

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

**HASTANE ATIKSULARINDA FORMALDEHİT GİDERİMİ**



**EMRE YİĞİT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2019**

**Tezin Başlığı** : Hastane Atıksularında Formaldehit Giderimi

**Tezi Hazırlayan** : Emre YİĞİT

**Sınav Tarihi** : 27.06.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

### **Sınav Jüri Üyeleri**

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Ahmet BAYSAR** .....

İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. Dursun ÖZER** .....

Fırat Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Emir TOSUN** .....

İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL**

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Hastane Atıksularında Formaldehit Giderimi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden olduğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Emre YİĞİT



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HASTANE ATIKSULARINDA FORMALDEHİT GİDERİMİ

Emre YİĞİT

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

68 + ix sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

Bu tez çalışmasının amacı hastane atık suyunda bulunan formaldehitin zararsız hale getirilerek bertaraf edilmesidir. Tıbbi laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılan formaldehit derişimi yaklaşık 40 g/L'dir. Bu miktar, biyolojik bozunma seviyesinden (225 mg/L) çok daha yüksektir. Formaldehit canlı organizmalar üzerinde kanserojen ve mutajenik etki gösterdiğinden çevreye boşaltılmadan önce zararsız hale dönüştürülmesi gerekmektedir. Formaldehitin sodyum metabisülfite/sodyum sülfite ile reaksiyonu (giderim) sonucu biyobozunur sodyum formaldehit bisülfite oluşur. Reaksiyon çözeltisi asidiktir çözeltinin pH'ı fosfat tamponları ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) gibi tampon çözeltileri ile ayarlanabilir. Bu tamponun çözeltiliye eklenmesi ile pH değeri 7-7.5 arasında tutulabilir. Formaldehit giderim reaksiyonu hızlı olup, 20 dakikada formaldehitin yaklaşık %70'inin ve 30 dakikada ise tamamının reaksiyona girdiği ve ortamda ppb seviyesinde formaldehit kaldığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: Formaldehit, formalin, hastane atıksuyu, detoksifikasyon

## **ABSTRACT**

M. Sc. Thesis

### **DETOXIFICATION OF FORMALDEHYDE FROM HOSPITAL WASTEWATERS**

Emre YİĞİT

İnönü University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

68 + ix pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

The purpose of this work is to eliminate formaldehyde from hospital wastewaters by converting it to nontoxic substances. The concentration of formaldehyde used in medical laboratories may be as high as 40 g/L. This is much higher form biodegradable level of 225 mg/L. Since formaldehyde has carcinogenic and mutagenic effect on living organisms, it should be converted to innocuous material before it is discharged to the environment. The reaction of sodium metabisulfite with formaldehyde gives sodium metabisulfite formaldehyde which is a material that is biodegradable. The reacting solution is acidic. The pH of the solution may be adjusted by buffered solutions such as phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) solutions. By adding this buffer to the reacting solution the pH may be kept between 7.0-7.5. Formaldehyde elimination reaction is fast and 70% of formaldehyde may react in 20 minutes and in 30 minutes the reaction is completed and the remaining formaldehyde is in ppb levels.

**KEYWORDS:** Formaldehyde, formalin, hospital wastewater, detoxification

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet BAYSAR'a, çalışmalara başladığım ilk zamanlardan beri bana yardımcı olan ve çalışmanın olgunlaşmasında katkıları olan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Emir TOSUN'a ve eğitim öğrenim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübeleri ile desteğini esirgemeyen İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Cerrahi Tıp Bilimleri Tıbbi Patoloji Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Nusret AKPOLAT'a, ilgi ve alaka ile bana çalışmalarım boyunca her türlü desteği veren İnönü Üniversitesi Turgut Özal Tıp Merkezi Tıbbi Patoloji Laboratuvarı Birim Sorumlusu Sayın Mustafa HÜZ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullandığım XRD analizleri için İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi çalışanlarından Sayın Doç. Dr. Emine ALTIN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim tez çalışmalarım süresinde yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Hüseyin KARAKURT, İlhan ALTAY, Ramazan AYDOĞMUŞ, Fatih KIROĞLAN ve Necmettin AKIN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatımda ve bugünlere gelmemde sonsuz emek ve desteği bulunan, annem Hatice YİĞİT'e, babam Gaffar YİĞİT'e ve ailemin bütün bireylerine teşekkür ederim.

**Bu çalışma 2016/108 No.lu proje olarak İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	3
2.1. Formaldehitin Kullanım Alanları.....	4
2.2. Formaldehit Üretim Yöntemleri.....	6
2.2.1. Gümüş katalizörlü proses.....	7
2.2.2. Metal oksit katalizörlü proses .....	10
2.3. Sağlığa ve Çevreye Etkileri.....	11
2.4. Formaldehit Giderim Yöntemleri.....	14
2.4.1. Biyolojik giderim .....	15
2.4.2. Kimyasal giderim .....	16
2.5. Clock (Saat) Reaksiyonu.....	21
2.6. İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından Formaldehit .....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	27
3.1. Materyal .....	27
3.2. Yöntem.....	27
3.3. Formaldehit Tayin Yöntemleri.....	28
3.3.1 Sodyum sülfid metodu .....	28
3.3.2. UV-GB Spektrofotometrik yöntemi.....	30
3.3.3. Coleman Schiff reaktifi metodu .....	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	35

4.1.	Hastane Atıksuyu .....	35
4.2.	Formalin Çözeltisinin pH'nın Ayarlanması .....	37
4.3.	Formaldehit Giderimi .....	40
4.3.1.	Fosfat tamponları ve sodyum metabisülfite ile formaldehit giderimi.....	41
4.3.2.	Bikarbonat tamponu ve sodyum metabisülfite ile formaldehit giderimi .	43
4.3.3.	Neutralex ile formaldehit giderimi.....	45
4.4.	Giderim Kimyasallarının Değerlendirilmesi.....	52
4.5.	Giderim Sonuçları .....	53
4.5.1.	Coleman Schiff reaktifi ile formaldehitin kalitatif tayini.....	53
4.5.2.	Spektrofotometrik metot ile formaldehit tayini.....	55
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER .....	58
6.	KAYNAKLAR .....	59
7.	EKLER.....	64
EK 1.	TÜREVLENDİRİLMİŞ FORMALDEHİTİN UV-GB DALGA BOYU TARAMASI.....	64
EK 2.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> XRD SPEKTRUMU .....	65
EK 3.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> XRD SPEKTRUMU .....	66
EK 4.	NEUTRALEX XRD SPEKTRUMU.....	67

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$\text{HSO}_3^-$	Bisülfid iyonu
$\Theta$	Bragg açısı
$\text{CH}_2\text{O}$	Formaldehit
$\text{HCOO}^-$	Format iyonu
$\text{HCO}^-$	Formil radikali
$h\nu$	Güneş radyasyonu
$\text{H}^-$	Hidrojen radikali
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^-$	Hidroksimetil sülfonat iyonu
$R^2$	Korelasyon katsayısı
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$	Metil hemiasetal
$\text{CH}_2(\text{OH})_2$	Metilen glikol
M	Molar
$\text{KHSO}_3$	Potasyum bisülfid
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Potasyum disülfite
$\text{K}_2\text{SO}_3$	Potasyum sülfid
k	Reaksiyon hız sabiti
R	Reaksiyon hızı
$\text{NaHSO}_3$	Sodyum bisülfid
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Sodyum dibazik fosfat
$\text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH}$	Sodyum formaldehit bisülfid
$\text{NaOCl}$	Sodyum hipoklorit
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Sodyum meta bisülfite
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Sodyum monobazik fosfat
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	Sodyum sülfid
$\text{SO}_3^-$	Sülfid iyonu

AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ <sub>5</sub>	5 Günlük inkübasyon süresi için Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
DNA	Deoksiribonükleik Asit
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC <sub>50</sub>	Popülasyonun %50'si için Ölümcül Konsantrasyon
LD <sub>50</sub>	Popülasyonun %50'si için Ölümcül Doz
OSHA	İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi
ppb	Milyarda bir kısım
ppm	Milyonda bir kısım
STEL	Kısa Süreli Maruziyet Seviyesi
TLV	Eşik Sınır Değeri
TWA	Zaman Ağırlıklı Ortalama
US EPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
USD	Birleşik Devletler Doları
UV-GB	Ultraviyole Görünür Bölge
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Küresel formaldehit üretimi.....	7
Şekil 2.2.	Gümüş katalizörlü formalin üretim prosesi .....	9
Şekil 2.3.	Besleme patlama sınır bölgesi .....	10
Şekil 2.4.	Tehlikeli atık yönetim hiyerarşisi .....	14
Şekil 2.5.	Atık formalin çözeltilisinin giderim tankı.....	18
Şekil 2.6.	Reçine fabrikası atıksuyu arıtım tesisi akım diyagramı.....	20
Şekil 2.7.	Formaldehit kullanımında uyarı işaretleri .....	23
Şekil 2.8.	Formalin ile çalışılırken alınması gereken önlemler .....	23
Şekil 2.9.	Ahşap esaslı mobilyalardan formaldehit salınımı grubu .....	24
Şekil 2.10.	Formaldehit örnekleme cihazı .....	25
Şekil 3.1.	Formaldehit derişimine bağlı absorpsiyon ölçümü.....	33
Şekil 3.2.	Formaldehit için kalibrasyon grafiği .....	33
Şekil 4.1.	Giderim öncesi hastane atıksuyunda renk giderimi.....	36
Şekil 4.2.	Sodyum bikarbonat ile %37'lik formaldehit çözeltilisinin pH değişimi .	39
Şekil 4.3.	Sodyum bikarbonat ile %10'luk formalin çözeltilisinin pH değişimi .....	40
Şekil 4.4.	Fosfat tamponlu sodyum meta bisülfid ile formaldehitin giderimi .....	43
Şekil 4.5.	Sodyum metabisülfid ile formaldehit giderimi.....	45
Şekil 4.6.	Formaldehitin Neutralex ile giderimi .....	47
Şekil 4.7.	NaHCO <sub>3</sub> ile Neutralex'in XRD kırınım spektrumları .....	48
Şekil 4.8.	NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ile Neutralex'in XRD kırınım spektrumları .....	50
Şekil 4.9.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ile Neutralex'in XRD kırınım spektrumları	51
Şekil 4.10.	Giderim işleminde önce ve sonra kalitatif analiz .....	54
Şekil 4.11.	Kalitatif formaldehit tayini .....	54
Şekil 4.12.	Sodyum formaldehit bisülfidin kriztalizasyonu .....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b>	Fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	3
<b>Çizelge 2.2.</b>	Formaldehitin kullanım alanları .....	5
<b>Çizelge 2.3.</b>	Formaldehit maruziyet etkileri .....	12
<b>Çizelge 2.4.</b>	Atıksu giderim tesisi tank kapasiteleri ve işlem açıklaması .....	19
<b>Çizelge 2.5.</b>	Kapalı ortamdaki ahşap esaslı mobilyalardan formaldehit salınımı ve gruplandırılması.....	24
<b>Çizelge 3.1.</b>	Standart formaldehit çözeltilerinin hazırlanması.....	32
<b>Çizelge 4.1.</b>	%10'luk Formalinin fosfat tamponlu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ile giderimi.....	42
<b>Çizelge 4.2.</b>	%10'luk Formalin bikarbonat tamponlu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ile giderimi.....	44
<b>Çizelge 4.3.</b>	%10'luk Formalinin neutralex ile giderimi .....	46
<b>Çizelge 4.4.</b>	Giderim madde karışımlarının değerlendirilmesi .....	52
<b>Çizelge 4.5.</b>	Neutralex ile formaldehit giderimi .....	53
<b>Çizelge 4.6.</b>	Santrifüj işlemi için yapılan deneyler .....	56

## 1. GİRİŞ

Bilimin ilerlemesiyle hammadde kullanımı daha geniş sahalara yayılmakta, yeni kullanım alanları ve ürünler oluşurken diğer taraftan da çevre ve insan için zararlı atıkları beraberinde getirmektedir. Kimyasal maddelerin kullanımının giderek arttığı günümüzde bilim sadece üretim ile sınırlandırılmamakta aynı zamanda ürün ile birlikte oluşan atığın da giderim işlemleri ile bertaraf edilmesi için ilerlemektedir.

Formaldehit birçok kullanım alanına sahip kimyasallardan biridir. Polimer endüstrisinden boya üretimine, mobilya sanayisinden sağlık sektörüne kadar geniş yelpazede kullanılmaktadır. Formaldehitin solunum yolu kanserine ve kan kanserine doğrudan neden olması, kullanımına sınırlama ve önlem alınmasını gerektirmektedir (Canbilen vd., 1999; Aydın ve Başaran, 2012, ATSDR, 1999). Bazı alanlarda formaldehitin ucuz ve yerine alternatif maddelerin bulunamaması formaldehitin kullanımını zorunlu kılmakta ve formaldehit üretim miktarı her geçen gün artmaktadır. 1990 yılında küresel formaldehit üretimi 80 bin ton iken 2005 yılında 12 milyon tona ulaşmıştır (Zhang, 2018). İşletmelerin atıksularında, dezenfektan ve doku saklanması için tıbbi laboratuvarlarda kullanılan formaldehitin atık sulara doğrudan veya dolaylı olarak içme sularına karışması çevre felaketine ve organizmaların ölümüne sebep olabilecek risk taşımaktadır (ATSDR, 1999). Bu konu üzerinde duyarlılık oluşturmak, formaldehit ihtiva eden atıksuların kaynağında bertaraf edilmesi bu çalışmanın temel amacıdır.

Tıbbi laboratuvarlarda saklanması istenen dokunun türüne göre 10-20 kat ağırlıkça formaldehit çözeltileri (formalin) kullanılmaktadır. Kullanım periyotlarına bağlı olarak değiştirilen ve dezenfektan amaçlı kullanılan formalin çözeltilerinin oluşturduğu atıksular yüksek derişimde ( $\approx 40$  g/L) formaldehit bulundurmaktadır (Fox vd., 1985). Formaldehitin sağlığa zararlarından dolayı kullanımı sırasında iş sağlığı ve işçi güvenliği sağlanmalı, ardından kullanımının bitmesi ile kaynağında bertaraf edilerek çevre sağlığı güvence altına alınmalıdır.

Yüksek derişimlerdeki formaldehit potasyum ve sodyumun sülfid tuzları ile çevre için zararsız ve biyobozunur maddeye dönüşebilmektedir. Bu çalışmada giderim maddesi olarak  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ve tampon maddesi olarak fosfat ve bikarbonat tamponları kullanıldı.

Bu çalışmada 40 g/L'ye kadar formaldehit içeren çözeltelerde formaldehit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ve fosfat/bikarbonat tamponları ile giderilmiştir. Giderim sonucunda elde edilen çözeltinin pH'ı 7-8 civarı arasında bulundu.

Çözeltilerdeki formaldehit derişimi titrimetrik yöntem ile tayin edildi. Ayrıca formaldehit tayini mg seviyesinde hassaslık ile Coleman Schiff kalitatif metodu ile yapıldı. Bu iki metoda ek olarak UV-GB spektrofotometresi ile ppb düzeyinde formaldehit tayin metodu geliştirildi.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

Aldehit grubunun temel üyesi olan formaldehit düşük molekül ağırlıklı, oda sıcaklığında hızla gaz haline geçebilen, suda çok iyi çözünebilen, keskin kokulu, tahriş edici zehirli bir organik bileşiktir. Çizelge 2.1’de fiziksel ve kimyasal özellikleri verilen formaldehitin parlama noktası 50°C olması nedeniyle kolay alevlenebilir özelliktedir. Kuvvetli elektrofilik özelliği nedeniyle oldukça reaktiftir. Formaldehit polar bir molekül olup su ile metilen glikolü ( $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ) oluşturur. Formaldehit çözeltilerinde polimerleşmenin önüne geçilmesi için ağırlıkça %6-15 oranında metil alkol eklenir ve ağırlıkça %37 oranında formaldehit içeren bu çözeltilere formalin adı verilmektedir (Walker, 1944).

**Çizelge 2.1.** Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Bilgi	Kaynak
Kimyasal formül	HCHO, $\text{CH}_2\text{O}$	(Kitchens vd., 1976)
Adlandırmalar	Metanal (IUPAC), okzometan, metilen oksit, metil aldehit, formik anhidrit	(Kitchens vd., 1976)
CAS numarası	50-00-0	(Kitchens vd., 1976)
Moleküler ağırlık, g/mol	30.03	(Kitchens vd., 1976)
Yoğunluk, g/ml, 20°C	0.82*, 1.03-1.10 <sup>i</sup>	(NICNAS, 2006)
Kaynama noktası, °C	-20 *, 96 <sup>i</sup>	(NICNAS, 2006)
Parlama noktası, °C	50 <sup>i</sup>	(NICNAS, 2006)
Henry sabiti, Pa. m <sup>3</sup> /mol, 25°C	0.022-0.034 *	(Liteplo vd., 2002)
Buhar basıncı, kPa, 25°C	516 *, 2.26-2.66 <sup>i</sup>	(NICNAS, 2006)
Çözünürlük, g/L	Dietil eter, aseton ve alkol içerisinde, soğuk ve sıcak suda kolaylıkla çözünmektedir. Sudaki çözünürlüğü: 400 -550, 25°C* ≥100, 20.5°C <sup>i</sup>	(NICNAS, 2006)
Dönüşüm faktörü, 25°C	1 ppm = 1.2 mg/m <sup>3</sup>	(Liteplo vd., 2002)

\* gaz halindeki formaldehit, <sup>i</sup> ağırlıkça %37’lik formaldehit çözeltisi.

## 2.1. Formaldehitin Kullanım Alanları

Düşük maliyeti, temin edilebilirliği, renksiz olması ve yüksek reaktifliğe sahip olması formaldehiti önemli bir ticari madde yapmaktadır. Boya üretiminden kozmetiğe kadar geniş yelpazede kullanılan formaldehitin başlıca kullanım alanları Çizelge 2.2’de mevcuttur. Formaldehit monomer halinde bulunmamaktadır fakat üç molekül formaldehitin birleşmesi ile halkalı, renksiz ve kristal yapıdaki trioksan oluşur. Metilen glikolün reaktifliği formaldehite benzemektedir, düz zincirlerinin bir araya gelmesi ile paraformaldehit oluşur ve yapısında 8’den 100’e kadar formaldehit molekülü bulundurabilir. Paraformaldehitin katı halde bulunuyor olması reçine üretiminde kolaylık sağlamaktadır (Kirk vd., 1978).

Metenamin, formaldehit ile amonyak reaksiyonu ile oluşan ara ürünün buharlaştırılması ve akabinde kristalizasyon işlemi neticesi ile oluşur. Renksiz, kokusuz ve katı kristal yapıdadır. Hastanelerde, biyoloji laboratuvarları ve ilaç endüstrisinde dezenfektan olarak kullanılırken fenolik reçine, lastik üretiminde ve patlayıcı madde imalatında ise hammadde olarak kullanılmaktadır (Luftman, 2005).

Bütülen glikol, formaldehitin asetilen ile reaksiyonundan elde edilir. Poliüretanın zincir uzatılmasında, butilen teraftalat gibi mühendislik plastiklerinin yapımında, tetrahidrofuran üretiminde ve tekstil endüstrisinde lif üretiminde kullanılmaktadır.

Küresel formaldehit tüketiminin büyük çoğunluğu reçine üretiminde kullanılmaktadır. 2004 yılında küresel formaldehit tüketimi yaklaşık 13 milyon tona yaklaşmıştır. Bu miktarın %65’den fazlası reçine üretiminde kullanılmıştır. Formaldehit başlıca, termoset plastik olan aminoplastiklerin ve fenolplastiklerin üretiminde formaldehit kullanılmaktadır. Üre-formaldehit ve melamin-formaldehit reçineleri birer aminoplastiklerdir. Laminat parke ve kontrplak üretiminde yapıştırıcı olarak, elektrik tuşları, mutfak gereçleri gibi döküm malzemelerinin üretiminde ayrıca tekstil terbiyesi ve karton paketlerin imalatında kullanılmaktadır.

Fenol-formaldehit ve rezersinol-formaldehit reçineleri ise fenolplastik sınıfında yer almaktadır. Fenol ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu yüksek ısılara dayanıklı bakalit polimeri elde edilir. Cam yünü, alet sapları, bowling topu gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Poliasetal reçine; hava yastığı, tıbbi gereçler ve fermuar üretiminde, difenilmetan diizosiyanat; poliüretan köpük, ahşap panel yapıştırıcısı olarak, otomobil

koltuğu ve yatak üretiminde, pentaeritritol ise alkid reçinesi, boya, poliol ester ve motor yağı üretiminde kullanılır (Ebewele, 2000; Anonymous, 2018).

Formaldehit sağlık sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Formaldehit, proteinin azot ve diğer atomları ile bağ kurabilir veya çapraz bağlanma ile metilen köprüsü oluşturabilir ve metilen köprüsünün oluşumu sırasında kopan O ve H atomları suyu oluşturmaktadır. Formaldehit küçük moleküllü dokulara hızlıca nüfus ederken protein gibi büyük moleküllü dokulara bağlanması 24 saati aşmaktadır ve proteinler arasındaki metilen köprüsünün oluşması ise birkaç haftada tamamlanmaktadır. Bu sürenin uzun olması ve proteinlerin birbirleri ile bağlanması, dokunun uzun süre bozulmadan kalmasını sağlamaktadır. Çizelge 2.2’de sağlık alanında kullanım örneği verilmiştir. (Kiernan, 2000).

