

Farklı SUVA Değerine Sahip Sulardan Karbon Nanotüpler ile Doğal Organik Maddenin Adsorptif Giderimi

Seda Tözüm Akgül^{*1}, Şerife Kaya², Mehmet Kitiş², Şehnaz Şule Kaplan Bekaroğlu²

^{*1} Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Yalvaç Teknik Bilimler MYO, ISPARTA

² Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği, ISPARTA

(Alınış / Received: 11.08.2023, Kabul / Accepted: 21.08.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 31.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Karbon nanotüp,
İçme suyu,
Doğal organik madde
Spesifik UV Absorbansı
Hümitik asitler

Öz: Bu çalışmada farklı SUVA değerine sahip sentetik çözeltilerden ve doğal sulardan karbon nanotüpler (KNT) kullanılarak doğal organik madde (DOM) giderimi çalışılmıştır. KNT'ler kıyaslama yapmak amacıyla asitle modifiye edilerek de kullanılmıştır. KNT'nin asitle modifikasyonu sonucu, karbon yüzey fonksiyonel gruplarının değiştiği gözlenmiştir. Deneysel sonuçlar, DOM gideriminde orijinal KNT'lerin, modifiye KNT'lerden çok daha etkili olduğunu göstermiştir. Orijinal KNT'ler ile farklı sentetik çözeltilerden %80'e varan UV absorbans giderim verimleri sağlanırken modifiye KNT'ler ile en fazla %22 UV absorbans giderim verimi elde edilebilmiştir. Orijinal KNT'ler ile en yüksek DOM giderim verimi, en yüksek SUVA değerine (6,1 L/mg org-C. m) sahip olan 1R107F kodlu sentetik çözeltide elde edilmiş olup %79,5 UV₂₅₄ absorbans giderimi ve %55,5 çözünmüş organik karbon (ÇOK) giderimi sağlanmıştır. Bu durum orijinal KNT'lerin, tercihen DOM'un UV absorptlayan fraksiyonunu gidermekte etkili olduklarını göstermektedir. Düşük SUVA (0,8 L/ mg org-C. m) değerine sahip doğal su numunesinde ise sırasıyla elde edilen UV₂₅₄ absorbans ve ÇOK giderim verimleri %65,7 ve %45,2'dir.

Adsorptive Removal of Natural Organic Matter from Waters with Different SUVA Values by Carbon Nanotubes

Keywords

Carbon nanotube,
Drinking water,
Natural organic matter,
Specific UV Absorbance,
Humic acids

Abstract: In this study natural organic matter (NOM) removal from synthetic solutions and natural waters with different SUVA values was studied using carbon nanotubes (CNTs). CNTs were also used by acid modification for comparison. As a result of acid modification of CNTs, it was observed that the carbon surface functional groups changed. The experimental results showed that the original CNTs were much more effective than the modified CNTs in NOM removal. In different synthetic solutions, while UV absorbance removal efficiencies of up to 80% were achieved with the original CNTs, maximum 22% UV absorbance removal efficiency could be obtained with modified CNTs. The highest NOM removal with the original CNTs was obtained in the synthetic solution coded 1R107F, which had the highest SUVA value (6.1 L/mg org-C. m), and 79.5% UV₂₅₄ absorbance removal and 55.5% dissolved organic carbon (DOC) removal was achieved. This indicates that the original CNTs are preferentially effective in removing the UV absorbing fraction of NOM. In the natural water sample with low SUVA (0.8 L/mg org-C. m), the UV₂₅₄ absorbance and DOC removal efficiencies were 65.7% and 45.2%, respectively.

*İlgili Yazar, email: sedatozum@gmail.com

1. Giriş

Doğal organik madde (DOM), içme suyu kalitesi üzerinde önemli etkiye sahip olan organik ve kısmen suda çözünebilir bileşenlerin bir kombinasyonudur [1]. DOM, karbonhidratlar, aminoasitler, hümik ve fülvik asitler gibi organik bileşiklerden oluşmaktadır [2]. Sulardaki DOM'ların varlığı, toplam organik karbon (TOK), çözünmüş organik karbon (ÇOK) gibi parametrelerle hızlı ve basit bir şekilde belirlenebilir. Ancak bu parametreler DOM'un karakterinden çok, miktarı hakkında bilgi vermektedir [3]. Numunelerin 254-280 nm aralığındaki UV absorpsiyonunun ölçümü ile sulardaki aromatik bileşiklerin miktarı hakkında bilgi edinilebilir. Spesifik UV absorpsiyonu (SUVA) ise, su numunesinin 254 nm'deki UV absorpsiyonunun numunenin ÇOK konsantrasyonuna bölünmesi ile belirlenir. SUVA değeri, suyun hidrofobik ve hidrofilik karakteri açısından doğasını tanımlayan bir parametredir. SUVA değeri 3 L/mg org-C. m'dan küçük olduğunda çoğunlukla hidrofilik karakterli ve daha az aromatik materyali gösterirken 4 L/mg org-C. m'den büyük olduğunda ise çoğunlukla hidrofobik ve özellikle aromatik materyalleri göstermektedir [3-5]. DOM'un karakteri/bileşimi, arıtılabilirliğini etkilemekte ve özellikle UV absorplayan fraksiyonları da genellikle dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumuna sebep olmaktadır [6]. Su standartlarını düzenleyen yetkili kurumlar, ham ve arıtılmış sudaki SUVA değeri 2 L/mg org-C. m'den az olduğunda zenginleştirilmiş koagülasyon prosesini zorunlu tutmamaktadır çünkü deneyler, koagülasyon prosesinin bu kadar düşük SUVA₂₅₄ değerine sahip sulardan ÇOK'u gidermek için etkili olmadığını göstermiştir [7].

