

Ceviz Ağacı Talaşı (*Juglans Regia L.*)’nın Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri

Elif ÜNAL ÇAKIR Vahdettin TOSUNOĞLU Yalçın Kemal BAYHAN
Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
e-posta: elifunalcakir@gmail.com

Geliş Tarihi/Received:15.03.2013 Kabul Tarihi/Accepted:16.06.2013

Özet: Bu çalışmada ağır metal arıtımında yaygın olarak kullanılan aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz, daha bol bulunabilen yeni bir doğal adsorbent madde elde edilmesi amaçlanmaktadır. Adsorbent olarak ceviz ağacı talaşı (*Juglans regia L.*) kullanıldığında krom (VI) adsorpsiyonu için temas süresi pH, adsorbent konsantrasyonu, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri araştırılarak adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye t=120 dakikada ulaştığı gözlemlendi. Bu denge sürecinde en iyi adsorpsiyon verimi pH=2, X=10g/l (adsorbent konsantrasyonu) ile T=40°C’de elde edilmiştir. Elde edilen bu değerlerin izotermine uygunluğu araştırıldığında, Langmuir izotermine R² değerinin 1’e daha yakın olduğu tespit edilmiş, 40°C’de Langmuir izoterminden elde edilen tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi Q⁰ değeri 7.46 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucunda ceviz ağacı talaşı (*Juglans regia L.*)’nin aktif karbona alternatif bir adsorbent olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsor Adsorpsiyon, krom, *Juglans regia L.*, adsorpsiyon izotermi

Effects of Walnut Tree Shavings (*Juglans regia L.*) on Chromium (VI) Adsorption

Abstract: In the present study a new, cheaper, more abundantly available natural adsorbent is purposed to gain as an alternative to activated carbon, commonly used in heavy metal refining. When the walnut tree shavings (*Juglans regia L.*) used as adsorbent on chromium (VI) adsorption; contact time, pH, adsorbent concentration, initial metal concentration and temperature parameters were tested for the suitability of adsorption isotherms. It was observed that adsorption reached to equilibrium in first 120 min, where the best performance is obtained at 40°C and at pH 2, with the 10g/L adsorbent concentration. When the suitability of those obtained values with the isotherms is examined, it is observed that the R² value gets closer to 1 in Langmuir isotherm. Q⁰ value that shows single layered adsorption capacity, obtained by using Langmuir isotherm, is found as 7.46 mg/g at 40°C. As the result of this research, it can be thought that the walnut tree shavings (*Juglans regia L.*) may be used as an alternative adsorbent instead of active carbon.

Key words : Adsorption, chromium, *Juglans regia L.*, Adsorption isotherm.

1. GİRİŞ

Ağır metal kirliliği içeren atık sular inorganik karakterlidir. “Biyolojik oksijen ihtiyacı” değeri düşük ve genellikle asidik olduğundan suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte olabilir. Ağır metal kirliliği insanlarda unutkanlığa ya da merkezi sinir sisteminde hasara neden olabilir, daha düşük düzeylerde bile kanın kompozisyonuna, akciğerler, böbrekler, karaciğer ve diğer yaşamsal organlara zarar verebilir (Corbitt, 1999 ve Tunali, 2006). Ayrıca biyolojik arıtım sistemlerini de olumsuz etkileyen ağır metal içerikli sular, arıtma sonucu oluşan çamurun da tarımsal amaçlı kullanımını sınırlamaktadır (Türkman, 2001).

Son yıllarda hızlı endüstrileşme çevrede krom (VI)’un artmasına ve dolayısıyla birikmesine neden olmuştur. Altı değerlikli krom tuzları yaygın bir şekilde metal kaplama işlerinde kullanılır. Alüminyum pasifleştirmede, deri teknolojilerinde, boya, kağıt üretiminde (Khezami, 2005), patlayıcı madde yapımında ve korozyon önlemede kullanılmaktadır. Endüstride bu kadar yaygın kullanımı olan krom ve türevlerinin su kalitesini olumsuz etkilemeyecek sınırlarda tutulması gerekir (Kıyak, 1996).

