlenmiş ve bu malzemenin dibütil ftalat (DBP) adsorpsiyonundaki performansı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar PP-g-$CaSiO_3$@SiO_2'nin adsorpsiyon kapasitesinin hem saf dokusuz polipropilen (PP) hem de sadece $CaSiO_3$ aşılanmış PP kumaşa (PP-g-$CaSiO_3$) kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Başlangıç DBP derişimi 130 mg/L, pH 3,0 ve sıcaklık 298 K olduğunda PP-g-$CaSiO_3$@SiO_2'nin adsorpsiyon kapasitesi 54,8 mg/g olarak belirlenmiştir. Malzemenin geniş yüzey alanı ile yüzeyindeki silanol (Si–OH) gruplarının DBP ile etkileşimi artırarak adsorpsiyon kapasitesini yükselttiği ifade edilmiştir. Ayrıca izotermal titrasyon kalorimetrisi (ITC) ile yapılan termodinamik değerlendirmelerde bağlanma sabiti 3,54 × 10^3 L/mol, bağlanma entalpisi –66,2 kJ/mol, bağlanma entropisi 0,154 kJ/(K·mol) ve Gibbs serbest enerji değişimi –20,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre sürecin kendiliğinden ve termodinamik olarak uygun olduğu ifade edilmiştir. Yapılan çalışmada, adsorpsiyon parametreleri olarak pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek adsorpsiyon verimi %97,36 ile pH 13,0'de elde edilmiştir. Denge verilerinin Freundlich izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığı, kinetik verilerin ise yalancı ikinci derece kinetik modelle en iyi şekilde açıklandığı rapor edilmiştir. Termodinamik analizler adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik nitelikte bir süreç olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca yapılan tekrar kullanılabilirlik deneylerinde adsorbanın altı kullanım döngüsü sonrasında adsorpsiyon kapasitesinin kararlı bir seviyeye ulaştığı belirlenmiştir. (Kong-yin, ve diğerleri, 2015). DMP, DEP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılması ile ilgili literatürden bazı örnekler Çizelge 2.6'da sunulmuştur.

Çizelge 2.6. DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar

DEP						
Adsorban	**Yüzey alanı (m^2/g)**	**pH / Sıcaklık**	**Q (mg/g)**	**Gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$)**	**Gözenek çapı (nm)**	**Referans**
NDA-702	804	-/283 K	504	0,22	-	(Xu, Zhang, Pan, & Jiang, 2011)
AC-750	749	-//283 K	301	0,22		
XAD-4	868	-/283 K	649	0,004		
NS-B	5,77	7 / 298 K	14,34	0,0052	-	(Guo, Yan, Rao, Wang, & Guo, 2020)
BG300	10,97	7 / 298 K	3.52			(Abdul, Zhu, & Chen, 2017)
BG500	251,81	7 / 298 K	7.55	-	-	
BG700	443,92	7 / 298 K	22.79			
pH duyarlı MIP	363	5 / 298 K	85	0,85	9	(Wolska, Kujawska, & Cyganowski, 2020)
NIP	345		40	0,76	8	
Moleküler baskılı Fe-bazlı MOF MIL100-MIP	-	-/ 298 K	105,2	-	1,6-1,8	(Li, ve diğerleri, 2020)

Çizelge 2.6. DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar (devam)

DMP						
Adsorban	**Yüzey alanı (m^2/g)**	**pH / Sıcaklık**	**Q (mg/g)**	**Gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$)**	**Gözenek çapı (nm)**	**Referans**
BG300 BG500 BG700	10,97 251,81 443,92	7 / 298 K 7 / 298 K 7 / 298 K	4,07 8,20 29,05	-	-	(Abdul, Zhu, & Chen, 2017)
CN UiO-66 0,6-UiO/CN	1184,65	-	23,19 49,93 58,66	0.018 0.206 0.268	6,3137 4,1477 4,2140	(Jia, ve diğerleri, 2025)
MWCNT Fe_3O_4 /MWCNT	140	-/303 K	196,85 136,99	-	-	(Zhuang, Zhu, & Wang, 2020)
Kitosan boncuk	-	8 / 298 K	0,16	-	-	(Chen & Chung, 2006)

Çizelge 2.6. DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar (devam)

DBP						
Adsorban	**Yüzey alanı (m^2/g)**	**pH / Sıcaklık**	**Q (mg/g)**	**Gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$)**	**Gözenek çapı (nm)**	**Referans**
$nMnO_2$- BC	60,97	7 / 298	0,0364 mmol/g	0,183	-	(Gao, Zhang, Gong, Song, & Guo, 2017)
BG300 BG500 BG700	10,97 251,81 443,92	7 / 298 K 7 / 2988 K 7 / 298 K	3,04 4,00 20,62	-	-	(Abdul, Zhu, & Chen, 2017)
PP-g-$CaSiO_3$ @SiO_2	128,13	3,0 / 298 K	58,4	-	-	(Wang, ve diğerleri, 2016)
Aktif Karbon	593,52	13 / 298 K	133,33	0,52	6,31	(Wang Z. , 2015)
MPPIM-41 P-MPPIM-41 TFP-MPPIM-41	-	-/288 K	7,50 25,65 65,18	-	-	(Diao, Hu, He, Quan, & Wei, 2017)

Çizelge 2.6. DEP, DMP, DBP ve BPA'nın uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar (devam)

BPA						
Adsorban	**Yüzey alanı (m^2/g)**	**pH / Sıcaklık**	**Q (mg/g)**	**Gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$)**	**Gözenek çapı (nm)**	**Referans**
[m-poly(EGDMA-MATrp)]	153.2	5,0 / 298 K	139.6	0,07469 0,1644	1,646-7,504	(Osman, Ozer, Kara, Yeşilova, & Beşirli, 2015)
PP-g-$CaSiO_3$ @SiO_2	128,13	3,0 / 298 K	20	-	-	(Kong-yin, ve diğerleri, 2015)
PP-g-SA-HEA	-	- / 298 K	23,48	-	-	(Liu, Wei, Zhou, & Liu, 2015)
Porfirin gözenekli organik polimer (PPOP)	929	7 / 298	653	-	-	(Lee, ve diğerleri, 2021)
EFB-aktif karbon	4,29	-/ 298 K	41,98	-	-	(Wirasnita, Hadibarata, Yusoff, & Yusop, 2014)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmaları kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı	CAS Numarası
DEP ($C_{12}H_{14}O_4$)	Acros Organics	84-66-2
DMP ($C_{10}H_{10}O_4$)	Acros Organics	131-11-3
DBP $C_6H_4(CO_2C_4H_9)_2$	Merck	201-557-4
BPA **(**$C_{15}H_{16}O_2$**)**	Aldrich	80-05-7
Toluen (C_7H_8)	Merck	8.01595
N,N'-azobisizobütironitril (AIBN)	Merck	8.01595
EGDMA	Merck	8.18847
Polivinil alkol (PVA)	Aldrich	341564
Potasyum klorür (KCl)	AnalaR Normapur	26764.298
Sodyum hidroksit (NaOH)	Carlo Erba	06203
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	1.00317

3.1.2. FTIR spektrometresi

FTIR analizi moleküllerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan bir spektroskopik karakterizasyon tekniğidir. Bu çalışmada hem kullanılan monomerin hem de sentezlenen mikroküreleri kimyasal yapısının doğrulanması amacıyla FTIR analizi gerçekleştirildi. Spektrumlar, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak hazırlandı.

3.1.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) analizi

PPIM monomerinin ^{1}H NMR spektrumu Bruker Avance III 400 MHz NaNoBay FT-NMR spektrometresi kullanılarak hazırlandı.

3.1.4. UV-GB spektrofotometresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbatların (DMP, DEP, DBP ve BPA) adsorpsiyon öncesinde ve adsorpsiyon sonrasında çözeltideki derişimlerinin belirlenmesinde Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu UV-1700 UV-GB spektrofotometresi kullanıldı. Analit çözeltilerinin absorbansları değerleri maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boylarında (229, 239, 225 ve 276 nm) ölçüldü.

3.1.5. SEM

SEM numunelerin yüzey morfolojisini yüksek enerjili elektronlarla etkileşimi temel alarak inceleyen çok yönlü bir görüntüleme yöntemidir. Sentezlenen poli(PPIM) mikroküreleri yüzey yapıları Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Carl Zeiss AG-EVO 40 XVP model SEM cihazı ile görüntülendi. Poli(PPIM) mikroküreler altın-palladyum ile kaplanarak SEM cihazının örnek haznesine yerleştirildi ve farklı büyütme oranlarında görüntüleri alındı.

3.1.6. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

BET analizi katı malzemelerin özgül yüzey alanlarının yanı sıra gözenek boyutu dağılımlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Bu teknik genellikle azot gibi inert bir gazın katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu esasına dayanarak yüzey özelliklerinin nicel olarak değerlendirilmesini sağlar. Poli(PPIM) mikroküreleri BET analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazı ile hizmet alımı ile gerçekleştirildi.

3.1.7. İnkübatör

Adsorpsiyon çalışmalarında Bursa Uludağ Üniveristesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan inkübatör (Heidolph-UNIMAX 1010) kullanıldı.

3.1.8. Santrifüj

Adsorpsiyon sonrasında çözeltideki mikroküreleri çöktürülmesi için Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan santrifüj (Heraeus-Biofuge Primo R) kullanıldı.

3.1.9. Ultrasonik banyo

Deneysel çalışmalarda çözeltilerin hazırlanması için (Bandelin-Sonorex) ultrasonik banyo kullanıldı.

3.1.10. Saf su cihazı

Deneysel çalışmalarda ihtiyaç duyulan saf su ELGA PURELAB flex marka saf su arıtma sistemi kullanılarak elde edildi.

3.1.11. pH metre

Adsorpsiyon deneylerinde çözeltinin pH değerinin ölçülmesinde kombine cam elektroda sahip Hanna Instruments pH 211 model pH metre kullanıldı.

3.1.12. Analitik terazi

Tartım işlemleri için 0,0000 g ± 0,0001 hassasiyetli Precisa XB 220A marka analitik hassas terazi kullanıldı.

3.1.13. Etüv

Kurutma işlemleri için Binder 14 D-78532 marka etüv kullanıldı.

3.1.14. Karıştırıcı ve ısıtıcılar

Deneysel süreçlerde karıştırma işlemleri Termo Electron Corporation marka çoklu (15'li) manyetik ısıtıcı-karıştırıcı ile gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. PPIM monomerinin sentezi ve karakterizasyonu

D-triptofan metil esterihidroklorür (1 mmol), metanol-diklorometan (1:4) karışımında çözüldükten sonra üzerine p-bromobenzaldehit (1,1mmol) ve trifloroasetik asit (TFA) (120 mL) eklenerek oda sıcaklığında 60 saat karıştırıldı. Süre sonunda ortam 0°C'ye soğutulup $NaHCO_3$ ile nötralize edildikten sonra kolon kromatografisi ile uygun çözücü ortamında gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak metil(1R,3R)-1-(4-bromofenil)-2,3,4,4a,9,9a-heksahidro-1*H*-pirido[3,4-b]indol-3-karboksilat bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşiğin (1 mmol) CH_2Cl_2 içerisinde $NaHCO_3$ (1,1 mmol) varlığında metakriloil klorür (2 mmol) ile tepkimesinden metil(1R,3R)-1-(4-bromofenil)-2-metakriloil-2,3,4,4a,9,9a-heksahidro-1*H*-pirido[3,4-b]indol-3-karboksilat (PPIM) monomeri elde edildi (Jiang, ve diğerleri, 2004).

3.2.2. Poli(PPIM) mikroküreleri sentezi ve karakterizasyonu

Poli(PPIM) mikroküreleri süspansiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlendi. EGDMA ve PPIM, başlatıcı ve stabilizatör olarak sırasıyla AIBN ve PVA kullanılarak süspansiyonda polimerize edildi. Toluen tepkime ortamına seyreltici ve gözenek yapıcı olarak dahil edildi. İlk olarak organik faz ve sulu faz olmak üzere iki ayrı faz hazırlandı. Sulu faz 0,2 g PVA'nın 50 mL saf su içerisinde 70 °C'de çözülmesiyle elde edildi. Organik fazın hazırlanmasında ise yaklaşık 0,0300 g PPIM üzerine 10 mL toluen, 7 mL

EGDMA ve 100 mg AIBN ilave edildi. Elde edilen organik faz hazırlanan sulu faz içerisine dağıtıldı ve polimerizasyon işlemi 65 °C sıcaklıkta, 400 rpm karıştırma hızıyla 8 saat boyunca sürdürüldü. Reaksiyon sonunda elde edilen poli(PPIM) mikroküreler reaksiyona girmemiş monomer ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla etanol ve saf su ile yıkandı. Mikroküreler 50 °C'de etüvde kurutuldu ve ardından Retsch marka elek seti kullanılarak 106–210 µm boyut aralığına elendi.

Poli(PPIM) mikrokürelerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR analizi gerçekleştirildi. Poli(PPIM) mikrokürelerinin yüzey morfolojisinin incelenebilmesi için numuneler altın-palladyum alaşımı ile kaplanarak iletken hale getirildi. Kaplanan örnekler SEM cihazının numune tablasına iletken yapıştırıcı yardımıyla sabitlendi. Farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntülerinden mikrokürelerin morfolojik özellikleri değerlendirildi. Sentezlenen mikrokürelerin yüzey özelliklerinin nicel olarak değerlendirilmesi amacıyla BET yöntemiyle yüzey alanı analizi gerçekleştirildi. Bu analiz ile spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi hesaplandı. Ayrıca elde edilen veriler doğrultusunda azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri çizilerek mikrokürelerin gözenek yapısı ve yüzey karakteristikleri belirlendi.

3.2.3. Poli(PPIM) mikroküreler ile adsorpsiyon çalışmaları

Poli(PPIM) mikrokürelerinin DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonundaki etkinliğini değerlendirmek amacıyla adsorpsiyon sürecine etki eden pH, başlangıç derişimi, sıcaklık, temas süresi ve iyonik şiddet parametrelerinin etkisi incelendi. İlk olarak her bir analit için çalışılan pH değerinde 1–50 mg/L derişim aralığını kapsayan kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında sulu çözeltideki analit derişiminin belirlenmesi için UV-GB spektrofotometrede kullanıldı. Analitlerin kalibrasyon eğrileri oluşturulurken kullanılan derişim aralığı ve çalışılan dalga boyları Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. Poli(PPIM) mikrokürelerinin 1 g'ı için adsorplanan analit miktarı Q (mg adsorbat/g mikroküre) Denklem 3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \qquad \text{Denklem 3.1}$$

Denklem 3.1'de *Q*, g mikroküre başına adsorplanan mg adsorbat miktarı (mg/g); *Co* ve *Ce* sırasıyla adsorpsiyon öncesinde sonrasında sulu çözeltideki adsorbat derişimi (mg/L); *V* çözeltinin hacmi (L) ve *m* ise poli(PPIM) mikrokürelerinin kütlesidir (g).

Çizelge 3.2. Kalibrasyon çözeltilerinin derişim aralığı ve λ_{max} değerleri

Analit	Derişim Aralığı (mg/L)	λ_{max} (nm)
DMP	1-50	229
DEP	1-50	239
DBP	1-10	225
BPA	1-50	276

DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna poli(PPIM) mikroküre miktarının etkisini belirlemek için 25 °C'de analitlerin çözeltileri (50 mL) 24 saat, 250 rpm karıştırma hızında 0,01, 0,02, 0,03, 0,05 g poli(PPIM) mikroküreler ile inkübe edildi. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Poli(PPIM) mikrokürelere adsorplanan DMP, DEP, DBP ve BPA miktarları Denklem 3.1 kullanılarak hesaplandı. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan analit çözeltilerinin derişimleri ve pH değerleri Çizelge 3.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. EBK'lerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Deneysel koşullar: 25 °C, 24 saat)

Analit	Analit Derişimi (mg/L)	pH
DMP	20	7,29
DEP	20	8,15
DBP	3	8,23
BPA	20	7,83

Poli(PPIM) mikrokürelerinin DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna pH etkisini değerlendirmek amacıyla pH değerleri 2,0 ile 10,0 arasında değişen analit çözeltileri (50 mL) hazırlandı. Çözelti pH'larının ayarlanması için 0,01 M hidroklorik asit (HCl) ve 0,01 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanıldı. Hazırlanan farklı pH değerlerindeki analit çözeltileri 25 °C'de poli(PPIM) mikroküreler ile 24 saat süre 250

rpm karıştırma hızında inkübe edildi. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Poli(PPIM) mikroküre adsorplanan DMP, DEP, DBP ve BPA miktarı Denklem 3.1 kullanılarak hesaplandı. Deneylerde kullanılan adsorbat çözeltilerinin derişimi ve poli(PPIM) mikroküre miktarları Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. EBK'lerin adsorpsiyonuna pH etkisi (Deneysel Koşulları: 25 °C, 24 saat)

Analit	Analit Derişim (mg/L)	Poli(PPIM) miktarı (g)
DMP	10	0,0100
DEP	10	0,0200
DBP	3	0,0050
BPA	10	0,0050

Poli(PPIM) mikroküre lerin DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisini değerlendirmek amacıyla farklı derişimlerde (0,01; 0,03; 0,06 ve 0,1 M) KCl içeren analit çözeltileri (50 mL) hazırlandı. Çözeltiler 25 °C'de poli(PPIM) mikroküreler ile 24 saat 250 rpm karıştırma hızında inkübe edildi. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Mikroküre lere adsorplanan DMP, DEP, DBP ve BPA miktarı Denklem 3.1 kullanılarak hesaplandı. Analitlerin çözeltilerinin derişimleri, pH değerleri ve kullanılan poli(PPIM) mikroküre miktarları Çizelge 3.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. EBK'lerin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (Deneysel Koşullar: 25 °C, 24 saat)

Analit	Derişim (mg/L)	pH	Poli(PPIM) miktarı (g)
DMP	10	7,29	0,0100
DEP	10	8,15	0,0100
DBP	3	8,23	0,0050
BPA	10	7,83	0,0050

Poli(PPIM) mikroküreleri̇n adsorpsiyon kapasitesine DMP, DEP, DBP ve BPA derişiminin etkisi incelendi. Bu amaçla farklı derişimlerde analit çözeltileri (50 mL) hazırlandı. Hazırlanan analit çözeltileri poli(PPIM) mikroküreleri̇ 24 saat süreyle 250 rpm karıştırma hızında inkübasyona bırakıldı. Adsorpsiyon çalışmaları sıcaklığın etkisini de değerlendirmek amacıyla 10 °C, 25 °C ve 35 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Tüm deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Mikroküreleri̇ adsorplanan DMP, DEP, DBP ve BPA miktarı (mg adsorbat/g mikroküre) Denklem 3.1 kullanılarak hesaplandı. Adsorpsiyon çalışmasında kullanılan analit çözeltilerinin derişim aralığı, çözelti pH'ı ve poli(PPIM) mikroküre miktarı Çizelge 3.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 3.6. EBK'lerin adsorpsiyonuna derişimin etkisi (Deneysel Koşullar: 10 °C, 25 °C ve 35 °C, 24 saat)

Analit	**Derişim Aralığı (mg/L)**	**pH**	**Polimer Miktarı (g)**
DMP	1-1000	7,29	0,0100
DEP	1-500	8,15	0,0100
DBP	1-10	8,23	0,0050
BPA	1-300	7,83	0,0050

Poli(PPIM) mikroküreleri̇n DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi incelendi. Ortam sıcaklığı 10 °C, 25 °C ve 35 °C'ye sabitlenerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon çalışmalarında analitlerin çözeltileri (50 mL) poli(PPIM) mikroküreler ile 5 saat inkübe edildi. Adsorpsiyon sırasında belirli zaman aralıklarında ortamdan örnek alınarak mikroküreleri̇ adsorplanan DMP, DEP, DBP ve BPA miktarları (mg analit/g mikroküre) Denklem 3.1 ile hesaplandı. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon çalışmaları sırasında kullanılan analit çözeltilerinin derişimi, çözelti pH'ı ve poli(PPIM) mikroküre miktarı Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. EBK'lerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Deneysel Koşullar: 10 °C, 25 °C, 35 °C, 5 saat)

Analit	Derişim (mg/L)	pH	Poli(PPIM) Miktarı (g)
DMP	20	7,29	0,0400
DEP	20	8,15	0,0400
DBP	10	8,23	0,0200
BPA	20	7,83	0,0200

3.2.4. Poli(PPIM) mikroküreleri tekrar kullanımı

Poli(PPIM) mikroküreleri DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. Hazırlanan analit çözeltileri (25 mL), poli(PPIM) mikroküreleri 25 °C'de 24 saat süreyle 250 rpm karıştırma hızında inkübe edildi. Adsorpsiyonun ardından mikroküreler metanol-asetik asit (9:1, v/v) çözeltisi kullanılarak rejenere edildi. Desorpsiyon işleminden sonra mikroküreler saf su ile iki kez yıkandı ve adsorpsiyon için tekrar kullanıldı. Bu adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü toplam 10 kez tekrarlandı. Her bir döngü sonunda adsorplanan analit miktarı (Q) hesaplandı. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında kullanılan analit çözeltilerinin derişimi, çözelti pH'ı, poli(PPIM) mikroküre miktarı ve metanol-asetik asit (9:1 v/v) hacmi Çizelge 3.8'özetlenmiştir.

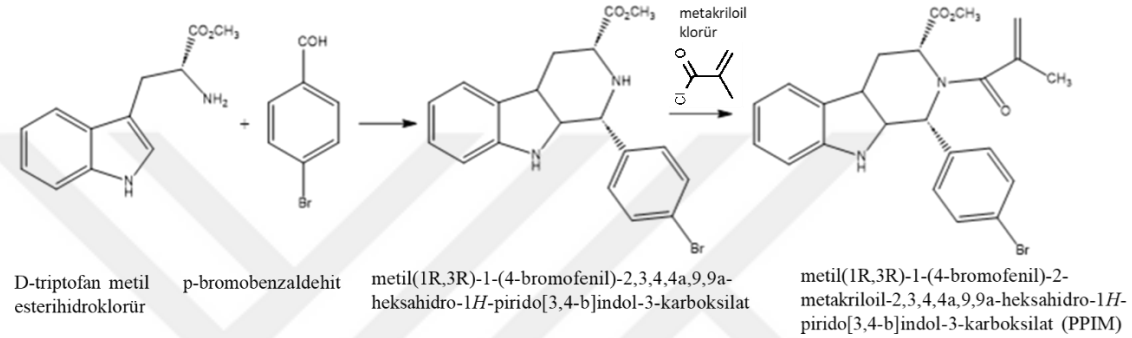
Çizelge 3.8. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları (Deneysel Koşullar: 25 °C, Süre: 24 saat)

Analit	Derişim (mg/L)	pH	Mikroküre Miktarı (g)	Metanol-Asetik Asit Hacmi (mL)
DMP	20	7,29	0,0100	10
DEP	20	8,15	0,0100	10
DBP	10	8,23	0,0050	5
BPA	20	7,83	0,0050	5

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PPIM Monomerinin Kimyasal Karakterizasyonu

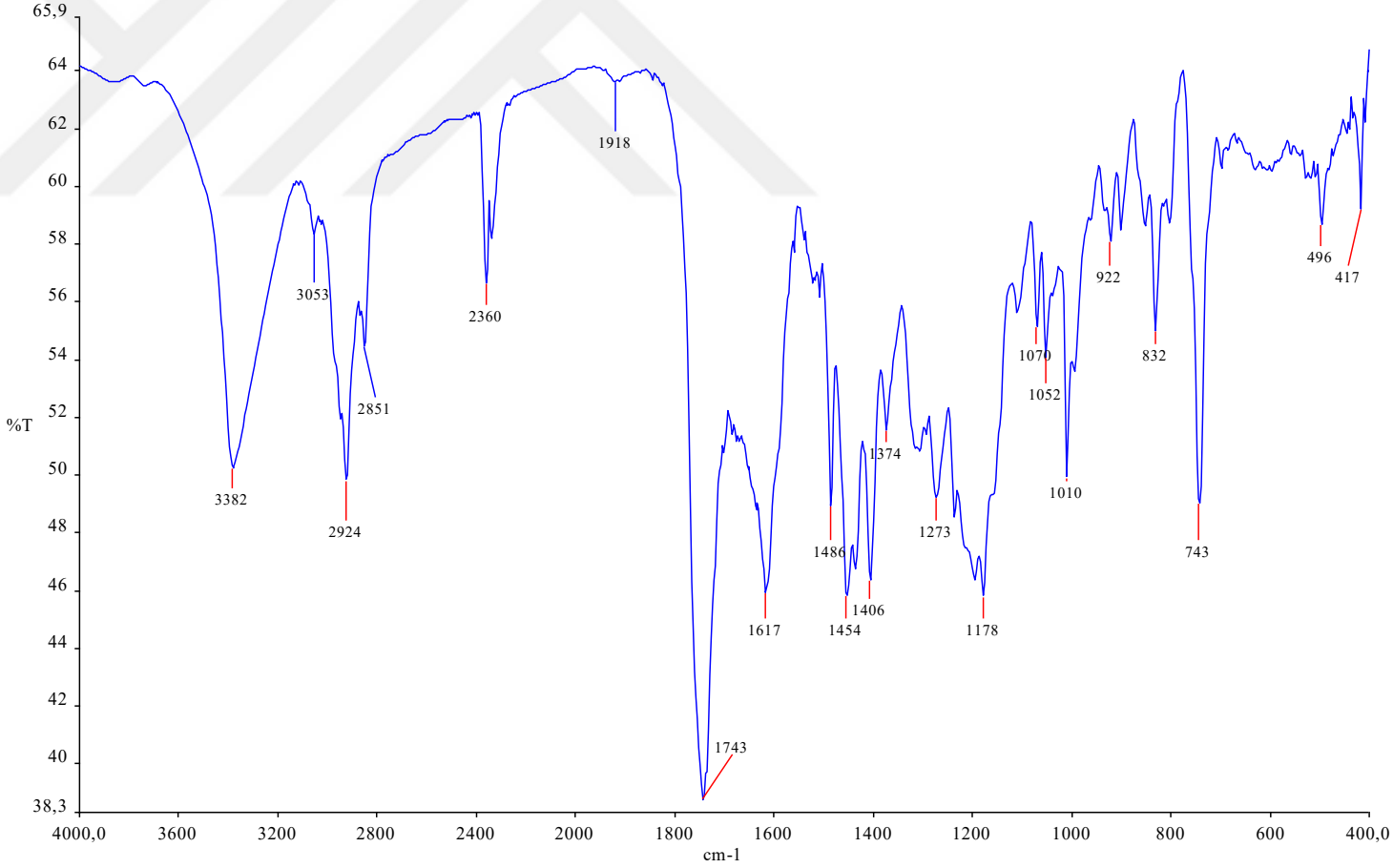
Poli(PPIM) mikroküreleri̇nin sentezinde PPIM monomeri kullanıldı. PPIM monomerinin sentezinde amitleşme tepkimesi gerçekleştirilerek polimerleşebilir bağlar kimyasal yapıya dahil edilmiştir. PPIM monomerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



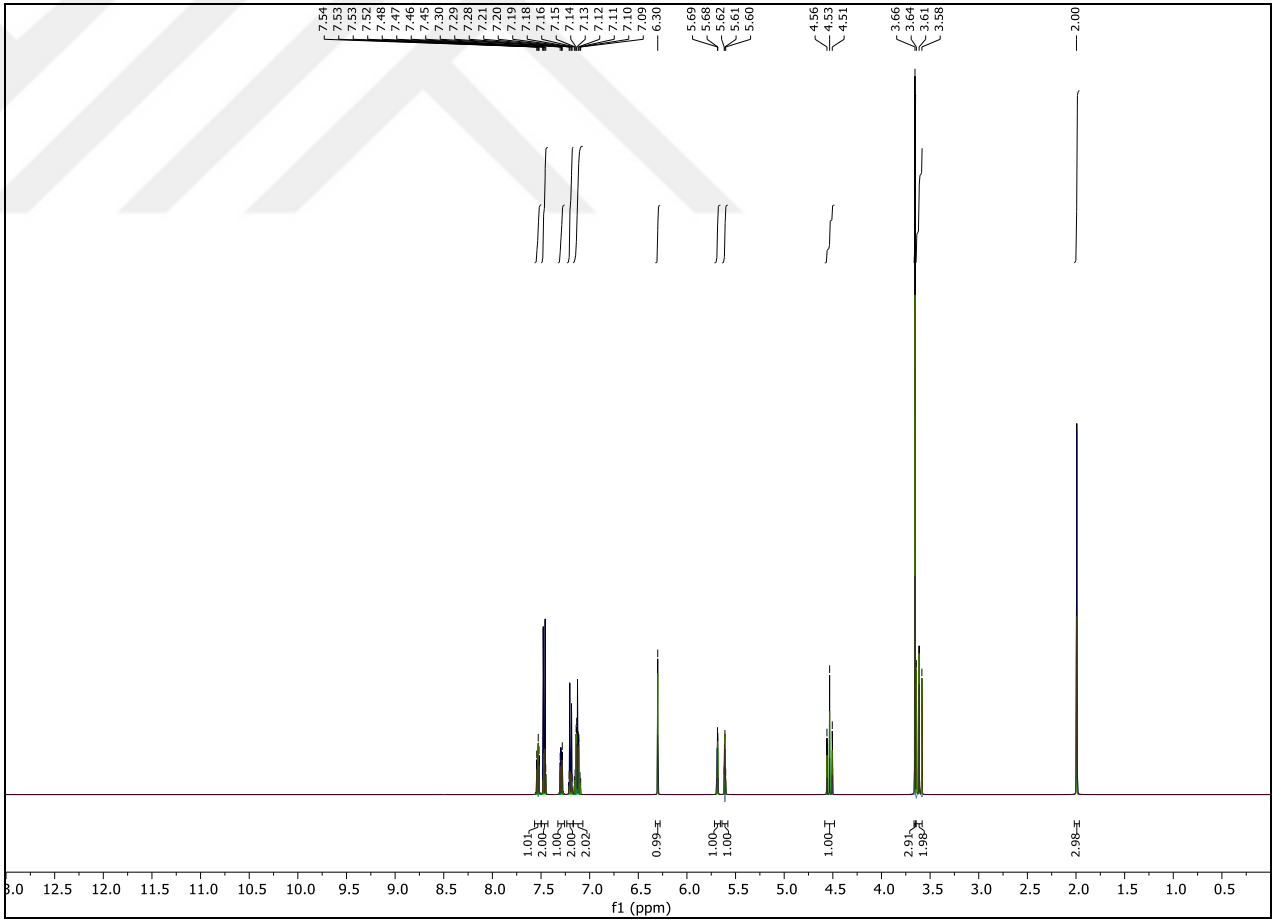
Şekil 4.1. PPIM monomerinin sentez şeması

PPIM monomeri FTIR analizi karakterize edildi. PPIM monomerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.2'de gösterilmiştir. FTIR spektrumunda; 2924-2851 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme, 1743 cm^{-1}'de eser ve amit karbonil karbonuna (C=O) ait gerilme bandı, 1617-1406 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme, 1178-1010 cm^{-1}'de C-O-C gerilme titreşim ve 3382 cm^{-1}'de N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklı bantlar görülmektedir.

PPIM monomerinin kimyasal yapısının belirlenmesi için ayrıca ^{1}H-NMR gerçekleştirildi. PPIM monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.3'te görülmektedir. ^{1}H-NMR'ında pikler (δ) 2.00 (CH_3), 3.58 – 3.64 (CH_2), 3.66 (OCH_3), 4.51-4.56 (CH), 5.60 -5.62 (CH), 5.68-5.69 (CH), 6.30 (NH), 7.09 - 7.16 (ArH), 7.18 -7.21 (ArH), 7.28 - 7.30 (ArH), 7.45 -7.48 (ArH), 7.52 -7.54 (ArH) göstermektedir.



Şekil 4.2. PPIM monomerine ait FTIR spektrumu

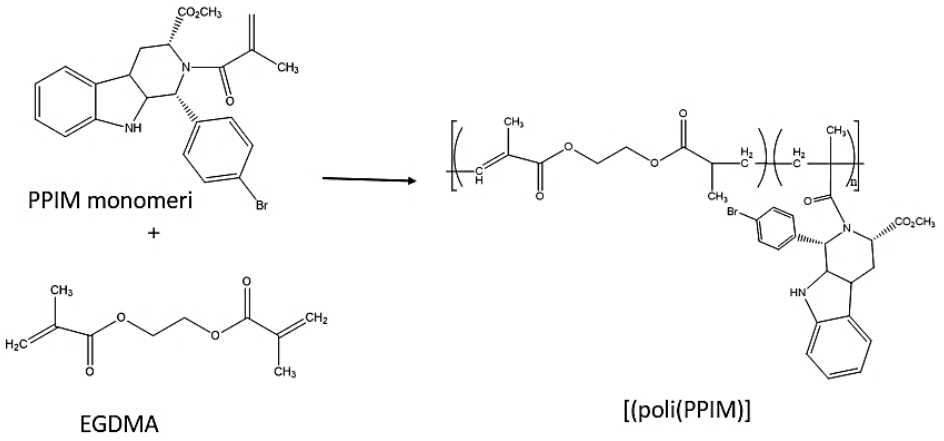


Şekil 4.3. PPIM monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumu

4.2. Poli(PPIM) Mikroküreleri̇n Özelli̇kleri̇

Polimer sentezinde yaygın olarak kullanılan beş temel polimerizasyon yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler süspansiyon, emülsiyon, dispersiyon, çöktürme ve çekirdek polimerizasyonudur. Bu yöntemler arasında süspansiyon polimerizasyonu katı/sıvı dağılımı sağlayan bir tekniktir. Süspansiyon yöntemi başlangıçta sıvı/sıvı dispersiyonu ile başlamaktadır. Ancak polimerizasyonun ilerlemesiyle birlikte katı/sıvı dispersiyonuna dönüşmektedir. Bu yöntemde sistem genellikle bir organik faz ve bir sulu faz olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Organik faz, monomer, başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve gerektiğinde seyreltici bileşenleri içerirken; sulu faz polimerizasyonun gerçekleştiği ortamı oluşturur ve genellikle yüzey aktif maddeler ile stabilizatörleri içermektedir. Yüzey aktif maddeler (örneğin sodyum dodesil sülfat veya sodyum sülfat) ve stabilizatörler (metilselüloz, PVA, jelatin vb.), reaksiyon sırasında damlacıkların birbiriyle birleşmesini veya ayrılmasını önleyerek kararlılığı sağlamaktadır. (Meouche, ve diğerleri, 2017), (Ballard, 2017).

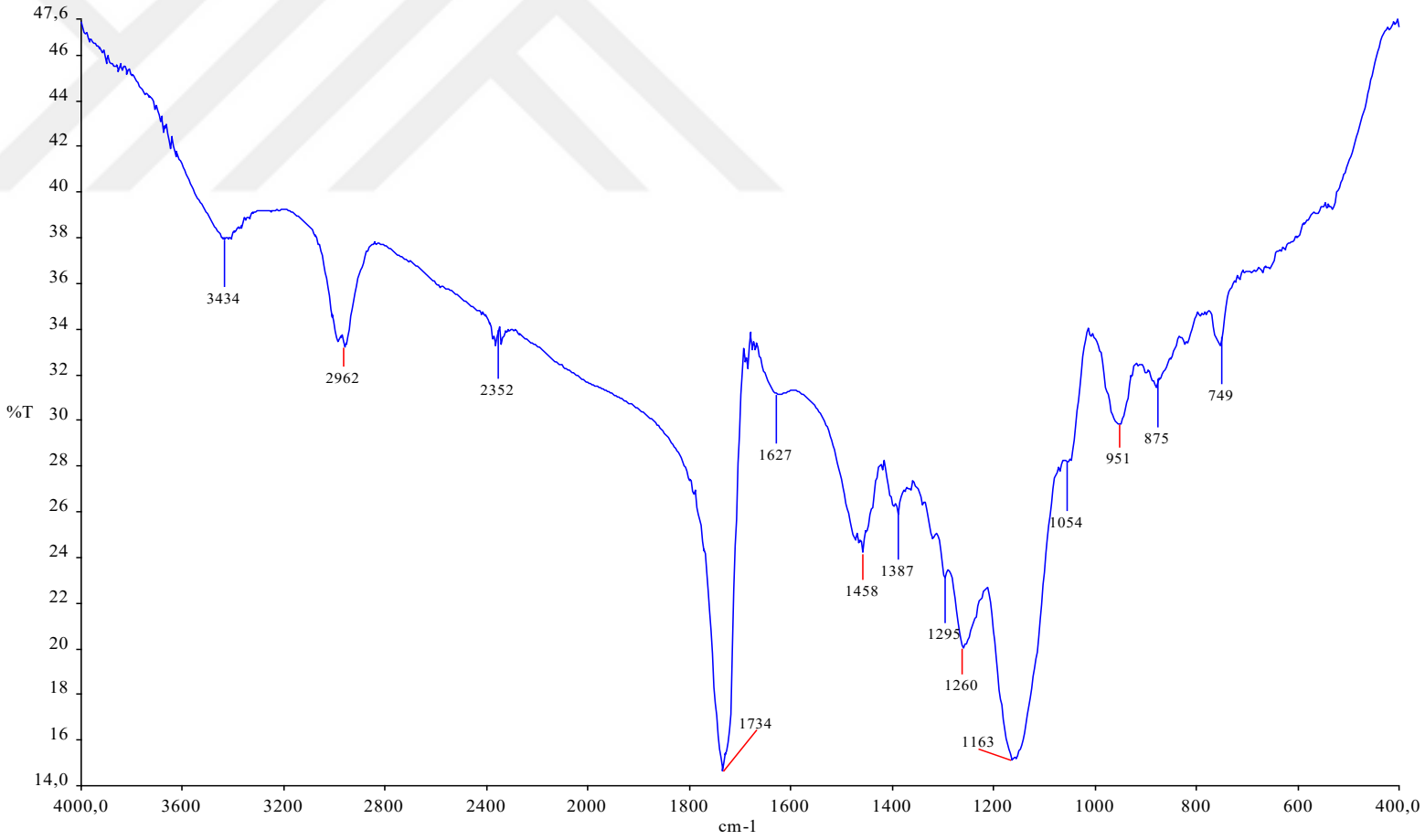
Sulu çözeltiden endokrin bozucuların adsorpsiyonu için hazırlanan poli(PPIM) mikroküreler, PPIM monomerinin çapraz bağlayıcı EGDMA ile polimerizasyonundan elde edildi. Poli(PPIM) mikrokürelerinin sentezinde süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanıldı. EGDMA ile PPIM arasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 4.4.'de verilmiştir.



