

**T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRİHALOMETANLARIN AMBERLİTE IRA-743 REÇİNESİ İLE
UZAKLAŞTIRILMASI**

Mehtap KAYHAN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ŞUBAT 2019

KİLİS

KABUL VE ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmanlığında, Mehtap KAYHAN tarafından hazırlanan "**Trihalometanların Amberlite IRA-743 Reçinesi İle Uzaklaştırılması**" adlı tez çalışması 06/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)	
Üye	Doç. Dr. Ali ŞAMİL (Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)	
Üye	Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Muallim Rifat Eğitim Fak. Fen Bilimleri Eğitimi ABD)	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun...../...../2019 tarih ve
...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No: ...

Dr.Öğr.Üyesi Hülya DEDE
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TRİHALOMETANLARIN AMBERLİTE IRA-743 REÇİNESİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Mehtap KAYHAN

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl: 2019

Sayfa: 73

Bu çalışmada, Amberlite-IRA 743 reçinesi ile trihalometan (THM) bileşikleri kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun tekli sistemde ve karışımda adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması incelendi. Maksimum adsorpsiyonun 150.dakikada meydana geldiği görüldü. Adsorpsiyonun, artan temas süresi, çözelti konsantrasyonu, adsorbent dozu ve sıcaklık ile arttığı gözlemlendi. En yüksek adsorpsiyonun ise pH=7,75'te meydana geldiği görüldü. Tüm deneysel şartlar altında maksimum adsorpsiyonun % 95 civarında olduğu belirlendi. Tekli sistemde ve karışımda ise adsorpsiyonun bromoform > dibromoklorometan > bromodiklorometan > kloroform düzeninde arttığı belirlendi. Tekli sistemde kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun adsorpsiyonu sırasıyla % 71,13, % 91,75, % 93,91 ve % 94,99 iken karışımda % 68,74, % 80,27, % 86,45 ve % 91,84 olarak bulundu. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline, yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve partikül içi difüzyon kinetiğine uyduğu belirlendi. Termodinamik sonuçlardan ise adsorpsiyonun negatif ΔG° değerlerine sahip olduğu ve spontan olarak meydana geldiği görüldü. ΔH° ve ΔS° değerlerinin ise pozitif olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Reçine, amberlite-IRA 743, trihalometan (THM), kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan, bromoform, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REMOVAL OF TRIHALOMETHANES WITH AMBERLITE IRA-743 RESIN

Mehtap KAYHAN

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMIOĞLU

Year: 2019

Pages: 73

In this study, the removal of trihalomethane (THM) compounds (chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform) using Amberlite-IRA 743 resin in single system and mixture was studied by adsorption method. The maximum adsorption was seen to occur at 150 min. The adsorption was seen to increase with increasing contact time, solution concentration, adsorbent dose and temperature. The highest adsorption was seen to occur in the $\text{pH} = 7.75$. The maximum adsorption was determined to be around 95% under all experimental conditions. In single system and mixture, it was determined that the adsorption increased in order of bromoform > dibromochloromethane > bromodichloromethane > chloroform. While the adsorption of chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform in single system was 71,13%, 91,75%, 93,91% and 94,99%, it was found as 68,74%, 80,27%, 86,45 % and 91,84% in the mixture respectively. It was determined that adsorption obeyed Freundlich isotherm model, the pseudo-second order kinetic model and intra particle diffusion kinetics. From the thermodynamic results, it was seen that the adsorption had negative values of ΔG° occurred and occurred as spontaneous. The values of ΔH° and ΔS° were found to be positive.

Keywords: Resin, amberlite-IRA 743, trihalomethane (THM), chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, bromoform, adsorption isotherm, adsorption kinetics, adsorption thermodynamics.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her aşamasında emeğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen, danışman hocam sayın Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na,

Tez çalışmalarımı Aydın Halk Sağlığı Laboratuvarında yürütmeme izin veren Sağlık Bakanlığı Aydın İl Sağlık Müdürlüğü'ne ve Aydın Halk Sağlığı Laboratuvarı'na, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen yönetici ve mesai arkadaşlarıma, kıymetli meslektaşım Muzaffer RECİT'e, bugünlerimi borçlu olduğum babam Ahmet SOLAK, annem Nermin SOLAK ve kardeşlerime, sabrı ve manevi desteklerinden dolayı sevgili eşim Ersin KAYHAN'a ve varlığı ile güç veren oğlum Rüstem Alp KAYHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Mehtap KAYHAN

Kilis, Şubat 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Trihalometanlar (THM).....	1
1.2. Trihalometanların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	1
1.2.1. Bromoform.....	2
1.2.2. Kloroform	2
1.2.3. Dibromoklorometan.....	2
1.2.4. Bromodiklorometan	3
1.3. Sularda THM Oluşumu	3
1.4. THM Oluşumunu Etkileyen Faktörler	5
1.5. Sularda İzin Verilen THM Limit Değerleri.....	6
1.6. Sularda THM Oluşumunun Azaltılması ve THM Giderimi.....	6
1.7. Adsorpsiyon.....	9
1.8. Adsorpsiyon Olayına Etki Eden Faktörler	11
1.8.1. Adsorbentin Tanecik Boyutu ve Yüzey Alanı.....	11
1.8.2. Adsorbentin Gözenek Boyutu.....	11
1.8.3. Çözelti pH' sı.....	11
1.8.4. Sıcaklık	12
1.9. Adsorpsiyon İzotermi.....	12
1.9.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	15

1.9.2. Freundlich İzoterm Modeli	16
1.10. Adsorpsiyon Kinetiği	16
a) Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	17
b) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	17
c) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	17
1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	18
1.8. Önceki Çalışmalar	18
2. MATERYAL VE METOT	21
2.1. Materyal.....	21
2.1.1. Deneylerde Kullanılan THM' lerin Özellikleri	21
2.1.2. Deneyde Kullanılan Adsorbent Maddenin Özellikleri	22
2.1.3. THM Çözeltisinin Hazırlanması.....	23
2.1.3. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Cihazlar.....	23
2.2. Metot	24
2.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri	24
2.2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar ve Cihaz Şartları	27
2.2.3.1. İşlem Metodu (Processing Method)	27
2.2.3.2. Enstrümantal Metot (Instrument Method)	27
2.2.3.3. Ön Hazırlık Metodu	28
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
3.1. Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi	29
3.2. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisi.....	31
3.3. Adsorpsiyon üzerine reçine kütlesinin etkisi.....	31
3.4. Adsorpsiyon üzerine çözelti pH' nın etkisi	38
3.5. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi.....	43
3.6. Adsorpsiyonun termodinamik incelemeleri	47

3.7. Adsorpsiyonun kinetik incelemeleri.....	49
3.8. Adsorpsiyonun izoterm incelemeleri.....	52
3.9. SEM ve EDX Analizleri.....	57
3.10. XRD Analizleri.....	60
3.11. FT-IR Analizleri.....	61
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
5. KAYNAKLAR.....	65
EKLER.....	70
EK-1.....	70
EK-2.....	71
EK-3.....	72
EK-4.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

b	Adsorpsiyon enerjisine işaret eden Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
C	Adsorbent ile adsorbat arasındaki tabaka kalınlığı
C_{ads}	Denge anında adsorplanan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti ($g/mg.dak^{-1}$)
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
k	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabitidir ($mg/g.dak^2$)
m	Adsorbent miktarı (g)
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
q_e	Adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q_o	Langmuir adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)
R^2	Korelasyon katsayısı
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi

Kısaltmalar

DOM	Doğal Organik Maddeler
EDX	Enerji Yayınımlı X Işını
FT-IR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
GAC	Granüler Aktif Karbon
GC MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
THM	Trihalometan
THMOP	Trihalometan Oluşum Potansiyeli
TOK	Toplam Organik Karbon
TTHM	Toplam Trihalometan
XRD	X Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bromoformun molekül yapısı.....	2
Şekil 1.2. Kloroformun molekül yapısı	2
Şekil 1.3. Dibromoklorometanın molekül yapısı.....	2
Şekil 1.4. Diklorobromometanın molekül yapısı.....	3
Şekil 1.5. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyona ait potansiyel enerji grafiği	10
Şekil 1.6. 6 tip karakteristik adsorpsiyon izotermi	14
Şekil 2.1. Amberlite IRA-743 reçinesinin molekül yapısı.....	22
Şekil 2.2. Dibromoklorometan için oluşturulan kalibrasyon grafiği	25
Şekil 2.3. Bromodiklorometan için oluşturulan kalibrasyon grafiği	25
Şekil 2.4. Kloroform için oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	26
Şekil 2.5. Bromoform için oluşturulan kalibrasyon grafiği	26
Şekil 3.1. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonu üzerine.....	29
temas süresinin etkisi.	29
Şekil 3.2. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin maksimum % adsorpsiyonları	30
Şekil 3.3. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından kloroformun adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi.....	31
Şekil 3.4. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromodiklorometanın adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi.....	32
Şekil 3.5. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından dibromoklorometanın adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi.....	32
Şekil 3.6. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromoformun adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi.....	33

Şekil 3.7. Farklı reçine kütlelerinde kloroformun adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri.....	34
Şekil 3.8. Farklı reçine kütlelerinde bromodiklorometanın adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri.....	34
Şekil 3.9. Farklı reçine kütlelerinde dibromoklorometanın adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri.....	35
Şekil 3.10. Farklı reçine kütlelerinde bromoform'un adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri.....	35
Şekil 3.11. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin % adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi.....	37
Şekil 3.12. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından kloroformun adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisi.....	38
Şekil 3.13. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromodiklorometanın adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisi.....	39
Şekil 3.14. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından dibromoklorometanın adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisi.....	39
Şekil 3.15. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromoformun adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisi.....	40
Şekil 3.16. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin % adsorpsiyonu üzerine pH nın etkisi.....	42
Şekil 3.17. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından kloroformun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	43
Şekil 3.18. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromodiklorometanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	44

Şekil 3.19. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından dibromoklorometanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 3.20. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromoformun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.	45
Şekil 3.21. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin % adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.	46
Şekil 3.22. THM''lerin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.....	48
Şekil 3.23. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun partikülüçi difüzyon kinetiği.....	50
Şekil 3.24. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetiği.....	50
Şekil 3.25. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetiği.	51
Şekil 3.26. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun Freundlich izotermeleri.....	53
Şekil 3.27. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun Langmuir izotermeleri.....	53
Şekil 3.28. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin orijinal adsorpsiyon izotermeleri.....	55
Şekil 3.29. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin tekli sistemde orijinal adsorpsiyon izotermeleri.....	56
Şekil 3.30. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin tekli sistemde ve karışımında maksimum % adsorpsiyonları ($C_0 = 100 \mu\text{g/L}$, $T = 22 \text{ C}$, $\text{pH} = 8,25$).....	57

Şekil 3.31. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait SEM görüntüleri: a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra.	58
Şekil 3.32. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait EDX sonuçları: a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra.	59
Şekil 3.33. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait XRD sonuçları: a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra.	61
Şekil 3.34. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları.....	62



ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. THM' lerin bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal yapıları-1.....	21
Çizelge 2.2. THM' lerin bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal yapıları-2.....	21
Çizelge 2.3. Amberlite IRA-743 reçinesinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	22
Çizelge 3.1. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	49
Çizelge 3.2. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.....	52
Çizelge 3.3. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonuna ait izoterm parametreler.....	54

1. GİRİŞ

İnsanların hayatta kalmak için ihtiyaç duydukları temel madde sudur. Tüketim amaçlı sular olarak adlandırılabilen içme, kullanma, kaplıca, havuz, deniz, kaynak gibi su çeşitlerinin sağlığa zarar vermeyen özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu gereklilikle sularda bilimsel ölçütlere uygunluk önemlidir. Suların sağlığa zarar vermeyecek miktarlarda bileşenler içermesi için arıtılmaları ve arıtım sonucu oluşan maddelerin miktar ve çeşitlerinin analiz edilmesi gerekmektedir. İnsani tüketim amaçlı suların arıtılması için kullanılan klorlama yönetimi ülkemizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajlarından biri sulardaki doğal organik maddelerle reaksiyon veren klorun trihalometan (THM) bileşiklerini oluşturmasıdır. Türkiye’de insani tüketim amaçlı sular hakkındaki yönetmelik ile sularda bulunabilecek maddeler ve miktarları belirlenmiştir. Bu yönetmeliğe göre sulardaki toplam THM konsantrasyonu 100 µg/L (ppb) olmalıdır.

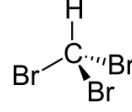
1.1. Trihalometanlar (THM)

Trihalometanlar metanın türevleri olarak adlandırılan organohalojen bileşikleridir. Metan (CH₄) bileşiğindeki dört hidrojen atomunun üçü klor, brom ve iyot gibi halojenler ile yer değiştirerek THM bileşiklerini oluşturur. Dezenfeksiyon yan ürünü olarak oluşan THM’ler; kloroform (CHCl₃), bromodiklorometan (CHCl₂Br), dibromoklorometan (CHClBr₂), bromoform (CHBr₃), dikloroiodometan (CHCl₂I), bromokloroiodometan (CHBrClI), kloroiodometan (CHClI₂), dibromoiodometan (CHBr₂I), bromoiodometan (CHBrI₂), iyodoform (CHI₃) dur. Oluşabilecek THM bileşiklerinden bromoform, kloroform, dibromoklorometan, diklorobromometan tüketim amaçlı kullanılan sularda en çok karşılaşılan bileşiklerdir (Demirbaş, 2011). Bu çalışmada incelenen THM’ler bu dört bileşiği kapsamaktadır.

1.2. Trihalometanların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

THM’ler suda 25 °C’de 1 mg/ml’den az çözünürlüğe sahiptir. Bu dört THM de oda koşullarında sıvı haldedirler, nispeten uçucudurlar (WHO/SDE/WSH, 2004).

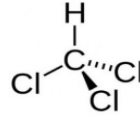
1.2.1. Bromoform



Şekil 1.1. Bromoformun molekül yapısı

Kimyasal formülü CHBr_3 olan bromoformun molekül ağırlığı 252,73 g/mol dır. Normal şartlar altındaki kaynama noktası 149-152 °C, donma noktası -8,3 °C' dir. Yoğunluğu 2,89 g/cm³ tür. 20 °C de sudaki çözünürlüğü 0,1 g/100 mL dir. Ticari olarak metil alkolde çözülmüş olarak satılır. Dezenfeksiyon yan ürünü olarak en az miktarda oluşan THM dir. Ateşe dayanıklı kimyasal karışımlarda bileşen olarak, petrol yağında çözücü olarak kullanılır (Akçay, 2008).

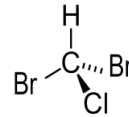
1.2.2. Kloroform



Şekil 1.2. Kloroformun molekül yapısı

Kimyasal formülü CHCl_3 olan kloroformun molekül ağırlığı 119,38 g/mol dır. Normal şartlar altındaki kaynama noktası 61 °C, donma noktası -63 °C'dir. Yoğunluğu 1,48 g/cm³ tür. 20 °C'de sudaki çözünürlüğü 0,8 g/100 mL dir. Çeşitli kimyasallarda çözücü olarak kullanılır.

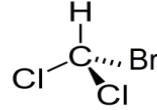
1.2.3. Dibromoklorometan



Şekil 1.3. Dibromoklorometanın molekül yapısı

Kimyasal formülü CHBr_2Cl olan dibromoklorometanın molekül ağırlığı 208,28 g/mol dır. Normal şartlar altındaki kaynama noktası 65 °C, donma noktası -98 °C dir. Yoğunluğu 2,38 g/cm³ tür. 20 °C’de sudaki çözünürlüğü 0,27 g/100 mL dir. Sularda dezenfeksiyon yan ürünü olarak kloroforma göre daha az miktarda oluşur. Yangın söndürücü madde üretiminde kullanılabilir (Akçay, 2008).

1.2.4. Bromodiklorometan



Şekil 1.4. Bromodiklorometanın molekül yapısı

Kimyasal formülü CHBrCl_2 olan diklorobromometanın molekül ağırlığı 163,82 g/mol dır. Normal şartlar altındaki kaynama noktası 65 °C, donma noktası- 98 °C dir. Yoğunluğu 1,90 g/cm³ tür. 20 °C’de sudaki çözünürlüğü 0,397 g/100 mL dir.

1.3. Sularda THM Oluşumu

Klorlama tüketim amaçlı sularda dezenfeksiyon amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde trihalometanlar (THM) dezenfeksiyon yan ürünü olarak oluşur (Küçükçongar, 2009). Sudaki doğal organik maddeler (DOM), makro moleküler hümit yapılar, proteinler, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, hidrokarbonlar ve karbonhidratlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır. DOM, hümit ve hümit olmayan fraksiyon olarak ikiye ayrılabilir. Fenolik, karboksilik yapılar içeren fulvik asit ve hümit asitten oluşan hümit fraksiyon daha hidrofobiktir. Hümit olmayan fraksiyon daha hidrofilik olup proteinler, polisakkaritler, aminoasitler, peptitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, karbonhidratlar ve yağlar içerir (Bekaroğlu, 2010).

Humik maddeler çözünürlüklerine göre hümin, humik asit ve fulvik asit olarak sınıflandırılır. Hümin, humik maddelerin çözünmeyen ve alkali çözeltiyle ekstraksiyonu sonucunda DOM’de kalan katı fazdır. Humik ve fulvik asitler ise çözünebilirler ve

asidik çözeltilerdeki çözünürlüklerine göre sınıflandırılırlar. Humik asitler, büyük moleküler ağırlıkları ve düşük karboksilik asit içerikleri nedeniyle düşük pH'larda çözünmezken fulvik asitler düşük pH'larda çözünür. DOM'un önemli bir kısmını ise fulvik asitler ve humik asitler oluşturmaktadır (Gerwe, 2003). DOM klor ile kimyasal reaksiyon vererek organik bileşiklere dönüşür. İnsani tüketim amaçlı sular ve atıksu dezenfeksiyonunda kullanılan en yaygın kimyasal madde klordur. Sularda yaygın dezenfeksiyon yan ürünü olan kloroformun keşfinden sonra klorlamanın sonuçları ile ilgili çalışmalar artmıştır (Seyhan, 2002).

Klorlama ve dezenfeksiyon yöntemi su kaynaklarındaki bulaşıcı hastalıklara neden olan organizmaların azaltılması ve sulardaki aktivasyonlarının azaltılması amacıyla kullanılır. 1900'lü yıllarda ilk olarak Belçika'da kullanılan klorlama ile dezenfeksiyon yöntemi daha sonra ABD'de kullanılarak su kullanımıyla bulaşan hastalıklar azaltılmıştır. Böylelikle klorlama su arıtımının yaygın proseslerinden biri haline gelmiştir.

Sonraki yıllarda klorlama tekniğinin olumsuz çıktılarının da olduğu bulunmuştur. Rook (1974) ve Bellar ve Lichtenberg (1974) yaptıkları çalışmalar ile THM'lerin klorlama tekniği sonucunda sularda oluştuğunu tespit etmişlerdir (Küçükçongar, 2009).

İçme ve kullanma suları sadece H₂O dan oluşmaz. Bu sular hayvansal, bitkisel ve sentetik yapılı birçok doğal organik maddeler (DOM), çeşitli elementler ve bunların bileşiklerini içeren bir karışımdan oluşur. DOM (hümik ve fulvik asit) sularda klorlama tekniğinde kullanılan klor ile reaksiyon vererek THM'lere dönüşür ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

DOM (hümik ve fulvik asit) + Dezenfektan (Cl₂) → THM + diğer dezenfeksiyon yan ürünleri

Suda bromür iyonu (Br⁻) varsa serbest klor, bromürü hipobromöz aside (HOBr) dönüştürür. Oluşan HOBr, DOM ile reaksiyona girerek bromlu türleri oluşturur. Sudaki bromür iyonunun konsantrasyonu ve uygulanan klor dozu bromun yan ürünlere

dönüşüm oranını belirler. Bromür konsantrasyonu yüksek (>1 mg/L) olan sularda ilk olarak bromoform, dibromoasetik asit gibi bromlu türler oluşabilir (Demirbaş, 2011).

1.4. THM Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Sudaki doğal organik madde türü ve derişimi THM oluşumunu etkiler. Sularda çözülmüş organik karbon miktarı hümitik maddenin büyük bir kısmını oluşturur çözülmüş organik karbon miktarı arttıkça THM oluşumu artar.

Düşük organik karbon derişimi hedeflenen klor bakiyesine ulaşmak için daha düşük miktarlarda klor dozu muamele edilmesini gerektirir. Organik karbon miktarının düşmesi ve bromür/klor oranının artması sonucu bromlu türlerinin oluşumu artar. Bu nedenle klor dezenfeksiyonundan önce sudaki organik karbon miktarı azaltıldığında sudaki toplam trihalometan (TTHM) derişimi de azalır. Fakat bu durum bromlu THM türlerinin oluşumunu artırabilir. Bununla birlikte düşük derişimlerde bromür içeren sularda toplam organik karbon (TOK) miktarı yüksekse kloroform türü baskındır (Demirbaş, 2011). THM oluşum miktarı ve hızı sularda dezenfeksiyon amacıyla kullanılan klor dozu arttıkça artar (Oliver ve Lawrance 1979). Serbest klor bakiyesi oluşumundan sonra THM oluşumu da yavaşladığı için, serbest klor oluştuktan sonra klor dozunu azaltmanın THM oluşumunu azaltmaya faydası yoktur (Young ve Singer 1979).

Suların klorlanması sonucu oluşan kloroform yaz aylarındaki su sıcaklıklarında (25 °C), kış aylarındaki su sıcaklıklarına göre (3°C) yaklaşık iki kat daha fazla oluşur. Arguello ve diğerleri (1979), arıtılmış içme sularında bir yıl süreyle yaptıkları araştırmalarda kış aylarındaki THM derişiminin daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir (Kürüm, 1991). Ayrıca yaz aylarında sıcaklık artışı ile sularda oluşan alg miktarı da artar, böylece kullanılan dezenfeksiyon maddesi miktarı THM oluşumunu da artıran yönde etki eder (Özden, 2002).

Sulardaki pH değerleri artışı genellikle THM miktarlarında artışa neden olur. pH değeri 9' dan 7'ye düşürüldüğünde THM oluşumunun % 50'ye kadar azaltabileceği çeşitli araştırmacılar tarafından görülmüştür (Özdemir, 2009). THM oluşumu sulardaki

hidroksil (OH⁻) iyonunun logaritmik konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar (Tokmak, 1999).

THM oluşumu artan temas süresi ile artar. Sularda serbest klorun varlığı devam ettikçe THM oluşmaya devam eder. İlk saatlerde THM oluşumu hızlı iken daha sonra yavaşladığı araştırmalar ile tespit edilmiştir (Singer, 1994).

Sudaki bromür, bromlu yan ürünlerin oluşumunu etkiler. Eşit miktarda HOCl ve HOBr içeren sularda klorlu THM türlerinden daha fazla miktarda bromlu THM türleri oluşur (Rook ve Gras, 1978).

Toplam organik karbon konsantrasyonu 4 mg/L olan bromür bulunmayan su örneğinde THM miktarı standart olarak yaklaşık 80 µg/L ölçülürken, bromür konsantrasyonu 4 mg/L'ye çıkarıldığında THM miktarı 243 µg/L olarak ölçülmüştür (Krasner, 1996).

1.5. Sularda İzin Verilen THM Limit Değerleri

İnsani tüketim amaçlı sular hakkındaki yönetmelik THM olarak kloroform, bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan bileşiklerini esas almaktadır. Bu yönetmelikteki 9. maddenin (c) bendinde de belirtildiği gibi mümkün olan durumlarda, dezenfeksiyondan ödün vermeyecek şekilde toplam THM parametresi için 100 µg/L değerinden daha düşük bir değer elde etmek amaçlanmıştır. 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olan toplam THM üst limiti 2013 yılından itibaren 100 µg/L olarak güncellenmiştir (İnsanı Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 2013).

1.6. Sularda THM Oluşumunun Azaltılması ve THM Giderimi

Dezenfeksiyon amacıyla klorlama belirli dozlarda yapılır (1,5 mg/L), fakat klorlama fazla dozda olursa dezenfeksiyon yan ürünler olan THM'ler oluşur. Bu da insan sağlığını tehdit eder. Bunun için bu dezenfeksiyon yan ürünleri olan THM'lerin oluşumunun azaltılması ve ortamdaki uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir.