DOM; tat, koku ve renk ile ilgili su kalitesi bozulmalarına sebep olmasının yanında insan sağlığını olumsuz yönde etkileyecek kanserojen olduğu bilinen dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna da sebep olabilmektedir. Bu nedenle THM, HAA gibi DYÜ'ler ile ilgili standartlar giderek daha da sıkılaşmaktadır. DYÜ oluşumunu kontrol etmek için; i. DYÜ öncülleri yani DOM ortadan kaldırılabılır ii. Kullanılan dezenfektan miktarı azaltılabilir ya da uygulama noktası değiştirilebilir iii. Uygulanan dezenfektan değiştirilebilir. Bu üç yaklaşım içinde en etkili yaklaşım ise dezenfeksiyon işleminden önce DOM giderimini sağlamaktır [8]. Su arıtımında zenginleştirilmiş koagülasyon, membran prosesleri, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi çok sayıda arıtma teknolojisi, DOM gideriminde araştırılmış ve kullanılmıştır [9].

Karbon nanotüpler (KNT), filtrasyon ve/veya adsorpsiyon gibi su arıtma uygulamaları için umut verici malzemelerdir. KNT'lerin yüksek yüzey alanları, hidrofobiklik, gözeneklilik, hızlı adsorpsiyon kinetiği, basit rejenerasyon teknikleri ve yüksek termal kararlılık gibi özellikleri su arıtımında etkili adsorbentler olarak kullanılmasını sağlar [10]. Şimdiye kadar KNT'ler sulardan ağır metal [11], boya [12] gideriminde adsorbent olarak test edilmiştir. KNT'lerin, DOM adsorpsiyonunda da yüksek afiniteye sahip olduğu bilinmektedir [13-15].

Wang ve çalışma arkadaşları, [15] KNT'lerin sorpsiyon davranışlarını incelemek için, fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı KNT'ler ve hümik asit kullanmışlardır. Çalışmada dış çapı 8-15 nm arasında değişen beş farklı çok duvarlı KNT kullanılmış ve sorpsiyon kapasiteleri MCNT15> MCNT15-NH₂> MCNT15-OH> MCNT15-COOH> MCNT15-Ni sırasında bulunmuştur. Engel ve Chefetz, [17], tek duvarlı KNT'ler ile DOM'ların adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerine odaklanmaktadır. Çalışmada, tuzluluk ve DOM kaplamasının tek duvarlı KNT'lerin düzenini etkilediği ve adsorpsiyon alanlarının da elverişli kullanılabilirliğini değiştirdiği tespit edilmiştir. Sonuçlar, pH'ı değişen, iyonik güç ve sıcaklıktan etkilenen nehir, akarsu gibi çevresel sistemlerde DOM ile tek duvarlı KNT'lerin davranışının daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Jacquin vd., [10], DOM içeren sularda virüs giderimi için çok duvarlı KNT filtrelerinin sahada uygulanabilirliğini değerlendirmiştir. Sonuçlar doğal sularda bulunan NOM/virüs oranlarında, DOM'un düşük konsantrasyonlarda bile virüsün çok duvarlı KNT'ler tarafından adsorpsiyonunu baskıladığını göstermiştir. Bu nedenle yazarlar, ticari olarak temin edilen çok duvarlı karbon nanotüpler ile oluşturulacak filtrelerin içme suyu arıtımında virüs giderimi için kullanılmasının uygun olmadığını belirtmişlerdir. Khodabakhshi ve arkadaşları, [1] demir oksit ile kaplanmış çok duvarlı KNT'ler ile gerçek ve sentetik hümik asitin giderim etkinliklerini incelemişlerdir. pH=3, 120 rpm karıştırma hızı, 1500 mg/L adsorbent dozu ve 90 dakika temas süresi, NOM giderimi için optimum şartlardır. DOM giderim verimleri, sentetik su örneklerinde 20 mg/L başlangıç DOM konsantrasyonu için %94,41 iken Choghakhor Sulak Alanında DOM giderim verimi %77'dir.

