

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİSFENOL A’NIN PEROKSİ
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe ÇAVUNT

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Füsun BOYSAN

Ocak 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

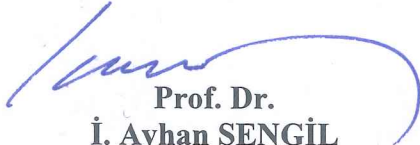
**BİSFENOL A'NIN PEROKSİ
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe ÇAVUNT

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 21/01/2020 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.


Ayşe ÇAVUNT

21.01.2020



Rahmetli Babama,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Füsun BOYSAN'a, teşekkürlerimi sunarım. Bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren ve her zaman destek olan değerli hocam Prof. Dr. İsmail Ayhan ŞENGİL'e, bu çalışmanın laboratuvar aşamasında desteğini ve yardımını esirgemeyerek, değerli vaktini ayıran Prof. Dr. Abdil Özdemir'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışma aşamasında laboratuvar olanak ve imkânlarını en iyi şekilde kullanabilmem ve tez yazımı dâhil yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, tüm sorularıma büyük bir sabır ve anlayışla cevap veren değerli hocam Öğr. Gör. Dr. N. Pınar TANATTI'ya teşekkür ederim.

Her anımda yanımda olan ve her zamanda yanımda olmasını istediğim canım arkadaşım Zehra TOPAL'a çok teşekkür ederim.

Eğitim-öğretim hayatım boyunca her zorlukta anlayış gösteren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her konuda yanımda olan çok kıymetli babam Fevzi KUZGUN ve annem Şükran KUZGUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tüm hayatım boyunca anlayış ve desteklerini esirgemeyen sevgili eşime, varlığıyla bana güç ve cesaret veren canım oğluma sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-50-01-016) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Bisfenol A (BFA).....	3
2.1.1. Türevleri	5
2.1.2. Sağlığa etkisi	9
2.1.3. Çevreye etkisi.....	13
2.1.4. Dünya'daki durumu.....	15
2.1.5. Türkiye'deki durumu.....	16
2.2. BFA Arıtım Yöntemleri	18
2.2.1. BFA'nın fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri	19
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEMLER	27
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	27
3.2. Kullanılan Cihazlar	27

3.3. Kullanılan Araç – Gereçler.....	28
3.4. BFA Numunesi Hazırlama.....	28
3.5. Peroksi Elektrokoagülasyon Reaktörü	30
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	32
4.1. pH'ın BFA Giderimi Üzerine Etkisi	32
4.2. H ₂ O ₂ Dozunun BFA Giderimi Üzerine Etkisi	34
4.3. İletkenliğin BFA Giderimi Üzerine Etkisi.....	35
4.4. Akım Şiddetinin BFA Giderimi Üzerine Etkisi.....	36
4.5. Reaksiyon Süresinin BFA Giderimi Üzerine Etkisi	37
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ	48

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ABS	: Absorbans değeri
ASD	: Otizm spektrum bozuklukları (Atriyal septal defekt)
BFA	: Bisfenol A
C ₀	: BFA başlangıç konsantrasyonu
DDT	: Dikloro difenil trikloroethan
dk	: Dakika
e ⁻	: Elektron
EBB	: Endokrin bozucu bileşik
ECHA	: Avrupa Kimyasal Ajansı Üye Devlet Komitesi (European Chemicals Agen)
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (European Food Safety Authority)
EPA	: Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
F	: Fahrenheit
Fe	: Demir
FDA	: Avrupa Gıda ve İlaç İdaresi (Food and Drug Administration)
g/L	: Gram/Litre
g/mol	: Gram/mol
i	: Akım yoğunluğu
mA/cm ²	: Miliamper/santimetrekare
MD	: Mikro dalga
mg/L	: Miligram/Litre
Mn	: Mangan
ng/g	: Nanogram/Gram

ng/L	: Nanogram/Litre
PVC	: Poli Vinil Granül
°C	: Santigrad derece
⁻ OH	: Hidroksil iyonu
%	: Yüzde işareti
R ²	: Regresyon kat sayısı
REACH	: Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
rpm	: Karıştırma hızı
SVHC	: Endişe verici madde (substance of very high concern)
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
WHO/IPCS	: Dünya Sağlık Örgütü/Kimyasal Güvenlik Uluslar arası Programı (World Health Organization/International Programme on Chemical Safety)
µg/L	: Mikrogram/Litre
µg/kg va/gün	: Mikrogram/Kilogram vücutağırlığı/gün

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bisfenol A'nın kimyasal yapısı (Gülnaz, 2006).	3
Şekil 2.2. BFA ve 3 alternatifinin kimyasal yapıları (BFS, BFF ve BFAF) (Meng ve ark., 2018).	8
Şekil 3.1. BFA'nın spektrum taraması.	28
Şekil 3.2. BFA ve Absorbans Kalibrasyon Grafiği.....	29
Şekil 3.3. BFA'nın görünümü.....	30
Şekil 3.4. Peroksi elektrokoagülasyon deney düzeneği	31
Şekil 4.1. Verim - pH – Zaman grafiği, pH'ın zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi	33
Şekil 4.2. Verim - H ₂ O ₂ – Zaman grafiği, H ₂ O ₂ dozunun zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi	35
Şekil 4.3. Verim - Akım Yoğunluğu - Zaman grafiği, akım yoğunluğunun zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi	37
Şekil 4.4. Verim- Zaman grafiği, reaksiyon süresinin BFA giderme verimi üzerine etkisi.....	38

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. BFA ya ait bilgiler (Amini, 2017).	3
Tablo 2.2. Ülkelere göre idrardaki BFA seviyeleri (Usman ve Ahmad, 2016).	12
Tablo 2.3. Bazı ülkelerdeki gebe kadınlardaki BFA konsantrasyonları (Usman ve Ahmad, 2016).....	12
Tablo 2.4. Bisfenol A'nın Bazı Avrupa Ülkelerindeki Yüzey Sularındaki Miktarı (Gülnaz, 2006).	14
Tablo 2.5. Ek 17 Belirli zararlı maddelerin, karışımların ve eşyaların imalatı, piyasaya arzı ve kullanımı hakkında kısıtlamalar (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017).....	17
Tablo 2.6. Ek 1 Tablo 1 Belirli zararlı maddelerin, karışımların ve eşyaların imalatı, piyasaya arzı ve kullanım hakkında kısıtlamalar (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2013).	18
Tablo 3.1. BFA konsantrasyonuna göre absorbans değerleri	29
Tablo 4.1. pH'ın Peroksi elektrokoagülasyon deneyine göre konsantrasyonu ve verimi	33
Tablo 4.2. H ₂ O ₂ 'nin Peroksi elektrokoagülasyon deneyinde BFA giderim verimi.....	34
Tablo 4.3. Na ₂ SO ₄ tuzu ile V ve mA/cm ² değerleri.....	36
Tablo 4.4. Akım şiddetinin Peroksi elektrokoagülasyon deneyinde BFA giderim verimi	37
Tablo 4.5. Reaksiyon süresinin Peroksi elektrokoagülasyon deneyinde BFA giderim verimi	38
Tablo 5.1. BFA giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar	40

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bisfenol A, hidrojen peroksit, demir elektrot, peroksi elektrokoagülasyon

Günlük yaşantımızın birçok alanında (biberonlar, otomotiv parçaları, termal kağıtlar, süt şişeleri vb.) karşımıza çıkan Bisfenol A (BFA), tüm literatür araştırmalarında endokrin bozucu bileşik olarak tanımlanmaktadır. Bu şekilde ciddi bir sağlık problemi oluşturduğu bilinmesine rağmen dünya çapında üretilen en yüksek hacimli kimyasallardan biri olduğu belirlenmiştir. BFA'ya maruz kalmanın birinci sebebinin oral yolla olduğu düşünülmektedir. BFA, yüzey suları, yer altı suyu, endüstriyel kaynaklı atık sular, BFA depolarında meydana gelen kaçaklar vb. şekillerde çevreye bulaşması mümkündür. Ayrıca BFA içeren kâğıtların geri dönüştürülmesi sırasında, BFA'nın bir kısmı geri dönüştürülmüş malzemelerde kalarak yeni kâğıt ürünlerinin kirlenmesine neden olabilmektedir.

Bu çalışmada ultra saf su ile hazırlanan BFA çözeltisinin peroksi elektrokoagülasyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Anot ve katot olarak demir elektrotlar kullanıldı. Çalışmada pH, hidrojen peroksit miktarı, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin BFA giderim verimine etkisi incelenmiştir. Peroksi elektrokoagülasyon çalışmasında 45 ppm (mg/L) BFA giderimi için optimum şartlar 0,1 gr/L Na₂SO₄, 125 mg/L H₂O₂, pH: 2, 0,11 mA/cm² akım yoğunluğu ve 45 dk olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda elde edilen giderim verimi %80,48 olarak bulunmuştur. Kinetik açıdan değerlendirildiğinde regresyon katsayısı (R²) 0,9992 olarak bulunmuştur.

INVESTIGATION OF BISPHENOL A REMOVAL BY PEROXY ELECTROCOAGULATION METHOD

SUMMARY

Keywords: Bisphenol A, hydrogen peroxide, iron electrode, peroxy electrocoagulation

Bisphenol A (BFA), which is encountered in many areas of our daily life (feeding bottles, automotive parts, thermal papers, milk bottles, etc.), is defined as an endocrine-disrupting compound in all literature researches. It is known to cause a severe health problem in this way, yet it is one of the chemicals produced with the highest volume worldwide. The first cause of BFA exposure is thought to be oral. BFA can be transmitted to the environment through surface water, groundwater, industrial wastewater, leakage in BFA depots, etc. Also, during the recycling of BFA-containing papers, some of the BFA may remain in recycled materials, causing contamination of new paper products.

In this study, the removal by the peroxy electrocoagulation method of BFA solution prepared with ultrapure water is investigated. Iron electrodes were used as anode and cathode. In this study, the effects of pH, hydrogen peroxide amount, current density and time parameters on BFA removal efficiency were investigated. In peroxy electrocoagulation application, optimum conditions for BFA removal of 45 ppm (mg/L) were found to be 0,1 g /L Na₂SO₄, 125 mg/L H₂O₂, pH: 2, current density of 0,11 mA/cm² and 45 min. The removal efficiency obtained under optimum conditions is observed as 80.48%. The regression coefficient (R²) in kinetic evaluation is obtained as 0,9992.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bisfenol A (BFA), dünya çapında üretilen en yüksek hacimli kimyasallardan biri olup plastikleştiricilerde, polikarbonat plastiklerde ve diğer kimyasal üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. BFA'nın bir endokrin bozucu olduğu ve östrojenik aktiviteye sahip olduğu yapılan birçok çalışmayla doğrulanmıştır. Bu nedenle BFA'nın ortadan kaldırılması, çevre koruma ve halk sağlığı açısından önemli bir konudur (Yu ve ark., 2019). BFA günlük hayatımızda kullandığımız PVC plastik pencereler, kompakt disk, iş güvenlik kaskları, kurşungeçirmez camların yüzeyine kaplanan film, otomotiv parçaları, toz boya, süt şişesi, birçok elektrik ve elektronik parça yapımında, biberonlar, kasa fişi makbuzları için termal kâğıtlar gibi birçok üründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2019).

BFA endokrin sisteme müdahale, üreme sistemine zarar verme ve erken ergenliğe neden olma gibi birçok toksik etkiye sahiptir. BFA'ya uzun süre maruz kalmak ayrıca karaciğer hastalıklarına, diyabet, kanser ve diğer birçok hastalığa neden olabilir (Meng ve ark., 2018). Son bulgular BFA'nın düşük dozda kültür ortamında bile östrojenik aktivite gösterdiğini kanıtlamaktadır; bu da meme kanseri hücrelerinin çoğalma hızını arttırmakta ve tatlı su ve deniz mahsullerinde akut toksisiteye neden olmaktadır (Escalona ve ark., 2014). BFA'nın büyük miktarlarda çevreye bulaşması, üretim sırasında oluşan atıkların yeterince arıtılmadan atık sularla yüzey sularına verilmesi, BFA depolarında meydana gelen kaçaklar ve taşımacılık sırasında meydana gelen kazalarla gerçekleşmektedir (Gülnaz, 2006). Kanada hükümeti BFA'yı 'tehlikeli madde' olarak ilan eden ilk ülkedir ve BFA içeren biberonların satışını, ithalatını ve reklamını yasaklamıştır (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017). BFA'ya insanların yaygın olarak maruz kalması ve maruz kaldığı birçok sağlık riski göz önüne alındığında, Avrupa Birliği (AB) ve Kanada sırasıyla 2010 ve 2011 yıllarında biberonlarda kullanılmasını yasaklamıştır (Wang ve ark., 2018). Ülkemizde 2013 yılında yayınlanan

mevzuat ile ‘TGG-Bebek Formüllerini ve TGG-Devam Formüllerini Tebliğlerinde bebek olarak tanımlanan tüketici grubu için kullanılan, polikarbonat madde ve malzemelerin üretiminde kullanılmaz (Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2013)’ ibaresi yer almıştır.

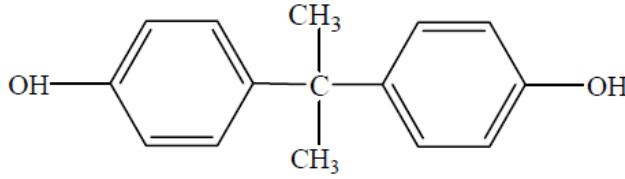
BFA giderim yöntemleri, fiziko kimyasal ve biyolojik arıtma olarak gerçekleştirilmiştir. Üzerinde en çok çalışılan yöntem ise farklı madde ve kimyasallar kullanarak BFA'nın adsorpsiyonla giderim yöntemidir.

Bu çalışmada, BFA'nın peroksi elektrokoagülasyon yöntemiyle giderilmesi amaçlanmıştır. Farklı pH, hidrojen peroksit, sodyum sülfat, akım yoğunluğu ve süre değerlerinde çalışmalar yapılarak giderim verimleri üzerine optimum koşullar belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bisfenol A (BFA)

Bisfenoller (BF), iki hidroksifenil işlevine sahip olan oldukça büyük bir organik sentetik madde grubudur (Liliana ve ark., 2019). Bisfenol A [BFA; 2,2-bis (4-hidroksifenil) propan], ilk olarak 1891’de bir Rus kimyager Aleksandr Dianin tarafından raporlanan ve 1905’te Zincke tarafından iki eşdeğer fenol ile asetonun yoğunlaşması yoluyla sentezlenmiş sentetik bir fenoldür (Usman ve Ahmad, 2016; Jalal ve ark., 2018) (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Bisfenol A'nın kimyasal yapısı (Gülnaz, 2006).

BFA'nın fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.1.'de yer almaktadır.

Tablo 2.1. BFA ya ait bilgiler (Amini, 2017).

