

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

**Yaşar Andelib AYDIN^{1*}, Nuran DEVECİ AKSOY¹, Emine KARATAŞ¹,
Bahar YEŞİLADALI¹**

AKTİF KARBON-POLİVİNİL ALKOL KOMPOZİT KÜRECİKLERİ İLE SENTETİK ATIKSUDAN CR(VI) GİDERİMİ

ÖZ

Bu çalışmada toz aktif karbon, glutaraldehit ve polivinil alkolün farklı oranları uygulanarak kompozit boncuklar üretilmiş ve sentetik atıksudan Cr(VI) gideriminde adsorban olarak kullanımları araştırılmıştır. Sentezlenen boncukların yüzey alanı N₂ adsorpsiyonu (BET) ile analiz edilmiş; gözenek yapısı ise taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Cr (VI) adsorpsiyonu deneyleri, 5 g.L⁻¹ adsorban oranı, pH 3, 120 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, kompozit boncukların, ham aktif karbonun 3.61 mg.g⁻¹ ve %18 olarak tespit edilen Cr (VI) tutma kapasitesi ve giderim yüzdesine kıyasla, bileşimlerine bağlı olarak 1,4-2,1 kat daha etkin giderim sağladığını göstermiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunun daha etkin hale gelmesi hidroksilik fonksiyonel gruplardaki artış ve gözenek dağılımındaki değişiklik ile açıklanmıştır.

Anahtar kelimeler: Cr (VI) Adsorpsiyonu, Aktif karbon, Polivinil alkol kompozit kürecikler.

CR(VI) REMOVAL FROM SYNTHETIC WASTEWATER BY ACTIVATED CARBON-POLYVINYL ALCOHOL COMPOSITE BEADS

ABSTRACT

In this study, composite carbon beads were prepared at different mass ratios of powdered activated carbon, polyvinyl alcohol and glutaraldehyde. The beads were used as adsorbent in Cr(VI) removal from synthetic wastewater. The surface area of the synthesized beads were analyzed by N₂ adsorption (BET) and pore structure was visualized by scanning electron microscopy. Cr (VI) adsorption experiments were conducted at room temperature under conditions of 5 g.l⁻¹ adsorbent dose, pH 3.0 and 120 rpm shaking rate. Results showed that, depending on composition, composite beads were 1.4-2.1 times more effective in Cr(VI) removal with respect to raw activated carbon whose Cr(VI) removal capacity and extent were determined as 3.61 mg.g⁻¹ and 18%, respectively. The enhanced efficacy of Cr(VI) removal was attributed to the increase in the number of hydroxylic functional groups as well as the change in pore size distribution.

Keywords: Cr(VI) Adsorption, Activated carbon, Polyvinyl alcohol composite beads.

¹, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.

*E-posta:erdoganyas@itu.edu.tr, nuran@itu.edu.tr

1. GİRİŞ

Elektrokaplama, boya üretimi, deri tabaklama, elektronik cihaz üretimi vb. süreçler sonucunda açığa çıkan atıksularda yeralan pek çok ağır metalden biri olan krom, bu sularda genellikle Cr (III) ve Cr (VI) formlarında bulunmaktadır. Bu tip atıksulardaki krom derişimi genellikle 50-100 mg.L⁻¹ aralığındadır (Mohan ve ark 2005). Cr(VI) formunun, yüksek mobiliteye ve toksisiteye sahip olması dolayısıyla, özellikle bu endüstri kollarına ait atıksuların, Çevre ve Orman Bakanlığı'nın Su Kirliliği Yönetmeliği'nde bildirdiği maksimum Cr(VI) konsantrasyonu olan 0.5 mg.L⁻¹ (SKKY 2004) değerine ulaştırılabilmesi için etkili giderim yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. Genellikle uygulanan yöntemler adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme ve ters ozmoz olarak sıralanabilir. Adsorpsiyon, toksik çamur üretilmemesi, düşük maliyetli ve kolay rejenere edilebilir adsorbanların varlığı ile uygulama kolaylığı gibi nedenlerden dolayı avantaj sağlamaktadır (Mohan ve ark 2005, Owiad ve ark 2009).