KNT'lerin yüzey kimyaları, konvansiyonel granül aktif karbonlara oldukça benzerdir [13]. Bu nedenle yüksek maliyet ve zayıf rejenerasyon kabiliyeti gibi zorluklarla kullanımı kısıtlanan aktif karbonlara, KNT'ler alternatif bir adsorbent olabilirler [18]. Şimdiye kadar çeşitli araştırmalarla KNT'lerin hümik asit, fülvik asit ve sentetik organik maddeleri giderme etkinlikleri araştırılmış ancak farklı DOM içeriklerini gidermedeki etkinlikleri araştırılmamıştır. Bu çalışmanın amacı, farklı SUVA değerine sahip sularda karbon nanotüplerin DOM giderme etkinliklerini test etmektir. Bu amaçla farklı DOM içeriğine (farklı SUVA değerine) sahip altı farklı sentetik çözelti ve bir doğal su örneği kullanılmıştır. Bununla birlikte KNT'lerin modifikasyonunun da etkisini araştırmak amacıyla, KNT'ler asitle modifiye edilmiş ve modifiye KNT'lerin de DOM giderme etkinlikleri test edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

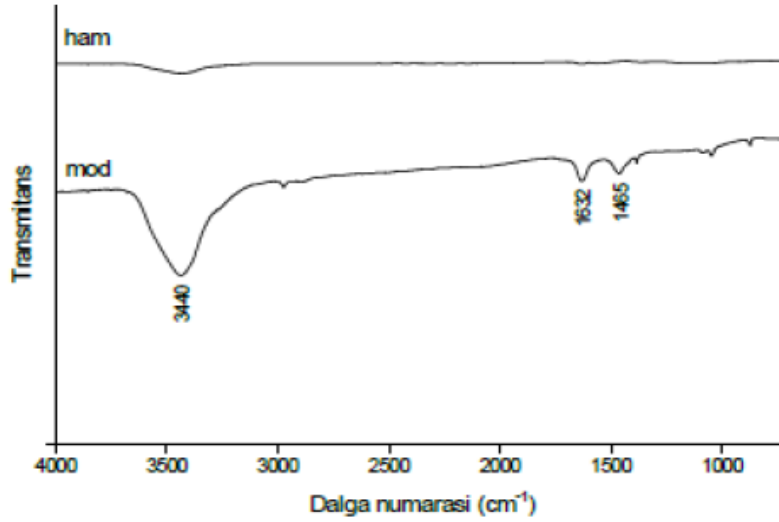
2.1. Materyaller

DOM kaynağı olarak sentetik şekilde hazırlanan çözeltiler ve doğal su kaynağı kullanılmıştır. Sentetik çözeltilerin hazırlanmasında Uluslararası Hüyük Maddeler Derneğinden (IHSS temin edilen 7 farklı kaynak malzeme kullanılmıştır: Suwannee River Fulvic Acid Standard II, Suwannee River NOM (RO isolation), Waskish Peat Humic Acid Reference, Waskish Peat Fulvic Acid Reference, Nordic Aquatic Fulvic Acid Reference, Nordic Reservoir NOM (RO isolation). 7 farklı kaynaktan elde edilen malzemeler ile TOK konsantrasyonu 4 mg/L olacak şekilde distile ve deiyonize su kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Doğal su kaynağı ise, Eğirdir Gölü'nden temin edilmiştir. Hazırlanan sentetik çözeltilerin ve doğal su kaynağının kodlamaları ve fizikokimyasal özellikleri Tablo 1'de sunulmuştur. SUVA değeri, sudaki DOM'un doğasını hidrofobiklik ve hidrofiliklik açısından tanımlayan bir terimdir. SUVA değeri 4 L/mg org-C. m'den büyük olduğunda, su kaynağının yüksek SUVA değerine sahip olduğu söylenebilir ve DOM'un çoğunlukla hidrofobik ve aromatik materyallerden oluştuğunu göstermektedir. SUVA değeri 3 L/mg org-C. m'den küçük olan düşük SUVA'lı sular ise DOM çoğunlukla hidrofilik materyallerden oluşmaktadır [3], [4]. Bu anlamda 1R107F, 1R107H, 1R105F ve 2S101F kodlu çözeltilerin yüksek SUVA'lı sular olduğu söylenebilir. Eğirdir Gölü ise düşük SUVA değerine sahip bir sudur.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan su numunelerinin kodlamaları ve fizikokimyasal özellikleri

DOM Kaynağı	Simgesi	ÇOK (mg/L)	UV ₂₅₄ Abs.	SUVA (L/mg org-C. m)	pH
Suwannee River Fulvic Acid Standard II	2S101F	3,97	0,198	4,2	6,94
Suwannee River NOM (RO isolation)	1R101N	4,3	0,142	3,2	6,93
Waskish Peat Humic Acid Reference	1R107H	3,99	0,219	5,5	6,99
Waskish Peat Fulvic Acid Reference	1R107F	4,2	0,258	6,1	7,03
Nordic Aquatic Fulvic Acid Reference	1R105F	3,92	0,201	5,1	6,95
Nordic Reservoir NOM (RO isolation)	1R108N	2,68	0,097	3,6	7,02
Eğirdir	Eğirdir	4,2	0,035	0,8	7,03

