

AKTİFLEŞTİRİLMİŞ BENTONİT KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE UZAKLAŞTIRILMASI

Mehmet MAHRAMANLIOĞLU*, İrfan KIZILCIKLI*, Celalettin USTAER**
Melda TUNCAY***

*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar- İstanbul

**İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Avcılar-İstanbul

***Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Haydarpaşa, İstanbul

Geliş Tarihi : 27.01.2003

ÖZET

Sulu çözeltilerden astrozone red adsorpsiyonu için adsorbent olarak aktifleştirilmiş bentonit kullanıldı. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri belirlendi ve temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve tanecik boyutu etkileri incelendi. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi incelendi ve termodinamik parametreler belirlendi. Kesikli çalışmaların yanında, astrozon red adsorpsiyonu sabit yataklı kolon kullanılarak çalışıldı. Çözelti akış hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, Bentonit, Çevre kirliliği, Aktifleştirilmiş bentonit, Boyar madde

THE REMOVAL OF DYE STUFF FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED BENTONITE

ABSTRACT

An activated clay was used as adsorbent for the adsorption of astrozone red from aqueous solution. The Langmuir and Freundlich isotherm constants were determined and the effects of contact time, initial concentration and particle size were studied. The effect of temperature on the adsorption was examined and the thermodynamic parameters were determined. Besides the batch studies, the adsorption of astrozon red was studied using fixed bed column. The effect of solution rate on the adsorption capacity was also studied.

Key Words : Adsorption, Bentonite, Environmental pollution, Activated bentonite, Dye stuff

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermekte, renkli olmaları nedeniyle de çevre estetiği açısından çirkin görüntülere neden olmaktadır. Tekstil atık sularının arıtılması için biyolojik, kimyasal ve fiziksel esaslara dayanan yöntemler geliştirilmiştir. Aktif karbon kullanılarak yapılan sıvı faz adsorpsiyonu kimyasal ve biyolojik proseslerden daha etkilidir. Aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyonunda

% 10-15 dolayında kayıplar olması maliyeti düşük adsorbentler üzerine çalışmalar yapılmasına neden olmuştur (Mc Kay et al., 1980; 1982; 1985; Asfour et al., 1985; Khare et al., 1987; Lee and Low, 1987; Gupta et al., 1989; Namasivayam and Chandrasekaran, 1991; Namasivayam and Kanchana, 1992; Namasivayam and Yamuna, 1992a; 1992b; Juang et al., 1997; Nassar, 1997; Ho and Mc Kay, 1999; Al-Qodah et al., 2000). Bu çalışmanın amacı aktif karbona alternatif olarak seçilen asitle aktifleştirilmiş bentonitin, sulu

çözeltilerden boyar madde uzaklaştırma kapasitesinin incelenmesidir.

Çalışma grubumuz bazı kirliliklerin sulkardan uzaklaştırılmasında çeşitli maddeleri doğal ya da aktifleştirilme prosesinden geçmiş halde kullanarak bu maddelerin sudaki kirliliklere karşı adsorpsiyon kapasitesini incelemektedir (Mahramanhoğlu et al., 1998; 1999a; 1999b; 2000a; 2000b; 2002c; 2002; Mahramanhoğlu ve Güçlü, 2003; Kızılcıklı et al., 1999). Bu amaçla bu çalışmada bir boyar maddenin (Astrozone red) aktifleştirilmiş bentonit üzerinde adsorpsiyonu çeşitli faktörler gözönüne alınarak incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan boyar madde Bayer firmasından temin edilmiştir. Ham bentonit ise Bensan firmasından temin edilmiştir. Ham bentonit 105 °C de 24 saat kurutulduktan sonra 25 gram alınarak 250 mililitre 1.5 M H₂SO₄ çözeltisi ile 95 °C sıcaklıkta 30 dakika geri soğutucu altında karıştırılarak aktifleştirilmiştir. Elde edilen ürün yıkama suyunun pH sı 6 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan ürün kurutulduktan sonra bir seri elekten geçirilerek 53-74 ve 74-106 µm arasında kalan kısımlar çalışmada kullanılmıştır. Çözeltiler bitistile su kullanılarak hazırlanmıştır.

