

KİREÇ KOAGÜLASYON YÖNTEMİ KULLANILARAK ELDE EDİLEN PROSES ÇAMURUNUN BAZI BOYAR MADDELERİN ADSORBSİYONUNDA KULLANILMASI

Yener BÜLBÜL, Mehmet Ekrem ÇAKMAK, Serpil SAVCI ve
Mesut BAŞIBÜYÜK

Ç.Ü., Çevre Mühendisliği Bölümü, Adana/Türkiye

ÖZET : Bu çalışmada meşrubat üretiminde kullanılmak üzere, kireç koagülasyon yöntemi kullanılarak su hazırlanması sırasında açığa çıkan demir sülfat çamurunun Basic Blue 41 ve Lanaset Yellow 4GN boyar maddelerini adsorblama özelliği incelenmiştir. Başlangıç adsorbsiyon testlerinden her iki boyar maddenin de çamur tarafından adsorblandığı görülmüştür. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanmış ve Basic Blue 41 boyar maddesinin hem Langmuir ve hem de Freundlich modeline uyduğu ancak Lanaset Yellow 4GN boyar maddesinin ise yalnızca Freundlich modeline uyduğu görülmüş ve her iki boyar madde içinde ilgili modellere ait sabitler elde edilmiştir. Ayrıca, elde edilen veriler çeşitli kinetik modellere de uygulanmıştır. Buna göre her iki boyar madde için de adsorbsiyonun en iyi yalancı ikinci derece model tarafından temsil edildiği görülmüştür. Elde edilen verilerden Gibbs serbest enerjisi de hesaplanmış ve negatif değerler bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Demir sülfat çamuru, Boyar madde, Adsorpsiyon, Kinetik.

THE USE OF WATER TREATMENT LIME COAGULATION SLUDGE AS AN ADSORBENT FOR THE REMOVAL VARIOUS DYESTUFFS

ABSTRACT : In this study, adsorption properties of the water treatment sludge generated from lime-coagulation process has been investigated as an adsorbent for the removal of Basic Blue 41 and Lanaset Yellow 4GN dyestuffs. Initial sorption tests showed that both dyes adsorbed by ferric sulfate sludge. Data from equilibrium studies were applied to both Langmuir and Freundlich models and related constants were determined for each dye. For the dye-sludge system, Basic blue 41 fit both models while Lanaset Yellow 4GN was only described by Freundlich model. Kinetic studies were also performed for various initial dye concentrations. The kinetics of sorption has also been analyzed by three kinetic models. It was found that overall process was best described by the pseudo second order model. Gibbs free energies for both dyes were also calculated and negative values were found.

Keywords: Ferric sulfate sludge, Dyestuff, Adsorption, Kinetics.

1. GİRİŞ

Boyar maddeler, endüstrilerden, tekstil başta olmak üzere, çeşitli endüstrilerden kaynaklanan, atık su içerisinde arıtımı çok güç olan kalıcı KOİ'nin (kimyasal oksijen ihtiyacı) ana kaynağını teşkil ederek ileri arıtım ihtiyacını doğurur. Endüstrilerin talepleri doğrultusunda, üretilen ürünün kullanım sahasına bağlı olarak, ürün yapısının dış etkilere karşı dirençli olması sağlanır. Boyar maddelerin yapıları değişik çevre koşullarına karşı (nem, bakteriyolojik etki, güneş ışığı gibi) dayanacak şekilde dizayn edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı boyar maddeler atıksuya karışıklarında biyolojik arıtmaya karşı da dayanıklılık göstermektedirler. Elde edilen atıksu karakteri sert ve kalıcı KOİ teşkil etmektedir (1). Endüstri kaynaklı atıksuların arıtımında renk giderimi söz konusu olduğunda genelde standart prosedürlü arıtım sistemleri (biyolojik arıtım gibi) etkisiz veya yetersiz kalır. Bu nedenle endüstrilerden kaynaklanan atıksuda renk giderimini sağlamak için farklı yöntemlere başvurulmaktadır. Bunlar arasında ozon, ultrafiltrasyon, anaerobik biyoteknoloji, kimyasal indirgeme, doğal adsorbanlar gibi yöntemler yer almaktadır.

