



Harran Ovası Tarım Arazileri Etrafında Bulunan Urfa Taşı'nın Metilen Mavisi Boyar Maddesi Adsorpsiyonu

Mehmet Fatih DİLEKOĞLU*

Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, TÜRKİYE

Geliş Tarihi/Received: 10.08.2017

Kabul Tarihi/Accepted: 05.12.2017

ORCID ID

orcid.org/0000-0001-7407-1635

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: dilekoglu@harran.edu.tr

Özet: Urfa taşı, düşük maliyetli, yerel olarak bol bulunan, yüksek verime sahip ve çevreye duyarlı bir adsorbent olarak kullanılabilmesi düşünüldüğü için, atık sudan boyaları uzaklaştırmanın güncel pahalı yöntemlerine alternatif bir adsorbent olarak incelenmiştir. Bu çalışma ile Urfa taşının sentetik olarak hazırlanmış atık suların metilen mavisi (MB) boyası uzaklaştırma potansiyeli araştırılmıştır. Laboratuvar deneyleri kesikli olarak yürütülmüştür. Urfa taşının MB sorpsiyonu performansı, dozaj (0.1, 0.25, 0.5 ve 1 g) ve başlangıç konsantrasyonları (5, 10, 20, 30 ve 40 mg L⁻¹) ile hesaplanmıştır. Deneyler farklı pH (3, 5, 7, 8, 8.98 ve 11) değerleri için de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon oranlarının hesaplanması için iki kinetik model (yalancı ikinci mertebeden ve por difüzyonu) kullanılmıştır. Ayrıca Lagergren eşitliği ile adsorpsiyonun mekanizması da incelenmiştir. Deneysel veriler, Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen neticede Metilen mavisi boyasının Urfa Taşı üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermine tam uyum gösterdiği, kısmen Tempkin izotermine uyduğunu göstermiştir. Yalancı ikinci derece kinetiği ve por difüzyonu mekanizmasının adsorpsiyonun kinetiğine uygulanabileceği ve intrapartiküler difüzyon hızının etkili mekanizma olduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelme eğiliminde olduğu, Urfa taşının metilen mavisine doğal ilgisinin bulunduğu tespit edilmiştir. Urfa taşının doğal, ekonomik ve çevreci bir adsorbent olarak kullanılabilmesi anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, metilen mavisi, Urfa taşı, adsorpsiyon mekanizması

Adsorption of Methylene Blue Dye on Urfa Stone Obtained Around at Agriculture Land in Harran Plain

Abstract: Urfa stone has been investigated as an alternative to current expensive methods of removing dyestuffs from wastewater, considering it can be used as a low cost, locally abundant, high-yielding and environmentally sensitive adsorbent. In this study, methylene blue (MB) dye removal potential of Urfa stone from the synthetically prepared wastewater, was investigated. Laboratory experiments were carried out as batches. Urfa Stone's MB sorption performance was calculated with dosage (0.1, 0.25, 0.5 and 1 g) and initial concentrations (5, 10, 20, 30 and 40 mg L⁻¹). Experiments were also performed for different pH values (3, 5, 7, 8, 8.98 and 11). Two kinetic models (pseudo second - order and pore diffusion) were used to calculate the adsorption ratios. The mechanism of adsorption by Lagergren equilibrium was also studied. Experimental data were analyzed using Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherm models. As a result, it was understood that the adsorption of Methylene blue dye on the Urfa Stone was in full agreement with the Langmuir isotherm and ii partial agreement with the Tempkine isotherm. It was understood that the pseudo second - order kinetics and pore diffusion mechanisms can be applied to the kinetics of adsorption and the intraparticle diffusion rate was the effective mechanism. It was observed that the adsorption tends to occur spontaneously and the Urfa stone has a natural affinity to methylene blue dye. It has been understood that Urfa stone can be used as a natural, economical and environmentally friendly adsorbent.

Keywords: Adsorption, methylene blue, Urfa stone, adsorption mechanism

1. Giriş

Boyalar ve pigmentler genelde tekstil, deri, gıda, kâğıt, plastik ve kozmetik sanayinde ürünlerin renklendirilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle organik boyalar birçok endüstriyel deşarjın önemli bir kısmını oluşturur ve onları bertaraf etmek için uygun yöntemlerle ilgili araştırmalar halen revaçtadır. Ticari boyaların çoğu kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahip olup, atık sulardan ayrıştırılması oldukça zordur (Nassar ve Magdy, 1997). Bilinen 10.000'den fazla endüstriyel pigment ve boya hâlihazırda etkili bir şekilde piyasaya arz edilmektedir (Gong ve ark., 2005).

Boyar madde kullanan endüstrilerden bu renkli atık suların alıcı ortamlara deşarjı, ekotoksikolojik bir tehlike oluşturabilir ve besin zinciri ile insan hayatını etkileyebilecek potansiyel biyolojik birikme tehlikesine neden olabilir. Bu nedenle atık sulardan boyanın giderimi son derece önemlidir.

Atık sulardan boya gideriminde yaygın olarak kullanılan metotlar arasında; kimyasal çökeltim, iyon değişimi, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli teknikler bulunmaktadır (Stephenson ve Sheldon, 1996; Salem ve El-Maazawi, 2000; Gupta ve ark., 2004; Chiou ve Chuang, 2006). Adsorpsiyon prosesi; yatırım maliyeti, tasarım basitliği, kolay kullanımı ve toksik maddelere karşı etkilenmeme gibi önemleri bakımından, sulardan organik maddelerin bertarafında etkili bir metottur (Bhattacharyya ve Sharma, 2005).

Metilen mavisi (MB) temel bir boya olarak; ipek, deri, kağıt, yün ve pamuğun boyanması, mürekkep ve fotokopi kağıdı üretimi gibi çeşitli kullanımının yanı sıra, beton ve harç kalite kontrol testinde de kullanılan heterosiklik aromatik bir kimyasal bileşiktir (Berneth, 2003). Öte yandan, su ürünleri yetiştiriciliğinde yeni oluşan balık yumurtalarını mantar veya bakteriler tarafından enfekte olmaktan korumak için etkin bir koruyucu ve antibakteriyel olarak kullanılmaktadır (Tacon ve Forster, 2003).

