



Research Article / Araştırma Makalesi

**REMOVAL OF COPPER FROM INDUSTRIAL WASTEWATER USING
SPENT COFFEE GROUNDS**

Nalan A. AKGÜN^{*1}, Belgin BOZKURT², İnci SALT²

¹*Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, BURSA*

²*Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL*

Received/Geliş: 17.05.2012 Revised/Düzelme: 18.07.2012 Accepted/Kabul: 06.09.2012

ABSTRACT

In the literature, several studies have been reported on the sorption of metal ions from contaminated water using natural materials including bamboo dust, coconut shell, etc. which is modified with the chemicals or pyrolyzed, in batch mode studies or column systems. Indeed, in these possible scenarios containing waters formulated, sometimes, pre-treatments increase the cost. Therefore, in this study, adsorption studies have been performed by different kinds of spent coffee grounds with moist (60-65%) to determine the efficacy of Cu(II) removal from original industrial wastewater whose initial metal ions 2.11 g/L at pH 11.04 in bench-scale packed column. Results depending on experimental design have shown that spent coffee grounds rapidly remove copper from waste water to below detection levels. Consequently, heavy metal removal using original spent coffee grounds would be an effective method for the economic treatment of wastewater.

Keywords: Adsorption, copper, experimental design, spent coffee grounds.

KAHVE TELVESİYLE ATIK SULARDAN BAKIR GİDERİMİ

ÖZET

Literatürde, kimyasal maddelerle veya piroliz edilerek özellikleri iyileştirilmiş bambu tozları, hindistan cevizi kabukları vb. doğal adsorbanların kesikli ya da sürekli sistemlerde, metal iyonlarını adsorplamalarına yönelik pek çok çalışma mevcuttur. Aslında, laboratuvar koşullarında hazırlanmış atık suların arıtılmasını içeren olası senaryolarda ön işlemlerin yer alması maliyeti arttırabilir. Bu nedenle, bu çalışmada, %60-65 nem içeren farklı kahve telveleri kullanılarak pH'ı 11.04 olan ve 2.11 g/L Cu(II) iyonları içeren orijinal atık suyun arıtılması amaçlanmıştır. Deneysel tasarıma dayalı olarak elde edilen sonuçlar, kahve telvelerinin atık sudan bakırın kolaylıkla limit değerlerin altına kadar uzaklaştırabildiğini göstermiştir. Sonuç olarak, işlem görmemiş kahve telvelerinin kullanımıyla atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması ekonomik bir çözüm yolu sunabilir.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, bakır, deneysel tasarım, kahve telvesi.

1. GİRİŞ

Dünyamızın dörtte üçü suyla kaplı olsa da bu miktarın sadece %2.53'nün tatlı su olması ve %1'inden daha azının ise içilebilir özellik taşıması nedeniyle günümüzde üzerinde durduğumuz en önemli sorunlardan birisi atık suların arıtılması haline gelmiştir. Çünkü evlerden, işyerlerinden olduğu kadar üretim tesislerinden ve farklı ticari işletmelerden kullanıldıktan sonra

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: n_akgun@yahoo.com, tel: (224) 314 16 89

uzaklaştırılmak istenilen sular *atık su* olarak tanımlanmakta olup bu sular organik ve inorganik karışımlardan, ağır metallerden ve hatta bakteri, virüs vb. patojenik olabilecek mikroorganizmalardan oluşabilmektedir. Bu kadar geniş yelpazeyi içeren atık bileşimi; doğal olarak da suların arıtılması söz konusu olduğunda hem çok uzun ve pahalı işlemlerin kullanılmasını gerektirecektir hem de bu sürecin sonuçları canlıları değişik boyutta ve hayati ölçüde etkileyecektir.

