Modifiye Edilmiş Perlitle Ağır Metal Giderim Çalışmaları

Yrd. Doç. Dr. Asude Ateş[1], Müge Yılmaz[1,2]
[1]Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü, Sakarya
[2]STS Arıtma Sistemleri, Kocaeli

Özet

Bu çalışmada, atık sularda sıkça rastlanan ağır metallerin doğal maddeller ile adsoprsiyonları incelenmiştir. Otomotiv sanayii atık sularında sıkça rastlanan ağır metaller arasında Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} bileşikleri başta gelmektedir. Atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde adsorpsiyon ile çeşitli giderim yöntemleri dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon ile giderim metodu en ekonomik giderim yöntemlerinden biridir ve giderim yüzdesi olarak yüksek başarı oranları sağlamaktadır. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların, otomotiv sanayisine ait atık sular üzerinde yapılacak modelleme çalışmalarına ışık tutması beklenmektedir. Sonuç olarak tavsiye edilen atık sulardan ağır metal giderimi için doğal maddeler ile adsoprsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve daha başarılı olduğudur.

Anahtar kelimeler: Atık su, Adsorpsiyon, Ağır Metal, Perlit,

Removal Studies of Heavy Metal with Modified Perlite

Abstract

In this study, adsoprtion of the common heavy metals in the waste water with natural substances. Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} heavy metals are fermost which are common in waste waters of automotive industry. Several adsorption methods commonly used in the world for removing of heavy metals in waste waters. Adsorption method is one of the economic removing methods and has a great success rate. In the laboratory of the performed experimental studies, the automotive industry to belong to the waste waters will be held on the modeling light is expected. As a result, the recommended waste water of heavy metal removal with natural ingredients adsoprsiyon method compared to other methods, more economical and more successful it is.

Key words: Wastewater, Adsorption, Heavy Metals, Perlite

1.GİRİŞ

Tarih öncesi zamanlara kadar dayanan ağır metal kullanımı, günümüzde kültür sanattan endüstriyel kuruluşlara kadar pek çok alanda kullanılmaya yaygın olarak devam etmektedir. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin endüstrilerinde pek çok alanda kullanılan ağır metaller önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Ağır metallerin doğada uzun yıllar bozunmadan kalabilmeleri ve biyolojik olarak birikme özellikleri canlılar üzerinde ciddi oranda toksisite yaratmaktadır. Ağır metal giderimi bu nedenle büyük önem taşımaktadır.

Ağır metal kirliliği yüzey suları ve yer altı suları için en büyük kirleticilerdir. Atık sularda kirlilik oluşturan ağır metaller arasında sıkça rastlananlar Cd^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2} ağır metalleridir.[1-5] Ağır metal giderimi için kullanılan pek çok yöntem bulunmaktadır. Bu tip kirletici parametrelerin giderilmesinde kullanılan en önemli metot adsorpsiyon ile giderim yöntemidir. Adsorpsiyon yönteminin tercih edilmesindeki sebep ekonomik olarak uygunluğu ve yüksek giderim verimidir. [6-7]

Adsorpsiyon bir maddenin başka maddeleri yüzeyine bağlayarak tutması olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç çeşidi vardır. Fiziksel adsorpsiyonda taneciğin üzerine adsorbe olan moleküller fiziksel kuvvetlerle yüzeye bağlı olup birden fazla tabaka oluşturabilirler. Kimyasal adsorpsiyonda ise tanecik ile adsorbe olan molekül arasında kimyasal bağlar olmuştur. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakadır. Atık suda ki maddelerin adsorpsiyonu maddelerin adsorpsiyonu aşağıdaki reaksiyona göre olur;

Atık su+ Adsorban Madde → Arıtılmış Su + Kirlenen Adsorban Madde[8]

Adsorpsiyon yönteminde çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak alümina, silikajel, aktif karbon sayılabilir. Bununla birlikte son yıllarda adsorbant madde olarak doğal maddelerin kullanımı yaygın hale gelmiştir. [9]

