

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİSFENOL A'NIN ELEKTROKİMYASAL  
YÖNTEMLER İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emirhan BALKAYA**

**Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail Ayhan ŞENGİL**

**Mayıs 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

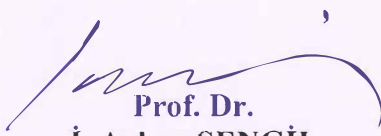
**BİSFENOL A'NIN ELEKTROKİMYASAL  
YÖNTEMLER İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emirhan BALKAYA**

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.  
İ. Ayhan ŞENGİL  
Jüri Başkanı**



**Dr. Öğr. Üyesi  
Füsun BOYSAN  
Üye**



**Dr. Öğr. Üyesi  
Mustafa AKÇİL  
Üye**

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

  
Emirhan BALKAYA  
20.05.2019

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. İsmail Ayhan ŞENGİL'e, tez çalışmamda bilgisini ve deneyimlerinin esirgemeyen, her zaman katkıda ve destekte bulunan değerli hocam Öğr.Gör.Dr. Nazire Pınar TANATTI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, benim bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma yürekten teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY .....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Bisfenol-A .....	3
2.1.1. Bisfenol A genel özellikleri.....	3
2.1.2. Üretim ve kullanım alanı.....	4
2.1.3. İnsan sağlığına etkileri .....	6
2.1.4. Bisfenol A gıdalar ile alınması.....	7
2.1.5. Çevresel durumu .....	8
2.2. Bisfenol A Giderim Yöntemleri.....	11
2.2.1. Ozon .....	11
2.2.2. Elektrokimyasal giderim .....	16
2.2.2.1. Elektrokoagülasyon .....	17
2.2.2.2. Elektroflotasyon .....	18
2.2.2.3. Elektrokoksiasyon .....	19

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT .....	24
3.1. Materyal .....	24
3.1.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar .....	24
3.1.2. Sentetik BFA numunesi hazırlanması .....	25
3.1.3. EO+O <sub>3</sub> reaktör tasarımı .....	26
3.1.4. O <sub>3</sub> reaktör tasarımı .....	26
3.2. Metot .....	27
3.2.1. BFA ölçüm yöntemi .....	27
3.2.2. O <sub>3</sub> ve EO+O <sub>3</sub> prosesi .....	29

### BÖLÜM 4.

ÇALIŞMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	31
4.1. İletkenlik Etkisi .....	31
4.2. pH'nın O <sub>3</sub> ve EO + O <sub>3</sub> Proseslerine Etkisi .....	33
4.3. Ozon Dozunun O <sub>3</sub> ve EO + O <sub>3</sub> Proseslerine Etkisi .....	36
4.4. Akım Yoğunluğunun EO+O <sub>3</sub> Prosesine Etkisi .....	39
4.5. Reaksiyon Süresinin O <sub>3</sub> ve EO + O <sub>3</sub> Proseslerine Etkisi .....	41
4.6. O <sub>3</sub> ve EO + O <sub>3</sub> Proseslerinde Yan Ürün Oluşumu .....	43
4.7. Proseslerin Kinetik Açısından İncelenmesi .....	44
4.7.1. O <sub>3</sub> prosesinin kinetik hesaplaması .....	44
4.7.2. EO+ O <sub>3</sub> prosesinin kinetik hesaplaması .....	46

### BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER .....	49
KAYNAKLAR .....	50
ÖZGEÇMİŞ .....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
BFA	: Bisfenol A
C <sub>0BFA</sub>	: BFA numunesi başlangıç konsantrasyonu
dak.	: Dakika
e <sup>-</sup>	: Elektron
EC	: Elektrokoagülasyon
EDC	: Endokrin bozucu kimyasal
EF	: Elektroflotasyon
EO	: Elektrokoksiasyon
EO+O <sub>3</sub>	: Elektrokoksiasyon ve ozon prosesi
g/L.sa	: Gram/Litre.saat
i	: Akım yoğunluğu
mA/cm <sup>2</sup>	: miliamper/santimetrekare
mg/L	: Miligram/Litre
ng/L	: Nanogram/Litre
pKa	: Asitlik sabiti
TOK	: Toplam organik karbon
V	: Volt
µg/L	: Mikrogram/litre
µm	: Mikrometre

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 BFA'nın moleküler Oluşumu .....	3
Şekil 2.2. BFA ve ozon reaksiyonu.....	14
Şekil 2.3. Basit elektrokimyasal proses dizaynı.....	16
Şekil 2.4. Elektrokimyasal prosesin anodik ve indirek oksidasyon prosesleri çalışma prensipleri.....	20
Şekil 2.5. Organik bileşiklerin aktif [reaksiyon (1),(2),(3) ve (4)] ve pasif [reaksiyon (1),(5) ve (6)] anot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonunun şeması .....	22
Şekil 3.1. UV-1700 spektrofotometre .....	25
Şekil 3.2. BFA görünümü .....	25
Şekil 3.3. EO+O <sub>3</sub> prosesi şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.4. O <sub>3</sub> prosesi şematik gösterimi .....	27
Şekil 3.5. Kalibrasyon grafiği .....	27
Şekil 3.6. EO+O <sub>3</sub> prosesi görünümü.....	29
Şekil 4.1. Tuz konsantrasyonu-akım yoğunluğu grafiği .....	32
Şekil 4.2. pH-verim grafiği .....	35
Şekil 4.3. Ozon dozu-verim grafiği.....	39
Şekil 4.4. Akım yoğunluğu-verim grafiği.....	41
Şekil 4.5. Süre değişiminin O <sub>3</sub> ve EO+O <sub>3</sub> proseslerine göre süre-verim grafiği ....	42
Şekil 4.6. Spektrum taraması dalga boyu-abs grafiği .....	43
Şekil 4.7. O <sub>3</sub> prosesinde deneysel ve ikinci derece merteye kinetiğinden hesaplanan teorik BFA giderim verimleri .....	46
Şekil 4.8. EO+O <sub>3</sub> prosesinde deneysel ve ikinci derece merteye kinetiğinden hesaplanan teorik BFA giderim verimleri .....	48



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. BFA'nın özellikleri .....	4
Tablo 2.2. Ülkelere göre yıllık BFA üretim miktarları .....	5
Tablo 2.3 Yaş gruplarına göre tahmini hesaplanan günlük BFA alımı .....	7
Tablo 2.4. Farklı ülkelerdeki suların BFA konsantrasyonu .....	10
Tablo 2.5. Çeşitli çalışma parametrelerinde sudaki BFA ozonla oksidasyonu.....	15
Tablo 2.6. Elektrokimyasal redoks tepkime reaksiyonları.....	17
Tablo 3.1. BFA konsantrasyonuna göre ABS değerleri.....	27
Tablo 4.1. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tuzu ile V ve mA/cm <sup>2</sup> parametleri.....	31
Tablo 4.2. NaCl tuzu ile V ve mA/cm <sup>2</sup> parametleri.....	32
Tablo 4.3. pH'nın O <sub>3</sub> ve EO+O <sub>3</sub> proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi .....	34
Tablo 4.4. Ozon dozunun O <sub>3</sub> ve EO+O <sub>3</sub> proseslerine göre kons. ve verimi.....	37
Tablo 4.5. Akım yoğunluğunun EO+O <sub>3</sub> proseslerine göre kons. ve verimi .....	40
Tablo 4.6. Reaksiyon süresinin O <sub>3</sub> ve EO+O <sub>3</sub> proseslerine göre konsantrasyon ve verimi.....	42
Tablo 4.7. O <sub>3</sub> prosesinin kinetik modellere göre R <sup>2</sup> ve k değerler.....	45
Tablo 4.8. O <sub>3</sub> prosesinde 2.mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA konsantrasyonu ve deneysel veriler .....	45
Tablo 4.9. EO+O <sub>3</sub> prosesinin kinetik modellere göre R <sup>2</sup> ve k değerleri.....	46
Tablo 4.10. EO+O <sub>3</sub> prosesinde 2.mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA kons. ve deneysel veriler.....	47

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Bisfenol A, elektrooksidasyon, Ti/Ru-Ir elektrot, ozon oksidasyonu

Bisfenol A (BFA) farklı kimyasal maddeler ile birleştirilerek daha çok endüstriyel sektörde plastik malzeme ve metal kaplamalarında kullanılan kimyasaldır. Östrojenik hormon aktivitesini bozmakla beraber literatürde endokrin sistemi bozucu kimyasallar arasında gösterilmektedir. Günlük hayatımızda sık kullandığımız eşyalardan ve gıda maddelerinin kaplamalarından insana geçebildiği bildirilmiş ve özellikle doğum öncesi dönemlerde maruz kalınabilen BFA'nın kanıtlanmış birçok zararları bulunmaktadır. Endüstriyel faaliyetler için üretilen ve çevreye salınan BFA atıksu arıtma tesisleri çıkış sularında, çöp sızıntı suyunda ve her türlü yüzey akış sularında görülmüştür.

Bu tez çalışmasının asıl amacı laboratuvar şartlarında hazırlanan sentetik BFA çözeltisinin elektrooksidasyon-ozon ve ozon prosesleri ile beraber arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır. İki prosesin beraber kullanıldığı (EO+O<sub>3</sub>) sisteminde BFA giderme verimine etkisi araştırılmıştır. BFA konsantrasyonundaki azalmalar gözle görülür bir şekilde oluşmuş, sadece ozon (O<sub>3</sub>) ile arıtmada ise giderim sağlanmış fakat ikili prosese göre daha az verim elde edilmiştir. Çalışmada pH, akım yoğunluğu, ozon dozu ve süre parametrelerinin BFA giderme verimine etkisi analiz edilmiştir. Aktif anodik oksidasyon ile gerçekleştirilen elektrooksidasyonda anot olarak Ti/RuO<sub>2(0,70)</sub>-IrO<sub>2(0,30)</sub> materyali kullanılmıştır. EO+O<sub>3</sub> prosesinde optimum şartlar pH 7'de, 1,5 g/L.H ozon dozu, 4,57 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 25 dak. olarak bulunmuştur. O<sub>3</sub> prosesinde ise pH 7'de, 1,5g/L.h ozon dozu ve 25 dak. olarak bulunmuştur. Bu şartlarda BFA giderme verimleri EO+O<sub>3</sub> için %90,68 iken O<sub>3</sub> için %83,92 olarak bulunmuştur. Her iki proses için farklı kinetik modelleri ile hesaplar yapılmış olup her iki proses için en uygun kinetik model 2. mertebe bulunmuştur. 2. mertebe kinetik modele göre regresyon katsayıları (R<sup>2</sup>) EO+O<sub>3</sub> için 0,94 ve O<sub>3</sub> için 0,92 olarak, reaksiyon hızları (k) sırası ile 1,8x10<sup>-2</sup> ve 9x10<sup>-3</sup> olarak bulunmuştur.

Farklı parametrelerde yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere BFA numunesinin arıtımında EO+O<sub>3</sub> prosesi kullanılabilirdiği ve sadece O<sub>3</sub> prosesine göre daha verimli bir arıtım gerçekleştirdiği belirlenmiştir. İki proseste de BFA parçalanması sonucu yan ürün oluşmadığı gözlemlenmiştir.

# INVESTIGATION OF THE TREATABILITY OF BISPHENOL A BY ELECTROCHEMICAL METHODS

## SUMMARY

Keywords: Bisphenol A, electrooxidation, Ti/Ru-Ir electrode, ozone oxidation

Bisphenol A (BPA) is a chemical used in plastic materials and metal coatings in the industrial sector and combined with different chemicals. Although it destroys estrogenic hormone activity, it has been shown in the literature among endocrine disrupting chemicals. In our daily life, it has been reported that it can be passed from the items we use frequently and from the coatings of foodstuffs to human and there are many proven damages of BFA which can be exposed especially in prenatal periods. BFA wastewater treatment plants produced for industrial activities and released to the environment were observed in wastewater, leachate and all surface waters.

The main purpose of this thesis study is to investigate the treatability of synthetic BFA solution prepared by laboratory conditions together with electrooxidation-ozone and ozone processes. The effect of BFA removal efficiency on two different processes (EO+O<sub>3</sub>) was investigated. Decreases in BFA concentration were observed visually, but only in ozone (O<sub>3</sub>) treatment, but less efficacies were obtained. In this study, the effect of pH, current density, ozone dose and duration parameters on BFA removal efficiency were analyzed. Ti/RuO<sub>2(0,70)</sub>-IrO<sub>2(0,30)</sub> material was used as the anode in the electrooxidation by active anodic oxidation. The optimum conditions in EO+O<sub>3</sub> process were pH 7, 1.5 g / L.H ozone dose, 4.57 mA/cm<sup>2</sup> current density and 25 min. In the O<sub>3</sub> process, pH 7, 1.5 g/L.h ozone dose and 25 min. In these conditions, BFA removal efficiencies were 90.68% for EO+O<sub>3</sub> and 83.92% for O<sub>3</sub>. Calculations were made with different kinetic models for both processes and the second most appropriate kinetic model for both processes was found. Regression coefficients (R<sup>2</sup>) were found to be 0.94 for EO+O<sub>3</sub> and 0.92 for O<sub>3</sub>, and reaction rates (k) were found to be 1.8x10<sup>-2</sup> and 9x10<sup>-3</sup>, respectively.

As can be seen from the studies carried out in different parameters, the EO + O<sub>3</sub> process can be used together with the BPA sample, it was found that he did a more effective treatment than O<sub>3</sub>. As a result of BFA disintegration, it was found that there were no by-products in both processes.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bisfenol A, kimyasal formülü  $C_{15}H_{16}O_2$  ve yapısal formülü  $(CH_3)_2C-(C_6H_4-OH)_2$  olan kimyasal olarak bir köprü ile bağlı iki fenol halkasından ve köprüye bağlı iki metil fonksiyonel grubundan oluşan organik bir bileşiktir (Prokop ve ark., 2004). Dünya üzerinde her yıl çeşitli sektörlerde kullanılmak üzere milyonlarca ton BFA üretilmekte olup, endüstriyel faaliyetler başta olmak üzere birçok alanda kullanımı yapılmaktadır. Özellikle epoksi yüzey kaplamaları ve yapıştırıcılarda, elektrik/elektronik sektörel kompozitlerde, plastik yiyecek içecek paketlemelerinde, metal gıda ürünleri kaplamalarında, birçok çeşitli paketleme uygulamalarında kullanılan plastiklerde (PET, PVC, DYPE vb.) ve tıp ve dişçilik sektöründe kullanılır (Rivas ve ark., 2009).

BFA'nın insan sağlığı üzerine yapılan birçok araştırmadan da görüleceği üzere, bebeklerde davranışsal bozulmalar, erkeklerin prostat bezlerine etki ve çok yüksek konsantrasyonlarda maruz kalma durumunda kadınlarda üretkenliğin azalması görülebilmektedir (Akyüz ve ark., 2011). BFA'nın çevreye salınımı ile başlıca rolü atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularıdır. BFA giderimi biyolojik olarak yapılmasına rağmen çok iyi çalışan evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında gözlenmekte olup, katı atık düzenli depolama sahasının sızıntı sularında da tespit edilmiştir (Yamamoto ve ark., 2001). BFA dünyada ilk kez Kanada tarafından Nisan 2008 tarihinde insan ve çevre açısından zararlı madde olarak tanımlanmış ve 2011'de AB ülkeleri ve Türkiye'de, 2012 yılında ABD bebek biberonlarının üretiminde bütünü yasaklanmıştır (Battal, 2012).

BFA giderimi için, fiziksel arıtma, biyolojik arıtma ve ileri oksidasyon işlemleri olarak üç sınıf olarak görülebilir. İleri oksidasyon işlemleri su ve atıksudaki BFA'nın giderimi için en makul yöntem olarak belirtilmektedir. Literatürde, birçok kişi

tarafından kullanılan başka bir yöntem ise aktif karbon adsorpsiyonu olarak gözükmektedir (Choi ve ark., 2006; Bertanza ve ark., 2011).