Ağır metallerin birçoğu insan ve çevre sağlığı açısından tehlikelidir ve biyolojik açıdan parçalanamayıp birikme eğiliminde olduğundan birçok hastalığında nedenidir. Ağır metal kirliliği içeren suları uzaklaştırmak için yaygın kullanılan metodlar; kimyasal çöktürme, solvent ekstrasyonu, vakum buharlaştırma, membran teknolojileri, adsorpsiyon, iyon değişimi vb. gibi sıralanabilir. (Nabi, 2010; Najafi, 2011; Huuha, 2010) Adsorpsiyon teknikleri, biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin (boyalar, ağır metaller, pestisidler, v.b.) uzaklaştırılması için etkili ve cazip bir yöntem olmakla beraber, doğal adsorbentlerin kullanımıyla da oldukça popülerdir (Aksu, 2005).

Adsorpsiyon yöntemi ile krom (VI) gideriminde; formaldehitte muamele edilmiş pirinç kabuğu (Bishnoi ve ark., 2004), atık çay (Malkoç, 2006), prina (Malkoç, 2007), meşe ağacı talaşı (Argun ve ark., 2007), shala ağacı (Baral ve ark., 2006), yer fıstığı kabuğu (Dubey ve ark., 2006), tesbih ağacı yaprağı tozu (Venkateswarlu, 2007) gibi çeşitli adsorbentler denenmiştir.

Bu çalışmada, ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) iyonunun giderimi kesikli adsorpsiyon sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Krom (VI)'un adsorpsiyonunda; pH, adsorbent konsantrasyonu, başlangıç krom konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ayrıca, sonuçların adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Adsorbent

Adsorbent madde olarak, Erzurum - Tortum yöresinde yetişen , ceviz ağacının (*Juglans regia Linnaeus*) odun talaşı kullanılmış, ve buda Erzurum Organize Sanayinde bulunan Çoşkun Mobilya ve Dekorasyon A.Ş.'den temin edilmiştir. Adsorbent madde herhangi bir işleme tabi tutulmadan direk kurutularak öğütülüp kullanılmıştır. Bütün kesikli adsorpsiyon denemelerinde adsorbentlerin boyutu 35 mesh'lik elekten geçebilenler şeklinde tercih edilmiştir.

2.2. Kesikli Adsorpsiyon Denemeleri

Adsorpsiyon çalışmaları, 100 ml çalışma hacmindeki 250 ml'lik erlenlerde, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlı Termolyne NUOVA II marka magnetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır.

Kesikli yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbentin metal çözeltilisine eklendiği an, $t=0$, olarak kabul edilmiş ve belirli aralıklarda örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, filtre kağıdından (Schleicher&Schüll589) süzülerek, süzüntü adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimini tayin etmek için kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon sistemlerinde ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) iyonunun giderimi araştırılmıştır. Yapılan denemelerde; başlangıç metal konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, başlangıç pH değeri ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkileri incelenmiştir.