Tanım olarak *su arıtımı*; suyun kullanımı sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdiği fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerin bir kısmını ya da tamamını tekrar kazandırabilmek ve boşaltıldığı alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmesi için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birini veya birkaçını içerir [1]. Doğal olarak da atık suyun arıtımında kullanılacak prosesin tipi ve boyutları; atık suyun miktarına, kirlilik derecesine, ulaşılabilecek son değere ve alıcı ortamın türüne göre değişiklik gösterir. Günümüzde, “Paket Atık Su Arıtma Tesisleri”nden çıkan arıtılmış sular, tarımsal sulama da dahil olmak üzere park ve bahçe sulama sistemlerinde rahatlıkla kullanılabilir. Buna rağmen, TÜİK 2010 verilerine göre, kanalizasyon şebekeleri ile toplanan 3.58 milyar m³ atık suyun sadece %76’sı arıtılmış olup bunun da %48.6’sı akarsuya, %41.8’i denize, %3.6’sı baraja, %2.1’i göl ve göletlere, %1’i araziye ve %2.8’i diğer alıcı ortamlara deşarj edilmiştir. Ülkemizde 2010 yılı itibarıyla belediyelere ait 39’u fiziksel, 199’u biyolojik, 53’ü gelişmiş ve 35’i doğal arıtma sistemi olmak üzere toplam 326 atık su arıtma tesisi bulunduğu için de kullanılan arıtım teknolojilerinin dağılımı; %37.9 gelişmiş, %34.3 biyolojik, %27.6 fiziksel ve %0.2 doğal arıtım yöntemlerinin kullanımını içermektedir [2].

Bu çalışma kapsamında ise ağır metal içerikli suların (nikel, kurşun, krom, kadmiyum, çinko, bakır ve cıva gibi ağır metalleri ve oluşturdukları bileşikler kapsar) arıtımı esas alınmış ve özellikle madencilik, metal kaplama, galvaniz boru üretimi ile ilgili sektörlerde açığa çıkan bakır içerikli atık su örneği üzerinde durulmuştur. Bilindiği üzere atık su, içermiş olduğu metalin özelliğine ve canlılarda birikimine bağlı olarak, kansere neden olmakta ve canlıların sinir sistemini etkilemektedir. Bu nedenle, çok düşük miktarlarda bile olsa ağır metal içeren atık sular, tarımsal ürünlerin sulanması amacıyla kullanılmamalıdır. Özellikle, ağır metallerin bitki bünyesine alınabilirliği asidik toprak koşullarında (pH<5.5) artış göstermektedir. Bakır açısından toksik etki yapma limiti; bitkiler için 0.1-1.0 mg/L civarındayken içme sularında bu değer 2 mg/L civarındadır [3]. Oysa vücutta biriken fazla bakır, karaciğer tahribatına, gözlerde ise görüş sahasında bozukluklara neden olmaktadır. Karaciğer sirozu ile kan hastalıkları da kronik bakır zehirlenmelerinin bir sonucudur. Bakırın atık suda fazla bulunması, özellikle bakteri, deniz yosunları, balıklar ve mantarlar için de zehirlenme anlamına gelir. Bakır, atık suda Cu⁺² iyonları, hidroliz ürünleri CuCO₃ veya organik kompleksleri şeklinde bulunabilir. Bu nedenle, Cu⁺² iyon kirliliğinin giderilmesinde farklı yöntemler kullanılır. En çok tercih edilen arıtma yöntemleri ise indirgeme ile çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanım, elektroliz, ultrafiltrasyon, ve ters osmozdur. Bununla birlikte, atık sulardan ağır metal giderimi ile ilgili son yıllarda üzerinde en çok durulan alternatif arıtma yöntemi adsorpsiyon olmuştur. Yöntem, çözeltide çözülmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey (adsorban) üzerinde toplanması esasına dayanır. Bu yöntemde tercih edilen adsorbanlar doğal kaynaklı olsa da arıtımın en yüksek verimde gerçekleşmesi için kaynağında ayrılmış olan organik atıklar yine de değişik işlemlerden geçirilerek adsorban özellikleri açısından iyileştirilmeye çalışılmaktadır (Çizelge 1). Örneğin, Amuda ve Ibrahim, çalışmalarında hindistan cevizi [10] kabuklarını 2-3 mm partikül büyüklüğüne gelecek şekilde öğüttükten sonra azot ortamında (0.1 m³/h debi ile) 600°C’de 2 saat süresince piroliz etmiş ardından da toz haline getirdikleri koku, H₂SO₄ ortamında aktive etmişlerdir. Serbest asitleri uzaklaştırmak için ardışık olarak destile su ile yıkadıktan sonra tozu yeniden %2 (v/v) H₂SO₄ ile muamele edip 24 saat süresince 110°C’deki fırında bekletmişlerdir.