Burada THM'lerin oluşumunu azaltabilecek ve THM'lerin sulardan uzaklaştırılmasını sağlayacak yöntemler anlatılmaktadır.

Sularda alg büyümesi dezenfeksiyon yan ürünlerini dolayısıyla THM oluşumunu artıran bir etkidir. Sularda besin (nütrient) girişi kontrolü alg büyüme potansiyelini azaltır. THM oluşumuna neden olan bromür miktarı kontrolü de su kaynağına tuzlu su girişinin kontrolü ile sağlanır. Bu iki yöntem THM oluşumunu azaltabilir (Seyhan, 2002).

Klorlanmış içme suyundaki dezenfeksiyon yan ürünü olarak oluşan THM'lerin, bir kere oluştuktan sonra azaltılması veya giderilmesi yüksek maliyetli yöntemler gerektirir. Bu nedenle THM oluşumunda en büyük etken olan doğal organik maddelerin azaltılması THM oluşumunu da azaltacaktır (Gümüş ve Akbal, 2013).

THM bileşiklerinin giderilmesi için kullanılan yöntemlerin başında zenginleştirilmiş koagülasyon yöntemi gelir. THM oluşum potansiyeli (THMOP) testi bu yöntem ile dezenfeksiyon yan ürünü öncü bileşiklerinin arıtım veriminin belirlenmesinde kullanılır. THMOP miktarındaki azalma THM öncü bileşiklerinin gideriminin bir göstergesidir (Uyak ve Toröz 2006). Koagülasyon yöntemi toplam THM miktarında azalmaya sebep olsa da diğerlerinden daha kanserojenik olan bromlü THM bileşiklerinin miktarında artışa neden olur (Gough ve ark., 2014).

Aktif karbon adsorpsiyonu DOM gideriminde kullanılan proseslerden biridir. Granüler aktif karbon (GAC) da içme suyu arıtımında kullanılan adsorbanlardan biridir. GAC adsorpsiyonu temel olarak endüstriyel kimyasallar, tat, koku, pestisit ve alg toksinlerinin gideriminde kullanılan bir yöntemdir.

Bazı araştırmacılar tarafından pomza partikülleri granül destek malzemesi olarak kullanılıp, yüzeylerinin demirle kaplanması sonucu DOM'lar için uygun bir adsorban haline getirilmiştir. Demir oksitle kaplı pomzanın, nötral pH değerlerinde bile yüksek DOM adsorpsiyon kapasitesi ve klorlama sonucu oluşan THM miktarlarını azaltması sayesinde başarılı bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır. Yüksek kalitede su elde etmek için kullanılan etkili bir DOM giderim yöntemi olan iyon değiştirme, sulardaki

DOM'ların çoğunun negatif yüklü olmasından dolayı anyon değiştirici reğineler kullanılarak uygulanır. Porlu ve küçük çaplı reğineler DOM giderimde daha etkindir. İçme suyu arıtımında DOM ve partikül gideriminde mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz gibi membran prosesler de kullanılmaktadır. Bu prosesler tek başlarına kullanıldıklarında DOM gideriminde çok etkili değildir. Diğer proseslerle birlikte kulanıldıklarında etkisi artmaktadır (Gümüş ve Akbal, 2013). Bu yöntemde basınç altında suyun yarı-geçirgen membranlardan filtre edilmesi sağlanır. Bu yöntemle trihalometanların hemen tamamı ve diğer dezenfeksiyon yan ürünlerinin çoğunluğu sudan uzaklaştırılabilir (<http://www.kizilaysu.com.tr>).

Klorlama yöntemine alternatif olarak kullanılan dezenfeksiyon yöntemleri de THM oluşumunu azaltabilir. Ozanlama sularda bromat iyonu oluşturduğu için bromoform oluşumunu artıran bir yöntemdir (Seyhan, 2002). Buna rağmen ön ozonlama ve klorlama tekniği birlikte kullanıldığında oluşan THM miktarlarında azalma gözlenmiştir. İkitelli ve Elmalı İçme Suyu Arıtma Tesislerinde sadece klorlama ile TTHM değerleri sırasıyla 487 µg/L ve 231 µg/L olan suyun ön ozonlama tekniği ile 80 ve 55 µg/L'ye düşürülerek % 89 ve % 65 THM giderimi tespit edilmiştir (Selçuk ve ark., 2001).

Klordioksit (ClO₂) geçmişte THM oluşumunun azaltımı ve koku kontrolü, dezenfeksiyon, çözünebilir metallerin oksidasyonu gibi sorunların çözümü için kullanılmaktaydı ama bu dezenfektanın koku ve olumsuz tadı tetiklediği belirlenmiştir (Öztürk ve Fakıoğlu, 2017).

Gaz sıyırma, uçucu THM türlerinin oluştuktan sonra giderilmesini içerir. Bu teknoloji sadece dezenfeksiyon yan ürünleri uçucu ise uygulanabilir. THM'lerin oluştuktan sonra giderim maliyeti oldukça yüksektir (Seyhan, 2002).

Elektrokimyasal oksidasyon, iletken bir çözelti ortamına iki elektrot yerleştirerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı oluşturmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatma ve hızlandırma temel prensibine sahip bir yöntemdir. Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ana prensip Ti, Ru, Pt, paslanmaz

çelik vb. gibi çözünmeyen elektrotlar kullanılarak anot bölgesinde çıkan gazlar (O_2 ve Cl_2) ve oluşan H_2O_2 ve OH^- ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlem ile biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürülür (Kaygusuz, 2013). Böylelikle THM oluşuma neden olan DOM azaltılmış olur.

Biyosorpsiyon, metal iyonu, inorganik ve organik, gibi çeşitli bileşenlerin biyokütle, biyopolimer gibi biyolojik kökenli malzemeler tarafından ortamın pH değerine göre aktif ya da pasif alınımıdır. Pasif alım, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere kompleks ve şelat oluşumu, yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmalarla gerçekleşir. Aktif alım ise kirleticinin hücre içine alınımıdır ve hücre zarında stoplazmaya taşınım, kovalent bağ oluşumu, redoks reaksiyonları, stoplazmadaki protein, lipit gibi yapılara bağlanma ve yüzey çöktürme şeklinde olur (Dağdelen, 2012).

Bu çalışmada THM bileşiklerinin Amberlite IRA-743 reçinesi kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle sulardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorbent olarak kullanılan reçinenin kapasitesi; pH, reçine miktarı, THM konsantrasyonu gibi değişkenler göz önünde bulundurularak tespit edilmiştir.

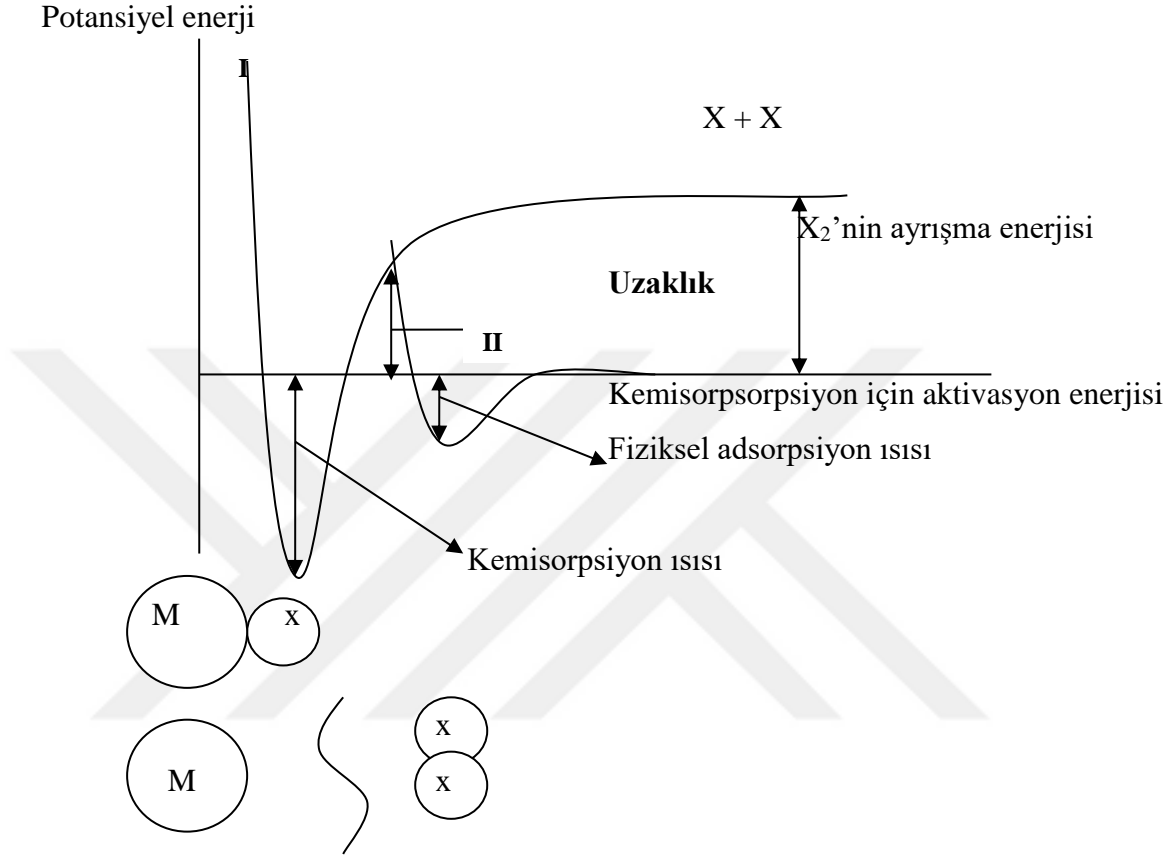
Bu nedenle adsorpsiyon ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon molekül, iyon veya atomların bir katı madde yüzeyinde tutunması ya da katı veya sıvı bir yüzeydeki konsantrasyonun değişmesi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon olayında adsorplayan katı maddeye adsorban ya da adsorbent denirken adsorplanan maddeye adsorbat denir. Yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon olayı kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyona ait potansiyel enerji grafiği Şekil 1.5' de gösterilmiştir (Smith, 1981).

Şekil 1.5' deki I eğrisi diatomik yapıda olan bir M_2 gazının metal üzerinde kimyasal adsorpsiyona II eğrisi ise fiziksel adsorpsiyona maruz kaldığını göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesişim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini

göstermektedir. Bu noktada molekül kimyasal adsorpsiyon ile fiziksel adsorpsiyon arasında enerjide bir eşitsizlik olmayacak şekilde geçişler yapabilir (Hazırbulan, 2006). Aşağıda bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar sıralanmıştır.



Şekil 1.5. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyona ait potansiyel enerji grafiği

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında elektron alış verişi veya elektron ortaklaşması yoktur çünkü molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Kimyasal adsorpsiyon da ise adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında elektron ortaklaşması veya alış verişi ile kuvvetli kimyasal bağlar oluşabilmektedir. Kimyasal şartlar değişmediği sürece kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir ve desorpsiyon söz konusudur. Açığa çıkan adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda, 10 kkal/mol' ün altındadır. Bu ısı kimyasal adsorpsiyonda ise 40 kkal/mol'den büyüktür (Smith, 1981). Kimyasal adsorpsiyon, monolayer (tek tabaka) ile sınırlıdır, ilk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir çünkü fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilir.

Kimyasal adsorpsiyonun oluşabilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekirken, fiziksel adsorpsiyonda ise gerekmez.

1.8. Adsorpsiyon Olayına Etki Eden Faktörler

Adsorbentin, tanecik boyutu, yüzey alanı, gözenek boyutu molekül büyüklüğü, çözeltinin pH değeri, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi faktörler adsorpsiyona etki etmektedir.

1.8.1. Adsorbentin Tanecik Boyutu ve Yüzey Alanı

Bir adsorpsiyon olayında adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı spesifik yüzey alanı olarak adlandırılır. Adsorbentin tanecik boyutu ile yüzey alanı arasında ters ilişki vardır. Yani, adsorbentin tanecik boyutu küçüldükçe temas yüzeyi artar, yani küçük taneciklerde yüzey alanı daha büyük olur. Böylece adsorbentin yüzey alanı ile birlikte adsorplanan madde miktarı da artış gösterir.

1.8.2. Adsorbentin Gözenek Boyutu

Adsorbentler; boyutları 50 nm nin üzerinde ise makropor, 2-50 nm arasında ise mezopor, 0,8-2 nm arasında ise mikropor adsorbent olarak sınıflandırılır. Mikropor adsorbentlerin yüzey alanı büyük olduğundan küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Büyük moleküllerin tutulması için de makropor adsorbentler uygundur.

1.8.3. Çözelti pH' ısı

Adsorbsiyon olayının gerçekleştiği ortamın pH değeri adsorbentin yapısını ve adsorbatın iyonlaşmasını etkilediğinden pH değeri adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerdendir. Yüksek pH değerine sahip ortamda adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir böylelikle bu yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla meydana gelir. Aynı şekilde düşük pH değerine sahip ortamda ise adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelir böylelikle negatif yüklü bir adsorbatın

adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Bununla birlikte ortamın pH değeri pozitif ve negatif adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini etkileyebilir. Bazı maddeler yüksek pH değerine sahip ortamda daha çok iyonlaşırken, bazıları ise düşük pH değerine sahip ortamda iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyon sağlayabilirler.

1.8.4. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon hızını etkileyen bir parametredir. Sıcaklık adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olarak meydana gelmesini sağlar. Sıcaklık artışının adsorpsiyonda reaksiyon hızını arttırdığı düşünülmektedir (Koçer, 2013).

1.9. Adsorpsiyon İzotermi

Sıcaklığın sabit olduğu ortamlarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi, gaz adsorpsiyonunda ise denge basıncı arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermidir. Adsorpsiyon izotermi adsorbentin enerjisi, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyonun ne türde olduğu hakkında bilgi verir (Kertmen, 2006).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.6'da verilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Genellikle buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözüldüden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki c/c^0 ise bağıl denge derişimini ve p/p^0 bağıl denge basıncını, c^0 ise doymuş çözeltinin derişimini ve p^0 doymuş buhar basıncını göstermektedir. Bu izotermi, c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak p/p^0 yerine p denge basıncı alınarak da çizilebilir. Şekildeki $c/c^0 = 1$ ya da $p/p^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğri dikey olarak yükselmeye başlar ve dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış olur.

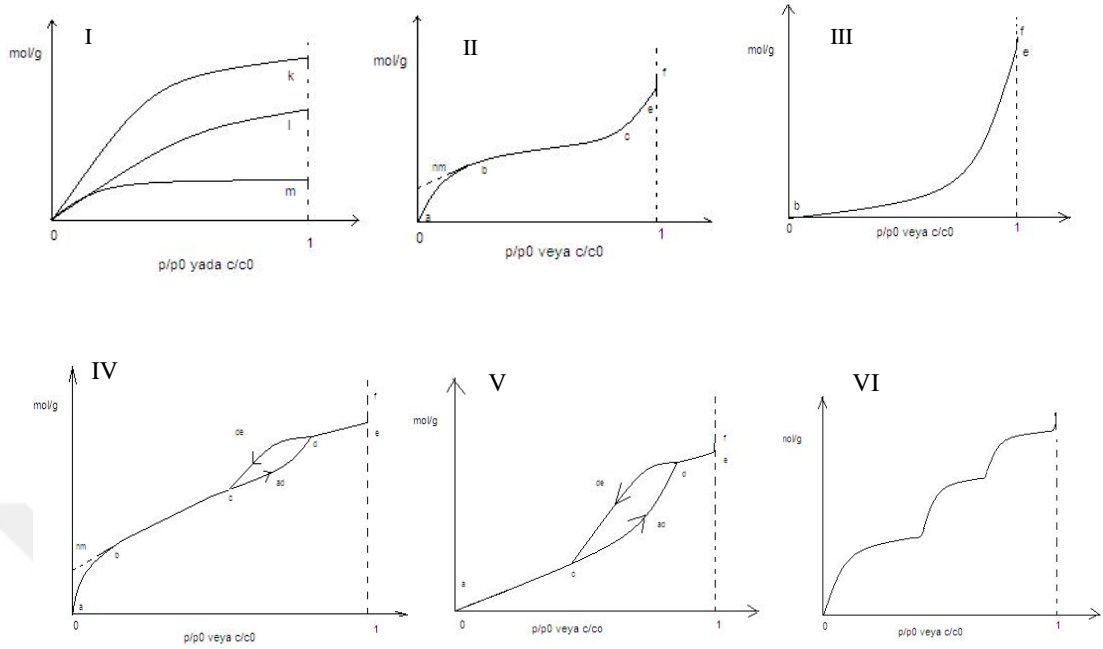
Şekil 1.6' daki I eğri; tek tabakalı yani monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi I eğrisine yakındır. Yüksek adsorplama gücüne sahip mikro gözeneklerin

yüzeyleri monomoleküler olarak kaplanırsa gözenekler tümüyle dolar ve adsorpsiyon tamamlanmış olur. Bununla birlikte, düşük adsorplama gücüne sahip makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplanırsa adsorpsiyon yine tamamlanmış olur. Bundan dolayı yükseklik farkı dışında makro ve mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi şekli olarak birbirine benzemektedir. Çözeltilerden ortaya çıkan adsorpsiyon izotermi k , l , m eğrilerinden birine yakındır.

II eğrisi; kılcal yoğunlaşmanın az olduğu ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından büyük olan adsorpsiyon izotermi II eğrisine benzemektedir. İzotermde ab eğrisi boyunca tek tabakalı, bc eğrisi boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. n_m tek tabaka kapasitesi, izoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından yaklaşık olarak okunabilir. ef boyunca adsorplanan madde doygunluk noktasına geldiğinden katı ya da sıvı olarak yığın halinde ayrılır.

III eğrisi; bu eğriye kılcal yoğunlaşmanın az olduğu ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından küçük olan izoterm benzemektedir. Bu tipe adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi uymaktadır. n_m tek tabaka kapasitesini eğrinin gidişinden bulmak mümkün değildir.

IV eğrisi; bu eğriye kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından büyük olan adsorpsiyon izotermi benzemektedir. Şekilde adsorpsiyon histeresizi görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesi sonucu ortaya çıkar. Bu olay dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 1.6. 6 tip karakteristik adsorpsiyon izotermi

İzotermin *ab* eğrisi boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, *bc* eğrisi boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, *cd* eğrisi boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler boyunca dolmakta ve *ef* eğrisi boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Bu tipe genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi uymaktadır. n_m tek tabaka kapasitesi bu izotermde yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

V eğrisi; bu eğriye kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından küçük olan adsorpsiyon izotermi benzemektedir. İzotermin *ac* eğrisi boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra *cd* eğrisi boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

VI eğrisi; bu izoterm tipi basamaklıdır ve çok az rastlanan bir izoterm tipidir. Bu tipe mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi benzemektedir.

Adsorpsiyonla ilgili Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Henderson, Halsey, Branur Emet Teller, Dubinin–Radushkevich, Temkin izotermi gibi çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerden en sık kullanılanları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir. Bu izoterm ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.9.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir adsorpsiyon modeli aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Bu denklemin lineer hali

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Burada; C_e dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbatın mg/L cinsinden derişimini, q_e adsorbentın gramı başına adsorplanan adsorbatın mg/g cinsinden miktarını, b adsorpsiyon enerjisini L/mg cinsinde ifade eden Langmuir sabitini, Q_o ise adsorpsiyon kapasitesini mg/g cinsinden ifade eden Langmuir sabitini gösterir. $C_e - C_e/q_e$ grafiğinin eğimi $1/Q_o$ değerine kesişimi ise $1/bQ_o$ değerine eşittir. Q_o değeri eğrinin eğiminden, b değeri kesişimden hesaplanır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı kabüllere dayanır, bu kabüle göre; adsorpsiyon lokalizedir, adsorbent yüzeyi homojendir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler, adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka halinde oluşur, adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır, adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

1.9.2. Freundlich İzoterm Modeli

Bu izoterm modeli, heterojen yüzeyde oluşan fiziksel ve tersinir olabilen bir adsorpsiyona işaret eder. Bu izoterm, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ilgisinin ve ısısının eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich eşitliği şöyle gösterilebilir.

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (3)$$

Bu denklemde, C_e dengede çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin mg/L cinsinden konsantrasyonunu, q_e dengede adsorbentün gramı başına adsorblanan adsorbatın mg/g cinsinden miktarını, k adsorpsiyon kapasitesini, n ise adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir.

Bu eşitlikte k ve n sabitleri adsorbent ve adsorbat maddeye ve sıcaklığa bağlıdır. Adsorpsiyon şiddetini ifade eden n ise değeri 1-10 aralığında olmalıdır. Denklem 3'ün lineer hali şöyle gösterilebilir.

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \ln C_e \quad (4)$$

Bu denklemde; $\ln C_e - \ln q_e$ grafiğinin eğiminden n değeri, kesişiminden k değeri hesaplanır.

1.10. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, adsorbatın adsorbent yüzeyine ne tür bir mekanizma ile adsorplandığını ifade eden çeşitli kinetik modeller vardır. Burada adsorpsiyon sonuçları, bu modellerden en çok kullanılan partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model), yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model) ve yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order kinetik model)'e göre irdelenmiştir.

a) Partikül İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Weber and Morris, 1963).

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (5)$$

Burada, k_i partikülüçi difüzyon hız sabitidir (mg/g. dak²). C adsorbent ile adsorbat arasındaki tabaka kalınlığını ifade eder. k_i hız sabiti olup $t^{1/2} - q_t$ grafiğinin eğiminden ve C ise kesim noktasından hesaplanır.

b) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Lagergren S. 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

Burada, q_e dengede adsorbentin gramı başına adsorplanan maddenin miktarı (mg/g), q_t herhangi bir t anında adsorbentin gramı başına adsorplanan maddenin miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk⁻¹), t ise adsorpsiyon süresidir. Hız sabiti k_1 ve teorik q_e değeri, $t - \ln(q_e - q_t)$ grafiğinin sırasıyla eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

c) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Y.S. Ho tarafından geliştirilenyalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilmektedir(Ho and Mckay,1998).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Burada, q_e dengede adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir t anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabitidir (g/mg. dk). $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir ve h başlangıç adsorpsiyon hızını ifade eder. Hız

sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri t -t/q_t grafiğinin sırasıyla kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyon prosesinin termodinamiği, denge sabiti, standart Gibbs serbest enerjisi, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin (parametrelerinin) belirlenmesiyle irdelenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıda verilen eşitlik 8-10 yardımıyla belirlenebilir.

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (9)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

Burada, K_c adsorpsiyon denge sabitidir (Acemioğlu ve Alma, 2001). C_{ads} denge anında adsorplanan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında ozelti ortamında kalan adsorbatın konsantrasyonudur (mg/L). ΔG^0 standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 adsorpsiyon standart entalpisi ve ΔS^0 adsorpsiyon standart entropisidir. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri, 1/T - ln K_c grafiğinin sırasıyla eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

1.8. nceki alışmalar

Sulu ortamdan THM'lerin uzaklaştırılması ile ilgili olarak literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Potwora (2006) trihalometanların uzaklaştırılması için granüler aktif karbon kullanmıştır. Sonuçta, granüler aktif karbonun trihalometanları uzaklaştırmada mükemmel bir adsorbent olduğu ileri sürülmüştür.

Uyak ve Toröz (2007) İstanbulda bulunan Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli göl sularında çözülmüş organik maddenin yanı sıra Trihalometan oluşumunun azaltılmasına ve trihalometanların uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar yapmışlardır. Çalışmada koagülasyon tekniği kullanılmış ve koagülant olarak ta $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ kullanılmıştır. Çeşitli koagülasyon yöntemlerine göre yapılan çalışmada trihalometanların uzaklaştırılmasının % 28 ile % 53 arasında olduğu belirlenmiştir.

Uyak ve arkadaşları (2008), nanofiltrasyon membran kullanarak klorofom, bromoform, diklorobromometan, dibromoklorometan bileşiklerini uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Çalışmada, nanofiltrasyon membran olarak NF200 ve D55 membran filtrasyon kullanılmıştır. Trihalometanların 20 ve 200 μL arasında çözeltileri hazırlanarak membran geçiş basıncına göre (10-25 bar basınç aralığında) uzaklaştırılmaları belirlenmiştir. Sonuçta, trihalometanların % 60 ile % 95 aralığında giderildiği belirlenmiştir.