**Çizelge 2.2.** Formaldehitin kullanım alanları

Kullanım alanı	Kullanım amacı	Kaynak
Boya üretimi	Boya sentezinde sıyırma ajanı, anilin ile rosanilin boyası üretimi, indigo, kömür katranı rengi, azo, tiyazol ve nitroso boyalarının üretimi	(Walker, 1944)
Deri endüstrisi	Kürk ve derilerde koruyucu ve dezenfektan, beyaz yıkanabilir deri üretmek için tabaklama işlemi	(Gülümser, 2001)
Kağıt üretimi	Su dayanaklılığı, kırıxıklık önleyici çapraz bağlayıcı olarak parşömen kağıdı üretimi	(Walker, 1944)
Kauçuk	Lateks kauçuklarının imalatında koruyucu ajan	(Walker, 1944)
Mobilya	Panel levha yapımında yapıştırıcı	(Marutzky, 1994)

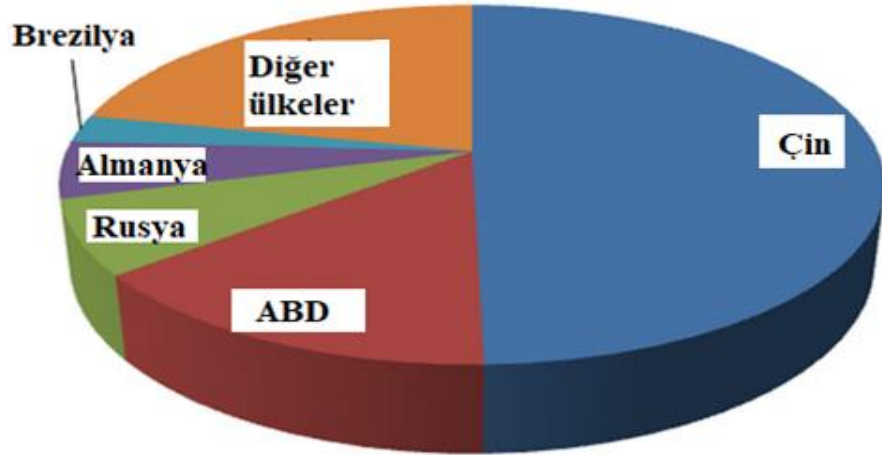
Çizelge 2.2.'nin devamı

Kullanım alanı	Kullanım amacı	Kaynak
Kozmetik	Krem ve deodorantlarda enfeksiyonu engellemek ve kötü kokuların hapsedilmesi, diş macunlarında ve sabunlarda antiseptik ajan, parfümlerde kokunun saklanması ve yavaş salınması amacıyla esansların kapsüllemesi	(Tachev vd., 2013; Övez ve Yüksel, 2002, Zhang, 2018)
Sağlık	Biyolojik objelerin incelenmesinde patoloji ve histoloji laboratuvarlarında dokular için fiksiyatif maddesi, saçkıran ve diğer mantar hastalıklarının tedavisi ve bazı ilaçların üretim, ortopedik protez ve tıbbi cihazların dezenfeksiyonu	(Kitchens vd., 1976; NICNAS, 2006)
Tarım ve gıda	Tohum, bitki kökleri, toprağın zararlı mikroorganizmalara karşı korunması, balık çiftliklerinde yavru balıkların dış parazitlerden korunması ve üretme havuzlarının dezenfeksiyonu	(Kitchens vd., 1976; Bills vd., 1977)

## 2.2. Formaldehit Üretim Yöntemleri

Endüstriyel olarak formaldehit üretimi metil alkolün oksidasyonu prosesi ile 1869 yılında Von Hoffman tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu proseste platin katalizöründen hazırlanmış spiral borudan metil alkol buharı ve oksijenin geçirilmesi ile formaldehit çözeltisi elde edilmiştir (Walker, 1944). İlerleyen yıllarda formalin talebinin artması daha yüksek verimli proseslere gereksinim duyulmuştur. Metil alkol oksidasyonu prosesinde kullanılan platin katalizörüne alternatif katalizörler araştırılırken propan-bütan ve metanın oksidasyonu ile formaldehit üretilmiştir ancak yüksek maliyeti nedeniyle üretimi kısıtlı kalmıştır. Günümüzde formaldehit üretiminin neredeyse tamamı metil alkolden elde edilmektedir. 2009 yılında küresel metil alkol üretiminin %32'si formaldehit üretiminde kullanılmıştır. Formaldehit üretiminde esas

olarak iki yöntem kullanılmaktadır; küresel üretimin yaklaşık %45'lik kısmının sağlandığı gümüş katalizörlü proses ve metal oksit katalizörlü proseslerdir.



Şekil 2.1. Küresel formaldehit üretimi

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi 2012 yılı küresel formaldehit üretim kapasitesi 46.6 milyon ton olup, toplam üretim 40.9 milyon tona ulaşmıştır, Çin formaldehit üretiminde %50 ile ilk sırada yer alırken onu ABD %14.47, Rusya %6.68 ve Almanya %5.12 oranları ile takip etmektedir (Anonymous,2014).

### 2.2.1. Gümüş katalizörlü proses

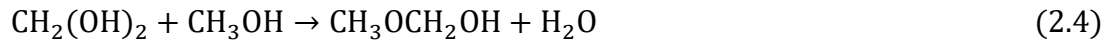
Formaldehit üretiminde, silika destek malzemeli gümüş katalizörler kullanılmaktadır. Formaldehit, atmosferik basınçta ve 600-650°C'de aşağıdaki reaksiyonlar ile oluşmaktadır:



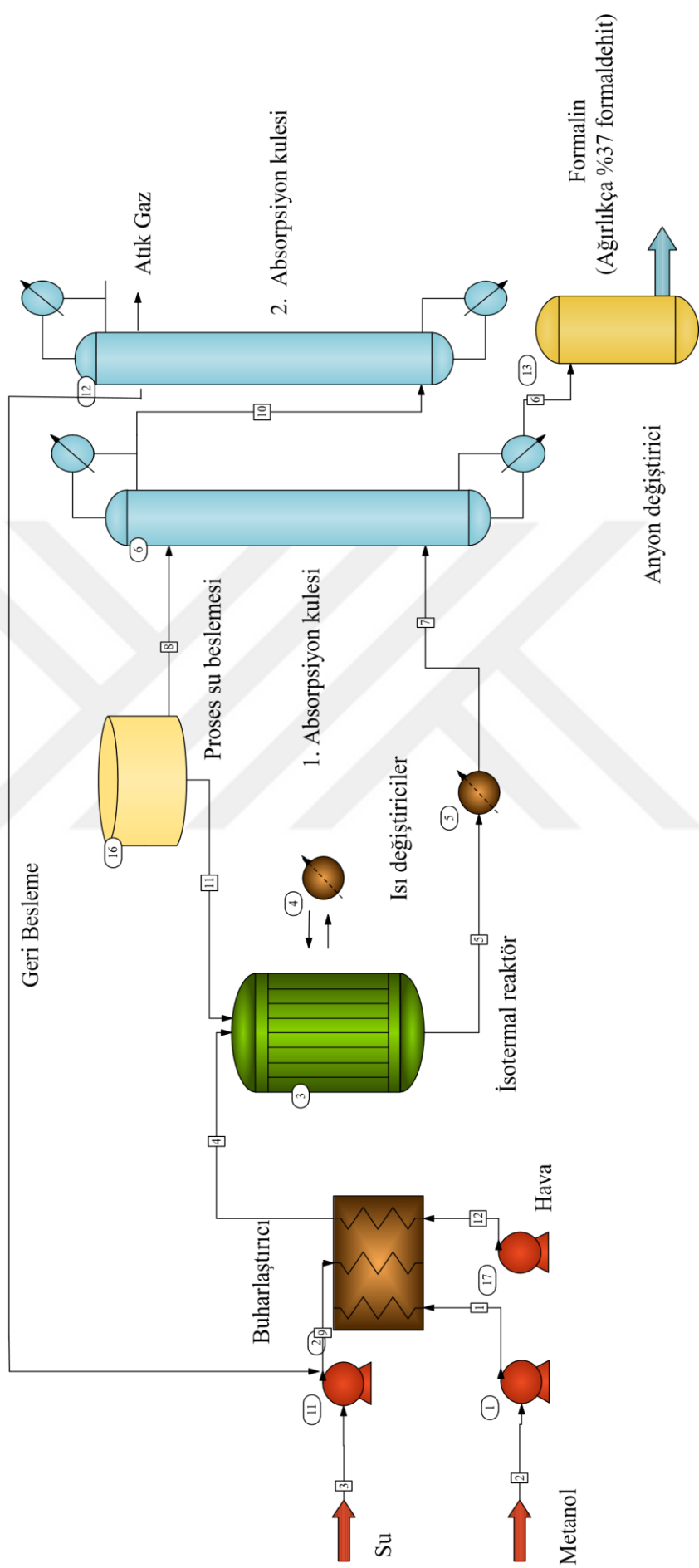
Üretimin %50-60'ı metil alkolün kısmi oksidasyon reaksiyonu (2.1) ile geri kalanı ise metil alkolün dehidrojenasyon reaksiyonu (2.2) ile gerçekleştirilmektedir. Oksidasyon reaksiyonu (2.1) ekzotermik ve dehidrojenasyon reaksiyonu (2.2) ise endotermik olup üretimin net reaksiyonu ekzotermiktir. Beslemede metil alkolün

fazlası kullanılır ve üretim verimi metil alkol üzerinden %86-90 civarındadır. Reaktör tankı soğutma ceketli 0.9-3 m çapındadır ve sığ katalizör yatakları ile doludur.

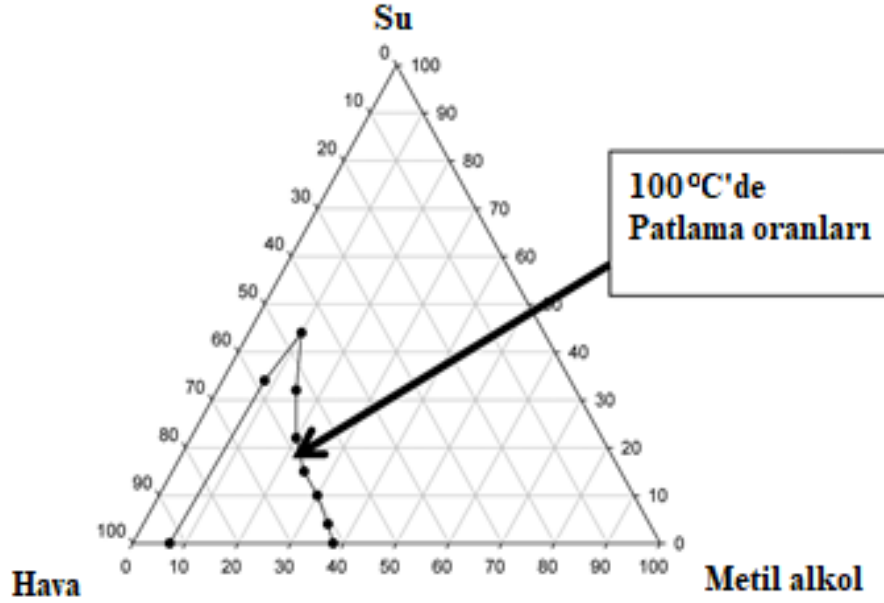
Formaldehitin su ile temasından metilen glikol (2.3) reaksiyonuna göre oluştuğundan polimerleşmeyi önlemek amacıyla metil alkol bulunmaktadır. Formaldehit ile metil alkol, metil hemiasetala (2.4) dönüşerek son ürün halini almaktadır (Millar ve Collins, 2017; Wickham ve Hartley, 2012).



Gümüş katalizörlü prosesin akış şeması Şekil 2.2’de verilmiştir. Metil alkolün alevlenmesini engellemek için ön ısıtıcıda 70°C’ye ısıtılmış patlama riski oluşturmayacak oranda metil alkol, su ve hava ile karıştırılarak buharlaştırıcıya beslenir. Şekil 2.3’de karışımın faz diyagramı patlama sınır bölgesi gösterilmektedir. Hammaddeler buharlaştırıcıda 100°C’de buhar haline getirildikten sonra kızdırıcıda daha yüksek sıcaklıklara çıkarılır ardından gümüş dolgulu reaktöre beslenir. Reaktörden çıkan gaz, buhar jeneratörlü soğutucuya alınarak formaldehitin karbon monoksit ve hidrojene bozunması önlenir ve ürün sıcaklığı 120-200°C’ye düşürülür, ardından 1. absorpsiyon kulesine beslenir burada ürünler ile birlikte oluşan karbon monoksit, karbon dioksit, azot ve hidrojen atık gazları formaldehit ve metil alkolden ayrılır. Kolon etkinliğini artırmak ve istenilen miktardaki ağırlıkça formaldehit çözeltisini elde etmek için absorpsiyon kulesine su beslenir. Ardından formaldehit çözeltisi anyon değıştiriciden geçirilerek üretim aşamasında oluşabilecek formik asit uzaklaştırılır ve ağırlıkça %37-45 formaldehit, ağırlıkça %1-3 metil alkol ve 3.5-4 pH değerinde formalin çözeltisi elde edilir. Reaksiyona girmemiş metil alkol 2. absorpsiyon kulesine veya destilasyon kulesine beslenerek geri dönüşümü sağlanır.



Şekil 2.2. Gümüş katalizörlü formalin üretim prosesi (Millar ve Collins, 2017)



Şekil 2.3. Besleme patlama sınır bölgesi

### 2.2.2. Metal oksit katalizörlü proses

Formox prosesi olarak da bilinen metal oksit katalizörlü prosesi ile formaldehit üretimi 1921 yılında vanadyum pentaoksit katalizörü ile üretimine başlandı, 1933 yılından itibaren kullanılan demir oksit/molibden oksit (% 18/82) katalizörlü proses ile %88-91 verime kadar ürün elde edilebilmektedir.

Gümüş katalizörlü üretim prosesinde endotermik reaksiyon (2.2) mevcutken, metal oksit prosesi sadece ekzotermik reaksiyon (2.1) ile atmosferik basınçta 300-400°C sıcaklıkta üretim sağlanmaktadır. Hammaddelerin ön ısıtıcıdan geçirilmesi ve karıştırılması ile genel olarak proses akım şeması gümüş katalizörlü proses ile benzer özellikleri olsa da temel olarak farklar vardır gümüş katalizörlü proste metil alkolün fazlası reaksiyona girerken metal oksit prosesinde oksijenin %10 fazlası reaksiyona girer. Metal oksit prosesinde reaksiyona girmeyen metil alkol destilasyon kolonunun üstünden alınıp geri beslemeye kazandırılır. Ağırlıkça %37-50'lik formaldehit çözeltisi destilasyon kulesinin alt kısmından iyon değiştiriciye gönderilir ve bu işlemi ile son ürün halini alır.

Gümüş prosesindeki gibi geri kazanılacak metil alkolün fazla olmamasından dolayı ayrıca bir absorpsiyon kulesine ihtiyaç duyulmamıştır ancak gümüş katalizörlü

prosesine kıyasla 3 kat daha fazla gaz akışı sağlandığı için proses ekipmanları daha büyük ölçeklidir.

Gümüş katalizörünün etkin ömrü 3-8 ay arasında değişmektedir metal oksit katalizörlerinin etkin ömrü ise 12-18 ay olup gümüş katalizörüne göre kirliliğe karşı daha dayanıklıdır. Promotör olarak krom oksit veya kalsiyum oksit kullanılmaktadır.

Metal oksit prosesinin atık gazdan buhar üretimi için kullanılması ekonomik değildir. Bu sebeple çevreye salınacak gaz emisyonlarının azaltılması amacıyla 700-900°C'de termal olarak veya 450-550°C'de katalitik olarak yakılmaktadır (Kirk vd., 1978; Yaşlak, 2008).

### **2.3. Sağlığa ve Çevreye Etkileri**

Formaldehit canlı organizmaların metabolizmaları için az miktarda gereklidir ve bu değer doğal çevrede kendiliğinden oluşmaktadır. Düşük miktarlardaki formaldehit vücutta hemen hemen her doku yıkıma uğratarak zararsız olan format iyonuna dönüştürerek üre ile dışarı atılmaktadır. Formaldehitin diğer bir dönüşümü ile karbon dioksit açığa çıkmaktadır. Fakat insan kaynaklı yüksek miktarlarda formaldehit salınımları ile vücuda solunum, sindirim ve temas halinde deriden emilerek alınır. Üst solunum bölgesine hızlıca nüfus eder. Protein ve DNA ile bağ kurabilir, DNA yenilenmesini engeller ve kromozomal hasara neden olmaktadır. Formaldehit derişimlerine bağlı olarak etkisi Çizelge 2.3'de verilmiştir. Tıbbi laboratuvarlarda çalışanların yaklaşık 10 ppm formaldehite maruz kaldıkları bu değer burunda yanma ve nefes almada zorluklara neden olduğu ve doğrudan formaldehit ile çalışılan meslek gruplarında lösemi ve üst solunum yolları kanserlerinin oluşumu görülmüştür. Bu nedenden dolayı IARC formaldehiti insanda kesin kanserojen grubuna dahil etmiştir (Canbilen vd., 1999; Aydın ve Başaran, 2012, ATSDR, 1999).

Formaldehit maruziyeti, konsantrasyona ve maruziyet süresine, yaş, cinsiyet, vücut ağırlığı ve kişinin kalıtsal özelliklerine bağlıdır (ATSDR, 1999).

**Çizelge 2.3.** Formaldehit maruziyet etkileri

Bulunduğu çevre	Formaldehit derişimi	İnsan üzerinde etkisi	Kaynak
Doğal çevrede ve tüketilen doğal gıdalardan	0.15 ppb – 0.2 ppm	Pürinler, tümidin ve bazı amino asitlerin biyosentezi için gerekli derişim	(Canbilen vd., 1999),
Havadaki	0.15 ppm	Koku eşiğı	(Canbilen vd., 1999)
Yeni mobilyalı evlerde	0.5 ppm	Rahatsız edici etki	(Eide, 2005)
Cilalama atölyeleri, tekstil, mobilya işletmeleri ve tıbbi laboratuvarlar	2-5 ppm	Göz, burun ve üst solunum yolları mukozasının tahrişi	(Canbilen vd., 1999; Aydın ve Başaran,2012)
Trafik, garajlar ve tıbbi laboratuvar havasında	10 ppm	Burunda yanma, nefes almada zorluklar, aşırı göz yaşarması, öksürük	(Canbilen vd., 1999)
İlgili çalışma alanlarında oluşabilecek muhtemel sızıntılar	20 ppm	Yaşam riski	(ATSDR, 1999)
Suda	50 ppm	Koku eşiğı	(ATSDR, 1999)

Formaldehit maruziyetine örnek olarak 1986 yılında Alaska, Crown Point’de meydana gelen demir yolu kazasında çevreye 190 000 pound üre-formaldehit reçinesi sızmış ve kaza sonrasında yaşam bölgelerine yayılan formaldehit çevre halkına akut maruziyet sonucunda öksürük, göz ve göz kapakları iltihabı, baş dönmesi, baş ağrısı, diyare, yorgunluk hissi, mide bulantısı, nefes darlığı, burun kanaması, deride kaşıntı ve boğaz yaralarına sebep olmuştur. Kazadan 60 gün sonra bile bölge halkının yarısının bu şikayetleri geçmemiştir (Zhang, 2018).

Formaldehit vücuda adsorplanarak toksik etkilerini dolaşım yoluyla dağılma etkisi gösterebilmektedir. Formaldehitin toksik etkisi aşağıdaki kavramlar ile tanımlanabilmektedir:

LD<sub>50</sub> (Ölümcül Doz): Deney hayvanlarının oral veya deri yoluyla aldıkları ve %50'sinin ölümüne neden olan toksik maddenin tahmini ortalama dozudur. LD<sub>50</sub>, vücut ağırlığının kilogramı başına miligram kimyasal madde ile ifade edilir.

LC<sub>50</sub> (Ölümcül Konsantrasyon): Deney hayvanlarının solunum yoluyla aldıkları ve %50'sinin ölümüne neden olan konsantrasyon miktarıdır. Bu değerlerin düşük olması, öldürücü dozun da düşük olduğunu gösterir, böylelikle maddenin daha toksik olduğu anlamına gelir.

Formaldehite maruz bırakılan sıçanların LD<sub>50</sub> değeri 798.8 mg/kg olarak belirlenmiştir. En dayanıklı balık türleri *Rainbow Trout* için LC<sub>50</sub> 58.7 mg/L iken *Atlantic Salmon*'u için LC<sub>50</sub> 69.8 mg/L'dir. En hassas balık türü *Morone Saxatilis* için ise 96 Saat-LC<sub>50</sub> 16.9 mg/L'dir. Amfibi hayvanlar için maruziyet değerleri: *Leopard* kurbağa yavrusu *Rania Pipiens* için 72 Saat- LC<sub>50</sub> 8.7 mg/L iken *Toad Larva* için 72 Saat- LC<sub>50</sub> 18.6 mg/L'dir bu verilere göre amfibi hayvanlar balıklara göre formaldehite daha duyarlıdır. Suda yaşayan omurgasız hayvanlar *Ceriodophnia Dubia* için 48 Saat- LC<sub>50</sub> 9.45 mg/L ve *Daphnia Pulex* için 14.75 mg/L'dir (NICNAS, 2006).

Havada ve sisteki formaldehitin fasulye bitkisi *Phaseolous Vulgaris* üzerindeki etkisi araştırılmış 365 ppb formaldehit derişiminde 4 hafta boyunca herhangi kısa süreli bir etkinin görülmediği ancak bitki kök ve filiz büyümesinde dengesizlik olduğu gözlemlenmiştir. Öyle ki, bu durumda bitki kuraklık gibi çevresel etkilere karşı dayanıklılığını azaltmaktadır (NICNAS, 2006).

Formaldehitin çevreye salınımı iki şekilde olmaktadır:

Doğal kaynaklarda oluşumu; biyokütlenin yanması, suda güneş ışınlarının hümit materyallerini ve organik maddeleri parçalaması ve birçok organizmanın metabolizmaları sonucunda açığa çıkmaktadır. Ayrıca troposferde doğal olarak açığa çıkan metan, izopren, alkanlar, alkenler, asetaldehit, akroleyn gibi organik asitlerin fotokimyasal olarak oksidasyonu ile formaldehit oluşmaktadır.

Antropojenik olarak; fosil yakıtların yanması sonucunda, formaldehit içeren yapı ve tüketim malzemelerinin uçucu bileşiklerinin salınımı ile açığa çıkmaktadır (Liteplo vd., 2002).

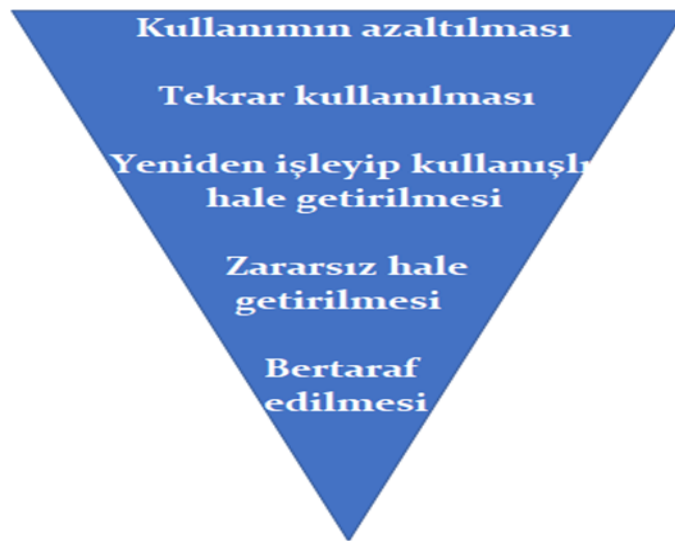
Formaldehit atmosferde fotokimyasal oksidasyon (2.5) reaksiyonu ile parçalanarak 320 nm dalga boyunda tespit edilen H<sup>•</sup> ve HCO<sup>•</sup> radikallerini oluştururken, 320 nm dalga boyu üzerindeki reaksiyon (2.6) ile H<sub>2</sub> ve CO moleküllerini oluşturur (Seinfeld, 1986).



Formaldehitin atmosferde en uzun yarılanma ömrü 19 saati bulmakta ve fotokimyasal reaksiyon süresi güneş ışınının geliş açısına bağlıdır. Günlük fotoliz ile atmosferdeki formaldehitin yaklaşık %88.2'si parçalanmaktadır. Bulutlarda neme çözülmüş olan formaldehit hidrat, kromofor olmadığı için fotokatalitik olarak ayrışmaz fakat oksidasyon ile formik aside dönüşür. Havadaki formik asidin yarılanma ömrü ise 1 aydır. Deniz suyundaki formaldehit, biyolojik süreçlerden dolayı 40 saatte ayrışmaktadır. Durgun gölde 20°C sıcaklıkta, aerobik şartlarda 30 saatte, anaerobik şartlarda ise 48 saatte ayrışmaktadır. Aktif çamurda ve kanalizasyonda yaşayan mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak ayrıştırılan formaldehit 48 ile 72 saat arasında biyobozunuma uğramaktadır (ATSDR, 1999).

