



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



# **BİSFENOL A'NIN SULU ORTAMDAN HİDROJELLERLE ADSORPSİYONU**

---

**SELİN BEŞLER**  
520410007

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Kimya Programı

**DANIŞMAN**  
Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

**EŞ-DANIŞMAN**  
Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2013



**MARMARA UNIVERSITY  
INSTITUTE FOR GRADUATE  
STUDIES IN PURE AND APPLIED  
SCIENCES**



**ADSORPTION OF BISPHENOL A FROM  
AQUEOUS SOLUTION USING  
HYDROGEL**

---

**SELİN BEŞLER**  
520410007

**MASTER THESIS**  
Department of Analytical Chemistry

**ADVISOR**  
Doc. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

**CO- ADVISOR**  
Doc. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

ISTANBUL, 2013

# MARMARA ÜNİVERSİTESİ

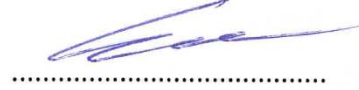
## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Selin BEŞLER'in "Bisfenol A'nın Sulu Ortamdan Hidrojellerle Adsorpsiyonu" başlıklı tez çalışması, 19 Nisan 2013 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

### Jüri Üyeleri

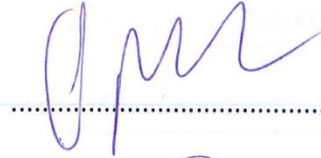
Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU  
Marmara Üniversitesi

(Danışman)




Yrd. Doç. Dr. Gülbin ERDOĞAN  
Marmara Üniversitesi

(Üye)



Yrd. Doç. Dr. Sabahattin DENİZ  
Marmara Üniversitesi

(Üye)

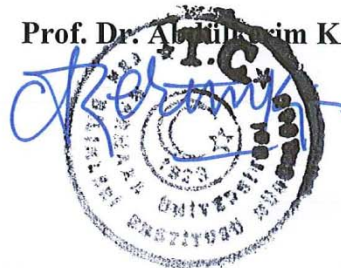


### ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/05/2013 tarih ve 2013/10-02 sayılı kararı ile Selin BEŞLER'in Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Ali İbrahim KAR



# ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiş ve FEN-C-YLP 101011-0292 no'lu proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış oldukları teorik bilgiler ve deneysel katkılar ile bana yol gösteren, bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan tez danışmanlarım **Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU** ve **Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'** a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca gösterdiği yardım, anlayış ve birçok durumda engin tecrübelerinden yararlandığım **Araştırma Görevlisi Doktor Soner ÇUBUK** ve , **Araştırma Görevlisi Doktor Melike FIRLAK'a** ve tüm Marmara Üniversitesi Analitik Kimya Bölümü çalışanlarına,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan canım **AİLEM'e**,

Teşekkürlerimi sunarım.

**Mart 2013**

**Selin BEŞLER**

---

# İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER .....	ix
TABLolar .....	x
<b>BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Tezin Amacı .....	1
<b>BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>3</b>
<b>II.1. BİSFENOL A (BPA).....</b>	<b>3</b>
II.1.2. Bisfenol A 'nın Zararları .....	4
II.1.3. Bisfenol A'nın Kullanım Alanları .....	4
II.1.4. Bisfenol A'nın Uzaklaştırma Yöntemleri .....	6
II.1.5. BPA'nın Uzaklaştırılması ile ilgili Literatür Çalışması.....	8
<b>II. 2 HİDROJELLER.....</b>	<b>10</b>
<b>II.3. ULTRAVİYOLE-GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON</b> <b>SPEKTROSKOPİSİ .....</b>	<b>13</b>

<b>II.4. ADSORPSİYON.....</b>	<b>18</b>
<b>II.4.1 Adsorpsiyon İzotermi .....</b>	<b>19</b>
<b>II.4.1.1 Langmuir İzotermi .....</b>	<b>20</b>
<b>II.4.1.2. Freundlich İzotermi .....</b>	<b>20</b>
<b>BÖLÜM III. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>23</b>
<b>III.1. KULLANILAN CİHAZLAR .....</b>	<b>23</b>
<b>III.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....</b>	<b>24</b>
<b>III.3. HİDROJELLERİN SENTEZİ.....</b>	<b>26</b>
<b>III.4. HİDROJELLERİN YIKANMASI .....</b>	<b>26</b>
<b>III. 5 HİDROJELLERİN EKSTRAKSİYON İLE JEL YÜZDESİ TAYİNİ .....</b>	<b>26</b>
<b>III.6. ŞİŞME ÖLÇÜMLERİ .....</b>	<b>27</b>
<b>III.6.1. Asit ve baz çözeltilerinin hazırlanması .....</b>	<b>28</b>
<b>III.7 BİSFENOL A ADSORPSİYONU DESORPSİYONU .....</b>	<b>28</b>
<b>BÖLÜM IV. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>31</b>
<b>IV.1. HİDROJELLERİN SEÇİMİ .....</b>	<b>31</b>
<b>IV.2. AĞIRLIKÇA YÜZDE ŞİŞME.....</b>	<b>32</b>
<b>IV.2.1 Sıcaklık ve pH değişimine bağlı şişme .....</b>	<b>32</b>
<b>IV.2.2 Sıcaklık değişimine bağlı şişme.....</b>	<b>33</b>
<b>IV.2.3 pH değişimine bağlı şişme .....</b>	<b>33</b>

<b>IV 3 BİSFENOL A(BPA)'NİN ADSORPSİYONU .....</b>	<b>34</b>
<b>IV.3.1 BPA'nin Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi .....</b>	<b>34</b>
<b>IV.3.2. BPA'nin Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....</b>	<b>35</b>
<b>IV.3.3 BPA'nin Adsorpsiyonuna Çalkalama Hızının Etkisi.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.3.4 BPA'nin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi .....</b>	<b>36</b>
<b>IV.3.5 BPA'nin Adsorpsiyonuna CTAB Miktarının Etkisi.....</b>	<b>37</b>
<b>IV.3.6 BPA'nin Adsorpsiyonuna Başlangıç KonsantrasyonuEtkisi.....</b>	<b>38</b>
<b>IV. 4 DESORPSİYON.....</b>	<b>39</b>
<b>IV. 4 1 Desorpsiyon Reaktifinin Belirlenmesi.....</b>	<b>39</b>
<b>IV. 4.2 Desorpsiyon Reaktifinin Oranının Belirlenmesi.....</b>	<b>40</b>
<b>V. 4.3 Tekrar Kullanılabilirlik .....</b>	<b>40</b>
<b>IV 5 LOD VE LOQ HESAPLAMALARI .....</b>	<b>41</b>
<b>IV.6. BPA ADSORPSİYONUNUN FREUNDLİCH VE LANGMUIR İZOTERMLERİNE UYGULANABİLİRLİĞİ.....</b>	<b>41</b>
<b>BÖLÜM V SONUÇLAR .....</b>	<b>43</b>
<b>V.1. HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU .....</b>	<b>43</b>
<b>V.2. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) .....</b>	<b>45</b>
<b>V.3 SEM ANALİZLERİ.....</b>	<b>46</b>
<b>V.4 SON DEĞERLENDİRMELER.....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	

## ÖZET

### BİSFENOL A’NIN SULU ORTAMDAN HİDROJELLERLE ADSORPSİYONU

Hidrojeller çapraz bağlı, hidrofilik yapılı polimerlerdir. Su ve diğer çözeltilerde çözünmezler fakat şişerler. Şişmiş halde yumuşak ve elastik yapıya sahip olmaları nedeniyle canlı dokulara benzemektedirler ve böylece çevresel şartlara da uyumluluk bakımından üstün bir yeteneğe sahiptirler.

Hidrojellerin jel yüzdeleri ve kuru jellerin denge şişme değerleri (%) araştırılmıştır. Sentezlenen 4 çeşit hidrojinin zamana karşı şişme davranışları oda sıcaklığında (25°C) incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda tüm hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla arttığı ve 24 saat civarında sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir.

Bu çalışmada, Bisfenol A'yı (BPA) uzaklaştırmak için monomer olarak 4-Akrilomorfolin (4-AcM) ve çapraz bağlayıcı olarak polietilenglikol diakrilattan (PEG-DA) farklı oranlarda içeren hidrojeller UV ile sertleştirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen hidrojellerin şişme davranışları ve yüzde şişme değerlerinin zaman, sıcaklık ve pH'a bağlı değişimleri incelenmiştir. Hidrojeller termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskopi (SEM) teknikleri ile karakterize edilerek, maksimum adsorpsiyon, pH, süre, başlangıç konsantrasyonu, tekrar kullanılabilirlik gibi parametreler incelenip optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon izotermleri hesaplanarak özderişiklendirme çalışmaları yapılmıştır.

Sentezlenen hidrojelle BPA'nın adsorpsiyonunun pH 8'de ve oda sıcaklığında maksimum değerlere ulaştığı gözlemlenmiştir.

**Mart, 2013**

**Selin BEŞLER**

## **ABSTRACT**

### **ADSORPTION OF BISPHENOL A FROM AQUEOUS SOLUTION USING HYDROGEL**

Hydrogels are cross-linked and hydrophilic structured polymers. They don't dissolve water or other solutions, but they swell. They resemble vital tissues because of being soft and elastic structures in the act of swelling. Therefore, they have outstanding abilities in point of compatibility to environmental circumstances.

In this study, the hydrogels having different compositions which include 4- 4-Acryloylmorpholine (4-AcM), acrylic acid (A.A), polyethylene glycol diacrylate (PEG-DA) and photoinitiator (IRGACURE-184) were prepared by polymerizing with UV radiation.

Gel percent of the hydrogels and equilibrium swelling values of dry gels (%) were investigated. The swelling behaviors against temperature of synthesized four different type hydrogels were investigated at room temperature (25°C). At the result of the investigation, it was observed that the swelling values of all hydrogels were increased with time and reached a constant value after approximately 24 hours.

In this study, the hydrogels which include different proportions of 4-Acryloylmorpholine (4-AcM) as monomer and polyethylene glycol diacrylate (PEG-DA) as cross-linker were prepared by UV-curing method to remove Bisphenol A (BPA). The swelling behaviors and variations of percent swelling values as to time, temperature and pH of the obtained hydrogels were investigated. Parameters such as maximum adsorption, pH, duration, starting concentration and reusability were observed and optimum conditions were determined by characterizing the hydrogels with thermal gravimetric analyse (TGA) and scanning electron microscope (SEM) methods. Preconcentration studies were performed by calculating adsorption isotherms from obtained results.

It was observed that adsorption of BPA reached maximum value at pH 8 and room temperature with synthesized hydrogel.

**March, 2013**

**Selin BEŞLER**

## SEMBOLLER

- A** : Absorbans
- a** : İzoterm sabiti
- b** : İzoterm sabiti
- c** : Absorplanan madde konsantrasyonu
- d** : Adsorpsiyon tabakasının kalınlığı
- I** : Çıkan ışığın şiddeti
- I<sub>0</sub>** : Gelen ışığın şiddeti
- k** : Adsorpsiyon katsayısı (Adsorplanan maddenin türüne ve ışık yoluna bağlı bir sabit)
- k<sub>1</sub>** : Adsorpsiyon orantı katsayısı
- k<sub>2</sub>** : Desorpsiyon orantı katsayısı
- m** : Adsorban madde miktarı
- n** : İzoterm sabiti
- P** : Basınç
- S** : Adsorpsiyon yapan toplam yüzey
- W<sub>0</sub>** : Hidrojelin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığı
- w<sub>t</sub>** : Hidrojelin belirli t anındaki ağırlığı
- y** : Adsorbanın birim kütlesi alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı
- θ** : Adsorban madde ile kaplanan yüzey kesri

## KISALTMALAR

<b>4-AcM</b>	: 4 Akrilomorfolin
<b>AAc</b>	: Akrilik asit
<b>AIBN</b>	: Azobisizobutironitril
<b>BPA</b>	: Bisfenol A
<b>cm</b>	: santimetre
<b>CTAB</b>	: Cetyl trimetilamonyum bromid
<b>EDMA</b>	: Etilen glikol metakrilat
<b>FTIR</b>	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
<b>g</b>	: gram
<b>HEMA</b>	: 2-Hidroksietil Metakrilat
<b>IPN</b>	: İç içe geçmiş polimerik hidrojeller
<b>kg</b>	: kilogram
<b>MAA</b>	: Metakrilik Asit
<b>MIP</b>	: Baskılanmış Moleküler Polimerler
<b>mg</b>	: miligram
<b>PEGDA</b>	: Polietilenglikoldiakrilat
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termal Gravimetrik Analiz
<b>TRIM</b>	: Trimetilolpropan Trimetilakrilat
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>VPY</b>	: 4-Vinilpiridin

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil II.1 Bisfenol A'nın genel yapısı .....	3
Şekil II. 2. BPA'nın oluşum reaksiyonu .....	3
Şekil II 3 4-Akrilomorfolin.....	7
Şekil II.4 Hazırlanan çapraz bağlı hidrojelın muhtemel yapısı .....	12
Şekil II.5 UV-Görünür bölge spektrofotometresinin şekli.....	13
Şekil II.6 Adsorpsiyon sırasındaki yansıma ve kayıplar .....	17
Şekil II.7 5 Tip Adsorpsiyon İzotermi .....	19
Şekil III.1BPA'nın Adsorpsiyon Spektrumu.....	29
Şekil III.2BPA'nın Kalibrasyon Eğrisi.....	29
Şekil IV.1 Hidrojellerin sıcaklık ve pH değişimine bağlı % şişme .....	32
Şekil IV.2 Hidrojellerin sıcaklık değişimine bağlı ağırlıkça % şişmeleri.....	33
Şekil IV.3 Hidrojellerin pH değişimine bağlı ağırlıkça % şişmeleri .....	34
Şekil IV.4 Sürenin BPA adsorpsiyona etkisi .....	35
Şekil IV 5 pH'ın BPA adsorpsiyonuna etkisi .....	35
Şekil IV 6 Çalkalama hızının BPA adsorpsiyonuna etkisi .....	36
Şekil IV 7 Sıcaklığın BPA adsorpsiyonuna etkisi .....	37
Şekil IV.8 CTAB oranının BPA adsorpsiyona etkisi.....	37
Şekil IV.9 Başlangıç konsantrasyonun BPA adsorpsiyonuna etkisi.....	38
Şekil IV.10 BPA Desorpsiyon reaktifi belirlenmesi.....	39
Şekil IV.11 BPA desorpsiyonuna Metanol asetik asit oranının etkisi .....	40
Şekil IV.12 Hidrojellere BPA adsorpsiyonu için Freundlich izotermi .....	42
Şekil IV.13 Hidrojellere BPA adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	42
Şekil V.1 Akrilomorfolin esaslı hidrojelın FT-IR spektrumu .....	44
Şekil V.2 Hidrojelin TGA görüntüsü .....	45
Şekil V.3 Hidrojellere ait SEM fotoğrafı .....	46

## TABLO LİSTESİ

	<b>SAYFA</b>
<b>Tablo III.1.</b> Sentezlenen hidrojellerin kompozisyonu.....	26
<b>Tablo III.2</b> Hidrojellerin jelasyonu .....	27
<b>Tablo III.3</b> Hidrojellerin ağırlıkça % şişmeleri .....	28
<b>Tablo IV.1</b> Sentezlenen jellerin ağırlıkça yüzde şişmesi.....	31
<b>Tablo IV.2</b> BPA adsorpsiyonu yapmış hidrojellerin tekrar kullanılabilirliği.....	41
<b>Tablo IV.3</b> 0,5 ppm BPA değerleri.....	41

# 1. GİRİŞ

## 1.1. TEZİN AMACI

Bisfenol A (BPA) polikarbonatlar, fenolik reçineler ve epoksi reçinelerin üretiminde önemli bir başlangıç maddesidir. Dolayısıyla kullanım alanı oldukça geniştir. BPA'nın diyabet, obezite, kalp hastalıkları, astım, karaciğer hasarı, meme ve prostat kanseri gibi pek çok hastalığa sebep olduğu bilinmektedir. İnsan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri dünya üzerinde geniş tartışma yaratmıştır. Bu tartışmalar sonucunda 2008'de Kanada'da bebek mamaları ve biberonlarda BPA'nın kullanımının yasaklamasının ardından, Danimarka'da da biberonlarda bu maddenin kullanımını yasaklanmıştır. En son olarak Türkiye'de biberon gibi bebek beslenmesinde kullanılan polikarbonat malzemelerin üretiminde Bisfenol A'nın kullanımını yasaklanmıştır. Çeşitli zararlarından dolayı BPA'yı uzaklaştırmak için birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal prosesler, kimyasal oksidasyon, ozonizasyon, adsorpsiyon gibi metotlar mevcuttur. Kullanılan bu yöntemler yüksek maliyetleri ve işlem sonrasında bıraktıkları zararlı atıklarından dolayı tercih edilmemektedir.