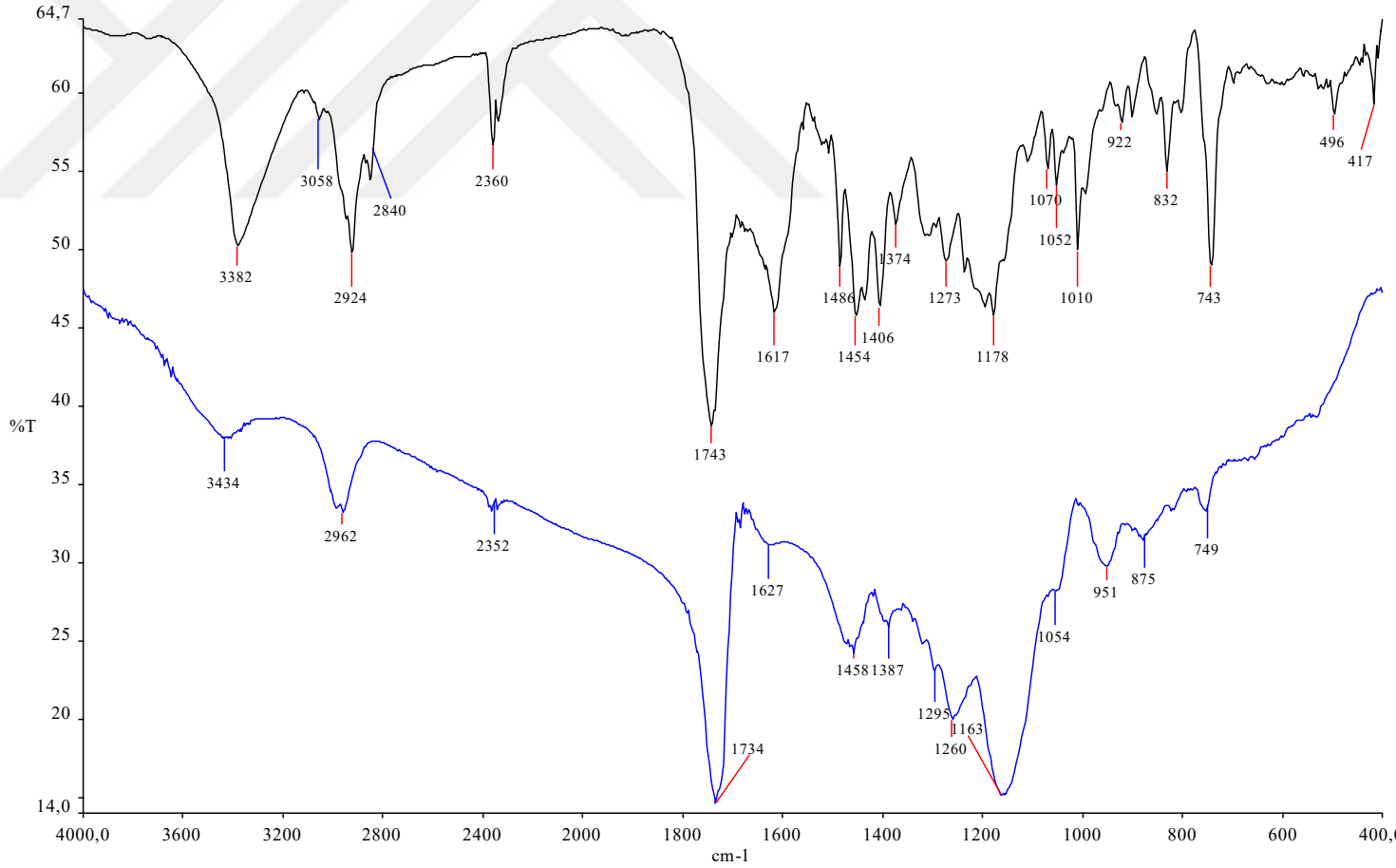
Şekil 4.4. Poli(PPIM) mikroküreleri sentez reaksiyonu

Poli(PPIM) mikroküre lerinin kimyasal karakterizasyonu için FTIR analizi gerçekleştirildi. FTIR spektrumu Şekil 4.5'de gösterilmiştir. 1163-1054 cm^{-1}'de (-C-O-C-) gerilme, 1627-1458 cm^{-1}'de C-C gerilme, 1734 cm^{-1}'de ester ve amit fonksiyonel gruplarına ait C=O gerilme, 2962 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri ve 3434 cm^{-1}'de N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantları görülmektedir.

Şekil 4.6'da PPIM monomeri ve poli(PPIM) mikroküre lere ait FTIR spektrumları bir arada verilmiştir. PPIM monomerinin spektrumunda 3382 cm^{-1} ve 1743 cm^{-1}'de iki belirgin absorpsiyon bandı yer almaktadır. Bu bantlar sırasıyla N-H ve karbonil (C=O) gruplarına aittir. Karbonil bandı geniştir ve ester ve amit karbonil gruplarını içerir. C-H gerilme titreşimleri 2924-2840 cm^{-1}'dedir. 1617-1406 cm^{-1}'de aralığında aromatik C–C gerilmelerini absorpsiyon bantları yer almaktadır. 1178-1010 cm^{-1} aralığındaki pikler C–O–C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Poli(PPIM) mikroküre lerin FTIR spektrumunda monomerin varlığından kaynaklanan N-H grubuna ait gerilme bandı 3434 cm^{-1}'de görülmüştür. C-H gerilme titreşimleri 2962 cm^{-1}'de yer almaktadır. Monomerde 1743 cm^{-1}'de görülen karbonil gerilme bandı EGDMA'nın yapısındaki ester karbonillerini de içerecek şekilde 1734 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 1627-1458 cm^{-1}'de aromatik C–C gerilmeleri, 1163-1054 cm^{-1} aralığında C–O–C gerilme titreşimleri yer almıştır. PPIM monomerine özgü absorpsiyon bantlarının poli(PPIM) mikroküre lerin FTIR spektrumunda gözlenmesi sentezin başarısını kanıtlamıştır.

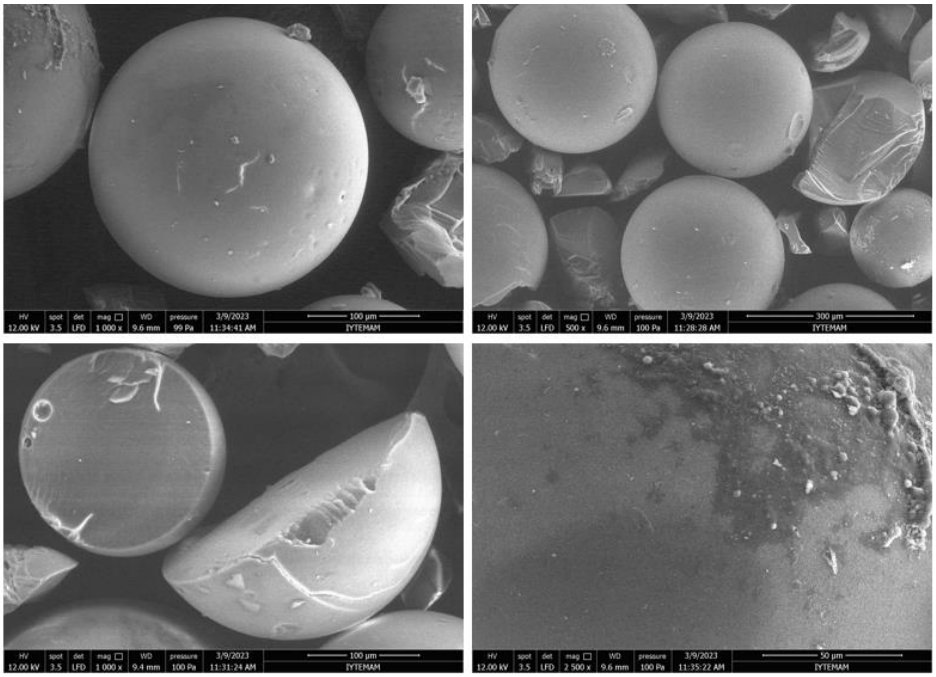


Şekil 4.5. Poli(PPIM) mikrokürelerin FTIR spektrumu



Şekil 4.6. PPIM monomeri ve poli(PPIM) mikroküreleere ait FTIR spektrumu Mavi: Poli(PPIM) mikroküreler, Siyah: PPIM monomeri

Sentezlenen poli(PPIM) mikroküreleriniin morfolojik karakterizasyonu için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Poli(PPIM) mikrokürelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde hazırlanan polimer yapısının küresel formda ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu da mikrokürelerin sentez prosedürünün başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Poli(PPIM) mikrokürelere ait SEM görüntüsü

Yoğunlaşma noktalarına yakın sıcaklıklarda, gazların adsorpsiyon izotermleri çoğu adsorban için iki farklı bölge sergiler. Düşük basınç aralığında izotermler basınca göre içbükey, yüksek basınçta ise dışbükey bir görünüm kazanır. Yüksek basınçta gözlenen dışbükey bölge bazı araştırmacılar tarafından kılcal yoğunlaşmaya bazıları tarafından ise multimoleküler katman oluşumuna bağlanmaktadır. Multimoleküler tabakaların oluşumu ilk katmandaki moleküllerin dipol indüklemesi ile başlar. Bu dipoller ikinci katmanda da indüklenerek ardışık olarak birkaç tabakanın meydana gelmesine neden olur.

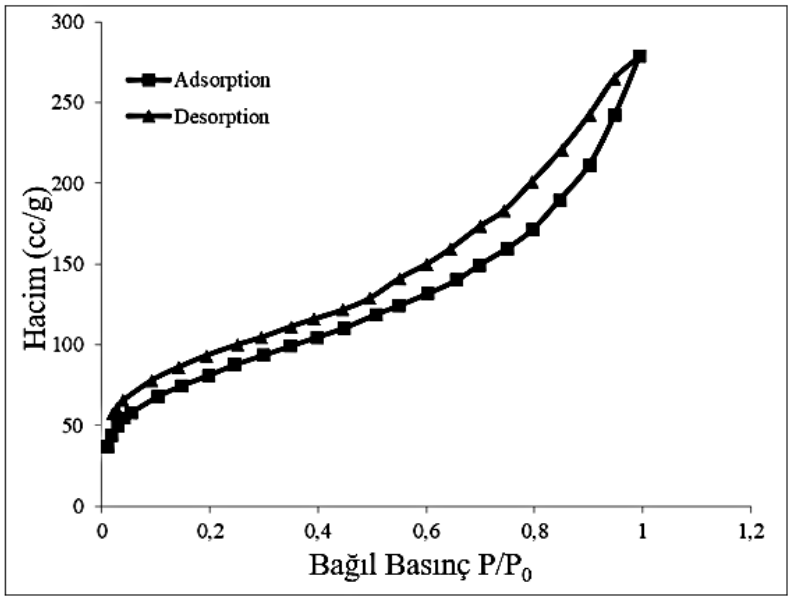
Brunauer (1943) ile Emmett ve arkadaşları (1938) özellikle gaz moleküllerinin belirgin kalıcı dipol momentlere sahip olmadığı durumlarda ikinci tabakanın dipol momentinin ilk tabakadaki moleküllere kıyasla bağlanma enerjisinde önemli bir katkı sağlamadığını

öne sürmüştür. Bu görüşe göre multimoleküler adsorpsiyon ile buharın yoğunlaşmasında etkili olan kuvvetler temelde aynıdır. İlk tabakadaki moleküller adsorban yüzeyi ile doğrudan temas ederek adsorpsiyon kuvvetleri ile bağlanırken ikinci ve sonraki tabakalardaki moleküller sıvı fazdaki moleküllerle benzer özellikler gösterir (Brunauer, 1943), (Emmett, 1938).

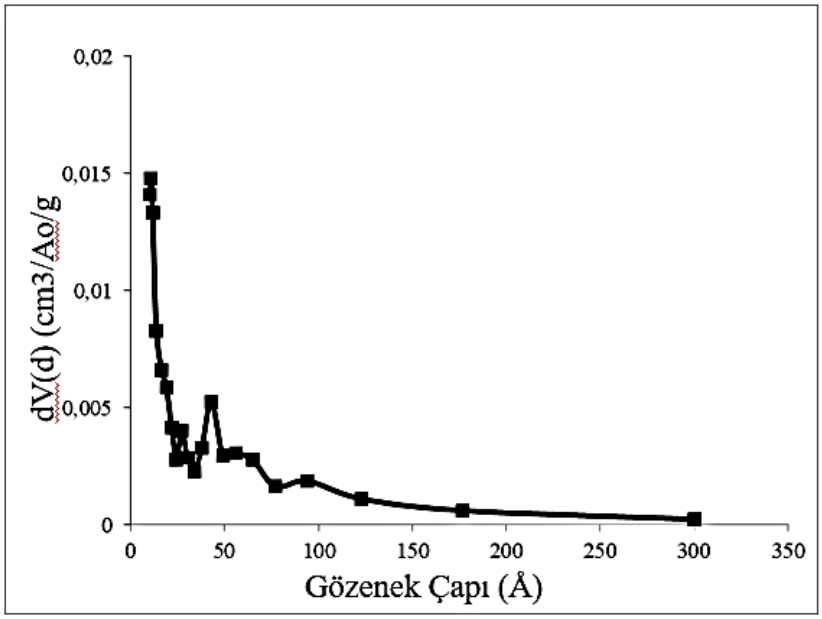
BET tekniğinde, örnek belirli basınçlardaki bir seri N_2 gazına maruz bırakılarak gözeneklerin dolması sağlanır. Malzemenin yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarı belirlenerek yüzey alanı hesaplanır. Brunauer ile Emmett ve arkadaşları tarafından önerilen izotermler beş farklı şekilde gruplandırılmaktadır. Tip I izotermleri, yoğun mikrogözenek içeren katılarda gözlenir. Gözenek duvarlarının potansiyel alanı gaz moleküllerinin yüzeye bağlanma enerjisini artırır ve düşük bağıl basınçlarda hızlı bir adsorpsiyon artışı gerçekleşir. Gözenekler tamamlandığında adsorpsiyon kapasitesi plato yapar. Bu tip izotermler genellikle Langmuir modeliyle açıklanır ve kimyasal adsorpsiyon ile mikrogözenekli malzemelerdeki fiziksel adsorpsiyon için karakteristiktir. Tip II izotermlerinde doygunluk sınırı yoktur ve ilk kırılma noktasında tek tabaka tamamlanır ve ardından çok tabakalı adsorpsiyon başlar. Geniş gözenekli malzemelerde, yüksek bağıl basınçlarda yoğunlaşma etkisi ile kapasite artar. Tip III ve Tip V izotermleri, adsorbat–adsorban etkileşimlerinin zayıf olduğu durumlarda görülür. Adsorbat–adsorbat etkileşimlerinin baskın olması düşük basınçlarda zayıf adsorpsiyona ancak yüksek basınçlarda hızlı artışa yol açar. Tip V izotermler genellikle mezo- veya makrogözenekli malzemelerde gözlenir. Tip IV izotermleri, mezogözenekli katılara özgüdür. Düşük basınçlarda Tip II'ye benzer şekilde ilerler ancak doymuş buhar basıncına ulaşıldığında kılcal yoğunlaşma ile sabit bir değere ulaşır. En belirgin özellikleri her basınçta adsorpsiyon miktarının desorpsiyon miktarından fazla olmasıdır (Zahoor, 2011).

Poli(PPIM) mikroküreleri nin spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacminin belirlenmesi için BET analizi gerçekleştirildi. Analiz sonucunda elde edilen verilerle azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri hazırlandı. Poli(PPIM) mikroküreleri için hazırlanan izotermler ve gözenek boyutu dağılımını grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Mikroküre lerin spesifik yüzey alanı 494,5 m^2/g olarak belirlendi. İzoterm eğrileri

adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine dayanarak belirlenen adsorplanan hacminin (cm^3/g), bağıl denge basıncına (P/P_0) karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edildi. Şekil 4.8'de verilen izotermde adsorplanan hacim (cc/g) bağıl denge basıncı (P/P_0) 0,2 ve 0,8 (P/P_0) arasında oluşan bükülme, nanogözenekli boyut dağılımını ve kapiler yoğunlaşmayı (Tip IV izotermi) göstermektedir. Bu sonuçlarla poli(PPIM) mikroküreleriniin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminin Tip IV adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Poli(PPIM) mikroküreleriin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri



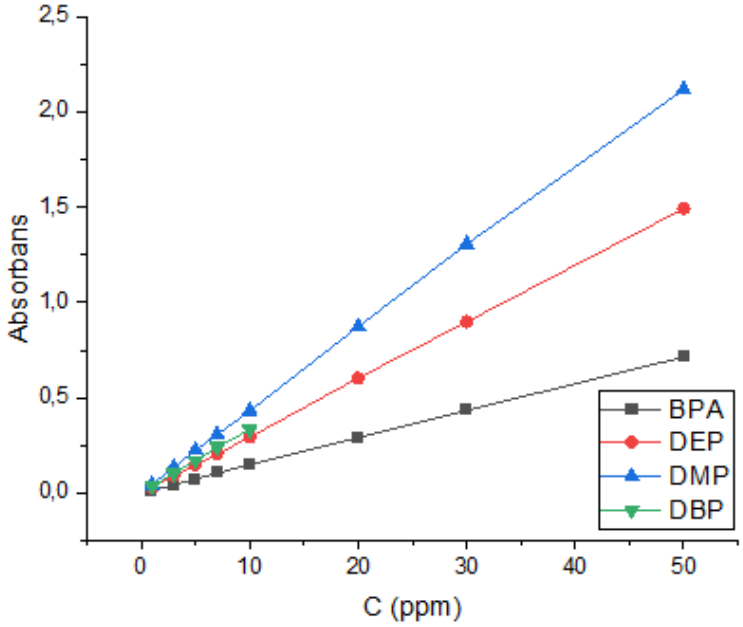
Şekil 4.9. Poli(PPIM) mikrokürelerin gözenek boyut dağılımı

Şekil 4.9'da poli(PPIM) mikrokürelerinin gözenek boyut dağılımı grafiği verilmiştir. Katı malzemeler, gözenek çaplarına göre üç ana grupta sınıflandırılmaktadır: mikrogözenekli (<2 nm), mezogözenekli (2–50 nm) ve makrogözenekli (>50 nm) yapılar (Sing, 1985). Poli(PPIM) mikrokürelerinin yüzey alanı 494.5 m^2/g, gözenek hacmi 0.465 cm^3/g, gözenek çapı ise 1,093-9,396 nm (10,93-93,96 Å) aralığında olduğu belirlenmiştir. Buna göre poli(PPIM) mikroküreler mikro-mezo karışımı gözenekli bir yapıya sahiptir.

4.3. Poli(PPIM) Mikroküreler DMP, DEP, DBP ve BPA Adsorpsiyonu

4.3.1. Kalibrasyon grafikleri

Poli(PPIM) mikroküreler DMP, DEP, DBP ve BPA için adsorpsiyon miktarını belirlenmek için ilk olarak kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. DMP, DEP, DBP ve BPA için hazırlanan kalibrasyon eğrileri Şekil 4.10'da, kalibrasyon eğrilerinin doğru denklemleri, R^2 değerleri, tespit limiti (LOD) ve (LOQ) değerleri ise Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Dört analit için de düşük LOD ve LOQ değerleri elde edildi. Bu sulu çözeltide EBK'lerin çok düşük derişimlerde bulunması durumunda da sentezlenen poli(PPIM) mikroküreler ile tayin edilerek uzaklaştırılabileceğini gösterdi.



Şekil 4.10. DMP, DEP, DBP ve BPA kalibrasyon eğrileri

Çizelge 4.1. DMP, DEP, DBP ve BPA kalibrasyon denklemleri, R^2 değerleri, LOD ve LOQ değerleri.

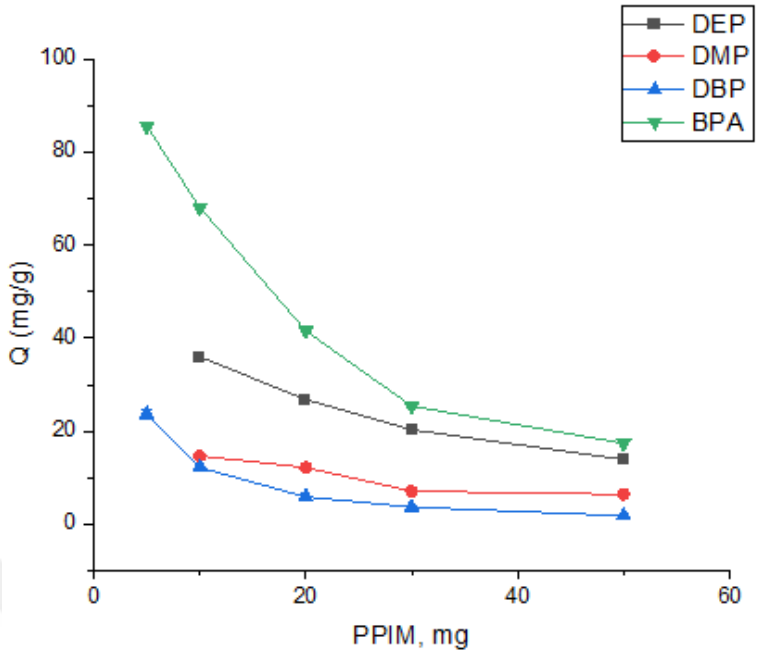
Analit	**Derişim Aralığı (mg/L)**	**Kalibrasyon Denklemi**	**R^2**	**LOD (mg/L)**	**LOQ (mg/L)**
DMP	1-50	$y = 0{,}0425x - 0{,}0133$	0,9999	0,1225	0,4085
DEP	1-50	$y = 0{,}0229x - 0{,}0011$	0,9999	0,0579	0,1931
DBP	1-10	$y = 0{,}0378x + 0{,}0033$	0,9989	0,0916	0,3055
BPA	1-50	$y = 0{,}0143x + 0{,}0032$	0,9998	0,1211	0,4037

4.3.2. Adsorban miktarının etkisi

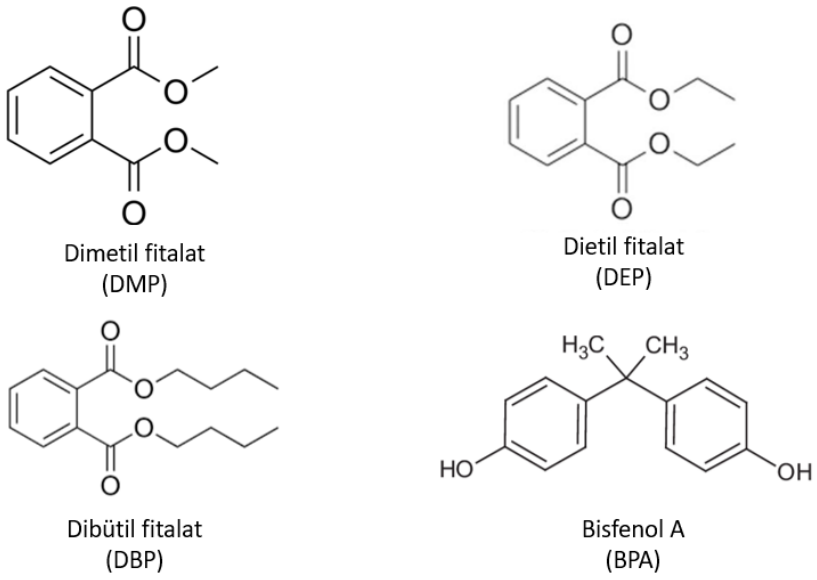
Poli(PPIM) mikroküre miktarının DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna etkisi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği poli(PPIM) mikroküre miktarı DMP (20 mg/L) için 0,0100 g, DEP (20 mg/L) için; 0,0100 g, DBP (3 mg/L) için; 0,0050 g ve BPA (20 mg/L) için; 0,0050 g'dır.

DMP, DEP, DBP ve BPA için elde edilen Q değerleri sırasıyla, 14,7±0,4; 35,9±1,1; 23,7±0,7 ve 85,6±0,9 mg/g olarak belirlendi. Seçilen mikroküre miktarları ile adsorpsiyon çalışmalarına devam edildi. Mikroküre miktarı (g) arttıkça tüm analitler için adsorpsiyon kapasitesinde bir azalış olduğu tespit edildi. Adsorpsiyon kapasitesi 1 g adsorban üzerine adsorbe olan mg adsorbat miktarıdır. Adsorban birim kütlesi başına adsorbe edilen EBK miktarı adsorban miktarındaki artışla birlikte azalmaktadır. Analitin sabit bir derişimi ve çözelti hacminde adsorban kütlesinin artırılması adsorpsiyon süreci boyunca adsorpsiyon bölgelerinin tamamen doldurulamamasına yol açmaktadır. Adsorban kapasitesindeki azalma yüksek adsorban kütlesinden kaynaklanan partikül agregasyonundan da kaynaklanabilmektedir. Bu tür bir agregasyon adsorbanın toplam yüzey alanında bir azalmaya ve difüzyon yolu uzunluğunda bir artışa yol açacaktır (Rovani, Censi, Pedrotti, & Lima, 2014), (S., G.Madhu, & P.V., 2016). Ancak çalışmamızda agregasyondan kaynaklanan bir adsorpsiyon kapasitesi düşüşü yaşanmamıştır.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin az miktarda mikroküreyle elde edilmesi sentezlenen poli(PPIM) mikrokürelerin çok az miktarında dahî DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonda etkin bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi. DBP ve BPA için daha düşük mikroküre miktarında yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesi, mikroküreler ile bu analit molekülleri arasında hidrofobik etkileşimin, π-π etkileşimin diğer analitlere göre daha fazla olmasından (afinitenin daha yüksek olmasından) kaynaklanmaktadır. Şekil 4.12'de mikroküreler ile DMP, DEP ve DBP moleküllerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP, DEP, DBP, BPA adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi. (Çözelti Hacmi: 50 mL, Sıcaklık: 25 °C, Süre: 24 saat)

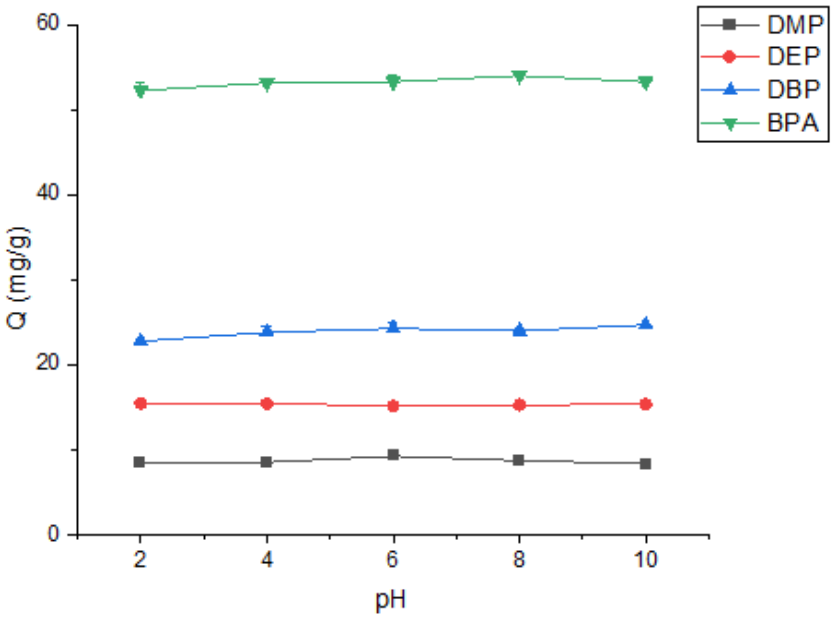


Şekil 4.12. DMP, DEP, DBP ve BPA moleküllerinin kimyasal yapıları

4.3.3. pH Etkisi

Ortamın pH değeri adsorban ve adsorbatın iyonlaşabilecek gruplar içeren yapıda olması durumunda adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli parametrelerden biri olmaktadır.

Şekil 4.13'te DMP (10 mg/L, 0,0100 g poli(PPIM), DEP (10 mg/L, 0,0100 g poli(PPIM), DBP (3 mg/L, 0,0050 g poli(PPIM) ve BPA (10 mg/L, 0,0050 g poli(PPIM) adsorpsiyonuna pH etkisi verilmiştir.



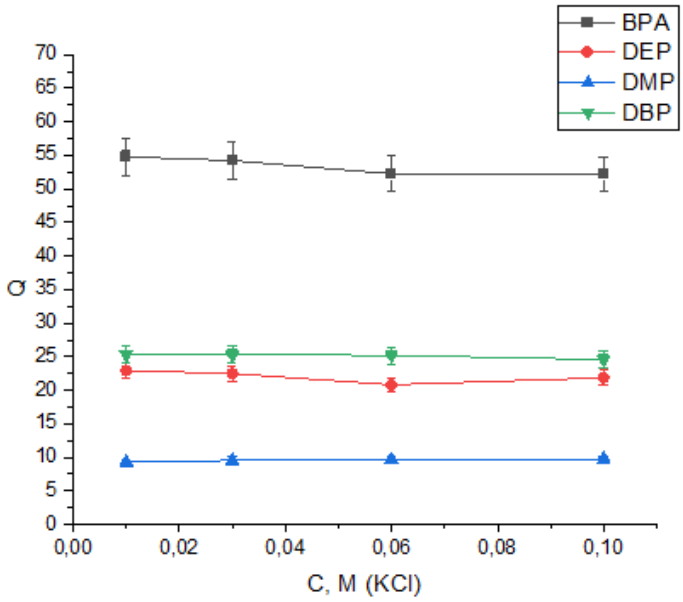
Şekil 4.13. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna pH etkisi (Çözelti Hacmi: 50 mL, Sıcaklık: 25 °C, Süre: 24 saat)

DEP, DMP, DBP ve BPA moleküllerinin ve poli(PPIM) mikrokürelerinin kimyasal yapısında iyonlaşabilir grupların olmaması nedeni ile değişen çözelti pH'larında adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmadığı tespit edildi. DMP, DEP, DBP ve BPA için adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 8,7 ± 0,35; 15,4 ± 0,20; 23,9 ±0,72 ve 53,4 ± 0,59 mg /g olarak belirlendi. Adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında BPA>DBP>DEP>DMP şeklinde olduğu görülmektedir. 2,0-10,0 pH aralığında adsorplanan DMP, DEP, BPA ve DBP miktarında dikkate değer bir değişim olmaması DMP, DEP ve DBP moleküllerinin çalışılan pH aralığında sulu çözeltide iyonlaşmadığı ve bu nedenle adsorbat molekülleri ile poli(PPIM) yüzeyi arasında elektrostatik çekim veya itme olmamasıyla açıklanabilir. BPA molekülü (pKa 9.73) zayıf asidik özellik gösteren fenolik hidroksil fonksiyonel gruplarına sahiptir. Güçlü bazik çözeltide hidrojen kaybı nedeniyle anyon haline gelirken; güçlü asidik çözeltide protonize haline gelmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmaması adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimlerle ilerlemediğini göstermektedir. Bu sonuçlar, pH 2,0-10,0

aralığında DMP, DEP, DBP ve BPA'nın poli(PPIM) mikroküreleri adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimler yerine çoğunlukla hidrofobik ve π–π etkileşimlerle gerçekleştiği doğrulamaktadır (Osman, Özer, Demirbel, Güçer, & Beşirli, 2013), (Osman, Özer, Kara, Yeşilova, & Beşirli, 2015).

4.3.4. İyonik şiddetin etkisi

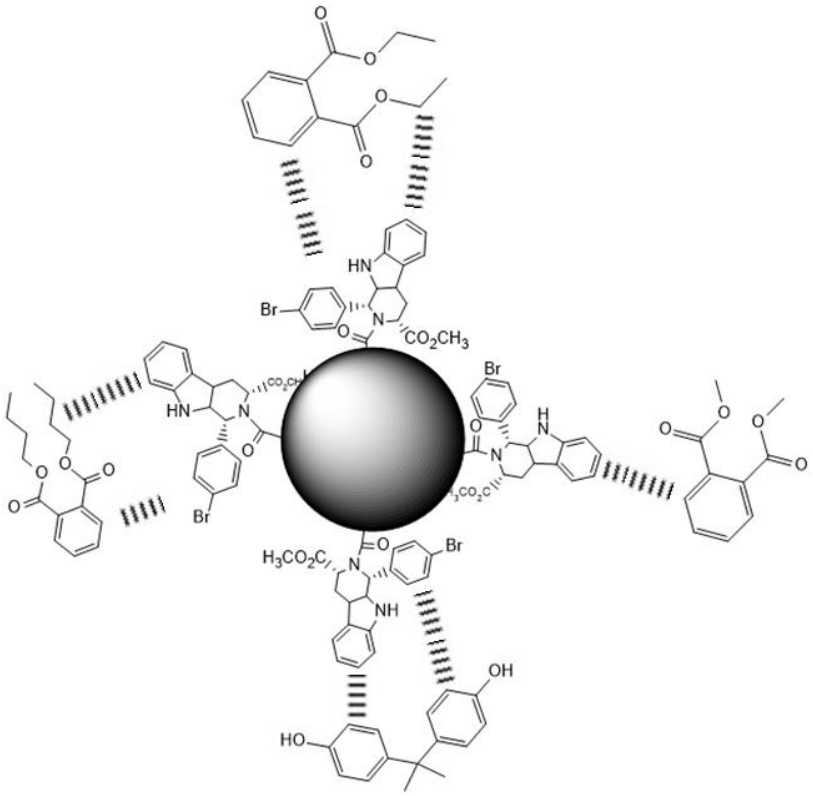
Adsorban ve adsorbatın yapısında yüklü grupların varlığı adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle DMP (10mg/L, pH 7,29), DEP (10mg/L, pH 8,15), DBP (3mg/L, pH 8,23) ve BPA (10 mg/L, pH 7,83) için adsorpsiyon çalışmaları KCl varlığında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Poli(PPIM) mikroküreleri DMP (10 mg/L), DEP (10 mg/L), DBP (3 mg/L) ve BPA (10 mg/L) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (Çözelti Hacmi: 50 mL, Sıcaklık: 25 °C, Süre: 24 saat)

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi poli(PPIM) mikroküreleri ve analit moleküllerinin yapısında yüklü grupların bulunmamasından dolayı KCl varlığında adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir. Bu sonuç adsorban ve analitler arasındaki etkileşimlerin hidrofobik etkileşimler ile gerçekleştiğini desteklemektedir. DMP, DEP, DBP ve BPA için adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile; 9,5 ± 0,19; 21,9 ± 0,92; 25,2 ± 0,34 ve 53,4 ± 1,34 mg /g olarak belirlenmiştir. BPA için belirlenen adsorpsiyon kapasitesinin

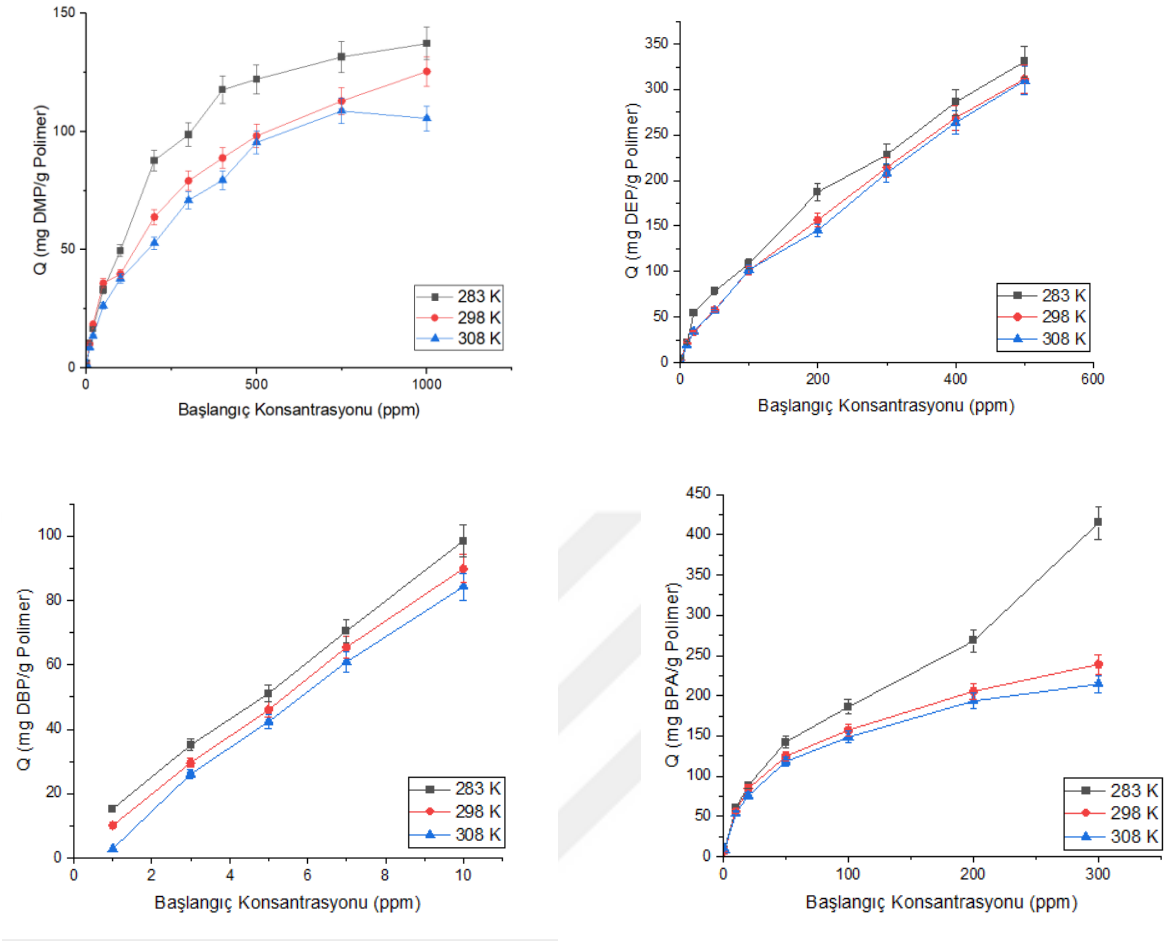
diğer analitlere göre daha yüksek olmasının nedeni BPA molekülünün yapısında iki aromatik halkaya sahip olması ve bu nedenle mikroküreler ile diğer analitlere kıyasla daha yüksek afinite ile etkileşim kurabilmesidir. DBP ise DEP ve DMP ile kıyaslandığında kimyasal yapısında aromatik halkaya ek olarak uzun hidrofobik bir alifatik yan zincire sahiptir. Bu kimyasal yapı adsorpsiyon kapasitesi artıran bir neden olarak görülebilir. Sonuç olarak poli(PPIM) mikrokürelerin DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyon kapasitesinin pH ve iyonik şiddetten etkilenmemesi adsorpsiyon sürecinin hidrofobik etkileşimler sayesinde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Adsorban ve analitler arasındaki olası etkileşimler Şekil 4.15'te şematize edilmiştir.