Bu yöntemler arasında en fazla rağbet edileni adsorbsiyon yöntemidir. Bu uygulama için ise kullanılan başlıca malzeme toz veya granül aktif karbondur. Bazı endüstriler yüksek su gereksinimi nedeniyle çok fazla atıksu üretir. Bunun neticesinde adsorban madde kullanımındaki artış, arıtım maliyetlerini olumsuz etkiler. Olumsuz etkiyi azaltmak için maliyeti az olan adsorban arayışına yönelik pek çok bilimsel çalışma vardır.

Meşrubat endüstrisinde, üretimde kullanılacak suyun eldesinde kullanılan yöntemlerden birisi kireç koagülasyon yöntemi olup, bu yöntemle sudaki çeşitli safsızlıklar giderilmeye çalışılır. Bu işlem sırasında demir sülfat kullanılarak askıdaki katı maddeler, kolloidler ve çözünmüş kontaminantlar, sudan koagülasyon yöntemi ile uzaklaştırılır. Suyun eldesi sırasında çöktürme yoluyla sudan uzaklaştırılan kimyasal maddeler ve diğer istenmeyen maddeler atık çamur olarak adlandırılır. Elde edilen atık çamurun büyük bir yüzdesi sudan oluşur ve bu nedenle kullanılan madde miktarı artı koagüle edilen madde miktarı göz önünde bulundurulduğunda çok fazla miktarda çamurun ortaya çıkacağı açıkça görülür. Elde edilen çamur kullanılan koagülant maddeye bağlı olarak isimlendirilir (alum çamuru, demir çamuru, polimerik çamur gibi)(2).

Koagülasyon ve su yumuşatma ünitelerinden çıkan çamurlar çok yüksek miktarda su içermektedir. Çamurun yaklaşık %98'i sudan oluşmakta ve 20 kilogram katı kimyasal çökeltiye 980 kg su eşlik etmektedir. En kötü yaklaşımla suyun ve çökeltinin yoğunluklarının eşdeğer olduğunu varsayalım, bu durumda suya eklenen her 20 kg kimyasal için yaklaşık olarak 1 m³ çamur üretilecektir. Bu rakam en küçük bir su arıtma tesisi (yaklaşık 0.05 m³/s) için bile yılda 800 m³ çamur üretimi anlamına gelmektedir. (3). Bu rakamların büyüklüğü söz konusu çamurun hammadde değeri göz önüne alındığında daha da büyük önem kazanmaktadır.

Meşrubat endüstrisi proses suyu eldesi için en yaygın kullanılan koagülant FeSO₄ 'tır. Meşrubat endüstrisinde su tasfiye tesisi atık çamurları tehlikeli olmayan atık kapsamındadır (4). Fakat bu çamurların koagülant veya adsorban olarak yeniden kullanılması mümkün olup, bu durumda bu atık çamurları atık olmaktan çıkıp hammadde olarak değerlendirilebilme potansiyeli ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmanın amacı meşrubat endüstrisinde kullanılan suyun eldesinde, kullanılan koagülasyon/flokülasyon işlemi sonucunda oluşan çamurun, endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde oluşan boyar maddelerin gideriminde adsorban madde olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

2.1.1. Boyar Madde

Astrazon Blue FGGL (Basic Blue 41) Color Index No: 11105 ($\lambda=609$ nm) ve Lanaset Yellow 4GN ($\lambda=403$ nm) boyar maddeleri kullanılmıştır. Boyar madde çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanan stok boyar madde çözeltisinin (1600 mg/l) seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

2.1.2. Adsorban Madde

Çalışmada kullanılan demir sülfat (FeSO_4) çamuru Adana Fruko Meşrubat Sanayi Su Tasfiye Sisteminden alınmıştır. Uygun seyreltik çözeltiyi elde etmek için saf su kullanılmıştır. Meşrubat endüstrisi su tasfiye sisteminde kendiliğinden çökelemeyen kolloidal maddelerin giderilmesi amacıyla demir sülfat kullanılmaktadır. Ham suya ilave edilen demir sülfat uygun pH'da (10-10,5) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flokları haline gelir. Su içerisindeki kil veya diğer kolloidal formdaki maddeler demir hidroksit floklarıyla çöktürülerek sudan uzaklaştırılır.

2.2. Metod

Kullanılan demir sülfat çamurunun askıda katı madde ölçümleri Standart Metotlara göre yapılmıştır (5). Boyar madde ölçümleri spektrofotometrik (Bausch and Lomb, Spectronic 21 model spektrofotometre) olarak daha önceden belirlenmiş olan maksimum absorbans veren dalga boyları olan Astrazon Blue için 609 nm'de, Lanaset Yellow için 403 nm de yapılmıştır.