Lin ve arkadaşları (2007), NF70 ve NF270 membran kullanarak trihalometanların öncü maddelerinin oramdan uzaklaştırılmasını incelemiştir, sonuçta % 80 ile % 100 arasında uzaklaştırma gözlemlemiştir. Ayrıca uzaklaştırılma prosesi üzerine pH'nın etkisi incelenmiş ve yüksek pH değerlerinde daha fazla verim gözlemlemiştir. NF270 membranın pH ya karşı daha hassas olduğu ve NF70 membranından daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Xiao ve arkadaşları (2015), aktif karbon, demir katkılı aktif karbon ve demir çözeltileri kullanarak trihalometanların uzaklaştırılmasını oda sıcaklığında (20-25 °C aralığında) incelemiştir. Sonuçta, kullanılan adsorbentlerin trihalometanları uzaklaştırma kapasitelerinin yüksek olduğu ve en fazla kapasiteyi immobilize aktif karbonun gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca izoterm ve kinetik çalışmalar da yapılmış ve trihalometanların uzaklaştırılma prosesine ait izotermin Freundlich modeline uyduğu ve kinetiğin ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

Suhail ve Vijayan (2015), düşük maliyetli adsorban olarak tebeşir tozu ve uçucu kül ile içme sularından THM uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Sonuçta tebeşir tozu ve uçucu kül kullanarak, 90 ve 120. dakikalık optimum sürede % 90 giderim elde edilmiştir.

Waniek ve arkadaşları (2001), doğal sularda kirlilik oluşturan ve trihalometanların klorlama sonucu en yüksek oranda oluşan üyesi kloroformun RO-SS10, NF-MQ16 ve UF-HP09 membranları kullanılarak uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Sonuçta kloroformun uzaklaştırılmasının mebranın türüne göre değiştiği gözlenmiştir.

Medeiros-Silva ve arkadaşlarının (2012), mikrofiltrasyon membran ve aktif karbon kullanarak sulardan THM uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Çalışmada THM konsantrasyonları, DSQ II kütle detektörlü Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ve Thermo triplus Red Space ön hazırlık cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Aktif karbon ön işlemine tabi tutulan membran (M3C) prosesi, THM bileşiklerinin % 93 ila % 99' unun uzaklaştırılmasını sağlamıştır.



2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal





2.1.1. Deneyleerde Kullanılan THM' lerin Özellikleri

Deneyleerde kullanılan THM bileşikleri bromoform, kloroform, bromodiklorometan ve dibromoklorometandır. THM' ler 100 ppm' lik konsantrasyonda metil alkolde çözünmüş halde 1 ml ampullerde Redoks Lab. Mal. A.Ş.' den temin edilmiştir. Kullanılan THM' lere ait bazı özellikler Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2' de verilmiştir (Güzel ve ark., 2018).

Çizelge 2.1. THM' lerin bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal yapıları-1

Uçucu Organik Bileşik	Molekül Formülü	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mmHg)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Suda Çözünürlük (mg/L) (25 °C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Suda Koku Eşiği (mg/L)
Kloroform	CHCl ₃	61,0	158,3 (20°C)	119,37	Renksiz	7950	1,48	2,4
Bromodi Klorometan	CHBrCl ₂	92,1	50,1 (20°C)	163,82	Renksiz	3968	1,90	-
Dibromo Klorometan	CHBr ₂ Cl	119,0	5,5 (25°C)	208,28	Açık Sarı	2700	2,38	-
Bromoform	CHBr ₃	149,5	5,3 (20°C)	252,73	Renksiz	3100	2,89	0,3

Çizelge 2.2 THM' lerin bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal yapıları-2

Uçucu Organik Bileşik	Akışkanlık (mP)	Yonizasyon Potansiyeli (eV)	Log K _{ow}	Henry Sabiti	Dipol Momenti (D)	Yüzey Gerilimi (dynes/cm)	Molekül Yapısı
Kloroform	5,6	11,42	1,97	3,67x10 ⁻³	1,00	27,1	
Bromo diklorometan	-	10,88	2,00	1,60x10 ⁻³	1,31	-	
Dibromo klorometan	-	10,59	2,16	7,83x10 ⁻⁴	-	-	
Bromoform	-	10,48	2,40	5,35x10 ⁻⁴	0,99	41,5	

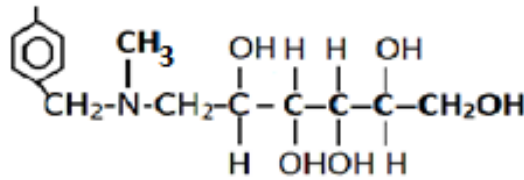
2.1.2. Deneide Kullanılan Adsorbent Maddenin Özellikleri

Deneilerde kullanılan adsorbent madde amberlite IRA-743 reçinesidir. Bu reçine bir anyon değişim reçinesi olup N-metil glucamin fonksiyonel gruplarının bağlı olduğu makroporoz polistiren matrikse sahip olup bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.3.' de verilmiştir (Gandhi ve ark., 2010).

Çizelge 2.3. Amberlite IRA-743 reçinesinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşenler	Değerler
Matrix	Makro gözenekli polistiren
Fonksiyonel grup	N-methylglucamine
Fiziksel form	Bej renkli boncuklar
İyonik form	Serbest baz
Toplam kapasite	0.8 eq/L
Örgü/Boncuk boyutu	450 µm
Nem tutma kapasitesi	% 49 - 56
Maksimum çalışma sıcaklığı	350 K
Harmonik ortalama boyutu	0.55-0.70 mm
Tekdüzelik katsayısı	1.4
300µm 'ye kadar inceliği	< 1%

Reçinenin fiziksel formu bej renkli boncuklar şeklindedir. Maksimum çalışma sıcaklığı ise 75 °C dir. Çizelgeden de görüldüğü gibi reçinenin ortalama partikül büyüklüğü 0.550 – 0.700 mm dir. Yüzey alanı ise 20,8 m²/g dir (Darwish ve ark., 2015). Reçinenin kimyasal formülü R-N(CH₃)-C₆H₈(OH)₅ olup molekül yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Amberlite IRA-743 reçinesinin molekül yapısı

2.1.3. THM Çözeltisinin Hazırlanması

Öncelikle 100 mg/L (ppm) lik stok THM çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltilerden istenen konsantrasyonlardaki (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 ppb) THM çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH'ları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

2.1.3. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Cihazlar

GC MS Purge & Trap (Thermo Scientific trace 1310/ISQ LT GC MS- Atomix purge & trap): THM lerin adsorbent madde ile etkileşiminden sonra çözelti ortamında kalan madde miktarlarını belirlemek için kullanıldı. Cihazda kullanılan kolon Thermo Scientific TG-WAXMS olup; 30 m uzunluğa, 0,25 mm iç çapa ve 0,25 µm film kalınlığına sahiptir.

SEM Taramalı Elektron Mikroskopu (Philips XL 30S FEG): Reçinenin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisini görüntülerini elde etmek için kullanıldı. Ayrıca, EDX dedektörü ile reçinenin elementel içeriği nicel ve nitel olarak tespit edildi.

XRD X-Işınları Kırınım Cihazı (Philips X'Pert Pro): Reçinenin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısal formu (Kristalin yapıda olup olmadığı) hakkında bilgi edinmek için kullanıldı.

FT-IR cihazı (Agilent Technologies/ Cary 600 series FTIR spectrometer): Reçinenin adsorpsiyon öncesi ve sonrası fonksiyonel gruplarını belirlemek için kullanıldı. 1 mg numune 10 mg KBR kullanılarak 10 ton basınç altında tablet yapılarak ölçüm yapıldı.

pH metre (Hach sension3 pH metre cihazı): THM çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Ultra saf su cihazı (Thermo Scientific smart 2 pure): THM çözeltilerini hazırlamak için kullanıldı.

Santrifüj (Nuve NF 1200R): Numunelerdeki adsorbentin çöktürülmesinde kullanıldı.

Hassas Terazı (Radwag AS 220/C/2): Adsorbentin tartılmasında kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı (M tops): Adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Mikropipet (Microlit): Numunelerin alınmasında kullanıldı.

Cam Malzemeler: Çeşitli ebatlarda beherler, balonlar, mezürler ve cihaz vialleri kullanıldı.

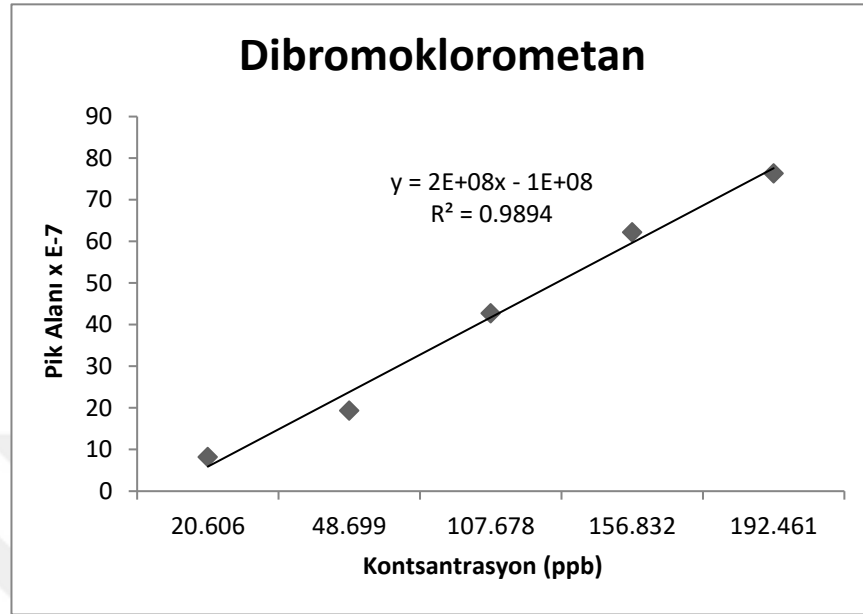
2.2. Metot

2.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri

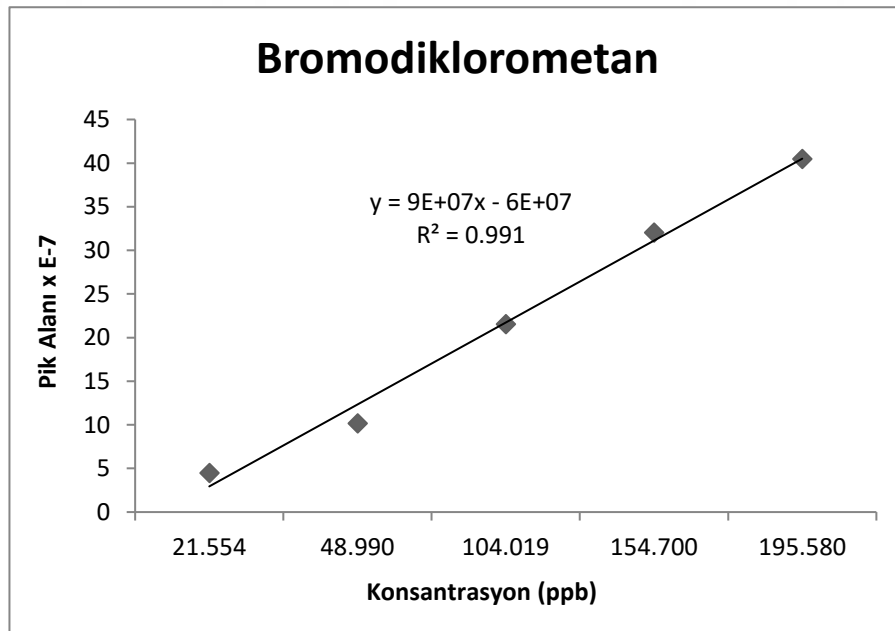
Adsorpsiyon deneyleri kütle çalışmaları haricindeki çalışmalar için 1 g adsorbent üzerine 100 ml 100 ppb lik THM çözeltisi ilave edilerek 600 rpm karıştırılma hızında ve çeşitli temas sürelerinde (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150 ve 180 dk.) gerçekleştirildi. Daha sonra her bir süre sonunda karışımlardan 50'şer mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 4200 rpm'de 10 dk santrifüjlendi. Santrifüjden sonra üstte kalan berrak sıvı kısımdan 40 ml alınarak GC MS Purge & Trap cihazına enjekte edilerek THM miktarları belirlendi. THM konsantrasyonlarının belirlenmesi için ise öncelikle kalibrasyon eğrileri elde edildi. Bu kalibrasyon eğrileri ise, sırasıyla 25, 50, 100, 150 ve 200 ppb'lik 5 farklı standart çözelti hazırlanarak elde edildi. Elde edilen bu eğriler aşağıda gösterilmiştir.

Ayrıca adsorpsiyon deneyleri çeşitli konsantrasyon (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 ppb), pH (6,75, 7,75 ve 8,25) ve sıcaklık (22, 28 ve 35 °C) ve kütlelerde (0,25, 0,5, 0,75 ve 1 g) için gerçekleştirildi. Yani, adsorpsiyon üzerine temas süresi, adsorbent miktarı, konsantrasyon, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi. Purge & trap cihazının çalışma sıcaklık aralığı 10°C – 35 °C olduğu için ve THM ler 35 °C'nin üzerinde kolaylıkla uçucu oldukları için deneyler 20-35°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

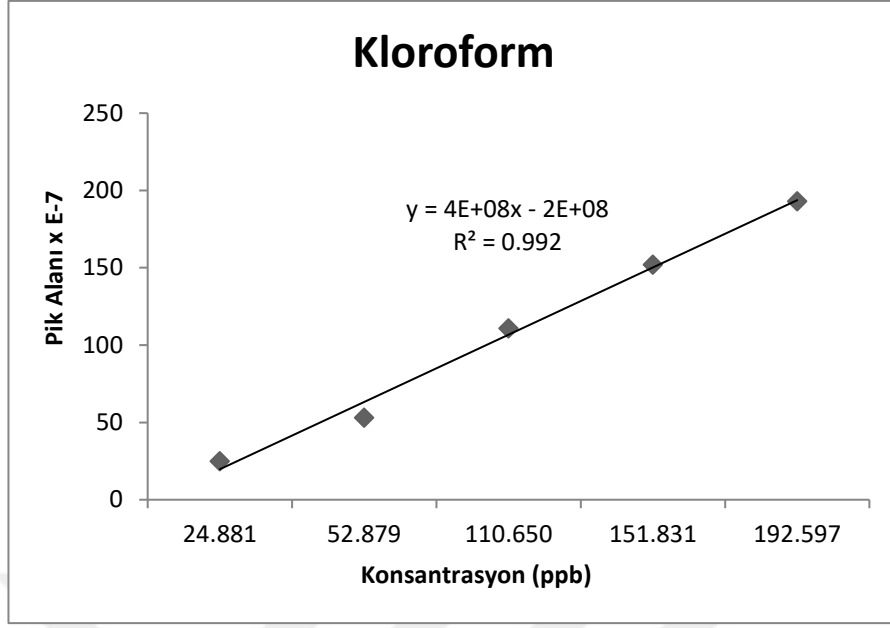
2.2.2. Deneyslerde Kullanılan Kalibrasyon Eğrileri



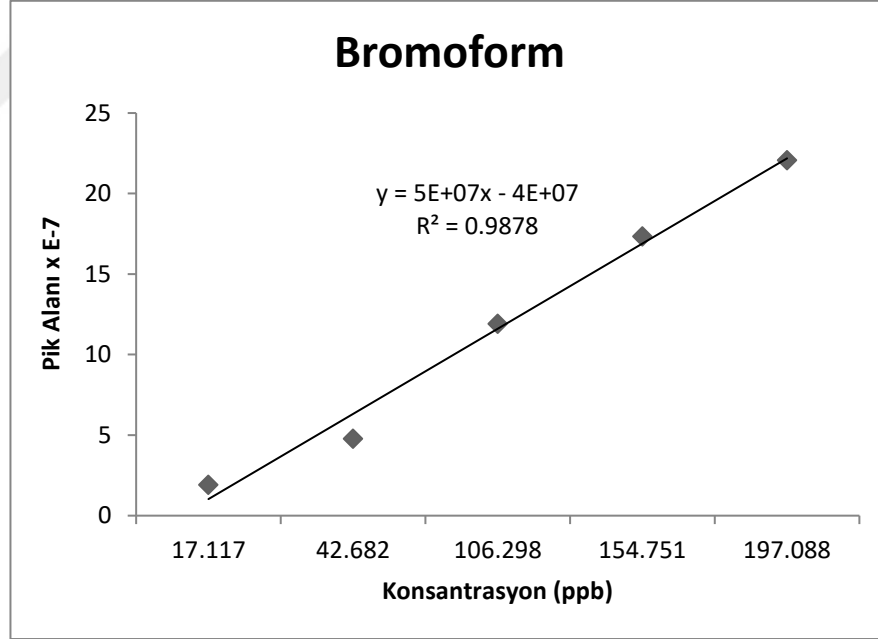
Şekil 2.2. Dibromoklorometan için oluşturulan kalibrasyon grafiği



Şekil 2.3. Bromodiklorometan için oluşturulan kalibrasyon grafiği



Şekil 2.4. Kloroform için oluşturulan kalibrasyon grafiği



Şekil 2.5. Bromoform için oluşturulan kalibrasyon grafiği

2.2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar ve Cihaz Şartları

2.2.3.1. İşlem Metodu (Processing Method)

Kantitatif analiz yaparken bileşenleri tanımlamak, integre etmek ve kalibrasyon eğrisi ayarlarını yapmak için kullanılan işlemler bütünü processing metod olarak tanımlanabilir. “Identification” sekmesi ile bileşene ait pik tanımlanmaktadır. “detection” sekmesindeki pikin optimum şekilde integre edilmesi sağlanmıştır. “Calibration” bölümünden; kalibrasyon eğrisi linear olarak seçilmiş, kullanılan standartların derişimleri ppb olarak seçilmiştir. Kalibrasyon eğrisi 5 noktali olarak girilmiş olup “levels” bölümünden kalibrasyon noktalarını oluşturacak standartların derişimleri seçilmiştir. Kalibrasyon noktaları kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform için aynı şartlarda olup; bunlar level 1: 25 ppb, level 2: 50 ppb, level 3: 100 ppb, level 4: 150 ppb, level 5: 200 ppb şeklindedir.

2.2.3.2. Enstrümantal Metot (Instrument Method)

Analizde kullanılacak enstrümantal metot parametreleri Instrument Method bölümünde yapılan ayarlar ile seçilmiştir. Metot tipi “acquisition–general” olarak ayarlandı. GC ile MS dedektörün arasında bulunan “transfer line” sıcaklığı 280 °C, iyon kaynağının sıcaklığı 250 °C olarak ayarlandı. İyonizasyon modu elektron impact (EI) olarak seçilerek elektronlu iyonizasyon yapıldı. Her bir parametre (yani THM ismi) okunmaya başlanacak zaman (time) bölüme tanımlandı. Bu değerler kloroform için 8:80 dk, diklorobromometan için 11:50 dk, dibromoklorometan ve bromoform için 14:40 dk’dır. Herbir parametreye ilişkin spesfik kütleler (kloroform ve diklorobromometan için 83-85, dibromoklorometan için 127-129 bromoform için 171-173) seçilerek MS dedektörü seçili iyon modunda (SIM) çalıştırılmıştır. Seçilen aralıkların taranacağı toplam zaman (total scan time) 8:80 ve 11:50 dakikalari için 0,208 ve 14:40 dakikası için 0,216’dır.

Kolon fırını için oluşturulacak sıcaklıklar; ilk durum için 40 °C, 1. rampa için 100 °C, 2. ve son rampa için 230 °C seçilmiştir. Kolonun dayanabildiği maksimum sıcaklık 350 °C, cihazın komut verildikten sonra enjeksiyona başlayabilmesi için sahip olduğu

maksimum süre 300 dk. GC'nin hazır olduktan sonra analize başlamadan önce stabilizasyon amaçlı bekleyeceği süre 0,05 dk olarak ayarlandı.

Yapılacak enjeksiyon modu split olarak ayarlandı. Enjeksiyon bloğunun sıcaklığı 250 °C, enjeksiyon bloğunun split hattından geçen gazın akış değerini 30 ml/dk, split oranı 30, taşıyıcı gaz akışı 1 ml/dk olarak ayarlandı.

2.2.3.3. Ön Hazırlık Metodu

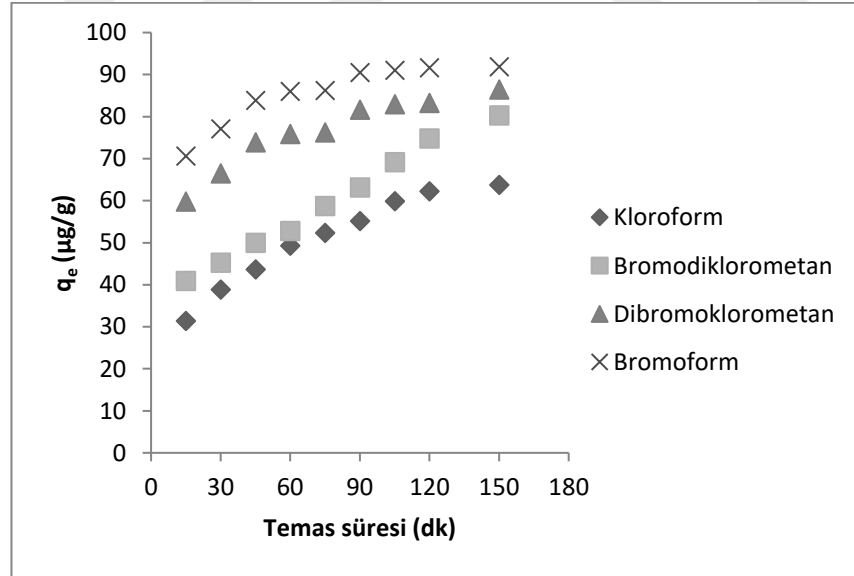
GC MS için ön hazırlık cihazı olan Purge & Trap cihazına numune 40 ml'lik örnek şişesinde oto örnekleyiciye yüklendi. Analiz edilecek numuneden oto örnekleyiciye ait iğne ve şırınga yardımı ile 25ml alınarak sparge (serpme) işlemi için sparger bölümüne gönderildi. Burada numuneye 11 dakika boyunca 40 ml/dk. akış hızındaki helyum gazı ile sparge işlemi uygulandı. Bu işlem sırasında numuneden ayrılıp gaz fazına geçen analitler oda sıcaklığında tutulan trap (ayırıcı) ünitesinden geçirilerek analitlerin trap'da tutulması sağlandı. Analitlerin trap'dan kurtulup GC MS cihazına gönderilebilmesi için trap içinden taşıyıcı helyum gazı geçirilirken trap 250 °C sıcaklığa getirildi. Isıtılan trap'dan sıcaklık yardımı ile kurtulan analitler taşıyıcı gaz ile birlikte analiz edilmek üzere GC MS cihazına gönderildi. Bir sonraki analize hazırlık için trap ünitesi 260 °C'de 4 dakika boyunca tutulup sonrasında soğutularak temizlendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Amberlite IRA-743 reçinesi kullanılarak THM'lerin (kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun) karışık çözelti ortamından adsorpsiyonu, çeşitli temas sürelerinde, pH'larda, konsantrasyonlarda, kütlelerde ve sıcaklıklarda çalışılmıştır. pH çalışmaları haricinde diğer deneysel parametrelerin (temas süresi, kütle, konsantrasyon, sıcaklık gibi) çalışıldığı durumlarda ortamın normal pH değeri olan (yani pH'sı 7 olan saf su ile hazırlanan çözeltilerin doğal pH'sı 8,25 civarı olmaktadır) 8,25 değeri baz alınmıştır. Elde edilen bulgular sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.

