

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN
DE 2,4-DINITROFENOL EN CARBONIZADO DE HUESO BOVINO
POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS**

**DETERMINATION OF THE 2,4-DINITROFENOL ADSORPTION KINETIC
ON BOVINE BONE CHAR BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY**

**DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL
EM CARBONIZADO DE OSSO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA
UV-VIS**

Yesid S. Murillo¹, Liliana Giraldo^{1,2}, Juan Carlos Moreno³

Recibido: 30/11/10 – Aceptado: 15/04/11

RESUMEN

Se obtuvo un material adsorbente mediante tratamiento térmico de hueso bovino. Este carbonizado presenta un área superficial de $171 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, características texturales de un material mesoporoso y presencia del componente principal de la matriz ósea: hidroxiapatita.

Se llevó a cabo la adsorción de 2,4-dinitrofenol sobre el carbonizado en solución acuosa, en función del tiempo, y se determinó la cinética de adsorción por los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden. Además, se identificó el mecanismo de difusión mediante el modelo de difusión intrapartícula.

Se observa que los datos cinéticos experimentales tienen mayor correlación

con el modelo de pseudo segundo orden. El modelo de difusión intrapartícula muestra que el proceso de adsorción está gobernado por la etapa en donde el mecanismo de difusión de partícula es la limitante de la velocidad.

Palabras clave: cinética de adsorción, 2,4-dinitrofenol, carbonizado de hueso bovino, adsorción desde solución.

ABSTRACT

Adsorbent material was obtained by heat treatment of bovine bone. This char has a surface area of $171 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, textural characteristics of a mesoporous material, and presence of the principal component of bone matrix-hydroxiapatite.

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá, Colombia.

2 lgiraldogu@bt.unal.edu.co

3 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

The 2,4-dinitrophenol adsorption from aqueous solution in function of time was carried on the charred and determined the kinetics of adsorption by models of pseudo-first and pseudo second order. Additionally, we identified the diffusion mechanism through intraparticle diffusion model.

The experimental kinetic data are more correlated with the pseudo second order model. The intraparticle diffusion model shows that the adsorption process is governed by stage where the diffusion particle mechanism is the rate-limiting.

Key words: Kinetic adsorption, 2,4-dinitrophenol, char bovine bone, adsorption from solution.

RESUMO

Se obteve um material adsorbente mediante tratamento térmico de osso bovino. Este carbonizado apresenta um área superficial de $171 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, características texturais de um material mesoporoso e presença do componente principal da matriz óssea: hidroxiapatita.

A adsorção de 2,4-dinitrofenol desde solução acuosa, em função do tempo, se levou a cabo sobre o carbonizado e se determinou a cinética de adsorção pelos modelos de pseudo primeiro e pseudo segundo ordem. Além disso, identifica-se o mecanismo de difusão mediante o modelo de difusão intrapartícula.

Se observa que os dados cinéticos experimentais têm maior correlação com o modelo de pseudo segundo ordem. O modelo de difusão intrapartícula mostra que o processo de adsorção está governado

pela etapa onde o mecanismo de difusão de partícula é a limitante da velocidade.

Palavras-chave: cinética de adsorção, 2,4-dinitrofenol, carbonizado de osso bovino, adsorção desde solução.

INTRODUCCIÓN

La adsorción es un método sencillo y atractivo para la eliminación de contaminantes en fase acuosa, debido a su alta eficiencia y fácil manejo. La viabilidad económica de estos procesos puede alcanzarse mediante la utilización de adsorbentes obtenidos de desechos industriales (1).

La normativa sobre manejo de subproductos de industrias cárnicas ha dispuesto la incineración como método de eliminación, debido a que se consideran biodegradables y suponen un riesgo ambiental y sanitario, puesto que con su disposición pueden contaminar aire, suelo y cuerpos de agua (2).

Actualmente, los carbonizados de hueso bovino (CHB) han recibido atención de la industria de tratamientos de aguas residuales, debido a sus ventajas frente a otros adsorbentes, entre las que se citan su bajo costo y versatilidad adsorbente para una amplia variedad de contaminantes (3). Por esta razón, la obtención de CHB como adsorbente es una alternativa a las problemáticas ambientales porque permite utilizar un subproducto y darle un valor adicional aprovechando sus propiedades adsorbentes para una amplia variedad de compuestos electrolitos (4).

En el mundo, las aguas naturales están contaminadas con diversos compuestos tóxicos, entre estos los nitrofenoles. Co-

mercialmente, el nitrofenol más importante es el 2,4-dinitrofenol (DNF) que se usa para fabricar tinturas, preservativos para madera, explosivos, sustancias para controlar insectos y otros productos químicos (5, 6). Estos compuestos son altamente tóxicos para el ser humano y mamíferos, dado que pueden formar metahemoglobina y son potentes desacoplantes de la fosforilación oxidativa (7).

