

INTERACTION OF TRICLOSAN AND HEXACHLOROETHANE WITH PRISTINE AND UV-AGED MICROPLASTICS

Microplastics (MPs) are ubiquitously found in diverse ecosystems emerging as primary and secondary particles. Their ability to sorb organic contaminants (OCs) raises critical concerns on their role as vectors in aquatic systems, but their sorption, particularly in aged MPs, is yet to be fully elucidated. This study aims to examine the sorption behavior of two hydrophobic OCs, triclosan (TCS) and hexachloroethane (HCE) onto polyethylene (PE) MPs. Besides kinetic and isotherm experiments, equilibrium experiments were performed under varying environmental conditions, i.e., pH, salinity, dissolved organic matter. High density polyethylene (HDPE), as well as low density PE in pristine (LDPE-P) and UV-aged (LDPE-A) form were used in experiments, upon detailed surface characterization. The sorption capacities of TCS and HCE differed between HDPE and LDPE-P with TCS exhibiting higher affinity for HDPE ($\log K_{PEW_HDPE} = 3.12$ L/kg, $\log K_{PEW_LDPE-P} = 2.72$ L/kg) and HCE for LDPE-P ($\log K_{PEW_HDPE} = 3.05$ L/kg, $\log K_{PEW_LDPE-P} = 3.35$ L/Kg). TCS sorption was influenced by environmental conditions and UV-aging, whereas HCE sorption remained unaffected, suggesting a partitioning- dominated sorption. Although TCS sorption on LDPE-P appeared linear, oxygen- containing functional groups via aging disrupted this linearity, indicating a shift toward surface adsorption, possibly obscured at high concentrations. To expand v upon empirical findings, poly-parameter linear free energy relationships (pp-LFERs) were developed. A model using 16 OCs for UV-aged PE showed high predictive ability ($R^2 = 0.96$), revealing hydrophobic interactions as dominant mechanisms. The benchmark model ($n = 36$) demonstrated the influence of water matrix while comparison between pristine and aged PE ($n = 7$) revealed reduced hydrophobic and increased hydrogen bond contributions.

by: Elif Yaren Özen Çetin

Advisor: Prof. Dr. İpek İmamoğlu

TRİKLOSAN VE HEKZAKLOROETANIN SAF VE UV İLE YAŞLANDIRILMIŞ MİKROPLASTİKLERLE ETKİLEŞİMİ

Mikroplastikler (MP'ler), birincil ve ikincil parçacıklar olarak çeşitli ekosistemlerde yaygın biçimde bulunan kirleticilerdir. Organik kirleticileri (OC) sorpsiyon yetenekleri, sucul ortamlarda vektör olarak rollerine dair ciddi çevresel kaygılara yol açmaktadır. Ancak, özellikle yaşlanmış MP'lerin sorpsiyon davranışı hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu çalışma, iki hidrofobik OC olan triklosan (TCS) ve heksakloroetanin (HCE), polietilen (PE) üzerindeki sorpsiyonunu incelemeyi amaçlamaktadır. Kinetik ve isotherm deneylerinin yanı sıra, pH, tuzluluk ve çözünmüş organik madde gibi değişken çevresel koşullar altında denge deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ayrıntılı yüzey karakterizasyonu yapıldıktan sonra, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile saf (LDPE-P) ve UV ile yaşlandırılmış (LDPE-A) düşük yoğunluklu PE kullanılmıştır. TCS ve HCE'nin sorpsiyon kapasiteleri, HDPE ve saf LDPE-P arasında farklılık göstermiştir. TCS, HDPE'ye daha yüksek afinite göstermiştir ($\log K_{PEW_HDPE} = 3.12$, $\log K_{PEW_LDPE-P} = 2.72$), buna karşılık HCE, LDPE-P'ye daha fazla sorplanmıştır ($\log K_{PEW_HDPE} = 3.05$, $\log K_{PEW_LDPE-P} = 3.35$). TCS'nin sorpsiyonu çevresel değişkenlerden ve UV ile yaşlandırılmadan etkilenirken, HCE sorpsiyonu etkilenmemiştir, bu da sorpsiyonun vii daha çok fazlar arası dağılımıya dayalı olduğunu göstermektedir. LDPE-P üzerine TCS sorpsiyonu başlangıçta lineer bir eğilim gösterse de, yaşlanma ile oluşan oksijen içeren fonksiyonel gruplar bu doğrusallığı bozmuş ve yüksek konsantrasyonlarda gizlenmiş olabilecek yüzey adsorpsiyonuna bir geçiş olduğunu düşündürmüştür. Deneysel bulguları desteklemek amacıyla doğrusal serbest enerji ilişkileri (pp- LFER) geliştirilmiştir. UV ile yaşlandırılmış PE için 16 farklı organik kullanılarak oluşturulan model yüksek düzeyde tahmin yeteneği göstermiştir ($R^2 = 0.96$) ve sorpsiyonun temel olarak hidrofobik etkileşimlerden kaynaklandığını göstermiştir. Bir diğer model ($n=36$) su matrisinin etkisini göstermiştir. Ayrıca, yalnızca 7 bileşik ile yapılan doğrudan karşılaştırma, yaşlanmış PE'nin hidrofobik etkileşimlerinde azalma ve hidrojen bağlarında artış olduğunu göstermiştir.

by: Elif Yaren Özen Çetin

Advisor: Prof. Dr. İpek İmamoğlu