

Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu

Adsorption of Methylene Blue onto Natural Clay

Serkan BAYAR*

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

• Geliş tarihi / Received: 17.10.2017 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 14.02.2018 • Kabul tarihi / Accepted: 19.03.2018

Öz

Bu çalışmada, kesikli sistem adsorpsiyon prosesi ile sentetik olarak hazırlanan sulu çözeltilerden metilen mavisi (MM) boyar maddesinin uzaklaştırılmasında Erzurum ili Narman ilçesinden temin edilen doğal kilin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel parametreler olarak; pH (3.0 – 8.0 aralığı), karıştırma hızı (100 devir/dakika - 400 devir/dakika aralığı), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (25 mg.L⁻¹ - 500 mg.L⁻¹ aralığı), adsorban dozajı (0.025 g 100 mL⁻¹ – 0.100 g.100 mL⁻¹ aralığı) ve NaCl konsantrasyonu (0 mM – 0.001 mM aralığı) seçilmiştir. Çalışmalarda adsorpsiyon veriminin artan başlangıç MM konsantrasyonu, pH ve karıştırma hızı ile arttığı, NaCl konsantrasyonu ve adsorban dozajı ile azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmalar sonucunda doğal kilin en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C’de, 300 devir/dakika karıştırma hızında, çözelti doğal pH değerinde ve 500 mg.L⁻¹ MM konsantrasyonunda 338.15 mg.g⁻¹ olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Kil, Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Metilen Mavis

Abstract

In this study, the utilization of natural clay obtained from the Narman district of Erzurum province was investigated in the removal of methylene blue (MB) from synthetically prepared aqueous solutions by batch adsorption process. As experimental parameters; the influences of initial pH of solution (from 3.0 to 8.0), stirring speed (from 100 to 400 rpm), initial dyestuff concentration (from 25 mg.L⁻¹ to 500 mg.L⁻¹), adsorbent dosage (from 0.025 g.100mL⁻¹ to 0.100 g.100mL⁻¹) and NaCl concentration (from 0 to 0.001 mM) were selected. It was established that adsorption amount increased with increasing pH, dye concentration and stirring speed, but decreased with increased ionic strength and adsorbent dosage. As a result of working, the highest adsorption capacity of natural clay was observed as 338.15 mg.g⁻¹ at 25 °C, at a stirring speed of 300 rpm, at a solution of natural pH and at a initial MB concentration of 500 mg.L⁻¹.

Keywords: Adsorption, Clay, Chemical Oxygen Demand, Methylene Blue

*Serkan BAYAR; sbayar@atauni.edu.tr; Tel: (0442) 231 48 26; orcid.org/0000-0001-6713-2604

1. Giriş

Tekstil endüstrisi, yüksek kirlilik yükü ve atık su miktarı, çözülmüş madde konsantrasyonu ve değişik yapıda boyar maddeler içeren çeşitli üretim proseslerine sahip sanayi dallarından birisidir. Tekstil endüstrisi atık suları çoğunlukla yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasallar barındırır ve bu atık sular yüksek konsantrasyonlarda Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Organik Karbon (TOK) ve renk içerirler. Dünya genelinde üretilen boyar maddelerin yıllık yaklaşık %20'si atık sulara verilmektedir. Tekstil atık sularındaki bu boyar maddeler; hem klasik arıtma sistemlerine direnç göstermeleri hem de boyar maddelerin hidroliz olmaları sonucunda toksik ve kanserojenik yan ürünler üretmeleri nedeniyle önemli bir çevre kirliliği problemi haline gelmiştir. Kullanılan boyar maddeler belirli dalga boylarında ışık için kuvvetli absorpsiyon kabiliyetine sahip olduklarından, alıcı ortamlardaki ışık geçirgenliğini azaltarak, bitkilerin fotosentez hızlarını düşürmekte ve dolayısıyla doğal yoldan oksijen üretiminin düşmesine neden olmaktadır (Yılmaz, 2009).

Günümüzde tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların arıtılması için, membran filtrasyonu (Molinari vd., 2004; Zhu vd., 2013), ileri oksidasyon (Panizza ve Cerisola, 2009), ozonlama (Van Leeuwen vd., 2009) elektrokoagülasyon (Aoudj vd., 2010; Yılmaz, 2012), koagülasyon/flokülasyon (Moghaddam vd., 2010; Man vd., 2012), adsorpsiyon (Mahmoodi, 2011; Habte vd., 2014) ve biosorpsiyon (Somasekhara Reddy vd., 2012) yaygın olarak kullanılan arıtma prosesleridir.

Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Biriken maddeye “adsorbat”, adsorplayan maddeye de “adsorbent” ya da “adsorban” denir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz-katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler ‘ara yüzey’ olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon prosesinde adsorban olarak kullanılacak maddeler; ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı, zehirli olmamalı, geniş yüzey alanına sahip olmalı, suda çözünmemeli ve yeniden kullanılabilir olmalıdır (Özdeş vd., 2009). Adsorpsiyon prosesinde en yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının ilave maliyet getirmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Son yıllarda

düşük maliyetli ve doğal adsorbanların kullanımı da yaygınlaşmıştır (Çulcu, 2015). Adsorpsiyon prosesinde; polimerler (Kim ve Guiochon, 2005), pomza taşı (Veliev vd., 2006), kil (Veli ve Alyüz, 2007), bentonit (Bulut vd., 2008) ve aktif karbon (Khaled vd., 2009; Bangash ve Alam, 2009; Schimmel vd., 2010) yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan bazılarıdır.

Bu çalışmada, tekstil, deri ve kâğıt gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılan, sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde bile toksik etkilere sahip olan katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin (MM) sulu çözeltilerden uzaklaştırılma şartları araştırılmıştır. Adsorban olarak Erzurum ili Narman ilçesi havzasından temin edilmiş sarı renkli doğal kil kullanılmıştır. Çalışmalarda MM'nin doğal kil üzerine adsorpsiyonu pH, karıştırma hızı, başlangıç MM konsantrasyonu, adsorban dozajı ve elektrolit konsantrasyonunun etkisi incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir.

2. Materyal Metot

2.1. Kullanılan Adsorban ve Özellikleri

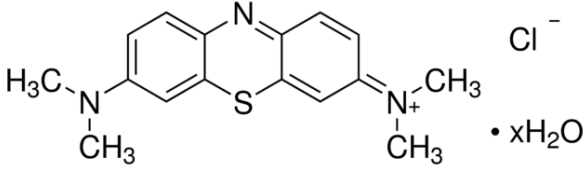
Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan doğal kil minerali, Erzurum ili Narman ilçesinden temin edilmiştir. Araziden getirilen doğal kil örnekleri etüvde (105 °C'de) kurutulduktan sonra öğütücüde (Los Angles Işınma aletinde) yeterli süre öğütülmüş ve daha sonra öğütülmüş numunelerden gerekli miktar alınarak su ile karıştırılmış ve kil süspansiyonu hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan kil süspansiyonu içindeki silt boyutundaki malzemeler Stokes yasasına göre yeterli süre (1 saat kadar) çöktürülmüş (Uzuner, 2005) ve çöken malzeme (silt) süspansiyondan uzaklaştırılmıştır. Kil numunesine yaptırılan X-Işını Fraksiyonu (XRF) analiz sonuçlarından elde edilen kimyasal bileşenler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan kil mineralinin kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşimi	Yüzde Miktar (%)
Na ₂ O	0.02
MgO	2.82
Al ₂ O ₃	20.67
SiO ₂	53.28
K ₂ O	0.82
CaO	1.71
TiO ₂	0.63
Fe ₂ O ₃	6.13
Limit Oksijen İndeksi (LOI)	14.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.57
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	8.69
SiO ₂ /MgO	18.89
SiO ₂ /CaO	31.15

2.2. Kullanılan Boyar Madde

Adsorbat olarak kullanılan MM'nin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olup, $319.85 \text{ g.mol}^{-1}$ molekül ağırlığına sahiptir. MM'nin molekül yapısı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. MM'nin molekül yapısı

2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik çalışma hacmine sahip erlenlerde yürütülmüştür. Sıcaklık ve karıştırma hızının adsorpsiyon üzerine etkilerinin incelenmesinde, ayarlı Edmünd Bühler GmbH (KS-15) marka çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır. Çalışmalar kesikli modda gerçekleştirilmiş olup, pH etkisinin incelenmesi dışındaki tüm çalışmalarda çözeltinin doğal pH değerinde (100 mg.L^{-1} için $\text{pH} \approx 5.20$) çalışılmıştır. MM çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları $25\text{--}500 \text{ mg.L}^{-1}$ aralığında değiştirilmiştir. Çözeltilerin pH'sı WTW multi 340i marka pH-metre kullanılarak 1N NaOH ve 1N HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri standart metotlarda (APHA, 1998) belirtilen kapalı sistem (reflux) yöntemine göre yapılmıştır. Doğal kilin adsorpsiyon kapasitesi ve KOİ giderim verimleri aşağıdaki kütle denkliği eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır (Sapawe vd., 2013).