#### 2.4. Formaldehit Giderim Yöntemleri

Tehlikeli atık yönetimi için kullanılan yönetim hiyerarşisi öncelikle atığın kaynağında azaltılmasını veya tekrar kullanılmasını, ardından işlem uygulanarak kullanışlı hale getirilmesini önermektedir. Eğer bu aşamalar mümkün değilse zararsız bir forma dönüştürülmesi veya bertaraf edilmesi gerektiği belirtilmektedir. Örnek bir yönetim hiyerarşisi Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Tehlikeli atık yönetim hiyerarşisi

Atık yönetimi formaldehit açısından değerlendirildiğinde ilk öncelik olan kullanımını azaltılmasıdır. Formaldehit üretiminin giderek arttığı günümüzde bu mümkün görülmemektedir. Patoloji laboratuvarları atık formaldehit çözeltilisinin yağ, protein, doku tespit boyaları ve doku partikülleri gibi kirleticileri içermesinden dolayı ultrafiltrasyon ve fraksiyonel destilasyon ile geri kazanım dönüşüm oranı %80-90 civarındadır fakat işlemin maliyetli olması ve doku tespiti sırasında oluşabilen mikroorganizmaların diğer dokulara geçme ihtimali değerlendirildiğinde, tekrar kullanılması ve yeniden işlenip kullanışlı hale getirilmesi günümüz şartlarında elverişli olmadığından, hastane atıksularının zararsız hale getirilmesi gerekmektedir (Anonymous, 2006).

Weinbeck ve Koops, (1990) havalandırma ile formaldehitin giderilemediğini tespit etmiştir. Formaldehitin zararsız hale getirilmesi için birçok biyolojik ve kimyasal giderim yöntemleri bulunmaktadır. Bu giderim yöntemleri formaldehit derişimine bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir.

#### **2.4.1. Biyolojik giderim**

Biyolojik giderim reaksiyonları genellikle 0-60°C arasında yaşam prosesleri sırasında bakteriler uygun sıcaklıkta enzim adı verilen organik katalizörleri yayınlırlar. Katalizörler reaksiyonu başlatır ve reaksiyon hızlarını düzenlerler. Katalize ettikleri reaksiyonlarda, her substratı (üzerinde üreme ve gelişmenin meydana geldiği besin maddesini) hidrolizlemeye ve okside ederek biyobozunuma uğratırlar (Şengül ve Müezzinoğlu, 1995).

Oliveira vd. (2004), dezenfektan olarak kullanılan malzemede formaldehitin 5.4 g/L derişiminde olduğunu ve 6-12 saatte bütün mikroorganizmaların ölümüne neden olduğunu bildirmişlerdir.

Weinbeck ve Koops (1990), aktif çamurda bulunan *Pseudomonas* bakterisi ile formaldehitin biyolojik giderimi araştırılmış ve bu bakterinin formaldehiti karbon kaynağı olarak tükettiğini saptanmıştır. Giderim işlemi için 75.6 mg/L formaldehit derişiminde 75 L'lik akvaryumda sürekli su döngüsü oluşturulmuş ve 2.5 saat sonra formaldehitin %15'i, 12.5 saat sonra ise %32'sinin giderildiğini belirtmişleridir.

Lofty ve Rashed (2002), formaldehit miktarının artması biyolojik giderimi sağlayacak canlıların ölümüne neden olduğu ve dolayısı ile derişim miktarının artması

ile giderim oranının azaldığını belirtmişlerdir. Derişim 31.5 mg/L'den 125 mg/L'ye çıkarıldığında giderilemeyen formaldehit oranının %40'dan %85'e yükseldiğini ve 300 mg/L derişiminin üzerinde ise biyobozunum olmadığını ifade edilmiştir. Ayrıca giderimden önce atıksuyun BOİ değeri 185 mg/L iken kimyasal giderim için eklenen 5 ml/L 2 M'lık sodyum sülfid çözeltisi ile bu değerin 700 mg/L'a yükseldiğini belirtmişlerdir.

Kitchens vd. (1976), *DM-2* bakterisinin formaldehiti 400 mg/L derişimine kadar biyobozunuma uğratabildiğini, *Escherichia Coli* ve *Halomonas* bakterilerine kıyasla daha yüksek giderim sağladığını ve formaldehitin biyobozunum ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'e ayrıştığını ifade etmişlerdir.

Pereira ve Zaiat (2009), biyobozunum çalışmasında aerobik metotlara kıyasla daha düşük enerjili, daha az miktarda aktif çamur ile sürekli anaerobik giderim prosesi oluşturmuştur, giderim çalışması 35°C'de, 12 saat sürede 1158.6 mg/L formaldehit derişiminin 3 mg/L'ye kadar düştüğünü bildirmiştir. Oliveira vd. (2004), anaerobik giderim ile yaklaşık 1100 mg/L formaldehit derişimi giderilebileceğini açıklamışlardır.

#### **2.4.2. Kimyasal giderim**

Atıksuların kimyasal giderimi, suda çözülmüş halde bulunan kirleticilerin kimyasal reaksiyonlarla çözünürlüğü düşük veya biyobozunur seviyedeki bileşiklere dönüştürülmesi ya da kolloidal ve askıdaki maddelerin topaklar oluşturarak çökeltmesi işlemleridir (Anonymous, 2012).

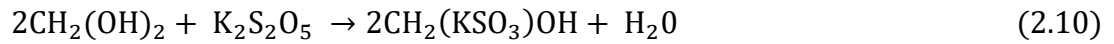
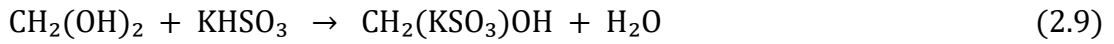
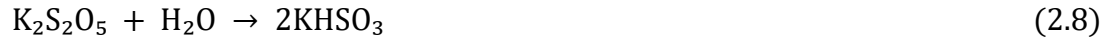
Aitcheson vd. (2000), aktif karbon ile sulu çözeltilerde formaldehit giderimi çalışmasında 1 ile 20 mg/L arasındaki derişimlerde formaldehit içeren çözeltilerin ısı etkisi ile 0.5 g'lık aktif karbona adsorpsiyon verimi çalışılmış ve 10°C'de %73-92, 20°C'de ise %74-99 arasında adsorpsiyon yüzdesi sağlandığını belirtmişlerdir.

Kajitvichyanakul vd. (2006), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV ışınlarının kullanıldığı ileri oksidasyon prosesi ile 80 dakika sürede 10 g/L derişimindeki formaldehitin %78.8'inin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>+2</sup> katalizörlü ve UV ışınlarının kullanıldığı foto-fenton prosesinde ise %94'ünün bertaraf edilebileceğini bildirmişlerdir.

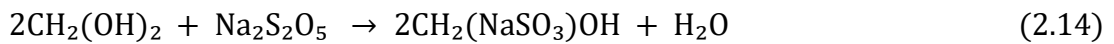
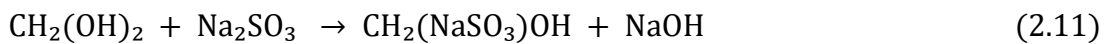
Ahmed (2003), Reçine fabrikası işletme atık suyu giderim çalışmasında formaldehit ile sodyum sülfid katılma reaksiyonu sonrasında biyobozunur ve çevre için zararsız sodyum formaldehit bisülfid oluştuğunu, formaldehit derişiminin yaklaşık

35 dakikada 6360 mg/L'den 21 mg/L'ye düştüğünü açıklamıştır. Chen vd. (2010), sodyum bisülfid ile sulu çözeltideki formaldehitin katılma reaksiyonu ile giderilebileceğini izah etmiştir. 120 mg/L derişimindeki formaldehit çözeltisinin 25°C sıcaklıkta 30 dakika sürede ile 0.446 mg/L'ye düştüğünü ve bu değerin Çin'de izin verilen atıksulardaki formaldehit derişiminin (1.0 mg/L) altında olduğunu ve giderimin 10. dakikasında giderim yüzdesinin %98.6, 20. dakikasında %99, 30. dakikasında %99.3 olduğunu ve ilerleyen sürede kayda değer bir değişimin olmadığını belirtmişlerdir.

Gearheart vd. (2006), atıksularda formaldehit bertarafı için sodyum sülfid ve sodyum metabisülfid karışımı olduğu tahmin edilen, ticari kimyasal, neutralex ile sodyum metabisülfid kullanmıştır. 10 dakika sonra sodyum metabisülfid ile formaldehitin %75'inin ve neutralex ile %90'ının giderildiğini 30 dakika sonra ise her iki madde ile formaldehitin tamamen giderilebileceğini ifade etmişlerdir. Sulu çözeltilerde formaldehit giderimi için çalışmalar değerlendirildiğinde formaldehitin potasyum sülfid, potasyum bisülfid ve potasyum disülfite ile katılma reaksiyonu vererek çevre için zararsız potasyum formaldehit bisülfid (potasyum hidroksimetil sülfonat) aşağıda verilen denklemlerde oluştuğu görülmektedir.



Benzer şekilde formaldehit, sodyum sülfid, sodyum bisülfid ve sodyum metabisülfid ile biyobozunur ve çevre için zararsız sodyum formaldehit bisülfite (sodyum hidroksimetil sülfonat) dönüşmektedir. Diğer bir ifade ile formaldehitin toprak alkali metallerin sülfid iyonlu bileşikleri ile giderimi mümkündür (Carrico, 2002; Masters, 2004).



İnönü Üniversitesi Turgut Özal Tıp Merkezi Patoloji Laboratuvarında formaldehitin giderimi neutralex ile yapılmaktadır. Atık formalin çözeltisi 30 L'ye kadar stoklanan karıştırmalı tanka (Şekil 2.5'te gösterilmektedir) depolanır ve oda sıcaklığında uygun miktarda neutralex eklenerek bertaraf edilmektedir.

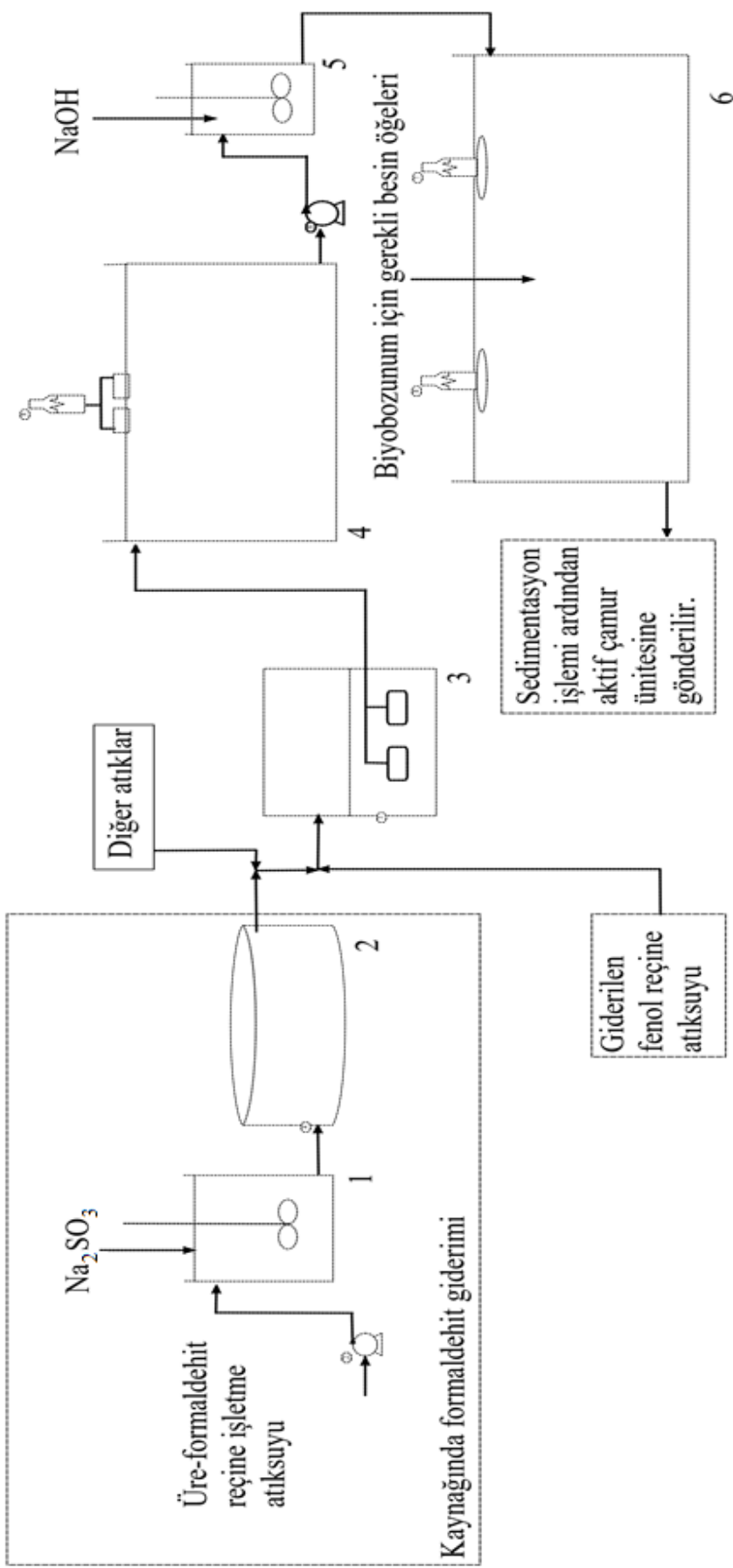


**Şekil 2.5.** Atık formalin çözeltisinin giderim tankı

Formalin ve üre-formaldehit reçinesi üretim tesisinin atıksularındaki formadehit giderimi için akış diyagramı Şekil 2.6'da verilmiştir. Formaldehit derişişimi yaklaşık 6.36 g/L olan 40.6 m<sup>3</sup>/gün debideki atık suyun işlendiği tesisin tank kapasiteleri Çizelge 2.4'te belirtilmiştir. Formaldehit giderimi için 1 m<sup>3</sup>'lük 1 numaralı tanka sodyum sülfid çözeltisi eklenerek 2 numaralı tanka beslenir. Bu tankta ortalama kalma zamanı yaklaşık 40 dakikadır. Tank çıkışındaki formaldehitin %99.67'si giderilmektedir. Çıkış akımında formaldehit derişşimi sadece 21 mg/L'dir ve bu değer biyobozunur derişşim seviyesinden (225 mg/L) oldukça düşüktür (Ahmed, 2003).

**Çizelge 2.4.** Atıksu giderim tesisi tank kapasiteleri ve işlem açıklaması

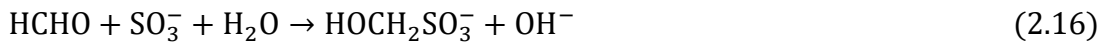
Tank No	Kapasite, m <sup>3</sup>	İşlem
1	1	Formaldehitin kaynağında kimyasal giderimi
2	3	Formaldehitin kimyasal giderimi
3	14	Atıksuların dağıtım deposu
4	144	Yüzey havalandırılmalı atıksu dengeleme tankı
5	2	Nötralizasyon tankı
6	648	Yüzer yüzey havalandırılmalı tank



**Şekil 2.6.** Reçine fabrikası atıksuyu arıtım tesisi akım diyagramı (Ahmed, 2003)

## 2.5. Clock (Saat) Reaksiyonu

Kimyasal bir reaksiyonda kimyasal bileşenlerden birinin derişiminin belli bir süre çok düşük kalması ve bu süre (indüksiyon süresi) sonunda derişiminin aniden yükselmesi ile clock reaksiyonu oluşmaktadır. Formaldehit clock reaksiyonunun basamakları aşağıda verilmiştir.



(2.16) reaksiyonu yavaş olduğu için açığa çıkan  $\text{OH}^-$ , (2.17) reaksiyonu ile hızlıca tüketilir ve bu sürede pH yaklaşık sabit kalır. Yukarıdaki (2.15) ve (2.16) reaksiyonları yavaş, (2.17) reaksiyonu ise hızlıdır. Bisülfid iyonu tükendiğinde ise ortamda kalan hidroksit iyonu pH değerini artırmaya başlayarak fenolftaleyn varlığında çözeltide pembe renk gözlenir (Cassen, 1976; Hupp, 2012; Shakhshiri, 1985).

Cassen (1976), reaksiyon hızını reaktan derişimlerinin bir fonksiyonu olarak (2.18) numaralı eşitlikte önermiştir;

$$r = k * [\text{C}_F]^a * [\text{C}_{\text{BS}}, \text{C}_S]^b \quad (2.18)$$

r: Reaksiyon hızı; mol/(L\*s),

k: Reaksiyon hız sabiti; L/(mol\*s),

$\text{C}_F$ : Formaldehit derişimi; mol/L,

$\text{C}_{\text{BS}}$ : Sodyum bisülfid derişimi; mol/L,

$\text{C}_S$ : Sodyum sülfid derişimi; mol/L,

a ve b; üsleri reaksiyonun derecesini belirtmektedir.

(2.18) eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınır; (2.19) eşitliği elde edilir.

$$\log(r) = \log(k) + a \log(\text{C}_F) + b \log(\text{C}_{\text{BS}}, \text{C}_S) \quad (2.19)$$

Reaksiyon hızı sıcaklığa ve derişime bağlıdır ve sabit sıcaklıktaki çalışmalarda reaksiyon hızını formaldehit ve/veya sodyum bisülfid-sodyum sülfid (BS-S) derişimleri

belirlenmektedir. Reaksiyon hızının hangi reaktana bağlı olduğunu belirlemek için bir reaktan derişimi sabit tutularak diğeri belirli bir oranda artırılıp renk dönüşüm süresi gözlemlenmektedir. Daha sonra diğeri reaktan için de aynı işlem yapılarak reaksiyon mertebesi belirlenmektedir (Cassen, 1976; Hupp, 2012; Shakhashiri, 1985).

Cassen (1976), çalışmasında formaldehit derişimini sabit tutup BS-S derişimi artırdığında reaksiyon hızında önemli bir değışimin olmadığını fakat BS-S derişimini sabit tutup formaldehit derişimini artırdığında reaksiyon hızının azaldığını tespit etmiştir. Yapılan deneylerde BS-S derişiminin artması ile reaksiyon hızının etkilenmediğini ve dolayısı ile BS-S açısından reaksiyonun 0. mertebeden olduğu görülmüştür. Formaldehit derişiminin artması ile reaksiyon hızının lineer arttığı tespit edilmiştir. Dolayısı ile reaksiyon formaldehite göre için 1. mertebeden olduğunu açıklamıştır.

## **2.6. İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından Formaldehit**

US EPA'nın belirlediği tehlikeli atıklar listesindeki 1428 madde arasından 26. sırada formaldehit yer almaktadır. Yüzey suları için tehlikeli madde sıralamasında 5. ve yeraltı sularında ise 4. önem derecesinde sınıflandırılmıştır. Toprakta ise tehlikeli atıkların 1. önem sırasında yer almaktadır (ATSDR, 1999).

Atıksudaki formaldehitin gideriminden sonra izlenebilirliği açısından topraktaki analizi ise özetle şu şekilde yapılmaktadır; toprak numunesine magnezyum sülfat eklenerek kurutulur ve Freon 113 ile formaldehitin özütlenmesi yapılarak numunelerin spektrofotometre cihazında analizi yapılabilmektedir (NICNAS, 2006).

Formaldehitin sağlığa ve çevreye zararlarına dikkat çekmek için yer alan uyarı işaretleri Şekil 2.7'de verilmiştir bu ikazlar dikkate alınarak formaldehit ile çalışılırken Şekil 2.8'da gösterildiği gibi filtreli gaz maskesi, koruyucu gözlük, vücudu tamamen örten kimyasallara karşı dirençli elbise ve yüzü koruyan maske kullanılmalıdır (Valtech, 2012).



Şekil 2.7. Formaldehit kullanımında uyarı işaretleri

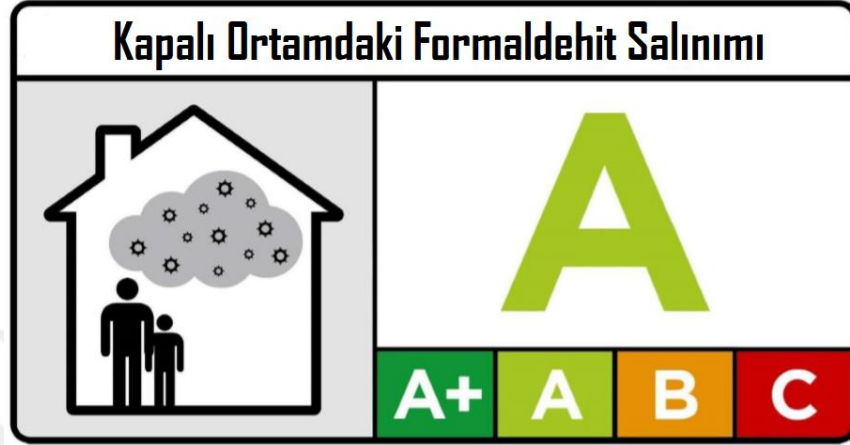


Şekil 2.8. Formalin ile çalışılırken alınması gereken önlemler

İş sağlığı ve güvenliğinin sağlanması için formaldehit maruziyetinin azaltmasına yönelik çalışmalardan biri de kapalı ortam hava kontrolüdür. WHO, kapalı alan hava kalitesini artırmak için 30 dakikalık periyotlarda hesaplanacak formaldehit derişiminin 0.08 ppm ( $0.1 \text{ mg/m}^3$ )'i aşması durumunda sağlık sorunlarının olabileceğini belirtmiştir. Kapalı ortam havası için alınan tedbirlere örnek olarak; Fransa, formaldehit reçinesi içeren ahşap esaslı mobilyalarda uçucu bileşiklerin salınımları için Çizelge 2.5'de verilen sınıflandırmayı yapmıştır ve bununla bağlantılı olarak Şekil 2.9'deki gibi mobilyalarda tanımlı uyarı işaretleri belirtilmiştir. Alfabetik sıraya göre verilen işaretlerin mobilyalardan salınan formaldehit derişiminin arttığı görülmektedir. Danimarka, mobilyalarda kullanılan formaldehitin çevreye salınımı derişimini  $0.124 \text{ mg/m}^3$  ile sınırlarken, İtalya ve Almanya  $1 \text{ mg/kg}$  ( $1 \text{ ppm}$ ) derişimini aşmayan ahşap ürünlerinin kullanımına izin vermiştir (Anonymous, 2018).