Adsorbent olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ticari olarak temin edilmiştir ve 10-20 nm çapına, 10-30µm uzunluğuna ve 200-350 m²/g yüzey alanına sahiptir. Adsorpsiyon deneylerinde orijinal ÇDKNT'nin yanında, karşılaştırma yapmak amacıyla modifiye KNT de kullanılmıştır. KNT'nin modifikasyonu için 100 mg KNT, 10 ml sülfürik asit ve 30 ml nitrik asit ile 6 saat boyunca 80°C'deki su banyosunda karıştırılmıştır. Süre sonunda karışıma saf su eklenerek KNT'nin yüzeye fonksiyonellenmemiş kalıntıların ve asitliğin giderilmesi için pH 4,63'e gelene kadar yıkanmış, daha sonra 0,45 µm gözenek çapına sahip filtre kağıdından süzümüştür. Daha sonra filtre kağıdından sıyrılan KNT, 100°C'de kurutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde bekletilmiştir. Şekil 1, orijinal ve asit ile modifiye edilmiş KNT'lerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Orijinal KNT (ham) üzerinde herhangi bir fonksiyonel grup gözlenmezken, asit ile modifiye edilmiş KNT'de (mod) üç yeni pik gözlenmektedir (3440 cm⁻¹, 1632 cm⁻¹ ve 1465 cm⁻¹). Bu sonuçlar, orijinal KNT'lerin asit ile modifikasyonu sonucunda başarı ile fonksiyonlaştırıldığını göstermektedir [19].



Şekil 1. Orijinal ve Asit ile Modifiye Edilmiş KNT'lerin FTIR Spektrumları

2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Tüm adsorpsiyon deneyleri, şişe nokta metoduna dayanarak 100 mL cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin pH, 0,1 M NaOH ve HCl ilave edilerek 7'ye ayarlanmıştır. Tüm adsorpsiyon deneyleri 20°C sıcaklıkta ve 100 rpm hızında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle orijinal KNT kullanılarak sabit 200 mg/L dozunda ve 2 saatten 7 güne değişen farklı zaman aralıklarında kinetik deneyler yürütülmüştür. Kinetik deneyler 7 günde adsorpsiyonun dengeye ulaştığını göstermiştir. Daha sonra bu denge süresinde 0- 25-50-100-150- 200 ve 250 mg/L dozlarında ham KNT ve modifiye KNT kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen temas süresi sonunda KNT partikülleri; 0,45 µm filtre kağıdından süzülerek su fazından ayrılmıştır. Süzülen numunelerin DOM miktarını belirlemek amacıyla UV₂₅₄ absorbansları ve ÇOK konsantrasyonları ölçülmüştür.

2.3. Analitik Metotlar

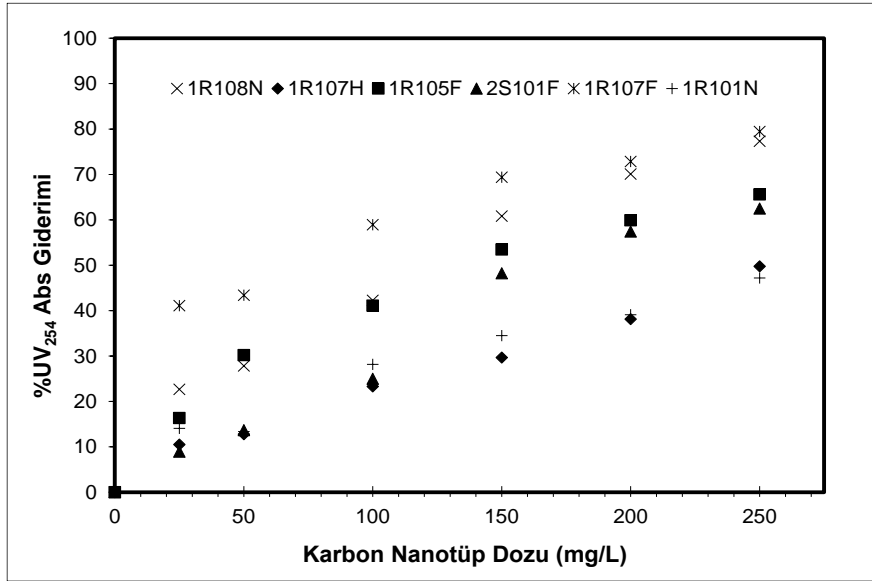
Tüm analizler, standart metotlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir [20]. TOK konsantrasyonu, TOC-5000A, Shimadzu TOK analizörü kullanılarak Standart metotlar 5310 B'ye göre belirlenmiştir. UV-vis absorbans, UV-1601, Shimadzu spektrofotometre kullanılarak 254 nm'de ölçülmüştür. pH ölçümleri için VWR marka pH metre kullanılmıştır.