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (2)$$

Burada q_t (mg.g^{-1}); t anında birim adsorban yüzeyinde tutunan KOİ miktarı, C_0 ve C_t ;

başlangıç ve t anındaki MM konsantrasyonları (mg.L^{-1}), V ; MM çözeltisinin hacmi (L), m ; kullanılan doğal kil örneğinin kütlesi (g) ve η ; % KOİ giderim verimidir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Başlangıç Çözelti pH'sının Etkisi

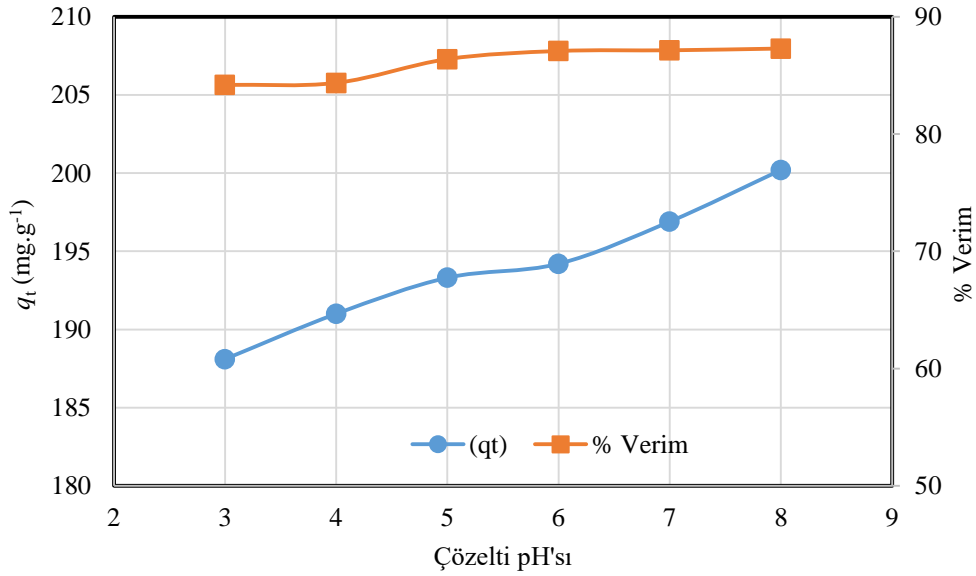
Başlangıç çözelti pH'sı askıdaki partiküller üzerinde boyanın adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli parametrelerden biridir (Doğan vd., 2004). MM'nin doğal kil örnekleri yüzeyinde KOİ adsorpsiyon verimi; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 300 devir/dakika (dev.dak^{-1}) karıştırma hızında, 60 dakika denge süresinde ve pH değerleri 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0 ve 8.0 olan çözeltiler için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Deneysel sonuçlardan başlangıç çözelti pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon veriminde artma gözlenmiştir. pH 3.0'dan 8.0'a arttığında adsorpsiyon verimi de 188.1 mg.g^{-1} den 200.2 mg.g^{-1} e yükselmiştir.

Adsorbanların yüzey yükünü çözelti pH'sı büyük ölçüde etkiler. Sulu çözeltide bulunan hidronyum ve hidroksil iyonları adsorban yüzeyine oldukça güçlü bir şekilde adsorbe olurlar. Bu nedenle diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH değerinden etkilenir. pH değişimi adsorban yüzey aktif sitlerinde fonksiyonel grupların ayrışması yoluyla adsorpsiyon prosesini etkiler.

Asidik pH değerlerinde adsorbanın çevresi H_3O^+ iyonlarıyla çevrilmiş olup, adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür (Gündoğdu, 2010). H_3O^+ iyonları, elektrostatik itmeden dolayı aynı yüke sahip MM kationlarının adsorban yüzeyine yaklaşmasını engeller. Bu nedenle, kationik formdaki MM'nin adsorpsiyon verimi asidik pH değerlerinde düşük olup, pH arttıkça artmaktadır.

Adsorpsiyon veriminin pH'nın yükselmesiyle artmasının nedeni, H_3O^+ iyonları ile kationik formdaki MM'nin adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere olan rekabetinin azalması ve ayrıca adsorban yüzeyindeki pozitif yükün azalmasıyla elektrostatik etkileşimin artması şeklinde açıklanabilir.

