

Cu(II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN POLİAMİN-POLİÜRE REÇİNESİ KULLANILARAK GİDERİLMESİ

Fusun BOYSAN¹, Bülent ŞENGÖRÜR¹, Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU²

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Müh. Böl. Esentepe-Sakarya

² Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Böl. Esentepe-Sakarya
fboysan@sakarya.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada şelatlaşma fonksiyonu olan poliamin-poliüre reçinesi sentezlenmiş ve kesikli sistemle sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonla gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyona pH değişimi, adsorbanın dozu, karıştırma süresi ve başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Ayrıca deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich denge eşitliklerine uygunluğu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH:6,0, uygun reçine dozu 0,3 g/100 mL çözelti, karıştırma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Deney verilerinin Langmuir ve Freundlich denge eşitliklerine uygulanması sonucunda, adsorpsiyonun kemisorpsiyonu açıklayan Langmuir denge eşitliğine 0,998 regresyon katsayısıyla uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 52,356 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar sentezlenen reçinenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metaller, Cu(II) iyonu, adsorpsiyon, şelatlar, poliüre-poliamin reçinesi, izoterm.

REMOVAL OF COPPER (II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTION BY POLYAMINE-POLYUREA RESIN

ABSTRACT

In this study, a polyamine-polyurea chelating resin was synthesized and used in removal of copper (II) ions from aqueous solutions by adsorption. By using batch method, the effect of pH, adsorbent dosage, contact time and initial concentration on adsorption were investigated. 60 minutes of contact time, pH of 6,0 and 0,5 g resin per 100 mL of solution was determined as optimum adsorption conditions. Adsorption results were applied to Langmuir and Freundlich isotherm equations. As results of isotherm investigations, the adsorption results were fitted well to Langmuir isotherm adsorption model which describes chemisorption with correlation coefficient of 0,998. Maximum adsorption capacity was determined as 52,356 mg/g. The results of the experiments show that the resin has high adsorbing capacity for Cu(II) ions.

Key words: Heavy metals, Cu(II) ions, adsorption, chelates, polyamine- polyurea resin, isotherm.

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi içinde ağır metal kirliliği toksisiteleri nedeniyle önemli bir problem oluşturmaktadır [1]. Bakır kirliliği, bakır madenciliği, pirinç imalatı, elektrokaplama endüstrisi ve bakır bazlı tarım kimyasallarının aşırı kullanımı ile ortaya çıkmaktadır. Bakır, arsenik ve civa gibi memeliler için yüksek derecede toksik özelliklere sahiptir ve bakır içeren aerosollerin sürekli inhalasyonuna

maruz kalan çalışanlarda akciğer kanserine yakalanma riski yüksektir. Bakır sülfat yaygın olarak, süs havuzlarında ve su sağlayan rezervuarlarda mavi-yeşil alglerin çoğalarak etkili olmasını önlemek için kullanılmaktadır [2].

Atıksulardan ağır metallerin giderilmesi çevre kirliliği kontrolünde önemini giderek arttırmaktadır. Ağır metal gideriminde kullanılan teknolojiler; çöktürme,

koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, elektrokimyasal yöntemler, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon ve iyon değiştirme olduğu gibi; özellikle düşük maliyetli sorbentler kullanılması halinde adsorpsiyon da etkili bir yöntem olarak görülmektedir [3-5]. Özellikle düşük konsantrasyonlarda ağır metallerin atıksulardan gideriminde iyon değiştirme ve adsorpsiyon en etkili yöntemlerdir. Adsorpsiyon prosesinde aktif karbon, zeolit gibi adsorbanlar kullanılabilir gibi şimdilerde şelatlaşma yapan reçineler de kullanılmaktadır [6-9].

