

POLİAMİN-POLİÜRE REÇİNESİNİN SENTEZLENMESİ VE Cd(II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYONLA GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI

Fusun BOYSAN, Bülent ŞENGÖRÜR

SAÜ Müh.Fak. Çevre Müh. Böl.
e-mail: fboysan@sakarya.edu.tr

ÖZET

Sulu çözeltilerden Cd (II) iyonlarının adsorpsiyonla giderilmesinde kullanılan poliamin-poliüre reçinesi TDI (toluendiizosiyanat) ve TETA (trietilentetraamin) kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyona pH değişimi, adsorbanın dozu, karıştırma süresinin ve başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Adsorban pH 6,0' da, 0,5 g/100 mL reçine dozunda ve 60 dakika karıştırma süresinde Cd (II) iyonları için iyi sorpsiyon özelliği göstermiştir. Deney sonuçlarının Langmiur ve Freundlich denge eşitliklerine uygunluğunun araştırılması sonucunda kemisorpsiyonu açıklayan Langmuir denge eşitliğine 0,998 korelasyon katsayısıyla uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 7,305 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar sentezlenen reçinenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

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

SYNTHESIS OF POLYAMINE-POLYUREA RESIN AND USING FOR REMOVAL OF CADMIUM (II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

Polyamine-polyurea chelating resin was synthesized from TDI(toluendiizosiyanat) and TETA(Trietilentetraamin) and it was used in removal of cadmium (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. The adsorbent exhibited good sorption potential for Cd (II) ions in these conditions: 60 minutes of contact time in pH:6,0 with adsorbent dosage 0,5 g/100 mL. 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 7,305 mg/g was determined. The results of the experiments show that the resin has high adsorbing capacity for Cd(II) ions.

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

1. Giriş

Ağır metal iyonları yaşayan organizmalarda birikmeleri nedeniyle ekotoksik tehlike oluşturdukları için dikkat çekmektedirler. Kadmiyum iyonları suya, metal kaplaması, kadmiyum-nikel pilleri, fosfat içeren gübrelerden, madencilik, boyalar, stabilizatörler, alaşım endüstrisi ve atık çamurlardan karışabilmektedir. Kadmiyum "itai-itai" hastalığı, böbrek hasarı, amfizem, yüksek tansiyon ve testis

atrofisi gibi akut ve kronik hastalıklara sebep olabilmektedir. Bu nedenle kadmiyumun atık sulardan giderimi ayrı bir önem taşımaktadır [1,2].

Şelatlayıcı reçineler yaygın olarak ağır metal iyonlarını atıksudan adsorpsiyon ile uzaklaştırma ve geri kazanma için kullanılmaktadır. Bu reçineler üstün termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu kadar rejenerasyon yetenekleri de yüksektir [3]. Adsorpsiyon prosesinde şelatlayıcı reçineler dışında

doğal ve modifiye adsorbanlar da kullanılmaktadır. Adsorpsiyon dışında ağır metal gideriminde çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, elektrokimyasal yöntemler, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon ve iyon değiştirme gibi teknolojiler kullanılmaktadır [4-6]. Özellikle düşük konsantrasyonlarda ağır metallerin atıksulardan gideriminde iyon değiştirme ve adsorpsiyon en etkili yöntemlerdir [7-10].

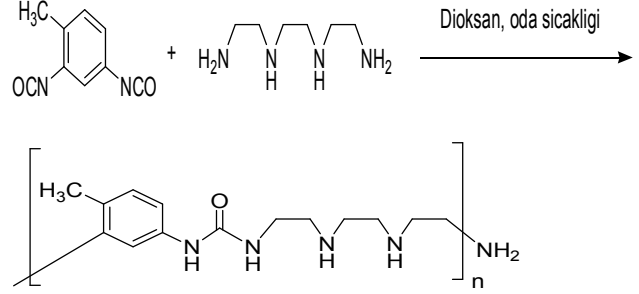
Şelatlayıcı polimerlerle sulu çözeltilerden metallerin adsorpsiyonunda adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar rol oynamaktadır. Fonksiyonel grubun donör atomu metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır [11-13]. Şelatlayıcı polimer materyallerle metal iyonu adsorpsiyonu üzerine son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bıçak ve arkadaşları çapraz bağlı Epoxy-amine reçinesi sentezlemişler ve bu reçine ile Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Fe (III) ve Cr (III) iyonlarının adsorplanma kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmalarında reçinenin yüksek şelatlama kabiliyetine sahip olduğunu belirtmişlerdir [14]. Reddy ve arkadaşları polistiren destekli farklı şelatlama yapan polimerler sentezlemişler ve bu reçine ile Pb (II), Hg (II), Cd (II) ve Cr (VI) iyonlarının adsorplanmasını incelemişlerdir [15]. Lian ve arkadaşları, poliakrilonitril liflerinden ve benzolhidrazinden, poli (akril-benzolamidrazon-akril-benzolhidrazin) şelatlayıcı lifleri basit ve hızlı sentezlemişlerdir [12]. 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 [16].