3. Bulgular

3.1. KNT ile sentetik çözeltilerden DOM giderimi

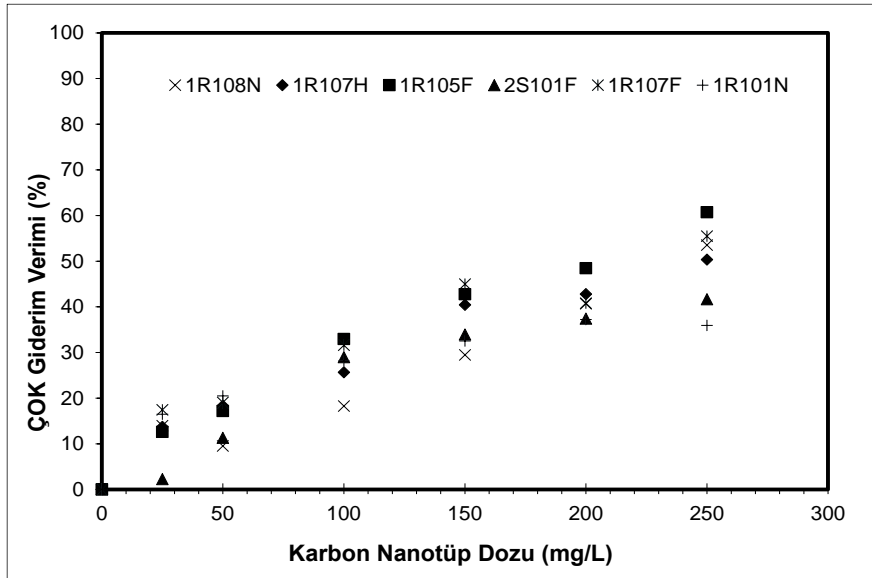
KNT'lerin DOM giderim verimliliği, öncelikle farklı SUVA değerine sahip sentetik sularda test edilmiştir. Şekil 2, yedi günlük temas süresi sonrasında tüm DOM kaynakları için farklı orijinal KNT dozlarında elde edilen UV₂₅₄ absorbans giderim verimlerini göstermektedir. Görüldüğü gibi tüm DOM kaynaklarında KNT dozu arttıkça UV₂₅₄ absorbans giderim verimi de artmıştır. Örneğin, 2S101F çözeltisinde 150 mg/L KNT dozunda %48,2 UV₂₅₄ absorbans giderim verimi elde edilirken 250 mg/L KNT dozunda %62,5 UV₂₅₄ absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte, farklı DOM kaynaklarının etkisi incelendiğinde, en fazla UV₂₅₄ absorbans giderim veriminin 1R107F çözeltisinde elde edildiği görülmektedir. 250 mg/L KNT kullanılarak bu çözeltide elde edilen UV₂₅₄ absorbans giderim verimi %79,5'tir. Karbon nanotüplerin tercihen DOM'un hidrofobik kısımlarını gidermekte etkili oldukları bilinmektedir. 1R107F çözeltisinin yüksek SUVA değeri göz önüne alındığında, diğer çözeltilerden daha fazla asidik fonksiyonel gruplar (karboksilik ve fenolik) ve aromatik bileşenler içermesi beklenmektedir. Bu durum, test edilen çözeltiler arasında en yüksek SUVA değerine sahip olan 1R107F çözeltisinde (SUVA değeri 6,1 L/mg org-C. m) en yüksek giderim verimi elde edilmesini açıklamaktadır. Shimizu vd., [15] tarafından yapılan bir çalışmada da hidrofilik karakteri nedeniyle DOM'un en küçük fraksiyonunun (<0,4 kDa) KNT ile adsorbe edilemediği belirtilmiştir. Benzer şekilde Engel ve Chefetz, [21] tek duvarlı KNT'lere çözülmüş organik maddenin (ÇOM) farklı fraksiyonlarının adsorpsiyon afinitesini araştırmış ve ÇOM'un KNT'lere hidrofobik asit fraksiyonu tarafından baskılandığını, adsorbe edilmemiş ÇOM'un hidrofilik karakterinin arttığını bulmuştur. Bununla birlikte KNT'lerin tercihen UV absorplayan aromatik bileşenleri gidermesi, içme sularının arıtılması sırasında DYÜ kontrolü açısından da bir avantaj sağlamaktadır. Çünkü DOM'un hidrofobik ve aromatik

bileşenleri içeren kısmının DYÜ oluşumundan sorumlu olduğu bilinmektedir. Farklı çözeltilerde elde edilen UV_{254} absorbans giderim verimleri ise, $1R107F > 1R108N > 1R105F > 2S101F > 1R107H > 1R101N$ sırasını takip etmektedir.



Şekil 2. Farklı DOM kaynaklarında orijinal KNT'lerin UV_{254} absorbans giderim verimleri (pH=7; Temas süresi=7 gün; Sıcaklık=20°C; ÇOK=4 mg/L)