Ağır metallerin insan sağlığı üzerinde yararlı ya da zararlı olmasını vücuda alınan miktar belirlemektedir. Bazı ağır metallerin vücutta bulunması yaşamsal faaliyetlerin sürdürülmesi için gerekli iken bazılarının az miktarda dahi alınması toksik etki yaratmaktadır. Örneğin bakır elementinin insan bedeninde saç, kemik, deri gibi dokularda, insanlarda ve hayvanlarda kan hücreleri reaksiyonları için yapı taşı niteliğinde olduğu bilinmektedir. [10-11]

Son zamanlarda adsoprsiyon ile giderim çalışmalarında artan bir oranla doğal maddelere yer verilmektedir. Doğal maddeler düşük maliyetler ve kolaylıkla modifiye edilebildikleri için tercih edilmektedirler. Bunun yanı sıra pek çok bölgede kolaylıkla bulunabilirler. [12-16]

Bu çalışmada endüstriyel kaynaklı atık sularda sık rastlanan Cu^{+2}, Zn^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin doğal malzemeler ile giderilmesi üzerine çalışma yapılmıştır.

Karaboyacı M. Kobalt ve kurşun metallerinin modifiye edilmiş doğal madde ile giderimi üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. [17-18]

Laura M. Plum ve arkadaşları çinko metalinin insan vücudundaki etkileri üzerine çalışmalar yapmışlar ve çinkonun yaralı ve zararlı etkilerinden bahsetmişlerdir.[19] A.S. Prasad ve arkadaşları çinkonun antioksidan özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada insan vücudunda meydana getirdiği zararlardan bahsetmişlerdir. Bunlar başlıca; büyüme bozukluğu, bağışıklık sisteminde gerileme ve bilişsel bozukluklar, kronik karaciğer ve böbrek hastalıklarıdır. [20]

2. Materyal Metot

2.1. Kullanılan Materyaller ve Maddeler

Deney sonuçları , atomik adsorpsiyon cihazı ile ölçülmüştür.

Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi deney sonuçlarını ölçmek için kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), elementlerin derişimlerini ölçen bir tekli element tekniğidir.

Bu çalışmada adsorbant olarak doğal maddeler kullanılmıştır. Perlit volkanik bir kayaç türüdür ve yapısı erimiş sodyum, potasyum, alüminyum silikat ve %3-5 oranında su olarak tanımlanabilir. Perlit genellikle kimyasal olarak inerttir ve pH'ı yaklaşık olarak 7 civarındadır. [21] Ülkemizde Manisa Gördes ve Çanakkale Bigadiç yörelerinden çıkartılmaktadır.

Kitosan; Kitinin deasatilasyonu ile elde edilen kitosan organik asit çözeltilerinde kolayca çözünebilir ve jel, boncuk ve film formlarında kolayca üretilebilir. Kitosanın moleküler ağırlığı ve asetilasyon derecesi fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen ana parametrelerdir. [22]

Perlitin kitosan kaplı formu ile sadece yüzey alanının genişletilmiş formunun adsorpsiyon başarısını görmek adına oksalik asit ile işlem görmüş perlit deneyleri de yapılmıştır.

Deneysel çalışmanın amacı perlitin modifiye edilmiş şekillerinin ağır metal giderimi üzerine etkisini tespit etmektir. Bu çalışmada gram değişimini görmek adına beş farklı gramajda çalışma yapılmıştır. Konsantrasyonun giderimdeki etkisini anlamak adına 20-200 ppm aralığında ve bununla birlikte karıştırma süresinin giderim verimi üzerine ne kadar etkilidir sorusuna yanıt vermek için 15-120 dakika aralığında deneyler tekrarlanmıştır.

Ağır metal giderimin de en önemli etken pH miktarıdır. Bu yüzden yapılan çalışmaların farklı ph'larda ki verimini bulmak için pH3-9 aralığında çalışılmıştır.