**Çizelge 2.5.** Kapalı ortamdaki ahşap esaslı mobilyalardan formaldehit salınımı ve gruplandırılması

Grup	C	B	A	A+
Formaldehit derişimi, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\geq 10$	$< 10$	$< 5$	$< 3$



**Şekil 2.9.** Ahşap esaslı mobilyalardan formaldehit salınımı grubu

Ülkemizde 09.10.2013 tarih ve 28790 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan ‘Tıbbi Laboratuvarlar Yönetmenliği Tıbbi Laboratuvar Güvenliği’ yönetmenliğine göre kapalı ortamlarda formaldehit konsantrasyonunun ölçülmesi gerekmektedir. Bu sebeple patoloji laboratuvar havasındaki formaldehit düzeyleri ölçümü için Şekil 2.10’da verilen formaldehit örnekleme cihazı kullanılmaktadır: Buna göre

- i. Makraskobi odasında çalışan personel için 8 saatte bir ölçüm ölçüm,
- ii. Makraskobi materyalini atan, formaldehit solüsyonu hazırlayan personelin ve doku takip kapları solüsyonlarını değiştiren personeller için 15 dakikada bir ölçüm yapılması gerekmektedir.

Kapalı ortam hava kontrolü için aşağıdaki kavramlara göre ölçüm aralıkları yapılmalıdır:

TLV-TWA (Eşik Sınır Değer- Zaman Ağırlıklı Ortalama): Günde 8, haftada 40 saat çalışma süresince uzun süreli ve tekrar edilebilen maruziyetlerde çalışanların sağlığını bozmayacak ‘zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyonu’dur.

TLV-STEL (Eşik Sınır Değer- Kısa Süreli Maruziyet Sınırı): Bir çalışma gününün herhangi bir anında aşılması gereken 15 dakikalık ‘zaman ağırlıklı ortalama maruziyet sınırı’dır.



**Şekil 2.10.** Formaldehit örnekleme cihazı

Formaldehit için kabul edilen maruziyet sınırları TLV-TWA değeri: 0.75 ppm, TLV -STEL değeri: 2 ppm'dir. Ölçülen değerler üst limitleri aşıyorsa, gerekli düzeltme işlemleri yapıldıktan sonra, istenilen değerler sağlanana kadar ölçümün tekrarlanması gerekmektedir (Resmi Gazete, 2013).

Formaldehit ile çalışılan iş yerlerinde veya atığı giderilen çevredeki formaldehit derişimleri aşağıdaki bazı yöntemlere göre hesaplanabilmektedir:

Havadaki formaldehit miktarının hesaplanması;

- i. Gaz numune şişesine (impinger) 20 ml %1'lik sodyum bisülfid çözeltisi konulur ve bir vakum pompası ile hava çekilerek impingerden dakikada 0.2-1 L geçmesi ile havadaki formaldehitin sodyum bisülfid ile reaksiyon vermesi sağlanmalıdır.
- ii. 1 ml'lik 1 mg/ml formaldehit çözeltisinden, 100 ml %1'lik sodyum bisülfid çözeltisine seyreltilmesiyle kalibrasyon stok çözeltisi hazırlanmalıdır ve bu çözeltiden 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 ve 2 ml alınarak 25 ml balon jojeye eklenmelidir.
- iii. %1'lik sodyum bisülfid çözeltisi ile 4 ml'ye tamamlanır.
- iv. %1'lik 0.1 ml kromotropik asit eklenmeli ardından karıştırılmalıdır.
- v. 6 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklendikten sonra yavaşça karıştırılmalıdır.

vi. 15 dakika boyunca 95°C sıcaklığındaki su banyosunda ısıtıldıktan sonra ve 2-3 saat oda sıcaklığında soğuması için bekletilir. Her bir çözelti spektrofotometrik analiz için küvetlere alınmalıdır.

vii. 580 nm dalga boyunda okuma yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulur.

İmpingerdeki numunelerin 4 ml'si 25 ml'lik balon jojeye alınır, yukarıdaki ikinci işlem basamağından sonraki işlemler yapılır ve numune absorpsiyon değeri kalibrasyon eğrisine göre okuma yapılarak havadaki formaldehit derişimi hesaplanmış olur. Bu metot ile 0.02-4 ppm hassaslığında ölçümler yapılabilmektedir (NIOSH, 1994).

Kapalı ortam hava kirliliğine neden olabilecek kaynaklardan bazıları; ahşap esaslı levhalar ve doğrudan insana maruz olabilecek tekstil ve oyuncaklarda formaldehit salınımı aşağıda özetlenen bazı yöntemler ile belirlenebilmektedir:

Ahşap veya oyuncak numuneleri küçük parçalara getirilir ve toluen çözeltisi ile kaynatılarak formaldehit özütlenir daha sonra seyreltilerek asetil aseton metodu ile spektrofotometre ile derişimi hesaplanabilmektedir.

Numune desikatöre alınır burada 1 gün bekletilen numunedeki formaldehit salınım yaparak suya veya başka bir çözeltiliye absorbe olur ardından spektrofotometre ile analizi yapılabilmektedir (NICNAS, 2006).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada yapılan deneylerde formaldehit için  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  (formalin, %37 Merck),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (sodyum metabisülfid,  $\geq\%98$  Chemsolute),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (sodyum sülfid,  $\geq\%98$  Chemsolute),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (sodyum monobazik fosfat,  $\geq\%99$  Isolab),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (sodyum dibazik fosfat,  $\geq\%99.5$  Isolab),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sodyum karbonat,  $\geq\%99.5$  Isolab),  $\text{NaHCO}_3$  (sodyum bikarbonat,  $\geq\%99.5$  Isolab), amonyum asetat ( $\geq\%99$  Isolab), asetil aseton ( $\geq\%99$ , Merck), izopropanol ( $\geq\%98$ , Sigma-Aldrich), sülfirik asit ( $\geq\%95$ , Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit ( $\geq\%98$  Sigma-Aldrich), timolftaleyn (Alfa Aesar), fenolftaleyn (BDH) ve zeolit (CBV 3024E, 405  $\text{m}^2/\text{g}$  yüzey alanı, Zeolyst International) kullanılmıştır.

pH değerleri pH metre cihazı (pH-221, Hanna) ile ölçülmüştür. Titrasyon işlemi dijital büret (50 ml, Digitrat, Isolab) ile yapılmıştır. Giderim reaksiyonlarında manyetik karıştırıcı (HS12-03P, Misung Scientific), materyal tartımında hassas terazi (BL120S, Sartorius) ve renk türevlendirilmesi işlemlerinde ultrasonik su banyosu (Sonorex Super, Bandelin) kullanılmıştır. Sulu çözeltilerde formaldehit tayini UV-GB spektrofotometre cihazında (UV-1800, Shimadzu UV Spectrophotometer) yapılmıştır. Giderilen formaldehit çözeltilerinde oluşan biyobozunur kimyasalın çöktürülmesi işlemi santrifüj cihazında (Universal 320R, Hettich) gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2. Yöntem

Giderimi hedeflenen formaldehit çözeltisi tıbbi laboratuvarlarda kullanılan %10 formalin çözeltisidir. %10 formalin çözeltisinin giderimi ile elde edilen karışım oranları patoloji laboratuvarı atıksuyunun giderimi için kullanılmıştır. Yaklaşık 40 g/L formaldehit çözeltisi hazırlanarak giderim çalışmaları manyetik karıştırıcılı düzenekte, beherlerde 35 dakika süresinde ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. %10 formalin çözeltisinin tamamına yakını giderebildiği giderim maddesi ve tampon maddeleri kullanılmıştır. Formalin çözeltisindeki formaldehitin tayini sodyum sülfid metodu ile yapılmıştır. Giderim işlemlerinin ardından geriye kalan formaldehitin tayinde sodyum sülfid yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntem ek olarak Coleman Schiff

reaktifi ile kalitatif analiz yapılmıştır. Ayrıca UV-GB spektrofotometrik tayini ile ppb düzeyinde formaldehitin tayini gerçekleştirilmiştir.

### 3.3. Formaldehit Tayin Metotları

Formaldehit tayin metotları giderim yöntemleri gibi formaldehit derişimine göre çeşitlilik göstermektedir. Yüksek derişimli çözeltilerde tayin sodyum sülfid metodu gibi titrimetrik tayinler ile yapılırken enstrümental ve kalitatif tayin metodlarında mg derişiminde tayin yapılabilmektedir.

Ortamda sadece formaldehitin bulunduğu sulu çözeltilerde birçok tayin yöntemi mevcutken giderim sonrası tayinler kısıtlıdır. Giderim işlemi ile formaldehit başka bir forma (sodyum formaldehit bisülfid) dönüşmekte ve spektrofotometrik tayin yönteminde hatalara neden olmaktadır. Bu aşamada sodyum formaldehit bisülfidin giderilen atıksudan çökertilmesi ile ayrılması yapılarak UV-GB spektrofotometrik tayinde formaldehit analizi yüksek hassasiyetle yapılmıştır.

#### 3.3.1 Sodyum sülfid metodu

Formaldehit içeren bir çözeltiliye sodyum sülfid eklenirse (2.10) reaksiyonu ile sodyum hidroksit oluşmakta ve NaOH ile ayarlanmış seyreltik asit ile fenolftaleyin indikatörü varlığında renk oluşumu pembe gözlenmektedir ve renk kaybolana kadar titrasyon işlemi yapılarak formaldehit miktarı bulunmaktadır. Eğer ortamda formaldehit giderilmiş ise analiz işlemi tekrarlandığında renk belirmemektedir. Yapılan analizlerde ağırlıkça formaldehit yüzdesi (3.1) eşitliği ile formaldehit miktarı ise (3.2) eşitliği ile bulunmaktadır. %37'lik formaldehit çözeltilisi ağırlıkça %36.85, %36.98, %37.15 ve %37.23 olarak hesaplanmıştır (ASTM, 2002).

$$\%W_F = \frac{(V - B) * N * F}{m_n} * 100 \quad (3.1)$$

$$m_F = (V - B) * N * F \quad (3.2)$$

Eşitliklerde yer alan ifadeler:

$W_F$ : Ağırlıkça formaldehit yüzdesi,

V : Harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit hacmi; ml,

B : Blank titrasyon ile harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacmi, ml

N : Kullanılan asidin normalitesi; 0.501 N,

F : Formaldehitin milieküvalent ağırlığı; 0.03003,

m<sub>n</sub> : Alınan numune miktarı (20 ml,%10'luk formalin çözeltisinin ağırlığı, 20.18 g), g

m<sub>F</sub> : Alınan numunedeki formaldehit miktarı, g

Ticari formalin çözeltisindeki ağırlıkça formaldehit oranı genellikle %37-37.5 oranında bulunmaktadır. Tıbbi laboratuvarlarda kullanılan %10'luk formalin (v/v) çözeltisi ise ya hazır olarak bulunmakta ya da %37'lik formaldehit (%100 formalin) çözeltisinin 1'e 9 hacimce saf su katılarak elde edilir.

Yaklaşık 0.5 N derişimli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit çözeltisinin kesin derişimini bulmak için Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> primer standart maddesi olarak kullanıldı. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'den belli bir miktar alarak saat camına yayıldı ve etüvde 2 saat kadar 110°C sıcaklıkta bekletildi. Ardından desikatöre alındı ve soğuması için beklendi. Tekrar nem kapmaması için ivedilikle hassas tartım yapıldıktan sonra 0.5 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlandı. Çözelti ayarlanması için bromtimol mavisi eşliğinde dönüm noktasına kadar titrasyon yapıldı. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in normalitesi 0.501 N bulundu ve hesaplamalar bu değere göre yapıldı (Erdem ve Baykut, 1978).

Örneğin %10'luk formalin çözeltisindeki formaldehit miktarının belirlenmesi için bu çözeltiden alınan 20 ml üzerine 30 ml, 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek yaklaşık 25-30 dakika karıştırıldı. Açığa çıkan NaOH'in 0.501 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titrasyonunda 54.25 ml asit harcandı.

Blank (kör) titrasyon H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün NaOH dışındaki maddelerle reaksiyon vermesi durumudur. 30 ml 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi 0.501 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edildi ve harcanan asit miktarı 1.4 ml bulundu.

Elde edilen hacimler (3.1) denkleminde yerine yazılırsa;

$$\%W_F = \frac{(54.25 - 1.4) * 0.501 * 0.03003}{20.18} * 100 = \% 3.94$$

%10'luk formalin çözeltisinde ağırlıkça formaldehit %4 olması beklenirken, %3.94 bulunmuştur. Uygun koşullarda stoklanmasına rağmen formaldehit miktarının

zamanla azaldığı görülmüştür. Bu sebeple formaldehit derişiminin günlük olarak hesaplanması gerekmektedir.

Alınan numunedeki formaldehit miktarı (3.2) denklemiyle bulundu:

$$m_F = (54.25 - 1.4) * 0.501 * 0.03003$$

$$m_F = 0.7951 \text{ g}$$

Bu değer aynı gün çalışması yapılan spektrofotometre ile formaldehit tayininde kalibrasyon eğrisi için referans değer olarak alınmıştır. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> özeltisi analizlerden hemen önce hazırlanmalıdır. Bekletilmesi durumunda sodyum sülfata dönüşebilir.

### 3.3.2. UV-GB Spektrofotometrik yöntemi

Formaldehit renksiz olduğu için UV-GB spektrofotometresinde absorbans yapabilmesi için asetil aseton ile renk türevlendirmesi yapıldı, elde edilen sarı-turuncu renkli 3,5-diasetil 1,4-hidrolütidin ile spektrofotometrik analizi mümkün olmaktadır.

Asetil aseton çözeltisinin hazırlanması; 250 ml'lik beher içerisinde 37.5 g tartılan amonyum asetat 200 ml deiyonize saf suda özündü ve üzerine 0.5 ml asetil aseton ve 0.75 ml asetik asit eklendi. Beher 250 ml'ye deiyonize saf su ile tamamlandı, iyice karıştırıldı ardından hava kabarcıklarının giderilmesi için 5 dakika ultrasonik su banyosunda bekletildi. Formaldehitin sıcaklıkla polimerleşme özelliğinden dolayı kullanılan çözelti günlük olarak hazırlandı ve karanlıkta saklandı.

Analiz basamakları:

- i. 100 ml deiyonize saf su içerisine ağırlıkça %37'lik formaldehit çözeltisinden 0.30 g formaldehit içeren hacim eklendi ve karıştırıldı ardından bu çözelti 1000 ml'ye deiyonize saf su ile tamamlandı.
- ii. Hazırlanan bu çözeltiden 2 ml alınarak 30 ml saf suya eklendi ve karıştırıldı ardından 100 ml'ye deiyonize saf su ile tamamlandı. Böylelikle standart formaldehit çözeltisi hazırlanmış olur. Ağırlıkça yüzdesi belirlenen formaldehit (3.3) denklemi ile hesaplandı:

$$V = \frac{m}{x * g} \quad (3.3)$$

(3.5) denkleminde yer alan:

V: Ticari formalin çözeltisinin hacmi; ml,

m: Formaldehit miktarı; g,

x : Ticari formalin çözeltisindeki ağırlıkça formaldehit oranı,

g : Formalin çözeltisinin yoğunluğu; g/ml.

- iii. Hazırlanan standart formaldehit çözeltisinden 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 ml'lik hacimler otomatik pipet yardımıyla alınarak deney tüplerine kondu üzerlerine 1.2 ml hacminde asetil aseton çözeltisi eklendi.
- iv. Deney tüpleri 35°C ısıtılmış su banyosunda 15 dakika bekletilerek sarı renk oluşumu gözlemlendi.
- v. Deney tüplerine 0.8 ml izopropanol (%98) eklendi: Lubrizol, 2010'a göre polaritesi sudan yüksek olması nedeniyle absorpsiyon değerinin 1'den yukarıda olduğu analizler için kullanılması tercih edilebilmektedir. Ardından oluşabilecek kabarcıkların önüne geçilmesi için oda sıcaklığında ultrasonik su banyosunda bekletildi. Okuma yapılması için 4 ml'lik küvetlere alındı.
- vi. Blank absorpsiyonun belirlenmesi için 2 ml deiyonize saf su, 1.2 ml asetil aseton ve 0.8 ml izopropanol oda sıcaklığında ultrasonik su banyosunda kabarcıklar giderilene kadar bekletilir ve okuma yapılarak belirlendi.
- vii. Kuarz küvette, formaldehitin dalga boyu taraması yapıldı. Literatürde 412-415 nm dalga boyu arasında en yüksek absorpsiyon piki olduğu belirtilmiştir. Ancak kullanılan cihaza ve zemin gürültüsünden gelebilecek sapmalardan dolayı farklı değerler çıkabilmektedir bu sebeple, deneyden önce yapılan dalga boyu taramasına (EK 1) göre maksimum absorpsiyon değeri (412 nm) seçildi.

Çizelge 3.1'de belirtilen oranlarda eklenen maddelerle standart formaldehit çözeltileri (3.2) numaralı denkleme göre hazırlanmıştır:

$$V = \frac{0.30 \text{ g}}{\%36.474 * 1.09 \text{ g/ml}} \cong 0.755 \text{ ml}$$

Bu değer işlem basamağı (i)'de ifade edildiği üzere önce 1000 ml'ye seyreltildi. Derişim aşağıdaki eşitlikle bulundu.

$$C_i = \frac{0.30 \text{ g}}{1000 \text{ ml}} * \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} = 0.30 \text{ mg/ml}$$

(ii) işlemi ile; hazırlanan  $C_i$  derişimli çözeltilerden 2 ml alınarak 100 ml'ye seyreltilerek standart çözelti elde edildi. Standart çözeltinin derişimi aşağıdaki eşitlik ile bulundu.

$$C_s = 2 \text{ ml} * \frac{0.30 \text{ mg/ml}}{100 \text{ ml}} * \frac{1000 \text{ } \mu\text{g}}{\text{mg}} = 6 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

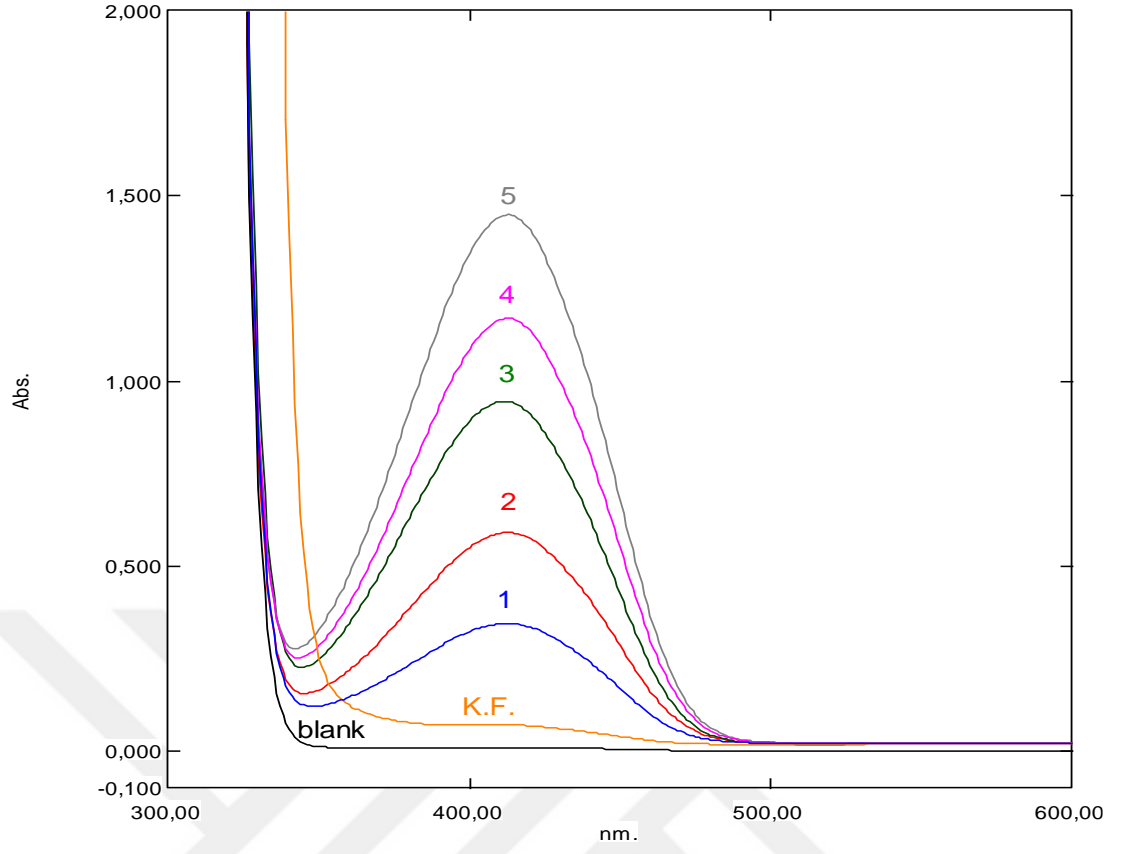
Standart çözeltilerden Çizelge 3.1'de belirtilen miktarlar alınarak saf su ile 2.0 ml'ye tamamlandı. Absorpsiyon kalibrasyonu için alınan; 0.4 ml, 0.8 ml, 1.2 ml, 1.6 ml ve 2.0 ml çözeltilerde sırasıyla 2.4  $\mu\text{g}$ , 4.8  $\mu\text{g}$ , 7.2  $\mu\text{g}$ , 9.6  $\mu\text{g}$  ve 12  $\mu\text{g}$  formaldehit bulunmaktadır. Bu derişimdeki çözeltilere 1.2 ml asetil aseton eklendi. İşlem (iii)'de ifade edildiği gibi 35°C'deki ultrasonik su banyosunda 15 dakika süre ile bekletildi. Her bir çözeltilere 0.8 ml izopropanol eklendi. Ultrasonik su banyosunda kabarcıkların gitmesi için 2-3 dakika beklendi.

**Çizelge 3.1.** Standart formaldehit çözeltilerinin hazırlanması

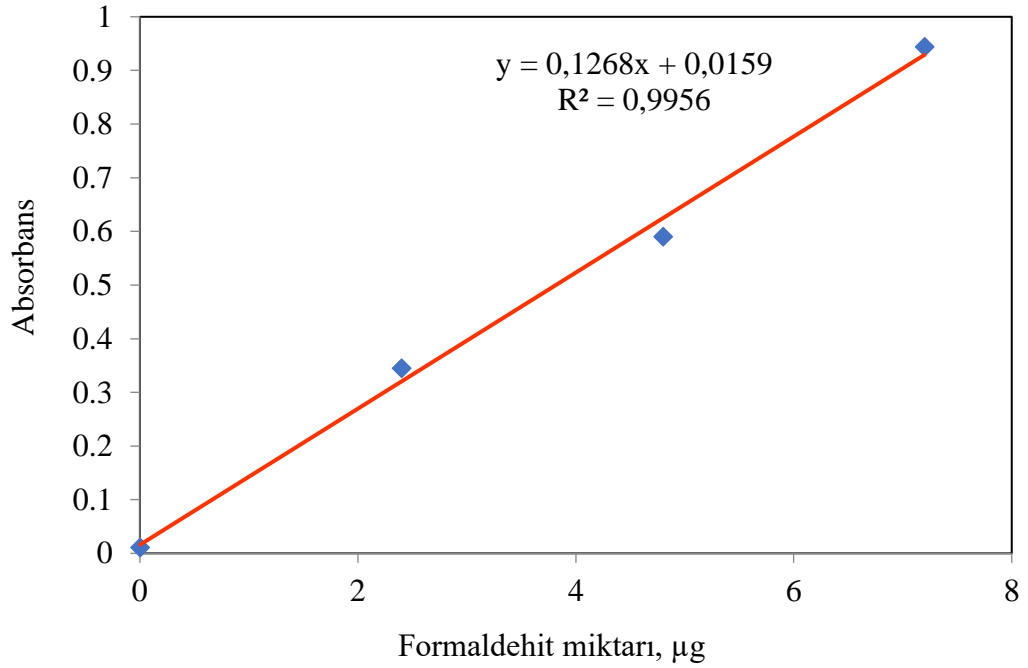
Absorpsiyon no	1	2	3	4	5
Standart formaldehit çözeltisi, ml	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Deiyonize saf su, ml	1.6	1.2	0.8	0.4	-
Asetil aseton çözeltisi, ml	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
İzopropanol, ml	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

Standart çözeltilerin 412 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometresinde ölçümleri yapılarak Şekil 3.1'de verilen absorpsiyon eğrileri elde edildi. Formaldehit derişimine karşı absorpsiyonu veren kalibrasyon grafiği ilk üç nokta için Şekil 3.2'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinin denklemi ile absorpsiyon değeri belirlenen formalin çözeltisindeki formaldehit miktarı hesaplanabilmektedir (Lubrizol, 2010).