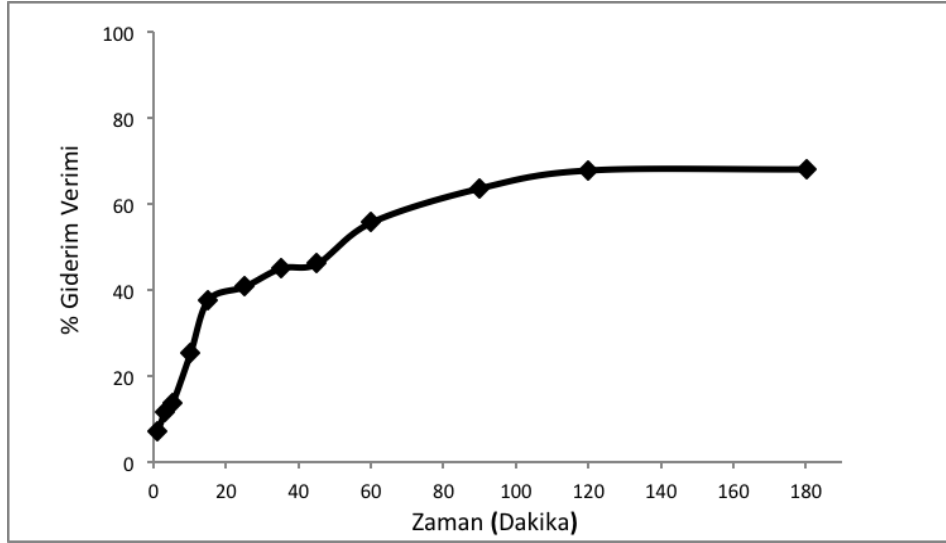
2.3. Krom (VI) Analizinin Yapılması

Cr^{6+} derişimi, spektrofotometrik yöntem yardımıyla tayin edilmiştir. 0.5 gr s diphenyl carbazid 100 ml asetonda çözülmüştür. 1 ml numune üzerine 1 ml 0.2 N'lik H_2SO_4 ve 1 ml s diphenyl carbazid çözeltilisi eklendikten sonra 50 ml'ye seyreltilerek 540 nm dalga boyunda okuma yapılmıştır (Snell ve ark., 1959, Gilcreas ve ark., 1965).

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

3.1. Gideriminde Temas Süresinin Etkisi

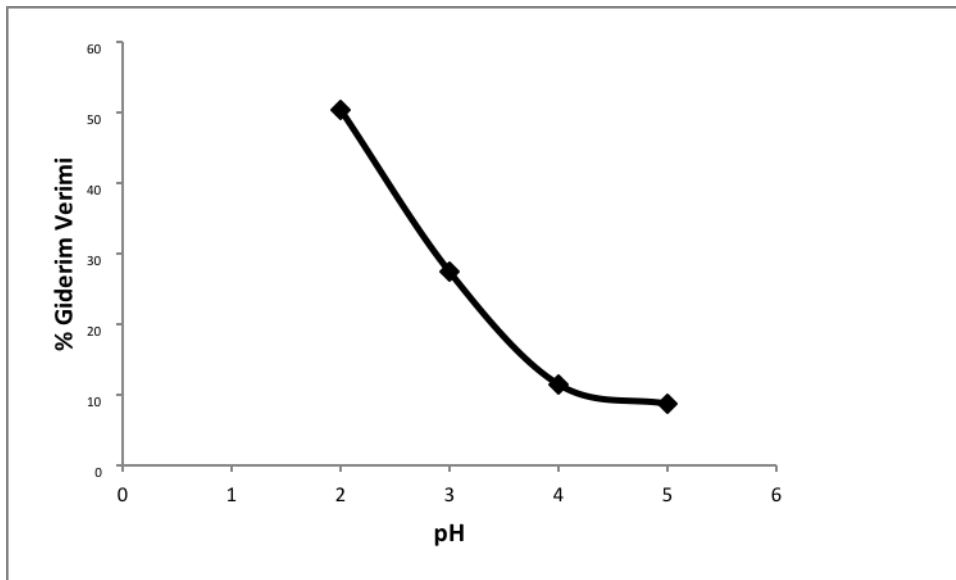
Adsorpsiyon işleminde temas süresi belirlenmesi gerekli olan önemli parametrelerden biridir. Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) iyonunun gideriminde denge zamanını belirlemek için, oda sıcaklığında 100 mg/L metal konsantrasyonu ve 10 g/L adsorbent konsantrasyonu, alınmıştır. Şekil 1'de görüldüğü gibi, yapılan temas süresi çalışması adsorpsiyonun hangi noktada dengeye geldiğini görmek için 180 dakikaya kadar sürdürülmüştür. Neticede adsorpsiyon 120 dakikada dengeye gelmiştir.



Şekil 1. Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) giderimine temas süresinin etkisi (Başlangıç metal konsantrasyonu (Co)=100mg/L, T=25°C, Adsorbent konsantrasyonu (X)=10 g/L, 150rpm karıştırma hızı,)

3.2. Giderimine pH' nın Etkisi

pH, adsorbentin yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirletici ile adsorbentin bağlanma noktalarına etki eder (Karaboyacı, 2010). Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH değeri 2.0; 3.0; 4.0 ve 5.0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde krom (VI) giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de görüldüğü gibi, krom (VI) giderimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorbelenen krom miktarında artış gözlenmiştir. pH=2’de 100 mg/L krom(VI) iyonu 5 g/L ceviz ağacı talaşı ile %50.38 oranında giderilirken bu oran pH=5’te %8.8’e düşmektedir.