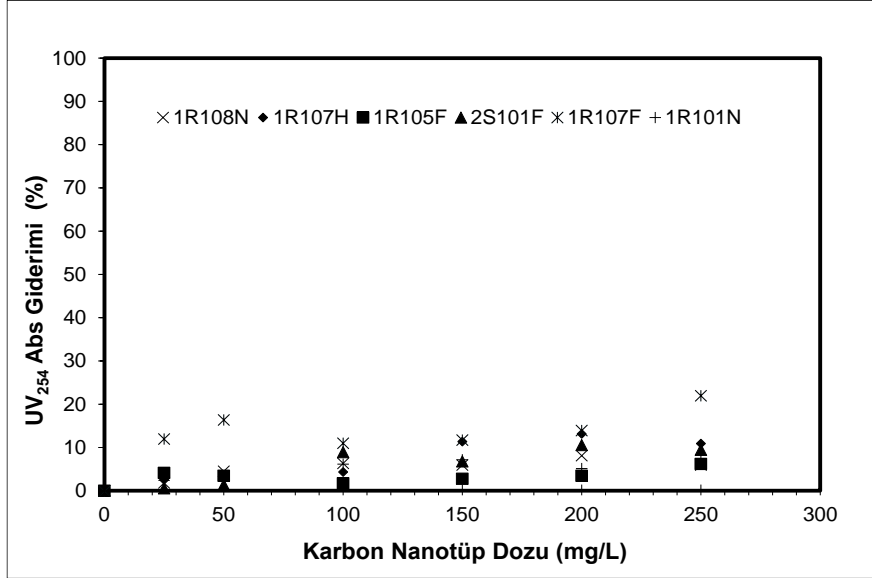
Şekil 3, farklı DOM kaynaklarını temsil eden 6 farklı sentetik çözelti için farklı orijinal KNT dozlarında elde edilen ÇOK giderim verimlerini göstermektedir. Elde edilen ÇOK giderim verimleri, UV_{254} abs giderim verimleriyle tutarlılık göstermektedir. Yüksek SUVA değerine sahip sularda daha yüksek DOM giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. En yüksek ÇOK giderim verimi elde edilen çözelti ise 5,1 L/mg org-C. m SUVA değerine sahip 1R105F çözeltisidir. Bu çözeltide 250 mg/L orijinal KNT kullanılarak %61 ÇOK giderim verimi sağlanmıştır. Ali ve arkadaşları [22] tarafından yürütülen bir çalışmada ise 10 g/L çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak %98 ÇOK giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 3. Farklı DOM kaynaklarında orijinal KNT'lerin ÇOK giderim verimleri ((pH=7; Temas süresi=7 gün; Sıcaklık= 20°C; ÇOK=4 mg/L)

Adsorpsiyon deneyleri orijinal KNT'lerin yanında modifiye KNT'ler ile de yürütülmüştür. Şekil 4, yedi günlük temas süresi sonunda farklı dozlarda modifiye KNT kullanılarak sentetik çözeltilerde elde edilen UV_{254} absorbans giderim verimlerini göstermektedir. Modifiye KNT'ler ile tüm sentetik DOM kaynaklarında elde edilen UV_{254} absorbans giderim verimleri %22'nin altındadır. 6 farklı sentetik çözelti içinde en yüksek giderim 1R107F kodlu sentetik çözeltide olmuştur. 1R107F çözeltisinde 250 mg/L KNT dozunda elde edilen UV_{254} absorbans giderim verimi %22'dir. Bu çözeltiyi 1R107H, 2S101F, 1R101N, 1R105F ve 1R108N çözeltileri takip etmiştir. Bununla

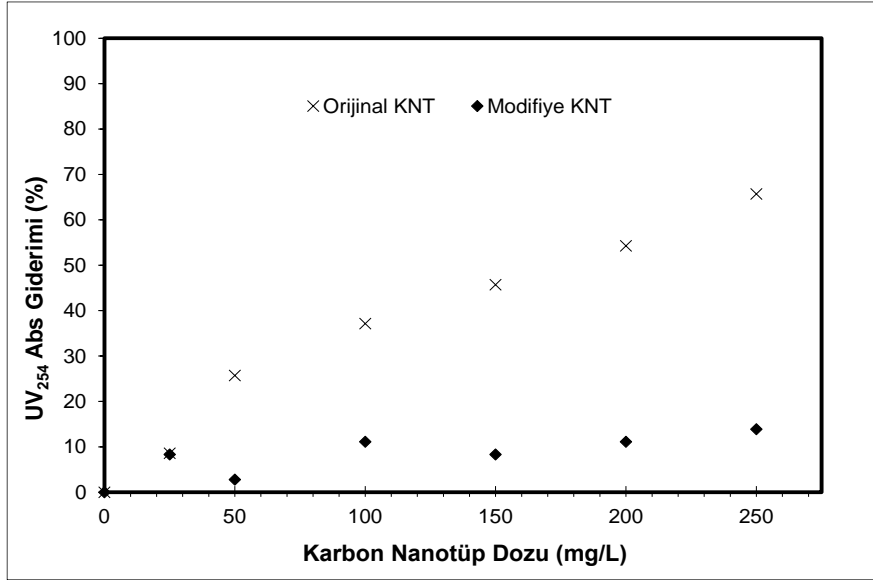
birlikte modifiye KNT'ler, orijinal KNT'ler ile mukayese edildiğinde, modifiye KNT'lerle orijinal KNT'lerden çok daha düşük giderim verimleri elde edildiği görülmüştür. Örneğin 1R107F çözeltisinde 150 mg/L adsorbent dozunda orijinal KNT ile %69,4 UV₂₅₄ absorbanı giderim verimi sağlanırken modifiye KNT ile aynı dozda %11,7 giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum, asit ile modifikasyon sonucu fonksiyonel grupların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, asit ile modifiye edilmiş KNT'lerin FTIR spektrumlarında, ~3440 cm⁻¹, ~1630 cm⁻¹ ve ~1465 cm⁻¹ olmak üzere üç yeni pik ortaya çıkmış ve KNT'lerin asit ile modifikasyonla başarıyla fonksiyonlaştırıldığı desteklenmiştir. Dolayısıyla asitle modifikasyon sonucu yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar [(>C=O) ve (O-C=O)] DOM adsorpsiyonunu azaltmıştır.