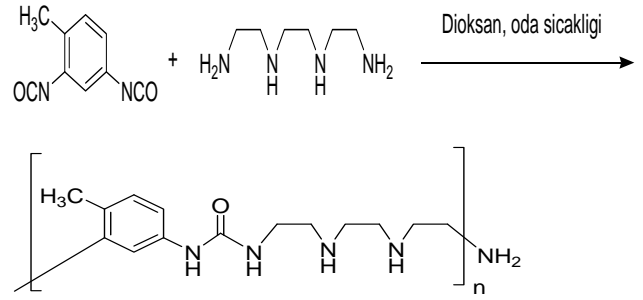
Şelatlayıcı polimerlerle sulu çözeltilerden metallerin adsorpsiyonunda adsorbantın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar rol oynamaktadır. Fonksiyonel grubun donör atomu metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır [10-12]. Şelatlayıcı polimer materyaller kullanılarak iyon adsorpsiyonu ile çeşitli kaynaklardan gelen metal kirliliğinin ayrılması ve konsantrasyonun azaltılması amacıyla son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Lezzi ve Cobianco, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda ditiyokarbamat ve metil tiyöüre grupları bağlı şelatlaşma yapan reçineler kullanmışlardır [10]. Ni ve arkadaşları, tiyöüre ve formaldehid arasındaki reaksiyonla şelasyon yapan reçine sentezlemişler ve bu reçine ile metal iyonu adsorpsiyonunu incelemişlerdir [13]. Lian ve arkadaşları, poliakrilonitril liflerinden ve benzolhidrazinden, poli (akril-benzolamidrazon-akril-benzolhidrazin) şelatlayıcı lifleri basit ve hızlı sentezlemişlerdir [11]. Deepatana ve Valix, nikel ve kobalt sitrat komplekslerinin sorpsiyon karakteristiklerini şelasyon yapan iki ticari reçinede (PuroLite S 930 ve S 950) karşılaştırılmıştır [14]. Chen ve arkadaşları, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) un giderilmesi için sodyum aspartat çapraz bağ yapmış glikozid metakrilatla poli (glisidil metakrilat-aspartik asit (PASP) reçinesini sentezlemişlerdir [15].

Bu çalışmada poliüre-poliamin reçinesi sentezlenmiş, Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna pH, adsorbant dozu, karıştırma süresi ve başlangıç derişimi etkisi incelenmiştir. Ayrıca deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich denge eşitliklerine uygunluğu araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1.Poliamin-poliüre reçinelerinin sentezi

TETA (Trietilentetraamin) poliamin-poliüre reçinesinin sentezi için 50 mmol TDI (toluendiizosiyanat), 250 mL kuru dioksan içerisinde çözülmüş, üzerine yine 50 mL kuru dioksanda çözülen 50 mmol TETA ilave edilirken çözelti sürekli olarak oda sıcaklığında karıştırılmış ve reçinenin çıktığı gözlenmiştir. Oluşan reçine süzülüş, dioksanın uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Önce havada, sonra 40 °C de etüvde kurutulmuştur [16]. Reaksiyon şeması Şekil 1' de gösterilmiştir.



Kapalı formül: N₅C₁₄H₂₄O

Şekil 1. Poliamin -poliüre reçinesinin sentezi

Adsorpsiyon deneylerinde analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

2.2.Adsorpsiyon işlemi

Cu(II) iyonlarının TETA reçinesi ile ortamdaki uzaklaştırılma kapasitesi ölçülürken, ortam sıcaklığı 20±1 °C olarak sabit tutulmuştur. pH etkisini incelemek üzere, pH 1-8 aralığında 10 mg/L derişiminde 100 mL çözeltiler hazırlanmış ve 250 mL' lik erlenlere konulmuştur. 0,1 g adsorbant dozu alınarak 60 dak 750 devir/dak hızda Boeco marka MSH 300 model ısıtıcılı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Adsorbant dozu etkisini incelemek için 10 mg/L' lik 100 mL çözeltiler 250 mL' lik erlenlere konulmuş, pH sı 6,0 ya ayarlanmıştır, 0,02-0,3 g aralığında reçine dozu seçilerek 60 dak, 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma süresi etkisi için 10 mg/L lik 100 mL çözeltiler 250 mL' lik erlenlere konulmuş, pH 6,0 ya ayarlanmış, 0,1 g adsorbant eklenerek 15-90 dak aralığındaki sürelerde 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Başlangıç derişimi etkisi için derişimi 10-200 mg/L aralığında hazırlanan 100 mL çözeltiler 250 mL' lik erlenlere konulmuş, pH 6,0 ya ayarlanmış, 0,1 g reçine eklenerek 60 dak., 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonunda çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzülüş ve süzültüdeki metal derişimi Shimadzu marka AA-6701F model alevli AAS de ölçülmüştür.