2. 1. Adsorpsiyon Denemeleri

2. 1. 1. Kesikli Çalışmalar

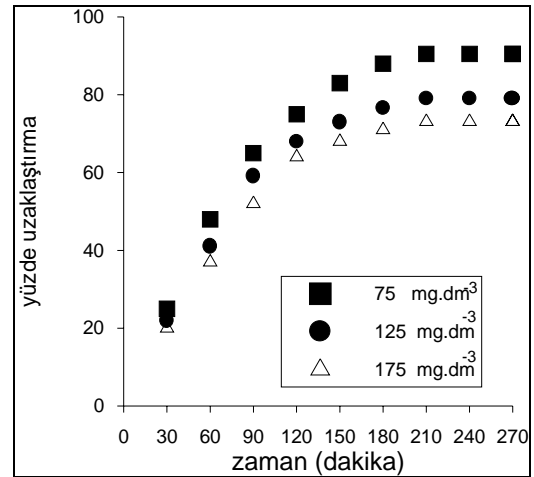
500 mg.dm⁻³ konsantrasyonunda hazırlanan stok çözeltiden çeşitli konsantrasyonlarda (50-225 mg.dm⁻³) belirli hacimlerde çözeltiler 0.1 g adsorbent ile 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklarda çalkalanıp belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak dengeye gelme süreleri ve denge değerleri tespit edilmiştir. Denge konsantrasyonları Pelkin Elmer 4103 spektrofotometresi ile saptanmıştır. Bu amaçla 1-7 mg dm⁻³ konsantrasyon aralığında 7 adet kalibrasyon çözeltisi hazırlanmış ve boyar maddenin maksimum absorbans verdiği 537 nm için absorbans konsantrasyon grafiği (kalibrasyon grafiği) çizilmiştir. Çizilen bu grafik kullanılarak adsorpsiyon çalışmalarını sonucunda elde edilen çözeltilerin konsantrasyonları kalibrasyon grafiği kullanılarak bulunmuştur. En iyi sonuçlar 53-74 µm tanecik aralığı için alındığından metinde aksi belirtilmedikçe denge değerleri bu aralık için verilmiştir.

2. 1. 2. Kolon Çalışmaları

Kesikli çalışmalardan elde edilen sonuçlar adsorbent kapasitesi hakkında bilgi vermesine rağmen gerçek bir ölçülendirme için ön çalışma olarak kolon deneyleri yapılması gerekmektedir. Bu amaçla çalışmada 7.5 g adsorbent bir kolona dolduruldu ve 12 saat boyunca adsorbent tanecikleri arasında kalmış havayı uzaklaştırmak için kolondan su geçirildi. Bu işlemten sonra 150 mg.dm⁻³ başlangıç konsantrasyonunda sabit debilerde (0.1, 0.12, 0.14 ve 0.15 dm³.saat⁻¹) boyarmadde çözeltisi kolondan geçirildi. C/C₀ oranı sabit değer alınca deneyin teorik olarak bittiği kabul edildi ve C/C₀ ile V (hacim) arasında çizilen grafiklerden hesaplamalara geçildi.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Şekil 1'de 20 °C'de üç değişik başlangıç konsantrasyonu için zaman ile yüzde uzaklaştırma arasındaki ilişki görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi her konsantrasyon için dengeye gelme süresi 210 dakikadır ve dengeye gelme süresine başlangıç konsantrasyonu etki etmemektedir. Her bir konsantrasyon için ilk 90 dakika uzaklaştırma hızı yüksek iken ve denge platosuna yaklaştıkça uzaklaştırma hızı azalmaktadır.



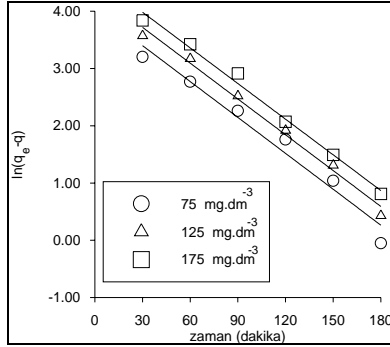
Şekil 1. Astrozone Red adsorpsiyonu için zaman konsantrasyon ilişkisi

Adsorpsiyon hız sabitinin saptanması için Lagergren hız denklemi kullanılmıştır. Bilindiği gibi Lagergren hız denklemi,

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_a \cdot t \quad (1)$$

şeklinde gösterilir.