Bu çalışmanın amacı, BPA'yı sulu çözeltilerden yeni bir adsorban yardımıyla uzaklaştırmak için, monomer olarak farklı oranlarda 4-Akrilomorfolin (4-AcM) ve çapraz bağlayıcı olarak farklı oranlarda polietilenglikol diakrilat (PEG-DA) içeren hidrojelere UV ışınları yardımıyla polimerleştirme yöntemiyle hazırlamaktır. Sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları ve yüzde şişme değerlerinin zaman, sıcaklık ve pH'a bağlı değişimleri incelenmiştir.

Bu tezde hidrojelere termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskopi (SEM) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon, pH, süre, başlangıç konsantrasyonu, tekrar kullanılabilirlik gibi parametreler incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir.

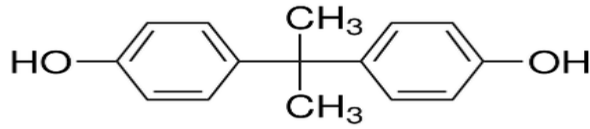


## BÖLÜM II.

### GENEL BİLGİLER

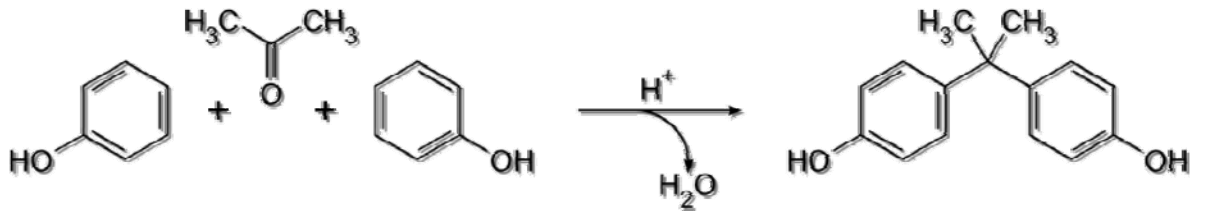
#### II.1. BİSFENOL A (BPA)

İki fenol ve bir aseton molekülünün birleşmesinden oluşmuş bir organik bileşiktir. Sudaki çözünürlüğü oldukça az buna rağmen organik çözücülerde iyi çözünebilen, renksiz katı bir maddedir[1].



Şekil II.1 Bisfenol A'nın genel yapısı

Şekil II. 2'de de görüleceği üzere BPA'nın sentezi sırasında 2 mol fenol ve 1 mol aseton kullanılmaktadır ve bu reaksiyon gerçekleşirken 1 mol su açığa çıktığı gözlemlenmektedir.



Şekil II. 2. BPA'nın oluşum reaksiyonu

BPA'nın saf halinin görünüşü şeffaf olup küçük pulcuklar halindedir. Erime noktası 153 °C, kaynama noktası ise 398 °C olan BPA'nın sudaki çözünürlüğü ise 120 mg/L olarak bilinmektedir [1].

## **II.1.2. BİSFENOL A’NIN SAĞLIĞA ZARARLARI**

Bisfenol-A (BPA) hakkında son dönemlerde birçok araştırma yapılmıştır ve bu araştırmalar sonucunda elde edilen bulgular Bisfenol-A’nın insan sağlığını olumsuz etkilediği yönündedir. BPA endokrin bozucu kimyasal [1] olduğu belirlenmiş, prostat ve meme bezleriyle kızlarda erken ergenlik gibi etkilerinin olabileceğine, diyabet, obezite, kalp hastalıkları, karaciğer hasarı, meme ve prostat kanseri gibi pek çok hastalıkla ilişkilendirildiğine dair çalışmalar bulunmaktadır [1].

Kadınlarda ve erkeklerde seks hormonlarında olumsuz etkilere sebebiyet vermektedir. Kız çocuklarında erken buluş, erkeklerde sertleşme, erken boşalma ve kısırlık gibi problemlere yol açmaktadır. BPA'nın öğrenme ve davranış üzerine de olumsuz etkileri var, saldırganlığı artırdığı ve öğrenmeyi güçleştirdiği iddia edilmektedir. Eşcinsellik, obezite, diyabet, astım, kalp-damar hastalıkları, kadınlarda meme, erkeklerde prostat kanseri BPA ile ilişkilendirilen hastalıklardan bazılarıdır. En korkutucu olan ise BPA'nın genler üzerine olan etkilerinin sonraki nesilde daha belirgin ortaya çıkması ihtimalinin olmasıdır.

## **II.1.3 BİSFENOL A’NIN KULLANIM ALANLARI**

Başka kimyasallarla kombine olarak plastik yapımında uzun süredir kullanılan BPA’nın kullanım alanı PVC plastik ve PVC pencerelerden, gıda saklama poşetlerine, diş dolgu ve tıbbi malzemelerinden bebek biberonlarına kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Ayrıca konservelerin büyük bir kısmı BPA içermektedir[2], özellikle yağlı yiyecekler (ton balığı, somon, Hindistan cevizi, kremalı hazır çorbalar...) ve asitli gıdalar (domates ürünleri ve bazı içecekler) yüksek miktarda BPA içerir. Kullanım alanının bu kadar geniş olması sebebiyle de insanların BPA teması artmaktadır. Özellikle sıcak yaz aylarında 50–70°C varan sıcaklıkta nakliye veya depolama sırasında güneş altında, yüksek sıcaklıklarda bekletilen plastik şişe ve kaplardaki, asitli ve diğer içeceklere, plastikten ayrılan kimyasallarla karışmaktadır.

BPA bebeklerin bağışıklık ve gelişim sistemini etkileyebildiği, tümör gelişimine sebep olduğu araştırılmaktadır. Bu zararlı etkilerinden dolayı BPA’yı ilk yasaklayan

ülke Kanada olmuştur. Bisfenol A maddesinin sıcakla birleştiğinde kansere neden olduğu yolunda bilgiler gündeme gelince Kanada hükümeti, bu tür biberonların satışlarını yasaklamıştır. Kanada'yı takiben ABD'de altı üretici firma Amerikan pazarında sattıkları ürünlerde BPA maddesini kullanmayı bırakmıştır. Avrupa Parlamentosu biberonlar, sert-sağlam su ve gıda kapları ve benzeri mutfak malzemelerinde de bulunan Bisfenol A maddesinin yasaklanması için çağrıda bulunmuştur[3]. Buna göre Avrupa Birliği üyesi ülkelerde Bisfenol A içeren biberon üretimi durdurulacak, satışı ve ihracatına da gelecek tamamen son verilecekti. Bütün bu gelişmelerin ardından Türkiye'de de Tarım ve Köy işleri Bakanlığı, AB ile paralel olarak, biberon gibi bebek beslenmesinde kullanılan polikarbonat malzemelerin üretiminde Bisfenol A'nın (BPA) kullanımını yasakladı.

Üretiminin hızla artması ve insan sağlığına olan bu olumsuz etkilerinden dolayı bisfenol A'nın uzaklaştırılması önem kazanmaktadır

Yapılan literatür çalışmalarında bisfenol A (BPA)'nın hidrojellerle uzaklaştırılmasına dair baskılanmış moleküler polimerlerle (MIP) seçimli olarak uzaklaştırıldığı az sayıda kaynaklarda rapor edilmiştir [2-4].

Literatür taramasında elde edilen bulgularda özellikle UV ışınları yardımıyla sertleştirilerek hazırlanan hidrojellerin diğer uzaklaştırma yöntemlerinden birçok üstünlüğü olduğu tespit edilmiştir. Bunlar;

- % 100 reaktif bileşenlerden (uçucu solventsiz) oluştuğu için çevre kirliliği en az düzeyde olması
- Sertleşme işlemi çok kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden hidrojellerin kalınlığı değişiklik göstermemesi
- Elde edilen filmlerin, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençlerinin yüksek olması
- UV ışınları ile sertleştirilen hidrojellerde, sertleşme olayı genellikle radikal mekanizma üzerinden ilerlemesi ve polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük boyutlarına ulaşması bunun sonucu olarak üretimin çok hızlı ve yüksek kapasitede olması
- Düşük sıcaklıklarda rahatlıkla çalışılabilmesi

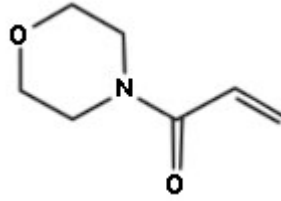
- Uygulamada çözücü açığa çıkmadığından solvent buharlarında olduğu gibi açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması ya da yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek olmaması. Bu nedenle toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşük olması gibi açıklanabilir[5].

#### **II.1.4. BİSFENOL A’NIN UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ**

Aseton ve fenolün asit katalizlenmiş kondenzasyonu ile üretilen BPA polikarbonatlar fenolik reçineler ve epoksi reçinelerin üretiminde önemli bir başlangıç maddesidir[2]. Bisfenol A genel olarak polyester üretimi, termal kâğıt üretimi, kasa fişleri, günlük hayatta kullandığımız PVC plastik ve PVC pencereler, kompakt disk, toz boya, mobil telefonlar, su ısıtıcıları, diş dolgu ve tıbbi malzemelerde, su ve süt şişesi, bebek biberonu, otomotiv parçaları, polikarbonat plastikler, gıda saklama poşetleri, lastik ve poliamid sanayinde kullanılır [6]. Üretimi, işlenmesi ve geri dönüşümü sırasında göl ve nehirlere karışarak suları kirletebildiği gibi plastiklerin uzun süre kullanımı ya da yüksek sıcaklığa maruz kalması sonucuyla sağlığı da olumsuz etkilemektedir.

Bu nedenle sudan BPA’nın ekonomik bir şekilde uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Bisfenol A’nın kullanım alanının geniş olması ve zararlı etkilerinden dolayı BPA’yı uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal prosesler [7], kimyasal oksidasyon [8], ozonizasyon[9], adsorpsiyon[10] gibi metotlar mevcuttur. Bu metotların yanında moleküler baskılı polimerler de BPA uzaklaştırmasında kullanılan materyallerdir. Polimerik adsorbanların çevresel atık bırakmama, kompleksleştirici ajan sayesinde belli bir materyale karşı seçicilik sağlayabilme ve mekanik dayanıklılıklarının fazla olması gibi birçok avantajı vardır. Bu çalışmada sentezlenen hidrojel çapraz bağlı, hidrofilik yapı polimerik adsorbanlardır. Su ve diğer çözeltilerde çözünmezler fakat şişerler. Şişmiş halde yumuşak ve elastik yapıya sahip olmaları nedeniyle canlı dokulara benzemekte ve böylece çevresel şartlara da uyumluluk bakımından üstün bir yeteneğe sahiptirler. Hidrojeller çözeltilerde pH, sıcaklık, elektriksel alan ve iyonik kuvvet gibi değişimlere karşı duyarlıdırlar.

Literatürde BPA'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında genellikle 4-vinil piridin kullanılmıştır. Bu çalışmada ise yapısal kararlılığı, yüksek aktivitesi gibi özelliklerinden dolayı 4-Akrilomorfolin tercih edilmiştir. Şekil II.3'te molekül yapısı verilen 4-Akrilomorfolin (4-AcM) iyi bilinen amfilik biyouyumlu bir monomerdur. 4-AcM organik ve sulu çözeltilerde geniş bir oranda çözünebilen disüstitüe akrilamid türevidir. 4-AcM hidrofilik özelliği ile polimerik ağı su moleküllerine benzerliğini artırarak polimerik ağ içine suyun nüfuz etmesini kolaylaştırır, böylece şişme oranını geliştirebilir[11]. Dolayısıyla da sulu ortamdan BPA'nın uzaklaştırılmasına imkân sağlayabileceği düşünülmüştür.



**Şekil II 3** 4-Akrilomorfolin

4-AcM, karakteristik amin kokusuyla renksiz, akışkan, higroskopik bir sıvıdır. Düşük buhar basıncı ve düşük viskoziteye sahiptir. 4-AcM, siklik bir yapı içerisine ilave edilen bisüstitüe amid grubuna sahiptir. Bu özelliğinden dolayı, akseptör olarak davranarak hidrojen bağları yapmayı sağlar. Bu bağlar sayesinde de BPA'nın adsorpsiyonunda önemli rol oynayacağı düşünülmüştür.

Yapılan literatür çalışmalarında bisfenol A (BPA)'nın hidrojellerle uzaklaştırılmasına dair bir çalışmaya rastlanılmamıştır ama baskılanmış moleküler polimerlerle (MIP) Bisfenol A'nın tanınabildiği bazı kaynaklarda belirtilmiştir[2-4]. Elde edilen kaynaklarda BPA'nın uzaklaştırılmasında MIP'lerin daha iyi sonuç verdiği rapor edilmiştir.

Yapılan çalışma iki basamaktan oluşturmaktadır. İlk basamak bisfenol A'yı adsorblayabilecek hidrojellerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesidir. İkinci basamak ise bu jellerin BPA'yı adsorpsiyonu için uygun koşulların belirlenmesidir.

## II.1.5. BPA’NIN UZAKLAŞTIRILMASI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Haruyo Sanbe ve Jun Haginaka tarafından hazırlanan “Uniformly sized molecularly imprinted polymers for bisphenol A and b-estradiol: retention and molecular recognition properties in hydro-organic mobile phases” adlı çalışmada sentezlenen baskılanmış polimerlerde kalıp molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcıların miktarlarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Diğer bir yandan da kalıp molekül olarak kullanılan BPA yerine  $\hat{\alpha}$ - estradiol de denenmiştir.  $k_{\text{imprinted}}/k_{\text{non-imprinted}}$  şeklinde hesaplanan seçicilik faktörünün BPA, BPA baskılanmış 4-VPY/co-EDMA için en yüksek değeri 9,4;  $\hat{\alpha}$ - estradiol baskılanmış 4-VPY/co-EDMA için en yüksek değerinin 2,4 olduğu tespit edilmiş ve bu farklılığın BPA’nın fenol gruplarının MIP’nin pridil gruplarıyla etkileşimlerinden kaynaklanabileceği rapor edilmiştir.  $\hat{\alpha}$  –Estradiol’de bunu yapabilecek sadece tek bağ olması bu sonucu ortaya çıkarmıştır[13]. Bu çalışmada metakrilik asitin(MAA) uygun bir fonksiyonel monomer olmadığı belirtilmiştir. Bunun sebebi MAA ve BPA arasındaki zayıf H bağlarının olabileceği sonucuna varıldığı rapor edilmiştir. Hazırlanan MIP’ler arasında BPA için alıkonma ve seçicilik bakımından en yüksek olan 4-VPY olarak belirlenmiştir[13].

Mar’ia C. Moreno-Bondi ve arkadaşlarının “Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers for bisphenol A” adlı çalışmalarında ise MIP’nin seçiciliği üzerine altı faktörü incelemiştir. Bu faktörler; kalıp molekül miktarı, fonksiyonel ve çapraz bağlayıcı monomerlerin oranı, polimerizasyon metodu (sıcaklık ya da UV) ve projenik çözeltilinin çeşidi olarak belirlenmiştir. Kullanılan monomerlerden 4 VPY(4-vinilpiridin) MAA (metakrilik asit)’ten daha uygun bulunmuştur. Çapraz bağlayıcılardan EDMA (Etilen glikol metakrilat) ve TRIM(trimetilolpropan trimetilakrilat) arasında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Polimerleşme açısından düşük sıcaklıkta UV uygulaması en verimli yöntem olarak tespit edilmiştir.