Aktif karbon 500-1500 m².g⁻¹ aralığında değişen geniş yüzey alanı, mikro ve mezo gözeneklerden oluşan morfolojik yapısı, içerdiği fonksiyonel yüzey grupları ve modifikasyon kolaylığı nedeniyle yaygın olarak değerlendirilen adsorbanlardan biridir (Owiad ve ark 2009, Zhao ve ark 2005). Toz, granül, pellet ve fiber halde bulunan ticari aktif karbon, pahalı bir adsorban olarak değerlendirilse de, aktif çamur, zirai atıklar vb. alternatif kaynaklardan gerçekleştirilen üretimin, maliyeti düşürerek bu dezavantajı ortadan kaldıracacağı düşünülmektedir (Mohan ve ark 2005, Abechi ve ark 2013).

Aktif karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine gerçekleştirilen literatür çalışmaları, giderimin fiziksel çekim gücünün yanı sıra, iyon değişimi, elektrostatik kuvvetler ve fonksiyonel gruplar ile yüzey komplekslerinin oluşması neticesinde de gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Singha, 2013). Bu nedenle, aktif karbonun giderim kapasitesinin belirlenmesinde yüzey kimyası ve gözenek dağılımı önemli rol oynamaktadır (Owiad ve ark 2009, Zhao ve ark 2005, Abechi ve ark 2013). Gözenek dağılımı hammadde, aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı, kullanılan kimyasallar gibi faktörlerin düzenlenmesi ile kontrol edilebilmektedir (Zhao ve ark 2005, Sun ve ark 2013). Yüzey fonksiyonel gruplarının dağılımı ise HNO₃, H₂O₂ ve Fe(NO₃)₃ gibi oksitleyici ajanlarla (Aggarwal 1999, Babel ve Kurniawan 2004, Zhao ve ark 2005), katyonik yüzey aktifler (Choi ve ark 2009), tuzlar (Monser, 2002), baz çözeltileri (Park and Jang 2002, Khezami ve Capart 2005) gibi kimyasallarla ve ısıl işlemlerin uygulanması ile değiştirilebilmektedir. Böylelikle adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik geliştirilebilmektedir (Owiad ve ark 2009, Zhao ve ark 2005, Sun ve ark 2013).

Son yıllarda, karboksilik asit, amin, hidroksil veya sülfonik asit fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlanmış polimerik maddelerin ağır metal gideriminde kompleks oluşturuca ajan olarak kullanımı gündeme gelmiş ve aktif karbon ile kompozitlenmelerinin etkileri araştırılmıştır (Zhu ve ark 2009). Bu amaçla geliştirilmiş olan aktif karbon-kitosan (Babel ve Kurniawan 2004), polistiren-aktif alumina-aktif karbon (Rao ve ark 2011), poli (N,N- dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA)-aktif karbon (Zhu ve ark 2009), aktif karbon-kitosan-kalsiyum aljinat (Chang ve ark 2008) ve aktif karbon-mikrosilika (Zhang ve ark 2012) gibi kompozit sistemlerin Cr (VI), Cu (II), Hg (II) ve Pb (II) gideriminde aktif karbona kıyasla üstün oldukları tespit edilmiştir. Bu çalışmada, toz aktif karbonun, glutaraldehit çapraz bağlayıcılığında polivinil alkol ile kompozitlenilerek boncuk formuna getirilmesi ve Cr(VI) tutma kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Aktif Karbon-Polivinil Alkol Küreciklerinin Üretimi

Çalışmada kullanılan aktif karbon Brillonit 400 (Lurgi GMBH) niteliğinde olup, ortalama parçacık büyüklüğü 0.035 mm, yüzey alanı ise 430.3 m².g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Polivinil alkolün (Merck, M_w≈72000) aę. %10'luk çözeltisi hazırlanmış; aę. %10'luk HCl asit çözeltisi (Merck) ve aktif karbon ile birlikte buz banyosu içerisinde tutulan 100 mL'lik bir behere aktarılarak, 30 dk süresince karıştırılmıştır. Süre sonunda karışım %25'lik glutaraldehit çözeltisi (Fluka) eklenmiştir. Beş dakika sürdürülen şiddetli karıştırma işleminin ardından enjektöre aktarılan karışım, 90°C'deki silikon yağı içerisine damlatılmıştır. Bir saat sürdürülen reaksiyon neticesinde elde edilen boncuk formundaki adsorban tanecikleri Soxhlet düzeneğinde 5 saat boyunca tetrahidrofur (Sigma-Aldrich) ile yıkanmış ve vakum etüvünde (0,1 bar, 40°C) kurutulmuştur. Tablo 1'de kompozit boncukların eldesinde uygulanan madde oranları listelenmiştir.