Por consiguiente, es importante determinar la cinética de adsorción para conocer cómo varía la concentración de DNF en función del tiempo para una proporción dada entre la cantidad adsorbible y el adsorbente. La cinética de adsorción permite conocer el tiempo en que se realiza el proceso y ha de practicarse antes de la determinación de una isoterma de adsorción.

Puesto que se trabaja con solución, se tienen en cuenta los factores que influyen en el proceso, ya que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio está en función de las características del adsorbente y del adsorbato, de la química de la disolución, de la temperatura y del pH (8).

En este estudio se preparó un carbonizado en atmósfera de nitrógeno a partir de hueso bovino que se utilizó en la adsorción de DNF de solución acuosa. Se determinó la cinética de adsorción correlacionando los datos experimentales con los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden; además, se identificó el mecanismo de difusión mediante el modelo de difusión intrapartícula.

MATERIALES Y MÉTODOS

Carbonizado de hueso bovino

El carbonizado de hueso granular usado fue preparado a partir de huesos de bovino. Estos se limpian manualmente para eliminar parte de la grasa y carne, se cortan en piezas de aproximadamente 5 a 10 cm. Posteriormente, se realizan lavados con agua destilada a ebullición durante 2 h varias veces para eliminar el exceso de grasa y se transfieren a una estufa a una temperatura de 80 °C durante 48 h. Los huesos secos se parten y muelen a un tamaño de partícula de 2 mm y se les realiza un tratamiento térmico en atmósfera inerte (N₂). Este proceso se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 3 °C min⁻¹ y un flujo de N₂ de 60 cm³ min⁻¹.

Caracterización del carbonizado de hueso bovino

En el material obtenido se determinaron las características texturales, el área superficial y la distribución de tamaño de poro mediante la determinación de isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas a 77 K. Las medidas fueron realizadas en un equipo Autosorb Quantachrome Model 3B.

Se obtuvieron espectros de difracción de rayos X, DRX, macerando el hueso hasta obtener un polvo fino. En el estudio se utilizó una velocidad de 0,1° (2θ) por minuto en un intervalo de 5° < 2θ < 80° en un equipo Rigaku MiniFlex.

Experimentos de adsorción

El adsorbato utilizado en este estudio es 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) de Sigma-

Aldrich; las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada a 50 °C. Estos experimentos se realizaron en un espectrofotómetro Milton Roy Co. Spectronic Genesys SN. Las distintas concentraciones del adsorbible se obtuvieron de una solución patrón de 500 mg L⁻¹ de DNF.

Para evaluar la cinética de adsorción se puso en contacto una muestra de 50 mg CHB con 4 mL de una solución de DNF a diferente concentración, y se realizó un seguimiento capturando datos en el cambio de concentración en intervalos de 30 min durante 40 h. Las concentraciones de DNF fueron determinadas a una longitud de onda de 354 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La isoterma de nitrógeno a 77 K del CHB (Figura 1) se clasifica como tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Esta es característica de sólidos mesopo-

Tabla 1. Parámetros texturales del CHB

S_{BET}	171 m ² g ⁻¹
Volumen de poro	0,07 cm ³ g ⁻¹
Tamaño promedio de poro	5,9 nm

rosos (9). Además, presenta una histéresis tipo H3 característica de poros con forma de hendidura, tamaño o forma no uniforme (10). La Tabla 1 muestra los parámetros texturales calculados desde la isoterma de adsorción.

En el estudio de difracción de rayos X (DRX) que se observa en la Figura 2 se comparan los picos obtenidos del precursor y el CHB, donde se observan tres picos muy definidos entre 31,5–33,5°, característicos de las hidroxiapatitas, reportados en la literatura (11, 12). En comparación con los patrones del hueso bovino se observa la presencia de hidroxiapatita nanocrystalina en la matriz ósea.