Bu çalışmada, doğal kaynaklı bir adsorban olarak, son derece tozumsu partikül büyüklüğüne sahip olan ve yüksek oranda nem içeren kahve taveleri seçilmiştir. Kahve, Osmanlı İmparatorluğu’ndan beri bilinen bir içecek olmasına rağmen ülkemizde yaklaşık 13 yıl önce

Gloria Jean's ile başlayan hazır kahve zinciri sayesinde evlerden çıkmış ve farklı bir boyuta taşınmıştır.

Çizelge 1. Literatür karşılaştırması

Adsorban	adsorplanan (başlangıç kons.)	pH	karıştırma hızı	temas süresi	sıcaklık (°C)	partikül büyüklüğü	adsorban kons.	yöntem	adsorban kapasitesi	Kaynaklar
yoğannın etüvede kurutulmuş beyaz tavuk yumurtası kabukları+Ottawa kumu (1:1)	Cu ²⁺ (30-60 mg/L)	3-5	-	-	n.ş.a	0.8 mm	15.825-358.15 g/L	doğulu kolonda 3-5 dakikada bir örnek alımı ve ICP ile analiz	max. adsorban miktarında max. (%96) Cu uzaklaştırma	[4]
-sıcak suyla yıkamp kurutulmuş siyah ve yeşil çay yaprakları -kahve telvesi, -Fuller toprağı -aktif C	Pb ²⁺ (0.01-2 g/L)	5.5	manyetik karıştırma	20 saatte denge	5-40	<500 µm	1-10 g/L	kesikli ads., filtrasyon, Nanocolor fotometresiyle Pb ₅ testi	max. %95'den fazla Pb uzaklaştırma etkinliği sıralaması: siyah çay, telve+yeşil çay>Fuller toprağı>aktif C	[5]
kurutulmuş öğütülmüş yumurta kabuğu	Cr (500-10000 mg/L)	1-9	-	60 dak.	n.ş.a	75-300 µm	12.5 g/L	kolon ve kesikli adsorpsiyon ve SEM ile analiz	başlangıç iyon kons.:2910.1 ppm, adsorban miktarı:4 g. sıcaklık:29°C için max. adsorplama: %49	[6]
kahve telvesi koku (800-1200°C'de koklaştırma)	acid orange 7 (50-1000 mg/L)	-	200 rpm	20 gün	25	10-20 mesh	1.67-6.67 g/L	UV ile analiz BET ile yüzey alanı hesabı	sıcaklığının yüzey alanına etkisi: 800°C için 0.17 m ² /g, 1000°C için 13.98 m ² /g, 1200°C için 61.71 m ² /g ve 16.7 g/L adsorban miktarıyla %99	[7]
aktif karbon	akrilonitril (AN) (100 mg/L)	-	20 rpm	5-295 dak. (opt.=20 dak.)	30-60	-	4-36 g/L 25 g/L	karıştırıcı su banyosunda çalkalama ve HPLC'de AN kons. ölçümü	optimum koşullarda uzaklaştırma oranı %62	[8]
aktif karbon	Pb ²⁺ (500-2000 mg/L)	2-14	150 rpm	0-330 dak. (opt.=75 dak.)	15-60	3-5 mm	1-12 g/L (opt.=8 g/L)	karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	başlangıç kons.:500 mg/L iyon. 30°C, pH4, adsorban miktarı: 8 g/L, iken uzaklaştırılan iyon yüzdesi %90	[9]