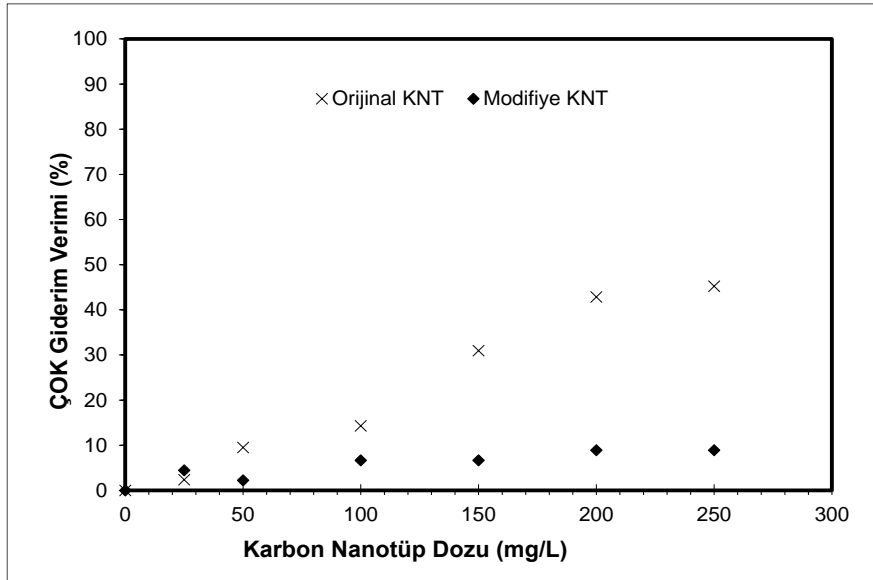
Şekil 4. Farklı DOM kaynaklarında modifiye KNT'lerin UV₂₅₄ absorbanı giderim verimleri ((pH=7; Temas süresi=7 gün; Sıcaklık= 20°C; ÇOK=4 mg/L)

3.2. KNT ile doğal sulardan DOM giderimi

Sentetik çözeltilerin yanında doğal su kaynaklarından da KNT'lerin DOM giderme kapasiteleri test edilmiştir. Bunun için düşük SUVA değerine sahip (0,8 L/mg org-C. m) Eğirdir Gölü'nden alınan numuneler kullanılmıştır. Şekil 5, yedi günlük temas süresi sonunda orijinal KNT ve modifiye KNT ile Eğirdir Gölü'nde elde edilen UV₂₅₄ absorbanı giderim verimlerini göstermektedir. Sentetik çözeltilere benzer şekilde, Eğirdir Gölü'nde de orijinal KNT ile daha yüksek giderim verimleri sağlanmıştır. Örneğin, 250 mg/L orijinal KNT dozunda %66 UV₂₅₄ absorbanı giderim verimi sağlanırken aynı dozda modifiye KNT kullanılarak %14 UV absorbanı giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 6 ise Eğirdir Gölü'nde orijinal ve modifiye KNT ile elde edilen ÇOK giderim verimlerini göstermektedir. Her iki adsorbent için de ÇOK giderim verimleri, UV₂₅₄ absorbanı giderim verimleri ile benzer trendler sergilemektedir. Orijinal KNT ile elde edilen ÇOK giderim verimleri, modifiye KNT ile elde edilen ÇOK giderim verimlerinden yüksektir. 200 mg/L orijinal KNT dozunda %42,9 ÇOK giderimi sağlanırken aynı dozda modifiye KNT ile %8,9 ÇOK giderimi elde edilmiştir. Eğirdir Gölü'nde sağlanan maksimum ÇOK giderim verimi ise %45,2'dir ve 250 mg/L orijinal KNT dozunda elde edilmiştir.



Şekil 5. Eğirdir Gölü'nde orijinal KNT ve modifiye KNT kullanılarak elde edilen UV₂₅₄ absorbans giderim verimleri (pH=7; Temas süresi=7 gün; Sıcaklık= 20°C; ÇOK=4 mg/L)



Şekil 6. Eğirdir Gölü'nde orijinal KNT ve modifiye KNT kullanılarak elde edilen ÇOK giderim verimleri (pH=7; Temas süresi=7 gün; Sıcaklık= 20°C; ÇOK=4 mg/L)

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, farklı DOM karakterine sahip sulardan KNT'ler kullanılarak DOM'un giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı SUVA değerlerine sahip sentetik ve doğal su numunelerinden orijinal/modifiye KNT'lerin DOM giderme etkinlikleri, ÇOK ve UV₂₅₄ absorbans parametreleri açısından araştırılmıştır. Orijinal KNT'lerin modifiye KNT'lere göre DOM gideriminde daha etkili oldukları bulunmuştur. Bu durum, asit ile modifikasyon sonucu, fonksiyonel grupların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, sentetik çözeltilerde en yüksek UV₂₅₄ absorbans giderimi (%79,5), en yüksek SUVA değerine sahip olan "Waskish Peat Fulvic Acid Reference" çözeltilinde bulunmuştur. Bu durum KNT'lerin, DOM'un DYÜ oluşumundan sorumlu olan UV absorptör kısmını gidermekte daha etkili olduğunu göstermektedir. DYÜ oluşumundan sorumlu olan hidrofobik kısmın giderilmesi, KNT'lerin içme suyu arıtılmasında kullanılmasında bir avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte orijinal KNT'ler düşük SUVA değerine sahip Eğirdir Gölü'nden DOM gideriminde de etkinliğini kanıtlamış, %45 ÇOK giderimi, %66 UV₂₅₄ absorbans giderimi sağlanmıştır.