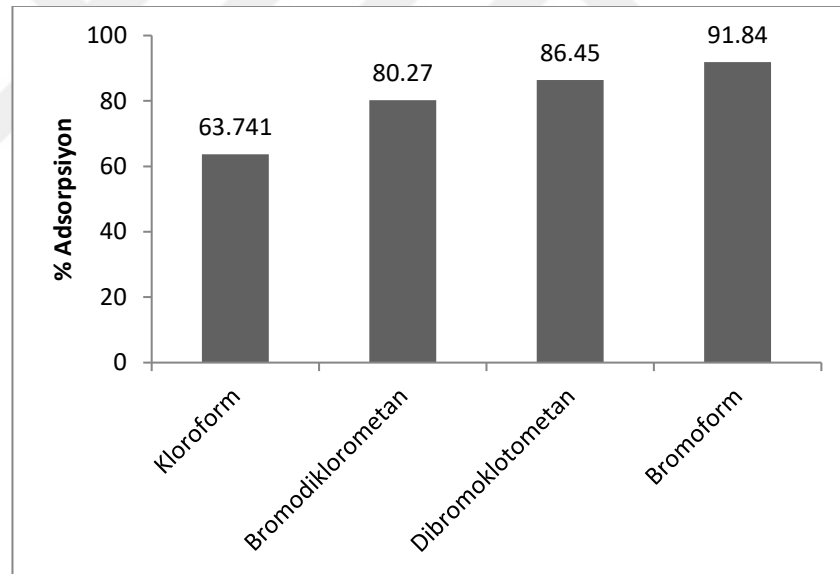
3.1. Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi THM çözeltisinin 100 µg/L (ppb)'lik konsantrasyonları baz alınarak 22 °C'de (oda sıcaklığı) ve pH=8,25'de 100 mL çözelti hacmi ve 1 g reçine kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi

Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM' ların adsorpsiyonu 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150 ve 180. dakikalarda çalışılmıştır. Kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun adsorpsiyonları 15. dakikadan 150.dakikaya kadar artış göstermiştir. 150.dakikadan sonra 180. dakikada adsorpsiyon değerlerinde azalmalar olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla 150.dakikanın maksimum adsorpsiyon süresi olduğu kabul edilmiştir. Adsorpsiyonun bromoform > dibromoklorometan > bromodiklorometan > kloroform düzeninde arttığı görülmüştür. 15.dakikada reçinenin gramı başına adsorplanan miktarlar kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform için sırasıyla 3,140 µg/g (% 31,40), 4,091 µg/g (% 40,91), 5,982 µg/g (% 59,82), 7,062 µg/g (% 70,62) iken 150.dakikadaki miktarlar 6,374 µg/g (% 63,74), 8,027 µg/g (% 80,27), 8,645 µg/g (% 86,45), ve 9,184 µg/g (% 91,84) olarak bulunmuştur. Reçine tarafından THM' lerin 150.dakikadaki maksimum % adsorpsiyonları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM' lerin maksimum % adsorpsiyonları

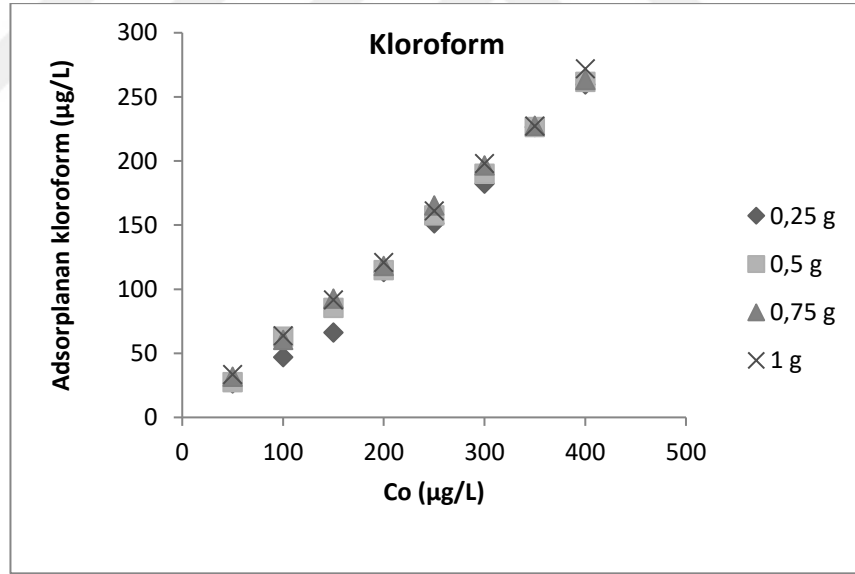
Şekil 3.2' den görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyonun meydana geldiği 150.dakikada % adsorpsiyon değerleri kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform için sırasıyla % 63,74, % 80,27, % 86,45 ve % 91,84 olarak belirlenmiştir.

3.2. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisi

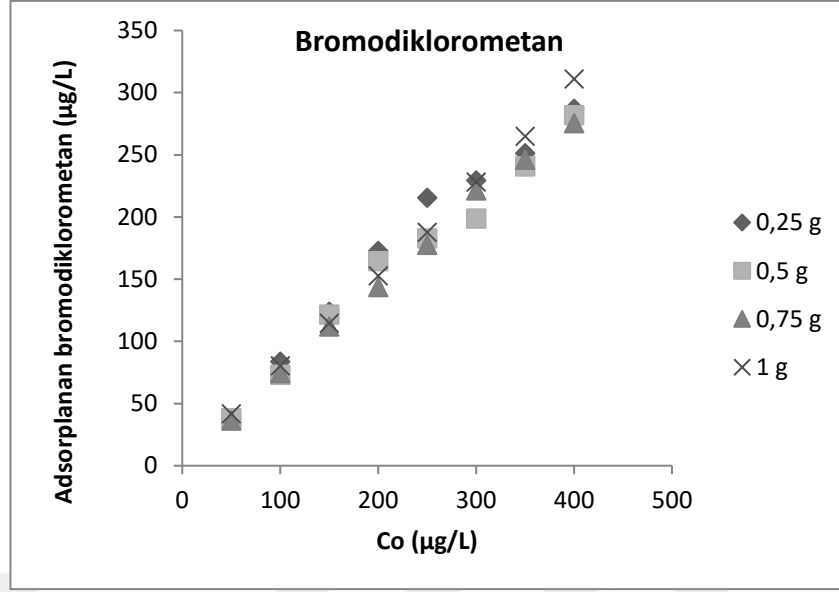
Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon etkisi 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlar için her bir küttelede, pH' da ve sıcaklıkta çalışıldı. Konsantrasyon 50 $\mu\text{g/L}$ ' den 400 $\mu\text{g/L}$ ' ye arttıkça adsorpsiyonların arttığı gözlemlendi. 50-400 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlar için çeşitli reçine kütlelerinde, pH'larda ve sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon sonuçları sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.

3.3. Adsorpsiyon üzerine reçine kütlesinin etkisi

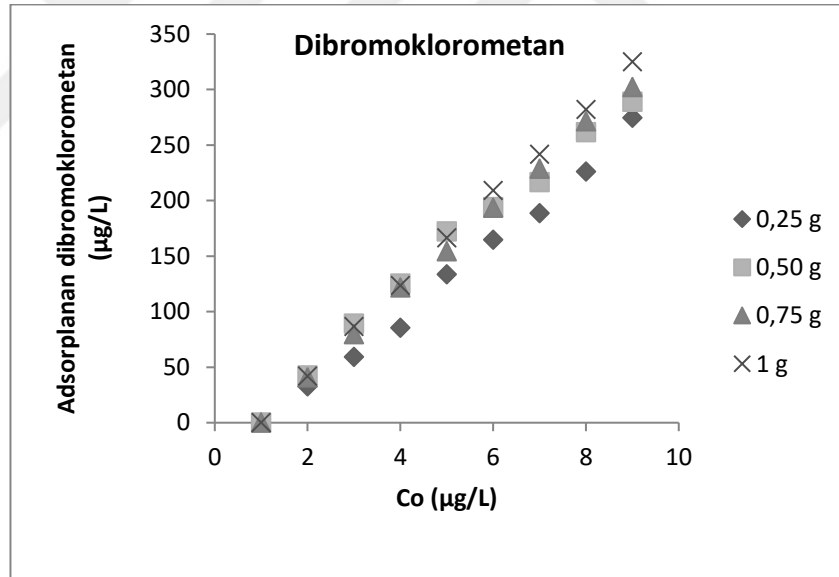
Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonu 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 $\mu\text{g/L}$ ' lik konsantrasyonlar için 22 °C'de ve pH=8,25'de 100 mL çözelti hacmi ile 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0 gram reçine kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla Şekil 3.3-Şekil 3.11'de verilmiştir.



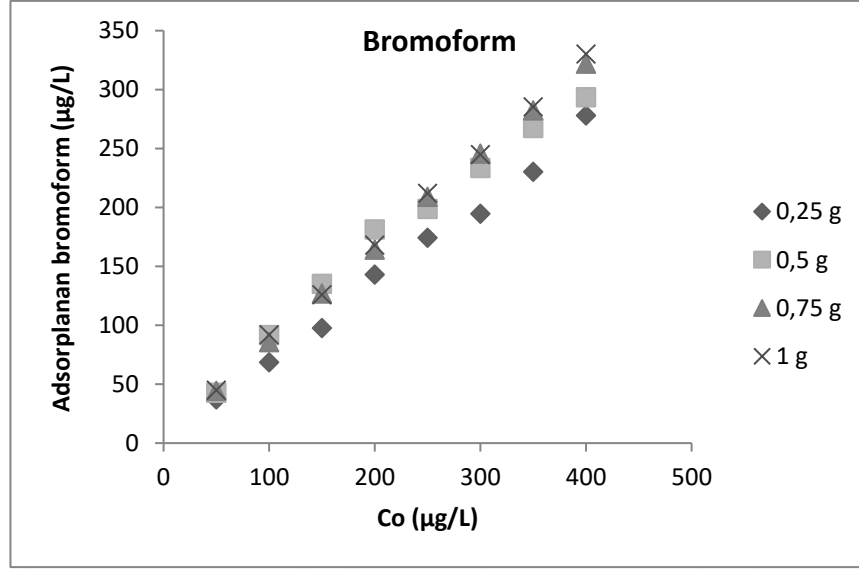
Şekil 3.3. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından kloroformun adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi



Şekil 3.4. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromodiklorometanın adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi



Şekil 3.5. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından dibromoklorometanın adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi



Şekil 3.6. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromoformun adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi

Şekil 3.3-Şekil 3.6' da görüldüğü gibi tüm THM'ler için 0,25 g' dan 1 g'a artan reçine kütlesi ile adsorplanan THM konsantrasyonlarında artışlar gözlenmiştir. 150.dakikadaki adsorplanan maksimum THM konsantrasyonları sırasıyla 50 µg/L ve 400 µg/L arasında başlangıç konsantrasyonları için aşağıdaki gibi bulunmuştur.

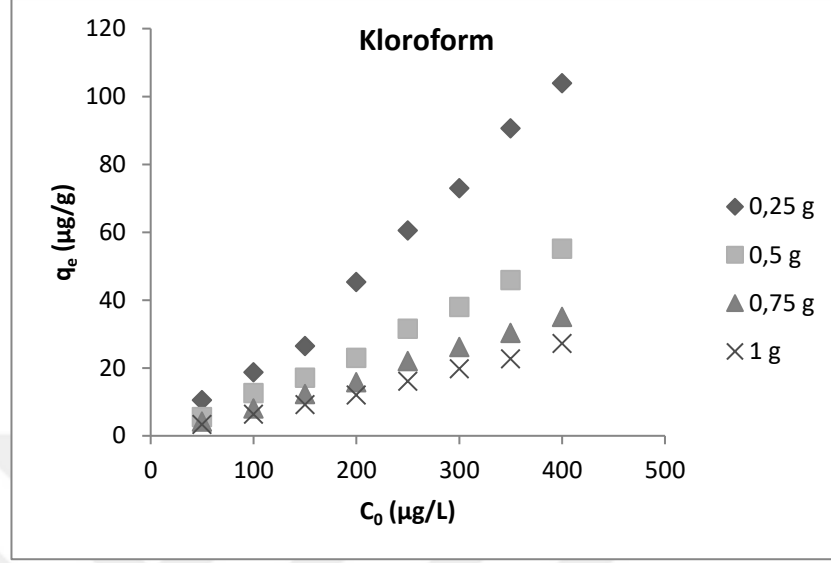
Kloroform adsorpsiyonu 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 26,42-259,80 µg/L, 27,40-61,57 µg/L, 31,80-263,07 µg/L ve 33,47-271,82 µg/L aralığında düzenli artışlar şeklinde bulunmuştur.

Bromodiklorometan adsorpsiyonu 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 37,84-287,02 µg/L, 37,99-281,84 µg/L, 36,13-275,45 µg/L ve 41,64-310,91 µg/L aralığında düzenli artışlar şeklinde bulunmuştur.

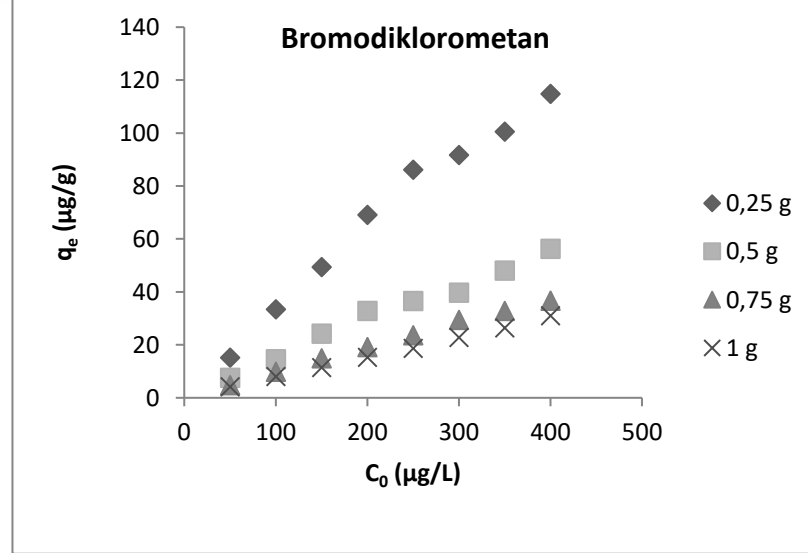
Dibromoklorometan adsorpsiyonu 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 32,54-274,55 µg/L, 42,48-288,89 µg/L, 40,755-302,24 µg/L ve 41,88-324,99 µg/L aralığında düzenli artışlar şeklinde bulunmuştur.

Bromoformun adsorpsiyonu 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 37,12-277,91 µg/L, 42,79-293,39 µg/L, 44,46-321,93 µg/L ve 44,96-330,19 µg/L aralığında düzenli artışlar şeklinde bulunmuştur.

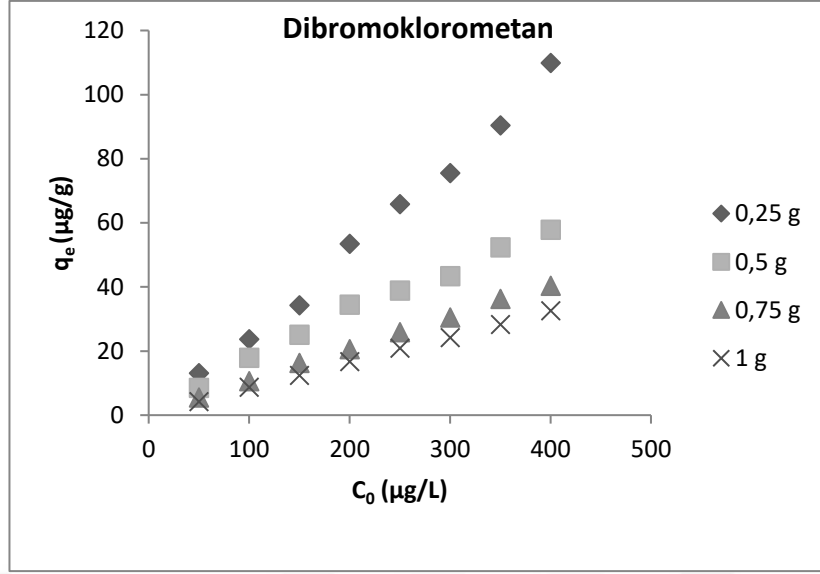
Diğer taraftan farklı kütleler için reçinenin gramı başına adsorplanan THM miktarları (reçinenin adsorpsiyon kapasiteleri) aşağıda Şekil 3.7-Şekil 3.10'da grafik edilmiştir.



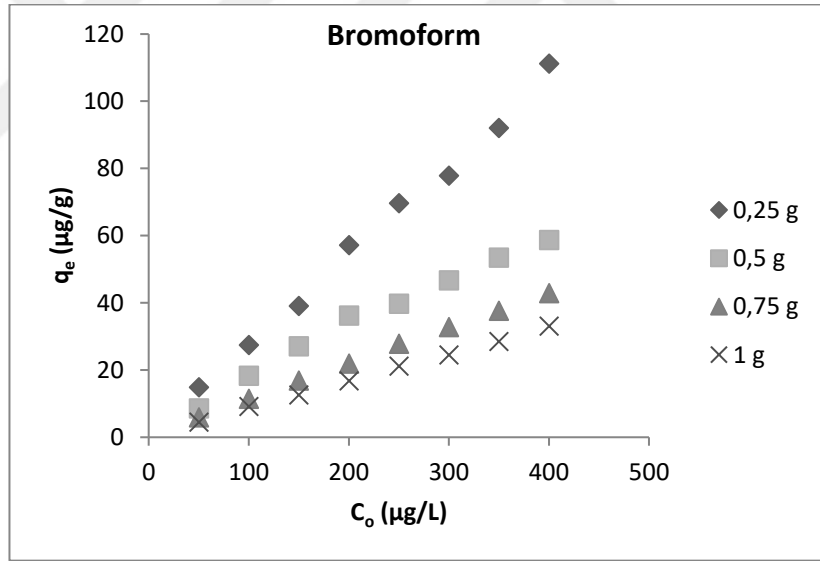
Şekil 3.7. Farklı reçine kütlelerinde kloroformun adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri



Şekil 3.8. Farklı reçine kütlelerinde bromodiklorometanın adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri



Şekil 3.9. Farklı reçine kütlelerinde dibromoklorometanın adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri



Şekil 3.10. Farklı reçine kütlelerinde bromoform'un adsorpsiyonu için amberlite IRA-743 reçinesinin kapasite değerleri

Şekil 3.7 - Şekil 3.10'a dikkat edilirse tüm THM' ler için daha düşük reçine kütlelerinde kapasite değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

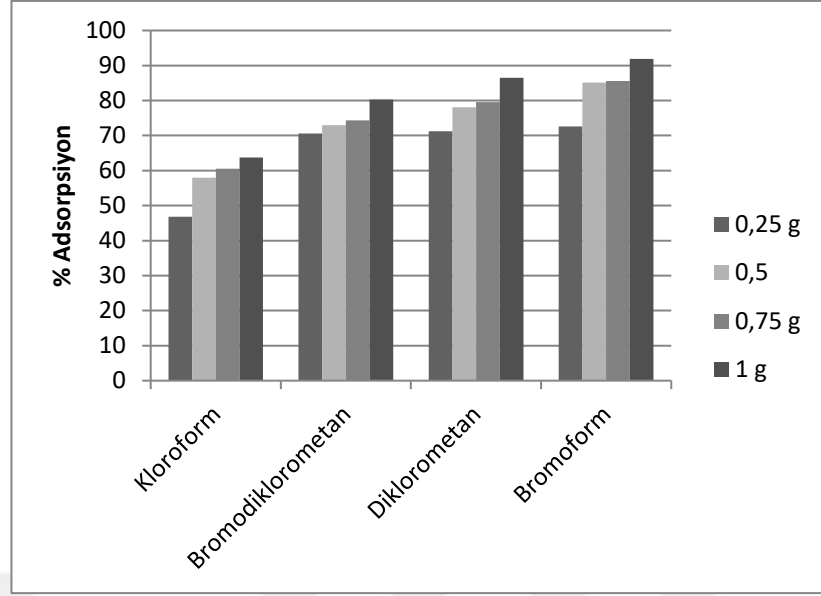
Kloroform adsorpsiyonunun 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 10,54 - 103,92 µg/g, 5,49-55,11 µg/g, 4,24-35,07 µg/g ve 3,34-27,18 µg/g aralığında olduğu bulunmuştur.

Bromodiklorometan adsorpsiyonunun 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 11,13-104,81 µg/g, 7,59-56,36 µg/g, 4,81-36,27 µg/g ve 4,16-31,09 µg/g aralığında olduğu bulunmuştur.

Dibromoklorometan adsorpsiyonunun 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 13,02 -109,82 µg/g, 8,49-57,76 µg/g, 5,43-40,29 µg/g ve 4,18-32,49 µg/g aralığında olduğu bulunmuştur.

Dibromoklorometan adsorpsiyonu 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine için sırasıyla 14,84 -111,16 µg/g, 8,55-58,67 µg/g, 5,92-42,92 µg/g ve 4,49-33,02 µg/g aralığında olduğu bulunmuştur.

Bu durum şu şekilde açıklanabilir. Reçine kapasitesi aynı zamanda birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Birim adsorpsiyon, mg olarak adsorplanan adsorbat miktarların kullanılan gram adsorbent miktarına oranlanması ile bulunur. Dolayısıyla adsorplanan miktarlar daha az miktardaki kütle değerlerine bölündüğünde kapasite değerleri daha yüksek çıkar. Bu durumu adsorpsiyon yönünden açıklayacak olursak, yüksek adsorbent kütlelerinde daha fazla partikül bulunacağı için adsorbat molekülleri, adsorbent yüzeyinde fazlaca bulunan aktif bölgelere yayılacak yani daha geniş yüzeyde adsorplanma olacak ve birim adsorpsiyon daha düşük olacaktır. Fakat % adsorpsiyon ise artan kütle ile daha da artacaktır. Bu durum Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil. 3.11. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin % adsorpsiyonu üzerine reçine kütlesinin etkisi

Şekil 3.11, 22 °C'de 100 µg/L THM çözeltileri için 1 g reçine kullanılarak elde edilmiş % adsorpsiyon değerlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi reçinenin kütlesi arttıkça THM'lerin % adsorpsiyonu artmıştır.

Kloroform adsorpsiyonu için 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine tarafından elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 46,86, % 57,94, % 60,52 ve % 63,74 olarak bulunmuştur.

Bromodiklorometan adsorpsiyonu için 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine tarafından elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 70,60, % 72,99, % 74,35 ve % 80,27 olarak bulunmuştur.

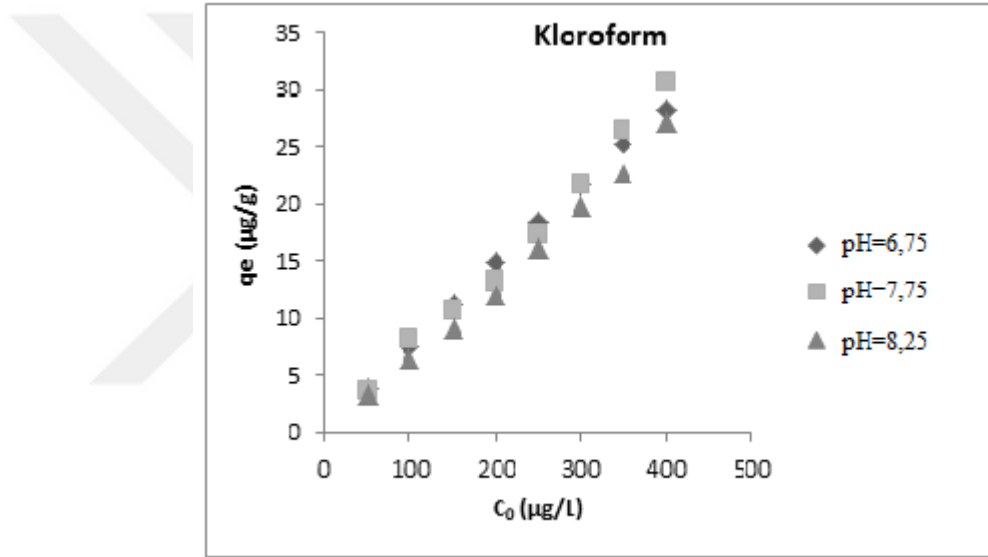
Dibromoloklorometan adsorpsiyonu için 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine tarafından elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 71,20, % 78,05, % 79,56 ve % 86,45 olarak bulunmuştur.