Şekil 4.15. Poli(PPIM) mikroküreler ve analitler arasındaki hidrofobik etkileşimler

4.3.5. Başlangıç derişiminin etkisi

Poli(PPIM) mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesine derişiminin etkisi üç farklı sıcaklıkta (10 °C, 25 °C ve 35 °C) incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da özetlendi. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi DEP, DMP, DBP ve BPA başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.



Şekil 4.16. Poli(PPIM) mikroküreleri DMP (1-1000 mg/L), DEP (1-500 mg/L), DBP (1-10 mg/L) ve BPA (1-300 mg/L) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi (Çözelti hacmi: 50 mL, Sıcaklık: 10 °C, 25 °C, 35 °C, Süre: 24 saat)

DEP, DMP, DBP ve BPA için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Artan sıcaklıkla poli(PPIM) mikroküreleri üzerine adsorplanan analit miktarı azalmaktadır. Bu sonuç adsorpsiyon prosesinin tüm analitler için ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Poli(PPIM) mikroküreleri maksimum DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyon kapasitesi

Q (mg/g)			
Analit	**10 °C**	**25 °C**	**35 °C**
DMP	139,3 ± 0,97	125,5 ± 0,97	105,6 ± 0,74
DEP	330,7 ± 0,21	311,6 ± 0,00	309,7 ± 0,06
DBP	98,5 ± 0,95	89,9 ± 0,24	84,3 ± 0,09
BPA	414,5 ± 0,00	238,9 ± 2,09	214,4 ± 2,42

Bu çalışmada sentezlenen poli(PPIM) mikroküreleri yüzey alanı 494,5 m^2/g, gözenek hacmi 0,465 cm^3/g ve gözenek çapı 1,093–9,396 nm aralığındadır. Mikro-mezo gözenekli yapıya sahip poli(PPIM) mikroküreler orta molekül boyundaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. 25 °C sıcaklıkta DMP için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125,5 ± 0,97 mg/g olarak belirlenmiştir. Poli(PPIM)'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmasında yüzey alanının dışında gözenek dağılımı ve yüzeydeki fonksiyonel gruplar da katkı sağlamaktadır. Literatürdeki adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında poli(PPIM) mikroküreleri oldukça yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Abdul ve arkadaşlarının (2017) yılında yaptığı çalışmada farklı biyokömür temelli adsorbanlar (BG300, BG500, BG700) DMP adsorpsiyonunda kullanılmıştır. BG700 443,92 m^2/g yüzey alanına sahip olmasına rağmen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 29,05 mg/g'dır. BG500 8,20 mg/g ve BG300 4,07 mg/g ile çok daha düşük kapasitelere sahiptir. Biyokömür adsorbanlar homojen olmayan yüzey yapısına ve sınırlı işlevsel gruplara sahiptir (Abdul, Zhu, & Chen, 2017).

Jia ve arkadaşlarının (2025) yılındaki çalışmasında CN destekli metal-organik kafes (MOF) yapılar olan UiO-66 ve onun karbon kompozit türevlerini (CN, UİO-66 ve 0,6UİO/CN) sentezleyerek DMP adsorpsiyonundaki performansını araştırmışlardır. Yüzey alanı 1184,65 m^2/g olan 0,6UİO/CN kompozit malzeme DMP için sırasıyla 23,19 mg/g (CN), 49,93 mg/g (UiO-66) ve 58,66 mg/g (0.6-UiO/CN) adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Yüzey alanı oldukça yüksek olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesi

oldukça düşüktür. Bu sonucun MOF bazlı yapıların kimyasal stabilite sorunları, çözünebilirlik zorlukları veya su ortamında dağıla bilirlik gibi özelliklerinden kaynaklanmış olacağı düşünülebilir (Jia, ve diğerleri, 2025).

Zhuang ve arkadaşlarının (2020) gerçekleştirdiği çalışmada ise MWCNT ve bunların manyetik türevleri (Fe_3O_4/MWCNT) kullanılmıştır. MWCNT DMP için 196,85 mg/g ve manyetik türevi ise 136,99 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Karbon nanotüp temelli malzemelerin sentezi oldukça maliyetlidir. Aktif bir malzeme olabilmeleri için de yüzey modifikasyonu gereklidir ve yapısal kararlılıklarını korumak zordur (Zhuang, Zhu, & Wang, 2020).

Chen ve Chung'un (2006) geliştirdiği kitosan boncuk yapılar ise DMP adsorpsiyonunda yalnızca 0,16 mg/g gibi oldukça düşük bir kapasiteye ulaşabilmiştir. Kitosanın doğal, biyobozunur yapısı çevre dostu bir çözüm sunmasına rağmen DMP gibi polar olmayan moleküllerle etkileşim kurmakta yetersiz kalmıştır. Bu çalışmayla karşılaştırıldığında poli(PPIM)'nin yüzey fonksiyonelliği ve geniş gözenek yapısı sayesinde DMP adsorpsiyonunda çok daha başarılı olduğu görülmektedir (Chne & Chung, 2006).

DEP için 25 °C'de elde edilen 311,6 ± 0,00 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi poli(PPIM)'nin iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Xu ve arkadaşlarının (2011) yılında yayınladıkları çalışmada kullanılan XAD-4 reçine temelli adsorbanın DEP adsorpsiyon kapasitesi 868 m^2/g olup maksimum adsorpsiyon kapasitesi 649 mg/g'dır. Yüzey alanı bakımından üstün olmasına rağmen gözenek hacminin yalnızca 0,004 cm^3/g olması ve mikrogözenekli yapısı difüzyon kısıtlamalarına neden olmuş olabilir. Poli(PPIM)'nin daha düşük yüzey alanına rağmen iyi bir performans göstermesi adsorpsiyonun yalnızca yüzey alanın büyüklüğüne bağlı olmadığını, gözenek yapısının ve yüzey fonksiyonel gruplarının da büyük önem taşıdığını göstermektedir. Benzer şekilde AC-750 adlı aktif karbon malzeme de 749 m^2/g yüzey alanına ve 0,22 cm^3/g gözenek hacmine sahiptir. DEP için adsorpsiyon kapasitesi 301 mg/g'dır. NDA-702 XAD-4 gibi reçine bazlı bir adsorban olup 804 m^2/g gibi yüksek bir

yüzey alanına sahiptir. DEP adsorpsiyon kapasitesi 504 mg/g'dır (Xu, Zhang, Pan, & Jiang, 2011).

NS-B DEP adsorpsiyonunda en düşük performans sergileyen adsorbanlardan biridir. Yüzey alanı sadece 5,77 m^2/g olan bu malzeme, 14,34 mg/g gibi oldukça düşük bir kapasite sunmuştur. Gözenek hacminin 0,0052 cm^3/g düzeyinde oluşu ve sınırlı gözenek çapı DEP moleküllerinin etkili biçimde adsorplanmasına engel olmuştur. NS-B'nin düşük performansı adsorbanın fizikokimyasal özelliklerinin adsorpsiyon sürecinde ne kadar kritik bir rol oynadığını ortaya koymaktadır (Guo, Yan, Rao, Wang, & Guo, 2020).

Biyokömür türevleri olan BG300, BG500 ve BG700 DEP adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Bu malzemelerin yüzey alanları sırasıyla 10,97, 251,81 ve 443,92 m^2/g olarak bildirilmiştir. Yüksek yüzey alanlarına karşın elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri oldukça düşüktür. BG300 3,52 mg/g, BG700 22,79 mg/g DEP adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Poli(PPIM) mikrokürelerin bu değerlere kıyasla çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemesi gözenek yapısının homojenliği, kimyasal uyumluluk ve yüzeyin etkileşimli özellikleri ile açıklanabilir (Abdul, Zhu, & Chen, 2017).

MIP [(AAc/MMA/DVB) ya da (AAc/MMA/EGDMA)] ve onların kontrol grubu olan baskılanmış polimerler de (NIP) DEP adsorpsiyonunda kullanılmıştır. MIP, 85 mg/g, NIP ise 40 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Wolska, Kujawska, & Cyganowski, 2020).

Li ve arkadaşlarının 2020 yılında geliştirdiği demir bazlı metal-organik iskelet yapısı olan demir bazlı moleküler baskılı metal organik kafes (MIL100-MIP) 105,2 mg/g DEP adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. MOF yapısı teorik olarak oldukça geniş yüzey alanına ulaşabilirken gerçek uygulamalarda sınırlı stabilite ve kimyasal dayanıklılık gibi zorluklarla karşılaşılmaktadır (Li, ve diğerleri, 2020).

25 °C'de DBP için 89,9 ± 0,24 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşan poli(PPIM) mikroküreler literatürde rapor edilen birçok adsorbana kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Gao ve arkadaşlarının (2017) geliştirdiği nano-manganez dioksitle modifiye edilmiş biyokömür ($nMnO_2$-BC) 60,97 m^2/g yüzey alanına sahip olup DBP için 0,0364 mmol/g (11,5 mg/g) adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. (Gao, Zhang, Gong, Song, & Guo, 2017).

Abdul ve arkadaşlarının (2017) çalışmasında kullanılan biyokömür temelli adsorbanlar (BG300, BG500, BG700) yüksek pişirme sıcaklıklarına rağmen DBP adsorpsiyonu açısından bir sınırlı performans göstermiştir. Yüzey alanları sırasıyla 1097, 251,81 ve 443,92 m^2/g olan bu malzemelerin sahip olduğu maksimum adsorpsiyon kapasitesi BG700 için 20,62 mg/g'dır. Poli(PPIM) mikroküreleri dört kat kadar daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gözenek yapısının homojenliği, fonksiyonel grupların etkileşim gücü ve adsorbat-adsorban uyumunun daha iyi sağlanmasından kaynaklanmaktadır (Abdul, Zhu, & Chen, 2017).

Diao ve arkadaşlarının (2017) geliştirdiği MCM-41 türevi malzemeler p-MCM-41 ve TFP-MCM-41 olarak iki farklı şekilde işlenmiştir. Bu malzemeler sırasıyla 25,65 mg/g ve 65,18 mg/g DBP adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Gözenek yapısı bakımından silika türevlerinin önemli avantajları bulunmakla birlikte poli(PPIM) mikroküreleri mikro-mezo gözenek yapısı ve yüzey kimyası sayesinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşması mümkün olmuştur (Diao, Hu, He, Quan, & Wei, 2017).

Wang ve arkadaşlarının (2016) çalışmasında geliştirilen PP-g-$CaSiO_3$@SiO_2 adsorbanı 128,13 m^2/g yüzey alanına sahip olup DBP için 58,4 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak adsorpsiyonun yalnızca pH 3.0'te çalışılmış olması sonuçların genellenebilirliğini sınırlandırmaktadır. Poli(PPIM) mikroküreler daha geniş pH aralığında yüksek performans sergilemiştir. Bu özelliği sayesinde daha yüksek bir kullanım potansiyeli sunmaktadır (Wang, ve diğerleri, 2016).

Wang (2015) tarafından fosfatla kimyasal aktivasyon yoluyla phoenix yapraklarından elde edilen aktif karbon (PLAC) 593,52 m^2/g yüzey alanına sahiptir. DBP için adsorpsiyon kapasitesi 133,33 mg/g'dır (Wang Z. , 2015).

BPA için 25 °C'de 238,9 ± 2,09 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Liu ve arkadaşlarının (2015) yılında geliştirdiği polipropilen esaslı hidroksietil akrilat graft edilmiş adsorban (PP-g-SA-HEA) BPA için 23,48 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu adsorban stearil akrilat ve hidroksietil akrilatın yüzey modifikasyonu ile elde edilmiştir. Yüzey modifikasyonuna rağmen 23,48 mg/g gibi oldukça sınırlı bir kapasiteye sahiptir. Bu sonuç muhtemelen PP bazlı yapının gözenekli olmaması ve yüzey alanının düşük olmasıyla açıklanabilir. Polimerik mikroküreleri mikro-mezo gözenekli yapısı BPA gibi aromatik moleküllerin yüzeye ulaşmasını kolaylaştırmakta ve adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır (Liu, Wei, Zhou, & Liu, 2015).

Osman ve arkadaşlarının (2015) sentezlediği manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-N-metakrilol-L-triptopfan metil ester [m-poli(EGDMA-MATrp)] mikroküreler 153,2 m^2/g yüzey alanına sahiptir. BPA için 139,6 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. (Osman, Ozer, Kara, Yeşilova, & Beşirli, 2015).

Kong-yin ve arkadaşlarının (2015) çalışmasında sentezlenen PP-g-$CaSiO_3$@SiO_2 malzeme BPA adsorpsiyonu için 20 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu malzemenin yüzey alanı 128,13 m^2/g olup BPA gibi büyük moleküllerle etkileşimi sınırlı kalmıştır (Kong-yin, ve diğerleri, 2015).

Lee ve arkadaşlarının (2021) geliştirdiği PPOP, 929 m^2/g yüzey alanıyla BPA için 653 mg/g gibi yüksek bir kapasite sunmuştur. Bu malzemenin hem sentez süreci karmaşık hem de hammaddesi yüksek maliyetlidir. Ayrıca porfirin temelli yapılar çoğu zaman kimyasal stabilite sorunları ve çevresel bozunmaya karşı hassasiyet gibi dezavantajlar taşımaktadır (Lee, ve diğerleri, 2021).

Wirasnita ve arkadaşlarının (2014) hurma atıklarından elde ettikleri aktif karbon malzemesi ise BPA adsorpsiyonunda 41,98 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sunmuştur. Her ne kadar biyokütle esaslı olması nedeniyle çevre dostu bir alternatif sunsa da kapasite bakımından elverişli bir malzeme değildir. Ayrıca bu tür malzemelerde gözenek yapısının

heterojen olması adsorpsiyon kinetiğini sınırlamakta ve verimliliği düşürmektedir (Wirasnita, Hadibarata, Yusoff, & Yusop, 2014).

Literatürde rapor edilen sonuçlar incelendiğinde poli(PPIM) mikroküreleri BPA gibi büyük ve aromatik yapıdaki molekülleri etkin biçimde adsorplayabildiği görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksekliği sadece yüzey alanı veya gözenek hacmi ile açıklanamaz. Yüzey fonksiyonel gruplarının uygunluğu, çözeltide pH'ına karşı gösterilen tolerans ve yapısal stabilite de bu konuda kritik rol oynamaktadır. BPA'nın moleküler yapısında bulunan iki hidroksil grubunun mikroküre yüzeyinde yer alan karbonil ve ester grupları ile hidrojen bağları oluşturması etkileşim gücünü artırdığı düşünülebilir.

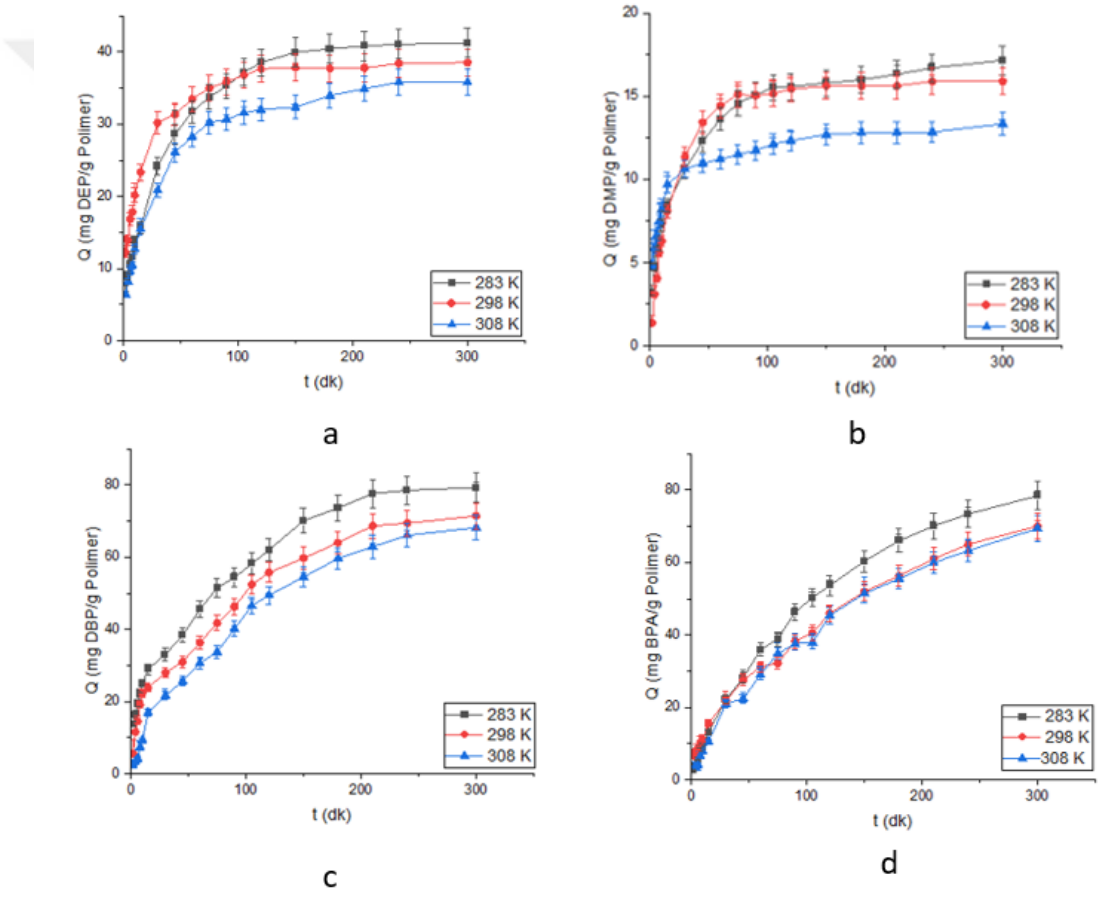
Sonuç olarak poli(PPIM) mikroküreleri DMP, DEP, DBP ve BPA giderimi açısından gerçek sistemlere uyarlanabilirlik potansiyeli ile dikkate değer bir adsorban olmaya adaydır. Hem yüksek adsorpsiyon kapasitesi hem de kimyasal stabilitesi ile literatürdeki pek çok gelişmiş malzemeye alternatif olabilecek bir adsorbandır.

4.3.6. Temas süresinin etkisi

Poli(PPIM) mikroküre lerinin DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi incelendi. Adsorpsiyon çalışmaları üç faklı sıcaklıkta (10 °C, 25 °C, 35 °C) gerçekleştirildi. Elde edilen veriler Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde adsorpsiyonun ilk 150 dk sonunda %90 oranında tamamlandığı görülmektedir. Adsorpsiyon ekzotermiktir. Adsorplanan analit miktarları sıcaklığın artmasıyla beraber azalmaktadır. DEP, DMP, DBP ve BPA analitleri için yapılan kinetik çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. DEP, DMP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi Şekil 4.17'de gösterilmiştir

Çizelge 4.3. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Analit	Q (10 °C)	Q (25 °C)	Q (35 °C)
DMP	17,1 ± 0,1	15,9 ± 0,4	13,3 ± 0,2
DEP	41,2 ± 0,1	38,5 ± 0,3	35,8 ± 0,1
DBP	79,3 ± 0,3	71,4 ± 0,2	68,2 ± 0,4
BPA	78,4 ± 1,2	70,0 ± 1,5	69,4 ± 0,7



Şekil 4.17. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP, DMP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ((Derişim: DMP (20 mg/L), DEP (20 mg/L), DBP (10 mg/L) ve BPA (20 mg/L) (Çözelti hacmi: 200 mL, Sıcaklık: 10 °C, 25 °C, 35 °C, Süre: 5 saat)

4.4. İzotermal, Kinetik ve Termodinamik Analizler

4.4.1. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon sürecinde gaz fazındaki moleküller ile katı yüzey arasında bir etkileşim meydana geldiğinde gaz fazında kalan moleküllerin derişimi ile katı yüzeyde tutunan miktar arasında dinamik bir denge hali oluşur. Bu denge adsorbatın gaz ve katı fazlar arasında belirli bir dağılım oranına ulaşmasına kadar devam eder. Elde edilen bu dağılım oranı sistemin adsorpsiyon dengesine ulaşmış olduğunu gösterir ve süreç açısından önemli bir denge göstergesidir. Adsorpsiyon izotermi tanımlanırken sabit sıcaklık koşullarında gaz fazında dengede kalan adsorbatın derişimi ile adsorbanın birim kütlesine adsorplanan miktar arasındaki ilişki grafiksel olarak ifade edilir. Bu grafikler aracılığıyla elde edilen eğriler adsorpsiyon izotermleri olarak adlandırılır. Gaz fazı sistemlerinde derişim genellikle mol yüzdesi ya da kısmi basınç birimleriyle ifade edilmektedir. (Bayazit, 2008).

Sulu çözeltilerde bulunan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması sürecinin detaylı bir şekilde anlaşılabilmesi için izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaların yürütülmesi büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının tam olarak ortaya konabilmesi; çözeltinin pH değeri, iyonik derişimi, adsorban miktarı, parçacık boyutu ve sıvı/katı oranı gibi parametrelerin optimize edildiği koşullarda, farklı sıcaklık ve başlangıç derişimlerinde gerçekleştirilen deneylerle mümkün olmaktadır (Yeşilova, 2019).

Adsorpsiyon sürecinde genel olarak artan derişime karşılık adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artmaktadır. Bu artış doğrusal değildir ve en iyi biçimde izotermlerden anlaşılabilmektedir. Adsorpsiyon izotermleri, sabit sıcaklık altında, adsorban yüzeyine tutunan adsorbat miktarı (q_e) ile denge hali oluştuktan sonra çözeltide kalan adsorbat derişimi (C_e) arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifadelendiren modellerdir. Bu izotermlerden faydalanarak hesaplanan parametrelerle adsorbanın yüzey özellikleri, adsorpsiyon sürecinin doğası ve bileşenler arasındaki etkileşimler hakkında önemli bilgiler elde edilebilmektedir (Lima, Adebayo, & Machado, 2015).

Adsorpsiyon izotermlerinin analizi elde edilen verilerin yorumlanması ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu izotermler; adsorbanın özgül yüzey alanı, yüzey kimyasal özellikleri, adsorbatın yapısal karakteristikleri ve çözeltinin pH'ı gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir (Bayazit, 2008).

Günümüzde adsorpsiyon denge davranışlarını açıklayabilmek amacıyla çok sayıda izoterm modeli geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller (BET), Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich (D-R), Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins ve Radke–Prausnitz izoterm modelleri gibi birçok denge izoterm modeli, literatürde üç temel yaklaşıma dayalı olarak formüle edilmiştir (Malek & Farooq, 1996) . İlk yaklaşım kinetik değerlendirmedir. Bu yaklaşımda adsorpsiyon dengesi adsorban yüzeyine adsorbatın tutunma (adsorpsiyon) hızı ile yüzeyden ayrılma (desorpsiyon) hızının eşitlendiği dinamik bir denge durumu olarak tanımlanmaktadır (Langmuir, 1916). İkinci yaklaşımın temeli termodinamiktir. Bu yaklaşım çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelinin türetilmesinde kullanılmaktadır (Boer, 1968), (Myers & Prausnitz, 1965). Üçüncü yaklaşım ise potansiyel teorisidir ve genellikle karakteristik eğrinin oluşturulmasında ana fikri gösterir (Dubinin M. M., 1960). İzoterm modellemesindeki ilginç bir eğilim ise birden fazla yaklaşımla türetme yapılmasıdır. Bu durum model parametrelerinin fiziksel yorumlanmasındaki farklılığa yönlendirir (Ruthven D. , 1984).

Literatürde yorumlanabilirliklerinin yüksek olması ve model parametrelerinin pratik şekilde kullanılabilmesi nedeniyle Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Redlich-Peterson izoterm modelleri adsorpsiyon proseslerinde en yaygın tercih edilen modeller arasında yer almaktadır (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007), (Foo & Hameed, 2010). Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir izotermleri ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine poli(PPIM) mikroküreleri DMP, DEP ve BPA adsorpsiyon verilerinin uygunluğu değerlendirilmiştir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi başlangıçta aktif karbon üzerine gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak amacı ile geliştirilmiştir. Daha sonrasında farklı

biyosorbentlerin performansını ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılmıştır (Langmuir, 1916) . Bu modelde adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu kabul edilir. Adsorpsiyon sadece belirli sayıda, özdeş ve eşdeğer, adsorbe edilen moleküller arasında sterik engel olmaksızın yan yana bölgelerde bile etkileşim meydana gelebilir (Vijayaraghavan, Padmesh, Palanivelu, & Velan, 2006).

Langmuir izotermi her molekülün sabit entalpilere ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğunu varsaymaktadır. Tüm bölgeler adsorbat için eşit afiniteye (ilgi) sahiptir (Kundu & Gupta, 2006). Adsorbat yüzey düzleminde göç etmez ve homojen yüzeyli tam verimli bir adsorpsiyon gerçekleşir (Pérez-Marín, ve diğerleri, 2007).

Langmuir izotermi modeline ait lineer olmayan eşitlik ile bu eşitlikten türetilen lineer eşitlikler Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.4. Langmiur izoterm modeline ait lineer ve lineer olmayan eşitlikler

Eşitlik		Tür
$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e}$	Denklem (4.1)	Lineer olmayan
$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{max}}\right) C_e + \frac{1}{Q_{max}K_L}$	Denklem (4.2)	Lineer Tip 1 (Hanes-Wolf)
$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{max}K_L}\right)\frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}}$	Denklem (4.3)	Lineer Tip 2 (Lineveawer-Burk)
$q_e = \left(-\frac{1}{K_L}\right)\frac{q_e}{C_e} + Q_{max}$	Denklem (4.4)	Lineer Tip 3 (Eadie-Hoffsie)
$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + Q_{max}K_L$	Denklem (4.5)	Lineer Tip 4 (Scathard)

Langmuir izoterm eşitliğinde, C_e çözeltide denge anında kalan adsorbat derişimini (mg/L), q_e ise denge anında birim gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g) temsil etmektedir. Q_{max} adsorban yüzeyinde tek tabaka hâlinde gerçekleşen

maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade ederken; K_L adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin adsorbata olan afinitesini gösteren Langmuir denge sabiti olup birimi L/mg'dir.

Model grafiksel olarak bir plato oluşması ile karakterize edilir. Bir molekül bir bölgeye bağlandığında artık daha fazla adsorpsiyon gerçekleşemez (Allen, Mckay, & Porter, 2004), (Demirbas, Kobya, & Konukman, 2008). Langmuir modeli yüzey adsorpsiyonunu moleküller arası çekim kuvvetlerinin uzaklık arttıkça azalacağını varsayarak tanımlar. Bu model ideal koşullarda tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği sistemleri başarılı bir şekilde açıklasa da yüzeyin heterojen özellik gösterdiği durumlarda denge halini tam anlamıyla yansıtmakta yetersiz kalabilmektedir. Bu tür sınırlamaları aşmak amacıyla Webber ve Chakkravorti tarafından geliştirilen ve "ayırma faktörü" olarak bilinen boyutsuz sabit R_L kullanılarak sistemin adsorpsiyon davranışı daha kapsamlı bir şekilde değerlendirilebilmektedir. (Webber & Chakkravorti, 1974). R_L ayırma faktörünün 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyon süreci için elverişlilik durumunun sağlandığını göstermektedir. Ayırma faktörü (R_L) Denklem 4.6'daki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \tag{4.6}$$

Denklem 4.6'da R_L ayrıma faktörü, K_L (L/mg) Langmuir sabiti ve C_0 ise adsorbat başlangıç derişimini (mg/L) ifade eder. Hesaplanan değere göre; düşük R_L değeri $0<R_L<1$ adsorpsiyonun daha elverişli ve istemli olduğunu, $R_L=0$ tersinmez olduğunu, $R_L=1$ olması lineer olduğunu, $R_L>1$ olması ise adsorpsiyon sürecinin elverişsiz, istemsiz olduğunu göstermektedir (Weber & Chakravorti, 1974). Ayırma faktörü (R_L) değerleri ve bu değerlere göre belirlenen izoterm tipleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Ayırma faktörü (R_L) ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	İstemsiz
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	İstemli
$R_L = 0$	Geri dönüşümsüz

Freundlich izoterm modeli 1906 yılında Herbert Freundlich tarafından önerilmiş olup heterojen yüzeylerde gerçekleşen denge adsorpsiyonunu tanımlayan en eski ve yaygın olarak kullanılan izoterm modellerinden biridir. Bu model ideal olmayan ve geri dönüşümlü adsorpsiyon süreçlerinin yanı sıra tek tabakalı adsorpsiyonla sınırlı kalmayan çok tabakalı adsorpsiyon durumlarını da açıklamak için kullanılabilmektedir. Freundlich izotermine göre adsorban yüzeyinde adsorpsiyon ısısı ve yüzey afinitesi homojen dağılmamakta ve bu nedenle farklı yüzey bölgelerinde farklı adsorpsiyon eğilimleri gözlemlenebilmektedir (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterm modeli tarihsel olarak bakıldığında hayvansal kömürün adsorpsiyonu için geliştirilmiştir ve belirli bir adsorban kütlesindeki çözünen oranının farklı çözelti derişimlerinde sabit olmadığını göstermiştir (Ahmaruzzaman, 2008). Bu yaklaşımda, adsorplanan miktar tüm bölgelerdeki adsorpsiyonun toplamını ifade eder. Daha güçlü bağlanma bölgelerinde ilk olarak bağlanma gerçekleşir. Adsorpsiyon süreci tamamlandıktan sonra adsorpsiyon enerjisi üssel olarak azalır (Zeldowitsch, 1934). Heterojen sistemlerde geniş bir uygulama alanına sahip olan Freundlich izotermi Denklem 4.7'de verilmiştir.

$$q_e = K_F C e^{1/n} \qquad (4.7)$$

Denklem 4.7'de K_F Freundlich denge sabitini (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$, C_e çözeltinin denge anındaki adsorbat derişimini (mg/L), q_e denge anında adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g) ve n Freundlich sabitini (birimsiz) ifade etmektedir. Denklem 4.7'nin lineerleştirilmesiyle Denklem 4.8 elde edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4.8}$$

Denklem 4.8'de eğim aralığı (*1/n*) 0 ile 1 arasında olup adsorpsiyon yoğunluğunu veya yüzey heterojenliğini ya da itici kuvvetin büyüklüğünü göstermektedir ve değeri sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenliğinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. *n* değerinin 1'in altında olması, *1/n*'nin 1'in üzerinde olduğunu ve kooperatif adsorpsiyonun göstergesi olan kemisorpsiyon sürecini göstermektedir (F. Haghseresht, 1998). Bu eşitlikte K_F ve *n* sabitleri sıcaklığa, adsorbana ve adsorbata bağlı olarak değişmektedir.

İzoterm ve kinetik modellerin lineerleştirilmesi, tüm denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerlerinin varyanslarının veri aralığı boyunca sabit olduğu varsayımına dayanmaktadır. Ancak bu varsayımın geçerli olmaması durumunda modele ilişkin uyum istatistikleri yanıltıcı sonuçlar verebilir ve özellikle korelasyon katsayısı (R^2) değerleri gerçekte olduğundan daha yüksek çıkabilir. Bu durum yüksek R^2 değerinin her zaman modelin deneysel verilerle en iyi uyumu sağladığını göstermediğini ortaya koymaktadır. Özellikle birden fazla parametre içeren modellerde R^2 değeri genellikle 1'e yakın olma eğilimindedir ve bu da model karşılaştırmalarında yanıltıcı olabilir. Bu nedenle model karşılaştırmalarında R^2_{adj} kullanmak daha güvenilir ve istatistiksel olarak anlamlı bir değerlendirme yöntemi olarak kabul edilmektedir. (Lima, Adebayo, & Machado, 2015). $R^2\ adj$ değerinin hesaplanmasında Denklem 4.9 kullanılmaktadır.

$$R^2{}_{adj} = 1 - (1 - R^2)\left(\frac{n_p - 1}{n_p - p - 1}\right) \tag{4.9}$$

Denklem 4.9'da n_p; adsorpsiyon sürecinde gerçekleştirilen deney sayısını ve *p*; modeldeki parametre sayısını ifade etmektedir. Parametre sayısı fazla olan modeller değerlendirilirken R^2_{adj} değerleri kullanılmaktadır.

SD (standart sapma) ve X^2 (ki-kare) değerleri de modele uyumun araştırılmasında kullanılan diğer istatiksel parametrelerdir. *SD* değeri Denklem 4.10 ve X^2 ve değeri Denklem 4.11'de gösterildiği gibi formüle edilmiştir.

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n_p - p}\right) \sum_i^n (q_e - q_{eiso})^2} \quad (4.10)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_e - q_{eiso})^2}{q_{eiso}} \quad (4.11)$$

Denklem 4.10 ve Denklem 4.11'de n_p; adsorpsiyon sürecinde gerçekleştirilen deney sayısını ve p; modeldeki parametre sayısını, q_e (mg/g); deneysel olarak belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesini, q_{eiso} (mg/g) ise model ile hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değeridir. Denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ile izoterm ya da kinetik modelden hesaplanan teorik q_e ($q_{e,iso}$) değerlerinin birbirine yakın olması ki-kare (X^2) değerinin oldukça düşük olmasına işaret eder. X^2 değerinin yüksek olması ise deneysel verilerin ilgili modele iyi uymadığını göstermektedir. Gerçekleştirilen adsorpsiyon süreci için en uygun modelin seçiminde X^2 ve standart sapma (SD) değerlerinin düşük olması ve R^2 adj değerlerinin 1'e yakın olması gerekmektedir. Bu üç parametrenin birlikte değerlendirilmesi modelin deneysel verileri ne derece doğru temsil ettiğinin güvenilir bir göstergesidir. (Adebayo, ve diğerleri, 2014).

Adsorpsiyon süreçlerinin mekanizmasının belirlenmesi adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim türlerinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerle gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon daha güçlü kovalent ya da iyonik bağlarla meydana gelir. Bu farklı etkileşim türlerini ayırt edebilmek amacıyla, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ek olarak Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli de kullanılmaktadır. D–R izoterm modeli adsorpsiyon sürecinin serbest enerji değişimini hesaplama olanağı sağlayarak, gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğuna dair önemli bilgiler sunar. Bu yönüyle D–R izotermi özellikle adsorpsiyon mekanizmasının niteliksel olarak değerlendirilmesinde tercih edilen modellerden biridir.

D-R izotermi başlangıçta adsorbanların gözenekli yapısının etkisini hesaba katmak için geliştirilmiş olup mikro gözenekli katılara alt kritik buharların adsorpsiyonu için tasarlanmış ampirik bir modeldir. D–R izoterm modeli, homojen bir yüzey veya sabit adsorpsiyon potansiyelini dikkate almamaktadır. Adsorpsiyonun adsorbanın gözenekli

yapısına bağlı olduğu sistemler için kullanılan D-R izotermi Denklem 4.12 ile ifade edilmektedir (Dubinin & Radushkevich, 1947).

$$\ln Q_e = \ln Q_{D-R} - K_{D-R}\varepsilon^2 \tag{4.12}$$

Denklem 4.12'de Q_e birim gram adsorban başına adsorplanan analit miktarını (mg/g); Q_{D-R}, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g); K_{D-R}, (D-R) izoterm sabitini (mol^2/J^2); Ɛ ise Polanyi potansiyelini (J/mol) ifade etmektedir.
Polanyi potansiyeli ($\mathcal{E}$) Denklem 4.13 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = RT\ln(1+\frac{1}{C_e}) \tag{4.13}$$

Denklem (4.13)'te R ideal gaz sabiti (J/mol K), T çözelti sıcaklığı (K), C_e ise çözeltideki analitin derişimidir (mg/L).

Adsorpsiyon serbest enerjisini ifade eden E_{fe} değeri Denklem 4.14 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$E_{fe} = \frac{1}{\sqrt{-2K_{D-R}}} \tag{4.14}$$

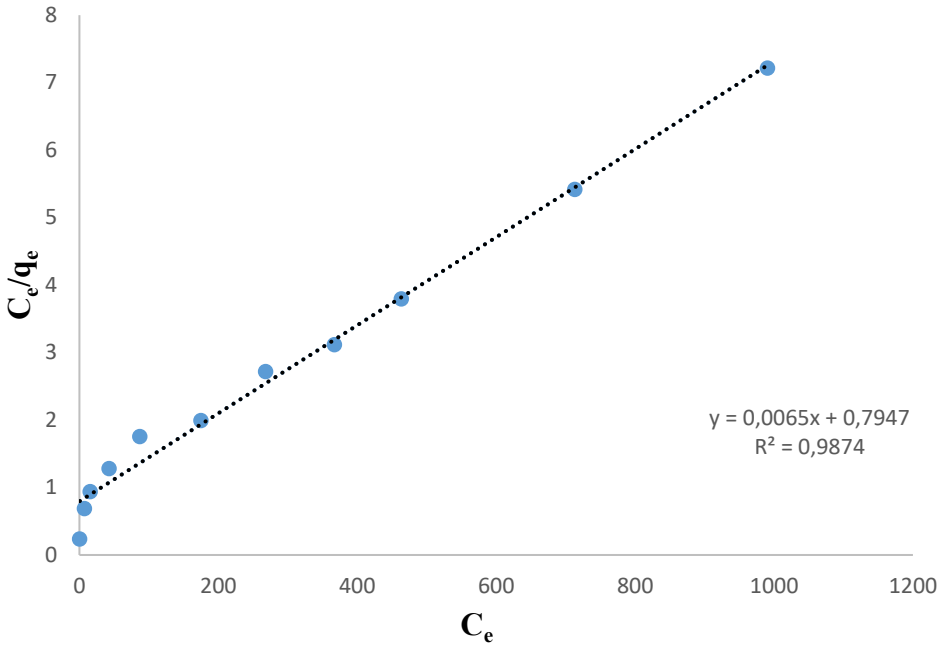
Denklem (4.14)'te E_{fe} adsorpsiyon serbest enerjisini (kJ/mol) ifade etmektedir. D-R izoterminde tüketilen enerjinin bir endeksi olarak E_{fe} çözeltideki sonsuzluktan sorbent yüzeyine transfer edilen adsorbanın mol başına serbest enerjisini temsil eder. Adsorpsiyonun doğasının fiziksel ya da kimyasal olduğu hakkında bilgi vermektedir. E_{fe} 'nin büyüklüğü 8 kJ/mol 'den küçükse sorpsiyonda fiziksel etkileşim baskındır. E_{fe} değerinin 8 ila 16 kJ/mol arasında olması durumunda adsorpsiyon iyon değişimi şeklinde gerçekleşmekte gerçekleşmektedir. E_{fe} 16 kj/mol' den büyük ise adsorpsiyon kimyasal etkileşim ile gerçekleşmektedir (Li, Lu, Wang, Li, & Chen, 2011).