Bugün gelinen noktada toplamda 540'ı aşkın şube, tiryakilere hizmet vermekte ve yıllık müşteri sayısı 10 milyon kişiyi geçmektedir. Kahve tüketiminin neredeyse yarısının Marmara Bölgesi'nde gerçekleştiği ve tüketimin en iddialı olduğu şehrin İstanbul olduğu bu bilanço, aynı zamanda ülkemizde kişi başı kahve tüketiminin de son yıllarda yaklaşık 700 grama ulaştığını göstermektedir. Kahve tüketiminin giderek artması, beraberinde telvelerinin de büyük bir potansiyel oluşturduğu ve değerlendirilmesi gerektiği gerçeğini gündeme getirmektedir. Bu nedenledir ki bu çalışma kapsamında; atık suların bakır iyonlarının giderilmesi amacıyla Starbucks® şubelerinden temin edilen *espresso* ve *filtre* kahve telveleri ile Kurukahveci Mehmet Efendi Mahdumları'ndan alınan Türk kahvesine ait telveler hiçbir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Buna karşılık, literatürde kahve telvesi ile ilgili adsorpsiyon çalışmalarında bazı araştırmacıların telveleri yoğun bir ön işleme tabi tuttuğu ve aktiflik özelliklerini iyileştirmeye çalıştığı, bazı araştırmacıların ise model telveleri kendi hazırladıkları belirli konsantrasyonlarda metal iyonu içeren sulara adsorban olarak test ettikleri gözlenmiştir. Örneğin, Utomo & Hunter (2006) atık sularındaki bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun iyonlarını adsorplamak için sıcak suya daldırıp çıkarttıkları daha sonra da saf suyla yıkayıp 6 saat süresince kuruttukları çay posalarını ve kahve telvelerini adsorban olarak kullanmışlardır [11]. Sonuçta da adsorpsiyon yeteneğinin pH ve toplam metal iyonu konsantrasyonu ile ilgili olduğunu, bakır iyonu hariç pH<4 için azaldığını ve pH>10 için arttığını tespit etmişlerdir. Kahve telveleri ile ilgili sonuçlar, ümit verici olup araştırmacılara göre telveler kullanılmadan önce mutlaka kavrulmalıdır. Aynı araştırmacılar bir başka çalışmada [12] orijinal kahve telvelerini 30 g kahve/800 mL çözelti içerecek şekilde 0.01 M NaOH çözeltisiyle yaklaşık 60°C'de 10-30 dak. süresince muamele ederek kahvenin rengini gidermeye çalışmışlardır. Ardından da 0.01 M HNO₃ ve saf su ile durulama yaparak çözeltinin pH değerini 6 civarına çekmişler, ıslak telveleri 100°C'de 2 saat süren kurutmanın sonucunda adsorpsiyon deneylerinde kullanmışlardır. Macch ve ark. (1986) ise 200 g espresso telvesini 1:1 oranında 0.5 M NaOH çözeltisi ile 1 saat süresince karıştırdıktan sonra atık sularındaki cıva içeriğini uzaklaştırmak için kullanmış ve sonuçta pH>3 için %99.9 başarıya ulaşmışlardır [13].

Literatürden de takip edileceği üzere (Çizelge 1), araştırmacılar, doğal adsorbanları farklı ve uzun süreli ön işlemlerden geçirdikten sonra kullanmaktadır. Bu çalışmada ise kahve telveleri hiçbir ön işleme maruz bırakılmadan temin edildikleri şekli ile yani nemli olarak kullanılmıştır. Böylelikle, telvelerin hem enerji hem de zaman kaybı olmaksızın adsorban olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte, uygulamada kullanılacak kahve telvesinin cinsinin, geçirmiş olduğu işlemlerin (kavurma tekniği, kahve pişirme yöntemi vb.) sonuç üzerinde farklı etkilere neden olabileceği de dikkate alınarak deneylerde 5 farklı kahve telvesi kullanılmıştır.

2. HAMMADDE VE YÖNTEM

2.1. Hammadde

Starbucks® şubelerinden temin edilen *espresso* ve *filtre* kahve telveleri ile Kurukahveci Mehmet Efendi Mahdumları'ndan alınan Türk kahvesinin, cezvede (2 şekerli ve şekerli) ve makinede pişirilmesi sonucu elde edilen telveleri hiçbir ön işleme maruz bırakılmadan orijinal hali ile (nemli) deneylerde adsorban olarak kullanılmıştır (Şekil 1). Metal kaplama tesisinden temin edilen atık su ise 2.11 g/L bakır içermekte olup pH'ı 11.04'dür. Atık su, denemelerde hiçbir ön işlem yapılmadan kullanılmıştır.