Bromoform adsorpsiyonu için 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g ve 1 g reçine tarafından elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 73,0, % 85,16, % 85,56 ve % 91,84 olarak

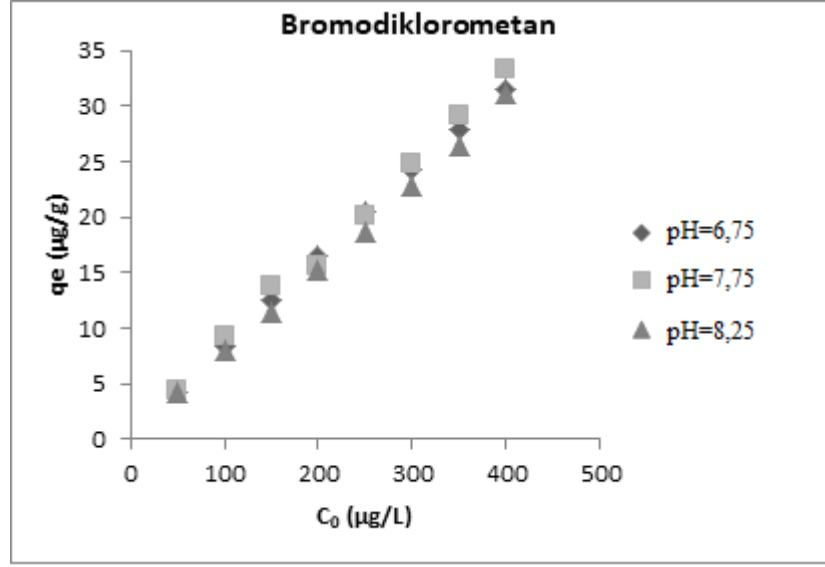
bulunmuştur. Diğer taraftan THM'lerin % adsorpsiyonu, bromoform > dibromoklorometan > bromodiklorometan > kloroform düzeninde artmıştır.

3.4. Adsorpsiyon üzerine çözelti pH'ının etkisi

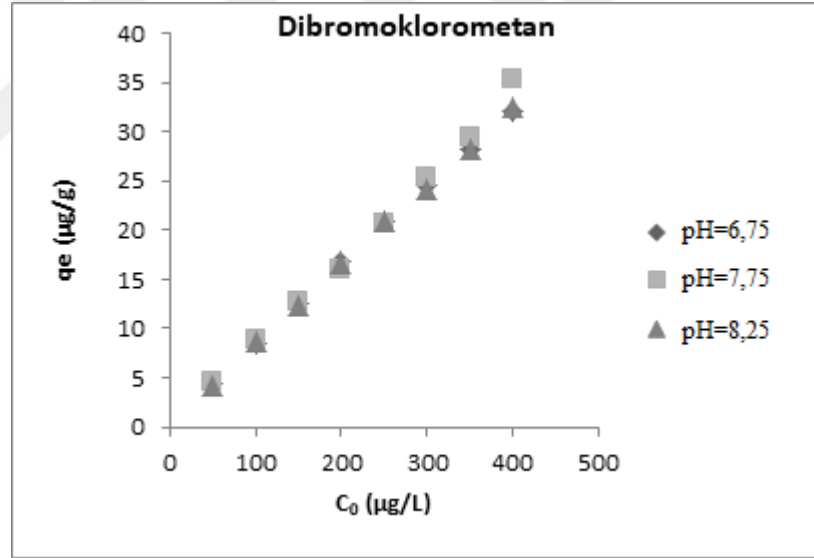
Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonu 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 µg/L'lik konsantrasyonlar için 22 °C' de 100 mL çözelti hacmi ile pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25'de çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla Şekil 3.12-Şekil 3.15'da verilmiştir.



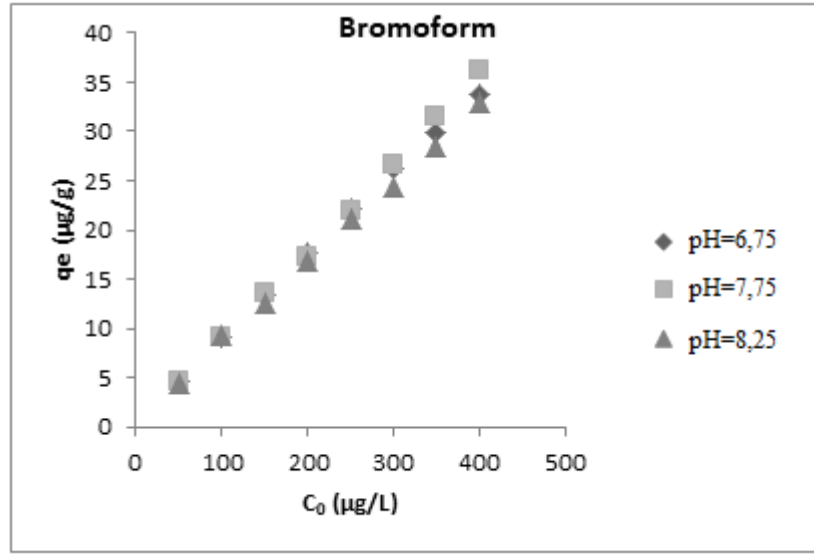
Şekil 3.12. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından kloroformun adsorpsiyonu üzerine pH'ının etkisi



Şekil 3.13. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromodiklorometanın adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisi



Şekil 3.14. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından dibromoklorometanın adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisi



Şekil 3.15. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromoformun adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisi

Şekil 3.12-Şekil 3.15' deki grafiklerde sırasıyla kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon üzerine çözelti pH'larının etkisi sırasıyla pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25'de araştırılmıştır. Şekil 3.12-Şekil 3.15' deki grafiklere dikkat edilirse tüm pH'lar da 50 µg/L' den 400 µg/L' ye artan başlangıç THM konsantrasyonları için adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Bu artışların pH değişimleri ile birbirlerine yakın olduğu bulunmuştur. Örneğin, pH=6,75'de kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun 50 ve 400 µg/L konsantrasyonları için adsorplanan maksimum değerleri (reçinenin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri) sırasıyla 3,824-28,248 µg/g, 4,305-31,522 µg/g, 4,422-32,002 µg/g ve 4,564-33,675 µg/g olarak bulunmuştur.

pH=7,75'te kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun 50 ve 400 µg/L konsantrasyonları için reçinenin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,661-30,701 µg/g, 4,40-33,314 µg/g, 4,500-35,344 µg/g ve 4,714-36,6161 µg/g olarak bulunmuştur.

pH=8,25’de kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun 50 ve 400 µg/L konsantrasyonları için reçinenin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,347-27,182 µg/g, 4,164-31,091 µg/g, 4,188-32,499 µg/g ve 4,496-33,019 µg/g olarak bulunmuştur. Bu değerlerden de görüldüğü gibi reçinenin THM’lerin adsorpsiyon kapasitesinin değişen pH değerleri ile birbirlerine yakın olduğu aşıkardır.

Diğer taraftan, 50-400 µg/L aralığındaki başlangıç THM konsantrasyonları için % adsorpsiyon değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

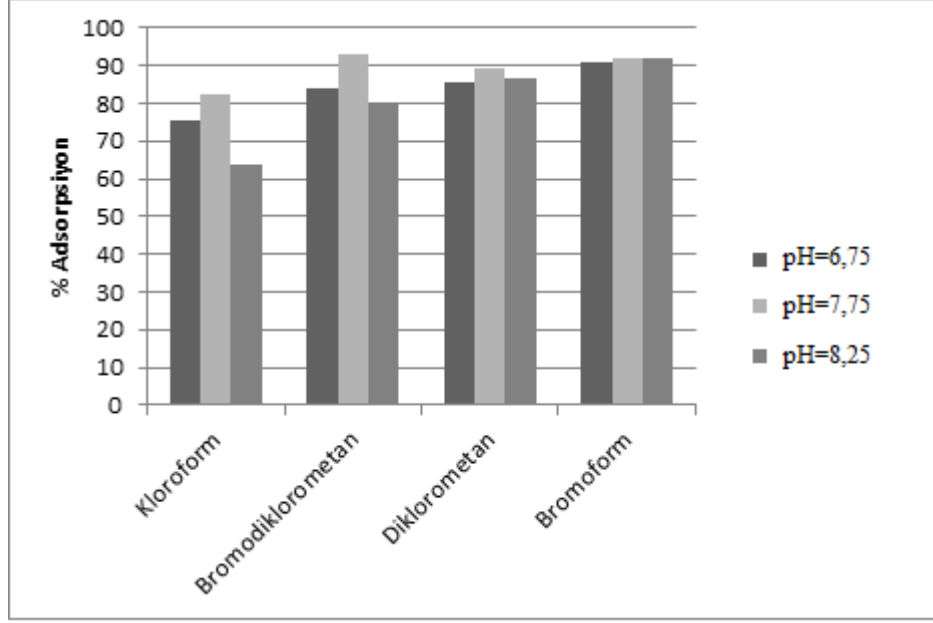
Kloroform için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25’de elde edilen % adsorpsiyonlar sırasıyla % 70,61-76,49, % 66,48-82,18 ve % 60,39-68,95 olarak bulunmuştur.

Bromodiklorometan için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25’de elde edilen % adsorpsiyonlar sırasıyla % 78,80-86,10, % 77,94-93,16 ve % 81,24-88,81 olarak bulunmuştur.

Dibromoklorometan için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25’de elde edilen % adsorpsiyonlar sırasıyla % 80-88,44, % 79,76-90 ve % 75,70-83,29 olarak bulunmuştur.

Bromoform için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25’de elde edilen % adsorpsiyonlar sırasıyla % 84,14-91,28, % 85,94-94,28 ve % 81,52-89,93 olarak bulunmuştur.

Diğer taraftan % adsorpsiyonların başlangıç pH değerleri ile değişimleri Şekil 3.16’da gösterilmiştir. Şekil 3.16, 22 °C’ de 100 µg/L THM çözeltileri için 1 g reçine kullanılarak farklı pH’ larda elde edilmiştir.



Şekil 3.16. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin % adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi, kloroform adsorpsiyonu için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25'te elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 75,40, % 82,18 ve % 63,74 olarak bulunmuştur.

Bromodiklorometan adsorpsiyonu için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25'te elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 84,18, % 93,16 ve % 86,45 olarak bulunmuştur.

Dibromoklorometan adsorpsiyonu için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25'te elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 85,27, % 89,48 ve % 86,45 olarak bulunmuştur.

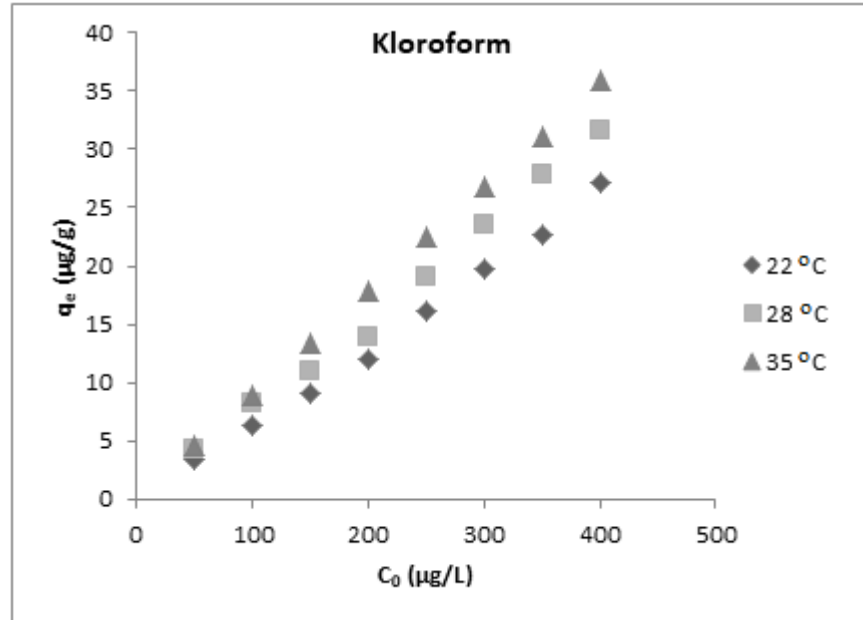
Bromoform adsorpsiyonu için pH=6,75, pH=7,75 ve pH=8,25'te elde edilen % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 90,68, % 91,96 ve % 91,84 olarak bulunmuştur.

Bu değerlere dikkat edilirse en yüksek adsorpsiyon pH=7,75'te meydana gelmiştir. Kloroform ve bromodiklorometan için % adsorpsiyon pH ile önemli ölçüde değişirken, dibromoklorometan ve bromoform için % adsorpsiyon pH ile pek değişim göstermemiştir.

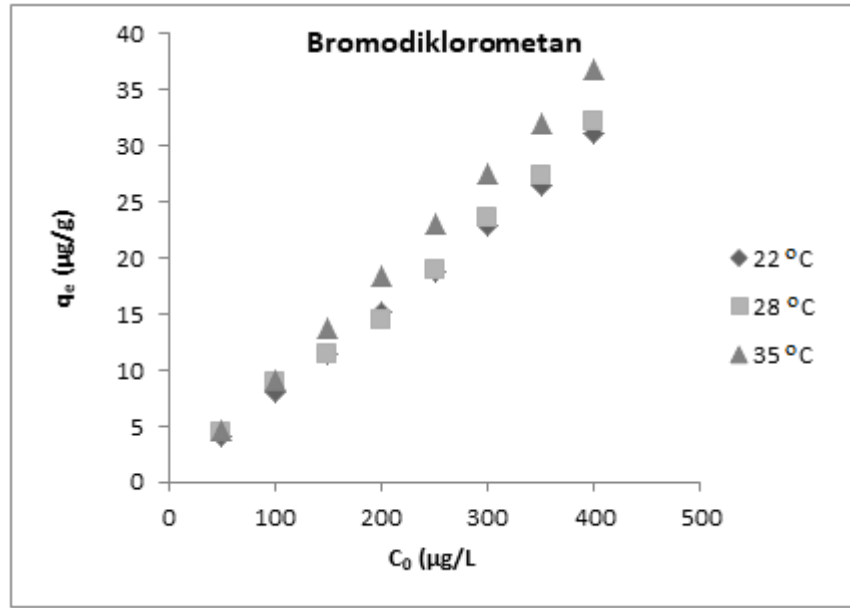
Diğer taraftan adsorpsiyonun pH=6,75 ve pH=8,25 için bromoform > dibromoklorometan > bromodiklorometan > kloroform sırasında arttığı gözlenmiştir. pH=7,75 için ise adsorpsiyonun bromodiklorometan hariç (en yüksek adsorpsiyon bromodiklorometan için elde edilmiştir) bromoform > dibromoklorometan > kloroform sırasında arttığı görülmüştür. pH ile adsorpsiyonda meydana gelen bu değişimler şöyle açıklanabilir. pH hem adsorbent yüzeyini hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkilemektedir. pH=7,75'in altında H⁺ iyonları, üstünde ise OH⁻ iyonları daha fazlaca bulunmakta ve THM'lerin yüzeye adsorpsiyonunu muhtelen engellemekte ve bu nedenle adsorpsiyon daha az olmaktadır, yani en fazla adsorpsiyon pH=7,75'te gözlenmektedir.

3.5. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi

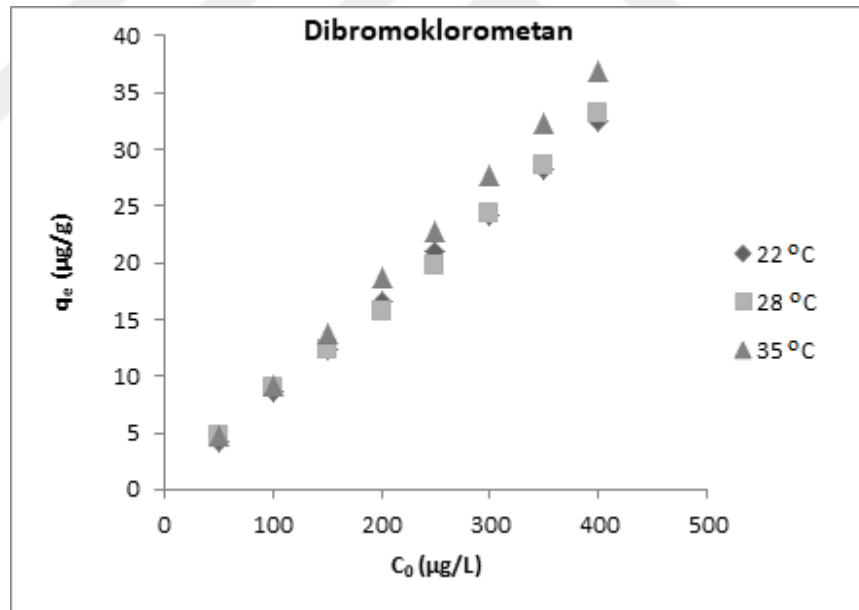
Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonu 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 µg/L' lik konsantrasyonlar için pH=8,25'de 100 mL çözelti hacmi ve 1 g reçine ile 22 °C, 28 °C ve 35 °C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla Şekil 3.17-Şekil 3.20'de verilmiştir.



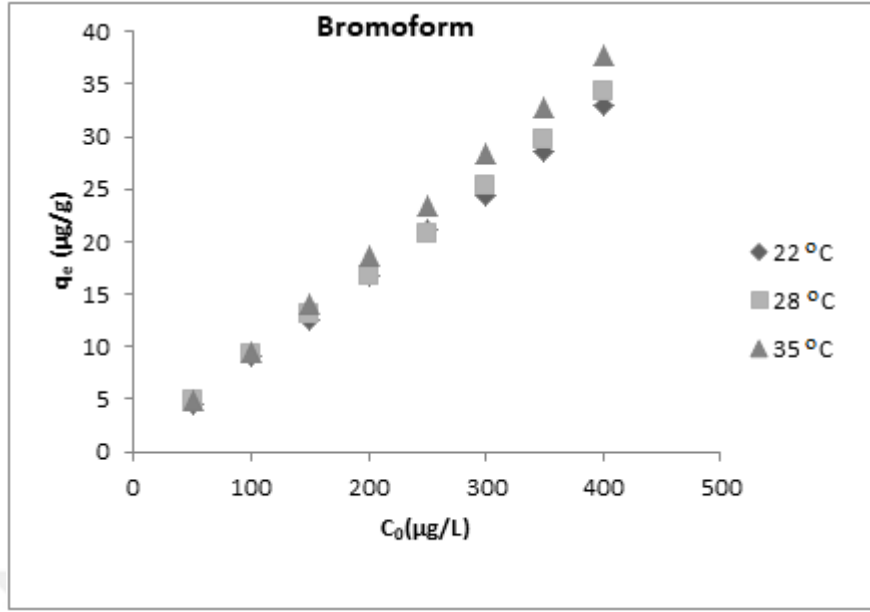
Şekil 3.17. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından kloroformun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 3.18. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromodiklorometanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 3.19. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından dibromoklorometanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 3.20. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından bromoformun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 3.17-Şekil 3.20' deki grafiklerde sırasıyla kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Şekil 3.17-Şekil 3.20' daki grafiklere dikkat edilirse tüm sıcaklıklarda 50 µg/L' den 400 µg/L'ye artan başlangıç THM konsantrasyonları için adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Örneğin, kloroformun 50 ve 400 µg/L başlangıç konsantrasyonları için 22 °C, 28 °C ve 35 °C'de adsorplanan maksimum değerleri (reçinenin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri) sırasıyla 3,47-27,18 µg/g, 4,27-31,65 µg/g ve 4,55-35,88 µg/g olarak bulunmuştur.

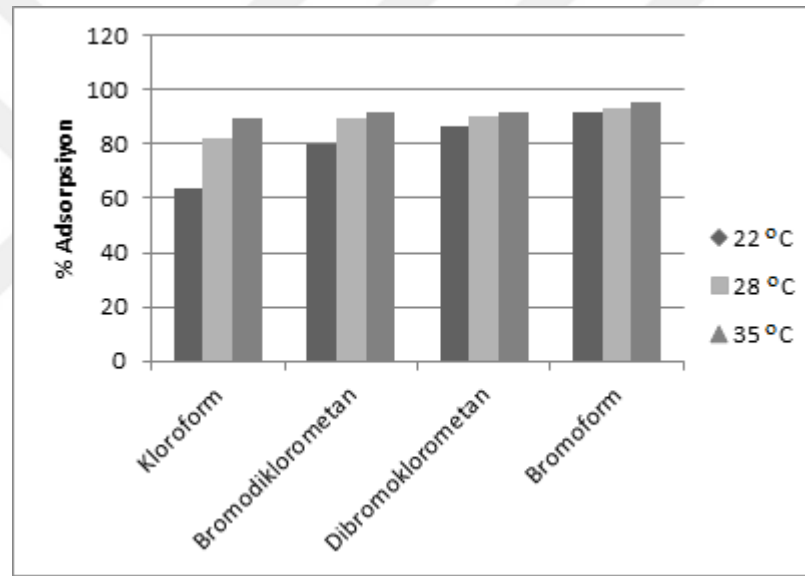
Bromodiklorometanın 50 ve 400 µg/L başlangıç konsantrasyonları için 22 °C, 28 °C ve 35 °C'de adsorplanan maksimum değerleri (reçinenin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri) sırasıyla 4,16-31,09 µg/g, 4,52-32,10µg/g ve 4,65-36,84 µg/g olarak bulunmuştur.

Dibromoklorometanın 50 ve 400 µg/L başlangıç konsantrasyonları için 22 °C, 28 °C ve 35 °C'de adsorplanan maksimum değerleri (reçinenin deneysel adsorpsiyon

kapasiteleri) sırasıyla 4,18-32,49 µg/g, 4,71-33,13µg/g ve 4,68-36,93 µg/g olarak bulunmuştur.

Bromoformun 50 ve 400 µg/L başlangıç konsantrasyonları için 22 °C, 28 °C ve 35 °C’de adsorplanan maksimum değerleri (reçinenin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri) sırasıyla 4,49-33,02 µg/g, 4,83-34,40 µg/g ve 4,78-37,69 µg/g olarak bulunmuştur.

Diğer taraftan THM’lerin % adsorpsiyonlarının sıcaklık ile değişimleri Şekil 3.21’de gösterilmiştir. Şekil 3.21, pH=8,25’de 100 µg/L THM çözeltileri için 1 g reçine kullanılarak farklı sıcaklıklar için elde edilmiştir.



Şekil. 3.21. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM’lerin % adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 3.21’den görüldüğü gibi tüm THM’lerin % adsorpsiyonu, artan sıcaklıkla bir artış göstermiştir. Kloroformun % adsorpsiyonu 22 °C, 28 °C ve 35 °C’de sırasıyla % 63,74, % 82,39 ve % 89,21 olarak bulunmuştur.

Bromodiklorometanın % adsorpsiyonu 22 °C, 28 °C ve 35 °C’de sırasıyla % 80,27, % 89,60 ve % 91,58 olarak bulunmuştur.

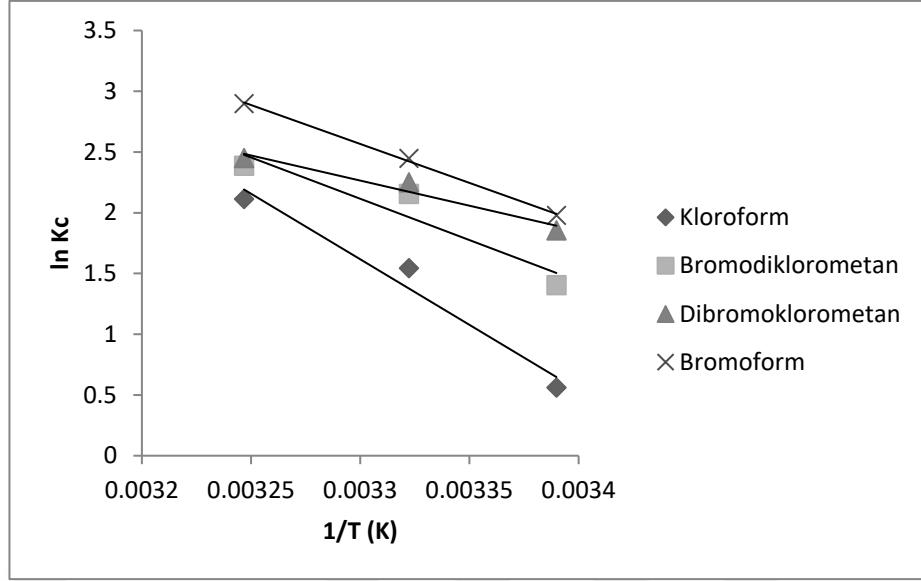
Dibromoklorometanın % adsorpsiyonu 22 °C, 28 °C ve 35 °C’de sırasıyla % 86,45, % 90,45 ve % 92,05 olarak bulunmuştur.