Bu çalışmada poli(PPIM) mikrokürelerin DEP, DMP, DBP ve BPA ile etkileşiminin belirlenebilmesi için adsorpsiyon verilerinin Langmiur, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygunluğu incelendi. Bu amaçla izoterm modellerinin lineer eşitlikleri kullanıldı. Langmiur ve Freundlich izoterm modelleri için kullanılan lineer izoterm eşitlikleri ve hesaplanan parametreler Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

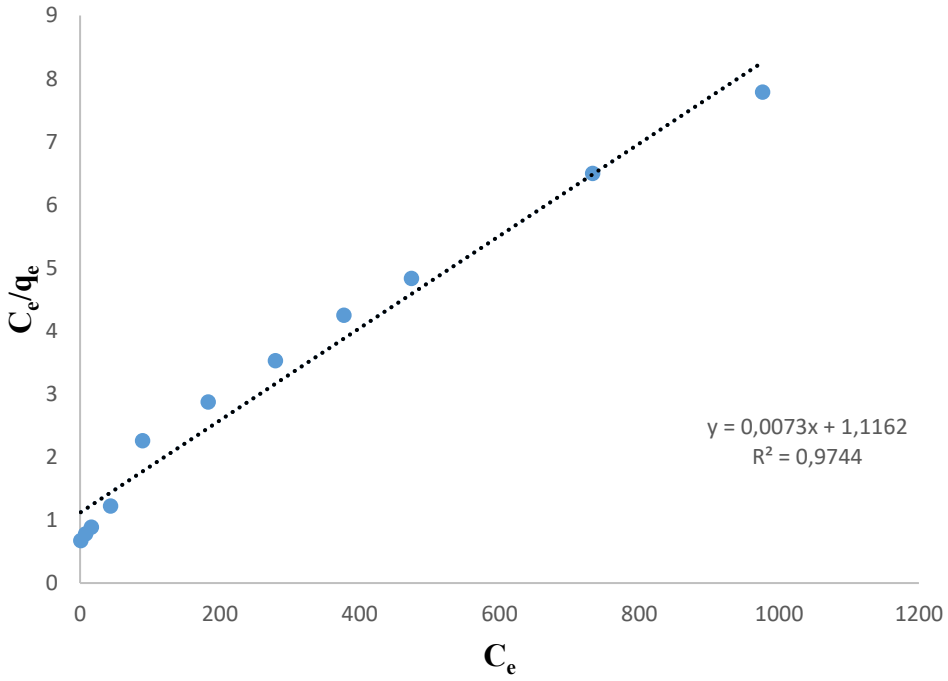
Çizelge 4.6. Çalışmada kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri

İzoterm modeli	Lineer eşitlik	Hesaplanan parametreler
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{max}}\right) C_e + \frac{1}{Q_{max} K_L}$	Q_{max} K_L
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	K_F $1/n$

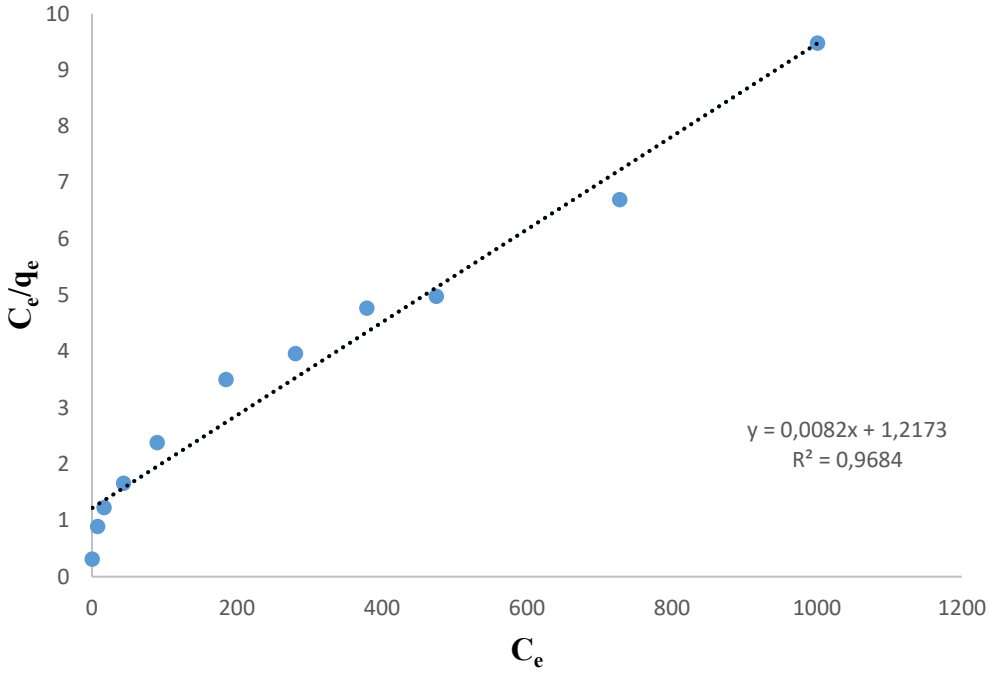
DMP için Langmuir izoterm modeli ve Freundlich izoterm modeli için 10 °C, 25°C ve 35 °C sıcaklıkta elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da görülmektedir. DMP adsorpsiyonunda Langmiur ve Freundlich izoterm modelleri için hesaplanan parametreler Çizelge 4.7'de özetlenmiştir


8
7
6
5
4
3
2
1
0
C_e/q_e
0
200
400
600
800
1000
1200
C_e
y = 0,0065x + 0,7947
R² = 0,9874

(a)

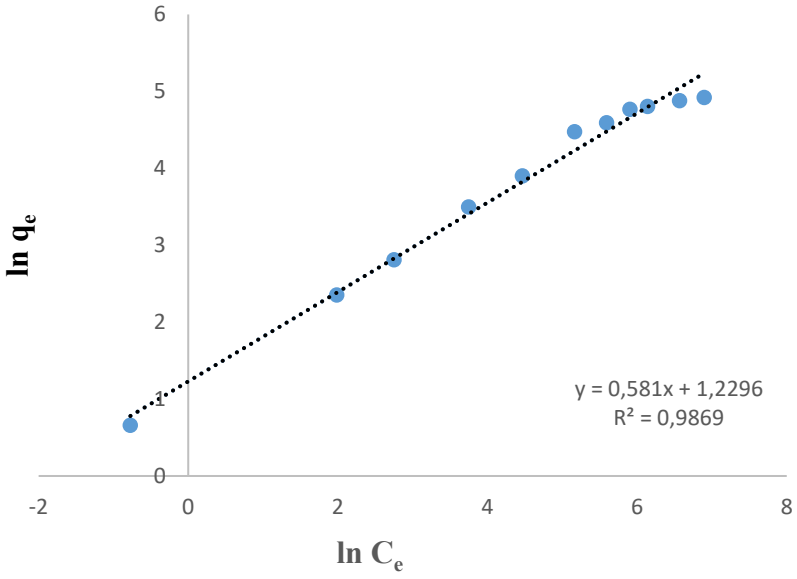

9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C_e/q_e
0
200
400
600
800
1000
1200
C_e
y = 0,0073x + 1,1162
R² = 0,9744

(b)

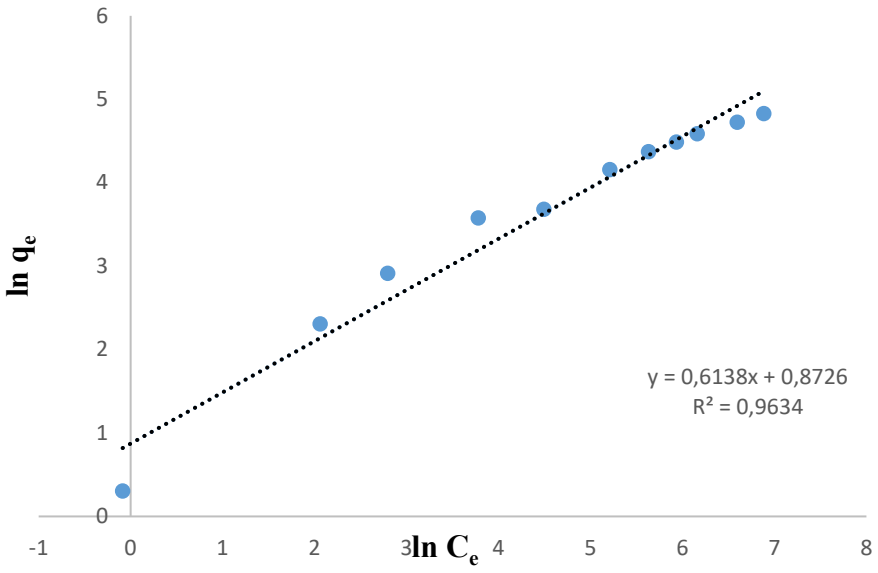


(c)

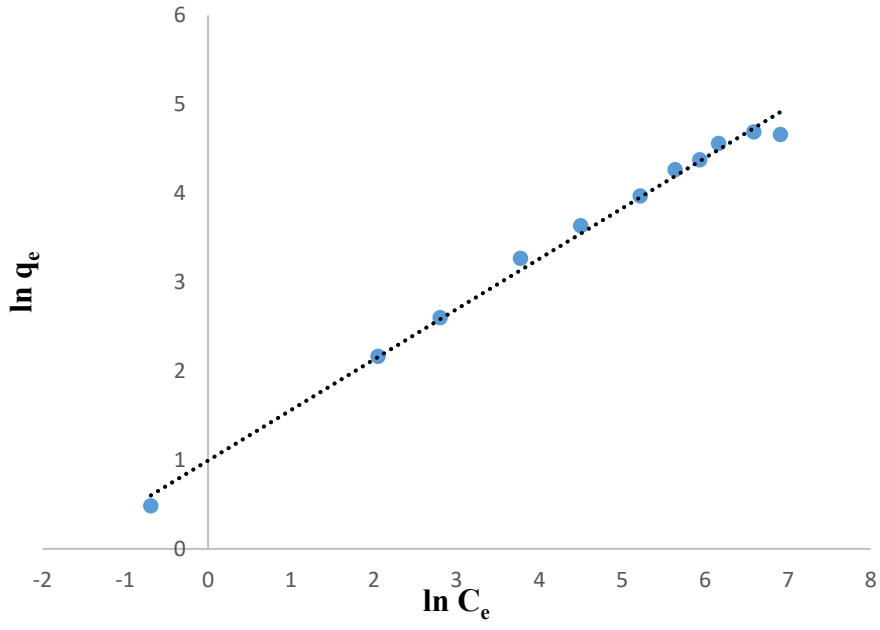
Şekil 4.18. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonuna ait Langmiur adsorpsiyon izotermleri: (a) 10 ° C, (b) 25 ° C ve (c) 35 ° C



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.19. Poli(PPIM) mikroküreleere DMP adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermleri: (a) 10 ºC (b) 25 ºC ve (c) 35 ºC

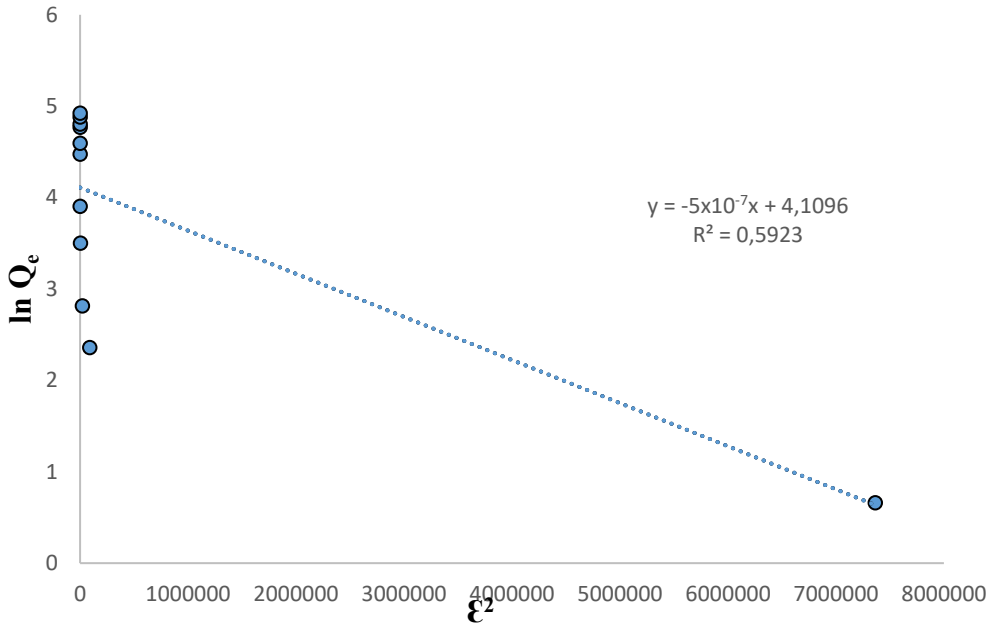
Çizelge 4.7. Poli(PPIM) mikroküreleere DMP adsorpsiyonunun Langmiur ve Freundlich izoterm parametreleri

Langmuir izoterm modeli			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
$Q_{deneysel}$ (mg/g)	137,28	125,47	105,60
Q_L (mg/g)	153,84	136,98	121,95
$K_L \times 10^3$ (L/mg)	8,179	6,540	6,736
R^2	0,9874	0,9744	0,9684
R^2_{adj}	0,9843	0,9680	0,9605
R_L aralığı	0,1089-0,9919	0,1296-0,9933	0,1441-0,9941
X^2	8,5474	11,4789	11,9920
SD	5,9372	7,7663	7,4996
Freundlich izoterm modeli			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
K_F(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	3,420	2,393	2,699
n	1,721	1,629	1,763
R^2	0,9869	0,9634	0,9933
R^2_{adj}	0,9336	0,9543	0,9916
X^2	26,0209	22,6106	8,5630
SD	20,5708	16,0328	10,6713

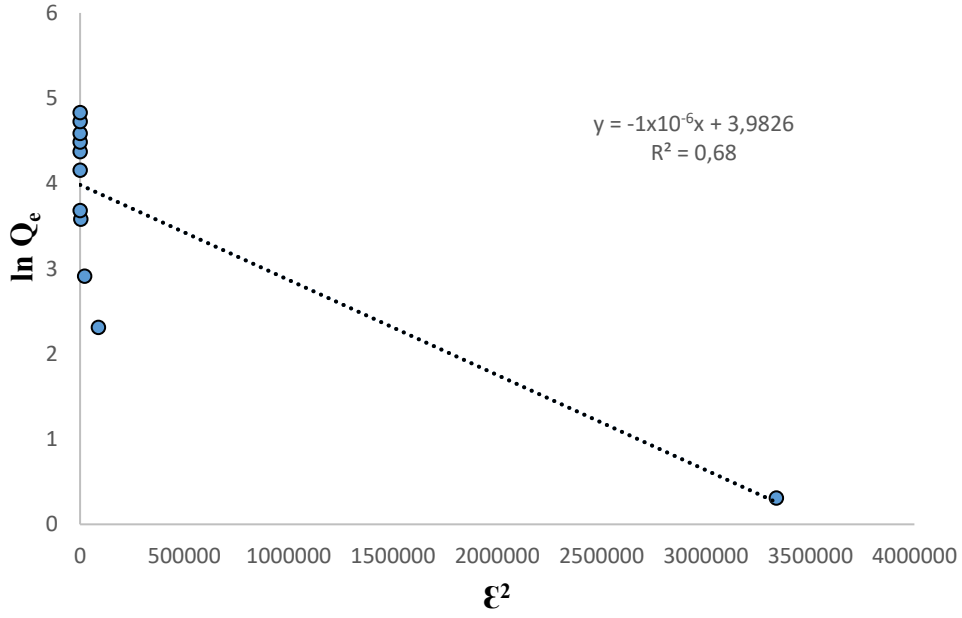
DMP adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeline ait parametreler incelendiğinde (Çizelge 4.7) üç farklı sıcaklıkta elde edilen R^2_{adj} değerlerinin 0,9605 ile 0,9843 arasında değiştiği görülmüştür. Freundlich izoterm modeli için bu değerlerin 0,9336 ile 0,9916 arasında değiştiği belirlenmiştir. Ancak X^2 (ki-kare) değerleri dikkate alındığında Freundlich modeline ait hata oranlarının Langmuir modeline göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde standart sapma (*SD*) değerleri karşılaştırıldığında da Freundlich modeline ait değerlerin daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda DMP adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon süreci için termodinamik parametrelerin hesaplanmasında Langmuir izoterminden elde edilen K_L sabitinin kullanılması uygun olacaktır. Deneysel olarak belirlenen Q değeri ve modelden belirlenen Q_L değerleri birbiri ile uyumludur.

DMP adsorpsiyonu için 10 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon verilerinin D-R izoterm modeline uygunluğu araştırıldı. Denklem 4.12, 4.13 ve 4.14

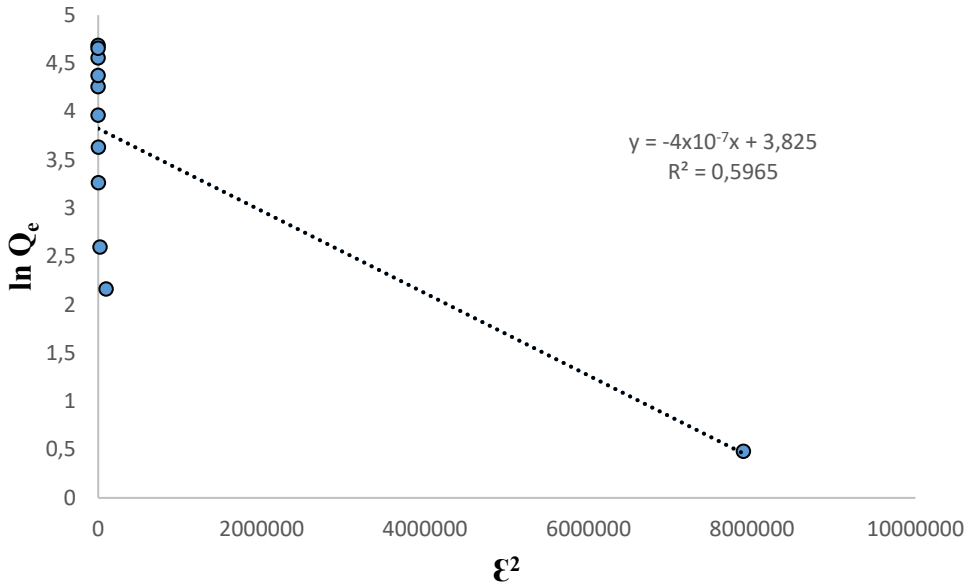
kullanılarak oluşturulan D-R izoterm eğrileri Şekil 4.20 ve D-R izotermine ait parametreler Çizelge 4.8'de özetlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.20. Poli(PPIM) mikroküreleree DMP adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izotermi: (a) 10 °C (b) 25 °C ve (c) 35 °C

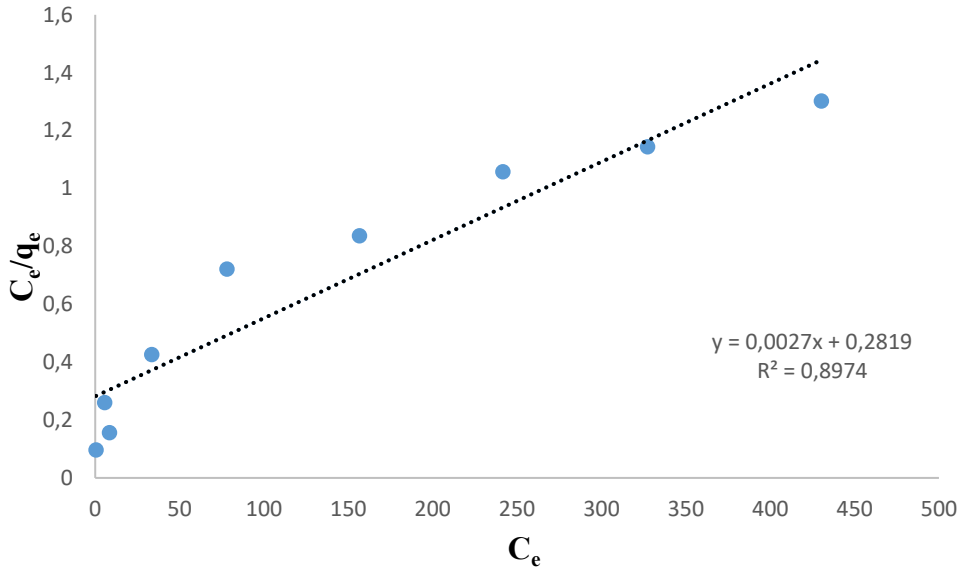
Çizelge 4.8. Poli(PPIM) mikroküreleree DMP adsorpsiyonu için D-R izoterm modeli parametreleri

Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q deneysel(mg/g)	137,28	125,47	105,60
Q_{D-R} (mg/g)	81,15	53,65	45,83
K_{D-R} x10^5(mol^2/J^2)	0,0500	0,1000	0,0400
E (kJ/mol)	1,0000	0,7071	1,5811
R^2	0,5923	0,6800	0,5965

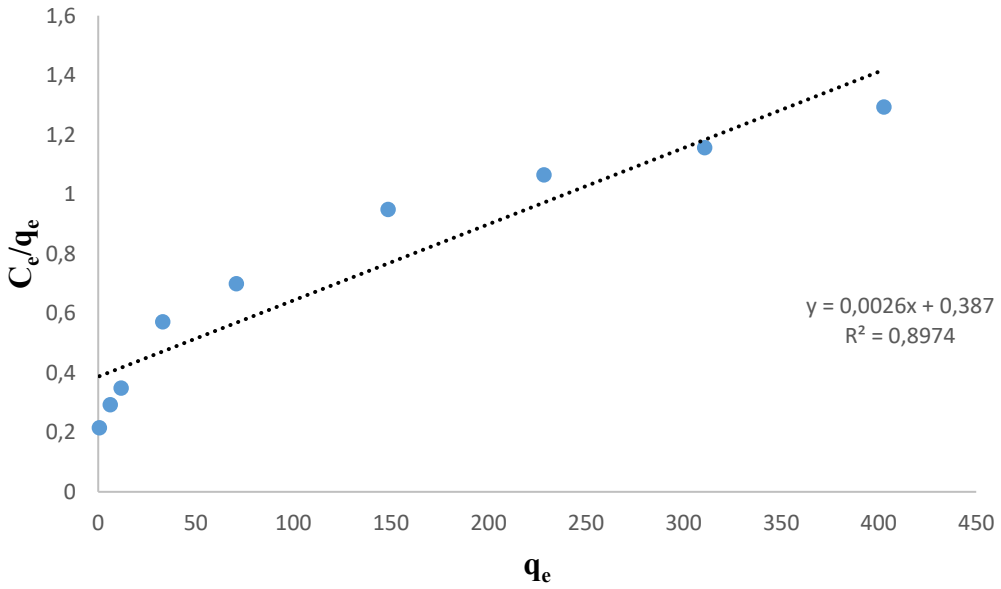
D-R izoterminden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{fe}) değerleri; 10 °C'de 1,0000 kJ/mol, 25 °C'de 0,7071 kJ/mol ve 35 °C'de 1,5811 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin tüm sıcaklıklarda 8 kJ/mol'ün altında kalması DMP'nin poli(PPIM) mikroküreler üzerine adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu göstermektedir.

DEP için Langmuir izoterm modeli ve Freundlich izoterm modeli için 10 °C, 25°C ve 35 °C sıcaklıklarda elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de görülmektedir.

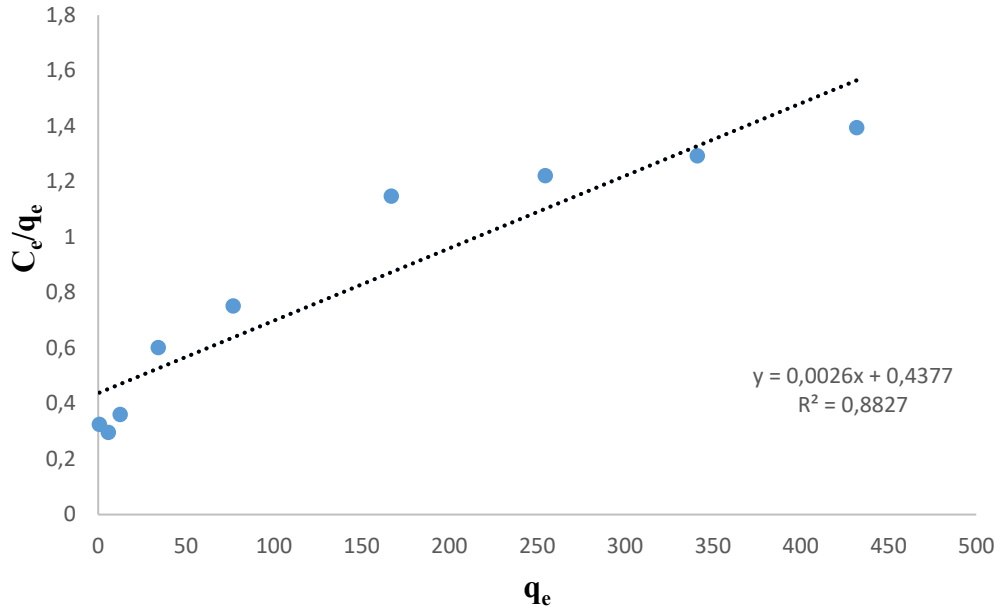
DEP adsorpsiyonunda Langmiur ve Freundlich izoterm modellerinden hesaplanan parametreler Çizelge 4.9'da özetlenmiştir.



(a)

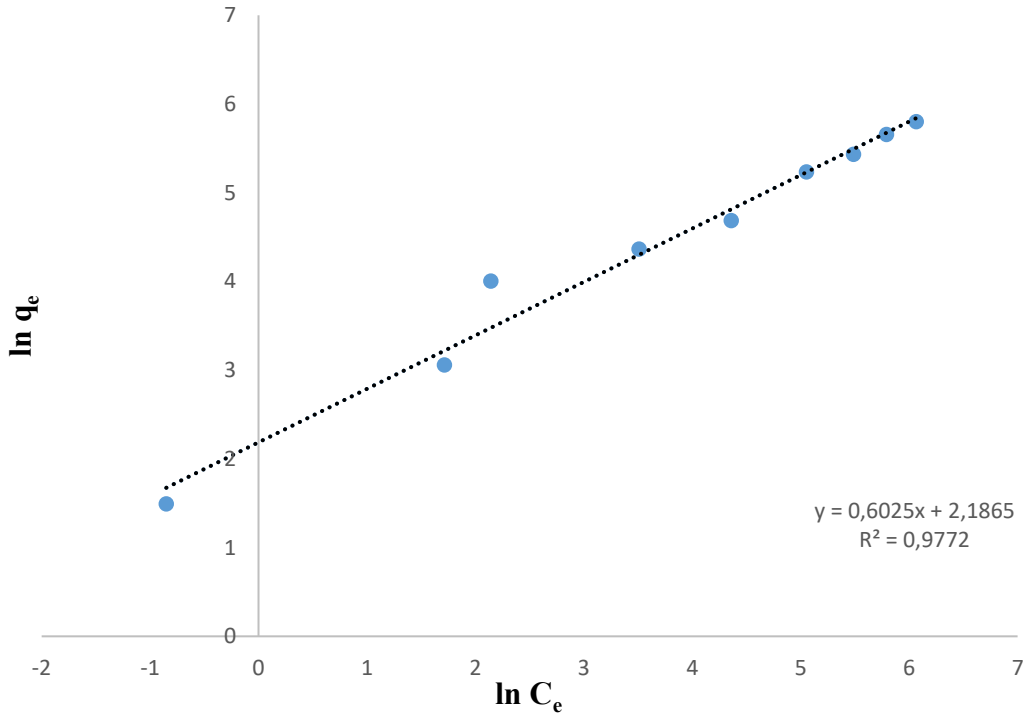


(b)

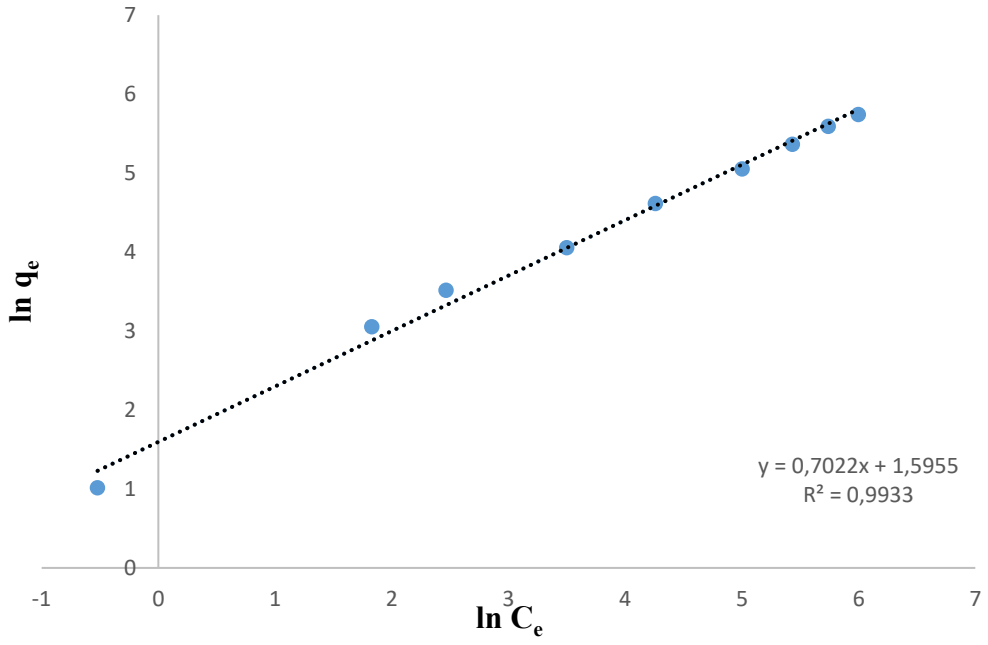


(c)

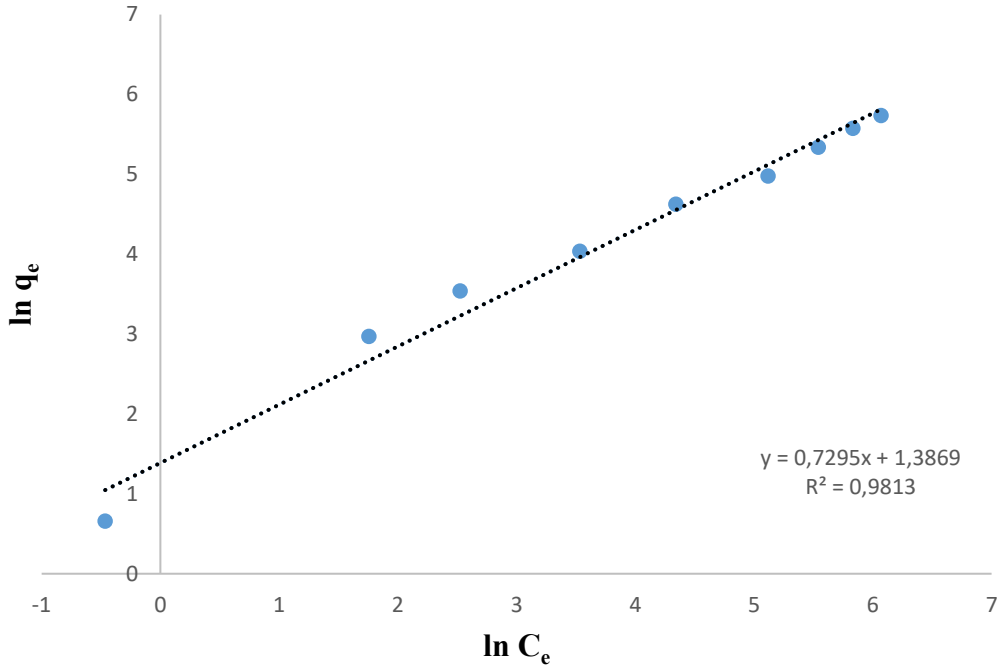
Şekil 4.21. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonuna ait Langmiur adsorpsiyon izotermleri: (a) 10 ° C, (b) 25 ° C ve (c) 35 ° C



(a)



(b)



(c)

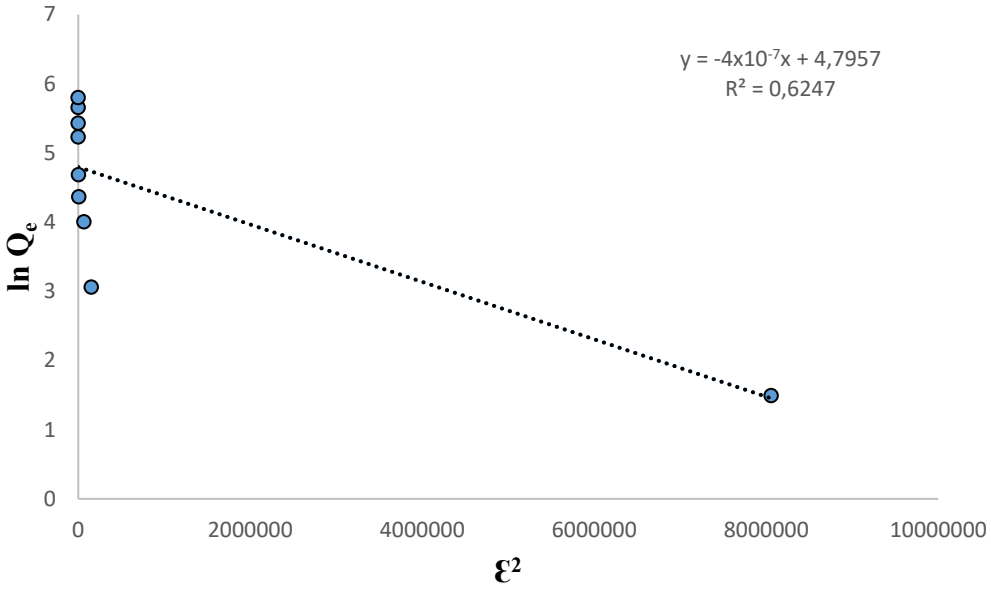
Şekil 4.22. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermleri: (a) 10 ºC (b) 25 ºC ve (c) 35 ºC

Çizelge 4.9. Poli(PPIM) mikroküreleere DEP adsorpsiyonunun Langmiur ve Freundlich izoterm parametreleri

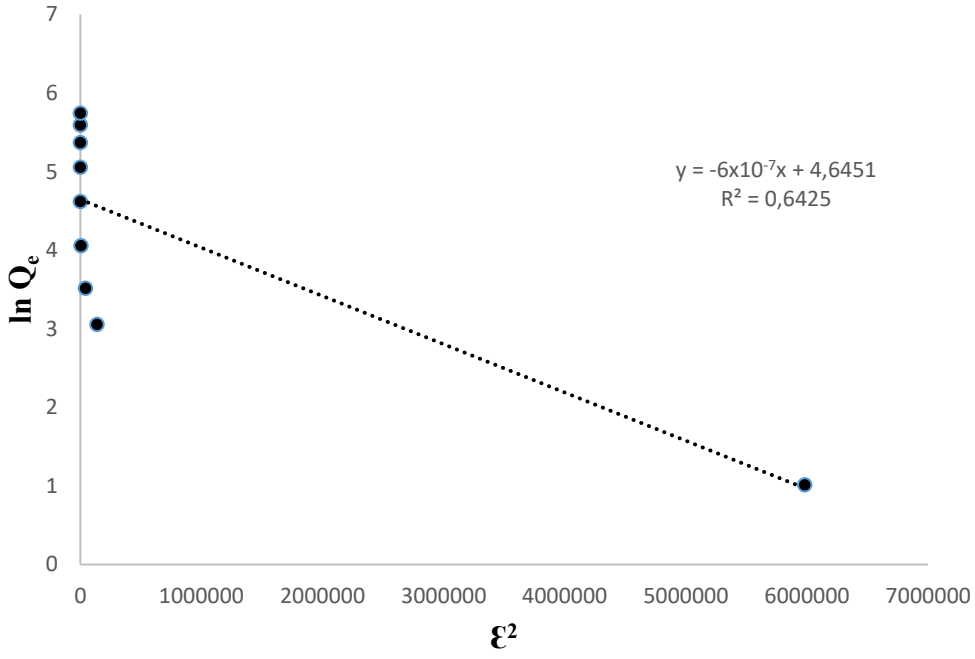
Langmuir izoterm modeli			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
$Q_{deneysel}$ (mg/g)	330,7	311,6	309,7
Q_L (mg/g)	370,4	384,6	384,6
$K_L \times 10^3$ (L/mg)	9,577	6,7186	5,9404
R^2	0,8974	0,8974	0,8827
R^2_{adj}	0,8632	0,8632	0,8436
R_L aralığı	0,1727-0,9905	0,2294-0,9933	0,2519-0,9941
X^2	61,679	22,169	27,4796
SD	30,7036	21,8725	24,8021
Freundlich izoterm modeli			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
K_F(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	8,9039	4,9308	4,0024
n	1,659	1,422	1,371
R^2	0,9772	0,9933	0,9813
R^2_{adj}	0,9696	0,9911	0,9751
X^2	19,678	4,545	13,979
SD	12,9258	10,2381	16,9160

Poli(PPIM) mikroküreleere DEP adsorpsiyonunda Langmiur izotermine ait parametreler incelendiğinde (Çizelge 4.9) adsorpsiyon verilerinin üç farklı sıcaklıkta R^2 *adj* değerinin 0,8436-0,8632 aralığında Freundlich izotermine ait parametreler incelendiğinde R^2 *adj* değerinin 0,9696-0,9911 aralığında olduğu görülmektedir. X^2 değerleri Langmiur izoterm modelinde Freundlich modelinden daha büyüktür. İki izoterm modeli *SD* değerleri değerlendirildiğinde ise Langmiur izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden daha büyük SD değerlerine sahip olduğu görülmektedir. R^2_{adj}, X^2 ve *SD* değerleri değerlendirildiğinde adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Bu nedenle termodinamik parametrelerin hesaplanmasında Freundlich izoterm eşitliği ile hesaplanan K_F değerlerinin kullanılması uygun olacaktır.