Bin Lu ve arkadaşlarının yaptığı “Molecularly imprinted polymer microspheres enhanced biodegradation of bisphenol A by acclimated activated sludge” isimli çalışmada da sentezlenen MIP’nin adsorpsiyon verimine sıcaklık, su banyosundaki

çalkalama hızı ve pH değerlerinin etki araştırılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda 150 rpm karıştırma hızında, 35 °C’de pH 7’de maksimum adsorpsiyona ulaşıldığı rapor edilmiştir[14].

Akihiko Sakurai ve arkadaşlarının “Removal of bisphenol A by polymerization and precipitation method using *Coprinus cinereus* peroxidase” adlı çalışmalarında BPA’nın polimerlerle uzaklaştırmasında pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı ve sıcaklık değerlerinin etkisi incelenmiştir. Araştırma sonunda pH’nin artmasıyla BPA adsorpsiyonunun artış gözlendiği ve pH 10’da maksimum değere ulaştığı fakat pH 11’de ani bir düşüş gözlendiği rapor edilmiştir. Bu sebeple en uygun pH değerinin 9 ile 10 arası olduğu tespit edilmiştir. 0 °C ile 60 °C arasında yapılan denemelerde BPA adsorpsiyonunun 40°C’de gözlenen küçük değişim dışında sabit kaldığı belirtilmiştir[15].

Wenlu Guo ve arkadaşlarının yaptığı “Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites” isimli çalışmada sulu çözülden seçimli bir şekilde BPA adsorpsiyonu için kaolinite / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tabanlı manyetik MIP’ler sentezlenmiş. Sentezlenen bu MIP’lerin BPA adsorpsiyonuna pH’ın, BPA’nın başlangıç konsantrasyonu, kontakt süresi ve sıcaklığın etkisi kesikli deneylerle incelenmiştir. pH denemesinde 2 ile 7 arasında pH değerlerinden çok fazla etkilenmediği fakat 7 ile 10 arasında BPA’nın pK<sub>a</sub> değerinin 10,23 olmasından dolayı ani bir şekilde düştüğü rapor edilmiştir [16].

Jiang-hua Zhang ve arkadaşlarının “Selective solid-phase extraction of Bisphenol A using molecularly imprinted polymers and its application to biological and environmental samples “ adlı makalede 250 mL’lik erlen de kalıp materyal olacak BPA çeşitli miktarlarda BPA, monomer 6 mmol 4-VP, çapraz bağlayıcı olarak 12 mmol TRIM ve radikal başlatıcı olarak 40 mg AIBN 128 mL (3:7 / v:v) asetonitril ve toluen karışımında çözülmüş ultrasonic banyoda 5 dakika çalkalanmış. Polimerizasyon 65 ° C’de 24 saatte gerçekleşmiştir. Polimerizasyon gerçekleştikten sonra 9/1 oranında metanol / asetik asit karışımında kalıp molekül uzaklaştırılmıştır. Beş kez asetonitril ile yıkama işlemi gerçekleşmiştir. Ardından 25 ° C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu çalışmada çeşitli çevresel ve biyolojik atıklarda sentezlenen MISPE sorbent direkt olarak kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada bütün kompleks atıklar için yüksek seçiciliğe sahip olabileceği belirtilmiştir[17].

## II. 2 HİDROJELLER

Hidrojeller, çok miktarda su veya biyolojik sıvıları absorblayabilen, üç boyutlu hidrofilik polimerik ağ şeklindeki yapılardır. Hidrojellerin hazırlanmasında bir ya da daha çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu kullanılır. Hidrojellerin kontakt lens biyosensörler için membran, yapay deri materyali ve ilaç salınım sistemleri gibi geniş alanlarda kullanılmasının sebebi yüksek biyouyumlulukları olarak açıklanmaktadır. Aynı zamanda ana zincirler arasındaki kimyasal ve fiziksel bağların varlığı içine atılan sıvıda çözünmesini engeller[18].

Hidrojeller; hazırlama yöntemi, iyonik yük veya fiziksel yapılarına bağlı olarak sınıflandırılırlar. Hazırlama yöntemine göre; homopolimer, kopolimer, çoklupolimer ve IPN (interpenetrating network=birbirinin içine girmiş ağ yapılar ) olarak dörde ayrılır. Homopolimer hidrojeller tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşurlar. Kopolimer hidrojeller ise iki monomerin çapraz bağlanmasıyla hazırlanır. Burada uygulanması gereken şart monomerlerden birinin hidrofilik yapıda olmasıdır. Çoklu polimer hidrojeller iki ya da daha fazla sayıda monomerin reaksiyonu sonucu oluşurlar. IPN hidrojeller ise çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşmaktadır.

İyonik yüklerine göre nötral (yüksüz), anyonik (negatif yüklü), katyonik (pozitif yüklü) ve amfolit (her iki yüke de sahip) olmak üzere dörde ayrılır.

Fiziksel yapılarına göre ise amorf, yarı kristalin ve hidrojen bağlı yapılardan bahsedilebilir.

Hidrojeller pH, sıcaklık, iyonik kuvvet ve elektromanyetik radyasyon gibi dış ortam koşullarına göre çevre duyarlı hidrojeller olarak adlandırılabilir.

Hidrojellerin dış ortam koşullarındaki uyarılara verdiği cevaplar ise faz, şekil, optik özellikler, mekanik özellikler, elektriksel alan, reaksiyon hızları ve geçirgenlik özelliklerindeki değişiklikler olarak ortaya çıkabilir [19].

pH'a bağlı hidrojeller, polimerik karakter kuvveti, yan gruplar ve çapaz bağ içinde bir veya daha çok iyonik veya iyonlaşabilir monomer içeren hidrojellerdir. Çevre duyarlı hidrojellerin önemli bir grubunu pH'a duyarlı hidrojeller oluşturmaktadır.

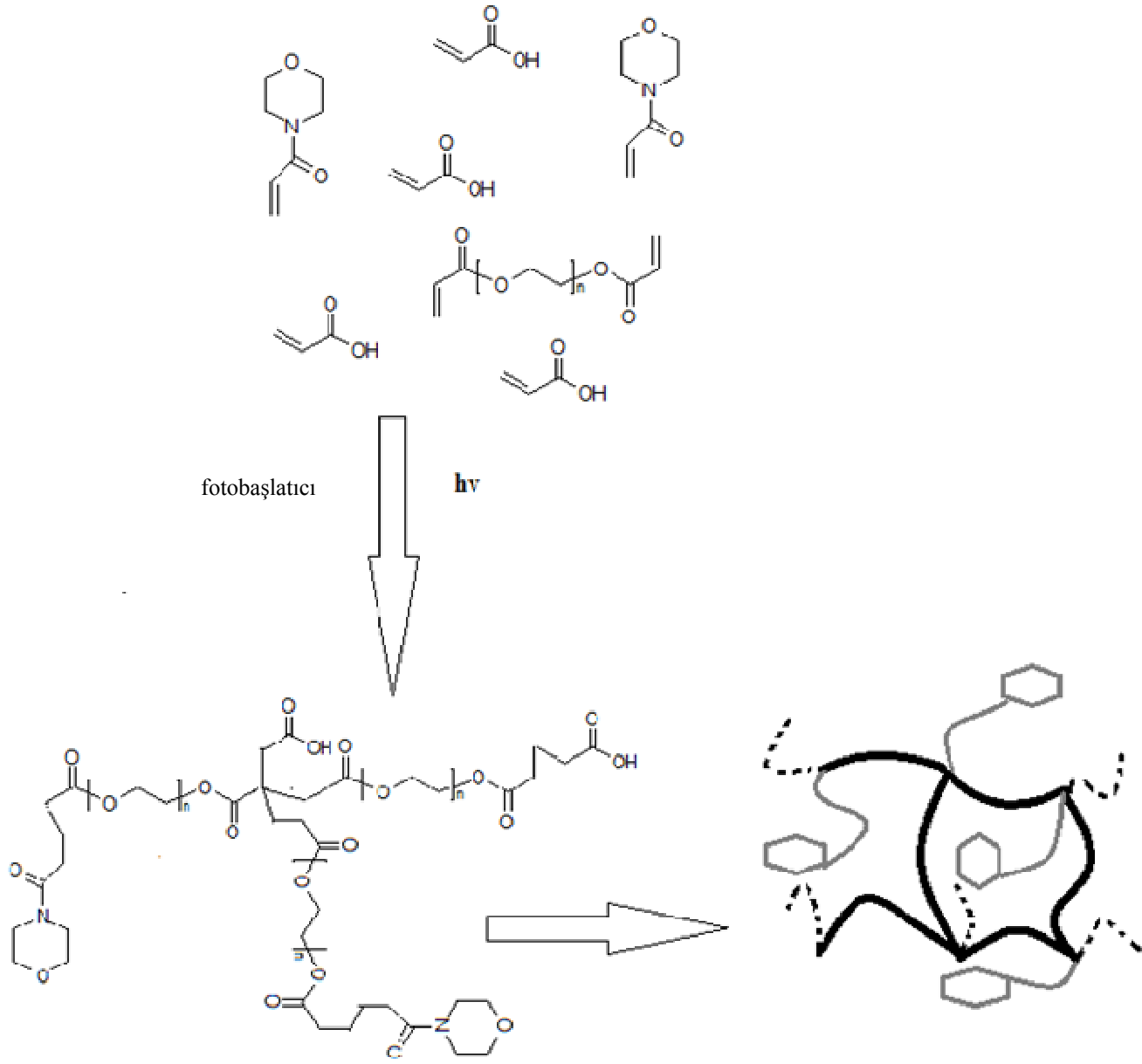
Bu jeller pH'a bağlı olarak şişme ya da büzüşme davranışının gözlemlendiği iyonik aę yapılarıdır. Bu iyonik aę şeklindeki yapılar, zincirlerine takılı karboksilik asit ve primer aminler gibi asılı (pendant) asidik veya bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuarterner amonyum tuzları gibi güçlü asit ve bazlar içerirler [20].

Uygun pH ve iyonik yüke sahip sulu ortamda bulunan bu gruplar iyonlaşarak jelde sabit bir elektriksel yük (negatif veya pozitif) oluştururlar. Bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda aę yapıya çözücü (su) girişi artarak yapı şişer [21].

pH'a bağlı hidrojeller monomer yapının uygun çapraz bağlanma reaksiyonu ile ya da başlatıcı eklenerek (genellikle serbest radikal başlatıcı) ve UV ışık uygulaması ile sağlanan başlatıcı bozunma reaksiyonu ile [22] ve reaktif gruplar içeren doğrusal polimerlerin bifonksiyonel çapraz bağlanma ajanı ile kimyasal çapraz bağlanmasıyla kimyasal olarak sentezlenirler. Bunlara ek olarak fiziksel etkileşimler sonucu yapının birbirine bağlanmasıyla da oluşturulabilir[23].

pH'a duyarlı hidrojellerin denge şişme derecesi iyonik polimer yüklemeleri pKa, iyonlaşabilir gruplar iyonlaşma derecesi, monomer iyonlarının iyon ağında toplanması, çapraz bağ yoğunluğu, polimer karakter yapısı, pH, iyonik kuvvet ve çözeltili bileşimine bağlıdır[23].

Bütün bu literatür çalışmaları ışığında hazırlanan hidrojelin olası yapısının şekil II.4 teki gibi olacağı düşünülmektedir.



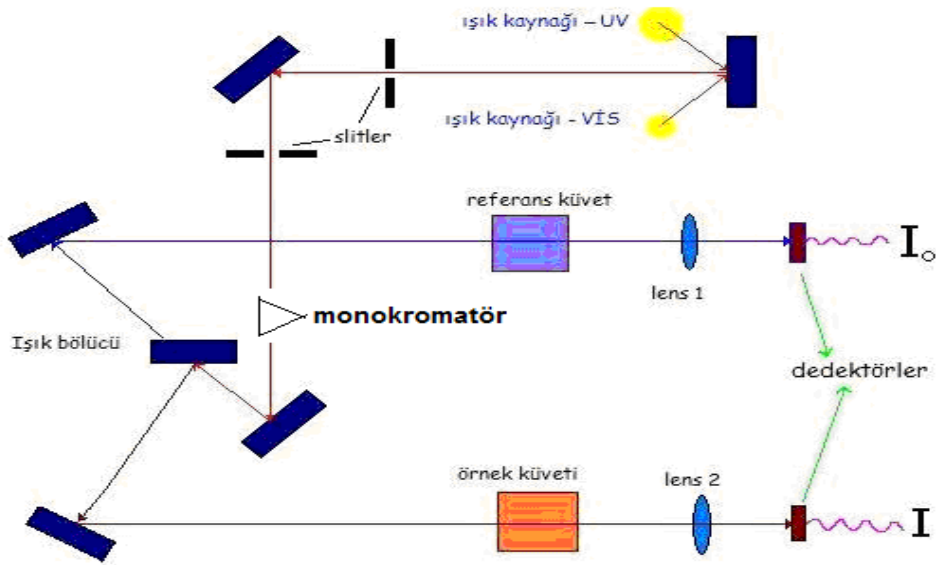
Şekil II.4 Hazırlanan çapraz bağlı hidrojelın muhtemel yapısı

### II.3. ULTRAVİYOLE (UV)-GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Çözelti içindeki madde miktarını çözeltilerden geçen veya çözeltilerin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir.

Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılır.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör), dedektörden oluşur; dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür. Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrede ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden (kuartz) yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir.



Şekil II.5 UV-Görünür bölge spektrofotometresinin şekli

UV-görünür bölgede D<sub>2</sub>, W, H<sub>2</sub>, Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır.

Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede (320–3000 nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar 180–380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D<sub>2</sub> lambasının yaydığı ışığın şiddeti H<sub>2</sub> lambasına göre çok daha fazladır. Xe ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde (150–700 nm) kullanılabilir şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır. Civa buhar lambası, her iki bölgede ışımaya yarayan bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.

Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır. Dalga boyu seçicileri (monokromatörler), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir; spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır.

Işık filtreleri, camdan yapılmış ve uygun boyalarla boyanmış filtrelerdir. Portatif olup kullanıcı istediği zaman uygun dalga boyundaki filtreyi cihaza takar. Filtrelerin üzerinde geçirdikleri dalga boyu yazılıdır. Filtrenin rengi, ölçüm yapılacak çözeltinin rengine göre seçilir; örneğin, mavi ışığı tutan (sarı) bir maddenin ölçümünde sadece mavi ışığı geçiren filtre kullanılır.

Işık prizmaları, cam veya kuartz olabilir. Özellikle düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden cam prizma görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar pahalı spektrofotometrelerde bulunur.

Spektrofotometrelerde dedektör, maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzenektir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üçtür dedektör vardır.

- Fotovoltaik dedektörler
- Fototüp

- Fotoçoğaltıcı tüp

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde, bileşenlerin tümü aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Bu aletin başlıca üç ayak düğmesi vardır: Bunlardan biri, alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir. İkinci düğme, ışık yolunu tamamen kapatarak galvanometre “sıfır” geçirgenlik ayarını yapmak içindir. Üçüncü düğme, ışığın geçtiği aralığın enini değiştirir.

Ölçümün yapılacağı dalga boyu birinci düğme ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile “sıfır” ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü düğme ile ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 değerine getirilir. Sıfır ve 100 ayarları her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür.

Örnekten ve çözücüden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz; örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır

Çift ışık yollu spektrofotometrelerin bir başka türü çift dalga boylu spektrofotometrelerdir. Çift dalga boylu spektrofotometrelerde iki farklı monokromatör vardır; iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımıyla örnekle art arda etkileştirilir.

Spektrofotometre ile bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyunu kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Bunun için, maddenin 1 molar çözeltisinin çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür.