Bromoformun % adsorpsiyonu 22 °C, 28 °C ve 35 °C’de sırasıyla % 91,84, % 93,03 ve % 95,36 olarak bulunmuştur. Diğer taraftan adsorpsiyonun tüm sıcaklıklar için, bromoform > dibromoklorometan > bromodiklorometan > kloroform sırasında arttığı gözlenmiştir. Bu durum sıcaklığın adsorpsiyonun lehinde olduğunu yani endotermik olarak meydana geldiğini göstermektedir. Sıcaklıkla adsorpsiyonun artmasının nedeni, yüksek sıcaklıkta THM moleküllerinin daha hızlı hareket ederek reçine yüzeyinde daha fazla etkileşimde bulunmasına ve dolayısıyla daha fazla adsorpsiyona neden olmasına atfedilebilir.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini daha iyi anlamak için adsorpsiyonun termodinamik incelemeleri de gerçekleştirilmiştir.

3.6. Adsorpsiyonun termodinamik incelemeleri

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini daha iyi anlamak için termodinamik incelemeler eşitlik 8-10 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 8’den adsorpsiyon denge sabiti (K_c), eşitlik 9’dan adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), eşitlik 10’daki Van’t Hoff eşitliğinden adsorpsiyona ait standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmıştır. Eşitlik 10’a göre çizilen Van’t Hoff grafiği aşağıda Şekil 3.22’de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. THM'lerin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği

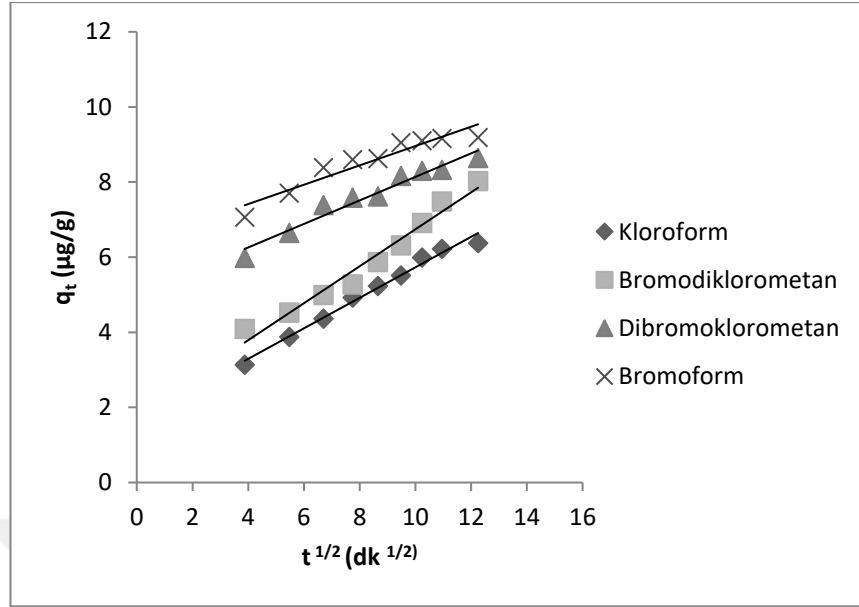
Van't Hoff grafiklerinin eğiminden ΔH° ve kesişiminden ΔS° değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen tüm termodinamik sabitler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi tüm THM'ler için adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerji değişimleri, yani ΔG° değerleri negatif olarak bulunmuştur. Bu negatif değerler adsorpsiyonun spontan yani istemli olarak meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca sıcaklık 22 °C'den 35 °C'ye yükseldiğinde ΔG° değerlerinin tüm THM'ler için daha da azaldığı görülmektedir. Bu durum artan sıcaklığın spontan eğilimin lehinde olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon entalpilerine ait ΔH° değerleri de pozitif olarak bulunmuş olup endotermik bir adsorpsiyona işaret etmektedir. ΔH° değerlerinin Kloroform, Bromodiklorometan, Dibromoklorometan ve Bromoform için sırasıyla 89,708 kJ/mol, 56,536 kJ/mol, 34,395 kJ/mol, 53.281 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar THM moleküllerinin reçine üzerine adsorpsiyonunun muhtemelen kimyasal bir aktivasyon sonucu meydana geldiğine işaret etmektedir. Tüm THM'lerin adsorpsiyonu için standart serbest entropi değişimi yani ΔS° değerlerinin pozitif olması reçine yüzeyinde adsorpsiyonun rastgele meydana geldiğine işaret etmektedir (Lu ve ark., 2006).

Çizelge 3.1. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

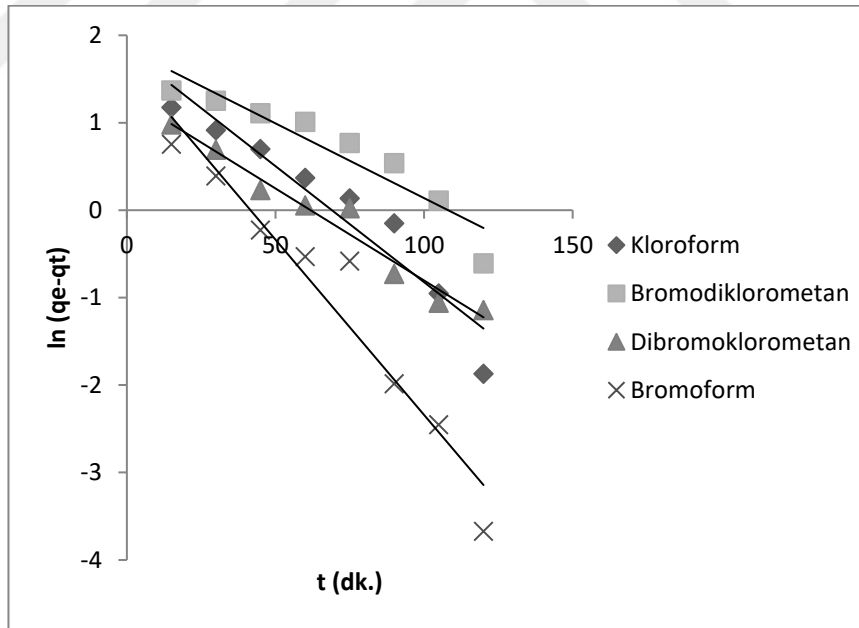
Kloroform				
T	K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
22 °C	1,75	-1,372	89,708	309,47
28 °C	4,68	-3,862		
35 °C	8,27	-5,409,		
Bromodiklorometan				
T	K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
22 °C	4,07	-3,442	56,536	204,10
28 °C	8,62	-5,391		
35 °C	10,88	-6,112		
Dibromoklorometan				
T	K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
22 °C	6,38	-4,545	34,395	132,33
28 °C	9,47	-5,625		
35 °C	11,58	-6,271		
Bromoform				
T	K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
22 °C	7,23	-4,851	53,281	197,16
28 °C	11,55	-6,122		
35 °C	18,11	-7,417		

3.7. Adsorpsiyonun kinetik incelemeleri

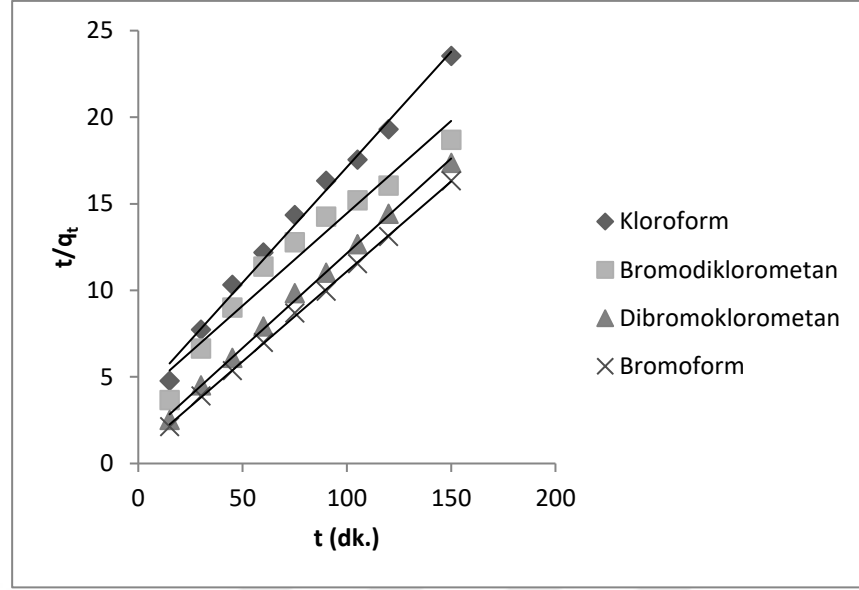
Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonunun kinetiği, 22 °C ve pH=8,25'de 1 g reçine ve 100 µg/L THM konsanrasyonlarını kullanarak 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150.dakikalarda çalışılmıştır. Kinetik incelemeler eşitlik 5-7 de verilen partikül içi difüzyon, yalancı birinci dereceden kinetik ve yalancı ikinci derecen kinetik modellere göre incelendi. Bu modellere göre elde edilen kinetik grafikler Şekil 23-Şekil 25'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun partikülü difüzyon kinetiği



Şekil 3.24. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun yalnızca birinci dereceden kinetiği



Şekil 3.25. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği

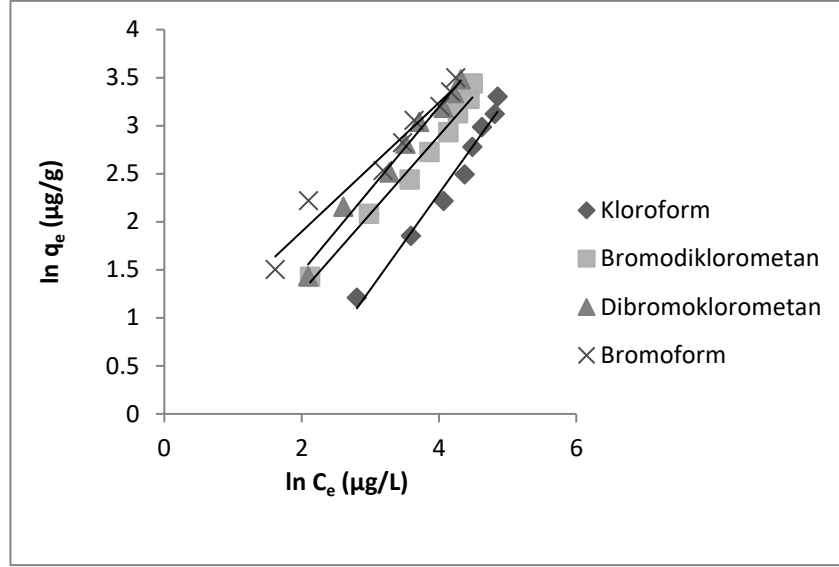
Çizelge 3.2' deki kinetik parametreler, Şekil 23-Şekil 25'deki kinetik grafiklerin lineer regresyon analizinden hesaplanmıştır. Kinetik parametrelere dikkat edilirse THM'ler için korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinin en yüksek 0,9569-0,9999 arasında yalancı ikinci dereceden kinetik model için elde edildiği görülmektedir. Ayrıca bu modelden elde edilen teorik q_e değerleri, deneysel q_e değerlerine yakın çıkmıştır. Bu nedenle adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Benzer bir sonuç, sıfır değerlikli demir/aktif karbon nanokompozit (NZVI/AC), aktif karbon (AC) ve sıfır değerlikli demir nano (NZVI) partikül üzerine THM'lerin adsorpsiyonu için de elde edilmiştir (Xiao ve ark., 2015). Yalancı birinci dereceden kinetik modelden elde edilen R^2 değerlerinin daha düşük olması ve teorik q_e değerlerinin de deneysel q_e değerlerine pek yakın olmaması nedeniyle yalancı birinci dereceden kinetik modele uyum olmadığı söylenebilir (Dağdelen ve ark., 2014). Ayrıca, partikülüçi difüzyon modele göre çizilen grafiklerden görüldüğü üzere adsorpsiyonun bulk fazdan adsorbent yüzeyine diffüzlendiği (yani external adsorption) görülmektedir (Alhujaily ve ark., 2018; Adegoke ve Bello, 2015). R^2 değerlerinin ise 0,9020-0,9862 arasında olduğu elde edilmiştir.

Çizelge 3.2. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

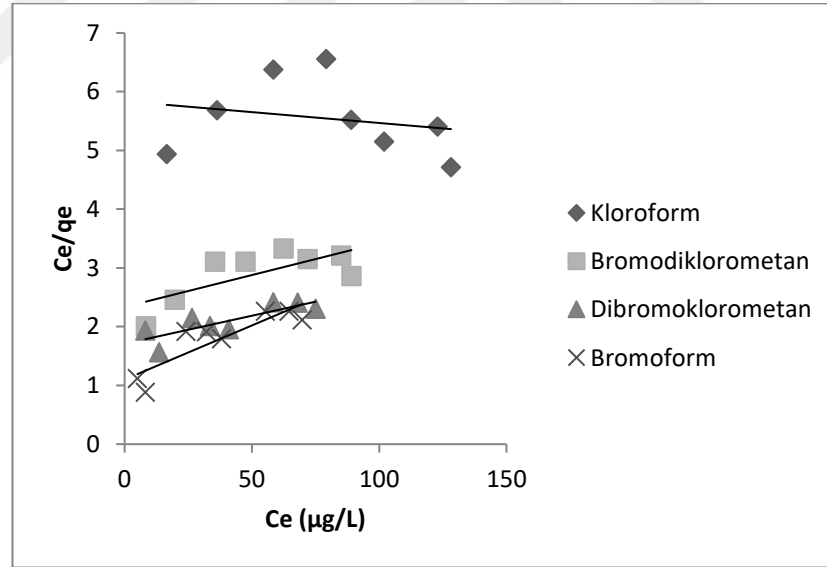
Partikülüci difüzyon medeli				
	k_{id}	C	R^2	q_e (deneysel)
Kloroform	0,4061	1,668	0,9862	6,374
Bromodiklorometan	0,4921	1,821	0,9685	8,027
Dibromoklorometan	0,3131	5,006	0,9555	8,645
Bromoform	0,2576	6,381	0,9020	9,184
Yalancı birinci dereceden kinetik				
	q_e	k_1	R^2	q_e (deneysel)
Kloroform	6,235	0,0265	0,9144	6,374
Bromodiklorometan	6,342	0,0171	0,8866	8,027
Dibromoklorometan	3,672	0,0210	0,9646	8,645
Bromoform	5,302	0,0401	0,9371	9,184
Yalancı ikinci dereceden kinetik				
	q_e	k_2	R^2	q_e (deneysel)
Kloroform	7,496	0,0296	0,9913	6,374
Bromodiklorometan	9,372	0,0207	0,9569	8,027
Dibromoklorometan	9,140	0,0599	0,9979	8,645
Bromoform	9,718	0,0675	0,9995	9,184

3.8. Adsorpsiyonun izoterm incelemeleri

Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonunun izotermi, 22 °C'de ve pH=8,25'de 1 g reçine kullanılarak ve 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 µg/L konsantrasyonlar için çalışılmıştır. Adsorpsiyon dengesinin olduğu 150.dakikada elde edilen değerler, en yaygın olarak kullanılan Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine göre irdelenmiştir. Elde edilen değerlerden çizilen Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.26. ve Şekil 3.27'de gösterilmiştir.



Şekil 3.26. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM' lerin adsorpsiyonun Freundlich izotermleri



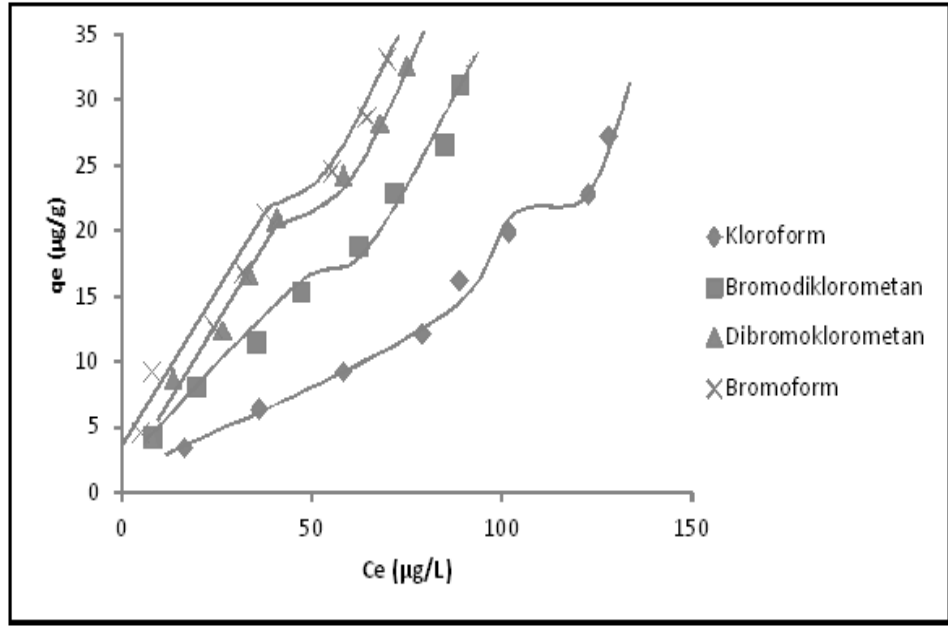
Şekil 3.27. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM' lerin adsorpsiyonun Langmuir izotermleri

Freundlich ve Langmuir izotermlerinin lineer regresyon analizinden hesaplanan izoterm parametreleri Çizelge 3.3' te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonuna ait izoterm parametreler

Freundlich, $\ln q_e = \ln k + 1/n \ln C_e$			Langmuir, $C_e/q_e = 1/Q_0b + C_e/q_0$			
	n	k	R ²	Q ₀	b	R ²
Klorofom	1,001	5,491	0,9733	-27,027	-0,215	0,0512
Bromodiklorometan	1,228	1,432	0,9857	91,743	0,0254	0,5115
Dibromoklorometan	1,161	1,280	0,9813	105,263	0,0162	0,6714
Bromoform	1,490	1,740	0,9590	54,347	0,0202	0,7727

Şekillere ve çizelge 3.3'teki değerlere dikkat edilirse, Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin adsorpsiyonun yüksek korelasyon katsayıları ile ($R^2 = 0,9590-0,9857$ arasında) Freundlich izoterm modeline uyduğu, düşük korelasyon değerleri ile ($R^2 = 0,0515-0,7727$ arasında) Langmuir'e uymadığı görülmektedir. Şekil 3.27'deki Langmuir izoremlerinin de doğrusallıktan oldukça uzak olduğu ve uyumsuz oldukları açıkça görülmektedir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması, THM moleküllerinin heterojen yüzeyde rastgele adsorplandığına işaret eder. Benzer bir sonuç zirai bir atık olan odundan elde edilen aktif karbon üzerine THM adsorpsiyonu için de elde edilmiştir (El-Demerdash FM ve ark., 2015). Ayrıca adsorpsiyonun multilayer formda meydana geldiği söylenebilir. Bu durum Şekil 3.28' de gösterilen orijinal adsorpsiyon izotermi ile teyit edilmiştir.

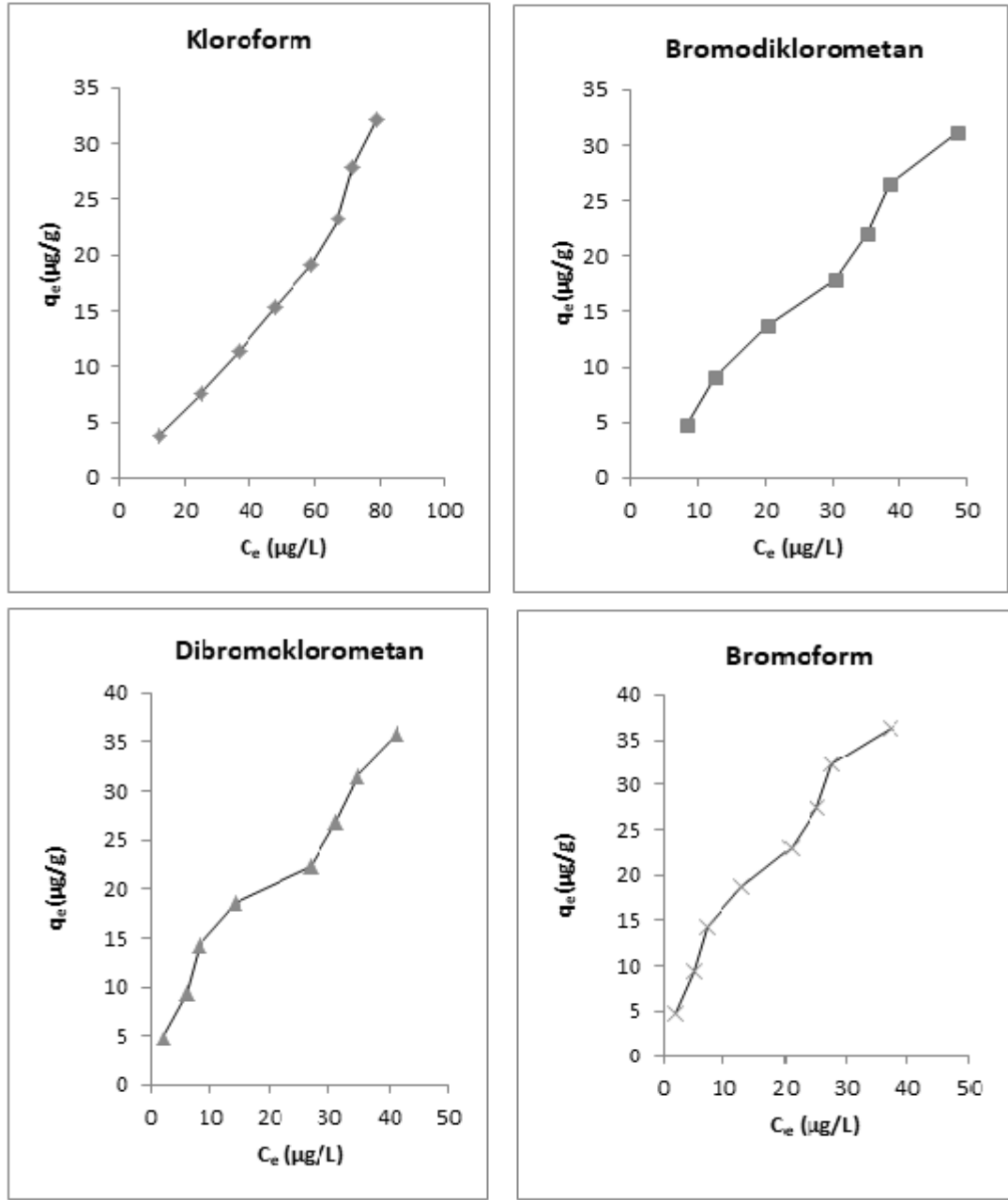


Şekil 3.28. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin orijinal adsorpsiyon izotermeleri

Orijinal adsorpsiyon izotermeleri; denge anında adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonuna (C_e) karşı adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı (q_e)nın grafiği olarak ifade edilir.

