



“YEŞİL SENTEZ” YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ GÜMÜŞ NANOTANECİK YÜKLÜ AKTİF KARBONUN Cr(VI) GİDERİMİNDEKİ PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

¹Serpil EDEBALI, ²Havva TUTAR KAHRAMAN

^{1,2}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA
¹serpilcetin@gmail.com, ²havvatutar@gmail.com

(Geliş/Received: 20.01.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 25.02.2016)

ÖZ: Bu çalışma, sulu çözeltilerden krom(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında gümüş (Ag) nanotaneçik yüklü aktif karbonun (AgNP-AK) adsorban olarak kullanımının değerlendirilmesini amaçlamaktadır. pH etkisi, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin incelenmesi ile gerekli optimizasyon şartları belirlendikten sonra farklı izoterm modelleri üzerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltideki metal iyon değişimleri UV-vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Elde edilen denge eğrisi, Langmuir izoterm modeline daha çok uygunluk göstermiş ve maksimum adsorplama kapasitesi 71,4 mg olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma ile elde edilen veriler ışığında çevreci bir yöntemle elde edilen AgNP-AK adsorbanının krom(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında umut vaadeden yeni bir alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gümüş nanotaneçik, Aktif karbon, Krom(VI), Adsorpsiyon.

Evaluation Of The Performance Of Green Synthesized Silver Nanoparticle Loaded Activated Carbon For The Removal Of Cr(VI) Ions

ABSTRACT: The objective of this study was to evaluate the usability of silver nanoparticles loaded on activated carbon (SNP-AC) for the removal of Cr(VI) metal ions from aqueous solutions. Following the optimization of the effect of variables (batch method) including pH, contact time, initial metal concentration and amount of SNP-AC on Cr(VI) removal method, the isotherm study was carried out by taking different models into consideration. Based on difference in Cr(VI) contents (measuring by a UV-vis spectrophotometer) before and after adsorption, the removal percentage was calculated. The equilibrium experimental data well fitted to the Langmuir models with maximum adsorption capacity of 71,4 mg SNP-AC. The results of this study indicated that silver nanoparticle coated activated carbon (SNP-AC) might be a good promising alternative material for the removal of Cr(VI) metal ion owing to its high adsorption capacity in short equilibrium time.

Key Words: Silver nanoparticle, Activated carbon, Chromium(VI), Adsorption.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, hız kazanan endüstrileşme, çevrede krom(VI)'nın artmasına ve yüksek oranda birikmesine neden olmuştur. Elektro kaplama endüstrisinde, patlayıcı madde yapımında, boya kağıt üretiminde, deri

tabaklama prosesinde ve metalurji sanayiinde korozyon kontrol ajanı olarak çok sıklıkla krom kullanılmaktadır. Bu tür işletmelerin atıklarında da genellikle toksik yapıda olan krom(VI), atık çözeltinin mevcut pH'ına bağlı olarak $(Cr_2O_7)^{2-}$, $(HCr_2O_7)^-$, $(HCrO_4)^-$ ve $(CrO_4)^{2-}$ yapılarında kanalizasyon sularına karışmaktadır. Bu durum, çevre ve insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturmaktadır (Sarin and Pant, 2006). Endüstride kullanımı çok yaygın olan krom ve türevlerinin su kalitesini olumsuz etkilemeyecek aralıklarda tutulması gerekir. Bu nedenle, krom gibi ağır metal kirliliği içeren atık sulara uygulanan genel arıtım teknikleri; kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal işlemler, vakum buharlaştırma, membran teknolojileri, iyon değişimi vb. gibi sıralanabilir (Nabi ve diğ., 2010; Najafi ve diğ., 2011; Huuha ve diğ., 2010). Ancak bu ileri teknolojik işlemler, metal iyonları konsantrasyonunun yüksek olduğu şartlarda verimli sonuçlar vermekte ve özellikle çok düşük metal konsantrasyonuna (1-100 mg/L) sahip çözeltilerin arıtımında etkisiz kalmakta ve yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Bu tekniklerin kullanılmasıyla yapılan arıtım işlemlerinde yüksek kimyasal madde, pahalı ekipman ve enerji ihtiyacına gereksinim duyulmakta ve sonucunda da toksik özellikte çamur oluşumu gibi dezavantajlar ortaya çıkmaktadır (Kaewsarn, 2002; Aksu ve diğ., 2002). Ağır metal gideriminde kullanılacak metod; düşük maliyetli ve kolay bulunabilir kimyasalların ve malzemelerin kullanıldığı bir metod olmalıdır. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemi olarak bilinen adsorpsiyon işlemi, inorganik veya organik kirlleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan metodlardan biridir ve yukarıda sayılan gereksinimleri karşılaması ve çoğu dezavantajdan uzak olması sebebiyle son yıllarda krom gideriminde sıklıkla tercih edilir hale gelmiştir.