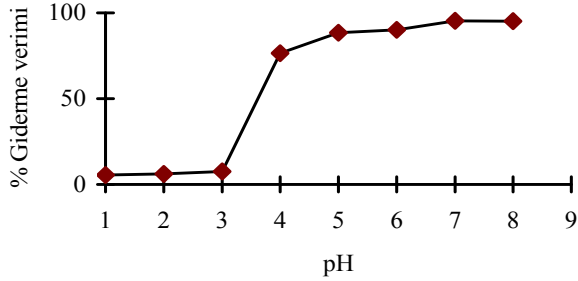
3. BULGULAR

Cu(II) iyonlarının TETA reçinesi ile kesikli sistemde adsorpsiyonuna pH derişimi, adsorbant dozu, karıştırma süresi ve başlangıç derişimi etkisi incelenmiştir.

3.1. pH derişimi etkisi

Adsorpsiyona pH derişimi etkisi incelenmesinde oda sıcaklığında 1-8 pH aralığında yapılan çalışmada pH 1-3 aralığında çok düşük giderme verimi elde edilirken, pH 4,0' den sonra verimde artış gözlenmeye başlanmıştır. Adsorpsiyon veriminin pH' nın artmasıyla arttığı gözlenmektedir. Metal iyonları konsantrasyona bağlı

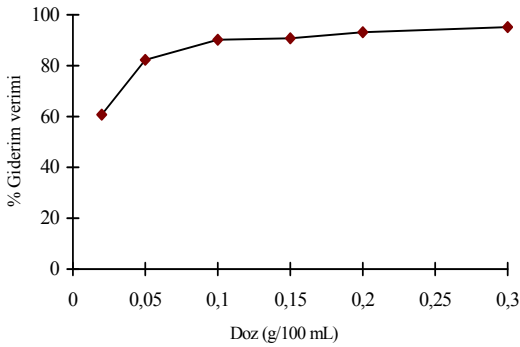
olarak pH'nın artmasıyla hidroliz olmaya başlamakta ve yüksek pH değerlerinde metallerin giderimine çökme de katkı sağlamaktadır [17-22]. Bundan dolayı pH:6,0 optimum pH olarak seçilmiştir. pH değişimi etkisi Şekil 2' de gösterilmektedir



Şekil 2. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi
(Adsorban dozu: 0,1 g/100 mL. çözelti, C₀ : 10 mg/L, t : 60 dak)

3.2. Adsorban dozu etkisi

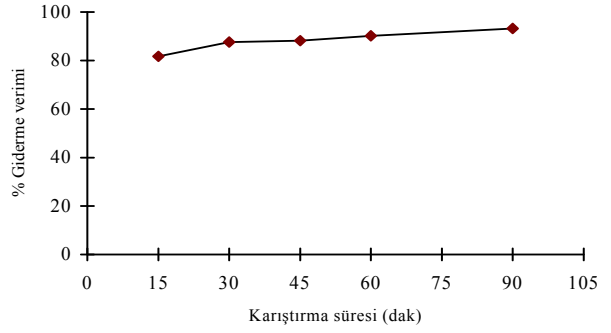
Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonuna reçine dozu etkisi incelenmesinde 0,01-0,3 g aralığında artan reçine dozuyla giderim veriminin de arttığı ancak 0,1 g' dan sonra verim artışının daha yavaş olduğu gözlenmektedir. Adsorban dozu etkisi Şekil 3' te gösterilmektedir.



Şekil 3. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna doz etkisi
(C₀ : 10 mg/L, t : 60 dak, pH : 6,0, V:100 mL)

3.3. Karıştırma süresi etkisi

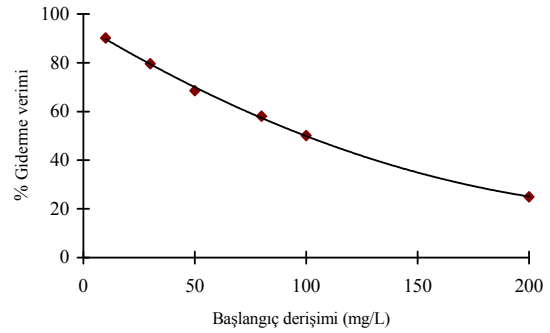
Adsorpsiyona karıştırma süresi etkisi Şekil 4' te gösterilmektedir. 15-90 dak. aralığında sürelerle yapılan adsorpsiyonda giderim verimlerine bakıldığında 45-60 dak. sürenin yeterli olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresi etkisi
(Adsorban dozu: 0,1 g/100 mL. çözelti, C₀ : 10 mg/L, pH : 6,0)

3.4. Başlangıç derişimi etkisi

Başlangıç derişimi etkisi için 10-200 mg/L derişim aralığında çözeltilerle çalışılmış ve sonuçlar Şekil 5. te gösterilmiştir. Cu(II) iyonu derişimi arttıkça adsorbanın veriminin düştüğü yani reçinenin doygunluğa eriştiği gözlenmektedir.



