

**SU ÖRNEKLERİNDEKİ BİSFENOL-A'NIN BİYOKÖMÜR  
KULLANARAK ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE KROMATOĞRAFİK  
YÖNTEM İLE ANALİZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AYŞE MULLA BİRER**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**MERSİN  
OCAK- 2020**

**SU ÖRNEKLERİNDEKİ BİSFENOL-A'NIN BİYOKÖMÜR  
KULLANARAK ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE KROMATOĞRAFİK  
YÖNTEM İLE ANALİZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AYŞE MULLA BİRER**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**Danışman  
Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ**

**MERSİN  
OCAK - 2020**

## ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
  - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
  - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
  - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

## ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

OCAK 2020/ JANUARY 2020

Ayşe Mulla BİRER



## ÖZET

### SU ÖRNEKLERİNDEKİ BİSFENOL-A'NIN BİYOÇAR KULLANILARAK ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE KROMOTOGRAFİK YÖNTEM İLE ANALİZİ

Bu tez çalışmasında, atık durumundaki besin ve ticari değeri bulunmayan biyokütlelerin hidroliz ve pirolizi sonrası elde edilen hidrokömür ve biyokömürlerin sorbent olarak etkinlikleri incelendi. Pyreg ve Olympic biyokömürleri ile pirinç kabuğunun hidrokömürü katı faz ekstraksiyon (SPE) sisteminde Bisfenol A (BPA) geri kazanım çalışmalarında kullanıldı. Pirinç kabuğundan elde edilen hidrokömür sorbent olarak kullanıldığında %47,57 BPA geri kazanım elde edilirken, metanol ile yıkama sonrası ise bu değer %83,73'e yükseldi. Hidrokömür yapısının aromatikliği ve kararlılığı düşük olduğundan, metanol ile yıkama karbonize olmayan yapıların uzaklaştırılmasını sağlayarak adsorpsiyon özelliğini arttırdı.

Biyokömür yapıları hidrokömür yapısına göre daha düşük H/C ve O/C oranlarına sahiptir bu nedenle aromatiklikleri ve dayanıklılıkları yüksektir. SPE çalışmalarında, BPA geri kazanım değerleri Pyreg ve Olympic biyokömürleri ile sırasıyla %63 ve %75 olarak belirlendi. Pyreg ile kıyaslandığında Olympic biyokömürünün H/C ve O/C oranlarının daha düşük olduğu, yüzey alanının ise daha yüksek olduğu belirlendi.

KOH modifikasyonunun biyokömürlerin BPA geri kazanımını önemli oranda geliştirdiği görüldü. KOH modifikasyonu sonrası, Pyreg biyokömürü ile %84,5 BPA geri kazanımına ulaşıldı. Alkali aktivasyon sonucu Pyreg yüzey alanının 283,54 m<sup>2</sup>/g'dan 333,28 m<sup>2</sup>/g'a yükselirken, por genişliğinin 42,9 Å'a düştüğü, sonuç olarak geri kazanım etkinliğinin arttığı belirlendi.

Pyreg biyokömürüne %27 (a/a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklenmesi sonucu yüzey alanında azalma gözlemlendi, gözeneklerin magnetit ile doldurulmasına bağlı olarak BPA geri kazanımında düşüş gözlemlendi. Ancak, hidrokömür yapısına ise %93 (a/a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklemesi yapıldıktan sonra BPA geri kazanımı %23,87'den %53,43'e arttırıldı.

Pyreg biyokömürü metanol ile yıkandıktan sonra KOH ile aktive edildiğinde (MeOH-KOH-Pyreg) yüzey alanının 394,84 m<sup>2</sup>/g'a, por hacminin 0,132 cm<sup>3</sup>/g'a yükseldiği, por genişliğinin ~30,6 Å'a düştüğü belirlendi. En yüksek BPA geri kazanım değeri MeOH-KOH-Pyreg ile %88,07 olarak bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokömür, Hidrokömür, Katı Faz Ekstraksiyonu, Bisfenol-A, Geri Kazanım

**Danışman:** Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin

**Eş Danışman:** Prof. Dr. Belgin GÖZMEN, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin

## ABSTRACT

### PRE-CONCENTRATION OF BISPHENOL A IN WATER SAMPLES BY BIOCHAR AND DETERMINATION WITH THE CHROMATOGRAPHIC METHOD

In this thesis, the sorption efficiencies of hydrochar and biochar obtained from hydrolysis and pyrolysis of biomasses in waste condition, which have no nutritional and commercial value, were investigated. Pyreg and Olympic biochar and hydrocarbon of rice husk were used in Bisphenol A (BPA) recovery studies in solid phase extraction (SPE) system. When the rice husk hydrochar was used as sorbent, 47.57% BPA recovery was achieved and after washing with methanol of it this value increased to 83.73%. Since the aromaticity and stability of the hydrocarbon structure is low, washing with methanol increased the adsorption property by removing the non-carbonized structures.

Biochar structures have lower H/C and O/C ratios than hydrochar structures and therefore have high aromaticity and stability. In SPE studies, BPA recovery values were determined by Pyreg and Olympic biochar as 63% and 75%, respectively. Compared to Pyreg, Olympic biochar was found to have lower H/C and O/C ratios and higher surface area.

KOH modification significantly improved recovery of BPA. After KOH modification, 84.5% BPA recovery was achieved with Pyreg biochar. As a result of alkaline activation, Pyreg surface area increased from 283.54 m<sup>2</sup>/g to 333.28 m<sup>2</sup>/g, pore width decreased to 42.9 Å, and as a result, recovery efficiency increased.

27% (w/w) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loading on Pyreg biochar showed a decrease in surface area and a decrease in BPA recovery due to filling of the pores with magnetite. However, after 93% (w/w) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loading to hydrocarbon structure, BPA recovery was increased from 23.87% to 53.43%.

When Pyreg activated with KOH after washed by MeOH (MeOH-KOH-Pyreg), it was determined that the surface area increased to 394.84 m<sup>2</sup>/g, pore volume increased to 0.132 cm<sup>3</sup>/g, and the pore width decreased to 30.6 Å. The highest BPA recovery value was obtained as 88.07% with MeOH-KOH-Pyreg.

**Keywords:** Biochar, Hydrochar, Solid Phase Extraction, Bisphenol-A, Recovery.

**Advisor:** Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ, Department of Chemistry, University of Mersin, Mersin.

**Co-advisor:** Prof. Dr. Belgin GÖZMEN, Department of Chemistry, University of Mersin, Mersin.

## TEŞEKKÜR

Çalıőmamda yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli danıőmanım Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ, değerli hocam Prof. Dr. Belgin GÖZMEN ve her zaman desteklerini üzerimden eksik etmeyen aileme ve yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezimi proje olarak destekleyen MEÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne [BAP, Proje No: 2018-2-TP2-2944] ilgi ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xii
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b>	<b>2</b>
2.1. Endokrin Bozucu Bileşikler	2
2.1.1. Bisfenol-A	3
2.2. Adsorbsiyon yöntemi ile BPA'nın uzaklaştırılması	5
2.2.1. Karbon Malzemeler	5
2.2.2. Nanomalzemelerle BPA giderimi	6
2.2.3. Kompozit malzemeler ile BPA giderimi	7
2.2.3. Doğal Adsorbentler ile BPA'nın Uzaklaştırılması	7
2.2.3.1. Killer	7
2.2.3.2. Zeolitler	8
2.2.3.3. Kitosan	8
2.2.3.4. Tarımsal Atıklarla BPA giderimi	9
2.3. Biyokömür	10
2.3.1. Biyokömür Üretim Yöntemleri	11
2.3.1.1. Piroliz	11
2.3.1.2. Gazlaştırma	12
2.3.1.3. Hidrotermal Karbonizasyon	13
2.4. Adsorbsiyon Mekanizması	13
2.5. BPA Ekstraksiyon Yöntemleri	16
2.5.1. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE)	16
2.5.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	16
2.5.3. Basıncılı Sıvı Ekstraksiyonu (BSE)	17
2.5.4. Matris Katı Faz Dispersiyonu (MSPD)	17
2.5.5. Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME)	18
2.6. Katı faz ekstraksiyonu	19
2.6.1. Katı Faz Ekstraksiyonunun Uygulamaları	20
2.7. Önceki Çalışmalar	21
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b>	<b>25</b>
3.1. Materyal	25
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.1.2. Hidrokömür ve Biyokömür Örnekleri	25
3.1.3. Katı Faz Ekstraksiyon Materyalleri	26
3.1.4. Kullanılan Araç ve Gereçler	26
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Biyokömürlerin Modifikasyon İşlemleri	27
3.2.1.1. Metanol ile yıkama	27
3.2.1.2. Alkali aktivasyon	27
3.2.1.3. Magnetit yükleme	27
3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu	28
3.2.3. Kromatografik BPA Analizi	28

	<b>Sayfa</b>
3.2.4 FTIR Analizleri	29
3.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	29
3.2.6 BET Yüzey Analizleri	29
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b>	<b>30</b>
4.1 Hidrokömür Katı Faz Ekstraksiyon Sorbenti Çalışmaları	30
4.1.1 İşlem Görmemiş Hidrokömür ile BPA'nın Katı Faz Ekstraksiyon çalışmaları	30
4.1.2 Modifiye Pirinç Kabuğu Hidrokömürü ile Katı Faz Ekstraksiyon çalışmaları	31
4.1.3 Pirinç Kabuğu Hidrokömürünün SEM Analizleri	32
4.1.4 Pirinç Kabuğu Hidrokömürünün FTIR Analizleri	34
4.1.5 Pirinç Kabuğu Hidrokömürünün BET Yüzey Analizleri	35
4.2 Biyokömür ile BPA'nın Katı Faz Ekstraksiyon çalışmaları	36
4.2.1 İşlem Görmemiş Biyokömürler ile Katı Kaz Ekstraksiyon Çalışmaları	36
4.2.2 KOH Aktivasyonu Sonrası Biyokömürler ile Katı Kaz Ekstraksiyon Çalışmaları	38
4.2.3 Metanol ile Yıkama Sonrası Pyreg Biyokömürü ile Katı Kaz Ekstraksiyon Çalışmaları	39
4.2.4 Magnetit Yüklü Pyreg Biyokömür ile Katı Kaz Ekstraksiyon Çalışmaları	40
4.2.5 Çözelti pH değerinin BPA Geri Kazanımına Etkisi	41
4.2.6 BPA Çözelti Derişiminin Geri Kazanımına Etkisi	41
4.2.7 KOH-Pyreg Sorbentinin Rejenerasyon Çalışmaları	42
4.2.8 Biyokömür Sorbentlerin SEM Analizleri	42
4.2.9 Biyokömür Sorbentlerin FT-IR Analizleri	48
4.2.10 Biyokömür Sorbentlerin BET Yüzey Analizleri	50
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER</b>	<b>52</b>
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	60



## TABLULAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1. BPA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Tablo 3.1. Hidrokömür ve Biyokömürlerin fiziko-kimyasal özellikleri	26
Tablo 4.1 Pirinç Kabuğu hidrokömür sorbentler ile BPA çözeltisinin geri kazanım	31
Tablo 4.2. Modifiye hidrokömür sorbent ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, Sorbent=0,1 g)	32
Tablo 4.3. Pirinç kabuğu hidrokömürünün MeOH ile yıkamadan önceki ve sonraki yüzey analiz sonuçları	36
Tablo 4.4. Pyreg-BK ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)	37
Tablo 4.5. Olympic-BK ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)	37
Tablo 4.6. KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)	38
Tablo 4.7. KOH-Olympic ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)	39
Tablo 4.8. MeOH-Pyreg ve MeOH-KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)	40
Tablo 4.9. Pyreg ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)	41
Tablo 4.10. Farklı pH değerlerinde KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)	41
Tablo 4.11. Farklı BPA derişimlerinde KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (sorbent=0,1 g)	41
Tablo 4.12. KOH-Pyreg rejenerasyon sonuçları (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)	42
Tablo 4.13. Biyokömür sorbentlerin BET yüzey analiz sonuçları.	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 BPA'nın kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2 BPA'nın grafen oksit yüzeyine adsorbsiyonu	6
Şekil 2.3 BPA'nı grafen oksit ile olan etkileşimleri	6
Şekil 2.4 PP-g-DMAEMA/PM ile BPA'nın tutulması	7
Şekil 2.5 BPA'nı modifiye edilmiş zeolit yüzeyinde tutulması	8
Şekil 2.6 Kitosan'ın yapısal formülü	9
Şekil 2.7 BPA'nın Al-MOF / SA-CS kompozitinde adsorpsiyon mekanizması	9
Şekil 2.8 Ligninden piroliz yöntemi ile biyokömür eldesi	12
Şekil 2.9 Biyokömür ile organik kirleticiler arasında meydana gelen etkileşimler	14
Şekil 2.10 Adsorpsiyon izoretmleri.	15
Şekil 2.11 Langmuir b) BET teorilerine göre gaz moleküllerinin yüzeyde adsorpsiyonu.	16
Şekil 2.12 MSPD için tipik numune hazırlama	18
Şekil 2.13 SPME analizinde ekstraksiyon ve desorpsiyon aşamaları	19
Şekil 2.14 Katı faz ekstraksiyon prosedürü	20
Şekil 3.1. BPA için HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiği	29
Şekil 4.1. Pirinç kabuğundan elde edilen hidrokömür sorbent ile elde edilen HPLC kromatogramları	30
Şekil 4.2. Pirinç Kabuğundan üretilen hidrokömürün SEM görüntüleri	33
Şekil 4.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yüklü pirinç kabuğu hidrokömürün SEM görüntüleri	34
Şekil 4.4. Pirinç kabuğundan elde edilen (a)MeOH-HK b) MeOH-KOH-HK FT-IR spektrumları.	34
Şekil 4.5. Pirinç kabuğundan elde edilen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -HK FT-IR spektrumu.	35
Şekil 4.6. a) Pyreg b) Olympic biyokömür sorbentler ile elde edilen HPLC kromatogramları	36
Şekil 4.7. Pyreg ve KOH-Pyreg biyokömür sorbentler ile BPA geri kazanımı (BPA=10ppb)	38
Şekil 4.8. Olympic ve KOH-Olympic biyokömür sorbentler ile BPA geri kazanımı (BPA=10 ppb)	39
Şekil 4.9. Pyreg ve işlem görmüş Pyreg biyokömür sorbentler ile BPA geri kazanımları (BPA=10 ppb)	40
Şekil 4.10. Pyreg biyokömürüne ait SEM görüntüleri	43
Şekil 4.11. KOH-Pyreg biyokömürüne ait SEM görüntüleri	44
Şekil 4.12. MeOH-Pyreg biyokömürünün SEM görüntüleri	45
Şekil 4.13. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Pyreg biyokömürünün SEM görüntüleri	46
Şekil 4.14. Olympic biyokömürünün SEM görüntüleri	47
Şekil 4.15. KOH-Olympic biyokömürünün SEM görüntüleri	48
Şekil 4.16. (a) Pyreg, (b) KOH-Pyreg ve (c) MeOH-Pyreg biyokömürlerinin FT-IR spektrumları	49
Şekil 4.17. (a)Pyreg ve (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Pyreg biyokömürlerinin FT-IR spektrumları	49
Şekil 4.18. (a) Olympic ve b) KOH-Olympic biyokömürlerinin FT-IR spektrumları	50

## KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
Al-MOF	Alüminyum Bazlı Metal-Organik
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BPA	Bisfenol A
BPAF	Bisfenol AF
BPF	Bisfenol F
BPS	Bisfenol S
BSE	Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu
CVM	Kimyasal olarak muamele edilmiş dikenli akasya yaprakları
DDT	Dikloro Difenil Trikloroethan
DMAEMA	Dimetilaminoetil Metakrilatın
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
HDTMA	Hekzadetiltrimetilamonyum
HK	Hidrokömür
HPLC-UV	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi,UV dedektor
LC/MS/MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
MAE	Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon
MeOH	Methanol
MMT	Montmorillonitten
MSPD	Matris Katı Faz Dispersiyonu
MVM	Mikrodalga ile işleme tabi tutulmuş dikenli akasya yaprakları
PAH	Poliaromatik Hidrokarbonlar
PCB	Poliklorine Bifeniller
PP	Polipropilen
PVC	Polivinilkarbon
RH B	Rodamin B
SA-CS	Sodyum Aljinat-Kitosan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SMNZ	Doğal Zeolit
SPE	Katı Faz Ekstraksiyon
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
TEM	Transmisyon / Geçirimli Elektron Mikroskobu
ZFA	Zeolit
BPF	Poliaromatik Hidrokarbonlar
BPS	Poliklorine Bifeniller
BSE	Polipropilen
CVM	Polivinilkarbon
DDT	Rodamin B
DMAEMA	Sodyum Aljinat-Kitosan
EPA	Taramalı elektron mikroskobu

## 1. GİRİŞ

Çevresel numuneler, içerdikleri girişim yapan maddelerden dolayı BPA analizi için oldukça karmaşık matrislerdir. BPA'nın tespiti için, kromatografi ve kütle spektrometresi bazı yöntemler dâhil olmak üzere birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Çevresel ve biyolojik örneklerde, özellikle gıda örneklerinde BPA'nın konsantrasyonu oldukça düşüktür ve analiz edilmesi oldukça zordur. Bundan dolayı, analiz edilecek örneklere ön işlem uygulanması, BPA analizi için önemlidir. Fakat uygulanan ön işlemlerin çoğu zaman alıcı ve oldukça fazla emek istemektedir. Bazen, matrisin karmaşıklığı nedeniyle bir veya daha fazla temizleme aşamaları içerir, bu da metodun doğruluğunu ve hassasiyetini büyük ölçüde etkileyebilir [1]. Bu nedenle, uygun numune hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesi çok önemlidir. BPA analiz için sıvı-sıvı faz mikro ekstraksiyon, SPE, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanan ön işlemlerden bazılarıdır. Bu yöntemler içinde SPE yöntemi basit ve hızlı oluşu, yüksek geri kazanımı ve düşük organik çözücü tüketimi nedeniyle BPA'nın analizinde en çok uygulanan ön işlem yöntemidir [2].

SPE yöntemi, numuneden eser miktarlarda bulunan organik bileşiklerin deriştirilmesi ve analit içeren temiz bir ekstrakt elde edilmesi için uygulanan adsorbsiyona dayalı bir yöntemidir. SPE yönteminde tutulmanın ve ayırımın olduğu sabit fazın seçimi göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametrelerden biridir. Aktif karbon, organik kil, endüstriyel ve tarımsal atıklar, polimer reçineler, polimerik/inorganik hibrit materyaller gibi birçok farklı malzemeler SPE yönteminde sabit faz olarak kullanılmaktadır [3]. Aktif karbon çok yaygın olarak kullanılmasına rağmen, yüksek maliyeti ticari kullanımını kısıtlamaktadır. Ucuz ve verimli bir sorbent geliştirilmesi, son araştırmaların odak noktası olmuştur. Günümüzde tarımsal atıklar ve orman sanayisinin yan ürünleri gibi biyomateryaller, ucuz olmaları ve kolay bulunabilirliklerinden dolayı SPE yönteminde sorbent olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır [4]. Son yıllarda çevreyi kirletici maddeler için sorbent olarak biyokömür kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Biyokömür, sınırlı oksijen atmosferinde biyokütlenin termokimyasal dönüşümü ile elde edilen ve karbon bakımından zengin bir katı madde olarak tanımlanmaktadır. Ekonomik faydaları, sürdürülebilirlik değerleri ve enerji ve çevre alanlarındaki artan talep nedeniyle biyokütlenin biyokömüre dönüştürülmesi daha büyük bir önem kazanmaktadır. Biyokömür, geniş yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi, zenginleştirilmiş yüzey fonksiyonel grupları, yüksek mineral içeriği gibi benzersiz kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklere sahiptir [5]. Bu özelliklerinden dolayı da, biyokömür atık su ve topraktaki çeşitli kirleticilerin giderilmesinde ümit verici bir sorbenttir. Bu tez çalışmasında, atık durumundaki besin ve ticari değeri bulunmayan biyokütlerin hidroliz ve pirolizi sonrası elde edilen hidrokömür ve biyokömürlerin sorbent olarak kullanarak BPA'nın sulu çözeltilerde giderimi çalışılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. Endokrin Bozucu Bileşikler

Son yıllarda, özellikle kanser, obezite, üreme bozuklukları, şeker ve sinirsel hastalıklar gibi çeşitli hastalıklar dünyada oldukça yaygın olan hastalıklar haline gelmiştir. Bundan dolayı, araştırmacılar bu hastalıkların nedenleri üzerine birçok çalışma yapmaktadırlar. Çeşitli nedenlerle çevreye salınan organik kimyasalların toksisiteleri nedeniyle dünya çapında büyük bir endişe oluşmasına neden olmaktadır. Son yıllarda, özellikle endokrin yıkıcı kimyasallar en kötü kirleticiler olarak tanımlanmıştır. Endokrin bozucu kimyasallar, hormonları taklit ederek endokrin sistemini düzenli çalışmasını etkileyen ve gelecek nesiller için sağlık problemlerine neden olabilecek madde veya madde karışımları olarak tanımlanmaktadır [6]. Endokrin bozucuların etkileri her canlı için farklı etki gösterir. Yaş, maruz kalma süresi, maruz kalınan miktar ve maruz kalınan endokrin bozucunun tek veya karışım madde olması gibi faktörler endokrin bozucuların her organizma için farklı etki meydana getirmesine neden olmaktadır. Özellikle hamileler, bu tür endokrin bozucular ile karşılaştığında, kendileri için önemli bir risk oluşturmaktadır. Endokrin bozucularla karşılaşan hamileler de, endokrin bozucuların çoğunun plasentada etkisiz hale getirilemeyişinden dolayı fetüsün endokrin sistemi etkilenmekte ve çok sayıda gelişme bozukluğu meydana gelmektedir. Bu dönemde endokrin bozucularla karşılaşmasının sonucu olarak bebeklerde doğum ağırlığı, boyu ve endokrin bezlerin çalışması etkilenmektedir [7]. 680'den fazla kimyasal madde Avrupa Birliği tarafından endokrin bozucu kimyasallar olarak tanımlanmıştır. Endokrin bozucular insan, hayvan ve bitki kaynaklı (fitoöstrojenler) olabildikleri gibi, sentetik ve endüstriyel kimyasal kaynaklı da olabilmektedirler[8]. Endokrin bozucu bileşikleri 3 başlıkta irdelenebilir [9].

1. *Sentetik olarak üretilen hormonlar:* Endokrin sistemini düzenlemek amacı ile üretilen doğum kontrol ilaçları, hormon replasman tedavileri ve bazı hayvansal gıda katkı maddeleri bu grupta yer almaktadır [10]. Sentetik endokrin bozucular yağda erimedikleri için yağ dokusunda birikmektedirler. Yıkılması ve yok edilmesi zor olduğundan dolayı organizma içerisinde birikmesi, canlılar için büyük tehdit oluşturmaktadır [6].

2. *Doğal endokrin bozucular:* Bu maddeler, dişi ve erkek cinsiyet gelişiminden sorumlu östrojen, testosteron gibi doğal hormon yapısındaki maddelerdir. Soya fasulyesi, yonca filizi gibi bitkiler vişne, elma, maydanoz, kahve, hububat; fitoöstrojen denilen doğal östrojen içermektedirler ve vücutta doğal östrojen gibi etki etmektedirler. Doğal hormon yapısında olduklarından; kolayca yıkılır, depolanmazlar [10].

3. *Çevresel endokrin bozucular:* Bu grup endokrin bozucular genel olarak endüstri alanında kullanılmak üzere geliştirilmiş kimyasallar ve farklı çevresel kirleticilerdir [9,10]. Bu grupta; endüstriyel temizlik maddeleri, tarım ilaçları (özellikle pestisitler), plastik katkı tüketim maddeleri bu grupta değerlendirilirler. Endokrin sistemi bozduğu bilinen maddeler şunlardır:

- Poliklorine bifeniller (PCB), dioksin ve benzopren
- Plastik ürünler
- Fitalatlar, Polivinilkarbon (PVC)
- Bisfenol A (BPA)
- Pestisitler: DDT, endosülfan, dieldrin, metoksiklor, kepon, dikofol, toksofen gibi böcek ilaçları; atrazin, nitrofen gibi bitki ilaçları; benomil, mankozeb ve tribütiltin gibi mantar ilaçları; aldikarb, bibromokloropropan gibi parazit ilaçları bu gruptadırlar.

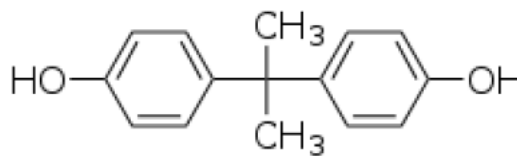
- Ev ürünleri: Alkil fenoller, örneğin nonilfenol bu gruptadır.

- Ağır metaller: Kurşun, civa, kadmiyum, arsenik, uranyum bu grupta yer alırlar

Endokrin bozucular bileşiklerin çok düşük dozlarda bile insan endokrin sisteminin işlevini ve çalışmasını etkileyebileceği ve aşırı veya yetersiz hormon düzeylerine yol açabileceği yaygın bir şekilde kabul edilmiştir [11]. Endokrin bozucular bileşikler hemen hemen tüm su ortamlarında (örneğin yeraltı suyu, yüzey suyu, akıntı ve atık su) tespit edilmiştir.

### 2.1.1. Bisfenol-A

BPA [2,2-bis- (4-hidroksi-fenil) propan], endüstriyel olarak üretilen ve yaygın olarak kullanılan endokrin bozucu bir moleküldür. BPA, 2006 yılında Dünya çapında yaklaşık 3,9 milyon ton üretilmiştir [11]. Yılda yaklaşık 100 ton BPA'nın çevreye salındığı tahmin edilmektedir [12,13]. BPA önemli bir ara üründür ve polikarbonatlar, plastikler ve reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu ürünler günlük hayatta oldukça fazla kullanıma sahiptir. Polikarbonat plastikler; su şişesi, biberon, saklama kapları, şişe kapakları, CD-DVD, gözlük camları, elektronik aletler, otomotiv parçaları, kurşungeçirmez camlar, toz boya, PVC pencereler, spor güvenlik ekipmanları, tıbbi malzeme ve iş güvenlik kasklar gibi alanlarda kullanılmaktadır. Epoksi reçineler ise sebze, meyve, dondurulmuş besinler, konserve ürünler, alkollü ve alkolsüz içecekler, süt tozu ve turşu gibi yiyecek ve içeceklerin ambalajlarının iç yüzeylerinin kaplamasında, şarap ve su gibi sıvıların depo kaplarında ve gıda taşıma kaplarının yapımında kullanılmaktadır [14]. Ayrıca BPA, plastikler için bir antioksidan veya stabilize edici madde olarak da kullanılmaktadır [15]. BPA'nın kimyasal yapısı ve bazı özellikleri Şekil 2.1 ve Tablo 2.1'de gösterilmiştir. BPA hidrofilik hidroksil grupları ve hidrofobik aromatik gruplar içeren organik bir bileşiktir.