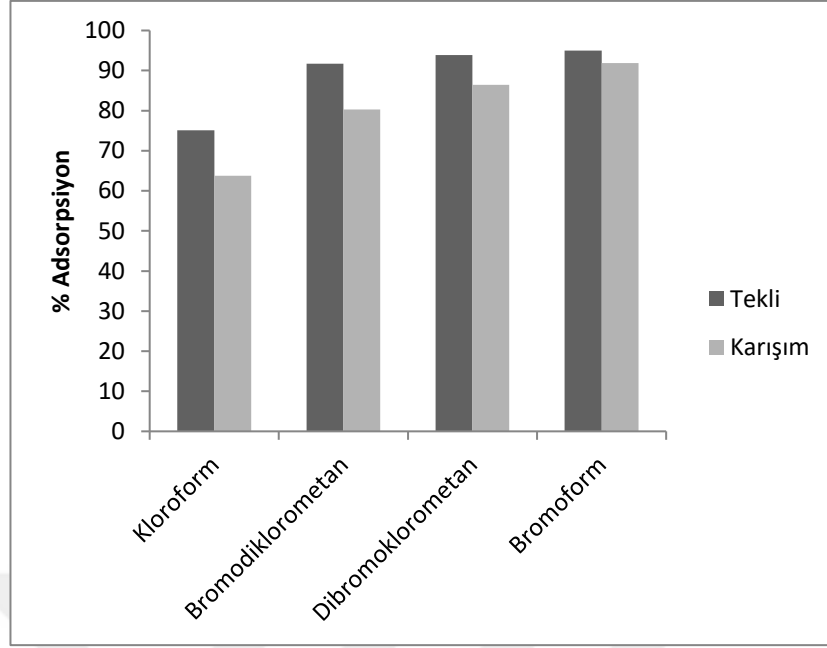
Orijinal adsorpsiyon izotermeleri 22 °C'de ve pH=8,25'de 1 g reçine kullanılarak ve 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlar için elde edilmiştir.

Ayrıca tekli sistemde de orijinal adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiştir ve Şekil 3.29'te gösterilmiştir.



Şekil 3.29. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM'lerin tekli sistemde orijinal adsorpsiyon izotermi.

Diğer taraftan tekli sistemde THM'lerin maksimum % adsorpsiyon değerleri karışımdaki değerlerden daha yüksek bulunmuştur. 100 $\mu\text{g/L}$ 'lik THM konsntrasyonları için tekli ve karışımdaki maksimum % adsorpsiyon değerleri aşağıda Şekil 3.30'de gösterilmiştir.

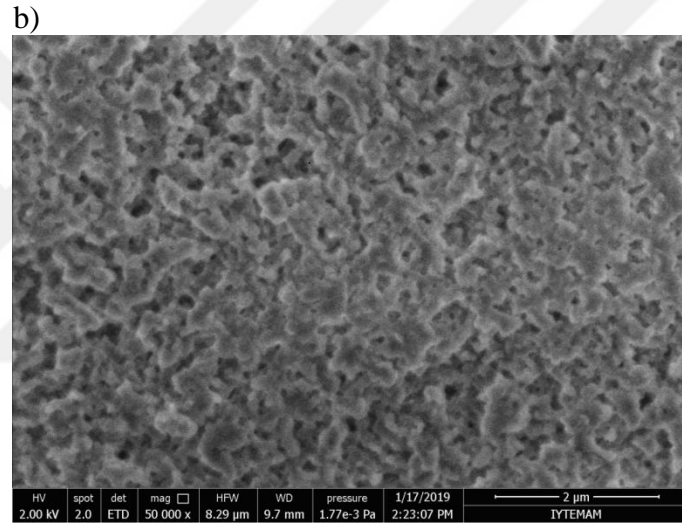
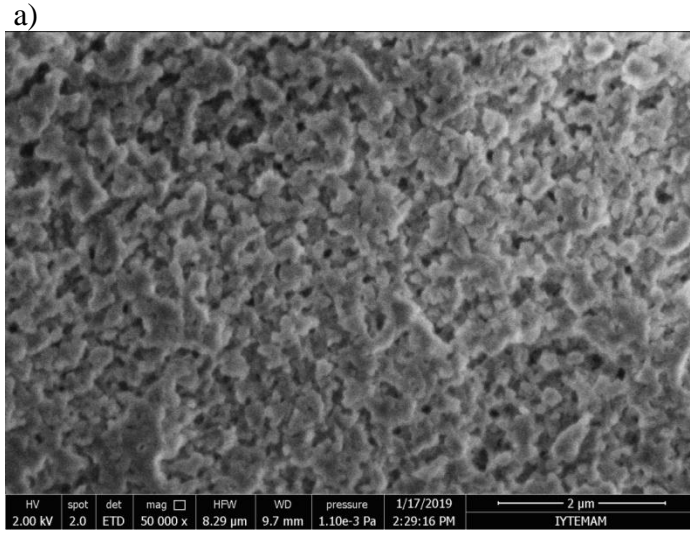


Şekil 3.30. Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından THM' lerin tekli sistemde ve karışımda maksimum % adsorpsiyonları ($C_0 = 100 \mu\text{g/L}$, $T = 22 \text{ C}$, $\text{pH} = 8,25$).

Şekil 3.30'da görüldüğü gibi hem tekli sistemde hem de karışımda maksimum % adsorpsiyon, bromoform > dibromoklorometan > bromodiklorometan > kloroform düzeninde artmıştır. Ancak, tekli sistemde adsorplanan maksimum % adsorpsiyon değerlerinin karışımdakinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Tekli sistemde maksimum % adsorpsiyon kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform için sırasıyla % 71,13, % 91,75, %93,91 ve % 94,99 iken karışımda % 68,74, % 80,27, % 86,45 ve % 91,84 olarak bulunmuştur. Bu durum karışımda THM'lerin reçineye adsorplanmaları için bir yarış içinde oldukları ve bundan dolayı adsorpsiyonda azalmalara yol açtığı söylenebilir.

3.9. SEM ve EDX Analizleri

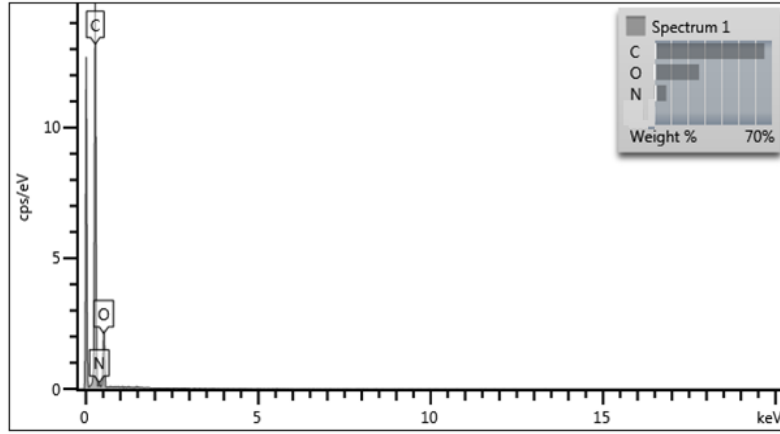
THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyondan önce ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 3.31'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri $2 \mu\text{m}$ boyutta ve 50.000X büyüme faktörü ile elde edilmiştir.



Şekil 3.31. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait SEM görüntüleri: a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra

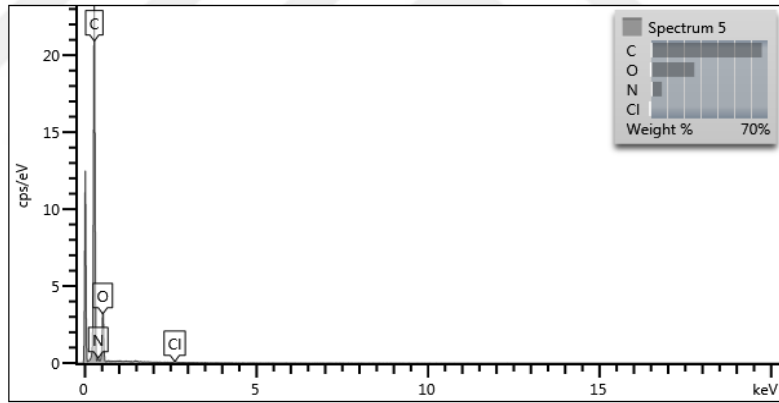
Şekil 3.31 a ve b'ye dikkat edilirse yüzey morfolojisinde pek bir değişim olmadığı görülmektedir. Benzer bir durum nanoyapılı δ - Bi_2O_3 üzerine bromür adsorpsiyonu için de gözlenmiştir (Shi ve ark. 2017). Ancak Şekil 3.31 b'deki SEM görüntüsünde THM adsorpsiyonundan sonra yüzeyde bulutlu bir görünüm mevcuttur. Bu durum THM'lerin reçine yüzeyine adsorplandığına (External adsorpsiyon) işaret etmektedir. Diğer taraftan EDX spektrumları da bu adsorplanmayı teyit etmektedir. EDX spektrumları ise Şekil 3.32'de gösterilmiştir.

a)



Element	Wt%	Atomik %
C	65.60	71.19
N	7.44	6.89
O	26.95	21.91
Toplam:	100.00	100.00

b)



Element	Wt%	Atomik %
C	66.52	72.03
N	6.99	6.49
O	26.34	21.42
Cl	0.15	0.05
Toplam:	100.00	100.00

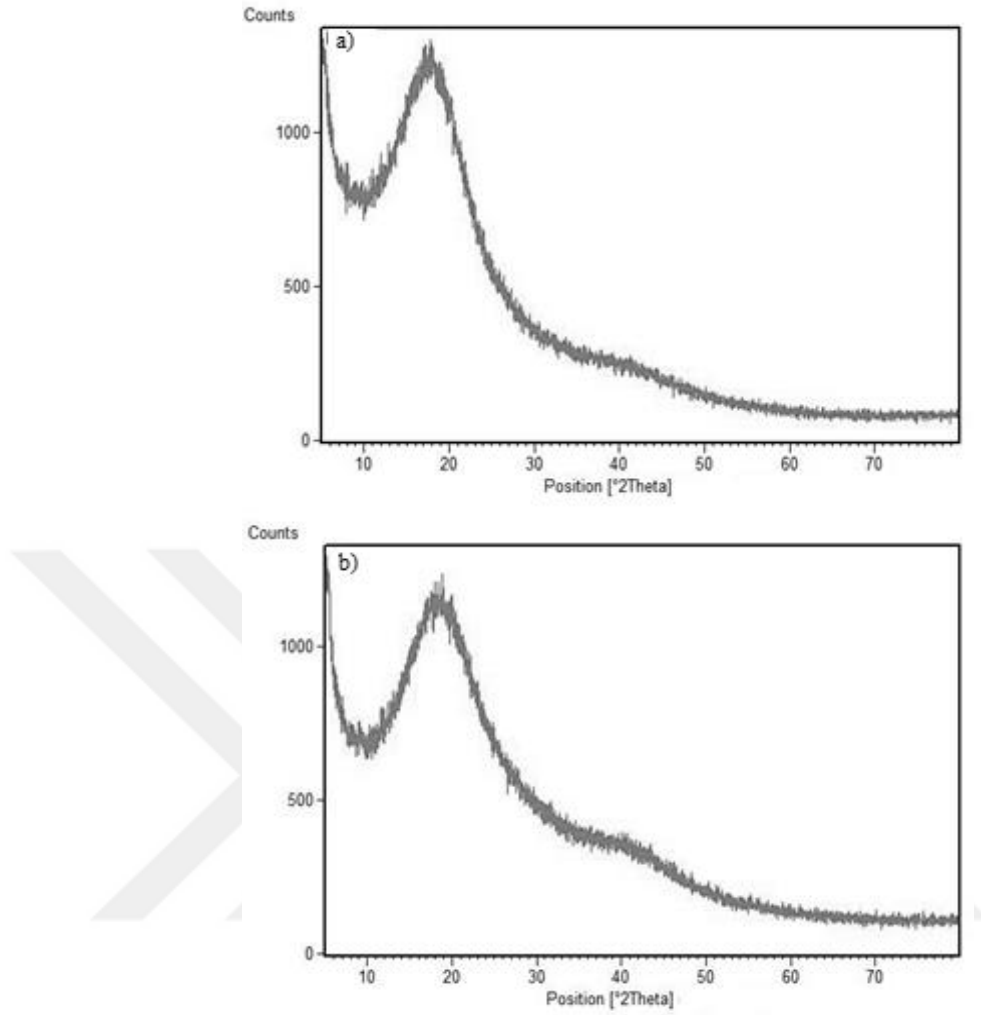
Şekil 3.32. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait EDX sonuçları: a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra

Şekil 3.32 a'ya dikkat edilirse adsorpsiyondan önce C, N ve O sırasıyla % 71,19, % 6,89 ve % 21,91 iken, Şekil 3.32 b'de görüldüğü gibi THM adsorpsiyonundan sonra hem C yüzdesinde bir artış hem de halojene ait % değer görülmüştür. Adsorpsiyondan sonra C, N ve O sırasıyla % 72,03, % 6,49 ve % 21,42 ve Cl için % 0,05 değeri elde edilmiştir. Ancak brom a ait bir değer görülememiştir. Bunun nedeni C-Br bağının C-Cl den daha zayıf olmasına (Zhang ve ark., 2015) ve bu nedenle ayrılarak kaybolmasına atfedilebilir.

3.10. XRD Analizleri

THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyondan önce ve sonraki XRD görüntüleri Şekil 3.33' te gösterilmiştir.

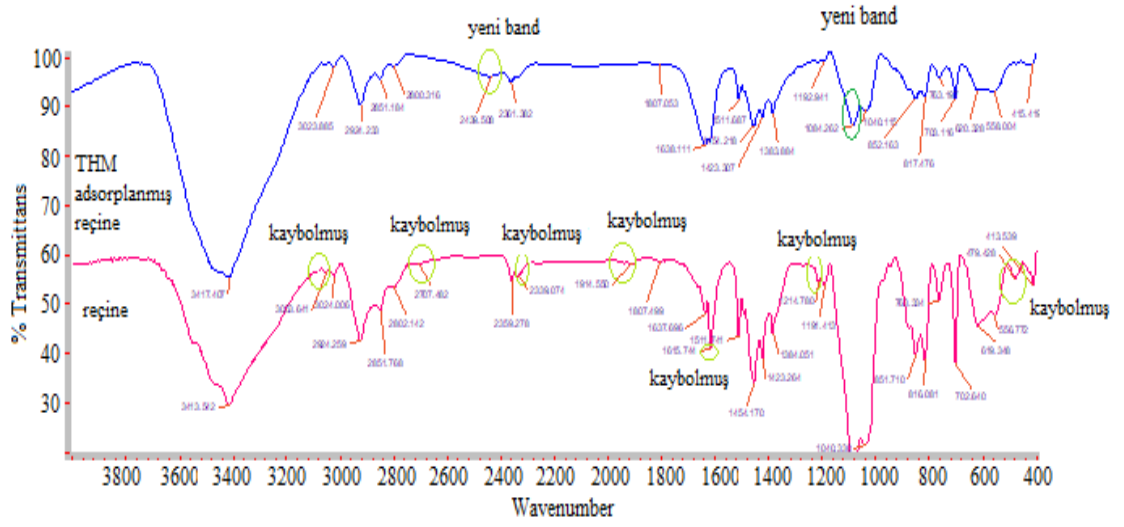
Şekil 3.33a, adsorpsiyondan önce amberlite IRA-743 reçinesine ait olup reçinenin poroz yapıda olduğuna işaret etmektedir. Çok düşük miktarda (yani, $\mu\text{g/L}$ düzeyinde) THM adsorpsiyonu sonucunda XRD spektrumunda pek bir değişim gözlenmemiştir. THM çözeltisi içerisinde reçinenin ana yapısı korunmuştur. Benzer bir çalışma N-methyl-D-glucamine-based hybrid adsorbent üzerine borik asit adsorpsiyonu için elde edilmiştir (Zhang ve ark., 2017). Ancak spektrum b' de 2θ ' da 40° civarındaki band biraz daha belirginleşmiştir.



Şekil 3.33. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait XRD sonuçları: a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra

3.11. FT-IR Analizleri

Amberlite IRA-743 reçinesinin THM adsorpsiyonundan önce ve sonraki FT-IR spektrumları Şekil 3.34'te gösterilmiştir. Amberlite IRA-743 reçinesinin FT-IR spektrumunda görülen $3413,54 \text{ cm}^{-1}$ deki geniş ve büyük band nemden kaynaklanan OH grubuna işaret etmektedir. Bu band THM adsorpsiyondan sonra $3417,407 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. $3053,641 \text{ cm}^{-1}$ ve $3024,006 \text{ cm}^{-1}$ 'deki çok küçük pikler aromatik C-H gerilmesine ait olup adsorpsiyondan sonra $3053,641 \text{ cm}^{-1}$ 'deki band kaybolmuştur ve $3024,006 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise çok hafif bir şekilde $3023,885 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır.



Şekil 3.34. THM'lerin Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları

2924,259 cm^{-1} ve 2851,768 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik C-H gerilmesine işaret eder ve adsorpsiyondan sonra bu bandlar çok hafif bir şekilde 2924,233 cm^{-1} ve 2851,184 cm^{-1} 'e kaymıştır. 2802,142 cm^{-1} 'deki küçük pik C-H grubuna işaret edip adsorpsiyondan sonra bu pik çok hafif bir şekilde 2800,316 cm^{-1} 'e kaymıştır (Gandhi ve ark., 2010). 2707,482 cm^{-1} 'deki çok küçük band ta yine C-H gerilmesine işaret etmektedir ancak bu pik adsorpsiyondan sonra kaybolmuştur. 2359,278 cm^{-1} 'deki çok küçük pik muhtemelen O-H gerilmesine işaret eder adsorpsiyondan sonra bu pik 2361,482 cm^{-1} 'e kaymıştır. 2439,508 cm^{-1} 'de ise çok küçük yeni bir band oluşmuştur. 1807,449 cm^{-1} 'deki çok küçük pik anhidrit grubuna işaret eder ve bu pik adsorpsiyondan sonra çok hafif bir şekilde 1807,053 cm^{-1} 'e kaymıştır. 1637,696 cm^{-1} 'de gözlenen çok küçük band N-H bükülmesine işaret eder (Gandhi ve ark., 2010), adsorpsiyondan sonra 1638,111 cm^{-1} 'de büyük ve güçlü bir band olarak meydana çıkmıştır. 1615,744 cm^{-1} 'deki band ise adsorpsiyondan sonra kaybolmuştur. 1511,741 cm^{-1} 'deki orta şiddetli band asimetric C-H gerilmesine işaret eder, bu band adsorpsiyondan sonra oldukça kısalmış ve çok hafif şekilde 1511,687 cm^{-1} 'e kaymıştır (Zhang ve ark., 2017). 1454,179 cm^{-1} 'deki orta şiddetli bağ ise C-H gerilmesine işaret eder ve bu bağ adsorpsiyondan sonra oldukça kısalmış çok hafif şekilde 1454,218

cm^{-1} 'e kaymıştır (Meng ve ark., 2016). $1423,264 \text{ cm}^{-1}$ ve $1384,051 \text{ cm}^{-1}$ 'deki deki bandlar aromatik C=C bağına işaret eder ve adsorpsiyondan sonra bu bandlar sırasıyla $1383,884 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır (Khasri ve Ahmad, 2018). $1214,780 \text{ cm}^{-1}$ 'deki küçük band C-N gerilmesine işaret edip bu bağ adsorpsiyondan sonra değişmemiştir.

1200-1000 cm^{-1} arasındaki pikler karboksilik asit, alkoller, fenoller ve esterlerdeki C-O bağlarına işaret eder (Samil ve ark., 2011). Burada $1040,330 \text{ cm}^{-1}$ 'deki büyük ve güçlü band düzlem içi C-O gerilmesine işaret edip adsorpsiyondan sonra bu band çok kısalmıştır ve çok hafif şekilde $1040,115 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır (Gandhi ve ark., 2010). $1191,413 \text{ cm}^{-1}$ 'deki çok küçük band C-O gerilmesine işaret edip adsorpsiyondan sonra bu bağ hafif bir şekilde $1192,941 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. $1084,262 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise yeni bir orta şiddette yeni bir band oluşmuştur.

1000 cm^{-1} 'in altındaki pikler parmak izi bölgesine işaret etmektedir. Bu bölgede görülen bandlar C-O, C-C ve C-N tek bağlarına işaret eder. Ayrıca, C-H bükülme titreşimleri ve benzen halkasından ileri gelen bazı bağlar da bu bölge görülebilir. Burada $851,710 \text{ cm}^{-1}$, $816,081 \text{ cm}^{-1}$, $763,334 \text{ cm}^{-1}$, $702,640 \text{ cm}^{-1}$, $619,328 \text{ cm}^{-1}$, $556,772 \text{ cm}^{-1}$ ve $413,539 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler sırasıyla $852,163 \text{ cm}^{-1}$, $817,476 \text{ cm}^{-1}$, $763,197 \text{ cm}^{-1}$, $703,116 \text{ cm}^{-1}$, $620,328 \text{ cm}^{-1}$, $558,004 \text{ cm}^{-1}$ ve $415,411 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır.

Sonuç olarak, bazı piklerin şiddetlerinde azalma veya kısalmaların yanı sıra piklerin daha büyük veya daha düşük frekansa kaymaları ve bazı bandların kaybolması ve bazı yeni bağların da meydana geldiğinin gözlenmesi bu fonksiyonel grupların THM moleküllerinin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığına işaret etmektedir (İnyinbor ve ark., 2016). Bu durum adsorpsiyonun muhtemelen kimyasal bir etkileşim ile meydana geldiğine işaret etmektedir. Benzer bir sonuç amberlite IRA-743 reçinesi üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu (Zhang ve ark., 2017) ve Raphia hookerie fruit epicarp tarafından Rhodamine B boyasının adsorpsiyonu (İnyinbor ve ark., 2016) için de gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, adsorpsiyon yöntemiyle Amberlite-IRA 743 reçinesi tarafından Trihalometanlar (THM) olarak bilinen kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformun tekli sistemden ve karışımdan uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyonun üzerine temas süresinin, çözelti konsantrasyonunun, adsorbent dozunun, pH ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyonun 150.dakikada meydana geldiği belirlenmiştir. Adsorpsiyonun, artan temas süresi, çözelti konsantrasyonu, adsorbent dozu ve sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir. pH'nın etkisinin incelendiği durumda ise en fazla adsorpsiyonun pH=7,75'te meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca, tekli ve karışımda ise adsorpsiyonun bromoform > dibromoklorometan > bromodiklorometan > kloroform düzeninde arttığı görülmüştür. Tekli sistemde adsorpsiyonun kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform için sırasıyla % 71,13, % 91,75, % 93,91 ve % 94,99 iken karışımda % 68,74, % 80,27, % 86,45 ve % 91,84 olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan adsorpsiyonun kinetik, termodinamik ve izoterm incelemeleri de yapılmıştır.

Kinetik incelemelere göre, THM'lerin adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik ve partikülüçi difüzyon modeline uyduğu gözlenmiştir. Termodinamik incelemelerine göre; adsorpsiyonu ΔG° değerlerinin negatif, ΔH° ve ΔS° değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir. İzoterm incelemelerine göre ise adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda Amberlite IRA-743 reçinesinin THM'ları % 95 civarında adsorpladığı belirlenmiştir. Bu nedenle Amberlite IRA-743 reçinesinin THM'lerin sulu ortamdan giderilmesinde uygun bir adsorbent olarak kullanılabileceği ve elde edilen sonuçların sıhhi ve çevre üzerine çalışanlar için ışık tutacağı kanaatine varılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Alma M.H., 2001, Equilibrium studies on adsorption of Cu (II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science* 243,81-84.
- Adegoke, K.A., Bello O.S., 2015, Dye Sequestration Using Agricultural Wastes As Adsorbents Department of Pure and Applied Chemistry, Ladoke Akintola University of Technology, Nigeria, *Water Resources and Industry* 12, 8–24.
- Akçay, U.M, 2008, Ozon ve Biyofiltrasyonla Doğal Organik Madde Giderimi ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyellerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alhujaily, A., Yu, H., Zhang, X., Ma F., 2018, Highly Efficient And Sustainable Spent Mushroom Waste Adsorbent Based On Surfactant Modification For The Removal Of Toxic Dyes, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(7), 1421.
- Bekaroğlu, Ş. Ş. K., 2010, Modifiye Olmuş Çeşitli Adsorbanlarla Doğal Organik Madde Giderimi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü .
- Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C., 1974, The occurrence of organohalogen in chlorinated drinking waters, *J. AWWA* 66 (11) (1974) 703–706.
- Dağdelen, S., 2012, Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması Yüksek Lisans Tezi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dağdelen, S., Acemioğlu, B., Baran, E., Koçer, O., 2014, Removal of Remazol Brilliant Blue R From Aqueous Solution by Pirina Pretreated with Nitric Acid and Commercial Activated Carbon, *Water Air and Soil Pollution* 225:1899.
- Darwish, N.B., Kochkodan, V., Hilal, N., 2015, Boron Removal From Saline Water With Fine Particles Of Amberlite Ira743 Resin, *Conference Paper, Desalination*, 370, 1–6.
- Demirbaş, K.D., 2011, İçme Sularında Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumunu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- El-Demerdash, F.M, Abdullah, A., Ibrahim, D., 2015, Removal of Trihalo Methanes Using Activated Carbon Prepared from Agricultural Solid Wastes, *Hydrological Current Res* , 6:1.
- Gandhi, M.R., Viswanathan, N., Meenakshia S., 2010, Adsorption mechanism of hexavalent chromium removal using Amberlite IRA 743 resin , *İon Exchange Letters*, 3, 25-35.
- Gerwe, C.E., 2003. Natural Organic Matter Adsorption Onto and Coprecipitation with Solids Formed During Softening, Doktora Tezi, Teksas University, Austin.