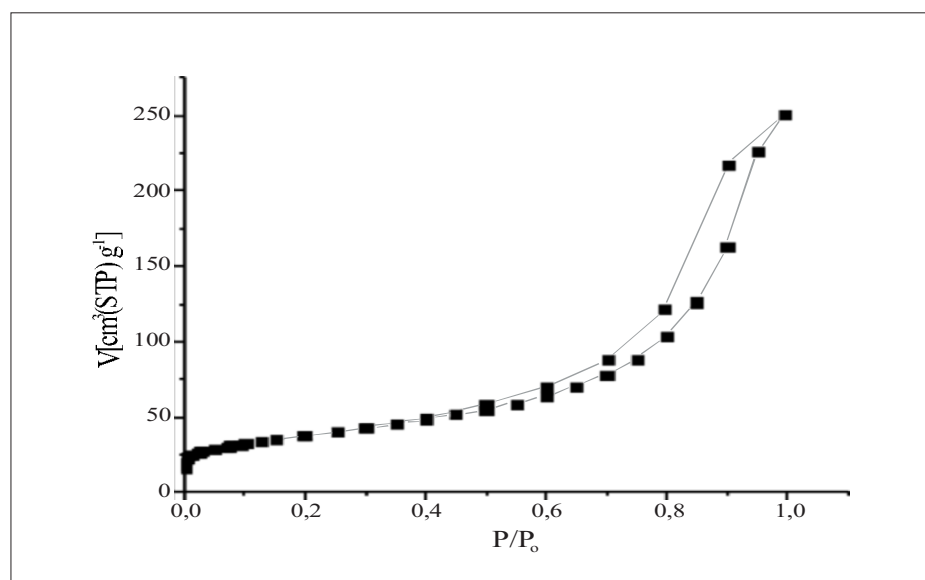


Figura 1. Isoterma de N₂ a 77 K para muestra de CHB.

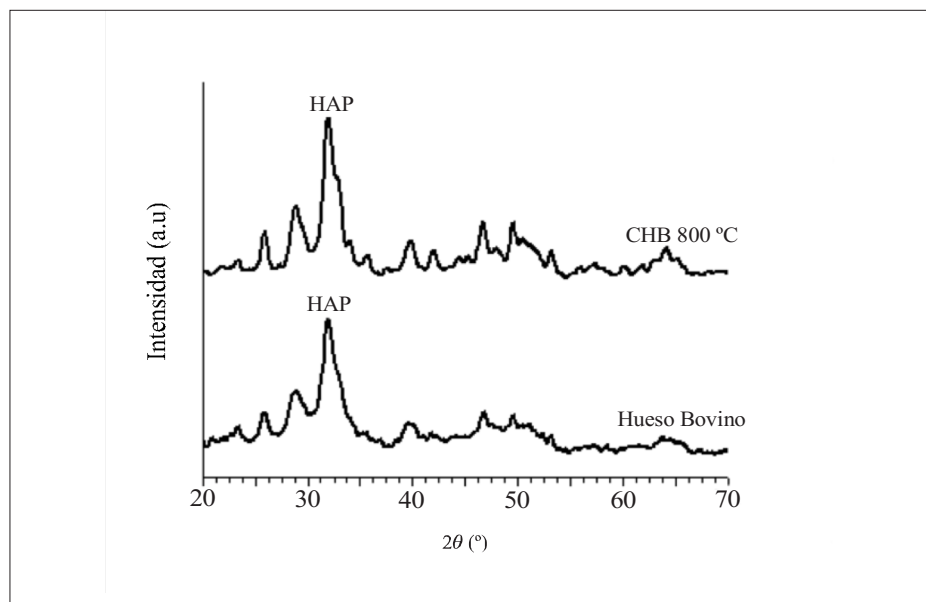


Figura 2. DRX Precursor (Hueso Bovino) y CHB.

Después del tratamiento térmico se encontró aumento en la altura del pico y disminución en la anchura en comparación con el precursor.

Estudio cinético de adsorción

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden se aplicaron en el estudio de adsorción de DNF en carbonizado de hueso bovino.

En la Figura 3, se observa la cinética de adsorción de DNF sobre el CHB, donde se graficaron los valores de cantidad adsorbida q_t , expresados en mg g^{-1} en función del tiempo a diferente concentración. Esto permitió determinar que el tiempo de equilibrio para cada concentración fue 40 horas, el cual se establece en el momento en que la variación de la con-

centración de la solución cambia menos del 0,2%.

Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido ampliamente utilizado para predecir la cinética de adsorción (13-15). El modelo dado por Lagergren es definido como

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad [1]$$

Integrando la ecuación 1 con respecto a las condiciones límites $q = 0$ a $t = 0$ y $q = q_e$ a $t = t$, se obtiene

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad [2]$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1}); q_t y q_e son las cantidades de DNF adsorbido a un