Blank absorpsiyon değeri için (vi) basamağı uygulanarak 0.011 bulunmuştur.



Şekil 3.1. Formaldehit derişimine bağlı absorpsiyon ölçümü



Şekil 3.2. Formaldehit için kalibrasyon grafiği

### 3.3.3. Coleman Schiff reaktifi metodu

Coleman Schiff reaktifi aşağıdaki gibi hazırlandı:

- i. 1 g Basic fuchsin, 200 ml 60°C sıcaklığındaki saf suda eritildi, 50°C'ye soğuması beklendi.
- ii. Ardından çözeltiliye 2 g  $K_2S_2O_5$  eklendi, iyice karıştırıldı.
- iii. 1 N HCl asitten 10 ml eklenerek 10-15 dakika karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında bekletildi.
- iv. 0.5 g aktif karbon katılıp 1 dakika hızlıca karıştırıldı ve kaba süzgeç kağımdan süzöldü.
- v. Süzöntü buzdolabında, karanlıkta 2 gün bekletildi. Belirteç çözeltisi hafif saman rengini aldığında kullanıma hazır olmaktadır.

Hazırlanan belirteç çözeltisi ile formaldehit mor renk vermektedir. Beyaz çökelti oluşması halinde çözeltinin kullanıma uygun olmadığı anlaşılmalıdır ve yeniden hazırlanmalıdır. 2 ml Schiff reaktifinin 4-5 damlası %10'luk formalin çözeltisine denk gelmektedir (Edna vd., 1992).

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Formalin çözeltilisindeki formaldehit miktarı hesaplanarak bu miktara göre uygun giderim maddeleri eklenmiştir. Sonuçların karşılaştırılması için her deneyde aynı hacimde (20 ml) %10'luk formalin çözeltilisi kullanılmıştır. Giderim işlemi için nötralizasyon maddeleri 20 ml %10 formalin çözeltilisinin nötralizasyonunu sağlayacak sabit miktarlarda tamponlar ve beraberinde  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  belirli oranlarda eklenerek formaldehitin ağırlıkça giderim oranı hesaplanmıştır. Ayrıca formaldehit giderimi için yaygın olarak kullanılan ticari kimyasal madde (Neutralex) ile benzer oranlarda formaldehit giderimi yapılarak sonuçlar kıyaslanmıştır. Giderim madde miktarı artıkça formaldehit giderimini de artmakta ve uygun miktarda eklendiğinde ise formaldehitin tamamına yakınının giderildiği belirlenmiştir.

Giderim işlemleri sonrasında geride kalan formaldehit miktarının tayini yapılarak reaksiyon stokiyometresine göre kıyaslama yapılmıştır. Titrasyon işlemi ile elde edilen veriler (3.1) ve (3.2) eşitlikleri ile hesaplanmıştır.

##### 4.1. Hastane Atıksuyu

Hastane atıksularında doku ve kan hücrelerinden dolayı kahverengi-kırmızı renk görülmektedir. Bu sulardaki formaldehit giderildikten sonra dahi koyu renk değişimi gözlenemediğinden dolayı spektrofotometrik veya sodyum sülfid metodu ile formaldehit tayini yapılamamaktadır. Giderim işleminden önce atıksuyun renginin (Şekil 4.1'de görülen 1 numaralı numune) şeffaflaştırılması için aşağıdaki işlem basamakları uygulanmıştır:

- i. Atıksu kaba süzgeçten geçirilerek dokulardan ayrıldı.
- ii. Ayırma hunisinde 1 gün bekletilen atıksu, yer çekimi etkisi ile dokulardan kaynaklanan yağın yukarıda ve doku parçalarının altta toplanması sağlandı.
- iii. Kaba süzgeç kağıdından süzülerek gözle görülür doku parçaları ayrıldı ve Şekil 4.1'de görülen 2 numaralı numune elde edildi.
- iv. Renk oluşturan kan pigmentleri ve doku proteinleri gibi büyük moleküllü bileşiklerin moleküler elek ile formaldehitten ayrılması sağlandı (Konak vd., 2014). Yapılan çalışmada ZSM-5 grubu CBV 3024E ticari zeolit (moleküler elek) kullanıldı. Koyu renkli formalin çözeltilisi moleküler elek ile dolgu kolondan geçirildi. Elde edilen

süzüntü (Şekil 4.1’de yer verilen 3 numaralı numune) renginin açık buğday sarısı rengine dönüştüğü görüldü. Bu rengin titrasyon sırasında indikatörün renk dönüşümünün izlenmesine engel olmadığı anlaşıldı.



**Şekil 4.1.** Giderim öncesi hastane atıksuyunda renk giderimi

Patoloji laboratuvarı atıksuyu renginin giderilmesi ile 20 ml, iki numune alındı ve formaldehit miktarının tayini sodyum sülfid metodu ile yapıldı. Harcanan  $H_2SO_4$  (0.501 N) hacmi ortalama 44.075 ml ölçüldü. Bu değer (3.2) eşitliğinde yerine yazıldığında;

$$m_F = (44.075 - 1.4) * 0.501 * 0.03003$$

$$m_F = 0.6420 \text{ g bulundu.}$$

Renk giderimi işleminde formaldehitin ne kadarının adsorplandığını bulmak için derişimi bilinen %10’luk formaldehit çözeltisi, atıksuya uygulanan benzer işlemlerden geçirildi ve işlem sonrasında formaldehit derişimi belirlenerek başlangıç miktarına göre ne kadar formaldehitin adsorplandığı yaklaşık olarak belirlendi.

Adsorpsiyon işleminden önce 20 ml %10 formalin çözeltisindeki formaldehit miktarı 0.7944 g ( $m_0$ ) hesaplandı. İki gün moleküler elekte bekletildikten sonra süzülen formalin çözeltilerinden alınan 20 ml numunedeki formaldehitin sodyum sülfid metodu ile tayininde harcanan  $H_2SO_4$  (0.501 N) hacmi belirlendi. Deney iki defa tekrarlandı. Harcanan ortalama  $H_2SO_4$  miktarı 50.475 ml ölçüldü. Harcanan asit miktarı (3.2) eşitliğinde yerine yazılarak formaldehit miktarı bulundu:

$$m_F = (50.475 - 1.4) * 0.501 * 0.03003$$

$$m_F = 0.7383 \text{ g}$$

Adsorplanan formaldehit miktarı ( $m_{\text{Ads}}$ ) aşağıdaki eşitlik ile bulundu:

$$m_{\text{Ads}} = m_0 - m_F$$

$$m_{\text{Ads}} = 0.7944 \text{ g} - 0.7383 \text{ g} = 0.0561 \text{ g}$$

Adsorplanan ağırlıkça formaldehit yüzdesi (%Ads):

$$\% \text{Ads} = \frac{0.0561}{0.7944} * 100 = \%7.062 \text{ bulundu.}$$

Moleküler eleğe adsorbe olan patoloji laboratuvarı atıksuyundaki formaldehitin yaklaşık miktarı aşağıdaki eşitlik ile bulunabilir;

$$m_0 = m_{\text{ort}} + \% \text{Ads}_{\text{ort}} * m_{\text{ort}}$$

$$m_0 = 0.6420 \text{ g} + 0.07062 * 0.6420 \text{ g} \cong 0.6874 \text{ g}$$

## 4.2. Formalin Çözeltilisinin pH'nın Ayarlanması

Formalin/atıksu çözeltisi asidik olduğundan, formaldehit giderimi yapıldıktan sonra elde edilen çözeltinin pH'nın 6-8 arasında olması gerekmektedir (Kitchens vd., 1976).

Bunu sağlamak için tampon maddeleri giderim kimyasalları ile birlikte kullanılır. Bu amaç için fosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) veya sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) tamponları kullanılabilir.

Formalin çözeltisinin başlangıçtaki pH değeri; 3.62, %10 formalin çözeltisinin ise 4.43 bulunmuştur. Patoloji laboratuvarlarında doku saklanması için kullanılan %10 formalin çözeltisinin dokuyu aşındırmaması ve uzun süreli korunmasını sağlamak için nötrale edilmesi gerekmektedir. Tamponlama işlemi için yaygın olarak fosfat tamponları kullanılmaktadır. Örneğin, 1 L'lik %10'luk formalin çözeltisine 4 g

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve 6.5 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> eklenir ve karıştırılırsa, pH değeri 7-7.6 arasında dengelenmektedir. (Demir vd, 2001).

Formaldehitin oda sıcaklığında uzun süre kalması ile formik asit oluşabilmektedir. Ancak (4°C) karanlık odada stoklanan formalin çözeltisinde formik asit oluşumu beklenmemektedir (Masters, 2004).

Formaldehit çözeltisinde oluşan formik asidin tayini aşağıda izah edildiği gibi yapılabilir:

20 ml ağırlıkça %37'lik formaldehit çözeltisi 20 ml saf suya eklenir. Bromtimol mavisi indikatörü damlatılır. Oluşan sarı renk açık mavi renge dönüşüncüye kadar ayarlı 0.1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılır. 0.1 N 1 ml NaOH eküvalent değeri 4.602 mg formik asittir.

Yapılan deneyde 0.5 ml 0.1 N NaOH harcanmıştır dolayısı ile 20 ml %37'lik formaldehit çözeltisinde oluşan formik asit miktarı (m<sub>fa</sub>):

$$m_{fa} = 0.5 \text{ ml} * \frac{4.602 \text{ mg}}{\text{ml}} = 2.301 \text{ mg}$$

1 L formalin içerisindeki formik asit (m<sub>fa</sub>) miktarı:

$$m_{fa} = \frac{2.301 \text{ mg}}{20 \text{ ml}} * 1000 \text{ ml} = 115.05 \text{ mg}$$

Formalin çözeltisinde (m<sub>f</sub>) formik asit ağırlıkça oranı:

$$\%W_{fa} = \frac{m_{fa}}{m_f}$$

$$\%W_{fa} = \frac{0.11505 \text{ g}}{1090 \text{ g}} * 100 \cong \%0.011$$

Bu oran ticari formalin çözeltisinde üretim sırasında oluşabilecek formik asit oranının (%0.01-0.04) aralığındadır (Walker, 1944).

Oda koşullarında 1 yıl kadar beklemiş formalin çözeltisi için 7.9 ml 0.1 N NaOH harcanmıştır. Formik asit miktarı (m<sub>fa</sub>):

$$m_{fa} = V_{NaOH} * 4.602$$

$$m_{fa} = 7.9 \text{ ml} * \frac{4.602 \text{ mg}}{\text{ml}} = 36.36 \text{ mg}$$

1 L formalin içerisindeki formik asit miktarı:

$$m_{fa} = \frac{36.36 \text{ mg}}{20 \text{ ml}} * 1000 \text{ ml} = 1818 \text{ mg}$$

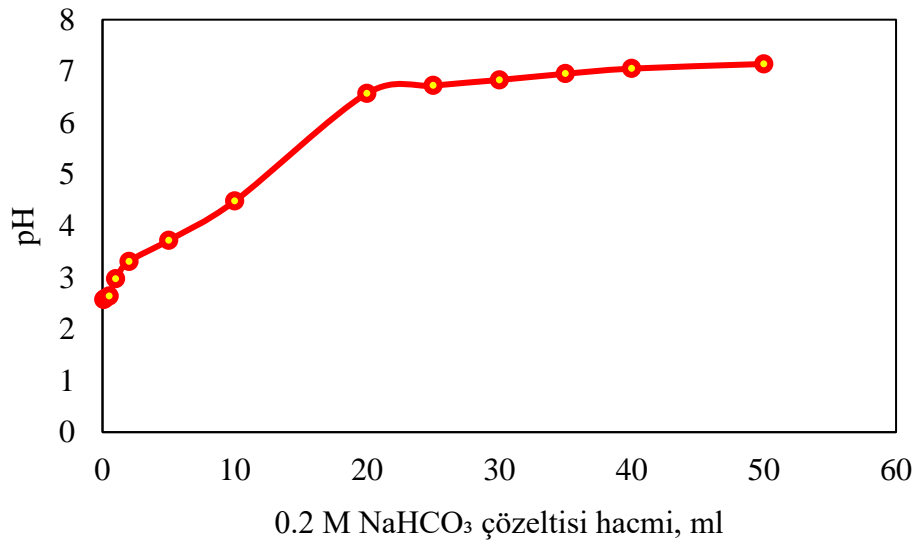
Formalin çözeltisinde formik asit ağırlıkça oranı:

$$\%W_{fa} = \frac{m_{fa}}{m_f}$$

$$\%W_{fa} = \frac{1.818 \text{ g}}{1090 \text{ g}} * 100 \cong \%0.17$$

Formaldehit sıcaklıkla katı beyaz renkteki paraformaldehite dönüşmektedir. Ayrıca formik asit oluşumu ile ticari formalin çözeltisinin pH değerinin düştüğü görüldü. Oluşan formik asidin tamponlanması karbonat tamponlarının eklenmesi ile sağlanabilir (Demir vd, 2001).

Yapılan çalışmada 50 ml formalin çözeltisinin pH ayarlaması için belirli hacimlerde 0.2 M NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi eklenen 20 ml NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi hacmine kadar nötralizasyon sağlanamamıştır. 25 ml çözeltisinin eklenmesi ile 6.72 olan pH değeri 40 ml ile 7.05 değerine çıkmıştır.

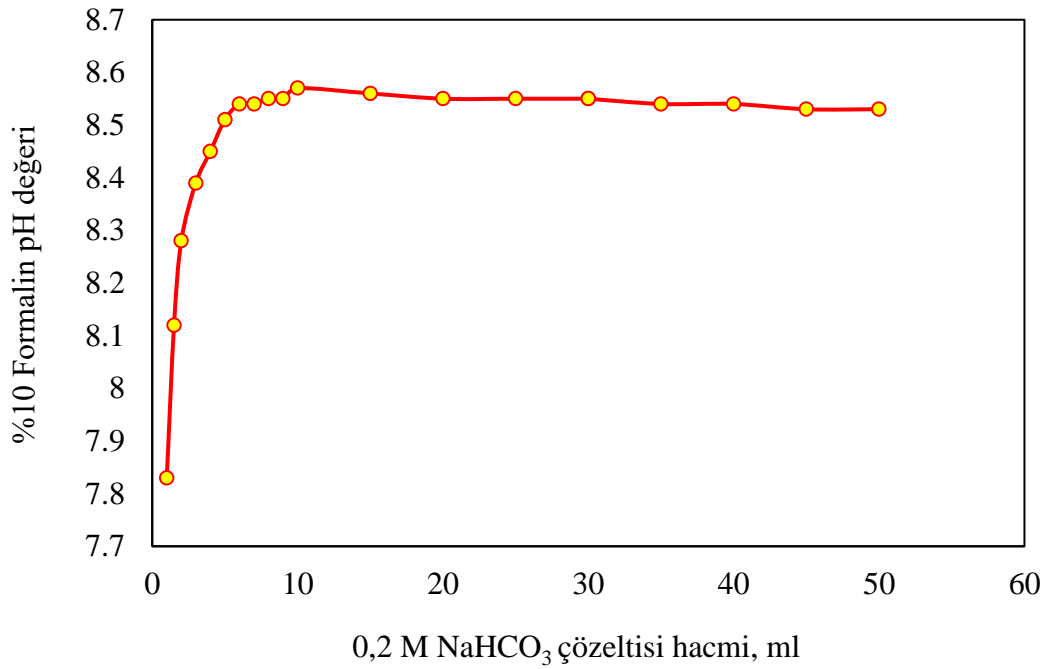


Şekil 4.2. Sodyum bikarbonat ile %37'lik formaldehit çözeltisinin pH değişimi

%10 formalin çözeltisinin pH değeri 4.43 bulundu ve 20 ml içerisindeki formik asit miktarı:

$$m_{fa} = 20 \text{ ml formalin} * \frac{115.05 \text{ mg}}{1000 \text{ ml formalin}} \cong 2.3 \text{ mg}$$

Bulunan değer çok düşük olduğu için daha az tampon maddelerine gereksinim olacaktır. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 0.2 M NaHCO<sub>3</sub> çözeltisinin eklenmesi ile formalin çözeltisi hızlı bir şekilde nötral hale gelir ve tampon çözelti pH değerine (~8.55) ulaşarak yaklaşık bu değerde sabit kalmaktadır.



**Şekil 4.3.** Sodyum bikarbonat ile %10'luk formalin çözeltisinin pH değişimi

### 4.3. Formaldehit Giderimi

%10 formalin çözeltisinden formaldehitin giderimi için aşağıdaki deneyler gerçekleştirildi.

1. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> karışımı
2. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NaHCO<sub>3</sub> ve
3. Neutralex ile formaldehit giderimi

#### 4.3.1. Fosfat tamponları ve sodyum metabisülfid ile formaldehit giderimi

%10'luk formalin çözeltisindeki formaldehit miktarının belirlenmesi için 'Sodyum sülfid yöntemi ile formaldehit miktarının tayini' yöntemi uygulandı. Bu yöntemle göre, %10'luk formalin çözeltiden alınan 20 ml üzerine 30 ml 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek yaklaşık 30 dakika karıştırıldı. Açığa çıkan NaOH ayarlı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit ile titre edildi. Bulunan hacim (52.89 ml) denklem (3.2)'de yerine yazılarak formaldehit miktarı bulundu.

$$m_{F0} = (52.89 - 1.4) * 0.501 * 0.03003 = 0.7747 \text{ g}$$

Yapılan deneylerde 20 ml %10'luk formalin çözeltisine belirli miktarlarda Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tamponu eklendi. Çözelti 30 dakika karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH'ı kaydedildi. Çözeltide dönüşmeden kalan formaldehitin tayini için 30 ml 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi eklendi. Bu çözeltiye fenolftaleyn indikatörü eklenerek ayarlı 0.501 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edildi. Harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacmi kaydedildi. Deneyler 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.46 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> için tekrar edildi. Her bir deney dört defa tekrar edilerek ortalama değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Titrasyonda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in ortamdaki diğer bileşenlerle etkileşimini belirlemek için blank (kör) titrasyon yapıldı. Blank titrasyon için 0.080 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.130 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve 30 ml 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi karışımı 0.501 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edildi. Harcanan asit hacmi (0.9 ml) eşitlik (3.2)'de yerine yazılarak fosfat tamponu ile giderim için (4.1) eşitliği elde edildi.

$$m_F = (V - 0.9) * N * F \quad (4.1)$$

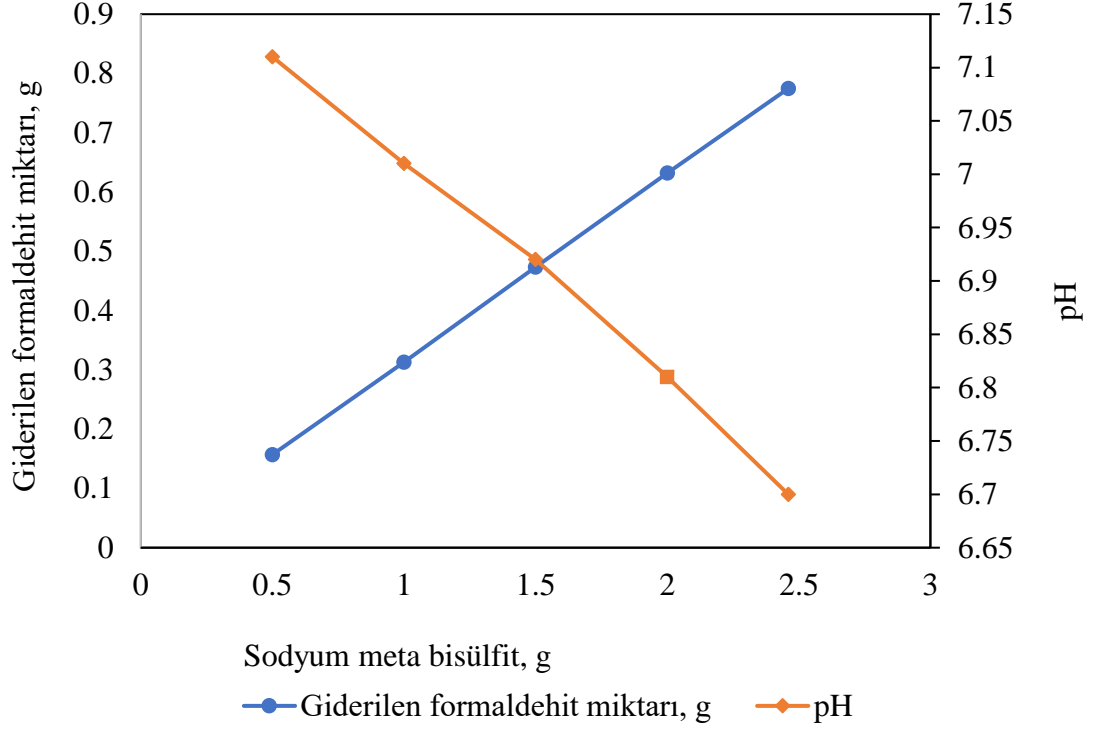
Formaldehit giderim deneylerinde harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.501 N) asit hacimleri eşitlik (4.1)'de yerine yazılarak geride kalan formaldehit miktarı bulundu. Giderim miktarları (m<sub>GF</sub>) ise aşağıdaki eşitlik ile bulunup Çizelge 4.1'de ifade edilmiştir.

$$m_{GF} = m_{F0} - m_F$$

**Çizelge 4.1.** %10'luk Formalinin fosfat tamponlu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ile giderimi

20 ml %10 Formalin (0.7747 g formaldehit) çözeltisi için eklenen maddeler, g			Harcanan $\text{H}_2\text{SO}_4$ hacmi, ml	Giderilen formaldehit miktarı, mg	pH
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$			
0.5	0.08	0.13	41.96	157,026±1,28	7.11
1.0			31.60	312,742±2,31	7.01
1.5			20.93	473,423±0,89	6.92
2.0			10.83	632,073±1,84	6.81
2.46			-	774,7±0,00	6.70

%10'luk formalin çözeltisinde bulunan 0.7747 g formaldehiti gidermek için stokiyometrik olarak 2.46 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gerekir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi 2.46 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 'in eklenmesi ile ortamdaki formaldehitin tamamına yakınının giderildiği görülmektedir. Şekil 4.4'te eklenen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  miktarına karşı giderilen formaldehit miktarı ve reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözeltinin 30 dakika sonraki pH'ı gösterilmektedir. Şekilde  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  miktarının artırılması ile giderilen formaldehit miktarının arttığı görülmektedir. Stokiyometrik oranda  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  eklenmesi ile formaldehitin tamamına yakını giderilmiş ve pH'ı 6.7 bulunmuştur.