Şekil 2.1. BPA'nın kimyasal yapısı

**Tablo 2.1** BPA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Genel Adı	Bisfenol A
IUPAC Adı	2,2-bis(4-hidroksifenil)propan
Kimyasal Formülü	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı (g/mol)	228,29
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,195
Erime Noktası (°C)	158
Kaynama Noktası (°C)	398
Alevlenme Noktası (°C)	270
Sudaki Çözünürlüğü (25 °C)	300 g/m <sup>3</sup>

Günlük hayatta sıkça tüketilen gıdaların ambalajları eğer BPA ile yapılmış ise, bu ambalajlardan gıda içerisine BPA salınımı mümkün olmaktadır. Bu tür ambalajlı gıdaların tüketilmesi ile BPA vücuda alınır. Oral yol ile vücuda alınan BPA, karaciğerde öncelikle monoglukuronid formuna dönüştürülmektedir. Glukuronik asit veya sülfat ile birleşen BPA'nın % 56-82'si dışkı yolu ile %13-28'i ise idrar yolu ile dışarı atılmaktadır. Amerika' da 6 yaş üstü 2517 insanın %93'ünün idrarında BPA bulunmuştur [14]. BPA'nın insan üzerinde çeşitli olumsuz özellikleri vardır. Bunlardan biri, östrojenik etkisidir ve ilk kez 1993 yılında rapor edilmiştir. BPA'nın östrojenik etkisi zayıf olmasına rağmen çok yüksek miktarlarda kullanılması nedeniyle bir tehdit oluşturmaktadır. Son yıllarda yapılan açıklamalarda BPA'nın primer endokrin bozukluğu, endojen östrojenlerin aktivitesinde değişimler, tiroid hormon fonksiyonunda bozukluklar, merkezi sinir sistemi fonksiyonunda farklılıklar, immün sistemin baskılanması ve ayrıca erkeklerde testosteron hormonunun sentezlenmesini engelleme ve prostat kanserine neden olabildiği rapor edilmiştir [16].

Yapılan çalışmalar, 10-25 nM (2-5 ng /mL) derişimde BPA'nın sıçan uterusundan östrojen reseptörlerine bağlanması için [3H] estradiol ile yarıştığını göstermiştir. Yakın tarihli raporlar, BPA'nın tiroid hormon hareketini bozduğunu, insan prostat kanseri hücrelerinin çoğalmasına neden olduğunu ve kadınlarda meme kanseri oranlarının arttığını göstermektedir [11]. Diğer taraftan BPA, cinsel olgunlaşmayı veya sinaptogenezi etkileyebilir, kromozom uyumunu bozabilir ve sperm sayısında ve doğurganlıkta düşüşe neden olabilir [17]. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tolere edilebilecek günlük BPA alımının 50 µg/ vücut ağırlığı olduğunu rapor etmiştir. Bununla birlikte, dünyanın çok çeşitli ülkelerinde yapılan çalışmalar BPA'nın %90'dan fazlasının idrarda bulunduğunu göstermiştir [18].

BPA'ya yapısal olarak benzeyen, bisfenol S (BPS), bisfenol F (BPF) ve bisfenol AF (BPAF) gibi çeşitli bisfenol analogları, endüstriyel üretimde BPA'nın yerine kullanılmıştır. Bununla birlikte, bunlarında BPA'ya benzer hormonal toksisiteye sahip oldukları bulunmuştur [18].

Katı olan BPA genelde kristal, tablet veya pul şeklinde satılmaktadır. BPA üretim sırasında yüksek sıcaklıklarda eritildiğinde, çevreye salınan maddeler genellikle suda çözülür. BPA ya doğrudan ya da polimerizasyon tam olmadığında çevreye yayılır. Asitli, bazik veya ısıtılmış

plastikler (sıcaklık ve pH'daki değişiklikler), BPA monomerlerini bağlayan ester bağlarının hidrolizini hızlandırır, böylece BPA'nın salınmasını ve göç oranını artırır. Bu sızıntılar nedeniyle BPA, akarsularda, nehirlerde ve içme suyunda bulunur. BPA ile kirlenmiş suların hem hayvancılık hem de tarımda kullanılması ve buradan gelecek ürünlerin insanlar tarafından tüketilmesi ile BPA insan vücuduna girer [19]. Ayrıca, içme sularında da BPA ya rastlanılmaktadır. İçme sularına BPA'nın beton tankların duvarlarını kaplamada ve sutaşıma sistemlerindeki çelik boruların astarlarında kullanılan epoksi ve polyester-stiren reçinelerden kaynaklandığı rapor edilmiştir [20].

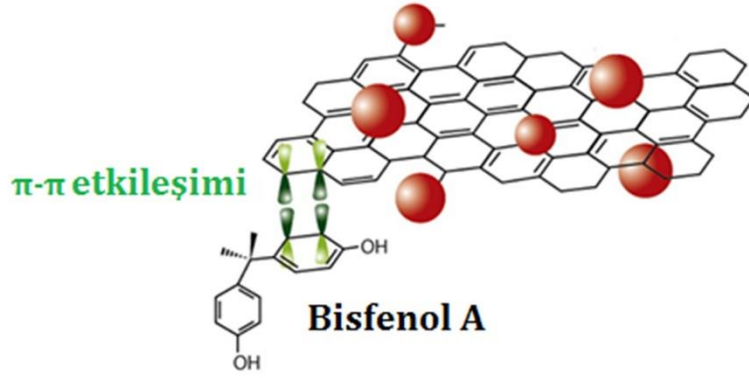
## **2.2. Adsorbsiyon yöntemi ile BPA'nın uzaklaştırılması**

BPA'nın sudan uzaklaştırılması için birçok yöntem önerilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları membran ayırma, biyokatalitik membran ayırma, fotokatalitik oksidasyon, sülfat radikalleri ile ileri oksidasyon yöntemi, elektrokimyasal ileri oksidasyon ve adsorbsiyon yöntemidir [21]. Bu yöntemler arasında yer alan adsorbsiyon yöntemi birçok araştırmacı tarafından çeşitli adsorbentler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diğer fiziksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, adsorpsiyon bir seyreltik sulu çözeltilerden organiklerin ayrılması için etkili ayırma yöntemi. Bu nedenle adsorpsiyon, dekontaminasyon, saflaştırma, biyo-mühendislik gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorbanların yüzeyi üzerindeki çeşitli fonksiyonel gruplar, adsorpsiyon davranışları üzerinde büyük etkilere sahiptir [22]. BPA'nın adsorbsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında kullanılan bazı güncel ve yeni geliştirilen adsorbentler aşağıda verilmiştir.

### **2.2.1. Karbon Malzemeler**

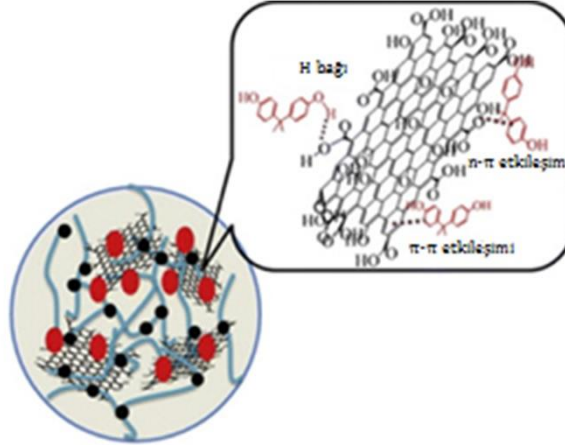
Karbon malzemeler, poliaromatik hidrokarbonlar, pestisitler, doğal organik bileşikler, ağır metaller gibi kirleticilere karşı oldukça yüksek adsorbsiyon kapasitesi göstermektedir. Bu sebepten dolayı su arıtmada adsorbent olarak kullanım potansiyeline sahiptir. BPA molekülündeki iki benzen halkası, karbon malzeme yüzeyine  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile tutunmaktadır. Karbon yüzeyine daha fazla hidrofolik yüzey oluşturmak için malzeme okside edilir, böylece yüzeyde daha fazla oksijenli fonksiyonel gruplar oluşur. Buda malzemenin adsorbsiyon kapasitesini artırır [20,23].





Şekil 2.2. BPA'nın grafen oksit yüzeyine adsorbsiyonu [24]

Grafen oksit BPA'nın giderimin de kullanılan bir adsorbent maddedir. BPA'nın grafen oksidin yüzeyine adsorbsiyonu hem  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri hemde hidroksil grupları arasındaki H-bağları ile olmaktadır.



Şekil 2.3. BPA'nı grafen oksit ile olan etkileşimleri [25]

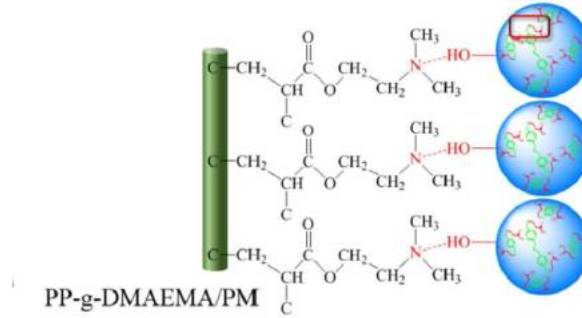
### 2.2.2. Nanomalzemelerle BPA giderimi

Nanomalzemeler, "nanoteknoloji" olarak bilinen yeni bir bilim dalına kapı açan, yüzyılın en çok çalışılan malzemelerinden biridir. Nanomalzemeler, geleneksel malzemelere kıyasla yüksek bir yüzey alanına sahiptirler. Çok çeşitli nanomalzemeler sentezlenmiş ve bunların bir kısmı da su arıtma gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır [26]. Örneğin sentezlenen demir oksit nanokristalleri aminopropil ile fonksiyonlandırılarak BPA'nın sulu çözeltilerinde uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [27].

### 2.2.3. Kompozit malzemeler ile BPA giderimi

Kompozit bir malzeme, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşenin bir araya gelmesi ile oluşan ve özellikleri başlangıç bileşenlerinden farklı olan malzemelerdir. Kompozit malzemeler çeşitli uygulamalarda sahip oldukları avantajlardan dolayı tercih edilirler. BPA uzaklaştırılmasında kullanılan kompozit malzemelerden biride karbon nanotüp/ $Fe_3O_4$ 'dir. Bu malzemedeki karbon nanotüp ile BPA molekülündeki benzen halkaları arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile BPA kompozit tarafından adsorbe edilir[28]. Sulu ortamlardan BPA'nın uzaklaştırılmasında kullanılan bir diğer kompozit malzeme hidrofobik manyetik montmorillonit kompozit malzemedir [29].

PP-g-DMAEMA/PM kompozit malzeme sulu çözeltilerde BPA'nın uzaklaştırılmasında kullanılan bir kompozit malzemedir. Bu malzeme, polipropilen (PP) fiber yüzeyi üzerinde gözenekli mikro kürelerin(PM) kendinden montajlı modifikasyonu ile dimetilaminoetil metakrilatın (DMAEMA) graft polimerizasyonu ile elde edilmiş. PP-g-DMAEMA/PM ile BPA arasında meydana gelen hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile adsorbsiyon meydana gelmektedir [30].



Şekil 2.4. PP-g-DMAEMA/PM ile BPA'nın tutulması

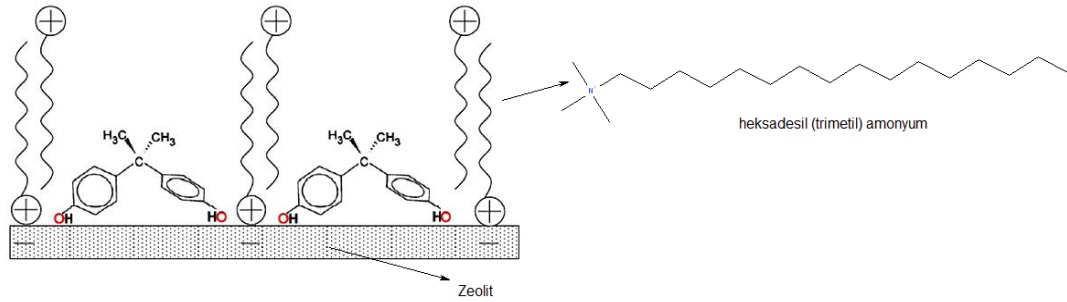
### 2.2.3. Doğal Adsorbentler ile BPA'nın Uzaklaştırılması

#### 2.2.3.1. Killer

Killer, BPA gibi çeşitli organik kirleticileri sulu ortamdan çıkarılması için adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. BPA için organokillerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 297 K'de 151,52 mg/g olduğu bulunmuştur. BPA'nın farklı türlerde organik yüzey aktif madde türleriyle montmorillonitten (MMT) sentezlenen organokiller kullanılarak sulu çözeltilerden adsorptif olarak uzaklaştırılması incelenmiştir. BPA'nın organokiller tarafından alınımının, pH 9'a kadar değişen pH'lar dan daha az etkilendiği görülmüştür. İnorganik-organik killer, oktadesiltrimetilamonyum bromür kullanılarak BPA'nın uzaklaştırılması için kullanılmıştır [26].

### 2.2.3.2. Zeolitler

Zeolitler, Si ve Al oranları 1 ile sonsuz arasında olan alüminosilikatlardır. 40 kadar doğal ve 100'ün üzerinde sentetik zeolit olduğuna inanılmaktadır. Bunlar ayrıca seçici adsorbanlar olarak kabul edilir. BPA'nın sulu çözeltiden 25 °C'de hidrofobik zeolit üzerine adsorpsiyon davranışı çalışılmıştır. Kömür uçucu külünden sentezlenen zeolit (ZFA) heksadeciltrimetilamonyum (HDTMA) ile değiştirilmiş ve BPA'nın sudan adsorpsiyonu için incelenmiştir [31]. İki tabakalı HDTMA misellerinin, zeolitlerin dış yüzeylerinde olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, uçucu külden sentezlenen zeolitin BPA'ya afinitesi olmamasına rağmen, yüzey aktif cismi ile modifiye edilmiş ZFA'nın (SMZFA) büyük ölçüde artırılmış adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini göstermiştir. Kil mineralleri ve zeolitler, kristal yapılarında katyonik yüzey aktif cisimleri tarafından modifiye edilmelerini sağlayan kalıcı negatif yüklere sahiptir. Minerallerin bu modifikasyonu organik kirleticilerin tutulmasını artırır [31-33]. BPA iyonlaşabilir bir bileşiktir ve hidrofobik karakteri anyon oluşumu ile büyük ölçüde azalır. Şekil 2.5'de BPA'nın modifiye edilmiş zeolit yüzeyine tutulması gösterilmiştir.



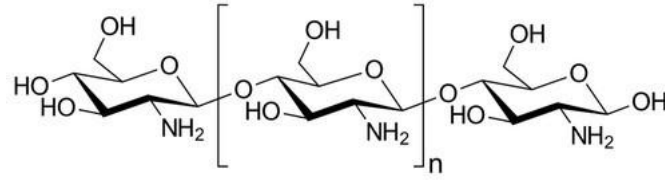
**Şekil 2.5.** BPA'nı modifiye edilmiş zeolit yüzeyinde tutulması [31]

BPA anyonlarının, HDTMA'nın pozitif yüklü baş kısımları ile güçlü bir şekilde etkileşime girerek zeolit tarafından tutulur. Yüklenmemiş BPA'nın adsorpsiyonu, muhtemelen HDTMA çift katmanlarına hidrofobik bölünmeyi ve BPA'nın oksijen atomlarının pozitif yüklü HDTMA kafalarıyla koordinasyonunu içermiştir. Doğal zeolitlerin yüzeyine setilpiridinyum bromür yüklenerek farklı kapsama tiplerine sahip yüzey aktif cismi ile modifiye edilmiş doğal zeolitler (SMNZ'ler) hazırlanmıştır. Tek tabakalı SMNZ için BPA adsorpsiyon kapasitesinin, pH değerini 4'ten 9'a yükselterek hafifçe arttığı, ancak pH değerini 9'dan 11'e yükselterek önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir [26].

### 2.2.3.3. Kitosan

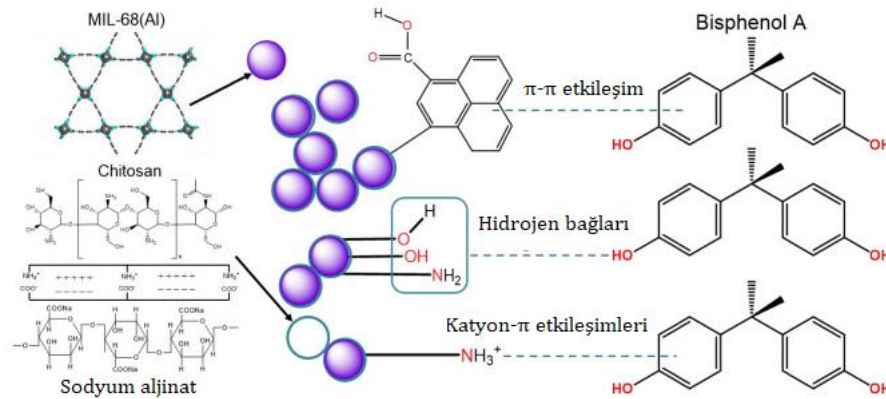
Doğal maddeler ve deniz mahsulleri atıklarından elde edilen doğal polimer olarak bulunan Kitosan'ın, aktif karbona kıyasla düşük maliyeti ve çeşitli su kirletici maddeler için

yüksek adsorpsiyon potansiyeli sergileyen yüksek amino ve hidroksil fonksiyonel grup içeriği içerdiği bilinmektedir.



**Şekil 2.6.** Kitosan'ın yapısal formülü [34]

Kitosan çok sayıda amin grubu nedeniyle mükemmel bir biyosorbent olarak bilinmesine rağmen, sadece düşük pH'lı asit çözeltisi içinde çözülebilir, bu da pratik uygulamalarına büyük sınırlamalar getirir. Bu nedenle, montmorillonit, karbon nanotüp, grafen, polivinil alkol, polivinil klorür, kaolin ve gümüş nanopartiküller gibi maddeler kullanarak kitosan ile kompozit oluşturularak, kitosan kullanılmaktadır [35]. Kitosan kullanılarak yapılan bir çalışmada, pH 5 civarında en iyi BPA giderimi sağlanmıştır [36]. Örneğin, alüminyum bazlı metal-organik/ sodyum aljinat-kitosan (Al-MOF/SA-CS) kompozit malzeme BPA'nın uzaklaştırılması için kullanılmış. Sentezlenen kompozit malzemenin, kitosan ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen kompozit malzeme ile BPA arasında hidrojen bağları,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve kation- $\pi$  etkileşimleri meydana gelir. Şekil 2.7'de bu etkileşimler gösterilmiştir [37].



**Şekil 2.7.** BPA'nın Al-MOF / SA-CS kompozitinde adsorpsiyon mekanizması [37].

#### 2.2.3.4. Tarımsal atıklarla BPA giderimi

Tarımsal atıklar, lignin, selüloz ve hemiselüloz olmak üzere üç ana yapısal bileşenden oluşan lignoselülozik malzemelerdir. Tarımsal yan ürünler büyük miktarlarda bulunur ve

dünyadaki en bol bulunan yenilenebilir kaynaklardan biridir. Bu atık malzemelerin ekonomik değeri çok düşüktür veya hiç yoktur ve çoğu zamanda bunların bertarafı bir problem olarak ortaya çıkarmaktadır [26]. Ayrıca, tarımsal atıklar çeşitli kirleticiler için potansiyel adsorbsiyon kapasitelerine sahip çeşitli fonksiyonel gruplar ve temel bileşenler içerir [38]. Bu nedenle, birçok araştırmacı bu düşük maliyetli tarımsal yan ürünleri su arıtımında adsorbant olarak değerlendirmiştir. Tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlar kirleticilerin uzaklaştırılmasında absorbent olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve yüksek adsorbsiyon kapasitesi nedeniyle BPA'nın hızlı ve etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Fakat aktif karbonun hazırlanması maliyetli bir süreçtir [39]. Aktif karbon kaynakları yerine, tarımsal atık maddeler doğrudan adsorbant olarak kullanılır veya fiziksel veya kimyasal ön işleme tabi tutularak modifiye edildikten sonra kullanılabilir [40]. Ön işlem ile modifiye edilen tarımsal atıkların adsorbsiyon özellikleri artırılmış olur.

Tarımsal bir atık olan pirinç samanından elde edilen aktif karbon sulu çözeltiden BPA uzaklaştırılmasında kullanılmış ve adsorbsiyon kapasitesi değerlendirilmiş. Aktif karbonun BPA'yı uzaklaştırmada hızlı ve etkili olduğu bulunmuş, bunun nedeni olarak aktif karbonun sahip olduğu yüksek yüzey alanı olduğu şeklinde açıklanmış [41]. Bir başka çalışmada da atık hurma kabuğundan aktif karbon elde edilmiş ve BPA'nın uzaklaştırılmasında adsorbant olarak kullanılmıştır. Aktif karbon ile BPA arasında meydana gelen hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile BPA aktif karbon yüzeyinde tutulmaktadır [42].

### **2.3. Biyokömür**

Biyokömürler, nispeten düşük bir sıcaklıkta (<700) oksijenle sınırlı piroliz altında biyokütleden üretilen karbon bakımından zengin katı parçacıkları olarak tanımlanabilir [43,44]. Son yıllarda, iklim değişikliğinin, toprak ıslahı ve kirletici maddelerin uzaklaştırılması sebeplerinden dolayı biyokömürlere olan ilgi artmıştır. Biyokömür genellikle, besin bulunabilirliğini, mikrobiyal aktivite, toprak organik maddesi, su tutma ve toprakta mahsul verimi arttırmayı sağlarken; gübre ihtiyacını, sera gazı emisyonları, besin sıvılaştırma ve erozyonu azaltır [45]. Biyokömür, yüksek yüzey alanı, düşük maliyeti, asidik ve bazik koşullara karşı kimyasal direnci nedeniyle birçok araştırmaya kaynak olmuştur [46]. Biyokömür kirletici maddeler için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve ayrıca uzun vadede uzun vadeli karbon tutumu artırma potansiyeli de büyük olabilir [47]. 1980'lerden bu yana canlı veya ölü biyokütle veya bunların biyokömür gibi türevleri ağır metallerin ve organik kirleticilerin adsorptif olarak uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [48].

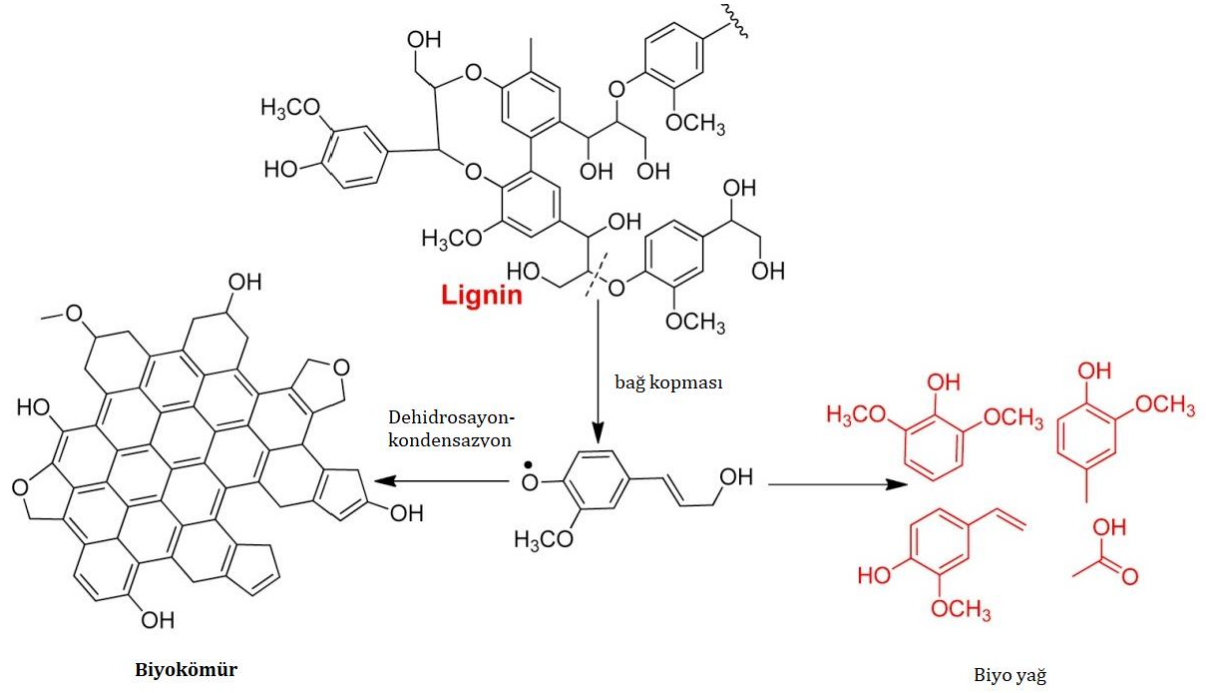
### 2.3.1. Biyokömür Üretim Yöntemleri

Biyokömür, piroliz (yavaş ve hızlı), gazlaştırma ve hidro-termal karbonizasyon yoluyla tarımsal kalıntılar ve belediye katı atıkları gibi çeşitli biyokütlelerden üretilir. Atık biyokütlenin biyokömüre oluşumu sırasında bozunma ve depolimerizasyon, yeniden düzenleme, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve aromatisasyon gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Biyokömür, hammaddeye ve piroliz teknolojisine bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Hammaddeler temel olarak dünyadaki en bol yenilenebilir kaynaklardan biri olan tarımsal biyokütleden elde edilmektedir [48,49].

#### 2.3.1.1. Piroliz

Piroliz, biyokütleyi biyokömür, biyo yakıt ve sentez gazı gibi katma değeri yüksek ürünlere dönüştürmek için oksijensiz ortamda 300-1200 °C aralığında uygulanan bir yöntemdir. Oksijen sınırlı koşullar altında biyokütle, yanma olmadan termal kararlılık eşiğinin üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılabilir. Isıtma işlemi sırasında, ilk önce karboksil, hidroksil ve karbonil grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplar oluşturan dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dehidrojenasyon gibi bir dizi kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Daha sonra sıcaklık artışı ile birlikte biyokütle parçalanma reaksiyonları meydana gelir ve gaz ürünler, biyo yağ ve kok oluşumu meydana gelir [50].