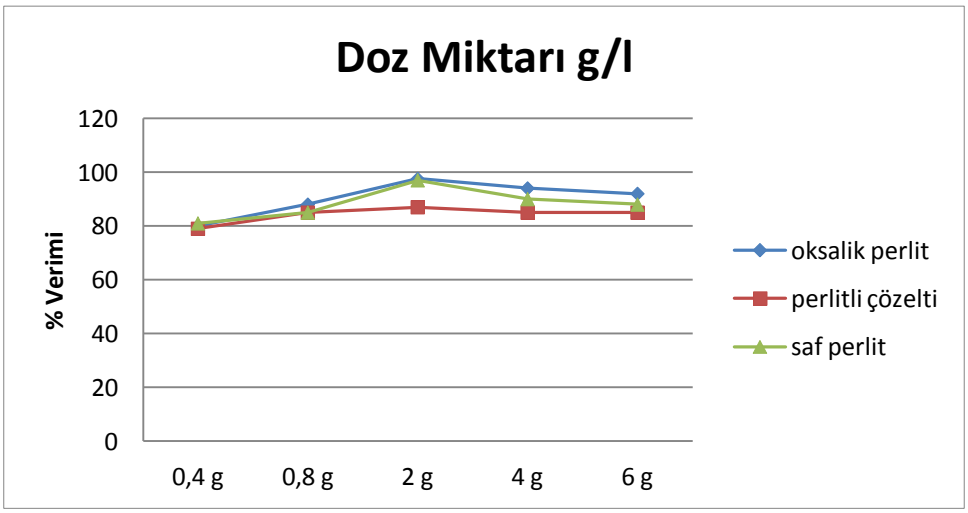
3. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan standart çözeltilerde; perlitin ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna nasıl etki ettiğini görmek üzere doz değişimleri, pH değişimleri, karıştırma süreleri, derişim değişimleri, sıcaklığın etkisi gibi faktörler incelenmiş ve en iyi verim veren sağlayan değerler kolon deneylerinde yararlanmak üzere belirlenmiştir.

3.1. Doz değişimi etkisinin incelenmesi

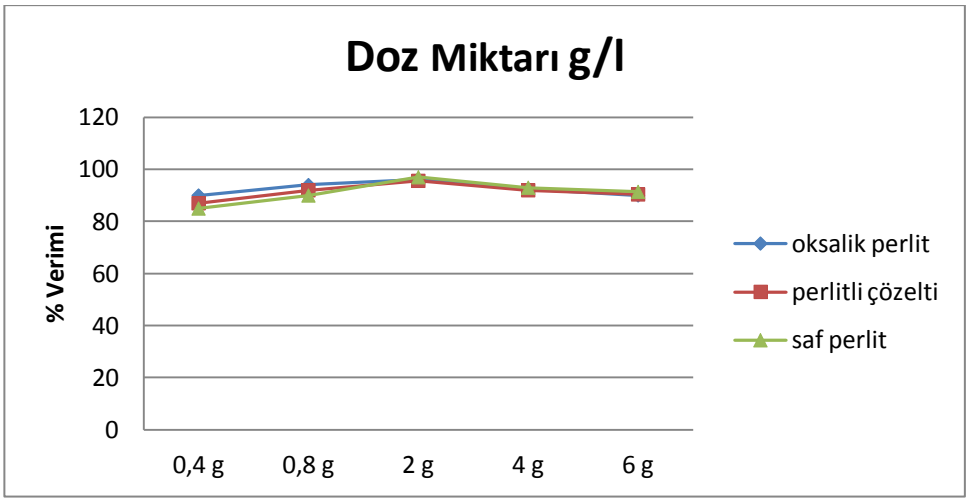
Seçilen ve otomotiv endüstrisi atık sularında problem oluşturan üç farklı ağır metalin farklı dozlarda kesikli deneyleri yapılmış, doz deneylerinde otomotiv atık suyunda genelde bulunma miktarı olarak derişim 100 mg/L olacak şekilde belirlenmiştir.