**Şekil 4.4.** Fosfat tamponlu sodyum meta bisülfid ile formaldehitin giderimi

#### 4.3.2. Bikarbonat tamponu ve sodyum metabisülfid ile formaldehit giderimi

%10'luk formalin çözeltisindeki formaldehit miktarının belirlenmesi için sodyum sülfid yöntemi ile formaldehit miktarının tayini yönteminde harcanan ayarlı  $H_2SO_4$  hacmi (54.2 ml) denklem (3.2)'de yerine yazılarak formaldehit miktarı bulundu.

$$m_{F0} = (54.2 - 1.4) * 0.501 * 0.03003$$

$$m_{F0} \cong 0.7944 \text{ g}$$

Yapılan deneylerde 20 ml %10'luk formalin çözeltisine belirli miktarlarda  $Na_2S_2O_5$  ve  $NaHCO_3$  tamponu eklendi. Çözelti 30 dakika karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH'ı kaydedildi. Çözeltide dönüşmeden kalan formaldehitin tayini için 30 ml 1 M  $Na_2SO_3$  çözeltisi eklendi. Bu çözeltiye fenolftaleyn indikatörü eklenerek ayarlı 0.501 N  $H_2SO_4$  ile titre edildi. Harcanan  $H_2SO_4$  hacmi kaydedildi. Deneyler 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.46 g  $Na_2S_2O_5$  için tekrar edildi. Her bir deney üç defa tekrar edilerek ortalama değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Blank titrasyon için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamdaki NaOH'in dışında 0.3360 g NaHCO<sub>3</sub> (kullanılan tampon miktarı) ve 30 ml 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi karışımı ile titrasyon yapılır ve bulunan asit hacmi (1.1 ml) eşitlik (3.2) de yerine yazılarak bikarbonat tamponu ile giderim için eşitlik (4.2) türetildi.

$$m_F = (V - 1.1) * 0.501 * 0.03003 \quad (4.2)$$

Formaldehit giderim deneylerinde harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.501 N) asit hacimleri eşitlik (4.2)'de yerine yazılarak geride kalan formaldehit miktarı bulundu. Giderim miktarları (m<sub>GF</sub>) ise aşağıdaki eşitlik ile bulunup Çizelge 4.2'de ifade edilmiştir.

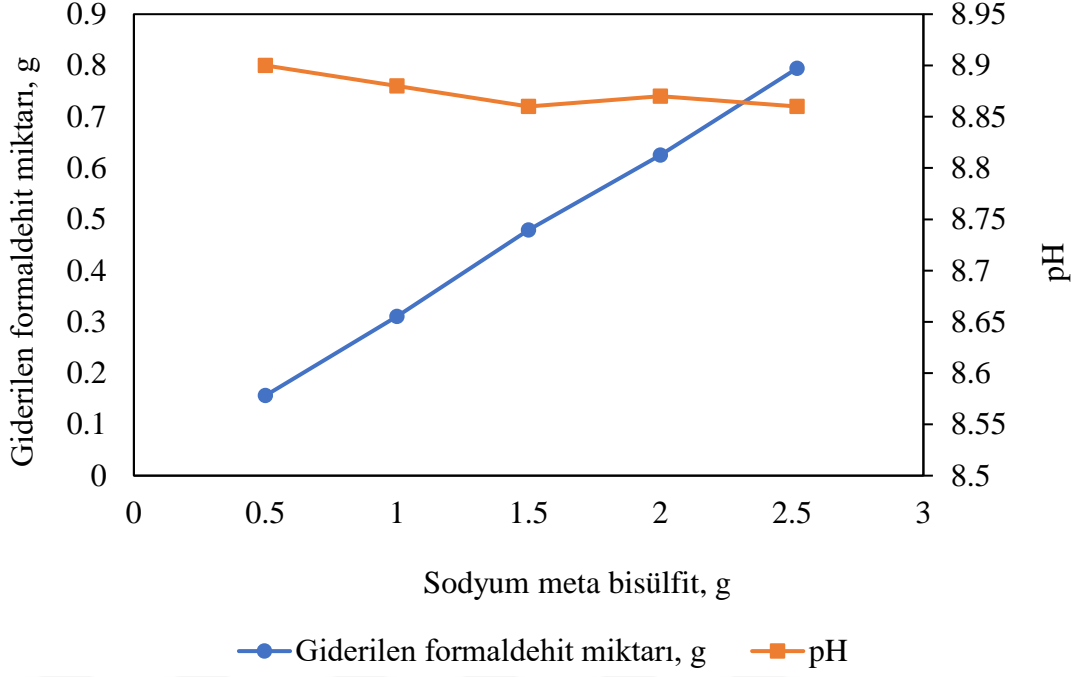
$$m_{GF} = m_{F0} - m_F$$

**Çizelge 4.2.** %10'luk Formalin bikarbonat tamponlu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile giderimi

20 ml %10 Formalin (0.7944 g formaldehit) çözeltisi için eklenen maddeler, g		Harcanan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hacmi, ml	Giderilen formaldehit miktarı, mg	pH
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaHCO <sub>3</sub>			
0.5	0.3360	43.52	156,186±1,09	8.90
1.0		33.25	310,699±2,26	8.88
1.5		22.05	479,205±1,99	8.86
2.0		12.35	625,142±1,99	8.87
2.52		-	794,400±0,00	8.86

794.4 mg formaldehiti gidermek için stokiyometrik oranda 2.52 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eklenerek giderim yapılmıştır ve işlem sonrasında fenolftaleyin indikatörü ile pembe renk oluşmaması formaldehitin tamamına yakınının giderildiğini göstermektedir.

Giderim sonuçları Şekil 4.5'de verilmiştir. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> miktarının artması ile giderim artmıştır atıksuyun pH değeri ise 8-9 civarında tamponlanmıştır.



Şekil 4.5. Sodyum metabisülfid ile formaldehit giderimi

#### 4.3.3. Neutralelex ile formaldehit giderimi

Neutralelex giderim çalışması için kullanılan %10'luk formalin çözeltisindeki formaldehit miktarı aşağıdaki belirlenmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titrasyon işlemi harcanan hacim (54.25 ml) denklem (3.2)'de yerine yazılarak formaldehit miktarı bulundu.

$$m_{F0} = (54.25 - 1.4) * 0.501 * 0.03003$$

$$m_{F0} \cong 0.7951 \text{ g}$$

Bulunan bu miktar 4.9 kat neutralelex/formaldehit oranı sağlandığında, 0.7951 g formaldehitin giderilmesi için gerekli neutralelex miktarı (m<sub>n</sub>) bulundu.

$$m_n = 4.9 * 0.7951 \cong 3.9 \text{ g}$$

Neutralelex ile formaldehit giderim deneyleri için fosfat tamponlu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile giderim metodundaki yöntem kullanıldı. Ancak, neutralelexin XRD spektrumları incelendiğinde Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile birlikte NaHCO<sub>3</sub>'ün pH'ı ayarlamak için kullanıldığı anlaşılmıştır. Neutralelexin XRD spektrumu ile NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> karışımının kırınım spektrumu karşılaştırıldığında (Şekil 4.7 ve 4.8) benzer maddeler olduğu tespit edildi.

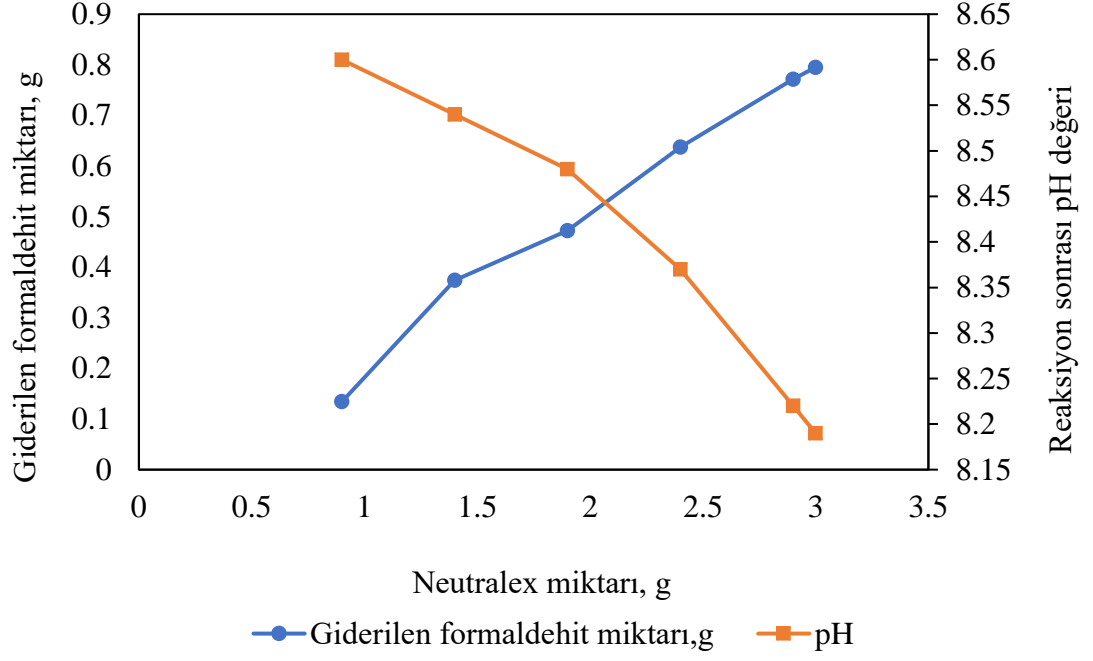
Bu sebeple neutralex deneylerinde blank titrasyon için NaHCO<sub>3</sub> ve 30 ml 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> kullanılarak 1.1 ml bulunmuştur. Blank hacmi (3.2) eşitliğinde yerine yazılarak (4.2) eşitliği elde edilir.

$$m_F = (V - 1.1) * 0.501 * 0.03003 \quad (4.2)$$

Yapılan deneylerde 20 ml %10'luk formalin çözeltisine belirli miktarlarda neutralex eklendi. Çözeltiler 30 dakika, 300 rpm'de karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH'ı kaydedildi. Çözeltide dönüşmeden kalan formaldehitin tayini için 30 ml 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi eklendi. Bu çözeltiliye fenolftaleyn indikatörü eklenerek ayarlı 0.501 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edildi. Deneyler 0.9, 1.4, 1.9, 2.4, 2.9 ve 3.0 g neutralex giderim işlemi için harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacimleri (4.2) eşitliğinde yerine yazılarak formaldehit miktarı bulundu. Her bir deney üç defa tekrar edilerek ortalama değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** %10'luk Formalinin neutralex ile giderimi

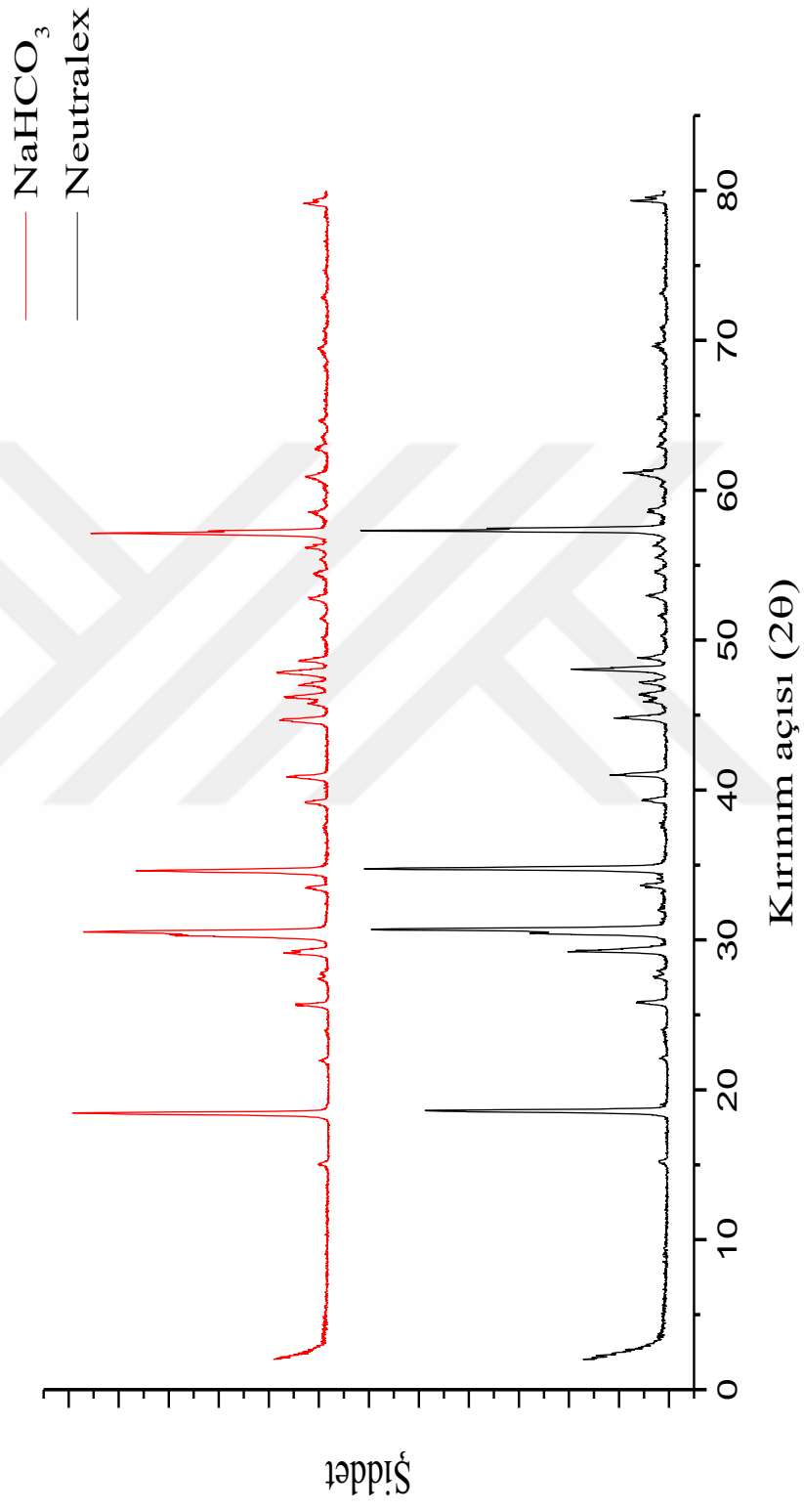
Neutralex, g	Harcanan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hacmi, ml	Giderilen formaldehit miktarı, mg	pH
0.9	45.03	134,214±1,22	8.60
1.4	29.07	374,240±1,81	8.54
1.9	22.54	472,535±1,36	8.48
2.4	11.60	637,129±3,62	8.37
2.9	2.66	771,580±3,40	8.28
3.0	-	795,100±0,00	8.19



**Şekil 4.6.** Formaldehitin Neutralex ile giderimi

794.4 mg formaldehiti gidermek için stokiyometrik oranda 3.0 g neutralex eklenerek giderim yapılmıştır ve işlem sonrasında fenolftaleyn indikatörü ile pembe renk oluşmaması formaldehitin tamamına yakınının giderildiğini göstermektedir.

Bu ticari madde ile yapılan giderim çalışmasında kimyasalın miktarı arttığında formaldehit gideriminin arttığı ve uygun miktarda eklendiğinde ise formaldehitin tamamen giderildiği Şekil 4.6'de görülmektedir.



Şekil 4.7. NaHCO<sub>3</sub> ile Neutralex'in XRD kırınım spektrumları

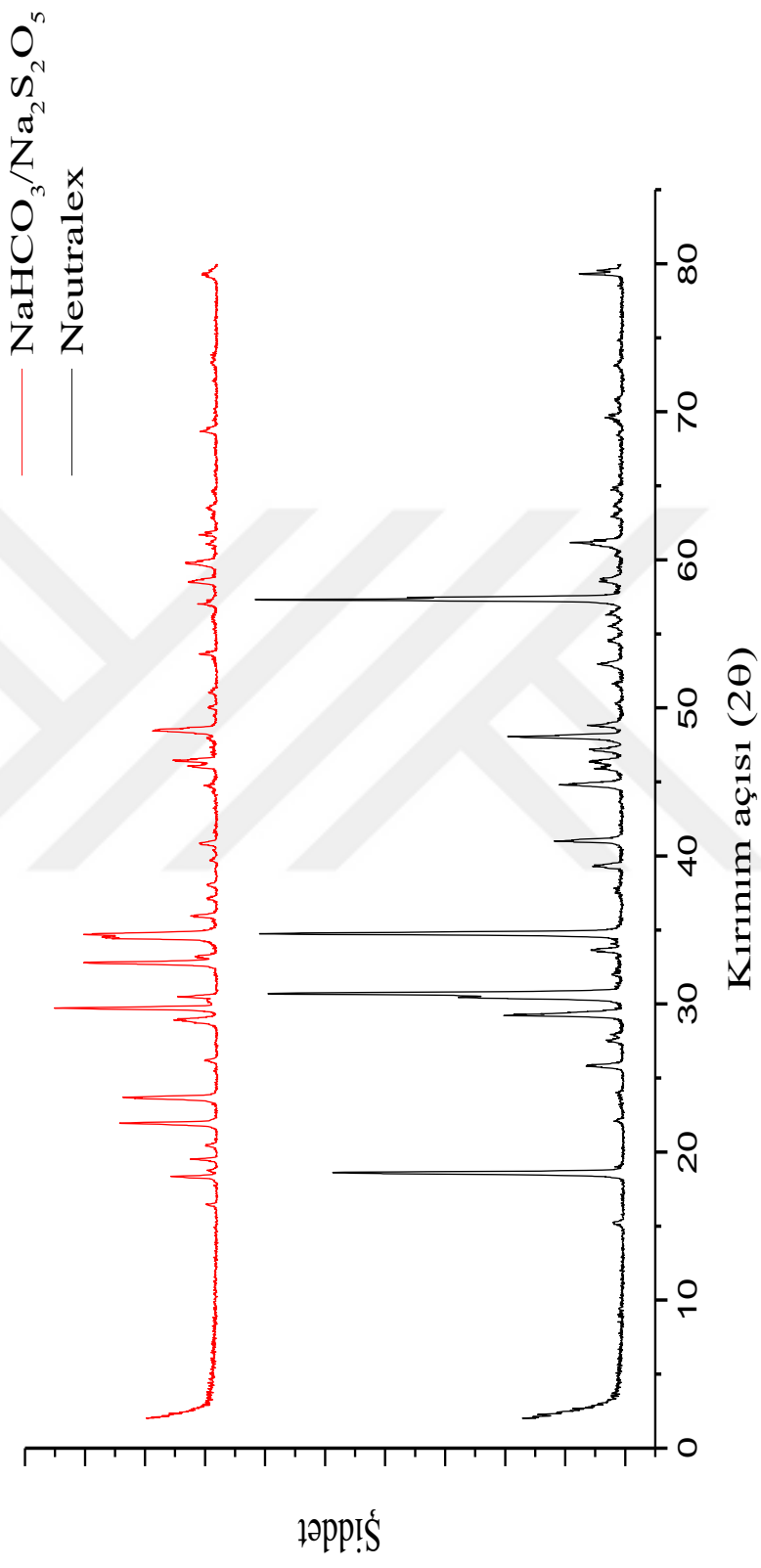
Şekil 4.6’da giderim sonuçlarına göre eklenen 3 g Neutralelex’in 795.1±0.00 mg formaldehiti giderdiği belirlenmiştir. Ürün kullanma talimatında formaldehit miktarının 4.9 katı Neutralelex katılması önerilmiştir. Böylelikle fazla kullanılan Neutralelex ağırlıkça oranı:

$$\%W_N = \frac{3.9 - 3}{3} * 100 = \%30$$

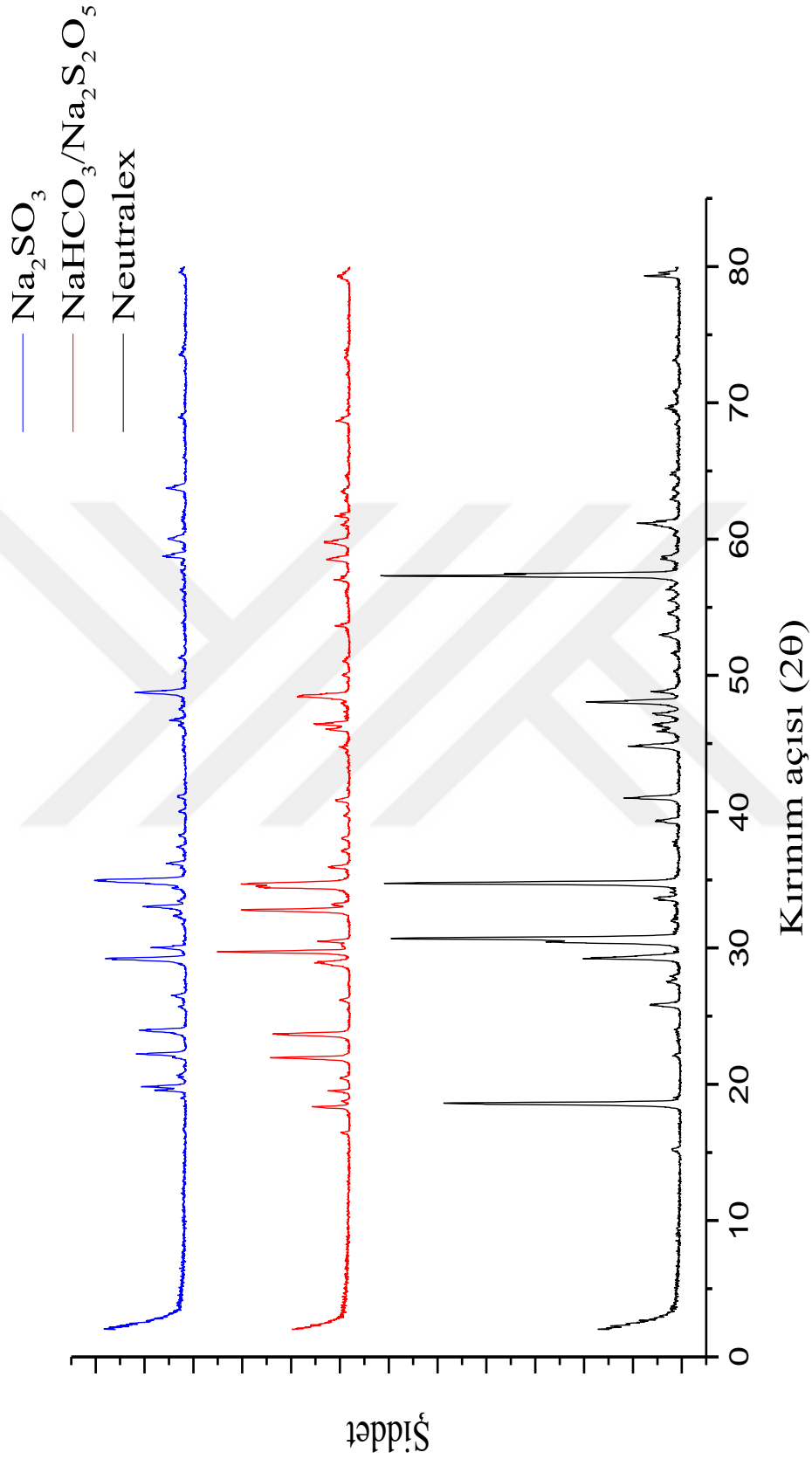
Böylelikle neutralelexin %30 fazla kullanılarak formaldehitin tamamen giderimi amaçlanmıştır. Giderilen atıksuyun ise nötrale yakın (pH 8.14) olduğu belirlendi.