Genel olarak, piroliz sıcaklık, ısıtma hızı, basınç ve kalma süresi temel alınarak yavaş piroliz (düşük ısıtma hızı ve uzun alıkonma süresi) ve hızlı piroliz (yüksek ısıtma hızı ve kısa alıkonma süresi) olmak üzere iki farklı gruba ayrılabilir. Yavaş piroliz 400-600 °C aralığında gerçekleştirilen bir ısısal dönüşüm prosesidir. Bu yöntemde amaç maksimum biyokömür verimi elde ederken, daha az miktarda biyo yağ ve sentez gazı ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  ve  $C_1-C_2$  hidrokarbonlar oluşumudur. Atmosferik basınçta gerçekleştirilir ve nispeten uzun kalma süresi ( $> 1$  saat) ve düşük ısıtma hızları ( $5-7$  °C/dak) ile karakterize edilir. Yavaş pirolizde yüksek lignin ve kül içeriğine sahip biyokütle tercih edilir. Diğer taraftan, hızlı pirolizde yüksek verimle (%75) yağ elde edilmesi gibi avantajı vardır. Isıtma hızı genelde 200 °C/dakika ve alıkonma süresi 10 saniyeden azdır. Uygulanan sıcaklık ise 850-1200 °C arasındadır [5,49, 51-53]. Şekil 2.8'de lignin pirolizi ile biyokömür oluşumu gösterilmiştir. Lignin karmaşık bir yapıya sahiptir ve bozulması da komplekstir. Bozunma serbest radikal mekanizma üzerinden yürür. Radikaller C-O bağının kopması ile oluşur ve zayıf C-H ve O-H bağlarından proton alır. Daha fazla radikaller oluşur ve zincir reaksiyonu böylelikle başlar. Zincir reaksiyonları, iki radikalın birleşmesi ile sona erer ve kararlı bileşikler oluşur [5,49].



**Şekil 2.8.** Ligninden piroliz yöntemi ile biyokömür eldesi [49]

### 2.3.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, bir besleme gazı varlığında 700 °C'nin üzerinde kontrollü olarak gerçekleştirilen bir termokimyasal süreçtir. Karbon kaynağı önce gaz ürünlere (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ve az miktarda hidrokarbonlar) bozunur. Besleme gazlar, oksijen, hava, buhar veya bunların bir karışımı olabilir. Gazlaştırma elde edilen biyokömür verimi, biyokütlenin ağırlıkça yaklaşık% 10 kadardır. Genel olarak, gazlaştırma işlemi sırasında üretilen biyokömür, karbonun oksitleyici ajan (O<sub>2</sub> veya buhar) varlığında karbon monoksit (CO) dönüştürülmesi nedeniyle pirolizden daha azdır [5]. Gazlaştırma işleminden üretilen biyokömür yüksek düzeyde alkali ve alkalın toprak metaller (Ca, K, Si, Mg, vb.) ve yüksek miktarda toksik olan poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) içermektedir [54]. Ürünlerin oluşumu ve bileşimi (gaz, sıvı ve katı), gazlaştırma maddesi tipi, reaksiyon sıcaklığı, parçacık boyutu, kalma süresi, basınç ve gazlaştırma maddesi/biyokütle oranından etkilenir. Biyokütlenin gazlaştırılmasında, ana ürün gaz ürünlerdir ve biyokömür daha düşük verimle oluştuğundan yan ürün olarak kabul edilir. Gazlaştırma mekanizması birkaç basamaktan oluşur. Bu basamaklar sırasıyla; kurutma, piroliz, oksidasyon/yanma ve gazlaşmadır [55].

*Kurutma:* Biyokütle içindeki nem bu adımda buharlaştırılır ve kurutma için kullanılan enerji geri kazanılmaz. Biyokütlenin nem içeriği gazlaştırılan biyokütle malzemesine göre değişir. Nem içeriği çok yüksek olduğunda biyokütlenin gazlaştırıcıya verilmesinden önce ayrı bir kurutma adımı gereklidir.

*Piroliz:* Bu basamakta lignin gibi biyokütlenin termal olarak zayıf bileşenlerini 150-400 °C sıcaklık aralığında bozular ve kok, gaz ve sıvı ürünler oluşur. Gaz ürünler bu basamakta oluşur. H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve CH<sub>4</sub> gibi gazlar oluşur. Sıvı ürün çoğunlukla küçük moleküler kütleli organik maddeden oluşan katranıdır. Ürün bileşimi reaksiyon sıcaklığına, basınca ve sıcaklık artış hızına bağlıdır.

*Oksidasyon/Yanma:* Bazı gaz türlerinin ve kokun oksidasyonu ve yanması gazlaştırma reaksiyonları için gerekli olan enerjiyi sağlar. Gazlaştırıcıya sağlanan gazlaştırma maddesi piroliz sırasında oluşan yanabilen türler ve kok ile reaksiyona girer ve CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oluşturur.

*Gazlaşma:* Piroliz basamağında oluşan kok, gazlaşma reaksiyonlar ile CO, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gaz ürünlere dönüşür. Gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleştiği gazlaştırıcılar, gazlaştırma maddesi ile biyokütle arasındaki temas yoluna bağlı olarak sabit yataklı, hareketli yataklı ve akışkan yataklı reaktörler olmak üzere üçe ayrılabilir. Gazlaştırma reaksiyonlarını etkileyen parametreler arasında reaksiyon sıcaklığı, gazlaştırma maddesi tipi, gazlaştırma maddesi-biyokütle oranı ve basınç bulunmaktadır.

### **2.3.1.3. Hidrotermal Karbonizasyon**

Piroliz ve gazlaştırma gibi kuru işlemler, biyokütlenin nem içeriği düşük olduğunda düşük enerji kaybıyla yüksek ürün verimi sağlayabilir. Fakat hidrotermal karbonizasyon, yüksek nem içeriğine sahip biyokütle için daha uygun bir biyokömür elde etme yöntemidir. Hidrotermal koarbonizasyon 180-250 °C gibi düşük sıcaklıklarda ve basınç altında suda gerçekleştirilir. Biyokömür üretiminde uygun maliyetli bir yöntemdir [56]. Ürünlerin özelliklerini belirleyen ana parametreler reaksiyon sıcaklığı, basınç, kalma süresi ve su-biyokütle oranıdır. Bu proseste üretilen biyokömür yarıca hidrokömür olarak da adlandırılmakta ve istenilen hidrokömür verimi %40-70 arasındadır [57]. Hidrotermal bir işlemde, suyla karıştırılmış biyokütle kapalı bir reaktöre yerleştirilir ve sıcaklık, stabilizasyon için belirli bir süre sonra yükseltilir. Suyun 100 °C üzerinde sıvı olarak kalması için ayrıca basınç uygulanır. Sıcaklığa bağlı olarak ürün dağılımı değişir. 250 °C altında ana ürün biyokömür, 250-480 °C aralığında ana ürün biyo yağ ve 400 °C üzerinde ise ana ürün gazdır [55]. Ortaya çıkan hidrokömür, yüksek miktarda oksijen fonksiyonel grupları, fenolik bileşikler ve yüzeyinde benzersiz küresel morfoloji içerir [58].

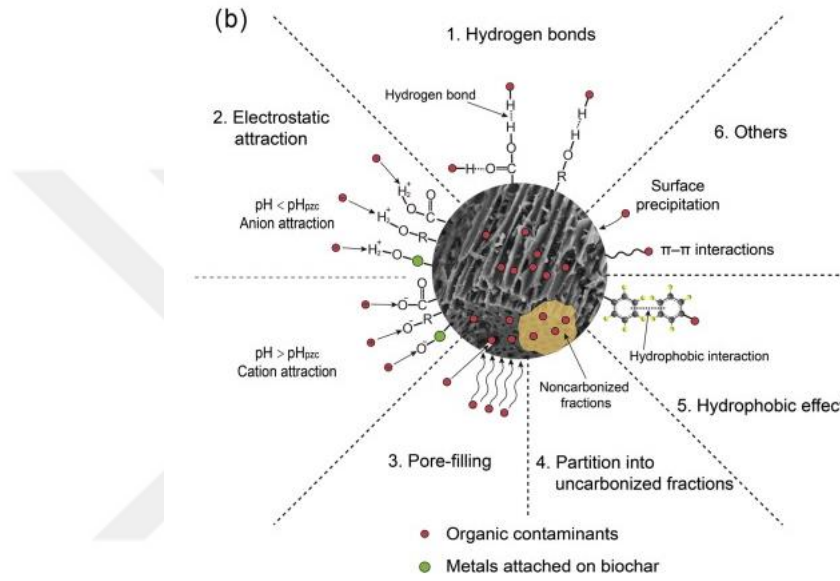
### **2.4. Adsorbsiyon Mekanizması**

Biyokömürün kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki etkinliğini değerlendirmek için adsorpsiyon işleminin nasıl bir mekanizma üzerinden yürüdüğü bilinmesi önemlidir. Kirleticinin türüne göre (ağır metaller, organik kirleticiler gibi) biyokömürün adsorbsiyon davranışı da farklı olmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizması, biyokömürün yüzey



fonksiyonel grupları, spesifik yüzey alanı, gözenekli yapı ve mineral bileşenleri gibi çeşitli özelliklerine de bağlı olabilir [48].

Organik kirleticilerin biyokömür ile olan adsorbsiyonu, biyokömür ile organik kirletici arasındaki meydana gelen farklı etkileşimlerin bir sonucudur. Genel olarak elektrostatik etkileşimler, hidrofobik etki, hidrojen bağları,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve gözenek doldurma biyokömür ile organik kirletici arasındaki temel etkileşimlerdir. Şekil 2.9'da bu etkileşimler şematik olarak gösterilmiştir.



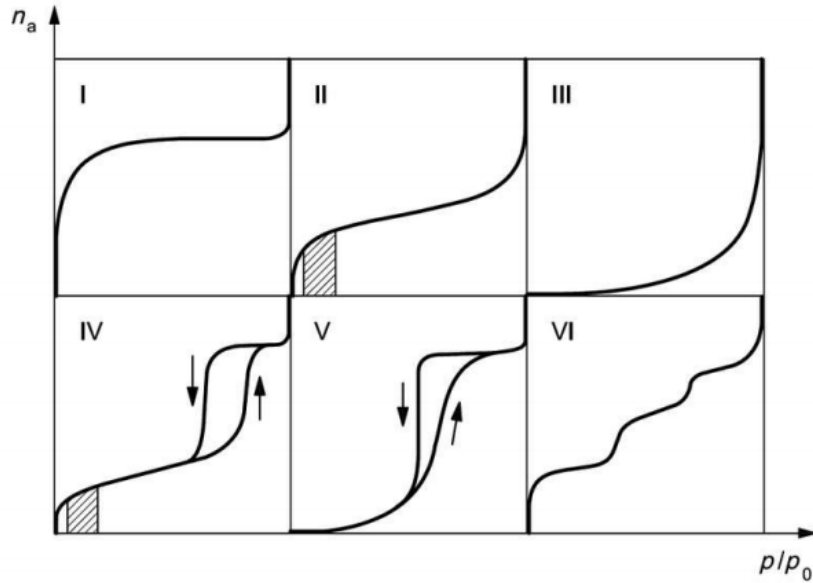
**Şekil 2.9.** Biyokömür ile organik kirleticiler arasında meydana gelen etkileşimler [48]

Öncelikle biyokömürün yüzey özellikleri organik kirleticilerin adsorbsiyonunda önemli bir rol oynar. Biyokömürün yüzeyi karbonize olmuş ve olmamış kısımlardan dolayı heterojendir ve her iki kısım da meydana gelen adsorbsiyon mekanizması da farklıdır [44,48]. Yapılan çalışmalar, organik kirleticilerin biyokömür tarafından tutulmasının genelde elektrostatik etkileşimler ile olduğunu göstermiştir [59]. Qiu ve arkadaşları samandan elde ettikleri biyokömüre boyanın adsorbsiyonunun mekanizmasını incelemişler. Adsorbsiyon mekanizmasının biyokömürün grafen tabakları ile boya arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, elektrostatik itme/çekme ve moleküller arası hidrojen bağlarından meydana geldiğini öne sürmüşlerdir [60]. Zhang ve arkadaşları karbaril ve atrazinin domuz gübresinden elde edilen biyokömüre adsorbsiyonun gözenek doldurma, hidrofobik etki ve  $\pi$ - $\pi$  elektron döner-alıcı etkileşimleri gibi çeşitli etkileşimler ile meydana geldiğini rapor etmişlerdir [61].

Ek olarak, gözenek doldurma, organik bileşiklerin biyokömür üzerine adsorbsiyonu için bir diğer önemli mekanizmadır. Adsorbsiyon, biyokömürlerin yüzey özellikleri ile korelasyon

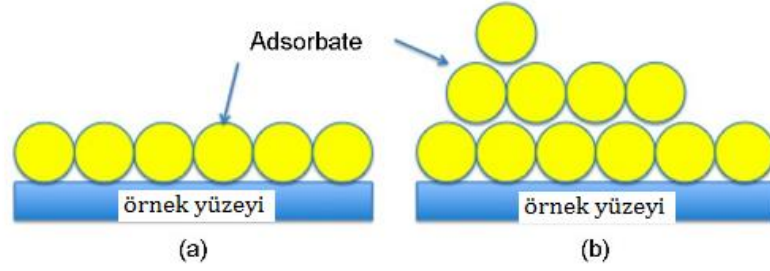
içindedir ve adsorpsiyon kapasitesi mikro gözenek yüzey alanı ile doğru orantılıdır [62,63]. Zhu ve arkadaşları (2014), karbonlu malzemenin yüksek yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin, gözenek doldurma etkisi nedeniyle organik kirleticilerin adsorpsiyonunu arttırdığını belirtmiştir [64].

Altı tip adsorpsiyon izotermi bulunur (Şekil 2.10). Adsorplanmış gaz miktarı  $n_a$  ile, bağıl denge basıncı  $p/p_0$  ile gösterilir. Burada  $p$ , denge basıncı ve  $p_0$  doymuş buhar basıncıdır. Tip I, mono moleküler, yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izoterimidir. Tip II, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermidir. Tip III, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotemleridir. Tip IV, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermidir (mikro ve mazo gözenekli yapı). Tip V, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izoterimidir (adsorplama gücü düşük mezogözenekli katılarda). Tip VI, basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanır (mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek yapıları) [65-67].



**Şekil 2.10.** Adsorpsiyon izotermi.

En çok kullanılan denklemlerden Langmuir denklemi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Langmuir izotermine göre, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası kuvvetler zayıflar, adsorplanan tabaka bir molekül kalınlığındadır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiştir. Adsorbent yüzeyde birden fazla tabakada tutulduğunu kabul eder [65].



**Şekil 2.11.** a) Langmuir b) BET teorilerine göre gaz moleküllerinin yüzeyde adsorpsiyonu.

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır.

## 2.5. BPA Ekstraksiyon Yöntemleri

### 2.5.1. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE)

Mikrodalgalar yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalardır (300-300000 MHz). Mikrodalga enerji kullanılarak ısıtmanın prensibi, iyonların iletimi ve dipol rotasyonu (dönme) yoluyla molekül üzerine mikrodalga'nın direkt etkisi temeline dayanır. Ekstraksiyon genellikle kapalı bir kaptaki gerçekleştirilir. Bu durumda basınç artar ve çözücü kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklara ısıtılabilir. Çoğu çözücü için (aseton, aseton-hekzan, diklorometan-aseton gibi) kabın içindeki sıcaklık, çözücünün kaynama noktasının 2-3 katıdır. Bu yöntem sıvı örnekler için de uygun olmasına rağmen, tipik olarak katı örnekler için kullanılır. MAE, BPA'nın konsantre edilmesi ve ekstraksiyonunda başarıyla uygulanmıştır. BPA'yı, katı örneklerde mikrodalga sistemi kullanılarak ekstrakte ettikten sonra SPE basamağı ile tayin yapmak mümkündür [11]. Mikrodalga yöntem ile kısa ekstraksiyon süresinde (5-30 dk), daha az çözücü kullanarak (5-20 mL) ve az miktarlarda örnek (1 gram gibi) kullanarak BPA'nın ekstraksiyonu mümkün olmaktadır [1,68,69].

### 2.5.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

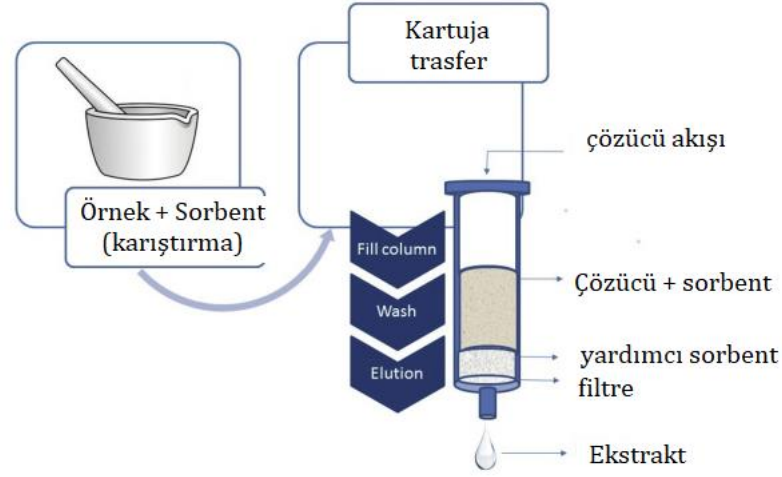
Sıvı numuneler için uygulanan bir yöntemdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ekstraksiyon için güvenilir bir teknik olmasına rağmen sıvı gıda maddelerinden BPA'nın tespiti için SPE'den daha az kullanılmıştır [11].

### **2.5.3. Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu (BSE)**

Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu olarak da bilinen PSE, yüksek sıcaklıklarda (40–200°C) ve basınçlarda (1000–2500 psi) sıvı çözücülerin kullanılması ile gerçekleştirilir. Bu koşullarda kullanılan çözücülerin çözme güçlerinin artması ile ekstraksiyon hızı ve verimi de artmaktadır. BSE yönteminin en önemli avantajı, kullanılan çözücünün kaynama noktasının üzerinde bile uygulanan basınç sayesinde sıvı faz da olmasıdır. Özellikle gıda analizlerinde bu yöntem kullanılmaktadır [11,70]. BPA içeren gıda analizlerinde nadiren kullanılıyor olmasına rağmen, topraklarda ve sedimanlarda ve suda yaşayan biyolojik numunelerden BPA'nın ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Klasik tekniklere göre analitlerin yüksek geri kazanımı (% 60-130), zamandan tasarruf (her analiz için 2–10 dakika, sıralı ekstraksiyon) ve daha az çözücü tüketimi (30 mL'den düşük) ile ekstraksiyon yapmak mümkün [71]. Bu yöntemde genellikle, BPA ekstraksiyonu için klorlu çözücüler, metanol veya aseton: heksan gibi organik çözücü karışımları kullanılır [71-73].

### **2.5.4. Matris Katı Faz Dispersiyonu (MSPD)**

Katı, yarı katı ve/veya yüksek viskoz gıda ve biyolojik matrislerin ekstraksiyonu için uygundur. Numune, C18 bağlı silika, sodyum sülfat veya diatomik toprak gibi bir sorbent ile karıştırılır, ardından küçük bir çözücü hacmi ile yıkanır veya dispersan emici materyali elüsyondan önce bir SPE mini sütünü içine doldurulur. Matris katı faz dispersiyonu (MSPD) basit ve çok yönlüdür ve tek adımda ekstraksiyon ve temizleme yapılabilmesini sağlar, bu da analiz sürelerinin ve çözücülerin şiddetli bir şekilde kısaltılmasına neden olur. MSPD, son zamanlarda, LC/MS/MS tayini öncesinde, yumurta ve süttten BPA, nonilfenol ve oktilfenolün eş zamanlı ekstraksiyonu için kullanılmıştır [11]. Geleneksel ekstraksiyona kıyasla, MSPD genel olarak küçük miktarlarda numune (0.1-5.0 g) ve düşük hacimli çözücü (5-20 mL) kullandığında mikro ölçekli bir teknik olarak düşünülebilir [74]. Bu yöntemin ilk basamağı bir havan kullanarak matris ile katı adsorbentin homojenasyonudur [75]. Öğütme işlemi mekanik işlemler ile matris yüzeyinin bozulmasına sağlar. Başka bir deyişle, numune katı bir faz kullanılarak tamamen bozulur ve dağıtılır. Elde edilen karışım yarı kuru ve serbest akış özelliklerine sahiptir. Karışım daha sonra önceden işlenmiş boş bir kartuşa (örneğin boş bir SPE kartuşu) yüklenir. Daha sonra, karışım, geleneksel SPE gibi bir veya daha fazla çözücü kullanılarak elüte edilir [74].

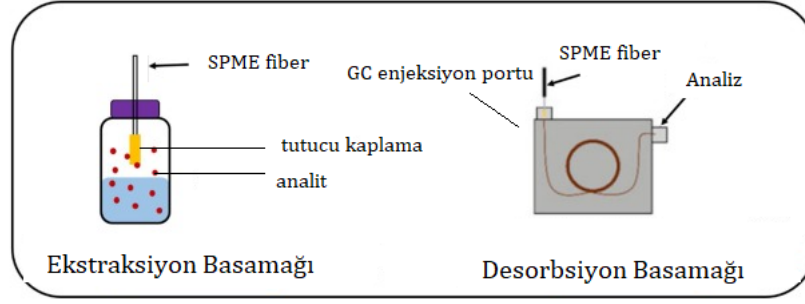


**Şekil 2.12.** MSPD için tipik numune hazırlama [74]

MSPD'deki genel kritik nokta katı faz seçimidir. MSPD amaçları için çeşitli sorbentler mevcuttur ve bazı üreticiler bu teknikte kullanılmak üzere spesifik katı fazlar üretmektedir. Ana sorbentler, C18, C8, fenil, siyano veya amin gibi lipofilik polimer türevli silika partiküllerinden oluşur. Selüloz ve modifiye edilmemiş silika gibi diğer sorbentler de kullanılmaktadır [75,76].

### 2.5.5.Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME)

Katı faz mikroekstraksiyon, basit ve çözücü kullanımı gerektirmeyen bir örnek hazırlama tekniğidir. SPME, mevcut numune hazırlamaya modern bir alternatif olarak kabul edilmiştir ve çok geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Bu teknik uçucu bileşenlerin polimerik bir sabit faz ile kaplanmış fuse silika fiber üzerine adsorpsiyonuna ve fiber üzerindeki bu bileşenlerin gaz kromatografisi (GC) enjeksiyon portunda ısı ile desorpsiyonuna dayanmaktadır [11,77]. Desorpsiyon basamağında, SPME kaplama malzemesi bütünlüğünü koruyabilir ve tekrar tekrar kullanılabilir. Şekil 2.11, SPME analizini gerçekleştirmek için ana prosedürün genel bir şemasını göstermektedir. Burada, numune bir şişeye yerleştirilir ve bir kapakla kapatılır ve sorbent kaplı fiber, hedef uçucu veya yarı uçucu analitleri ekstrakte etmesi için boşluğuna (gaz, katı veya sıvı) maruz bırakılır. Bu yöntem seçiciliği artırır, çünkü çevresel numunelerdeki uçucu madde sayısı yüksektir. Desorpsiyon aşaması genellikle termal desorpsiyondur ve sorbentler, desorpsiyon sıcaklıklarında yüksek kimyasal ve termal stabiliteye sahip olmalıdır [77,78].



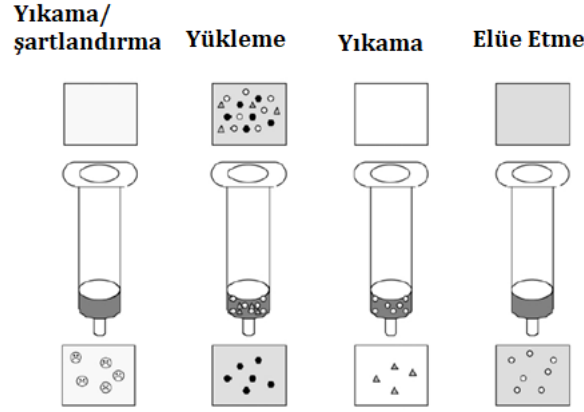
Şekil 2.13. SPME analizinde ekstraksiyon ve desorpsiyon aşamaları [77]

## 2.6. Katı faz ekstraksiyonu

SPE yöntemi, bir sıvı karışımında çözülmüş veya süspanse olmuş bileşiklerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre karışımdaki diğer bileşiklerden ayrıldığı bir numune hazırlama tekniğidir. İlk kez 1970 yılların ortalarında kullanılmaya başlanmış ve 1978'de ticari olarak piyasaya sürülmüştür. SPE yöntemi genellikle çevresel, klinik, biyolojik, yiyecek ve içecek örneklerinden gelen kirletici maddelerinin temizlenmesi, ekstraksiyonu, sınıflarına ayrılması ve ön deriştirme işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır [79,80]. Bu yöntemin tercih edilme nedenlerinin başında bu yöntem ile laboratuvarlarda daha az organik çözücü kullanılmasıdır. Ayrıca otomatik sistemlerin geliştirilmesi ve fazla miktarda katı faz materyallerin bulunmasından dolayı, SPE yönteminin popülerliği son yıllarda artmıştır [81].

SPE yönteminde ayrılma, analitin katı faz ile hareketli faz arasındaki seçimli dağılımına dayanır. Bu bakımdan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzerlik gösterir. Temel SPE prosedürü, hedef analitleri tutabilen katı bir faza (genellikle sorbent içeren bir kartuş) bir çözeltinin yüklenmesini, istenmeyen bileşenlerin yıkanmasını ve istenen analitlerin başka çözücüler ile bir toplama tüpüne yıkanmasını (elüe edilmesini) içerir [82]. Bir SPE yöntemi Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, üç ila dört ardışık aşamadan oluşur. Bu aşamalar, şartlandırma, örneğin yüklenmesi, yıkama ve elüe edilmedir. İlk önce, katı sorbent uygun bir çözücü kullanılarak şartlandırılmalıdır. Bu adım önemlidir, çünkü şartlandırma ile girişimler azaltılır, fonksiyonel grupların çözünmesi sağlanır, etkili yüzey alanı artırılır ve katı fazın ıslanması sağlanır. Şartlandırılmada kullanılacak çözücü seçimi, kullanılacak katı faza bağlıdır. Örneğin, oktadesil bağlı silika gibi ters faz katı fazı için metanol sıklıkla kullanılır. Ardından su veya örneğin pH değerine veya iyonik kuvvetine benzer bir tampon çözelti sabit faz üzerinden geçirilir. Katı fazın şartlandırma ve numune muamele aşamaları arasında kurummasına izin verilmemesine özen gösterilmelidir, aksi takdirde analitler verimli bir şekilde tutulmayacak ve zayıf geri kazanımlar elde edilecektir. Eğer sorbent birkaç dakikadan fazla kurursa, yenilenmesi gerekir. İkinci adım ise analit içeren çözeltinin katı faz üzerinden geçirilmesidir. Sorbent içinden geçen numune akış hızı, analitlerin etkili bir şekilde tutulmasını sağlayacak kadar düşük ve aşırı süreyi önlemek için yeterince yüksek olmalıdır.