Benzer sonuçlar literatürde mevcuttur (Vučurović vd., 2012; Sözüdoğru vd., 2016). Ayrıca doğal kilin MM adsorpsiyon kapasitesi literatürde verilen diğer adsorbanlarla karşılaştırılmış ve bu değerler Tablo 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Adsorpsiyon üzerine başlangıç çözelti pH'sının etkisi

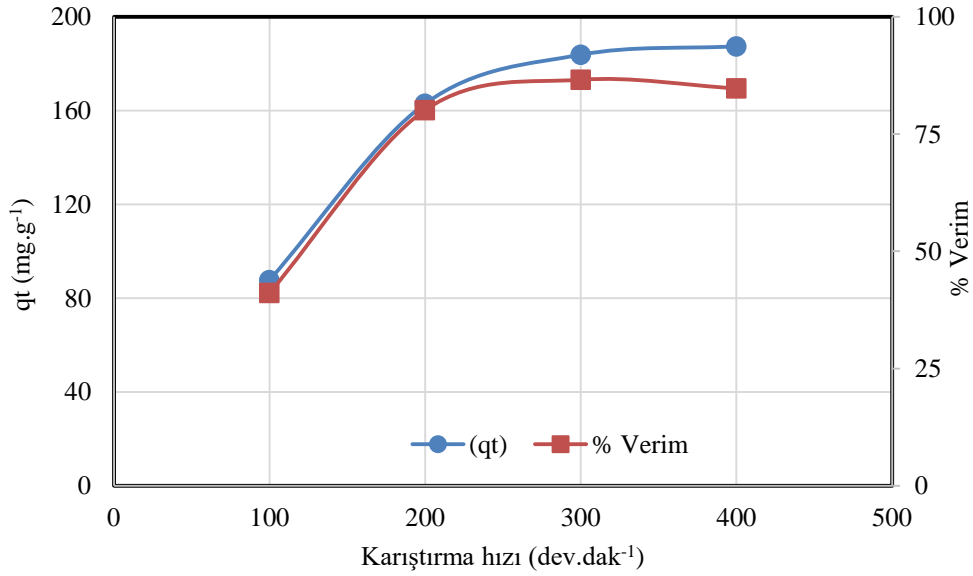
Tablo 2. Kullanılan kil mineralinin MM adsorpsiyon kapasitesinin literatürde verilen diğer adsorbanlarla karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g ⁻¹)	Kaynak
Kaolin	52.76	Mounia vd., 2018
Kaolinit	101.50	Gao vd., 2016
Kaolinit	102.04	Krishnan vd., 2015
Sentezlenmiş Zeolit	64.8	Sapawe vd., 2013
Şeker pancarı küspesi	714.29	Vučurović vd., 2012
Doğal Zeolit	19.92	Han vd., 2009
Montmorillonit	289.12	Almeida vd., 2009
İllit Kili	24.87	Özdeş vd., 2009
Kil	58.20	Gürses vd., 2006
Limon Kabuğu	29.0	Kumar vd., 2006
Uçucu Kül	5.72	Kumar vd., 2005
Pirinç çeltiği	40.58	Vadivelan vd., 2005
Doğal Kil	338.15	Bu çalışma

3.2. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı, dış sınır tabakanın yapısını etkilediğinden dolayı adsorpsiyon prosesi için önemli bir parametredir. MM'nin doğal kil örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon verimine karıştırma hızının etkisi; doğal pH, 25 °C sıcaklıkta, 60 dakika denge süresinde, 0.075 g.L⁻¹ adsorban miktarında, 100 mg.L⁻¹ başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 100; 200; 300 ve 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızlarında incelenmiştir.

Çalışma sonunda elde edilen veriler Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 3'de görüleceği gibi karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Karıştırma hızı 100 dev.dak⁻¹'den 400 dev.dak⁻¹'e arttığında adsorpsiyon verimi 150.67 mg.g⁻¹'den 191.36 mg.g⁻¹ değerine ulaşmıştır. Bu sonuç; artan karıştırma hızıyla kil çevresindeki akışkan film kalınlığının azalması ve buna bağlı olarak adsorpsiyon veriminin artması şeklinde açıklanabilir. Literatürde benzer sonuçlar mevcuttur (Crini vd., 2007; Sözüdoğru vd., 2016).