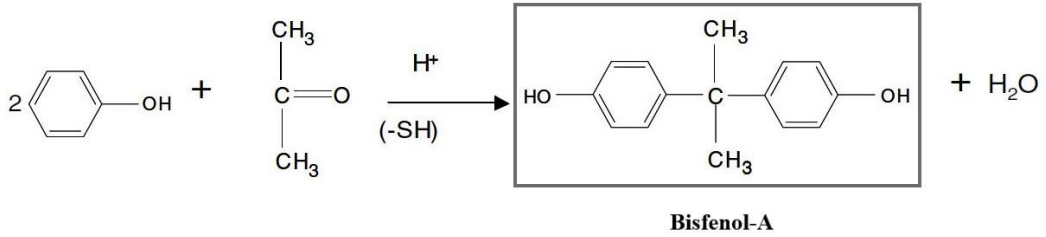
Bu tez BFA giderimi üzerine yapılan bir çalışma olup, elektrooksidasyon (EO) prosesi ve ozon ( $O_3$ ) prosesi ile BFA giderimi araştırmak üzere bir dizi çalışmalar yapılmıştır. Laboratuvar ortamında hazırlanan başlangıç konsantrasyonu belli (25 mg/L) sentetik BFA çözeltisinde gerçekleştirilen çalışmalar paralel bir şekilde yürütülen  $O_3$  ve EO+ $O_3$  prosesleri giderim yöntemlerine göre farklı parametreler üzerinde çalışılmıştır. EO prosesinde kullanılan elektrotlar, anotta 12cm x 6cm x 0,21cm boyutlarında Ti/RuO<sub>2(0,70)</sub>-IrO<sub>2(0,30)</sub> elektrotu ve katotta 12cm x 6cm x 0,20cm boyutlarında paslanmaz çelik elektrotu kullanılmıştır. Ozon uygulaması ozon jeneratörü ile gerçekleşmiş olup yapılan çalışmaya göre farklı dozlarda reaktöre verilmiştir. BFA çıkış konsantrasyonları 278 nm dalga boyunda UV-1700 (PharmaSpec) spektrofotometrede ölçülmüştür.  $O_3$  ve EO+ $O_3$  proseslerinin verimine etki eden bazı parametrelere göre analizler ve karşılaştırmalar yapılmıştır. Etki eden parametre çalışmalarının başında pH etkisini gözlemlemek için farklı pH değerlerinde iki proseste giderim yapılmış ve sonuçlar analiz edilmiştir. Aynı şekilde farklı ozon dozlarında ve farklı akım yoğunluğunda çalışmalar yapılmıştır. Son olarak süre çalışması gerçekleştirilmiş olup yapılan çalışmaya göre proseslerin kinetik mekanizmaları hesaplanmıştır. BFA giderimi için gerçekleştirilen proseslerde yan ürünlerin oluşumu incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

### 2.1. Bisfenol-A

#### 2.1.1. Bisfenol A genel özellikleri

Bisfenol A [BFA; 2, 2-bis (4-hidroksifenil) propan], Şekil 1’de gözüktüğü gibi, Kimyasal formülü  $C_{15}H_{16}O_2$ , yapısal formülü  $(CH_3)_2-C-(C_6H_4-OH)_2$  olan kimyasal olarak bir köprü ile bağlı iki fenol halkasından ve köprüye bağlı iki metil fonksiyonel grubundan oluşan organik bir bileşiktir.



Şekil 2.1 BFA'nın moleküler Oluşumu (Prokop ve ark., 2004)

Genellikle polikarbonat polimerlerinde ve epoksi reçinelerinde kullanılan Bisfenol A östrojenik bir etkiye sahip endokrin sistemi bozucu kimyasallar arasında yer almaktadır. Endokrin organizma sistemi bozucu kimyasallar, farklı endüstriyel proseslerden sonra oluşan ve kalıcı olan kirletici sınıfta yer alırlar. EDC olarak nitelendirilen geniş kimyasal bileşikler, hayvanların ve insanların endokrin sistemlerini bozabilir (Keykavoos ve ark., 2013). BFA'lar USEPA (1997) tarafından EDC olarak sınıflandırılmıştır.

BFA'nın ilk kez 1938'de östrojenik olduğu kanıtlanmıştır (Dodds ve Lawson, 1938). Biyobozonur olma özelliği dışında orta derece olarak hidrofobiktir. Bu nedenle biyolojik atık su arıtılması sırasında çamur içeren partiküllü organik

maddelere adsorbe olabilir. Günümüzde çeşitli endüstriyel faaliyetler yüksek miktarda BFA tüketimi sonucu bu malzemelerin üretimi dünya çapında yüksek miktardadır. 1957 ve 2001 arası yılda yaklaşık 2,5 milyon ton üretim yapılmıştır (Rykowska ve Wasiak, 2006).

BFA, atıksu arıtma tesisi atıksu çamurunda olduğu kadar, Evsel ve endüstriyel atıksu sistemlerinin hem kanalizasyon hem de doğrudan deşarj sistemlerinde ve yağmur suyu kanallarında da bulunur (Fürhacker ve ark., 2000).

Beyaz kristal yapıya sahip olan BFA'lar fiziksel ve kimyasal özellikleri, alkali koşullar altında ayrışan ortam sıcaklıklarında ( $pK_a = 9.6$  ile  $11.3$ ) orta derecede suda çözünür bir bileşiktir ( $pK_a = 9.6$  ile  $11.3$ ) (Staples ve ark., 1998). BFA'nın genel özellikleri Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. BFA'nın özellikleri (Amini, 2017).

IUPAC adlandırması	2,2-bis(4-hidroksifenil) propan
CAS numarası	80-05-7
Kimyasal Formülü	$C_{15}H_{16}O_2$
Yapısal formülü	$(CH_3)_2C-(C_6H_4-OH)_2$
Moleküler ağırlığı	228.9 g/mol
Erime Sıcaklığı	153-156 °C
Kaynama Sıcaklığı	220 °C (0.5 kPa)
Alevlenme Sıcaklığı	270 °C
Uçuculuğu	270 °C (1 atm basınçta)
Görünüm	Beyaz kristal katı
Sudaki çözünürlüğü	120 mg/L

### 2.1.2. Üretim ve kullanım alanı

Günümüzde her yıl çeşitli sektörlerde kullanılmak üzere dünyada 7,2 milyon ton BFA üretilip ve talebin yılda %6-7 oranında artması beklenmektedir. Tablo 2.2.'de farklı ülkelerin yıllık üretim miktarları gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Ülkelere göre yıllık BFA üretim miktarları (Jiao ve ark., 2008).

Ülke	Miktar (10 <sup>3</sup> ton/yıl)
ABD	1075
Brezilya	27
Belçika	220
Almanya	456
Hollanda	410
İspanya	280
Rusya	165
Çekoslovakya	8,5
Çin	167
Tayvan	615
Japonya	611
Kore	260
Singapur	230
Tayland	160

BFA çok çeşitli endüstriyel faaliyetlerde kullanıldığı gibi başlıca; Epoksi yüzey kaplamalarında, yapıştırma ve yapıştırıcılarda, elektrikli / elektronik sektörel kompozitlerde kullanılır. Yüksek saflıkta Polikarbonat ve düşük saflıkta epoksi reçineleri olarak iki şekil olarak kullanılabilir. Polikarbonat BFA'lar plastikler yiyecek ve içecek paketlemede kullanılırken, reçineler genellikle yiyecek kutuları, şişe kapakları ve metal ürünleri kaplamak için kullanılır. BFA, 1957'den beri polikarbonat ve epoksi reçinelerinin ihmal edilmesinde kullanılan yüksek hacimli endüstriyel bir bileşiktir. Çok ayrımlı dayanıklılık ve yüksek seviyede performans nedeniyle bebek biberonları, su ve süt şişeleri, spor malzemeleri, tıp ve dişçilik araç gereçlerinde, CD ve DVD yapımında, saklama torbaları, yiyecek ve içecek saklama kaplarında kullanılmaktadır (Rivas ve ark., 2009).



### 2.1.3. İnsan sağlığına etkileri

BFA ile ilgili olarak, sağlık riski değerlendirilmesindeki belirsizliklerin çok büyük kısmı toksikokinetiklerden oluşmaktadır. BFA toksikokinetiğinin araştırılması son yıllarda çokça yapılmaktadır. BFA için gözlemlenen olumsuz etki seviyesi modellerinin geliştirilmesi amacıyla çalışmaların başlangıcı Shin ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılmıştır. Ancak erişkin bireylerden yeni doğan bebeklere metabolik olarak ölçeklendirmeyi en net şekilde gösteren çalışma Edginton ve Ritter tarafından 2009 yılında geliştirilmiştir (Shin ve ark., 2004; Edginton ve Ritter, 2009).

BFA toksikokinetiği çalışmalarında biyolojik gözlemler sonucu oluşan veriler kullanılarak doğruluğu tescil edilmiştir. BFA'nın hızlı metabolizması nedeniyle, karaciğerin toksik maddeye maruz kalması ile oluşan sistematik dolaşımdaki seviyeleri için zararlı olduğu vurgulanmaktadır. Aynı vücut ağırlıklıları için, standart alım dozu için deri veya soluma yolu ile maruz kalmanın altı katı daha fazla zarara neden olacağı tahmin edilmektedir (Sarigiannis ve Karakitsios, 2011).

Risk karakterizasyonu; tehlike tanımlaması, etki değerlendirmesi ve maruz kalma süresi olarak ana başlıklar altında değerlendirilir. BFA'nın öngörülen maksimum çevresel konsantrasyonu yaşa, cinsiyete ve genetiğe bağlı olarak değişmektedir. Son birkaç yılda yapılan araştırmalarda BFA'nın DNA metilasyon şekillerini değiştirtildiği kanıtlanmıştır (Wolstenholme ve ark., 2010).

BFA kadınlık hormonuna benzer (östrojen) sentetik bir yapıya sahiptir. Yenidoğan dönemlerinde BFA maruziyeti bebekler ve çocuklar üzerinde nörolojik davranış bozuklukları açısından önemli etkiler yapabilir. Cinsel farklılaşma teorisine göre, BFA dahil olmak üzere östrojen bileşiklerine maruz kalmanın, gelişim dönemlerinde kadınlarda erkek davranışları olduğunu gösterebilir (Wolstenholme ve ark., 2010).

BFA, meme kanseri, kızlarda erken ergenlik, bebeklerde davranışsal bozukluklar, erkeklerde prostat bezlerine etki, yüksek konsantrasyonlarda maruz kalınması halinde kadınlarda üretkenliğin azalması görülebilir. Gebe olanlarda yapılmış çalışmada idrarlarında bulunan BFA ile kendiliğinden oluşan gebelik ve yinelenen

düşük arasında ilişki olabileceği ve BFA konsantrasyonu ile seks hormonu arasında ilişki olduğu, idrarında çok yüksek konsantrasyonda BFA bulunan kızlarda göğüs büyümesinin geciktiği bildirilmiştir. Doğum öncesi dönemlerde BFA'ya maruz kalındığında kız çocuklarında hiperaktif ve agresiflik durumu ile ilişki olabileceği açıklanmıştır. Yüksek konsantrasyonlardaki BFA, kadınlarda östrojen reseptörlerine bağlandığı ve rahim duvarı kalınlaşması oluşturduğu, erkeklerde günlük sperm üretiminin azalmasına sebep olmakla beraber genel olarak doğurganlıkta düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir (Akyüz ve ark., 2011).

#### 2.1.4. Bisfenol A gıdalar ile alınması

İnsanların BFA'ya epoksi reçine ile kaplı yiyecek ve içeceklerden, özellikle polikarbonat ile kaplanmış şişelerden, yiyeceklerin kontaminasyonu ile oluşmaktadır. BFA'nın insanlara geçmesinde en büyük öge, gıda maddelerinin ambalaj malzemesi arasındaki temastan kaynaklanan kütle transferi olarak tanımlanmaktadır. Bilimsel kaynaklar ve çalışmalar yiyecek kaynaklı olmayan yani ikincil bir şekilde paketlenen ürünlerinden ve katkı maddesi olarak kullanımlarda maddelerden, gıda maddelerine doğrudan bir şekilde veya insanların derilerinden BFA ya maruz kalındığını göstermektedir (Geens ve ark., 2011; Mielke ve ark., 2011).

İnsanlar hayatlarının her aşamasında BFA'ya maruz kalabilmektedirler. Yaş gruplarına göre tahmini hesaplanan BFA alımı Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Yaş gruplarına göre tahmini hesaplanan günlük BFA alımı (Amini, 2017).

Yaş grubu	Günlük BFA alımı (µg/kg/gün)
<b>Süt çocuğu (0-6 aylık)</b>	
Mama	1-24
Anne sütü	0,2-1
<b>Süt çocuğu (6 ay-12 ay)</b>	
Çocuk (1.5-6 yaş)	0.043-14.7
Yetişkin	0.008-1.5

Tablo 2.3.'de görüldüğü üzere, bebek ve çocuklarda BFA alımı yetişkinlere göre çok daha fazladır. Özellikle yeni doğan çağında alım çok daha fazla olan dönem olarak kabul edilmiş olup, yaş arttıkça BFA alımı azalmaktadır (Amini, 2017).

Ambalaj ve paketlenme hazır gıda ürünlerinde (sebze, balık, bebek maması ve benzeri) BFA kullanılması, bu tür kaplardan direk olarak gıda maddelerine taşınım sağlamaktadır. BFA insanlarda sindirim sisteminden hızlı bir şekilde adsorplanarak, glukuronik asit ve sülfat ile birleşmektedir. Dolaşım sisteminde bulunan BFA'nın %56-82'si dışkı ile, %13-28'i de idrar ile atıldığı bildirilmektedir (Kang ve ark., 2006).

Farklı zaman ve yerler de yapılan BFA'nın gıdalar ile alınımıyla alakalı birkaç çalışma aşağıdaki gibidir;

Epoksi uygulamaları ambalajlarda saklanan 107 adet bal örneklerinde yapılan çalışmalarda tespit edilmeyen düzey ile 33,3 ng/g arasında BFA bulunmuştur (Inoue ve ark., 2004). Parlak alüminyum kutularda muhafaza edilen süt örneklerinde <1,7-15,2 ng/g arasında BFA konsantrasyonu olduğu (Maragou ve ark., 2006), 72 adet içecek örneklerinde 0,032-4,5 µg/L BFA konsantrasyonu tespit edilmiştir (Cao ve ark., 2008).

Pekin (Çin)'de farklı yerlerden alınan balık, domuz, tavşan, ördek ve tavuk etlerinden yapılan çalışmada 27 numuneden 13 tanesinde 0,33-7,08 µg/kg konsantrasyonunda BFA olduğu bildirilmiştir (Shao ve ark., 2007). Farklı şekil ve türde konserve kutularının %5-10 sodyumklorid ya da nebati yağ bulunduğunda 121°C sıcaklıkta, ambalajdan gıdaya BFA geçişi arttığı ve depo süresinde alınımına etkili olduğu bildirilmiştir (Kang ve ark., 2006).

### **2.1.5. Çevresel durumu**

Çevresel faktörlerde BFA konsantrasyonunun bulunmasının nedenlerinin başında atıksu arıtma tesislerinin deşarj sularından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber arıtma çamurlarında ve arıtma tesisi giriş sularında da tespit edilmiştir (Fürhacker, 2003). BFA'nın giderimi biyolojik olarak yapılmasına karşın verimli modellenmiş

evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisi çıkış sularında bulunmuştur. Katı atık düzenli depolama alanı sızıntı sularında BPA maksimum 17,2 mg/L konsantrasyonunda tespit edilmiştir (Yamamoto ve ark., 2001). Farklı sularda veyahut tesislerde arıtma verimi oranındaki değişimler BFA giriş konsantrasyonuna, işletim koşullarına ve atıksu kompozisyonuna bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

BPA'nın endüstriyel proseslerde kullanımı sonucu oluşan atıksuların serbest bırakılması durumunda kanalizasyon sularına, yeraltı sularına karışarak sucul ekosistemin etkilenmesi kaçınılmazdır. Çevredeki konsantrasyonu tayini hakkında gerçekleştirilen çalışmalar arasında birçok farklılık olmasına karşın, akarsularda 5-320 ng/L, kanalizasyon sularında 20-700 ng/L, havada 2-208 ng/L ve son olarak gıdalarda 0.1-384 ng/L seviyesinde olduğu bildirilmiştir (Wetherill ve ark., 2007).

Tablo 2.4. Farklı ülkelerdeki suların BFA konsantrasyonu (Balcı, 2014).

Ülke	Kaynak	BFA kons.
ABD	Dere Suyu	Maks: 12 µg/L
ABD	Yer altı suyu	1,9 µg/L
ABD	Deniz Sedimenti	1,5–5,0 ng/L
Almanya	Nehir Suyu	4-92 ng/L
Almanya	İçme suyu	2 ng/L
Almanya	Nehir Sedimenti	7–1630 ng/L
Almanya	Atık Çamur	4–1363 ng/L
Avusturalya	Aritma tes. giriş suyu	23,02 µg/L
Avusturya	Kağıt fab. çıkış suyu	28–72 µg/L
Çin	Musluk Suyu	38,9–55,8 ng/L
Çin	Nehir Suyu	19,1- 106 µg/L
Çin	Nehir Sedimenti	0,6–59,6 ng/L
Çin	Musluk Suyu	15–63 ng/L
Hollanda	Aritma tes. çıkış suyu	0,043–4,09 µg/L
İspanya	Aritma tes. çıkış suyu	2,01-24,32 µg/L
İtalya	Nehir Suyu	0,207 µg/L
Japonya	Nehir Suyu	19 µg/L
Japonya	Deniz Suyu	0,19–10,38 ng/L
Japonya	T.atık dep. sızıntı suyu	0,5–2980 µg/L
Japonya	T.atık dep. sızıntı suyu	0,5–17200 µg/L
Japonya	Nehir Suyu	0,01-1,9 µg/L
Japonya	Kağıt fab. çıkış suyu	8–370 µg/L
Japonya	Evsel Çöp Sız. Suyu	26–8400 µg/L
Japonya	Evsel Çöp Sız. Suyu	5400 µg/L
Kanada	Atık Çamur	33–36700 ng/L
Kanada	Aritma tes. çıkış suyu	0,031-0,223 µg/L
Portekiz	Nehir Suyu	0,07-4,0 µg/L
Tayvan	Nehir Suyu	0,059-0,228 µg/L
Tayvan	Nehir Sedimenti	329–10500 ng/L

## 2.2. Bisfenol A Giderim Yöntemleri

Sulardan BFA giderimi için metotlar; fiziksel arıtma, biyolojik arıtma ve ileri oksidasyon işlemleri olarak üç başlık altında toplanabilir (Liu ve ark., 2009). Her ne kadar geleneksel atık su arıtımı gerekince BFA' giderilmesi yapılsa da eser miktarda kalan bileşikler bile östrojenik aktivite gerçekleştirmektedir (Ying ve ark., 2008). İleri oksidasyon işlemleri su ve atıksudaki BFA'nın giderimi için işe yarar seçenekler olarak belirtilmektedir ve biyolojik arıtma ile birlikte, BFA giderimi ve östrojenik aktivasyonu engelleme açısından genel performansını arttırmaktadır (Bertanza ve ark., 2011).