2.3. Boyar Madde Analizleri

Adsorpsiyon deneyleri 20°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Yapılan adsorpsiyon testleri 1 litrelik beherler içerisine karıştırılarak konulan 250'şer mililitrelik çamur ve boyar madde çözeltilerinin Jar testi cihazı ile sürekli karışım (50 rpm) sağlanması ile yapılmıştır. Hazırlanan her bir karışım 500 ml'den ibaret olup, kullanılan demir sülfat çamurunun katı madde konsantrasyonu 35000 mg/l olarak hazırlanmıştır.

250 ml çamur ve 25, 50, 100, 200, 400 mg/l boyar madde konsantrasyonları kullanılarak Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri elde edilmiştir. Temas süresi 5 dakika ile 160 dakika arasındadır. Bu işlemde sonra 10 dakikalık beklenerek karışımın üzerinde kalan değişken bölgeden 10'ar ml alınmış ve 3000 rpm de 10 dakika süreyle santrifüj uygulanmasının ardından da duru fazın spektrofotometre ile ölçülmesiyle kalan boyar madde miktarı bulunmuştur.

Başlangıçta, mevcut boyar maddelerin, demir sülfat çamuru tarafından adsorblanabilirliğini belirlemek için hazırlık testleri yapılmıştır. Bu testlerde çamur çözeltisi ile 200 mg/l konsantrasyona sahip boyar madde çözeltileri 160 dakika süreyle çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

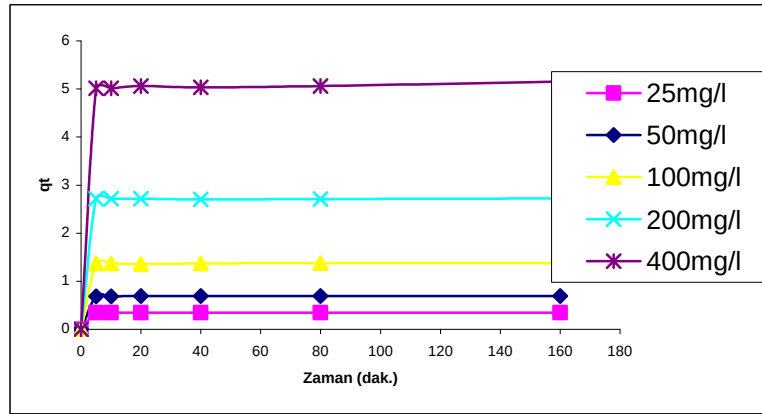
2.4. Uygunluk Analizleri

Adsorpsiyon çalışmalarında izotermelere, kinetik modellere ve diğer matematiksel modellere olan uygunluk analizleri en küçük kareler regresyon metodu (R^2) (lineer) uygulanmıştır.

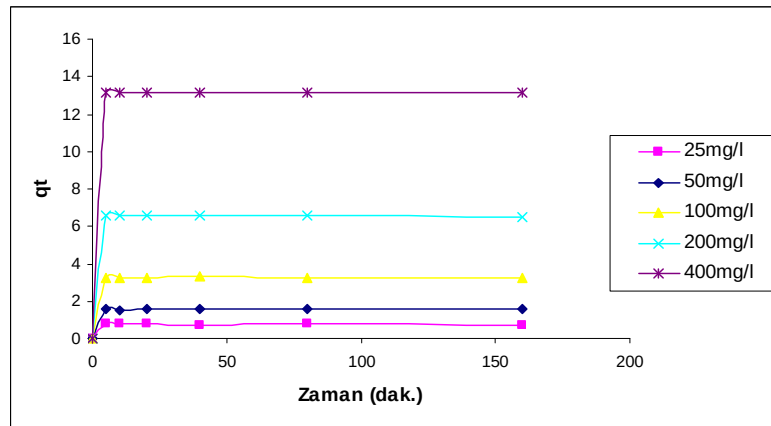
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

3.1. Başlangıç Adsorbsiyon Deneyleri

Başlangıç deneyleri, bu çalışmada kullanılan her iki boyar maddenin de demir sülfat çamuru tarafından adsorblandığını göstermiştir (Şekil 1 ve Şekil 2). Her iki boyar madde için de deneylerin 25, 50, 100, 200 ve 400mg/l adsorbat konsantrasyonuyla yapılan ölçümlerinde 20 dakikalık temas süresi içerisinde denge noktasına ulaşılmıştır. Adsorbat konsantrasyonu artırıldıkça, denge noktasına ulaşmak için geçen süre değişmemiştir. Aşağıda verilmiş olan Şekil 1 ve 2 her iki boyar madde için spesifik adsorbsiyon'un (q_t) zamana karşı değişimini göstermektedir.