Bu çalışmada poliüre-poliamin reçinesi sentezlenmiş, Cd (II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna pH, adsorban 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 süzölmüş, dioksanın uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Önce havada, sonra 40 °C de etüvde kurutulmuştur [17]. Reaksiyon Şekil 1' de gösterilmiştir.



Kapalı formül: $N_5C_{14}H_{24}O$

Şekil 1. Poliamin -poliüre reçinesinin sentezi

2.2. Adsorpsiyon işlemi

TETA reçinesinin Cd (II) iyonlarını adsorplama 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. 0,5 g adsorban dozu alınarak 60 dak. 750 devir/dak. hızda Boeco marka MSH 300 model ısıtıcılı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Adsorban dozu etkisini incelemek için 10 mg/L'lik 100 mL çözeltiler 250 mL'lik erlenlere konulmuş, pH'ı 6,0 ya ayarlanmıştır, 0,3-1,5 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, 0,5 g adsorban eklenerek 15-90 dak. aralığında 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, 0,5 g reçine eklenerek 60 dak. 750 devir/dak. hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonunda çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzöntüdeki metal derişimi Shimadzu marka AA-6701F model alevli AAS de ölçölmüştür. Analizden önce çalışılan metallerin standart çözeltileri hazırlanmış ve bunlarla cihaz kalibre edilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrometresine ait çalışma aralıkları ; akım şiddeti : 5 mA, dalga boyu : 228,8 nm, slit aralığı : 0,5 nm, gaz akış hızı : 1,8 L.dak⁻¹ olarak belirlenmiştir.

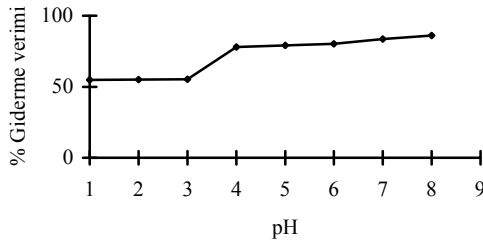
Deneysel çalışmalarda analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

3. Bulgular

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

3.1. pH değişimi etkisi

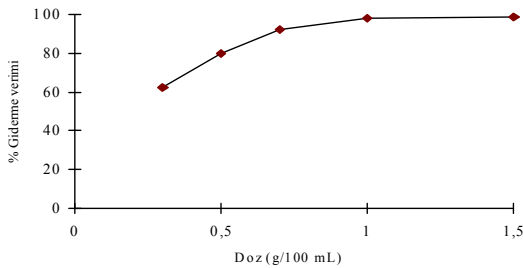
Adsorpsiyona pH değişimi etkisi incelenmesinde oda sıcaklığında 1-8 pH aralığında yapılan çalışmada pH 1-3 aralığında çok düşük giderme verimi elde edilirken, pH 4,0'den sonra verimde artış gözlenmeye başlanmıştır. Adsorpsiyon veriminin pH'ın artmasıyla arttığı gözlenmektedir. Metal iyonları konsantrasyona bağlı olarak pH'ın artmasıyla hidroliz olmaya başlamakta ve yüksek pH değerlerinde metallerin giderimine çökme de katkı sağlamaktadır [18-23]. Bundan dolayı pH 6,0 optimum pH olarak seçilmiştir. pH değişimi etkisi Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Cd (II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi
(Adsorban dozu: 0,5 g/100 mL. çözelti, C₀ : 10 mg/L, t : 60 dak)

3.2. Adsorban dozu etkisi

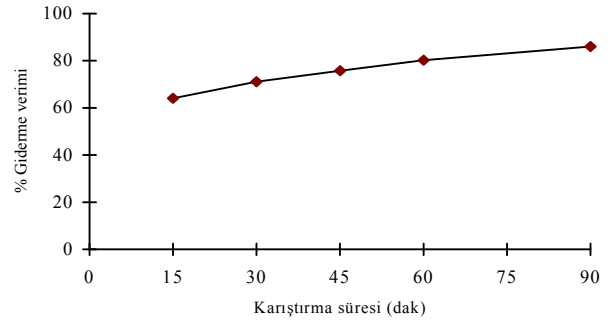
Cd (II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonuna reçine dozu etkisi incelenmesinde 0,3-1,5 g aralığında artan reçine dozuyla giderim veriminin de arttığı ancak 0,7 g'dan sonra verim artışının daha yavaş olduğu gözlenmektedir. Adsorban dozu etkisi Şekil 3'te gösterilmektedir.