Aktif karbon adsorpsiyonu gibi pek çok kimse tarafından kullanılan giderim yöntemlerindedir, BFA bileşiğinin düşük hidrofobikliği nedeniyle sınırlandırılmıştır (Choi ve ark., 2006).

### 2.2.1. Ozon

Ozon nitelikli bir oksitleyici maddedir ve atıksu arıtma proseslerinde dezenfektan ve temizleyici madde olarak kullanılması geniş kapsamlı olarak yapılmaktadır. Organik kirleticiler, moleküler ozon ile doğrudan reaksiyona girerek veya alkali şartlarda ozonun ayrışması sonucu ortaya çıkan OH'dan dolayı reaksiyonlar yoluyla oksitlenir (Broseus ve ark., 2009; Rokhina ve Virkutyte, 2010).

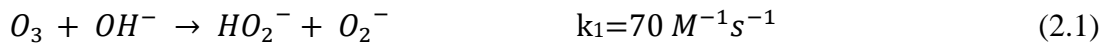
BFA'nın ozon ile oksidasyonu ile ilgili oluşturulmuş çalışmaların çoğu, BFA konsantrasyonunun ortadan kalkması açısından etkinliğinin, ozon debisi (besleme hızı), temas süresi ve pH gibi işlevsel göstergelerin etkisi; östrojenik aktivitesi hakkında farklı bilgiler mevcuttur. BFA arıtımında, ozon uygulaması yüksek verim nedeni ile büyük potansiyele sahiptir (Umar ve ark., 2013).

Ozon molekülü, C = C bağları, bazı fonksiyonel gruplar (OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>) ve anyonlar (N, P, O, S) içeren bileşiklerle seçici olarak reaksiyona girer (Alvares ve ark., 2001), ancak OH ile oksidasyon seçici değildir. Ozonun doğrudan reaksiyonunun, asidik koşullar altında ve ozonun ayrışmasından sorumlu zincir reaksiyonunu inhibe eden radikal temizleyicilerin varlığında meydana geldiği

bilinmektedir. Alkali koşullar altında veya radikal tip zincir reaksiyonunu ve OH oluşumunu teşvik eden çözücüler varlığında, dolaylı reaksiyon, OH ( $10^9 M^{-1} s^{-1}$ ) çok hızlı ve seçici olmayan doğası nedeniyle baskındır (Irmak ve ark., 2005; Ning ve ark., 2007). Bununla birlikte, karbonat ve bikarbonat gibi atık sularda birkaç çeşit radikal temizleyicinin bulunması nedeniyle, moleküler ozonla oksidasyon, özellikle düşük ozon dozajlarında baskın olan mekanizmadır (Nakada ve ark., 2007).

Aşağıdaki denklemler ozon mekanizmasını göstermektedir.

Başlama:  $OH^-$  iyonları ve  $O_3$  arasındaki reaksiyon, hidroperoksil iyonu ( $HO_2^-$ ) oluşumu ile sonuçlanır ve mekanizmanın ilk reaksiyonu olarak kabul edilir (Beltran, 2004).



$HO_2^-$  İyonu daha sonra  $O_3$  ile reaksiyona girerek şunları verir;

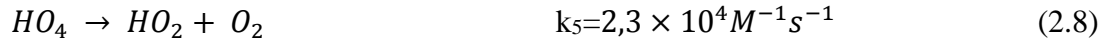
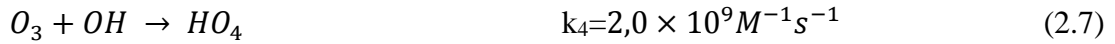
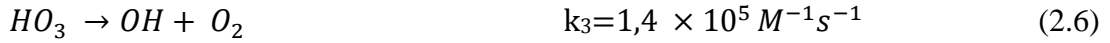


Yayıma: Ozonun daha fazla ayrışması,  $O_2^-$  ile reaksiyona girmesi nedeniyle oluşur, ozonid iyonu ( $O_3^-$ ) oluşumuna neden olur.



Ozonit iyonu sonunda  $HO_3$  (denklem 2.4) oluşturmak üzere ayrışır ve daha sonra  $OH$ ye (denklem 2.6) dönüştürülür.  $OH$ ,  $HO_3$  (denklem 2.7) oluşturmak için  $O_3$  ile reaksiyona girebilir, ardından  $HO_4$  ile  $HO_2$  (denklem 2.8) ayrışır.

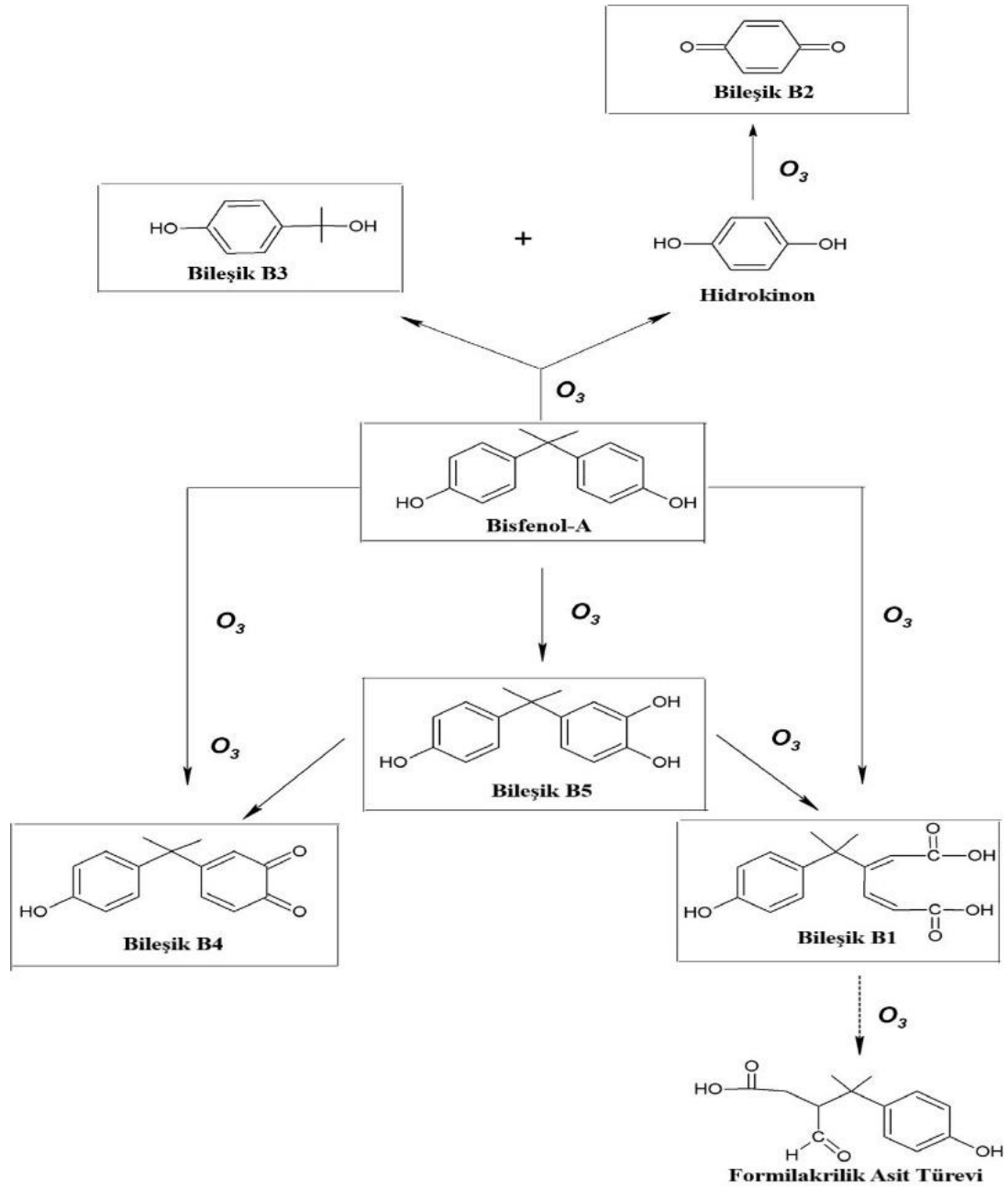




Sonlandırma: Bu adım herhangi bir  $OH$ ,  $HO_2$  ve  $O_2$  rekombinasyonunu içerir.

Ozon, C=C bağları, aktive edilmiş aromatik sistemler ve protonlanmış aminler gibi yüksek elektron yoğunluğuna sahip bileşikleri parçalamak amacıyla harekete geçer (Deborde ve ark., 2005). Ozonun elektrofilik yapısı sonucu, genel olarak elektrofilik süstitüsyon ya da 1,3-dipolar organik yer değiştirme reaksiyonları ile aromatik halkalar ile reaksiyon haline geçer (Mvula ve Sontag, 2003) ve BFA ile ozonun tepkime mekanizması da aynı şekilde oluşması kaçınılmazdır (Deborde ve ark., 2008). Bileşiğin içerisinde fenolik grubun bulunması onu ozona karşı bir hayli reaktif haline getirmektedir (Kim ve ark., 2007). Şekil 2.2.'de BFA ve ozon reaksiyonu gösterilmiştir.





Şekil 2.2. BFA ve ozon reaksiyonu (Deborde ve ark., 2008).

Yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere ozon hem laboratuvarında hem de büyük ölçeklerde su ve atıksularda bulunan BFA'yı parçalamasında yüksek faktörde verimli olduğu kanıtlanmıştır (Lee ve ark., 2003). Tablo 2.5.'de farklı çalışmalardan alınan ozon ile BFA giderimi verileri gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Çeşitli çalışma parametrelerinde sudaki BFA ozonla oksidasyonu (Umar ve ark., 2013).

	Ozon (mg/L)	BFA (mg/L)	Verim (%)	Süre (dak.)	pH
Su	0,4-2	5-50	100	7-70	2-7- 12
Nano Saf Su	1,44	0,0228	99	120	7,5
Su	71,7	91	100	80	-
Ultra Saf Su	0,0015	0,228	100	60	7
Nehir Suyu	1-10	10-0,00054- 0,00084	60-100	7	8,2-8,5
İçme Suyu	1-1,5-2	1	70-82-90	-	-
Sulu Çözelti	15	11-22,8	99	7-34	-
İçme Suyu	10	0,13	99,5	5	-
Ultra Saf Su	19,2	22,8	100	60	6,5
Su	30	22,8	100	4	5
Diyonize Su	1,4-2,2-5,1	5,25-13	84-92-99	14	2-5-7-10
Su	4,05 mg/dk	10	100	10	6
Diyonize Su	10	11,6	99	5	7
Ultra Saf Su	8,3	0,9	99	15	8,4

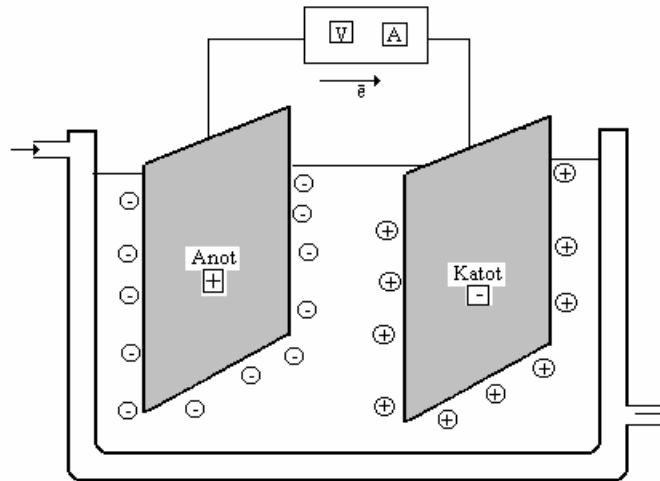
BFA başlangıç konsantrasyonu 5-50 mg/L olması durumunda, 1 mg/L.dak ozon konsantrasyonu sudaki BFA konsantrasyonunu tamamen kaldırdığı gözükmemektedir (Lee ve ark., 2003). Ozon dozunun 0,4 mg/L.dak ile 2 mg/L.dak arasında artan bir şekilde olması sudaki BFA'nın bozulma etkinliğinin yükseldiği bildirilmiştir. BFA'nın giderim hızı ilk konsantrasyonuna bağlı olduğu kanıtlanmıştır. BFA'nın tamamen giderilmesini sağlamak için gereken ozon debisi süresi BFA

konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Örnek olarak 10 mg/L BFA konsantrasyonunu gidermek için 20 dak. ozonlama gerekirken, 50 mg/L konsantrasyonu gidermek için 70 dakika ozonlama gerekmektedir (Umar ve ark., 2013).

### 2.2.2. Elektrokimyasal giderim

Elektrokimyasal arıtım sistemlerinin genel işleyişinde koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri mevcuttur. Yapılan son çalışmalarda elektrokimyasal arıtım sistemi çevreye entegre ve birçok yönlü giderim mekanizmaları bulunduğundan sıkça tercih edilmektedir. Elektrokimyasal proseslerin türlerini belirleyecek farklılıklar arasında, kullanılan elektrot tipi, akım, gerilim ve sistemin şekli yer almaktadır (Ihara ve ark., 2004).

Elektrokimyasal arıtımın türleri genel olarak 3 tip den oluşmaktadır. Elektroflotasyon (EF), elektrokoagülasyon (EC) ve elektrooksidasyon (EO) sistemleridir. Elektrokimyasal arıtımın sistemleri tek başına kullanıldığı gibi farklı kombinasyonlarda kullanım avantajı sağlamaktadır. Şekil 2.3.'de basit bir elektrokimyasal prosesi dizaynı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Basit elektrokimyasal prosesi dizaynı

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri; içme suyu, evsel atıksu, kısmı olarak endüstriyel atıksuları arıtımında başlıca rol oynamaktadır. Ağır metal, askıda katı madde, organik madde, yağ, renk, nitrat, fenol, arsenik, poliaromatik organik kirlilik, lignin

ve organik kirliliğin giderimlerinde sıkça kullanılmaktadır (Mollah ve ark., 2001; Chen, 2004).

Elektrokimyasal yöntemler ile arıtımın verimini etkileyen başlıca faktörlerin arasında sulu çözeltinin bileşimine ve çözeltinin iletkenliği gelir. Ayrıca pH, partikül büyüklüğü, elektron yüzey alanı, elektron tipi ve reaksiyon süresi de önemli parametreler arasında yer almaktadır.

Elektrokimyasal giderim yöntemlerinin temel unsurunu elektrokimyasal tepkimeler diye tanımlanan yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri oluşturmaktadır. Bu tepkimeler elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği ve indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Tepkimenin gerçekleşmesi için anot ve katot arasında bir bağlantı ve çözelti içerisinde de iletkenlik (anyon ve katyonlar) oluşması gerekmektedir. Anot ve katot genel itibari ile metal, karbon veya yarı iletken bir elektrot kullanılmaktadır. Tablo 2.6.'da Redoks tepkimeleri sırasında katotta ve anotta gerçekleşen olaylar gösterilmiştir.

Tablo 2.6. Elektrokimyasal redoks tepkime reaksiyonları

<b>Anot</b>	<b>Katot</b>
Yükseltgenir	İndirgenir
Anyonlar toplanır	Katyonlar toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Çözünme olur	Birikme olur
$(Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-)$	$(Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu)$
Oksijen çıkışı gerçekleşir	Hidrojen çıkışı gerçekleşir
$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_{2(g)} \uparrow + 4H^+$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \uparrow + 2OH^-$

### 2.2.2.1. Elektrokoagülasyon (EC)

Elektrokimyasal arıtım sistemlerinin en yaygın olarak kullanılan prosesi elektrokoagülasyondur. Elektrokoagülasyon ile arıtım ilk olarak 1889'da İngiltere'de

kullanılmıştır. Bu sistemde yaygın olarak alüminyum ( $Al^{3+}$ ) ve demir ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) elektrotları ile arıtım yapılmaktadır (Matteson ve ark., 1995).

Proses, sulu ortamda şartlarında askıda, kolloidal veya çözülmüş halde yer alan kirleticilerin, elektrokimyasal hidroliz ile  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  şeklinde metal hidroksit flokları oluşmaktadır. Oluşan flokların kimyasal reaksiyon, çöktürme ya da flotasyon ile arıtımını öngörür. EC sisteminde koagülasyon, çöktürme, flotasyon ve adsorpsiyon prosesleri hep birlikte kullanılmaktadır (Fil, 2014).

Genel olarak EC prosesinde alüminyum ve demir elektrotlarının kullanılmasının sebebi, metalik iyonların adsorpsiyon kapasitesi yüksek, iyi bir koagülant olmasıdır. Dağınık haldeki partiküllerin EC prosesi ile su veya atıksudan giderilmekte ve kararlı çamur oluşturulabilmektedir. Daha önce yapılan birçok çalışmada görüldüğü üzere EC prosesi ile hızlı bir şekilde flok oluşumu sağlanmıştır. Bu da EC prosesinin kimyasal arıtmada alternatif olarak görüldüğünün göstergesidir (İlhan ve ark., 2007).