Üçüncü adım (isteğe bağlı olan) katı sorbentin uygun bir çözücü ile yıkanmasıdır. Bu aşamada analitler etkilenmeden, katı faz tarafından tutulan matris bileşenleri uzaklaştırılır. Dördüncü ve son basamakta ise, uygun bir çözücü kullanarak analitin sabit faz üzerinden alınması ve elde edilmesidir [82].



Şekil 2.14. SPE prosedürü [82]

SPE yönteminde analit ile sabit faz arasında meydana gelen van der Waals veya hidrofobik etkileşimler gibi etkileşimler sonucunda analit sabit faz tarafından tutulur. Hidrofobik etkileşim, katı sorbent apolar olduğunda meydana gelir (ters faz). Bu türün en yaygın sorbenti oktadesil-bağlı silikadır (C-silika). Eğer analitte  $\pi$  elektronları var ise, bu durumda stiren-divinilbenzen kopolimeri sabit faz olarak kullanılır. Analit ile sabit faz arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri meydana gelir ve analit sabit faz tarafından tutulur. Daha sonra uygun bir çözücü yardımı ile analit sabit faz üzerinden alınır [82].

### 2.6.1. Katı Faz Ekstraksiyonunun Uygulamaları

Daha önce belirtildiği gibi, SPE yöntemi çevre, gıda, klinik, endüstriyel ve botanik örneklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle gıda, çevre, endüstriyel ve biyomedikal matrislerde antibiyotiklerin, diğer ilaçların, poliaromatik hidrokarbonların (PAH) ve pestisitlerin analizlerinde SPE yönteminden yararlanılmaktadır. SPE yönteminin en sık uygulandığı alanlar aşağıdaki gibidir.

*Çevresel Analizler:* Atık sularındaki ilaçları, havadaki PAH'lar, fosil yakıtlar ve sentetik biyoyakıtların yanmasından oluşan bileşikler, topraktaki pestisit ve antibiyotik kalıntıları belirlemede SPE yöntemi kullanılır.

*Endüstriyel Uygulamaları:* Dizel yakıtlardaki hidrokarbonları alifatik ve mono-, di- ve poliakromatik hidrokarbonlara izolasyonu ve ayrıştırılması için kullanılır. Ayrıca kömür sıvılaştırma sıvısında fenollerin zenginleştirilmesi ve ayrılması için SPE yöntemi kullanılır [83,84].

*Farmakolojik ve Biyolojik Uygulamalar:* SPE yöntemi ile insan sütünde bulunan ilaçları (beta bloke edici ajanlar, antidepresanlar, anksiyolitik sedatifler ve nöroleptikler, antihistaminikler, alkaloidler ve antelmintik), idrardaki BPA'yı ve balgamdaki *Mikobakteri Tuberculosis* izole edilir [5, 85].

*Gıda Analizleri:* SPE yöntemi ile çeşitli gıda örneklerinde çok çeşitli bileşikler izole etmede ve tayin etmede kullanılmaktadır. Örneğin; kırmızı şaraptan okratoksin A'yı, baldan ve yumurtadan ilaç etken maddeleri (antibakteriyeller, steroidal olmayan anti-enflamatuar ajanlar, antiseptikler, lipit düzenleyiciler, hormonlar vb.), koyu çikolatadan uçucu olmayan bileşikler (afein, gliserol, heksadienedioik asit, izolösin, prolin, bütandioik asit, propanoik asit, serin, fenilalanin, fruktoz, tirozin, pentadekanoik asit, teobromin, katekin, sukroz, stigmasterol, sitosterol vb.) ekstrakte edilir [86-88]. İçeceklerde kanserojen madde olan 2-metilimidazol ve 4-metilimidazol tayininde, insanlar ve hayvanlar tarafından alındığında toksik tepkilere neden olan çeşitli toksijenik mantarlar tarafından üretilen mikotoksinlerin tayininde SPE yöntemi kullanılır [89]

*Botanik ve Deniz Uygulamaları:* Bitkilerde ve deniz ürünlerinde çeşitli ilaç kalıntılarını tayin etmede, çeşitli pigmentleri izole etmede ve deriştirmede, brokoli ve ıspanak gibi çeşitli sebzelerden klorofili ekstrakte etmede SPE yöntemi kullanılır [90].

## 2.7. Önceki Çalışmalar

Santhi ve arkadaşları, doğada çok ve yaygın şekilde bulunan dikenli akasya ağacının yapraklarından ekonomik ve çevre dostu adsorbent üretimine yönelik araştırma yapmışlardır. Ağaç yapraklarını iki farklı yöntem ile işleme tabi tutmuşlar ve hazırladıkları adsorbentleri rodamin B'nin (RH B) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Mikrodalga ile işleme tabi tutulmuş dikenli akasya yaprakları (MVM), kimyasal olarak muamele edilmiş dikenli akasya yapraklarından (CVM) elde ettikleri adsorbentlerin, rodamin B'nin (RH B) sulu solüsyondan adsorpsiyonunda etkili olduğunu kanıtlamışlardır. RH B'nin başlangıç pH'sı, temas süresi ve başlangıçtaki boya konsantrasyonunun CVM ve MVM üzerine etkisi araştırılmışlardır. MVM'nin geri dönüşüm kabiliyeti CVM'den daha büyük olduğu vurgulanmıştır. MVM'nin hazırlanmasının ek bir kimyasal işlem adımı gerektirmediği ve hızlı dengeye ulaştığı görülmüştür. Bu nedenle, yeşil kimya prensipleri ile hemfikir ve RH B'nin yüksek adsorpsiyonu için daha az zaman gerektiği görülmüştür. RH B'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için uygulanabilirliği sonucuna varılmıştır [91].

Li ve arkadaşları, sulara BPA'nın ekstraksiyonu ve tayini için basit ve hassas bir yöntem geliştirmişlerdir. Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) için hidrofilik silikon-dioksit ve naylon66-fonksiyonlu manyetik malzeme ( $Fe_3O_4SiO_2@nylon66$ ) sorbent olarak kullanılmıştır.



Susuz mikro emülsiyon reaksiyonu ile  $Fe_3O_4SiO_2@nylon66$ , iyi manyetik yanıt verimi, suda dağılılabirlik ve kararlılık gibi mükemmel özellikler göstermiştir. Malzemelere bağlı olarak, pH, ekstraksiyon süresi, elüsyon süresi, numune hacminin ve elüsyon gibi çeşitli ekstraksiyon parametrelerinin optimize etmişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında, önerilen yöntemin uygulanabilirliğini doğrulamak için su örnekleri (musluk suyu, nehir suyu, deniz suyu ve yer altı suyu) başarıyla analiz edilmiştir. Farklı numunelerin geri kazanımı %88,54 ile %104,46 arasında olduğu rapor edilmiştir [92].

Lu ve arkadaşları, su yosunundan biyokömür elde ederek bunu BPA tayini için kullanmışlardır. BPA'nın çoğu 4 saat içinde absorbe edilmiştir. pH değeri 4,0'dan 10,0'a yükseldiğinde deneysel adsorpsiyon kapasiteleri  $9,38 \pm 0,11$ 'den  $9,68 \pm 0,21$  mg/g'a hafif bir şekilde değiştiği rapor edilmiştir. Yüksek sıcaklık biyokömür üzerinde BPA adsorpsiyonunu artırabilir olduğunu öne sürmüşlerdir. Langmuir modeline göre, sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye yükseldiğinde, BPA'nın adsorpsiyon kapasitesi ( $Q_m$ ) 33,30'dan 84,19 mg/g'a yükselmiş olduğunu kanıtlamışlardır. Yüksek iyonik güç BPA'nın adsorpsiyonunda artışa neden olduğu öne sürülmüştür [93].

Sobhi ve arkadaşları, çeşitli su numunelerinden BPA'nın etkili ekstraksiyonu için yüzey aktif madde kaplı titanyum tabanlı nanomanyetik sorbent kullanan yeni bir ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Başlangıçta, titanyum bazlı nanomanyetik parçacıklar ( $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2NPs$ ) başarıyla sentezlenmiş ve TEM ve FTIR ile analiz edilmiştir. Daha sonra, iki katyonik yüzey aktif cismi parçacıklara dâhil edilerek, çözeltide dağılmış yüzey-aktif/sürfaktan moleküllerin kümelenmesi (misel) oluşumu yoluyla BPA'nın ekstraksiyonunu arttırmak için yeni bir sorbent oluşturulmuştur. Analit ekstrakte edildiğinde HPLC-UV ile tayin edilmiştir. Analitin ekstraksiyon ve desorpsiyonunu etkileyen çeşitli faktörler ayrıntılı olarak incelenmiş ve optimum koşullar oluşturulmuştur [94].

Khosravihaftkhany ve arkadaşları, çeşitli bioabsorbentler kullanarak sulu solüsyonlardan kurşun(II) ve demir(III)'ün uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Kullanılan biyoabsorbentlerin karakterizasyonları SEM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. pH (2-12), biyosorbent parçacık boyutu (200-1,400  $\mu m$ ), adsorbent dozajı (0.25-1.75 g/l) ve çalkalama süresi (5-80 dakika) test edilen parametreler olmuştur. En iyi sonucun alındığı pH aralığı, partikül boyutu, adsorbent dozajı ve her iki metalin tespiti için çalkalama süresi sırasıyla 5-6, 200  $\mu m$ , 1 g/l ve 40 dak olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, palmiye kabuğundan elde edilen sorbentin en yüksek adsorpsiyonu gösterdiği, kurşunun % 80 ve demirin için % 78 oranında geri kazanıldığı rapor edilmiştir [95].

Hameed ve arkadaşları metilen mavisini sulu çözeltiden adsorpsiyonla uzaklaştırma için Malezya'da büyük miktarda tarımsal atık olan Hindistan cevizi kabuğu atığından yararlanılmıştır. Deneyler pH ve başlangıçtaki metilen mavisinin etkilerini incelemek için 30 °C'de

gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyon izotermi ve kinetiği araştırılmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri ile analiz edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik veriler, birinci dereceden, ikinci dereceden denklem ve intrapartikül difüzyon denklemi kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel veriler, ikinci dereceden kinetik modele ile uyum sağladığı belirlenmiştir [96].

Sohrabi ve arkadaşları, atık sularda BPA analizi için SPE yöntemini kullanmışlardır. Adsorban olarak da palmiye yaprağından elde ettikleri külü kullanmışlardır. BPA analizi, C<sub>18</sub> (25 cm x 4.5 mm, partikül boyutu 5 µm) kolonu ve su-asetonitril (40:60, h/h) içeren mobil faz ile HPLC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tespit limiti 0,02 µg/L ve zenginleştirme faktörü 333 olarak belirlenmiştir. Palm yaprağı külünün adsorbent olarak kullanımı maliyet ve tekrar kullanılabilirlik açısından diğer adsorbentlerin çoğundan daha iyi olduğunu rapor edilmiştir [97].

Hoa ve arkadaşları, eğreltiotunu biyoabsorbent olarak kullanarak Basic Red 13'ü sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için çalışmalar yapmıştır. İncelenen sistem değişkenleri, sorbent parçacık boyutu ve sıcaklığı ve sonuçları, düşük maliyetli bir sorbent olan tarım ürünü olan ağaç eğrelti otunun kalitesinin potansiyelini ortaya koymuştur. Ağaç eğreltiotunun boya emme kapasitesi, sorbent parçacık boyutu azaldığında artmıştır. Basic Red 13 için ağacın maksimum doymuş tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 408 mg/g olduğu belirlenmiştir [98].

Hameed, kullanılmış çay yapraklarını 30 °C'de metilen mavisini uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanmış ve denge adsorpsiyon izotermi ve kinetiğini araştırmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir izotermine iyi sonuç vermiş ve tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi 30 °C'de 300,052 mg/g olarak tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik veriler, birinci dereceden, ikinci dereceden denklem ve intrapartikül difüzyon denklemi kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, atık olan harcanmış çay yapraklarının, metilen mavisinin sulu solüsyonlardan uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir [99].

Lazim ve arkadaşları, sulu çözeltiden BPA'yı uzaklaştırmak için tarımsal atık materyalleri adsorbent olarak kullanmışlardır. Sülfürik asit ile ön işleme tabi tuttıkları tarımsal atıkların BPA uzaklaştırmada etkili olduğunu rapor etmişlerdir [100].

Yu ve arkadaşları çam biyokütlesinden yüksek sıcaklık piroliz yöntemi ile hidrokömürler hazırlamışlar ve sudan BPA'yı uzaklaştırmak için çevre dostu adsorbent olarak kullanmışlardır. 800 °C'de hazırlanan hidrokömürün geniş bir pH aralığında BPA gideriminin de etkili bir performans gösterdiği belirlenmiş [101].

Ahmed ve arkadaşları içinde BPA da olan farklı fenolik endokrin bozucu bileşiklerini sudan uzaklaştırmak için biyokömürü adsorbent olarak kullanmışlardır. Biyokömürü okaliptüs ağaç parçalarından 400 °C de azot atmosferinde 2 saat süresinde piroliz yöntemi ile elde etmişlerdir.

Bu bileşiklerin uzaklaştırılması pH değerine bağlı olarak değiştiği ve maksimum adsorbsiyonun pH=3-3,5 arasında meydana geldiği bulunmuş. Temel tutunma mekanizmasının hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri olduğu öne sürülmüştür [102].

Li ve arkadaşları, farklı tarımsal atıklardan biyokömür elde ederek, bunları BPA'nın uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Mısır koçanı, pomelo kabuğu, okaliptüs globulus ve ipekböceği dışkısını biyokömür üretmede hammadde olarak kullanmışlardır. Biyokömrler piroliz yöntemi ile değişik sıcaklıklarda (200-500 °C) oksijen sınırlı koşullarda gerçekleştirilmiş. Asit ile muamele edilen biyokömrlerin yüzey alanlarının artırdığı ve bunun sonucunda da BPA adsorbsiyonunun arttığı rapor edilmiş [103].

Kalderis ve arkadaşları 4 farklı biyokütleden üretilmiş biyokömür ile 2,4-diklorofenolün adsorpsiyonunu incelemiştir. Biyokömrler, kâğıt çamuru / buğday kabuğundan (BC-A), odun yongasından İsviçre (BC-B), kanalizasyon çamurundan Pyreg (BC-C) ve domuz yakıtı /yıkım atıklarından Olympic (BC-D) üretilmiştir. Çözelti pH'sının en etkili parametre olduğu belirlendi. Dört biyokömür içinde dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (qe) değerleri en yüksek BC-A için 9,28 mg/g olarak belirlenmiştir [104].

Sun ve arkadaşları, hidrokömrlerinin KOH modifikasyonunun, karboksil grupları gibi aromatik ve oksijen içeren fonksiyonel grupları arttırdığını, bunun sonucunda kadmiyum sorpsiyon kapasitesinin (30,40-40,78 mg/g) yaklaşık 2-3 kat artmasına neden olabileceğini gösterdi. İşlem görmemiş hidrokömrlerde ise sorpsiyon kapasitesi 13,92-14,52 mg/g aralığında gözlenmiştir [105].

Yapılan bu çalışmalar biyokömür yapısının sorbent olarak kullanılabilceğini ve yüzey özelliklerinin geliştirilebileceğini göstermektedir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bisfenol A (Aldrich  $\geq$ %99): Analit olarak,  
Asetonitril (Merck): Çözücü olarak,  
Sodyum klorür (Merck): SPE çalışmalarında tuz olarak,  
Potasyum hidroksit (Merck): Biyokömürlerin alkali aktivasyonunda,  
Demir: Biyokömür üzerine manyetik yüklemesinde,  
Nitrik asit: Alkali aktivasyonunda yıkama için,  
Amonyum hidroksit (Merck):  $Fe_3O_4$  yüklenmesinde,  
Demir (III) klorür hekza hidrat (Merck):  $Fe_3O_4$  yüklenmesinde,  
Demir (II) tetra hidrat (Merck):  $Fe_3O_4$  yüklenmesinde  
Metanol (Merck): SPE çalışmalarında ve biyokömür yıkama işleminde,  
Ultra safsu (Millipore, 18,2 mS/cm): Çözelti hazırlamada kullanıldı.

##### 3.1.2. Hidrokömür ve Biyokömür Örnekleri

**Pyreg Biyokömürü (Pyreg GmbH, Dörth, Almanya):** Kanalizasyon çamuru kullanılarak 600 °C' de 20 dakika piroliz ile üretilmiştir [104].

**Olympic Biyokömürü (Port Townsend, ABD):** Ticari ormancılık sonucunda üretilen işlenmemiş atık döküntüsü, ağaç kabuğu ve organik maddeden üretilen bir tür yakıtın (hog fuel) 600 °C' de pirolizi ile üretilmiştir [104].

**Pirinç Kabuğu (Rice Husk) Hidrokömürü (Crete Teknoloji Eğitim Enstitüsü, Yunanistan):** Pirinç kabuğu su ile yıkanıp 110 °C de 6 saat kurutulmuş, bir mikro çekiç kesici değirmen ile öğütülerek 32 mesh (500  $\mu$ m) partikül boyutunda elenmiştir. 316 paslanmaz çelikten 25 mL'lik boru tipi reaktörün (Swagelok Company, ABD, 6 inç uzunluğunda, 0,64 inç iç çap.) kapakları teflon bant kullanılarak ile kapatılmıştır. Hammadde yaklaşık 1/5 oranında damıtılmış su ile karıştırıp, homojen hale getirilerek 85 °C de kalın ve muntazam macun elde edilene kadar emdirilmiştir. Reaktörün içine 25 g ıslak pirinç kabuğu macunu (~%75 nem) tartılarak yüklenmiş. Reaktör, gerekli sıcaklıkta önceden ısıtılmış bir gaz kromatografi fırınına (Hewlett-Packard 5890, seri II) yerleştirilmiş. Hidrotermal karbonizasyon metodu için 200 °C de 6 saat sürede bekletilmiştir. Daha sonra 10 g hidrokömür, 200 mL aseton (% 99,8) ile karıştırılmış, buharlaşmayı önlemek için alüminyum folyo ile kaplanarak oda sıcaklığında 120 rpm'de 5,5 saat çalkalanmıştır. Daha sonra filtrelenmiş ve su ile yıkanarak 60 °C de etüvde 1 gün bekletilmiştir

[106]. Kullanılan pirinç kabuğu hidrokömürü ve Pyreg, Olympic biyokömürlerine ait özellikler Tablo 3.1 de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Hidrokömür ve Biyokömürlerin fiziko-kimyasal özellikleri

	<b>Pyreg</b>	<b>Olympic</b>	<b>Pirinç Kabuğu</b>
	<b>Biyokömür</b>	<b>Biyokömür</b>	<b>Hidrokömür</b>
<b>Toplam C (%)</b>	18,7	80,7 <sup>a</sup>	40,81
<b>H (%)</b>	0,93	2,2	4,31
<b>N (%)</b>	2,1	0,97	0,44
<b>O (%)</b>	3,7	9,6	29,86
<b>S (%)</b>	0,76	-	0,04
<b>H/C oranı</b>	0,050	0,027	1,27
<b>O/C oranı</b>	0,198	0,119	0,732
<b>Kül (%)</b>	73,3	6,5	24,54
<b>P (mg/kg)</b>	61500	683	-
<b>K (mg/kg)</b>	10300	2869	-
<b>Na (mg/kg)</b>	4140	680	-
<b>Mg (mg/kg)</b>	13300	-	-
<b>Mn (mg/kg)</b>	514	414	-
<b>Ca (mg/kg)</b>	54400	-	-
<b>Fe (mg/kg)</b>	48000	1581	-
<b>Zn (mg/kg)</b>	-	-	0,80
<b>pH</b>	7,1	8,4	4,19
<b>İletkenlik (µS/cm)</b>	617	114	980
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	7,3	9,0	-

<sup>a</sup> ölçüm organik karbon içindir.

### 3.1.3. Katı Faz Ekstraksiyon Materyalleri

Kartuş (Agilent Rezervuar): 6 mL SPE kartuş hazırlamada,

Frit (Agilent): 6 mL (1/2in, 20 µm) SPE kartuş hazırlamada sorbenti sabitlemek için,

SPE Kartuş istifleme adaptörü (Agilent): Manifolda kartuş yerleştirmede kullanıldı.

### 3.1.4. Kullanılan Araç ve Gereçler

Terazi (Mettler Toledo AL104): tartımlarda,

Manifold: SPE süzme işlemlerinde,

Vakum Pompası (ISOLAB): vakumlu süzmede manifolda bağlı,

Vorteks (Heidolph): karıştırma için,  
Mikro pipet (Eppendorf): Çözelti hazırlamada,  
Mikro pipet ucu (Eppendorf): çözelti hazırlamada,  
Şırınga Filtre (0,45 mikron): Gerekli durumlarda filtrasyonda,  
Manyetik karıştırıcı (Heidolph): Çözeltilerin hazırlanmasında,  
Ultra safsu (Millipore): çözelti ve biyokömür hazırlama,  
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Cihazı (Agilent HPLC): BPA analizinde,  
HPLC kolon (Eclipse XDB-C<sub>18</sub>): 5µm (4,6 x 150mm) kolon BPA analizlerinde,  
Vakum süzme seti (Millipore): Biyokömür modifikasyonlarında yıkama ve süzme amaçlı,  
Filtre kağıdı (Macherey-Nagel MN 640, No.43): Biyokömür süzme işlemlerinde,  
Etüv (Binder): Biyokömür kurutma işlemlerinde,  
Taramalı elektron mikroskopu cihazı (Zeiss Supra): Biyokömür yüzey analizinde,  
FTIR cihazı (Jasco): Biyokömürlerin karakterizasyonunda,  
BET yüzey analizi cihazı (Micrometrics, TriStar II): Biyokömürlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analizlerinde kullanıldı.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Biyokömürlerin Modifikasyon İşlemleri

#### 3.2.1.1. Metanol ile yıkama

5 g biyokömür 200 mL metanol içinde 5 saat karıştırıldı, süzüldükten sonra saf su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu.

#### 3.2.1.2. Alkali aktivasyon

Alkali aktivasyon işleminde, 5 g biyokömür 500 mL 2 M KOH çözeltisinde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ardından elde edilen biyokömür süzülerek, destile su ile yıkandı. pH değerinin nötrale yakın olması için 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile yıkandı ve ardından tekrar süzülerek, 105 °C de gece boyunca kurutuldu [105].

#### 3.2.1.3. Magnetit yükleme

**Pirinç kabuğu hidrokömürüne Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yükleme:** 5 mL 5 M HCl, 40 mL su ve 5 mL etanol 100 mL'lik beher içerisinde karıştırıldı. Sonra, 13,32 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ve 19,88 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O eklendi, tuzlar tamamen çözünmesi için 40 °C'de ısıtıldı. Hazırlanan karışımın 30 mL'sine 1 g hidrokömür veya biyokömür ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Hazırlanan süspansiyon süzüldü, ultra saf su ile yıkandı ve sonra hemen 1 M amonyak çözeltisine aktarıldı. 2 saat karıştırdıktan

sonra oda sıcaklığında, sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-HK/BK toplandı ve ultra saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu [107].

**Pyreg biyokömürüne Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yükleme:** 5 mL 0,5 M HCl de 0,1112 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ve 10 mL ultra saf suda 0,1298 g FeCl<sub>3</sub> çözüldü. 0,5 g Pyreg biyokömürü 300 mL suda ultrasonik banyoda dağıtıldı. Tuz çözeltileri biyokömür üzerine eklendi ve derişik NH<sub>4</sub>OH damla damla ilave edilerek pH 10'a ayarlandı. Karışım oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldıktan sonra süzöldü ve ultra saf su ile yıkandı. Aşağıdaki tepkimeye göre yapıya farklı yüzdelerde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklendi.



### 3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

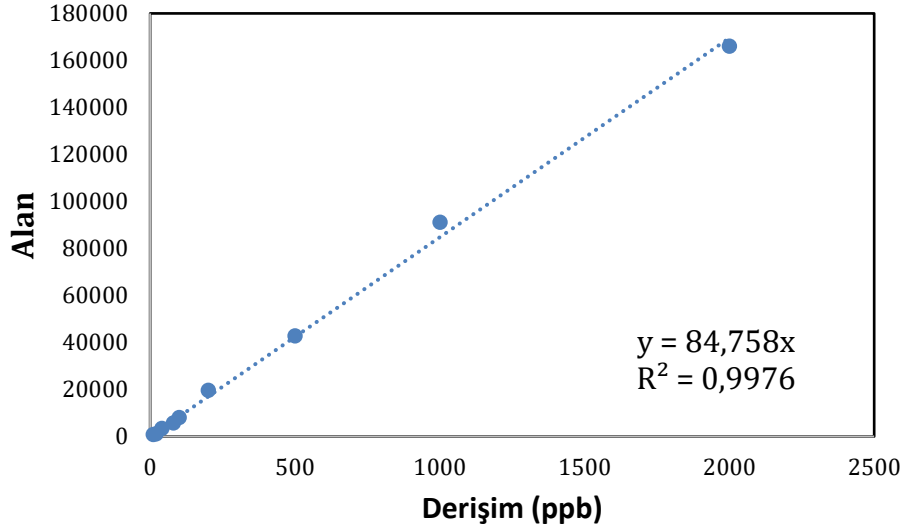
Sorbent olarak biyokömür eklenmeden 6 mL kartuşun altına polietilen filtre yerleştirildi. Üzerine belirlenen miktarda sorbent eklenerek üzerine tekrar filtre yerleştirilerek sabitlendi. SPE prosedüründen önce paketlenmiş biyokömür kartuşu 10 mL metanol ve 15 mL ultra safsu ile yıkandı. Ardından, BPA içeren sentetik çözelti şartlandırılmış kolondan optimum akış hızında geçirildi. Numune solüsyonu geçtikten sonra kartuş, kartuşta emilen matris materyallerini uzaklaştırmak için 5 mL ultra safsu ile yıkandı. Ardından SPE kartuşu üzerinde tutulan analit 3 mL asetonitril ile yıkanarak alındı. Elde edilen ekstrakt HPLC/UV ile 20 µL'lik bir enjeksiyon hacmi kullanılarak analiz edildi. BPA geri kazanımı aşağıda ki eşitlik kullanılarak belirlendi:

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \left( \frac{C_{\text{ekstrakt}}}{C_{\text{spike}}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Burada C<sub>ekstrakt</sub> SPE işlemleri sonrası kromatografik olarak tespit edilen BPA derişimini, C<sub>spike</sub> ise belli derişimde ortama eklenen BPA derişimini ifade eder. SPE çalışmaları üç tekrar halinde yapılarak ortalama değerleri alınmıştır.