Ürün İsmi	4,4'-Isopropylidenediphenol
CAS-NO	80-05-7
Molekül Formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Renk	Beyaz
Fiziksel Durum	Katı
Erime Noktası/Aralığı	155 - 158 °C / 311 - 316.4 °F
Kaynama Noktası/Aralığı	220 °C / 428 °F
Molekül Ağırlığı	228,29 g/mol

BFA, 1891'deki ilk sentezinden 1930'lardaki östrojenik özelliklerinin keşfedilmesine kadar, daha sonra dietilstilbestrol (DES) (sentetik östrojen ilaç) gibi diğer bileşiklerle

karşılaştırılabilir olmadığı ortaya çıkarılan uzun bir geçmişe sahiptir (Beausoleil ve ark., 2018).

BFA 1890'larda öncelikle sentetik bir östrojen olarak sentezlenirken şimdilerde polikarbonat veya epoksi reçinesi için bir polimerizasyon maddesi olarak kullanılmaktadır. BFA'nın insan sağlığı üzerindeki etkilerine dair devam eden araştırmalara rağmen, BFA, 2002'de üretilen 2,2 milyon ton ve 2011'de üretildiği tahmin edilen 5,5 milyon ton ile dünyada hala en çok üretilen kimyasal bileşiklerden biridir (Son ve ark., 2018). 2012 yılındaki araştırmacılar, tüm dünyada bir yılda 3,5 milyon tonun üzerinde BFA üretilmekte olduğunu ve 100 tondan fazlasının da atmosfere verildiğini belirtmişlerdir (Sözlü ve Akdevelioğlu, 2018).

İlk ticari epoksi reçinesi 1940'larda sentezlenmiştir. Bu, BFA'nın epoksi reçinelerin bir bileşeni olarak kullanılmasına yol açmış ve yiyecek kaplarında, su borularında ve şişe üstlerini kaplamak için cila olarak kullanılmıştır. 1957 yılında Bayer ve General Electric polimerizasyonda BFA'nın bebek şişeleri de dahil olmak üzere içecek ve gıda ambalajı imalatında kullanılmasını sağlayan polikarbonat adlı sert bir plastik oluşturduğunu keşfetmiştir. Bu, BFA'nın plastik alanında kullanılmasını daha da arttırmıştır. Sentetik östrojen olarak kabul edilmesine rağmen, dünyadaki en yaygın ticari ürünlerden biri haline getirmiştir (Usman ve Ahmad, 2016).

Kimyasalların Tescili, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında 18 Aralık 2006 tarih ve 1907/2006/EC sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü (REACH), 2006 yılında endokrin bozucu bileşikler (EBB) hedef alan düzenlemeler uygulayan ilk Avrupa mevzuatıdır, ancak şimdiye kadar bu süreçte sınırlı sayıda EBB tanımlanmıştır. Bu tartışmalı bağlamda BFA'nın, Fransız yetkililer tarafından REACH düzenlemesinde bir EBB olarak tanımlanıp tanımlanamayacağını değerlendirmek için incelemeler yapılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucu, BFA'nın yüksek derecede potansiyel maruziyeti olan geleneksel tüketici ürünlerinde yaygın kullanımı ve canlı organizmalar üzerindeki endokrin bozucu (hormonal) etkileri, BFA kullanımı ve Avrupa, Asya ve ABD'nin bazı bölgelerinde seçilmiş BFA içeren ürünlerin ithalatında kademeli kısıtlamalar getirilmiştir. Ayrıca, Haziran 2017'de, Avrupa Kimyasal Ajansı

Üye Devlet Komitesi (ECHA), BFA'yı bir endokrin bozucu ve çok endişe verici bir madde (SVHC) (ECHA, 2017) olarak kabul etmiş ve kullanımıyla ilgili daha fazla kısıtlama öngörülmüştür (Pivnenko ve ark., 2018).

Plastik monomer ve plastikleştirici BFA, dünya çapında üretilen en yüksek hacimli kimyasallardan biridir. BFA, birçok tüketici ürünüde kullanılan polikarbonat plastik ve epoksi reçinelerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gülnaz, 2006). BFA, saklama poşetleri, su, kola ve meyve suyu şişeleri, kola ve bira kutularının iç yüzeyinin kaplandığı plastik film yapımında, bebek biberonu, PVC plastik pencereler, kompakt disk yapımında, böcek ilaçları, iş güvenlik kaskları, toz boya, diş macunları, konserve yiyecek ve içecekler, polikarbonat su sebilleri, yenidoğan yoğun bakım ünitelerinde tıbbi cihazlar, vinil duş perdeleri ve yastık koruyucuları, bulaşık ve çamaşır deterjanları, küvet ve fayans, bakım ürünleri (güneş koruyucu losyonlar, oje, vücut yıkama/losyonlar, kalıp sabunları, şampuan, saç kremleri, tıraş kremleri ve yüz losyonu/temizleyici gibi), termal kâğıt ve oyuncaklar dahil olmak üzere birçok tüketici ürünlerinin üretiminde kullanılan organik bir kimyasal hammaddedir (Gülnaz, 2006; Bhatnager ve Anastopoulos, 2017; Wang ve ark., 2018). BFA'nın çok geniş kullanım alanının olması günlük hayatta kişilerin BFA ile temas etme risklerini arttırmaktadır (Gülnaz, 2006).

2.1.1. Türevleri

Endüstriler polikarbonat üretiminde diğer polimerler (örneğin polipropilen ve polieter) ve aynı zamanda benzer kimyasal işlemlere sahip kimyasal maddeler BFA'nın yerini almaya başlamıştır (Leeuwen ve ark., 2019). 2014 yılının başlarında ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), on dokuz maddeyi potansiyel BFA'nın yerine koyan kimyasal maddeler olarak tanımlayan "Termal kağıtta Bisfenol A alternatifleri" hakkında son bir rapor yayınlamıştır. Bu on dokuz madde, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre ve/veya zaten ticari olarak kullanıldığı için seçilmiştir. Seçilen maddeler hakkında sınırlı toksikolojik bilgiler mevcut olduğundan raporda BFA'ya karşı açıkça daha güvenli bir alternatif belirlenememiştir. Bu alternatiflerin çoğunun, analizleri veya yapısal benzerlikleri, masumiyetleriyle ilgili bazı şüphelere yol açmıştır. Aslında,

çoğunun, insan sağlığını veya sudaki toksikoloji uç noktalarını etkileme olasılığının orta ila yüksek değere sahip olduğu bildirilmiştir (Goldinger ve ark., 2015).

BFA'nın insanlar ve diğer organizmalar üzerindeki potansiyel sağlık riskleri göz önüne alındığında, bazı ülkeler BFA'nın endüstride uygulanmasını sınırlamıştır. Bunun sonucunda, bazı BFA alternatifleri endüstriyel üretimde giderek daha fazla kullanılmaya başlanmıştır (Meng ve ark., 2018).

Aralık 2016'da AB, 2020 yılına kadar termal kağıt başına 200 µg BFA konsantrasyon limiti koymaya karar vererek, termal kağıtta BFA kullanımını etkin bir şekilde azaltmıştır. Hiçbir ikame stratejisi önerilmese de, BFA'nın mevcut ve potansiyel alternatifleri önerilmiştir. Halihazırda kullanımda olan veya potansiyel olarak fenol bazlı (örneğin bisfenol S (BFS), bisfenol E (BFE), bisfenol F (BFF)) ve fenol içermeyen (örneğin pergafast ve Üre üretan) kimyasal bileşikler de dahil olmak üzere termal kağıda BFA'nın yerini alabilen bir dizi BFA alternatifi vardır. Önerilen BFA ikamelerinin birçoğu, benzer moleküler yapıya sahip BFA'nın kimyasal türevleridir (Pivnenko ve ark., 2018).

Bisfenollerin çoğunluğu bir dimetilmtilen grubu içerir, ancak bazılarının moleküllerinde dimetilmtilen grubu, bir sülfon grubu (bisfenol S) veya triflorometil grupları (bisfenol AF) ile değiştirilir. Bisfenoller grubuna ait en popüler madde, plastik üretiminde yaygın olarak kullanılan Bisfenol A (BFA)'dır (Liliana ve ark., 2019).

BFA'ların türevlerinden bahsedecek olursak;

Bisfenol S [BFS; bis (4-hidroksifenil) sülfon], gıdada ve kağıt ürünlerinde tespit edilen BFA alternatifidir (Liu ve ark., 2018). BFA'ya benzer in vitro metabolizma, etki gücü ve etki mekanizmalarına sahip yapısal bir türevdir. Ayrıca, insanlarda ve kemirgenlerde, bazı sağlık tehlikeleriyle aynı özellikte olumsuz etkileri olduğu bildirilmiştir. Diğer başvurular arasında, BPS, AB'de "endüstriyel kâğıt imalatı" formülleri içinde kullanılmak üzere tescil edilmiştir ancak Avrupa kâğıt döngüsündeki mevcut miktarlar neredeyse bilinmemektedir. BFS'nin en büyük payı, karışık atıkların

bir parçası olarak toplanan artık atık kâğıtlarındadır. Avrupa’da, karışık atıklar birincil olarak çöpe atılmakta veya yakılmaktadır, potansiyel olarak sırasıyla BFS’nin sızmasına ve çevresel tahliyesine veya tamamen tahrip olmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte, geri dönüşüm kâğıdında önemli miktarlarda BFS bulunur, bu da geri dönüştürülmüş lif içeren kâğıt ürünlerinde BFS’nin bulunmasına yol açar. Yapılan deneyler, yıllar içinde BFA kullanımının azalmasını yanı sıra, son yıllarda BFS kullanımının potansiyel olarak azaltılmasını önermiştir. Azalan BFS kullanımı, BFS dışındaki alternatiflerin (örneğin Pergafast® ve D-8) az olduğu ve ek araştırma çalışmaları gerektiren BFA alternatiflerinin kullanımına bağlanabilir. BFA kullanımında muhtemel bir azalma, sadece termal kâğıtta veya diğer kâğıt ürünlerinde BFS ve diğer alternatiflerin kullanımının artmasına neden olabilir (Pivnanko ve ark., 2018).

Bisfenol F (BFF; 4,4'-dihidroksidifenilmetan), bir metilen köprüsüyle birleştirilen iki fenol halkası içeren bisfenol ailesinin bir başka üyesidir. BPF kalıntıları, Novolak glisidil eter (NOGE) gibi epoksi kaplamalara sahip kaplarda, paketlenmiş gıda maddelerinde ve ayrıca tadilatta bisfenol F diglisidil eter (BFDGE) bazlı epoksi reçinelerinde kullanılarak su borularından dışarı atılan içme suyunda bulunmuştur. BFF, iç mekan tozlarında ve kişisel bakım ürünlerinde tespit edilmiştir. BPF’nin kaplamalardan sızması ve tüketici ürünlerinden havaya uçması, günlük olarak insanların maruz kalmasına neden olmaktadır (Usman ve Ahmad, 2016; Liv ve ark., 2018).

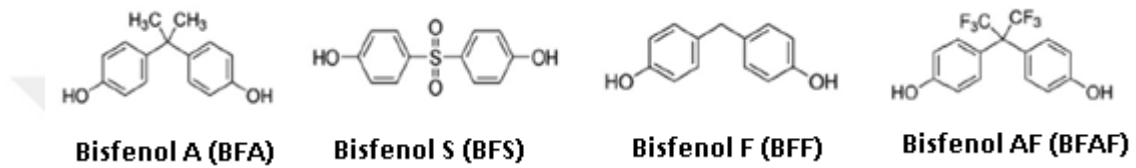
BFS ve BFF gıdayla temas malzemesi olarak kullanılan epoksi reçinelerinin üretiminde BFA ikamesi olarak kullanılmıştır (Meng ve ark., 2018).

Bisfenol AF [BFAF; 4,4'-(heksafluoroizopropiliden) difenol] yüksek sıcaklıkta kompozitler, elektronik malzemeler ve gaz geçirgen zarlarda polikarbonat kopolimerlerde çok fazla kullanılmaktadır (Liv ve ark., 2018; Meng ve ark., 2018).

Polikarbonat uygulamalarında BFF, BFS ve BFAF, BFA’nın potansiyel alternatifleri olarak tanımlanmıştır (Leevwen ve ark., 2019).

BFA, yiyecek ve içeceklerde tespit edilen baskın bisfenoller (BF) olmasına rağmen, bazı çalışmalar alternatif BF'lerin ortaya çıktığını göstermiştir. Gıdalarda (tahıllar, et ürünleri, balıklar, yumurtalar ve süt ürünleri dahil) çoklu BF'lerin (örneğin BFF, BFS, BFAF, Bisfenol B (BFB), Bisfenol F (BFF) ve Bisfenol Z (BFZ)) var olduğu tespit edilmiştir (Leevwen ve ark., 2019).

BFA ve bazı BF alternatiflerinin moleküler yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. BFA ve 3 alternatifinin kimyasal yapıları (BFS, BFF ve BFAF) (Meng ve ark., 2018).

BFA ile ilgili katı düzenlemeler ve halkın ilgisi alternatif maddelerin geliştirilmesini ve üretilmesini teşvik etmiştir. İki hidroksifenil fonksiyonelliğinin ortak bir yapısını paylaşan BFF ve BFAF gibi bazı BFA türevleri, birçok uygulamada BFA'nın yerini almak için kullanılmıştır. Son yıllarda, bu kimyasallar yüzey sularında sıklıkla tespit edilmiştir. Yüksek tespit oranları ve tespit konsantrasyonları göz önüne alındığında, yüzey sularındaki BFA ve türevlerinin mevcudiyetinin sucul ekoloji için bir tehdit oluşturup oluşturmadığını belirlemek önemli olmuştur (Wong ve ark., 2018).

BFA'nın bilimsel incelemesinin artması ve Kanada'daki bebek şişeleri gibi belirli tüketici ürünlerinde kullanımına ilişkin mevcut kısıtlamalar nedeniyle, BFA alternatifleri artık ticari ürünlerde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu alternatifler genellikle BFA gibi benzer moleküler boyutlara ve yapıya sahiptir ve endokrin bozucu faaliyetler, sucul toksisite, dayanıklılık veya biyolojik birikim potansiyeli açısından hiçbir avantaj sunmamaktadır (Liv ve ark., 2018). 2016 yılında yapılan araştırmalar, bazı BFA ikamelerinin, BFA'ninkine benzer endokrin bozucu etki mekanizmasıyla eşit veya hatta daha büyük toksikolojik etkilere sahip olduğunu bildirmiştir (Pivnenko ve ark., 2018).

2.1.2. Sağlığa etkisi

EBB'lerin endokrin sisteminin çalışmasını veya işlevini, hormonları aşırı üretime veya yetersiz üretmeye neden olan doğal bir hormonu taklit veya bloke etme gibi farklı şekillerde etkileyebileceği yaygın olarak kabul edilmektedir (Bhatnager ve Anastopoulos, 2017). ABD Çevre Koruma Ajansı (ABD EPA) EBB'leri şu şekilde tanımlamaktadır: "vücuttaki doğal hormonların bakım veya homeostaz, üreme, gelişimden sorumlu olan sentezine, salgılanmasına, taşınmasına, bağlanmasına, etkisine veya ortadan kaldırılmasına müdahale eden eksojen bir ajan ve/veya davranış" (Crisp ve ark., 1998). Bununla birlikte WHO/IPCS, EBB'yi şu şekilde tanımlamıştır: "Bir endokrin bozucu, endokrin sistemin fonksiyonunu /fonksiyonlarını değiştiren ve sonuç olarak bozulmamış bir organizmada veya onun soyunda veya (alt) popülasyonlarında olumsuz sağlık etkilerine neden olan bir dışsal madde veya karışımdır." (Usman ve Ahmad, 2016).