EC prosesi ile emülsiyeye edici, askıda katı, kolloidal maddeler kararlı hale gelmektedir. Bu sebeple elektrotlar uygun bir şekilde temas ettirildiğinde partiküller nötralize olur ve farklı partiküller toplu olarak büyük floklar oluşturmaktadır (İlhan ve ark., 2007).

EC sisteminde genel olarak 3 ana modelden oluşmaktadır (Mollah ve ark., 2001);

- 1) Elektrot yüzeyinde ortaya çıkan elektrolitik reaksiyonlar,
- 2) Sıvı fazda metalik iyonların oluşması
- 3) Kolloidal ya da çözünebilir kirleticilerin adsorpsiyon, koagülant, çökelme ya da flotasyon prosesleriyle arıtılması işlemidir.

#### **2.2.2.2. Elektroflotasyon (EF)**

Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin biri de elektroflotasyondur. Çalışma prensibi olarak tek başına kullanılmayan genel olarak başka bir elektrokimyasal yöntem ile kullanılmaktadır. Elektroflotasyon mekanizması elektrotlardan açığa çıkan gaz kürecikleri ( $H_2$ ,  $O_2$ ) kirleticileri adsorpsiyona maruz bırakarak, çözeltinin yüzey

kısmına ulaştırması esasına dayanır. Elektrokoagülasyon süreci esnasında oluşan elektroflotasyon, literatürde varsayılan flotasyon(yüzdürme) sisteminin elektrokimyasal bir uygulamasıdır. Fakat, süreç gereği eklenmesi gerekli olan gaz, elektroflotasyon prosesinde belli ölçüde kendiliğinden oluşmaktadır.

Elektroflotasyon prosesi reaksiyon denklemleri şu şekildedir;



Proseste oluşan gaz kabarcıkları çapı 5-100 µm çapında olmasına karşın yüksek dispersiyon özelliğini taşır. Sistemde ana aktör olarak gaz kabarcıkları rol oynamaktadır. Bu sebeple gaz kabarcıklarının en elverişli yoğunluğunun bulunması amacıyla etkili olan parametreler üzerinde optimizasyon çalışması gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Elektrot yüzey alanına tabii olarak değişiklik gösteren gaz kabarcıklarının sayısı 10-20 milyon/cm<sup>2</sup> aralığında değişiklik göstermektedir (Romanov ve ark., 2000).

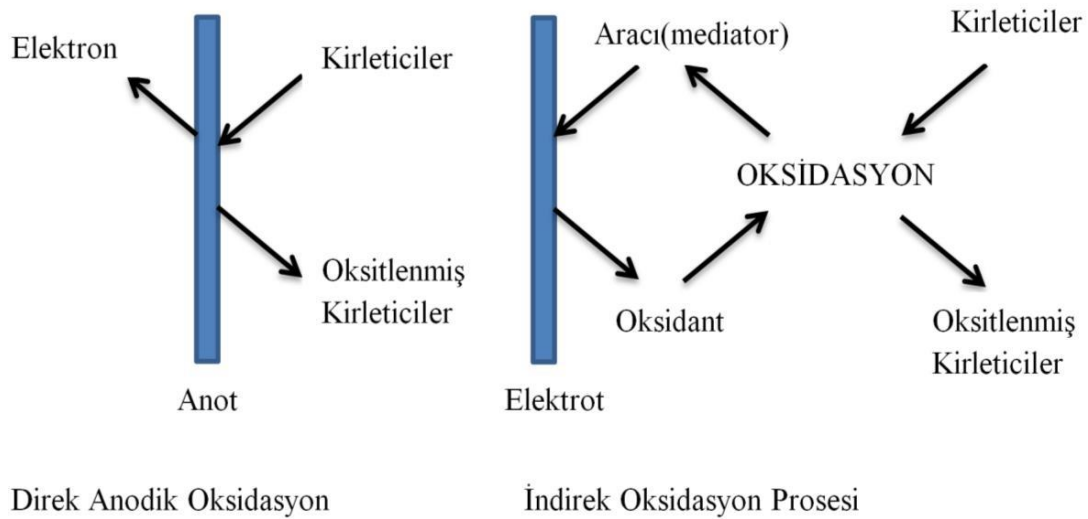
Elektroflotasyonun verimi; sistemde kullanılan elektrotun cinsi ve yüzey alanına bağlı olmakla beraber, akım yoğunluğu, pH, oluşan kabarcıkların hacmi ve sayısı, sıcaklık gibi parametrelere de bağlıdır. Sistemde genel olarak kullanılan akım 01-10 mA/cm<sup>2</sup> olmakla beraber hücre potansiyeli 10 V'a çıktığında enerji tüketimi 0,2-0,4 kWh/m<sup>3</sup>'dür (Pletcher ve Walsh, 1990).

### 2.2.2.3. Elektrooksidasyon (EO)

Elektrooksidasyon ile arıtım yönteminde temel prensip çözünmeyen metal/metaloksit elektrotlar (Ti, Ru, Pt, Paslanmaz Çelik gibi) kullanılarak, su ve atıksudaki kirletici maddeleri okside ederek giderme prensibine dayanır. Elektrooksidasyon sistemi ile birçok farklı organik madde oksidasyon yapılabilirken biyolojik olarak zor ayrılabilen bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik bileşiklere ya da H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan ve ark., 2007).

Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerin elektrooksidasyonu, diğer farklı oksidasyon yöntemlerinden daha fazla avantaja sahip, son yıllarda su ve atıksu arıtımında sıkça tercih edilmektedir. 1970'li yıllardan başlayan araştırma ve geliştirme serüveni son yirmi yılda daha da gelişmiş olup, birçok kirleticinin çeşitli elektrot yüzeylerinde oksitlenmesi, elektrokatalitik etkinliğin geliştirilmesi ve kullanılan elektrot malzemelerin stabilitesi, elektrooksidasyon verimini etkileyen parametrelerin araştırılması, mekanizma ve kinetik araştırılması üzerinde farklı çalışmalar yapılmaktadır (Arargüç, 2018).

Elektrooksidasyon prosesinde iki çeşit oksidasyondan bahsedilmektedir. Bunlar anodik (doğrudan) ve dolaylı (indirek) oksidasyondur. Şekil 2.4.'de Elektrooksidasyonun anodik ve indirek oksidasyon prosesleri çalışma prensipleri verilmiştir.



Şekil 2.4. Elektrooksidasyonun anodik ve indirek oksidasyon prosesleri çalışma prensipleri

Anodik oksidasyon, proste tercih edilen elektrotların yüzeyinde oluşmaktadır. Çözelti içerisindeki organik yapıları kirleticilerin, oksidasyon reaksiyonları ile parçalanarak arıtımın gerçekleştirmektedir. Anodik oksidasyon prosesinde en önemli bölüm anottur. Anotta suda çözünmeyen ve iletkenlik özelliği güçlü Ti, Pt, Ti/IrO<sub>2</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, fiber karbon, cam karbon, poroz karbon gibi maddeler kullanılmaktadır. Katotta genel olarak paslanmaz çelik, Pt, Ti kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon prosesinin gerçekleştirebilmesi için en önemli faktör

elektrotlardır. Bu yüzden, prosesi etkileyen parametrelerin en başında anodun katalitik aktivitesi gelmektedir. Katalitik aktivite proseste tercih edilen akım yoğunluğu ve anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. Bunların yanısıra sıcaklık, pH, gibi parametrelerde önemli rol oynamaktadır (Pekel, 2013).

Anodik oksidasyonda oksijen değişim tepkimelerindeki ilk işlem anot yüzeyinde  $MO_x$  metal oksit anot 'unu ortaya koyduğu tutunan hidroksil radikalleri belirgin bir varlık kazandırmak için su moleküllerinin serbest bırakılmasıdır.



Bundan sonra oluşacak denklemler kullanılan elektrot malzemesinin yüzeyi kaplı olan madde ile ilişkili olarak gösterilmiştir. Elektrotlar aktif anot veya aktif olmayan anotlar şeklinde ayrılabilir. Aktif anotlar elektrot malzemesi yüzeyinde çok daha fazla okside etme kapasitesine erişebilir ve oksidasyon için yüzeyinde tutunan hidroksil radikalleri ile daha fazla oksitlenme gerçekleştirerek çok daha güçlü etkileşimde bulunur.

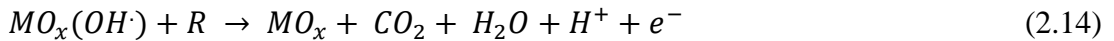


Yüzey redoks ikilisi  $MO_x/MO_{x+1}$  çoğunlukla kimyasal olarak tutunan aktif oksijen şeklinde bulunur ve dönüşüm içinde arabulucu ya da aktif anotlar üzerinde organiklerin kısmi oksidasyonu şeklinde görülebilir.

Aktif elektrotlar;

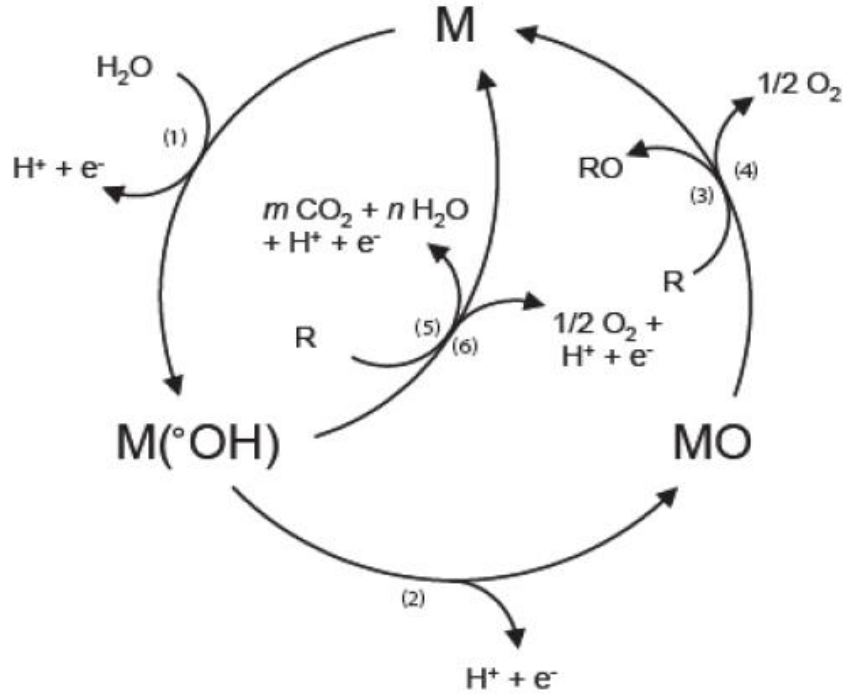


Pasif elektrotlar;





(R=organik bileşikler)



Şekil 2.5. Organik bileşiklerin aktif [reaksiyon (1),(2),(3) ve (4)] ve pasif [reaksiyon (1),(5) ve (6)] anot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonunun şeması (Kısacık, 2010)

Elektrooksidasyon işleminde genel olarak Ti/Pt-Ir, Ti/RhO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>, Ti/PdO-CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/TiRuO<sub>2</sub>, Ti/Pt, PbO<sub>2</sub>/Ti, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, BDD ve benzeri anot elektrotlar kullanılmaktadır (Andrade ve ark., 2007).

Ciu ve arkadaşları, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip BFA numunesine 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu ve 10 mA/cm<sup>2</sup> ve 50 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında Pt, Ti/BDD, Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> ve Ti/RuO<sub>2</sub> den oluşan 4 farklı anot ile oksitleyerek bozulmasına çalışmışlardır. Düşük akım yoğunluğu için (10 mA/cm<sup>2</sup>) TOK giderimi sırasıyla Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> > Ti/BDD > Pt > Ti/RuO<sub>2</sub> şeklinde oluşurken, yüksek akım yoğunluğunda (50 mA/cm<sup>2</sup>) TOK giderimi Ti/BDD > Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> > Pt > Ti/RuO<sub>2</sub> şeklinde olduğunu bildirmişlerdir. Murugantham ve arkadaşları (2008), BFA numunesini anodik oksidasyon yöntemi ile mineralizasyonunu gerçekleştirmek üzere birtakım çalışmalar yapmıştır. Öncelikle 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu ve 37,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ile gerçekleştirilen deneyde t=360 dak. sonunda C<sub>0BFA</sub> = 10- 20- 30 mg/L için TOK

giderim verimleri %92- %92- %85 şeklinde olduğunu gözlemlemiştir.  $i=37,5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $C_{0BFA}=20$  mg/L ve 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu kullanarak t=360 dak.'da BDD, Pt, GC elektrotları için TOK giderim verimleri %92- %15- %2 şeklinde oluşmuştur (Muruganatham ve ark., 2008).

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT**

### **3.1. Materyal**

#### **3.1.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar**

Sentetik BFA numunesi hazırlamak için ACROS ORGANİCS marka (%97) bisfenol a kullanılmıştır. Elektrooksidasyon işleminde elektrolit olarak MERCK KGAA Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sodyum sülfat) MERCK KGAA marka NaCl (sodyum klorür) tuzları ile iletkenlik sağlanmıştır. Numunelerde pH ayarlaması yapılabilmesi için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sülfürik asit) ve NaOH (sodyum hidroksit) çözeltileri kullanılmıştır.

BFA konsantrasyon ölçümleri için SHIMADZU marka UV-1700 PharmaSpec model spektrofotmetre (Şekil 3.1.) kullanılmıştır. pH ölçümleri HANNA instruments marka pH metre ile yapılmıştır. Çalışmalarda gerçekleştirilen bütün tartım işlemleri için AND marka GR-200 model analitik terazi kullanılmış olup, numunelerin hazırlanmasında kullanılan safsu, MERCK marka safsu cihazından alınmıştır. Reaktörde, MTOPS marka HS33 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır ve elektrooksidasyon için gereken elektrik enerjisi üretimi YILDIRIM ELEKTRONİK marka Y-0012 model DC güç kaynağı ile elde edilmiştir. O<sub>3</sub> gazı üretim jeneratörü olarak SABO ELEKTRONİK marka SL-10 model ozon jeneratörü kullanılmıştır. Bütün ölçüm ve numune hazırlama işlemleri oda sıcaklığında yapılmıştır.



Şekil 3.1. UV-1700 spektrofotometre

### 3.1.2. Sentetik BFA numunesi hazırlanması

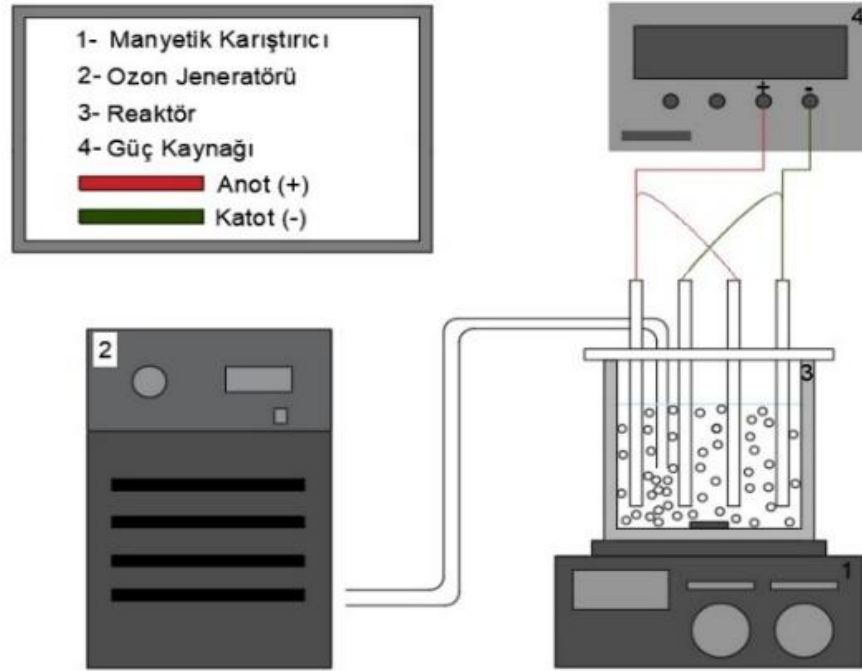
Tez çalışmasında her zaman başlangıç konsantrasyonu ( $C_{OBFA}$ ) 25 mg/L olan sentetik BFA numunesi kullanılmıştır. Numunenin hazırlama yöntemi hassas terazide tartılan 25 mg [2, 2-bis (4-hidroksifenil) propan] (%97) bileşiği 1 L safsuda manyetik karıştırıcı vasıtasıyla çözdürülerek hazırlanmıştır. Şekil 3.2.'de katı halde bulunan BFA gösterilmektedir.



Şekil 3.2. BFA görünümü

### 3.1.3. EO+O<sub>3</sub> reaktör tasarımı

Tez çalışmasında kullanılan Elektrooksidasyon ve ozon prosesinin tasarımı şematik olarak gösterimi Şekil 3.3.'de yer almaktadır.