Kaynakça

- [1] Khodabakhshi, A., Farssani, A. R., Sedehi, M., Sadeghi, M. 2023. Removal of Natural Organic Matter (NOM) from Aqueous Solutions by Multi-Walled Carbon Nanotube Modification with Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles, *Hindawi International Journal of Chemical Engineering*, 13 pages.
- [2] Tözüm Akgül, S, Yiğit, N.Ö. 2017. Natural Organic Matter Removal by Catalytic Ozonation using Original and Surface-Modified Waste and Natural Materials. *Desalination and Water Treatment*, 67:117-124.
- [3] Matilainen, A., Gjessing, E., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A. and Sillanpää, M. 2011. An overview of the methods used in the characterization of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83: 1431–1442.
- [4] Edzwald, J.K., Tobiason, J.E. 1999. Enhanced coagulation: USA requirements and a broader view. *Water Science Technology*, 40 (9), 63–70.
- [5] Ateş, N., Kitiş, M., Yetiş, U, 2007. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research*, 41, 4139 – 4148.
- [6] Marais, S.S., Ncube E.J., Msagati, T.A.M., Mamba, B.B., Nkambule, T.T.I. 2019. Assessment of trihalomethane (THM) precursors using specific ultraviolet absorbance (SUVA) and molecular size distribution (MSD), *Journal of Water Process Engineering*, 27, 143–151.
- [7] Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., Mopper, K. 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon, *Environmental Science Technology*, 2003, 37, 4702-4708.
- [8] Kaplan Bekaroğlu, Ş. Ş., Ateş, N., Kitiş, M. 2021. Removal of Natural Organic Matter by Steel Slag through Adsorption and Catalytic Oxidation. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(3): 1866-1873. Doi: 10.21597/jist.910865
- [9] Tözüm Akgül, S., Kaplan Bekaroğlu, Ş. Ş., Yiğit, N. Ö. 2019. Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Prosesleriyle İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24(3). Doi: 10.17482/uumfd.584151
- [10] Jacquin, C., Yu, D., Sander, M., Domagala, K. W., Traber, J., Morgenroth, E., Julian, T. R. (2020). Competitive co-adsorption of bacteriophage MS2 and natural organic matter onto multiwalled carbon nanotubes, *Water Research X*, 9,100058.
- [11] Fiyadh, S. S., AlSaadi, M. A., Jaafar, W. Z., AlOmar, M. K., Fayaed, S. S., Mohd, N. S., Hin, L. S., El-Shafie, A. 2019. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production* 230 783-793.
- [12] Mashkoo, F., Nasar, A. 2020. Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 18 (3), 605–629. Doi:10.1007/s10311-020-00970-6.
- [13] Zhang, S., Shao, T., Karanfil, T. 2011. The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes, *Water Research*, 45 (2011) 1378–1386.
- [14] Ateia, M., Apul, O.G., Shimizu, Y., Muflihah, A., Yoshimura, C., Karanfil, T. 2017. Elucidating adsorptive fractions of natural organic matter on carbon nanotubes. *Environmental Science and Technology*. 51, 7101-7110.
- [15] Shimizu, Y., Ateia, M., Yoshimura, C. 2018. Natural organic matter undergoes different molecular sieving by adsorption on activated carbon and carbon nanotubes. *Chemosphere* 203, 345-352.
- [16] Wang F., Yao J., Chen H., Yi Z., Xing B., 2013. Sorption of humic acid to functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Environmental Pollution*, 180, 1- 6.
- [17] Engel, M., Chefetz, B. 2016. Adsorption and desorption of dissolved organic matter by carbon nanotubes: Effects of solution chemistry, *Environmental Pollution*, 213, 90-98.
- [18] Gupta, V.K., Kumar, R, Nayak, A., et al. 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 193–194: 24–34.
- [19] Göde, Ş. 2015. Adsorpsiyon ve Membran Prosesleriyle Su ve Atıksu Arıtımında Organik Madde Giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86 s, Isparta.
- [20] APHA (American Public Health Association), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1998.
- [21] Engel, M., Chefetz, B. 2015. Adsorptive fractionation of dissolved organic matter (DOM) by carbon nanotubes, *Environmental Pollution*, 197, 287-294.
- [22] Ali, P. A., Reza, M. M., Hossein, S. M. 2010. Removal of dissolved organic carbon by multi-walled carbon nanotubes, powdered activated carbon and granular activated carbon, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 14 (4).