Aktif karbon üzerine adsorpsiyon prosesi, önemini kaybetmeyen önemli bir arıtım teknolojisidir. Yapısında karbon bulunduran bu yapıların diğer nanotanecikler ile birleştirilmesi ile yeni adsorban alternatifleri artırılmıştır. Bu amaçla, farklı yöntemlerle metal nanotanecikleri üretilmektedir. Metal nanotanecikleri, kimyasal veya fiziksel birçok yöntemle (elektrokimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme vb.) elde edilebilmekte ancak bu yöntemler maliyeti yükselterek toksik kimyasal oluşumuna yol açmaktadır. Bu nedenle “yeşil kimya” veya “yeşil sentez” (green synthesis) olarak tanınan güvenli, atık üretmeyen, tek bir tepkime basamağı içeren, ürünün basit bir teknikle ortamdan uzaklaştırıldığı, yenilenebilir hammaddelerin kullanıldığı ve verimin %100 olduğu yeni yaklaşımlar adsorpsiyon atık su arıtım teknolojisinde de yerini almıştır (Flippo ve diğ., 2010).

Bu çalışmada; aktif karbon, yeşil sentez tekniği ile üretilmiş Ag nanotanecikleri ile yüklenerek krom(VI) iyonu gideriminde nano ölçekli yeni bir adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen bulguların modellere uygunluğu tartışılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)

Ag Nanotanecik Yüklü Aktif Karbon (AgNP-AK) Hazırlanması (Preparation of Silver Nanoparticle loaded activated carbon, SNP-AC)

Ag nanotanecikleri sulu çözelti ortamında tek basamaklı indirgenme prosesi yoluyla üretilmiştir. Tüm reaksiyonlar azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonu 0,1 M olan $AgNO_3$ çözeltisi (400 μ L), 100 mL %0,15'lik nişasta çözeltisi ile aynı ortamda 1 saat karıştırılmıştır. Bu sentez işleminde, nişasta indirgen ajan olarak kullanılmıştır. Elde edilen çözeltinin pH'ı 0,1 M NaOH çözeltisi ile pH 5'e kadar ayarlanmıştır. Bu deneysel koşullar altında, başlangıç reaksiyon karışımı renksiz olup, Ag nanotaneciklerinin oluşumu UV-Vis analizi ile doğrulanmıştır. Nanotaneciklerin sahip oldukları serbest elektronların yüzey plazmon rezonansına (SPR) sebep olmalarından dolayı bu analiz yapılabilmektedir (Noginov ve diğ., 2006). Yaklaşık 1 saat sonunda çözelti açık sarı renge dönmüş ve bu durum Ag nanoparçacıklarının başlangıç oluşumuna işaret etmesi olarak yorumlanmıştır. Karışım 50 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş ve çözelti rengi sarı renge geri dönmüştür. Hazırlanan bu çözelti 5 g aktif karbon ile 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Filtrasyon sonrası,

Ag nanotanecekleri ile yüklenmiş aktif karbon örnekleri (AgNP-AK) deiyonize su ile yıkanmış ve 110 °C'de kurutulmuştur (Ghaedi ve diğ., 2012). Hazırlanan bu yeni adsorbanın yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu SEM ile incelenmiş, farklı deneysel koşullar altında kullanılarak, krom(VI) iyonunun giderimindeki performansı değerlendirilmiştir.

Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları (Batch Adsorption Studies)

Krom(VI) stok çözeltisi $K_2Cr_2O_7$ 'ın deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Deneyler için istenen konsantrasyondaki çözeltiler, stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Çözelti pH'ı 0,1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH çözeltileri yardımıyla istenen aralıklarda ayarlanmıştır.

Adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisinin irdelenmesi çalışmalarında, çözelti başlangıç pH'ları 1,0-5,0 aralığında ayarlanarak ve 50 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler kullanılmış ve temas süresi 30 dakika ile oda sıcaklığında karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH ölçümleri Orion 900 S2 pH meter ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorbat-adsorban çözeltileri mekanik karıştırıcıda 200 rpm hızıyla karıştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri sonrası mavi bant süzgeç kağıdından süzülen çözeltideki krom miktarları UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile tayin edilmiştir. 200-600 nm dalga boyu aralığında krom(VI) maksimum absorbands değerini 540 nm'de vermektedir.

Adsorpsiyon denge izotermeleri farklı başlangıç konsantrasyon aralığında (5–100 mg/L); adsorban miktarının etkisi (0,01-0,1 g) aralığında; temas süresi ise (5-120 dakika) aralığında gerçekleştirilmiştir. Denge halindeki çözeltide bulunan metal miktarı şu eşitlikten hesaplanmıştır;

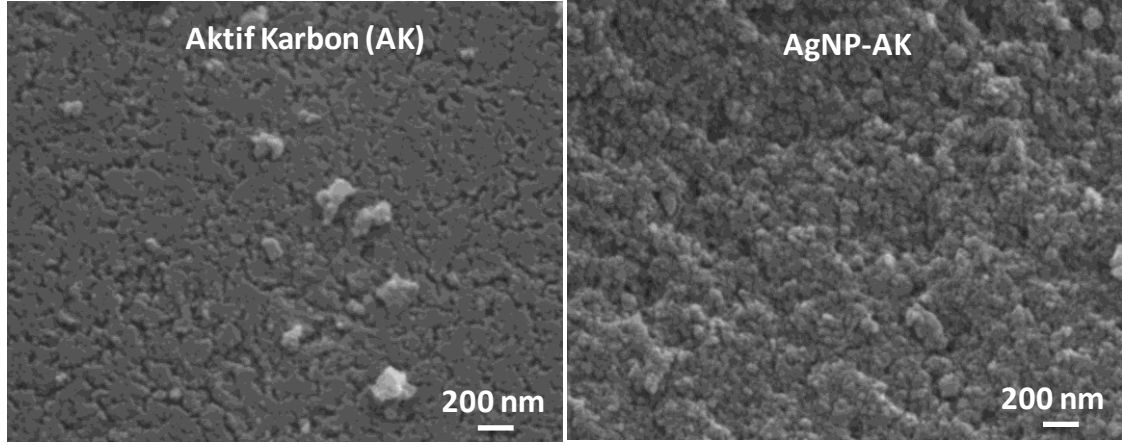
$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

C_0 , başlangıç konsantrasyonunu (mgL^{-1}); C_t , belli bir (t) süresince uygulanan adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltideki krom konsantrasyonunu (mgL^{-1}) göstermektedir.

BULGULAR (RESULTS)

Yapısal Özellikler (Structural Properties)

Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek dağılımı, adsorpsiyon davranışını belirleyen en önemli karakteristik özelliklerindedir. Alınan SEM görüntülerinde (Şekil 1a) yüzey yapısı görülmektedir. Hedeflenen Ag nanotaneceklerinin sentezi ise (Şekil 1b) SEM görüntüleri ile desteklenmektedir.



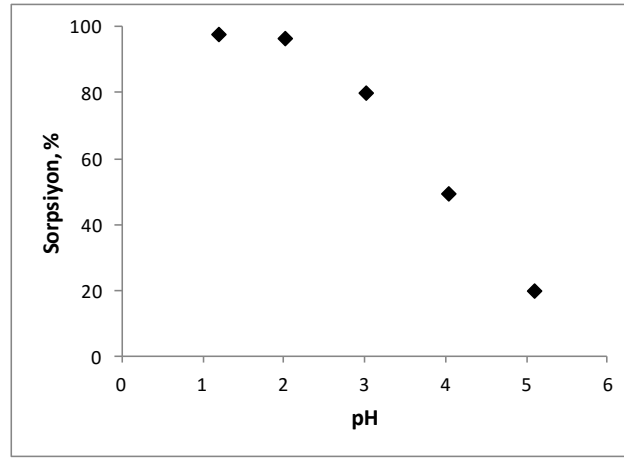
Şekil 1. AK (a) ve AgNP-AK (b) 'nin SEM görüntüleri

Figure 1. SEM images of AC and SNP-AC

SEM analiz sonuçları, Ag nanotaneceklerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Elde edilen taneciklerin çoğunun küresel yapıda olduğu görülmüş ve tanecik büyüklüğünün ortalama 100 nm'nin altında olduğu tespit edilmiştir.

Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi pH etkisi (Effect of pH On Cr(VI) Removal)

pH, adsorbentin yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirletici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki ettiği için önemli adsorpsiyon parametrelerinden biridir. pH değeri adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkiler. Ayrıca pH değerine bağlı olarak metal iyonlarının çökmesi ve hidroliz sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma sözkonusu olduğu için ortamın asitliği metal tutunmasını son derece etkilemektedir. Bu temel nedenlerden dolayı farklı pH değerlerinde krom (VI) giderme ilk çalışma olmuş ve zamanla değişimi Şekil 2'de verilmiştir.



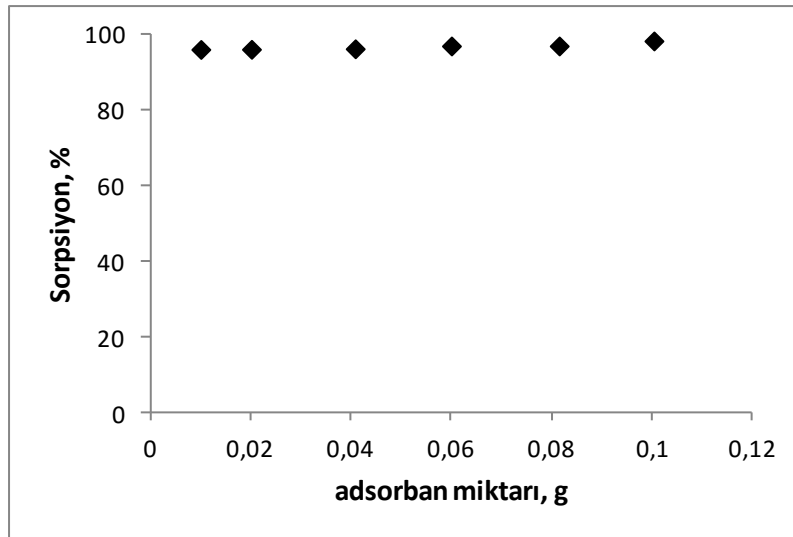
Şekil 2. AgNP-AK ile krom(VI) giderimi üzerine pH etkisi

Figure 2. pH effect on removal of Cr(VI) by SNP-AC

Şekilde görüldüğü gibi, pH=2'de 50 mg/L krom(VI) iyonu yaklaşık %100 oranında giderilirken bu oran pH=5'te % 20'ye düşmektedir. Krom(VI) giderimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorblanan krom miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, muhtemelen çözelti ortamında fazla OH⁻ iyonunun mevcut olması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Çözeltinin başlangıç pH'sı hem metal bağlayan bölgeleri hem de suyun kimyasını etkilemesi sebebiyle adsorpsiyon veriminin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesi için optimum pH'ın doğru tayin edilmesi gerekmektedir. Ramos ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (1994), ortamda mevcut olan krom(VI) türlerinin bikromat iyonu (HCrO₄⁻) ve kromat (CrO₄²⁻) olduğu saptanmış, pH 4'ün altındaki değerlerde HCrO₄⁻ kompleksinin baskın olduğu gözlenmiştir. pH 9 dolaylarında ise en baskın türün CrO₄²⁻ olduğu saptanmıştır.

Adsorban Miktarının Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Adsorbent Amount On Cr(VI) Removal)

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun adsorban miktarının belirlenmesi, gerek maliyet gerekse prosesin etkinliği açısından önem taşımaktadır. Ayrıca adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların fazlalığı yada eksikliği hedef metallerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol üstlenmektedir. Çalışmanın bu kısmında 50 mg/L konsantrasyonundaki krom(VI) çözeltileri ve farklı adsorban miktarları ile bir seri deney yapılmış ve sonuç olarak değişen adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.