Şekil 1. Basic Blue 41'in farklı başlangıç konsantrasyonları için elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişimi.



Şekil 2. Lanaset Yellow 4GN'nin farklı başlangıç konsantrasyonları için elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişimi.

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Temel adsorpsiyon çalışmalarından sonra her iki boyar madde için hazırlanan beş farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip çözelti ile demir sülfat çamurunun 160 dakikalık toplam temas süresinin kullanıldığı denge deneyleri gerçekleştirilmiştir. Denge deneylerinden sonra elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinin lineerize edilmiş formlarına uygulanarak regresyon analizleri yapılmıştır. Langmuir modelinin lineerize edilmiş hali aşağıda verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e$$

Benzer şekilde Freundlich modelinin lineerize edilmiş hali ise aşağıdaki formülle gösterilmiştir.

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n}\log(C_e)$$

Burada C_e (mg/l) dengeye ulaşıldığında çözelti ortamında kalan boyar madde konsantrasyonu, q_e (mg/g) dengeye ulaşıldığında birim gram adsorbanın adsorbladığı boyar madde miktarı, a_L ve K_L Langmuir sabitleri, ve K_f ve n de Freundlich sabitleridir. Buna göre Basic lue B41 ve demir sülfat çamurunun hem Langmuir modeline ($R^2=0.987$) ve hem de Freundlich modeline ($R^2=0.9614$) uyduğu elde edilen yüksek regresyon katsayılarından anlaşılmaktadır. Lanaset Yellow'un ise Langmuir modeline uymadığı ($R^2=0.1989$) ancak Freundlich modeline uyduğu görülmüştür ($R^2=0.868$). Yapılan regresyon analizleri sonucunda her iki boyar madde için Langmuir sabitleri Çizelge 1 ve Freundlich sabitleri de Çizelge 2'de gösterilmektedir. Çizelge 1 ve 2 de, ayrıca benzer çalışmalardan elde edilmiş sabitlerle karşılaştırılmalar da verilmiştir.

Çizelge 1. Langmuir İzotermi Katsayıları

Adsorban	Boyar Madde	Langmuir İzotermi			
		K_L (l/g)	a_L (l/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2
Demir Çamuru ³	Asit Blue 40	2.36	0.0028	833	0.9777
Demir Çamuru ³	Direct Blue 71	1.325	0.0019	666	0.9805
Bu çalışma	Basic Blue 41	0.4575	0.06324	7.2359	0.987
Bu çalışma	Lanaset Yellow 4GN	0.0599	-0.0133	-0.4508	0.199

Çizelge 2. Freundlich İzotermi Katsayıları

Adsorban	Boyar Madde	Freundlich İzotermi		
		K_f (mg/g)	n	R^2
Demir Çamuru ³	Asit Blue 40	2.582	0.075	0.9994
Demir Çamuru ³	Direct Blue 71	13.231	1.168	0.9928
Demir Çamuru ³	Basic Violet 16	7.374	1.098	0.9166
Bu çalışma	Basic Blue 41	0.4798	1.4380	0.9614
Bu çalışma	Lanaset Yellow 4GN	0.1698	0.7109	0.8680

3.3. Parçacık İçi Difüzyon

Parçacık içi difüzyon, özellikle geniş yüzeyi alanı, ve gözenekli iç yapısı olan adsorbanlarda parçacığın içinin özelliklerinden dolayı adsorpsiyon basamağında hızı belirleyici basamak olabilmektedir (6). Bu tip adsorpsiyon sistemleri için, yani parçacık içi difüzyonun hız belirleyici basamak olma ihtimalinin olduğu durumları incelemek için Weber ve Morris tarafından verilmiş olan aşağıdaki eşitlik kullanılabilir (7).