Gough, R., Holliman, P.J., Willis, N., Freeman, C., 2014, Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment works Author links open overlay panel, Science of The Total Environment Volumes 468–469, 15 January 2014, Pages 228-239.

Gümüş, D., Akbal, F., 2013, Removal of Natural Organic Matter in Drinking Waters and Prevention of Trihalomethanes Formation, Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 31, 529-553.

Güzel, B., Canlı, O., Öktem Olgun, E., 2018, Sularda Bulunan Uçucu Organik Bileşikler Ve Sağlığa Etkileri, University Journal of Science and Technology C- Life Sciences and Biotechnology Cilt: 7 Sayı: 2 Sayfa: 277 – 290.

Hazırbulan, S., 2006, “Zeytin Kara suyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70, 15-124.

Inyinbor, A.A., Adekola, F.A., Olatunji, G.A., 2016, Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp, Water Resources and Industry, 15, 14–27.

Kaygusuz, T., 2013, Elektrokimyasal oksidasyon Yönteminin Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğine Etkilerinin Tamölçekli Araştırılması Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

Kertmen, M., 2006, Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Khasri, A., Ahmad, M.A., 2018, Adsorption of basic and reactive dyes from aqueous solution onto Intsia bijuga sawdust-based activated carbon: batch and column study, Environmental Science and Pollution Research, Nov;25(31):31508-31519.

Koçer, O., 2013, Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Krasner, S.W., 1996, Croue, J.P., Buffle, J. ve Perdue, E.M., Three approaches for characterizing NOM, Jour. of AWWA, 88, 66-79.

Küçükçongar, S., 2009, Sevimli M.F., Yel E., Organik Madde Konsantrasyonunun Trihalometan (THM) Bileşiklerinin Oluşumuna Etkisi S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg., c.24, s.2, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

Kürüm, F., 1991, İçme Sularının Klorlanmasında Trihalometanların Oluşumu, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, İstanbul, Cilt 1 Sayı 2, 111-114.

Lagergen, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24, 1-39.

Lin, Y., Chiang, P., Chang, E.E. 2007, Removal of small trihalomethanes precursor from aqueous solution by nanofiltration. *Journal Hazardous Materials*. 146, 20-29.

Lu, C., Chung, Y.L., Chang, K.F, 2006, Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes, *Journal of hazardous materials*, B138, 304-310.

Medeiros-Silva, F. V., Bergamasco¹, R., Arakawa¹, F.S., Lovato¹, G.A, Tavares¹, C.R.G., Pessoa Sousa de Amorim M.T., Miranda Reis, 2012 M.H., Evaluation of the Removal of Chlorine, THM and Natural Organic Matter from Drinking Water Using Microfiltration Membranes and Activated Carbon in a Gravitational System, *Ecological Water Quality - Water Treatment and Reuse*, 4 , 273-285.

Meng, Y., Wang, Y., Han, Q., Xue, N., Sun, Y., Gao, B., Qilin, Li, 2016, Trihalomethane (THM) formation from synergic disinfection of biologically treated municipal wastewater: Effect of ultraviolet (UV) irradiation and titanium dioxide photocatalysis on dissolved organic matter fractions, *Chemical Engineering Journal*, 303, 252-260.

Oliver, B.G, Lawrance, J., 1979, Haloforms in drinking water: A study of precursors and precursor removal. *JAWWA*. Vol. 71, no. 3, pp. 161-163.

Özdemir, K., 2009, İçme Suyu Kaynaklarında Klorlama Yan Ürünlerinin Diferansiyel UV Spektroskopisi Yöntemi İle İzlenebilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 22-23.

Özden, S., 2002, İçme Sularında Trihalometan Oluşumu ve Organik Maddelerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s.111.

Öztürk, Y., Fakıoğlu, M., 2017, İçme Sularından Tat Ve Koku Giderimi, Teknik Kitaplar Serisi, İski Genel Müdürlüğü, www.iski.istanbul ISBN: 978-605-9507-20-2.

Potwora, R.J. Jun 2006, Trihalomethane removal with activated carbon. *Water Conditioning and Purification Magazine*. p. 22-24.

Rook, J.J., 1974, Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Water Treat. Exam* Vol. 2, no. 23, pp. 234-243.

Rook, J.J., Gras, A.A., 1978. Bromide oxidation and organic substitution in water treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 13 (1), 91-98.

Samil, A., Acemioğlu, B., Gültekin G., Alma, M. H., 2011, Removal of Remazol Orange RGB from Aqueous Solution by Peanut Shell, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 23, No. 7, 3224-3230.

Selçuk, H., Sarıkaya, H.Z. and Soyer. E., 2001, Drinking Water By-Product and İstanbul Perspective., 2001. IWA 2nd World Water Congress, Berlin, 15-19.

Seyhan, Ö., 2002, İçme Sularında Trihalometan Oluşumu ve Organik Maddelerin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Singer, P.C., 1994, Control of Disinfection by Product in Drinking water, Journal of Environmental Engineering, 120(4) 727-741.

Shi, M., Guo, C., Jiao, Li, Juan, Li, Zhang, L., Wang, X., Ju, Y., Zheng, J., Xinyang, Li., 2017, Removal of Bromide from Water by Adsorption on Nanostructured δ -Bi₂O₃, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 17, 6951–6956.

Smith, J.M, 1981, Chemical Engineering Kinetics. Mcgrow-Hill International Book, London.

Suhail, M., Vijayan, T. N., 2015, Trihalomethanes Removal from Drinking Water Using Low-cost Adsorbents, Department of Civil Engineering, College of Engineering, Trivandrum.

Tokmak, B., 1999, Existing Situation in Ankara Water Distribution System in Terms of Total Trihalomethanes and Organic Matter, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara.

Uyak, V., Toröz İ., 2006, İçme Suyu Kaynaklarındaki Doğal Organik Maddelerin Zenginleştirilmiş Koagülasyon Yöntemi İle Giderilmesi, İTÜ Derg., c.16, s.1-3, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı.

Uyak, V., Koyuncu, I., Oktem, I., Cakmaccı, M., Toroz, I. 2008, Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. Journal Hazardous Materials. 152, 789-794.

Uyak, V., Toroz, I. 2007, Disinfection by-product precursor reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies. Journal Hazardous Materials. 141, 320-328.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng., 89, 31–59.

Waniek, A., Bodzek, M., Konieczny, K., 2001, Trihalomethane Removal from Water Using Membrane Processes, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 2, 171-178.

Xiao, J., Gao, B., Yue, Q., Gao, Y., Li, Q. 2015, Removal of trihalomethanes from reclaimed-water by original and modified nanoscale zero-valent iron: Characterization, kinetics and mechanism. Chemical Engineering Journal. 262, 1226-1236.

Young, J.S. and Singer P.C., 1979, J. Am. Water Works Assoc., 71, 87.

Zhang, X., Wang, J., Chen, S., Bao, Z., Xing, H., Zhang, Z., Su, B., Yang, Q., Yang, Y., Ren, Q., 2017, A spherical N-methyl-D-glucamine-based hybrid adsorbent for highly efficient adsorption of boric acid from water, Separation and Purification Technology Volume 172, 43-50.

Zhang, X., Yang, H.W., Wang, X.M., Karanfil, T., Xie, Y.F., 2015, Trihalomethane hydrolysis in drinking water at elevated temperatures, Water Research, 78:18-27.

<http://www.kizilaysu.com.tr/s22.html>.

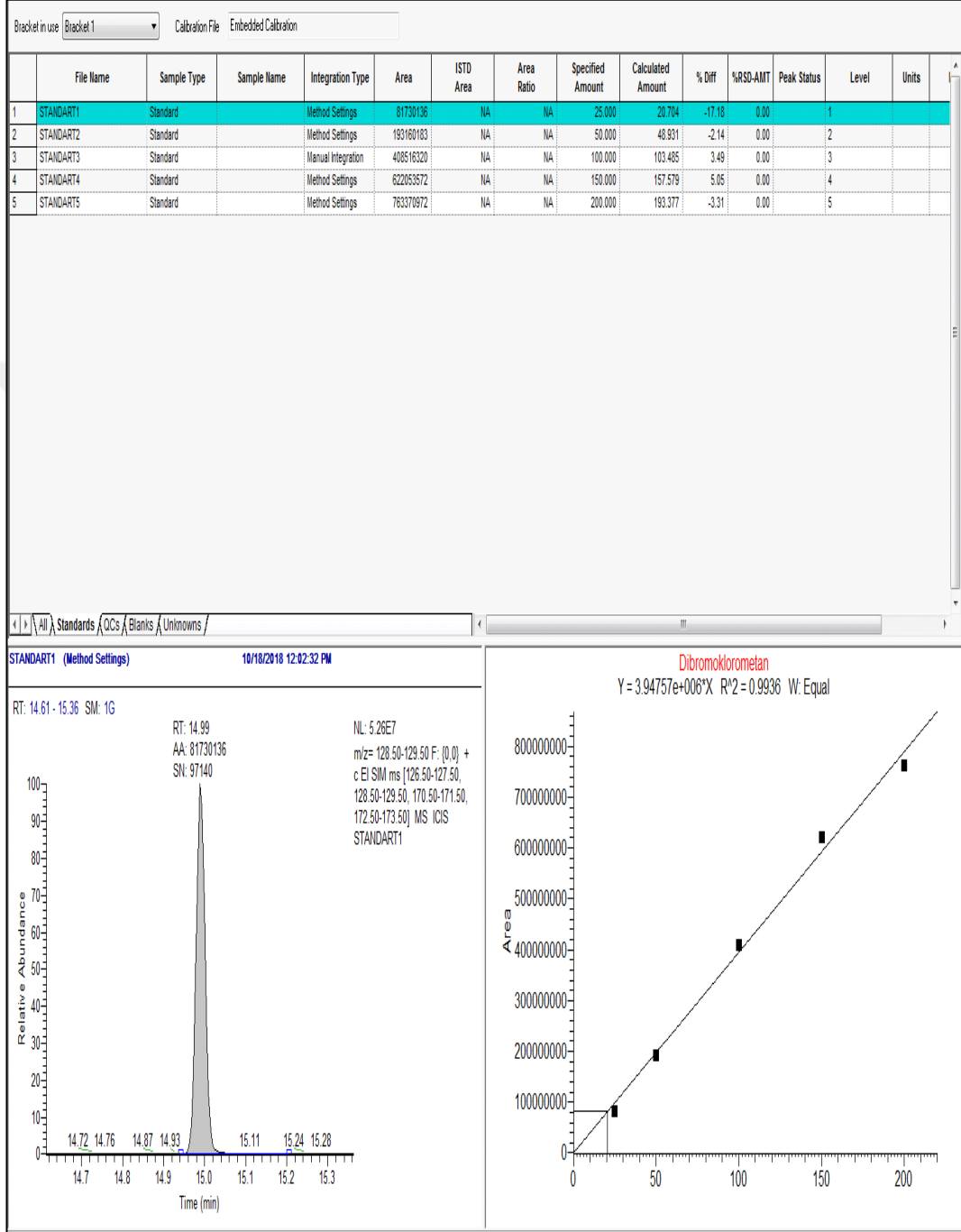
Trihalomethanes in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality 2004 WHO/SDE/WSH/03.04/64.

(<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/03/20130307-7.htm> Sağlık Bakanlığı (Türkiye Halk Sağlığı Kurumu)'ndan: İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik (Ek-1-B Parametreler Ve Sınır Değerleri)



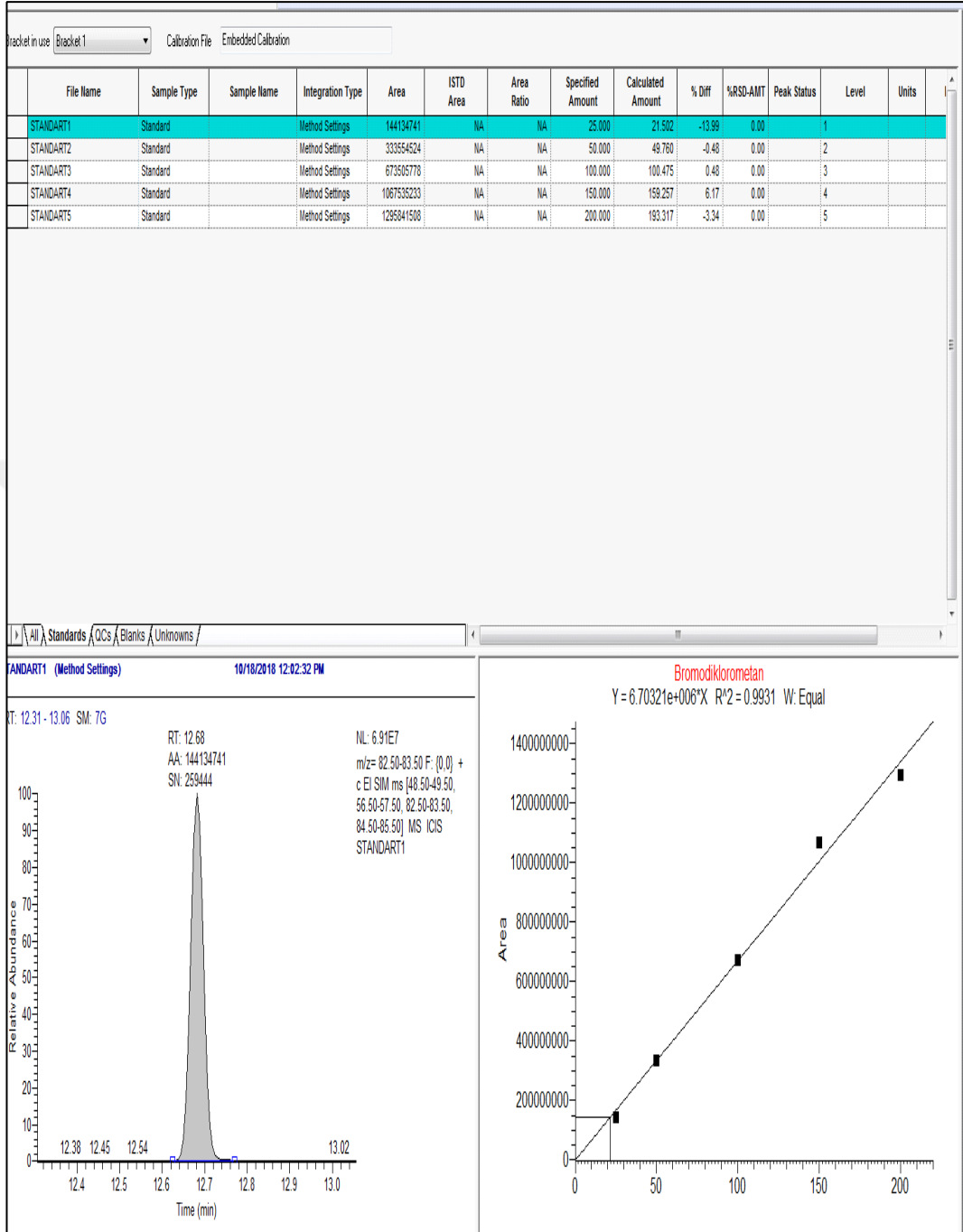
EKLER

EK-1



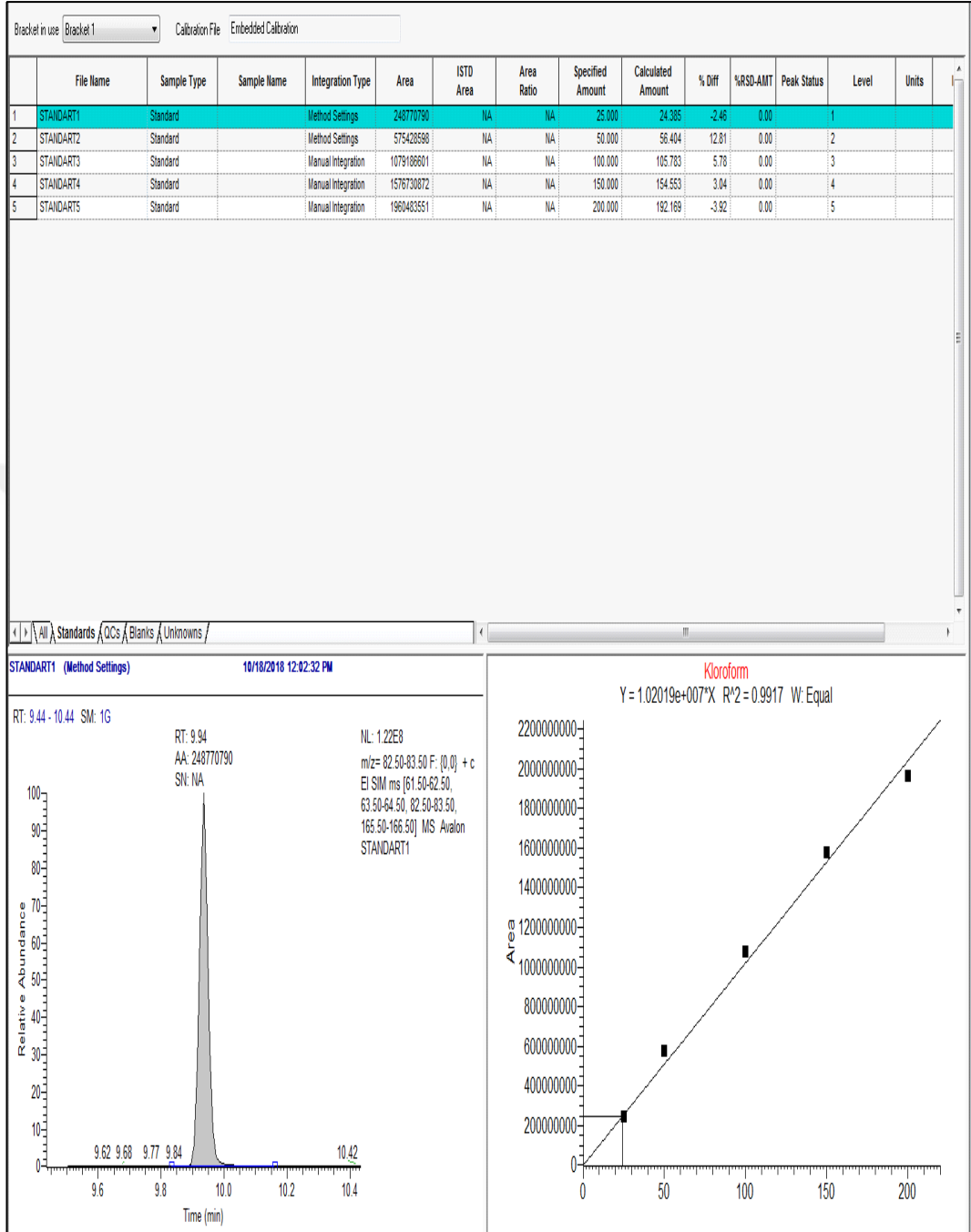
Resim 1.1. Dibromoklorometan için oluşturulan kalibrasyon grafiği

EK-2



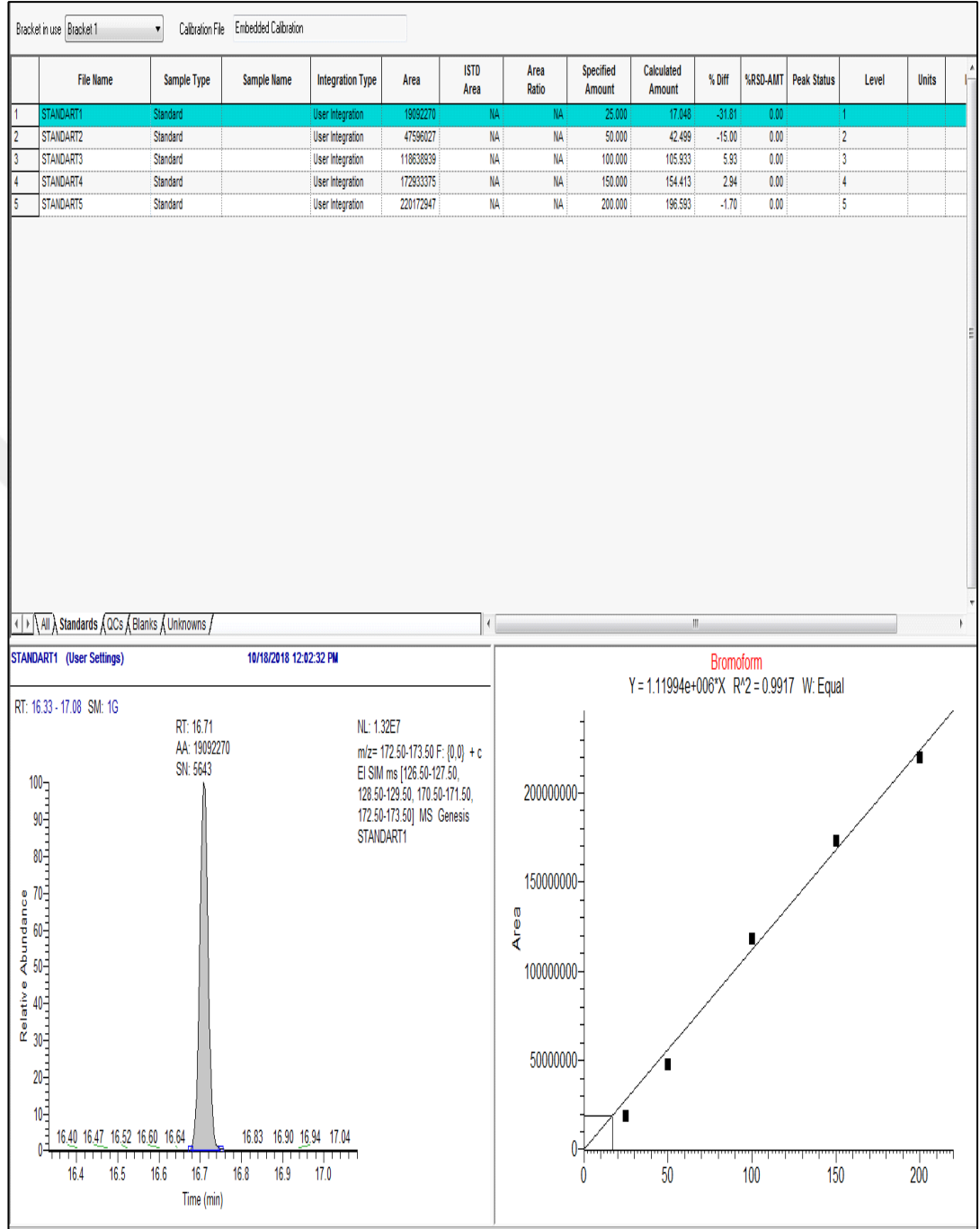
Resim 2.1.Bromodiklorometan için oluşturulan kalibrasyon grafiği

EK-3



Resim 3.1. Kloroform için oluşturulan kalibrasyon grafiği

EK-4



Resim 4.1. Bromofom için oluşturulan kalibrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mehtap Kayhan

Doğum Yeri: Sivas

Doğum Tarihi: 05.07.1982

E posta: c8h10n4o2.caffeine@hotmail.com

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Okul, başlama ve mezuniyet yılı, şehir) :

Dede Korkut İ.Ö.O, 1988-1996, İstanbul

Pertevniyal Lisesi, 1996-2000, İstanbul

Lisans: Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
2000-2004, Çanakkale

Yüksek Lisans(Tezsiz): İstanbul Üniversitesi, Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği,
2007-2009, İstanbul