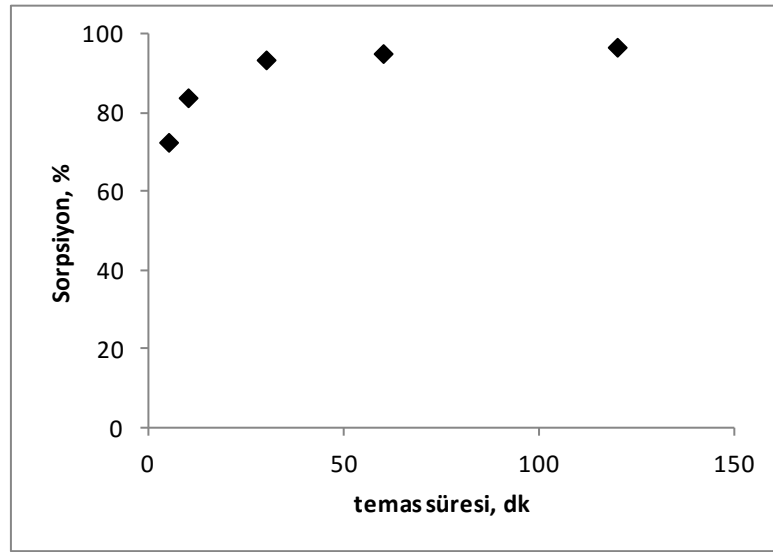
Şekil 3. AgNP-AK ile krom(VI) giderimi üzerine adsorban miktarının etkisi

Figure 3. Effect of amount of adsorbent on removal of Cr(VI) by SNP-AC

Şekil 3'te yer alan grafik incelendiğinde, adsorban miktarı arttıkça metal giderim oranının da arttığı görülmektedir. 0,01 g adsorban kullanıldığında krom giderimi % 96 iken; miktar 0,1 grama çıkarıldığında krom giderimi % 98 olarak kaydedilmiştir. Belli bir plato değerine ulaştıktan sonra uzaklaştırılacak olan metal oranında çok fazla değişiklik kaydedilmemiştir. Kullanılan adsorban miktarının artırılmasıyla yüzey alanı da artacağından birim adsorban kütlelerinde adsorplanan metal miktarı da artmaktadır. Çünkü adsorpsiyon bir yüzey olayı olmakla birlikte verimi ve şiddeti de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır. Literatürde yer alan aktif karbon çalışmalarında da benzer diagramlar gözlenmektedir (Guo ve diğ., 2002; Edebalı, 2015; Pehlivan ve diğ., 2012).

Temas Süresinin Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Contact Time On Cr(VI) Removal)

Adsorpsiyon prosesinin veriminden bahsedebilmek için incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Bu çalışmada, diğer tüm parametreler sabit tutulurken temas süreleri farklılandırılmış ve zamana karşı elde edilen metal giderim oranları belirlenmiştir. 0,04 g adsorban; pH' ı 2 olan 50mg/L derişimindeki krom çözeltisi ile farklı süreler uygulanarak karıştırılmış ve zamana karşı adsorpsiyon kapasitesine ait profil elde edilmiştir (Şekil 4). Grafik incelendiğinde, 30 dakikaya kadar olan temas sürelerinde adsorplanan metal miktarı giderek artmakta, ancak 30 dakika sonrasındaki ölçümlerde anlamlı bir fark görülmemekte ve ihmal edilebilecek düzeydedir.



Şekil 4. AgNP-AK ile krom(VI) giderimi üzerine temas süresinin etkisi
Figure 4. Effect of contact time on removal of Cr(VI) by SNP-AC

Şekilden de görüldüğü üzere, başlangıç adsorpsiyon hızı, adsorbanın dış yüzeyine tutunan krom(VI) iyonları sebebiyle çok yüksektir. Baştaki hızlı adsorpsiyon, başlangıç aşamasında metal iyonlarının adsorpsiyonu için adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olması ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle metal iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri işgal edildikçe, metal iyonları adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru taşınmasıyla metal tutma oranı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon prosesi dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olabilir (Ghaedi ve diğ., 2012; Zhu ve diğ., 2008).