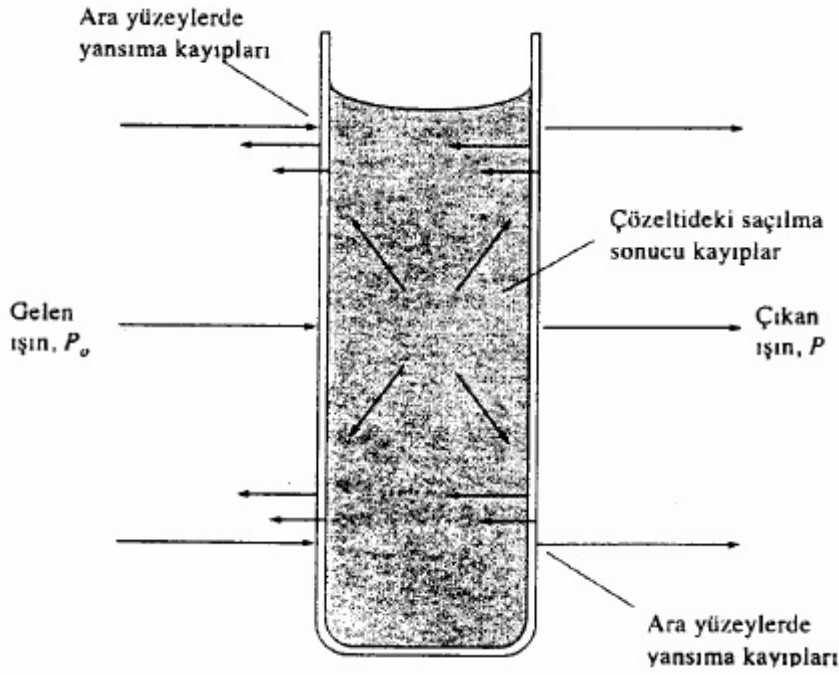
Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, Lambert-Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı grafiğe geçirilir.

Standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı A değerlerini grafiğe geçirmek suretiyle elde edilen doğruya kalibrasyon doğrusu denir. Nicel analiz, kalibrasyon doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır. Derişimi bilinmeyen örneğin A değeri ölçülür ve kalibrasyon doğrusunda bu değere karşılık gelen derişim saptanır.

Molar absorpsiyon katsayısının değerinin bilindiği durumlarda, Lambert-Beer eşitliğinin analizde doğrudan kullanılması da mümkündür.

$$\text{Absorbans}(A)=\epsilon \cdot c \cdot l \text{ (II.1)}$$

Spektrofotometrelerde örneğin konulduğu örnek kapları(küvet),yuvarlak bir tüp veya dört köşe olabilir. Küvetler, soft veya borosilikat camdan, kuartz veya plastikten yapılır. Soft camlar asidik çözeltiler, borosilikat camlar kuvvetli alkali çözeltiler için uygundur. Corex gibi bazı camlar 340 nm'de kullanılabilse de kısa UV dalgalar için uygun değildir. Kuartz küvetler hem UV hem görünür dalga boyları için uygundur. Plastik küvetler özel üretilmiş ise 200–700 nm arasında rahatlıkla kullanılabilir.



**Şekil II.6** Adsorpsiyon sırasındaki yansımaya ve kayıplar

Spektrofotometrik ölçümlerde şahit, standart ve numune olmak üzere üç tüp hazırlanır.

Şahit, cihazın optik ayarlarının yapılması amacıyla kullanılan çözeltilerdir. Şahit çözeltisi olarak distile su veya reaktifin kendisi kullanılır.

Reaktif şahidi, deneyde kullanılan reaktif ile hazırlanan şahittir. Deneyde birden fazla reaktif varsa birden fazla reaktif şahidi de olabilir. Bazen absorbans değerinin sıfırlanması için, bazen de distile su şahidine karşı numune gibi kullanılır.

Numune şahidi, deneyde kullanılan reaktif/numune oranına uygun olarak distile su veya serum fizyolojik ile numune karıştırılarak hazırlanır. Daima distile su veya reaktif şahidiyle sıfırlanmış cihazda numune gibi okutulur.

Numune gibi okutulan reaktif veya numune şahidi değerleri numune değerinden çıkarılır.

Standart, aranan maddenin bilinen konsantrasyondaki çözeltisidir.

Numune, içindeki madde miktarını tayin etmek istediğimiz çözeltidir.

## II.4. ADSORPSİYON

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantrasyon olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van Der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

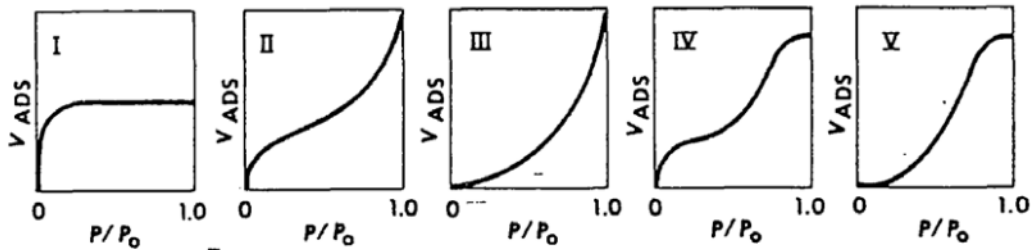
Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür [24].

#### II.4.1 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Bunlar arasında çözeltilerin katı yüzeyde adsorpsiyonu ile ilgili olanları Freundlich ve Langmuir izotermi'dir. Bu izotermiler tek tabakalı adsorpsiyonu temel almaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyonu temel alan B.E.T. eşitliği Langmuir izotermilerinden türetilmiş olup oldukça karmaşıktır. Şekil II.7'de görülen beş tip izoterminden I tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, fiziksel adsorpsiyonda ise her beş tipe de rastlanır [25,26].



Şekil II.7 5 Tip Adsorpsiyon İzotermi

### II.4.1.1 Langmuir İzotermi

Esas olarak gazların katı üzerine adsorpsiyonu için geliştirilen bu model, adsorpsiyon enerjisinin sabit ve yüzeyden bağımsız olduğu varsayımını doğrular. Adsorpsiyon lokalize bölgelerde adsorbat moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmaksızın oluşur ve maksimum adsorpsiyon adsorbat madde yüzey üzerine tek tabaka halinde kaplandığında gerçekleşir.

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır;  $x/m$  oranı bir limite erişir ki, bu tüm solid yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir mono moleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir İzotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir:

- 1) Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- 2) Adsorpsiyon dengesi bir dinamik denge, yani bir  $dt$  zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, solid yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- 3) Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve solidin örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyiyle orantılıdır.
- 4) Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon değildir; dissosiyasyon halinde teori genelleştirilebilir.

### II.4.1.2. Freundlich İzotermi

Langmuir ve B.E.T izotermi genellikle deneysel verileri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. 1926 yılında Freundlich adsorpsiyon denge anındaki verileri daha iyi açıklayan bir eşitliği ileri sürmüştür [27]. I tipi izotermiinde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra solid yüzeyinin gaz molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich, Freundlich izotermiini önermiştir:

$$x/m=kp^n \text{ (II.7)}$$

Burada x, m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı, p adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n sabit miktarlar olup şu şekilde tayin edilebilirler. Yukarıdaki eşitliğin logaritması alındığında;

$$\log x/m = \log k + n \log p \text{ (II.7)}$$

eşitliği bulunur. Eğer apsise  $\log p$ , ordinata  $\log x/m$  değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $n'$  yi, ordinatı kestiği değer de  $\log k'$  yi verir [25].



## **BÖLÜM III.**

### **GENEL BİLGİLER**

#### **III.1. KULLANILAN CİHAZLAR**

Taramalı Elektron Mikroskobu, Philips XL 30 (SEM) (Boğaziçi Üniversitesi)

Christ Liyo-filizatör Sistemi

Termal Gravimetrik Analiz cihazı (TGA), PerkinElmer STA 6000

UV lambası, Osram Ultraviole 300 Watt ( $\lambda_{\max}=365$  nm)

Teflon Kalıp

Vakum Etüvü, Nüve EV018

UV Spektrofotometre Cihazı Shimadzu UV-1800

Kuartz Spektrofotometre Küvetleri, Helma 3 mL'lik

FT-IR spektrofotometre Cihazı, Perkin Elmer spectrum 100 ATR-FTIR

Hassas Terazi: Sartorius Analitik Terazi  $\pm 0,0001$  g Hassasiyetli Dijital

Saf Su Cihazı: Fistreem Cyckon

Su Banyoları, a. Clifton Digital Shaker Bath, 0-100 °C; b. Heizbad Termostatlı Su Banyosu, 0-110 °C

pH Metre: Hanna

Isıtıcı ve Manyetik Karıştırıcı,

Çalkalayıcı su banyosu Clifton

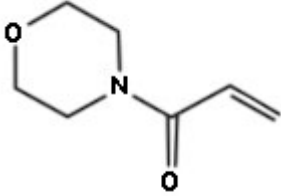
Otomatik Pipetler, Gilson

## III.2. KULLANILAN KİMYASALLAR

### 4-Akrilomorfolin

**Molekül Ağırlığı:** 141.17 g/mol

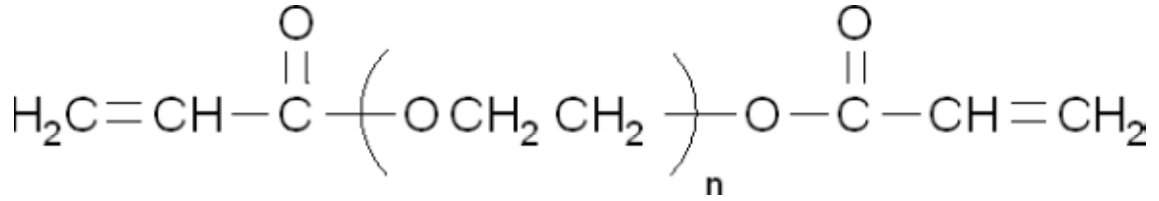
**Kaynama Noktası:** 158 0C/50 mm Hg



Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır

### Poli(etilen glikol)diakrilat (PEG-DA)

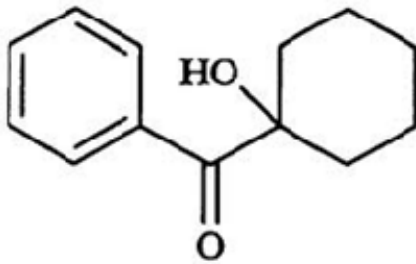
**Molekül Ağırlığı:** 258 g/mol



Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır

### Irgacure-184 (1-Hidroksi-sikloheksil-fenil keton)

**molekül Ağırlığı:** 204 g /mol **Erime Noktası:** :38°C

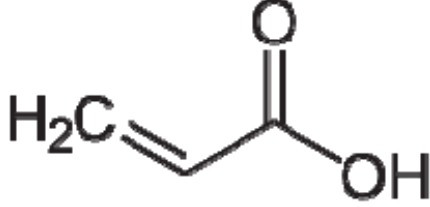


Ciba firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır

**Akrilik Asit (AA)**

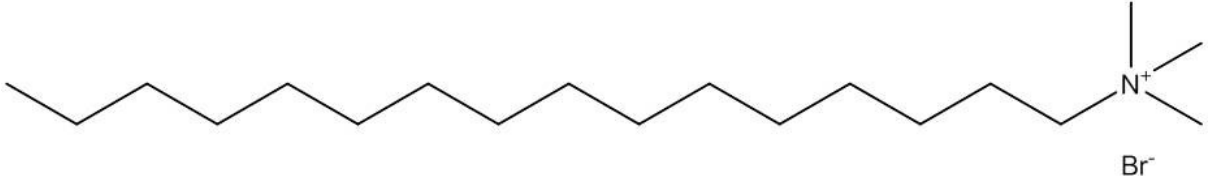
**Molekül ağırlığı:** 72,06 g/mol

**Yoğunluk:** 1,051 g/ml



Henkel firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

**Cetyl trimetilamonyum bromid (CTAB)**



**Molekül ağırlığı:** 364,45 g/mol

Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır

**Metanol (CH<sub>3</sub>OH)**

**Molekül ağırlığı:** 32,04 g/mol

**Yoğunluk:** 0,791 g/ml

**Kaynama Noktası:** 64,7 °C

**Erime Noktası:** -98°C

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

### III.3 . HİDROJELLERİN SENTEZİ

4-Akrilomorfolin (4-AcM), polietilenglikol diakrilat (PEG-DA),Akrilik Asit (A.A) ve fotobaşlatıcı (IRGACURE–184)'dan dan oluşan çeşitli hidrojel formülasyonları tablo III.1'de verilmiştir. Hazırlanan her bir formülasyon çapı 10 mm, derinliği 2 mm olan Teflon kalıplara döküldü. Bu işlemlerden sonra formülasyonlar UV lambasıyla (OSRAM 300W,  $\lambda_{max}=365$  nm) 180 sn boyunca ışınlanarak fotopolimerizasyon işlemi gerçekleştirildi.

Hidrojel	4 AcM (ağırlıkça%)	Akrilikasit (ağırlıkça%)	HEMA (ağırlıkça%)	PEGDA (ağırlıkça%)	PI (% toplam ağırlığa oranla)	H <sub>2</sub> O (% toplam ağırlığa oranla)
S1	20	30	45	5	3	20
S2	20	30	40	10	3	20
S3	20	75	-	5	3	20
S4	20	70	-	10	3	20

**Tablo III.1.** Sentezlenen hidrojellerin kompozisyonu

### III. 4 HİDROJELLERİN YIKANMASI

Hidrojeller sentezlendikten sonra reaksiyona girmeden kalan monomer ve fotobaşlatıcıyı uzaklaştırmak için hidrojeller sıcak su ile yıkandı.

### III. 5 HİDROJELLERİN EKSTRAKSİYON İLE JEL YÜZDESİ TAYİNİ

Polimerizasyon aşamasından sonra hidrojellerin jel yüzdelerinin hesaplanması için öncelikle tüm jellerin sentez sonrasında kuru tartımları alındı. Daha sonra reaksiyona girmemiş monomer, başlatıcı ve diğer safsızlıklar da arındırılmak üzere saf su içinde 1 gün bekletildiler. Bu süre zarfı içinde buldukları su belirli aralıklarla

yenilendi.1 gün sonunda jeller buldukları ortamdan ayrılıp etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldular.

Jel yüzdeleri aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplandı:

$$\text{Çözünür Oranı (\%)} = (m_{\text{kuru başlangıç}} - m_{\text{kuru son}}) / m_{\text{kuru başlangıç}} \times 100 \text{ (III.1)}$$

$$\text{Jel (\%)} = 100 - \text{Çözünür Oranı (\%)} \text{ (III.2)}$$

$m_{\text{kuru başlangıç}}$ : sentez sonrası kuru jelin ağırlığı;

$m_{\text{kuru son}}$ : ekstrakte edilmiş jelin kuru ağırlığı

Jellerin % jelasyonları Tablo III.2' de verilmiştir.

hidrojel	jelasyon
S1	%93
S2	%91
<b>S3</b>	<b>%94</b>
S4	%88

**Tablo III.2** Hidrojellerin jelasyonu

### III.6.ŞİŞME ÖLÇÜMLERİ

Hazırlanan hidrojeller belirli miktarlarda tartılarak içinde 10 ml çözelti olan kavanozlara konuldu. Denemeler üçer kez tekrarlandı. Oda sıcaklığında, denge şişmeye ulaşmaya kadar 24 saat boyunca bekletildi. Şişme denemelerinde çözelti olarak saf su, seyreltik HCl (pH4), ve seyreltik NaOH (pH 10) kullanıldı.

Jellerin denge şişme oranı, şişmiş ve kuru hallerdeki numunelerin tartılmasıyla hesaplandı. Suda şişirilmiş jeller, alındı ve süzgeç kâğıdıyla kurutulularak tartıldı. Ardından tekrar aynı çözelti içine atıldı. Bu işlem sabit bir tartım alınana kadar tekrarlandı. Ağırlıkça şişme oranı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı.

$$\text{Dengede Ağırlıkça Şişme Yüzdesi (\%)} = (m_{\infty} - m_0) / m_0 \times 100 \text{ (III.3)}$$

$m_{\infty}$  : hidrojin denge şişmeye ulaştığı zamandaki ağırlığı;

$m_0$ : hidrojin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığıdır

### III.6.1. Asit ve baz çözeltilerinin hazırlanması

- **pH 4 çözeltisinin hazırlanması**

pH'ı yaklaşık 5,5 olan saf su üzerine seyreltik HCl eklenerek pH 4 çözeltisi hazırlanmıştır.