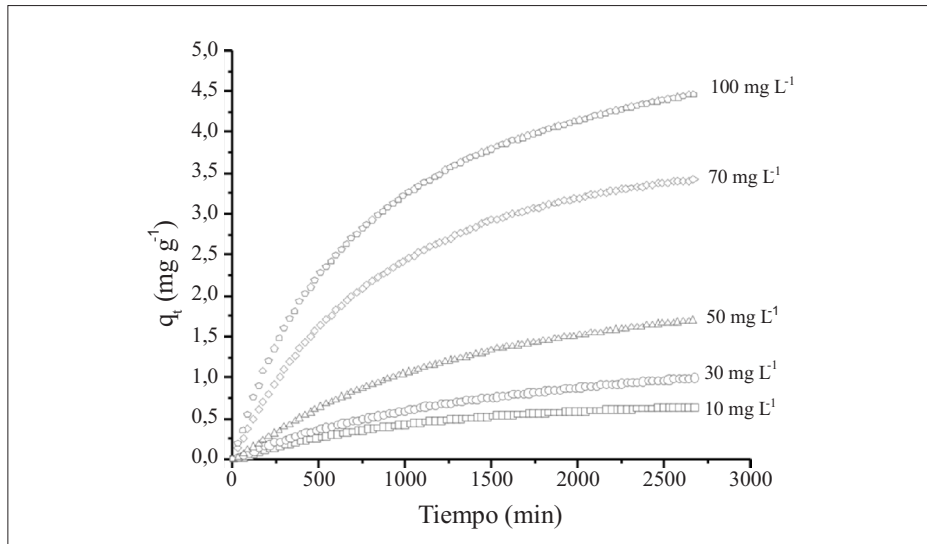


Figura 3. Variación de la adsorción con el tiempo a diferentes concentraciones iniciales de DNP.

tiempo t y en el equilibrio respectivamente, t (min) (16).

La gráfica de $\log(q_e - q_t)$ en función del tiempo se observa en la Figura 4, en la

que el intercepto es $\log q_e$ y la pendiente es k_1 . Los valores de k_1 y el coeficiente de correlación R^2 se obtienen de los puntos de adsorción de DNF en el CHB y se presentan en la Tabla 2. Los valores de R^2 va-

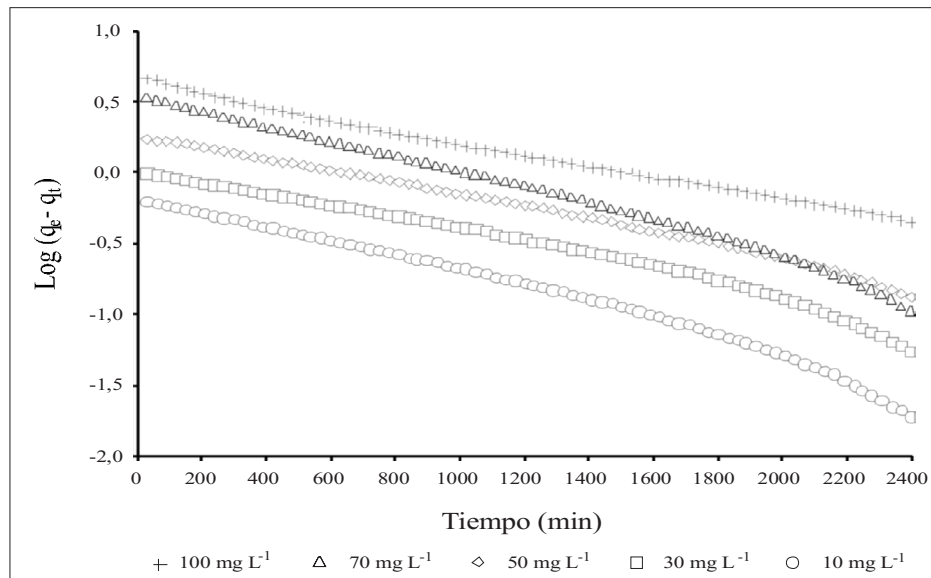


Figura 4. Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de DNF en CHB.

Tabla 2. Parámetros de los modelos cinéticos de seudo primer orden y seudo segundo orden a diferentes concentraciones

Concentración inicial de 2,4-DNF (mg L ⁻¹)	q _e , exp (mg g ⁻¹)	Seudo primer orden Modelo cinético			Seudo segundo orden Modelo cinético		
		q _e (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
10	0,65	0,98	1,6 x 10 ⁻³	0,949	0,98	7,0 x 10 ⁻⁴	0,992
30	1,00	1,19	1,4 x 10 ⁻³	0,942	1,62	6,0 x 10 ⁻⁴	0,997
50	1,70	1,52	1,4 x 10 ⁻³	0,945	2,39	3,0 x 10 ⁻⁴	0,97
70	3,42	2,01	1,6 x 10 ⁻³	0,956	4,52	2,0 x 10 ⁻⁴	0,998
100	4,46	2,12	1,1 x 10 ⁻³	0,957	5,56	2,0 x 10 ⁻⁴	0,992

rian de 0,942 a 0,957 para concentraciones iniciales de 10 a 100 mg L⁻¹. Además, se observa que los valores experimentales q_e no concuerdan con los valores calculados a partir del modelo. Esto muestra que la adsorción de DNF en CHB no se ajusta a este modelo cinético.