Başlangıç Konsantrasyonunun Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Contact Time and Initial Concentration On the Adsorption Process)

Farklı başlangıç derişimleri ile yapılan bu çalışmada ulaşılan denge derişimleri ile birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermelere geçiş yapılabilecektir. Elde edilen bu verilerin izoterm modeline uygunluğunun belirlenmesi için, denge derişimi ile C_e/q_e arasındaki ilişkinin ortaya konması gerekmektedir. Çizelge 1’de verilen eşitlik ve eğri oluşumu ile bu ilişki açıklanmış sonrasında eğrinin eğim ve kayım değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir. Söz konusu eşitliklerde; q_e ,

adsorban tarafından adsorplanan metal miktarını (mg/g); C_e , dengedeki metal konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Çizelge 1. Langmuir ve Freunlich izoterm sabitleri

Table 1. Constants of the Langmuir and Freunlich isotherm models

İzoterm Modeli	Lineer Eşitlik	Eğri	Parametreler		
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_b A_s} + \left(\frac{1}{A_s}\right)C_e$	(C_e/q_e) vs. C_e	A_s	K_b	R^2
			0,124	1153.4	0,987
Freundlich	$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$	k	n	R^2
			3,460	0,360	0,941

Çizelge 1’de Langmuir ve Freunlich izotermelerinin hesaplanan sabitleri verilmiştir. Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Hesaplanan korelasyon katsayılarından Langmuir izotermine AgNP-AK adsorbanı ile gerçekleştirilmiş bu uzaklaştırma işlemini tanımlamaya daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir izotermi, partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu kabul eder.

Bu izoterme göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 71,4 mg/g olarak hesaplanmıştır ve literatürde yeralan çoğu adsorbandan daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonucunda, yeşil sentez tekniği ile üretilmiş Ag nanotaniclerinin aktif karbona yüklenmesiyle tamamen çevreci bir adsorban türü elde edilmiş ve krom(VI) gideriminde verimli sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde yer alan aktif karbon örnekleri ile kıyaslandığında gerekli optimizasyon şartları sağlanarak büyük ölçekli uygulamalarda yer alabilme potansiyeli taşımaktadır. Sonuçlara özetle bakıldığında;

En yüksek giderim pH=2’de elde edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0,04 gram olarak 25 mL çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gerekli temas süresi ise 30 dakika olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla krom (VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisi üzerinde analiz edilmiş, ancak Langmuir adsorpsiyon izotermine daha çok uyduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Aksu, Z., Açikel, Ü., Kabasakal, E., Sezer, S., 2002, “Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) onto Dried Activated Sludge”, Water Research, Vol. 36, pp. 3063–3073.
- Edebalı, S., 2015, “Alternative Composite Nanosorbents Based on Turkish Perlite for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution”, Journal of Nanomaterials, doi.org/10.1155/2015/697026.
- Flippo, E., Serra, A., Buccolieri, A., Manno, D., 2010, “Green synthesis of silver nanoparticles with surose and maltose: Morphological and structural characterization”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, pp. 344–350.

- Ghaedi, M., Biyareh, M. N., Kokhdan, S. N., Shamsaldini, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., Shahriyar, S., 2012, "Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 725–734.
- Ghaedi, M., Sadeghiana, B., Amiri Pebdani, A., Sahraei, R., Daneshfar, A., Duran, C., 2012, "Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 187, pp. 133–141.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H., 2002, "Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp. 132–137.
- 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", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 158, pp. 584–592.
- Kaewsarn, P., 2002, "Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions By Pre-treated Biomass of Marine Algae *Padina* sp.", *Chemosphere*, Vol. 47, pp. 1081–1085.
- 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", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 165, pp. 405–412.
- Najafi, M., Rostamian, R., Rafati, A. A., 2011, "Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluent", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168, pp. 426–432.
- Noginov, M. A., Zhu G., Bahoura, M., Adegoke, J., Small, C., Ritzo B. A., Drachev, V. P., Shalaev, V. M, 2006, "The effect of gain and absorption on surface plasmon in metal nanoparticles", *Applied Physics B*, Vol. 86, pp. 455–460.
- Pehlivan, E., Pehlivan, E., Kahraman, H. T., 2012, "Hexavalent chromium removal by Osage Orange", *Food Chemistry*, Vol. 133, pp. 1478–1484.
- Ramos, R. L., Juarez Martinez, A., Guerra Coronado, R. M., 1994, "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon", *Water Science and Technology*, Vol. 30 (9), pp. 191–197.
- Sarin, V., Pant, K. K., 2006, "Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus bark", *Bioresource Technology*, Vol. 97, No. 1, pp. 15–20.
- Zhu B., Fan T., Zhang D., 2008, "Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153, pp. 300–308.