2.2. Deneyin Yapılışı

%60-65 nem içeren Starbucks® *espresso*, Starbucks® *filtre*, cezve ve makinede şekerli ve şekerli olarak pişirilmiş Türk kahvesi telveleri (Çizelge 2), Çizelge 3'de verilen deneysel plana

uygun olarak Şekil 2’de görülen 32 cm uzunluğunda ve 1.8 cm çapındaki kolona farklı miktarlarda serbest dolum şeklinde yüklenmiş ve 30 mL atık su ile muamele edilmiştir.



a) Filtre kahvesi (Starbucks®)



b) Espresso (Starbucks®)



c) Türk kahvesi, *cezve*



d) Türk kahvesi, *makine*

Şekil 1. Deneylerde kullanılan kahve telveleri



Şekil 2. Adsorpsiyon kolonu

2.3. Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım, farklı değişkenlerin veya bunların etkileşim etkilerinin cevap üzerindeki etkisini görmek amacıyla kullanılan bir tarama testidir. Böylelikle minimum sayıdaki veriden yola çıkılarak sistem hakkında geniş çaplı bilgi edinilebilir. Bu çalışma kapsamında, atık sudan bakır iyonlarının uzaklaştırılması 2 parametrelili 5 seviyeli deneysel tasarım (Central Composite Design, CCD) çerçevesinde adsorpsiyon kolonu kullanılarak araştırılmıştır. Arıtım üzerinde etkili olacak parametreler; kahve cinsi ve adsorban miktarı olarak seçilmiş olup deneysel çalışma aralığı ve deney planı Çizelge 2 ve 3’de görüldüğü gibidir.

Çizelge 2. Deneysel çalışma aralığı

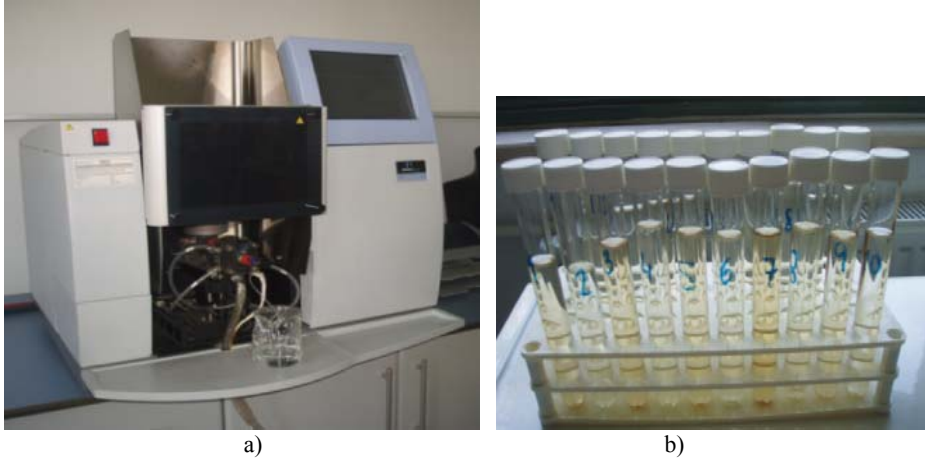
seviyeler	kahve cinsi (x_1)	adsorban miktarı (x_2)
-1.41	Türk kahvesi cezve-şekersiz (TKC)	13.85
-1	Türk kahvesi makine-şekersiz (TKM)	20.00
0	Starbucks® <i>espresso</i> (E)	35.00
1	Starbucks® <i>filtre</i> (F)	50.00
1.41	Türk kahvesi cezve-şekerli (TKCŞ)	56.15

Çizelge 3. CCD deney planı

no	x_1	x_2	kahve cinsi	adsorban miktarı (g)
1	-1	-1	TKM	20
2	1	-1	F	20
3	-1	1	TKM	50
4	1	1	F	50
5	0	0	E	35
6	0	0	E	35
7	0	0	E	35
8	0	0	E	35
9	-1.41	0	TKC	35
10	1.41	0	TKCŞ	35
11	0	-1.41	E	13.85
12	0	1.41	E	56.15

2.4. Analiz Yöntemi

Kahve telvelerinin yüzey alanı tespiti Quantachrome’un Quadrasorb SI marka cihazı ile atık su analizleri ise Perkin Elmer AAnalyst 200 model atomik adsorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Atomik absorpsiyon cihazı (a) ve analiz için hazırlanmış numuneler (b)