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

3.3. Karıştırma süresinin etkisi

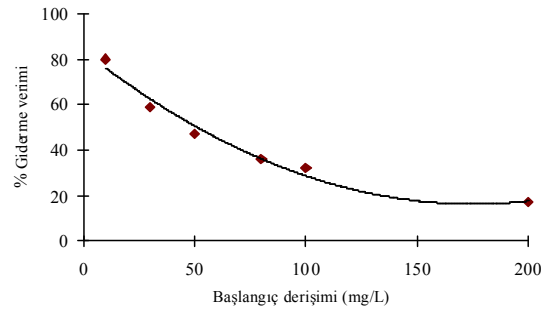
Adsorpsiyona karıştırma süresi etkisi Şekil 4'te gösterilmektedir. 15-90 dak. sürelerle yapılan adsorpsiyonda giderim verimlerine bakıldığında 60 dak. sürenin yeterli olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Cd(II) iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi
(Adsorban dozu: 0,5 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. Cd (II) iyonu derişimi arttıkça adsorbanın veriminin düştüğü yani reçinenin doygunluğa eriştiği gözlenmektedir.



Şekil 5. Cd(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi
(Adsorban dozu: 0,5 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 [24]. Adsorpsiyon, adsorblanan madde ile çözeltilde kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam etmektedir [25]. Cd (II) iyonlarının TETA reçinesi ile adsorpsiyonuna ait genel izoterm eğrisi Şekil 6'da gösterilmektedir.

Adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanılan izotermier Langmuir ve Freundlich eşitlikleridir [25,26].

Langmuir izoterm eşitliği lineer hali

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

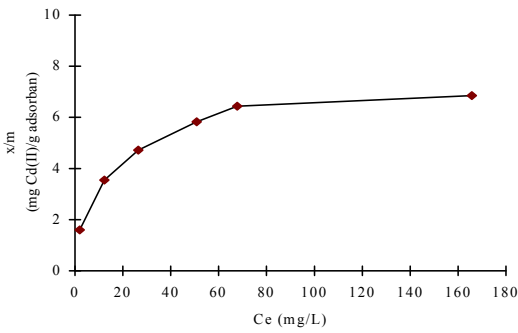
(1)

formülü ile gösterilmektedir [27].

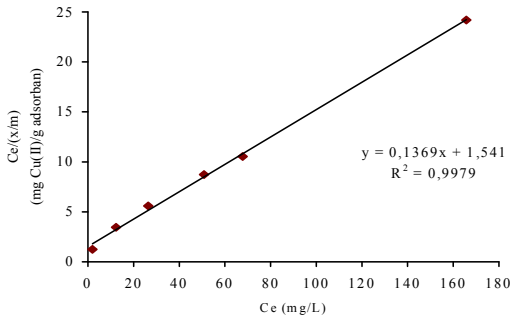
Burada q_e= x/m : Denge halinde birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonu (mg/g), C_e : Denge

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. Literatür bilgileri bize Langmuir izoterm eşitliğinin tek tabaka adsorpsiyonu (kimyasal adsorpsiyon) açıkladığını göstermektedir [28].

Deneyel verilerin Langmuir izoterm eşitliğine uygulama sonuçları Şekil 7'de gösterilmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi deneyel bulgular Langmuir izoterm eşitliğine uyum göstermektedir (Regrasyon katsayısı, $R^2=0,998$).



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



Şekil 7. Langmuir izoterm eşitliği grafiği

Freundlich izoterm eşitliği lineer hali

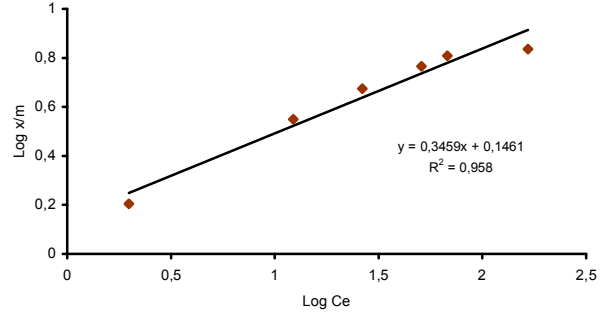
$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (2)$$

formülü ile gösterilmektedir [25].

Bu denklemde; $q_e=x/m$: Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg adsorbat/g adsorban), C_e : Dengeye 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) [29]. Freundlich izotermi heterojen

yüzeyleri (fiziksel adsorpsiyon) tanımlamak için geliştirilmiştir [30].