EBB'lerin sınıflandırılması, doğal bileşikler (bitki östrojenleri, genistein ve kumarçik), farmasötikler (diethylstilbestrol, etinilestradiol), çevresel kirleticiler (DDT, poliklorlu bifeniller, dioksinler ve poliaromatik hidrokarbonlar) ve endüstriyel olarak ilgili kimyasallar (alkilfenoller ve bisfenol) şeklinde yapılabilir (Bhatnager ve Anastopoulos, 2017). Endokrin bozma potansiyeline sahip olduğu bilinen veya şüphelenilen 800 kimyasal arasında, BFA yerleşik bir antropojenik endokrin bozucu olarak değerlendirilmektedir (Usman ve Ahmad, 2016).

Birçok çalışma, BFA'nın üreme ve gelişme, sinir ağları ve kardiyovasküler, metabolik ve bağışıklık sistemleri üzerindeki in vitro deneyler ve laboratuvar hayvan çalışmaları üzerindeki olumsuz etkilerini belgelemiştir (Wang ve ark., 2018). Bununla birlikte, BFA'nın, başlangıçta sentetik bir östrojen olarak sentezlendiğinden östrojeni taklit ederek endokrin bozucu olarak görev yaptığı bilinmektedir. Diğer çalışmalar, BFA'nın sadece östrojen reseptörlerine değil, aynı zamanda androjen reseptörlerine ve tiroid reseptörlerine de bağlandığını göstermiştir (Son ve ark., 2018).

Gıda ambalaj kaplarında polikarbonat plastik ve epoksi reçinelerinin imalatında monomer olarak kullanılmasına bağlı olarak, insan popülasyonunda BFA'ya maruz kalmanın birincil yolunun oral olduğu düşünülmektedir. BFA Laboratuvar hayvanlarına oral yoldan verildikten sonra, gastrointestinal sistemden hızlı bir şekilde emilmekte ve biyolojik olarak aktif olmayan metabolitler olan BFA-glukuronid (BFAgluc) ve BFA-sülfat (BFA-sülfat) ile ilk geçiş konjügasyonuna tabi tutulmaktadır (Toner ve ark., 2018).

Bununla birlikte, dermal temas gibi diğer maruz kalma kaynakları da tanımlanmıştır. Örneğin, BFA yazarkasa makbuz kağıdı dahil termal kağıt ürünlerinde bir geliştirici olarak kullanılmaktadır (Bhatnagar ve Anastoğoulos, 2017). Farelerde, sıçanlarda ve maymunlarda toksikokinetik çalışmalar oral ve intravenöz/deri altı maruziyeti için mevcuttur (Toner ve ark., 2018).

BFA içeren ürünlerin kullanımı sırasında, Cl içeren su ile temasında veya ev temizlik ürünleri kullanımında ClxBFA şeklinde BFA artığı oluşabilir. Ayrıca, geri dönüştürülmüş plastik ve kâğıt hammaddeleri ClxBFA oluşturabilen artık BFA içerebilir. Artık BFA'nın ev tipi musluk suyunda ve tüketici ürünlerinde klor ve diğer kimyasal bileşenlerle temas ettiğinde üretilebilecek olan halojenli ürünlerin yapısını ve doğasını belirlemek için ev ortamında ClxBFA'ya maruz kalma kaynaklarının bulunduğu bir grup öngörülmektedir. Çeşme suyunu, tüketiciye ulaştırmadan önce zararlı mikroorganizmalardan arındırmak için klor bazlı dezenfektanların uygulanmasıyla BFA, sudaki klor bileşikleriyle reaksiyona girebilir ve BFA üzerindeki fenolik aromatik kısımlara orto pozisyonunda elektrofilik süstitüsyon ile klor atomları eklenmesine neden olabilir (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

Son bulgular BFA'nın düşük dozda kültür ortamında bile östrojenik aktivite gösterdiğini kanıtlamaktadır; bu da meme kanseri hücrelerinin çoğalma hızını arttırmakta ve tatlı su ve deniz mahsullerinde akut toksisiteye neden olmaktadır (Escalona ve ark., 2014). Meme kanseri hücrelerinin ve uterin endometriyum hücrelerinin artmasıyla sonuçlanan düşük doz deneylerine dayanarak, sadece BFA'ya kıyasla (yaklaşık 10-40 kez) klorlanmış BFA'nın östrojenik aktivitesi daha yüksek

olarak rapor edilmiştir. Bu nedenlerden ötürü, bazı ülkeler bazı tüketici ürünlerinde BFA kullanımını yasaklamıştır (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

BFA'nın plastik endüstrisinde yaygın kullanımı, çevre üzerindeki yaygın dağılımına ve insan nüfusuna kaçınılmaz maruz kalmaya yol açmıştır. Hastalık Kontrol Merkezi, bol miktarda insan maruziyetini %92,6 idrar numunesinde BFA tespit ederek doğrulamıştır. BFA'nın sıçanlardaki zararlı etkilerini, güvenlik referans dozunun çok altındaki konsantrasyonlarda gösteren bir çalışma, alarmı daha da arttırmıştır. BFA'nın bu sınır değerinin altındaki doz tepkisinin, endokrin bozucu doğası ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu ve ardından yapılan birçok çalışma, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesine (EFSA) sınır değerini düşürme çağrısında bulunmuştur; ayrıca farklı ülkelerdeki devlet kurumları BFA'nın bebek biberonlarında kullanımı konusunda kısıtlamalar getirmiştir (Usman ve Ahmad, 2016).

Tehdit, BFA'nın plastikten gıdaya sızdırma ve canlı organizmalara girme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. BFA'nın hormonal, kardiyovasküler ve sindirim sistemlerini etkileyebileceği ve bu maddeye yüksek derecede maruz kalmanın kanser, diyabet, hipertansiyon, ateroskleroz ve diğer birçok hastalığın görülme riskini arttırdığı gösterilmiştir. BFA'nın östrojene benzerliği nedeniyle, bu toksin ilk olarak üreme sistemine etki etmektedir. BFA gebe kalma oranını düşürür ve embriyo implantasyon şansını azaltır. Bazı araştırmalar, BFA'nın endometriozis gelişimine yol açan patolojik süreçlere katılımını göstermiştir. Sinir sistemi içerisinde BFA, sırasıyla nörotoksik ve nörodejeneratif özellikler gösterir. BFA'ya maruz kalmak davranış, öğrenme ve hafıza dâhil olmak üzere üst düzey beyin fonksiyonlarını etkileyen bozukluklara neden olabilmektedir. İnsanlar ve evcil domuzlar arasındaki biyolojik olarak nispeten iyi bilinen benzerlikler nedeniyle, domuzlar üzerinde BFA konusunda bazı deneysel çalışmaları yapılmıştır (Liliana ve ark., 2019).

BFA, insan idrarı, kan, plasenta, anne sütü ve göbek kordonu serumunda tespit edilebilmektedir. BFA endokrin sisteme müdahale, üreme sistemine zarar verme ve erken ergenliğe neden olma gibi birçok toksik etkiye sahiptir. Düşük BFA dozlarına

uzun süre maruz kalmak ayrıca karaciğer hastalıklarına, diyabet, kanser ve diğer birçok hastalığa neden olabilir (Meng ve ark., 2018).

Konjuge olmayan BFA, birkaç analitik teknik kullanılarak insan kanında, anne sütünde, amniyon sıvısında ve plasental dokuda art arda düşük ng/ml veya ng/g aralığında rapor edilmiştir. Ayrıca, bireylerin %90'ından fazlasının idrarındaki düşük ng/ml aralığında bir BFA konjugatı test edilmiştir. Çeşitli popülasyon çalışmaları, dünyanın dört bir yanından insan idrar örneklerinde BFA'nın tespiti ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Bazı ülkelerin idrar örneklerinde saptanabilir BFA seviyeleri Tablo 2.2.'de görülmektedir (Usman ve Ahmad, 2016).

Tablo 2.2. Ülkelere göre idrardaki BFA seviyeleri (Usman ve Ahmad, 2016).

ÜLKELER	İDRARDAKİ BFA SEVİYELERİ	KAYNAKLAR
Kore	%76	(Hong ve diğerleri, 2009)
Almanya	%96	(Koch ve diğerleri, 2012)
Çin	%50	(He ve ark., 2009)

Tablo 2.2.'ye göre Almanya, idrardaki BFA seviyesinin %96'lık değerde olması nedeniyle idarardaki BFA miktarı konusunda diğer ülkeleri geride bırakmıştır. Gebe kadınlarda yapılan idrar BFA düzeyleri ise Tablo 2.3.'te verilmektedir.

Tablo 2.3. Bazı ülkelerdeki gebe kadınlardaki BFA konsantrasyonları (Usman ve Ahmad, 2016).

ÜLKE	ORTALAMA BFA KONSANTRASYONU (µg/L)
Norveç	4,5
Hollanda	2,5
Belçika	2,6

Yapılan çalışmalarda bazı ülkelerdeki gebe kadınların idrardaki BFA konsantrason araştırmasında Tablo 2.3.'te de görüldüğü gibi Norveç'in 4,5 µg/L konsantrasyon değeriyle diğer ülkelerden daha yukarıda olduğu tespit edilmiştir.

Çocuklarda, ergenlere ve yetişkinlere göre anlamlı derecede yüksek BFA olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni, bebeklerin ve çocukların kg vücut ağırlığı başına tahmini en yüksek günlük BFA alımlarına sahip olmalarıdır. Çocuklar, özellikle yaşamın ilk aylarında olgunlaşmamış metabolizmaları ve BFA'ya özel bir ilgi göstermesine neden olan yetişkinlerden farklı olarak toksinleri metabolize etme, detoksifiye etme ve ortadan kaldırma kabiliyetlerinden dolayı çevresel toksiklerin etkilerine daha

duyarlıdır. Yeni bir çalışmaya göre BFA'ya maruz kalma ile Otizm spektrum bozuklukları (ASD) arasında bir bağlantı olduğu öne sürülmüş; ASD'li 46 çocuğun idrar örneklerinin, 52 ASD kontrol grubuna ait çocukların idrarına göre 3 kat fazla BFA seviyesine sahip olduğu bulunmuştur (Usman ve Ahmad, 2016).

BFA için ilk güvenlik standardı 1988'de EPA tarafından belirlenmiş ve 50 µg/kg va/gün referans dozuyla ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından kabul edilmiştir. BFA sınır değerinin altında yapılan bazı deneylerde, sperm üretiminin verimliliğinde %20 oranında bir azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) BFA'nın güvenlik seviyesini 50 µg/kg va/gün'den 4 µg/kg va/gün'e düşürmüştür (Usman ve Ahmad, 2016).

BFA ve ana ikamelerinin BFF ve BFS'ye maruz kalmasının çok sayıda etki yarattığını ve dolayısıyla BFF ve BFS'nin erkek üreme sağlığı açısından BFA'ya güvenli bir alternatif olmadığını göstermektedir. İnsan biyo-gözleme çalışmalarından elde edilen veriler, genel popülasyonun BFA'ya temas eden ambalajla temas eden kontamine gıda ve su tüketimi ile cilt teması ve BFA'ya maruz kaldığını açıkça göstermiştir (Vandenberg et al., 2010). 2011'de Avrupa Birliği ve 2012'de ABD Gıda ve İlaç İdaresi FDA, BFA'nın bebek ürünleri imalatında kullanılmasını yasaklamıştır. Ana BFA ikameleri, BFS ve BFF içermektedir. BFF ve BFS, 'BFA içermez' etiketli ürünler de dahil olmak üzere birçok ürünün üretiminde kullanılmaktadır (Sidorkiewicz ve ark., 2018).

BFA'nın sağlığa etkisinin çok fazla olduğu birçok deneysel analizlerle ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, sudaki BFA'nın giderilmesi için etkili yöntemler geliştirilmelidir.

2.1.3. Çevreye etkisi

Endokrin bozucu bileşikler (EBB'ler), yüzey suları, yeraltı suyu, atık su, çöp akıntı suyu ve atık su sızıntıları gibi su ortamlarında tespit edilen kirletici madde sınıfı olarak bilinmektedir (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

BFA maddesinin insan biyolojisine olduğu kadar çevreyede zararı olmaktadır. BFA'nın çevresel konsantrasyonu hakkında yapılan çalışmalarda yüzey sularında BFA konsantrasyonlarının farklılıklar gösterdiği belirtilmektedir. Avrupa'da yapılan çalışmalarda BFA'nın yüzey sularındaki oranlarının farklı ülkelerin sınırlarından geçen aynı nehirde bile farklılık gösterdiği belirtilmiştir (Tablo 2.4.). Almanya, Belçika ve Hollanda'nın şehir şebekesi suları Rhine ve Meuse nehirlerinden temin edilmektedir. Yapılan çalışmalarda şehir şebekesi suyunda (<8-11 ng/L) BFA bulunduğu belirtilmektedir (Gülnaz, 2006). BFA'nın bazı Avrupa ülkelerindeki yüzey sularında tespit edilen miktarları Tablo 2.4.'te belirtilmektedir.

Tablo 2.4. Bisfenol A'nın Bazı Avrupa Ülkelerindeki Yüzey Sularındaki Miktarı (Gülnaz, 2006).

Ülke	Su Sistemi	Miktar (ng/L)	Kaynak
Avusturya	Yüzey suyu	< 10 - 75	(UBA Austria, 1999)
Hollanda	Yüzey suyu	10 - 160	(Belfroid ve ark., 1999)
Hollanda	Rhine nehri	< 8,8 – 1000	(Ghijsen ve Hoogenboezem, 2000)
Almanya	Rhine nehri	42-229	(Fromme ve ark., 2002)
Almanya	Havel nehri	<5 – 410	(Fromme ve ark., 2002)
Belçika	Meuse nehri	< 8,8 –21220	(Ghijsen ve Hoogenboezem, 2000)

BFA, başta endüstriyel atık su olmak üzere her türlü çevre suyunda ve aynı zamanda ham sularda tespit edilmiştir. Ulaşılan maksimum konsantrasyonlar tehlikeli atık depolama sahası sızıntı sularında 17,2mg/L'ye, doğal yüzey suyunda 27,3µg/L ve içme suyunda 0,1 µg/L olmasına rağmen, spesifik endüstriyel vericilerde çok daha yüksek değerler tespit edilebilir (Flint ve ark., 2012; Escalona ve ark., 2014).

BFA'nın büyük miktarlarda çevreye bulaşması, üretim sırasında oluşan atıkların yeterince arıtılmadan atık sularla yüzey sularına verilmesi, BFA depolarında meydana gelen kaçaklar ve taşımacılık sırasında meydana gelen kazalarla gerçekleşmektedir (Gülnaz, 2006). Ayrıca atılan BFA içerikli malzemelerden (örneğin polikarbonat hidrolizi, geri dönüştürülmüş kağıt) sızıntı yoluyla çevreye taşınabilmektedir (Bhatnagar ve Anastoğoulos, 2017). Bu durum BFA'yı ciddi bir çevre sorunu haline getirmiştir (Ouada ve ark., 2018). Çin'de 2014 yılında yapılan çalışmada BFA seviyeleri, atıksuda 370 µg/L, nehir/göl/göletlerde 3,92µg/L ve yüzey deniz suyunda 0,19µg/L olarak ölçülmüştür (Wang ve ark., 2019). BFA, 1 µg/L'den düşük konsantrasyonlarda bile besin zincirinden geçerek birçok su organizması üzerinde toksik ve endokrin bozucu etkilere neden olabilir (Ouada ve ark., 2018).