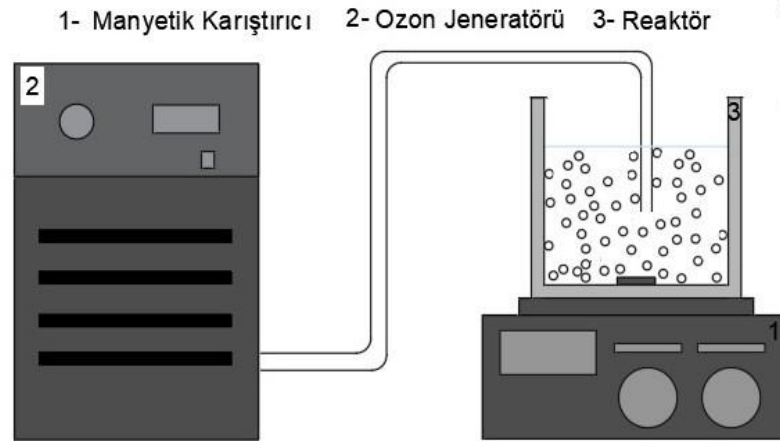


Şekil 3.3. EO+O<sub>3</sub> prosesi şematik gösterimi

Elektrooksidasyon prosesinin elektrotları arasındaki mesafe 1,20 cm olup monopolar bağlı şekilde konumlandırılmıştır. Anot elektrotu 12cm x 6cm x 0,21cm boyutlarında Ti/RuO<sub>2(0,70)</sub>-IrO<sub>2(0,30)</sub> (titanyum üzerine 0,70 rutenyum oksit- 0,30 iridyum oksit kaplama) ve katot elektrotu 12cm x 6cm x 0,20cm boyutlarında paslanmaz çelik olarak kullanılmıştır. DC güç kaynağı maksimum 30,3V ve 5A (amper) akımda çalışmaktadır reaktör olarak 600 ml hacimli cam beher kullanılmıştır. Elektrotların reaktör içerisindeki batma derinliği = 4,3cm olarak ayarlanmış ve 2 anot ve 2 katot elektrotları için kullanılan aktif alan toplam 218,37 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.

### 3.1.4. O<sub>3</sub> reaktör tasarımı

Ozon prosesinde reaktör tasarımının şematik olarak Şekil 3.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. O<sub>3</sub> prosesi şematik gösterimi

Ozon prosesi Şekil 3.4.'de gözüktüğü üzere manyetik karıştırıcı (1) üzerine konumlandırılan 600 ml hacminde cam beher (3) ve ozon üretim jeneratöründen (2) oluşmaktadır.

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. BFA ölçüm yöntemi

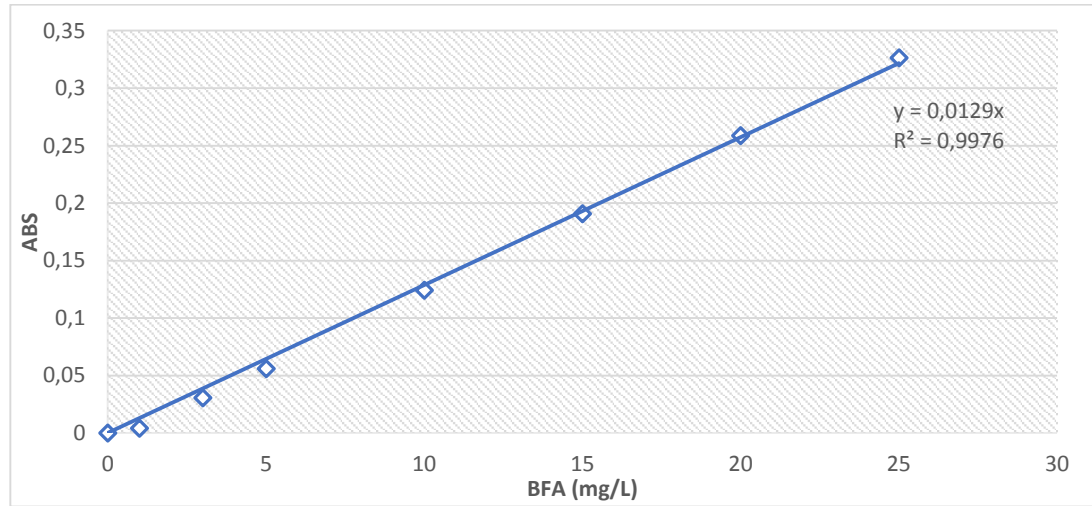
Tablo 3.1. BFA konsantrasyonuna göre ABS değerleri

BFA (mg/L)	ABS
1	0,0043
3	0,0306
5	0,0560
10	0,1244
15	0,1908
20	0,2587
25	0,3265

Laboratuvar şartlarında hazırlanmış sentetik BFA numuneleri daha önceden spektrum taraması yapılmış ve 278 nm'de pik oluştuğunu gözlemlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonları bilinen hazırlanan BFA numuneleri, 278 nm dalga boyunda UV-

spektrofotometre de okunmuştur ve ABS (absorbans) değerleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1.'deki BFA konsantrasyonları ve ABS değerleri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.5. Kalibrasyon Grafiği (BFA-ABS).

Kalibrasyon grafiğinin denklemi şu şekilde oluşmuştur;

$$y = 0,0129x \quad (3.1)$$

(Denklem 3.1) kullanılarak BFA konsantrasyon değeri;

$$BFA (mg/L) = \frac{0,0129}{ABS} \quad (3.2)$$

Şeklinde oluşmuştur.

Denklem 3.2. eşitliğini kullanarak spektrofotometrede okunan ABS değerlerine göre BFA konsantrasyonları hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada proseslerden BFA çıkış konsantrasyonları bu yöntem ile hesaplanmıştır.

BFA konsantrasyonlarına göre yüzde giderim verimi hesaplama yöntemi ise;

$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{C_{0BFA} - C_{BFA}}{C_{0BFA}} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

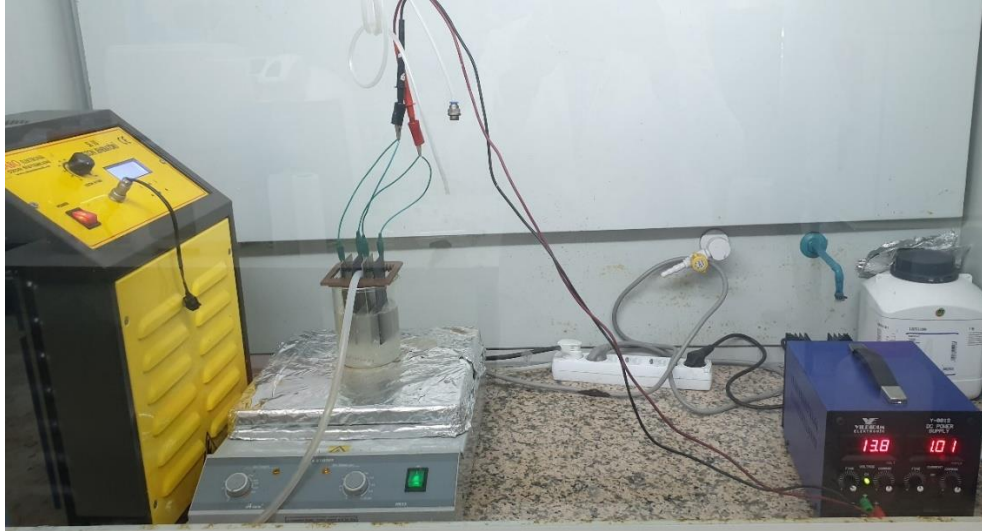
$C_{0BFA}$  = Sentetik BFA numunesi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_{BFA}$  = Prosesler sonucu giderilen BFA konsantrasyonu (mg/L)

Çalışmada (denklem 3.3) kullanılarak yüzde giderim verimleri hesaplanmıştır.

### 3.2.2. O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> prosesi

3.1.3. başlığı altında reaktör tasarımı şematik olarak gösterilen EO+O<sub>3</sub> prosesi Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. EO+O<sub>3</sub> prosesi görünümü

O<sub>3</sub> prosesi, EO+O<sub>3</sub> prosesinden farklı olarak sadece elektrooksidasyon ünitesinin (DC güç kaynağı ve elektrotlar) kaldırılmasıyla oluşturulmuştur. 600 ml cam beher olarak kullanılan reaktörde çalışmaların tamamında 400 ml ve  $C_{0BFA} = 25$  mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip numune kullanılmıştır. EO prosesinde öncelikle elektrooksidasyon için uygun elektrolit kullanılması için güç kaynağı maksimum akımda iken farklı tuzlarda çalışmalar yapılmış ve uygun iletken belirlenmiştir. Proseslerin optimum pH değerinin bulunabilmesi için farklı pH değerlerinde hazırlanan numunelerin belirli ozon dozlarında ve akım yoğunluklarında çalışmalar yapılmıştır. Daha sonrasında iki prosesin de optimum ozon dozunun belirlenmesi için



aynı çalışma koşullarında ozon dozu belirli aralıklarla arttırılarak çalışılmıştır. O<sub>3</sub> prosesinden farklı olarak EO+O<sub>3</sub> prosesinde akım yoğunluğu etkisinin tespiti için numunelerde aynı pH ve ozon dozlarında akım yoğunlukları değiştirilerek optimum akım belirlenmiştir. Son olarak iki proses için de aynı koşullarda paralel olarak süre çalışması yapılmıştır.

## BÖLÜM 4. ÇALIŞMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. İletkenlik Etkisi

Elektrooksidasyon işleminin gerçekleşebilmesi için elektrotlar arasında iletkenlik olması gerekmektedir. Elektrotlar arasında oluşacak iletkenliği sağlamak amacıyla genel olarak farklı elektrolitler kullanılabilir. Bu elektrolitler genel olarak sıvı içerisinde çözünebilen tuzlardır. Bu çalışmada 2 farklı tuz ile (sodyum sülfat ve sodyum klorür) iletkenlik denemesi yapılması amaçlanmıştır.

Elektrooksidasyon prosesi kullanılarak 25 mg/L sentetik BFA numunesinde optimum elektrolit dozajı, voltaj (V) ve akım (A) parametrelerinin elde edilmesi için iletken seçimi çalışması yapılmıştır. İletken maddeler olarak sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ) tuzları kullanılmıştır.

Güç kaynağının maksimum akımda çalıştığı ve BFA başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L olduğu deney düzeneğinde, 10 dakika reaksiyon boyunca ve 0,25-1,50 mg/L sodyum sülfat doz aralıklarında elektrooksidasyon işlemi yapılarak Tablo 4.1. elde edilmiştir.

Tablo 4.1.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tuzu ile V ve mA/cm<sup>2</sup> parametleri

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (mg/L)	V	mA/cm <sup>2</sup>
1,50	30,30	28,12
1,00	30,30	24,96
0,75	30,30	17,04
0,50	30,30	11,27
0,25	30,30	7,78

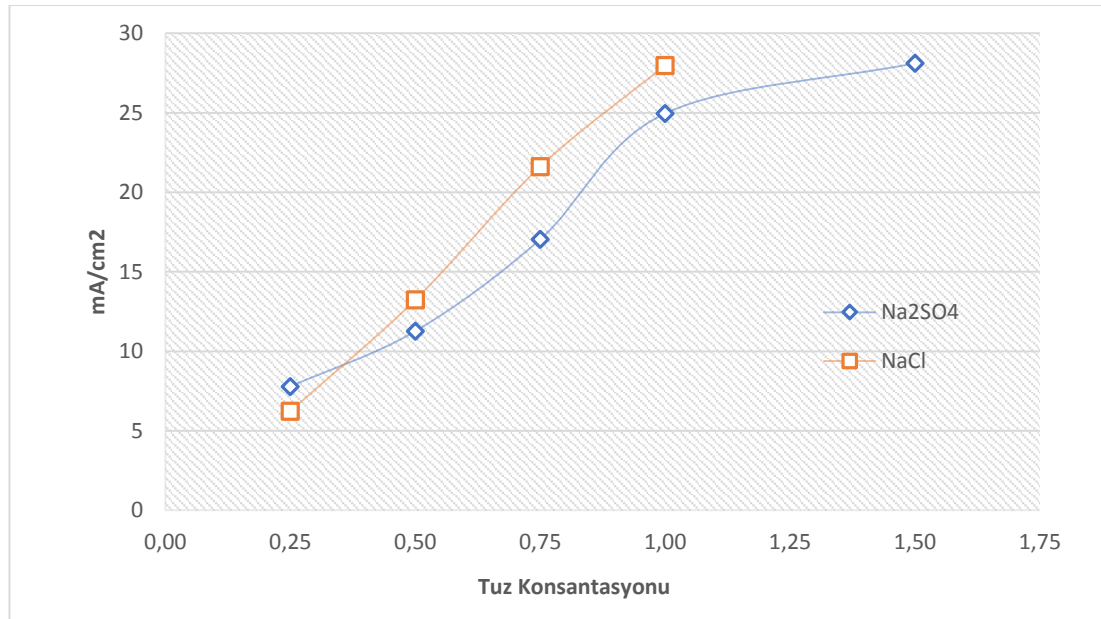
Sodyum klorür (NaCl) tuzu 0,25-1,00 mg/L doz aralıklarında kullanarak iletkenlik düzeneği aynı şartlar altında ( $C_{0BFA} = 25$  mg/L, güç kaynağında maksimum akım şiddeti ve  $t=10$  dak. reaksiyon süresi) çalışıldığında Tablo 4.2.'deki veriler elde edilmiştir.

Tablo 4.2. NaCl tuzu ile V ve mA/cm<sup>2</sup> parametleri

NaCl (mg/L)	V	mA/cm <sup>2</sup>
1,00	30,30	27,98
0,75	30,30	21,61
0,50	30,30	13,23
0,25	30,30	6,23

İletken olarak NaCl tuzu kullanıldığında 10 dakika reaksiyon süresi sonunda BFA konsantrasyonu 25 mg/L'yi geçmiş olarak ölçülmektedir. Bunun sebebi elektrotların Cl<sup>-</sup> ile reaksiyona geçip, suya renk vermesinden kaynaklanmaktadır. Bu sebepten dolayı ölçülebilen BFA konsantrasyonu fazla oluşmuştur.

Şekil 4.1.'de tuz konsantrasyonlarına göre akım yoğunluğu grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Tuz konsantrasyonu-akım yoğunluğu grafiği ( $C_{0BFA}=25$  mg/L,  $i=\max$ ,  $t=10$  dak.).

Sonuç olarak iletkenlik üzerine yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi prosese uygun olan tuz sodyum sülfat olduğu tayin edilmiştir. Kullanılmak istenen akım yoğunluğu göz önüne alındığında 0,75 mg/L sodyum sülfat tuzu ve güç kaynağında 2,5 A akım ile (11,44 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu) çalışılması uygun görülmüştür. Bundan sonraki yapılan çalışmalar 0,75 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 11,44 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ile yapılacaktır.

#### 4.2. pH'nın O<sub>3</sub> ve EO + O<sub>3</sub> Proseslerine Etkisi

Elektrooksidasyon ve ozon proseslerinin çalışma mekanizması, çözeltinin pH değerine göre artım yüzdeleri değişiklik gösterebilir. Bu yüzden pH değeri değiştikçe sentetik BFA numunesinin giderim yüzdesi de değişecektir. Bu çalışma paralel olarak iki proses için de yapılmış, pH'nın O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerine etkisini araştırmak için gerçekleştirilmiştir.

İki proste de BFA'nın C<sub>0BFA</sub>= 25 mg/L olup ozon dozu 0,9 g/L.sa olarak kullanılmıştır. Sadece O<sub>3</sub> prosesinde yapılan çalışmada 400 ml BFA çözeltisi içerisinde pH 3-9 arasındaki pH değerlerine göre 10,15,20 dakikalarda çıkan BFA konsantrasyonu ölçülüp, başlangıç konsantrasyonuna göre giderim verimi yüzdesi hesaplanmıştır.

Elektrooksidasyon ve ozon prosesi ile beraber yapılan çalışmada 400 ml BFA çözeltisinde 0,75 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu kullanılmıştır. C<sub>0BFA</sub>=25 mg/L, Ozon dozu yine 0,9 g/L.sa kullanılmış olup, akım yoğunluğu(i)= 11,44 mA/cm<sup>2</sup> olarak sabitlenmiştir. pH'nın 3-9 arasındaki değerlerde 10,15,20 dakikalardaki BFA konsantrasyonlarına göre giderim verimleri hesaplanıp Tablo 4.3. oluşturulmuştur.