Modelo cinético de seudo segundo orden

La ecuación de seudo segundo orden basado en la adsorción de equilibrio se expresa como

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad [3]$$

Separando las variables de la ecuación [3] se llega a

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 dt \quad [4]$$

Integrando la ecuación [4] con respecto a las condiciones límites $q = 0$ a $t = 0$ y $q = q_e$ a $t = t$, se obtiene:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [5]$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de seudo segundo orden (g mg⁻¹ min⁻¹); q_t y

q_e son las cantidades de DNF adsorbido a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente (17).

La gráfica lineal de t/q_t en función del tiempo tiene $1/q_e$ como la pendiente y $1/k_2 q_e^2$ como el intercepto. En la Figura 5, se observa una correlación entre el q_e experimental y los valores calculados de q_e por el modelo (Tabla 2). Además, los coeficientes de correlación para el modelo cinético de segundo orden variaron en un rango de 0,970 a 0,998, lo que indica la aplicabilidad del modelo para describir la cinética de adsorción del DNF en el CHB.

Los resultados muestran una mayor correlación con el modelo de seudo segundo orden. Este representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie (18, 19).

Las constantes de velocidad del modelo de seudo segundo orden se emplean para calcular la velocidad de adsorción inicial, h (mg g⁻¹min⁻¹), donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, k_2 (mg g⁻¹min⁻¹) es determinado experimen-

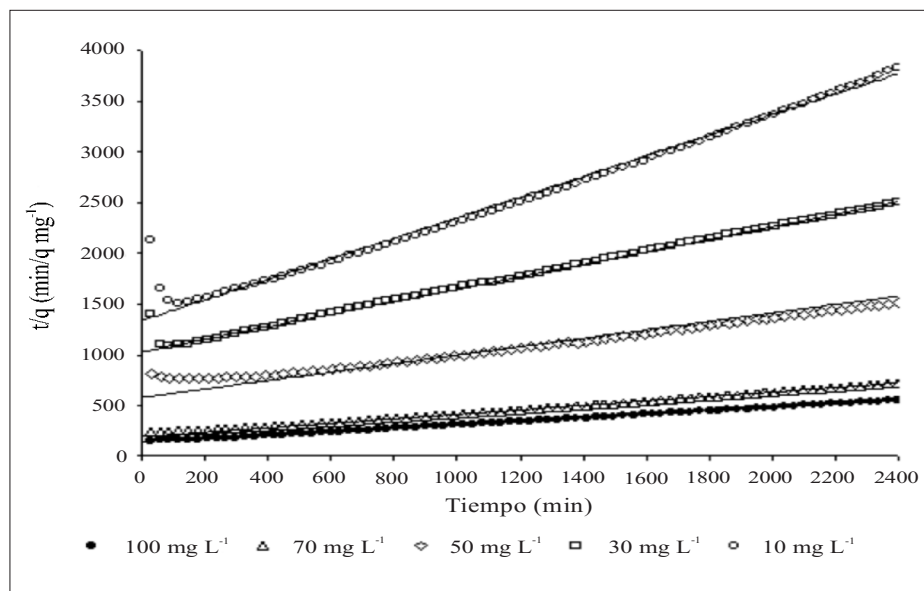


Figura 5. Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de DNF en CHB.

talmente de la pendiente e intercepto de la gráfica t/q versus t . Según las correlaciones obtenidas con el modelo de pseudo segundo orden que se ajustan favorablemente al modelo DNF en CHB se puede determinar el valor de h como se muestra en la ecuación [6] (19):

$$h = k_2 q_e^2 \quad [6]$$

Los valores calculados de h se representan frente a la concentración inicial de DNF, como se muestra en la Figura 6. Se encontró un incremento en la velocidad inicial de adsorción, h , con la concentración inicial, C_0 ; sin embargo, el valor empezó a disminuir cuando la concentración inicial es mayor de 30 mg L^{-1} . La posible razón es que cuando se aumenta la concentración hay una mayor interacción entre moléculas de adsorbato, lo que disminuiría el proceso de adsorción, aunque se utilizó la misma cantidad de adsorbente. Esta puede no ser suficiente para que

las moléculas de DNF sean adsorbidas rápidamente cuando se aumenta la concentración.