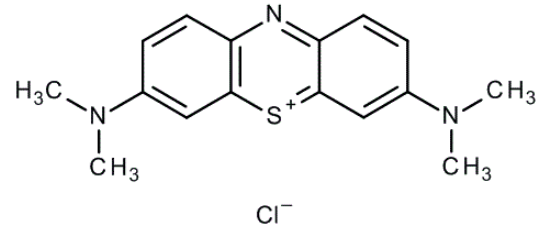
Metilen mavisi, katılar üzerine bilinen güçlü adsorpsiyonu ve adsorbif materyallerin karakterizasyonundaki elverişliliği nedeniyle bu çalışma için seçilmiştir (Chongrak ve ark., 1998). Aktif karbon, pirinç kabuğu, yer fıstığı kabuğu, cam lifleri, Hint gül ağacı talaşı, neem yaprak tozu, perlit, uçucu kül, vermikülit mineralinden elde edilen nano yapraklar gibi çeşitli adsorbent yüzeylerde MB'nin adsorpsiyonu ile ilgili literatürde önemli miktarda çalışmalar mevcuttur (Bhattacharyya ve Sharma, 2005).

Bu çalışmada, şanlıurfa-Harran Ovası civarındaki dağlarda bulunan ve beyaz Urfa taşı olarak adlandırılan, oldukça bol ve ucuz olan kaya malzemesinin sulu çözeltilerden katyonik bir boyayı (metilen mavisi) uzaklaştırmak amacıyla bir adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada; başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve adsorbent dozu gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörler ele alınmıştır. Adsorpsiyonun dengesi Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modelleri kullanılarak modellenmiş, kinetik parametreler ve partikül içi difüzyon da metilen mavisi-beyaz Urfa taşı sistemi için belirlenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

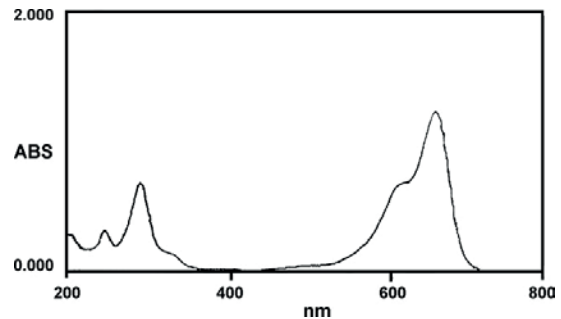
2.1. Adsorbat

Bu çalışmada adsorbat olarak kullanılan metilen mavisi boyası (MB) şekil 1'de gösterilen kimyasal yapıya sahip, moleköl ağırlığı 319.85 g ve analitik saflıkta olup, sentetik sulu çözeltinin hazırlanması için herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.



şekil 1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı (Kristanti ve ark., 2016)

Sulu çözeltildeki MB konsantrasyonu, PG Marka T70 Model UV-görünür spektrofotometre kullanılarak λ_{max} 663 nm'de belirlenmiştir (şekil 2).



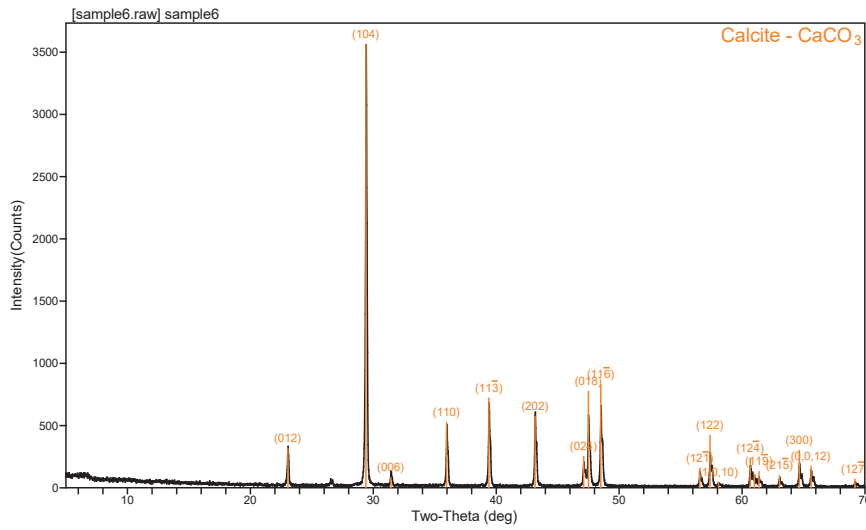
şekil 2. Metilen mavisi UV-VIS spektrofotometre spektrumu (Ramasamy ve Anandalakshmi, 2008)

2.2. Adsorbent

Adsorbent olarak Şanlıurfa il sınırlarındaki taş ocaklarından alınan kalker taşı kullanılmıştır. Bu taş kırılarak, “-1000+850 µm” ebadına getirilmek suretiyle (ortalama 1 mm’ye en yakın elek aralığı seçilmiştir) herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan ham haliyle kullanılmıştır. Taşın XRD (X-Ray Diffractometer) analizi Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı’nda Rigaku RINT-2000 XRD cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3). XRD analizinden görüleceği üzere ağırlıklı olarak taşın CaCO₃ ihtiva ettiği görülmüştür. Ayrıca Tablo 1’de Urfa taşının bazı fiziksel özellikleri verilmiştir (Dilekoğlu, 2003).

2.3. Deneysel çalışmalar

Yerel Urfa taşı üzerinde MB adsorpsiyon çalışmaları kesikli olarak yürütülmüştür. Tüm çalışmalar 50 mL’lik dibi konik polipropilen tüpler içerisinde 25 ml çözelti konularak orbital çalkalayıcı ile 350 rpm’de 25 °C sıcaklıkta soğutmalı inkübatör kullanılarak yapılmıştır. Çözelti sıcaklığının deneyleri olumsuz etkilememesi için çözeltiler 25 °C sıcaklıkta bekletilip sabit sıcaklığa getirilmek sureti ile deneyler yürütülmüştür. Alınan numuneler 3500 rpm’de 12 dakika santrifüj edildikten sonra analiz edilmiştir.



Şekil 3. Urfa taşının XRD analizi sonucu

Tablo 1. Urfa taşının bazı fiziksel özellikleri

Parametre	Urfa taşı karakteristiği
Renk	Sarımsak beyaz
Birim hacim ağırlığı (g cm ⁻³)	2.15
Yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	50

Materyalimizin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskop (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanılmak suretiyle yapılmıştır. SEM görüntüleri Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı’nda bulunan Zeiss Marka SEM mikroskobu ile çekilmiştir.

Temas süresinin etkisini araştırmak için 0.25 g adsorbent 50 ml’lik dibi konik polipropilen tüplerin içerisine konularak, 25 ml’lik 10 mg L⁻¹ MB ihtiva eden çözelti ile 25 °C sıcaklıkta çalkalanmak suretiyle deneyler yapılmıştır. Adsorbentin denge süresi, 240 dakikaya kadar belirli aralıklarda numune alınarak tespit edilmiştir.