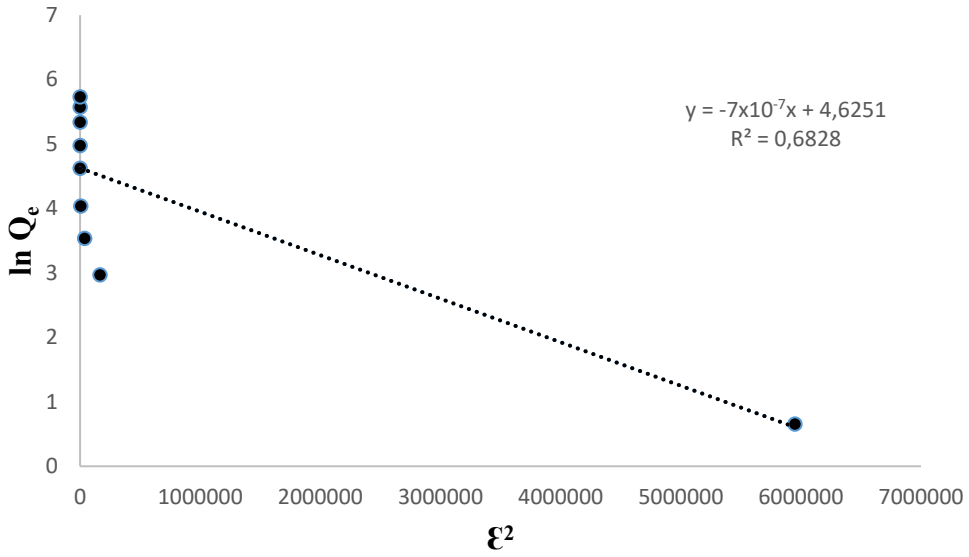
DEP adsorpsiyonu için 10 °C, 25 °C ve 35 °C'de elde edilen adsorpsiyon verilerinin D-R izoterm modeline uygunluğu araştırıldı. Denklem 4.12, 4.13 ve 4.14 kullanılarak elde edilen D-R izoterm grafikleri Şekil 4.23'te ve D-R izotermine ait parametreler Çizelge 4.10'da özetlenmiştir.


y = -4x10-7x + 4,7957
R² = 0,6247
ln Qe
ε²
0
1
2
3
4
5
6
7
0
2000000
4000000
6000000
8000000
10000000

(a)


y = -6x10-7x + 4,6451
R² = 0,6425
ln Qe
ε²
0
1
2
3
4
5
6
7
0
1000000
2000000
3000000
4000000
5000000
6000000
7000000

(b)



(c)

Şekil 4.23. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izotermi: (a) 10 °C (b) 25 °C ve (c) 35 °C

Çizelge 4.10. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonu için D-R izoterm modeli parametreleri

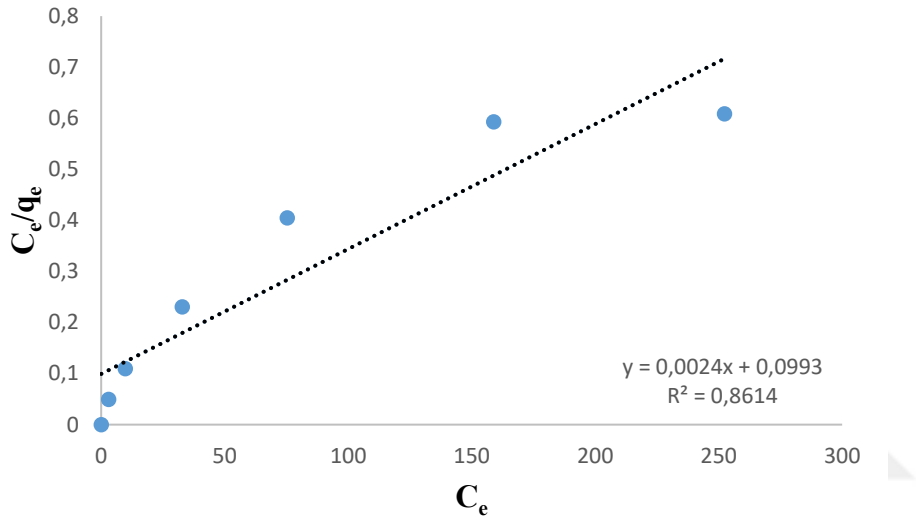
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
$Q_{deneysel}$(mg/g)	330,7	311,6	309,7
Q_{D-R} (mg/g)	120,99	104,07	102,01
K_{D-R} x10^5(mol^2/J^2)	0,0400	0,0600	0,0700
E (kJ/mol)	1,1180	0,9129	0,8472
R^2	0,6247	0,6425	0,6828

D-R izoterm modeli ile elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{fe}) değerleri, 10 °C için 1,1180 kJ/mol, 25 °C için 0,9129 kJ/mol ve 35 °C için 0,8472 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8 kJ/mol'ün oldukça altında olması DEP moleküllerinin poli(PPIM) mikroküreler üzerine adsorpsiyonunun fiziksel etkileşimler ile gerçekleştiğini göstermektedir.

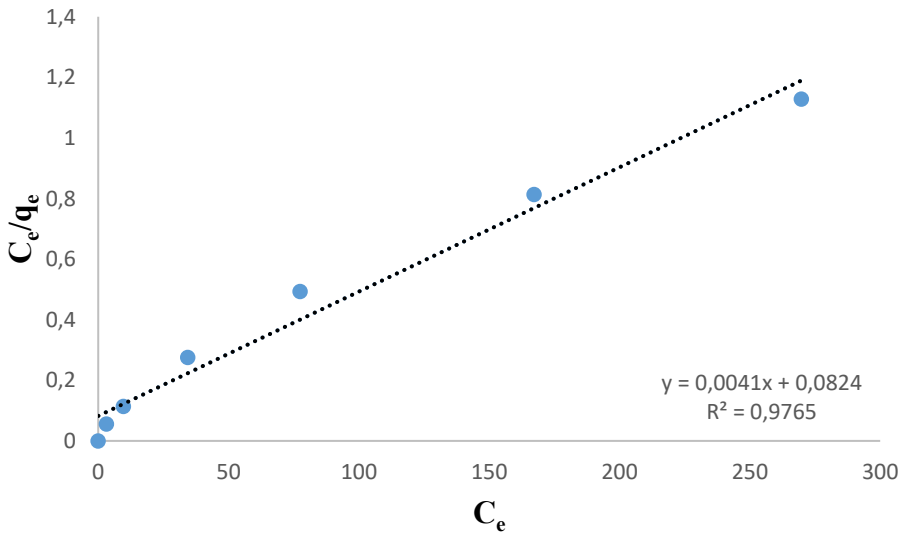
DBP analitinin çözünürlüğü 10 mg/L'dir. Çözünürlüğün düşük olması nedeniyle çalışma sırasında analitin 1, 3, 5, 7 ve 10 mg/L derişimlerde tamamen adsorplanmasından dolayı

adsorpsiyon sonrası denge derişim değerleri belirlenemedi. Bu nedenle izotermal analizler yapılamadı.

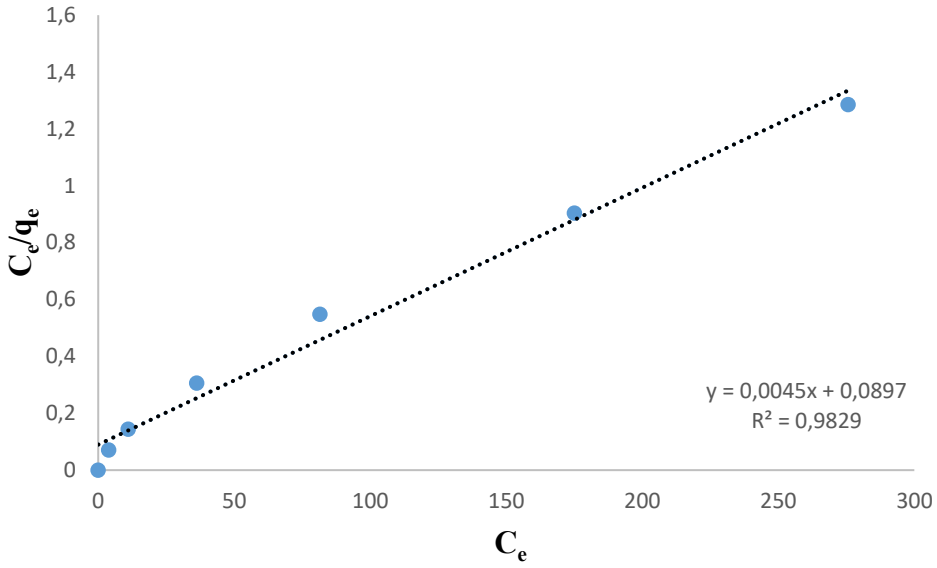
BPA için Langmuir izoterm modeli ve Freundlich izoterm modeli için 10 °C, 25°C ve 35 °C sıcaklıkarda elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 görülmektedir. BPA adsorpsiyonunda Langmiur ve Freundlich izoterm modelleri için hesaplanan parametreler Çizelge 4.11'de özetlenmiştir.



(a)

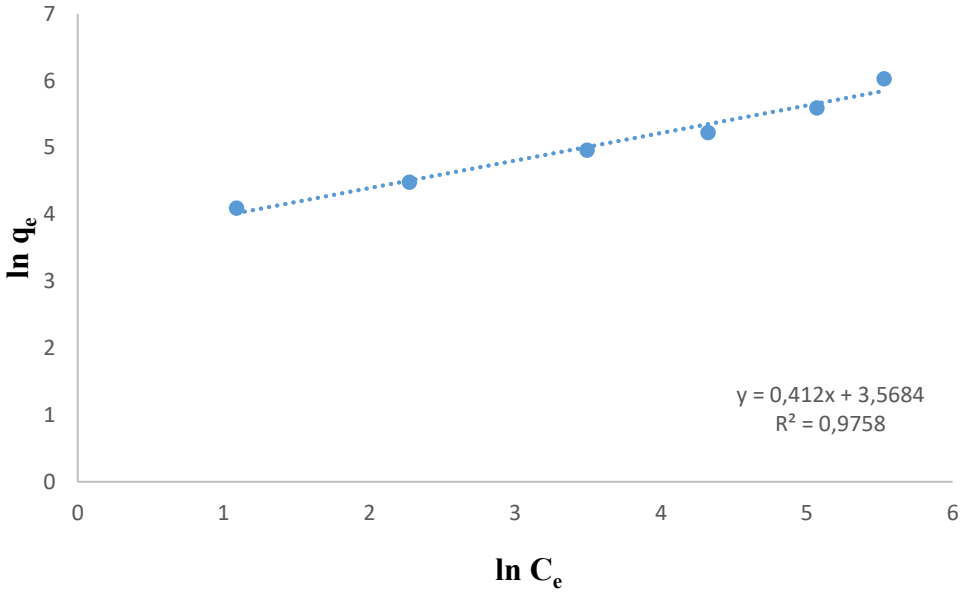


(b)

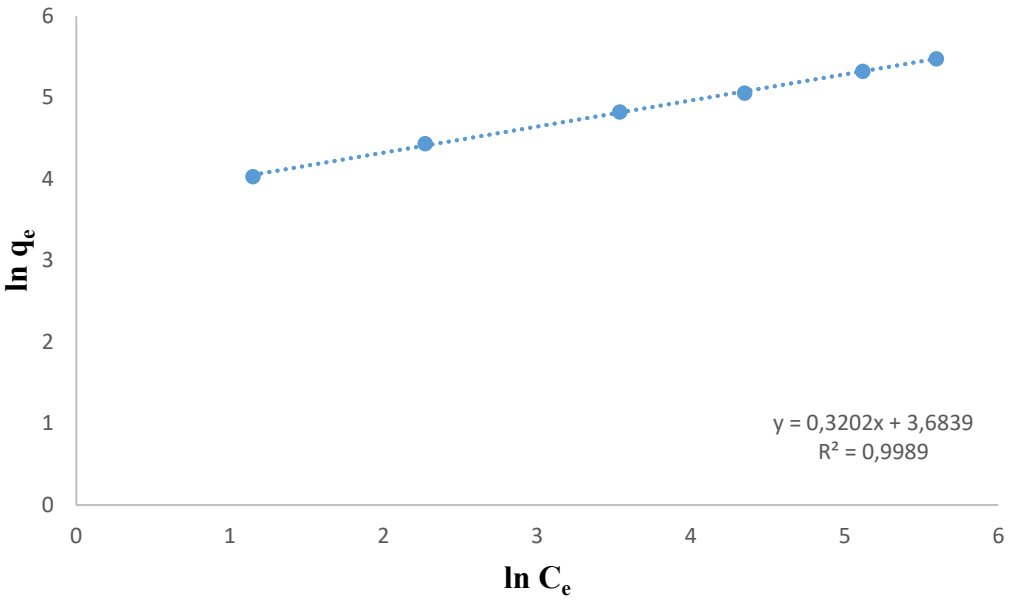


(c)

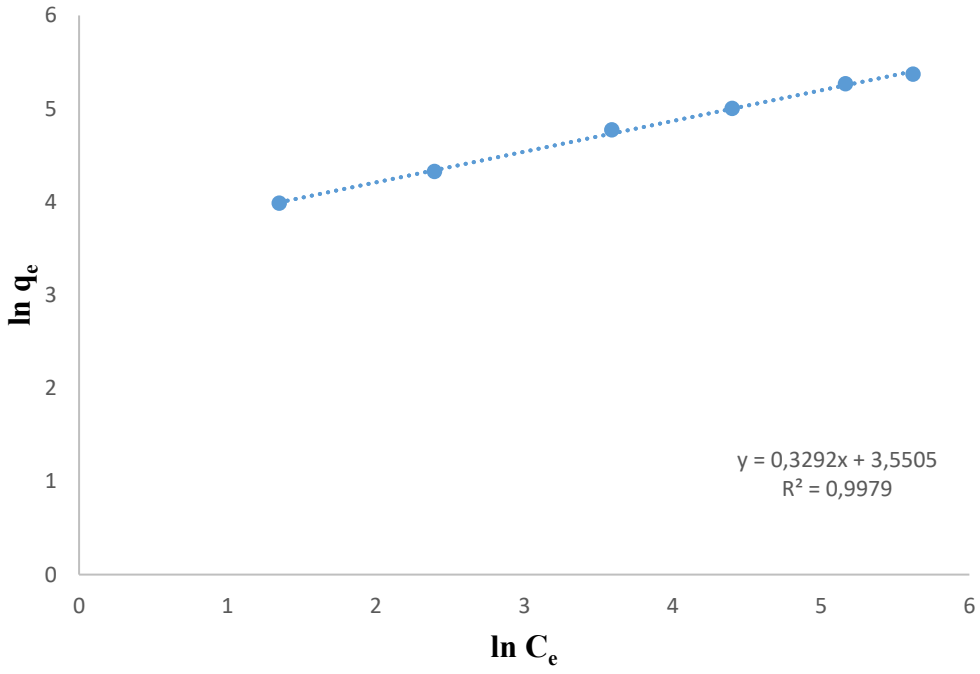
Şekil 4.24. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonuna ait Langmiur adsorpsiyon izotermleri: (a) 10 ° C, (b) 25 ° C ve (c) 35 ° C



(a)



(b)



(c)

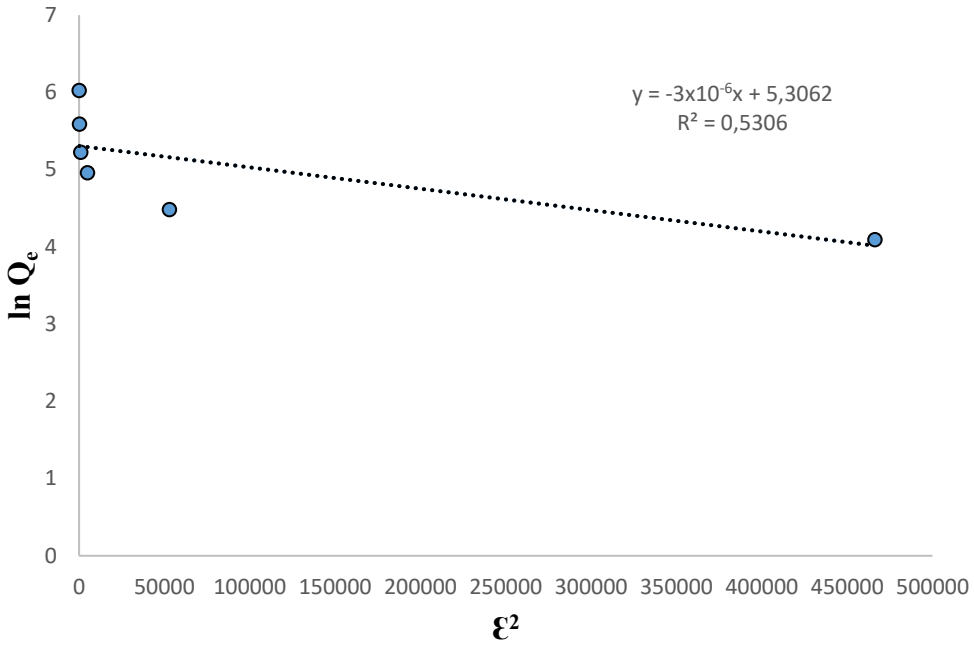
Şekil 4.25. Poli(PPIM) mikroküreleere BPA adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermleri: (a) 10 ºC (b) 25 ºC ve (c) 35 ºC

Çizelge 4.11. Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonunun Langmiur ve Freundlich izoterm parametreleri

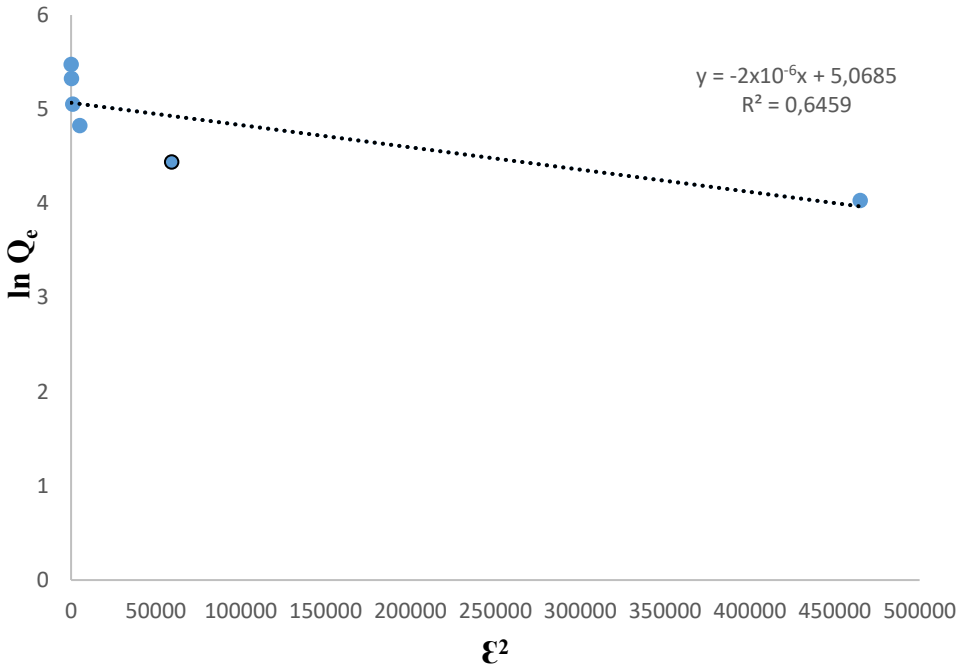
Langmuir izoterm modeli			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
$Q_{deneysel}$ (mg/g)	414,53	238,98	214,41
Q_L (mg/g)	416,66	243,90	222,22
$K_L \times 10^3$ (L/mg)	24,169	49,757	50,167
R^2	0,8614	0,9765	0,9829
R^2_{adj}	0,7921	0,9648	0,9744
R_L aralığı	0,1212-0,9764	0,0628-0,9526	0,0623-0,9522
X^2	94,0208	30,5255	18,7056
SD	58,2192	24,9133	20,0792
Freundlich izoterm modeli			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
K_F(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	35,46	39,80	34,83
n	2,427	3,123	3,037
R^2	0,9758	0,9989	0,9979
R^2_{adj}	0,9637	0,9984	0,9969
X^2	18,2053	0,1578	0,4726
SD	33,6646	1,8992	4,0006

Poli(PPIM) mikrokürelere BPA adsorpsiyonunda Langmiur ve Freundlich izotermlerine ait parametreler incelendiğinde (Çizelge 4.11) adsorpsiyon verilerinin üç farklı sıcaklıkta R^2 *adj* değerinin sırasıyla 0,7921-0,9744; 0,9637-0,9984 aralığında olduğu görülmektedir. R^2_{adj} dışında incelenmesi gereken istatiksel parametre olan X^2 değerleri değerlendirildiğinde Langmiur izoterm modelinde X^2 değerlerinin Freundlich modele göre daha büyük olduğu görülmektedir. *SD* değerleri Langmiur izoterm modeli için Freundlich izoterm modelinden daha büyüktür. Bu sebeple adsorpsiyon verileri Langmiur izoterm modeline uygundur. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında Langmiur izoterm eşitliği ile hesaplanan K_l değerlerinin kullanılması uygun olacaktır.

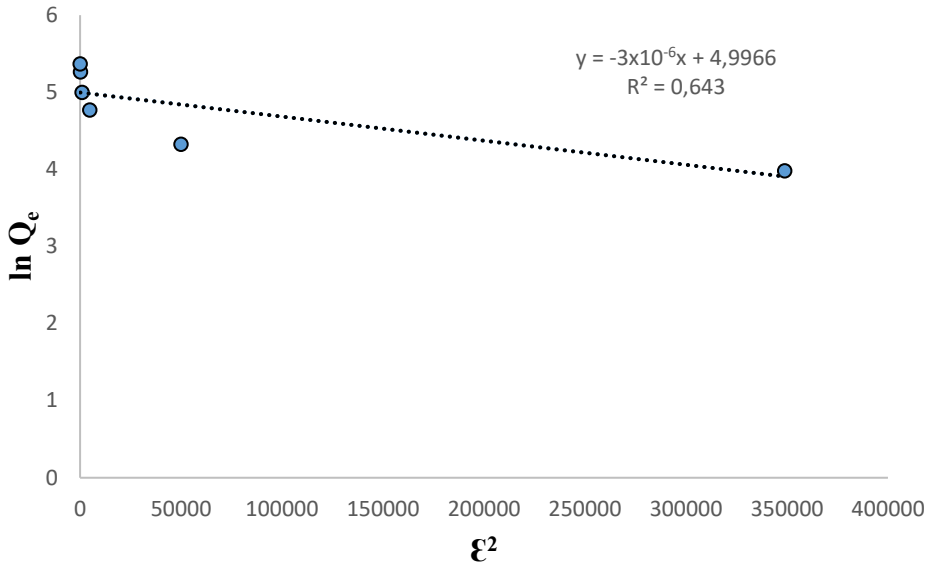
BPA adsorpsiyonu için 10 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileri D-R izoterm modeline uygunluğu için araştırıldı. Denklem 4.12, 4.13 ve 4.14 kullanılarak oluşturulan D-R izoterm eğriler Şekil 4.26 ve D-R izotermine ait parametreler Çizelge 4.12'de özetlenmiştir.


y = -3x10-6x + 5,3062
R² = 0,5306
ln Qe
ε²
0
1
2
3
4
5
6
7
0
50000
100000
150000
200000
250000
300000
350000
400000
450000
500000

(a)


y = -2x10-6x + 5,0685
R² = 0,6459
ln Qe
ε²
0
1
2
3
4
5
6
0
50000
100000
150000
200000
250000
300000
350000
400000
450000
500000

(b)



(c)

Şekil 4.26. Poli(PPIM) mikroküreleree BPA adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi: (a) 10 °C (b) 25 °C ve (c) 35 °C

Çizelge 4.12. Poli(PPIM) mikroküreleree BPA adsorpsiyonu için D-R izoterm modeli parametreleri

Sıcaklık (K)	**283**	**298**	**308**
$Q_{deneysel}$(mg/g)	414,53	238,98	214,41
Q_{D-R} (mg/g)	201,58	158,94	147,91
K_{D-R} x10^5(mol^2/J^2)	0,3000	0,2000	0,3000
E (kJ/mol)	0,4083	0,5000	0,4083
R^2	0,5306	0,6459	0,6430

D-R izoterminden elde edilen parametreler incelendiğinde adsorpsiyon serbest enerjisi (E_{fe}) 10 °C için 0,4083 kJ/mol, 25 °C için 0,5000 kJ/mol ve 35 °C için 0,4083 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen E_{fe} değerlerinin tüm sıcaklıklarda 8 kJ/mol'ün altında olması poli(PPIM) mikroküreler üzerine gerçekleşen BPA adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu göstermektedir.

4.4.2. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon süreçlerinin değerlendirilmesinde iki temel fizikokimyasal kavram öne çıkmaktadır. Bunlar adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon kinetiğidir. Adsorpsiyon dengesi adsorban yüzeyindeki adsorbat miktarı ile çözeltide kalan adsorbat derişiminin sabit bir düzeye ulaştığı anda meydana gelir. Bu denge durumu, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin veya yüzey özelliklerinin belirlenmesinde temel bir parametre olarak kabul edilir. Adsorpsiyon kinetiği ise adsorbat derişiminin adsorpsiyon hızına etkisinin ve bu hızın adsorbanın fiziksel/kimyasal özelliklerinden nasıl etkilendiğinin anlaşılması açısından kritik bir öneme sahiptir. Kinetik analizlerle adsorpsiyon işleminin tamamlanabilmesi için gerekli temas süresi ve sürecin hızına dair bilgiler de elde edilebilmektedir. (Argun, 2007).

Adsorpsiyon süreçlerinde kinetik çalışmalar gerçekleştirmek adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için önemli bilgiler sağlar. Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak ve kinetik sabitleri belirlemek amacıyla literatürde birçok model önerilmiştir. Bu modeller arasında, günümüzde en yaygın olarak kabul gören ve uygulananlardan biri Lagergren tarafından 1898 yılında öne sürülen yalancı birinci derece kinetik modelidir. Bu model belirli bir zaman aralığında adsorban tarafından tutulan adsorbat miktarındaki değişim hızının sistemdeki derişim farkıyla orantılı olduğunu varsaymaktadır. Söz konusu model Denklem (4.15) ile ifade edilmektedir. (Obaid, 2020), (Santuraki & Muazu, 2015).

$$\frac{d_q}{d_t} = k_1 (q_e - q_t) \tag{4.15}$$

Burada q_e denge anında adsorbanın birim gram başına adsorpladığı adsorbat miktarını (mg/g), q_t ise herhangi bir t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir. k_1, yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabitini (1/dk) ve t ise temas süresini (dk) göstermektedir. Denklem 4.15'te başlangıç koşulları olarak $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ kabul edilerek alınan integrali sonucunda elde edilen ifade Denklem 4.16'daki gibidir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4.16}$$

Denklem 4.16 doğrusal olmayan bir eşitlik haline getirildiği zaman Denklem 4.17 elde edilmektedir.

$$q_t = q_e\,[1 - \exp\,(-k_1\,t)] \tag{4.17}$$

Denklem 4.17'de elde edilen ifade yalancı birinci derece kinetik modele ait lineer olmayan eşitliği göstermektedir.

Ademiluyi ve Nze'ye (2016) göre yalancı ikinci derece model için adsorpsiyon kinetiği hız denklemi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Taiwo & Chinyere, 2016).

$$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4.18}$$

Denklem 4.18'de yer alan k_2, yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabitini (g/mg dk) ifade etmektedir. Başlangıç koşulu qt=0 (t = 0) ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon miktarı qt=qt (t = t) olacak şekilde her iki tarafın integrali alındığında yalancı ikinci derece kinetik modele ait lineer olmayan denklem elde edilmektedir. Elde edilen ifade Denklem 4.19'daki gibidir.

$$q_t = \frac{k_2 {q_e}^2\, t}{1 + q_e k_2\, t} \tag{4.19}$$

Denklem 4.19'dan türetilerek elde edilen denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesine dayalı yalancı ikinci derece kinetik modelin lineer formu Denklem 4.20'de gösterildiği şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4.20}$$

Denklem 4.20'de, k_2 yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti olup birimi (g/mg dk) şeklindedir. Burada t, adsorpsiyon süresini (dk); qe, denge durumunda birim gram

adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g); *qt* ise belirli bir *t* anında adsorplanan miktarı (mg/g) ifade etmektedir.

Aktivasyon enerjisi (E_a) bir kimyasal tepkimenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan en düşük enerji miktarını ifade eder ve reaksiyon hızının sıcaklıkla değişimini açıklamada önemli bir rol oynar. Sorpsiyon süreçleri açısından bakıldığında aktivasyon enerjisi; adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplarla etkileşime geçebilmesi için aşması gereken enerji engeli olarak tanımlanır. Bu enerji değeri genellikle kJ/mol cinsinden belirtilir ve farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon hız sabitleri kullanılarak deneysel olarak belirlenebilir. Bu tür kinetik hesaplamalarda sıklıkla Arrhenius denklemi kullanılır; bu denklem sayesinde adsorpsiyon sürecinin sıcaklığa bağlı kinetik davranışı açıklanabilir.

Elde edilen değeri E_a aynı zamanda sürecin termodinamik karakteri hakkında da bilgi sunar. Pozitif bir E_a değeri sürecin gerçekleşmesi için enerji girdisine ihtiyaç duyulduğunu gösterir; bu durum, adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça hızlandığı ve endotermik bir karakter taşıdığı anlamına gelir (Aksu & Tezer, 2005). Öte yandan, negatif bir E_a değeri daha düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha kolay gerçekleştiğini ve sürecin ekzotermik olduğunu gösterir. Bu bağlamda aktivasyon enerjisi yalnızca adsorpsiyon hızının değerlendirilmesinde değil aynı zamanda sürecin enerji gereksinimlerinin anlaşılmasında da temel bir parametre olarak öne çıkar (Benjamin & Leckie, 1981). E_a aktivasyon enerjisi Denklem 4.21'de verilen Arrhenius denklemi yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$ln\ k\ = ln\ k_o - \frac{Ea}{RT} \tag{4.21}$$

Denklem 4.21'de E_a (kJ/mol) adsorpsiyon aktivasyon enerjisini ifade etmektedir. k ((g/mg)/dk) adsorpsiyon hız sabiti iken k_o ((g/mg)/dk) bağımsız sıcaklık faktörüdür. Gaz sabiti R (8,314 J/mol K) ve çözelti sıcaklığı T (K) ile gösterilmiştir.

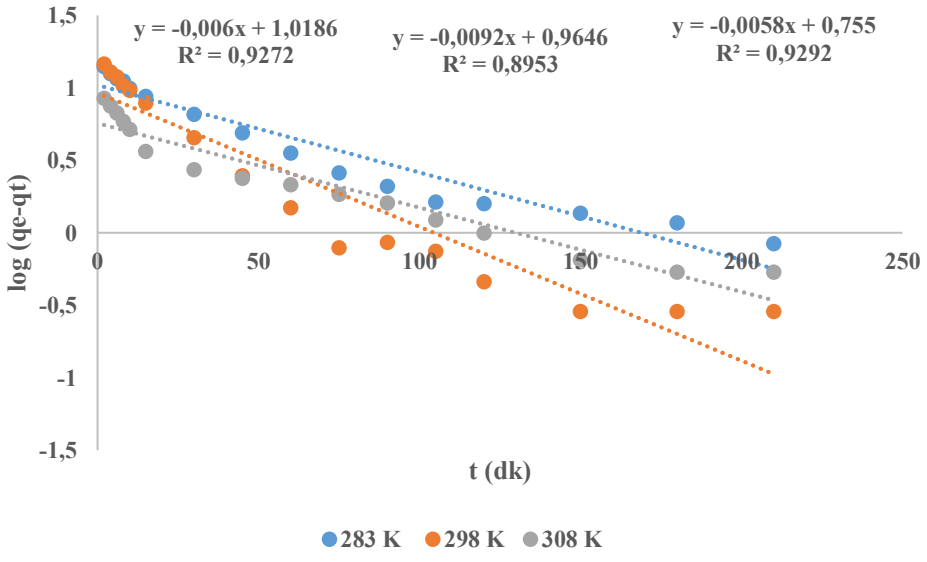
Poli(PPIM) mikroküresinin DEP, DMP, DBP ve BPA ile olan etkileşimlerinin değerlendirilmesi amacıyla elde edilen adsorpsiyon verileri kinetik modellere

uygulanarak analiz edilmiştir. Bu kapsamda yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygunluk araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan kinetik modellere ilişkin lineer eşitlikler ile bu eşitliklerden elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.13'de sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Tez çalışmasında kullanılan lineer kinetik eşitlikler

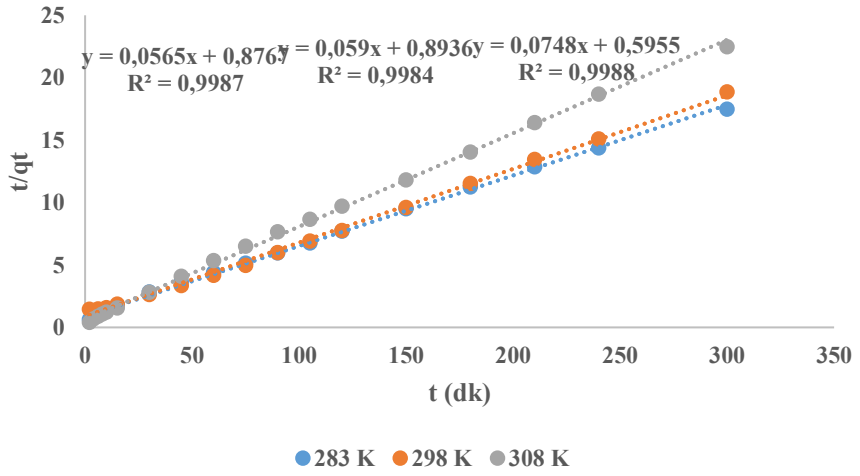
Kinetik Model	**Lineer eşitlik**	**Hesaplanan parametreler**
Yalancı birinci derece	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303}$	k_1 q_e
Yalancı ikinci derece	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	k_2 q_e

DMP adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik modelin eşitliklerinden elde edilen grafik Şekil 4.27'de görülmektedir.



Şekil 4.27. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonunun için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği

Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygulanmasından elde edilen grafik Şekil 4.28'de verilmiştir. Uygulanan kinetik modellerle hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği (Sıcaklık: 10 °C, 25 °C, 35 °C)

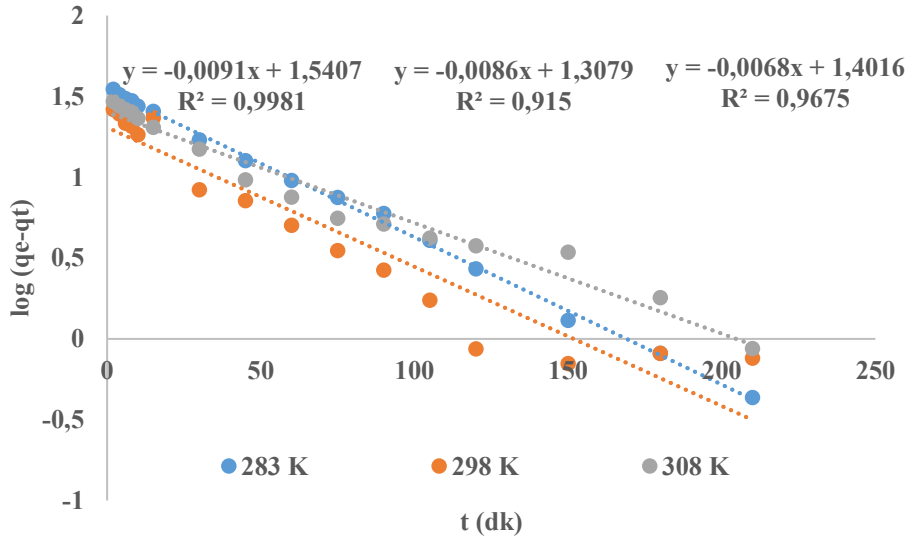
Çizelge 4.14. Poli(PPIM) mikrokürelere DMP adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri

Yalancı birinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	17,16	15,90	13,34
q_e(mg/g)	10,43	9,21	5,68
k_1 (1/dk)	0,0138	0,0212	0,0134
R^2	0,9272	0,8953	0,9292
R^2_{adj}	0,9160	0,8792	0,9183
X	951,83	718,48	689,95
SD	6,9225	6,5238	8,0288
Yalancı ikinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	17,16	15,90	13,34
q_e(mg/g)	17,69	16,94	13,36
k_2 (1/dk)	0,00364	0,0039	0,0094
R^2	0,9987	0,9984	0,9989
R^2_{adj}	0,9985	0,9982	0,9987
X^2	1,2698	0,6357	2,7724
SD	0,6206	0,5713	0,8869

DMP adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler incelendiğinde yalancı birinci derece kinetik modele ait R^2_{adj} değerlerinin 0,8792 ile 0,9183 arasında değiştiği görülmüştür. Buna karşılık, yalancı ikinci derece kinetik model için R^2_{adj} değerleri 0,9982 ile 0,9987 arasında ve yalancı birinci derece kinetik modelden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca her iki model için hesaplanan X^2 ve SD değerleri karşılaştırıldığında yalancı birinci derece modele ait değerlerin yalancı ikinci derece modele göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda yalancı ikinci derece modelin lineer denkleminden hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg/g) değeri, deneysel olarak elde edilen Q_e değerine daha yakın sonuçlar vermiştir. Bu bulgular, DMP adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığını göstermektedir.