Tablo 1. Aktif karbon boncuklarının üretiminde uygulanan hammadde oranları

Numune Kodu	Glutaraldehit (g)	Polivinil alkol (g)	Aktif Karbon (g)
DAC-1	0.1825	1.0000	1.7500
DAC-2	0.3650	1.0000	2.0200
DAC-3	0.2738	1.0000	2.0200
DAC-4	0.1825	1.5000	1.7500
DAC-5	0.1825	1.5000	2.0200
DAC-6	0.1825	1.0000	2.0200

2.2. Cr (VI) Adsorpsiyonu

Cr (VI) adsorpsiyonu deneyleri için 500 ppm'lik stok $K_2Cr_2O_7$ (Merck) çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin uygun oranda seyreltilmesi ile 100 ppm'lik Cr(VI) çözeltileri elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri $5 g.L^{-1}$ adsorban oranı, pH 3.0, 120 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığı koşullarında çift tekrar ile gerçekleştirilmiştir; temas süresi 24 saat olarak uygulanmıştır. Deney koşulları, literatür verileri esas alınarak belirlenmiş olup, optimizasyon yapılmamıştır (Mohan ve ark, 2005). Süreç sonunda, sıvıdaki Cr(VI) derişimi, 1,5-difenil karbazid yöntemi ile 540 nm dalga boyunda, UV spektrofotometresi ile analiz edilmiştir (Mohan ve Pitmann Jr. 2006). Adsorplanan Cr(VI) miktarı (q) Eşitlik 1 ile, giderim yüzdesi ise Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$Giderim (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Burada, C_0 ve C_e , sırasıyla, çözeltinin başlangıç ve denge koşulundaki Cr(VI) derişimini ($mg.L^{-1}$), m ise adsorban dozunu ($g.L^{-1}$) ifade etmektedir.

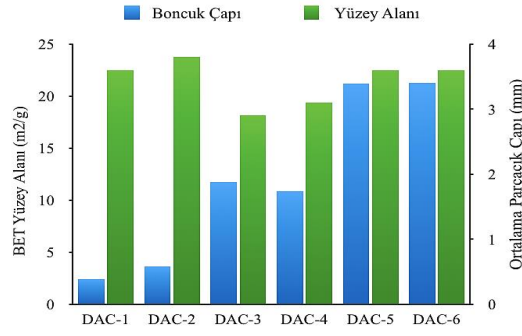
2.3. Aktif karbon-PVA Kompozit Boncuklarının Karakterizasyonu

Ham aktif karbonun ve kompozit boncuklarının yüzey alanı NOVA 2200e BET cihazında azot adsorpsiyonu yolu ile belirlenmiştir. Bağ yapının incelenmesi için Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisinden (FTIR) faydalanılmış; bu amaçla 1:100 numune oranında KBr (Merck) pelletler hazırlanmıştır. Kızıl ötesi spektrumu, Perkin Elmer Spectrum One model spektrometre kullanılarak $4000-600 cm^{-1}$ dalga boyu aralığında, $4 cm^{-1}$ çözünürlükte, 8 taramanın ortalaması alınarak elde edilmiştir. Kompozit boncukların yüzey morfolojisi, platin kaplama uygulandıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM 7000 F) altında görüntülenmiştir.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

3.1. Aktif karbon-PVA Kompozit Boncuklarının Yapısal Özellikleri

Çalışma sonucunda, toz aktif karbondan, BET yüzey alanı, gözenek dağılımı ve mekanik dayanıklılık bakımından farklı özellikler sergileyen, yaklaşık 4 mm çaplı siyah renkli küresel boncuklar elde edilmiştir. Şekil 1'de aktif karbon-polivinil alkol kompozit boncuklarının yüzey alanları ve parçacık büyüklükleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

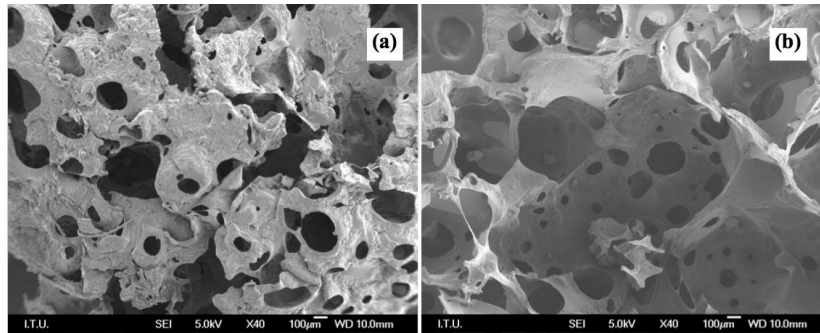


Şekil 1. Sentezlenen aktif karbon-pva boncuklarının yüzey alanları ve ortalama çapları.