$$k_p = \frac{q}{t^{1/2}}$$

Burada q spesifik adsorpsiyon (mg/g) t zaman (dakika) ve k_p (mg/g dakika^{0.5}) ise parçacık içi difüzyonu hız sabitidir. Parçacık içi difüzyon un etkisinin incelenmesi için q_t değerinin zamanın kareköküne karşı değişiminin grafiği çizilmiştir. Grafiklerden ilk 10 dakikalık kısmında birinci lineer bölge bundan sonra ise ikinci lineer bölge olduğu yani iki farklı durumun olduğu ve grafiğin tamamen doğrusal olmadığı görülmüştür. Elde edilen grafiklerin, ilk 10 dakikalık lineer kısımları dışarıda tutulacak şekilde geriye kalan lineer kısımlarının regresyonu ve denklemin eğiminden parçacık içi difüzyonun etkisi ve hız katsayısı hesaplanmıştır. Bu lineer kısmın yardımı ile elde edilen parçacık içi difüzyonu hız sabitleri Çizelge 3'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 3 den görüldüğü üzere başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça parçacık içi difüzyon hız sabiti de artış göstermiştir. Benzer bir sonuç Waranusantigul ve diğerleri de (8) tarafından da rapor edilmiştir.

Çizelge 3. Parçacık İçi Difüzyon Hız Sabitleri; k_p (mg/g dakika^{0.5})

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu (mg/l)	Basic Blue 41 k_p	Lanaset Yellow 4GN k_p
25	0.0194	0.071
50	0.0198	0.0765
100	0.0477	0.2519
200	0.3669	0.7986
400	1.8952	2.6269

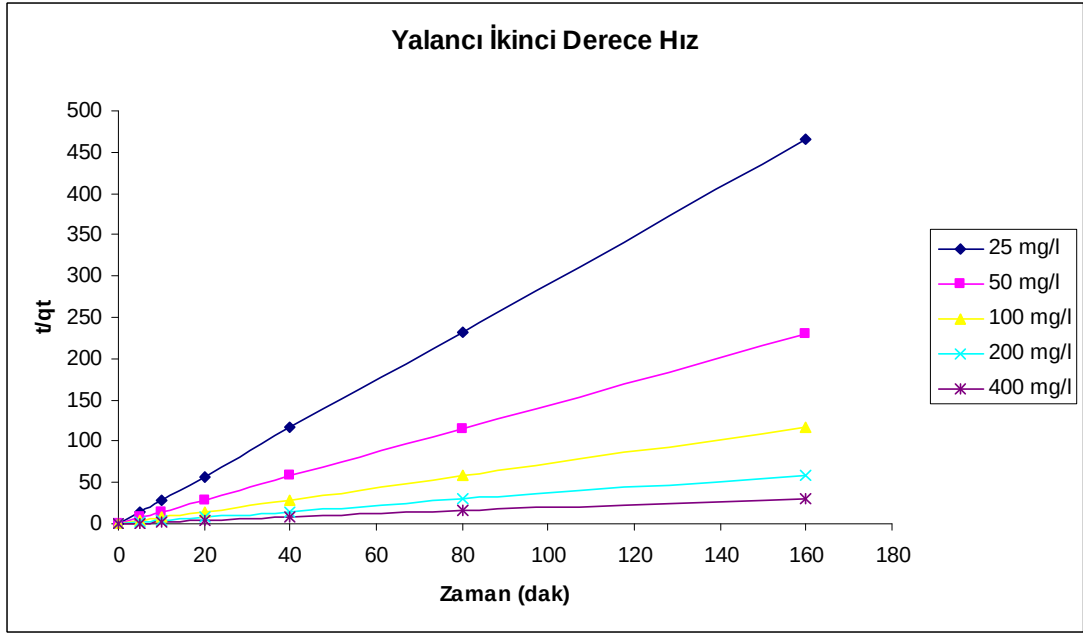
3.4. Genel Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenirken genel olarak birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve ikinci dereceden hız kinetiği modellerine uygunluğuna bakılmaktadır (9-12). Bu amaçla her iki boyar maddenin de farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları her bir modele ayrı ayrı uygulanarak regresyon analizleri yapılmış ve boya-çamur sisteminin hangi modele uyduğu anlaşılmaya çalışılmıştır. Buna göre yalancı ikinci derece modelinin dışındaki modellerin bu çalışmadan elde edilen sonuçlara uymadığı görülmüştür. Yalancı ikinci derece modele ait eşitlik aşağıda verilmiştir (13);