Mecanismo de adsorción

Los modelos cinéticos no identifican el mecanismo de difusión; por tanto, con el propósito de conocer la forma como se realiza la adsorción, se aplicó el modelo de difusión intrapartícula basado en la teoría propuesta por Weber y Morris (20). Esta es una relación empírica común en la mayoría de procesos de adsorción, ya que esta varía proporcionalmente con $t^{1/2}$ más que con el tiempo de contacto t . De acuerdo con esta teoría se tiene:

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + C_i \quad [7]$$

Donde k_{pi} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) parámetro de velocidad para cada etapa, se obtiene de la pendiente de la recta q_t versus $t^{1/2}$. C_i es el intercepto de la etapa i , dando una idea

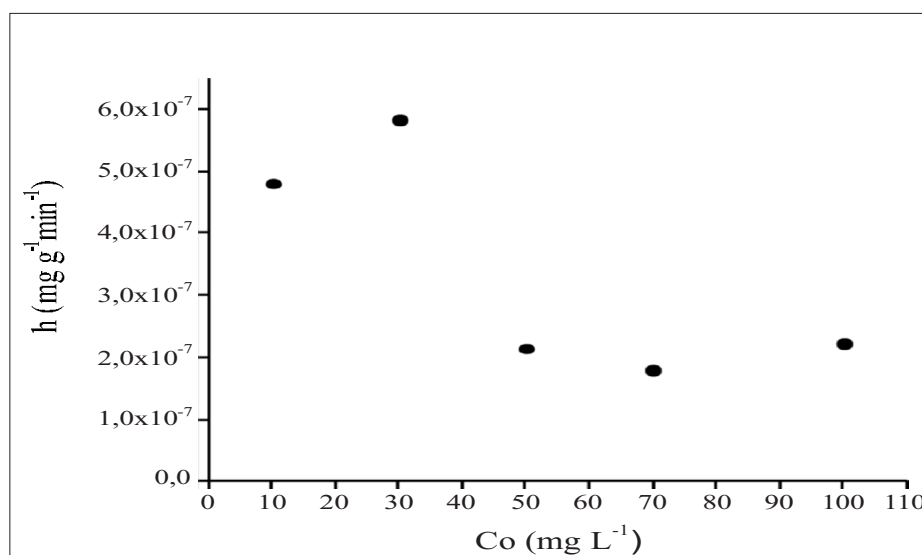


Figura 6. Velocidad inicial de adsorción en función de la concentración inicial de DNF sobre el CHB.

del grosor de la capa límite. Si la difusión intrapartícula ocurre, entonces q_t versus $t^{1/2}$ será lineal; si la gráfica pasa por el origen, entonces el proceso que limita la velocidad solo se debe a la difusión intrapartícula. De lo contrario, está involucrado otro mecanismo junto con la difusión intrapartícula (21).

Para las gráficas de difusión intrapartícula, la primera etapa se debe a una adsorción instantánea o adsorción en la superficie externa, donde el adsorbato viaja hacia la superficie externa del adsorbente. En la segunda etapa ocurre una adsorción gradual donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad, es decir, el adsorbato viaja dentro de los poros del adsorbente. En algunos casos, existe una tercera etapa que representa el equilibrio final donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir debido a la baja concentración de adsorbato; la adsorción ocurre en el interior del adsorbente (18). En la Figura 7, para todas las con-

centraciones iniciales, la primera etapa se completó a los 60 minutos. Entonces se logra la segunda región de difusión intrapartícula; la tercera etapa se produce para todas las concentraciones. Las diferentes regiones de velocidad de adsorción observadas indican que la velocidad de adsorción es lenta en la etapa I, aumenta en la etapa II y disminuye nuevamente en la etapa III.

En la Figura 7 se observa que las tendencias de la segunda y la tercera etapas no pasan por el origen. Esta desviación desde el origen se debe a la diferencia en la velocidad de transferencia de masa en las etapas de adsorción inicial y final, mostrando que el proceso de difusión intrapartícula no es el único mecanismo limitante en el proceso de adsorción. Los valores de k_{pi} , C_i y los coeficientes de correlación, R^2 , se muestran en la Tabla 3.