### 3.2.3. Kromatografik BPA Analizi

BPA derişimi Eclipse XDB-C<sub>18</sub> kolon (5µm, 4.6 x 150mm), asetonitril : su (55 : 45, % h:h) mobil fazı kullanılarak, 215 nm de 1,0 mL/dk akış hızında gerçekleştirildi. BPA için elde edilen kalibrasyon grafiğı Şekil 3.1'de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** BPA için HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiği.

### 3.2.4. FTIR Analizleri

Piroliz işlemi ve modifikasyon işlemleri sonrası biyokömür örneklerinin FTIR analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇÜMERLAB) Jasko 6800 FTIR Spektrometre cihazı ile 550 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile yapıldı ve fonksiyonel gruplar incelendi.

### 3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Biyokömür örneklerinin SEM görüntüleri Zeiss Supra 55 FE SEM cihazı ile MEİTAM'da yapıldı.

### 3.2.6. BET Yüzey Analizleri

Biyokömür örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyutunun analizleri MEİTAM'da Micrometrics TriStar II BET yüzey analiz cihazı ile yapıldı. Yaklaşık 0,1-0,2 g alınan biyokömür örnekleri  $10^{-3}$  mmHg vakum altında 300 °C de 6 saat, hidrokömür örnekleri ise 120 °C de 6 saat degaz işlemine tabi tutulduktan sonra analiz edildi. BET yüzey analizleri 77 K'de  $\text{N}_2$  adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi ile elde edildi.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

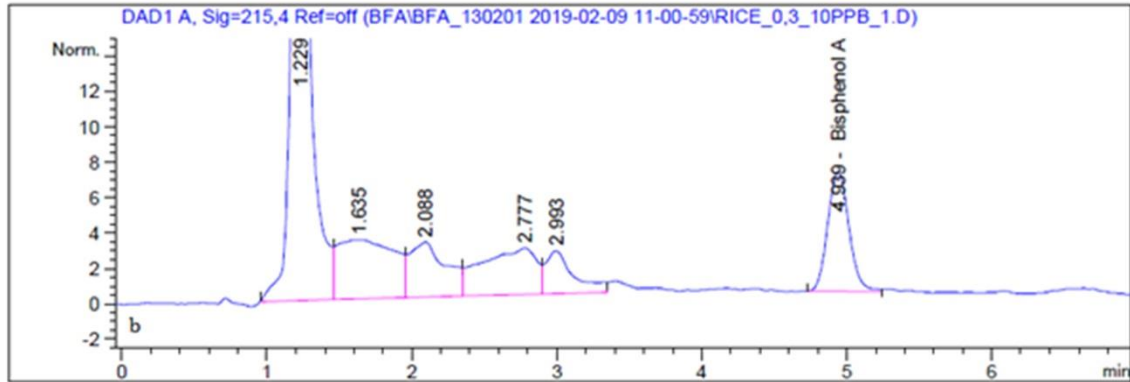
### 4.1. Hidrokömür Katı Faz Ekstraksiyon Sorbenti Çalışmaları

Pirinç kabuğu atığından hidrotermal yöntemle üretilen hidrokömür (HK) yapısı işlem görmeden ve daha sonra modifiye edilerek BPA'nın SPE ile geri kazanım çalışmalarında sorbent olarak kullanıldı. Modifikasyon işlemlerinden Metanol ile yıkama (MeOH-HK), Metanol ile yıkama sonrası alkali aktivasyon (MeOH-KOH-HK) ve magnetit yükleme ( $Fe_3O_4$ -HK) işlemleri gerçekleştirildi.

#### 4.1.1. İşlem Görmemiş Hidrokömür ile BPA'nın Katı Faz Ekstraksiyon çalışmaları

Sentetik BPA numuneleri ticari olarak satın alınan BPA kullanılarak belirli derişimlerde hazırlandı. Stok BPA (1000 mg/L) metanol içinde hazırlanıp 4 °C de bekletildi. Çalışma çözeltileri ise bu çözeltilerden deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı.

Stok BPA çözeltilerinden spike yapılarak hazırlanan 10 ppb BPA çözeltilerinin katı faz ekstraksiyonu için pirinç kabuğundan elde edilen hidrokömür sorbentle hazırlanmış kartuş kullanımı sonrası 3 mL Asetonitril ile alınan BPA'nın HPLC kromatogramı Şekil 4.1 de verilmiştir. BPA'nın iyi bir ayırım ile analiz edilebildiği görülmektedir.



**Şekil 4.1.** Pirinç kabuğundan elde edilen hidrokömür sorbent ile elde edilen HPLC kromatogramları.

Pirinç kabuğu atığından elde edilen HK, Tablo 4.1 de verilen miktarlarda tartılarak 6 mL'lik kartuş içerisinde sorbent olarak yerleştirildi. BPA çözeltilerinden 10 ppb olacak şekilde spike edilmiş çözeltilerin SPE deneyleri gerçekleştirildi ve geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Kontrol amaçlı hazır C18 SPE kartuş ile yine aynı BPA örneği için geri kazanım çalışmaları yapıldı. Hidrokömür örneği ile yapılan çalışmalarda geri kazanım yüzdelerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Sorbent miktarının 0,1 g'dan 0,4 g'a yükseltilmesi ile geri kazanım yüzdesinin

%23,87'den %47,57'ye arttığı görülmektedir. Sorbent miktarının artırılması BPA ile etkileşen yüzey alanındaki artışa neden olduğu için geri kazanım yüzdesi artmıştır. Kontrol amaçlı C18 SPE kartuş ile aynı derişimde ki çözelti için %99,03 geri kazanım elde edilmiştir.

**Tablo 4.1.** Pirinç Kabuğu hidrokömür sorbentler ile BPA çözeltisinin geri kazanım sonuçları (BPA=10 ppb)

Sorbent miktarı (g)	BPA (ppb)	Geri Kazanım (%)
<b>0,1</b>	2,4	23,87 ± 0,87
<b>0,2</b>	3,8	37,93 ± 0,36
<b>0,3</b>	4,3	42,60 ± 0,53
<b>0,4</b>	4,8	47,57 ± 1,00
<b>C18 SPE</b>	9,9	99,03 ± 0,25

#### 4.1.2. Modifiye Pirinç Kabuğu Hidrokömürü ile Katı Faz Ekstraksiyon çalışmaları

Pirinç kabuğundan elde edilen HK metanol ile 5 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzülerek ultra saf su ile yıkandı ve etüvde kurutulduktan sonra SPE çalışmalarında kullanıldı. BPA stok çözeltisinden 10 ppb olacak şekilde spike edilen örneklerin geri kazanım yüzdeleri Tablo 4.2 de verildi. Hidrokömürün metanol ile yıkanması sonrası yapısından metanolde çözülmüş yapıların uzaklaştırılması sağlandı. Sorbent olarak 0,1 g MeOH-Pirinç kabuğu HK kullanıldığında %83,73 geri kazanım elde edildi. Hidrokömür ve biyokömür yapılarının mineral ve organik kimyasal türlerden oluşan karmaşık karbonlu malzemelerdir, karmaşık bir yapıya sahip oldukları bilinir ve karbonize olmayan fazlarda içerirler [108]. Metanol ile yıkama sonrası bu yapıların uzaklaştırılması mümkün olmuş ve BPA ile etkileşebilen daha karbonize yapıların kalmış olduğu söylenebilir.

Pirinç Kabuğundan elde edilen hidrokömür MeOH ile yıkama işleminden sonra KOH ile alkali aktivasyonuna tabi tutuldu ve elde edilen sorbent ile yapılan SPE çalışmasının sonuçları Tablo 4.2 de verildi. 10 ppb BPA çözeltisinin 0,1 g Pirinç kabuğu HK ile sadece %23,87, MeOH-Pirinç kabuğu HK ile %83,73, MeOH-KOH-Pirinç kabuğu hidrokömürü ile geri kazanım verimi %92,97 olarak bulundu. Alkali aktivasyonun hidrokömür yapısındaki karboksil grupları gibi aromatik ve oksijen içeren fonksiyonel grupları arttırdığını, bunun sonucunda absorpsiyon kapasitesini geliştirdiği bilinmektedir [105].

Pirinç kabuğu hidrokömürü üzerine magnetit yüklenmesi ile elde edilen ve kütlece %93 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-HK sorbenti ile elde edilen geri kazanım sonucu Tablo 4.2 de görülmektedir.

Pirinç kabuğu hidrokömürü işlem görmeden % 23,87 geri kazanımla BPA analizine izin verirken, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pirinç kabuğu sorbenti ile %53,43 geri kazanım sağlanmıştır. Hidrokömür üzerine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklemesi MeOH ile yıkama ve alkali aktivasyon kadar olmasa da sorbentin gerikazanım özelliğini arttırmıştır. Bunun nedeni, HK yapısındaki bağlara ilaveten yapıya Fe ile birlikte metalik bağda katıldığından yapıdaki bağlar daha uzun olup yüzey alanının büyümesine sebep olmasıdır [107].

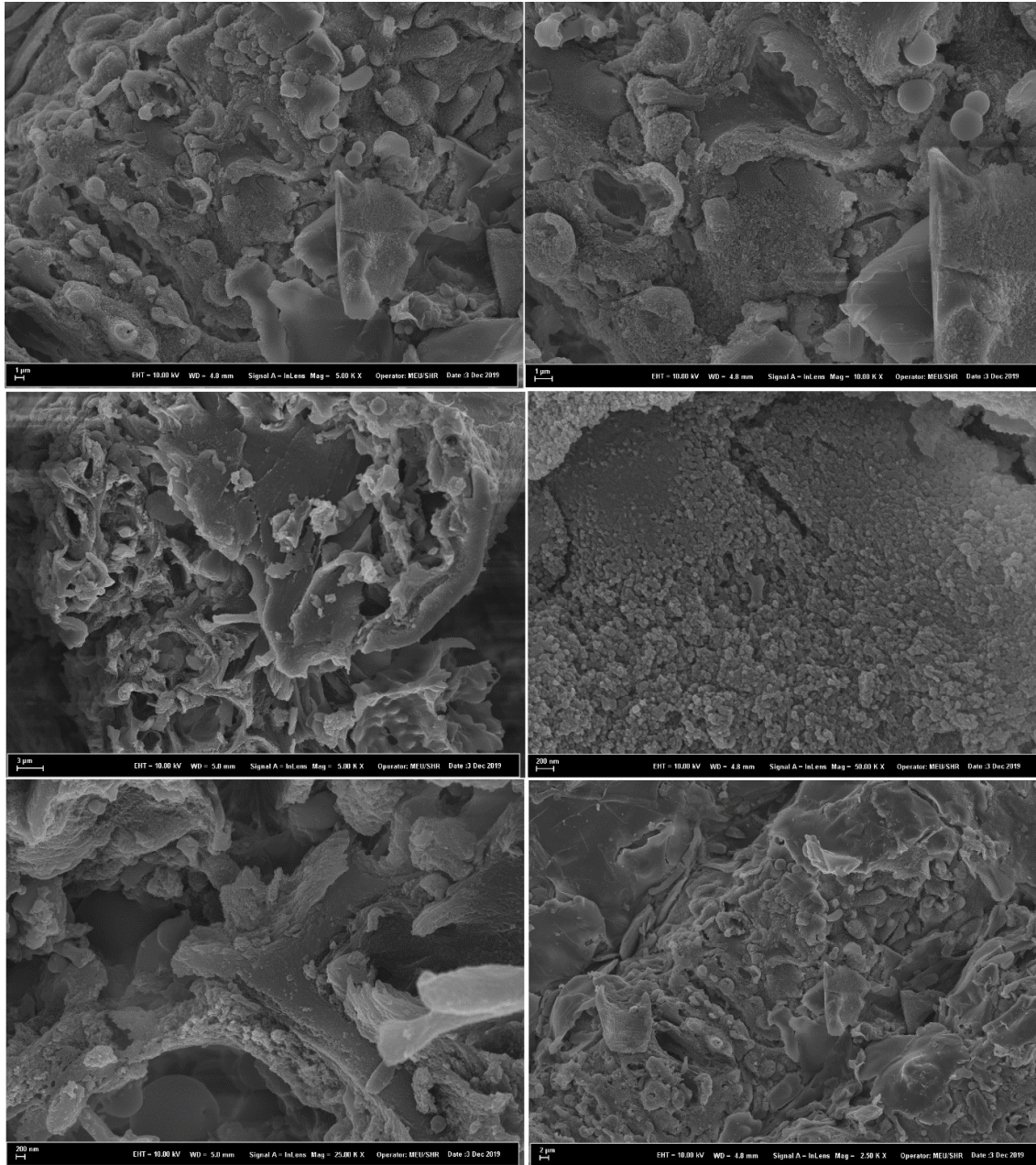
**Tablo 4.2.** Modifiye hidrokömür sorbent ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, Sorbent=0,1 g)

Sorbent	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>HK</b>	2,39	23,87 ± 0,87
<b>MeOH-HK</b>	8,37	83,73 ± 0,25
<b>MeOH-KOH-HK</b>	9,29	92,97 ± 0,24
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- HK</b>	5,34	53,43 ± 0,17

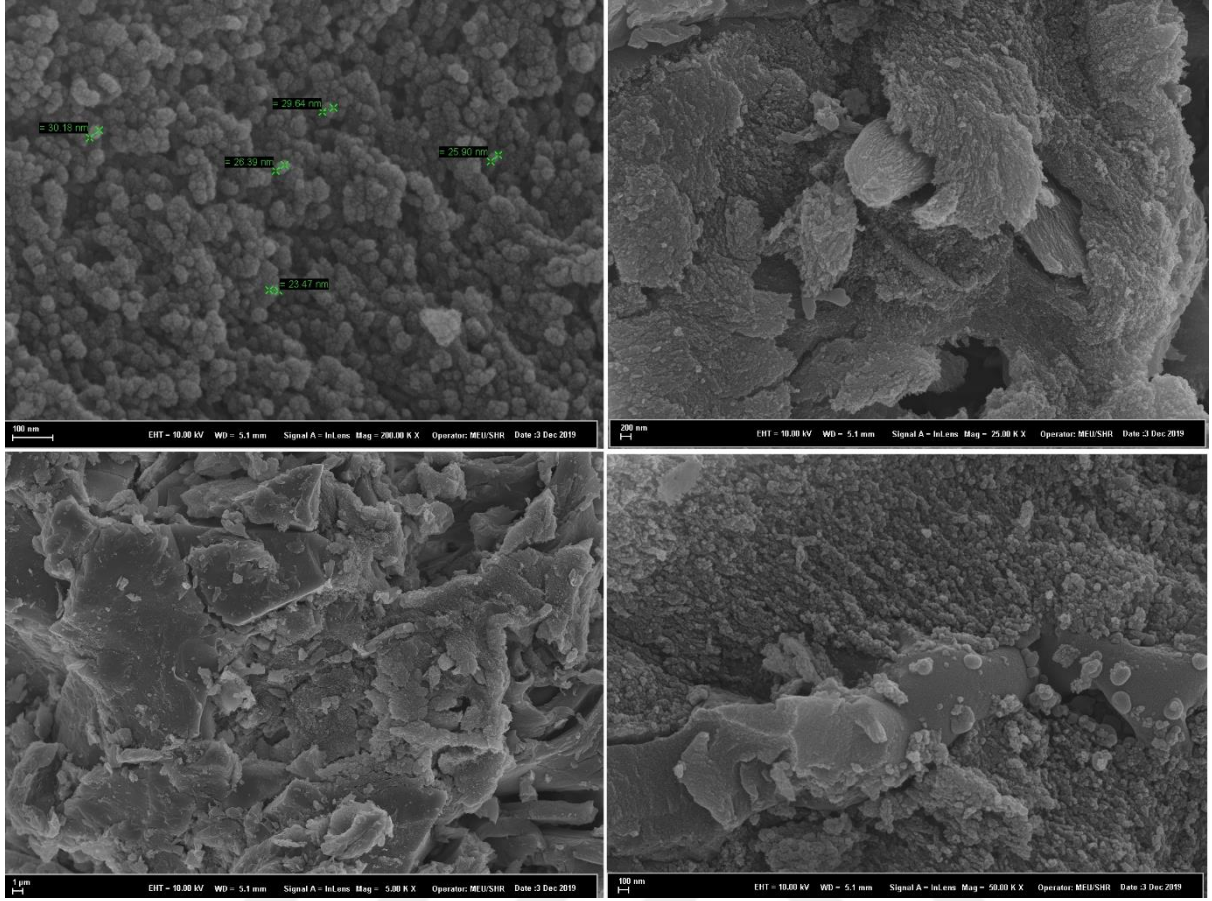
#### 4.1.3. Pirinç Kabuğu Hidrokömürünün SEM Analizleri

Şekil 4.2. de farklı büyütme oranlarında pirinç kabuğundan elde edilmiş hidrokömürün MeOH ile yıkama işlemi sonrasında ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde oldukça heterojen, yoğun, pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Lignoseliloz içeren materyallerin hidrolizi sonucu SEM analizlerinde gözlenen damlacığa benzer yapıların lignin içerdiği bilinmektedir [109].

Şekil 4.3'de ise HK yapısına Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklemesinden sonra SEM görüntüleri verilmiştir. Yapıya Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'in eklenmesiyle yüzey morfolojisinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partiküllerin küresel yapıda ve homojen bir dağılımla hidrokömür yüzeyine nano boyutlarda ve sık istiflendikleri görülmektedir.



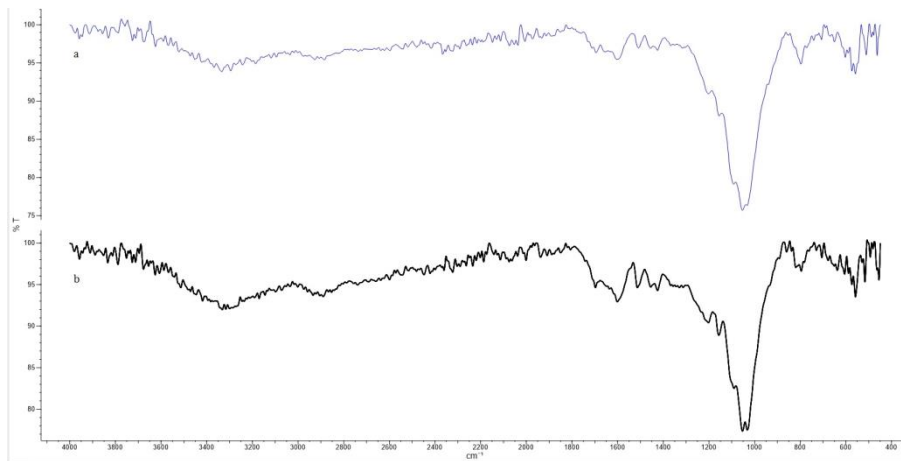
Şekil 4.2. Pirinç Kabuğundan üretilen hidrokömürün SEM görüntüleri.



Şekil 4.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklü pirinç kabuğu hidrokömürün SEM görüntüleri.

#### 4.1.4. Pirinç Kabuğu Hidrokömürünün FTIR Analizleri

Pirinç kabuğu biyokütlesinden elde edilen ve MeOH ile yıkanmış ve daha sonra alkali aktivasyona uğramış hidrokömürlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.4'de verildi.

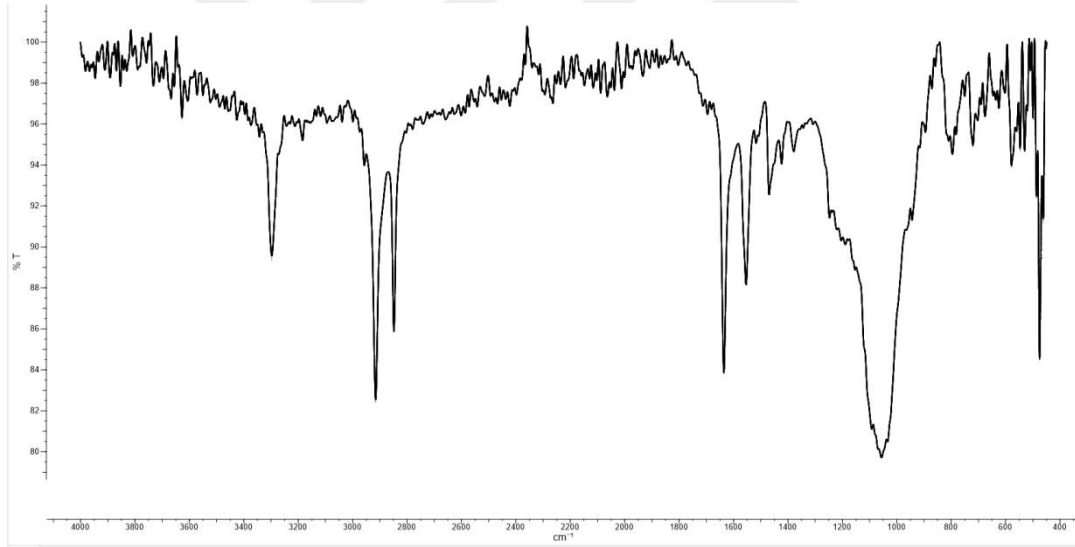


Şekil 4.4. Pirinç kabuğundan elde edilen (a)MeOH-HK b) MeOH-KOH-HK FT-IR spektrumları.

Modifiye edilmiş MeOH-HK ve MeOH-KOH-HK sorbentlerine ait FT-IR spektrumlarında

benzer fonksiyonel gruplara ait bantların bulunduğu görülmektedir. Hidrokömür infrared spektrumunda  $3340\text{ cm}^{-1}$  de geniş bant O-H bağ titreşimlerine aittir.  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  arasındaki bant C-H gerilmelerinden kaynaklanır.  $1610\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik halkaya ait C=C gerilmeleri görülmektedir. Spektrumda  $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  civarı gözlenen pik C=O ve COO- gerilmelerini gösterirken,  $1000\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen bantlar C-O, C-C ve C-O-C gerilme ve bükülme bantlarına aittir.  $875\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  de bulunan bantlar aromatik C-H bükülme titreşimlerini temsil eder [104, 110]. KOH-HK yapısında C=O ve COO- gruplarına ait pik şiddetlerinde artış görülmektedir.

Şekil 4.5'de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yüklü hidrokömüre ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumunda daha keskin pikler görünmektedir.  $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  de C-H gerilmelerine ait pikler,  $1635\text{ cm}^{-1}$  de H-O-H eğilme titreşimi,  $1554\text{ cm}^{-1}$  de C=C gerilmeleri,  $1469\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen alifatik C-H bükülmeleri ve  $795\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H bükülmeleri görülmektedir. Bu fonksiyonel yapılar dışında  $571\text{-}419\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki keskin pikler ise magnetit yapısındaki Fe-O bağ gerilmelerine aittir [111].



Şekil 4.5. Pirinç kabuğundan elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -HK FT-IR spektrumu.

#### 4.1.4. Pirinç Kabuğu Hidrokömürünün BET Yüzey Analizleri

Pirinç kabuğu biyokütlesinden elde edilen hidrokömürün MeOH ile yıkama öncesi ve sonrası BET analiz sonuçları Tablo 4.3'de verildi. BET yüzey analiz sonuçları incelendiğinde MeOH ile yıkama sonrası BET yüzey alanının  $0,9042\text{ m}^2/\text{g}$  değerinden  $10,3609\text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseldiği görülmektedir. Mikro gözenek hacmi t-plot değerine göre  $0,00034\text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan  $0,00536\text{ cm}^3/\text{g}$ 'a yükselmiştir. Yüzey alanı ve mikro gözenek hacmindeki artış BPA sorpsiyonunu ve sonuç olarak geri kazanımını arttırmıştır.

**Tablo 4.3.** Pirinç kabuğu hidrokömürünün MeOH ile yıkamadan önceki ve sonraki yüzey analiz sonuçları.

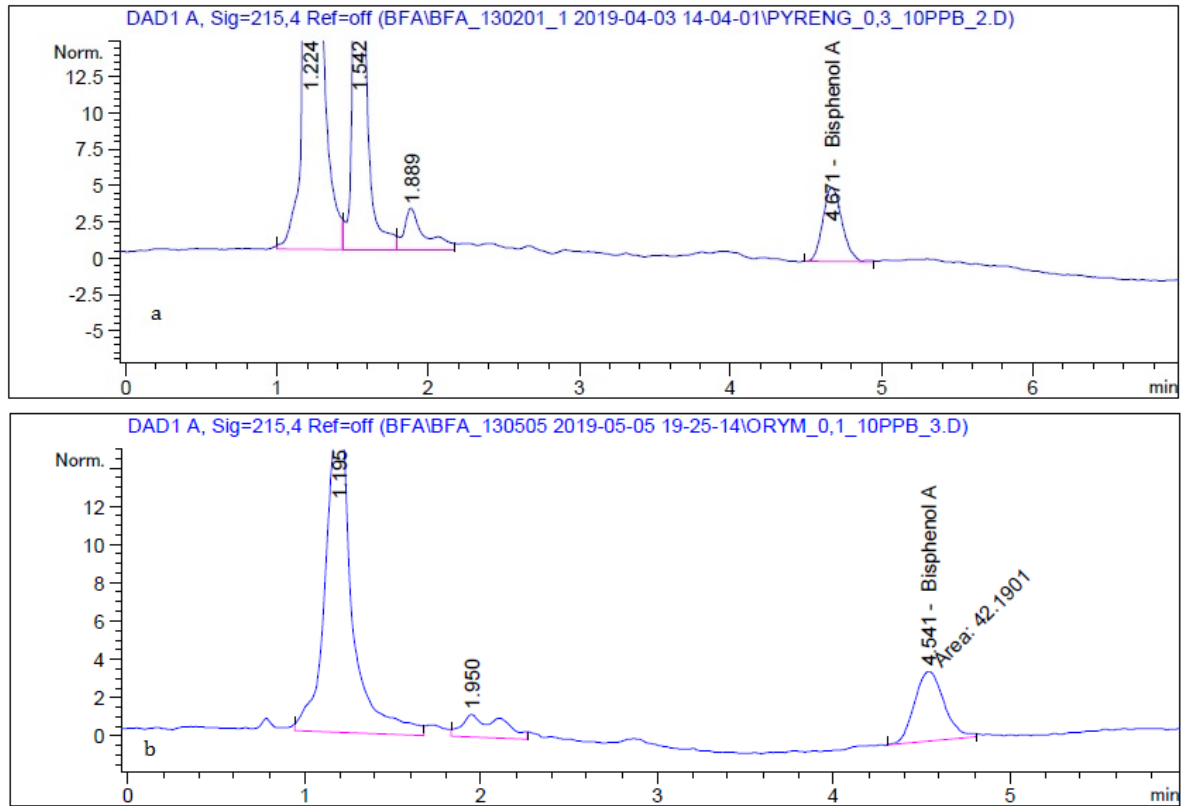
Sorbent	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Ortalama Por Genişliği (Å)
<b>HK</b>	0,9042	0,00034	-
<b>MeOH-HK</b>	10,3609	0,00536	238,104 -168,381

## 4.2. Biyokömür ile BPA'nın Katı Faz Ekstraksiyon çalışmaları

Farklı atık durumundaki biyokütlelerden piroliz yöntemi ile üretilmiş biyokömürler işlem görmeden ve farklı modifikasyon işlemlerinden sonra sorbent olarak kullanılmış ve BPA'nın SPE yöntemi ile geri kazanımı incelenmiştir.