- **pH 10 çözeltisinin hazırlanması**

pH'ı yaklaşık 5,5 olan saf su üzerine seyreltik NaOH eklenerek pH 10 çözeltisi hazırlanmıştır. Sentezlenen jellerin ağırlıkça % şişmeleri Tablo III.3' te verilmiştir.

hidrojel	Asit	Baz	Su
S1	% 46	%27	%47
S2	%42	%57	%42
<b>S3</b>	<b>%105</b>	<b>%95</b>	<b>%100</b>
S4	%69	%77	%71

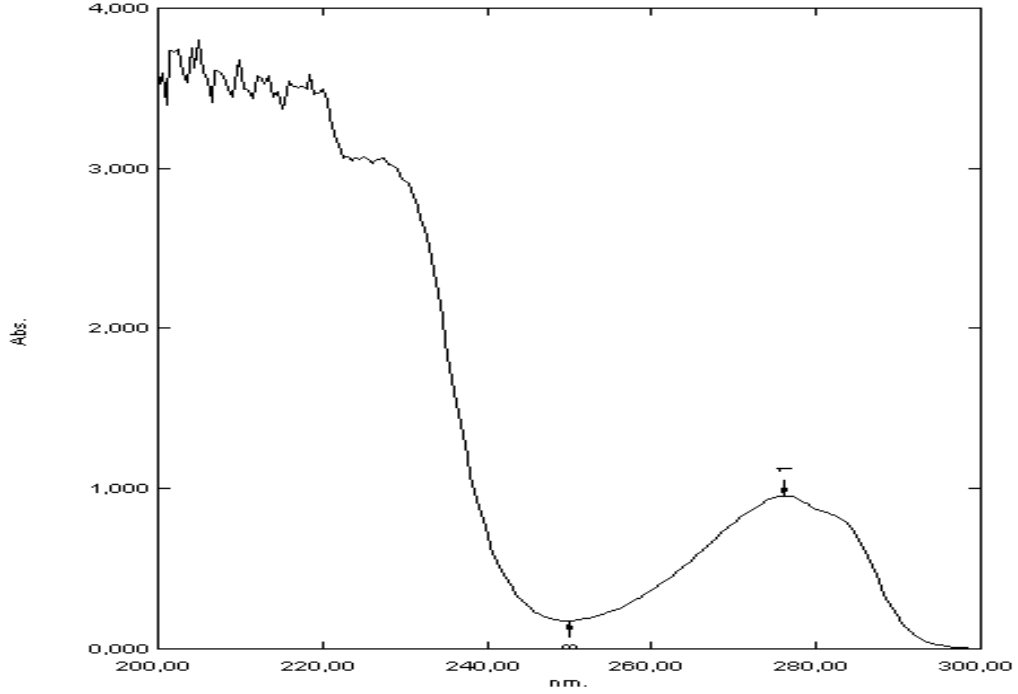
**Tablo III.3** Hidrojellerin ağırlıkça % şişmeleri

### III.7 BİSFENOL A ADSORPSİYONU DESORPSİYONU

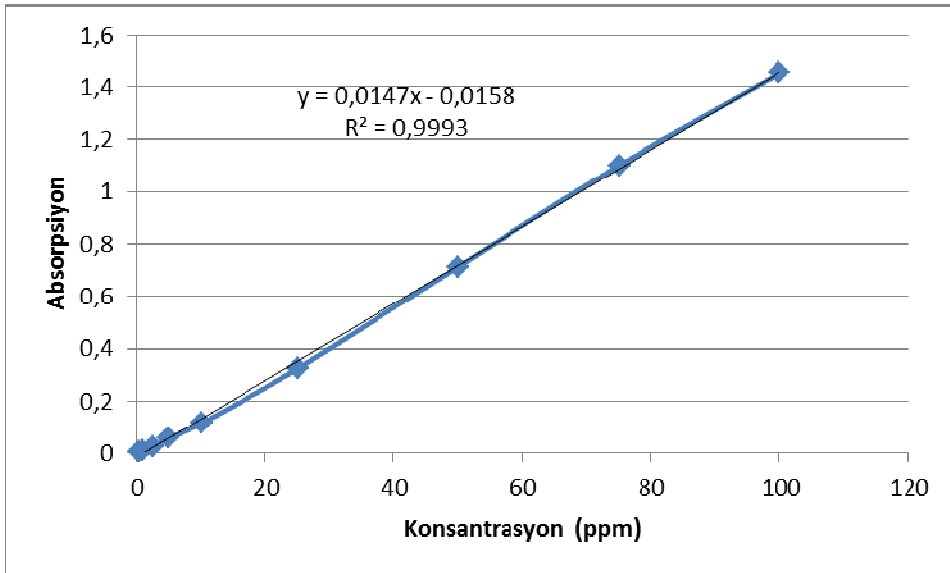
BPA adsorpsiyonu için çeşitli formülasyonlarda hazırlanan hidrojeller kullanıldı. Ağırlıkça yüzde şişme olarak en iyi olan S3 kodlu jel seçildi ve BPA'nın adsorpsiyonu için kullanıldı.

Yüzey aktifliğini artırarak BPA'nın suda çözülmesini kolaylaştırmak için adsorpsiyon için hazırlanan 10 ppm'lik BPA çözeltisine 100 ppm Cetyl trimetilamonyum bromid (CTAB) eklendi.

BPA'nın adsorpsiyon ölçümleri Shimadzu UV-spektrofotometre ile yapıldı ve bu yapılan ölçümler sonucunda Bisfenol A'nın maksimum adsorpsiyon gösterdiği dalga boyu 276 nm olarak belirlendi.



Şekil III.1 BPA'nın Adsorpsiyon Spektrumu



Şekil III.2 BPA'nın Kalibrasyon Eğrisi

BPA'nın desorpsiyonu için literatürde belirtilen bazı çözeltiler ve çözeltiler karışımları denendi. Çözelti olarak BPA'nın daha kolay çözünüp çözeltilere geçebilmesi için CTAB; TRİTON; SDS gibi yüzey aktif maddeler seçildi. Çözelti karışımları da hacimsel oranla %80 metanol-%20 asetik asit, %75 metanol- % su, %80 asetik asit-%20 asetonitril karışımları belirlendi.

## IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

### IV.1.HİDROJELLERİN SEÇİMİ

Hidrojellerin seçimi yapılırken çeşitli çözeltilerdeki şişme davranışları dikkate alındı. Sentezlenen jellerin kuru tartımları alındıktan sonra oda sıcaklığında hazırlanılan çözeltiler içerisine atıldı ve denge ağırlığına ulaşılan kadar ilk altı saat her saat daha sonra 12, 24 ve 48. saatlerde tartım alındı. Yaklaşık 24 saat sonunda dengeye geldiği gözlemlendi. Hazırlanan jellerden S3 kodlu jelin hem ağırlıkça yüzde şişme bakımından hem de jelin dökümü sırasında mekanik dayanıklılık, kalıptan çıkarma sırasındaki kolaylık gibi kriterler göz önünde bulundurulduğunda BPA'nın adsorpsiyonu için en uygun jel olduğu belirlendi.

hidrojel	(pH 4)Asit	(pH 10)Baz	Distile Su
S1	% 46	%27	%47
S2	%42	%57	%42
<b>S3</b>	<b>%105</b>	<b>%95</b>	<b>%100</b>
S4	%69	%77	%71

**Tablo IV.1** Sentezlenen jellerin ağırlıkça yüzde şişmesi

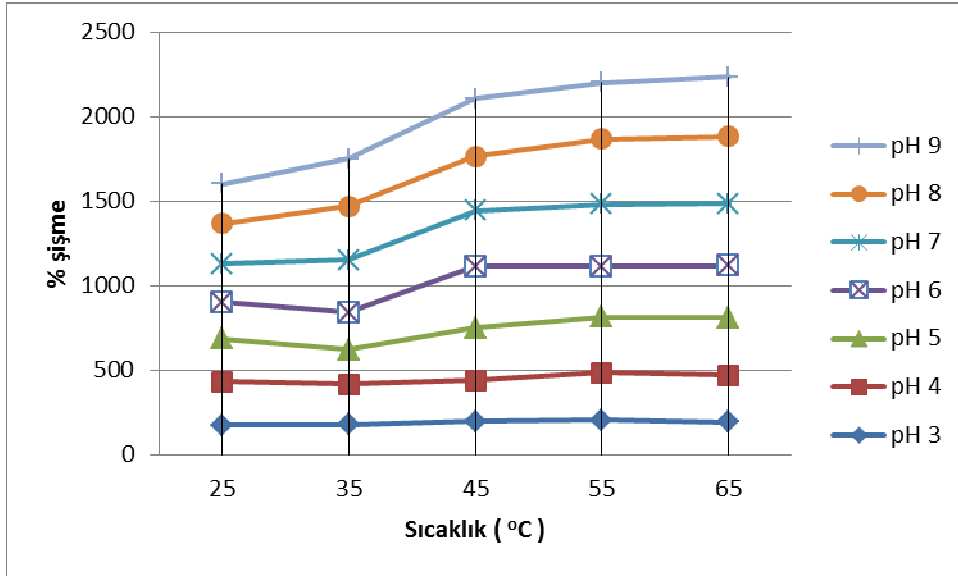
Tablo IV.1'de görüldüğü gibi ağırlıkça yüzde şişmesi en yüksek olan S3 kodlu jel BPA adsorpsiyonunu için en uygun jel olarak belirlenmiştir.

## IV.2.AĞIRLIKÇA YÜZDE ŞİŞME

### IV. 2.1 Sıcaklık ve pH değişimine bağlı şişme

BPA'nın adsorpsiyonu için en iyi olacağı düşünülen S3 jeli için hem değişen sıcaklık hem de değişen pH değerlerine göre şişme deneyleri yapıldı. Ağırlıkça yüzde şişme deneyleri yapılırken seyreltik NaOH ve HCl ile pH'ı 5,5 olan saf suyun pH'ı ayarlanarak asit ve baz çözeltileri hazırlandı. Her bir çözelti farklı sıcaklıklarla muamele edilerek deneyler yapılmıştır. Çözelti içine atılmadan önce tartılan jeller dengeye ulaştıktan sonra kavanozdan alınarak kuruması beklendi ve ağırlıkça şişme miktarları III.3 denkleminde göre hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda jellerin pH arttıkça şişme kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi monomer olarak akrilik asidin kullanılmasıdır. Akrilik asidin pH'a duyarlı olan grubu  $-COOH$  bazik ortamda daha çok şişmesini sağlamıştır.

Şekil IV.1'de hidrojelilerin hem sıcaklık hem de pH'a bağlı ağırlıkça % şişmeleri verilmiştir.

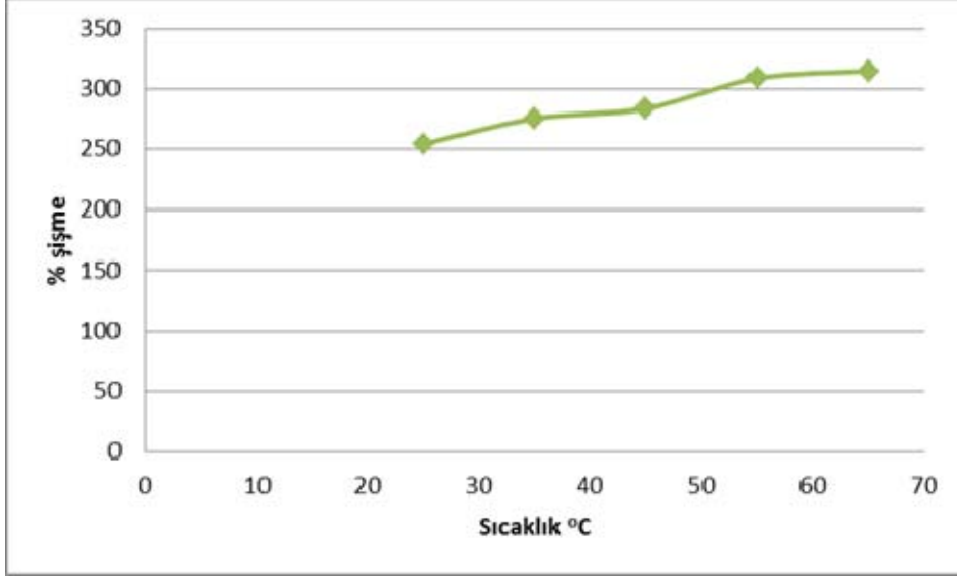


Şekil IV.1 Hidrojellerin sıcaklık ve pH değişimine bağlı % şişme

### IV.2.2 Sıcaklık değişimine bağlı şişme

Ağırlıkça yüzde şişme denemelerin saf su içerisinde yapıldı. Hazırlanan jellerin saf su içerisinde 24 saat (dengeye gelene kadar) şişmeleri beklendi.

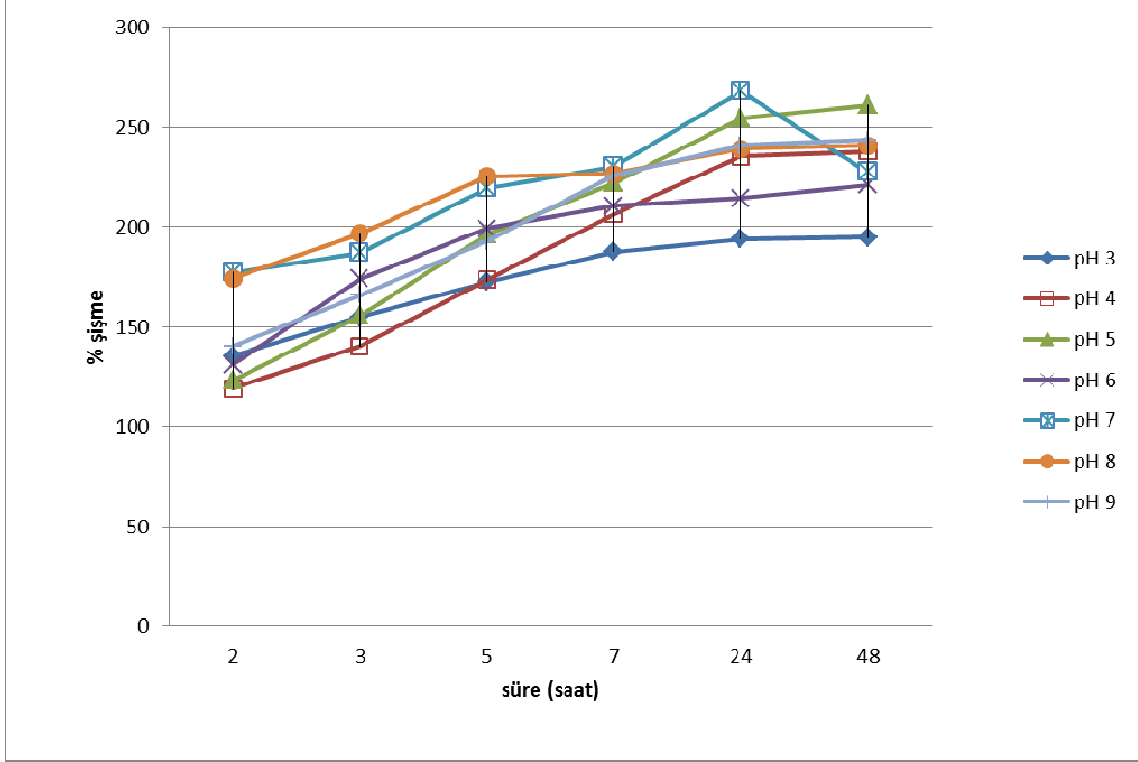
Şekil IV.2’de hidrojellerin saf suda sıcaklık değişimine bağlı ağırlıkça % şişmeleri verilmiştir. Sıcaklık arttıkça % şişme artmaktadır.



Şekil IV.2 Hidrojellerin sıcaklık değişimine bağlı ağırlıkça % şişmeleri

### IV.2.3 pH değişimine bağlı şişme

Sentezlenen hidrojellerin oda sıcaklığında pH 3–9 aralığında zamana bağlı şişme davranışları incelenmiştir. Sonuçlar Şekil IV.3’te zaman bağlı olarak verilmiştir.