Burada, q_e ve q denge ve herhangi bir t zamanında adsorbe edilen miktarı (mg.g^{-1}), t zamanı (dakika) ve k_a ise adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir. 75, 125 ve 175 mg.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonları için $\ln(q_e - q)$ ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden k_a değerleri sırasıyla 0.0209, 0.0207 ve 0.0206 dk^{-1} olarak bulunmuştur (Şekil 2).



Şekil 2. Astrozone Red adsorpsiyonu için Lagergren grafikleri

3. 1. Adsorpsiyon İzotermi

Denge değerlerinin analizi Langmuir ve Freundlich İzotermi kullanılarak yapılmıştır. Bilindiği gibi doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi,

$$C/q = 1/Q.b + C/Q \quad (2)$$

Şeklinde gösterilir.

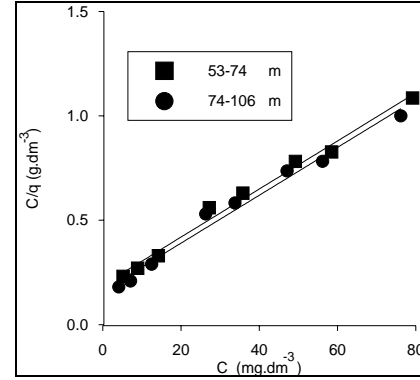
Burada, C denge konsantrasyonunu, q birim miktar adsorbent tarafında adsorbe edilen miktarı, Q ve b ise Langmuir izoterm sabitlerini göstermektedir.

Şekil 3, 53-74 μm ve 74-106 μm tanecik boyutları için Langmuir izotermelerini göstermektedir. Grafiklerin eğimleri ve kesimlerinden Q ve b sabitleri 53-74 ve 74-106 μm tanecik boyutları için sırasıyla $87.72, 85.97 \text{ mg.g}^{-1}$ ve $0.0603, 0.0597 \text{ dm}^3. \text{mg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Burada beklenildiği gibi daha küçük tanecik boyutlu adsorbent için kapasiteyi gösteren Q sabitinin biraz daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumu tanecik boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının artması şeklinde açıklayabiliriz. Bilindiği gibi doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi,

$$\ln q = \ln k + n \ln C \quad (3)$$

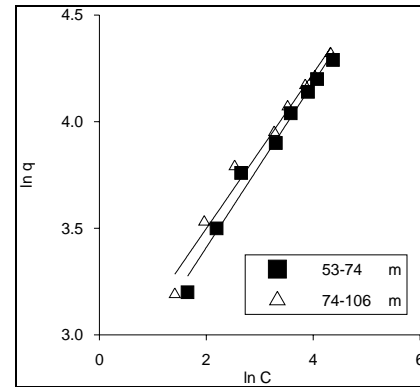
Şeklinde ifade edilir.

Burada, C denge konsantrasyonunu, q denge anında birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı, k ve n ise izoterm sabitlerini göstermektedir.



Şekil 3. Astrozon Red adsorpsiyonunda değişik tanecik boyutu için Langmuir izotermi

Şekil 4'de çalışılan 2 değişik tanecik boyutu için Freundlich izotermi görülmektedir. Grafiklerin eğimleri ve kesimlerinden k ve n sabitleri 53-74 ve 75-106 μm tanecik boyutları için 14.11, 13.88 ve 0.429, 0.357 olarak bulunmuştur. Freundlich izotermi de Langmuir izotermi olduğu gibi kapasite hakkında bilgi veren sabit olan k için bulunan değer küçük tanecik boyutu için daha fazladır.