### 4.2.1 İşlem Görmemiş Biyokömürler ile Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmaları

Biyokömür olarak kullanılan Pyreg ve Olympic ile hazırlanan SPE sorbentlerinin kullanımı sonrası BPA eluentinin HPLC kromatogramları Şekil 4.6 da verilmiştir. BPA'nın iyi şekilde ayrıldığı görülmektedir.

**Şekil 4.6.** a) Pyreg b) Olympic biyokömür sorbentler ile elde edilen HPLC kromatogramları.

Stok BPA çözeltisinden 10 ppb BPA içerecek şekilde hazırlanan BPA çözeltisinin biyokömür sorbentleri ile SPE çalışmaları sonrası elde edilen BPA derişimleri ve geri kazanım yüzdeleri Tablo 4.4 ve Tablo 4.5' de verilmiştir.

Tablo 4.4'de kullanılan Pyreg sorbent miktarının geri kazanım yüzdesine etkisi görülmektedir. Sorbent miktarının 0,05 g'dan 0,3 g'a arttırılması sonucu geri kazanım değeri %44,70'den %68,00'e yükselmiştir. Sorbent miktarındaki artış BPA ile etkileşen yüzey alanında artışa neden olmuştur. Ancak sorbent miktarının 0,5 g'a kadar arttırılması ile geri kazanımda bir iyileşme olmadığı görülmektedir, sorbent yüzeyinde tutulan BPA'nın desorpsiyonunun zorlaştığı söylenebilir.

**Tablo 4.4.** Pyreg-BK ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)

Sorbent miktarı (g)	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>0,05</b>	4,47	44,70 ±0,49
<b>0,1</b>	6,63	66,30 ±0,68
<b>0,2</b>	7,69	76,90 ±0,35
<b>0,3</b>	6,80	68,00 ±0,16
<b>0,4</b>	6,30	63,00 ±0,10
<b>0,5</b>	6,40	64,00 ±0,44

Olympic biyokömür sorbentinin farklı miktarlarda SPE kartuşuna yüklenmesi sonucu elde edilen BPA derişimleri ve geri kazanımlar Tablo 4.5'de verilmiştir. Olympic biyokömüründe sorbent miktarı en düşük iken (0,05 g) en yüksek geri kazanım miktarı, %75,70 olarak elde edilmiştir. Sorbent miktarındaki artış geri kazanımın düşmesine neden olmuştur.

**Tablo 4.5.** Olympic-BK ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)

Sorbent miktarı (g)	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>0,05</b>	7,57	75,70± 0,23
<b>0,1</b>	7,21	72,10 ±0,07
<b>0,2</b>	6,60	66,03 ±0,31
<b>0,3</b>	3,73	37,27 ±0,05
<b>0,4</b>	1,99	38,70 ±0,66
<b>0,5</b>	0,88	16,8 ±0,23

Bir biyokömürün aromatikliği H/C oranı ile ifade edilebilir, eğer bu değer 0,7'den büyük ise, biyokömürün aromatikliği düşüktür ve yapısı zayıftır ve kolayca ayrıştırılabilir [112-113].



Pyreg ve Olimpik biyokömürleri için H / C oranı sırasıyla 0,050 ve 0,027 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle aromatikliklerinin yüksek olduğu ve dolayısıyla  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri nedeniyle BPA yapısının adsorpsiyonunun gerçekleştirilebileceği söylenebilir.

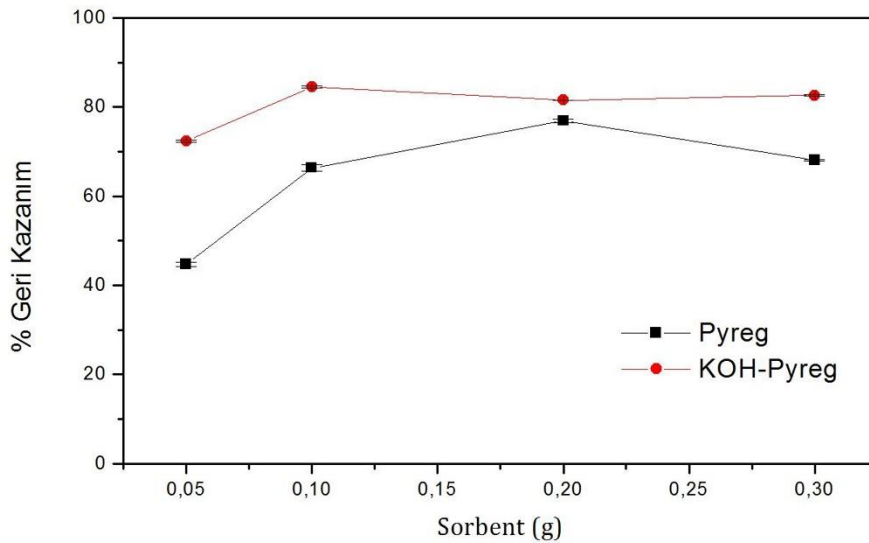
#### 4.2.2 KOH Aktivasyonu Sonrası Biyokömürler ile Katı Kaz Ekstraksiyon Çalışmaları

Alkali Aktivasyon sonrası Pyreg biyokömürün sorbent olarak kullanıldığı SPE çalışmalarından elde edilen geri kazanım yüzdeleri Tablo 4.6 da verilmiştir. En iyi sonuçlar sorbent miktarının 0,1 g olduğu SPE çalışmalarında %84,50 geri kazanımla elde edilmiştir.

**Tablo 4.6.** KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)

Sorbent miktarı (g)	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>0,05</b>	7,23	72,30± 0,28
<b>0,1</b>	8,45	84,50 ±0,19
<b>0,2</b>	81,5	81,53 ±0,22
<b>0,3</b>	8,26	82,61 ±0,22

İşlem görmemiş Pyreg ve KOH aktivasyonu ile modifiye edilmiş Pyreg biyokömürleri ile elde edilen geri kazanım sonuçları Şekil 4.7 de verilmiştir. KOH-Pyreg sorbent olarak kullanıldığında BPA'nın geri kazanımının arttığı görülmektedir. Pyreg biyokömürü ile en iyi sonuç 0,2 g sorbent miktarında elde edilirken KOH aktivasyonu sonucu en iyi geri kazanım 0,1 g sorbent miktarında gözlenmiştir.



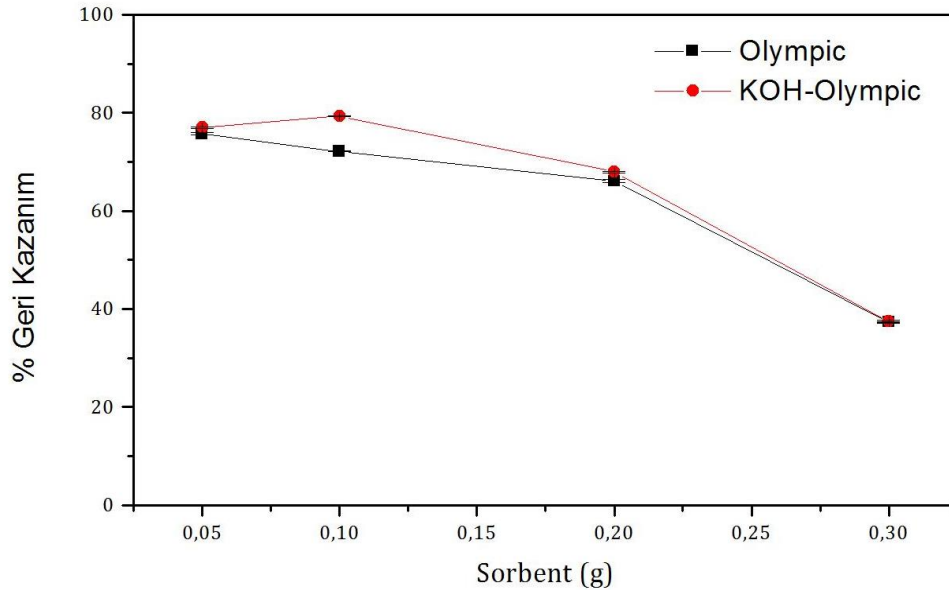
**Şekil 4.7.** Pyreg ve KOH-Pyreg biyokömür sorbentler ile BPA geri kazanımı (BPA=10 ppb)

Olympic biyokömürün KOH aktivasyonu sonrası sorbent olarak kullanıldığı SPE çalışmalarında elde edilen geri kazanım değerleri Tablo 4.7’de verilmiştir. En yüksek geri kazanım değeri %79,33 ile 0,1 g KOH-Olympic biyokömür sorbenti kullanıldığında elde edilmiştir. İşlem görmemiş ve KOH aktivasyonuna uğramış Olympic biyokömleri ile elde edilen geri kazanımların karşılaştırılması Şekil 4.8’de görülmektedir.

**Tablo 4.7.** KOH-Olympic ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb)

Sorbent miktarı (g)	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>0,05</b>	7,70	77,00± 0,15
<b>0,1</b>	7,93	79,33 ±0,13
<b>0,2</b>	6,79	67,93 ±0,16
<b>0,3</b>	3,74	37,40 ±0,31

Alkali aktivasyonun Olympic biyokömür de Pyreg kadar etkili olmadığı görülmektedir. Yine de 0,1 g sorbent kullanıldığında geri kazanım %72,10’dan %79,33’e yükselmiştir.



**Şekil 4.8.** Olympic ve KOH-Olympic biyokömür sorbentler ile BPA geri kazanımı (BPA=10 ppb)

#### 4.2.3 Metanol ile Yıkama Sonrası Pyreg Biyokömürü ile Katı Kaz Ekstraksiyon Çalışmaları

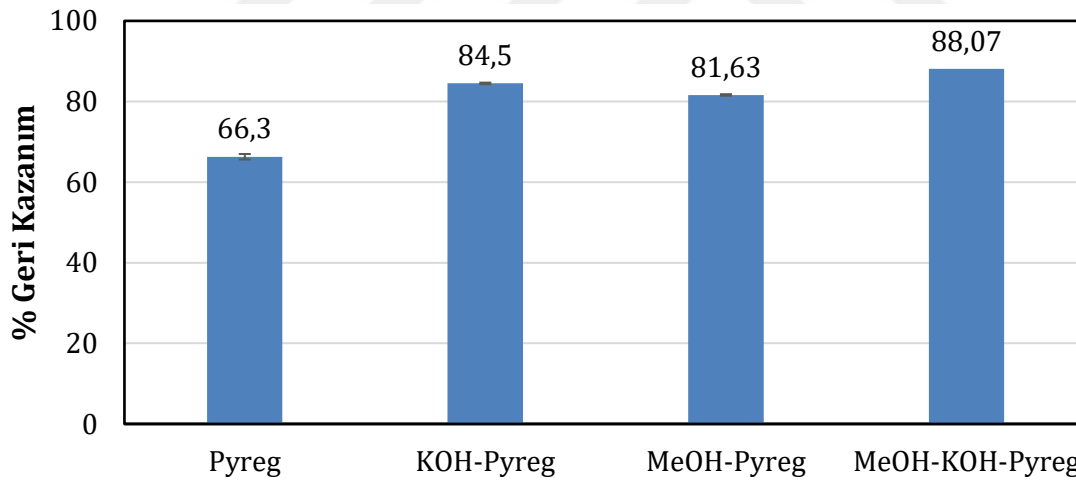
Metanol ile yıkama sonrası hidrokömlerde görülen iyileştirme nedeniyle Pyreg biyokömürü önce MeOH ile yıkandı daha sonra alkali aktivasyonu gerçekleştirildi ve SPE çalışmaları yapıldı. Elde edilen sonuçlar işlem görmemiş Pyreg ve KOH-Pyreg sonuçları ile kıyaslayabilmek için Tablo 4.8 verildi. Metanol ile yıkama sonrası 0,1 g sorbent kullanımında geri

kazanımın %81,63, metanol ile yıkanıp alkali aktivasyonuna uğramış aynı miktar sorbent ile ise %88,07 olduğu hesaplandı.

**Tablo 4.8.** MeOH-Pyreg ve MeOH-KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)

Sorbent	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>Pyreg</b>	6,63	66,30 ±0,68
<b>KOH-Pyreg</b>	8,45	84,50 ±0,19
<b>MeOH-Pyreg</b>	8,16	81,63± 0,19
<b>MeOH-KOH-Pyreg</b>	8,81	88,07 ± 0,17

İşlem görmemiş Pyreg biyokömürü ve KOH-Pyreg, MeOH-Pyreg ve MeOH-KOH-Pyreg biyokömürlerinin aynı sorbent miktarı (0,1 g) kullanıldığında 10 ppb BPA geri kazanım yüzdeleri Şekil 4.9.'da verilmiştir. İşlem görmemiş Pyreg ile kıyaslandığında MeOH ile yıkama işlemi geri kazanımı % 15,33 kadar arttığı, ancak KOH ile alkali aktivasyon kadar etkili olmadığı görüldü. En etkili geri kazanım ise MeOH-KOH aktivasyonu sonucu elde edilen sorbentle elde edildi.



**Şekil 4.9.** Pyreg ve işlem görmüş Pyreg biyokömür sorbentler ile BPA geri kazanımları (BPA=10 ppb)

#### 4.2.4 Magnetit Yüklü Pyreg Biyokömür ile Katı Kaz Ekstraksiyon Çalışmaları

Kütlece %27  $Fe_3O_4$  içeren  $Fe_3O_4$ -Pyreg BK sorbenti 10 ppb BPA çözeltisinin SPE analizlerinde kullanıldı ve Pyreg ve  $Fe_3O_4$ -Pyreg ile elde edilen geri kazanım verileri Tablo 4.9 da verildi. Pyreg yapısına  $Fe_3O_4$  yüklenerek hazırlanan sorbent yapının BPA geri kazanımı üzerine olumlu olumlu bir etkisi olmadığı görülmüştür.

**Tablo 4.9.** Pyreg ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)

Sorbent	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>Pyreg HK</b>	6,63	66,30 ± 0,68
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pyreg</b>	6,49	64,91 ± 0,14

#### 4.2.5 Çözelti pH değerinin BPA Geri Kazanımına Etkisi

Farklı sorbentler kullanılarak SPE gerikazanım çalışmaları yapılan 10 ppb BPA çözeltisinin pH ayarlaması yapılmadı ve pH değeri 6,0-6,5 arası ölçüldü. Farklı pH değerlerinde BPA (10 ppb) geri kazanımı KOH-Pyreg biyokömür sorbenti ile incelendi ve Tablo 4.10 da verildi. Asidik ve bazik pH değerlerine göre nötre yakın durumlarda geri kazanımın daha yüksek olduğu görülmüştür.

**Tablo 4.10.** Farklı pH değerlerinde KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)

pH	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>4,0</b>	8,17	81,67± 0,31
<b>6,0</b>	8,67	86,73 ±0,48
<b>8,0</b>	7,67	76,70 ±0,19
<b>Ayarlamadan (~6,5)</b>	8,45	84,50 ±0,19

#### 4.2.6. BPA Çözelti Derişiminin Geri Kazanımına Etkisi

Farklı BPA derişimlerindeki örneklerin 0,1 g KOH-Pyreg sorbenti ile geri kazanımları gerçekleştirildi ve Tablo 4.11 de verildi. BPA başlangıç derişimi olarak 1, 10 ve 100 ppb çalışıldı ve her derişimde yaklaşık %85 geri kazanım sağlandı.

**Tablo 4.11.** Farklı BPA derişimlerinde KOH-Pyreg ile BPA geri kazanım yüzdeleri (sorbent=0,1g)

BPA <sub>0</sub> (ppb)	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
<b>1</b>	0,85	85,00± 0,05
<b>10</b>	8,45	84,50 ±0,19
<b>100</b>	85,80	85,80 ±2,19

#### 4.2.7. KOH-Pyreg Sorbentinin Rejenerasyon Çalışmaları

Alkali aktivasyonu sonucu elde edilen KOH-Pyreg sorbenti ile rejenerasyon çalışmaları yapıldı. Aynı sorbent tekrar kullanılarak geri kazanım sonuçları Tablo 4.12 de verildi. BPA analizi için SPE sorbenti KOH-Pyreg olan sorbentler rejenere edilerek tekrar BPA analizi için kullanıldığında ilk analizde %84,5 geri kazanım ile 2. Analizlerde ise ortalama %76,10 geri kazanımla analiz yapılmıştır.

**Tablo 4.12.** KOH-Pyreg rejenerasyon sonuçları (BPA=10 ppb, sorbent=0,1 g)

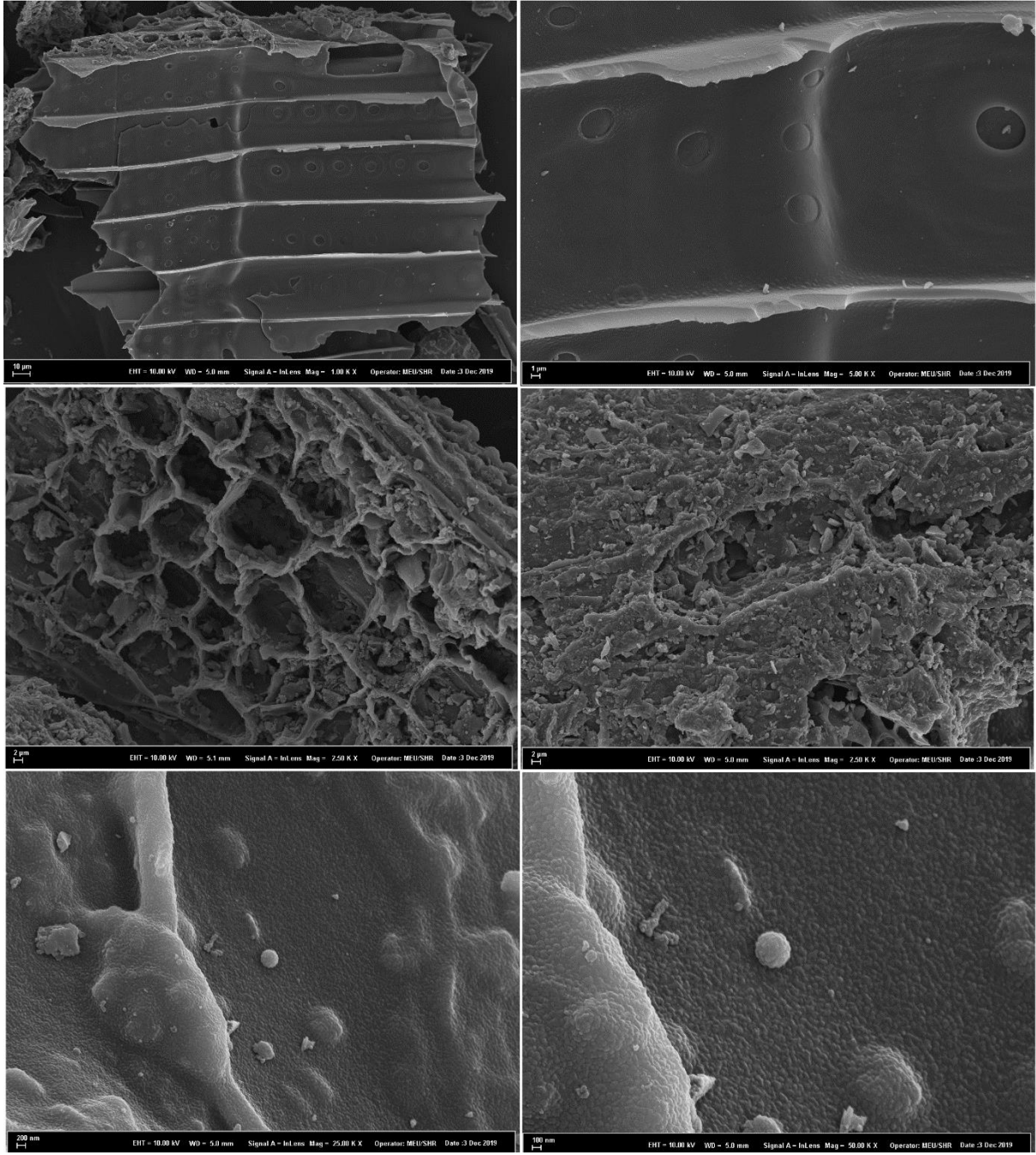
Analiz	BPA (ppb)	Geri kazanım (%)
1	8,45	84,50 ±0,19
2	7,61	76,10 ±0,30

#### 4.2.8. Biyokömür Sorbentlerin SEM Analizleri

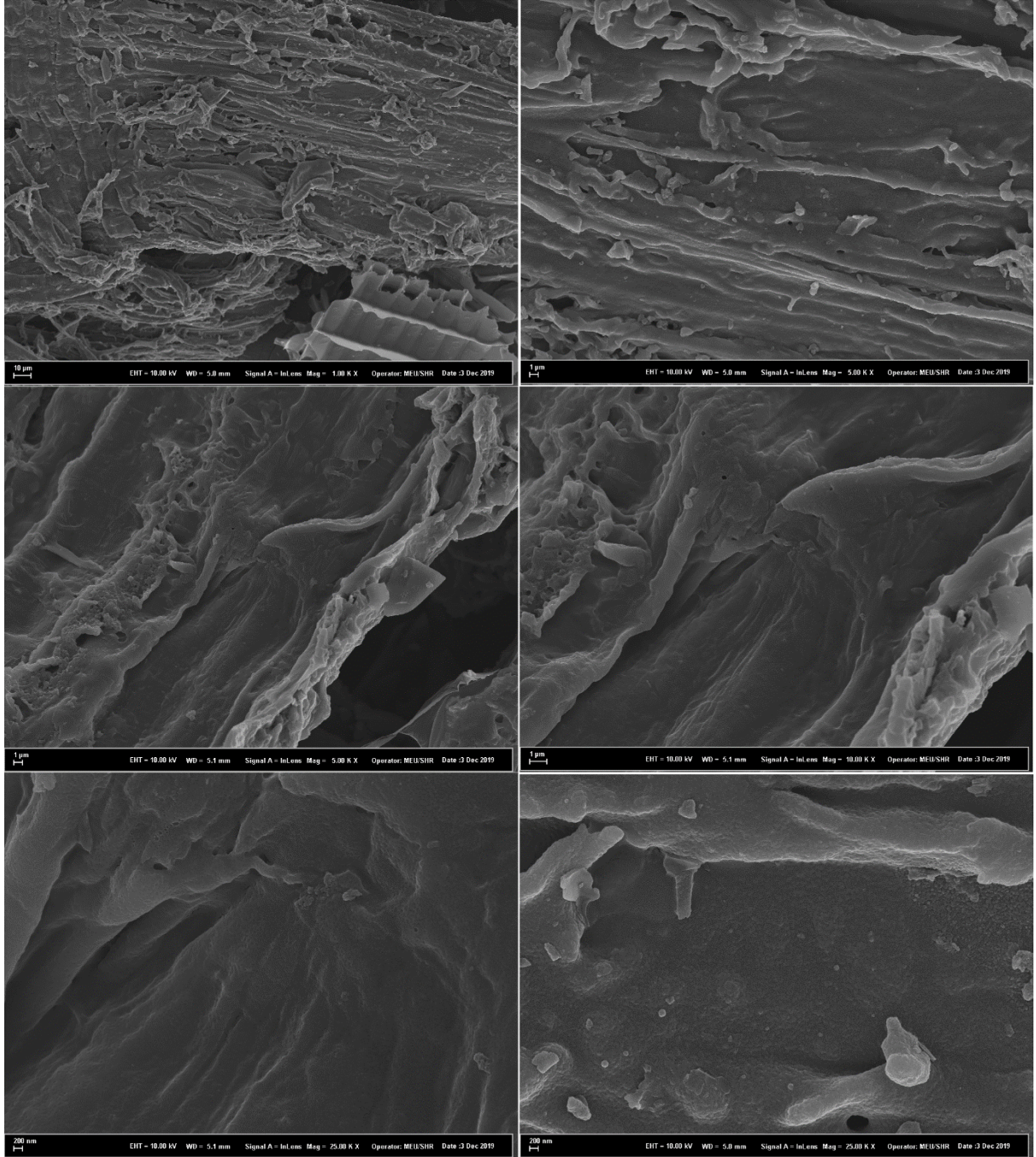
Kanalizasyon çamurundan elde edilen Pyreg biyokömürü ile orman ve organik atıklardan elde edilen Olympic biyokömürünün işlem görmemiş ve çeşitli modifikasyonları sonrası yüzey morfolojilerini ve oluşan değişiklikleri çeşitli büyütme oranlarında elde edilen SEM fotoğrafları ile incelendi. Genelde biyokömür yapılarının homojen bir görüntüde olmadıkları görüldü.

Pyreg biyokömürüne ait SEM fotoğrafları Şekil 4.10 da görülmektedir. Pyreg biyokömürüne ait uzaktan çekilmiş (1,00 K) görüntülerde tabakalı yapıların varlığı görülmektedir. Tabakalı yapıların yanal görüntüleri düzlemsel iken dikey görüntülerinde hücre yapılarının varlığı görülmektedir.

Şekil 4.11 de alkali aktivasyonu sonucu elde edilen KOH-Pyreg yapısına ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Pyreg yapısındaki tabakalı, hücresel yapıların bozulduğu daha düz ve yoğun bir morfolojik yapının oluştuğu görülmektedir.