BFA içeren kağıt geri dönüştürüldüğünde, bir miktar BFA yeniden işleme sırasında giderilirken (özellikle kağıt tortusu olarak), bunun bir kısmı geri dönüştürülmüş malzemelerde kalabilir ve yeni kağıt ürünlerini kirletebilir (Pivnenko ve ark., 2018). Buda üretiminde BFA kullanılmayan kâğıtların bile BFA içerebilme ihtimalini karşımıza çıkarmaktadır.

Sonuç olarak, BFA çeşitli çevresel ortamlarda (toprak, çökeltiler, yer altı suyu, yüzey suyu, hava gibi), iç mekanlarda (evler, ofisler) ve yiyeceklerde tespit edilmiştir. Bu denli hayatımızda geniş kapsamlı yere sahip olan BFA'nın canlıları, yiyecek popülasyonu, soluma yoluyla (toz vb.), cilt temasıyla ve içme suyu tüketimiyle etkileyebileceği kanısına varılmaktadır. Sağlık etkileri göz önünde bulunduğunda, BFA'yı atık sularından giderme işlemi, kirleticinin yüzey sularına boşaltılmadan önce yapılması gerekir (Bhatnagar ve Anastopoulos,2017; Leeuwen ve ark., 2019).

2.1.4. Dünya'daki durumu

Kanada hükümeti BFA'yı 'tehlikeli madde' olarak ilan eden ilk ülkedir ve BFA içeren biberonların satışını, ithalatını ve reklamını yasaklamıştır (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017). İnsanların BFA'ya yaygın olarak maruz kalması ve maruz kaldığı birçok sağlık riski göz önüne alındığında, Avrupa Birliği (AB) ve Kanada sırasıyla 2010 ve 2011 yıllarında biberonlarda kullanılmasını yasaklamıştır (Wang ve ark., 2018). 2012 yılında BFA bazlı biberonlar, 2013 yılında plastik bebek sulukları ve bebek mamaları ambalajlarının kaplamalarında BFA bazlı reçineler, Amerikan Kimya Konseyi dilekçesine cevap olarak Gıda ve İlaç İdaresi tarafından kısıtlanmıştır (Bhatnagar ve Anastopoulos,2017).

BFA, Amerika Birleşik Devletleri'nde yıllık yaklaşık 5 milyon ton üretim ile gezegendeki en yaygın kullanılan sentetik bileşiklerden biri olmasına rağmen, en çok büyüme Asya'da yıllık ortalama %13 ve Hindistan'da polikarbonat talebinde %19 büyüme ile gözlenmektedir (Jalal ve ark., 2018).

BFA'nın güvenliği hala bilim adamları, sivil toplum kuruluşları, endüstri temsilcileri ve politika yapıcılar tarafından tartışılmaktadır. Tartışmalar devam ederken, Avrupa BFA'ya biberon üretimi ve bazı ülkeler de gıdayla temas eden malzemeler (örneğin, Danimarka ve Fransa) için yasak koymuştur. Son zamanlarda, Avrupa Komisyonu BFA'nın özel taşıma sınırını 0,05 mg/kg gıdaya indirmiştir (Leeuwen ve ark., 2019).

Avrupa Birliği'nde bu maddenin tolere edilebilir günlük alım düzeyi tartışılmaktadır. Uzun süre, BFA için tolere edilebilir günlük alım düzeyi, 50 µg/kg va/gün seviyesinde olduğu belirlenmiştir, ancak Ocak 2015'te Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu (EFSA) bu dozu 4 µg/kg va/gün'e kadar azaltmıştır. İkinci doz geçici olarak yapılmıştır ve BFA için kesin bir tolere edilebilir günlük alım düzeyinin belirlenmesinin, ABD Ulusal Toksikoloji Programı tarafından yürütülen toksikolojik çalışmalara bağlı olduğu bildirilmiştir (Liliana ve ark., 2019).

BFA'nın yaygınlığı, hormonal aktivitesi ve buna bağlı belirsizliklerin oluşması nedeniyle, EFSA, BFA maruziyetini ve insan sağlığı için riskleri değerlendirmiştir. Çoğu durumda gıda, ana maruziyet kaynağı olarak bulunurken, termal kâğıt ikinci kaynak olmuştur. ABD'den, Danimarka'dan ve İsveç'ten çıkan birkaç rapor, termal kağıdı BFA'ya maruz kalma kaynağı olarak tanımlamıştır. Ayrıca, Japonya (2001), Tayvan (2011) ve Connecticut, ABD (2015) gibi bazı ülkeler veya devletler, ihtiyati tedbirin ardından BFA'nın termal kâğıtta kullanılmasını yasaklamıştır. Haziran 2014'te Fransa, BFA'nın termal kağıtta %0,02'ye eşit veya daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılmasını yasaklamak için Avrupa Kimyasal Ajansına (ECHA) bir sınırlama teklifi sunmuştur. Bu nedenle, BFA'nın yerini almak için daha güvenli alternatifler gerekmektedir (Galginger ve ark., 2015).

2.1.5. Türkiye'deki durumu

BFA, dünya genelindeki çeşitli tüketici ürünlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılması sebebiyle, BFA'ya maruz kalan insanlara her yerde rastlamak mümkündür. Ülkemizde, BFA'nın endüstriyel üretimde kullanımını konusunda birçok mevzuat oluşturulmuştur. Bunlardan biri, 23.06.2017 tarih ve 30105 sayılı

Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelikdir. Bu Yönetmelik 18/12/2006 tarihli ve (AT) 1907/2006 sayılı Kimyasalların Kaydı, Değerlendirmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü dikkate alınarak Avrupa Birliği mevzuatına uyum çerçevesinde hazırlanmıştır. Yönetmeliğin amacı, insan sağlığı ve çevrenin yüksek düzeyde korunmasını sağlamak, maddelerin zararlarının değerlendirilmesine yönelik alternatif yöntemleri özendirmek, rekabeti ve yeniliği artırmak üzere kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanmasına ilişkin idari ve teknik usul ve esasları düzenlemektir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017). İlgili yönetmeliğin Ek 17’inde Bisfenol A’nın kullanılması hakkında kısıtlamalardan bahsedilmektedir. Tablo 2.5.’de görüleceği gibi yönetmelik BFA kullanımını için termal kağıtlar konusuna yer vermektedir.

Tablo 2.5. Ek 17 Belirli zararlı maddelerin, karışımların ve eşyaların imalatı, piyasaya arzı ve kullanımı hakkında kısıtlamalar (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017).

Sütun 1	Sütun 2
Maddenin, madde grubunun veya karışımın adı	Kısıtlama şartları
‘66. Bisfenol A CAS No 80-05-7 EC No 201-245-8	Termal kağıtlarda ağırlıkça %0,02’ye eşit veya daha yüksek konsantrasyonlarda piyasaya arz edilemez.

Ülkemizde bir diğer uyulması gereken önemli mevzuat ise 17.07.2013 tarih ve 28710 sayılı Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (Tebliğ No: 2013/34)’dir. Bu Tebliğ, 10/2011/EU sayılı “Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Üzerine Komisyon Tüzüğü dikkate alınarak Avrupa Birliği’ne uyum çerçevesinde hazırlanmıştır. Tebliğin amacı; gıda ile temas etmekte olan, gıda ile temas etmesi beklenen veya gıda ile temas etmesi muhtemel olan plastik madde ve malzemelerin; üretim, işleme ve dağıtım aşamalarında uyulması gereken kuralları belirlemektir (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2013). İlgili tebliğin Ek 1 Maddeler ana başlığının alt başlığı olan 1. İzin Verilmiş Monomerler, Diğer Başlangıç Maddeleri, Mikrobiyal Fermantasyondan Elde Edilen Makromoleküller, Katkı Maddeleri ve Polimer Üretim Yardımcılarına ait Tablo 1.’de BFA kullanımındaki kısıtlama miktarından bahsetmiştir. Tablo 2.6.’de görüleceği gibi tebliğ BFA kullanımını için bebek gıda maddeleri konusuna yer vermektedir.

Tablo 2.6. Ek 1 Tablo 1 Belirli zararlı maddelerin, karışımların ve eşyaların imalatı, piyasaya arzı ve kullanımı hakkında kısıtlamalar (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2013).

Madde No	Ref. No	CAS No	Madde İsmi	Katkı Maddesi veya Polimer Üretim Yardımcısı Olarak Kullanımı (evet/hayır)	Monomer veya diğer başlangıç maddesi veya mikrobiyal fermentasyondan elde edilen makromolekül olarak kullanımı (evet/hayır)	YİF uygulanabilirliği (evet/hayır)	SML (mg/kg)	SML(T) (mg/kg) (Grup Kısıtlama No)	Kısıtlama ve Özellikler	Uygunluğun doğrulanması için notlar
151	13480	0000080-05-7	2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane	Hayır	Evet	Hayır	0,6		TGK-Bebek Formülleri ve TGK-Devam Formülleri Tebliğlerinde bebek olarak tanımlanan tüketici grubu için kullanılan, polikarbonat madde ve malzemelerin üretiminde kullanılmaz.	
	13607									

SML: Madde için spesifik migrasyon limiti. Gıdanın her kg'ı için mg madde olarak ifade edilir. Maddenin tespit edilebilir düzeyde migrasyonu istenmiyorsa TED (Tespit edilemeyen düzey) olarak belirtilir. YİF (Yağ İndirgeme Faktörü)

2.2. BFA Arıtım Yöntemleri

Sanayide büyüme ve üretim süreçlerindeki değişiklikler, çevreye deşarj edilen atık suyun hacminin ve karmaşıklığının artmasına neden olmuştur. Pek çok geleneksel ve/veya yeni arıtma işlemi, farklı kimyasal maddelerin salınan su kütlelerine deşarj edilen atıksu yoluyla salınmasını engellemek için değiştirilmiş ve geliştirilmiştir. Endüstriyel atık sular ayrıca çevreyi, halk sağlığını ve arıtmanın gerçekleştirildiği arıtma tesisini korumak için azaltılması veya ortadan kaldırılması gereken toksik kirleticiler içerebilmektedir (Yavuz ve Ögütveren, 2018).

BFA gibi EBB'lerin giderilmesi geleneksel su ve atık su arıtma teknolojilerine meydan okumaktadır. Aslında, BFA, geleneksel atık su arıtma tesisinde (AAT) mikro organizmalar tarafından çoğunlukla bozulabilir. Bununla birlikte, tamamen elimine edilmesi zordur, bu kaçınılmaz olarak sulu kaynaklarda düşük konsantrasyonlu BFA oluşumuna yol açmaktadır (Escalona ve ark., 2014).

BFA'nın biyolojik yöntemler, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon ve fotokatalitik yöntemler gibi sudan uzaklaştırılması için çeşitli alternatifler araştırılmıştır. Yüksek oranda reaktif serbest radikallerin rolü nedeniyle, gelişmiş oksidasyon prosesleri BFA'yı kanalizasyon ve sudan tahrip edici bir şekilde okside etme kabiliyetini göstermiştir. Bununla birlikte, sulu ortamlarda pratik kullanımları, filtrasyon ve bu işlemlerde ihtiyaç duyulan küçük boyutlu katalizör parçacıklarının geri kazanılmasının zorluğu nedeniyle sınırlıdır (Escalona ve ark., 2014).

2.2.1. BFA'nın fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri

BFA'nın adsorpsiyonla giderilmesi, çeşitli adsorbanlar kullanan birçok araştırmacı tarafından geniş bir şekilde araştırılmıştır. Doğal adsorbanlar olarak; kil, zeolit ve kitosan kullanılmıştır (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

Kil olarak, farklı tipte organik yüzey aktif cismi molekülleriyle montmorillonitten sentezlenen organoclay'ler kullanılarak BFA'nın sulu çözeltilerden adsorptif olarak uzaklaştırılması çalışılmıştır (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

Zeolitler, Si ve Al oranları 1 ile sonsuz arasında olan alüminosilikatlardır. 40 kadar doğal ve 100'ün üzerinde sentetik zeolit olduğuna inanılmaktadır. Yazarlar tarafından, mikro gözenekli zeolitin BFA için mükemmel bir afinite olabileceğini öne sürdüğü bildirilmiştir. Başka bir çalışmada, kömür uçucu külünden sentezlenen zeolit, heksadetiltrimetilamonyum ile modifiye edilmiştir ve BFA'nın sudan adsorpsiyonu için incelenmiştir (Dong ve ark., 2010; Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

Doğal maddeler ve deniz mahsulleri atıklarından elde edilen doğal polimer olarak bulunan Kitosan'ın, aktif karbona kıyasla düşük maliyeti ve çeşitli su kirletici maddeler için yüksek adsorpsiyon potansiyeli sergileyen yüksek amino ve hidroksil fonksiyonel grup içeriği bulunduğu bildirilmiştir. Biyopolimer kitosan ve oksidoredüktaz polifenol oksidazın bir arada kullanımı, BFA'nın sulu çözeltilerden çıkarılmasına uygulanmıştır. Yazarlar, gözenekli boncuklar şeklinde kitosan kullanımının, çözeltiler veya toz formunda kitosan kullanımından daha etkili olduğunu bildirilmiştir (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

Diğer adsorban yöntemleri; karbon ve grafen bazlı adsorbanlarla BFA giderimi, moleküler olarak basılmış polimerler ile BFA giderimi, nanomalzemelerle BFA giderimi, kompozit malzemelerden BFA giderimi, tarımsal atıklarla BFA giderimi ve çeşitli adsorbanlar tarafından BFA giderimi şeklindedir. Adsorbans işleminde modifikasyonlar için kimyasalların kullanılması giderim maliyetini artırabilir. Adsorpsiyon büyük miktarda BFA yüklü atık oluşturur ve sonuç olarak elden çıkarılması çok önemli bir çevre sorunudur. Maliyet etkin bir süreç için adsorbanın tekrar kullanılabilirliği önemli bir faktördür. Bazı çalışmalarda adsorbanların rejenerasyonu ve yeniden kullanımı gösterilmektedir, ancak birçok çalışmada rejenerasyon çalışmaları yoktur. Süreci daha ekonomik hale getirmek için, adsorbanların yenilenmesi ile ilgili ayrıntılı araştırmalar gerekir (Bhatnagar ve Anastopoulos, 2017).

BFA giderimi için diğer adsorpsiyon yöntemlerinden biri ise 'amfoterik yüzey aktif cismi ile aktive edilmiş montmorillonit üzerinde eşzamanlı Cd^{2+} ve BFA adsorpsiyonu' çalışmasıdır. Çalışma da esas olarak, oktadekan-betain modifiyeli montmorillonit (BS-Mt) üzerinde sulu çözeltiden BFA ve Kadmiyum iyonun (Cd^{2+})'nin eşzamanlı adsorpsiyonu incelenmiştir. Cd^{2+} ve BFA adsorpsiyon izotermi, sırasıyla Freundlich modeli ve Langmuir modeli ile iyi bir şekilde tarif edilebilmektedir. Oktadesil dimetil betain (BS-18) ile modifiye edilmiş Montmorillonit, BFA ve kadmiyum iyonlarının (Cd^{2+}) sulu çözeltiden aynı anda çıkarılması için etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır (Liu ve ark., 2016).