Tablo 4.3. pH'nın O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi (C<sub>0BFA</sub>= 25 mg/L, ozon dozu=0,9 g/L.sa, i= 11,44 mA/cm<sup>2</sup>).

pH	Süre (dak.)	O <sub>3</sub>		EO+O <sub>3</sub>	
		BFA (mg/L)	%	BFA (mg/L)	%
pH=3	10	22,47	10,12	22,26	10,98
	15	19,70	21,20	19,77	20,94
	20	16,12	35,53	15,30	38,82
pH=5	10	20,10	19,61	19,60	21,59
	15	15,73	37,09	15,16	39,38
	20	11,09	55,64	10,58	57,68
pH=7	10	20,25	19,01	15,14	20,34
	15	16,19	35,23	21,55	38,83
	20	13,66	45,36	19,36	57,32
pH=9	10	20,40	18,40	20,21	19,16
	15	15,40	38,42	16,03	35,89
	20	12,28	50,87	11,98	52,08

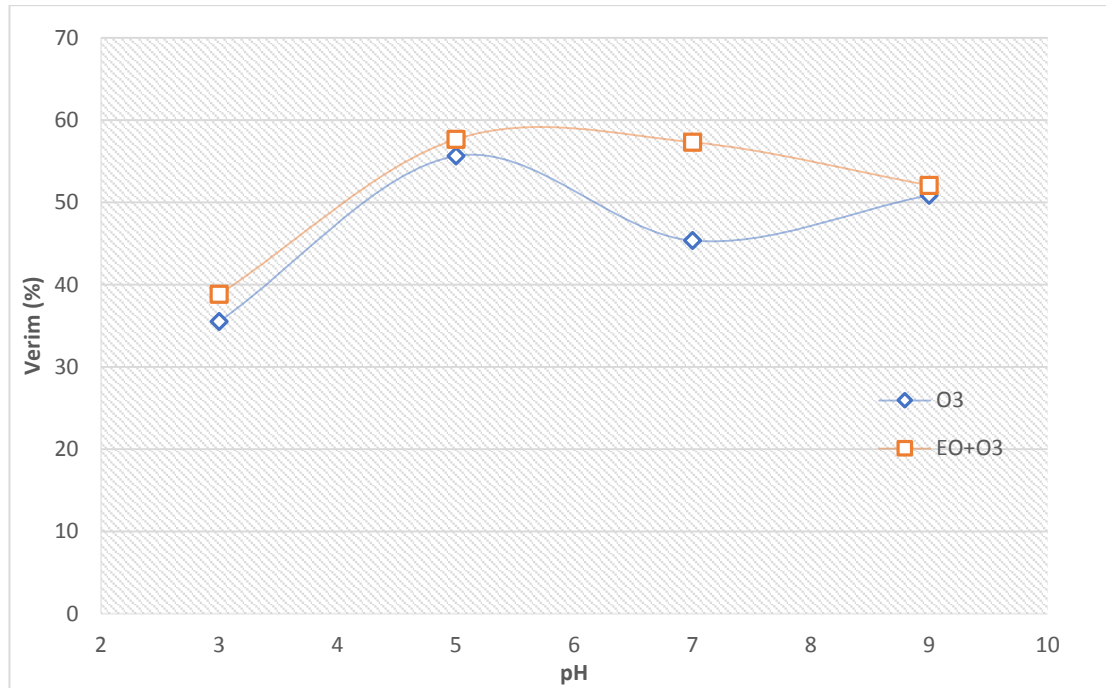
Tablo 4.3.'de verilen veriler analiz edildiğinde sadece ozon prosesinin, sentetik BFA numunesinin pH değeri yükseldikçe veriminde arttığı görülmüştür. Yapılan literatür araştırmalarında bazı yazarlar BFA'nın pH 2, 7, 12, de ki giderimlerinin pH değerinden bağımsız olarak değişebileceğini bildirmiştir (Lee ve ark., 2003). Hatta daha çok alkali koşullar altında (pH=12) de hidroksil iyonların baskın olan beklendiğinde bile giderim oranının değişmediğini belirtmiştir.

Garoma ve Matsumoto 2009 da yaptığı çalışmada ise başlangıç konsantrasyonu 8 mg/L olan diyonize su ile elde edilmiş sentetik BFA numunesine, 2,2 mg/L ozon dozu ile giderim verimi araştırması yapmıştır. Araştırmada pH'a göre farklı verimler elde edilmiştir. 14 dakikalık ozonlama süresi için, artan pH değerlerine göre artan bir giderim elde etmiştir. pH 2, 5 ve 7 de sırasıyla %53, %79, %92 BFA giderimi elde etmiştir. Ayrıca yazarlar yüksek pH'larda (10≤) giderim veriminin düştüğünü bildirmiştir (Garoma ve Matsumoto, 2009). Gültekin ve arkadaşlarının 2009'da C<sub>0BFA</sub>=10 mg/L yaptıkları çalışmada ise ozon dozunu 4,05 mg/dak kullanarak pH 3-

6- 11'de sırasıyla %17- %12- %35 verim elde ettiklerini bildirmişlerdir (Gültekin ve ark., 2009).

Muruganatham ve arkadaşları (2008), BFA numunesini anodik oksidasyon yöntemi ile mineralizasyonunu gerçekleştirmek üzere birtakım çalışmalar yapmıştır. BDD elektotları vasıtasıyla  $C_{O_{BFA}}=20$  mg/L,  $i=37,5$  mAcm<sup>2</sup> ve 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu kullanarak t=360 dak.'da pH= 2- 6- 10 için TOK giderim verimleri %76- %92- %86 olarak bulmuşlardır (Muruganatham ve ark., 2008).

Şekil 4.2.'de pH'nın 20 dakikada pH-verim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.2. pH-verim grafiği (t=20 dak,  $C_{O_{BFA}}= 25$  mg/L, ozon dozu=0,9 g/L.sa,  $i= 11,44$  mA/cm<sup>2</sup>).

Yapılan çalışmalarla elde edilen bulgular 20. dakikada pH'nın O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerine etkisine göre pH-verim grafiği çizildiğinde (Şekil 4.2.), giderim veriminin maksimum olduğu pH 7 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca grafikte görüldüğü üzere elektrooksidasyon ve ozon prosesleri beraber kullanıldığında sadece ozon prosesinin giderim verimine göre daha fazla verim elde ettiği görülmüştür.

Yapılan çalışmada ve literatür araştırmasına göre pH'nın O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerinde düşük pH'larda proses verimi az olduğu gözlemlendi. pH değeri yükseldikçe veriminde yükseldiği tespit edilmiş olup pH 7'de en iyi verim gözlemlenmiştir.

### 4.3. Ozon Dozunun O<sub>3</sub> ve EO + O<sub>3</sub> Proseslerine Etkisi

Elektrooksidasyon ve ozon prosesleri ve sadece ozonlama sisteminin önemli parametresinden biri de sisteme uygulanan ozon dozudur. Bu yüzden ozon dozu değeri değiştikçe ona bağlı olarak BFA giderim verimi de değişiklik gösterecektir. Sentetik BFA numunesine uygulanan farklı ozon dozlarında BFA'nın sistemden çıkış konsantrasyonu ve giderim yüzde verimi bulunması amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir.

İki proste de BFA başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L olarak hazırlanmış BFA numunesinin pH 7'de çalışılmıştır. Sadece ozonlama yapılan proste 400 mL numune kullanılmış olup 10-25 dakikalar arasında ozon dozu uygulamasına göre oluşan konsantrasyonlar ölçülmüştür. Ozon dozajları 0,3-1,5 g/L.sa aralığında her iki prose de uygulanmıştır.

EO+O<sub>3</sub> prosesinde aynı şartlar altında (pH=7, C<sub>0BFA</sub>=25 mg/L, 400 ml numune) olup elektrooksidasyon için gereken akım yoğunluğu 11,44 mA/cm<sup>2</sup> olarak kullanılmıştır. Prose elektrolit olarak 0,75 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmiştir. 0,3-1,5 g/L.sa ozon dozu aralığına göre 10-25 dakikalarda BFA'nın konsantrasyonu ölçülüp yüzde giderim verimleri bulunmuştur.

Her iki prosesin BFA çıkış konsantrasyonları ve yüzde verimleri Tablo 4.4.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Ozon dozunun O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi (pH=7, C<sub>0BFA</sub>=25 mg/L, i=11,44 mA/cm<sup>2</sup>).

		O <sub>3</sub>		EO+O <sub>3</sub>	
O <sub>3</sub> (g/L.sa)	Süre (dak.)	BFA (mg/L)	%	BFA (mg/L)	%
0,3	10	24,09	3,63	23,99	4,03
	15	23,63	5,50	23,45	6,21
	20	22,25	11,01	22,05	11,80
	25	20,25	19,02	19,72	21,11
0,6	10	22,68	9,29	22,42	10,31
	15	20,92	16,31	20,39	18,43
	20	18,74	25,06	17,66	29,37
	25	16,13	35,47	15,16	39,37
0,9	10	20,25	19,01	19,92	20,34
	15	16,19	35,23	15,29	38,83
	20	13,66	45,36	10,67	57,32
	25	8,14	67,45	5,98	76,08
1,2	10	19,28	22,86	18,66	25,38
	15	14,58	41,67	13,23	47,09
	20	9,50	61,98	7,80	68,80
	25	5,75	77,01	4,05	83,79
1,5	10	13,95	44,20	12,66	49,37
	15	8,54	65,84	6,33	74,68
	20	4,66	81,38	2,27	90,93
	25	4,03	83,90	1,56	93,75

Tablo 4.4'de elde edilen bulgulara dayanarak ozon dozunun O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerinin giderim verimine etkisi net olarak görülmektedir. Ozon dozunun miktarı ve reaksiyon süreleri arttıkça her iki prosesinde giderim verimi artmakta olduğu gözükmemektedir. İki prosesinde BFA giderim verim yüzdesi en yüksek 25. dakikalarda sağlanmıştır.

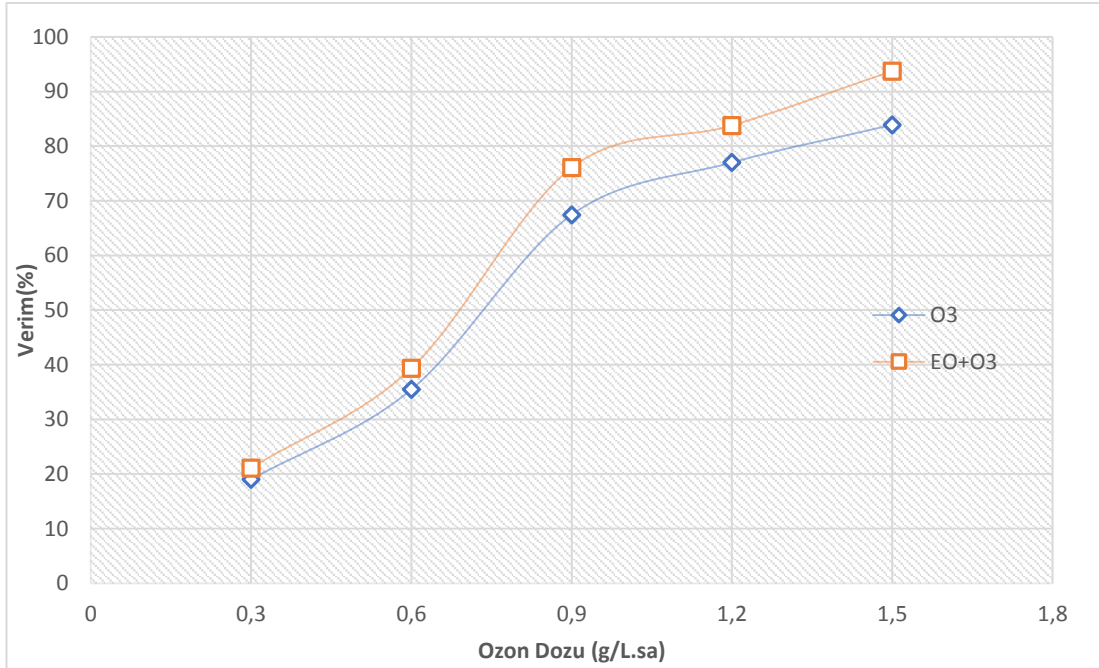
O<sub>3</sub> dozu ve BFA arasında belli bir stokiyometrik oran olmadığı daha önce yapılan bazı çalışmalarda bildirilmiştir. Çünkü O<sub>3</sub>/BFA oranı çalışmaların gerçekleşme parametlerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Mesela Irmak ve arkadaşlarının



2005 yılında gerçekleştirdiği çalışmada hazırlanan sentetik BFA çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 22,8 mg/L olup pH 6,5 kullanmıştır. Ozonlama süresi olarak 80 dakikayı tercih etmiş ve ozon dozunun  $8,96 \times 10^{-1}$  g/L sa kullanmıştır. 80 dakikanın sonunda 1 mol BFA numunesinin tamamen gidermek için gereken ozon dozunun 14,94 mol olarak bildirmiştir (Irmak ve ark., 2005).

Daha farklı olarak Lee ve arkadaşlarının (2003) çalışmasında başlangıç konsantrasyonu 10-60 mg/L olan BFA numunesinin, yüzde yüz giderim sağlamak koşulu ile 1 mol BFA için 1,5-1,8 arasında değişiklik gösteren mol değerleri görmüşlerdir (Lee ve ark., 2003). Garoma ve Matsumoto (2009) yaptıkları çalışmada ise 8 mg/L başlangıç konsantrasyonunda BFA çözeltisinin giderimi için kullandığı ozon dozları 1,4 – 2,2 – 5,1 mg/L'dir. BFA molü başına  $4,5 \times 10^{-4}$ ,  $6,3 \times 10^{-4}$ ,  $8,5 \times 10^{-3}$  mol ozon dozu kullanarak 5,8 – 7,4 – 1,0 mol ozon tükettiğini bildirmişlerdir. Önceki çalışmalarda hesaplanan  $O_3$ /BFA oran arasındaki farkların çeşitli parametreler tarafından kaynaklanmaktadır. BFA başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık, çözelti karakterizasyonu, ozon dozu gibi parametrelerin farklılığına bağlanabilir (Umar ve ark., 2013).

Ayrıca, yapılan çalışmada görüleceği gibi  $O_3$  ve  $EO+O_3$  prosesinin sadece  $O_3$  prosesine göre daha fazla BFA giderimi yaptığı tespit edilmiştir. Şekil 4.3.'de 25. dakikada ozon dozu-verim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.3. Ozon dozu-verim grafiği (t= 25 dak., pH=7, C<sub>0</sub>BFA=25 mg/L, i=11,44 mA/cm<sup>2</sup>).

Şekil 4.3.'de görüldüğü üzere 25. dakikada 1,5 g/L.sa ozon dozu kullanarak EO+O<sub>3</sub> prosesinin giderim verimi %93,75 olarak hesaplanmıştır. Yine aynı dakikada sadece O<sub>3</sub> prosesinin 1,5 g/L.sa ozon dozunda giderim verimi %83,90 da kalmıştır. Bu sonuçtan görüleceği üzere kullanılan her ozon dozunda ikili proses daha iyi verim sağlamış olup ozon dozunun 0,9 g/L.sa olarak kullanıldığında 25 dakikada BFA konsantrasyonunun %76,08 si giderilmiş olmaktadır. Aynı şekilde reaksiyon süresi uzadığında EO prosesinin verimi de arttığı gözlemlenmiştir.

#### 4.4. Akım Yoğunluğunun EO+O<sub>3</sub> Prosesine Etkisi

Elektrooksidasyon prosesinin giderim verimini etkileyen en büyük faktörlerden biri de akım yoğunluğudur. Bu yüzden EO+O<sub>3</sub> prosesi ile BFA giderimi yapılırken verimini etkileyen parametrelerden akım yoğunluğu çalışması yapılmıştır. Bu çalışma 2,28-13,73 mA/cm<sup>2</sup> aralığındaki akım yoğunluklarında, başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L olan BFA çözeltisinin EO+O<sub>3</sub> prosesinde giderim verimi üzerine yapılmıştır. Elektrolit olarak 0,75 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmış olup sisteme verilen ozon dozu 1,5 g/L.sa olarak ayarlanmıştır. 400 ml BFA numunesine (25 mg/L) 10,15,20,25 dakikalarda konsantrasyon ölçüm işlemi gerçekleştirilip, prosesin

yüzde giderim verimi hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında oluşan konsantrasyon ve yüzde giderim verimleri Tablo 4.5’de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Akım yoğunluğunun EO+O<sub>3</sub> proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi (pH=7, C<sub>0BFA</sub>=25 mg/L).