Neutralelex ile yapılan giderim çalışmasında elde edilen verilerin (Şekil 4.6) doğrusal olmadığı görülmektedir bunun sebebi neutralelex 2.5 kg’lık karışım halindedir. Giderim ve nötral hale getirecek kimyasal karışımlarının doğru oranda tartılması güçtür. Dolayısıyla küçük ölçekli yapılan deneylerde pH ve giderim oranında sapmaları olmuştur.

Gearthart vd. (2006), neutralelexin ana bileşinin Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> olduğu açıklamıştır, bu noktadan harekete geçerek, Şekil 4.8 ve 4.9’de verilen neutralelex ile Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: (ağırlıkça:½) oranında XRD spektrumları karşılaştırılmıştır. Bu verilere göre ticari giderim maddesinde NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve/veya Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ihtiva ettiği görülmektedir. Ayrıca NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> XRD spektrumları incelendiğinde neutralelex içerisinde bulunmadığı tespit edilmiştir. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve neutralelexin XRD spektrumları sırası ile EK 2,3 ve 4’de yer almıştır.



Şekil 4.8.  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ile Neutralex'in XRD kırınım spektrumları



Şekil 4.9.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ile Neutralex'in XRD kırınım spektrumları

#### 4.4. Giderim Kimyasallarının Değerlendirilmesi

Giderim maddesinin ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) yanında formaldehit çözeltisinin asidik etkisine göre uygun tampon maddeleri kullanılarak atıksuyun nötral etkileri değerlendirilmiştir. Sodyum sülfid metodu ile bulunan sonuçlar,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ile formaldehit giderimi reaksiyon stokiyometrisine göre Çizelge 4.4'de kıyaslanmıştır.

Sodyum monobazik ve dibazik fosfat tamponlu formaldehit giderimi nötral olduğu için giderim sonuçları reaksiyon teorisine daha yakın çıkmıştır. Diğer tamponlar ile giderim oranları da yüksek çıkmıştır fakat giderim atıksuyunun pH değeri 8.5'in üzerine çıkması analizlerde sapmalar oluşturmuştur.

Ticari giderim maddesinde, tampon maddeleri ve giderim maddesi bulunduğu için 0.9 g'dan başlatılarak tamamen giderim etkisi gösterecek madde miktarına kadar eklenmiştir ve pH değeri 8'in üzerinde çıkmıştır.

**Çizelge 4.4.** Giderim madde karışımlarının değerlendirilmesi

Eklenen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ miktarı, g	Giderilen formaldehit miktarı, mg		
	Stokiyometrik	Fosfat tamponlu	Bikarbonat tamponlu
0.5	157.968	157.026±1.28	156.186±1.09
1.0	315.936	312.742±2.31	310.699±2.26
1.5	473.904	473.423±0.89	479.205±1.99
2.0	631.872	632.073±1.84	625.142±1.99
2.54	804.000	774.700±0.0*	794.400±0.0*

\*20 ml %10 formalin çözeltisi numunesindeki formaldehit miktarları.

**Çizelge 4.5.** Neutralex ile formaldehit giderimi

Eklene Neutralex miktarı, g	Giderilen formaldehit miktarı, mg
0.9	134.214±1.22
1.4	374.240±1.82
1.9	472.535±1.36
2.4	637.129±3.62
2.9	771.580±3.40
3.4	795.100±0.0*

\*20 ml %10 formalin çözeltisi numunesindeki formaldehit miktarları.

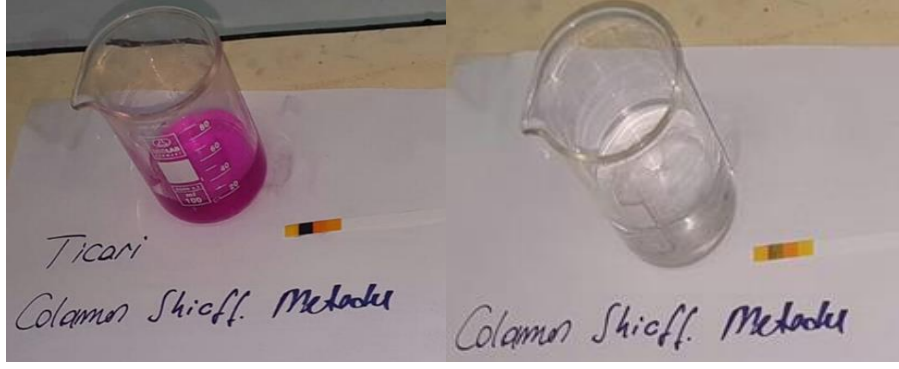
Çizelge 4.4 ve 4.5'deki sonuçlar kıyaslandığında en etkili giderim  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , tamponu karışımı ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Formaldehit giderimi çalışmasında bu karışım ile yapılmıştır. Ayrıca  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ve  $\text{NaHCO}_3$  tamponlu karışımın formik asit oluşmuş formalin çözeltilerinin giderim çalışmasında etkili olduğu görülmüştür.

#### **4.5. Giderim Sonuçları**

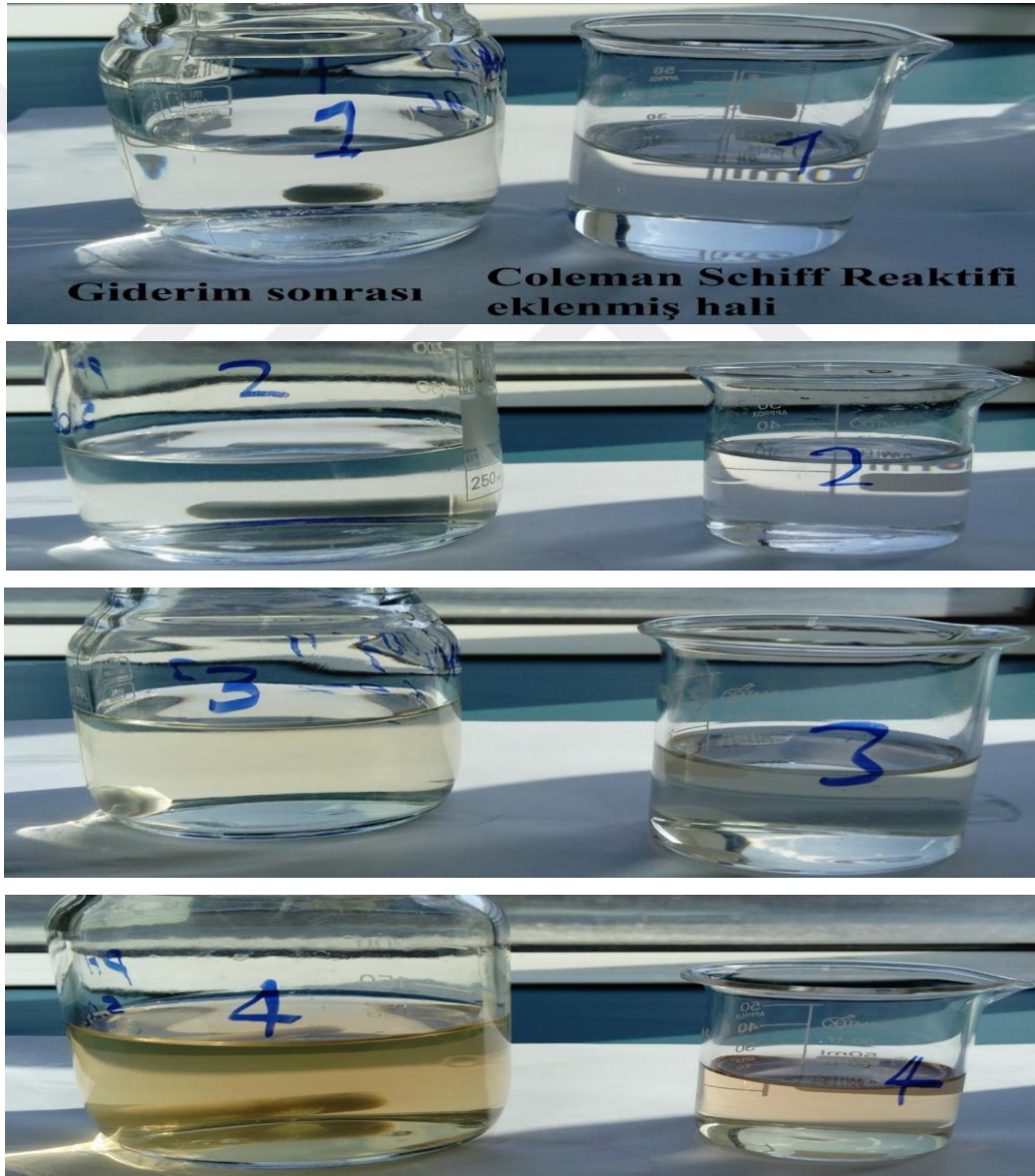
%10'luk formalin çözeltisinde formaldehitin giderimi, katı halde eklenen fosfat tamponlu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ve bikarbonat tamponlu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ile 30 dakika süresince, 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Fosfat tamponlu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ile formaldehit giderim işleminde pH değeri 7'ye yakın bulunurken bikarbonat tamponlu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ile giderim işleminde pH'ı 8-9 civarında bulunmuştur.

##### **4.5.1. Coleman Schiff reaktifi ile formaldehitin kalitatif tayini**

Coleman Schiff reaktifi ile kalitatif formaldehit tayini sodyum sülfid metodunda indikatör renk dönüşümüne göre daha hassastır. Formalin çözeltisine eklenen 2 ml reaktif ile 4-5 damla %10 formalin hacmi belirlenebilmektedir. Reaktif formalin içerisinde pembe ve yüksek formaldehit derişimlerinde ise mor renk oluşturmaktadır. Giderim sonrasında 1 ml belirteç eklendiğinde renk oluşumu görülmemiştir, dolayısı ile formaldehit çözeltisinin tamamına yakınının giderildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10. Giderim işleminden önce ve sonra kalitatif analiz



Şekil 4.11. Kalitatif formaldehit tayini

Carico, (2002), Coleman Schiff reaktifi metodu ile formaldehit tayininin hafif asidik koşullarda daha hassas olduğunu açıklamıştır. Bu etkinin gözlenebilmesi için Şekil 4.11’de sol tarafta yer alan numunelerden 2 no.lu numunede giderim işlemi tamamlanmış (pH: 6.53) %10’luk formalin çözeltisi ve 1 no.lu numunede ise 2 no.lu numunenin 20 ml 0.2 M NaHCO<sub>3</sub> ile tamponlanarak pH’ı 6.95’e çıkarılmıştır. 4 no.lu numunede ise giderilmiş hastane atıksuyu (pH: 5.75) vardır. 3 no.lu beherde ise 4 no.lu numunenin 50 ml 0.2 M NaHCO<sub>3</sub> ile tamponlanarak pH’ı 6.97’ye yükselmiştir.

Sol taraftaki numunelerden alınan eş numuneler, sağ taraftaki beherlere 1’den 4’e kadar sıralanmıştır. Sağ taraftaki numunelere eklenen Coleman Schiff reaktifinin formaldehit ile renk değişimi gözlemlenmiştir. 1,2 ve 3 no.lu numunelerde renk değişimi görülmemiştir. Ancak 4 no.lu numunede çok hafif bir pembe renk oluşumu görülmüştür, böylelikle hafif asidik koşullarda daha hassas tayin yapılan Coleman Schiff reaktifi ile formaldehitin tamamına yakının giderildiği anlaşılmıştır.

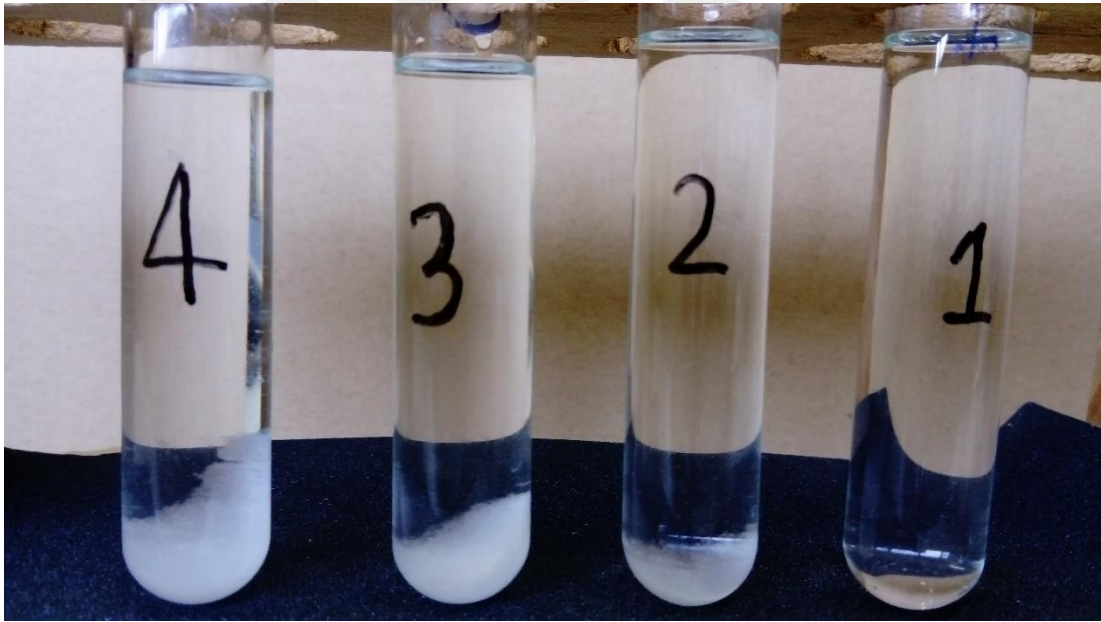
#### **4.5.2. Spektrofotometrik metot ile formaldehit tayini**

Giderim işleminden geriye kalan formaldehit miktarının tayini sodyum sülfid ve Coleman Schiff yöntemde mg düzeyinde hassaslığındadır. Daha hassas tayin için birden fazla enstrümental analiz metodu bulunmaktadır fakat giderimi yapılan formalin çözeltisinin analizi için yapılan literatür araştırmasında bir sonuç elde edilememiştir. Hali hazırda kullanılan UV-GB spektrofotometresi ile sulu çözeltilerde formaldehit tayini geliştirilerek giderim sonrasında formaldehit tayini mümkün kılınmıştır. Giderim işlemi ile oluşan sodyum formaldehit bisülfid, renk türevlendirmesi için eklenen asetil aseton çözeltisi ile reaksiyon vermekte, ayrıca analiz işlemleri sırasında uygulanan ısı işlemler ile tekrar formaldehit salınımı gerçekleştirmekte dolayısı ile giderim oranı beklenenden düşük çıkmasına neden olmaktadır. Bu sebeple giderilen formaldehit çözeltisinden sodyum formaldehit bisülfid uzaklaştırılması için Çizelge 4.6’deki hacimlerde etil alkol ve giderilen formalin çözeltisi eklenmiştir, iki madde birbiri içerisinde çözünmediğinden santrifüj kullanılarak sodyum formaldehit bisülfidin çöktürülmesi sağlandı. Yapılan deneylerde santrifüj işlemi için 11600 rpm karıştırma gücü ve -20°C sıcaklığında yüksek miktarda çöküntü gözlemlendi. İşlem sonrasında etil alkol miktarının artması ile sodyum formaldehit bisülfidin çöküntü miktarının arttığı Şekil 4.12’de görülmektedir. Üste

kalan giderilmiş atıksu ve etil alkol çözeltisi çöküntüden süzülerek formaldehit çözeltisinin rengi türevlendirildi. Ardından Şekil 3.2’de verilen absorpsiyon kalibrasyonu eğrisinden yararlanılarak giderim sonrasında kalan formaldehitin ppb düzeyinde kantitatif tayini yapıldı.

**Çizelge 4.6.** Santrifüj işlemi için yapılan deneyler

No	Etil alkol, ml	Giderilen %10 formalin, ml	Toplam hacim, ml
1	2	8	10
2	3	7	10
3	4	6	10
4	5	5	10



**Şekil 4.12.** Sodyum formaldehit bisülfitin kriztalizasyonu

Şekil 4.12’da görüldüğü üzere en verimli çöktürme işlemi etil alkol-giderilen formaldehit çözeltisi (hacimce 50:50) için 4 nolu çalışmada gerçekleşmiştir. 4 numaralı deney tüpü süzülerek analizi yapılacak 2 ml hacim bir deney tüpüne alındı (bu hacmin içerisinde 1 ml %10 formalin çözeltisi bulunmaktadır) ve UV-GB spektrofotometresinde absorpsiyon okuması yapıldı Şekil 3.1’de yer alan K.F. giderim

sonrasında kalan formaldehiti temsil etmektedir ve absorpsiyon değeri 0.072 olarak ölçülmüştür. Bulunan bu değer kalibrasyon eğrisi denkleminde (4.6) yerine yazılarak giderim sonrasında kalan formaldehit miktarı bulundu:

$$x = \frac{y - 0.0159}{0.1268} \quad (4.6)$$

$$x = \frac{0.072 - 0.0159}{0.1268} \cong 0.4424 \mu\text{g}$$

2 ml numune (giderilen 1 ml %10 formalin) için formaldehit derişim olarak:

$$C_{\text{KF}} = \frac{0.4424 \mu\text{g/ml}}{2} \cong 0.2212 \mu\text{g/ml (ppm)}$$

Benzer olarak giderilen hastane atıksuyunda kalan formaldehit tayini için santrifüj işlemi ardından yapıldı ve 3 numunenin ortalama UV-GB absorpsiyon değeri 0.0165 bulundu. Bulunan bu değer eşitlik (4.8)'de yerine yazıldı. Blank absorpsiyon değerinin (0.011)'e çok yakın olduğundan dolayı yok denecek kadar az formaldehit kaldığını göstermektedir.

$$C_{\text{KF}} = \frac{0.0165 - 0.0159}{0.1268} \cong 4.73 * 10^{-3} \mu\text{g/ml (ppm)}$$

$$C_{\text{KF}} = 4.73 \text{ ppb}$$

2 ml numune (giderilen 1 ml %10 formalin) için formaldehit derişim aşağıdaki eşitlik ile bulundu:

$$C_{\text{KF}} = \frac{4.73}{2} = 2.365 \text{ ppb}$$

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan deneylerde formaldehit çözeltilerinin giderimi için gerekli miktarda  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ve tampon kimyasalların (fosfat/bikarbonat tamponları) karışımı oranları elde edildi. Sıcaklık etkisi ile formik asit oluşan formaldehit çözeltileri için bikarbonat tamponlu giderim yapıldı ve pH'ı 7 civarında bulundu. Fosfat tamponlu giderim maddelerinin bikarbonatlı giderim maddelerine kıyasla daha hızlı gerçekleştiği ve formaldehitin 2.365 ppb seviyesine kadar giderildiği belirlendi. pH değeri ise 6.7 olarak ölçüldü.

Yapılan çalışmalarda reaksiyonun ilk 20 dakikasında formaldehitin %70'nin, 30 dakika sonunda ise tamamının giderildiği tespit edilmiştir. Oluşabilecek karışımdan gelen hatalardan dolayı reaksiyon süresi 30 ile 35 dakika arasında daha etkili olduğu görülmüştür. Tamamen giderilen formalin çözeltisi 12 gün süre ile oda ısısında bekletilerek 3 gün ara ile yapılan formaldehit tayinlerinde formaldehitin tekrar geri çözünmediği sodyum formaldehit bisülfitin kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Böylelikle, hızlı, pratik ve uzmanlık gerektirmeden formaldehitin kaynağında giderilmesi sağlandı ardından biyobozunur ve çevre için zararsız bir forma dönüşmüştür.

Stokiyometrik oranda yüksek hacimlerde bile (5 L) %10 formalin çözeltisinin neredeyse tamamına yakınının giderildiği tespit edilmiştir. Böylece giderim haciminin boyutu için bir engel teşkil etmediği anlaşılmıştır.

Giderilen formaldehit çözeltisinde açığa çıkan sodyum formaldehit bisülfitin çöktürülmesi ile UV-GB spektrofotometresi tayin metodu geliştirilmiştir. Böylelikle giderilen formaldehit atıksuyunda ppb düzeyinde analizi mümkün olmuştur.

Daha yüksek hacimlerde formaldehit giderimi için giderim karışımları çözelti haline getirilerek ve daha iyi karışım sağlamasından dolayı yüksek verimle giderim işlemi sağlanabilir. Ticari giderim maddelerinin de %30 aşırı bileşen katması göz önüne alınarak bu çalışmada formaldehit giderimi için belirlenen karışımın da %30 civarında aşırısı kullanılması tavsiye edilir. Formaldehit gideriminde sıcaklık etkisi araştırılarak Ayrıca bu giderim çalışmasında belirlenen 35 dakika sürenin altına düşürebilecek basınç etkisi ya da vakum altında giderim çalışmaları gibi yöntemler araştırma konusu seçilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ahmed, A.El-M. (2003). Conceptual design approach for treating high strength phenoland formalin wastewater (pp: 129-143). *Seventh International Water Technology Conference*, April 1-3, Egypt.
- Aitcheson, S. J., Arnett, J., Murray, K.R., Zhang, J. (2000). Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption: 1. Equilibrium adsorption behavior of single components. *Aquaculture*, **183(3-4)**, 269-284.
- Anonymous. (2006). <http://www.lincoln.ne.gov/city/health/environ/pollu/> (on-line access on Sep, 2006).
- Anonymous. (2012). <http://www.trakyacevre.com>
- Anonymous. (2014). <https://mcgroup.co.uk/news/20140627/formaldehyde-production-exceed-52-mln-tonnes.html> (on line access on 27 June, 2014).
- Anonymous. (2018). <http://echa.europa.eu/> (on-line access on Jan, 2018).
- Anonymous. (2019). <http://echa.europa.eu/registry-of-restriction-inventions> (on-line access on March, 2019).
- ASTM (2002). *Standard Test Method for Concentration of Formaldeyde Solutions*. (D2194-02). West Conshohocken, USA.
- ATSDR (1999). *Toxicological Profile for Formaldehyde*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, USA.
- Aydın, S., Başaran, N. (2012). Formaldehite maruziyetin toksikolojik açıdan değerlendirilmesi. *Türkiye Klinikleri J. Pharm Sci.* **1(2)**, 95-110.
- Bills, T.D., Marking, L.L., Chandler, J.H. (1977). *Formalin: Its toxicity to nontarget aquatic organisms, persistence and counteraction. Investigations in fish control*. United States Department of The Interior Fish and Wildlife Service. 73, 1-7. Washington, USA.
- Canbilen, A., Sezen, Ş., Avunduk, M.C., Çon, N.E. (1999). Formaldehit ve toksik etkileri. *Genel Tıp Dergisi.* **9(1)**, 33-39.