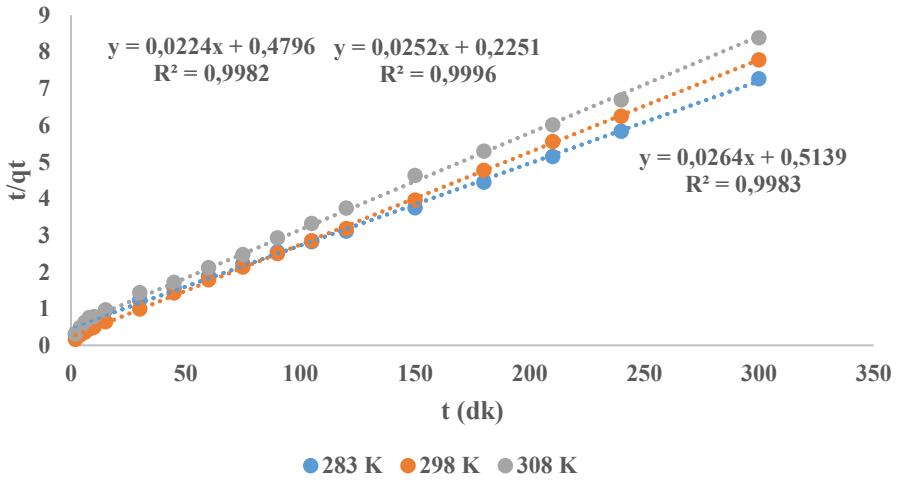
Adsorpsiyon türünü (fiziksel ya da kimyasal) belirlemek üzere E_a aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde yalancı ikinci derece hız sabiti kullanıldı. DMP adsorpsiyonu için E_a aktivasyon enerjisi 25,107 kj/mol olarak belirlendi. E_a aktivasyon enerjisi 25-30 kj/mol değerinin altında olması mikroküreleere DMP adsorpsiyonun fiziksel olduğunu kanıtlamıştır (Mckay, Ho, & Ng, 2000).

DEP için yalancı birinci derece kinetik modelin eşitliklerinden ile elde edilen grafikler Şekil 4.29'da görülmektedir.



Şekil 4.29. Poli(PPIM) mikroküreleere DEP adsorpsiyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği

DEP için yalancı ikinci derece kinetik model ile elde edilen grafik Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu kinetik modeller kullanılarak DEP için hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.30. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği

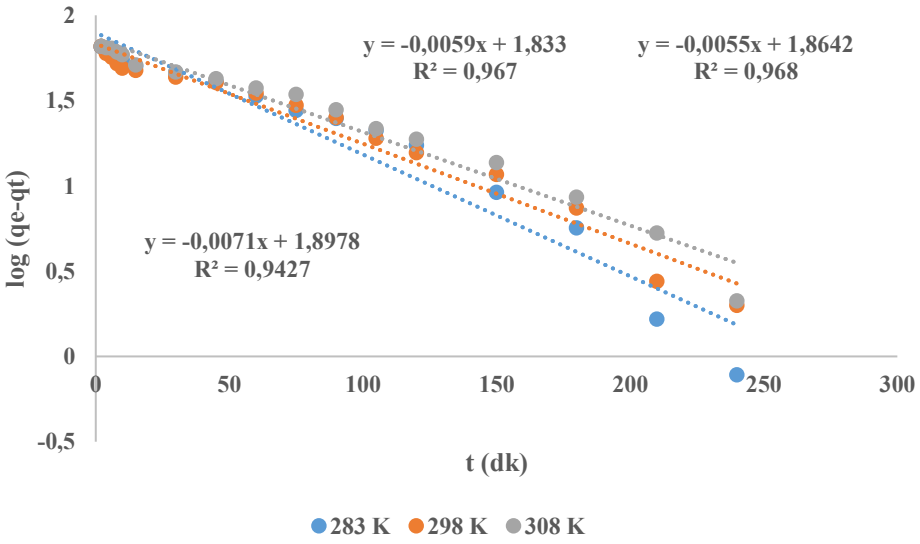
Çizelge 4.15. Poli(PPIM) mikrokürelere DEP adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri

Yalancı birinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	41,24	38,53	35,78
q_e(mg/g)	28,28	16,39	21,87
k_1 (1/dk)	0,02096	0,01981	0,01566
R^2	0,9981	0,9150	0,9675
R^2_{adj}	0,9978	0,9019	0,9625
X^2	76,5725	768,0384	233,3983
SD	6,9787	18,3822	10,9929
Yalancı ikinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	41,24	38,53	35,78
q_e(mg/g)	44,64	39,68	37,87
k_2 (1/dk)	0,00105	0,00282	0,00136
R^2	0,9982	0,9996	0,9983
R^2_{adj}	0,9982	0,9995	0,9981
X^2	2,9722	3,9776	3,1892
SD	1,4433	1,6302	1,1974

DEP adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele ait parametreleri incelendiğinde (Çizelge 4.15) R^2_{adj} değerleri 0,9019-0,9978 arasındadır. Yalancı ikinci derece kinetik modelin R^2_{adj} değerleri ise 0,9981-0,9995 değerleri arasında değişmektedir. Yalancı birinci derece kinetik modelin X^2 ve SD değerleri yalancı ikinci derece kinetik modelin değerlerinden daha büyüktür. Ayrıca yalancı ikinci derece model eşitliği kullanılarak belirlenen q_e (mg/g) değeri de deneysel olarak belirlenen Q_e değerine daha yakındır. DEP adsorpsiyon verileri yalancı ikinci derece kinetik modelle uyumlu olduğu görülmektedir.

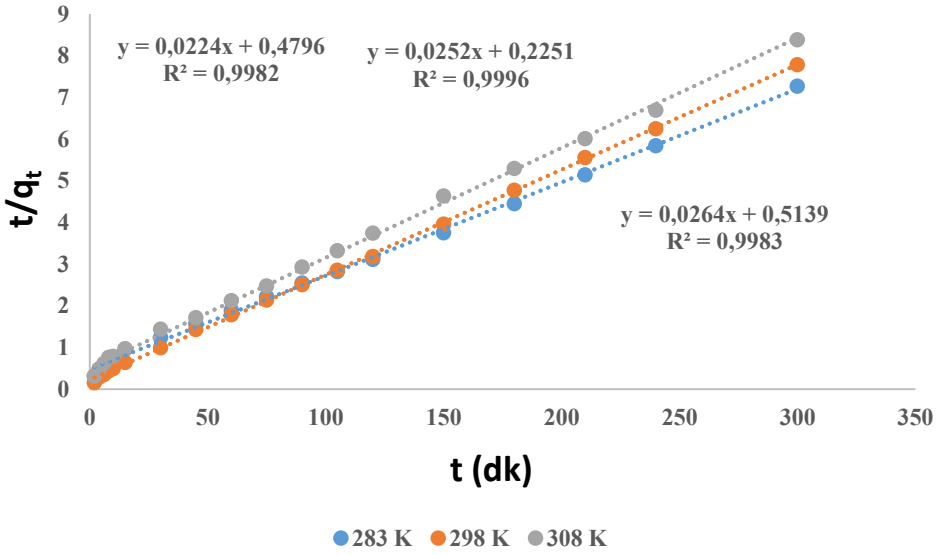
E_a aktivasyon enerjisi yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti k_2 Denklem 4.21'de yerine yazılarak hesaplandı. Poli(PPIM) mikroküreleri için DEP adsorpsiyonu için E_a aktivasyon enerjisi 11,309 kj/mol'dür. Belirlenen E_a aktivasyon enerjisi poli(PPIM) mikroküreler DEP adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir.

DBP için yalancı birinci derece kinetik modelin eşitlikleri ile elde edilen grafik Şekil 4.31'de görülmektedir.



Şekil 4.31. Poli(PPIM) mikroküreler DBP adsorpsiyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği

DBP için yalancı ikinci derece kinetik model için elde edilen grafik Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Kinetik modeller kullanılarak hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.16'da özetlenmiştir.



Şekil 4.32. Poli(PPIM) mikrokürelere DBP adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği (Sıcaklık: 10 °C, 25 °C, 35 °C)

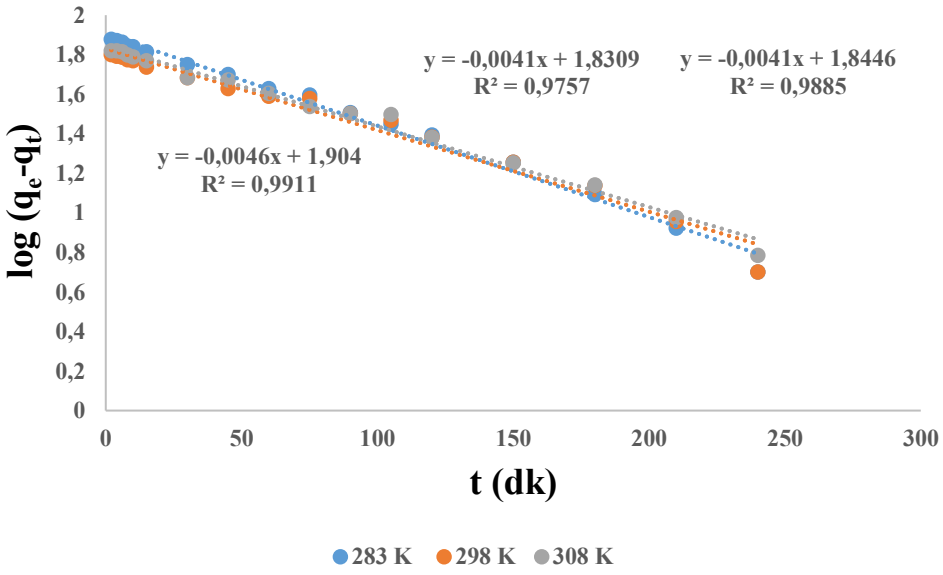
Çizelge 4.16. Poli(PPIM) mikrokürelere DBP adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri

Yalancı birinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	79,29	71,40	71,40
q_e(mg/g)	79,03	68,07	73,14
k_1 (1/dk)	0,0161	0,0136	0,0127
R^2	0,9427	0,9670	0,9680
R^2_{adj}	0,9345	0,9623	0,9634
X^2	136,5024	96,4795	13,8211
SD	8,3252	6,8418	6,2930
Yalancı ikinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	79,29	71,40	68,19
q_e(mg/g)	44,64	39,68	37,87
k_2 (1/dk)	0,00105	0,00282	0,001336
R^2	0,9982	0,9996	0,9983
R^2_{adj}	0,9979	0,9995	0,9981
X^2	245,4330	102,7744	107,6849
SD	22,2255	16,0307	15,2819

DBP adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modelin parametreleri için (Çizelge 4.16) R^2_{adj} değerlerinin 0,9345-0,9634 arasında olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik modele ait R^2_{adj} değerleri ise 0,9979-0,9995 değerleri arasındadır. Yalancı birinci derece kinetik modelin R^2_{adj} değerleri daha düşüktür. İki modelin X^2 ve SD değerleri değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece kinetik modele ait hem X^2 hem de SD değerleri yalancı birinci derece kinetik modele ait olan değerlerden daha büyüktür. Ayrıca yalancı birinci derece model eşitliğinden belirlenen q_e (mg/g) değeri de deneysel olarak hesaplanan Q_e değerine daha uyumludur. Bu veriler sonucunda, DBP adsorpsiyon verilerinin yalancı birinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmektedir. Fakat, E_a aktivasyon enerjileri incelendiğinde yalancı birinci kinetik model için -7,08 kj/mol ve yalancı ikinci derece kinetik model için 11,3087 kj/mol'dür. Ea aktivasyon enerjisi bir kimyasal tepkimenin gerçekleşebilmesi için reaktanların aşması gereken bir enerji bariyeridir. Negatif bir E_a aktivasyon enerjisi sıcaklık arttıkça tepkime hızının azalması anlamına gelmektedir. Bu durum klasik Arrhenius denklemine (Denklem 4.1) göre ters bir durumdur. Çünkü sıcaklığın artması moleküllerin kinetik enerjisini artırmakta ve dolayısıyla da tepkime hızını da artırmaktadır.

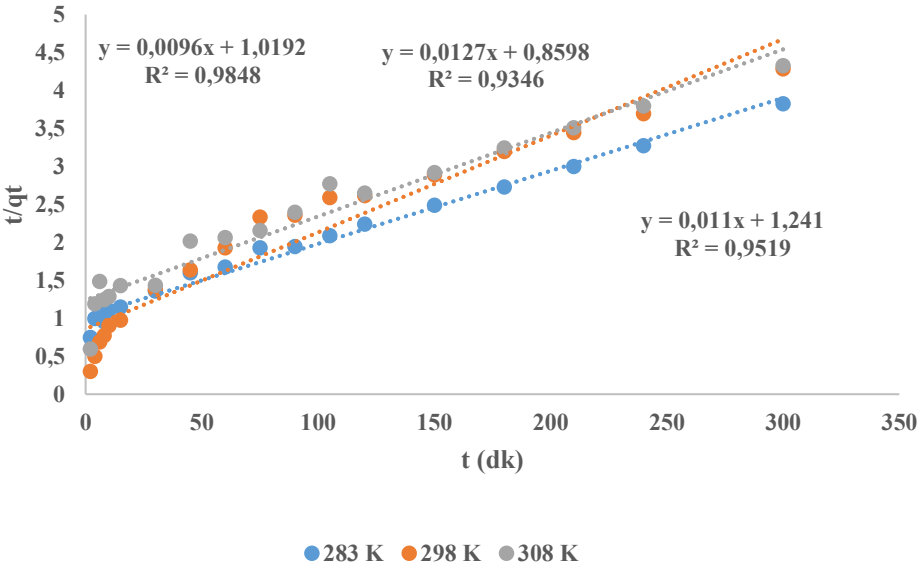
DBP için adsorpsiyon türünü (fiziksel ya da kimyasal) belirlemede yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti k_2 Denklem 4.21'de yerine yazılarak E_a aktivasyon enerjisi belirlendi. Poli(PPIM) mikroküreleri DBP adsorpsiyonunda E_a aktivasyon enerjisi 11,3087 kj/mol olarak belirlendi. Mikroküreleri DBP adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmektedir.

BPA için yalancı birinci derece kinetik modelin lineer eşitlikleri ile elde edilen grafik Şekil 4.33'te görülmektedir.



Şekil 4.33. Poli(PPIM) mikroküreleere BPA adsorpsiyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği

BPA için yalancı ikinci derece kinetik model ile elde edilen grafik Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Kinetik modeller kullanılarak hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.17'de özetlenmiştir.



Şekil 4.34. Poli(PPIM) mikroküreleere BPA adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği (Sıcaklık: 10 °C, 25 °C, 35 °C)

Çizelge 4.17. Poli(PPIM) mikroküreleere BPA adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri

Yalancı birinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	78,42	70,04	69,37
q_e(mg/g)	80,16	67,74	69,92
k_1 (1/dk)	0,0106	0,0094	0,0094
R^2	0,9911	0,9757	0,9885
R^2_{adj}	0,9898	0,9722	0,9869
X^2	3,4259	59,9054	6,5449
SD	2,5756	4,1829	2,3440
Yalancı ikinci derece kinetik model			
Sıcaklık (K)	**283 K**	**298 K**	**308 K**
Q $_{deneysel}$(mg/g)	78,42	70,04	69,37
q_e(mg/g)	104,16	78,74	90,90
k_2 (1/dk)	$9{,}04\times10^{-5}$	0,000189	$9{,}75\times10^{-5}$
R^2	0,9848	0,9346	0,9519
R^2_{adj}	0,9826	0,9253	0,9451
X^2	1,4633	19,8532	4,1786
SD	1,6741	4,6527	2,2634

BPA adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele ve yalancı ikinci derece kinetik modele ait parametreler incelendiğinde (Çizelge 4.17) R^2_{adj} değerleri sırası ile 0,9722-0,9898; 0,9253-0,9826 arasındadır. Modelin belirlenmesinde kullanılan X^2 ve *SD* değerleri karşılaştırıldığında yalancı birinci derece kinetik modele ait hem X^2 hem de *SD* değerleri yalancı ikinci derece kinetik modelin değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Yalancı birinci derece model eşitliği kullanılarak belirlenen q_e (mg/g) değeri de deneysel olarak belirlenen Q_e değerine daha yakındır. Kinetik model belirlenmesinde öneme sahip q_e değeri ile deneysel *qe* değerinin uyumlu olmasından dolayı BPA adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu söyleyebiliriz.

BPA adsorpsiyonun türünün belirlenmesi için yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti k_2 Denklem 4.21'de yerine yazıldı ve E_a aktivasyon enerjisi hesaplandı. Poli(PPIM) mikroküreleere BPA adsorpsiyonu için E_a aktivasyon enerjisi 5,30 kj/mol olarak

belirlendi. Bu sonuç mikroküre lere BPA adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

4.4.3. Termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler (ΔG^o, ΔH^o *ve* ΔS^o) adsorpsiyonun olası doğası, adsorpsiyon sürecinin türü ve mekanizmasıyla ilgili önemli bilgiler sağlamaktadır. Adsorpsiyon sürecinin fiziksel adsorpsiyon (van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerden kaynaklı) ya da kimyasal adsorpsiyon (göreceli daha kuvvetli etkileşimlerden kaynaklı) olduğu termodinamik parametrelere (ΔG^o, ΔH^o *ve* ΔS^o) bakılarak belirlenebilmektedir.

Adsorpsiyon sürecinin termodinamik olarak uygulanabilir veya uygulanamaz olduğuna, standart serbest enerji değişiminin (ΔG^o) işaretinden tahmin edilebilmektedir. $\Delta G^o < 0$ olduğunda adsorpsiyon sürecinin her zaman uygulanabilir ve kendiliğinden olduğunu; $\Delta G^o > 0$ olduğunda ise adsorpsiyon sürecinin uygulanamaz ve istemsiz olduğunu göstermektedir (Atkins, 2001). ΔG^o'nin işareti ve büyüklüğü standart entalpi değişimi (ΔH^o) ve standart entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametrelere bağlıdır:

- Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu durumda ($\Delta H^o < 0$), katı-sıvı arayüzünde artan düzensizlik nedeni ile $\Delta S^o > 0$ değeri alıyorsa süreç her sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmekte ve $\Delta G^o < 0$ değerleri almaktadır.

- Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu durumda ($\Delta H^o < 0$), katı-sıvı arayüzündeki düzensizliğin azalmasıyla $\Delta S^o > 0$ değeri alıyorsa, süreç kendiliğinden gerçekleşmekte ve $\Delta G^o < 0$ değerini almaktadır. Bunun koşulu $\Delta H^o > T\,\Delta S^o$'dir.

- Adsorpsiyon süreci endotermikse $\Delta H^o > 0$ değerini alır ve katı-sıvı arayüzünde düzensizliğin artmasıyla ($\Delta S^o > 0$) meydana geliyorsa, süreç kendiliğinden gerçekleşir ($\Delta G^o < 0$). Ancak $\Delta H^o < T\,\Delta S^o$ olması gerekmektedir.

- Adsorpsiyon süreci endotermik ise ($\Delta H^o > 0$) ve katı-sıvı ara yüzündeki düzensizliğin azalmasıyla ($\Delta S^o < 0$) meydana geliyorsa adsorpsiyon belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmektedir ($\Delta G^o < 0$) (Doke & Khan, 2012).

Denge halinde Van't Hoff denklemi serbest enerji değişimi (ΔG), ΔG^o ve sabit sıcaklıkta (T) denge sabiti (K) arasında Denklem 4.23 ile formüle edilmiştir.

$$\Delta G = \Delta G° + RTlnK \tag{4.23}$$

Dengede ΔG sıfırdır; dolayısıyla Denklem 4.23, Denklem 4.24 halini alır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{4.24}$$

Bu denklem adsorpsiyon termodinamiğinde adsorpsiyon sürecinin uygulanabilirliğini belirlemek için kullanılan en önemli denklemdir. $\Delta G°$ adsorbatın birim derişimlerinde ve adsorbanın birim aktif bölgelerinde gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin serbest enerji değişimini ifade etmektedir.

Termodinamik olarak, ΔG^o sabit sıcaklıkta ΔH^o ve ΔS^o Denklem 4.25 ile ilişkilendirilir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \tag{4.25}$$

Denklem 4.24 Denklem 4.25'de yerine konulduğunda Denklem 4.26 elde edilmektedir.

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{4.26}$$

Denklem 4.26 van't Hoff denklemini ifade etmektedir. Bu denklemde K izoterm sabiti, R gaz sabiti (8,3144 J/mol K) ve T sıcaklıktır (K).

Adsorpsiyon prosesi için ΔH^o ve ΔS^o değerleri lnK'nin 1/T'ye göre grafiğinin eğimi ve kesim noktasından belirlenmektedir. ΔG^o değeri bu değerler belirlendikten sonra Denklem 4.25'den yararlanılarak belirlenmektedir.

Adsorpsiyon süreçlerinde ΔG^0 hesaplamalarında, denge sabiti (K) değerinin doğru ve tutarlı bir şekilde belirlenmesi kritik öneme sahiptir. Bu bağlamda literatürde K sabitinin birimleri konusunda farklı ve kimi zaman çelişkili yaklaşımlar yer almaktadır.

Liu Langmuir izoterminden elde edilen denge sabiti K_L'nin ΔG^0 hesaplamalarında kullanımı durumunda biriminin L/mol olması gerektiğini belirtmiş; bunun dışındaki birimlerin (örneğin L/mg gibi) yanlış ΔG^0 sonuçlarına ve dolayısıyla hatalı yorumlara neden olabileceğini ifade etmiştir (Liu Y. , 2016). Aynı araştırmacı tarafından yürütülen devam niteliğindeki çalışmada, K_L (L/mol) kullanılarak yapılan ΔG^0 hesaplamalarının yalnızca (i) nötr veya çok zayıf yüklü adsorbanlar ile (ii) düşük derişimli yüklü adsorban çözeltileri için geçerli olduğu ancak yüksek konsantrasyonlu yüklü sistemlerde aktivite katsayısının (γ_e) dikkate alınmasının zorunlu olduğu vurgulanmıştır (Liu Y. , 2009). Bu durumda ΔG^0, Denklem 4.7'deki gibi ifade edilmelidir.

$$\Delta G^0 = -RTln(K_L \times \gamma e) \tag{4.27}$$

Milonjić ise ΔG^0 (J/mol) ve RT (J/mol) değerlerinin boyutsuz bir K gerektirdiğini savunarak literatürde K sabitinin çoğu zaman birimlendirilmiş şekilde yanlış kullanıldığını ileri sürmüştür. Bu çerçevede adsorpsiyon denge sabitinin 55.5 mol/L (saf suyun molar konsantrasyonu) ile çarpılarak boyutsuz hale getirilmesi gerektiği önerilmiştir (Milonjić, 2007). Böylece Gibbs serbest enerjisi Denklem 4.28'deki gibi de hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G^0 = -RTln(55{,}5 \times K) \tag{4.28}$$

Buradaki 55,5xK çarpımı boyutsuzdur. Ayrıca eğer K sabiti L/g cinsinden verilmişse, çözeltinin yoğunluğu yaklaşık 1 g/mL olarak kabul edilerek sabit 1000 ile çarpılarak yine boyutsuz hale getirilebilir.

Zhou ve Zhou ΔG^0 hesaplamalarında kullanılacak K değerinin mutlaka boyutsuz olması gerektiğini savunarak Langmuir izoterminden türetilen iki farklı hesaplama yöntemi önermiştir. Bunlardan birincisi Langmuir'in kimyasal potansiyel temelli yaklaşımı olup, adsorbanın temiz bir yüzeye adsorpsiyonunu esas alır ve Denklem 4.29'a dayanır.

$$\Delta G^0 = -RTln(K \times C_0) \tag{4.29}$$

Denklem 4.29'da K (L/mol) deneysel denge sabiti, C_0 ise standart derişimdir (1 mol/L). Farklı birimlerdeki K değerleri için düzeltmeler Denklem 4.30, 4.31 ve 4.32'deki gibidir

K (L/mmol) ise; $$\Delta G° = -RTln(K \times M \times 10^3 \times C_0) \tag{4.30}$$

K (L/g) ise; $$\Delta G° = -RTln(K \times M \times C_0) \tag{4.31}$$

K (L/mg) ise; $$\Delta G° = -RTln(K \times M \times 10^3 \times C_0) \tag{4.32}$$

Denklem 4.30, 4.31 ve 4.32'de M, adsorbanın kütlesi (g/mol); C_0 ise standart derişimidir (1 mol/L).

Freundlich eşitliği heterojen adsorpsiyon prosesinin termodinamiği ile uyum göstermektedir (Crittenden, Trussell, Hand, Howe, & Tchobanoglous, 2012). K_F, Freundlich sabitinin birimsiz hale getirilmesi ile elde edilen eşitlik Denklem 4.33'te gösterilmiştir (Ghosal & Gupta, 2015).

$$K_c = \frac{K_F\,\rho}{1000}\left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{\left(1-\frac{1}{n}\right)} \tag{4.33}$$

Denklem 4.33'de ρ saf suyun yoğunluğunu ifade etmektedir (~1g/mL). Burada K_F'nin birimi sıvı fazdaki derişim (C) ve katı fazdaki derişim (q) değerine bağlı olarak

değişmektedir. C, mg/L veya mmol/L birimine, q ise mg/g ya da mmol/g birimine sahip olabilir. Farklı birimlere sahip K_F değerleri Denklem 4.34 ile birbirine dönüştürülebilir.

$$K_F = K_F{}^*(M_W)^{1-1/n} \tag{4.34}$$

Denklem 4.34'te K_F; (mg/g)(L/mg) $^{1\text{-}1/n}$ ve K_F*; (mmol/g)(L/mmol)$^{1\text{-}1/n}$ birimine sahiptir. M_W; analitin kütlesidir (g/mol). Termodinamik sabitler doğrudan K_F sabitinden yola çıkarak (mg/g)(L/mg) ya da (mmol/g)(L/mmol) biriminde kullanılmasıyla hesaplanması hatalı olacaktır.

Poli(PPIM) mikrokürelere DMP, DEP ve BPA adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametrelerin (ΔG^o, ΔH^o *ve* ΔS^o) hesaplanması için izoterm modellerinden (Langmuir ve Freundlich) yararlanılarak belirlenen izoterm sabitleri olan K_L ve K_F kullanıldı. K_L ve K_F sabitleri birimsiz K_C termodinamik denge sabitine dönüştürüldü ve termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanıldı.

DMP için Langmiur ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler sırası ile Çizelge 4.18 ve Çizelge 4.19'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.18. DMP adsorpsiyonu için Langmuir denge sabiti (K_L) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	$K_C = K_L$				
	van't Hoff denklemi	K_C	ΔG^o **(kJ/mol)**	ΔH^o **(kJ/mol)**	ΔS^o **(kJ/mol K)**
283	y=733,31x-7,423	0,00818	11,369	-6,0967	-0,0617
298	R^2=0,7636	0,00654	12,294		
308		0,00674	12,911		
	$K_C = K_L x 10^6$				
283	y=733,31x+6,3925	8179,187	-21,137	-6,0967	0,05315
298	R^2=0,7636	6540,047	-21,935		
308		6736,22	-22,466		
	$K_C = M_W x 55{,}5 x 1000 x K_L$				
283	y=733,31x+8,7699	88148,83	-26,731	-6,0967	0,0729
298	R^2=0,7636	70483,47	-27,825		
308		72597,64	-28,554		

Çizelge 4.19. DMP adsorpsiyonu için Freundlich denge sabiti (K_F) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	$K_C = K_F$				
	van't Hoff denklemi	K_C	ΔG^o **(kJ/mol)**	ΔH^o **(kJ/mol)**	ΔS^o **(kJ/mol K)**
283	y=939,86x-2,1437	3,4199	-2,770	-7,814	-0,017823
298	R^2=0,5613	2,3931	-2,503		
308		2,6996	-2,325		
	$K_C = \frac{K_F \rho}{1000}(\frac{10^6}{\rho})^{(1-\frac{1}{n})}$				
283	y=939,86x+4,764	3419,9	-19,0230	-7,814	0,0396,1
298	R^2=0,5613	2393,1	-19,6172		
308		2699,6	-20,0132		

DMP adsorpsiyonunda Langmiur eşitliğinden hesaplanan R^2_{adj}, SD ve X^2 değerleri Bölüm 4.4.1'de açıklandığı üzere Freundlich eşitliğine göre daha uyumludur.

Langmiur eşitliklerinden hesaplanan K_L sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan $\Delta G°$ (kJ/mol) değerleri 10 °C, 25 °C ve 35 °C için sırasıyla 11,369, 12,294, 12,911 kJ/mol olarak belirlenmiştir. K_L sabitlerinin birimsiz K_C denge sabitlerine dönüştürülerek hesaplanan termodinamik parametre olan $\Delta G°$ (kJ/mol) değerleri ise 10 °C, 25 °C ve 35 °C sırasıyla -26,731, -27,825, -28,554 kj/mol'dür. Freundlich eşitliğinden elde edilen K_F sabitlerinin kullanılmasıyla elde edilen termodinamik parametre olan $\Delta G°$ (kj/mol) değerleri üç sıcaklık için (10 °C, 25 °C ve 35 °C) sırası ile -2,770, -2,503, -2,325kj/mol iken; birimsiz denge sabitlerine (K_C) dönüştürülerek hesaplanan $\Delta G°$ (kj/mol) değerleri üç farklı sıcaklık için sırası ile -19,0230, -19,6172, -20,0132 kj/mol olarak belirlendi.

Çizelge 4.18 ve 4.49'da özetlenen sonuçlara bakıldığında her iki izoterm (Langmiur ve Freundlich) eşitliklerinden hesaplanan izoterm sabitlerinin birimsiz denge sabitine dönüştürülmesiyle hesaplanan $\Delta G°$ değerleri de anlamlıdır. Ancak, Langmiur izoterm eşitliğinin yüksek R^2_{adj} ve düşük SD ve X^2 değerlerinden dolayı Freundlich izoterm eşitliğe göre yüksek uyum göstermektedir. Bundan dolayı poli(PPIM) mikroküre DMP etkileşiminin açıklanmasında kullanılması daha doğru olacaktır. van't Hoff denkleminin R^2 değerinin büyük olması da bu sonucu desteklemektedir.

Poli(PPIM) mikroküresinin DMP adsorpsiyonuna ait $\Delta G°$ değerleri üç sıcaklık için (10 °C, 25 °C ve 35 °C) sırasıyla ($K_C = K_L x 10^6$ için) -21,137, -21,935, -22,466kj/mol; ($K_C = MW x 55,5 x 1000 x KL$ için) -26,731, -27,825, -28,554 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında DMP adsorpsiyonu için K_L izoterm sabitinin birimsiz hale dönüştürülmesinde de anlamlı termodinamik parametreler elde edilmiştir. Bu sonuçlar, DMP adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden ve istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. $\Delta G°$ değerlerinin negatif olması adsorpsiyon sürecinin Gibbs serbest enerjisinde azalmayla sonuçlandığını göstermektedir. Ayrıca $\Delta G°$ değerlenin negatif olması poli(PPIM) mikroküresine DMP adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Tran, You, & Chao, 2016). Poli(PPIM) mikroküresinin DMP adsorpsiyonun $\Delta H°$ değeri -6,0967kj/mol olarak belirlendi. $\Delta H°$ değerinin negatif olması

adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olarak gerçekleştiği ve mikrokürelerin DMP adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile gerçekleşeceğini göstermektedir. Deneysel gözlemler ile uygun sonuçlar elde edilmiştir (Tran, You, & Chao, 2016).

DEP için Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler sırası ile Çizelge 4.20'te ve Çizelge 4.21'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.20. DEP adsorpsiyonu için Langmuir denge sabiti (K_L) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	$\boldsymbol{K_C = K_L}$				
	van't Hoff denklemi	$\boldsymbol{K_C}$	$\boldsymbol{\Delta G^o}$ **(kJ/mol)**	$\boldsymbol{\Delta H^o}$ **(kJ/mol)**	$\boldsymbol{\Delta S^o}$ **(kJ/mol K)**
283	y=1697,6x-10,661 R^2=0,9819	0,009578	10,9700	-14,114	-0,08864
298		0,006718	12,2996		
308		0,00594	13,1859		
	$\boldsymbol{K_C = K_L x 10^6}$				
283	y=1697,7x+3,1536 R^2=0,9819	9578	-21,535	-14,114	0,02622
298		6718	-21,928		
308		5940	-22,19		
	$\boldsymbol{K_C = M_W x 55{,}5 x 1000 x K_L}$				
283	y=1697,6x+5,6666 R^2=0,9819	118136	-27,447	-14,114	0,04711
298		82866,2	-28,153		
308		73267,6	-28,624		

Çizelge 4.21. DEP adsorpsiyonu için Freundlich denge sabiti (K_F) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	$K_C = K_F$				
	van't Hoff denklemi	K_C	ΔG^o **(kJ/mol)**	ΔH^o **(kJ/mol)**	ΔS^o **(kJ/mol K)**
283	y=2840x-7,8725 R^2=0,9828	8,90399	-5,0889	-23,612	-0,0655
298		4,9308	-4,1071		
308		4,0024	-3,4526		
	$K_C = \frac{K_F\ \rho}{1000}(\frac{10^6}{\rho})^{(1-\frac{1}{n})}$				
283	y=2840x-0,9647 R^2=0,9828	8903,99	-21,347	-23,612	-0,00802
298		4930,8	-21,222		
308		4002,4	-21,141		

Poli(PPIM) mikroküreleere DEP adsorpsiyonunda Freundlich eşitliği kullanılarak belirlenen R^2_{adj}, *SD* ve X^2 değerlerinin Langmiur eşitliği kullanılarak belirlenen değerlere göre daha uyumlu olduğu Bölüm 4.4.1 kapsamında açıklanmıştı.

Çizelge 4.20 ve 4.21'deki veriler değerlendirildiğinde, Langmuir izoterminden elde edilen K_L sabitinin birimsiz termodinamik denge sabitine dönüşüm uygulanmadan termodinamik parametrelerin hesaplanması sapmalara neden olmaktadır. Aynı şekilde Freundlich izoterm sabiti K_F değeri için literatürde birimsiz K_c termodinamik denge sabitine dönüştürülmeden kullanılmasının hatalı sonuçlara neden olacağı rapor edilmiştir. Çünkü birimsiz olmayan sabitlerle yapılan hesaplamalar enerji birimleriyle uyuşmayan sonuçlar verir ve $\Delta G°$ değerinin işareti ya da büyüklüğü gerçek olarak belirtmeyebilir. Bu nedenle izoterm sabitlerinin birimsiz denge sabitine dönüştürülerek termodinamik parametrelerin hesaplanması gerekmektedir (Lima & Adebayo, 2015).

Langmuir izoterminden elde edilen K_L sabitlerinin doğrudan kullanılmasıyla hesaplanan $\Delta G°$ değerleri, 10 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıkları için sırasıyla 10,9700; 12,2996 ve 13,1859 kJ/mol olarak bulunmuştur. Birimsiz denge sabiti K_C'ye dönüştürülerek kullanıldığında ise $\Delta G°$ değerleri -21,535; -21,928 ve -22,190 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aynı şekilde Freundlich izoterminden elde edilen K_F sabitleri doğrudan kullanıldığında

$\Delta G°$ değerleri 10 °C, 25 °C ve 35 °C için sırasıyla -5,0889; -4,1071 ve -3,4526 kJ/mol olarak belirlenmiştir. K_F sabitleri birimsiz hâle getirilerek hesaplanan $\Delta G°$ değerleri ise sırasıyla -21,347; -21,222 ve -21,141 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara değerlendirildiğinde Langmiur ve Freundlich izoterm eşitliklerinden hesaplanan K_L ve K_F sabitlerinin birimsiz K_c denge sabitine dönüştürülmeden kullanılması $\Delta G°$ değerinin işareti ve büyüklüğünde hataya sebep olmuştur. Çizelge 4.20 ve 4.21'da özetlenen sonuçlara bakıldığında her iki izoterm (Langmiur ve Freundlich) eşitliklerinden hesaplanan izoterm sabitleri K_L ve K_F'nin birimsiz denge sabitine dönüştürülmesiyle hesaplanan $\Delta G°$ değerleri de anlamlıdır. Ancak, Freundlich izoterm eşitliğinden elde edilen yüksek R^2 *adj* ve düşük *SD* ve X^2 değerlerinin Langmiur izoterm eşitliğe göre yüksek uyum göstermektedir. Bu nedenle poli(PPIM) mikroküre DEP etkileşiminin açıklanmasında kullanılması daha doğru olacaktır.

$\Delta G°$ değeri, adsorpsiyonun kendiliğinden istemli bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini işaret eden önemli bir faktördür. $\Delta G°$ değerinin negatif olması adsorpsiyonun istemli bir şekilde kendiliğinden gerçekleştiğini; pozitif $\Delta G°$ değeri ise tepkimenin ileri yönde istemsiz olduğunu belirtmektedir. Poli(PPIM) mikroküre lerin DEP adsorpsiyonuna ait $\Delta G°$ değerleri üç sıcaklık için (10 °C, 25 °C ve 35 °C) sırasıyla -21,347, -21,222 ve -21,141kj/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, DEP adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini ve adsorpsiyon sürecinin Gibbs serbest enerjisinin azalmasına neden olduğunu göstermektedir. $\Delta G°$ değerlenin negatif olması poli(PPIM) mikroküre lere DEP adsorpsiyonun fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiğini göstermektedir (Tran, You, & Chao, 2016). Poli(PPIM) mikroküre lere DEP adsorpsiyonunun $\Delta H°$ değeri -23,612 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. $\Delta H°$ değerinin negatif olması adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ve DEP adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha verimli gerçekleşebileceğini göstermektedir. (Tran, You, & Chao, 2016).