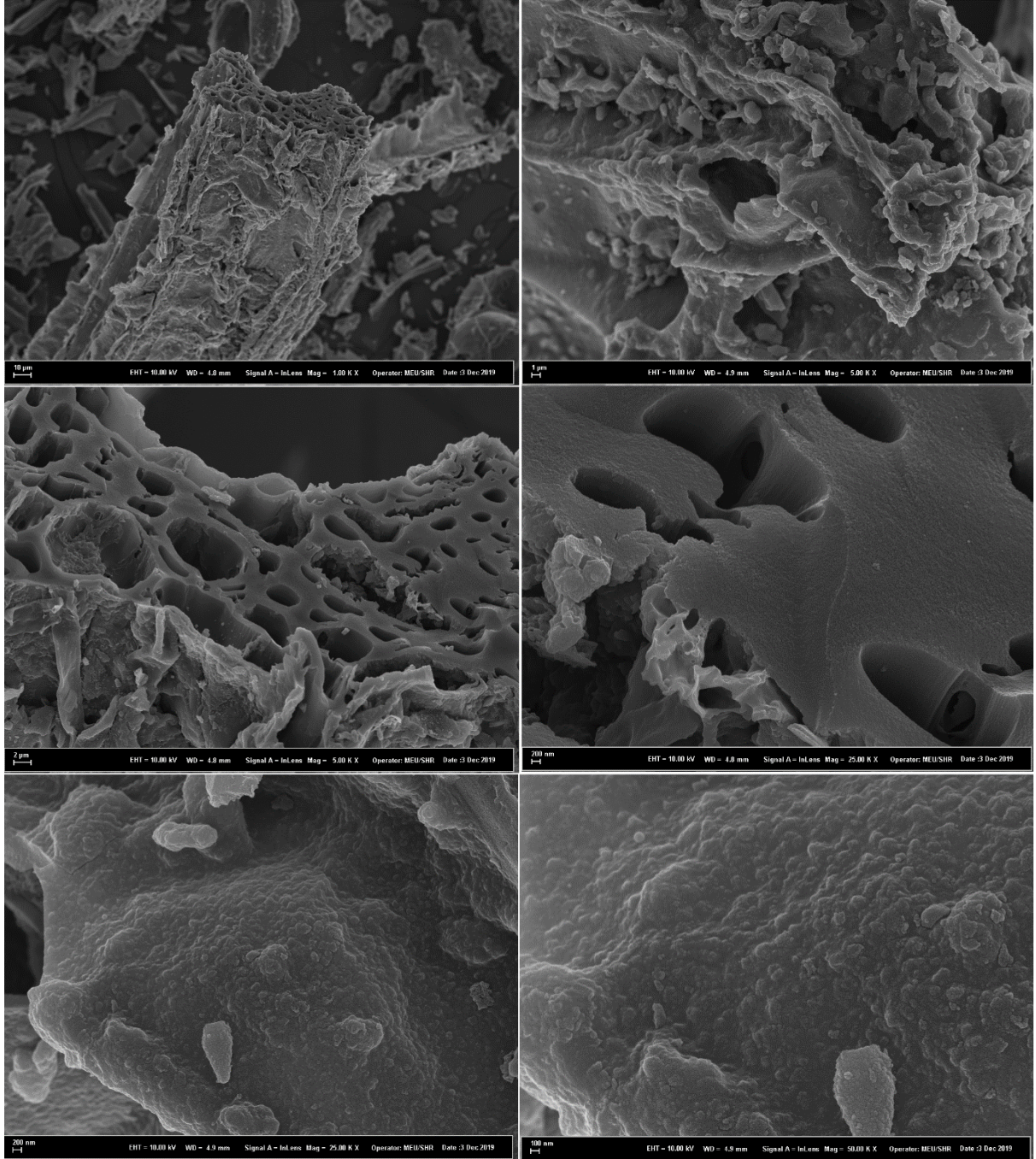


Şekil 4.10. Pyreg biyokömürüne ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.11. KOH-Pyreg biyokömürüne ait SEM görüntüleri .

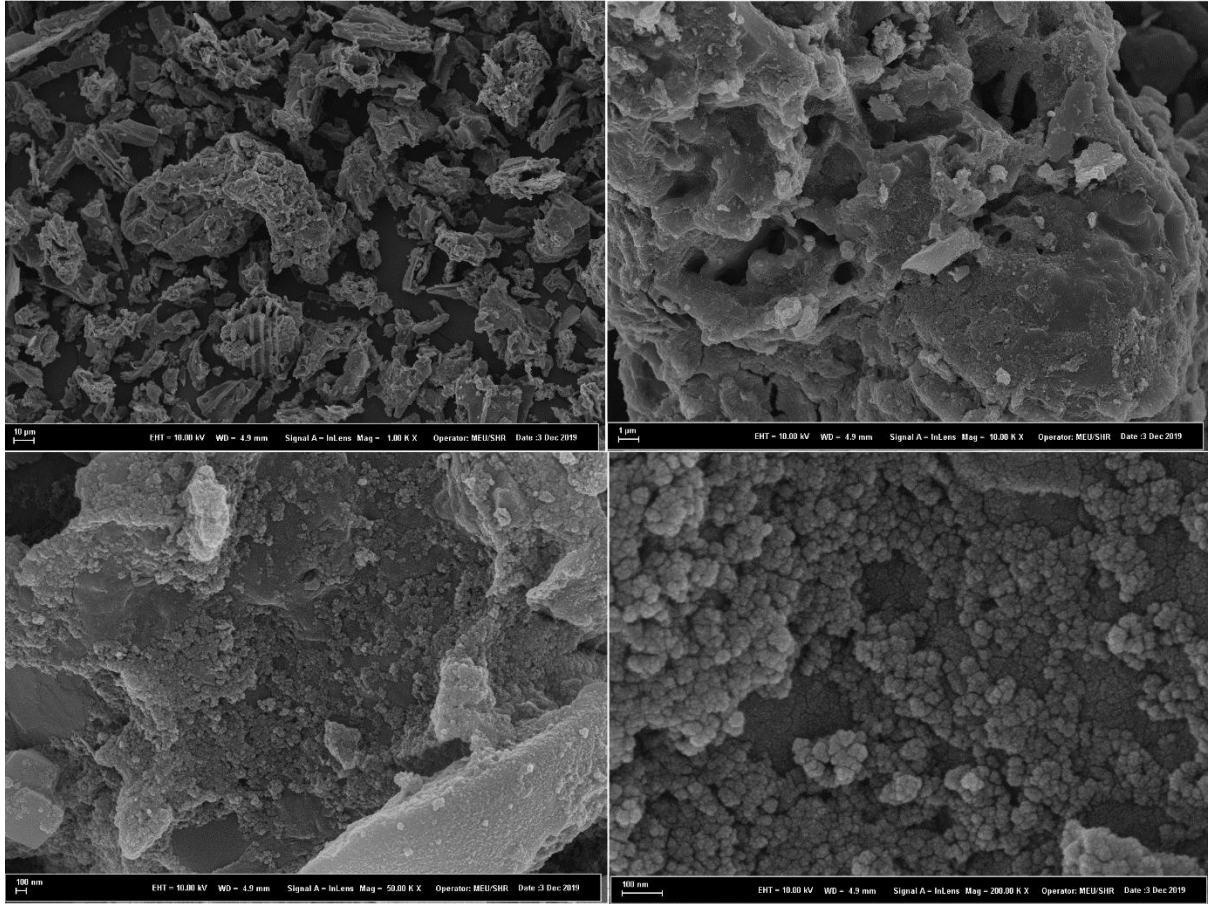
Metanol ile yıkanmış Pyreg sorbentinin SEM görüntüleri Şekil 4.12 de görülmektedir. Metanol ile yıkama sonrası tabakalı morfolojik yapının kaybolduğu ama yeni bir gözenekli yapının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.12. MeOH-Pyreg biyokömürünün SEM görüntüleri

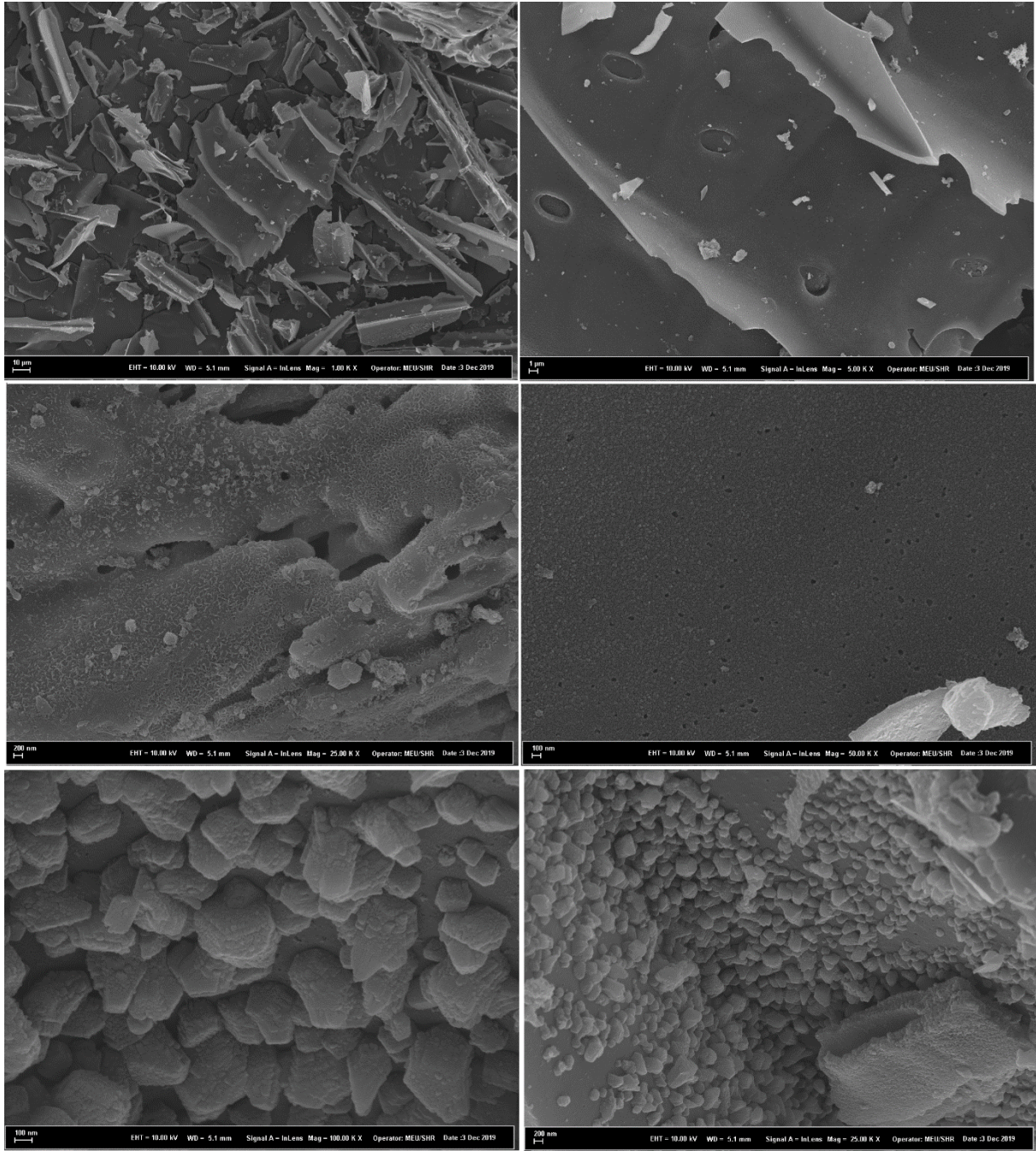
Magnetit yüklü Pyreg biyokömürüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.13 de incelendiğinde yüzeyin nano büyüklükte  $Fe_3O_4$  kristal yapıları ile kaplandığı görülmektedir. Magnetit yüklenmesi daha pürüzlü bir morfolojik görüntü sağlamıştır.



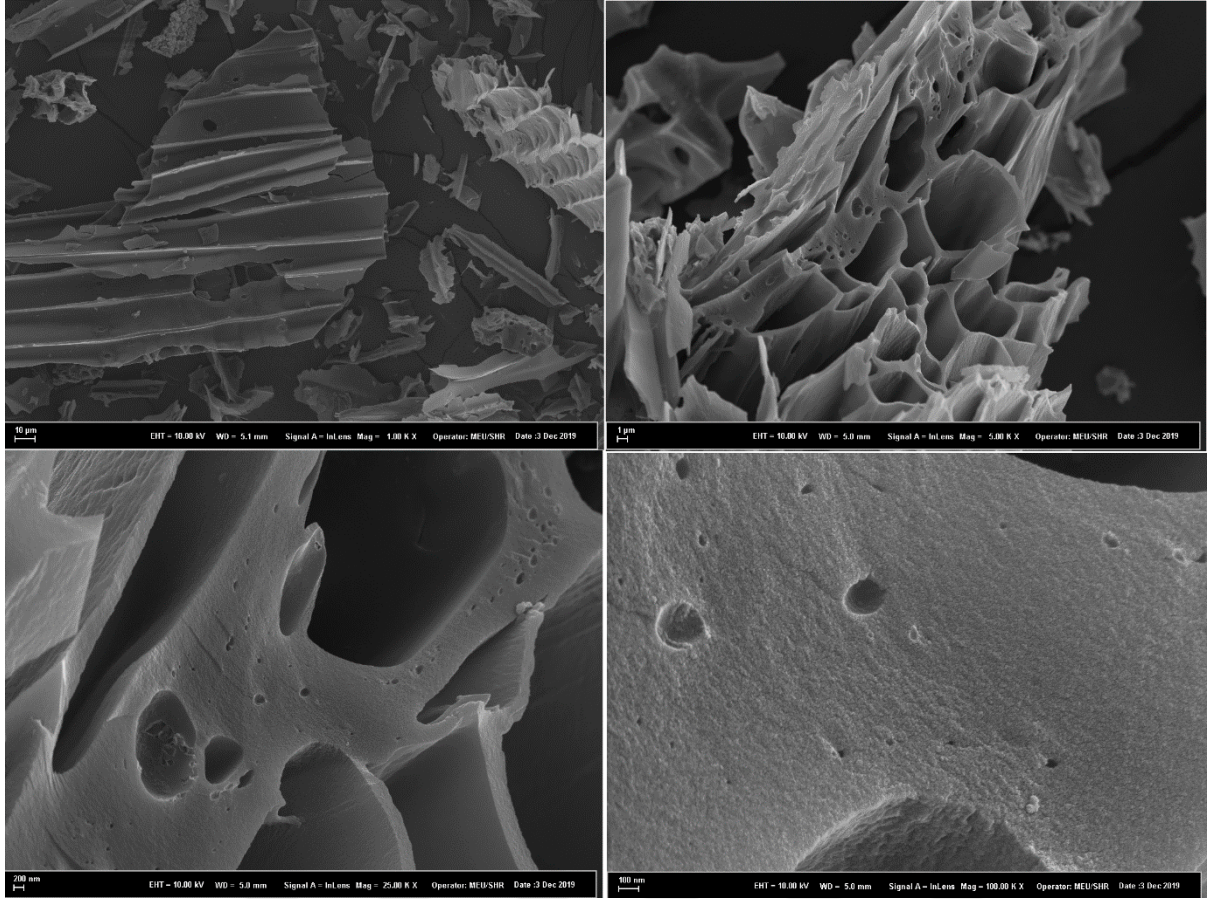


Şekil 4.13. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pyreg biyokömürünün SEM görüntüleri.

Olympic biyokömürünün farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.14 de verilmiştir. Tabakalı yapının daha çok parçalandığı görülmektedir. Daha homojen, gözeneksiz ama pürüzlü bir morfolojik yapı göstermektedir.



Şekil 4.14. Olympic biyokömürünün SEM görüntüleri.

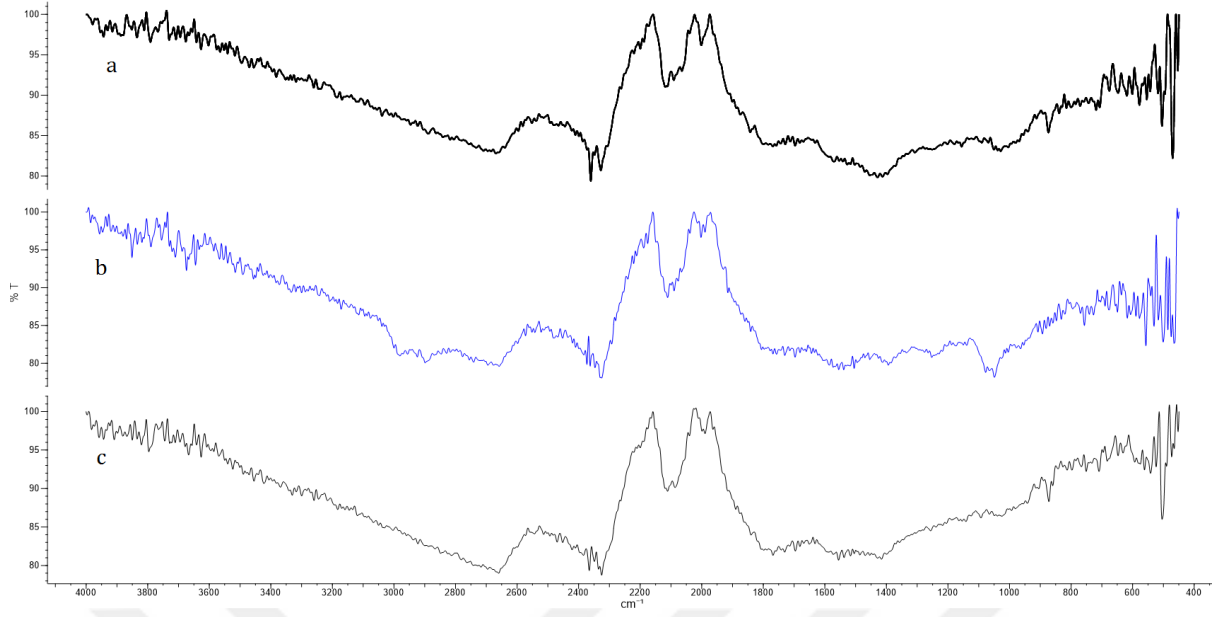


Şekil 4.15. KOH-Olympic biyokömürünün SEM görüntüleri.

Alkali aktivasyonu sonrası KOH-Olympic biyokömürünün SEM görüntüleri Şekil 4.15 de verilmiştir. Tabakalı hücresel yapıların bozulduğu ve yeni ve daha pürüzsüz bir gözenekli yapının oluştuğu görülmektedir. Alkali aktivasyona uğramamış biyokömür yapılarına göre bu yapıdaki gözeneklerin daha sağlam yapıda görüldüğü söylenebilir.

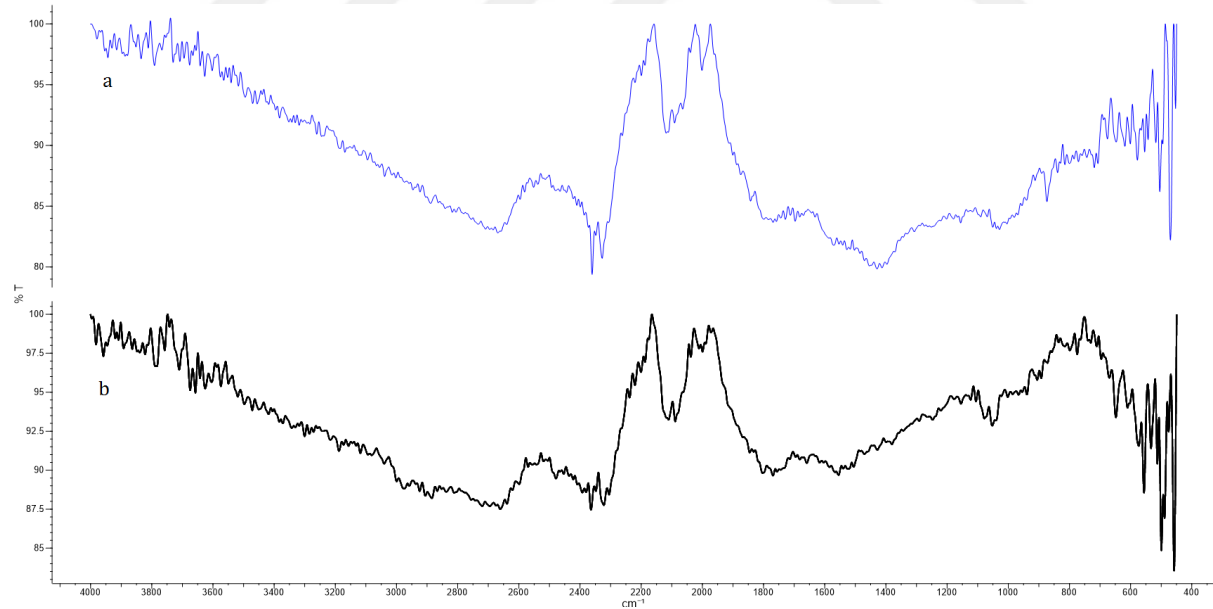
#### 4.2.9. Biyokömür Sorbentlerin FT-IR Analizleri

Pyreg, KOH-Pyreg ve MeOH-Pyreg biyokömür yapılarına ait FT-IR spektrumları Şekil 4.16 da görülmektedir.  $2800\text{ cm}^{-1}$  gözlenen bant metil selüloz ve hemiselüloz yapılarındaki C-H gerilmelerine aittir.  $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  band aralığındaki pikler ise yine selülozik yapılardaki C=C gerilmelerine karşılık gelir.  $1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$  aralığında C=O ve COO- gerilmeleri gözlenir.  $1430\text{ cm}^{-1}$  de O-CH<sub>3</sub> lignin yapısındaki gerilmelere karşılık gelir. KOH-Pyreg yapısında  $1060\text{ cm}^{-1}$  de C-O gerilme ve C-O deformasyonuna ait pikler daha belirgin hale gelmiştir.



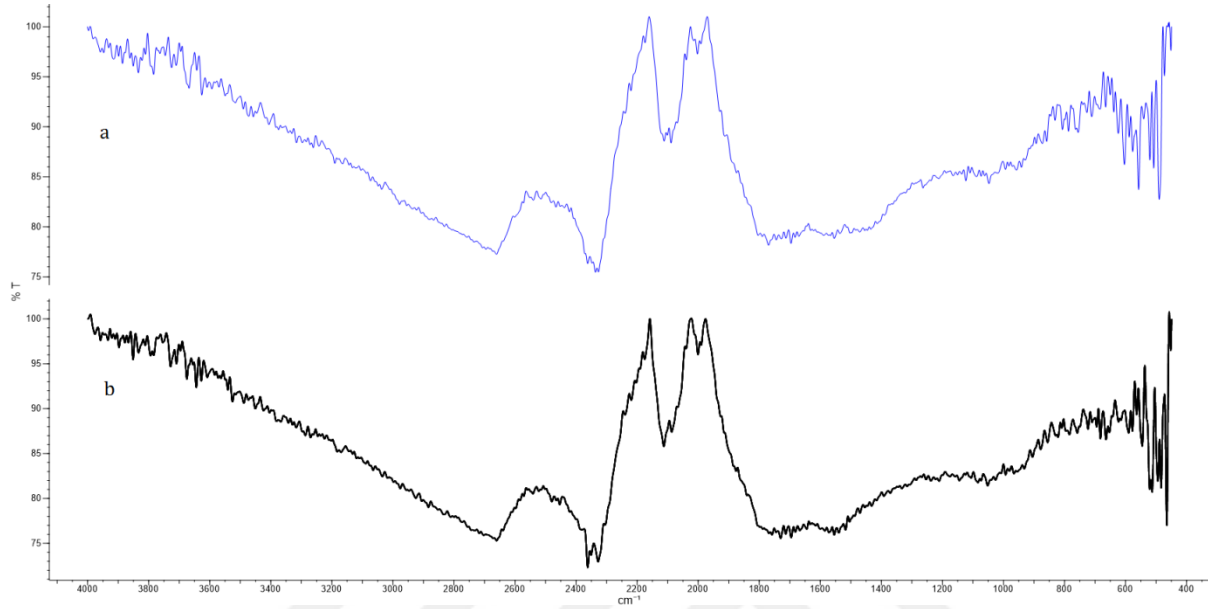
**Şekil 4.16.** (a) Pyreg, (b) KOH-Pyreg ve (c) MeOH-Pyreg biyokömürlerinin FT-IR spektrumları.

$Fe_3O_4$  yüklenmiş Pyreg ve orijinal Pyreg biyokömürüne ait FT-IR spektrumları Şekil 4.17 de verilmiştir. Pyreg kömüründe gözlenen pikler dışında 571-419  $cm^{-1}$  aralığındaki keskin pikler magnetit yapısındaki Fe-O bağ gerilmelerine aittir [111].



**Şekil 4.17.** (a)Pyreg ve (b)  $Fe_3O_4$ -Pyreg biyokömürlerinin FT-IR spektrumları

Olympic ve KOH-Olympic biyokömürlerine ait FT-IR spektrumunda 2800  $\text{cm}^{-1}$  de C-H gerilmeleri, 2300-2100  $\text{cm}^{-1}$  band aralığındaki selülozik yapılardaki C=C gerilmeleri görülmektedir (Şekil 4.18). Alkali aktivasyonu FT-IR spektrumunda önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.



Şekil 4.18. (a) Olympic ve b) KOH-Olympic biyokömürlerinin FT-IR spektrumları

#### 4.2.10. Biyokömür Sorbentlerin BET Yüzey Analizleri

Pyreg ve Olympic biyokömürlerinin işlem görmeden ve farklı işlemlerden sonraki yüzey alanı, gözenek hacmi BET yüzey analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.13 de verilmiştir. Korelasyon katsayısı  $R^2$  değerinin büyüklüğüne bağlı olarak bazı biyokömürlerin hem BET hem de Langmuir yüzey alanı değerleri Tablo 4.13 de verilmiştir. BET, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilirken, Langmuir tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiştir.

Pyreg ve Olympic biyokömürlerin yüzey alanları incelendiğinde Olympic biyokömürünün yüzey alanının daha büyük olduğu görülmektedir. Por hacmi her iki biyokömür için birbirine çok yakındır ancak ortalama por genişlikleri farklılık göstermektedir. Pyreg de por genişlikleri çok daha büyüktür. Her iki biyokömür ile elde edilen BPA geri kazanımları incelendiğinde Pyreg ile %63, Olympic ile %75 geri kazanım elde edilmiştir. Olympic'in daha yüksek yüzey alanına ve daha küçük por genişliklerine sahip olması bu sonuçları desteklemektedir.