Başlangıç pH’sının etkisini incelemek için farklı pH’lara sahip numuneler hazırlanmıştır. pH ayarı 1 M HCL ve 1 M NaOH kullanılarak yapılmıştır, pH’nın 3, 5, 7, 8, 11’deki etkisi incelenmiştir. Ayrıca çözeltinin kendi pH değeri olan 8.98 de değerlendirmeye dâhil edilmiştir.

Adsorbent dozunun adsorpsiyona etkisi ve optimum dozaj, 10 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki 25 ml’lik çözelti, 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 g miktarındaki adsorbent ile muamele edilerek araştırılmıştır.

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi ise; 5, 10, 20, 30 ve 40 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonuna sahip, 25 ml’lik çözelti içerisine 0.25 g Urfa taşı ilave edilerek incelenmiştir.

2.4. Hesaplamalar

2.4.1. Adsorpsiyon kapasitesi

Urfa taşı tarafından adsorplanan boya miktarı (q_e), Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

Burada, C_0 ve C_e (mg L^{-1}) sırasıyla çözeltinin başlangıç ve denge konsantrasyonunu; V , çözeltinin hacmini (L) ve W ise adsorbentin miktarını (mg) ifade etmektedir.

2.4.2. Adsorpsiyon dinamiği

Urfa taşı üzerinde MB adsorpsiyonu hızı birinci mertebeden adsorpsiyon hızı ifadesi olarak bilinen Lagergren eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Lagergren, 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2.3} t \quad (2)$$

Burada, q_e ve q_t (mg g^{-1} olarak) sırasıyla denge konsantrasyonunu ve herhangi bir t anında adsorplanan konsantrasyonu ifade etmektedir.

2.4.3. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreler

Elde edilen metilen mavisinin Urfa taşı üzerindeki adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermine uygulanmıştır.

2.4.3.1. Langmuir izotermi

Lineer hale getirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi Eşitlik 3 yardımıyla uygulanacaktır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{bQ^0}\right) + \left(\frac{C_e}{Q^0}\right) \quad (3)$$

Burada, C_e (mg L^{-1}) t anındaki konsantrasyonu, q_e (mg g^{-1}) t anındaki adsorplanan MB miktarını, b ve Q^0 ise Langmuir izoterm sabitlerini ifade etmektedir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi boyutsuz olarak ifade edildiğinde adsorpsiyon kapasitesinin yorumlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan R , Eşitlik 4'te tanımlanmaktadır (Poots ve ark., 1978; McKay, 1982).

$$R = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad (4)$$

Eğer;

$R > 1$ ise uygulanamaz,

$R = 1$ ise lineer tip izoterm,

$0 < R < 1$ ise uygulanabilir,

$R = 0$ ise geri dönüşümsüzdür.

2.4.3.2. Freundlich izotermi

Elde edilen veriler Freundlich izotermine de uygulanmıştır. Doğrusal hale getirilen Freundlich izotermi Eşitlik 5 yardımıyla belirlenmiştir (Freundlich, 1906).

$$\ln(q_e) = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Burada; k_f ($L \text{ mg}^{-1}$) ve n Freundlich izotermi sabitleri olup k_f maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkilidir, n ise adsorpsiyon prosesinin uygunluğunun göstergesidir. $\ln(q_e)$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktası sırasıyla n ve k_f 'yi verir.

2.4.3.3. Tempkin izotermi

Tempkin denklemi, bir adsorbanın sorpsiyon merkezlerinin tamamlanma derecesi arttıkça, sorpsiyon enerjisinin doğrusal bir azalmasını savunmaktadır. Katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı, adsorban-adsorbat etkileşimleri nedeniyle lineer olarak azalacaktır. Adsorpsiyon, bağlanma enerjilerinin düzgün dağılımı ile karakterize edilir. Tempkin izotermi genel olarak Eşitlik 6'daki gibi uygulanmaktadır (Tempkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (6)$$

Eşitlik 6 lineer hale getirilirse;

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7)$$

Burada; $B = RT/b$ olup, b sorpsiyonun ısıyla ilgili olan Tempkin sabitidir ($J \text{ mol}^{-1}$), A Tempkin izoterm sabiti ($L \text{ g}^{-1}$), R gaz sabiti ($8.314 J \text{ mol}^{-1}$) ve T mutlak sıcaklık (K)'tır.

2.4.4. Kinetik modelleme

Urfa taşının MB adsorpsiyonunun kinetik hız sabiti ve intrapartiküler difüzyon hızının belirlenmesi için elde edilen veriler yalancı-ikinci mertebeden model (Pseudo-second order model) ile Weber ve Morris (1963) tarafından ortaya atılan intrapartiküler difüzyon hızı modeline uygulanmıştır.

Yalancı-ikinci dereceden reaksiyon oranı, adsorban yüzeyinde adsorbe edilen çözünen maddenin miktarına ve dengede adsorbe edilen miktara bağlıdır. Yalancı ikinci dereceden model aşağıda verilen Eşitlik 8'deki biçimde ifade edilebilir (Ho ve McKay, 1999; McKay ve ark., 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Burada, k_2 , yalancı ikinci dereceden modelin hız sabitidir ($\text{g mol}^{-1} \text{ dk}$). Denklem $q_t = 0$, $t = 0$ ve $q_t = q_e$, $t = t$ sınır koşulları için integre edildiğinde aşağıdaki Eşitlik 9 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti (k_2), t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanabilir.

Adsorpsiyonun yarılanma zamanı $t_{1/2}$, adsorpsiyonun denge değerinin yarısına kadar ulaşması için gereken süre olarak tanımlanır. Bu süre genellikle adsorpsiyon hızının bir ölçütü olarak kullanılır ve Eşitlik 10 yardımıyla hesaplanır.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (10)$$

Diğer kinetik değerlendirme olan intrapartiküler difüzyon hızı (Por difüzyonu) adsorpsiyon prosesinde etkili parametrelerdendir. Bir kesikli sistemdeki hız sınırlayıcı safha, çözünen maddenin ve adsorbentün özelliklerinden de anlaşılabilir. Weber ve Morris (1963)'e göre intrapartiküler difüzyon hızı eğer kontrol edici faktör ise, adsorbat alım hızı zamanın kareköküne bağlı olarak değişir (Eşitlik 11).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (11)$$

Burada, k_i , por difüzyon hızı parametresidir.