3.1.1. Bakır doz değişim sonuçları



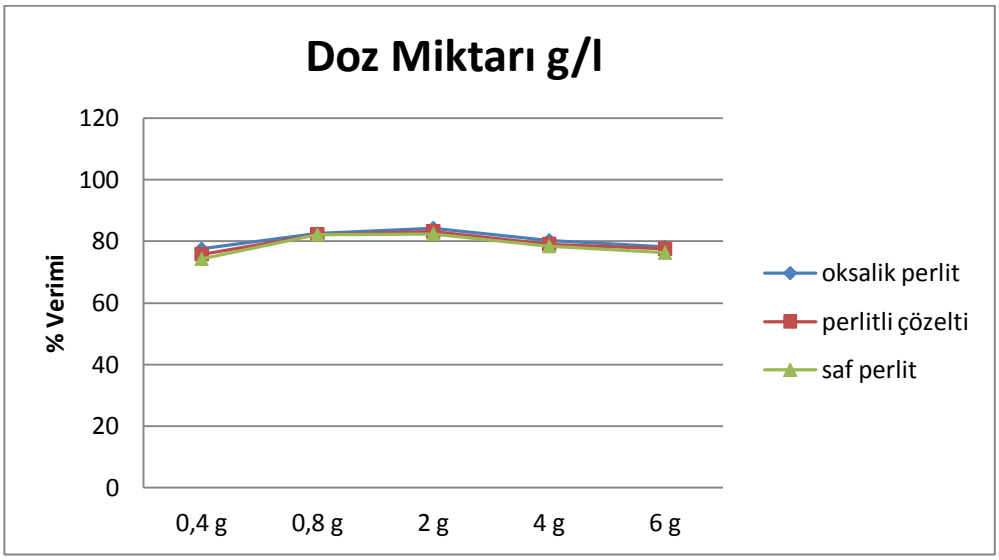
Şekil 3.1.1. Bakır sentetik numunelerinin beş farklı aktive edilen adsorbant dozuna göre verim grafiği

3.1.2. Kurşun doz değişim sonuçları



Şekil 3.1.2.Kurşun sentetik numunelerinin beş farklı aktive edilen adsorbant dozuna göre verim grafiği

3.1.3. Çinko doz değişim sonuçları



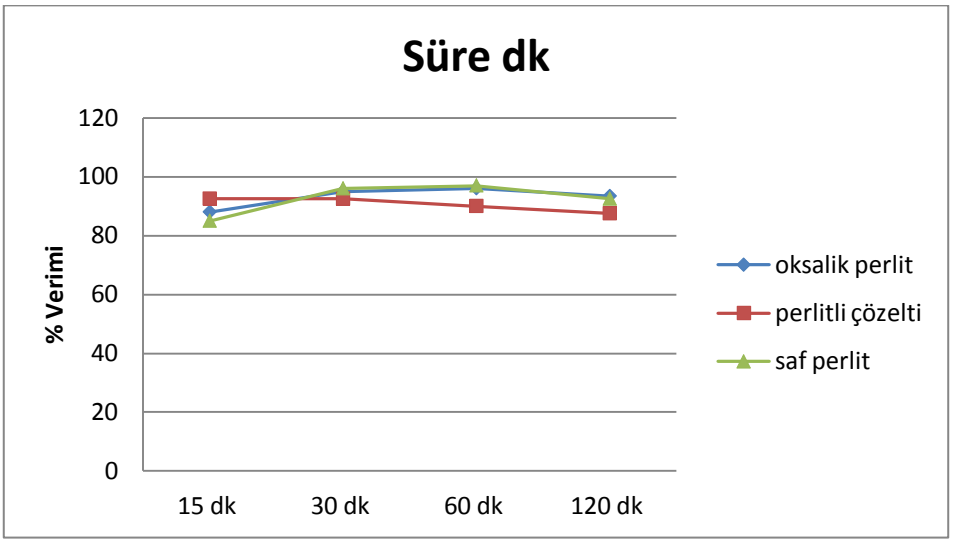
Şekil 3.1.3. Çinko sentetik numunelerinin beş farklı aktive edilen adsorbant dozuna göre verim grafiği

Grafiklere bağlı olarak doz miktarı açısından verimler incelendiğinde çinko, kurşun ve bakır numunelerinin en iyi verimi 2 gramda verdikleri gözlenmiştir. Tüm aktivasyon tipleri incelendiğinde en uygun aktivasyon tipinin A tipi (oksalik perlit) olduğu söylenebilir.