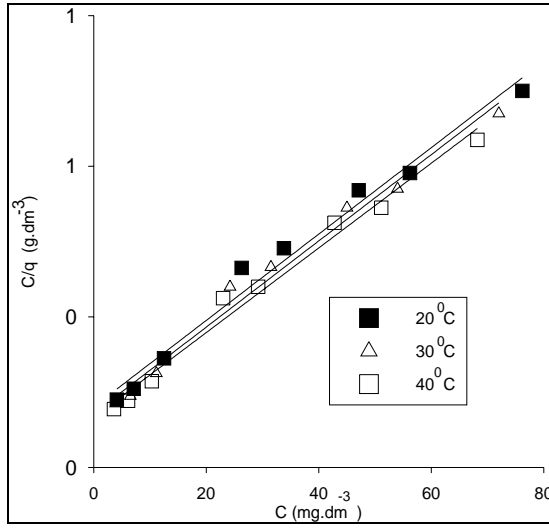


Şekil 4. Astrozone Red adsorpsiyonunda değişik tanecik boyutu için Freundlich izotermi

3. 2. Sıcaklığın Langmuir İzoterm Sabitlerine Etkisi

Bilindiği gibi üretim tesisleri genellikle dört mevsim boyunca çalıştığından su arıtımı değişik sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu nedenle sıcaklığın kapasiteye olan etkisi değişik sıcaklıklardaki denge değerlerinin Langmuir izotermine uygulanması ile incelenmiştir. Sıcaklık etkisinin izoterm sabitine etkisinin incelenmesi için 20, 30 ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilen denge değerlerinin Langmuir izotermine uygulanması ile incelenmiştir. Değişik sıcaklıklar için çizilen grafiklerin (Şekil 5) eğimleri ve kesimlerinden 20, 30 ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ için Q sabitleri 87.22, 88.19 ve 89.32 mg.g^{-1} , b sabitleri ise 0.0603, 0.0810

ve $0.086 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ bulunmuştur. Sonuçlardan görüldüğü gibi kapasiteyi gösteren Q sabiti sıcaklıkla artmaktadır. Yani sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine olumlu etkisi olmaktadır.



Şekil 5. Astrozone Red adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklar için Langmuir izotermi

Ahmed et al (1993) silika üzerine basic violet adsorpsiyonu çalışmalarından elde ettikleri denge değerlerinden bulunan Langmuir izotermi sabiti 25°C için $20.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 30°C için $21.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ve 40°C için $21.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bulmuştur. Namasivayam and Yamura (1995) biogaz proses artıklarından elde ettikleri adsorbentle direct red 12 adsorpsiyonu için Freundlich izotermi k sabitini 0.1879 olarak bulmuşlardır. Gupta et al (1988) uçucu kül kullanarak krom boya adsorpsiyon çalışmasında Langmuir izotermi sabiti Q, 30° için $0.7286 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ve 40°C için $0.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çalışmada elde edilen değerler yukarıdaki değişik ucuz adsorbentler ile karşılaştırıldığında aktifleştirilmiş bentonitin Q ve k değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Yalnız yazarlar daha gerçekçi bir kıyaslamaya söz konusu boyar maddenin laboratuvarında aynı işlemlerden geçtikten sonra değişik adsorbentlerle çalışılması sonucu olacağını düşünmektedirler. Bu nedenle aynı boyar madde başka bir çalışmanın konusu olarak değişik tip aktif karbon ve bazı sanayi atığı maddelerle çalışılmaktadır.

3. 3. Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon prosesindeki ΔH° ve ΔS° değerlerinin bulunması için,

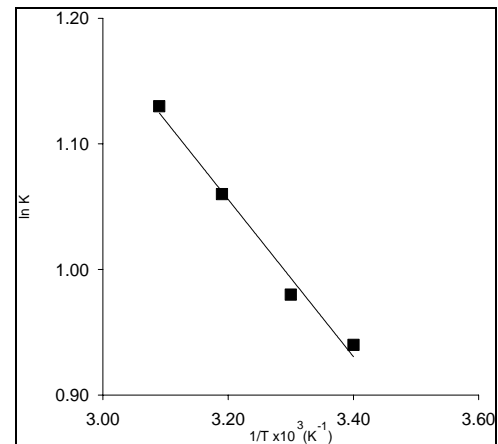
$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