Eğer adsorpsiyon mekanizmasında intrapartiküler difüzyon etkili ise q_t 'nin $t^{1/2}$ 'e karşı çiziminde elde edilen doğrunun eğimi k_i 'yi, kesim noktası ise C 'yi verir. C 'nin yani kesişme değerinin büyüklüğü, sınır tabakasının kalınlığı hakkında bir fikir verir; diğer bir ifadeyle kesme alanı ne kadar büyük olursa sınır tabakası etkisi o kadar büyük olur (Weber ve Morris, 1963). Eğer q ve $t^{1/2}$ arasında lineer bir ilişki yoksa ve q_t ile $t^{1/2}$ noktalarından geçen doğru orjinden geçmiyorsa por difüzyonu tek kontrol edici mekanizma değildir (Singh ve ark., 1998). Bu durum por difüzyon sabiti hesaplanarak da test edilebilir.

Por difüzyon sabiti (D), Eşitlik 12 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$D = 0.03 r_0^2 / t_{1/2} \quad (12)$$

Burada r_0 (cm) adsorbent partikül çapı ve $t_{1/2}$ de adsorpsiyon yarı zamanı (s)'dir. Michelsen ve ark. (1975)'na göre D değeri 10^{-11} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ mertebesinde ise intrapartiküler difüzyon etkili hızdır.

2.4.5. Termodinamik parametreler

Adsorpsiyonun enerjisi Langmuir izoterminden hareketle Eşitlik 13 yardımıyla hesaplanmıştır (Atkins ve De Paula, 2006).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (13)$$

Burada:

T = Mutlak sıcaklık ($25 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$)

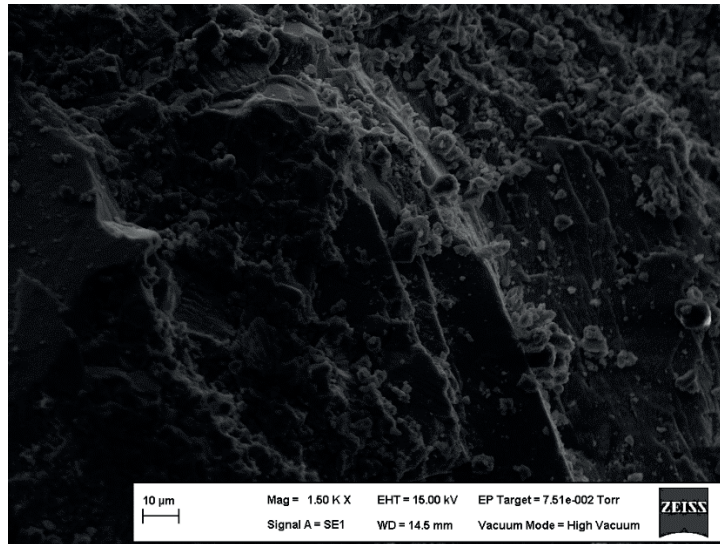
R = Gaz sabiti ($8.31434 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

K_L = Langmuir sabitini (-9.277 L g^{-1}) göstermektedir.

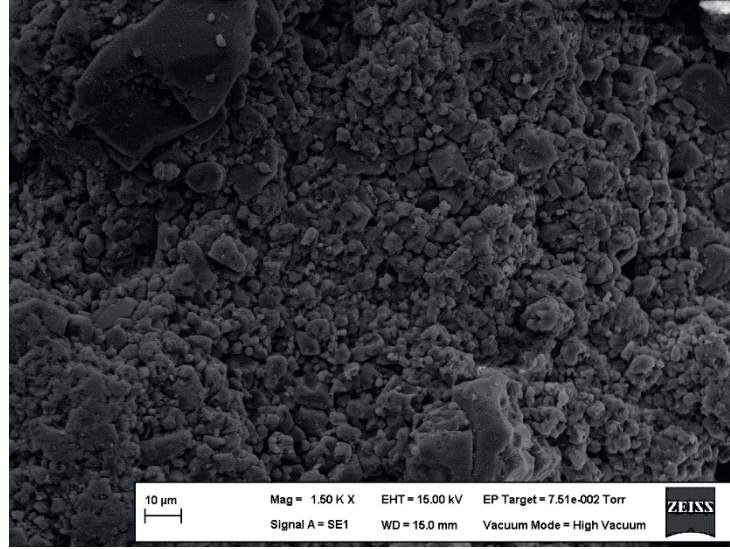
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Taramalı elektron mikroskobu analizi

Urfa taşının MB boyasını adsorplama öncesi ve sonrası morfolojisi SEM fotoğrafı çekilerek incelenmiştir. Şekil 4a incelendiğinde, yüzeyin pürüzlü oluşu dikkat çekmektedir. Şekil 4b'den de görüleceği üzere MB boyası porların üzerine kaplanarak yüzeyi pürüzsüz hale getirmiştir. Dawood ve ark. (2016) tarafından yapılan MB boyasının ökaliptüs biocharlarında adsorpsiyonunda da MB boyasının SEM fotoğraflarında yüzeyi pürüzsüz hale getirdiği ifade edilmiştir. Bu durum MB boyasının Urfa taşı yüzeyine adsorplandığını göstermiştir.



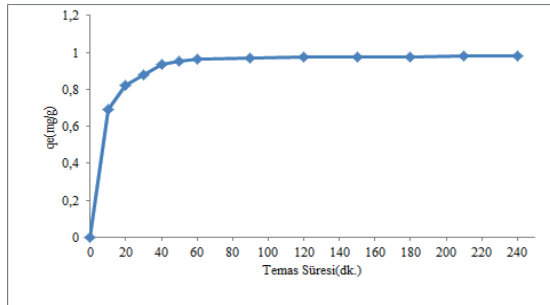
Şekil 4a. Urfa taşının MB boyasını adsorpsiyonu öncesi SEM görüntüsü



Şekil 4b. Urfa taşının MB boyasını adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü

3.2. Temas süresinin etkisi

Şekil 5'ten de görüldüğü gibi temas süresinin artması ile boyanın adsorbe edildiği ve 120 dakika içerisinde dengeye geldiği bundan sonra yavaşladığı tespit edilmiştir. Denge süresi içinde 0.99 mg g^{-1} boya adsorbe edilmiştir. Benzer bir eğilim bir çok çalışmada da bildirilmektedir (El-Latif ve ark., 2010; Dawood ve Sen, 2012; Dawood ve Sen, 2014; Yagub ve ark., 2014).