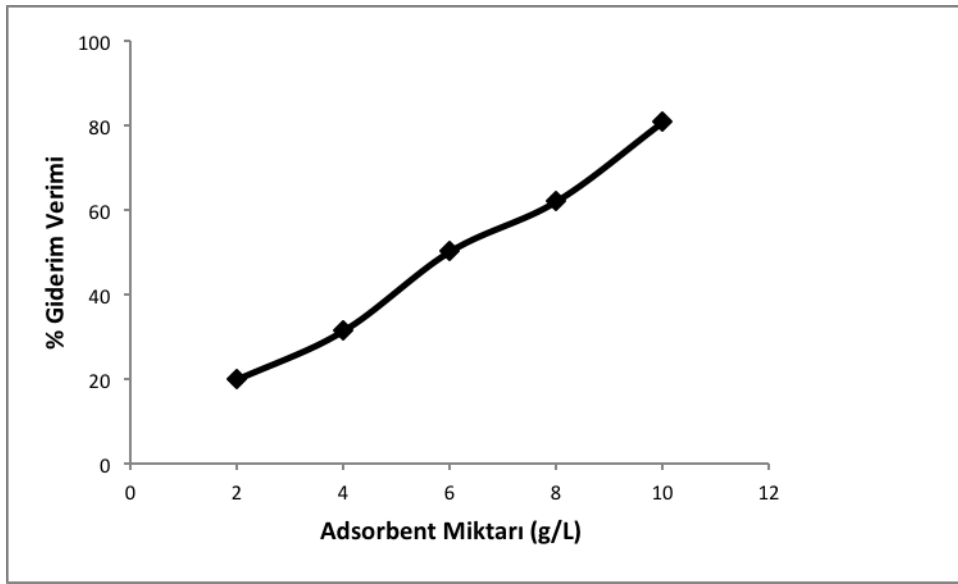
Şekil 2. Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) giderimine pH'ın etkisi (Co=100mg/L, T=25°C, X=10g/L, 150rpm karıştırma hızı)

Çözelti pH'sı, hem hücre yüzeyindeki metal bağlayan bölgeleri hem de sudaki metal kimyasını etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada, ortamda hakim olan Cr^{6+} türlerinin $HCrO_4^-$

(bikromat iyonu) ve CrO_4^{2-} (kromat iyonu) olduğu ortaya konmuş ve $\text{pH}=4.0$ 'ün altındaki pH değerlerinde Cr^{6+} , HCrO_4^- kompleksi şeklinde baskın iken, $\text{pH}=9$ 'da ise, en fazla bulunan türün CrO_4^{2-} olduğu belirlenmiştir (Ramos ve ark., 1994). Düşük pH değerlerinde negatif Cr^{6+} formları, ortamdaki hidrojen iyonlarının yoğunluğundan dolayı artık pozitif yüklenmiş adsorbent yüzeyine elektrostatik olarak bağlanmakta ve bu olay genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. pH parametresinin adsorpsiyona etkisi 25°C 'de incelendiğinden, bu sıcaklıkta metal partikülleri ile adsorbent partikülleri arasında kimyasal bir etkileşimden söz edilemez (Malkoç, 2005).

3.3. Giderimine Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi

Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) gideriminde adsorbent konsantrasyonunun etkisi incelenirken; adsorbent miktarı 3.0, 5.0, 7.0, 10 g/L olarak değiştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 3'de görüldüğü gibi, 100 mg/L konsantrasyonundaki krom (VI) iyonu, 2 g/L talaş ile %20 civarında giderilirken, 10 g/L derişiminde adsorbent ile aynı konsantrasyondaki krom(VI) iyonu %81.03 oranında giderilmektedir.



Şekil 3. Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Co=100mg/L, T=25°C, pH=2.0, 150rpm karıştırma hızı)

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmektedir (Sağ, 1993). Adsorbent konsantrasyonunun artması yüzey alanını artıracığından birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan metal miktarı artmaktadır (Özer ve ark., 1997). Buna karşılık adsorbent kütlelerinde adsorplanan metal iyonu miktarları azalmaktadır. 2 g/L adsorbent ile 100 mg/L krom (VI) iyonunun adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan metal iyonu derişimi 10 mg.met/g ads. iken, 10 g/L adsorbent kullanıldığında bu değer 8.1 mg/g'a düşmektedir.