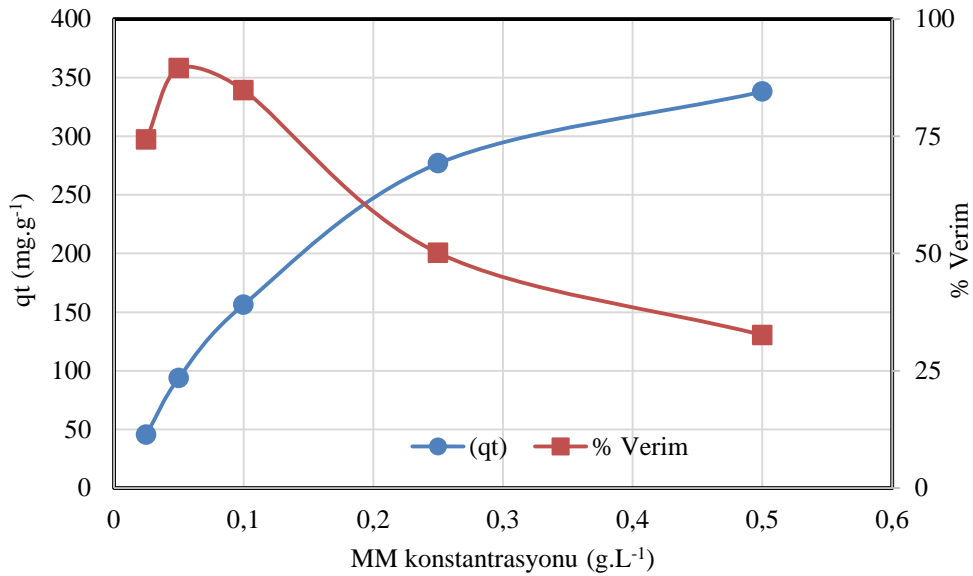


Şekil 3. Adsorpsiyon üzerine karıştırma hızının etkisi

3.3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Adsorpsiyon üzerine başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi; 25; 50; 100; 250 ve 500 mg.L⁻¹ konsantrasyon aralıklarında, 25 °C’de, 300 dev.dak.⁻¹ karıştırma hızında ve çözelti doğal pH değerinde incelenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4’de gösterilmiştir. Şekil 4 incelendiği zaman artan MM konsantrasyonu ile doğal kil yüzeyinde adsorplanan KOİ miktarında artış olduğu görülmektedir. Ayrıca başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır (Vimonses

vd., 2009). Başlangıç MM konsantrasyonu 25 mg.L⁻¹’den 500 mg.L⁻¹’ye artırıldığında birim adsorban başına adsorplanan KOİ değeri sırasıyla 45.53 mg.g⁻¹’den 338.15 mg.g⁻¹’a yükselmiştir. KOİ giderim verimleri de %74.32’den %32.61’e düşmüştür. Sabit doğal kil konsantrasyonunda, başlangıç MM konsantrasyonunun artışı, gram adsorban başına daha fazla MM adsorplanmasına neden olur. (MM konsantrasyonu çözelti ve katı faz arasında oluşacak kütle transferi için önemli bir itici güç olduğu için). Ayrıca doğal kil yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasından dolayı adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır (Özdeş vd., 2009).