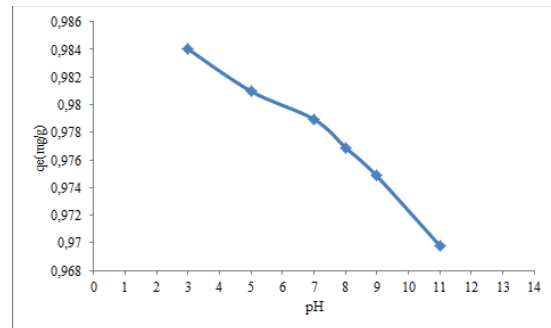


Şekil 5. Temas süresinin etkisi

3.3. pH'nin etkisi

Urfa taşının MB boyasını adsorpsiyonuna pH'nın etkisini görmek için pH 3, 5, 7, 8 ve 11'de 10 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonunda 120 dakika denge süresi sonunda elde edilen konsantrasyonlara bakılmıştır (Şekil 6). Çözeltinin 10 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonundaki pH değeri 8.98 olarak saptanmıştır. Temas süresi etkisi incelenirken, 120'inci dakikadaki denge konsantrasyonu da bu grafiğe eklenerek pH 8.98'deki durum da görülmüştür. Buna göre; en yüksek kapasitenin pH 3'te olduğu görüldüğü de, pH 3'teki q_e değeri 0.984 mg g^{-1} iken, çözeltinin kendi pH değerinde yani pH 8.98'de 0.975 mg g^{-1} olduğu

görülmüştür. Bu durumda çözeltinin pH'sının adsorpsiyona fazla etki etmediği ortaya çıkmıştır. Bu adsorbentimizin kullanılabilirliğini artıran bir durumdur. Çünkü herhangi bir pH ayarlaması yapmaya gerek kalmadan adsorbent kullanabilirliği, hem çevre açısından hem de ekonomik açıdan önemlidir. Ayrıca pH etkisi ile çökelmelerin oluşmadığı da anlaşılmaktadır. Malash ve El-Khaiary (2010), fosfat kayası ile yaptıkları MB adsorpsiyonu çalışmasında, adsorpsiyon kapasitesinin pH'nın artması ile düştüğünü ancak, pH 8'den sonra arttığını bildirmişlerdir. Dawood ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, ökaliptüs materyalinden üretilen Biochar'ın MB boyasını adsorpsiyonunda pH'nın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bildirilmiştir. Yine Tripoli toprak materyali ile yapılan bir çalışmada, pH 8'e kadar adsorpsiyon kapasitesinin arttığı sonra düştüğü rapor edilmiştir (ALzaydien, 2009).

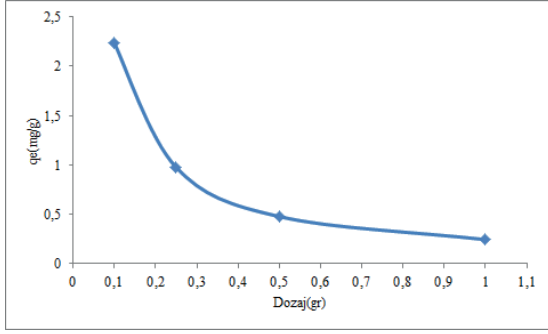


Şekil 6. MB adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi

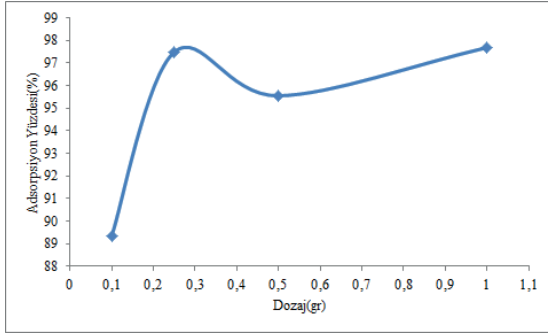
3.4. Adsorbent dozunun etkisi

Dozaj arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Şekil 7 ve 8). Bu durum

Hassan ve Hassan (2013) tarafından yumurta kabuğu ile yapılan MB adsorpsiyonu çalışmasında da rapor edilmiştir. Çalışmada da, yumurta kabuğu miktarının artmasına rağmen birim adsorbent başına tutulan boya miktarı azalmıştır. Bu olayın adsorbent aktif bölgelerinin boya tarafından işgal edilmesi ve toplam yüzey alanının bu şekilde azalarak adsorpsiyon miktarının düşmesine bağlı olmuş olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 7. MB adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi



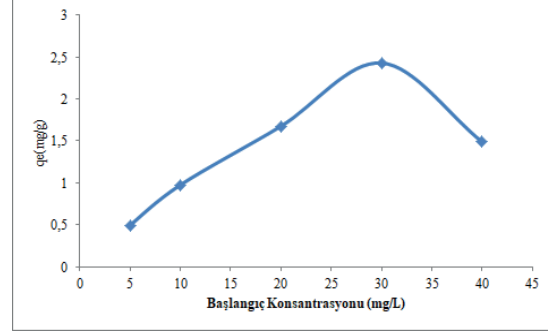
Şekil 8. MB adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi

3.5. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

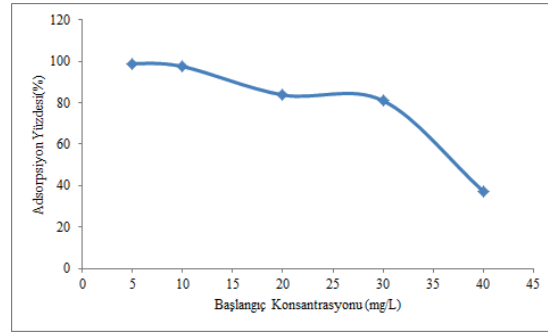
Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bunun için 5, 10, 20, 30 ve 40 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. MB boya konsantrasyonunun artırılması tutma kapasitesinin artmasına yol açmıştır (0.49 ila 2.43 mg g⁻¹). Şekil 9'a bakıldığında, 40 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda kapasitenin düştüğü görülmektedir. Bu durumun adsorbent dozunun yeterli olmaması sonucu olduğu düşünülmektedir. Tutma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonunun artması ile artması, kirletici maddelerin sulu çözeltilerden Urfa taşı yüzeyine geçiş direncinin üstesinden gelmek zorunda kaldığı itici güçlerle ilişkili olabileceği düşünülmektedir (Hameed ve Ahmad, 2009).

Adsorplanma yüzdesi, başlangıçtaki MB konsantrasyonu arttıkça azalma eğilimi

göstermiştir (Şekil 10). Daha düşük konsantrasyonlarda, ortamda mevcut bulunan tüm MB, bağlanma bölgelerine tutunarak daha yüksek adsorpsiyon giderimi elde edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon alanının doymuş olması nedeniyle elde edilen adsorpsiyon oranlarının daha düşük olduğu gözlenmiştir.