Şekil 1’de görülmekte olan sonuçlar, toz aktif karbonun $430.30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak ölçülen yüzey alanının, polivinil alkol ile kompozitleştirilmesi sonucunda %95-99.5 aralığında değişen oranlarda daraldığını ortaya koymuştur. Bu durum, parçacık boyutundaki büyümenin olağan bir sonucu olarak kabul edilebilir. Zhu ve ark (2009) ađ. %12 oranında polimer içerikli PDMAEMA-aktif karbon kompozitinin aktif karbona kıyasla %42 oranında yüzey alanı daralması gösterdiğini saptamışlardır. Benzer şekilde, Zhang ve ark (2012) ađ. %8.65 mikrosilika içeren mikrosilika-aktif karbon kompozitinin yüzey alanını $51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak tespit etmişler ve aktif karbonun $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olan yüzey alanına kıyasla %94 daralma olduğunu kaydetmişlerdir. Söz konusu çalışmalarda, yüzey alanındaki daralma polimerik moleküllerin gözenekler içerisindeki yerleşimi ile açıklanmış; ancak polimer oranının etkileri irdelenmemiştir.

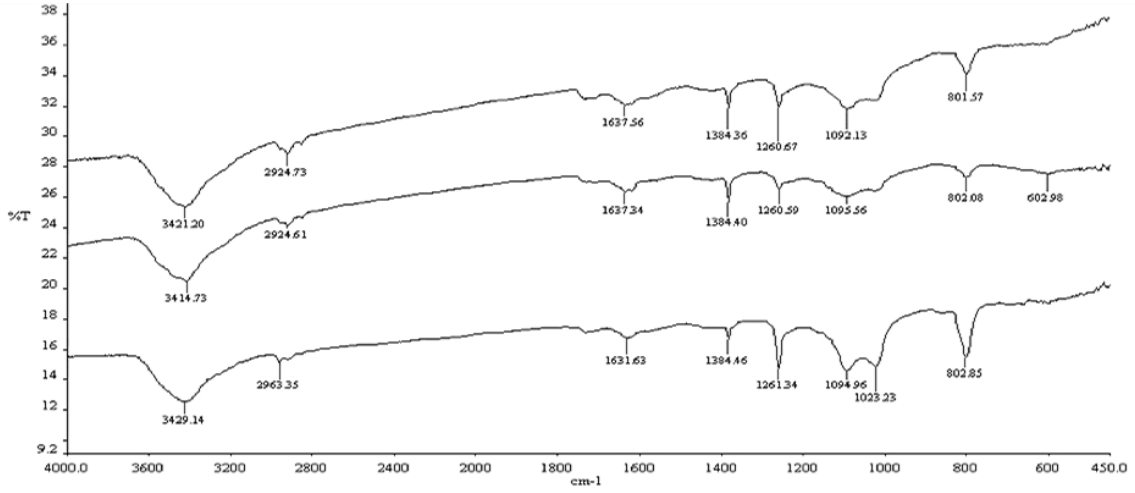
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, boncuk sentezinde uygulanan aktif karbon: polivinil alkol: glutaraldehit oranının yüzey alanının belirlenmesinde etkin olduğunu göstermektedir. DAC-1 ve DAC-6 kodlu numunelerin kıyaslanması sonucunda, aktif karbon içeriğinin artırılması ile yüzey alanının yaklaşık 9 katına çıktığı tespit edilmiştir. Aktif karbon miktarının aynı ölçüde artırıldığı DAC-4 ve DAC-5 kodlu numuneler için ise, yüzey alanındaki artış 2 kat ile sınırlı kalmıştır. Bu durum, polivinil alkol içeriğinin daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. DAC-1, DAC-2 ve DAC-3 kodlu numunelerin kıyaslanmasıyla glutaraldehit oranının artırılmasının da benzer şekilde yüzey alanını düşürdüğü belirlenmiştir. Kompozit bileşimdeki glutaraldehit oranının % 6’dan yüksek olması aynı zamanda gevrekleşmeye de yol açmış; analiz ve saklanma esnasında boncuk formunun korunmasını zorlaştırmıştır. Bu etki özellikle DAC-2 kodlu numunede belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Şekil 2’de sunulmuş olan elektron mikroskobu görüntüleri, aktif karbon içeriğinin artırılmasının gözenek yapısı ve dağılımı üzerindeki olumlu etkisini doğrulamıştır. Polivinil alkol içeriğinin oransal olarak yüksek olduğu numunelerin kesit görüntülerinde düzensiz boşluklar ve kırıklar tespit edilmiş ve mikrogözenek oluşumuna rastlanmamıştır (Şekil 2.a). Buna karşın; aktif karbon oranının yükseltilmesi ile, gözenekliliğin arttığı ve yapının homojenleştiği görülmüştür. Makro ve mezogözenekler çoğunlukta olmakla beraber, mikrogözeneklerin varlığına da rastlanmıştır.