Şekil 4. Adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi

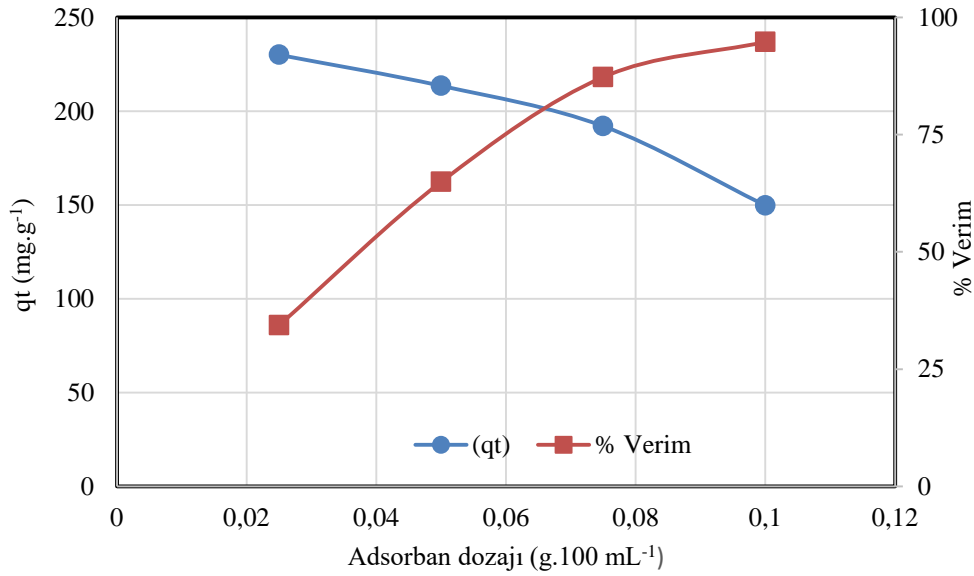
3.4. Adsorban miktarının etkisi

Doğal kil mineralinin süspansiyon içerisindeki miktarının adsorpsiyon verimine etkisi; 0.025; 0.050; 0.075 ve 0.10 g.L⁻¹'lik katı-sıvı oranlarında, 25 °C sıcaklıkta, 100 mg.L⁻¹ başlangıç MM konsantrasyonunda, 300 dev.dak.⁻¹ karıştırma hızında ve doğal pH'da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te grafik edilmiştir. Şekil 5'ten de görülebileceği gibi doğal kilin artan süspansiyon katı-sıvı oranı ile adsorpsiyon hız ve miktarı azalmıştır. Adsorban dozajı 0.025 g.L⁻¹'den 0.1 g.L⁻¹'ye artırıldığında KOİ giderim verimi %34.33'dan %93.91'e artmaktadır ama adsorpsiyon verimi 230.08 mg.g⁻¹'den 126.85 mg.g⁻¹'a azalmaktadır. Adsorpsiyon yoğunluğundaki bu azalış sorpsiyon prosesi boyunca

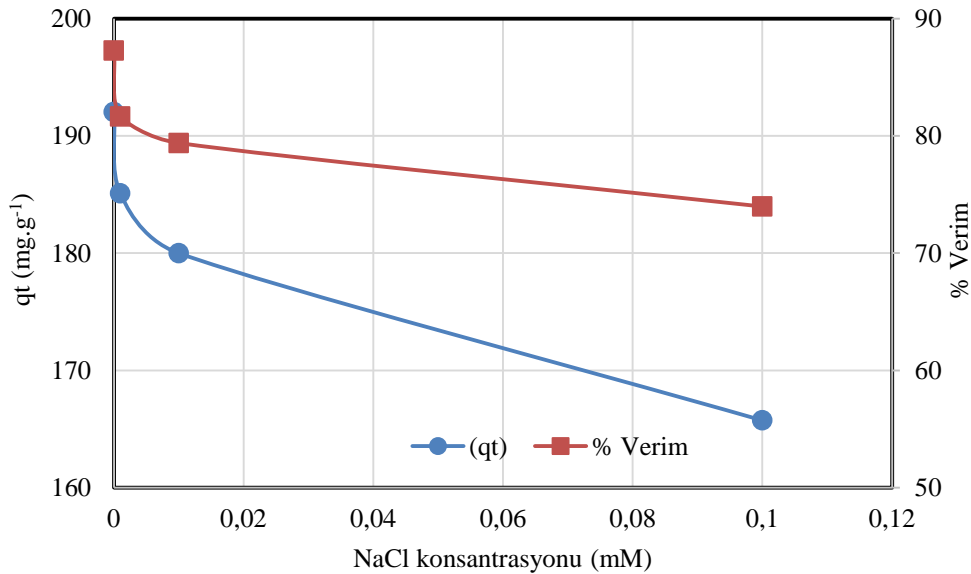
doymamış artık sorpsiyon sitelerinin varlığıyla açıklanabilir (Varlikli vd., 2009; Vimonses vd., 2009).

3.5. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Endüstriyel atık sular inorganik tuzlar gibi çeşitli katkı maddeleri ile daima kirletildiği için boya çözeltilerinin adsorpsiyon niteliği üzerindeki bu iyonların etkilerinin incelenmesi önemlidir. Bu amaçla; 100 mg. L⁻¹ konsantrasyonundaki MM çözeltileri ve 0.075 g.L⁻¹ derişimindeki doğal kil süspansiyonları, 0.001 mM – 0.1 mM aralıklarındaki NaCl çözeltileriyle, 60 dakika, 300 dev.dak.⁻¹ karıştırma hızında ve doğal pH'da muamele edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 6'da grafik edilmiştir.



Şekil 5. Adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozajının etkisi



Şekil 6. Adsorpsiyon verimi üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi

Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi NaCl konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon verimi azalmaktadır. NaCl konsantrasyonu 0 mM'den 0.1 mM'a arttığında adsorpsiyon kapasitesi 192.04 mg.g⁻¹'den 165.73 mg.g⁻¹'e ve KOİ giderim verimi de %87.28'den %73.98'e azalmıştır. İyonik şiddetteki artış adsorbat molekülleri ve adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimi azaltır ve böylece adsorpsiyon kapasitesi azalır. Bu yüzden, doğal kil yüzeyindeki adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Dogan vd., 2009; Weng vd., 2009).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada Erzurum ili Narman ilçesi havzasından temin edilmiş doğal sarı kil minerali ile tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan katyonik yapıda olan MM sulu çözeltilerinde KOİ adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda doğal kil yüzeyinde birim adsorban başına adsorplanan KOİ miktarının, artan sulu çözelti pH'sı, karıştırma hızı ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile arttığı, artan adsorban dozajı ve NaCl konsantrasyonu ile azaldığı tespit edilmiştir. Denge anlarında maksimum adsorpsiyon verimleri pH 8.0'de 200.20 mg.g⁻¹, 400 dev.dak.⁻¹ karıştırma hızında 191.375 mg.g⁻¹, 500 mg.L⁻¹ başlangıç MM konsantrasyonunda 338.13 mg.g⁻¹ ve 0.025 g.100 mL⁻¹ adsorban dozajında 230.08 mg.g⁻¹ olarak elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimleri ise; pH 8.0'de %87.30; 300 dev.dak.⁻¹ karıştırma hızında %86.6; 50 mg.L⁻¹ MM konsantrasyonda %89.2; 0.1 g.L⁻¹ adsorban dozajında %94.79 ve elektrolit ilave yapılmadan gerçekleştirilen denemede %87.28 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, doğal kilin birçok adsorbandan daha yüksek performans gösterdiği görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışmada, kil minerallerinin teminin edilmesinde katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Suat AKBULUT ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Zeynep Neşe KURT'a teşekkür ederim.