Şekil 5. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi
(Adsorban dozu: 0,1 g/100 mL. çözelti, t : 60 dak., pH : 6,0)

3.5. Adsorpsiyon izotermeleri

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denmektedir [23]. Adsorpsiyon, adsorblanan madde ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge durumu oluşuncaya kadar devam etmektedir [24]. Cu(II) iyonlarının TETA reçinesi ile adsorpsiyonu genel izoterm eğrisi Şekil 6' da gösterilmektedir.

Adsorpsiyon proseslerinde en yaygın olarak kullanılan izotermeler Langmuir ve Freundlich eşitlikleridir [24,25].

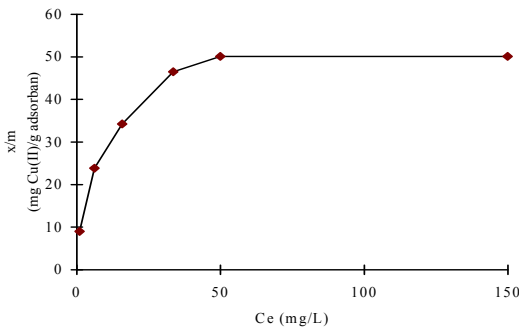
Langmuir izoterm eşitliği lineer hali

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot X_m} + \frac{1}{X_m} C_e \quad (1)$$

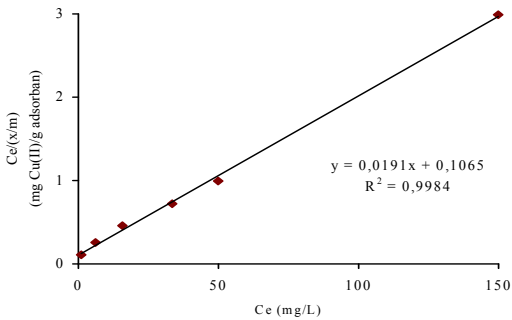
formülü ile gösterilmektedir [26].

Burada $q_e = x/m$: Denge halinde birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonu (mg/g), C_e : Denge halinde sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L), X_m : Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit, K : Adsorbe olan maddenin bağlanma enerjisi ile ilgili sabittir. Langmuir izoterm eşitliğinin tek tabaka adsorpsiyonu (kimyasal adsorpsiyon) açıkladığı literatürde not edilmiştir [27].

Deneysel verilerin Langmuir izoterm eşitliğine uygulama sonuçları Şekil 7' de gösterilmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi deneysel bulgular Langmuir izoterm eşitliğine ileri derecede uyum göstermektedir (Regresyon katsayısı, $R^2 = 0,998$).



Şekil 6. Cu(II) iyonlarının TETA reçinesi ile adsorpsiyonu genel izoterm eğrisi



Şekil 7. Langmuir izoterm eşitliği grafiği

Freundlich izoterm eşitliği lineer hali

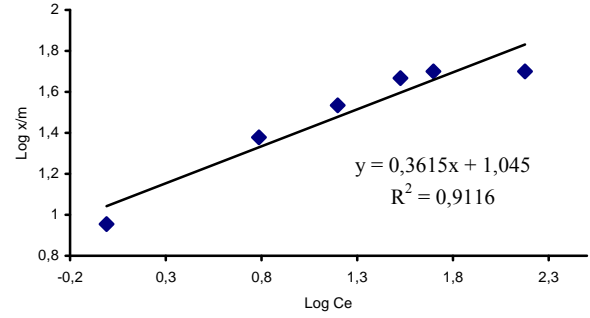
$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (2)$$

formülü ile gösterilmektedir [24].

Bu denklemde; $q_e = x/m$: Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg adsorbat/g adsorban), C_e : Denge sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L), K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (adsorban kapasitesini gösterir), n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti ($1/n$ heterojenlik faktörünü ifade eder, 0-1 arasında yer almaktadır, sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır) [28]. Freundlich

izotermi heterojen yüzeyleri (fiziksel adsorpsiyon) tanımlamak için geliştirilmiştir [29].