BFA'yı çevreden uzaklaştırmanın en etkili ve ekonomik yollarından biri de biyolojik bozulmadır. Biyolojik arıtma yöntemi olarak 'Aerobik Granül Çamur Kullanılarak BFA Giderimi' çalışması yapılmıştır. BFA'nın uzaklaştırılması, mikroorganizmaların birbirleriyle iş birliği yaptığı karmaşık mikrobiyal topluluklarda en verimlidir ve degrade edilmesi zor bileşiklerin biyobozunması için metabolik yollar aralığı olduğu gösterilmiştir (Cyzdik-Kwiatkowska ve ark., 2017). Bu tür karmaşık topluluklar, BFA'nın yüksek konsantrasyonlarda bulunabileceği atık su arıtma sistemleri geliştirmektedir. Atık su arıtma sistemlerindeki mikroorganizmalar BFA'yı dönüştürerek, ana bileşiğin detoksifikasyonuna ve östrojenitesinin azalmasına yol açmaktadır (Zühlke ve ark., 2016). Bir aktif çamurlu atık su arıtma tesisindeki biyokütle türü BFA'nın giderilmesinin etkinliğini belirlemektedir. Aktif çamurlu tam ölçekli atıksu arıtma sistemlerinde ortalama BFA giderimi %84 olduğu gözlemlenmiştir (Cyzdik-Kwiatkowska ve ark., 2017).

BFA'nın giderimi ile ilgili yapılan diğer bir biyolojik arıtma 'Ekstremofilik Mikroalgal Türü Picocystis Sp. (Klorophyta)a Etkisi ve Yüksek BFA Giderme Yeteneği' çalışmasıdır. Su ürünleri zincirinin birincil üreticileri ve temeli olarak Mikroalg, çoğu su ekosisteminin yapısında ve çalışmasında önemli bir rol oynamaktadır ve su kirleticilerinden etkilenen ilk hedeflerdir. Mikroalgeler BFA da dahil olmak üzere farklı kirleticilere ekolojik uygunlukları ve hassasiyetleri ile bilinmektedir. Mikroalg'in BFA dahil olmak üzere bazı tehlikeli organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırdığı, biriktirdiği ve bozduğu bildirilmiştir. Bu çalışma, laboratuvar kültürü koşulları altında, alkali, artık su ve evsel atık su birikintisinden izole edilmiş ekstremofilik bir mikroalg türünde Picocystis sp'de BFA'nın etkilerini ve giderim etkinliğini değerlendirmeyi ve karşılaştırmayı hedefleyen ilk çalışmayı temsil etmektedir (Ouada ve ark., 2018).

BFA giderimiyle ilgili yapılan başka bir arıtma çalışması 'BFA'nın NF membranları kullanılarak enzim polimerizasyonu ile uzaklaştırılması'dır. Bu çalışmada, ana tepkime ürünleri olarak polimerik maddeleri veren yaban turbu ve hidrojen peroksit veya lakkaz kullanılarak BFA'nın uzaklaştırılmasını arttırmak için bir membran işlemi ile birleştirilmiştir. BFA'nın enzimatik bozunması için en uygun koşullar 10mg/L

H_2O_2 , %7,5 yaban turbu, 0,12 U/mL lakkaz ve nötr pH olarak belirlenmiştir. Enzimlerin etkinliğini korudukları geniş pH aralığı, bu alternatifin potansiyelini kanıtladığından, bu tür atık su için aşırı pH dalgalanmaları beklenebilir. Bu nedenle, enzimatik membran reaktörleri BFA içeren atık suların sürekli olarak parçalanması için umut verici bir teknoloji olduğu düşünülmektedir (Escalona ve ark., 2014).

Atık su arıtımı için ileri ve pratik bir teknoloji geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalardan biri 'Suda BFA'nın giderilmesi için mikrodalga ile güçlendirilmiş Mn-Fenton işlemi'dir. Mikrodalga ile ısıtma, geleneksel ısıtma tekniklerine kıyasla hızlı ve seçici ısıtmanın büyük avantajlarına sahiptir. Ek olarak, mikrodalganın ısı olmayan etkisi, reaktif moleküllerin daha yüksek titreşim ve dönme enerjisi seviyelerine uyarılmasını sağlar. Bozunma performansını ve reaktif kullanım verimliliğini arttırmak, ayrıca reaksiyon süresini ve giderim maliyetini azaltmak için, BFA'nın bozulması için bir MD-Mn-Fenton sistemi araştırılmıştır (Li ve ark., 2016).

Elektrokoagülasyon ile arıtma yöntemi BFA gideriminde de kullanılan yöntemlerden biridir. Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya bir kaçına dayandığı, alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözülmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitlerin oluşması şeklindedir. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturmakta ve kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. Alışılmış koagülasyon flokülasyon uygulamalarına kıyasla elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloid tanecikleri uzaklaştırabilme avantajına sahiptir. Ayrıca oluşan çamur, temel olarak metal oksitleri veya hidroksitleri içermesiyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir (Özyonar ve ark., 2011). Malzemeler, levha biçiminde alüminyum veya demir olabilir. Alüminyum genellikle su arıtımında, demir ise atık su arıtımında kullanılır (Chen, 2004). Elektrokimyasal yöntemler doğada basit, hızlı, ucuz, kolay uygulanabilir ve çevre dostudur. Ayrıca, arıtılmış su düşük çamur üretimi ile içilebilir, berrak, renksiz ve kokusuzdur. Bu tekniklerde suyun ikincil kirlenmesi olasılığı yoktur (Yavuz ve Ögütveren, 2018).

Son yıllarda adsorpsiyon ve yerinde kimyasal oksidasyon dâhil giderim teknikleri araştırılmıştır. En yaygın saha uygulamalarından biri, organik kirleticilerin güçlü bir oksidantı olan hidroksil serbest radikalinin ($\bullet\text{OH}$), H_2O_2 'nin demir tarafından katalitik ayrışması sırasında üretildiği Fenton reaksiyonuna dayanmaktadır. Diğer yöntemlerden farklı olarak, Fenton sistemi nispeten ucuzdur, düşük toksisiteye sahiptir ve kontrolü kolaydır. Fenton reaksiyonunun ana dezavantajlarından biri, katı pH aralığı sınıridir. Çoğu durumda, homojen bir Fenton reaksiyonu için optimal pH çok düşüktür. Bu nedenle, asidik koşullar genellikle su arıtımı için kullanılır (Yu ve ark., 2019).

Yu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın amacı, pH değerindeki değişikliklerin demir özellikleri ve topraktaki kirleticilerin Fenton oksidasyonu üzerindeki etkilerini değerlendirmektir (2019). Bunu başarmak için Çin'in Guangxi şehrinde toplanan çalışma grubu tarafından H_2O_2 , hidroksilamin ve doğal toprak kullanılarak heterojen bir Fenton sistemi geliştirilmiştir. Düşük ve yüksek pH değerlerinde BFA'nın uzaklaştırılması, $\bullet\text{OH}$ oluşumu ve Fe spesifikasyonu karşılaştırılmıştır. Hidroksilaminin Fe(II)/Fe(III)'ün redoks döngüsü üzerindeki etkisi de dikkate alınmıştır (Yu ve ark., 2019).

Birçok giderim çalışmalarının yanı sıra bu çalışmada da kullanılmış olan peroksi elektrokoagülasyon yöntemi de mevcuttur. Bu yöntemin temelini Fenton Reaktif denilen yöntem oluşturmaktadır.

Fenton Reaktifi ilk kez 1894'de H.J.H. Fenton tarafından gözlemlenmiştir. Fakat 1930'lu yıllara kadar sistemin mekanizması oluşturulamamıştır. 1876 yılında Fenton maleik asidi, H_2O_2 ve düşük derişimde Fe(II) tuzunun karışımı ile muamele etmiş ve renkli bir ürün elde etmiştir. 1894 yılında yayınlanan makalede maleik asidin H_2O_2 ile oksidasyonunun Fe^{2+} iyonları tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksimaleik asit olduğu belirlenmiştir. Daha sonra H_2O_2 /Metal iyonu kombinasyonları birçok maddenin oksidantı olarak kullanılmıştır. Bu işlemler Fenton Reaktifi olarak adlandırılmıştır. 1934 yılında Haber ve Weiss tarafından, Fenton reaktiflerinin bulunduğu bir sistemde, esas oksidantın Fe(II) ve H_2O_2 arasında

gerçekleşen tepkimeler sonrasında açığa çıkan hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) olduğu açıklanmıştır (Kaplan, 2007).

Fenton reaktifiyle çalışmanın avantajları;

- Demirin sadece katalitik miktarı kullanılmakta olup kullanılmayan Fe^{2+} çözeltiden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi,
- Fe^{2+} nin ve H_2O_2 'nin toksik maddeler olmaması,
- H_2O_2 'nin yine kendisi gibi toksik olmayan H_2O ve O_2 gibi maddelere bozunması,
- Reaksiyon sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksek olması,
- H_2O_2 ve Fe^{2+} maddelerinin ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı sistemin ekonomik olması,
- Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorlu organik bileşiklerin oluşmaması,
- Organik kirleticilerin istenirse tamamen H_2O ve CO_2 'e dönüştürülebilmesi,

şeklinde sıralanabilir (Kaplan, 2007). pH ayarı ve oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamur dezavantajları olarak ifade edilebilir (Yüksel, 2009). Bunlar dışında deney sırasında optimum koşullar sağlandığı durumda hiçbir zaman dezavantajı yoktur. Bu özellik Fenton oksidasyon reaksiyonunun tercih edilmesinde en büyük nedendir (Kaplan, 2007).

Fenton reaktifi işlemi, BFA'nın kirletici olarak gideriminde uygulanan ileri oksidasyon işlemidir. Dışarıdan eklenen H_2O_2 ve kurban demir bir anot tarafından oluşturulan demir iyonu (Fe^{2+}), 2.1 denkleminde de görüleceği gibi Fe^{2+} ve H_2O_2 arasında oluşan etkileşim sonucu fenton reaktifi olarak bilinen hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretilir. Yani Fenton reaksiyonu sırasında, hidrojen peroksit, demir iyonları ile hidroksil radikalleri üretmek üzere katalize edilir (Yüksel ve ark., 2009b). $\bullet\text{OH}$ 'lar yüksek mineralizasyon seviyesine ulaşana kadar, oksidasyonuna yol açan, ortamda bulunan tüm organik moleküllerle seçicilik yapmadan reaksiyona girebilen güçlü bir oksidan olarak önemli rol oynamaktadır (Ahmadzadeh ve Dolatabadi, 2018). Bazı metal kanyonlarının H_2O_2 ile birlikte olduğu sulu sistemler etkili oksidant özellik

gösterirler. Özellikle Fe^{2+} 'nin kullanımı oldukça etkin $OH\cdot$ radikali oluşumu sağlamaktadır (Kaplan, 2007).



Fenton prosesinde, OH^- iyonları katotta üretilirken, kurban demir anot Fe^{2+} üretir. Solüsyonun karıştırılmasıyla, matrislerin (katyonların) adsorpsiyon ve yeniden çökeltme yoluyla uzaklaştırılmasına neden olan hidroksil türleri üretilir (Yüksel ve ark., 2009b). Bu şekilde yapılmış çalışmalarda Toplam Organik Katının, $(Fe(OH)^{3+})_{katı}$ tarafından çöktürülmesiyle beklenmedik bir şekilde giderildiği tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun artırılması çok fazla miktarda demir içerikli çamurun oluşumuna neden olmaktadır. Kısaca bahsedilecek olursa kirleticilerin giderilmesi işlemi, kirleticilerin; $OH\cdot$ ile minerilizasyonu ve çöken $Fe(OH)_3$ ile koagülasyonu neticesinde gerçekleşir (Yüksel, 2009a).

Fenton prosesi asidik şartlar altında ($2 < pH < 5$), Fe^{+2} iyonu ve organik kirleticilerin bulunduğu ortamda hidrojen H_2O_2 'ten katalitik parçalanmayla $\cdot OH$ radikallerinin oluştuğu görülmüştür (Harber and Weiss, 1934; Andreozzi ve ark., 1999; Tanattı, 2015). Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir (Tanattı, 2015). Denklem 2.2'deki şekilde demir iyonları üretilenden daha hızlı tüketilir (Yüksel ve ark., 2009b)..



Denklem 2.3 incelendiğinde oluşan $\cdot OH$ radikallerin organik maddelerle (RH) reaksiyona girerek CO_2 ve su gibi son ürünlere kadar parçalandığı görülmektedir (Tanattı, 2015).



Bu reaksiyon, esas olarak üretilen ferrik türlerin hidrojen peroksit ile indirgenmesiyle ferros iyon rejenerasyonundan yayılmaktadır (Yüksel ve ark., 2009b). Demir iyonları

ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Işıksız ve sudan başka ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 'nin ayrışması sonucu $HO_2\bullet$ (hidroperoksil) ve $\bullet OH$ radikalleri oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır (Tanattı, 2015). Denklemler aşağıdaki sırada gerçekleştirilmektedir;



Günümüzde araştırmacılar fenton oksidasyon mekanizmaları hakkında çalışmalar yapmaktadırlar. Fenton reaktifi toksik organik bileşikleri (fenol, formaldehit, boya, plastik katkı, kauçuk kimyasalları, yüzey aktif madde, çöp sızıntı suları, poliaromatikler) içeren endüstriyel atık sularda kullanılmaktadır. Yöntem atık sularla kirletilmiş topraklarda, organik kirleticilerin parçalanması, toksisitenin azaltılması, biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılabilmesi, koku ve rengin giderilmesi için uygulanabilmektedir (Yüksel, 2009b).