Los valores de k_{pi} experimentales en función de la concentración inicial (C_o) de

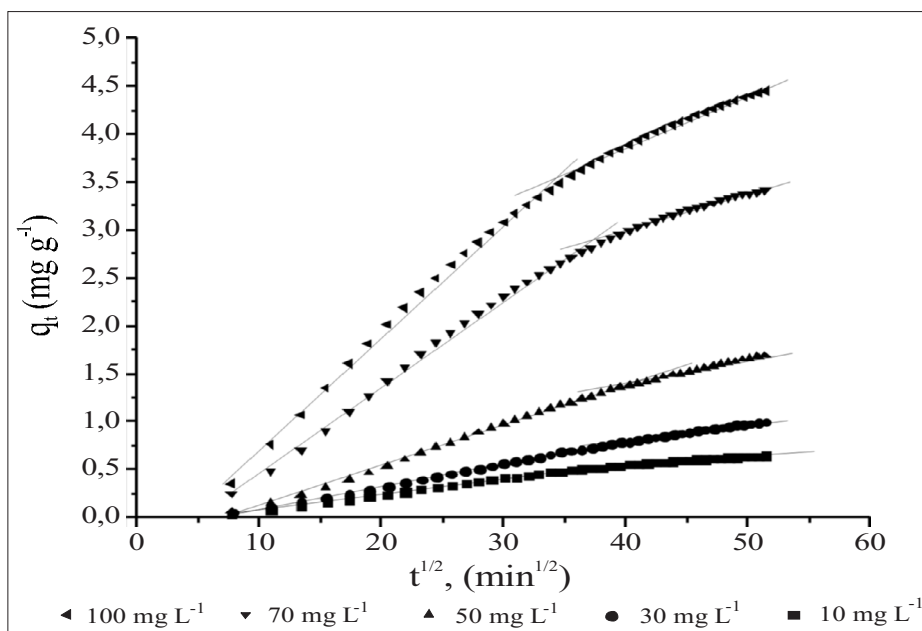


Figura 7. Modelo difusión intrapartícula para la adsorción de DNF sobre CHB.

DNF se presentan en la Figura 8 y se muestra que para una etapa fija a medida que aumenta la concentración hay un incremento en la constante de velocidad. Sin embargo, se observa un cambio en las velocidades de cada etapa manteniendo fija la concentración inicial, mostrando que la etapa que gobierna el proceso de adsorción

para los diferentes rangos de concentración es el mecanismo de difusión.

CONCLUSIONES

El carbonizado de hueso bovino obtenido se caracteriza por ser un material mesoporoso, con tamaño promedio de poro de

Tabla 3. Parámetros del modelo de difusión Intrapartícula

Concentración inicial de 2,4-DNF (mg l ⁻¹)	Modelo difusión intrapartícula						(R ₁) ²	(R ₂) ²	(R ₃) ²
	K _{p1} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K _{p2} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K _{p3} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	C ₁	C ₂	C ₃			
10	4,7 x 10 ⁻³	1,7 x 10 ⁻²	9,3 x 10 ⁻³	-	-	0,0175	1,00	0,998	0,992
30	7,1 x 10 ⁻³	2,4 x 10 ⁻²	1,8 x 10 ⁻²	-	-	0,0678	1,00	0,999	0,997
50	8,2 x 10 ⁻³	4,2 x 10 ⁻²	2,7 x 10 ⁻²	-	-	0,2964	1,00	0,994	0,998
70	3,2 x 10 ⁻²	8,7 x 10 ⁻²	3,6 x 10 ⁻²	-	-	1,5595	1,00	0,996	0,979
100	4,5 x 10 ⁻²	1,1 x 10 ⁻¹	8,5 x 10 ⁻²	-	-	2,5934	1,00	0,991	0,965

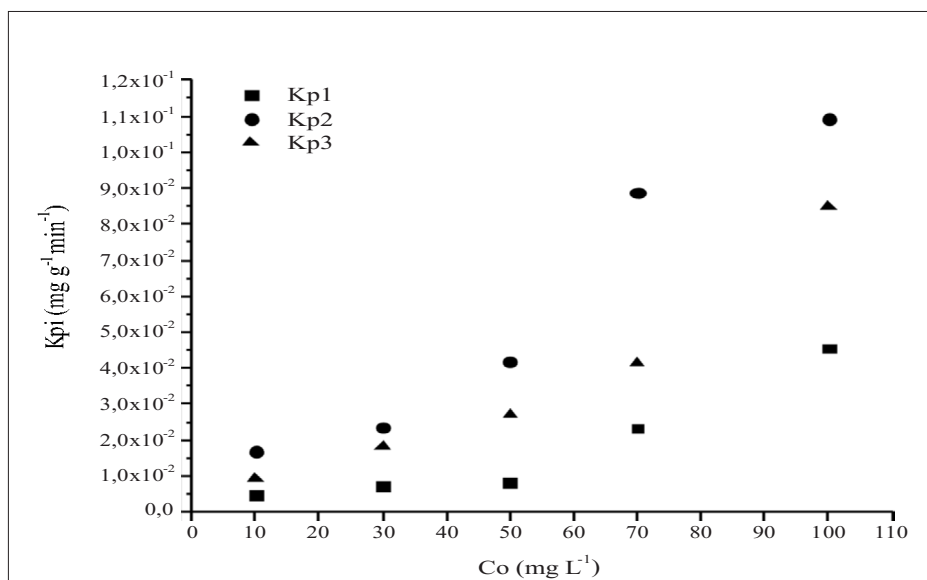


Figura 8. Constantes de velocidad del modelo de Difusión intrapartícula de cada etapa en función de la concentración inicial.