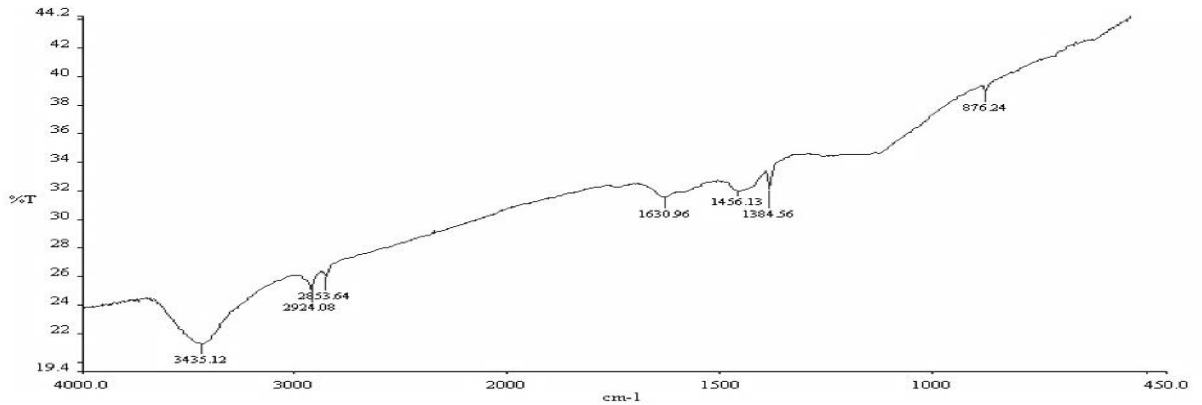
Şekil 2. (a) DAC-1 ve (b) DAC-6 kodlu numunelerin SEM görüntüleri.

Kompozit boncuklara ait kızıl ötesi spektrumları (Şekil 3), aktif karbonun spektrumu (Şekil 4) ile kıyaslanarak yapısal farklılıklar irdelenmiştir. Tüm numunelerde ve aktif karbon spektrumunda gözlemlenen 2900-3500 cm^{-1} aralığındaki geniş absorpsiyon bandı, karboksilik gruba ait O-H gerilme hareketi ile ilişkilendirilmiş (Chingombe ve ark 2005) ve polivinil alkol içeriğinin artması ile birlikte şiddetlendiği gözlemlenmiştir. 2900 cm^{-1} dalga boyu civarında elde edilen bant ise C-H gerilme hareketine ait olup (Abechi ve ark 2013), kompozit küreciklerde aktif karbona kıyasla baskılanmıştır. Glutaraldehit içeriğinin artırılması baskılanma etkisini şiddetlendirmiştir. Diğer bir ortak pik ise, 1740 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} civarında gözlemlenen karbonil grubuna ait C=O gerilme pikleri olup, artan glutaraldehit içeriği ile şiddetleri artmıştır.



Şekil 3. Kompozit küreciklerin kızıl ötesi spektrumları. Üstten alta: DAC-4, DAC-6 ve DAC-3.