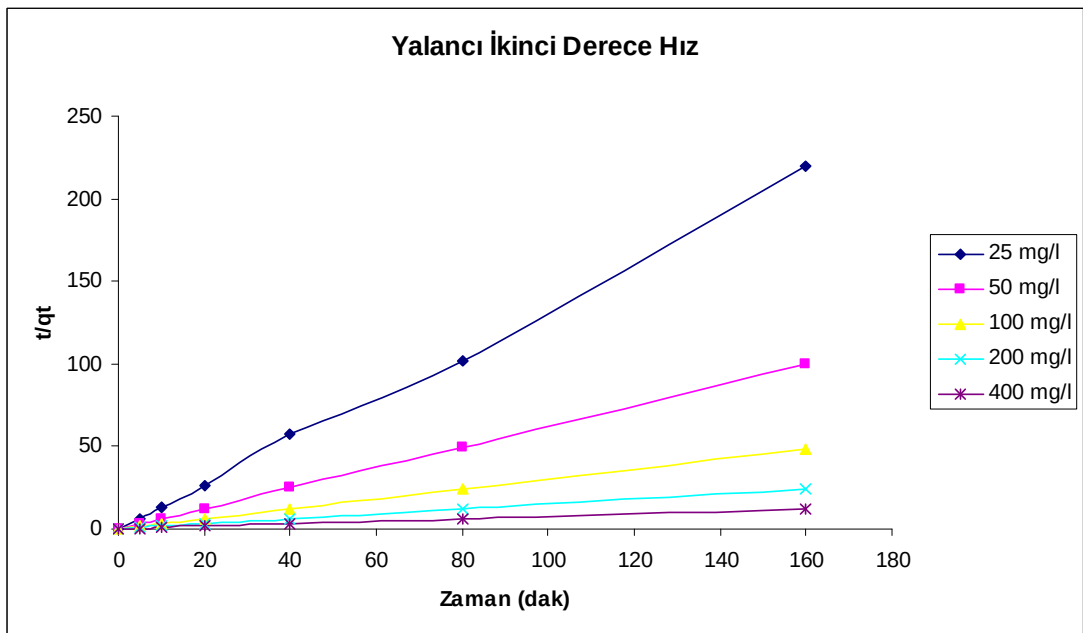
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

*KİREÇ KOAGÜLASYON YÖNTEMİ KULLANILARAK ELDE EDİLEN PROSES ÇAMURUNUN
BAZI BOYAR MADDELERİN ADSORBSİYONUNDA KULLANILMASI*

burada q_t herhangi bir t anındaki spesifik adsorpsiyon (mg/g) t zaman (dakika) ve K (g/mg.dakika) ise yalancı ikinci derece modelin hız sabitidir. Her bir boyar madde için farklı konsantrasyonlarda t ye karşı t/q_t nin grafikleri çizilerek regresyon analizleri yapılmıştır. Her bir boyar madde için çizilmiş grafikler Şekil 3 ve 4 de gösterilmektedir. Ayrıca regresyon analizinden hesaplanmış olan değerler de Çizelge 4 de verilmiştir. Çizelgede ki değerlerden her iki boyar maddenin de demir sülfat çamuru tarafından adsorbsiyon kinetiğın yalancı ikinci derece modele mükemmel uyduğu görülmüştür.



Şekil 3. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği (Basic Blue 41)



Şekil 4. Yalancı İkinci Dereceden Hız Grafiği (Lanaset Yellow 4GN)

Çizelge 4. Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{2,ad}$) (g/mg.dakika)

Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu (mg/l)	Basic Blue 41		Lanaset Yellow 4GN	
	$k_{2,ad}$	R^2	$k_{2,ad}$	R^2
25	2.9085	1	1.3639	0.9981
50	1.4401	1	0.6206	0.9999
100	0.7264	1	0.3054	1
200	0.3676	1	0.1535	1
400	0.1943	0.9999	0.076	1

4.6. Adsorbsiyon Termodinamiği

Termodinamik yönden adsorbsiyon işlemini incelemek işlemin uygulanabilirliği açısından önemlidir. Bu çalışma için çamurun her iki boyar madde üzerinde hesaplanan Gibbs serbest enerjisi negatif olarak bulunmuştur. İşlemin Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Her ikisi için de Gibbs enerjisi değeri negatif bulunmuş ancak Çizelge 5 de belirtildiği gibi Lanaset Yellow 4GN bu değer sıfıra çok yakın olarak bulunmuştur. Çizelge 5’de de bu çalışmanın sonuçları ile diğer bazı çalışmaların sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 5. Gibbs Serbest Enerjileri