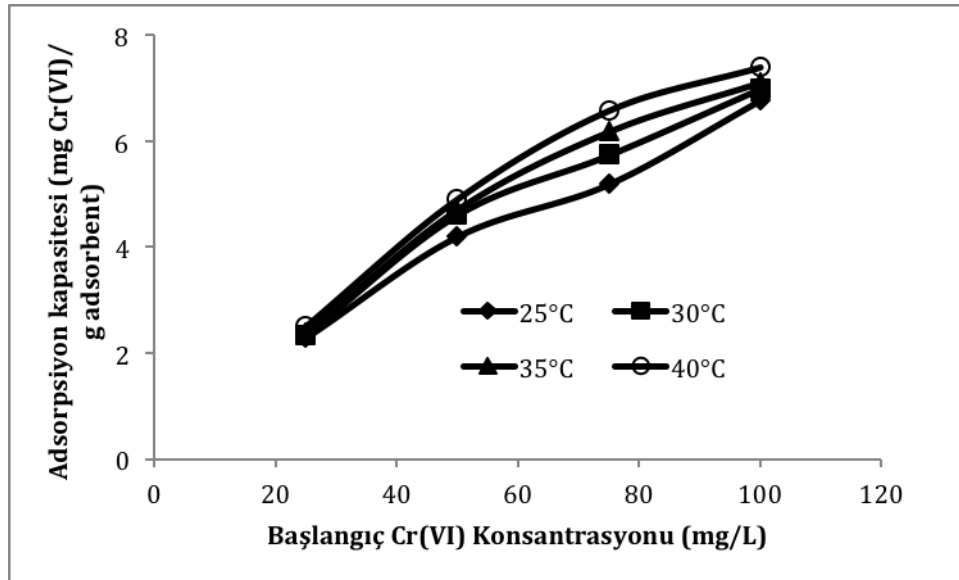
3.4. Giderimine Başlangıç Metal Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) iyonunun adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişiminin ve sıcaklığın etkisi incelenirken; 25°C , 30°C , 35°C ve 40°C sıcaklıklarda başlangıçtaki metal konsantrasyonları 25, 50, 75, 100 mg/L olarak değiştirilmiştir. Tablo 1'de farklı sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlardaki krom (VI) iyonunun giderim verimleri verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi sıcaklığın artması, metalin tutunma veriminin artmasına neden olmaktadır. 25°C 'de 50 mg/L krom (VI) iyonu % 83.98 giderilirken, 40°C 'de %97.40 giderim elde edilmiştir.

Tablo1. Farklı sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlardaki krom (VI) iyonunun giderim verimleri (pH=2.0, 150 rpm karıştırma hızı, X=5 g/L)

Sıcaklık (°C)	Krom(VI) Giderme Verimi (%)			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
25	91.03	83.98	69.23	67.74
30	93.00	92.24	76.55	69.94
35	95.00	94.12	82.45	71.08
40	100	97.40	87.56	73.91

Farklı sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlardaki krom (VI) iyonunun adsorpsiyon kapasitelerinin değişimi Şekil 4’de verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı şekilde görülmektedir. 25°C’de 50 mg/L krom(VI) iyonunun gideriminde; birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarı 4.2 mg.met/g ads. iken, 35°C’de 4.71 mg.met/g ads. olmakta ve 40°C’de ise 4.9 mg.met/g ads. değerine yükselmektedir.



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlardaki krom (VI) adsorpsiyon kapasitelerinin değişimi (X=5.0 g/L, pH=2.0, karıştırma hızı 150 rpm)

Artan sıcaklıkla adsorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının arttığı ve daha çok bölgenin aktif hale geldiği söylenmektedir (Cruz ve ark., 2003).

Yapılan bir çalışmada, aktif karbonla Cr⁶⁺ iyonlarının gideriminde sıcaklığın 25°C’den 40°C’ye yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin % 60 civarında arttığı gözlenmiştir (Ramos ve ark. 1994). Sıcaklığın artmasıyla solventin kinetik enerjisi artmıştır (Malkoç ve ark. 2006). Dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlendiği benzer bir çalışma ile de desteklenmiştir. Granüle aktif karbon ile trinitrotoluenin sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gideriminde, 10°-60°C aralığındaki sıcaklıklar denenmiş ve sıcaklığın artmasıyla granüler aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir (Marinovic ve ark., 2005).