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Acros Organics marka Bisfenol A (%97) kullanılmıştır. Peroksi elektrokoagülasyon işleminde elektrolit olarak, Merck KGaA marka Na₂SO₄ (sodyum sülfat) tuzu ile iletkenlik sağlanmıştır. Merck KGaA marka NaOH (sodyum hidroksit) tüplere alınan çözeltilerdeki reaksiyonu durdurmak amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca numunelerde pH ayarlaması yapılabilmesi için HCl (hidroklorik asit) (seyreltik) ve NaOH (sodyum hidroksit) (seyreltik) çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerdeki kirliliğin giderimini sağlamak için Merck KGaA marka H₂O₂ (%35) (hidrojen peroksit) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar analitik safliktadır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

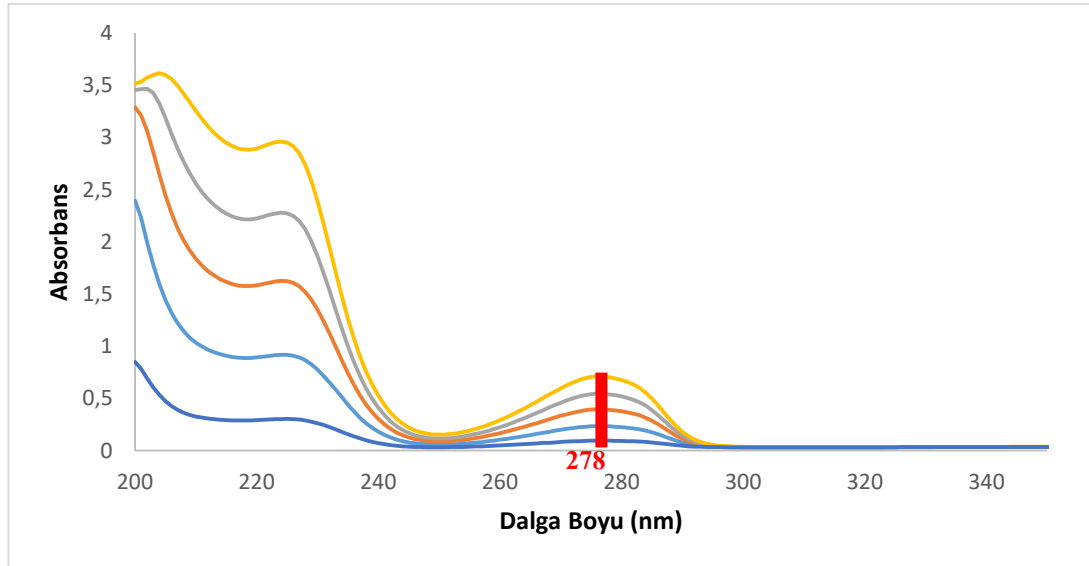
BFA konsantrasyon ölçümleri için MERCK marka Spectroquant Pharo 300 model spektrofotometre kullanılmıştır. pH ölçümleri WTW marka inoLab pH 720 model pH metre ile yapılmıştır. Deney boyunca tüm tartım işlemleri AND marka GR-200 model analitik terazide yapılmıştır. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan saf su, MERCK marka ultra saf su cihazından alınmıştır. Reaktörde, BOECO marka MSH30 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Peroksi elektrokoagülasyon işlemi için gereken elektrik enerjisi için, Yıldırım Elektronik marka Y-0012 model DC güç kaynağı kullanılmıştır. Santrifüjleme işlemi için Nüve marka NF 200 model cihaz kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Araç – Gereçler

Çözelti hazırlama ve ölçme için kullanılan malzemeler; stok çözeltisi hazırlamak için 1000 mL'lik balon joje ve peroksi elektrokoagülasyon işlemini uygulayabilmek için 250 mL cam beher kullanılmıştır. Spektrofotometrede ölçüm için 10 mm'lik kuvarz küvet, anot ve katot olarak 10 cm x 4 cm x 0,1 cm ölçülerinde 4 tane demir plaka kullanılmıştır. Plakalar arası mesafe 1,7 cm'dir. Çözeltiden numune çekmek için Thermo Finnpipette F2 GLP Model otomatik pipetler kullanılmıştır.

3.4. BFA Numunesi Hazırlama

BFA çözeltisinin dalga boyunu bulmak için 45 mg/L konsantrasyona sahip numunede spektrum taraması yapılmıştır. Spektrum Şekil 3.1.'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere BFA için 278 nm 'de ölçüm alınabileceği belirlenmiştir. Yapılan literatür taramalarında da dalga boyu olarak 278 nm kullanıldığı gözlemlenmiştir (Li ve ark., 2016; Yu ve ark., 2019). Bu literatür bilgisi, yapılan spektrum taraması ile deneysel olarak kanıtlanmıştır.



Şekil 3.1. BFA'nın spektrum taraması.

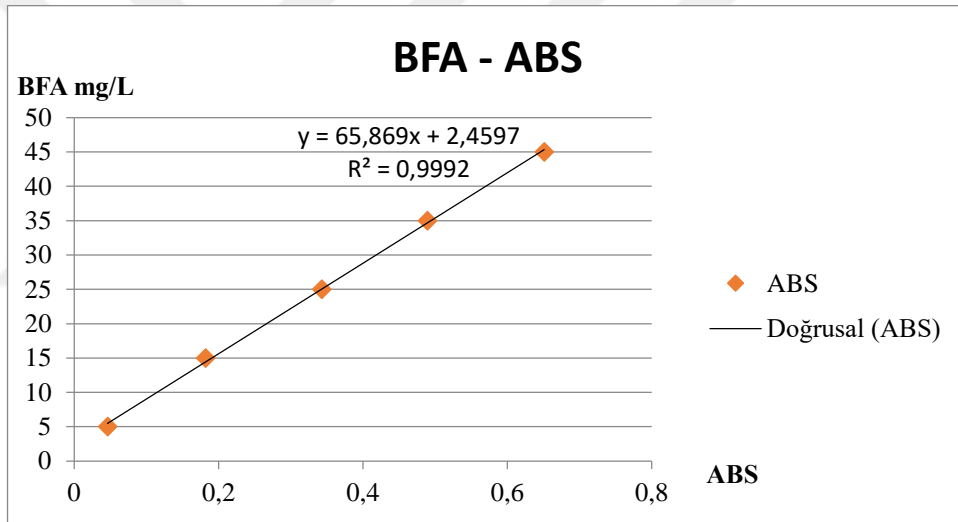
Çalışmalar boyunca BFA konsantrasyonlarının takip edilebilmesi için 45 mg/L stok BFA çözelti hazırlanarak 5, 15, 25, 35, 45 mg/L konsantrasyona sahip numuneler

hazırlanmıştır. Bu çözeltiler MERCK’te ölçülerek bulunan absorbans değerleri Tablo 3.1.’de yer almaktadır.

Tablo 3.1. BFA konsantrasyonuna göre absorbans değerleri

BFA (mg/L)	Absorbans Değeri
5	0,046
15	0,182
25	0,343
35	0,489
45	0,651

Tablo 3.1.’de belirlenen BFA konsantrasyonları ve absorbans değerleri ile Şekil 3.2.’de kalibrasyon grafiği verilmektedir. Grafikten R^2 değeri 0,9992 olarak bulunmuş olup bu değer, denklemin kullanılabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.2. BFA ve Absorbans Kalibrasyon Grafiği

Kalibrasyon grafiğine ait denklem,

$$y = 65,869x + 2,4597 \quad (3.1)$$

şeklindedir. Bu denklemde;

y = BFA konsantrasyonu (mg/L)

x = Absorbans değeri

Yapılan deneylerde BFA çıkış konsantrasyonları 3.1’de yer alan denklemle hesaplanmıştır.

BFA konsantrasyonları kullanılarak giderim verimi;

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Şeklinde hesaplanmaktadır. Bu denklemde;

E = % giderim verimi

C₀ = BFA'nın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C = Analiz sonucu giderilen BFA konsantrasyonu (mg/L)

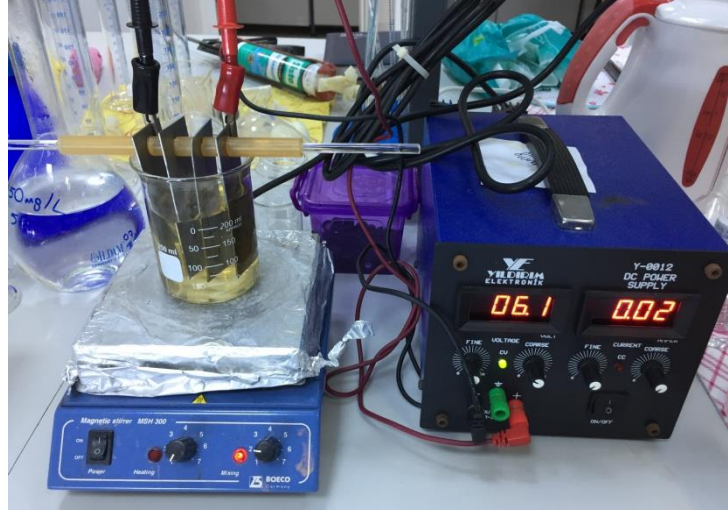
Tablo 3.1.'deki absorpsiyon sonuçlarına göre kullanılacak olan BFA stok çözelti konsantrasyonu 45 mg/L olarak belirlenmiştir. Çözeltiyi hazırlamak için 1000 ml'lik balon jöje içerisindeki ultra saf suya, hassas terazide ölçülmüş 45 mg BFA konulmuştur. Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılarak hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.3.'de BFA'nın normal şartlar altındaki görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.3. BFA'nın görünümü

3.5. Peroksi Elektrokoagülasyon Reaktörü

Analizlerin tamamında, cam behere 200 mL ölçüsünde 45 mg/L'lik BFA çözeltisi konulmuştur. Peroksi elektrokoagülasyon düzeneği Şekil 3.4.'te yer almaktadır.



Şekil 3.4. Peroksi elektrokoagülasyon deney düzeneği

Peroksielektrokoagülasyon prosesinin elektrotları arasındaki mesafe 1,7 cm'dir. Elektrotlar bipolar şekilde konumlandırılmıştır. Anot ve katot olarak 10 cm x 4 cm x 0,1 cm ölçülerinde 4 tane demir plaka kullanılmıştır. Reaktör olarak 250 mL hacimli cam beher kullanılmıştır. Elektrotların reaktör içerisindeki batma derinliği 5,5 cm'dir. 4 elektrot için kullanılan aktif alan toplam 182 cm² olarak hesaplanmıştır.

Peroksi elektrokoagülasyon reaktöründe öncelikle pH değerlerinin belirlenebilmesi için sabit akım ve kimyasal değerler kullanılarak farklı pH değerlerinde ölçümler yapılmıştır. Analizler sonucu belirlenmiş olan uygun pH değeri kullanılıp diğer değerlikler sabit tutulup farklı hidrojen peroksit dozları denenmiştir. Analizler sonucu tespit edilen uygun pH ve hidrojen peroksit değerleri kullanılarak maksimum akım çalışması ile sodyum sülfat tuz miktarı belirlenmiştir. Tüm belirlenen optimum değerler sabit tutularak farklı akım yoğunluklarında çalışmalar yapılmıştır. Son olarak tüm uygun değerlikler sabit tutularak süre çalışılmıştır.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

BFA'nın peroksi elektrokoagülasyonla giderim prosesine etki eden parametreler incelenerek optimum çalışma koşullarının bulunması amaçlanmıştır. Prosesine etki eden parametreler; pH, hidrojen peroksit dozu (H_2O_2), sodyum sülfat tuzu (Na_2SO_4), akım yoğunluğu (mA/cm^2) ve reaksiyon süresidir. BFA için kullanılacak başlangıç konsantrasyonuna literatür incelemesi sonucunda karar verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 45 mg/L olan BFA stok çözeltileri hazırlanarak deneyler yapılmıştır.

4.1. pH'ın BFA Giderimi Üzerine Etkisi

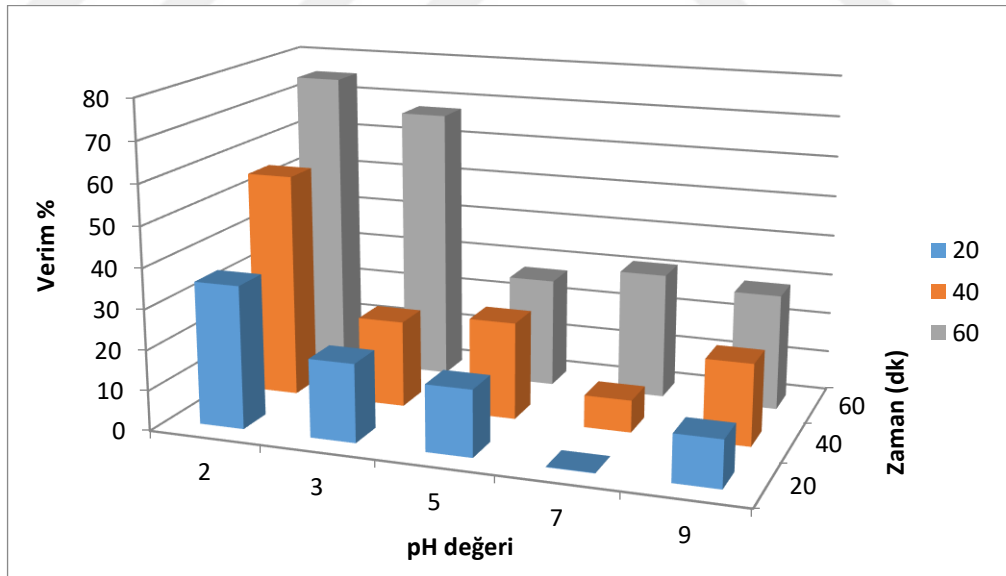
BFA'nın başlangıç konsantrasyonu (C_0) 45 mg/L olup H_2O_2 dozu 100 mg/L, Na_2SO_4 tuzu 0,5 g/L, akım yoğunluğu (i) 0,11 mA/cm^2 ve karıştırma hızı 300 rpm olarak sabitlenmiştir. Değişen pH ölçüm değerleri 2, 3, 5, 7, 9 olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre 20., 40. ve 60. dakikalarda giderilen BFA konsantrasyonu ölçülerek başlangıç konsantrasyonuna göre giderim verimi hesaplanmıştır.

Peroksi elektrokoagülasyon prosesinde çözeltinin pH değerine göre arıtım yüzdeleri değişiklik göstermekte, pH değeri değiştikçe BFA maddesinin giderim değeri de değişmektedir.

pH'ın 2, 3, 5, 7, 9 değerlerde 20, 40, 60 dakikalardaki BFA konsantrasyonlarına göre giderim verimi hesapları Tablo 4.1.'de yer almaktadır.

pH	Süre (dk)	Absorbans Değeri	BFA (mg/L)	Verim %
2	20	0,404	29,07	35,40
	40	0,266	19,98	55,60
	60	0,13	11,02	75,51
3	20	0,515	36,38	19,15
	40	0,499	35,33	21,49
	60	0,184	14,58	67,60
5	20	0,533	37,57	16,52
	40	0,481	34,14	24,13
	60	0,46	32,76	27,20
7	20	0,645	44,95	0,12
	40	0,591	41,39	8,03
	60	0,432	30,92	31,30
9	20	0,566	39,74	11,69
	40	0,507	35,86	20,32
	60	0,449	32,03	28,81

Tablo 4.1.'de yer alan analiz sonuçları incelendiğinde BFA maddesinin pH değeri yükseldikçe verimin düştüğü gözlemlenmiştir. pH etkisinin önceki çalışmalarda peroksi elektrokoagülasyon gideriminde önemli olduğu gözlemlenmiştir. İncelenen literatür kaynaklarında BFA'nın en uygun pH değerinin 2,5-5 arasında olduğu belirtilmiştir (Yüksel, 2009a).