Adsorban	Adsorbat	ΔG^0 (kJ/mol)	T (Sıcaklık °K)
Aktif karbon ¹⁴	Methyl violet	-3.2	289
Odunsu eğrelti otu ¹⁵	Basic Red 13	-11.1	303
Neem lif tozu ¹⁶	Brilliant green	-7.15	300
Fuller’s earth ¹⁷	Methylene blue	-27.34	298
Demir Sülfat Çamuru*	Basic Blue 41	-8,282	293
Demir Sülfat Çamuru *	Lanaset Yellow 4GN	-5,138	293

(* Bu çalışma)

4. SONUÇ

Bu çalışmada demir sülfat çamurunun Basic Blue 41 ve Lanaset Yellow 4GN boyar maddeleri üzerindeki adsorblama etkinliği incelenmiştir. Çamurun, Basic Blue 41 ve Lanaset Yellow 4GN boyar maddesini belli bir dereceye kadar adsorbladığı görülmüştür. BB41’in adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermine uymaktadır. Lanaset Yellow 4GN’in adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi uymaktadır. Öte yandan parçacık içi difüzyonun adsorbsiyonda etkili olduğu gözlemlenmiştir. Basic Blue 41 ve Lanaset Yellow 4GN boyar maddesinin her ikisinin de demir sülfat çamuru tarafından adsorbsiyon hızları yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Her iki işlem de termodinamik açıdan incelendiğinde elde edilen Gibbs serbest enerjilerinin negatif olduğu tespit edilmiştir. İşlemin Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorbsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

1. Basibuyuk,M., Forster,C.F., “An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system”. *Process Biochem.* 38/9, 1311-1316, 2003.
2. Davis,M.L. ve Cornwell,D.A., “Introduction to Environmental Engineering”. McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, pp167, 1991.
3. Basibuyuk,M., Yılmaz,T., Kayranlı, Yüceer,A. and Forster,C.F., “The use of waterworks sludge for the treatment of dye wastes”, *Environmental Technology*, 23: 345-351, 2002.
4. Council of European Communities, Directive concerning urban waste water treatment (91/271/EEC) Offic. J.Eur.Comm. L135/40, 30 May 1991.
5. Standard Methods, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.), American Public Health Association, Washington, DC, USA, 1998.
6. Al Duri,B., “Adsorption Modelling And Mass Transfer”, G. McKay, editor, *Use of Adsorbans For The Removal Of Pollutants From Wastewaters*. CRC Press, s.133-173, 1996.
7. Weber,W.J., Morris,J.C., “Kinetics of adsorption on carbon from solutions”, *J. Sanit. Engng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60, 1963.
8. Waranusantigul,P., Pokethitiyook,P., Kruatrachue,M., Upatham,E.S., “Kinetics of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)”. *Environmental Pollution*, 125:385-392, 2003.
9. Ho,Y.S., McKay,G., “Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, Process”, *Biochem.*, 34:451-465, 1999.
10. Aksu,Z., “Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium And Kinetic Modelling”, *Biochemical Eng. J.*, 7:79-84, 2001.
11. Benguella,B. and Benaissa,H., “Cadmium Removal From Aqueous Solutions By Chitin: Kinetic And Equilibrium Studies”, *Water Res.*, 36:2463-74, 2002.
12. Keskinan,O., Goksu,M.Z.L., Yuceer,A., Basibuyuk,M., Forster,C.F., Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.* 39/2, 179-183, 2003.
13. Ho,Y.S., Wase,D.A.J., Forster,C.F., “Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat”, *Environmental Technology* 17, 71-77, 1996.
14. Dai,M., “Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon”, *J. Colloid Interf. Sci.* 198, 6-10, 1998.
15. Ho,Y.-S., Chiang,T.-H., Hsueh,Y.-M., “Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent”, *Process Biochem*, 40, 119-124, 2005.
16. Bhattacharyya,K.G., Sarma,A., “Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder”, *Dyes and Pigments* 57, 211-222, 2003.
17. Atun,G., Hisarli,G., Sheldrick,W.S., Muhler,M., “Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller’s earth”, *J. Colloid Interf. Sci.* 261, 32-39, 2003.