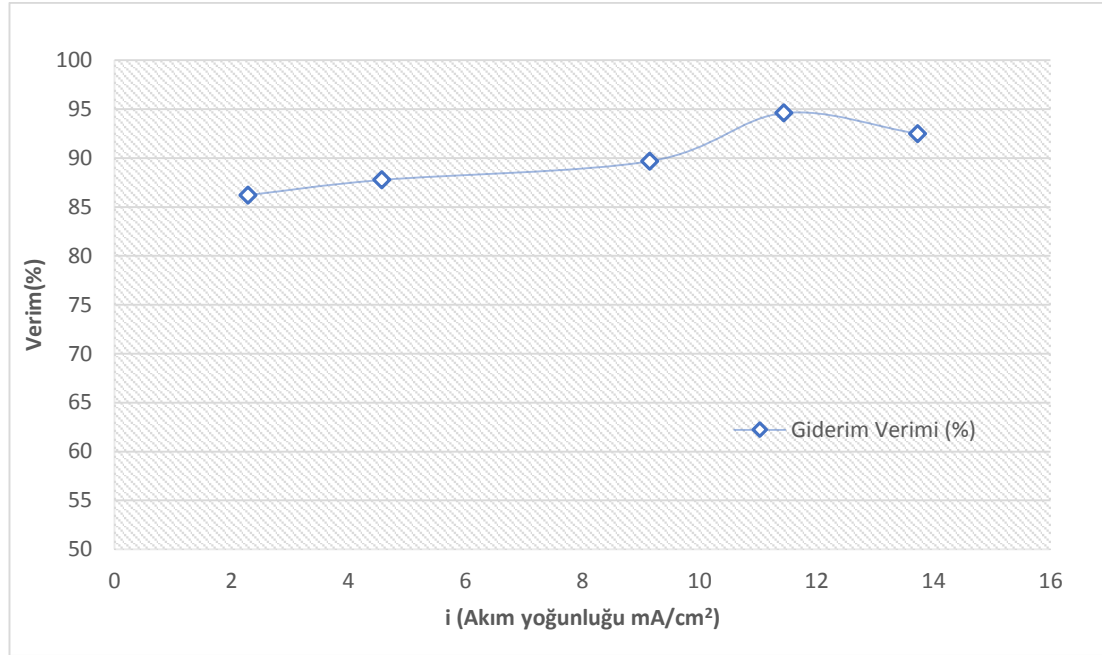
Akım Yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	Süre (dak.)	BFA (mg/L)	%
2,28	10	15,77	36,93
	15	12,03	51,90
	20	5,57	77,71
	25	3,45	86,21
4,57	10	14,85	40,59
	15	7,02	71,94
	20	4,11	83,58
	25	3,06	87,76
9,15	10	13,94	44,24
	15	6,79	72,86
	20	3,47	86,13
	25	2,58	89,67
11,44	10	13,74	45,04
	15	6,23	75,07
	20	2,56	89,78
	25	1,35	94,59
13,73	10	8,11	67,56
	15	3,23	87,08
	20	2,25	90,99
	25	1,88	92,49

Tablo 4.5.’de gösterilen veriler incelendiğinde, akım yoğunluğundaki değişiklikler BFA parçalanmasında etki göstermiştir. Akım yoğunluğunun artması prosesin daha verimli çalışmasında rol oynamıştır. Akım yoğunluğunun artması prosesin 10 ila 20 dakikaları arasında gözle görülür bir fark sağlamıştır.

Sulu BFA çözeltisini BDD elektrotları kullanarak mineralizasyonu için gerçekleştirilen çalışmada ise, başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan BFA

numunesinde pH 6 da 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu kullanarak 360 dakika reaksiyon süresi boyunca akım yoğunluğunun TOK giderim verimi üzerine çalışması gerçekleştirilmiştir. 14,28- 25- 37,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yüzde giderim verimleri %50- %62- %92 şeklinde oluşmuştur (Muruganantham ve ark., 2008).

Şekil 4.4.'de akım yoğunluğunun zaman-verim grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.4. Akım yoğunluğu-verim grafiği (t=25dak., C<sub>OBFA</sub>=25 mg/L, ozon dozu= 1,5g/L.sa).

Şekil 4.4.'den anlaşılacağı üzere 10. dakikalardaki giderim farkları 25. dakikalara ulaştığında azalmaktadır. Yani elektrooksidasyon prosesi tek başına numuneyi ilk on dakika içerisinde BFA parçalanmasını yüksek bir şekilde yapmaktadır.

#### 4.5. Reaksiyon Süresinin O<sub>3</sub> ve EO + O<sub>3</sub> Proseslerine Etkisi

Her iki proses için pH, akım yoğunluğu çalışmasında ve EO+O<sub>3</sub> prosesinde akım yoğunluğu etkisi çalışmaları yapılırken süreler göre konsantrasyon ve giderim verimleri tablosu oluşturulmuştur. Bu çalışmada ise optimum değerler kullanılarak iki prosesinde süre çalışması gerçekleştirilmiştir.

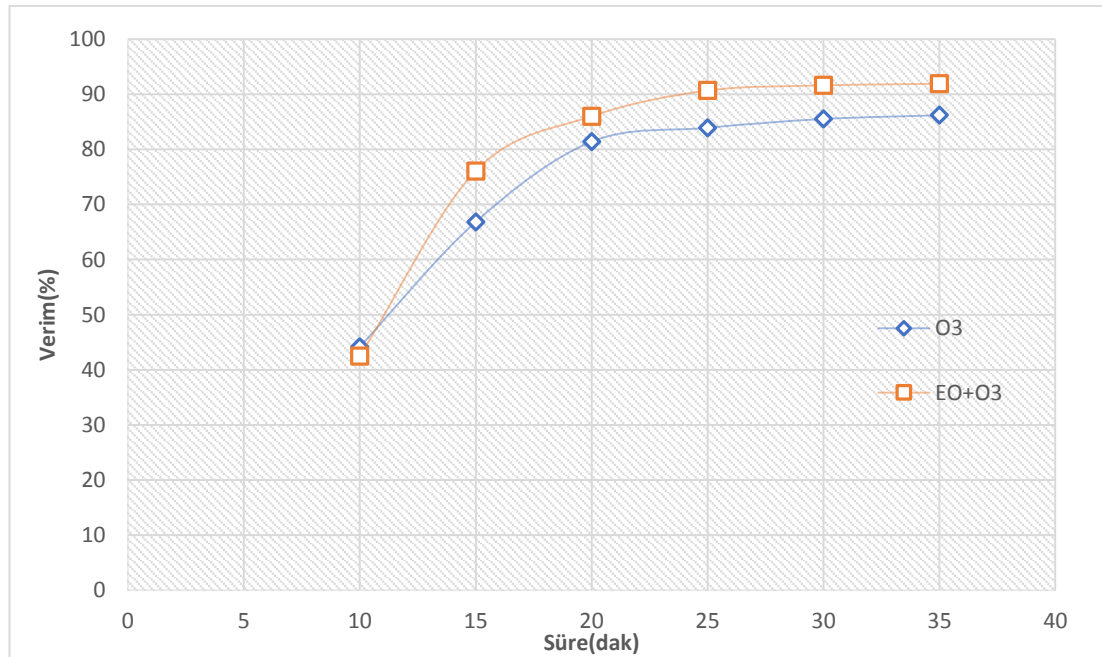
EO+O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub> proseslerinde C<sub>OBFA</sub>= 25 mg/L, pH=7 ve ozon dozu miktarı 1,5 g/L.sa olmak koşulu ile EO+O<sub>3</sub> prosesinde 0,75 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu ve i=4,57 mA/cm<sup>2</sup> akım

yoğunluğu ile çalışılmıştır. Proseslerde oluşan BFA çıkış konsantrasyonu ve yüzde giderim verimleri Tablo 4.6.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Reaksiyon süresinin O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerine göre konsantrasyon ve verimi (C<sub>0BFA</sub>= 25 mg/L, pH=7, i=4,57 mA/cm<sup>2</sup>, ozon dozu 1,5 g/L.sa).

Süre (dak.)	O <sub>3</sub>		EO+O <sub>3</sub>	
	BFA (mg/L)	%	BFA (mg/L)	%
10	13,95	44,19	14,26	42,50
15	8,29	66,84	5,97	76,08
20	4,65	81,38	3,49	86,02
25	4,02	83,92	2,33	90,68
30	3,62	85,52	2,09	91,61
35	3,45	86,20	2,02	91,92

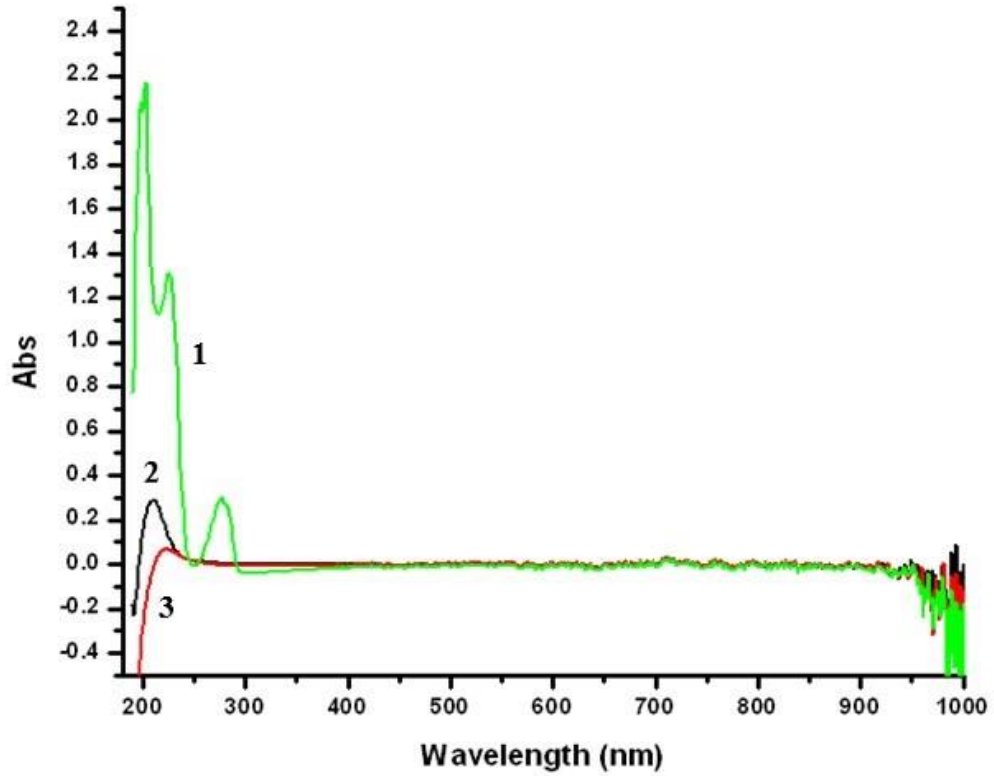
Tablo 4.6.'daki veriler incelendiğinde EO+O<sub>3</sub> prosesinde 25. dakikada ulaşılan %90'lık giderim verimi 30. ve 35. dakikalarda ilk 25. dakikaya göre çok fazla değişiklik göstermeyip sabit bir şekilde kalmıştır. Aynı şekilde O<sub>3</sub> prosesinde 25. dakikada ulaşılan %85'lik verim 30. ve 35. dakikalarda sabit bir trend göstermiştir. Şekil 4.5.'de reaksiyon süresinin değişiminin O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerine göre süre-verim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Süre değişiminin O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerine göre süre-verim grafiği (C<sub>0BFA</sub>= 25 mg/L, pH=7, i=4,57 mA/cm<sup>2</sup>, ozon dozu 1,5 g/L.sa).

#### 4.6. O<sub>3</sub> ve EO + O<sub>3</sub> Proseslerinde Yan Ürün Oluşumu

Sentetik BFA numunesinin O<sub>3</sub> ve EO + O<sub>3</sub> prosesleri ile giderim yapıldıktan sonra oluşan yan ürünleri görüntülemek amacı ile spektrum taraması yapılmıştır. 190-1100 nm dalga boyları ile yapılan tarama Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Spektrum taraması dalga boyu-abs grafiği

Burada;

1= Sentetik BFA numunesi ( $C_{\text{OBFA}}=25$  mg/L)

2= O<sub>3</sub> prosesi giderimi ile oluşan numune ( $C_{\text{OBFA}}=25$  mg/L,  $t= 35$  dak., ozon dozu= 1,5 mg/L.sa, pH=7)

3= EO+O<sub>3</sub> prosesi giderimi ile oluşan numune ( $C_{\text{OBFA}}=25$  mg/L,  $t= 35$  dak.,  $i=4,57$  mA/cm<sup>2</sup>, ozon dozu= 1,5 mg/L.sa, pH=7)

Spektrum taraması sonucu oluşan dalga boyu-absorbans grafiği incelendiğinde, Grafik üzerinde 278 nm dalga boyunda görüldüğü gibi parçalanma EO+O<sub>3</sub>> O<sub>3</sub> şeklinde gerçekleşmiştir. O<sub>3</sub> ve EO+O<sub>3</sub> proseslerinin her ikisinde de BFA giderimi sonucunda oluşan numunelerinde yan ürün gözlenmemiştir.

#### 4.7. Proseslerin Kinetik Açıdan İncelenmesi

Tez çalışmasında farklı kinetik modeller incelenmiştir. Her iki proses için de uygulanan kinetik hesapları 1.mertebe (denklem 4.1), 2.mertebe (denklem 4.2), ve pseudo 2.mertebe (denklem 4.3) modellerinde hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \text{ (Rajeshwar ve ark., 2008)} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \text{ (Rajeshwar ve ark., 2008)} \quad (4.2)$$

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 \cdot C_e^2} + \frac{1}{C_e} \cdot t \text{ (Özacar ve Şengil, 2004)} \quad (4.3)$$

Burada;

C<sub>0</sub> = BFA başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C = BFA çıkış konsantrasyonu (mg/L)

k = ortalama kütle taşınımı katsayısı (1/dak)

t = proses süresini (dak)

C<sub>e</sub> = Konsantrasyon katsayısı (mg/L)

k<sub>2</sub> = hız sabiti (L /mg.dak)

##### 4.7.1. O<sub>3</sub> prosesinin kinetik hesaplaması

25 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip sentetik BFA numunesinin O<sub>3</sub> prosesi uygulayarak elde edilen BFA konsantrasyonlarına göre, farklı tip kinetik modeller incelenmiştir. Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere O<sub>3</sub> prosesinin kinetiğini elde eden en elverişli model korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) 0,926 olarak gözüken ikinci mertebe denklemi olarak bulunmuştur ve denklem 4.2. kullanılarak ikinci mertebe denklemi hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. O<sub>3</sub> prosesinin kinetik modellere göre R<sup>2</sup> ve k değerleri

<b>Kinetik model</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k</b>
<b>1. mertebe</b>	0,851	0,0550
<b>2. mertebe</b>	0,924	0,0091
<b>Pseudo 2. mertebe</b>	0,752	0,0171

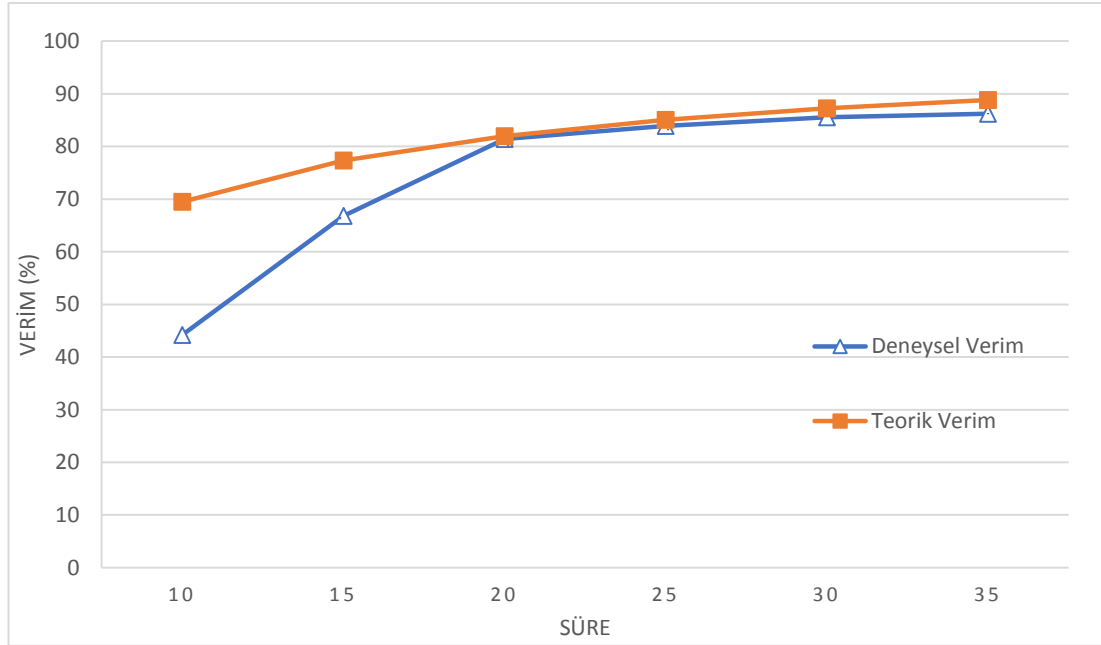
$(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0})$  ve t değerleri ile ikinci mertebe kinetik grafiğinden elde edilen veriler ile teorik olarak BFA çıkış konsantrasyonu değeri ve yüzde giderim verimleri hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan ve deneysel veriler Tablo 4.8.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.8. O<sub>3</sub> prosesinde 2.mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA konsantrasyonu ve deneysel veriler

	<b>Deneysel</b>	<b>Teorik</b>	<b>Deneysel</b>	<b>Teorik</b>
<b>Süre (dak.)</b>	<b>BFA (mg/L)</b>	<b>BFA (mg/L)</b>	<b>% BFA</b>	<b>% BFA</b>
<b>10</b>	13,95	6,45	44,20	74,19
<b>15</b>	8,29	4,71	66,84	81,18
<b>20</b>	4,65	3,70	81,40	85,19
<b>25</b>	4,02	3,05	83,92	87,79
<b>30</b>	3,39	2,60	86,44	89,61
<b>35</b>	2,76	2,26	88,96	90,96

Şekil 4.7.'de O<sub>3</sub> prosesinde ikinci mertebe kinetiği ile hesaplanan teorik giderim ile deneysel giderim arasında, 10. ve 20. dakikalar içerisinde aradaki farkın kapandığı gözlemlenmiş olup, 20. dakikadan sonra yaklaşık aynı trend ile artış meydana geldiği görülmektedir.