Şekil 4.1. Verim - pH – Zaman grafiği, pH'in zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi

Şekil 4.1.'de pH'in giderme verimi üzerine etkisi gösterilmektedir. 60. dakika için BFA giderme verimleri incelendiğinde düşük pH'larda giderme verimi yüksek iken pH arttıkça giderme verimleri azalmaktadır. pH 2'de 20. dk'da giderme verimi

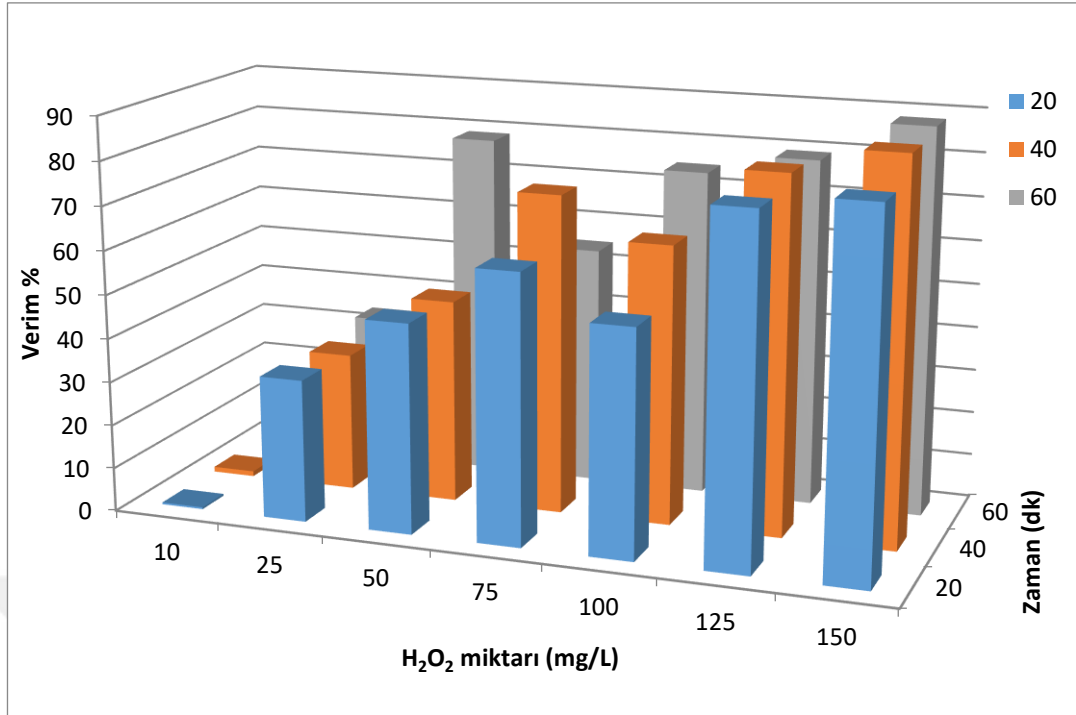
%35,40, 40. dk'da 55,60 ve 60. dk 75,51 olarak bulunmuştur. Bu deneyin sonucu bize giderim veriminin pH 2'de 60. dakikada maksimum olduğunu göstermiştir.

4.2. H₂O₂ Dozunun BFA Giderimi Üzerine Etkisi

Peroksi elektrokoagülasyonda BFA giderimi konusunda H₂O₂ konsantrasyonunun etkisini incelemek için Tablo 4.2.'de görüldüğü gibi 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 mg/L olmak üzere 7 farklı değerde çalışılmıştır. BFA başlangıç konsantrasyonu (C₀) 45 mg/L olup, Na₂SO₄ tuzu 0,5 g/L, akım yoğunluğu (i) 0,11 mA/cm² ve karıştırma hızı 300 rpm olarak sabitlenmiştir.

Tablo 4.2. H₂O₂'nin Peroksi elektrokoagülasyon deneyinde BFA giderim verimi

H ₂ O ₂ miktarı (mg/L)	Süre (dk)	Verim %
10	20	0,41
	40	1,15
	60	11,25
25	20	32,62
	40	31,74
	60	33,79
50	20	47,84
	40	46,52
	60	78,73
75	20	61,31
	40	72,72
	60	54,72
100	20	51,65
	40	63,50
	60	74,63
125	20	78,58
	40	81,07
	60	79,16
150	20	81,65
	40	86,92
	60	88,24



Şekil 4.2. Verim - H₂O₂ – Zaman grafiği, H₂O₂ dozunun zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi

Şekil 4.2.'de H₂O₂ dozunun zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi gösterilmektedir. BFA giderme verimleri incelendiğinde düşük H₂O₂ dozunda giderme verimi düşük iken H₂O₂ dozu arttıkça giderme verimlerinde buna paralel olarak artmaktadır. H₂O₂'in 125 mg/L'de 20. dk'da giderme verimi %78,58, 40. dk'da %81,07 ve 60. dk %79,16 olarak bulunmuştur. Giderme verimleri, H₂O₂ 125 mg/L miktarına gelene kadar hızlıca artma göstermiştir. Bu değerden sonra giderme veriminin artışı yavaşlamıştır. Bu sebeple yapılan deney sonucunda giderim veriminin 125 mg/L H₂O₂ dozunda maksimum olduğu kabul edilmiştir.

4.3. İletkenliğin BFA Giderimi Üzerine Etkisi

Peroksi elektrokoagülasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için elektrotlar arasında iletkenlik olması gerekir. Bu iletkenliği sağlamak için çeşitli elektrolitler kullanılabilir. Bahsi geçen elektrolitler sulu ortamda çözülebilen tuzlardır. Bu çalışmada iletkenliğin sağlanabilmesi için sodyum sülfat (Na₂SO₄) tuzu kullanılmıştır. Bu tuzun seçilmesinin nedenleri, BFA ile klorlu bileşik oluşturarak daha tehlikeli olan BFACl gibi yan ürünler oluşmaması ve ulaşılabilirliği kolay olmaktadır.

Peroksi elektrokoagülasyon prosesi kullanılarak başlangıç konsantrasyonu 45 mg/L BFA çözeltisinin optimum elektrolit dozajını belirleyebilmek için; güç kaynağı maksimum akımda çalıştırıldığı deney düzeneğinde, 1 dk reaksiyon boyunca ve 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 g/L olmak üzere 5 farklı Na₂SO₄ tuz miktarları kullanılarak denemeler yapılmış olup Tablo 4.3.'teki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.3. Na₂SO₄ tuzu ile V ve mA/cm² değerleri

Na ₂ SO ₄ (g/L)	V	mA/cm ²
0,1	27,8	1,09
0,25	28,1	1,20
0,5	28,1	1,48
0,75	28,1	1,75
1	28,1	2,14

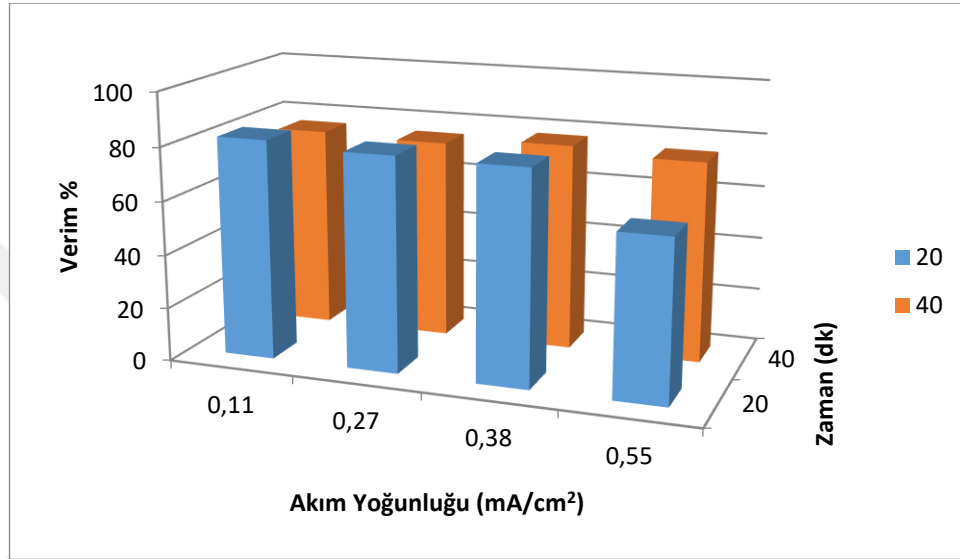
Yapılan analiz sonuçlarında da görüldüğü gibi akım yoğunlukları birbirine çok yakın değerlerde çıkmıştır. Bu sebeple prosesin endüstriyel kullanım sırasında maliyetinin düşük olabilmesi için en düşük miktar olan 0,1 g/L Na₂SO₄ tuz kullanımına karar verilmiştir.

4.4. Akım Şiddetinin BFA Giderimi Üzerine Etkisi

Akım şiddeti, peroksi elektrokoagülasyon ile BFA giderimi konusunda önemli işletme parametrelerinden biridir. İhtiyaçtan fazla akım şiddeti uygulandığında artışı olabileceği gibi çamur oluşumu da artacaktır. Bu nedenle BFA gideriminde verimi etkileyen parametreler arasında akım şiddeti de incelenmektedir. Bu çalışmada 0,11, 0,27, 0,38 ve 0,55 mA/cm² olmak üzere 4 farklı değerde akım şiddeti çalışması yapılmıştır. BFA başlangıç konsantrasyonu 45 mg/L, Na₂SO₄ tuzu miktarı 0,1 g/L, H₂O₂ miktarı 125 mg/L, pH 2 ve karıştırma hızı 300 rpm sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Süre çalışması 20 ve 40 dk olarak incelenmiştir. Farklı akım şiddetlerinde oluşan verim değerleri Tablo 4.4.'te ve Şekil 4.3.'te yer almaktadır.

Tablo 4.4. Akım şiddetinin Peroksi elektrokoagülasyon deneyinde BFA giderim verimi

Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Süre (dk)	Verim %
0,11	20	82,09
	40	75,94
0,27	20	80,04
	40	74,92
0,38	20	79,60
	40	77,41
0,55	20	59,99
	40	74,92



Şekil 4.3. Verim - Akım Yoğunluğu - Zaman grafiği, akım yoğunluğunun zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi

Şekil 4.3.'te akım yoğunluğunun zamana bağlı olarak BFA giderme verimi üzerine etkisi gösterilmektedir. 20. dakika için BFA giderme verimleri incelendiğinde düşük akım yoğunluğunda giderme verimi yüksek iken akım yoğunluğu arttıkça giderme verimleri azalmaktadır. Akım yoğunluğu 0,11 mA/cm²'de 20. dk da giderme verimi %82,09 ve 40. dk %75,94 olarak bulunmuştur. BFA için maksimum giderme veriminin 20. dakikada ve 0,11 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

4.5. Reaksiyon Süresinin BFA Giderimi Üzerine Etkisi

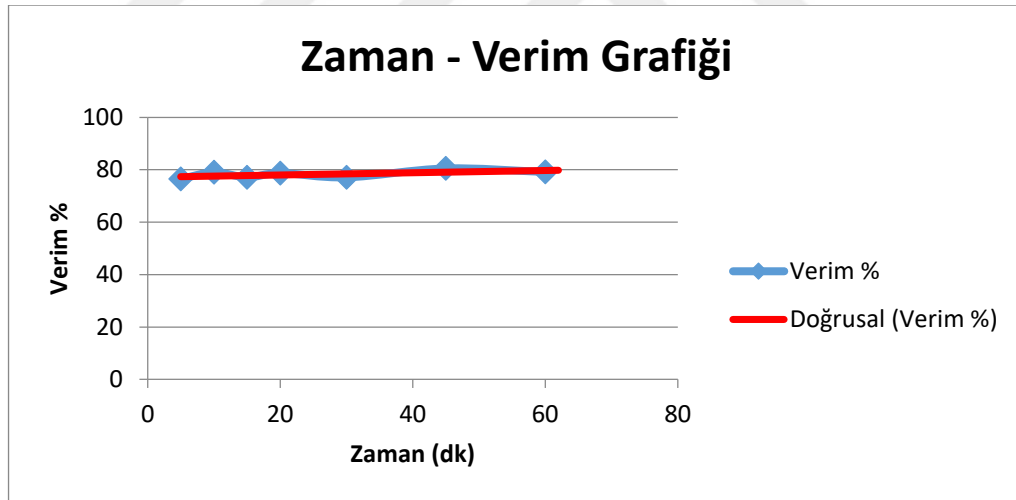
Zaman, Peroksi elektrokoagülasyon işleminin işlem verimliliğini etkileyen önemli bir parametredir. Bu çalışmada şimdiye kadar ki işlemlerde, süreler göre absorbans ve giderim verim değerleri hesaplanmıştır. Optimum süre belirlemesi, başlangıç BFA

konsantrasyonu (C_0) 45 mg/L, Na_2SO_4 tuzu miktarı 0,1 g/L, H_2O_2 miktarı 125 mg/L, pH 2 ve karıştırma hızı 300 rpm sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Peroksi elektrokoagülasyon prosesinde sürenin BFA giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; 5, 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere 7 farklı zaman değerleriyle çalışılmıştır.

Analizler sonucu oluşan BFA değerleri ve giderim verimleri Tablo 4.5.'te yer almaktadır. Zamanın verime etkisi Şekil 4.4.'teki gibidir.

Tablo 4.5. Reaksiyon süresinin Peroksi elektrokoagülasyon deneyinde BFA giderim verimi

Süre (dk)	BFA (mg/L)	Verim %
5	10,56	76,53
10	9,44	79,02
15	10,30	77,12
20	9,57	78,73
30	10,30	77,12
45	8,78	80,48
60	9,38	79,16



Şekil 4.4. Verim- Zaman grafiği, reaksiyon süresinin BFA giderme verimi üzerine etkisi

Şekil 4.4.'de reaksiyon süresinin BFA giderimi üzerinde etkisi gösterilmektedir. Giderim reaksiyonu için kullanılan tüm parametler optimum seviyede sabit tutularak yapılan bu deney incelendiğinde BFA için maksimum giderme veriminin 45. dakikada %80,48 olduğu tespit edilmiştir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Dünya çapında endokrin bozucu bileşik olarak toksik özellik gösteren Bisfenol A, gündelik yaşamda kullandığımız birçok eşya ve malzemede karşımıza çıkmaktadır. Bu kadar geniş kullanım alanının olması insanların BFA ile temas etme risklerini arttırmaktadır. Ayrıca çevreye, atık su arıtma tesislerinin deşarjı, katı atık depolama alanlarındaki sızıntı suları ve bunlar gibi çeşitli kirletici kaynaklarla geçişi olmaktadır. Bu kadar çok geniş kullanım alanının olması ve çevreye deşarj edilmesi, kişilerin ve canlıların BFA'ya maruz kalarak yaşamlarını büyük tehlikeye sokmasına neden olmaktadır. Bunun önüne geçebilmek için Dünya'da ve Türkiye'de çeşitli araştırmalar yapıp mevzuatlar yayınlanarak toksik maddenin kullanımına kısıtlama getirilmiştir.

Toksik özelliğın anlaşılmasıyla birlikte BFA giderimi hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve hala yapılmaya devam edilmektedir. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda BFA giderimi ile ilgili farklı süreçlerin bulunduğu çalışmalar Tablo 5.1.'de özetlenmiştir. İlgili tabloda, kullanılan yöntemler, BFA'nın ilk konsantrasyonu, reaksiyon hacmi, pH, kullanılan kimyasallar, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve BFA giderim verimi yer almaktadır.