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermelerinin matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için başlıca iki yaklaşım mevcuttur.

Langmuir İzotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını, diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izotermine; adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile

kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. (Beyhan, 2003).

Langmuir izoterminin lineer hali,

$$\frac{C_e}{X/M} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{Q^0 b}$$

şeklindedir (Al-Haj Ali ve El-Bishtawi 1997).

Bu eşitlikte;

X/M =dengede birim adsorplayıcı madde ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q^0 =yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e =dengede çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

b =adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mg) Eşitlikten Q^0 ve b değerleri hesaplanır.

Freundlich İzotermi'ne göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmaktadır Bu model aşağıdaki formülle gösterilmektedir.

Freundlich izoterminin lineer hali;

$$\log \frac{X}{M} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

şeklindedir (Bansode ve ark., 2003).

q =dengede birim adsorplayıcı madde ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Freundlich modelinde K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve şiddetini gösteren sabitlerdir. K_F ve n ; sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlıdır.

Ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) adsorpsiyonunun matematiksel tanımlanmasında Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri kullanılmış ve izoterm sabitleri hesaplanarak Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'den görüldüğü gibi, en uygun adsorpsiyon koşullarında, ceviz ağacı talaşı ile krom (VI)'nın gideriminde elde edilen adsorpsiyon izoterminden ($pH=2.0$, 150 rpm karıştırma hızı, 5 g/L adsorbent miktarı) sonuçların bütün sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich izoterminin her ikisine de uygunluk gösterdiği görülmektedir

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda krom (VI) iyonu için Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen sabitler

Sıcaklık (°C)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2
25	7.53	0.1567	0.9573	0.7805	0.9634	0.9374
30	7.62	0.2668	0.9874	1.3873	1.1162	0.9995
35	7.67	0.3966	0.9980	1.9849	1.2905	0.9953
40	7.46	1.9808	0.9979	2.3876	2.5819	0.9615

K_f değeri 25°C'de 0.7815 iken 40°C'de artarak 2.3876 değerine yükselmektedir. K_f değerinin sıcaklıkla artış göstermesi, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığını gösterir. $1/n$ değerinin 0.1–1.0 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğu anlamına gelmektedir. (Erdem ve ark., 2004).

Langmuir adsorpsiyon izoterminden bütün sıcaklıklarda, sıcaklığın artmasıyla adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin (Q^0) arttığı Tablo 2'den görülmektedir. Ayrıca bütün sıcaklıklarda R^2 değeri 0.95'in üzerindedir. Ancak tek tabakalı adsorpsiyona meydan veren heterojen

adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu tam olarak ifade edemediğinden boyutsuz R_L sabiti adsorpsiyonun durumuna karar verilmesi için hesaplanmalıdır.

$$R_L = 1 / (1 + b C_0)$$

b: (L/mg) Langmuir sabiti

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu(mg/L)

$R_L > 1$ olduğunda adsorbent adsorpsiyon için uygundur. $R_L = 1$ ise lineerdir. $0 < R_L < 1$ olduğunda adsorpsiyona uygundur ve $R_L = 0$ ise tersinmezdir (Abdel-Halima ve ark., 2011). Yapılan çalışmada elde edilen R_L değerlerinin 0-1 arasında olduğu Tablo 3’de görülmektedir. Bu da ceviz ağacı talaşı ile krom (VI) iyonunun denenen tüm sıcaklıklarda adsorpsiyona uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. Farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen R_L değerleri

R_L	25°C	30°C	35°C	40°C
25mg/L	0.203	0.1303	0.092	0.0198
50mg/L	0.1132	0.0697	0.048	0.01
75mg/L	0.078	0.0476	0.032	0.0067
100mg/L	0.059	0.03612	0.0246	0.0050