Kompozit boncuklara ait spektrumlarda, ham aktif karbondan farklı olarak 1260 cm^{-1} -1000 cm^{-1} dalga boyu aralığında pikler elde edilmiştir. Söz konusu pikler, hidroksilik, eter veya fenolik gruplara ait C-O gerilme hareketi ile ilişkilendirilmektedir (Park and Jang, 2002) ve bu çalışmanın amacına uygun olarak hidroksilik fonksiyonel grupların artışına işaret etmektedir. 1090 cm^{-1} civarında gözlemlenen bant ise, yapıdaki polivinil alkolden ileri gelmekte olup, C=O ve C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır (Costa ve ark 2007). Bu bandın, numunedeki glutaraldehit oranının düşürülmesi ile birlikte şiddetlenmesi, düşük glutaraldehit oranlarında çalışılması gerektiğine işaret etmiştir. Aktif karbon numunesinde 890 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen ve aromatik grupların eğilme hareketi ile ilişkilendirilen absorpsiyon bandı (Abechi ve ark 2013), kompozit numunelere ait spektrumda yer almamıştır. Söz konusu bandın sönümlenmesi, glutaraldehit ve aktif karbonun bu gruplar üzerinden bağlanması ile açıklanmıştır.



Şekil 4. Brillionit 400'e ait kızıl ötesi spektrumu.

3.2. Kompozit Boncuklar ile Cr (VI) Giderimi

Kompozit boncuklar ile gerçekleştirilen Cr(VI) giderimi deneylerinin sonuçları (Tablo 2), toz aktif karbona kıyasla çok daha düşük yüzey alanına sahip olan boncukların, daha etkin Cr (VI) giderimi sağladıklarını göstermiştir. En yüksek kapasite ve giderim yüzdesi, en düşük yüzey alanına sahip DAC-1 kodlu numune ile elde edilmiş olup, ham aktif karbonun 3.61 mg.g⁻¹ ve %18 olarak tespit edilen Cr (VI) tutma kapasitesi ve giderim yüzdesi, önerilen modifikasyon ile 2.1 katına kadar artırılabilmiştir.

Tablo 2. Aktif karbon-PVA kompozit boncukları ile Cr(VI) giderimi.

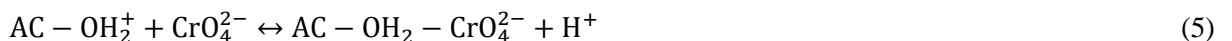
Numune adı	C _e (mg.l ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	Giderim (%)
Toz aktif karbon	81.9	3.61	18.0
DAC-1	62.6	7.47	37.4
DAC-2	64.1	7.18	35.9
DAC-3	71.7	5.67	28.3
DAC-4	69.7	6.06	30.3
DAC-5	73.9	5.21	26.0
DAC-6	74.4	5.13	25.6

Giderim kapasiteleri, Tablo 1’de özetlenmiş olan hammadde oranları ile ilişkilendirildiğinde, hammadde oranlarının Cr(VI) giderimi üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. Polivinil alkol ve aktif karbon oranları sabit tutulurken glutaraldehit oranının yükseltildiği DAC-2, DAC-3 ve DAC-6 kodlu numunelerin giderim kapasiteleri incelendiğinde, glutaraldehit içeriği ile giderim davranımı arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Ancak, çapraz bağlayıcı içeriğinin artırılması mekanik dayanıklılığı olumsuz etkilediğinden orta seviyede (0.2738 g) tutulması gerektiğine karar verilmiştir. Aktif karbon ve polivinil alkol oranının etkilerinin belirlenmesi için ise, DAC-1 ve DAC-4 ile DAC-5 ve DAC-6 kodlu numunelerin giderim kapasiteleri kıyaslanmış; ve sabit glutaraldehit oranında, yapıdaki aktif karbon oranının artırılmasının giderimi olumsuz etkilediği belirlenmiştir. DAC-4 kodlu numunenin polivinil alkol içeriğinin yüksek olmasına rağmen DAC-1 no’lu numuneye kıyasla düşük seviyede giderim sağlaması çapraz bağlayıcı oranının yetersizliği ile ilişkilendirilmiştir.

Aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesi geniş yüzey alanı ve por yapısı ile ilişkilendirilse de, güncel çalışmalar, metal adsorpsiyonunda etkin mekanizmanın yüzey fonksiyonel grupları ile metal iyonları arasındaki kimyasal etkileşim olduğunu göstermektedir (Singha ve ark 2013). Bu çalışmada ulaşılan sonuçlar da, yüzey alanı ve gözenekliliğin tek başına belirleyici olamayacağını açıkça ortaya koymuştur. Bu çalışmanın da yürütüldüğü asidik pH koşullarında, aktif karbon yüzeyindeki hidroksilik gruplar serbest hidrojen atomları ile 3 no’lu ifade uyarınca tepkimeye girerek pozitif yük kazanırlar (Singha ve ark 2013, Khezami ve Capart 2005).