BPA için Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler sırası ile Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.22. BPA adsorpsiyonu için Langmiur denge sabiti (K_L) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	$K_C = K_L$				
	van't Hoff denklemi	K_C	ΔG^o **(kJ/mol)**	ΔH^o **(kJ/mol)**	ΔS^o **(kJ/mol K)**
283	y=-2693,7x+5,8625 R^2=0,8652	0,02416918	8,6018	22,3954	0,04874
298		0,04975728	7,8707		
308		0,05016722	7,3832		
	$K_C = K_L x 10^6$				
283	y=-2693,7x+19,678 R^2=0,8652	24169,18	-23,9092	22,3904	0,1636
298		49757,28	-26,3632		
308		50167,22	-27,9993		
	$K_C = M_W x 55{,}5 x 1000 x K_L$				
283	y=-2693,7x+22,217 R^2=0,8652	306225,8067	-29,8781	22,3954	0,1847
298		630429,4645	-32,6488		
308		635623,4433	-34,4959		

Çizelge 4.23. BPA adsorpsiyonu için Freundlich denge sabiti (K_F) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	$K_C = K_F$				
	van't Hoff denklemi	K_C	ΔG^o **(kJ/mol)**	ΔH^o **(kJ/mol)**	ΔS^o **(kJ/mol K)**
283	y=-6,9593x+3,6244 R^2=0,0002	35,46	-8,4699	0,05786	0,0301
298		39,801	-8,9219		
308		34,831	-9,2232		
	$K_C = \frac{K_F\ \rho}{1000}\left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{\left(1-\frac{1}{n}\right)}$				
283	y=-6,9593x+10,532 R^2=0,0002	35460	-24,7225	0,05786	0,08756
298		39801	-26,0359		
308		34831	-26,9116		

BPA adsorpsiyonu için Freundlich eşitliğinden belirlenen R^2_{adj}, SD ve X^2 değerlerinin daha uyumlu olduğu Bölüm 4.4.1'de belirtilmişti. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında Freundlich eşitlerinden elde edilen K_F sabitlerinin kullanılması daha doğru olacaktır.

Langmuir izotermi kullanılarak elde edilen K_L sabitlerinin doğrudan termodinamik hesaplamalarda kullanılması sonucunda $\Delta G°$ değerleri 10 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda sırasıyla 8,6018; 7,8707 ve 7,3832 kJ/mol olarak belirlenmiştir. K_L sabitlerinin birimsiz denge sabiti K_C'ye dönüştürülmesiyle yapılan hesaplamalarda ise $\Delta G°$ değerleri aynı sıcaklıklar için sırasıyla -29,8781; -32,6488 ve -34,4959 kJ/mol olarak belirlendi. Freundlich izoterminden elde edilen K_F sabitlerinin doğrudan kullanıldığında $\Delta G°$ değerleri 10 °C, 25 °C ve 35 °C için sırasıyla -8,4699; -8,9219 ve -9,2232 kJ/mol olarak belirlenmiştir. K_F sabitleri birimsiz hâle getirildikten sonra bu değerler sırasıyla -24,7225; -26,0359 ve -26,9116 kJ/mol olarak belirlendi.

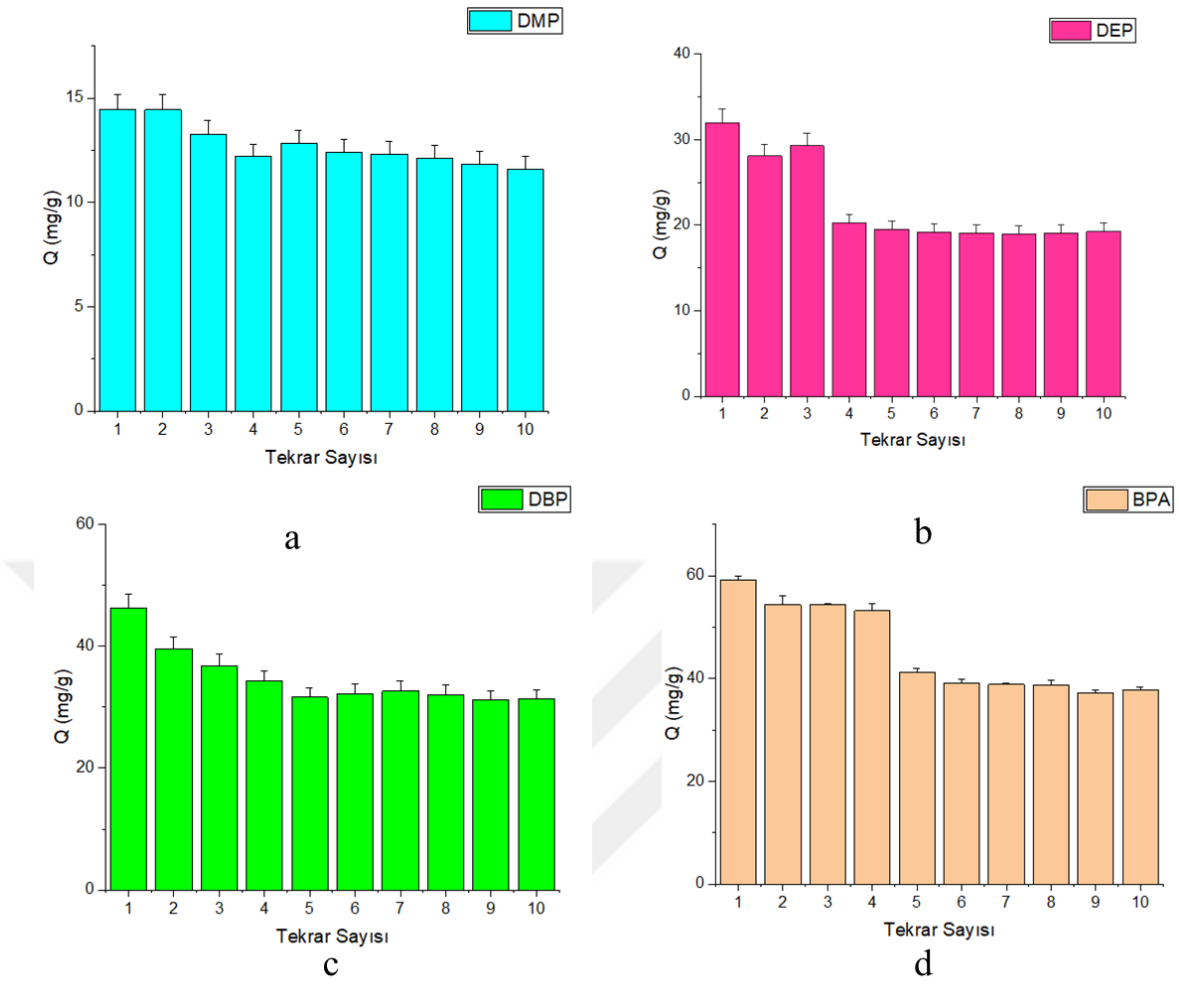
Çizelge 4.22 ve 4.23'da özetlenen sonuçlara bakıldığında her iki izoterm (Langmiur ve Freundlich) eşitlikleri kullanılarak belirlenen izoterm sabitlerinin birimsiz denge sabitine dönüştürülmesiyle hesaplanan $\Delta G°$ değerleri de anlamlı olduğu görülmektedir. Ancak, Freunlich izoterm modelinden hesaplamalar için R^2 değerleri 0,0002 olarak belirlenmiştir. Bu değer çok düşük bir korelasyon katsayısı ifade etmektedir. Langmiur modeli için ise yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu nedenle BPA için termodinamik parametrelerin Langmiur eşitliklerinden hesaplanan $\Delta G°$ değerlerinin kabul edilmesi daha doğru olacaktır.

Poli(PPIM) mikroküreleri̇n BPA adsorpsiyonuna ait $\Delta G°$ değerleri üç sıcaklık için (10 °C, 25 °C ve 35 °C) sırasıyla ($K_C = K_L x 10^6$ için) -23,9092, -26,3632, -27,9993kj/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında BPA adsorpsiyonu için K_L izoterm sabitinin birimsiz hale dönüştürülmesinde de anlamlı termodinamik parametreler elde edilmiştir. Bu sonuçlar, BPA adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden istemli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. $\Delta G°$ değerlenin negatif olması poli(PPIM) mikroküreleri̇n BPA adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir

Poli(PPIM) mikroküreleri̇n BPA adsorpsiyonun $\Delta H°$ değeri 22,390 kj/mol olarak hesaplandı. $\Delta H°$ değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Bu sonuç deneysel verilerle uyumlu değildir. Sonuçlar beraberce değerlendirildiğinde her iki modelin de BPA adsorpsiyonunu tam olarak açıklayamadığı görülmüştür.

4.5. Tekrar Kullanılabilirlik

Adsorpsiyon metodu düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve çevre dostu olma gibi avantajları sayesinde EBK'lerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. Adsorbanın tekrar kullanılabilmesi adsorpsiyon prosesleri için oldukça önemlidir. Adsorbanın tekrar kullanılabilmesi hem araştırıcılar hem de işletme sahipleri için maliyet açısından fayda sağlamaktadır. Poli(PPIM) mikroküreleri̇nin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için DMP (20 mg/L, pH 7,29), DEP (20 mg/L, pH 8,15), DBP (10 mg/L, pH 8,23) ve BPA (20 mg/L, pH 7,83) adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü aynı mikroküreler kullanılarak 10 kez tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.35'de gösterildi. Tekrar kullanım sırasında poli(PPIM) mikroküreleri̇n adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.24'te özetlenmiştir.



Şekil 4.35. Poli(PPIM) mikroküreleri DMP (20 mg/L), DEP (20 mg/L), DBP (10 mg/L) ve BPA (20 mg/L) adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği (Hacim: 25 mL, Sıcaklık: 25 °C, Süre: 24 saat)

Çizelge 4.24. Poli(PPIM) mikrokürelerinin DEP, DMP, DBP ve BPA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği

	Tekrar Sayısı	Analitler			
		DMP	**DEP**	**DBP**	**BPA**
Q (mg/g)	**1**	14,5 ± 0,7	31,9 ± 0,9	46,3 ± 0,8	59,1 ± 0,9
	2	14,4 ± 0,9	28,1 ± 0,4	39,6 ± 0,3	54,4 ± 1,8
	3	13,3 ± 0,3	29,3 ± 0,6	36,8 ± 0,8	54,3 ± 0,2
	4	12,2 ± 0,6	20,3 ± 0,1	34,3 ± 0,5	53,2 ± 1,4
	5	12,8 ± 0,9	19,5 ± 0,6	32,6 ± 0,4	41,2 ± 0,8
	6	12,4 ± 0,1	19,2 ± 0,2	32,2 ± 0,7	39,0 ± 0,8
	7	12,3 ± 0,1	19,1 ± 0,1	32,6 ± 0,7	39,8 ± 0,3
	8	12,1 ± 0,7	19,0 ± 0,5	32,1 ±0,9	38,7 ± 0,9
	9	11,8 ± 0,8	19,1 ± 0,1	32,2 ± 0,2	37,2 ± 0,5
	10	11,6 ± 0,8	19,3 ± 0,2	32,3 ± 0,8	37,7 ± 06

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; poli(PPIM) mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesinde kayda değer bir azalma olmaksızın DEP, DMP, DBP ve BPA adsorpsiyonunda tekrar tekrar kullanılabildiği görülmektedir. Poli(PPIM) mikrokürelerin 10 kez tekrar kullanımı sonrasında adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir azalış gözlenmemiştir. DMP için kapasite 14,5 mg/g'dan 11,6 mg/g'a; DEP için 31,9 mg/g'dan 19,3 mg/g'a; DBP için 46,3 mg/g'dan 32,3 mg/g'a ve BPA için 59,1 mg/g'dan 37,7 mg/g'a düşmüştür. Poli(PPIM) mikroküreler üzerine adsorplanan analit moleküllerinin uzaklaştırılmasında kullanılan metanol/asetik asit (9:1) karışımının analit ile adsorban arasındaki hidrofobik etkileşimleri kırmada etkili olduğu söylenebilir (Osman, Özer, Demirbel, Güçer, & Beşirli, 2013).Poli(PPIM) mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliği sayesinde çevresel uygulamalarda daha az maliyetle öne çıkacağı açıktır.

Zuo ve arkadaşları (2019) tarafından geliştirilen kısıtlı erişimli malzemelerle (RAM) kaplanmış yeni bir süperparamanyetik Fe_3O_4 yüzey moleküler baskılı polimerler (RAM-MIP) DMP gideriminde yalnızca üç döngü tekrar kullanılabilirlik sergilemiştir. Bu değer adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini hızlı bir şekilde kaybettiğini ve yapısal kararlılığının sınırlı olduğunu göstermektedir (Zuo, Lin, Ma, Feng, & Qiuhong, 2019).

Ahmadi ve arkadaşları (2016) tarafından sentezlenen mezogözenekli manyetit zeolit nanokompozit (MZNC) DMP adsorpsiyonunda 10 kez tekrar sayısına kadar adsorpsiyon kapasitesini koruyabilmiştir. Bu durum MZNC'nin gözenek yapısının ve manyetik özelliklerinin rejenerasyon sonrası adsorpsiyon kapasitesini koruduğunu göstermiştir. (Ahmadi, ve diğerleri, 2016).

Deng ve arkadaşları (2021) tarafından geliştirilen manyetik MIP karbon nanotüp (MWCNT) DMP gideriminde yedi döngüye kadar etkinliğini sürdürebilmiştir. Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanına rağmen fonksiyonel grupların rejenerasyon sürecinde kısmi deaktivasyonu kapasite kaybına yol açabilmektedir (Deng, He, Li, Huang, & Zhang, 2021).

Guo ve arkadaşları (2020) tarafından geliştirilen NS-B DEP gideriminde beş döngüye kadar tekrar kullanılabilirlik göstermiştir. Bu durum adsorbanın tekrar kullanım sonrası yüzey aktif bölgelerinin kısmen kapatılmış olabileceğini göstermektedir (Guo, Yan, Rao, Wang, & Guo, 2020).

Shaida ve arkadaşları (2018) kömür-kitosan kompozitle DEP gideriminde sekiz döngüye kadar yeniden kullanılabilirlik sağlamışlardır. Kitosanın biyopolimer yapısı tekrar kullanım sırasında kısmi degradasyona uğrayarak adsorpsiyon kapasitesini düşürebilmektedir. Bu sonuç polimer esaslı adsorbanların biyopolimerlere göre rejenerasyon koşullarına daha iyi uyum sağlayabildiğini göstermektedir (Shaida, Dutta, & Sen, 2018).

Özer ve arkadaşları (2012) tarafından sentezlenen manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-vinil piridin) içeren baryum hekzaferrit ($BaFe_{12}O_{19}$) [poli(EGDMA-VP)] DEP gideriminde 10 döngü tekrar kullanılabilirlik göstermiştir. (Özer, Osman, Kara, Beşirli, & Sözeri, 2012).

Kong-yin ve arkadaşları (2015) tarafından geliştirilen mezogözenekli PP-g-$CaSiO_3$@SiO_2 kumaşa aşılanmasıyla hazırlanan adsorban DBP gideriminde altı döngüye kadar kullanılabilmiştir (Kong-yin, ve diğerleri, 2015).

Ma ve arkadaşlarının (2021) sentezlediği manyetik aktive edilmiş biyokömür (MAB), DBP gideriminde altı döngüye kadar performans göstermiştir. Biyokömür tabanlı malzemelerde gözenek yapısının rejenerasyon sırasında kısmen tahrip olması kapasite kaybına yol açabilmektedir. Bu da polimer tabanlı adsorbanların fiziksel ve kimyasal dayanıklılık avantajını ortaya koymaktadır (Ma, Yu, Yang, & Hong, 2021).

Lee ve arkadaşları (2021) tarafından geliştirilen PPOP adsorbanı BPA gideriminde beş döngüye kadar kullanılabilmiştir. Gözenekli yapısına rağmen rejenerasyon işlemleri sonrası adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelmiştir (Lee, ve diğerleri, 2021).

Yao ve arkadaşlarının (2023) çalışmasında kullanılan moleküler baskılanmış polimerlerle fonksiyonelleştirilmiş ticari karbon (CF-MIP) BPA adsorpsiyonunda beş kez tekrar kullanılabilirlik sağlamıştır. Karbon tabanlı MIP'lerde tekrar kullanım sayısının sınırlı olması rejenerasyon sırasında yüzeydeki aktif bölgelerin tahribatıyla açıklanabilir. (Yao, ve diğerleri, 2023).

Xu ve arkadaşları (2023) tarafından sentezlenen silika ile polipropilen aşılanmış kalsiyum aljinat (PP-g-CaAlg@SiO_2) BPA gideriminde on döngüye kadar kullanılabilmiştir. (Xu, Bai, Yi, Zhao, & Shi, 2023).

Tursi ve arkadaşlarının (2018) geliştirdiği yüzey modifiyeli selüloz lif BPA gideriminde sadece üç döngü tekrar kullanılabilirlik sergilemiştir. Selüloz lifin doğal yapısı rejenerasyonda dayanıklılığın düşük olmasına sebep olmaktadır. (Tursi, Chatzisymeon, Chidichimo, Beneduci, & Chidichimo, 2018). Literatürde EBK'lerin adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanların tekrar kullanılabilirlikleri Çizelge 4.25'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.25. Literatürdeki adsorbanların DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlikleri

Adsorban	Analit	Tekrar Sayısı	Referans
RAM-MIP	DMP	3	(Zuo, Lin, Ma, Feng, & Qiuhong, 2019)
Mezogözenekli manyetit zeolit nanokompozit (MZNC)	DMP	10	(Ahmadi, ve diğerleri, 2016)
Manyetik MIP karbon nanotüp (MWCNT)	DMP	7	(Deng, He, Li, Huang, & Zhang, 2021)
Azot ve kükürt katkılı biyokömür (NS-B)	DEP	5	(Guo, Yan, Rao, Wang, & Guo, 2020)
Kömür-kitosan kompozit	DEP	8	(Shaida, Dutta, & Sen, 2018)
Mag-poli(EGDMA-VP)	DEP	10	(Özer, Osman, Kara, Beşirli, & Sözeri, 2012)
PP-g-$CaSiO_3$@SiO_2	DBP	6	(Kong-yin, ve diğerleri, 2015)
manyetik aktive edilmiş biyokömür (MAB)	DBP	5	(Ma, Yu, Yang, & Hong, 2021)
PPOP	BPA	5	(Lee, ve diğerleri, 2021)
MIP-ticari karbon	BPA	5	(Yao, ve diğerleri, 2023)
Silika ile polipropilen aşılanmış kalsiyum aljinat (PP-g-CaAlg@SiO2)	BPA	10	(Xu, Bai, Yi, Zhao, & Shi, 2023)
Yüzey modifiyeli selüloz lif	BPA	3	(Tursi, Chatzisymeon, Chidichimo, Beneduci, & Chidichimo, 2018)

Poli(PPIM) mikroküreleri adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma olmadan 10 kez tekrar kullanılabilmesi maliyet açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Sentezlenen mikroküreleri hidrofobik yapıya sahip kirleticileri sulu çözeltiden uzaklaştırmada iyi performans sağlaması etkili bir ticari adsorban olarak kullanılabilme özelliğini göstermektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada DMP, DEP, DBP ve BPA moleküllerin adsorpsiyonu için polimerik mikroküreler sentezlenmiştir. Polimerik mikroküreler EBK'lerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılarak adsorpsiyon sürecinin doğası aydınlatılmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Poli(PPIM) mikroküreler süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi.
- Sentezlenen poli(PPIM) FTIR kullanılarak karakterize edildi.
- Mikroküreleri̇n spesifik yüzey alanı 494,5 m^2/g, gözenek hacmi 0.465 cm^3/g olarak belirlendi. Mikroküreleri̇n gözenek çapı 1,093 nm (10,93 Å) olarak belirlendi. Gözenek çapı <2 nm olduğu için poli(PPIM) mikroküreleri̇nin yüzeyi mikro-mezogözenekli yapıya sahip olduğu belirlendi.
- Poli(PPIM) mikroküreleri̇e DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna pH'ın etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon sürecinin pH değişiminden etkilenmediği belirlendi. DMP, DEP, DBP ve BPA için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 8,7±0,3, 15,4±0,2, 23,9±0,7 ve 53,4±0,5 mg/g olarak belirlendi.
- Adsorpsiyon çalışmaları analit çözeltileri̇nin kendi pH değerlerinde gerçekleştirildi. DEP, DMP, DBP ve BPA için pH değerleri sırası ile 7,29; 8,15; 8,23 ve 7,83 olarak belirlendi.
- İyonik şiddetin DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna etki etmediği belirlendi. DMP, DEP, DBP ve BPA için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9,5±0,2, 21,9±0,9, 25,2±0,3 ve 53,4±1 mg/g olarak belirlendi.
- Poli(PPIM) mikroküreleri̇e DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna başlangıç analit derişiminin etkisi 10 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda araştırıldı. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DEP, DMP, DBP ve BPA için 25 °C'de sırası ile 125,5 ± 0,9, 311,6 ± 0,0 ; 89,9 ± 0,24; 238,9 ± 2,1 mg/g olarak belirlendi. Poli(PPIM) mikroküreleri̇e DMP, DEP, DBP ve BPA adsopsiyonu ekzotermik bir prosestir.
- Poli(PPIM) mikroküreleri̇e DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonuna temas süresi etkisi, 10 °C, 25 °C ve 35 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta incelendi. Dört analitin adsorpsiyonunun da özellikle ilk 50 dakikalık sürede oldukça hızlı gerçekleştiği gözlendi.

- Poli(PPIM) mikroküreleree DMP, DEP ve BPA adsorpsiyonunun doğasını anlayabilmek amacıyla Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerinin uygunlunu araştırıldı.
- DMP adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline, DEP adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline, uygun olduğunu belirlendi. BPA adsorpsiyonunun her iki izoterm modelinin de açıklayamadığı belirlendi.
- DMP, DEP ve BPA için D-R izoterminden hesaplanan E_a değerleri adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini gösterdi.
- Poli(PPIM) mikroküreleree DMP, DEP, DBP ve BPA adsorpsiyonunun kinetiğini değerlendirmek amacıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulandı. Elde edilen deneysel verilere göre, tüm analitler için en iyi uyumun yalancı ikinci derece kinetik model ile sağlandığı belirlendi.
- DMP adsorpsiyonuna ait ΔG^o değerleri üç sıcaklık için (10 °C, 25 °C ve 35 °C) -21,137, -21,935 ve -22,466; DEP için sırasıyla -21,347, -21,222 ve -21,141 kJ/mol olarak belirlendi. ΔH^o değerleri DMP ve DEP için sırası ile -6,0967 ve -23,612, kj/mol; ΔS^o değerleri ise sırasıyla 0,03961 ve 0,00802 kj/molK olarak belirlendi.
- Poli(PPIM) tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla gerçekleştirilen 10 çevrimlik adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucunda DEP, DMP, DBP ve BPA'nın gideriminde adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir düşüş meydana gelmediği belirlendi.

KAYNAKLAR

A. Polyzos, S., Kountouras, J., Deretzi, G., Zavos, C., & S. Mantzoros, C. (2012). The Emerging Role of Endocrine Disruptors in Pathogenesis of Insulin Resistance: A Concept Implicating Nonalcoholic Fatty Liver Disease. *Current Molecular Medicine, 12*(1), 68-82. doi:https://doi.org/10.2174/156652412798376161

Abdul, G., Zhu, X., & Chen, B. (2017). Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters. *Chemical Engineering Journal, 319*. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.074

Abdul, G., Zhu, X., & Chen, B. (2017). Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters. *Chemical Engineering Journal, 319*, 9-20. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.074

Abdul, G., Zhu, X., & Chen, B. (2017). Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters. *Chemical Engineering Journal, 319*, 9-20. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.074

Adebayo, M. A., Prola, L. D., Lima, E. C., Puchana-Rosero, M., Cataluña, R., Saucier, C., . . . Ruggiero, R. (2014). Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. *Journal of Hazardous Materials, 268*(14), 43-50. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.005

Adegoke, K. A., Olagunju, A. O., Alagbada, T. C., Alao, O. C., Adesina, M. O., Afolabi, I. C., . . . Bello, O. S. (2022). Adsorptive Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals from Aqueous Solutions: a Review. *Springer Nature Link, 233*, 1-83. doi:https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-021-05405-8

Adeniyi, A., Dayomi, M., Siebe, P., & Okedeyi, O. (2008). An assessment of the levels of phthalate esters and metals in the Muledane open dump, Thohoyandou, Limpopo Province, South Africa. *Chem Cent J*. doi:https://doi.org/10.1186/1752-153X-2-9

Adeniyi, A., Dayomi, M., Siebe, P., & Okedeyi, O. (2008). An assessment of the levels of phthalate esters and metals in the Muledane open dump, Thohoyandou, Limpopo Province, South Africa. *Chemistry Central Journal, 2*(1), 1-9. doi:https://link.springer.com/article/10.1186/1752-153X-2-9

Ahmadi, E., Kakavandi, B., Azari, A., Izanloo, H., Gharibi, H., Mahvi, A. H., . . . Hashemi, S. Y. (2016). The performance of mesoporous magnetite zeolite nanocomposite in removing dimethyl phthalate from aquatic environments. *Desalination and Water Treatment, 57*(57), 27768-27782. doi:https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1178174

Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science, 143*(1-2), 48-67. doi:https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002

Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science, 143*(1-2), 48-67. doi:https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002

Akhtar, M. S., Ali, S., & Zaman, W. (2024). Innovative Adsorbents for Pollutant Removal: Exploring the Latest Research and Applications. *Molecules, 29*(18), 4317. doi:https://doi.org/10.3390/molecules29184317

Aksu, Z., & Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga Chlorella vulgaris. *Process Biochemistry, 40*(3-4), 1347-1361. doi:https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007

Aksu, Z., & Tunç, Ö. (2005). Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemistry, 40*(2), 831-847. doi:https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.02.014

Alatriste-Mondragon, F., Iranpour, R., & Ahring, B. (2003). Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge. *Water Research*, 1260-1269. doi:https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00387-1

Alatriste-Mondragon, F., Iranpour, R., & Ahring, B. (2003). Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge. *Water Research*, 1260–1269. doi:https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00387-1

Allen, S., Mckay, G., & Porter, J. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *280*(2), 322-333. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.078

Alp, A. C., & Yerlikaya, P. (2019). Phthalate ester migration into food: effect of packaging material and time. *European Food Research and Technology*, 425–435. doi:https://doi.org/10.1007/s00217-019-03412-y

Alp, A. C., & Yerlikaya, P. (2019). Phthalate ester migration into food: effect of packaging material and time. *European Food Research and Technology* , 425–435. doi:https://doi.org/10.1007/s00217-019-03412-y

Andrade, J. R., Oliveira, M. F., Silva, M. G., & Vieira, M. G. (2018). Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 57*(9), 3103−3127. doi:https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137

Andreas, K., Martin, O., Faust, M., Evans, R., McKinlay, R., & Rosivatz, F. O. (2011). *State of the art assessment of endocrine disruptors.* European Commission.

Argun, M. E. (2007). *Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu.* Konya: Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı.

Aslan, S., Polat, A., & Topcu, U. S. (2015). Assessment of the adsorption kinetics,equilibrium and thermo Dynamics for the potential removal of Ni2+ from aqueous solution using waste eggshell. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 23*(3), 221-229. doi:https://doi.org/10.3846/16486897.2015.1005015

Atkins, P. (2001). *Essentials of physical chemistry* (Vol. 4. Baskı). Oxford: Oxford Üniversitesi yayınevi.

Autian, J. (1973). oxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environ Health Perspect*, 3-26. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.73043

Autian, J. (1973). Toxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environ Health Perspect*, 3-26. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.73043

Ballard, N. A. (2017). Nitroxide. *Chem. Eng, 316*, 655–662.

Banerjee, S., & Chattopadhyaya, M. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-

product. *Arabian Journal of Chemistry, 10*(2), S1629-S1638. doi:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005

Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption.* Boca Raton: Engineering & Technology, Physical Sciences. doi:https://doi.org/10.1201/9781420028812

Barry, Y., Labow, R., MD, W. K., Tocchi, M., & G. Rock, M. (1989). Perioperative exposure to plasticizers in patients undergoing cardiopulmonary bypass. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery, 97*(6), 900-905. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-5223(19)34493-9

Bayazit, Ş. S. (2008). *Fermantasyonla Üretilen Organik Asitlerin Ayırma Yöntemlerin Karşılaştırılmalı Değerlendirilmesi.* İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bayazit, Ş. S. (2008). *Fermantasyonla Üretilen ORrganik Asitlerin Ayırma Yöntemlerinin Karşılaştırlmalı Değerlendirilmesi.* İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitiüsü.

Behnisch, P. A., Fujii, K., Shiozaki, K., Kawakami, I., & Sakai, S.-i. (2001). Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere, 43*(4-7), 977-984. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00458-6

Belfroid, A., Velzen, M. v., Horst, B. v., & Vethaak, D. (2002). Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere, 49*(1), 97-103. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00157-1

Benjamin, M. M., & Leckie, J. O. (1981). Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science, 79*(1), 209-221. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90063-1

Bergh, C., Torgrip, R., & Östman, C. (2010). Simultaneous selective detection of organophosphate and phthalate esters using gas chromatography with positive ion chemical ionization tandem mass spectrometry and its application to indoor air and dust. *Rapid Communications in Mass Spectrometry, 24 (19)*, 2791-2930. doi:http://dx.doi.org/10.1002/rcm.4690

Bergman, A., Brouwer, A., & Harrison, P. T. (1996). European workshop on the impact of endocrine disruptors on human health and wildlife. *European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife.* Environment and Climate Research Programme of DG XII of the European Commission.

Bhatnagar, A., & Anastopoulos, I. (2017). Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*, 885-902. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.121

Bhatnagar, A., & Anastopoulos, I. (2017). Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. 885-902. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.121

Bila, D. M., & Dezotti, M. (2007). Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova , 30*(3), 651-666. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027

Blair, J. D., Ikonomou, M. G., Kelly, B. C., Surridge, B., & Gobas, F. A. (2009). Ultra-trace determination of phthalate ester metabolites in seawater, sediments, and biota from an urbanized marine inlet by LC/ESI-MS/MS. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 43*(16), 6262–6268. doi:https://doi.org/10.1021/es9013135

Boer, J. D. (1968). *The Dynamical Character of Adsorption.* London: Oxford University Press,.

Bornehag, C.-G., Carlstedt, F., Jönsson, B. A., Lindh, C. H., Jensen, T. K., Bodin, A., . . . H, S. (2014). Prenatal Phthalate Exposures and Anogenital Distance in Swedish Boys. *Environmental Health Perspectives*, 101 - 107. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.1408163

Bornehag, C.-G., Carlstedt, F., Jönsson, B. A., Lindh, C. H., Jensen, T. K., Bodin, A., . . . H., S. (2014). Prenatal Phthalate Exposures and Anogenital Distance in Swedish Boys. *Environmental Health Perspectives*, 101 - 107. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.1408163

Brunauer, S. (1943). *The Adsorption of Gases and Vapors.* Princeton: Princeton Univ. Press.

Cai, Y., Jiang, G., & Liu, i. (2013). Solid-Phase Extraction of Several Phthalate Esters from Environmental Water Samples on a Column Packed with Polytetrafluoroethylene Turnings. *Analytical Sciences , 19*, 1491–1494. doi:https://doi.org/10.2116/analsci.19.1491

Cao, X.-L. (2005). Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A, 1178*(1-2), 231-238. doi:https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.095

Casals-Casas, C., & Desvergne, B. (2011). Endocrine Disruptors: From Endocrine to Metabolic Disruption. *Annual Review of Physiology* , 135-162 . doi:https://doi.org/10.1146/annurev-physiol-012110-142200

Casals-Casas, C., & Desvergne, B. (2011). Endocrine Disruptors: From Endocrine to Metabolic Disruption. *The Annual Review of Physiology*, 135-162. doi:https://doi.org/10.1146/annurev-physiol-012110-142200

Castillo, M., Puig, D., & Barcelo, D. (1997). Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography use of liquid-solid extraction cartridges o. *Journal of Chromatography A*, 301-311. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00313-0

Chang, W.-H., Herianto, S., Lee, C.-C., Hung, H., & Chen, H.-L. (2021). The effects of phthalate ester exposure on human health: A review. *Science of the Total Environment, 786*, 147371. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147371

Chang, W.-H., Herianto, S., Lee, C.-C., Hung, H., & Chen, H.-L. (2021). The effects of phthalate ester exposure on human health: A review. *Science of the Total Environment, 786*, 147371. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147371

Changa, H.-S., Choo, K.-H., Lee, B., & Choi, S.-J. (2009). The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials, 172*(1), 1-12. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.135

Chne, C.-Y., & Chung, Y.-C. (2006). Removal of Phthalate Esters from Aqueous Solutions by Chitosan Bead. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, 41*(2), 235-248. doi:https://doi.org/10.1080/10934520500354573

Cirillo, T., Fasano, E., Castaldi, E., Montuori, P., & Amodio, R. (2011). Children's Exposure to Di(2-ethylhexyl)phthalate and Dibutylphthalate Plasticizers from

School Meals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19. doi:https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf2020446

Colborn, T., Saal, F. S., & Soto, A. M. (1993). Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *101*(5), 378 - 384. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.93101378

Colborn, T., Saal, F. S., & Soto, A. M. (1993). Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives, 101*(5), 378 - 384. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.93101378

Cory-Slechta, D., & Crouch, E. (2008). Phthalates and Cumulative Risk Assessment: The Tasks Ahead. Washington: National Academies Press (US).

Costa, E. M., Spritzer, P. M., & Hohl, A. (2014). Effects of endocrine disruptors in the development of the female reproductive tract. *Arq Bras Endocrinol Metab, 58*(2), 153 - 161. doi:https://doi.org/10.1590/0004-2730000003031

Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design, 3rd Edition.*

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science, 93*(1-3), 135-224. doi:https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8

Deceuninck, Y., Bichon, E., Marchand, P., Boquien, C.-Y., Legrand, A., Boscher, C., . . . Bizec, B. L. (2015). Determination of bisphenol A and related substitutes/analogues in human breast milk using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 407*, 2485–2497. doi:http://dx.doi.org/10.1007/s00216-015-8469-9

DEMİR, E., & YALÇIN, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi , 7*(2), 70-79.

Demirbas, E., Kobya, M., & Konukman, A. (2008). Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials, 154*(1-2), 787-794. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.094

Deng, D., He, Y., Li, M., Huang, L., & Zhang, J. (2021). Preparation of multi-walled carbon nanotubes based magnetic multi-template molecularly imprinted polymer for the adsorption of phthalate esters in water samples. *Environmental Science and Pollution Research, 28*, 5966–5977.

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., & Hauser, R. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews, 30*(4), 293–342. doi:https://doi.org/10.1210/er.2009-0002

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., . . . Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews*, 293–342. doi:https://doi.org/10.1210/er.2009-0002

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., . . . Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews, 30*(4), 293–342. doi:https://doi.org/10.1210/er.2009-0002

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., . . . Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews, 30*(4), 293–342. doi:https://doi.org/10.1210/er.2009-0002

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., . . . Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement . *Endocrine Reviews, 30*(4), 293–342. doi:https://doi.org/10.1210/er.2009-0002

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., . . . Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An EndocrineSociety Scientific Statement. *Endocrine Reviews, 30*(4), 293–342. doi:https://doi.org/10.1210/er.2009-0002

Diamanti-Kandarakis, E., Palioura, E., Kandarakis, S. A., & Koutsilieris, M. (2010). The Impact of Endocrine Disruptors on Endocrine Targets. *https://www.researchgate.net/journal/Hormone-and-Metabolic-Research-1439-4286?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19*, 543 – 552. doi:http://dx.doi.org/10.1055/s-0030-1252034

Diao, X., Hu, Y., He, Y., Quan, F., & Wei, C. (2017). Preparation of 3,3,3-trifluoropropyl functionalized hydrophobic mesoporous silica and its outstanding adsorption properties for dibutyl phthalate. *Royal Society of Chemistry, 7*, 8338-8346. doi:https://doi.org/10.1039/C6RA27958A

Diao, X., Hu, Y., He, Y., Quan, F., & Wei, C. (2017). Preparation of 3,3,3-trifluoropropyl functionalized hydrophobic mesoporous silica and its outstanding adsorption properties for dibutyl phthalate . *RCS Anvances, 14*. doi:https://doi.org/10.1039/C6RA27958A

Dodds, E. C., & Lawson, W. (1936). Synthetic strogenic Agents without the Phenanthrene Nucleus. *Nature, 137*(996).

Doke, K. M., & Khan, E. M. (2012). Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology , 12*, 25–44. doi:https://link.springer.com/article/10.1007/s11157-012-9273-z

Dorn, P. B., Chou, C.-S., & Gentempo, J. J. (1987). Degradation of bisphenol A in natural waters. *Chemosphere, 16*(7), 1501-1507. doi:https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90090-7

Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews, 60*(2), 235–241. doi:https://doi.org/10.1021/cr60204a006

Dubinin, M., & Radushkevich, L. (1947). The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect., 55*, 331-337.

Eladak, S., Grisin, T., & Moison, D. (2015). A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives tothis compound. *Fertility and Sterility, 103*(1), 11-21. doi:https://doi.org/10.1016/j.fertnstert.2014.11.005

El-Khaiary, M. I., & Malash, G. F. (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy, 105*(3-4), 314-320. doi:https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005

Emmett, P. H. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. . *J. Am. Chem. Soc, 60*, 309-319.

F. Haghseresht, G. L. (1998). Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy & Fuels, 12*(6), 1100–1107. doi:https://doi.org/10.1021/ef9801165

Fechner, P., Damdimopoulou, P., & Gauglit, G. (2011). Biosensors Paving the Way to Understanding the Interaction between Cadmium and the Estrogen Receptor Alpha. *Plos ONe, 6*(8), e23048.

Feng, Y., Jiaoİ, Z., Li, M., Shi, J., Guo, Q., & Shao, B. (2016). Effects of bisphenol analogues on steroidogenic gene expression and hormone synthesis in H295R cells. *Chemosphere, 147*, 9-19. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.081

Fent, G., Hein, W. J., Moendel, M. J., & Kubiak, R. (2003). Fate of 14C-bisphenol A in soils. *Chemosphere, 51*(8), 735-746. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00100-0

Fernandez, M. P., Noguerol, T.-N., Lacorte, S., Buchanan, I., & Piña, B. (2009). Toxicity identification fractionation of environmental estrogens in waste water and sludge using gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry and recombinant yeast assay. *Anal Bioanal Chem, 393*(3), 957–968. doi:https://doi.org/10.1007/s00216-008-2516-8

Fierens, T., Servaes, K., Holderbeke, M. V., Geerts, L., Henauw, S. D., Sioen, I., & Vanermen, G. (2012). Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market. *Food and Chemical Toxicology*, 2575-2583. doi:https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.04.029

Fierensa, T., Servaes, K., Holderbeke, M. V., Geerts, L., Henauw, S. D., Sioenb, I., & Vanermen, G. (2012). Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market. *Food and Chemical Toxicology*, 2575–2583. doi:https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.04.029

Filho, I. d., Mühlen, C. v., Schossler, P., & Caramão, E. B. (2013). Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate. *Chemosphere, 50*(5), 657-663. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00581-7

Fontana, F. (1777). Mem. Mat. Fis. Soc. İtaly.