eşitliği kullanılmıştır. Burada K denge sabitini, R evrensel gaz sabitini, T Kelvin cinsinden sıcaklığı ΔS° ve ΔH° entropi ve entalpi değişimlerini göstermektedir. Şekil 6 $\ln K$ ile $1/T$ arasında çizilen doğruyu göstermektedir. Bu doğrunun eğimi ve kesimindeki ΔH° ve ΔS° değerleri sırasıyla 5202 J mol^{-1} ve $25.42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. ΔH° için bulunan pozitif değer prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin artması sıcaklık yükselmesinin gözlemleri açması ve yüzeydeki aktif merkezleri artırması ile açıklanabilir. Entropinin değişiminin pozitif olması ise adsorpsiyon proseslerinde genellikle beklenmemektedir. Adsorpsiyon proseslerinin çoğunda entropi değişimleri negatif çıkmakta, yani adsorpsiyon sonucunda düzensizlik azalmaktadır. Sunulan çalışmada ise entropi değişimi pozitif çıkmıştır. Bu durumu şöyle açıklayabiliriz: Adsorpsiyon esnasında adsorbe edilen su molekülleri boyarmadde molekülleri ile yer değiştirmekte ve sistem adsorbe olan boyar madde moleküllerinin adsorbe olması ile kaybettiği translational entropiden daha fazlasını daha fazla sayıda su molekülünün adsorbentten sulu çözeltiliye geçmesi ile kazanmakta ve bunun sonucu olarak entropi artışı pozitif olmaktadır (Namasivayam and Yamura, 1995).

Adsorpsiyon prosesinin çeşitli sıcaklıklarda serbest enerji değişimi değerlerinin bulunması için,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$

eşitliği kullanılmıştır. $20, 30$ ve $40, 50^\circ\text{C}$ için ΔG° değerleri sırasıyla $-2246, -2500, -2755$ ve -3009 J mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bulunan değerlerden adsorpsiyon prosesinin spontane olduğu ve spontaneliğin sıcaklıkla arttığı görülmektedir.



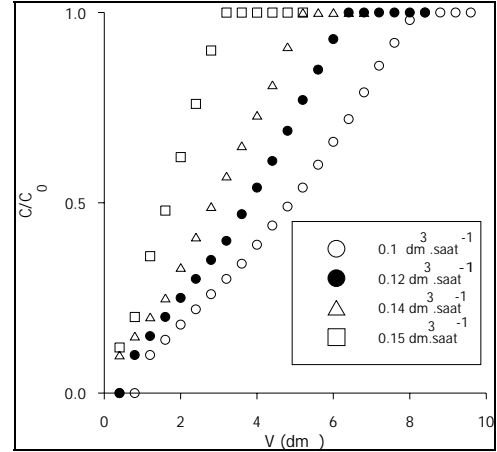
Şekil 6. Astrozone Red adsorpsiyonu için $\ln K$, $1/T$ ilişkisi

3. 4. Kolon çalışmaları

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen kapasite değerleri adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermesine rağmen adsorpsiyon proseslerinde genellikle kolon sistemleri kullanıldığından küçük bir kolon sistemi kurularak belirli hızlarda boyarmadde çözeltisi kolona yollanarak kolon denemeleri yapıldı. Şekil 7, 150 mg.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonundaki çözelti için C/C_0 ile V arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu şekilden elde edilen değerler Tablo 1’de verilmektedir. Şekil 1 ve Tablo 1’deki parametreler ve anlamları şöyledir: C boyar maddenin kolondan çıkış konsantrasyonu, C_0 boyarmaddenin kolona giriş konsantrasyonu, V_f eğrinin ikinci kırılma noktasındaki hacmi, X_f , ikinci kırılma noktasına kadar adsorbe edilen miktar, Q , kolona çalışmada gönderilen boyarmadde miktarı, R ise kolonun etkinliğini göstermektedir.

Tablo 1’den $0.1 \text{ dm}^3 \text{ saat}^{-1}$ debisi ile çalışılan sistemde elde edilen kapasite değerinin 87.1 mg.g^{-1} olduğu görülmektedir. Bu değer kesikli çalışma sonucu Langmuir izoterminin kapasiteyi gösteren, Q sabiti değeri olan 87.28 mg.g^{-1} değerine çok

yakın görülmektedir. Yalnız besleme debisi arttıkça ikinci kırılma noktasının değerinin (V_f) ve kolon kullanma kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Bu durum kapasite değerinin ve verimin düşmesine neden olmaktadır. Sonuçlar çeşitli araştırmacıların elde ettiği sonuçlar ile uyum göstermektedir (Koh et al., 1998; 2001).