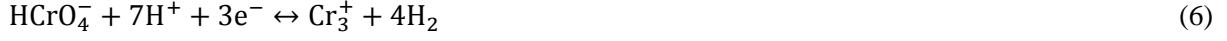


Burada AC aktif karbonu, AC - OH₂⁺ ise tepkimeye girmiş hidroksilik grupları simgelemektedir. Asidik koşullarda, Cr (VI) suda ağırlıklı olarak kromat (HCrO₄⁻) ve bikromat (CrO₄²⁻) formundadır (Singha ve ark, 2013, Sun ve ark 2013). Park ve Jang (2002) Cr(VI) iyonları ile aktif karbon yüzeyinde bulunan protonlanmış hidroksilik gruplar arasında gerçekleşen kompleks oluşumunu 4 ve 5 no’lu tepkime ifadeleri ile açıklamışlardır.



Yüzeyin pozitif yüklü hale gelmesi, elektrostatik çekim kuvvetini artırırken, HCrO₄⁻ ve CrO₄²⁻ iyonlarının difüzyonunu da hızlandırır (Khezami ve Capart 2005). Sun ve ark (2013) amin gruplarınca zenginleştirdikleri aktif karbon numunesi ile gerçekleştirilen Cr(VI) gideriminde, Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgeniğini tespit etmişler; redüksiyonu adsorpsiyon mekanizmasının bir adımı olarak tanımlamışlar

ve artan Cr(VI) giderimini indirgenme reaksiyonu ile ilişkilendirmişlerdir. Amin gruplarının yani sıra, keton, karboksil ve hidroksil gruplarının da elektron donörü olarak davranacağını ve Cr (VI)'nın, 6 no'lu tepkime ifadesi uyarınca, Cr (III)'e indirgeneceğini savunmuşlardır.



Bu çalışmada ise, adsorpsiyon süreci sonunda çözeltideki Cr(VI) derişimi toplam krom derişimine eşit olarak ölçüldüğünden, indirgenme reaksiyonunun etkisinden söz etmek mümkün değildir. Bu nedenle, önerilen modifikasyon ile ulaşılan verim artışı, yüzeyin hidroksilik gruplarca zenginleştirilmesi sonucu artan difüzyon hızı ve elektrostatik çekim kuvveti ile açıklanmıştır.

Çalışmada elde edilen sonuçlar neticesinde, aktif karbonun polivinil alkol ile kompozitlenmesinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için başarılı bir yöntem olduğuna karar verilmiştir. Nitekim, çeşitli modifikasyon teknikleri uygulanarak aktif karbonun Cr(VI) tutma kapasitesinin artırılması üzerine yapılmış güncel çalışmalarda ulaşılan artırım oranlarının bu çalışmada ulaşılan 2.1 oranına yakın veya altında olduğu görülmüştür (Tablo 3). Ancak, giderim veriminin %37.4 düzeyinde kalmış olması, sonuçların geliştirilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Tablo 3. Farklı yöntemlerle modifiye edilmiş aktif karbonların Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Q _{maks} (mg.g ⁻¹)	Kaynak
Aktif karbon (Cabokarn 12/40) Aktif karbon-Kitosan	2.18 3.65	Babel ve Kurniawan (2004)
Aktif karbon (Aldrich) Aktif karbon-HDTMA Aktif karbon-CPC	0.57 1.82 1.66	Choi ve ark (2009)
Aktif karbon (MBSZ01) Aktif karbon-Mikrosilika	16.69 11.75	Zhang ve ark (2012)
Aktif karbon (SDFCL) Aktif karbon-HNO ₃ ile işlem görmüş	20.26 34.98	Singha ve ark (2013)
Aktif karbon Aktif karbon-EDT	90.99 102.88	Sun ve ark (2013)

* HDTMA: Hekzadesil trimetilamonyum, CPC: Setilpiridinyum klorür, EDT: Epiklorhidrin-dietilentriamin – trimetilamin.