Foo, K., & Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal, 156*(1), 2-10. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Freundlich, H. (1906). Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry, 57*, 385-471.

Fu, X., & Du, Q. (2011). Uptake of Di-(2-ethylhexyl) Phthalate of Vegetables from Plastic Film Greenhouses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21. doi:https://doi.org/10.1021/jf203502e

G. Zorníková, A. J. (2011). DISTRIBUTION OF PHTHALIC ACID ESTERS IN AGRICULTURAL PLANTS AND SOIL. *ACTA UNIVERSITATIS AGRICULTURAE ET SILVICULTURAE MENDELIANAE BRUNENSIS*, 233 - 238. doi:https://doi.org/10.11118/actaun201159030233

Galluzzo, S. (2023). Safe and sustainable chemicals. 147371.

Gao, M., Zhang, Y., Gong, X., Song, Z., & Guo, Z. (2017). Removal mechanism of di-n-butyl phthalate and oxytetracycline from aqueous solutions by nano-manganese dioxide modified biochar. *Environmental Science and Pollution Research, 25*, 7796–7807.

Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (2015). An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca–Al–(NO3) layered double hydroxide. *RSC Advances, 5*, 105889-105900. doi:https://doi.org/10.1039/C5RA20538G

Gill, W., Schumacher, G., Bibbo, M., II, F. S., & Schoenberg, H. (1979). Association of Diethylstilbestrol Exposure in Utero With Cryptorchidism, Testicular Hypoplasia and Semen Abnormalities. *The Journal of Urology, 122*(1), 36-39. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-5347(17)56240-0

Giusti, R. M., Iwamoto, K., & Hatch, E. E. (1995). Diethylstilbestrol Revisited: A Review of the Long-Term Health Effects. *Annals of Internal Medicine, 122*, 10. doi:https://doi.org/10.7326/0003-4819-122-10-199505150-00008

Goldman, L. R. (1997). New approaches for assessing the etiology and risks of developmental abnormalities from chemical exposure. *Reproductive Toxicology,* , 443-451. doi:https://doi.org/10.1016/S0890-6238(96)00159-1

Gong, M., Weschler, C. J., & Zhang, Y. (2016). Impact of Clothing on Dermal Exposure to Phthalates: Observations and Insights from Sampling Both Skin and Clothing. *Environmental Science & Technology*, 4350-4357. doi:http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b00113

Gore, A. C. (2008). Developmental programming and endocrine disruptor effects on reproductive neuroendocrine systems. *Frontiers in Neuroendocrinology, 29*(3), 358-374. doi:https://doi.org/10.1016/j.yfrne.2008.02.002

Gore, A. C. (2010). Neuroendocrine targets of endocrine disruptors. *Hormones, 9*, 16–27.

Grüna, F., & Blumberga, B. (2019). Endocrine disrupters as obesogens. *Molecular and Cellular Endocrinology, 304*(1-2), 19-29. doi:https://doi.org/10.1016/j.mce.2009.02.018

Guo, R., Yan, L., Rao, P., Wang, R., & Guo, X. (2020). Nitrogen and sulfur co-doped biochar derived from peanut shell with enhanced adsorption capacity for diethyl phthalate. *Environmental Pollution, 258*, 113674. doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113674

Gültekin, I., & Ince, N. H. (n.d.). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 816–832. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.020

Güzel, F., & Sayğılı, H. (2016). Adsorptive efficacy analysis of novel carbonaceous sorbent derived from grape industrial processing wastes towards tetracycline in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 60*, 236-240. doi:https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.003

Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials, 147*(1-2), 381-394. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021

Hao, R., Xiao, X., Zuo, X., Nan, J., & Zhang, W. (2012). Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *Journal of Hazardous Materials, 209-210*, 137-145. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006

Hao, R., Xiao, X., Zuo, X., Nan, J., & Zhang, W. (2012). Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *Journal of Hazardous Materials, 209-210*, 137-145. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006

Ho, Y., & Mckay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal, 70*(2), 115-124. doi:https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1

Ho, Y.-S., Chiang, T.-H., & Hsueh, Y.-M. (2005). Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry, 40*(1), 119-124. doi:https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.035

Ho, Y.-S., Mckay, G., & Ng, J. C. (2000). Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review. *29*(2), 189-232. doi:http://dx.doi.org/10.1081/SPM-100100009

Holadová, K., & Hajšlová, J. (2006). A Comparison of Different Ways of Sample Preparation for the Determination of Phthalic Acid Esters in Water and Plant Matrices. *International Journal of*, 43-57. doi:https://doi.org/10.1080/03067319508027635

Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. *Journal of Environmental Management, 92*(10), 2304-2347. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023

Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. *Journal of Environmental Management, 92*(10), 2304-2347. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023

Huang, P.-C., Tien, C.-J., Sun, Y.-M., Hsieh, C.-Y., & Lee, C.-C. (2008). Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. *Chemosphere*, 539–544. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.019

Huang, P.-C., Tien, C.-J., Sun, Y.-M., Hsieh, C.-Y., & Lee, C.-C. (2008). Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. *Chemosphere, 73*(4), 539-544. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.019

Hubinger, J. (2010). A survey of phthalate esters in consumer cosmetic products. *Journal of Cosmetic Science*, 457 - 465.

Jakimska, A., Huerta, B., Barga´nska, ˙., Kot-Wasik, A., Rodríguez-Mozaz, S., & Barceló, D. (2013). Development of a liquid chromatography–tandem mass spectrometry procedure for determination of endocrine disrupting compounds in fish from Mediterranean rivers. *Journal of Chromatography A, 1306*, 44-58. doi:https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.050

Jia, H., Yang, Y., Zhang, Y., Li, Z., Yu, H., Zhang, Y., . . . Zhou, D. (2025). Synergy of adsorption and photo catalysis in UiO-66/g-C3N4 Z-scheme photo catalyst for micropollutants DMP removal: performance, mechanisms, and LCA. *Separation and Purification Technology, 369*(7), 133119. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133119

Jiang, W., Alford, V. C., Bhattacharjee, Y. Q., John, T., Haynes-Johnson, D., Kraft, P. J., . . . Sui, Z. (2004). Synthesis and SAR of tetracyclic pyrroloquinolones as phosphodiesterase 5 inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry, 12*(6), 1505-1515. doi:https://doi.org/10.1016/j.bmc.2003.12.044

Kabir, E. R., Rahman, M. S., & Rahman, I. (2015). A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology, 40*(1), 241–258. doi:https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009

Kaneco, S., Rahmana, M. A., Suzuki, T., Katsumata, H., & Ohta, K. (2004). Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using

titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163*(3). doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.01.012

Kang, J.-H., & Kondo, F. (2010). Bisphenol A migration from cans containing coffee and caffeine. *Food Additives & Contaminants, 19*(9), 886-890 . doi:https://doi.org/10.1080/02652030210147278

Kang, J.-H., Katayama, Y., & Kondo, F. (2006). Biodegradation or metabolism of bisphenol A: From microorganisms to mammals. *Toxicology, 217*(2-3), 81-90. doi:https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.10.001

Kavlock, R. J., Daston, G. P., DeRosa, C., Fenner-Crisp, P., Gray, L. E., Kaattari, S., . . . Tilson, H. A. (1996). Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the U.S. EPA-sponsored workshop. *Environ Health Perspect*, 715-740. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.96104s4715

Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M., & Suzuki, A. (2004). Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan—within coral reefs and adjacent river mouths. *Chemosphere, 55*(11), 1519-1527. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.032

KAYACAN, S. (2007). *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması.* Ankara: YÖK Tez Merkezi.

Kayali, N., Tamayo, F. G., & Polo-D´ıez, L. M. (2006). Determination of diethylhexyl phtalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography. *Talanta, 69*(5), 1095–1099. doi:https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.016

Kim, M., Yun, S. J., & Chung, G.-S. (2009). Determination of phthalates in raw bovine milk by gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC/TOF-MS) and dietary intakes. *Food Additives and Contaminants, 26*(1), 34-8. doi:https://doi.org/10.1080/02652030802342471

Koch, H. M., Lorber, M., Christensen, K. L., Pälmke, C., Koslitz, S., & Bruning, T. (2013). Identifying sources of phthalate exposure with human biomonitoring: Results of a 48 h fasting study with urine collection and personal activity patterns. *International Journal of Hygiene and Environmental Health, 216 (16)*, 672-681. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2012.12.002

Kong-yin, Z., Tian, C., Dong-ying, L., Xin-xin, Z., Huan-yu, S., & Jun-fu, W. (2015). Preparation and characterization of mesoporous calcium silicate grafted polypropylene non-woven fabric. *Materials Letters, 141*(15), 110-113. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.055

Kortenkamp, A., & Martin, O. V. (2011). *State of the art assessment of endocrine disruptors.* European Commission.

Kundu, S., & Gupta, A. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal, 122*(1-2), 93-106. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.002

Kusvuran, E., & Yildirim, D. (2013). Degradation of bisphenol A by ozonation and determination of degradation intermediates by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry. *Chemical Engineering Journal, 220*, 6–14. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.064

Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS.

https://pubs.acs.org/journal/jacsat?ref=breadcrumb, 38(11), 2221–2295. doi:https://doi.org/10.1021/ja02268a002

Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society, 38*(11), 2221–2295. doi:https://doi.org/10.1021/ja02268a002

Larsson, D., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Pettersson, M., Berg, A., Olsson, P.-E., & Förlin, L. (1999). Ethinyloestradiol — an undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology, 45*(2-3), 91-97. doi:https://doi.org/10.1016/S0166-445X(98)00112-X

Lauretta, R., Sansone, A., Sansone, M., Romanelli, F., & Appetecchia, M. (2019). Endocrine Disrupting Chemicals: Effects on Endocrine Glands. *Front Endocrinol (Lausanne)*, 1-7. doi:https://doi.org/10.3389/fendo.2019.00178

Lee, H.-B., & Peart, T. E. (2000). Determination of Bisphenol A in Sewage Effluent and Sludge by Solid-Phase and Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry . *Journal of AOAC INTERNATIONAL, 83*(2), 290–298. doi:https://doi.org/10.1093/jaoac/83.2.290

LEE, H.-B., & PEART, T. E. (2019). Determination of Bisphenol A in Sewage Effluent and Sludge by Solid-Phase and Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry . *Journal of AOAC INTERNATIONAL, 83*(2), 290–298. doi:https://doi.org/10.1093/jaoac/83.2.290

Lee, J. H., & Kwak, S.-Y. (2020). Branched polyethylenimine-polyethylene glycol-β-cyclodextrin polymers for efficient removal of bisphenol A and copper from wastewater. *Journal of Applied Polymer Science, 137*(12), 1-9. doi:https://doi.org/10.1002/app.48475

Lee, M. Y., Ahmed, I., Yu, K., Lee, C.-S., Kang, K.-K., Jang, M.-S., & Ahn, W.-S. (2021). Aqueous adsorption of bisphenol A over a porphyrinic porous organic polymer. *Chemosphere, 265*, 129161. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129161

Lee, S., Kim, C., Youn, H., & Choi, K. (2017). Thyroid hormone disrupting potentials of bisphenol A and its analogues - in vitro comparison study employing rat pituitary (GH3) and thyroid follicular (FRTL-5) cells. *Toxicology in Vitro, 40*, 297-304. doi:https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.02.004

Li, X., Wan, J., Wang, Y., Yan, Z., Chi, H., & Ding, S. (2020). Mechanism of accurate recognition and catalysis of diethyl phthalate (DEP) in wastewater by novel MIL100 molecularly imprinted materials. *Applied Catalysis B: Environmental, 266*(5), 118591. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118591

Li, X., Zhongb, M., Xu, S., & Sun, C. (2006). Determination of phthalates in water samples using polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography. *Journal of Chromatography A,, 1135*(1), 101–108. doi:https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.051

Li, Y., Lu, Y.-p., Wang, C., Li, S.-t., & Chen, L.-b. (2011). Phase Stability of Residual Austenite in 60Si2Mn Steels Treated by Quenching and Partitioning. *Journal of Iron and Steel Research, International, 18*(2), 70-74. doi:https://doi.org/10.1016/S1006-706X(11)60026-5

Liang, D.-W., Zhang, T., Fang, H. H., & He, J. (2008). Phthalates biodegradation in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 183–198. doi:10.1007/s00253-008-1548-5

Lima, É. C., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. (2015). Kinetic and equilibrium models of adsorption: Carbon Nanomaterials As Adsorbents For Environmental And

Biological Applications. In C. Bergmann, M. F., & Switzerland. doi:http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3

Lima, E., & Adebayo, M. A. (2015). Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In C. Bergmann, & F. M. Switzerland, *Carbon Nanomaterials As Adsorbents For Environmental And Biological Applications* (pp. 33-69.).

Lima, E., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. (2015). Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, 33-69. doi:http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3

Lima, E., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. (2015). Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In B. C., & M. F. Switzerland, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications* (pp. 33-69). doi:http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3

Ling, W., Gui-bin, J., Ya-qi, C., Bin, H., Ya-wei, W., & Da-zhong, S. (2007). Cloud point extraction coupled with HPLC-UV for the determination of phthalate esters in environmental water samples. *Journal of Environmental Sciences, 19*(7), 874-878. doi:https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60145-4

Ling, W., Gui-bin2, J., Ya-qi, C., Bin, H., Ya-wei, W., & Da-zhong, S. (2007). Cloud point extraction coupled with HPLC-UV for the determination of phthalate esters in environmental water samples. *Journal of Environmental Sciences*, 874–878. doi:https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60145-4

Liu, K., Wei, J., Zhou, X., & Liu, N. (2015). Construction of amphiphilic segments on polypropylene nonwoven surface and its application in removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) from aqueous solution. *Applied Surface Science, 327*(15), 178-187. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.088

Liu, Y. (2009). Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data, 54*(7), 1981–1985. doi:https://doi.org/10.1021/je800661q

Liu, Y. (2016). Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 274*(1–3), 34-36. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.08.029

Luks-Betlej, K., Popp, P., Janoszka, B., & Paschke, H. (2001). Solid-phase microextraction of phthalates from water. *Journal of Chromatography A*, 93–101. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01363-2

Luks-Betleja, K., Poppb, P., Janoszkaa, B., & Paschkeb, H. (2001). Solid-phase microextraction of phthalates from water. *Journal of Chromatography A,*, 93–101. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01363-2

Luks-Betleja, K., Poppb, P., Janoszkaa, B., & Paschkeb, H. (2001). Solid-phase microextraction of phthalates from water. *Journal of Chromatography A, 938*(1-2), 93–101. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01363-2

Ma, C.-M., Yu, T.-J., Yang, C.-H., & Hong, G.-B. (2021). Enhancement of plasticizer adsorption by utilizing a rice bran-derived adsorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 228*, 112972. doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112972

Malek, A., & Farooq, S. (1996). Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal, 42*(11), 3191-3201. doi:https://doi.org/10.1002/aic.690421120

MaurÍcio, R., Diniz, M., Petrovic, M., Amaral, L., Peres, I., Barceló, D., & Santana, F. (2006). A Characterization of Selected Endocrine Disruptor Compounds in a Portuguese Wastewater Treatment Plant. *Environmental Monitoring and Assessment , 118*, 75–87. doi:https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-006-0986-8

Mckay, G., Ho, Y.-S., & Ng, J. C. (2000). Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review. *Separation and Purification Reviews, 29*(2), 189-232. doi:http://dx.doi.org/10.1081/SPM-100100009

Mellanen, P., Petänen, T., Lehtimäki, J., Mäkelä, S., Bylund, G., Holmbom, B., . . . Santti, R. (1996). Wood-Derived Estrogens: Studiesin Vitrowith Breast Cancer Cell Lines andin Vivoin Trout. *Toxicology and Applied Pharmacology, 136*(2), 381-388. doi:https://doi.org/10.1006/taap.1996.0046

Meouche, W., K, L., Margaillan, A., T, S., H, S., Sainio, T., . . . Branger, C. (2017). Effect of porogen solvent on the properties of nickel ion imprinted polymer materials prepared by inverse suspension polymerization. *Eur. Polym, 87*, 124–135.

Milonjić, S. K. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Vinča Institute of Nuclear Sciences, 72*(12), 1363 - 1367.

Mortensen, G. K., Main, K. M., Andersson, A.-M., Leffers, H., & Skakkebæk, N. E. (2005). Determination of phthalate monoesters in human milk, consumer milk, and infant formula by tandem mass spectrometry (LC–MS–MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 1084–1092. doi:https://doi.org/10.1007/s00216-005-3218-0

Myers, A. L., & Prausnitz, J. M. (1965). Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal, 11*(1), 121-127. doi:https://doi.org/10.1002/aic.690110125

Nam, S.-H., Seo, Y.-M., & Kim, M.-G. (2010). Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use. *Chemosphere, 79*(9), 949-952. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.049

Newbold, R. (1995). ellular and molecular effects of developmental exposure to diethylstilbestrol: implications for other environmental estrogens. *Environmental Health Perspectives, 103*(7), 83 - 87. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.95103s783

Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V., & Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management, 191*, 35-57. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031

Obaid, S. A. (2020). Langmuir, Freundlich and Tamkin Adsorption Isotherms and Kinetics For The Removal Aartichoke Tournefortii Straw From Agricultural Waste. *Journal of Physics: Conference Series*. doi:Edet and Ifelebuegu

Oliveira, M. F., Silva, M. G., & Vieira, M. G. (2019). Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. *Applied Clay Science, 168*, 366-373. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.011

Oliveira, M. F., Souza, V. M., Silva, M. G., & Vieira, M. G. (2018). Fixed-Bed Adsorption of Caffeine onto Thermally Modified Verde-lodo Bentonite. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 57*(51), 17480–17487. doi:https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03734

Olujimi, O. O., Odendaal, J., Fatoki, O., & Okonkwo, O. J. (2010). Endocrine disrupting chemicals (phenol and phthalates) in the South African environment: A need for more monitoring. 671-682. doi:http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v36i5.62001

Olujimi, O. O., Odendaal, J., Fatoki, O., & Okonkwo, O. J. (2010). Endocrine disrupting chemicals (phenol and phthalates) in the South African environment: A need for more monitoring. *Water SA*, 671-682. doi:http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v36i5.62001

Olujimi, O., Fatoki, O., & Odendaal, J. (2010). Analysis of Phthalate and Priority Phenols from a Wastewater Treatment Plant in Cape Town, South Africa. *Linnaeus ECO-TECH*, 22-24. doi:https://doi.org/10.15626/Eco-Tech.2010.011

Osman, B., Ozer, E. T., Kara, A., Yeşilova, E., & Beşirli, N. (2015). Properties of magnetic microbeads in removing bisphenol-A from aqueous phase. *J Porous Mater, 22*, 37–46.

Osman, B., Özer, E. T., Demirbel, E., Güçer, Ş., & Beşirli, N. (2013). Synthesis and characterization of L-tryptophan containing microbeads for removal of dimethyl phthalate from aqueous phase. *Separation and Purification Technology, 109*, 40-47. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.025

Osman, B., Özer, E. T., Demirbel, E., Güçer, Ş., & Beşirli, N. (2013). Synthesis and characterization of L-tryptophan containing microbeads for removal of dimethyl phthalate from aqueous phase. *Separation and Purification Technology, 109*(9), 40-47. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.025

Osman, B., Özer, E. T., Demirbel, E., Güçer, Ş., & Beşirli, N. (2013). Synthesis and characterization of L-tryptophan containing microbeads for removal of dimethyl phthalate from aqueous phase. *Separation and Purification Technology, 109*(9), 40-47. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.025

Osman, B., Özer, E. T., Demirbel, E., Güçer, Ş., & Beşirli, N. (2013). Synthesis and characterization of L-tryptophan containing microbeads for removal of dimethyl phthalate from aqueous phase. *Separation and Purification Technology, 109*(9), 40-47. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.025

Osman, B., Özer, E. T., Kara, A., Yeşilova, E., & Beşirli, N. (2015). Properties of magnetic microbeads in removing bisphenol-A from aqueous phase. *Journal of Porous Materials , 22*, 37–46.

Otake, T., Yoshinaga, J., & Yanagisawa, Y. (n.d.). Exposure to phthalate esters from indoor environment. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 524–528. doi:https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500352

Özer, E. T., & Osman, B. (2019). Bisphenol A Removal From Aqueous Phase via Polymeric Microbeads. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 47*(3), 249 - 258. doi:https://doi.org/10.15671/hjbc.617584

Özer, E. T., Osman, B., Kara, A., Beşirli, N., & Sözeri, S. e. (2012). Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly(EGDMA–VP) beads. *Journal of Hazardous Materials, 229*(230), 20-28. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.037

Özer, E. T., Osman, B., Kara, A., Demirbel, E., Beşirli, N., & Güçer, Ş. (2013). Diethyl phthalate removal from aqueous phase using poly(EGDMA-MATrp) beads: kinetic, isothermal and thermodynamic studies. *Environmental Technology, 36*(13), 1698-1706. doi:https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1006687

Özer, E. T., Osman, B., Kara, A., Demirbel, E., Beşirli, N., & Güçer, Ş. (2015). Diethyl phthalate removal from aqueous phase using poly(EGDMA-MATrp) beads:

kinetic, isothermal and thermodynamic studies. *Environmental Technology, 36*(13), 1698-1706. doi:https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1006687

Özer, E. T., Sarıkaya, A. G., & Osman, B. (2016). Adsorption and removal of diethyl phthalate from aqueous media with poly(hydroxyethyl methacrylate) nanobeads. *Desalination and Water Treatment, 57*(59), 1-11. doi:http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1186568

Paluselli, A., Aminot, Y., Galgani, F., Net, S., & Sempéré, R. (2018). Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River. *Progress in Oceanography, 163*, 221-231. doi:https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.06.002

Pan, B., Pan, B., Weiming Zhang, L. L., Zhang, Q., & Zheng, S. (2019). Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal, 151*(13), 19-29. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.036

Patrick, L. (2009). Thyroid disruption: mechanism and clinical implications in human health. *Alternative Medicine Review, 14*(4), 326-346.

Pelch, K., Wignall, J. A., Goldstone, A. E., Ross, P. K., & Blain, R. B. (2019). A scoping review of the health and toxicological activity of bisphenol A (BPA) structural analogues and functional alternatives. *Toxicology, 424*, 152235.

Pen˜alver, A., Pocurull, E., Borrull, F., & Marce´, R. (2000). Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A, 872*(1-2), 191-201. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01284-4

Pérez-Marín, A., Zapata, V. M., Ortuño, J., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials, 139*(1-2), 122-131. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008

Polo, M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., & Cela, R. (2005). Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters. *Journal of Chromatography A, 1072*(2), 63-72. doi:https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.040

Polyzos, S. A., Kountouras, J., Deretzi, G., Zavos, C., & Mantzoros, C. S. (2012). The emerging role of endocrine disruptors in pathogenesis of insulin resistance: a concept implicating nonalcoholic fatty liver disease. *Current Molecular Medicine, 12*(1), 68-82. doi:http://dx.doi.org/10.2174/156652412798376161

Ponnusami, V., Srivastava, S., & Vikram, S. (2008). Guava (Psidium guajava) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials, 152*(1), 276-286. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.107

Promtes, K., Kaewboonchoo, O., Kawai, T., Miyashita, K., Panyapinyopol, B., & Kwonpongsagoon, S. (2019). Human exposure to phthalates from house dust in Bangkok, Thailand. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, 54 (13)*, 1269-1276. doi:https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1637207

Przybylinska, P. A., & Wyszkowski, M. (2016). ENVIRONMENTAL CONTAMINATION WITH PHTHALATES AND ITS IMPACT ON LIVING ORGANISMS. *ECOL CHEMISTRY ENGINEERING*, 347-356. doi:https://doi.org/10.1515/eces-2016-0024

Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research, 43*(9), 2419-2430. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039

Qureshia, U., Hameedb, B., & Ahmedc, M. (2020). Adsorption of endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants using lignocellulosic biomass-derived porous carbons: A review. *Journal of Water Process Engineering, 38*, 101380. doi:https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101380

R. Carson, L. D. (1962). *Silent spring.* Massachusetts : Cambridge.

Rachel, C. (2002). *Silent Spring.* Boston: Houghton Mifflin Company: Palme.

Rahman, M., Yanful, E., & Jasim, S. (2009). Endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: implications for the drinking water industry and global environmental health. *M. F. Rahman; E. K. Yanful; S. Y. Jasim*, 24-43. doi:https://doi.org/10.2166/wh.2009.021

Rana, S. V. (2014). Perspectives in Endocrine Toxicity of Heavy Metals—A Review. *Springer Nature Link*, 1–14. doi:DOI 10.1007/s12011-014-0023-7

Rochester, J. R. (2013). Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology, 42*, 132– 155. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008

Rochester, J. R. (2013). Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology, 42*, 132– 155. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008

Roelofs, M. J., Berg, M. v., Bovee, T. F., Piersma, A. H., & Duursen, M. B. (2015). Structural bisphenol analogues differentially target steroidogenesis in murine MA-10 Leydig cells as well as the glucocorticoid receptor. *Toxicology, 329*, 10-20. doi:https://doi.org/10.1016/j.tox.2015.01.003

Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research, 43*(15), 3787-3796. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009

Rovani, S., Censi, M. T., Pedrotti, S. L., & Lima, É. C. (2014). Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *Journal of Hazardous Materials, 271*, 311-320. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.004

Rudel, R. A., & Perovich, L. J. (2009). Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment*, 170-181. doi:https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.025

Rudel, R. A., & Perovich, L. J. (2009). Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment*, 170–181. doi:doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.025

Russo, M. V., Notardonato, I., Cinelli, G., & Avino, P. (2012). Evaluation of an analytical method for determining phthalate esters in wine samples by solid-phase extraction and gas chromatography coupled with ion-trap mass spectrometer detector. *Anal Bioanal Chem, 402*(3), 1373–1381. doi:https://doi.org/10.1007/s00216-011-5551-9

Ruthven, D. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes. *Wiley*.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes.* New York: New York.

S., P. K., G.Madhu, & P.V., H. (2016). A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *ScienceDirect, 24*, 585 – 594.

Saeidnia, S. (2014). Phthalates. *Elsevier*, 928-933. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00963-5

Salima, C. J., Liua, H., & Kennedy, J. F. (2010). Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products. *Carbohydrate Polymers, 81*(3), 640-644. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.024

Santodonato, J. (1997). Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity. *Chemosphere, 34*(4), 835-848. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00012-X

Santuraki, A. H., & Muazu, A. A. (2015). Accessing the potential of Lonchocarpus laxiflorus roots (LLR) plant biomass to remove Cadmium (II) ions from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies. *Afr. J. Pure Appl. Chem., 9*(5), 105-112. doi:https://doi.org/10.5897/AJPAC2015.0620

Scheele, C. (1773). Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer.

Serrano, S. E., Braun, J., Trasande, L., Dills, R., & Sathyanarayana, S. (2014). Phthalates and diet: a review of the food monitoring and epidemiology data. *Environmental Health*. doi:https://doi.org/10.1186/1476-069x-13-43

Shaida, M. A., Dutta, R., & Sen, A. (2018). Removal of diethyl phthalate via adsorption on mineral rich waste coal modified with chitosan. *Journal of Molecular Liquids, 261*, 271-282. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.031

Sharma, S. K. (2012). Green Chemistry for Sustainability. In G. Lofrano (Ed.), *Emerging Compounds Removal from Wastewater* (pp. 11-106). SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability. doi:DOI 10.1007/978-94-007-3916-1

Sharpe, R. M., & Irvine, D. S. (2004). How strong is the evidence of a link between environmental chemicals and adverse effects on human reproductive health? *TheBMJ, 328*, 328-447. doi:https://doi.org/10.1136/bmj.328.7437.447

Silva, M. J., Barr, D. B., Reidy, J. A., Malek, N. A., Hodge, C. C., Caudill, S. P., & Calafat, A. M. (2004). Urinary levels of seven phthalate metabolites in the U.S. population from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999-2000. *Environmental Health Perspectives, 112*(3), 331 - 338. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.6723

Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem, 57*(4), 03-619.

Singh, R. S. (2014). Perspectives in Endocrine Toxicity of Heavy Metals—A Review. *Springer Nature Link*, 1–14. doi:https://link.springer.com/article/10.1007/s12011-014-0023-7

Solecki, R., Kortenkamp, A., Bergman, Å., Chahoud, I., Degen, G. H., Dietrich, D., . . . Ritz, V. (2016). Scientific principles for the identification of endocrine-disrupting chemicals: a consensus statement. *Springer Nature Link*, 1001–1006. doi:10.1007/s00204-016-1866-9

Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T., & Harris, L. R. (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere, 36*(10), 2149-2173. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10133-3

Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., & Adams, W. J. (1997). The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere*, 667-749. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00195-1

Taiwo, A., & Chinyere, N. J. (2016). Sorption Characteristics for Multiple Adsorption of Heavy Metal Ions Using Activated Carbon from Nigerian Bamboo. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 39-48. doi:http://dx.doi.org/10.4236/msce.2016.44005

Tang, H., Zhou, W., & Zhang, L. (2012). Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. *Journal of Hazardous Materials, 209-210*, 218-225. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.010

Tarvainen, K., & Kanerva, L. (1999). Occupational dermatoses from plastic composites. *Journal of Environmental Medicine, 1*(1), 3-17. doi:https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1301(199901/03)1:1%3C3::AID-JEM4%3E3.0.CO;2-S

Teilmann, G., Juul, A., Skakkebæk, N. E., & Toppari, J. (2002). Putative effects of endocrine disrupters on pubertal development in the human. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*, 105-121. doi:https://doi.org/10.1053/beem.2002.0184

Tran, H. N., You, S.-J., & Chao, H.-P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 4*(3), 2671–2682. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009

Tran, H. N., You, S.-J., & Chao, H.-P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 4*(3), 2671–2682. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009

Tursi, A., Chatzisymeon, E., Chidichimo, F., Beneduci, A., & Chidichimo, G. (2018). Removal of Endocrine Disrupting Chemicals from Water: Adsorption of Bisphenol-A by Biobased Hydrophobic Functionalized Cellulose. *İnternational Journal of Environmental Research and Public Health, 15*(11), 2419. doi:https://doi.org/10.3390/ijerph15112419

UNEP, & WHO. (2013). *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals-2012.* United Nations Environment Programme and the World Health Organization. Retrieved from http://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/

UNEP, & WHO. (2013). *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals-2012.* United Nations Environment Programme and the World Health Organization. Retrieved from http://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/

Vandenberg, L. N., Colborn, T., Hayes, T. B., Heindel, J. J., & Jacobs, D. R. (2012). Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses . *Endocrine Reviews, 33*(3), 378–455. doi:https://doi.org/10.1210/er.2011-1050

Vandenberg, L. N., Colborn, T., Hayes, T. B., Heindel, J. J., Jacobs, D. R., Lee, D.-H., . . . Saal, F. S. (2012). Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses . *Endocrine Reviews, 33*(3), 378–455. doi:https://doi.org/10.1210/er.2011-1050

Vijayaraghavan, K., Padmesh, T., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-

parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials, 133*(1-3), 304-308. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016

Wang, C., Li, M., Chen, X., Wang, Q., Li, S., Liu, W., . . . Shi, X. (2024). Preparation of amino-functionalized triazine-based hyper-crosslinked polymer for efficient adsorption of endocrine disruptors. *Lin Hao b, Qiuhua Wu b,*, Xiaodong Shi, 266*(2), 125142. doi:https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125142

Wang, L., Wu, Z., Gong, M., Xu, Y., & Zhang, Y. (2020). Non-dietary exposure to phthalates for pre-school children in kindergarten in Beijing, China. *Building and Environment*. doi:https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106438

Wang, L., Wu, Z., Gong, M., Xu, Y., & Zhang, Y. (2020). Non-dietary exposure to phthalates for pre-school children in kindergarten in Beijing, China. *Building and Environment, 167*. doi:https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106438

Wang, W., Chen, H., & Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Separation and Purification Technology, 55*(2), 157-164. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.015

Wang, X., Zhao, K., Yang, B., Chen, T., Li, D., Wu, H., . . . Wu, X. (2016). Adsorption of dibutyl phthalate in aqueous solution by mesoporous calcium silicate grafted non-woven polypropylene. *Chemical Engineering Journal, 306*(15), 452-459. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.076

Wang, Z. (2015). Efficient adsorption of dibutyl phthalate from aqueous solution by activated carbon developed from phoenix leaves. *International Journal of Environmental Science and Technology , 12*.

Webber, T., & Chakkravorti, R. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AlChE Journal, 20*, 228-238.

Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal, 20*(2), 228-238. doi:https://doi.org/10.1002/aic.690200204

Weber, W. J., & Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Engineering Division, 89*, 31-60.

WHO, & UNEP. (2013). *State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012.* United Nations Environment Programme and the World Health Organization. Retrieved from http://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/

Wirasnita, R., Hadibarata, T., Yusoff, A. R., & Yusop, Z. (2014). Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Water, Air, & Soil Pollution, 225*.

Wolska, J., Kujawska, M., & Cyganowski, P. (2020). Selective sorption of diethyl phthalate on pH-responsive, molecularly imprinted polymeric adsorbents. *Separation Science and Technology, 55*(12). doi:https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1620778

Wypych, G. (2012). Plasticizers use and selection for specific polymers. *Handbook of Plasticizers*, 307-419.

Xu, L., Bai, T., Yi, X., Zhao, K., & Shi, W. (2023). Polypropylene fiber grafted calcium alginate with mesoporous silica for adsorption of Bisphenol A and Pb2+. *International Journal of Biological Macromolecules, 238*, 124131. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124131

Xu, Z., Zhang, W., Pan, B., & Jiang, Z. (2011). Treatment of aqueous diethyl phthalate by adsorption using a functional polymer resin. *Environmental Technology, 32*(2), 145-153.

doi:https://www.tandfonline.com/action/showCitFormats?doi=10.1080/09593330.2010.490854

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science, 209*, 172-184. doi:https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002

Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., & Nakasugi, O. (2001). Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *42*(4), 415-418. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00079-5

Yang, D., Yang, Y., Li, Y., Yin, S., Chen, Y., Wang, J., . . . Sun, C. (2019). Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop Combined with High Performance Liquid Chromatography for Analysis of 15 Phthalates in Water. *J. Instrum. Anal*. doi:https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0160

Yang, M., Park, M. S., & Lee, H. S. (2006). Endocrine Disrupting Chemicals: Human Exposure and Health Risks. *Journal of Environmental Science and Health, Part C, 24*(2). doi:https://doi.org/10.1080/10590500600936474

Yang, S., Gao, F., & Qu, J. (2010). A Study of Highly Crosslinked Epoxy Molding Compound and its Interface with Copper Substrate by Molecular Dynamic Simulations. Proceedings - Electronic Components and Technology Conference. doi:http://dx.doi.org/10.1109/ECTC.2010.5490895

Yao, Y., Xie, W., Shen, Y., Ning, K., Li, H., & Hu, X.-Y. (2023). Carbon felt tailored with artificial recognition elements: an effective membrane for bisphenol A adsorption and removal. *Journal of Materials Science, 58*, 18046–18059.

Ye, H., Zhao, B., Zhou, Y., Du, J., & Huang, M. (2021). Recent Advances in Adsorbents for the Removal of Phthalate esters from Water: material, modification, and application. *Chemical Engineering Journal, 419*, 128127. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128127

Yeşilkaya, E. (2008). Endokrin Bozucular. *Dergi Park*, 76 - 82.

Yeşilkaya, E. (2008). Endokrin Bozucular. *Dergi Park*, 76-88.

Yeşilova, E. (2019). *Tetrasiklin Baskılanmış Nanopartikül Gömülü Kriyojel Sentezi, Karakterizasyonu Ve Adsorpsiyon Parametrelerinin İncelenmesi.* Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yuan, S. Y., Liu, C., Liao, C. S., & Chang, B. V. (2002). Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere*, 1295–1299. doi:https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00495-2

Zahoor, M. (2011). *Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon Ve Adsorpsiyonmembran Hibrid Sistemleri İle Sulardan Uzaklaştırılması.* İstanbul: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zeldowitsch, J. (1934). Adsorption site energy distribution. *Acta Physico-Chimica URSS, 1*, 961-973.

Zeng, F., Cui, K., Xie, Z., Wu, L., Luo, D., Chen, L., . . . Sun, G. (2009). Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials, 164*(2-3), 1171-1178. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.029

Zhang, M., Ying Cong, Y. S., & Liu, B. (2010). A direct competitive enzyme-linked immunosorbent assay by antibody coated for diethyl phthalate analysis. *Ying Cong, Yali Sheng, Bolin Liu, 406*(1). doi:https://doi.org/10.1016/j.ab.2010.06.040

Zhao, C., Wei, Q., Yang, K., Liu, X., Nomizu, M., & Nishi, N. (2004). Preparation of porous polysulfone beads for selective removal of endocrine disruptors. *Separation and Purification Technology, 40*(3), 297-302. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.007

Zhao, G., Wang, C., Kang, M., Hao, L., Liu, W., Wang, Z., . . . Wu, Q. (2024). Construction of magnetic azo-linked porous polymer for highly-efficient enrichment and separation of phenolic endocrine disruptors from environmental water and fish. *Food Chemistry, 445*, 138698. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138698

Zhao, R.-S., & Xia Wang, J.-P. Y. (2010). Highly sensitive determination of tetrabromobisphenol A and bisphenol A in environmental water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Sep Sci, 33*(11), 1652–1657. doi:https://doi.org/10.1002/jssc.201000010

Zhao, X.-K., Yang, G.-P., Wang, Y.-J., & Gao, X.-C. (2003). Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215–220. doi:https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00344-7

Zhu, H., Chen, T., Liu, J., & Li, D. (2018). Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers. *Royal Society of Chemistry, 5*, https://doi.org/10.1039/C7RA11964J. doi:https://doi.org/10.1039/C7RA11964J

Zhuang, S., Zhu, X., & Wang, J. (2020). Adsorptive removal of plasticizer (dimethyl phthalate) and antibiotic (sulfamethazine) from municipal wastewater by magnetic carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids, 319*(1). doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114267

Zoeller, R. T., Brown, T. R., Doan, L. L., Gore, A. C., Skakkebaek, N. E., Soto, A. M., . . . Saal, F. S. (2012). Endocrine-disrupting chemicals and public health protection: a statement of principles from The Endocrine Society. *Endocrinology*, 4097–4110. doi:https://doi.org/10.1210/en.2012-1422

Zuo, H., Lin, Y., Ma, X., Feng, Y., & Qiuhong. (2019). Preparation of a Novel Restricted Access Material Combined to Core-Shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers for Determination of Dimethyl phthalate in Soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal , 28*(6), 529-546. doi:https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1633272