Tablo 5.1. BFA giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar

Kullanılan Yöntem	BFA miktarı (C ₀) (mg/L)	V (mL)	pH	Kimyasallar	i (mA/cm ²)	t _r (dk)	Verim (%)	Referans
Peroksi Elektrokoagülasyon	45	200	2	H ₂ O ₂ (125 mg/L) Na ₂ SO ₄ (0,5g/L)	0,11	45	80,48	Bu çalışma
Sono-Fenton (300 kHz, 80 W)	27	300	VMD	FeSO ₄ (100 µmol/L) H ₂ O ₂ (35 * 10 ⁻³ mol/L)	VMD	90	100	Torres ve ark., 2007
UV	10	VMD	VMD	Hg-lamp (400 W)	VMD	30	100	Felis ve ark., 2011
Foto-Fenton	10	VMD	VMD	Hg-lamp (400 W) H ₂ O ₂ (100 mg/L)	VMD	15	100	Felis ve ark., 2011
Fotokatalitik	40	100	VMD	TiO ₂ (1 g/L) Hg/Xe-Lampe (10 mWcm ⁻²)	VMD	15 saat	99	Ohko ve ark., 2001; Wang ve ark. 2009
O ₃	10	500	VMD	O ₃ (4.05 mg/dk)	VMD	10	100	Umar ve ark., 2013
MD-Mn-Fenton (300W)	100	500	4	H ₂ O ₂ (34 mg/L) Fe ⁺² (2,1 mg/L) Mn ⁺² (2,7 mg/L)	VMD	6	99,7	Li ve ark., 2016
Membran(NF270)- Fenton	20	2000	7	H ₂ O ₂ (10 mg/L) Ferrus (0,4 mg/L) HRP (%7,5) Lakkaz(0,12U/ml)	VMD	180	89	Escalona ve ark., 2014
Membran (Elektrokimyasalmikrofiltrasyon)	50	250	VMD	Na ₂ SO ₄ (0,1 mol/L)	VMD	0,88	97	Pan ve ark., 2019
Elektrofenton	10	1500	2,9	Na ₂ SO ₄ (0,05M) Fe ₂ SO ₄ (0,5mM)	VMD	50	>90	Chmayssem ve ark., 2017

Co: başlangıç konsantrasyonu, V: reaksiyon hacmi, i:akım yoğunluğu, t_r: reaksiyon süresi, Sono:ultrason, MD:Mikrodalga, VMD: Veri Mevcut Değil

Birkaç makalenin verileri tam olarak verilmediği için (örn. pH, akım yoğunlu), karşılaştırma sadece giderim verimi ve reaksiyon süresi temelinde yapılabilir. Ayrıca, farklı reaksiyon koşulları (başlangıç konsantrasyonu, reaksiyon hacmi) nedeniyle doğrudan bir karşılaştırma mümkün değildir, ancak temel eğilimler elde edilebilir.

Bu çalışmada da BFA toksik maddesinin peroksi elektrokoagülasyon yöntemle giderimi incelenmiştir ve bilime katkı yapması amaçlanmıştır. BFA çözeltilisine, H₂O₂ eklenerek peroksi elektrokoagülasyon prosesi yöntemi ile giderim yapılmıştır. Analiz sonucu optimum koşullar sağlandığında giderim veriminin %80,48 olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen en iyi verim pH:2, H₂O₂: 125 mg/L, Na₂SO₄: 0,1 g/L, akım yoğunluğu: 0,11 mA/cm² ve süre: 45 dakika değerleri olarak belirlenmiştir.

Farklı yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırıldığı Tablo 5.1.'de sulu ortamda BFA giderimi için en iyi yöntem Li S. ve ark. (2016) tarafından yapılmış olan MD-Mn-Fenton analizi ve Pan ve ark. (2019) tarafından yapılmış olan Membran (Elektrokimyasalmikrofiltrasyon) analizi olarak görülmektedir. Diğer işlemlerden daha kısa sürede daha iyi verim elde edilmiştir (Li ve ark., 2016).

Sucul ortamlarda diğer bir iyi BFA giderim yöntemleri Felis ve ark. (2011) tarafından yapılan foto-Fenton prosesleri ve Umar ve ark. (2013) tarafından çalışılmış olan ozon oksidasyon prosesleri gibi görünmektedir. Bu yöntemlerin önemli dezavantajları, şüphesiz ki katalizörlerin aktivasyonunu, pH kontrolünü ve/veya nötralizasyon adımlarını gerektiren kimyasalların kullanılmasıdır. Ayrıca, ozonun toksik potansiyeli BFA'nın kendisinden bile daha yüksek olabilen ve tehlikeli özellikleri henüz netleştirilmemiş olan birçok oksidasyon ürününün üretilmesine neden olabilir (Dietrich ve ark., 2017).

Daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için, karşılaştırılabilir koşullarda (BFA konsantrasyonu, reaksiyon hacmi, sıcaklık) enerji gereksinimleri, teknik uygulama potansiyelleri, kimyasalların talebi ve güvenlik hususları gibi daha fazla husus dikkate alınmalıdır.

Yapılan literatür araştırmaların endüstriyel kaynaklı atık suların deşarjında BFA parametre değerine bakıldığında, BFA konsantrasyonun üretim prosesine göre deşarj miktarlarında farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada baz alınan BFA konsantrasyonu piyasadaki endüstriyel çıkış suyu değerlerine göre yüksek sayılabilir. Çalışma sonucunda BFA kaynaklı kirlilik %80,48 giderilirken piyasadaki atık sulara bu uygulama yapıldığında Su Kirlilięi Kontrolü Yönetmelięi deşarj parametre kriterlerine uygun olması için; 45 mg/L konsantrasyon değerinin altındaki BFA'nın gideriminin yüksek verimlerle sonuçlanacağı gözlemlenirken, 45 mg/L BFA konsantrasyonunun üzerindeki atıksu deşarj BFA parametresi için giderim veriminin arttırılması amacıyla peroksi elektrokoagülasyon işleminden sonra ek bir arıtma sistemi kullanılması önerilir.

KAYNAKLAR

- Ahmadzadeh, S., Dolatabadi, M. 2018. Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A; a new paradigm for groundwater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 254:76-82.
- Amini, A.M. 2017. Bisfenol-a'nın kontaminasyonu ve risk etmenleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Beausoleil, C., Pasquier, E., Rouselle, C., Anses, C. M. 2018. Special issue: Is BPA an ED?. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 475:1-3.
- Bhatnagar, A., Anastopoulos, I. 2017. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*, 168:885-902.
- Crisp, T. M., Clegg, E. D., Cooper, R. L., Wood, W. P., Anderson, D. G., Baetcke, K. P., Hoffmann J. L., Morrow M. S. Rodier D. J., Schaeffer J. E., Touart L. W., Zemman M. G., Patel Y.M. 1998. Environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis. *Environmental Health Perspectives* 106:11-56.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation Purification Technology*, 38:11-41.
- Cydzik-Kwiatkowska, A., Bernat, K., Zielinska, M., Bułkowska, K., Wojnowska-Baryła I. 2017. Aerobic granular sludge for bisphenol A (BPA) removal from wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 122:1-11.
- Chmayssem A., Taha S., Hauchard D. 2017. Scaled-up electrochemical reactor with a fixed bed three-dimensional cathode for electro-Fenton process: Application to the treatment of bisphenol A. *Electrochimica Acta* 225: 435–442.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017. Kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanması hakkında yönetmelik.
- Daniela M. Goldinger, D. M., Demierre, A. L., Zoller, O., Rupp, H., Reinhard, H., Magnin, R., Becker, T. W., Bourqui-Pittet, M. 2015. Endocrine activity of alternatives to BPA found in thermal paper in Switzerland. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 71:453-462.

- Dietrich, M., Franke, M., Stelter, M., Braeutigam, P. 2017. Degradation of endocrine disruptor bisphenol A by ultrasound-assisted electrochemical oxidation in water. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 39:741–749.
- Dong, Y., Wu, D., Chen, X., Lin, Y., 2010. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 348:585-590.
- Escalona, I., Grooth, J., Font, J., Nijmeijer, K. 2014. Removal of BPA by enzyme polymerization using NF membranes. *Journal of Membrane Science*, 468:192-201.
- Felis, E., Ledakowicz, S., Miller, J. S. 2011. Degradation of bisphenol A using UV and UV/H₂O₂ processes. *Water Environment Research*, (83)12: 2154-2158.
- Flint, S., Marke, T., Thompson, S., Wallace E. 2012. Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective. *Journal of Environmental Management* 104:19-34.
- Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2013. Türk gıda kodeksi gıda ile temas eden plastik madde ve malzemeler tebliği (tebliğ no: 2013/34).
- Gülnaz, O. 2006. Bisfenol A'nın biyolojik parçalanması, biyokonsantrasyon faktörleri ve östrojenik aktivite düzeylerinin belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Harber, F., Weiss, J.J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. A*, 147, 332-351.
- Jalal, N., Surendranath, A. R., Pathak, J. L., Yu, S., Chung, C. Y. 2018. Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. *Toxicology Reports*, 5:76-84.
- Kaplan, F. 2007. Zeytin kara suyundaki toksik fenolik bileşiklerin, farklı karbon elektrotlar kullanılarak, elektrofenton yöntemi ile parçalanmaları. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Leeuwen, S. P., Bovee, T. F., Awchi, M., Klijstra, M. D., Astrid RM. Hamers, A. R., Ron LAP. Hoogenboom, R. L., Portier, L. Gerssen, A. 2019. BPA, BADGE and analogues: A new multi-analyte LC-ESI-MS/MS method for their determination and their in vitro (anti)estrogenic and (anti)androgenic properties. *Chemosphere*, 221:246-253.
- Liliana, R., Slawomir, G., Tomasz, J., Joanna, W., Andrzej, P. 2019. The effects of Bisphenol A (BPA) on sympathetic nerve fibers in the uterine wall of the domestic pig. *Reproductive Toxicology*, 84:39-48.
- Li, S., Zhang, G., Wang, P., Zheng, H., Zheng, Y. 2016. Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water. *Chemical Engineering Journal*, 294:371-379.

- Liu, C., Wu p., Zhu, Y., Tran L. 2016. Simultaneous adsorption of Cd²⁺ and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite. *Chemosphere*, 144:1026-1032.
- Liua, J., Wattar, N., Field, C. J., Dinu, I., Dewey, D., Martina, J. W., the APrON study team 2018. Exposure and dietary sources of bisphenol A (BPA) and BPA-alternatives among mothers in the APrON cohort study. *Environment International*, 119:319-326.
- Meng, Z., Wang, D., Yan, S., Li, R., Yan, J., Teng, M., Zhou, Z., Zhu, W. 2018. Effects of perinatal exposure to BPA and its alternatives (BPS, BPF and BPAF) on hepatic lipid and glucose homeostasis in female mice adolescent offspring. *Chemosphere*, 212:297-306.
- Ohko, Y., Ando, S., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A. 2001. Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. *Environmental Science & Technology*, 35: 2365–2368.
- Ouadaa, S. B., Ali, R. A., Leboulanger, C., Ouada, H. B. Sayadi S. 2018. Effect of Bisphenol A on the extremophilic microalgal strain *Picocystis* sp. (Chlorophyta) and its high BPA removal ability. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 158:1-8.
- Özyonar, F., Karagözoğlu, B., Atmaca E. 2011. İçme suyundan elektrokoagülasyon prosesi ile doğal organik madde giderimi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27(4):309-316.
- Pan, Z., Yu, F., Li, L., Song, C., Yang, J., Wang, C., Pan, Y., Wang, T. 2019. Electrochemical microfiltration treatment of bisphenol A wastewater using coal-based carbon membrane. *Separation and Purification Technology*, 227:115695.
- Pivnenko, K., Laner, D., Astrup, T. F. 2018. Dynamics of bisphenol A (BPA) and bisphenol S (BPS) in the European paper cycle: Need for concern? *Resources, Conservation & Recycling*, 133:278-287.
- Shuo Li, S., Zhang, G., Wang, P., Zheng, H., Zheng Y. 2016. Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water. *Chemical Engineering Journal*, 294:371-379.
- Sidorkiewiczza, I., Czerniecki, J., Jarzabek, K., Zbucka-Krętowskaa, M., Wołczyński, S. 2018. Cellular, transcriptomic and methylome effects of individual and combined exposure to BPA, BPF, BPS on mouse spermatocyte GC-2 cell line. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 359:1-11.
- Son, S., KeeSoo Nam, K. S., Kim, H., Gye, M. C., Shin, I. 2018. Cytotoxicity measurement of Bisphenol A (BPA) and its substitutes using human keratinocytes. *Environmental Research*, 164:655-659.
- Sözlü, S., Akdevelioğlu, Y. 2018. Bisfenol A (BFA) ve insan üreme sağlığı. *Mersin Üniversitesi Sağlık Bilim Dergisi*, 11(1):86-99.

- Tanattı, N. P. 2015. Biyodizel atıksularının elektrokoagülasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Toner, F., Allana, G., Dimond, S. S., Jr, J. M. W., Beyer D. 2018. In vitro percutaneous absorption and metabolism of Bisphenol A (BPA) through fresh human skin. *Toxicology in Vitro*, 47:147-155.
- Torres, R. A., Petrier, C., Combet, E., Moulet, F., Pulgarin, C. 2007. Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment. *Environmental Science & Technology*, 41: 297-302.
- 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*, 213:2197-2207.
- Usman, A., Ahmad, M. 2016. From BPA to its analogues: Is it a safe journey? *Chemosphere*, 158:131-142.
- Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., Welshons, W. V. 2007. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, 24:139-177.
- Wang, L., Wang, Z., Liu, J., Ji, G., Shi, L., Xu, J., Yang, J. 2018. Deriving the freshwater quality criteria of BPA, BPF and BPAF for protecting aquatic life. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164:713-721.
- Wang, Q., Yang, H., Yang, M., Yu, Y., Yan, M., Zhou, L., Liu, X., Xiao, S., Yang, Y., Wang, Y., Zheng, L., HuiHong Zhao, H. H., Li, Y. 2019. Toxic effects of bisphenol A on goldfish gonad development and the possible pathway of BPA disturbance in female and male fish reproduction. *Chemosphere*, 221:235-245.
- Wang, R., Rne, D., Xia, S., Zhang, Y., Zhao, J. 2009. Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR). *Journal of Hazardous Materials*, 169: 926-932.
- Yavuz, Y., Ögütveren Ü. B. 2018. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. *Journal of Environmental Management*, 207:151-158.
- Yu, Q., Feng, L., Chai, X., Qui, X., Ouyang, H., Deng, G. 2019. Enhanced surface Fenton degradation of BPA in soil with a high pH. *Chemosphere*, 220:335-343.
- Yüksel, E. 2009. Elektrofenton yöntemiyle yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılması. Sakarya Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Yüksel, E., Şengil, İ. A., Özacar, M. 2009. The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method. *Chemical Engineering Journal*, 152:347-353.

Zühlke M.-K., Schlüter, R., Henning, A.-K., Lipka, M., Mikolasch, A., Schumann, P., Giersberg, M., Kunze, G., Schauer, F. 2016. A novel mechanism of conjugate formation of bisphenol A and its analogues by *Bacillus amyloliquefaciens*: detoxification and reduction of estrogenicity of bisphenols. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 109:165-173.



ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Çavunt, 18.08.1990'da Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2007 yılında Şehit Üstteğmen Selçuk Esedođlu Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.