Deneyel verilerin Freundlich izoterm eşitliğine uygulama sonuçları Şekil 8'de gösterilmektedir. Düşük regrasyon katsayısı (0,958) deneylerden elde edilen sonuçların Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil 7. Freundlich izoterm eşitliği grafiği

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

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

Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
K_F	n	R^2	X_m (mg.g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	R^2
1,400	2,891	0,958	7,305	0,089	0,998

4. Tartışma

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

Sonuçta Cd (II) iyonu için pH 6,0 optimum pH olarak kabul edilmiştir. Benzer çalışmalarda da Cd (II) iyonu adsorpsiyonu için uygun pH'nın 5,0-6,0 değiştiği bildirilmiştir [1,30]. Daha yüksek pH'larda verimin arttığı görülmekte ise de literatür bilgileri bazı metal iyonlarının konsantrasyona bağlı olarak pH'nın artmasıyla hidroliz olmaya başladığını ve metallerin hidroksitler halinde çöktüğünü belirtmektedir [18-23].

Adsorpsiyonun dengeye gelmesi için benzer çalışmalarda olduğu gibi [9,31] 60 dakikalık karıştırma süresinin uygun olduğu saptanmıştır.

Adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. 0,998 regrasyon sayısı ile Langmuir izotermine uygun olduğu

görülmüştür. Literatür bilgilerine göre fonksiyonel gruplar içeren reçinelerle adsorpsiyon kemisorpsiyondur (tek tabakalı) ve bu adsorpsiyonu da Langmiur eşitliği açıklamaktadır [26]. Bu çalışmada Langmiur izoterm eşitliğinden hesaplanan X_m (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) = 7,305 mg/g olarak bulunmuştur. Çapraz bağlı poly(glycidyl methacrylate) ile bağlanmış sodyum aspartattan sentezlenmiş poly(glycidyl methacrylate-aspartik asit)(PASP) şelat oluşturan polimeri ile $X_m=143,88$ mg/g olarak bu çalışmada bulunan değerden yüksek[31], Lewatit CNP-80 ticari reçinesinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4,93 mg/g olarak bu çalışmadan düşük bulunmuştur [30]. Reçinelerin yapısına bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri farklılık göstermektedir.

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

5. References

- [1] RAO, M.M., RAMESH A., RAO, G.P.C., SESHIAH, K., 'Removal of Copper and Cadmium from the Aqueous Solutions by Activated Carbon derived from *Ceiba Pentandra* Hulls', Journal of Hazardous Materials B129 (2006) 123-129.
- [2] RAMOS, R.L., Water Sci. Technol. 35 (1997) 205.
- [3] ATIA, A.A., DONIA, A.M., YOUSIF, A.M., 'Synthesis of Amine and Thio Chelating Resins and Study of Their Interaction with Zinc (II), Cadmium (II) and Mercury (II) Ions in Their Aqueous Solutions', Reactive & Functional Polymers 56 (2003) 75-82.
- [4] TEKER, M., IMAMOGLU M. and SALTABAS O., 'Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon from Rice Hulls', Turk. J. Chem. 1999; 23 (2):185-191.
- [5] ARSLAN, M., TEMOÇİN, Z., YİĞİTOĞLU, M., "Removal of Cadmium(II) from Aqueous Solutions Using Sporopollenin" Fresenius Environmental Bulletin, PSP. 2004;13(7).
- [6] 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.
- [7] 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).
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] LEZZI, A., COBIANCO, S., 'Chelating Resins Supporting Dithiocarbamate and Methylthiourea Groups in Adsorption of Heavy Metals Ions' Journal Applied Polymer Science, 1994; 54, 889.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] BIÇAK, N., ATAY, T., KOZA, G., 'Removal of Transition metal cations and Their Counteranions by Crosslinked Epoxy-Amine Polymer' Journal of applied polymer Science, Vol. 68, 103-109 (1998)
- [15] REDDY, A.R., REDDY, K.H., 'Heavy Metal Ion Uptake Properties of Polystyrene-Supported Chelating Polymer Resins' Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), Vol. 115, No.3, June 2003, pp 155-160
- [16] 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.
- [17] 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)
- [18] 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.
- [19] TUNAY, O., KAPDAŞLI, N.I., Hydroxide Precipitation of Complexed Metals, Waters Research, 1994; 288(10): 2117-2124.

- [20] PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., HERRING, F.G., General Chemistry Principles and Modern Applications, 8th Ed., Prentice Hall, 2002.
- [21] CHARERNTANYARAK, L., Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation, Water Science and Technology, 1999; 39(10-11):135-138.
- [22] 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.
- [23] SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, 7th Ed., 0-03-005938-0, 1996.
- [24] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., 'Fizikokimya' sayfa: 787-816. İstanbul Üniversitesi Yayınları. Sayı: 2345. Fatih Yayınevi Matbaası 1977.
- [25] 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.
- [26] ATKINS, P.W., 'Physical Chemistry' 6th Ed. Oxford University Press 1998.
- [27] 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).
- [28] 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.
- [29] INGLEZAKIS, V.J., POULOPOULOS, S.G., 'Adsorption, Ion Exchange and Catalysis' Elsevier 1st Edition, 2006.
- [30] 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.
- [31] 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.