İleriki çalışmalarda, kullanılan aktif karbon numunesine kıyasla daha yüksek yüzey alanına ve metal giderim kapasitesine sahip bir örnek ile çalışılmasının yanı sıra Cr(VI) derişimi, pH, karıştırma hızı, sıcaklık, adsorban dozu, temas süresi gibi faktörlerin optimizasyonu ile sonuçların geliştirebileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda, çalışmada kullanılan polivinil alkolün yüksek molekül ağırlıklı olması, sentez aşamasında, yüksek vizkozite nedeniyle homojen karışım elde edilmesini zorlaştırmış ve hammadde oranlarında yeterli sayıda değişiklik yapılmasını engellemiştir. Mevcut bulgular ışığında, 0.2738:1.5:1.75 (GA:PVA:AC) oranının Cr(VI) giderimi için ideal sonuçları sağlayacağı öngörülmüştür. Ancak, çalışmanın daha düşük molekül ağırlıklı polivinil alkol örnekleri ile tekrarlanması, hammadde oranlarının etkilerinin daha açık bir şekilde belirlenmesine olanak tanıyacaktır.

KAYNAKLAR

- Abechi, S.E., C.E. Gimba, C.E. Uzairu, A. and Dallatu, Y.A. (2013). Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Kernel Shell by Chemical Activation, *Research Journal of Chemical Sciences* 3(7), 54-61.
- Aggarwal, D., Goyal, M. and Bansal, R.C. (1999). Adsorption of Chromium by Activated Carbon from Aqueous Solution, *Carbon* 37(12), 1989-1997.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A. (2004). Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan, *Chemosphere* 54(7), 951-967.
- Chang, Y. H., Hsieh, K. H. and Chang F.C. (2009). Removal of Hg²⁺ from Aqueous Solution using a Novel Composite Carbon Adsorbent, *Journal of Applied Polymer Science* 112 (4), 2445-2454.
- Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R.J. (2005). Surface Modification and Characterisation of a Coal-Based Activated Carbon, *Carbon* 43(15), 3132-3143.
- Choi, H. D., Cho, J. M., Baek, K., Yang, J. S. and Lee, J. Y. (2009). Influence of Cationic Surfactant on Adsorption of Cr(VI) onto Activated Carbon, *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1565-1568.
- Costa, V.C., Costa, H.S., Vasconcelos, W.L., Pereira, M.M.O., Rodrigo, L. and Mansur, H.S. (2007) Preparation of Hybrid Biomaterials for Bone Tissue Engineering, *Materials Research* 10(1), 21-26, doi: 10.1590/S1516-14392007000100006.
- Khezami, L. and Capart, R. (2005). Removal of chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials* 123(1-3), 223-231.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C.U. (2006) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials* B137(2), 762-811.
- Mohan, D., Singh, K. and Singh, V. (2005). Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution using Low-cost Activated Carbons Derived from Agricultural waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth, *Industrial Engineering Chemistry Research* 44(4), 1027-1042.
- Monser, L. and Adhoum, N. (2002). Modified Activated Carbon for The Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cyanide from Wastewater, *Separation and Purification Technology* 26(2-3), 137-146.
- Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W. and Baroutian, S. (2009). Removal of Hexavalent Chromium Contaminated Water and Wastewater: A Review, *Water Air and Soil Pollution* 200(1-4), 59-77.
- Park, S. J. and Jang, Y. S. (2002). Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI), *Journal of Colloid and Interface Science* 249(2), 458-463.
- Rao, R.A.K, Ikram, S. and Ahmad, J. (2011). Adsorption of Pb(II) on A Composite Material Prepared from polystyrene-Alumina and Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic Studies, *Journal of the Iranian Chemical Society* 8(4), 931-943.

- Singha, S., Sarkar, U. and Luharuka, P. (2013). Functionalized Granular Activated Carbon and Surface Complexation with Chromates and Bi-chromates in Wastewater, *Science of the Total Environment* 447, 472-487.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği: 2004, www.mevzuat.adalet.gov.tr/html/23053.html.
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Gao, Y., Li, Q. and Wang, Y. (2013). Adsorption of Hexavalent Chromium on Arundo Donax Linn Activated Carbon Amine-crosslinked Copolymer, *Chemical Engineering Journal* 217, 240-247.
- Zhang D., Ma, Y., Feng, H., Wang, Y. and Hao, Y. (2012). Preparation and Characterization of The Carbon-microsilica Composite Sorbent, *Advanced Powder Technology* 23(2), 215-219.
- Zhao, N., Wei, N., Li, J., Qiao, Z., Cui, J. and He, F. (2005). Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Rate of Cr (VI), *Chemical Engineering Journal* 115(1-2), 133-138.
- Zhu, S., Yang, N. and Zhang, D. (2009). Poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) Modification of Activated Carbon for Copper Ions Removal, *Materials Chemistry and Physics* 113(2-3), 784-789.