5,9 nm y área superficial de 171 m²g⁻¹. Los resultados de DRX confirman la presencia del componente principal de la matriz ósea hidroxiapatita.

La cinética de adsorción de DNF es descrita por el modelo de pseudo segundo orden y representa la quimisorción entre el adsorbato-adsorbente en una monocapa en la superficie. Se encontró que estos procesos son rápidos a concentraciones bajas; sin embargo, a concentraciones altas se observa una disminución en las velocidades de adsorción. Los coeficientes de correlación para dicho modelo fueron 0,970-0,998.

Para la adsorción de DNF en CHB se encontró que la difusión de partículas es el mecanismo predominante en la velocidad de adsorción donde los coeficientes de correlación están entre 0,991-0,999.

El modelo de difusión intrapartícula muestra que el proceso de adsorción está gobernado por la etapa en donde el mecanismo de difusión de partícula es la limitante de la velocidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia y a la División de Investigaciones de la sede Bogotá (DIB), código DIB-11922. Además, al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos universidades.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Su-Hsia, L.; Ruey-Shin, J. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A re-

- view. *J. Environ. Manag.* 2009. **90** (3): 1336–1349.
2. López, M.; Echavarría, A.; Suárez, R.; Herrera, N. Hidroxiapatita macroporosa obtenida en la Universidad de Antioquia: síntesis, caracterización y comparación con el hueso esponjoso y calcinado de bovino. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 2003. **30**: 109-124.
 3. Deydier, E.; Guilet, R.; Sarda, S.; Sharrock, P. Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: “waste or raw material?” *J. Hazard. Mater.* 2005. **121** (1-3): 141–148.
 4. Leyva-Ramos, R.; Rivera-Utrilla, J.; Medellín-Castillo, N.A.; Sánchez-Polo, M. Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chem. Eng. J.* 2008. **158** (3): 1-37.
 5. Su-Hsia, L.; Ruey-Shin, J. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *J. Environ. Manag.* 2009. **90** (3): 1336–1349.
 6. Tae Young, K.; Seung Jai, K.; Sung Young, C. Effect of pH on adsorption of 2,4-dinitrophenol onto an activated carbon. *Korean J. Chem. Eng.* 2001. **18** (5): 755-760.
 7. Gemini, V.; Correa, E.; Gallego, A.; Korol, S. Factores que influyen en la biodegradación de efluentes líquidos conteniendo 2,4-dinitrofenol. CONAGUA. 2007.
 8. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon.* 2004. **42** (1): 83-94.
 9. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Adsorption by powders and porous solids. San Diego, Academic Press. 1999.
 10. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today.* 1998. **41** (1-3): 207-219.
 11. Smiciklas, I.; Dimovic, S.; Sljivic, M.; Plecas, I. The batch study of Sr²⁺ sorption by bone char. *J. Environ. Sci. Health A.* 2008. **43** (2): 210–217.
 12. Kaili, L.; Jiayong, P.; Yiwei, C.; Rongming C.; Xuecheng X. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. *J. Hazard. Mater.* 2009. **161** (1): 231-240.
 13. Ho, Y.S.; McKay, G. Comparative sorption kinetics studies of dyes and aromatic compounds onto fly ash. *J. Environ. Sci. Health A.* 1999. **34** (5): 1179–1204.
 14. McKay, G.; Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. Biosorption of copper from waste waters: a review. *Sep. Pur. Method.* 1999. **28** (1): 87–125.
 15. McKay, G.; Ho, Y.S. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Res.* 1999. **33** (2): 578–584.
 16. Ahmad, A.A.; Hameed, B.H.; Aziz, N. Adsorption of direct dyes on palm ash: Kinetic and equilibrium mode-

- ling. *J. Hazard. Mater.* 2007. **141** (1):170-76.
17. Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 2006. **136** (3): 6681-689.
18. Hameed, B.H.; Tan, I. A. W.; Ahmad, A.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 2008. **144** (2): 235-244.
19. Kavitha, D.; Namasivayam, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* 2007. **98** (1): 14-21.
20. Weber, W.J.; Morris, J.C. Proc. Int. Conf. Water pollution symposium. Vol. 2. Oxford, Pergamon. 1962. pp. 231-266.
21. Sinan, M. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.* 2006. **137** (1): 157-164.