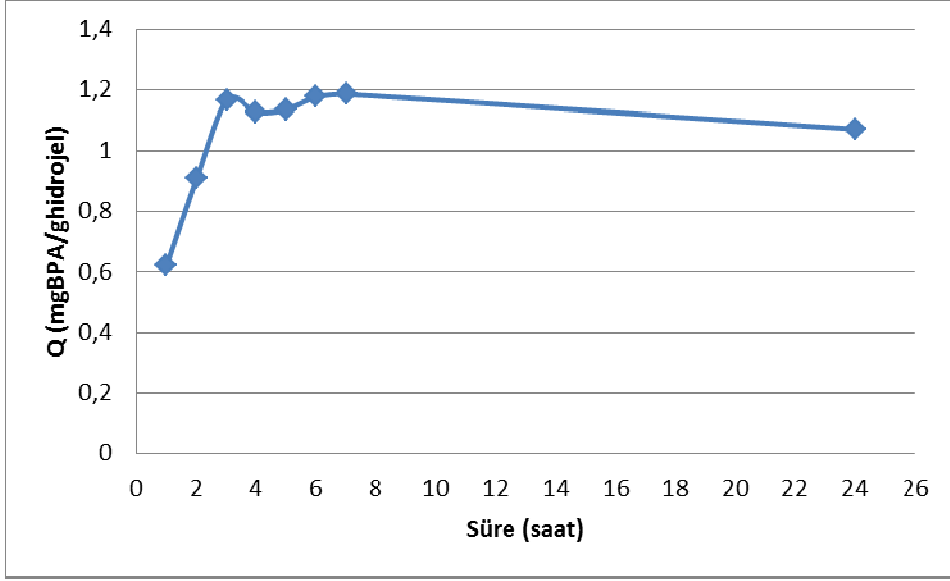


Şekil IV.3 Hidrojellerin pH değişimine bağlı ağırlıkça % şişmeleri

### IV 3 BİSFENOL A’NIN ADSORPSİYONU

#### IV.3.1BPA’NIN ADSORPSİYONUNA SÜRENİN ETKİSİ

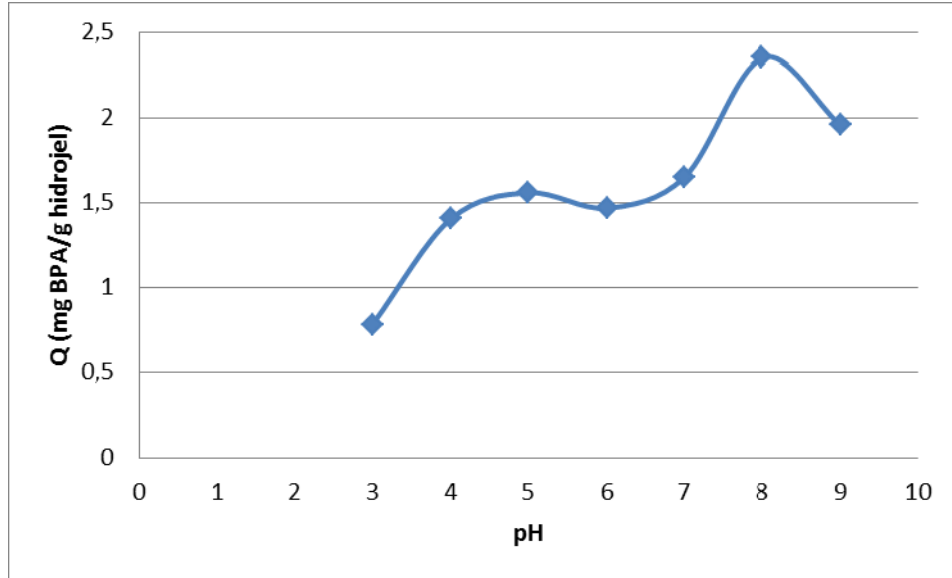
Hidrojellerin, BPA denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında saf suda hazırlanmış 10 ppm’lik BPA ve 100 ppm’lik Cetyl trimetilamonyum bromid (CTAB) çözeltisinden farklı sürelerde hidrojellerle muamele edilmek kaydıyla 10 ml ilave edilip 150 rpm’de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sona erince dekante edilen çözeltinin ölçümü UV spektrofotometrede yapıldı Şekil IV.4’te hidrojelere BPA adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 3 saat sonunda dengeye ulaştığı görülmüştür.



Şekil IV.4 Sürenin BPA adsorpsiyona etkisi

#### IV.3.2.BPA'NIN ADSORPSİYONUNA pH ETKİSİ

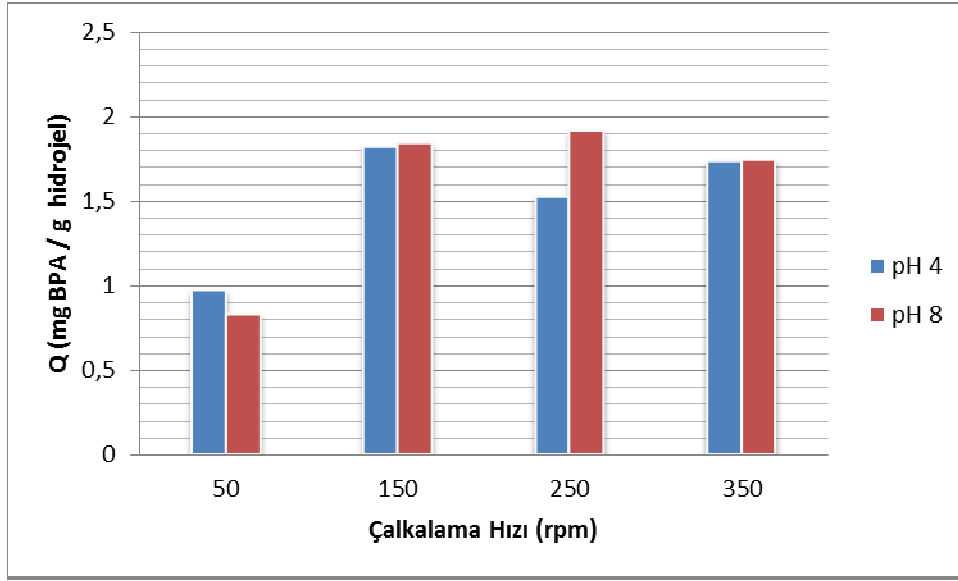
pH 3–9 aralığında çözelti içerisinde konsantrasyonu 10 ppm olacak şekilde BPA ve BPA'nın 10 katı CTAB eklenmiştir. Şekil IV 5'de pH'ın adsorpsiyona etkisi verilmektedir.



Şekil IV 5 pH'ın BPA adsorpsiyonuna etkisi

### IV.3.3 BPA'NIN ADSORPSİYONUNA ÇALKALAMA HIZININ ETKİSİ

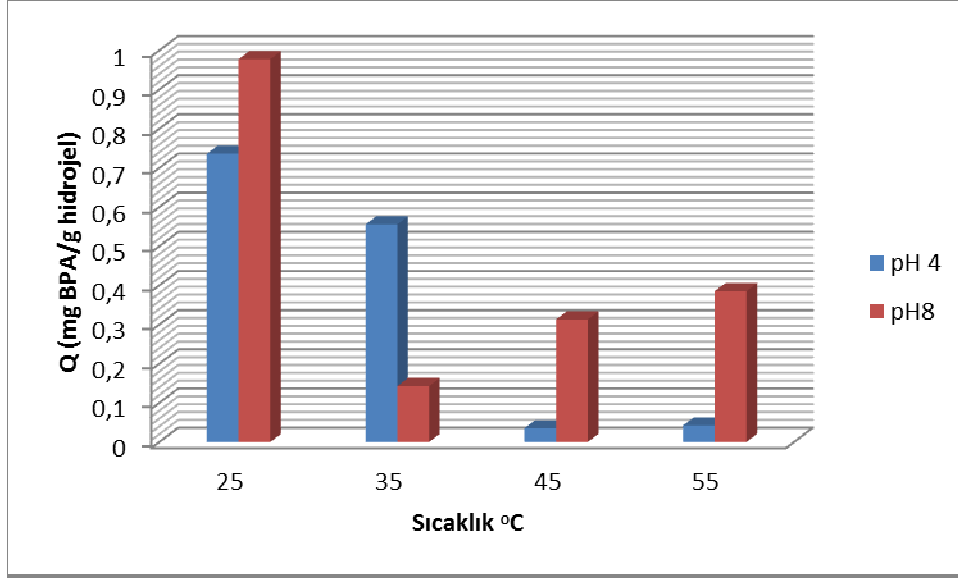
BPA adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisini kontrol edebilmek için şekil IV'de görüldüğü üzere pH denemesinde adsorpsiyon pH 4 ve pH 8 önemli bir ivme kazanmaktadır. Bu yüzden çalkalama hızı denemesi hem pH 4'te hem de pH 8 de yapılmıştır. Şekil IV 6'da çalkalama hızının BPA adsorpsiyonuna etkisi verilmektedir. Şekil IV 6'da çalkalama hızının BPA adsorpsiyonu için önemli olduğu belirlenmiştir ve sonraki çalışmalar için 250 rpm'de çalışılmaya karar verilmiştir.



Şekil IV 6 Çalkalama hızının BPA adsorpsiyonuna etkisi

### IV.3.4 BPA'NIN ADSORPSİYONUNA SICAKLIĞIN ETKİSİ

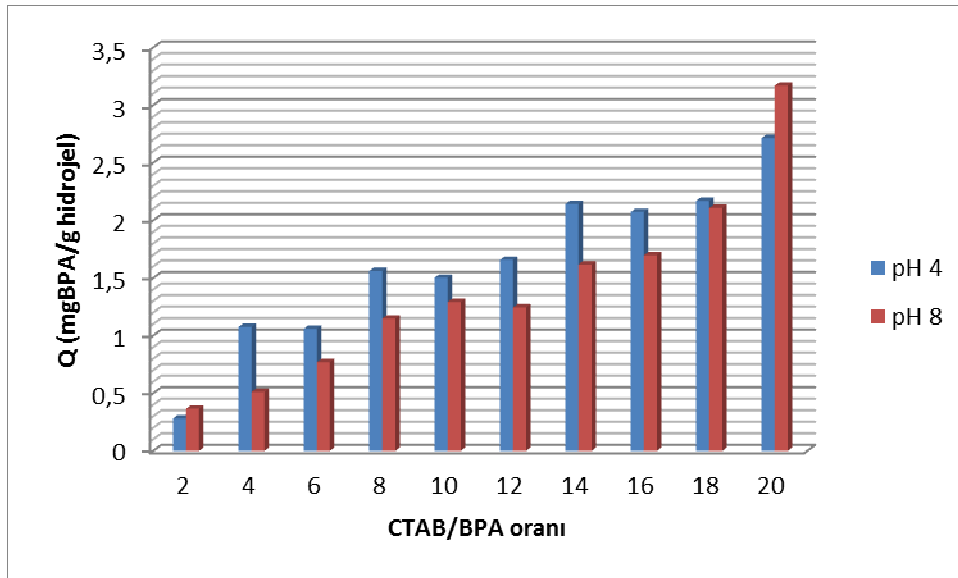
BPA'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için hem pH 4'te hem de pH 8 de 10 ppm BPA ve 100 ppm CTAB çözeltisi hazırlanmış ve denemeler bu çözeltiler üzerinden yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilerle muamele edilen jeller 3 saat boyunca çalkalanmıştır. Şekil IV 7'de ortam sıcaklığının BPA adsorpsiyonuna etkisi verilmektedir. Gözlemlendiği üzere 25°C'de adsorpsiyon verimi en fazladır.



Şekil IV 7 Sıcaklığın BPA adsorpsiyonuna etkisi

#### IV.3. 5 BPA'NIN ADSORPSİYONUNA CTAB MİKTARININ ETKİSİ

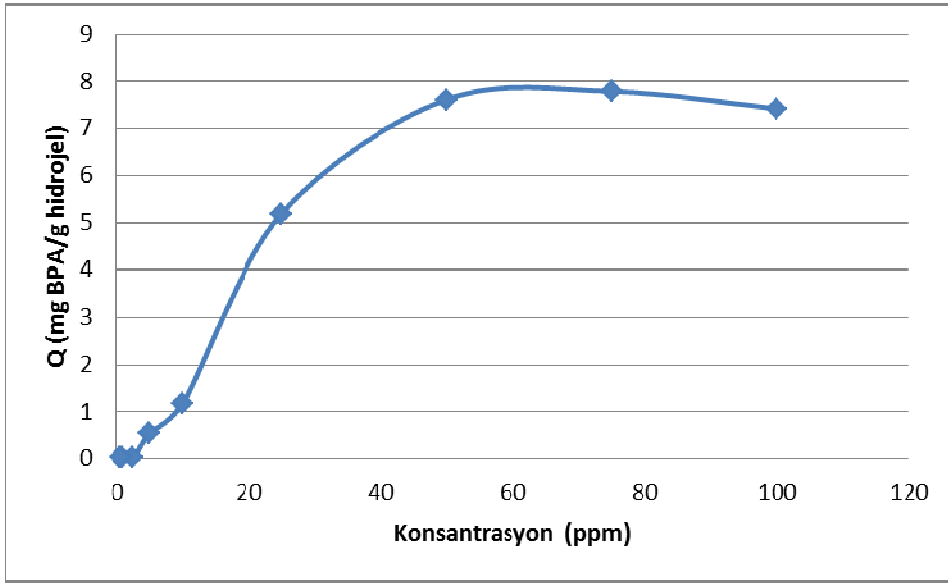
Adsorpsiyon denemeleri yapılırken CTAB literatürden belirlendiği üzere BPA miktarının 10 katı olarak eklenerek yapılmıştır. Optimum koşullara ararken bu oranında belirlenmesi için hem pH 4'te hem de pH 8 de CTAB'ın BPA'ya çeşitli oranlarda katları incelenmiştir. Şekil IV.8 de CTAB oranının adsorpsiyonuna etkisi verilmektedir.