Kaynaklar

Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L. ve Mello, C.A.D., 2009. Removal of Methylene Blue from Colored Effluents by Adsorption on Montmorillonite Clay. *Journal of Colloid Interface Science*, 332, 46-53.

Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M. ve Hamitouche, H., 2010. Electrocoagulation Process Applied to Wastewater Containing Dyes from Textile Industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 1176-1182.

Apha, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. AWWA.

Bangash, F.K. ve Alam, S., 2009. Adsorption of Acid Blue 1 on Activated Carbon Produced from the Wood of *Ailanthus Altissima*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26,2, 275-285.

Bulut, E., Özacar, M. ve Şengil, İ.A., 2008. Adsorption of Malachite Green onto Bentonite: Equilibrium and Kinetic Studies and Process Design. *Microporous and Mesoporous Material*, 115, 234-246.

Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F. ve Robert, C., 2007. Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Separation and Purification Technology*, 53, 97-110.

Çulcu, L., 2015. *Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Asit Mavisi 62 Boyar Maddesinin Çapraz Bağlı KITOSAN Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 88s.*

Doğan, M., Karaoğlu, M.H. ve Alkan, M., 2009. Adsorption Kinetics of Maxilon Yellow 4GL and Maxilon Red GRL Dyes on Kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1142-1151

Gao, W., Zhao, S., Wu, H., Deligeer, W. ve Asuha, S., 2016. Direct Acid Activation of Kaolinite and Its Effects on the Adsorption of Methylene Blue. *Applied Clay Science*. 126, 98-106

Gündoğdu, A. 2010. *Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 217s.*

- Gürses, A., Doğar, C., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R. ve Karaca, S., 2006. The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye Methylene Blue onto Clay. *Journal of Hazardous Material B*, 131, 217-228.
- Habte, H., Zewge, F., ve Redi, M., 2014. Removal of Azo Dye from Water by Adsorption Using Waste Residue from Alum Manufacturing Process. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 8(9), 482-490.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z. ve Tang, M., 2009. Study of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters about Methylene Blue Adsorption onto Natural Zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145, 496-504
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. ve Abdelwahab, O., 2009. Removal of Direct N Blue-106 from Artificial Textile Dye Effluent Using Activated Carbon from Orange Peel: Adsorption Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 100-110.
- Kim, H. ve Guiochon, G., 2005. Adsorption on Molecularly Imprinted Polymers of Structural Analogues of a Template. Single-Component Adsorption Isotherm Data. *Analytical Chemistry*, 77, 6415-6425.
- Krishnan, K.A., Ajmal, K., Faisal, A.K. ve Liji, T.M., 2015. Kinetic And Isotherm Modeling Of Methylene Blue Adsorption Onto Kaolinite Clay At The Solid-Liquid Interface. *Separation Science and Technology*, 50, 1147-1157.
- Kumar, K.V. ve Porkodi, K., 2006. Relation between Some Two- and Three-Parameter Isotherm Models for the Sorption of Methylene Blue onto Lemon Peel, *Journal of Hazardous Material*. 138, 633-635.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S., 2005. Modeling the Mechanism Involved during the Sorption of Methylene Blue onto Fly Ash. *Journal of Colloid Interface Science*, 284, 14-21.
- Mahmoodi, N.M., 2011. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Dye Removal Using Alginate in Binary Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 2802-2811.
- Man, L.W., Kumar, P., Teng, T.T. ve Wasewar, K.L., 2012. Design of Experiments for Malachite Green Dye Removal from Wastewater Using Thermolysis-Coagulation-Flocculation. *Desalination and Water Treatment*, 40, 260-271
- Moghaddam, S.S., Alavi Moghaddam, M.R., ve Arami, M., 2010. Coagulation/Flocculation Process for Dye Removal Using Sludge from Water Treatment Plant: Optimization through Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 651-657.
- Molinari, R., Pirillo, F., Falco, M., Loddo, V. ve Palmisano, L., 2004. Photocatalytic Degradation of Dyes by Using a Membrane Reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43, 1103-1114.
- Mounia, L., Belkhiri, L., Bollinger, J.C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune F., Madani, K., ve Remini, H., 2018. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption on Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45.
- Özdeş, D., Duran, C., Şentürk, H.B., Avan, H ve Burçin, B., 2009. Kinetics, Thermodynamics, and Equilibrium Evaluation of Adsorptive Removal of Methylene Blue onto Natural Illitic Clay Mineral. *Desalination and Water Treatment*, 52, (1-3), 208-218.
- Özdeş, D., Gündoğdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., ve Şentürk, H.B., 2009. Rodamin 6G Boyar maddesinin Pirinç Kabukları Üzerine Adsorpsiyonu. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*, 20, 19-30.
- Panizza, M ve Cerisola, G., 2009. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Review*, 109,12, 6541-6569.
- Sapawe, N., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Shah, M.I.A., Jusoh, R., Salleh, N.F.M., Hameed, B.H. ve Karim, A.H., 2013. Cost-Effective Microwave Rapid Synthesis of Zeolite Naa