- Carrico, R. J. (2002). *Apparatus and method for determining whether formaldehyde in aqueous solution has been neutralized*. US Patent 6,426,182 B1 Jul.30,2002.
- Cassen, T. (1976). Faster than a speeding bullet. *Journal of Chemical Education*. **53(3)**, 197-198.
- Chen, Y., Gong, Z.J., Yang, S.S., Wang, D.M. (2010). Study on treatment of formaldehyde wastewater by addition reaction (pp: 293-296). *International Conference on Challenges in Environmental Science an Computer Engineering*, March 6-7, Wuhan, China.
- Demir, R., Yilmazer, S., Öztürk, M., Üstünel, İ., Demir, N., Korgun, E.T., Akkoyunlu G. (2001). *Histolojik Boyama Teknikleri*. Palme Yayıncılık, Ankara, 320 p.
- Ebewele, R.O. (2000). *Polymer Science and Technology*. CRC Press, Florida, USA, 504 p.
- Edna, B.P., Bob, M., Jacquelyn, B.A., Leslie, H.S. (1992). *Laboratory Methods in Histotechnology*. Armed Forces Institute of Pathology, Washington, USA,279 p.
- Eide, M. (2005). *Methods Development Team Industrial Hygiene Chemistry*. 1007 Division OSHA Salt Lake Technical UT 84070-6406. Formaldehyde Method no: 1007.
- Erdem, B., Baykut, F. (1978). *Analitik Kimya*. Fatih Yayınevi, İstanbul, 509 s.
- Fox, C.H., Johnson, F.B., Whiting, J., Roller, P.P. (1985). Formaldehyde fixation. *The Journal of Histochemistry and Cytochemistry*. **33(8)**, 845-853.
- Gearheart, J.M., Masters, A. L., Bebak, B., Williams, J. (2006). Application of methods for the detoxification an neutralization of formalin in fish hatchery. *North American Journal of Aquaculture*. **68(3)**, 256-263.
- Gülümser, G. (2001). Ege bölgesi deri işletmelerinde üretilen giysilik derilerde formaldehit miktarları üzerinde bir araştırma. *Ege Üni. Ziraat Fak. Derg.* **38(2-3)**, 151-156.
- Hieb, K.A., Warkentin, L. (2013). Treatment of laboratory waste formalin solution with Neutralex. *California Fish and Game*. **99(2)**, 110-112.

- Hupp, A.M. (2012). *Chemical Kinetics Lab: The formaldehyde clock reaction*. Chemistry Laboratory Manual, Michigan State University.
- Kajitvichyanukul P., Lu, M.C., Liao, C.H., Wirojanagud W., Koottatep T. (2006). Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. **B135**, 337-343.
- Kiernan, J.A. (2000). Formaldehyde, formalin, paraformaldehyde and glutaraldehyde: What they are and what they do. *Microscopy Today*. **00-1**, 8-12.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F., Grayson, M., Eckroth, D. (1978). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third Edition. Vol. 11 (pp: 231-250). In: Gerberich, H.R., Stautzenberger, A.L., Hopkins, W.C. *Formaldehyde*. John Wiley & Sons Inc. New York, USA.
- Kitchens, J.F., Casner, R.E., Edwards, G.S., Harward, W.E., Macri, B.J. (1976). *Investigation of Selected Potential Environmental Contaminants: Formaldehyde*. Final Report: EPA-560/2-76-009, Environmental Protection Agency Office of Toxic Substances. Washington, USA.
- Konak, Ü. İ., Turhan, İ., Certel, M. (2014). Proteinlerin kromatografik yöntemlerle saflaştırılması. *Academic Food Journal*. **12(2)**, 79-87.
- Liteplo, R.G., Beauchamp, R., Meek, H.E., Chenier, R. (2002). *Formaldehyde*. Concise International Chemical Assessment Document 40. World Health Organization. Stuttgart, Germany.
- Lofty, H.R., Rashed, I.G. (2002). A method for treating wastewater containing formaldehyde. *Water Research Jor*. **36**, 663-667.
- Lubrizol (2010). *Test Method for the Determination of Formaldehyde by Spectrophotometry*. Lubrizol Test Procedure TP-ACM-9. Ohio, USA.
- Luftman, H.S. (2005). Neutralization of formaldehyde gas by ammonium bicarbonate and ammonium carbonate. *Applied Biosafety*. **10(2)**, 101-106.
- Marutzky, R. (1994). *Release of formaldehyde by wood products*. Forest Product Society. Report No: 94RS100R.

- Masters, A.L. (2004). A review of methods for detoxification and neutralization of formalin in water. *North American Journal of Aquaculture*. **66:4**, 325-333.
- Millar, G.J, Collins M. (2017). Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 9247-9265.
- NICNAS. (2006). *Formaldehyde*. National Industrial Chemical Notification and Assessment Scheme. Australian Government, Department of Health and Ageing, Priority Existing Chemical Assessment Report No:28, Sydney, Australia.
- NIOSH. (1994). *Formaldehyde by VIS*. National Institute for Occupational Safety and Health, Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method: 3500, RTECS: LP8925000.
- Oliveira, S.V.W.B., Maraes, E. M., Adorno, M.A.T., Varesche, M.B.A., Foresti, E., Zaiat, M. (2004). Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. *Water Reseach*. **38**, 1685-1694.
- Övez, B., Yüksel, M. (2002). Parfümlerin çapraz bağı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları. *ÇEVKOR*. **10(43)**, 26-29.
- Pereria, N.S., Zaiat, M. (2009). Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. *Journal of Hazardous Materials*. **163**, 777-782.
- recirculation systems. *Archiv fur Fischereiwissenschaft*. **40**, 150-166.
- Resmi Gazete. (2013). Tıbbi Laboratuvarlar Yönetmeliği. 09.10.2013, Sayı: 28790.
- Seinfeld, J.H. (1986). *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. J.Wiley & Sons, New York, USA, 738 p.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A. (1995). Çevre Kimyası. D.E.Ü. Müh. Fak. Bas. Ün. No.228, İzmir, 243s.
- Shakhashiri, B.Z. (1985). *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*. Vol. 4, (pp: 70-74). University of Wisconsin Press, Madison, USA.
- Tachev, A., Christova, V., Bagdassarian, V., Vesileva, N. (2013). Rapid spectrophotometric method for determination of hexamethylenetramine

(urotropine) in foot care products. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. **48(3)**, 254-258.

Valtech. (2012). *Safety Data Sheet Formaldehyde %37 w/w*. Valtech Diagnostics Inc. VT310, Vol. 77, No.58, March 26, 2012. Rules and Regulations according to Federal Register.

Walker, F. (1944). *Formaldehyde*. Reinhold Publishing Corp., New York, USA, 397p.

Weinbeck, H., Koops, H. (1990). Decomposition of formaldehyde in R

Wentz, C.A. (1995). *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. Second Edition. New York, USA, 580 p.

Wickham, D., Hartley M. (2012). *Formaldehyde*. 2011-3 Report Abstract. Nexant Inc.

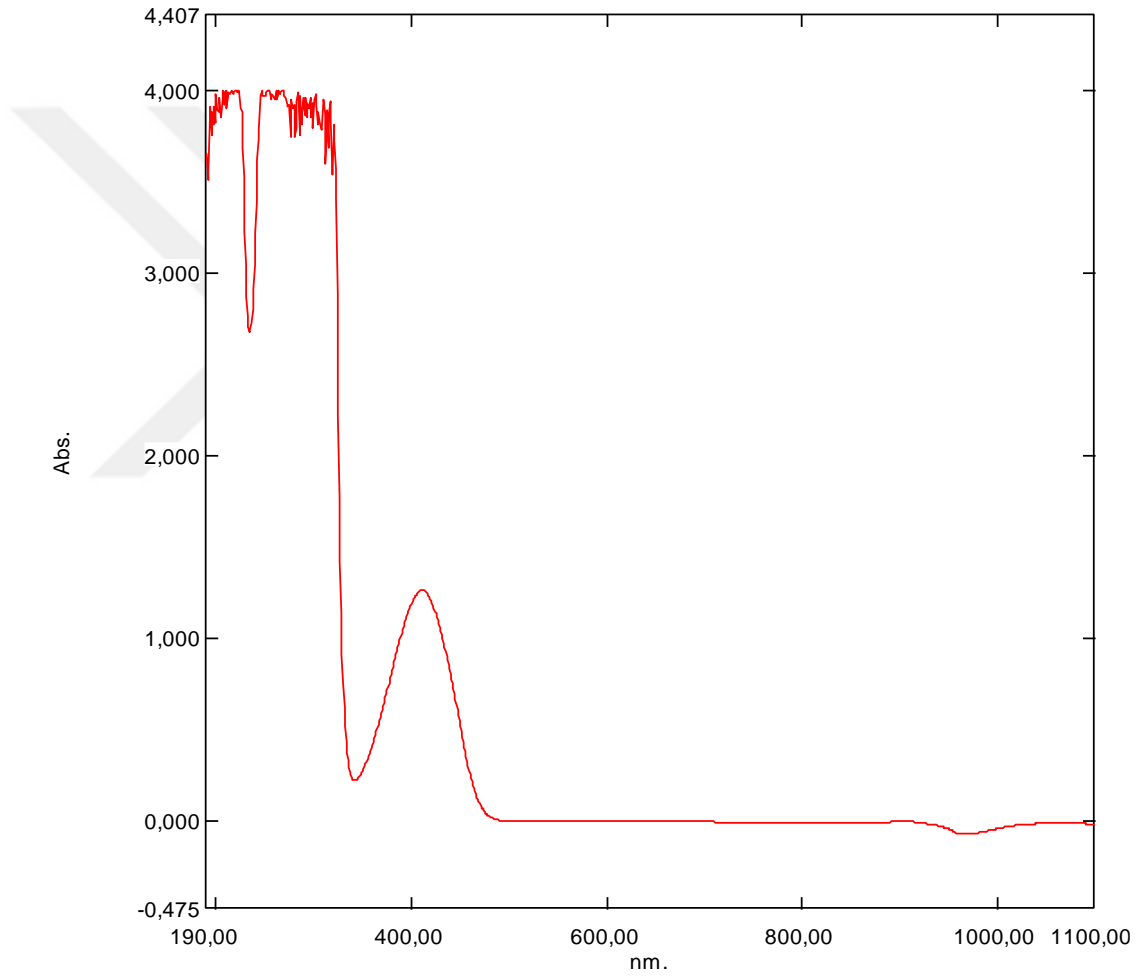
Yaşlak, S. (2008). *Organik Sınai Kimya*. Ege Basım, İstanbul, 425 s.

Zhang L. (2018). Formaldehyde: Exposure, Toxicity and Health Effects. *The Royal Society of Chemistry*. **37(1)**, 1-19.

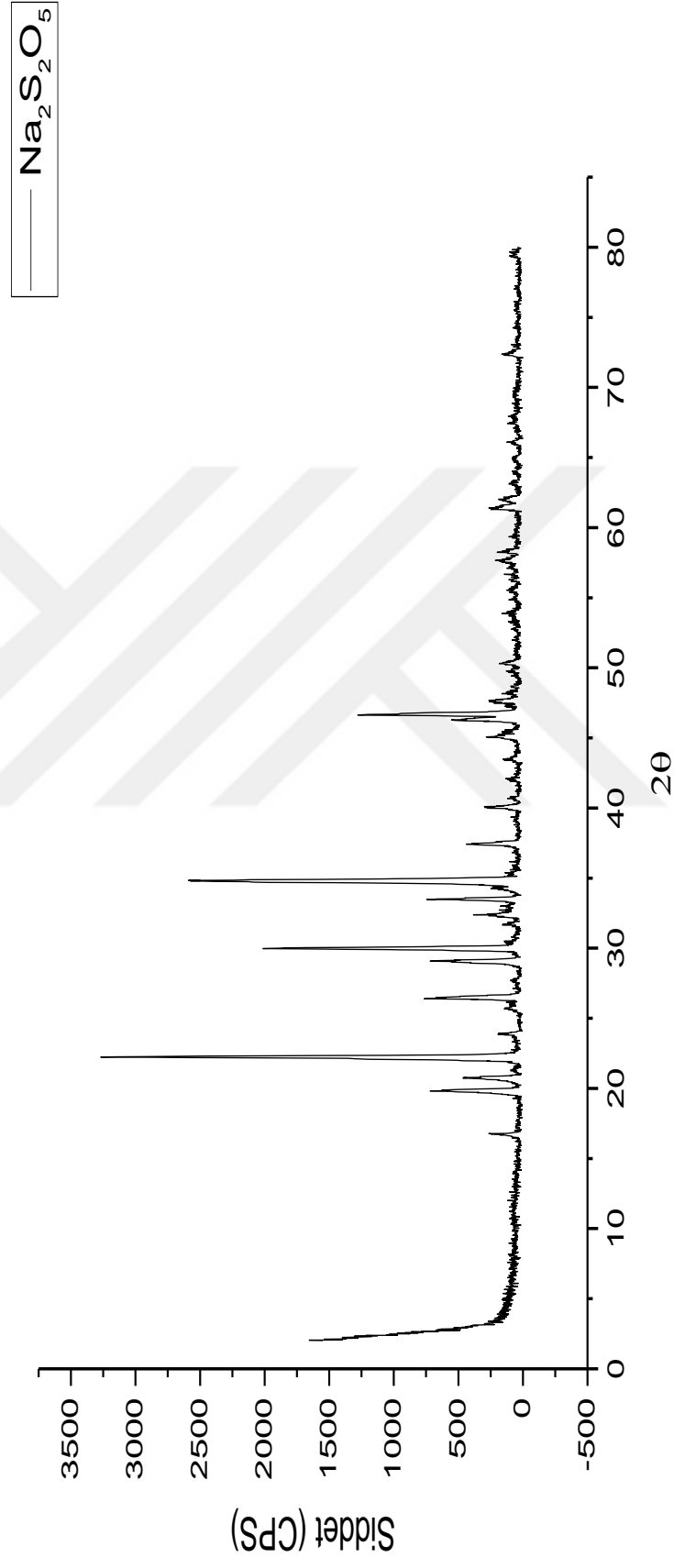
## 7. EKLER

### EK 1. TÜREVLENDİRİLMİŞ FORMALDEHİTİN UV-GB DALGA BOYU TARAMASI

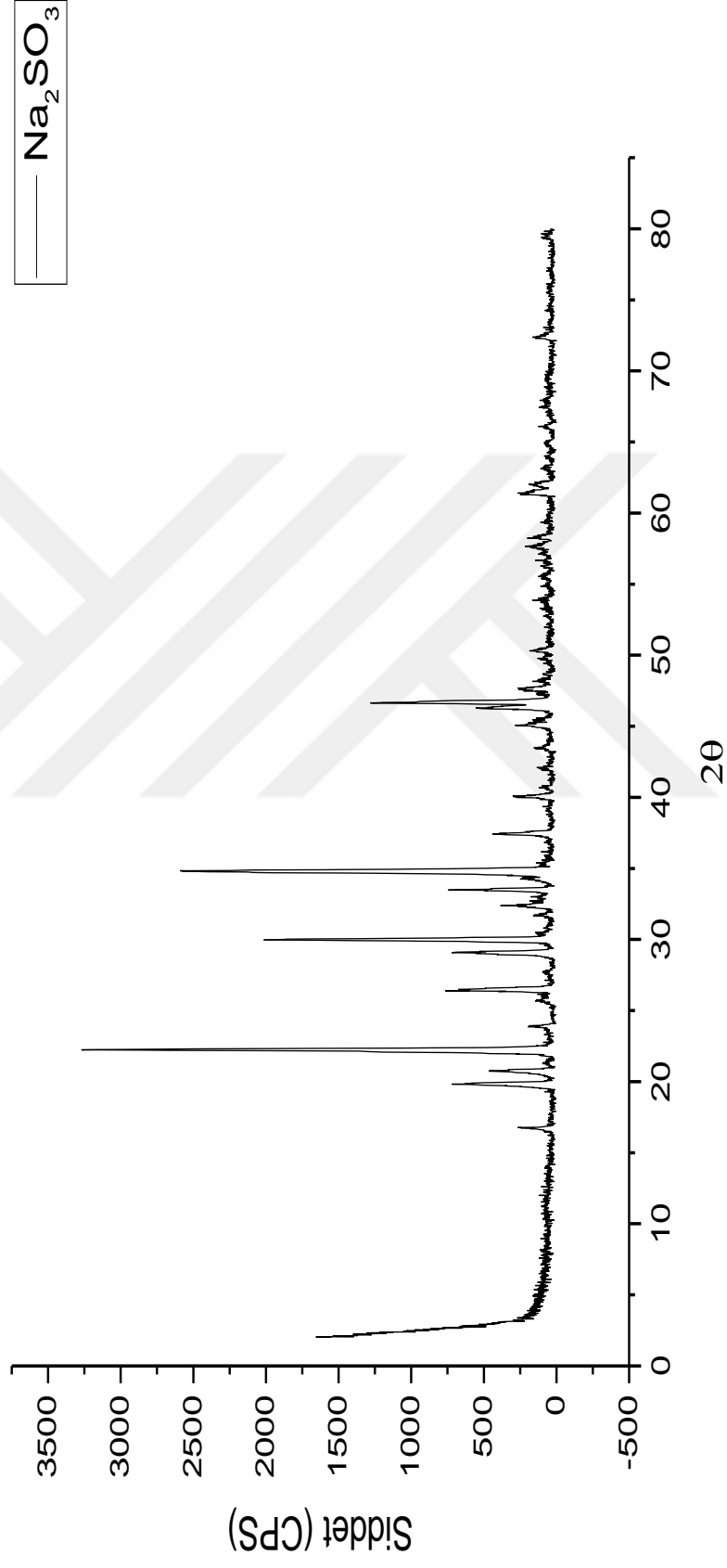
Renksiz olan formaldehit asetil aseton ile türevlendirilmiştir oluşan turuncu renkli 3,5-diasetil 1,4-hidrolütidin'in UV-GB spektrofotometrede yapılan dalga boyu taramasında maksimum pik 412 nm'de görülmüştür. Formaldehit derişimleri bu dalga boyunda ölçülmüştür.



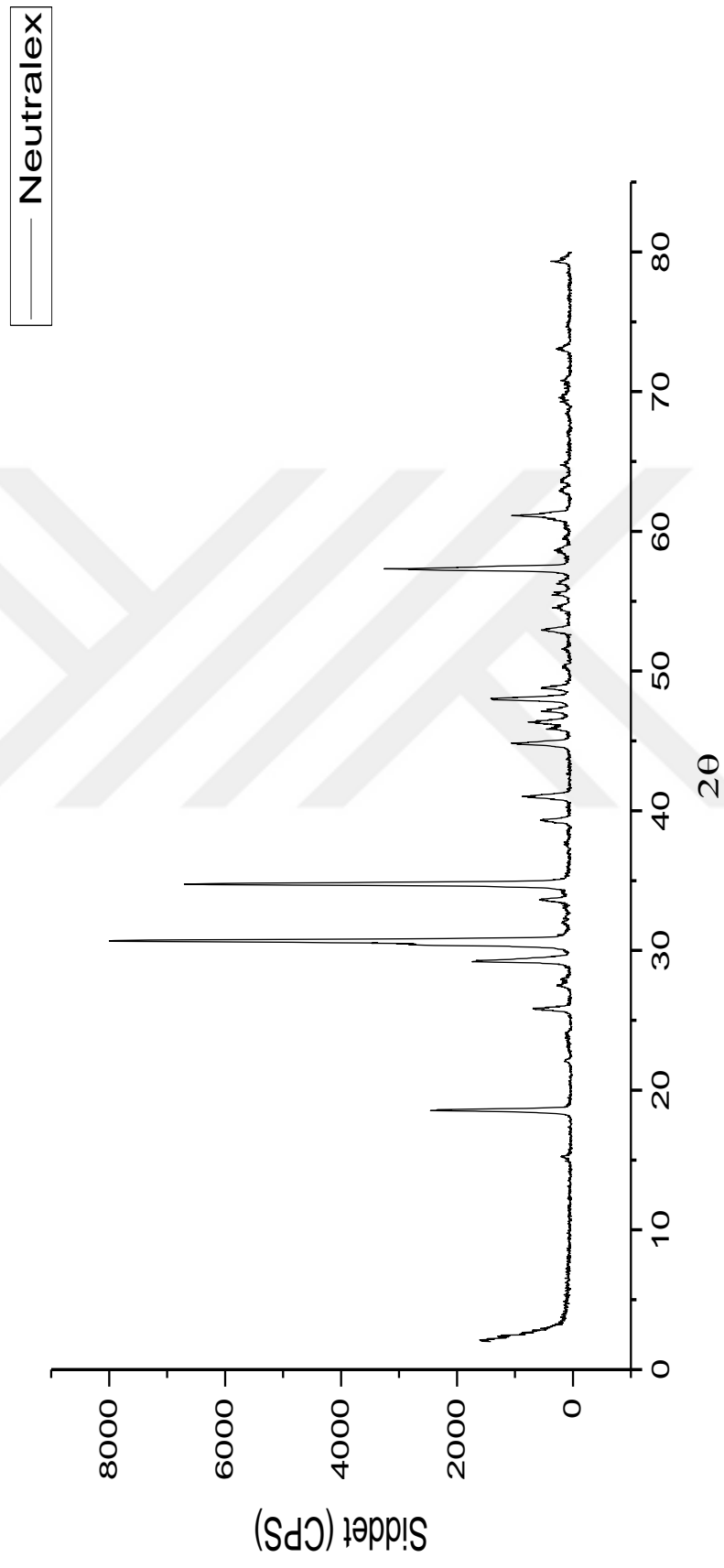
EK 2. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> XRD SPEKTRUMU



EK 3. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> XRD SPEKTRUMU



#### EK 4. NEUTRALEX XRD SPEKTRUMU



## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Malatya’da doğdu. 2013 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2013-2019 yılları arasında Nimeks Organik Tarım Ürünleri Ltd. Şti.de üretim sorumlusu olarak çalıştı. Yüksek lisans eğitimi sırasında 6 ay süresince Erasmus Öğrenci Değişimi Programı ile Sannio Üniversitesi (Benevento/İtalya) Enerji Mühendisliği Bölümü’nde eğitim gördü. 2019 yılı itibari ile Pia Akriklik San. ve Tic. Ltd. Şti.de kalite kontrol sorumlusu görevini sürdürmektedir.