Şekil.4.7. O<sub>3</sub> prosesinde deneysel ve ikinci derece mertebe kinetiğinden hesaplanan teorik BFA giderim verimleri

#### 4.6.2. EO+ O<sub>3</sub> prosesinin kinetik hesaplaması

25 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip sentetik BFA numunesinin EO+O<sub>3</sub> prosesi uygulayarak elde edilen BFA konsantrasyonlarına göre, farklı tip kinetik modeller incelenmiştir. Tablo 4.9.'da görüldüğü üzere EO+O<sub>3</sub> prosesinin kinetiğini elde eden en elverişli model korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,947 olarak gözükken ikinci mertebe denklemi olarak bulunmuştur.

Denklem (4.2.) kullanılarak ikinci mertebe denklemi hesaplanmıştır.

Tablo 4.9. EO+O<sub>3</sub> prosesinin kinetik modellere göre  $R^2$  ve k değerleri

Kinetik Model	$R^2$	k
1. mertebe	0,858	0,076
2. mertebe	0,947	0,018
Pseudo 2. mertebe	0,689	0,017

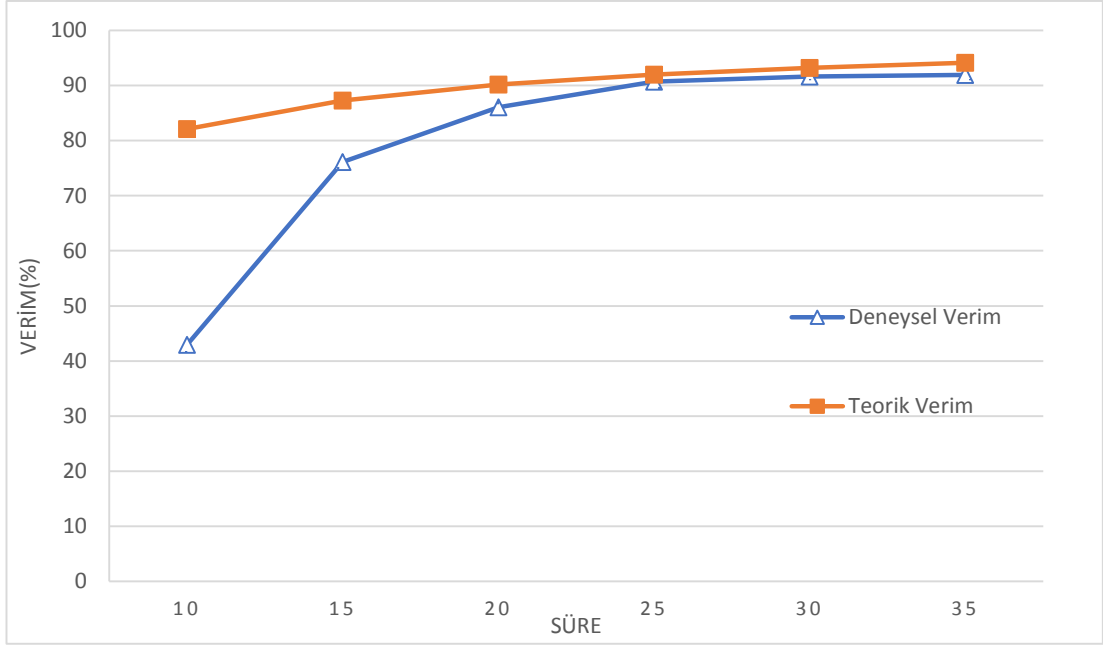
$\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right)$  ve t değerleri ile ikinci mertebe kinetik grafiğinden elde edilen veriler ile teorik olarak BFA çıkış konsantrasyonu değeri ve yüzde giderim verimleri

hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan ve deneysel veriler Tablo 4.10.'da gösterilmektedir.

Tablo 4.10. EO+O<sub>3</sub> prosesinde 2.mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA konsantrasyonu ve deneysel veriler

	<b>Deneysel</b>	<b>Teorik</b>	<b>Deneysel</b>	<b>Teorik</b>
<b>Süre (dak.)</b>	<b>BFA (mg/L)</b>	<b>BFA (mg/L)</b>	<b>% BFA</b>	<b>% BFA</b>
<b>10</b>	14,26	4,48	42,96	82,08
<b>15</b>	5,97	3,18	76,12	87,28
<b>20</b>	3,49	2,46	86,04	90,16
<b>25</b>	2,33	2,01	90,68	91,96
<b>30</b>	2,09	1,70	91,64	93,20
<b>35</b>	2,02	1,47	91,92	94,12

Şekil 4.8.'de O<sub>3</sub> prosesinde olduğu gibi, EO+O<sub>3</sub> prosesinde de en uygun olan ikinci mertebe kinetik modelindeki teorik ve deneysel giderim verimleri görülmektedir kısmen aynı şekilde trend oluşturmuş olup iki farklı proses arasında değer olarak farklar mevcuttur. EO+O<sub>3</sub> prosesinde ikinci mertebe kinetiği ile hesaplanan teorik giderim ile deneysel giderim arasında, 10. ve 20. dakikalar içerisinde aradaki farkın kapandığı gözlemlenmiş olup, 25. dakikadan sonra yaklaşık aynı trend ile artış meydana geldiği görülmektedir.



Şekil.4.8. EO+O<sub>3</sub> prosesinde deneysel ve ikinci derece merteye kinetiğinden hesaplanan teorik BFA giderim verimleri

## BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bisfenol A toksik maddesi, evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında, katı atık depolama sahası sızıntı sularında, yüzeysel kaynaklarda ve en önemlisi gündelik olarak kullandığımız birçok eşya ve materyalde kullanılmaktadır. Dünya’da AB ülkeleri ve Türkiye’de farklı materyallerin yapımında kullanılmaması üzere bazı kısıtlamalar getirilmiştir. Bisfenol A biyolojik ve ileri oksidasyon işlemleri ile giderildiği literatürde olup, bu tez çalışmasında ise Bisfenol A bileşiğinin elektrokimyasal yöntemler ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Laboratuvarda hazırlanan BFA numunesinde elektrooksidasyon ve ozon prosesleri ile birlikte çalışıldığında optimum koşullarda %90-%95 civarlarında giderme yüzdesi ulaşılmıştır. Aynı zamanda paralel bir şekilde yürütülen sadece ozon prosesinde optimum koşullarda elektrooksidasyon ve ozon prosesinin beraber kullanıldığı yöntemden az giderim verimleri oluşturmuş ve %86-%89 aralığında kalmıştır. İki proste de optimum pH değeri 7 olduğu belirlenmiştir. Elektrooksidasyon prosesinde farklı akım yoğunluklarında çalışıldı ve optimum akım yoğunluğunun 4,57 mA/cm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Her iki prosesinde ozon dozundan fazlaca etkilendiği kanıtlandı ve en yüksek verim 1,5 g/L.sa olarak bulunmuştur. Sonuç olarak iki prosesin de Bisfenol A giderimi yaptığı ve EO+O<sub>3</sub> prosesinin O<sub>3</sub> prosesine göre daha çok verim edilmiştir.

Daha yüksek verimler elde edilebilmesi için; elektrooksidasyon prosesinde kullanılan elektrot tipi, oksidasyon seviyesi daha yüksek elektrotlar kullanılarak (örneğin; bor katkılı elmas anotu) daha kısa sürede daha fazla oksidasyon yapılabileceği için giderme verimi yüksek olacaktır. İleri oksidasyon prosesleri UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (fenton) gibi yöntemler kullanılarak BFA numunesinin içerisinde daha çok parçalanma gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Akyüz, S. Yarat, A. Egil, E. 2011. Bisfenol-A İçerikli Dental Materyallere Güncel Yaklaşım. *Müşbed* 1(3), 190-195.
- Alvares, A.B., Diaper, C., Parsons, S.A., 2001. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review. *Environ. Technol.* 22:409–427.
- Amini, A.M. 2017. Bisfenol-a'nın kontaminasyonu ve risk etmenleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Andrade L.S. Augusto L., Ruotolo M. 2007. On the performance of Fe and Fe, F doped TiPt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater, *Chemosphere*, 66:2035-2043.
- Arargüç, E.C. 2018. Atık aktif çamurun elektrooksidasyon yöntemi ile ön arıtımının incelenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri Bilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Balcı, B. 2014. Atıksulardan bisfenol-a gideriminde biyotik ve abiyotik süreçlerin araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Battal D. 2012. Mersin ilinde yaşayan bireylerdeki bisfenol a düzeyinin belirlenmesi. Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Toksikoloji Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Beltrán, F.J., 2004. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Treatment Systems. Lewis Publ., Florida.
- Bertanza, G. Pedrazzani, R., Dal Grande, M., Papa, M., Zambarda, V., Montani, C., Steimberg, N., Mazzoleni, G., Di Lorenzo, D. 2011. Effect of biological and chemical oxidation on the removal of estrogenic compounds (NP and BPA) from wastewater: an integrated assessment procedure. *Water Res.* 45, 2473–2484.
- Broséus, R., Vincent, S., Aboulfadl, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., Prévost, M. 2009. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Res.* 43:4707–4717.

- Cao, Xl., Dufresne G, Belisle S, Clement G, Falicki M, Beraldin F, Rulibikiye A. 2008. Levels of bisphenol A in canned liquid infant Formula products in canada and dietary intake estimates. *J Agric Food Chem.*, 56(17):7919-7924.
- Chen G. 2004. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38:11-41.
- Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Park, K.J. 2006. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean J. Chem. Eng.* 23:399–408.
- Deborde, M. Rabouan, S., Duguet, J.P., Legube, B. 2005. Kinetics of aqueous ozoneinduced oxidation of some endocrine disruptors. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6086–6092.
- Deborde, M. Rabouan, S., Mazellier, P., Duguet, J.-P., Legube, B. 2008. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water Res.* 42:4299–4308.
- Dodds, E.C. Lawson, W. 1938. Molecular structure in relation to oestrogenic activity. Compounds without a phenanthrene nucleus. *Proc. R. Soc. Lon. B.* 125:222–232.
- Edginton A.N. Ritter, R. 2009. Predicting Plasma Concentrations of Bisphenol A in Children Younger Than 2 Years of Age after Typical Feeding Schedules, using a Physiologically Based Toxicokinetic Model. *Environmental Health Perspectives*, 117(4):645-652.
- Fil, B.A., 2014. Antep fistığı işleme atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Fürhacker, M. Scharf, S., Weber, H. 2000. Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere* 41(5):751–756.
- Fürhacker, M., 2003. Bisphenol A emission factors from industrial sources and eliminationrates in a sewage treatment plant. *Water Sci. Technol.* 47 (10):117–122.
- Garoma, T., Matsumoto, S. 2009. Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* 167:1185–1191.
- Geens, T. Goeyens, L., Covaci, A. 2011. Are potential sources for human exposure to bisphenol-A overlooked?. *Int J. Hyg. Environ. Health*, 214(5):339-347.
- Gültekin, I., Marov, V., Ince, N.H., 2009. Degradation of bisphenol-A by ozonation. *J. Adv. Oxid. Technol.* 12, 242-248.

- Ihara I., Kanamura K., Shimada E. 2004. High gradient magnetic separation combined with electrocoagulation and electrochemical oxidation for the treatment of landfill leachate. *Transactions On Applied Superconductivity*, 14-2:1558-1560.
- İlhan F. Kurt U., Apaydın Ö., Arslankaya E., Gönüllü M.T., 2007. Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması. *Türkey 2007 AB Sürecindeki Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Semp.*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 11 Ağustos.
- Inoue, H., Tsuruta, A., Kudo, S., Ishi, T., Fukushima, Y., Iwano, H., Yokota, H., Kato, S. 2004. Bisphenol A glucuronidation and excretion in liver of pregnant and nonpregnant female rats. *Drug Metab Dispos*, 33:55–59.
- Irmak, S., Erbatur, O., Akgerman, A., 2005. Degradation of 17[beta]-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J. Hazard. Mater.* 126:54–62.
- Jiao, F.R. Jiao, X.J. Sun, Z.T. Pang. 2008. Production and Market Analysis of Bisphenol A. *Chem Ind.*, 26 (9):21–33.
- Kang, J.H., Katayama, Y., Kondo, F. 2006. Biodegradation or metabolism of bisphenol A: From microorganisms to mammals. *Toxicology*, 217:81-90
- Keykavoos, R. Mankidy R., Ma, H., Jones P., Soltan J. 2013. Mineralization of bisphenol A by catalytic ozonation over alumina. *Separation and Purification Technology* 107:310–317.
- Kim, H.S. Yamada, H., Tsuno, H. 2007. The removal of estrogenic activity and control of brominated by-products during ozonation of secondary effluents. *Water Res.* 41:1441–1446.
- Kısacık, İ. 2010. Benzenin bor katkılı elmas (bdd) elektrot üzerinde elektrooksidasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Lee, J., Park, H., Yoon, J. 2003. Ozonation characteristics of bisphenol A in water. *Environ. Technol.* 24:241–248.
- Liu, Z.H., Kanjo, Y., Mizutani, S. 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. *Sci. Total Environ.* 407: 731–748.
- Maragou, NC., Lampi EN, Thomaidis NS, Koupparis MA. 2006. Determination of Bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography– mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1129:165–173.

- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J. 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surf. A*, 104:101-109.
- Mielke, H. Partosch F, Gundert-Remy, U. 2011. The contribution of dermal exposure to the internal exposure of bisphenol A in man. *Toxicol Lett.*, ;204(2-3):190-198.
- Mollah M.Y.A. Schennach R., Parga J.R. 2001. Electrocoagulation (EC) – science and application. *Journal of Hazardous Materials*, B84:29-41.
- Murugananthan, M. Yoshihara, S., Rakuma, T., ve Shirakashi, T. 2008. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 213-220.
- Mvula, E., Sonntag, C. 2003. Ozonolysis of phenols in aqueous solution. *Org. Biomol. Chem.* 1:1749–1756.
- Nakada, N. Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H. 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* 41:4373–4382.
- Ning, B. Graham, N., Zhang, Y., Nakonechnyc, M., El-Din, M.G., 2007. Degradation of endocrine disrupting chemicals by ozone/AOPs. *Ozone Sci. Eng.* 29, 153–176.
- Özacar, M., Şengil, İ.A. 2004. Two-stage batch sorber design using second-order kinetic model for the sorption of metal complex dyes onto pine sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, 21, 39–45.
- Pekel, L.C., 2013. Tekstil atık sularının elektrokimyasal yöntemle arıtılması., Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- Pletcher, D. Walsh FC. 1990. *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge.
- Prokop, Z. Hankova, L., Jerabek, K. 2004. Bisphenol A synthesis modeling of industrial reactor and catalyst deactivation. *Reactive & Functional Polymers* 60, 77–83.
- Rajeshwar. K., Osugi. M.E., Chanmanee. W., Chenthamarakshan. C.R., Zaroni. M.V.B., Kajitvichyanukul. P., Krishnan-Ayer. R. 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9: 171–192.
- Rivas, F.J. Encinas, A., Acedo, B., Beltran, F.J. 2009. Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 589–594.



- Rokhina, E.V. Virkutyte, J., 2010. Advanced catalytic oxidation of emerging micropollutants. In: Virkutyte, J., Varma, R.S., Jegatheesan, V. (Eds.), *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. Integrated Environmental Technology Series*. IWA Publishing, London, pp. 360–424.
- Romanov, A., Kobyasova, M., Dimoğlu, A., 2000. Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp. İstanbul, 67-74.
- Rykowska, I. Wasiak, W. 2006. Properties, Threats, and Methods of Analysis of Bisphenol A and Its Derivatives. *Acta Chromatographica*. 16.
- Sarigiannis, D. Karakitsios, S. 2011. Perinatal exposure to Bisphenol A: the route of administration makes the dose. *Epidemiology*, 22(2011):172
- Shao, B., Han H, Li D, Ma Y, Tu X, Wu. 2007. Analysis of alkylphenol and bisphenol A in meat by accelerated solvent extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Food Chem.*, 105:1236–1241.
- Shin B.S. . Kim C.H., Jun Y.S., Kim D.H., Lee B.M, C.H. Yoon, E.H. Park, B.M. Lee, C.H. Yoon, E.H. Park, K.C. Lee, S.Y. Han, K.L. Park, H.S. Kim, S.D. Yoo. 2004. Physiologically based pharmacokinetics of bisphenol A, *J. Toxicol. Environ. Health* 67:1971-1985.
- Umar, M. Roddick, F., Fan, L., Aziz H.A. 2013. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. *Chemosphere* 90:2197–2207
- Wetherill, Y. B., Akingbemi, B. T., Kannod, J., McLachlan, J. A., Nadalf, A., Sonnenschein, C., Watson, C.S. Zoeller, R. T., Belcher, S.M. 2007. In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reproductive Toxicology* 24(2): 178–198.
- Wolstenholme, J.T. Rissman, E.F., Connelly, J.J. 2011. The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. *Horm Behav.*, 59(3):296-305.
- Yamamoto, T. Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nakasugi, O. 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* 42, 415–418.
- Ying, G.G., Kookana, R.S., Kumar, A. 2008. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. *Environ. Toxicol. Chem.* 27:87–94.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Emirhan BALKAYA, 19.01.1994 tarihinde Yalova'da doğdu. İlköğretimine İstanbul'da başlayıp, orta ve lise eğitimlerini Yalova'da tamamlamıştır. 2012 yılında Çiftlikköy Atatürk Anadolu lisesinden mezun olup aynı sene Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başlamıştır. 2016 yılında lisans eğitiminden mezun olarak Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlayıp halen devam etmektedir.