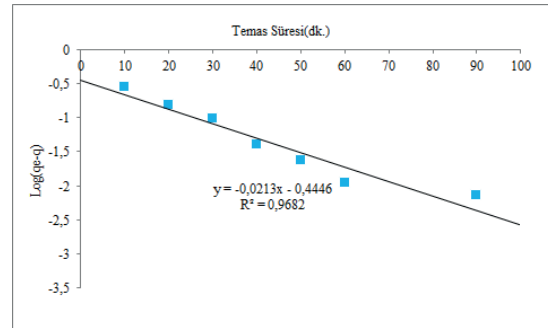
Şekil 9. MB adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



Şekil 10. MB adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

3.6. Adsorpsiyon dinamiği

Şekil 11'de gösterildiği gibi Eşitlik 2'ye göre, Log (q_e-q) ifadesinin zamana karşı noktalanması suretiyle elde edilen doğruların eğiminden k_{ads}, adsorpsiyon hız sabiti elde edilmiş; 25 °C için adsorpsiyon hız sabiti, k_{ads}= 0.049 dk⁻¹ olarak bulunmuştur.



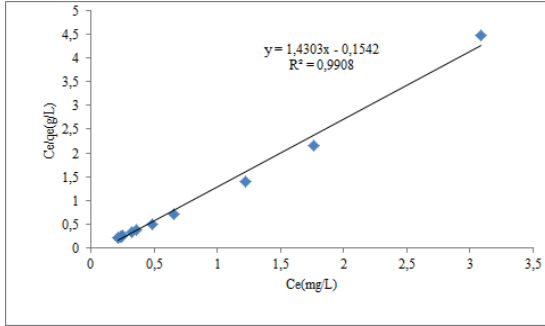
Şekil 11. Lagergren ifadesinin MB adsorpsiyonuna uygulanması

3.7. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreler

Elde edilen MB'nin Urfa taşı üzerindeki adsorpsiyon verileri materyalin kullanılabilirliğini ortaya koymak için en yaygın kullanılan modellerden Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygulanmıştır.

3.7.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi için elde edilen verilerden oluşturulan grafik Şekil 12'de görülmektedir. Buna göre Langmuir adsorpsiyon sabitleri $Q^0 = 0.699 \text{ mg g}^{-1}$ ve $b = -9.277 \text{ L mg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 12. MB'nin Urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Elde edilen grafiğin lineer olduğu görülmüştür. Bu durumda MB'nin Urfa taşı üzerine adsorpsiyonu Langmuir denkleminde uyduğu ortaya çıkmıştır. Jaynes ve Boyd (1991), korelasyon katsayısı değeri ($r^2 = 0.9999$) daha büyük olduğunda adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu belirtmektedirler. Bizim çalışmamızda da 0.99'dan daha fazla olduğu Tablo 2'de gösterilmiştir. r^2 değerleri, 0.99'dan büyük olup izotermi Langmuir modeli ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi boyutsuz olarak ifade edildiğinde adsorpsiyon kapasitesinin yorumlanmasına yardımcı olmaktadır. Elde edilen sonuca göre $R = 0.0107$ olduğundan adsorpsiyon uygulanabilir olarak görülmektedir.

Tablo 3'te literatürde yapılan çalışmaların adsorpsiyon kapasiteleri bizim çalışmamızla kıyaslanmıştır. Farklı adsorbentler kullanarak elde edilen literatür verilerinin doğrudan bir karşılaştırmasına yapmak, deneysel koşullar sistematik olarak aynı olmadığından uygun olmayabilir (ALzaydien, 2006).

3.7.2. Freundlich izotermi

Elde edilen verilerin Freundlich denkleminde

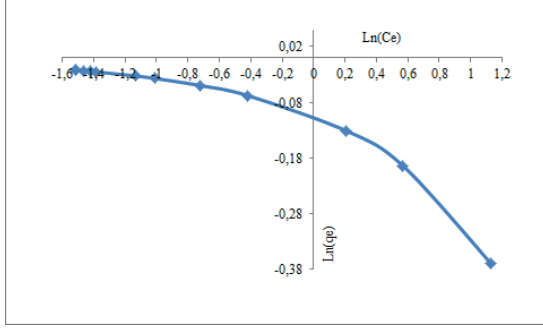
Tablo 2. Metilen Mavisi boyasının farklı adsorbentler adsorpsiyon kapasitelerinin mukayesesi

Adsorbent	Q^0 (mg g ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Kaynak
Çamur külü	1.60	24	Weng ve Pan, 2006
Amonyak ile modifiye edilmiş uçucu kül	7.10	30	Wang ve ark., 2005
<i>Caulerpa racemosa</i> var. <i>cylindracea</i>	3.40	27	Cengiz ve Cavas, 2008
Muz kabuğu	20.80	30	Bhattacharya ve Sharma, 2005
Portakal kabuğu	18.60	30	Bhattacharya ve Sharma, 2005
Neem(Tropik bir ağaç) yaprakları tozu	8.76	27	Bhattacharya ve Sharma, 2005
Parthenium (gümüş düğme otu) bitkisi (Sülfürik asit ile modifiye edilmiş)	39.68	26	Lata ve ark., 2007
Doğal Tripoli	16.62	25	ALzaydien, 2009
Urfa taşı	0.70	25	Mevcut yayın

Tablo 3. Adsorpsiyonun mekanizması, termodinamik parametreler ve kinetik değerleri

Model	Parametre	Değer
Langmuir	Q^0 (mg g ⁻¹)	0.699
	b (L mg ⁻¹)	9.277
	r^2	0.99
	R_L	0.0107
Temkin	A (L g ⁻¹)	102.505
	b (kJ mol ⁻¹)	-27.077
	r^2	0.89
Lagergren	k_{ads} (dk ⁻¹)	0.049
	q_e (mg g ⁻¹)	0.2055
Yalancı ikinci dereceden model	k_2 (g mol ⁻¹ dk)	0.2037
	$t_{1/2}$ (dakika)	23.89
	İntrapartiküler difüzyon	Por difüzyon sabiti D (cm ² s ⁻¹)
Termodinamik parametre (Gibbs enerjisi)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-5.52

uygulanması sonucunda elde edilen grafiğin, MB adsorpsiyonunun bu izotermde uygulanabilir olmadığını göstermektedir (Şekil 13).