Şekil IV.8 CTAB oranının BPA adsorpsiyona etkisi

### IV.3.6 BPA’NIN ADSORPSİYONUNA BAŞLANGIÇ KONSANTRASYONU ETKİSİ

Konsantrasyon denemesi için BPA’nın sudaki çözünürlüğü(120 ppm) göz önünde bulundurularak 100 ppm stok çözelti hazırlanmış ve seyreltilerek 0,5 ppm’e kadar çözeltiler hazırlanmıştır. Şekil IV.9 hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. pH 8 çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki BPA çözeltileri 3 saat süre ile hidrojellerle muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltilerde kalan BPA konsantrasyonunun belirlenmesi için UV spektrofotometrede analiz edilmiştir. Polimerin birim kütlesi başına adsorplanan BPA miktarı, BPA başlangıç derişimine bağılı olarak artmaktadır. Hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 50 ppm’den sonra sabit kaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil IV.9 Başlangıç konsantrasyonunun BPA adsorpsiyonuna etkisi

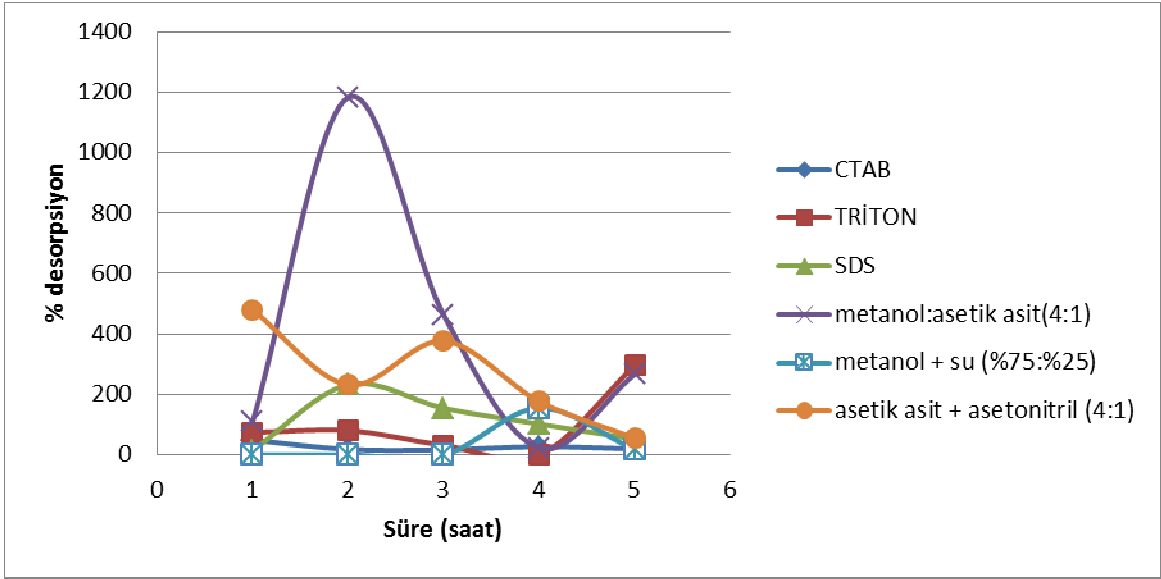
#### IV. 4 DESORPSİYON

Hidrojenlerin desorpsiyon yüzdeleri aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ desorpsiyon} = (\text{desorpsiyon alanına salınan BPA iyonu} / \text{adsorplanan BPA iyonu}) \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

#### IV. 4 1 DESORPSİYON REAKTİFİNİN BELİRLENMESİ

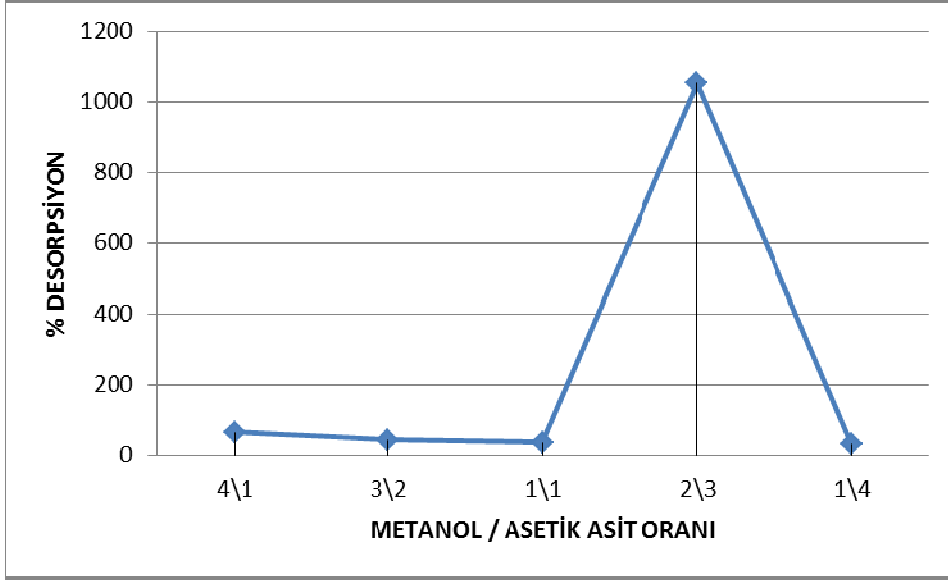
Desorpsiyon reaktifi belirlenirken çeşitli çözeltiler denenmiştir. CTAB, TRİTON, SDS, metanol:asetik asit(4:1), metanol + su (%75:%25), asetik asit + asetonitril (4:1) çözeltileri desorpsiyon için kullanılmış ve içinden % desorpsiyonu en yüksek olan seçilmiştir. BPA'nın desorpsiyonu 5 saat 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaktifler belirlenirken BPA'nın iyi çözündüğü kimyasallar göz önünde bulundurulmuştur. Şekil IV.10 da bu reaktiflerin BPA desorpsiyonuna etkisi verilmiştir.



Şekil IV.10 BPA Desorpsiyon reaktifi belirlenmesi

#### IV. 4.2 DESORPSİYON REAKTİFİNİN ORANININ BELİRLENMESİ

Şekil IV.10'da gözleendiği üzere 4 hacim metanol 1 hacim asetik asit karışımı en uygun reaktif olarak gözlemlenmiştir. Fakat en iyi halini bulmak için çeşitli metanol ve asetik asit karışımları denenmiştir. Bu denemelerin sonucu Şekil IV.11'de verilmiştir.



Şekil IV.11 BPA desorpsiyonuna Metanol asetik asit oranının etkisi

#### IV. 4.3 TEKRAR KULLANILABİLİRLİK

Hidrojenlerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri dört kez tekrarlanmıştır. Desorpsiyon çözeltisine salınan BPA konsantrasyonu UV spektrofotometrede belirlenmiştir. Sonuç olarak, 4 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı görülmüştür.

desorpsiyon sayısı	% desorpsiyon
1	98,2
2	97,9
3	97,6
4	97,1

**Tablo IV.2** BPA adsorpsiyonu yapmış hidrojenlerin tekrar kullanılabilirliği

#### IV 5 LOD VE LOQ HESAPLAMALARI

LOD ve LOQ hesaplamaları yapmak için kalibrasyon grafiğinden ölçülebilen en küçük değer (0,5 ppm) belirlenir. Belirlenen bu konsantrasyonda 7 kez ölçüm alınır. Bu ölçümlerden ortalama değer ve standart sapma hesaplanarak LOD ve LOQ değerlerine sırasıyla 0,7237 ve 2,1712 olarak bulunur.

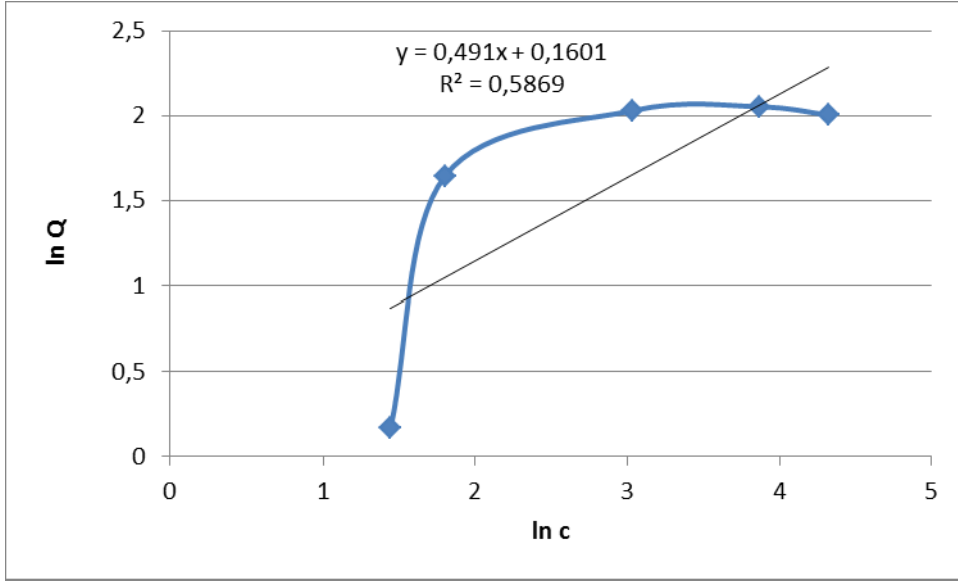
	Abs.
1	0,008
2	0,007
3	0,008
4	0,006
5	0,007
6	0,008
7	0,007

**Tablo IV.3** 0,5 ppm BPA değerleri

#### IV.6.BPA ADSORPSİYONUNUN FREUNDLICH VE LANGMUIR İZOTERMLERİNE UYGULANABİLİRLİĞİ

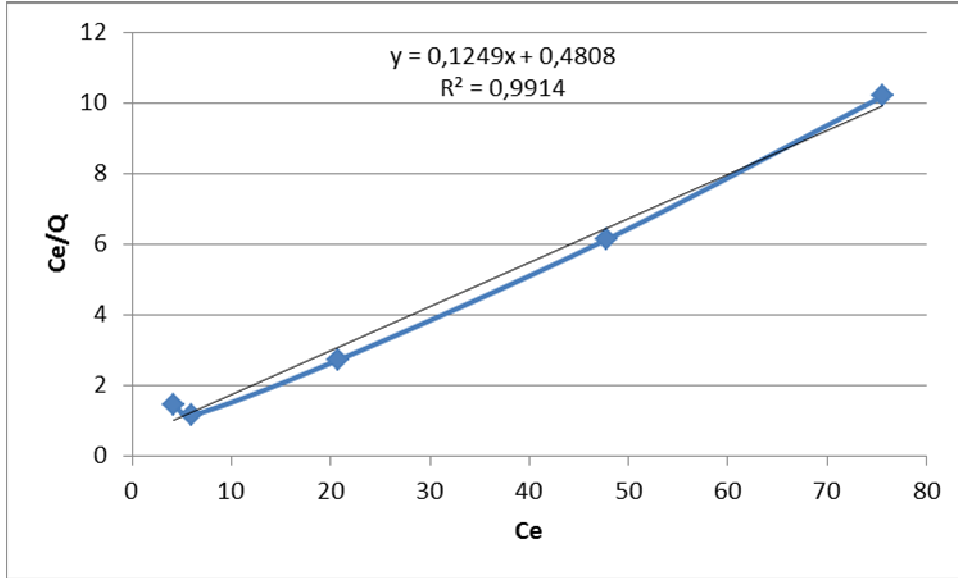
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermi oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermi incelemek için  $\ln C_e$ 'e karşı  $\ln q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının oldukça küçük olması adsorbent yüzeyine BPA adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil IV.12 Hidrojellere BPA adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izoterminin incelenmesi için  $C_e/Q - C_e$  grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0,9914 olduğu belirlenmiştir. Bu değer de BPA'nın adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da BPA'nın hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.



Şekil IV.13 Hidrojellere BPA adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

## BÖLÜM V

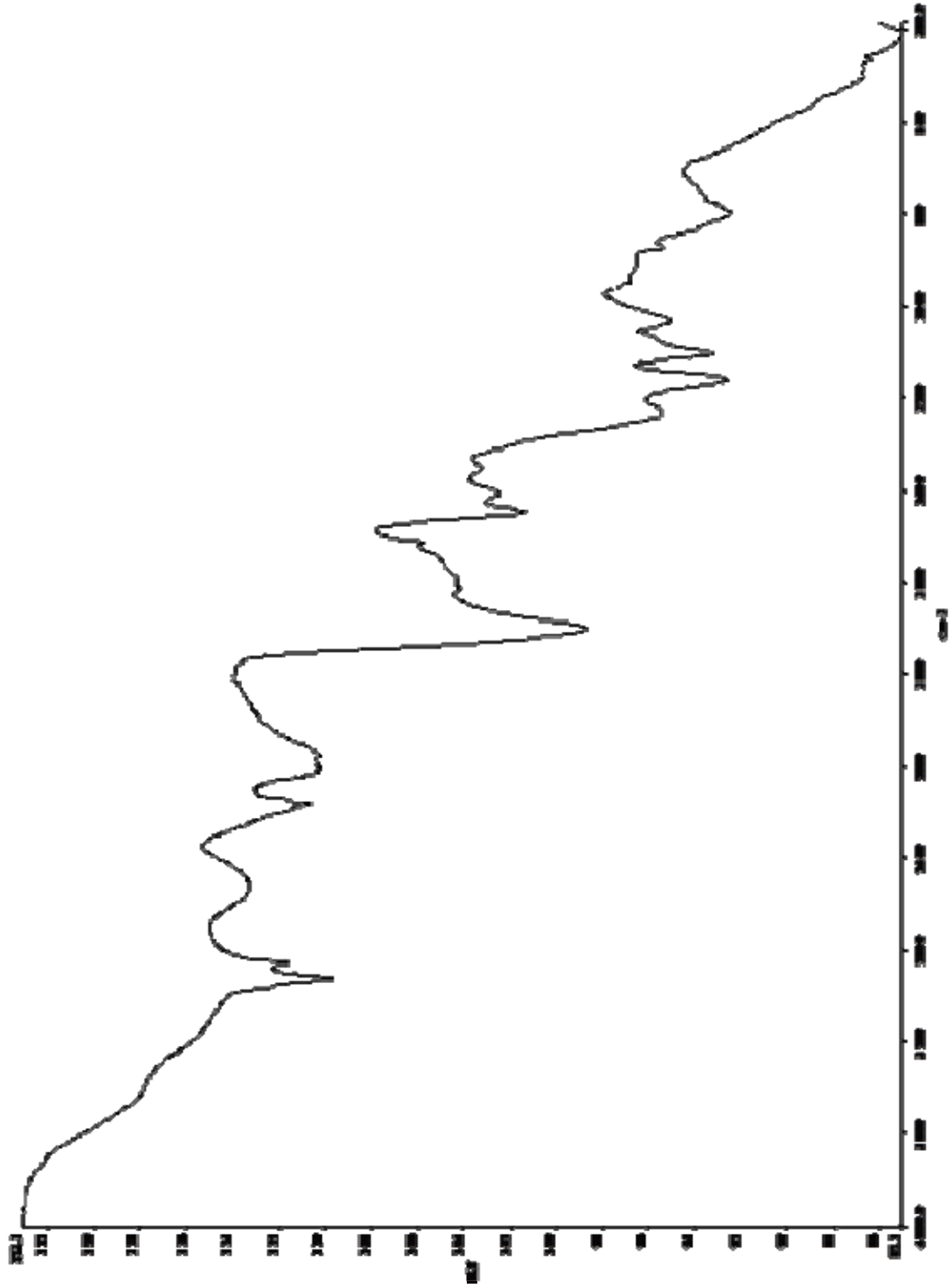
### SONUÇLAR

#### V.1.HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

4-AcM monomerinin FT-IR spektrumunda gözlenen pikler şu şekildedir; FT-IR, 2860-2960  $\text{cm}^{-1}$  (C-H), 1643  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 2924  $\text{cm}^{-1}$  (C-C), 1448  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>-), 1115  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C), 3525  $\text{cm}^{-1}$  (-OH), 2854  $\text{cm}^{-1}$  (O-CH<sub>2</sub>)

4-AcM' in amid grubu, iki olası hidrojen bağı etkileşim merkezi ile iki rezonans yapısının karışımı olarak tanımlanır. Amid azotu ve karboksil oksijeni arasındaki etkileşim proton bağlayıcı polimerler ile meydana gelebilir.

Amid grubunun absorpsiyon bandı C=O ve C-N tipik uzunluğunun bir kombinasyonudur. Eğer etkileşme oksijen vasıtası ile olursa C=O gerilme titreşimi azalmalıdır ve karboksil grubu için infrared absorpsiyonu daha düşük bir sıklığa değişmelidir. Bununla birlikte azot atomundaki çiftleşmemiş elektronlar vasıtası ile etkileşim gerçekleşiyorsa, karbonil grubunun gerilme titreşimi artacaktır. 4-AcM, 1643  $\text{cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir karbonil absorpsiyonuna sahiptir. Şekil V.1'de 1618  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band 4-AcM'in karbonil grubu oksijeni ve diğer hidrojeldeki yapılara ait hidroksil grubu arasında etkileşim olduğunu gösterir. 4-AcM monomeri 1115  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimine sahiptir. Eğer bunda bir azalma varsa bu eter oksijen atomlarının içerdiği hidrojen bağı etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Şekil V.1'de 1112  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı bu etkileşimi göstermektedir. Aynı spektrumda 2860–2924  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H gerilme titreşimi, 1448  $\text{cm}^{-1}$ 'de CH<sub>2</sub> gerilme titreşimi, 3415  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH gerilme titreşimi görülmektedir [28–30].