- for Removal of Methylene Blue. *Chemical Engineering Journal*, 229, 388-398.
- Schimmel, D., Fagnani, K.C., Oliveira dos Santos, J.B., Barros, M.A.S.D. ve Antonio da Silva, E., 2010. Adsorption of Turquoise Blue QG Reactive by Commercial Activated Carbon in Batch Reactor: Kinetic and Equilibrium Studies. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27, 289-298.
- Somasekhara Reddy, M.C., Sivaramakrishna, L. ve Varada Reddy, A., 2012. The Use of an Agricultural Waste Material, Jujuba Seeds for the Removal of Anionic Dye (Congo Red) from Aqueous Medium. *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, 118-127.
- Sözüdoğru, O., Fil, B.A., Boncukcuoğlu, R., Aladağ, E., ve Kul, S., 2016. Adsorptive Removal of Cationic (BY2) Dye from Aqueous Solutions onto Turkish Clay. *Particulate Science and Technology*, 34,1, 103-111.
- Uzuner, B.A., 2005. *Temel Zemin Mekaniği*, Teknik Yayınevi, Trabzon, 485s.
- Vadivelan, V. ve Kumar, K. V., 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. *Journal of Colloid Interface Science*, 286, 90-100.
- Van Leeuwen, J., Sridhar, A., Esplugas, M., Onuki, S., Cai, L. ve Koziel, J.A., 2009. Ozonation within an Activated Sludge System for Azo Dye Removal by Partial Oxidation and Biodegradation. *Ozone: Science & Engineering*, 31, 279-286.
- Varlikli, C., Bekiari, V., Kus, M., Boduroglu, N., Oner, I., Lianos, P., Lyberatos, G. ve Icli, S., 2009. Adsorption of Dyes on Sahara Desert Sand. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 27-34.
- Veli, S. ve Alyüz, B., 2007. Adsorption of Copper And Zinc From Aqueous Solutions by Using Natural Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 226-233.
- Veliev, E.V., Öztürk, T., Veli, S. ve Fatullayev, A.G., 2006. Application of Diffusion Model for Adsorption of Azo Reactive Dye on Pumice. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 347-353.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. ve Saint, C., 2009. Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials. *Chemical Engineering Journal*, 148, 354-364.
- Vučurović, V.M., Razmovski, R.N. ve Tekić, M.N., 2012. Methylene Blue (Cationic Dye) Adsorption onto Sugar Beet Pulp: Equilibrium Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 108-111.
- Weng, C.H., Lin, Y.T. ve Tzeng, T.W., 2009. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pineapple Leaf Powder. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 417-424.
- Yılmaz, Y.A. 2009. Baskı Boyama Atıksularının İnert KOİ Bileşenlerine Fenton Prosesinin Etkisi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 97s.
- Yılmaz, A.E., 2012. Determination of the optimum Conditions in the Removal of Color From Synthetic Textile Wastewater Using Electrocoagulation Method. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21 (5), 1052-1059.
- Zhu, X., Zheng, Y., Chen, Z., Chen, Q., Gao, B. ve Yu, S., 2013. Removal of Reactive Dye From Textile Effluent through Submerged Filtration Using Hollow Fiber Composite Nanofiltration Membrane. *Desalination and Water Treatment*, 51 (31-33), 6101-6109.