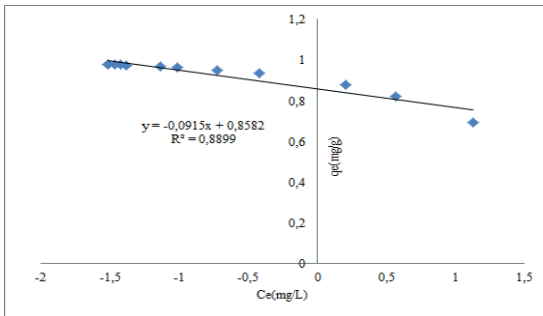


Şekil 13. MB'nin Urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli çok katmanlı adsorpsiyon için geçerlidir ve adsorbe edilmiş moleküller arasında yüzey boyunca emme ısısının eşit olmayan dağılımı ile etkileşime giren heterojen bir yüzey varsayımı ile türetilmiştir (Namasivayam ve ark., 1996). Urfa taşının MB boyası adsorpsiyonu tek katmanlı olduğu izotermi Freundlich modeli ile uyum göstermemesinden anlaşılabilir.

3.7.3. Tempkin izotermi

Tempkin ve Pyzhev (1940) geliştirdikleri modelde, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorban-adsorbat etkileşimleri nedeniyle lineer olarak azalacağını ve adsorpsiyon, bağlanma enerjilerinin düzgün dağılımı ile belirlendiğini ifade etmektedirler. Çalışmamızda elde edilen veriler bu modele göre hesap edilerek elde edilen grafik Şekil 14'te verilmiş olup; hesaplanan değerler, Tablo 3'te verilmiştir.



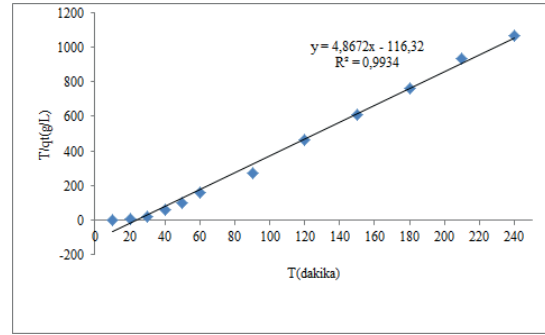
Şekil 14. MB'nin Urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Tempkin izotermi

Elde edilen verilere göre MB boyasının Urfa taşı üzerine adsorpsiyonu kısmen Tempkin izotermine uyduğunu göstermektedir. Yani adsorpsiyonun bağlanma enerjisi büyük oranda

düzenli dağılım göstermektedir. Deng ve ark. (2011) da yaptıkları bir çalışmada, MB boyasının pamuk sapından üretilen adsorbentle giderilmesi çalışmasında da benzer bir sonuca ulaşmışlardır. Yine Hameed ve Ahmad (2009) tarımsal atık olan sarımsak kabuğunda MB boyası giderimi çalışmalarında ise $r^2 = 0.96$ gibi daha yüksek bir uyum görmüşlerdir.

3.8. Kinetik modelleme

Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti (k_2), t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin (Şekil 15) eğiminden hesaplanmıştır. Buna göre; $q_e = 0.2055$ mg g^{-1} , $k_2 = 0.2037$ g mol^{-1} dk ve $r^2 = 0.9934$ olarak bulunmuştur.



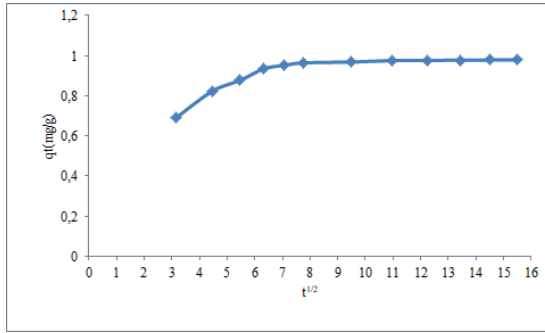
Şekil 15. Yalancı ikinci mertebeden model grafiği

Bu modelde hesaplanan korelasyon sabitinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu da modelimizin MB boyasının Urfa taşı adsorpsiyonuna oldukça uyum sağladığını ifade etmektedir. Deng ve ark. (2011)'nin pamuk sapı ile yaptıkları MB adsorpsiyonu çalışmasında da yüksek korelasyon elde edilmiş olup; bu durum, hız sınırlayıcı adımın, katılımcı taraflar arasındaki elektron değişimi yoluyla, adsorbe edici ile sorbat arasındaki elektronların paylaşılması yoluyla, veya değerlik kuvvetleriyle, yada kovalent kuvvetler tarafından yükseltelen kimyasal bir emilim olabileceği ile açıklanmıştır (Oliveira ve ark., 2008). Benzer şekildeki kinetik sonuçlar, kimyasal olarak aktive edilmiş olan Parthenium biyokütlesinde (Lata ve ark., 2007), atık kahve posasında (Franca ve ark., 2009), doğal zeolit (Han ve ark., 2009) ve Ürdün diatomiti (Al-Ghouti ve ark., 2009) gibi diğer adsorbanlar tarafından MB boya adsorpsiyonunda da bulunmuştur.

Adsorpsiyonun yarılanma süresi $t_{1/2}$, adsorpsiyonun denge değerinin yarısına kadar ulaşması için gereken süre olarak tanımlanır. Bu süre genellikle adsorpsiyon hızının bir ölçütü olarak kullanılır.

Eşitlik 10'a göre adsorpsiyonun yarılanma süresi $t_{1/2} = 23.89$ dakika olarak hesap edilmiştir.

Şekil 16'da görüldüğü gibi, q ve $t^{1/2}$ arasında lineer bir ilişki bulunmamakta ve q_e ile $t^{1/2}$ noktalarından geçen doğru orjinden geçmemektedir. Bu da Singh ve ark. (1998)'nin da belirttiği gibi MB adsorpsiyonunda por difüzyonunun tek kontrol edici hız olmadığını göstermiştir. Bu durum por difüzyon sabiti hesaplanarak test edilmiştir. Por difüzyon sabiti, D ; Eşitlik 12 yardımıyla $1.79 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer intrapartiküler hız difüzyonunun etkili hız olduğunu göstermiştir. Hameed ve Ahmad (2009), sarımsak yaprağında MB adsorpsiyonu çalışmalarında da benzer sonuca varmışlardır.



Şekil 16. MB adsorpsiyon için Intrapartiküler transport için q_t ile $t^{1/2}$ arasındaki ilişki

3.9. Termodinamik parametreler

Eşitlik 13 kullanılarak adsorpsiyonun enerjisi, $\Delta G^\circ = -5.52 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesap edilmiştir. 25 °C'de adsorpsiyon için serbest enerji değişimini (ΔG°), negatif olması, adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu ve Urfa taşının MB adsorpsiyonu için uygunluğunu ifade etmektedir. Hong ve ark. (2008), zeolit ile yapmış oldukları çalışmada ΔG° değerini negatif olarak bulmuşlardır.