Deneysel verilerin Freundlich izoterm eşitliğine uygulama sonuçları Şekil 8' de gösterilmektedir. Verilerin uygulanmasında düşük regresyon katsayısı (0,91) eşitliğin bu adsorpsiyonu açıklayamadığını göstermektedir.



Şekil 7. Freundlich izoterm eşitliği grafiği

Deneysel sonuçlardan elde edilen izoterm sabitleri hesaplanarak Tablo 1' de gösterilmiştir.

Tablo 1. Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir sabitleri

| Freundlich sabitleri | | | Langmuir sabitleri | | |
|----------------------|-------|-------|--------------------------------|---------------------------|-------|
| K_F | n | R^2 | X_m ($mg \cdot g^{-1}$) | K ($L \cdot mg^{-1}$) | R^2 |
| 11,092 | 2,767 | 0.911 | 52,356 | 0,179 | 0.998 |

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada TETA'nın TDI ile reaksiyonu sonucu şelat oluşturan poliamin-poliüre reçinesi sentezlenmiş ve bu reçinenin Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden kesikli sistemle adsorpsiyonla giderimi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Sonuçta Cu(II) iyonu için pH:6,0 optimum pH olarak kabul edilmiştir. Benzer çalışmalarda da Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için uygun pH'nın 5,0-6,0 olduğu kabul edilmiştir [1,8,29]. Daha yüksek pH'larda verimin arttığı görülmekte ise de literatür araştırmaları bize bazı metal iyonlarının konsantrasyona bağlı olarak pH'nın artmasıyla hidroliz olmaya başladığını ve metallerin hidroksitler halinde çöktüğünü göstermektedir [17-22].

Adsorpsiyonun dengeye gelmesi için benzer çalışmalarda olduğu gibi [1,8] 45-60 dakikalık karıştırma süresinin uygun olduğu saptanmıştır.

Adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. 0,998 regresyon sayısı ile

Langmiur izotermine uygun olduğu görülmüştür. Literatür bilgilerine göre fonksiyonel gruplar içeren reçinelerle adsorpsiyon kemisorpsiyondur (tek tabakalı) ve bu adsorpsiyonu da Langmiur eşitliği açıklamaktadır [25]. Bu çalışmada Langmiur izoterm eşitliğinden hesaplanan X_m (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) = 52,356 mg/g olarak bulunmuştur. Poliakronitril (PAN) lifi ve etilendiamin (EDA) ile oluşturulan poli(akriloamidino etilen amin) (PAEA) şelat oluşturan polimeri ile $X_m=203,83$ mg/g olarak bu çalışmada bulunan değerden yüksek [12], Lewatit CNP-80 ticari reçinesinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 10,22 mg/g olarak düşük bulunmuştur [29]. Reçinelerin yapısına bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri farklılık göstermektedir.

Bu çalışmada sentezlenen reçine, kolay sentezlenebilen, iyi adsorplama kapasitesine, yüksek giderme verimine sahiptir ve atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde etkinlikle kullanılabilirdiği düşünülmektedir.