4. SONUÇ

Yapılan çalışma sonucunda ceviz ağacı talaşıyla Cr (VI) gideriminin yüksek verimle meydana geldiği görülmüştür. Krom (VI) gideriminde, adsorbent dozu arttıkça giderimin arttığı buna karşılık adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. En yüksek giderim pH=2.0’de elde edilmiştir. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla krom (VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisine de uygunluk göstermiştir. Ancak Langmuir adsorpsiyon izotermine daha çok uymuştur. Sonuç olarak; ceviz ağacı talaşının krom (VI) gideriminde uygun adsorbent olabileceği düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Halima, E.S., Salem, S. Al-Deyab. 2011. Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers, Carbohydrate Polymers, 84, 454–458.
- Aksu, Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochemistry, 40 (3-4), 997-1026.
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, J. Hazard. Mater, 141, 77–85.
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M. Portier R.J. 2003. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons, Bioresource Technology, 89, 115-119.
- Baral, S.S., Das, S.N., Rath, P. 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Biochem. Eng. J, 31, 216–222.
- Beyhan, M. 2003. Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N., Gupta, A. 2004. Adsorption of chromium (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. Biores. Technol., 91, 305–307.
- Corbitt, R.A. 1999. Standard Hand Book Of Environmental Engineering. 2nd ed. McGraw Hill.
- Cruz, C.C.V., Da Costa, A.C.A., Henriques, C.A., Luna, A.S. 2003. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum Sp.* Biomass. Bioresource Technology, 91(3), 249-257.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural Zeolite, J. Colloid Interface Sci. 280, 309–314.
- Gilcreas F.W., Tarars M.J., Ingols R.S. 1965. Standard methods for the examination of water and wastewater. 12th ed. New York. American Public Health Association (APHA) Inc., 213 s.

- Huuha, T.S., Kurniawan, T.A., Sillanpa M.E.T. 2010. Removal of silicon from pulping whitewater using integrated treatment of chemical precipitation and evaporation, Chem. Eng. J. 158, 584–592.
- Karaboyacı, M. 2010. Modifiye edilmiş lignoseliloziklerle ağır metal adsorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, Isparta.
- Khezami L., Capart R. 2005. Removal of chromium (VI) form aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies, J. Hazard. Mater. 123, 223–231.
- Kıyak, B. 1996. Bakır reverber cürufu kullanılarak Cr+6 indirgenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Malkoç E. 2005. Farklı adsorbent türleri ile sulardan ağır metallerin giderimi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.
- Malkoç, E., Nuhoglu Y. 2006. Çay fabrikası atığı ile Cr (VI) iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi, İ.T.Ü. 10. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 1 (1), 242-248.
- Malkoc E, Nuhoglu Y, Dundar M, 2006. Adsorption of chromium(VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials B138, 142–151.
- Malkoç, E., Nuhoglu Y. 2007. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda prina ile sulu çözeltilerden krom giderimine pH ve kolon yüksekliğinin etkisi, Mersin Üniversitesi, Ulusal Çevre Sempozyumu, 1 (1), 167.
- Marinovic, V., Ristic, M., Dostanic, M. 2005. Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 117, 121-128.
- Nabi, S.A., Shahadat, M., Bushra, R., Shalla, A.H., Ahmed, F. 2010. Development of composite ion-exchange adsorbent for pollutants removal from environmental wastes. Chem. Eng. J. 165, 405–412.
- Najafi, M., Rostamian, R., Rafati, A.A. 2011. Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention some toxic soft metal ions from water and industrial effluent, Chem. Eng. J. 168, 426–432.
- Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.İ., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A., 1997. Demir (III) iyonlarının *Schizomeris leibleinii*'ye adsorpsiyonu, Doğa -Tr. J. of Eng. and Env. Sci. 21, 183-188.
- Ramos, R.L., Juarez Martinez, A., Guerro Coronado, R.M. 1994. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon. Water Science and Technology, 30 (9), 191-197.
- Sağ, Y., 1993, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 28s., Ankara.
- Snell, F.D., Snell C.T. 1959. Colorimetric method of analysis. 2, third ed. D. Van Nostrand Company, New York, Toronto.
- Tunali, S., Cabuk A., Akar T. 2006. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. Chem Eng J. 115, 203-211.
- Türkman, A., Aslan, Ş., Ege İ. 2001. Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 3 (2), 13-19.
- Venkateswarlu, P., Venkata Ratnam, M., Subba Rao, D., Venkateswara Rao, M. 2007. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent, International Journal of Physical Sciences, 2(8), 188-195.