3. SONUÇLAR VE YORUM

Abdel-Jabbar ve Al-Asheh (2009) tarafından deneysel tasarıma dayalı olarak gerçekleştirilen bir çalışmada; yumurta kabuğu ve Ottawa kumundan oluşan bir karışım benzer bir adsorpsiyon kolonunda adsorban olarak kullanılmış ve atık suyun kolondan çıkış süresi adsorpsiyonun başarısı olarak tanımlanmıştır [4]. Bu çalışma kapsamında ise adsorpsiyonun başarısı kolondan ayrılan atık su numunesindeki bakır konsantrasyon değerleri açısından tanımlanmıştır. Literatürden farklı olarak, 5 farklı kahve telvesinin adsorban olarak değerlendirildiği bu çalışmada, telveler temin edildiği şekli ile %60-65 oranındaki nem içerikleri ile birlikte kullanılmıştır (Çizelge 4). Sonuçta, kolondan çıkış süresi 2-30 dak. arasında değişse dahi bunun adsorplama yeteneği üzerinde birebir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Çizelge 4. Kullanılan kahve telvelerinin nem yüzdeleri ve yüzey alanları

Kahve telvesi çeşidi	Nem (%)	Yüzey alanı (m ² /g)
Türk kahvesi (makine)	60.37	0.520
Türk kahvesi (cezve-şekersiz)	63.55	0.873
Türk kahvesi (cezve-şekerli)	61.68	-
Espresso (Starbucks®)	61.67	0.977
Filtre (Starbucks®)	64.92	0.542

Guo ve ark. (2003) ise yaptıkları araştırma sonunda adsorpsiyonun daima yüzey alanının artışı ile artmadığını, fiziksel yapının yanı sıra adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyin kimyasal yapısı tarafından da etkilenebildiğini göstermişlerdir [14]. Bu çalışmada da benzer sonuçlara ulaşılmış olup Çizelge 4'de görüldüğü gibi kahve telveleri çok küçük bir yüzey alanına sahip olduğu halde adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

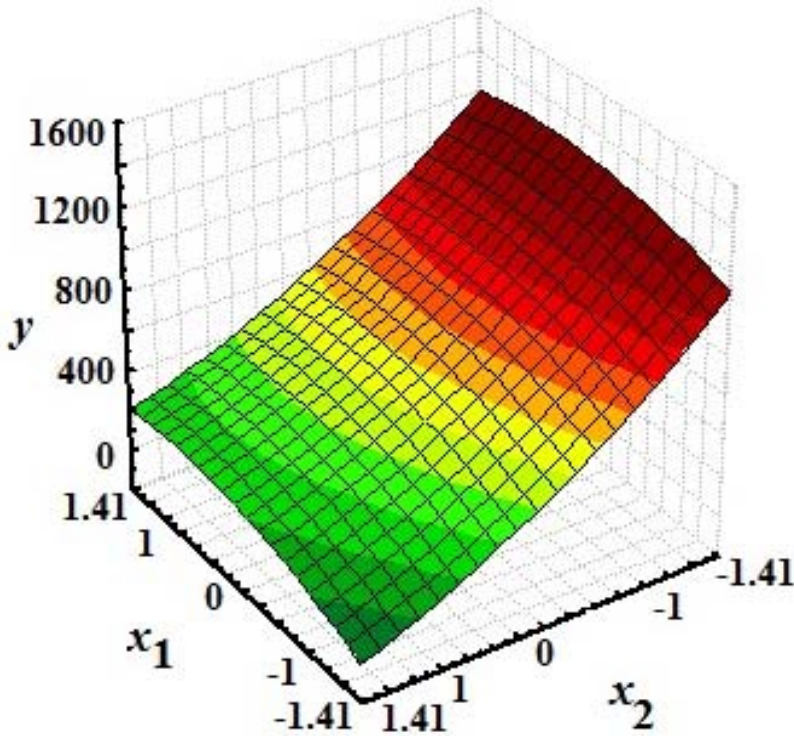
Deneysel veriler istatistiksel olarak, F-testi ve *p*-korelasyon katsayısı kullanılarak da analiz edilmiş ve metal giderim verimine etki eden en önemli proses parametresi belirlenmiştir. İkinci dereceden tam polinomal yaklaşımdan yola çıkılarak elde edilen model denklem

$$y = 71.1 - 2.89x_1 + 17.89x_2 + 2.65x_1^2 - 2.68x_2^2 \quad (p < 0.76) \quad (1)$$

şeklinde ve en önemli parametrenin adsorban miktarı (17.89) olduğuna ama adsorban miktarının artırılması halinde (-2.68) bakır konsantrasyonunun azalacağına işaret etmektedir. Optimum nokta $x_1 = -1.41$ ve $x_2 = 1.41$ olup bu atık sudaki bakır içeriğinin sıfırlanacağına da bir göstergesidir.