Şekil V.1 Akrilomorfolin esaslı hidrojelın FT-IR spektrumu

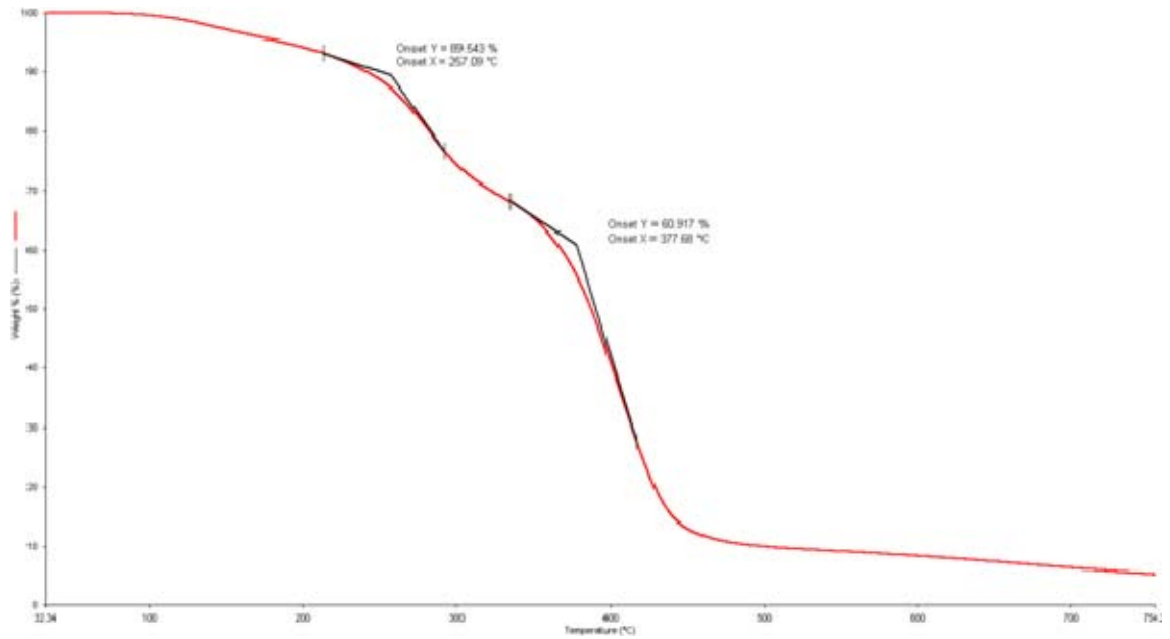
## V.2. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Hidrojel numunelerinin Perkin Elmer STA 6000 markalı TGA cihazı kullanılarak ölçülen termal kararlılıkları TGA analizleri Şekil V.2 de verilmiştir. Analizler azot atmosferi altında 10°C / dak. ısıtma hızı ile 30 °C'den 750°C 'ye kadar çıkılarak yapılmıştır. Şekil V.2'de gözlemlendiği üzere hazırlanan hidrojel iki aşamada bozunmaktadır.

I ana bozunma sıcaklığı yaklaşık 257 °C

II. ana bozunma sıcaklığı yaklaşık 378 °C olarak belirlenmiştir.

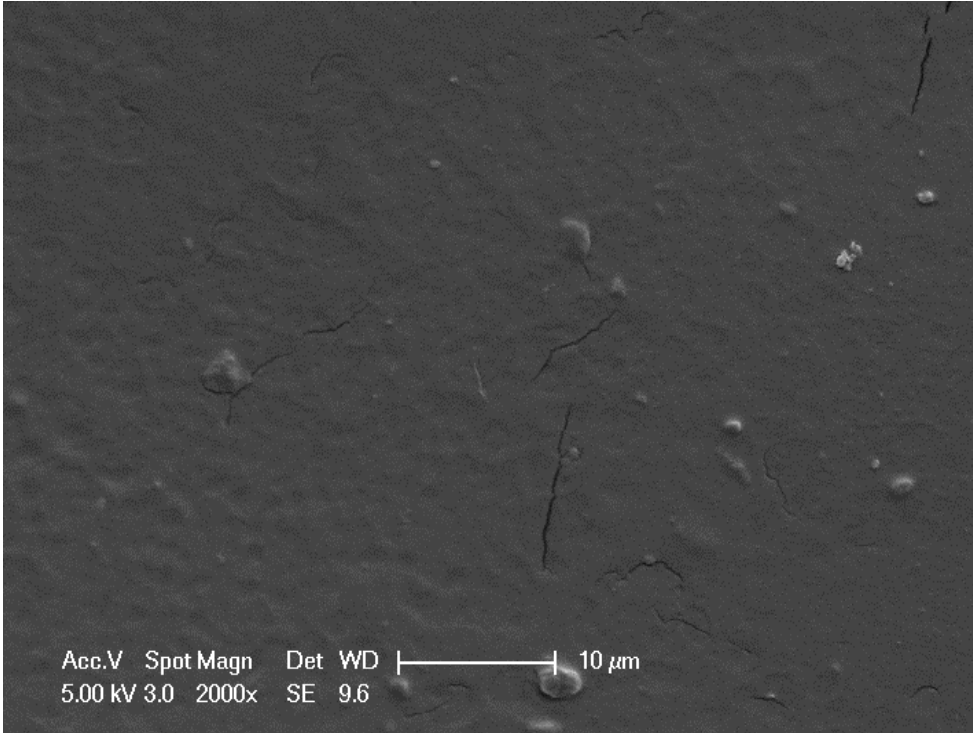
750 °C' de ise kül miktarı ise yaklaşık %8 olarak gözlemlenmiştir.



Şekil V.2 Hidrojelin TGA görüntüsü

### V.3 SEM ANALİZLERİ

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil V.3'teki fotoğraflar fotopolimerizasyon sonucunda elde edilen hidrojellerin içyapılarının incelenebilmesi için hidrojeller kırılarak alınmıştır. Altın kaplı kırık yüzeyden alınan görüntüler hidrojin düzgün gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Hidrojellere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde; yoğun çapraz bağlı, düzgün ve gözeneksiz bir yapı ile oluşmuş hidrojel morfolojisine sahiptir.



Şekil V.3 hidrojelere ait SEM fotoğrafı

## V.4 SON DEĞERLENDİRMELER

Bisfenol-A hakkında son dönemlerde birçok araştırma yapılmıştır ve bu araştırmalar sonucunda elde edilen bulgular Bisfenol-A'nın insan sağlığını olumsuz etkilediği yönündedir. Yapılan araştırmalarda BPA ile ilişkilendirilen diyabet, obezite, kalp hastalıkları, astım, karaciğer hasarı, meme ve prostat kanseri gibi pek çok hastalık vardır. BPA'nın erkek sağlığı üzerine negatif etkileri ispatlanmıştır. Çok düşük dozlarda bile olsa insan plasentasına geçişi gözlemlenmiştir.

Bisfenol A, endokrin bozucu bir kimyasaldır. Endokrin bozucu maddeler, maddenin kimyasal yapısına bakılmaksızın biyolojik etkisine göre sınıflandırılmış, potansiyel olarak tehlikeli maddelerdir. Az miktarlarda BPA, polikarbonat plastikler ya da epoksi malzemeler aracılığı ile gıda ve içeceklere bulaşabilmektedir. Aynı zamanda plastiklerin zarar görmesi ile de gıdalara geçiş söz konusu olabilmektedir. Bu maddeler; bazen hormon gibi davranarak, bazen reseptörlerin geçişlerini engelleyerek, kimi zaman da hormon taşınımını veya metabolik mekanizmaları değiştirerek endokrin sisteminin normal işlevini bozarlar. İnsan sağlığına zararının fazla olmasına ek olarak kullanım alanının geniş olması sebebiyle bisfenol A uzaklaştırma yöntemleri araştırılmıştır.

Uzaklaştırma işlemi için adsorpsiyon, ozonizasyon, biyolojik ve kimyasal işlemler uygulanmıştır.

Bu çalışmada 4-Akrilomorfolin bazlı hidrojellerle sulu çözeltilerden BPA'yı adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırmak için optimum şartlar belirlenmiştir. Bu amaçla hidrojeller hazırlanmıştır ve bu hidrojellerin BPA adsorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir.

Tez çalışması; hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonu olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma sırasında ilk olarak hidrojellerin sentezi yapılmıştır; daha sonra da bu hidrojellerin pH, sıcaklık duyarlılığı belirlenmesi için şişme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak ise jellerin karakterizasyonu amacıyla TGA, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır.

BPA'nın sulu ortamdan adsorpsiyonu için, farklı oranlarda 4-AcM ve PEG-DA içeren S1, S2, S3 ve S4 kodlu dört farklı jel sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojellerden, reaksiyona girmeyen fotobaşlatıcı ve monomeri uzaklaştırmak için; hidrojeller sıcak distile suda üç gün bekletilmiştir.

Hazırlanan hidrojellere NaOH, HCl ve distile su ile hazırlanmış çözeltilerde şişme testleri uygulanmıştır. BPA adsorpsiyonunda kullanılmak için ağırlıkça şişme yüzdesi en yüksek olan S3 kodlu hidrojel seçilmiştir.

BPA'nın hidrojellerle adsorpsiyonunda en uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 3–9 aralığında çalışılmıştır. Düşük pH değerlerinde hidrojellerdeki BPA adsorpsiyonunun düşük olduğu belirlenmiştir. pH'ın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin de artması jellerin sentezinde monomer olarak pH'a duyarlı grubu –COOH olan akrilik asidin kullanılmasıdır. BPA adsorpsiyonunda en uygun pH değeri 8 olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 1–48 saat zaman aralığında çalışılmış ve üç saat sonunda dengeye geldiği belirlenmiştir.

BPA'nın sulu ortamdan hidrojellerle adsorpsiyonunda optimum BPA derişiminin belirlenmesi amacıyla 0,5–100 ppm aralığında çalışılmıştır. Başlangıç BPA derişiminin artmasıyla birim hidrojel kütlesi başına adsorplanan BPA derişimi önce artmakta daha sonra 50ppm'den sonraki konsantrasyon değerlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir

Sentezlenen jellerin şişme davranışlarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde sıcaklık arttıkça şişmesinin de arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan denemelerde en iyi 25°C olarak belirlenmiş. En uygun sıcaklık değerinin 25 °C bulunması pratiklik ve kullanılabilirlik açısından önem taşımaktadır.

Desorpsiyon işlemi için CTAB, TRİTON, SDS, metanol- asetik asit karışımı, metanol-su karışımı, asetik asit - asetonitril karışımı çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerin farklı sürelerde % desorpsiyon değerleri bulunmuştur. Desorpsiyon reaktifleri olarak metanol- asetik asit karışımı (4:1) belirlenmiştir.

Langmuir izoterminin incelenmesi için  $C_e/Q - C_e$  grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0.9914 olduğu belirlenmiştir. Bu değer de BPA'nın adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da BPA'nın hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- 1 Damstra, T., Barlow, S., Bergman, A., Kavlock, R. J. and Van der Kraak, G., (2002) Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors, WHO/PCS/EDC/02.2, International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation, 1, 5-7,.
- 2 Zhao, W., Sheng, N., Zhu, R., Wei, F., Cai, Z., Zhai, M., Du, and S., Hu, Q., (2010) Preparation of dummy template imprinted polymers at surface of silica microparticles for the selective extraction of trace bisphenol A from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 223–229
- 3 Tan, F., Zhao, H., Li, X., Quan, X., Chen, J., Xiang, X. and Zhang, X., (2009) Preparation and evaluation of molecularly imprinted solid-phase microextraction fibers for selective extraction of bisphenol A in complex samples. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5647–5654
- 4 Navarro-Villoslada F., Blanca San V., Mar'ía C. , (2004) Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers for bisphenol A. *Analytica Chimica Acta*, 504, 149–162
- 5 Fırlak M. (2008) 2-akrilomido–2-metilpropan sulfonik bazlıhidrojellerle ağır metalların adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye. 11-12
- 6 Jonathan, N.B., (2008). Bisphenol A and endocrin system. *Environmental Health Perspective* 28: 124–129
- 7 Tanaka, S., Nakata, Y.; Kuramitz, H.; Kawasaki, M., (1999) Electrochemical decomposition of bisphenol A and nonylphenol using a Pt/Ti electrode. *Chem Lett*, 28 (9), 943-944
- 8 Yoshida, M.; Ono, H.; Mori, Y.; Chuda, Y.; Onishi, K., (2001) Oxidation of bisphenol A and related compounds. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 65 (6), 1444-1446

- 9 Irmak, S.; Erbatur, O.; Akgerman, A., (2005) Degradation of 17 $\beta$ -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 126 (1- 3), 54-62
- 10 Asada, T.; Oikawa, K.; Kawata, K.; Ishihara, S.; Iyobe, T.; Yamada, A., (2004) Study of removal effect of bisphenol A and  $\beta$ -estradiol by porous carbon. *Journal of Health Science* , 50 (6), 588-59
- 11 Efe H., (2010) 4-Akrilomorfolin esaslı Hidrojellerin sentezi ve ilaç salınım kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 22–24
- 12 Prokop, Z., Hankova, L., Jerabek, K.,(2004) Bisphenol A Synthesis –Modeling of Industrial Reactor and Catalyst Deactivation. *Reactive and Functional Polymers*, 60, 77-83
- 13 Kang, J.H. and Kondo, F. (2003) Determination of bisphenol A in milk and dairy products by high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Food Protection*, 66, 1439–1443
- 14 Xie, Y., Li, H., Wang, L., Liu, Q., Shi, Y., Zheng, H., Zhang M., Bin, L., (2011) Molecularly imprinted polymer microspheres enhanced biodegradation of bisphenol A by acclimated activated sludge. *Water Research*, 45, 1189–1198
- 15 Sakurai A., Toyoda S. and Sakakibara M., (2001) Removal of bisphenol A by polymerization and precipitation method using *Coprinus cinereus* peroxidase. *Biotechnology Letters* 23, 995–998,
- 16 W. Guo, W. Hu, J. Pan, H. Zhou, W. Guan, X. Wang, J. Dai, L. Xu, (2011) Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. *Chemical Engineering Journal*, 171, 603-611
- 17 Zhang, J., Jiang, M., Zou, L., Shi, D.,(2006) Selective solid-phase extraction of Bisphenol A using molecularly imprinted polymers and its application to biological and environmental samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385,780-786
- 18 Meyer, J. H., Dressman, J., Fink, A., Amidon, G., (1985) Effect of size and density on canine gastric emptying of nondigestible solids. *Gastroenterology*. 89 (4), 805-13

- 19 Parker G., Wilson C.G., Hardy J.G., (1988) The effect of capsule size and density on transit through the proximal colon. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 40,(5), 376-377
- 20 Basan,H., İmren,D., Gümüşderelioğlu, M., (2001) pH-sensitive Hydrogels and Their Application in Drug Delivery. *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 26, 81-92
- 21 Yu, E., Kramarenko, A.,Khoklov,A.R. (1992) Collapse of polyelectrolyte networks induced by their interaction with oppositely charged surfactants. *Macromolecules*, 25, (18), 4779–4783
- 22 Selby, W., (2000) Pathogenesis and therapeutic aspects of Crohn's disease. *Veterinary Microbiology*, 77,505-511.
- 23 Klotz U.,( 1985) Clinical pharmacokinetics of sulphasalazine, its metabolites and other prodrugs of 5-aminosalicylic acid. *Clinical Pharmacokinetics*, 10,285-302.
- 24 Sawyer, C. N. Ve McCarty P. L.,( 1978) *Chemistry For Environmental Engineering*, 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519,
- 25 Berkem A. R.; Berkem M. L.; Baykut S.: “Fizikokimya”. İstanbul Üniversitesi Y
- 26 İnce H., (1991) Bazı Eser Elementlerin Adsorpsiyonla Zenginleştirilmesi ve Alevli AAS İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. Türkiye. 7-9
- ayınları. İstanbul. Türkiye (1994)
- 27 Walter J., Weber J. R., (1985) *Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*. Slejko F. L. Editor; Marcel Dekker. Inc.. New York and Basel. USA. 1-17
- 28 Jeong, Y.,Na, H., Nah, J.; Lee, H., (2009) Preparation of Ciprofloxacin-Encapsulated Poly(DL-Lactide-co-glycolide) Microspheres and Its Antibacterial Activity. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98, 3659–3665.
- 29 Yi, J.Z., Goh, S.H., (2002) Interactions in miscible blends and complexes of poly(N-acryloylmorpholine) with poly( p-vinylphenol). *Polymer* 43,4515–4522.
- 30 Dunn, D. S., Raghavan, S., Vokt, R.G., (1994) Ciprofloxacin Attachment to Porous-Coated Titanium Surfaces. *Journal of Applied Biomaterials*, 5, 325-331.



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Selin BEŞLER  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Bakırköy 31.05.1986  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-Posta** : s-besler@hotmail.com

### Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Sayısal	Çembertaş Kız Lisesi	2004
Üniversite	Kimya Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2010