4. Sonuçlar

Yapılan çalışma, bol miktarda düşük maliyetli doğal bir malzeme olan Urfa Taşının, metilen mavisi boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

Adsorbe edilen boya miktarının başlangıçtaki, metilen mavisi konsantrasyonu, Urfa Taşı dozu ve temas süresine göre değiştiği tespit edilmiştir. Başlangıç pH değerinin adsorpsiyonu önemli miktarda etkilemediği gözlenmiştir. Bu durum materyalin kullanılabilirliğini, ekonomik ve ekolojik bakımdan öne çıkarmıştır.

Adsorpsiyon denge verisinin Langmuir izotermine uyduğunu ve homojen bir yüzey üzerinde tek katmanlı adsorpsiyonu gösterdiği

bulunmuştur. Freundlich izotermi uyumsuz çıkmış olup, Temkin izotermi kısmen uyumlu olmuştur.

Yalancı ikinci mertebe ve intrapartiküler difüzyon modeli, adsorpsiyon kinetiğini tahmin etmek için kullanılabilir modellerdir. Bu adsorpsiyon prosesinde etkili mekanizmanın por difüzyonu olduğu tespit edilmiştir.

Serbest enerji değişimini (ΔG°), negatif olması, adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu ve MB boyasının Urfa taşına olan doğal ilgisini ve dolayısıyla uygunluğunu ifade etmektedir.

Farklı sıcaklıklarda yapılacak çalışma ile serbest enerji değişimi ve entalpi değişimi hakkında daha sağlıklı sonuçlar elde edilebileceği düşünülmüştür. Ayrıca adsorbentin farklı partikül boylarındaki etkisi incelenebilir.

Kaynaklar

- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A., Ahmad, M.N., Allen, S., 2009. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1): 589-598.
- ALZaydien, A.S., 2009. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli. *American Journal of Applied Science*, 6(6): 1047-1058.
- Atkins, P., De Paula, J., 2006. Physical Chemistry 8th Edn., Oxford University Press, Oxford, pp. 163-165.
- Berneth, H., 2003. Cationic dyes. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6th Edn., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 585-591.
- Bhattacharyya, K.G., Sharma A., 2005. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes Pigments*, 65: 51-59.
- Cengiz, S., Cavas, L., 2008. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*, 99(7): 2357-2363.
- Chiou, M.S., Chuang, G.S., 2006. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, 62(5): 731-740.
- Chongrak, K., Eric, H., Nouredine, A., Jean, P.G., 1998. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science*, 2: 164-173.
- Dawood, S., Sen, T.K., 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46(6): 1933-1946.
- Dawood, S., Sen, T.K., 2014. Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost

- effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(1): 1-7.
- Dawood, S., Sen, T.K., Phan, C., 2016. Adsorption removal of Methylene Blue (MB) dye from aqueous solution by bio-char prepared from *Eucalyptus sheathiana* bark: kinetic, equilibrium, mechanism, thermodynamic and process design. *Desalination and Water Treatment*, 57(59): 28964-28980.
- Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., Wang, X., 2011. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172(1): 326-334.
- Dilekoğlu, M.F., 2003. Beyaz Urfa taşının sulu ortamda Cd^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerini adsorplama kinetiğinin araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- El-Latif, M.A., Ibrahim, A.M., El-Kady, M.F., 2010. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. *Journal of American Science*, 6(6): 267-283.
- Franca, A.S., Oliveira, L.S., Ferreira, M.E., 2009. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, 249(1): 267-272.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57(A): 385-470.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y., Chen, J., 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3): 247-250.
- Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K., 2004. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(7): 1740-1747.
- Hameed, B.H., Din, A.M., Ahmad, A.L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3): 819-825.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 164(2): 870-875.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., Tang, M., 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145(3): 496-504.
- Hassan, A.A., Hassan, Z.A.S., 2013. Methylene blue removal from aqueous solution by adsorption on eggshell BED. *Euphrates Journal of Agriculture Science*, 5(2): 11-23.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5): 451-465.
- Hong, Z., Han, L., Ma, H., Zheng, Y., Zhang, H., Liu, D., Liang, S., 2008. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2): 577-584.
- Jaynes, W.F., Boyd, S.A., 1991. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Minerals*, 39(4): 428-436.
- Kristanti, R.A., Kamisan, M.K.A., Hadibarata, T., 2016. Treatability of methylene blue solution by adsorption process using *Neobalanocarpus hepmii* and *Capsicum annuum*. *Water, Air and Soil Pollution*, 227(5): 134-140.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24: 1-39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9): 1361-1402.
- Lata, H., Garg, V.K., Gupta, R.K., 2007. Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste. *Dyes and Pigments*, 74(3): 653-658.
- Malash, G.F., El-Khaiary, M.I., 2010. Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2): 537-545.
- McKay, G., 1982. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 32(7-12): 759-772.
- McKay, G., Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., 1999. Biosorption of copper from waste waters: a review. *Separation and Purification Methods*, 28(1): 87-125.
- Michelsen, D.L., Gideon, J.A., Griffith, G.P., Pace, J.E., Kutat, H.L., 1975. Removal of Soluble Mercury from Waste Water by Complexing Techniques. *Bulletins, Virginia Water Resources Research Center, Virginia Polytechnic Institute and State University*.
- Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan, K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, 57(1): 37-43.
- Nassar, M.M., Magdy, Y.H., 1997. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chemical Engineering Journal*, 66(3): 223-226.
- Oliveira, L.S., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha, S.D., 2008. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3): 507-512.
- Poots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J., 1978. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 50(5): 926-935.
- Ramasamy, V., Anandalakshmi, K., 2008. The determination of kaolinite clay content in limestones of western Tamil Nadu by methylene blue adsorption using UV-vis spectroscopy.

- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(1): 25-29.
- Salem, I.A., El-Maazawi, M.S., 2000. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces. *Chemosphere*, 41(8): 1173-1180.
- Singh, D.B., Rupainwar, D.C., Prasad, G., Jayaprakas, K.C., 1998. Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 60(1): 29-40.
- Stephenson, R.J., Sheldon, J.B., 1996. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent. I. Removal of carbon and turbidity. *Water Research*, 30(4): 781-792.
- Tacon, A.G.J., Forster, I.P., 2003. Aquafeeds and the environment: Policy implications. *Aquaculture*, 226(1-4): 181-189.
- Tempkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica URSS*, 12: 217-222.
- Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., Zhu, Z.H., 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*, 39(1): 129-138.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2): 31-60.
- Weng, C.H., Pan, Y.F., 2006. Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274(1): 154-162.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172-184.