Elde edilen deneysel veriler Statistica 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programı kullanılarak 3D grafiğe geçirilmiş olup (Şekil 5) kahve telvesi cinsinin ve adsorban miktarının adsorplama yeteneği üzerindeki etkisini görsel olarak ifade etmekte kullanılmıştır. Grafik gösteriminde yeşil renkle taralı alan, atık su içerisindeki bakır konsantrasyonunda sağlanan azalmaya işaret ettiği için bu çalışma aralığı ve düzeni içerisinde kahve telvesinin cinsi ne olursa olsun adsorban miktarının 30 mL atık su örneği için 35 gramdan fazla olması gerektiğini göstermektedir. Dolayısıyla görsel ifade, matematiksel yaklaşım ile uyum içerisindedir. Koyu yeşil bölge ise optimum noktayı ifade etmektedir.

Sonuç olarak söylemek gerekirse, kahve tavelerinin orijinal olarak kullanımıyla hem atık suyun giderilmesi kısa sürede sağlanmış hem de adsorbanın aktivitesini arttıracak ısı ya da kimyasal ön işlemler uygulanmadığı için zaman, kimyasal ve emek sarfiyatından tasarruf edilmiştir.



Şekil 5. Kahve telvesi cinsinin ve adsorban miktarının adsorplama yeteneği üzerine etkisi

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31/12/2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete (Çevre ve Orman Bakanlığı).
- [2] TÜİK Haber Bülteni, Belediye Atıksu İstatistikleri: 2010, sayı 10752, 23/02/2012.
- [3] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17/02/2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete (Sağlık Bakanlığı).
- [4] Abdel-Jabbar N., Al-Asheh S., “Factorial Design for the Analysis of Packed-bed Sorption of Copper using Eggshell as a Biosorbent”, *Journal of Environmental Protection Science*, 3, 133-139, 2009.
- [5] Lavecchia R., Pugliese A., Zuurro A., “Removal of Lead from Aqueous Solutions by Spent Tea Leaves”, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 73-78, 2010.
- [6] Rajendran A., Mansiya C., “Extraction of Chromium from Tannery Effluents Using Waste Egg Shell Material as an Adsorbent”, *British Journal of Environment & Climate Change*, 1(2), 44-52, 2011.
- [7] Nakamura T., Tokimoto T., Tamura T., et.al., “Decolorization of Acidic Dye by Charcoal from Coffee Grounds”, *Journal of Health Science*, 49(6), 520-523, 2003.
- [8] Kumar A., Prasad B., Mishra I.M., “Adsorptive Removal of Acrylonitrile using Powered Activated Carbon”, *Journal of Environmental Protection Science*, 2, 54-62, 2008.
- [9] Wasewar K.L., Kumar S., Prasad B., Adsorption of Tin using Granular Activated Carbon, *Journal of Environmental Protection Science*, 3, 41-52, 2009.
- [10] Amuda O.S., Ibrahim A.O., “Industrial Wastewater Treatment using Natural Material as Adsorbent”, *African Journal of Biotechnology*, 5 (16), 1483-1487, 2006.
- [11] Utomo H.D., Hunter, K.A., “Adsorption of Divalent Copper, Zinc, Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution by Waste Tea and Coffee Adsorbents”, *Environmental Technology*, 27, 25-32, 2006.
- [12] Utomo H.D., Hunter K.A., “Adsorption of Heavy Metals by Exhausted Coffee Grounds as a Potential Treatment Method for Waste Waters”, *J. Surf. Sci. Nanotech.*, 4, 504-506, 2006.
- [13] Macch G., Marani D., Tiravanti G., “Uptake of Mercury by Exhausted Coffee Grounds”, *Environmental Technology*, 7 (1), 431-444, 1986.
- [14] Guo Y., Yang S., Fu W., et.al., Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Dyes Pigments* 56, 219-229, 2003.