**Tablo 4.13.** Biyokömür sorbentlerin BET yüzey analiz sonuçları.

	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Por hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Ortalama Por Genişliği (Å)
<b>Pyreg</b>	283,5435 296,9892 (Langmuir)	0,097339	607,9-756,4
<b>Olympic</b>	309,6959 369,6081 (Langmuir)	0,097278	40,8-36,9
<b>KOH-Pyreg</b>	333,2792 384,2822 (Langmuir)	0,131928	42,9
<b>KOH-Olympic</b>	364,0759 384,1573 (Langmuir)	0,124021	675,8-785,4
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pyreg</b>	264,6283 273,9123 (Langmuir)	0,115217	274,8-875,3
<b>MeOH-KOH-Pyreg</b>	394,8420 456,5829 (Langmuir)	0,132051	30,6-35,1

Alkali aktivasyon sonucu her iki biyokömürün yüzey alanında da artış olmuştur. Pyreg yüzey alanı 283,54 m<sup>2</sup>/g'dan 333,28 m<sup>2</sup>/g'a yükselirken, Olympic yüzey alanı 309,70 m<sup>2</sup>/g'dan 364,08 m<sup>2</sup>/g'a yükselmiştir. SEM görüntülerin de görüldüğü gibi tabakalı yapıların bozunduğu bu sayede yüzey alanında artış olduğu söylenebilir. Por hacimlerinde yine her iki yapı için artış görülmüştür. Ancak Pyreg biyokömüründe por genişliği 42,9 Å'a düşerken, Olympic de por genişliği ~700 Å civarına yükselmiştir. KOH aktivasyonunun Pyreg de geri kazanım yüzdesini %84,5'e çıkardığı ama Olympic de daha az bir artış göstererek %79,3'e arttırdığı bunun da por genişliğinin fazla büyük olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Pyreg biyokömürüne Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklenmesi yüzey alanında düşüşe neden olmuştur, nedeni biyokömür yapısında gözeneklere Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklenmesidir.

Pyreg biyokömürünün önce metanol ile yıkanması daha sonra alkali aktivasyona tabi tutulması ile yüzey alanı 394,84 m<sup>2</sup>/g'a, por hacmi 0,132 cm<sup>3</sup>/g'a yükselirken por genişliğinin ~30,6 Å'a düştüğü belirlenmiştir. En yüksek geri kazanım değeri bu MeOH-KOH-Pyreg ile %88,07 olarak bulunmuştur.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, atık durumundaki besin ve ticari değeri bulunmayan biyokütlelerin hidroliz ve pirolizi sonrası elde edilen hidrokömür ve biyokömürlerin sorbent olarak etkinlikleri incelendi. Pyreg ve Olympic biyokömürleri ile pirinç kabuğunun hidrokömürü SPE sisteminde BPA geri kazanım çalışmalarında kullanıldı. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir

- Pirinç kabuğu atığından hidrotermal yöntemle üretilen hidrokömür (HK) yapısı işlem görmeden ve daha sonra Metanol ile yıkama (MeOH-HK), Metanol ile yıkama sonrası alkali aktivasyon (MeOH-KOH-HK) ve magnetit yükleme ( $Fe_3O_4$ -HK) modifiye edilerek 10 ppb olacak şekilde spike edilen BPA da geri kazanım değerinin % 93 ile en yüksek MeOH-KOH-HK olduğu görüldü.
- Kanalizasyon çamuru kullanılarak elde edilen pyreg biyokömürü işlem görmeden ve Metanol ile yıkama (MeOH-HK), Metanol ile yıkama sonrası alkali aktivasyon (MeOH-KOH-HK) ve alkali aktivasyon (KOH-HK) modifikasyonları yapılarak geri kazanım çalışması yapılmış ve en yüksek geri kazanımın değerinin % 88.1 MeOH-KOH-HK olduğu görüldü.
- Ticari ormancılık sonucunda üretilen işlenmemiş atık döküntüsü, ağaç kabuğu ve organik maddeden üretilen Olympic biyokömürü de işlem görmeden ve alkali aktivasyon (KOH-HK) modifikasyonu yapılarak geri kazanım çalışması yapılmış alkali aktivasyon işleminin geri kazanım değerini artırdığı görüldü.
- KOH-Pyreg biyokömür absorbenti için Ph etkisi irdelendiğinde pH nötre yakın değerlerde geri kazanımın daha yüksek olduğu görülmüştür.
- KOH-Pyreg absorbentinde farklı konsantrasyonlarda geri kazanım çalışması yapılmış yapılan tüm çalışmalarda geri kazanım değerinin aynı olduğu görülmüştür.
- KOH-Pyreg absorbentinde rejarasyon işlemi yapılmış geri kazanım değerlerinin kabul edilebilir kriterler içinde olduğu görülmüştür.
- Geliştirilen HPLC yöntemi seçici, hızlı ve etkilidir. Geliştirilen numune ön işleme prosedürü ucuzluk, basitlik, hız, kullanım kolaylığı iyi hassasiyet ve tekrarlanabilirlik gibi birçok avantaj sunmuştur.

## KAYNAKLAR

- [1]. Sun, F., Kang, L., Xiang, X., Li, H., Luo, X., Luo, R., Peng, X., Recent advances and progress in the detection of bisphenol A. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2016**, 408(25), 6913-6927.
- [2]. Zhou, Q., Lei, M., Li, J., Zhao, K., & Liu, Y., Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticles from environmental water samples. *Separation and Purification Technology* **2017**, 182, 78-86
- [3]. Zhou, Y., Chen, L., Lu, P., Tang, X., & Lu, J., Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fibric peat as a novel biosorbent. *Separation and Purification Technology* **2011**, 81(2), 184-190.
- [4]. Crini, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science* **2005**, 30(1), 38-70.
- [5]. Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., & Liu, L., Insights into biochar and hydrochar production and applications: a review. *Energy* **2019**, 171, 581-589
- [6]. Köroğlu, M., Konservelerden yiyeceklere geçen Bisfenol A miktarının belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay 2012.
- [7]. Coşkun, B., Hancı, T.Ö., Kabdaşlı, I., Tünay, O., Endokrin bozucu dimetil fitalatın elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/Fenton prosesleri ile arıtımı. *İTÜ Dergisi* **2011**, 21 (2), 3-12
- [8]. Casals-Casas, C., & Desvergne, B., Endocrine disruptors: from endocrine to metabolic disruption. *Annu Rev Physiol* **2011**, 73, 135-162
- [9]. Keith, L. H., Environmental Endocrine Disruptors. *Pure and Applied Chemistry* **1998**, 70(12), 2319-2326
- [10]. Çetinkaya, S., Endokrin Bozucular ve Ergenlik Üzerine Etkileri. *Dicle Tıp Dergisi* **2009**, 36(1), 59-66.
- [11]. Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S and Pérez-Bendito, D., Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 449-469.
- [12]. Bahramifar, N., Rahnama, R., and Saberimoghaddam, S., Trace determination of bisphenol-A in landfill leachate samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* **2014**, 28, 329-338.
- [13]. Rykowska, I. and Wasiak, W., Properties, threats, and methods of analysis of bisphenol A and its derivatives. *Acta Chromatographica* **2006**, 16, 7-27
- [14]. Er, B., Sarımehtemoğlu, B., Gıdalarda bisfenol A varlığının değerlendirilmesi. *Veteriner Hekim Derneği Dergisi* **2011**, 82 (1), 69-74.
- [15]. Deng, L., Liu, YX., Chen, PY., Wang, L. and Deng, NS., Determination of trace bisphenol A in leachate by solid phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography. *Analytical Letters* **2006**, 39, 395-404
- [16]. Mumcu, T., Bisfenol-A'nın nano-TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik parçalanması ve yıkım ürünlerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya 2013.
- [17]. Hunt, P. A., Koehler, K. E., Susiarjo, M., Hodges, C. A., Ilagan, A., Voigt, R. C., ... & Hassold, T. J., Bisphenol A exposure causes meiotic aneuploidy in the female mouse. *Current biology* **2003**, 13(7), 546-553.
- [18]. Li, G., Zhang, X., Sun, J., Zhang, A., & Liao, C., Effective removal of bisphenols from aqueous solution with magnetic hierarchical rattle-like Co/Ni-based LDH. *Journal of hazardous materials* **2020**, 381, 120985.
- [19]. Shafei, A., Ramzy, M. M., Hegazy, A. I., Husseny, A. K., EL-hadary, U. G., Taha, M. M., & Mosa, A. A., The molecular mechanisms of action of the endocrine disrupting chemical bisphenol A in the development of cancer. *Gene* **2018**, 647, 235-243.
- [20]. Liang, L., Zhang, J., Feng, P., Li, C., Huang, Y., Dong, B., & Guan, X., Occurrence of bisphenol A in surface and drinking waters and its physicochemical removal technologies. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2015**, 9(1), 16-38.



- [21]. Pan, Z., Yu, F., Li, L., Song, C., Yang, J., Wang, C. Wang, T., Electrochemical microfiltration treatment of bisphenol A wastewater using coal-based carbon membrane. *Separation and Purification Technology* **2019**, 115695.
- [22]. Zhou, X., Wei, J., Liu, K., Liu, N., & Zhou, B., Adsorption of bisphenol A based on synergy between hydrogen bonding and hydrophobic interaction. *Langmuir* **2014**, 30(46), 13861-1386
- [23]. Pan, B., Lin, D., Mashayekhi, H., & Xing, B., Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol on carbon nanomaterials. *Environmental science & technology* **2008**, 42(15), 5480-5485
- [24]. Saroyan, H. S., Bele, S., Giannakoudakis, D. A., Samanidou, V. F., Bandosz, T. J., & Deliyanni, E. A., Degradation of endocrine disruptor, bisphenol-A, on an mixed oxidation state manganese oxide/modified graphite oxide composite: A role of carbonaceous phase. *Journal of colloid and interface science* **2019**, 539, 516-524.
- [25]. Baig, N., Sajid, M., & Saleh, T. A., Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review. *Journal of environmental management* **2019**, 244, 370-382.
- [26]. Bhatnagar, A., & Anastopoulos, I. (2017). Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: a review. *Chemosphere*, 168, 885-902.
- [27]. Farmany, A., Shirmohammadi, M. M., Kazemi, S., Hatami, M., & Mortazavi, S. S., Aminopropyl functionalization of superparamagnetic iron oxide/SiO<sub>2</sub> nanocrystals for adsorption of bisphenol A from water. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 57(56), 27355-27362
- [28]. Li, S., Gong, Y., Yang, Y., He, C., Hu, L., Zhu, L., & Shu, D., Recyclable CNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 260, 231-239.
- [29]. Salehinia, S., Ghoreishi, S. M., Maya, F., & Cerdà, V., Hydrophobic magnetic montmorillonite composite material for the efficient adsorption and microextraction of bisphenol A from water samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 4(4), 4062-4071.
- [30]. Cui, L., Wei, J., Du, X., & Zhou, X., Preparation and evaluation of self-assembled porous microspheres–fibers for removal of bisphenol A from aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, 55(6), 1566-1574.
- [31]. Dong, Y., Wu, D., Chen, X., Lin, Y., Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 348, 585-590
- [32]. Yan, L. G., Shan, X. Q., Wen, B., & Zhang, S., Effect of lead on the sorption of phenol onto montmorillonites and organo-montmorillonites. *Journal of colloid and interface science* **2007**, 308(1), 11-19.
- [33]. Zhou, Q., He, H. P., Zhu, J. X., Shen, W., Frost, R. L., & Yuan, P., Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA+-pillared montmorillonite—implications for water purification. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 154(1-3), 1025-1032.
- [34]. Dennis, G., Harrison, W., Agnes, K., & Erastus, G., Effect of biological control antagonists adsorbed on chitosan immobilized silica nanocomposite on *Ralstonia solanacearum* and growth of tomato seedlings. *Advances in Research* **2016**, 6(3), 1-23
- [35]. Simsek, E. B., Saloglu, D., Ozcan, N., Novak, I., & Berek, D., Carbon fiber embedded chitosan/PVA composites for decontamination of endocrine disruptor bisphenol-A from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, 70, 291-301.
- [36]. Dehghani, M. H., Ghadermazi, M., Bhatnagar, A., Sadighara, P., Jahed-Khaniki, G., Heibati, B., & McKay, G., Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan. *Journal of environmental chemical engineering* **2016**, 4(3), 2647-2655.
- [37]. Luo, Z., Chen, H., Wu, S., Yang, C., & Cheng, J., Enhanced removal of bisphenol A from aqueous solution by aluminum-based MOF/sodium alginate-chitosan composite beads. *Chemosphere* **2019**, 237, 124493.
- [38]. Khattri, S. D., & Singh, M. K., Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of hazardous materials* **2009**, 167(1-3), 1089-1094.
- [39]. Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T., A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* **2009**, 239(1-3), 229-246.

- [40]. Chun, L., Hongzhang, C., & Zuohu, L., Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Process biochemistry* **2004**, 39(5), 541-545.
- [41]. Chang, K. L., Hsieh, J. F., Ou, B. M., Chang, M. H., Hsieh, W. Y., Lin, J. H., ... & Chen, S. T., Adsorption studies on the removal of an endocrine-disrupting compound (Bisphenol A) using activated carbon from rice straw agricultural waste. *Separation Science and Technology* **2012**, 47(10), 1514-1521.
- [42]. Soni, H., & Padmaja, P., Palm shell based activated carbon for removal of bisphenol A: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Porous Materials* **2014**, 21(3), 275-284.
- [43]. Lehmann, J., A handful of carbon. *Nature* **2007**, 447, 143-144.
- [44]. Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L., Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology* **2008**, 42(14), 5137-5143.
- [45]. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman Jr, C. U., Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource technology* **2014**, 160, 191-202.
- [46]. Wu, W., Li, J., Niazi, N. K., Muller, K., Chu, Y., Zhang, L., Yuan, G., Lu, K., Song, Z., & Wang, H., Influence of pyrolysis temperature on lead immobilization by chemically modified coconut fiber-derived biochars in aqueous environments. *Environmental Science and Pollution Research* **2016**, 23, 22890-22896
- [47]. Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., ... & Huang, H., Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, 20(12), 8472-8483.
- [48]. Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z., Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* **2015**, 125, 70-85.
- [49]. Liu, W. J., Jiang, H., & Yu, H. Q., Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chemical reviews* **2015**, 115(22), 12251-12285.
- [50]. Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P., Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 55, 467-481.
- [51]. Al Arni, S., Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy* **2018**, 124, 197-201.
- [52]. Demirbas, A., Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **2004**, 72(2), 243-248.
- [53]. Sun, X., Li, M., & Chen, Y., Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review. *Bioresource technology* **2019**, 122252.
- [54]. Kambo, H. S., & Dutta, A., A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 45, 359-378.
- [55]. Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C., & Park, Y. K., Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, 40, 1-15.
- [56]. Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., ... & Emmerich, K. H., Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* **2011**, 2(1), 71-106.
- [57]. Yan, W., Hastings, J. T., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R., Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels* **2010**, 24(9), 4738-4742.
- [58]. Román, S., Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Ledesma, B., & González, J. F., Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology* **2012**, 103, 78-83.
- [59]. Inyang, M., Gao, B., Zimmerman, A., Zhang, M., & Chen, H., Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 236, 39-46.
- [60]. Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., & Sheng, G. D., Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource technology* **2009**, 100(21), 5348-5351.

- [61]. Zhang, P., Sun, H., Yu, L., & Sun, T., Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: impact of structural properties of biochars. *Journal of hazardous materials* **2013**, 244, 217-224.
- [62]. Chen, Z., Chen, B., Zhou, D., & Chen, W., Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology* **2012**, 46(22), 12476-12483.
- [63]. Han, Y., Boateng, A. A., Qi, P. X., Lima, I. M., & Chang, J., Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. *Journal of environmental management* **2013**, 118, 196-204.
- [64]. Zhu, X., Liu, Y., Zhou, C., Luo, G., Zhang, S., & Chen, J., A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. *Carbon* **2014**, 77, 627-636.
- [65]. Kayacan S., Kömür ve koklarla sulu çözümlerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara 2007.
- [66]. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes J.H., Pernicone, N., Ramsey, J. D.F., Sing, K. S., Unger, K.K., Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry* **1994**, 66, 1739-1758.
- [67]. Tosun N., Mezogözenekli katıların adsorplama özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2005.
- [68]. Song, S., Shao, M., Wang, W., He, Y., Dai, X., Wang, H., ... & Guo, F., Development and evaluation of microwave-assisted and ultrasound-assisted methods based on a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe sample preparation approach for the determination of bisphenol analogues in serum and sediments. *Journal of separation science* **2017**, 40(23), 4610-4618.
- [69]. Kang, H., Wang, X., Zhang, Y., Wu, J., & Wang, H., Simultaneous extraction of bisphenol A and tetrabromobisphenol A from milk by microwave-assisted ionic liquid microextraction. *RSC Advances* **2015**, 5(19), 14631-14636.
- [70]. Mendiola, J. A., Herrero, M., Cifuentes, A., & Ibañez, E., Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications. *Journal of Chromatography A* **2007**, 1152(1-2), 234-246.
- [71]. Salgueiro-González, N., Castiglioni, S., Zuccato, E., Turnes-Carou, I., López-Mahía, P., & Muniategui-Lorenzo, S., Recent advances in analytical methods for the determination of 4-alkylphenols and bisphenol A in solid environmental matrices: a critical review. *Analytica chimica acta* **2018**, 1024, 39-51.
- [72]. Andreu, V., Ferrer, E., Rubio, J. L., Font, G., & Picó, Y., Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. *Science of the Total Environment* **2007**, 378(1-2), 124-129.
- [73]. Casatta, N., Mascolo, G., Roscioli, C., & Viganò, L., Tracing endocrine disrupting chemicals in a coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy): Sediment contamination and bioaccumulation in Manila clams. *Science of the Total Environment* **2015**, 511, 214-222.
- [74]. Hoff, R. B., & Pizzolato, T. M., Combining extraction and purification steps in sample preparation for environmental matrices: A review of matrix solid phase dispersion (MSPD) and pressurized liquid extraction (PLE) applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, 109, 83-96.
- [75]. Barker, S. A., Matrix solid phase dispersion (MSPD). *Journal of biochemical and biophysical methods* **2007**, 70(2), 151-162.
- [76]. Roscales, J. L., Vicente, A., Ramos, L., & Jiménez, B., Miniaturised sample preparation method for the multiresidual determination of regulated organohalogenated pollutants and related compounds in wild bird eggs. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2017**, 409(20), 4905-4913.
- [77]. Murtada, K., Trends in nanomaterial-based solid-phase microextraction with a focus on environmental applications-A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2019**, e00077.

- [78]. Reyes-Garces, N., Gionfriddo, E., Gómez-Ríos, G. A., Alam, M. N., Boyacı, E., Bojko, B., ... & Pawliszyn, J., Advances in *solid phase microextraction and perspective on future directions*. *Analytical chemistry* **2017**, 90(1), 302-360.
- [79]. Andrade-Eiroa, A., Canle, M., Leroy-Cancellieri, V., & Cerdà, V., Solid-phase extraction of organic compounds: a critical review. Part II. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 80, 655-667.
- [80]. Mavumengwana-Khanyile, B., Katima, Z., Songa, E. A., & Okonkwo, J. O., Recent advances in sorbents applications and techniques used for solid-phase extraction of atrazine and its metabolites deisopropylatrazine and deethylatrazine: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2019**, 99(11), 1017-1068.
- [81]. Planas, C., Palacios, O., Ventura, F., Rivera, J., & Caixach, J., Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS: occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent. *Talanta* **2008**, 76(4), 906-913.
- [82]. Camel, V., Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica acta. Part B, Atomic spectroscopy* **2003**, 58(7), 1177-1233.
- [83]. Bundt, J., Herbel, W., Steinhart, H., Franke, S., & Francke, W., Structure-type separation of diesel fuels by solid phase extraction and identification of the two-and three-ring aromatics by capillary GC-mass spectrometry. *Journal of High Resolution Chromatography* **1991**, 14(2), 91-98.
- [84]. Tian, M., & Feng, J., Selective enrichment of phenols from coal liquefaction oil by solid phase extraction method. *Energy Sources, Part A* **2009**, 31(18), 1646-1653.
- [85]. Dang, N. A., Mourão, M., Kuijper, S., Walters, E., Janssen, H. G., & Kolk, A. H., Direct detection of Mycobacterium tuberculosis in sputum using combined solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* **2015**, 986, 115-122.
- [86]. Mariño-Repizo, L., Kero, F., Vandell, V., Senior, A., Sanz-Ferramola, M. I., Cerutti, S., & Raba, J., A novel solid phase extraction-Ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the quantification of ochratoxin A in red wines. *Food chemistry* **2015**, 172, 663-668.
- [87]. Azzouz, A., & Ballesteros, E., Multiresidue method for the determination of pharmacologically active substances in egg and honey using a continuous solid-phase extraction system and gas chromatography-mass spectrometry. *Food chemistry* **2015**, 178, 63-69.
- [88]. Nolvachai, Y., Kulsing, C., Boysen, R. I., Matyska, M. T., Pesek, J. J., Marriott, P. J., & Hearn, M. T., Comparison of the performance of different silica hydride particles for the solid-phase extraction of non-volatile analytes from dark chocolate with analysis by gas chromatography-quadrupole mass spectrometry. *Food chemistry* **2015**, 174, 434-439.
- [89]. Wu, C., Wang, L., Li, H., & Yu, S., Combination of solid-phase extraction with microextraction techniques followed by HPLC for simultaneous determination of 2-methylimidazole and 4-methylimidazole in beverages. *Food chemistry* **2020**, 305, 125389.
- [90]. Van Heukelem, L., Lewitus, A. J., Kana, T. M., & Craft, N. E., Improved separations of phytoplankton pigments using temperature-controlled high performance liquid chromatography. *Marine Ecology Progress Series* **1994**, 303-313.
- [91]. Santhi, T., Prasad, A. L., & Manonmani, S., A comparative study of microwave and chemically treated Acacia nilotica leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, 7(4), 494-503.
- [92]. Li, S., Yang, D., Chen, F., Liu, F., Liu, F., Liu, Z., ... & Zhou, H., A highly sensitive method for detection of bisphenol A in water samples based on functionalised Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@nylon66. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2017**, 97(2), 124-133.
- [93]. Lu, J., Zhang, C., Wu, J., & Luo, Y., Adsorptive removal of Bisphenol A using N-doped biochar made of Ulva prolifera. *Water, Air, & Soil Pollution* **2017**, 228(9), 327.
- [94]. Sobhi, H. R., Ghambarian, M., Behbahani, M., & Esrafil, A., Application of dispersive solid phase extraction based on a surfactant-coated titanium-based nanomagnetic sorbent for preconcentration of bisphenol A in water samples. *Journal of Chromatography A* **2017**, 1518, 25-33.

- [95]. Khosravihaftkhany, S., Morad, N., Teng, T. T., Abdullah, A. Z., & Norli, I., Biosorption of Pb (II) and Fe (III) from aqueous solutions using oil palm biomasses as adsorbents. *Water, Air, & Soil Pollution* **2013**, 224(3), 1455.
- [96]. Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., & Ahmad, A. L., Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of hazardous materials* **2008**, 158(1), 65-72.
- [97]. Sohrabi, R., Bahramifar, N., Javadian, H., Agarwal, S., & Gupta, V. K., Pre-concentration of trace amount of bisphenol A in water samples by palm leaf ash and determination with high-performance liquid chromatography. *Biomedical Chromatography* **2016**, 30(8), 1256-1262.
- [98]. Ho, Y. S., Chiang, T. H., & Hsueh, Y. M., Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry* **2005**, 40(1), 119-124.
- [99]. Hameed, B. H., Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials* **2009**, 161(2-3), 753-759.
- [100]. Lazim, Z. M., Hadibarata, T., Puteh, M. H., & Yusop, Z., Adsorption characteristics of bisphenol A onto low-cost modified phyto-waste material in aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution* **2015**, 226(3), 34.
- [101]. Yu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Di, G., Qiu, Y., Yin, D., & Wang, S., Hydrochars from pinewood for adsorption and nonradical catalysis of bisphenols. *Journal of hazardous materials* **2019**, 121548.
- [102]. Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Johir, M. A. H., & Sornalingam, K., Sorptive removal of phenolic endocrine disruptors by functionalized biochar: Competitive interaction mechanism, removal efficacy and application in wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2018**, 335, 801-811.
- [103]. Li, J., Liang, N., Jin, X., Zhou, D., Li, H., Wu, M., & Pan, B., The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes. *Chemosphere* **2017**, 171, 66-73.
- [104]. Kalderis, D., Kayan, B., Akay, S., Kulaksız, E., & Gözmen, B., Adsorption of 2,4-dichlorophenol on paper sludge/wheat husk biochar: Process optimization and comparison with biochars prepared from wood chips, sewage sludge and hog fuel/demolition waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5, (3), 2222-2231.
- [105]. Sun, K., Tang, J., Gong, Y., Zhang, H., Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, 22, 16640-16651
- [106]. Kalderis, K., Kotti, M.S., Méndez, A., Gascó, G., Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth* **2014**, 5, 477-483.
- [107]. Kulaksız, E., Gözmen, B., Kayan, B., Kalderis, D., Adsorption of Malachite Green on Fe-modified biochar: influencing factors and process optimization. *Desalination and Water Treatment* **2017**, 74, 383-394.
- [108]. Ennis, C.J., Evans, A.G., Islam, M., Ralebitso-Senior, T.K., Senior, E., Biochar: carbon sequestration, land remediation, and impacts on soil microbiology. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2012**, 42, 2311-2364.
- [109]. Donohoe, B.S., Decker, S.R., Tucker, M.P., Himmel, M.E. & Vinzant, T.B., Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. *Biotech. & Bioengineer* **2008**, 101, 913-925.
- [110]. Kurtuluş, M., Biyokütlenin çözündürülmesi ve atmosferik koşullarda gazlaştırılması. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2017.
- [111]. Matos, T. T. S., Schultz, J., Khan, M.Y., Zanoelo, E.F., Mangrich, A.S., Araújo, B.R., Navickiene, S., Romão, L.P.C., Using magnetized (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / biochar nanocomposites) and activated biochar as adsorbents to remove two neuro-active pesticides from waters. *Journal of Brazilian Chemical Society.* **2017**, 28 (10) 1975-1987.
- [112]. Singh, B.P., Cowie, A.L., Smernik, R.J., Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46 (21), 11770-11778.

[113]. Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass Bioenergy* **2012**, 47, 268–276.

[114]. Han, L., Ro, K.S., Sun, K., Sun, H., Wang, Z., Libra, J.A., Xing, B., New Evidence for High Sorption Capacity of Hydrochar for Hydrophobic Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology* **2016**, 50, 13274–13282.



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** :A.Mulla BİRER

**Doğum Tarihi** : 1980

**E-mail** : mulla.birer@sgs.com

**Öğrenim Durumu** :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Sıtkı Koçman Üniversitesi	2004

**Görevler** :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimyager (Takım Lideri)	SGS-MRL Gıda Laboratuvarı	Halen

## ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. BİRER, A.M., SÖNMEZ, Ö. ,GÖZMEN, B. (2019). Su Örneklerindeki Bisfenol-A'nın Modifiye Kömür Kullanarak Zenginleştirilmesi. V. International Congress on Natural and Health Sciences (ICNHS-2019), Adana, Türkiye (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)