Şekil 7. Boyarmadde adsorpsiyonu için kolon çalışması

Tablo 1. Kolon Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Parametrelerin Değişik Debiler İçin Değerleri

Debi ($\text{dm}^3 \cdot \text{saat}^{-1}$)	0.1	0.12	0.14	0.15
V_f (L)	8.4	6.4	4.2	2.5
X_f (mg.g^{-1})	87.1	59.2	34.5	16.9
Q (mg.g^{-1})	168	128	84	46
R	51.85	46.10	41.1	36.7

4. SONUÇLAR

Çalışmadan elde edilen değerlerden aşağıdaki sonuçları çıkartabiliriz.

- 1) Adsorpsiyon hız denklemi Lagergren birinci mertebe hız denklemine uymaktadır.
- 2) Denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermine uymaktadır.
- 3) Langmuir izotermi Q sabiti tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır.
- 4) Adsorpsiyon prosesi endotermiktir. Entropi değişimi pozitifdir. Serbest enerji değişimi değerleri prosesin spontane olduğunu ve spontaneliğin sıcaklıkla arttığını göstermektedir.
- 5) Kolon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre besleme debisinin artması adsorpsiyon verimini düşürmektedir.
- 6) Elde edilen değerlerden aktifleştirilmiş bentonit literatürde çeşitli boyalar için kullanılan düşük maliyetli adsorbentlerden

yapılan deneysel koşullarda kapasite olarak daha uygun olduğu görülmektedir.

4. KAYNAKLAR

- Ahmet, M. N., Jan, J., Rem, R. N. 1993. Kinetics of Removal of Basic Violet 1 from Aqueous Solution using Silica as Adsorbent. J.Environ Sci.Health. 7, 1581-1597.
- Al-Qodah, Z. 2000. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash .Wat. Res. 34 (17), 4295-4303.
- Asfour, H. M., Fadali, O.A., Nassar, M. M., El-Geundi, M. S. 1985. Equilibrium Studies on Adsorption of Basic Dyes on Hard Wood. J.Chem.Tech.Biotechnol. 35A, 21-27.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Panday, K K., Singh, V. N. 1988. Removal of Chrome Dye From Aqueous Solutions by Fly Ash. Water, Air and Soil Pollutions. 37, 13-24.