REFERANSLAR

1. YİĞİTOĞLU, M., ERSÖZ, M., COŞKUN, R., ŞANLI, O., ÜNAL, H.İ., Adsorption of Copper(II), Cobalt(II) and Iron(III) Ions from Aqueous Solutions on Poly (ethylene terephthalate) Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 1998; 68:1935-1939.
2. RAO, M.M., RAMESH, A., RAO, GPC, et al. Journal of Hazardous Materials 129 (1-3): 123-129, 2006.
3. TEKER M., IMAMOĞLU M. and SALTABAS O., 'Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon from Rice Hulls', Turk. J. Chem. 1999; 23 (2):185-191.
4. ARSLAN, M., TEMOÇİN, Z., YİĞİTOĞLU, M., "Removal of Cadmium(II) from Aqueous Solutions Using Sporopollenin" Fresenius Environmental Bulletin, PSP. 2004;13(7).
5. KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W-H., BABEL, S., Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals, Chemical Engineering Journal, 2006;118(1-2):83-98.
6. MURATHAN, A., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions in Fixed Beds by Using Horse Chestnut and Oak Valonia, Fresenius Environmental Bulletin, PSP. 2005; 14(4).
7. YU, L.J., SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., SHUKLA, A. and MARGRAVE, J.L., Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Mapple Sawdust, Journal of Hazardous Materials, 2003; B100:53-63.
8. KOJIMA, T., SOWA, T., KODAMA, S., SATO, M., SHIGETOMI, Y., YAMAMOTO, Y., Adsorption Behaviour and Separation of Copper(II) Ions on Cellulose Triacetate Polymer Containing α -Hydroxy Oxime Compounds, Analytica Chimica Acta, 1992; 264, 59.
9. LEZZI, A., COBIANCO, S., ROGGERO, A., Synthesis of Thiol Chelating Resins and Their Adsorption Properties Toward Heavy Metal Ions, Journal Polymer Science, Part A, 1994; 22, 1877.
10. LEZZI, A., COBIANCO, S., 'Chelating Resins Supporting Dithiocarbamate and Methylthiourea Groups in Adsorption of Heavy Metals Ions' Journal Applied Polymer Science, 1994; 54, 889.
11. LIAN, N., CHANG, X., ZHENG, H., HE, Q., JIANG, N., SI, H., Preconcentration of Trace Metals with Poly(Acryl-Benzoylamidrazone-Acryl-Benzoylhydrazine) Chelating Fiber, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2006; 24: 639-652.
12. SHIN, D.H., KO, Y.G., CHOI, S., KIM, W.N., Synthesis and Characteristics of Novel Chelate Fiber Containing Amine and Amidine Groups, Polym. Adv. Technol. 2004; 15:459-466.
13. NI, C., YI, C., FENG, Z., 'Studies and Syntheses and Adsorption Properties of Chelating Resin from Thiourea and Formaldehyde', Journal of Applied Polymer Science, 2001; 82: 3127-3132.
14. DEEPATANA, A., VALIX, M., Comparative Adsorption Isotherms and Modeling of Nickel and Cobalt Citrate Complexes onto Chelating Resins, ScienceDirect Desalination, 2008; 218:334-342.
15. CHEN, C-Y., LIN, M-S., HSU, K.R., Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a Chelating Resin Containing Aspartate Groups, Journal of Hazardous Materials, 2008; 152(3):986-993.
16. DINGMAN, Jr.J., SIGGIA, S., BARTON, C., HISCOCK, K.B., Concentration and Separation of Trace Metal Cations by Complexation on Polyamine-Polyurea Resins, Analytical Chemistry, 1972; 44(8)
17. KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W-H., BABEL, S., Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals, Chemical Engineering Journal, 2006;118(1-2):83-98.
18. TUNAY, O., KAPDAŞLI, N.I., Hydroxide Precipitation of Complexed Metals, Waters Research, 1994; 288(10): 2117-2124.

19. PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., HERRING, F.G., General Chemistry Principles and Modern Applications, 8th Ed., Prentice Hall, 2002.
20. CHARERNTANYARAK, L., Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation, Water Science and Technology, 1999; 39(10-11):135-138.
21. PAPADOPOULOS, A., FATTA, D., PARPERIS, K., MENTZIS, A., HARALAMBOUS, K.J., LOIZIDOU, M., Nickel Uptake from a Wastewater Stream Produced in a Metal Finishing Industry by Combination of Ion-exchange and Precipitation Methods, Separation and Purification Technology, 2004; 39(3):181-188.
22. SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, 7th Ed., 0-03-005938-0, 1996.
23. BERKEM, A.R., BAYKUT, S., 'Fizikokimya' sayfa: 787-816. İstanbul Üniversitesi Yayınları. Sayı: 2345. Fatih Yayınevi Matbaası 1977.
24. NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., McKAY, G., 'Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan' Chemosphere 2003; 52: 1021-1030.
25. ATKINS, P.W., 'Physical Chemistry' 6th Ed. Oxford University Press 1998.
26. AHALYA, N., KANAMADI, R.D., RAMACHANDRA, T.V., 'Biosorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by the Husk of Bengal Gram(Cicer Arientinum), Environmental Biotechnology, 2005; 8(3).
27. ALKAN, M., DEMİRBAŞ, Ö., DOĞAN, M., Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic dye onto Sepiolite, Science Direct, Microporous and Mesoporous Materials 2007; 101:388-396.
28. INGLEZAKIS, V.J., POULOPOULOS, S.G., 'Adsorption, Ion Exchange and Catalysis' Elsevier 1st Edition, 2006.
29. PEHLİVAN, E., ALTUN, T., Ion-exchange of Pb⁺², Cu⁺², Zn⁺², Cd⁺² and Ni⁺² ions from Aqueous Solution by Lewatit CNP 80, Journal of Hazardous Materials, 2007; 140:299-307.