- Gupta, G. S., Prasad, G., Singh, V. N. 1989. China Clay As Adsorbent for Mordan Blue-13 J. Ind. Assoc. Environ. Manage. 16, 174-179.
- Ho, Y. S., Mc Kay, G. 1999. Comparative Sorption Kinetic Studies of Dyes and Aromatic Compounds onto Fly Ash. J. Environ Sci. Health. A34, 1179-1204.
- Juang, R. S., Wu, F. C., Lee, S. H. 1997. Adsorption Behavior of Reactive Dyes From Aqueous Streams on Chitosan J. Chem. Technol. Biotechnol. 70, 391-399.
- Khare, S. K., Panday, K. K., Srivastava, R. M., Singh, V. N. 1987. Removal of Victoria blue from Aqueous Solution by Fly Ash J. Chem. Technol. Biotechnol. 38, 99-144.
- Kızılcıklı, İ., Mahramanlioğlu, M., Sezer, S., Tunçay, M. 1999. Removal of Fluoride From Aqueous Solution by Activated Bentonite. *Chimica Acta Turcica*. 27, (1).37-40.
- Koh, J. H., Wankat, P., C, Wang, N. H. L. 1998. Pore and Surface Diffusion and Bulk Phase Mass Transfer in Packed and Fluidized Beds, *Ind. Engng. Chem. Res.* 37, 228-239.
- Ko, K. D., Porter, J. F., McKay, G. 2001. Film Pore Diffusion Model for the fixed-bed Sorption of Copper and Cadmium Ions Onto Bone Char. *Wat. Res.* 35, (16), 3876-3886.
- Lee, C. K., Low, K. S. 1987. The Removal of Cationic Dyes by a Natural Moss: 1. Adsorption Studies. *Pertanica*. 10, 327-34.
- Mahramanlioğlu, M., Gülensoy, H., Kızılcıklı, İ. 1998. Doğal ve Aktifleştirilmiş Kömürler Kullanılarak Triklorasetik Asidin (TCA) Sulu Çözeltilerinden Uzaklaştırılması. Pamukkale Üniversitesi, Müh. Fak., Mühendislik Bilimleri Dergisi, 4 (1-2), 585-588.
- Mahramanlioğlu, M., Ustaer, C., Kızılcıklı, İ., Tunçay, M. 1999a. Tekstil Boyarmaddelerinin Doğal ve Aktifleştirilmiş Bentonit Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Uzaklaştırılması. **9. Ulusal Kil Sempozyumu**. 15-18 Eylül, 1999. İstanbul, 131.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Sezer, S., Tunçay, M. 1999b. Removal of Fluoride From Aqueous Solutions by Activated Clays. **37th. IUPAC Congress**. Berlin. Germany. August 14-19. APP-1-078.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, Biçer, İ. Ö. 2000a. Nylomine Blue Removal From Aqueous Solutions by Activated Coal. *Bulletin of Pure Applied Sciences*. 19 C, (2).101-107.
- Mahramanlioğlu, M., Kırbaslar, İ., Kızılcıklı, İ. 2000b. Mass Transfer and Adsorption Kinetics During The Adsorption of Fluoride onto Activated Clays in Agitated Systems. **14th. International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA**. 27-31 August. 2000. Praha, Czech Republic. Poster. P7.143.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Biçer, İ. Ö., Tunçay, M. 2000c. Removal of 2,4-D From Aqueous Solution by the Adsorbents From Spent Bleaching Earths. *J. of Environmental Science and Health B35*, (2). 187-200.
- Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I., Bicer, I. O. 2002. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by Acid Treated Spent Bleaching Earth. *Journal of Fluorine Chemistry*, 115-1, 41-47.
- Mahramanlioğlu, M. and Güçlü, K. 2003. Removal of MCPA (4-Chloro-2-Methylphenoxy-Acetic Acid) From Aqueous Solutions Using Adsorbent Produced from Elutrilite. *Energy Sources*. 25. 1-13.
- Mc Kay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A. G. 1980. The Removal of Color from Effluent Using Various Adsorbents III. Silica Rate processes. *Water res.* 14, 15-20.
- Mc Kay, G., Blair, H. S., Gardner, J. R. 1982. Adsorption of Dyes on Chitin. 1. Equilibrium Studies. *J. Appl. Poly. Sci.* 27, 3043-3057.
- Mc Kay, G., Otterburn, M. S., Jamal, A. A. 1985. Fuller's Earth and Fired Clay as an Adsorbent for Dye Stuffs: Equilibrium and Rate studies. *Water Air Soil Pollut.* 24, 307-322.
- Namasivayam, C., Chandrasekaran, B. 1991. Treatment of Dying Industry Wastewaters using Fe(III)/ Cr(III) Sludge and red Mud. *J. Ind. Assoc. Environ. Manage.* 18, 93-99.
- Namasivayam, C., Kanchana, N. 1992. Waste Banana Pith as Adsorbent for Colour Removal from Wastewaters. *Chemosphere*. 25, 1690-1706.
- Namasivayam, C., Yamuna, R. T. 1992a. Removal of Congo Red From Aqueous Solutions by Biogas Residual Slurry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 53, 153-157.
- Namasivayam, C., Yamuna, R. T. 1992b. Removal of Rhodamine-B by Biogas waste Slurry From Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollut.* 65, 101-109.
- Namasivayam, C., Yamura, R T. 1995. Adsorption of Direct Red 12 by Biogas Residual Slurry. *Environmental Pollution*. 89, 1-7.
- Nassar, M. M. 1997. The Kinetics of Basic Dye Removal Using Palm-fruit Bunch. *Adsorpt. Sci. Technol.* 15, 609-617.