3.2. Karıştırma Süresinin Etkisinin İncelenmesi

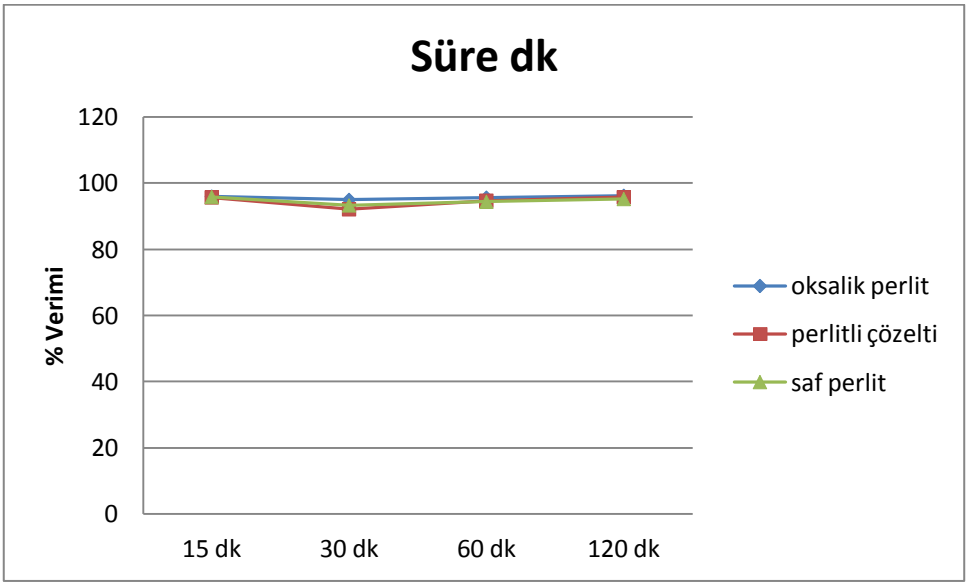
Karıştırma süresinin etkisinin incelenmesi için 15 dakikadan başlamak üzere 15- 120 dakika arasında farklı karıştırma süreleri göz önüne alınmış ve verimi nasıl etkilediği incelenmiştir.

3.2.1 Bakır için karıştırma süresinin etkisi



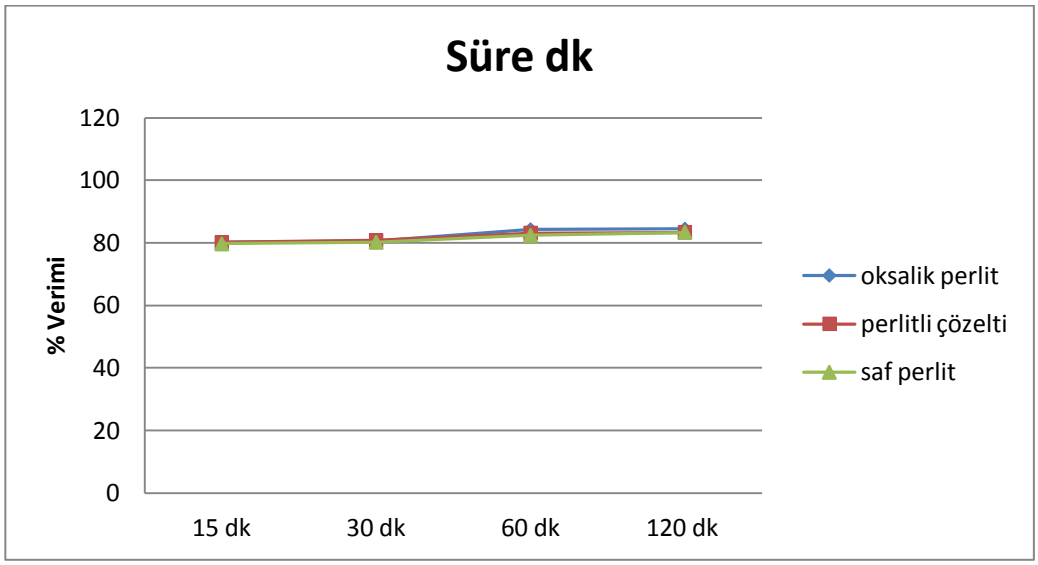
Şekil 3.2.1. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbanda göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

3.2.2 Kurşun için karıştırma süresinin etkisi



Şekil 3.2.2. Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbanda göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

3.2.3. Çinko için karıştırma süresinin etkisi



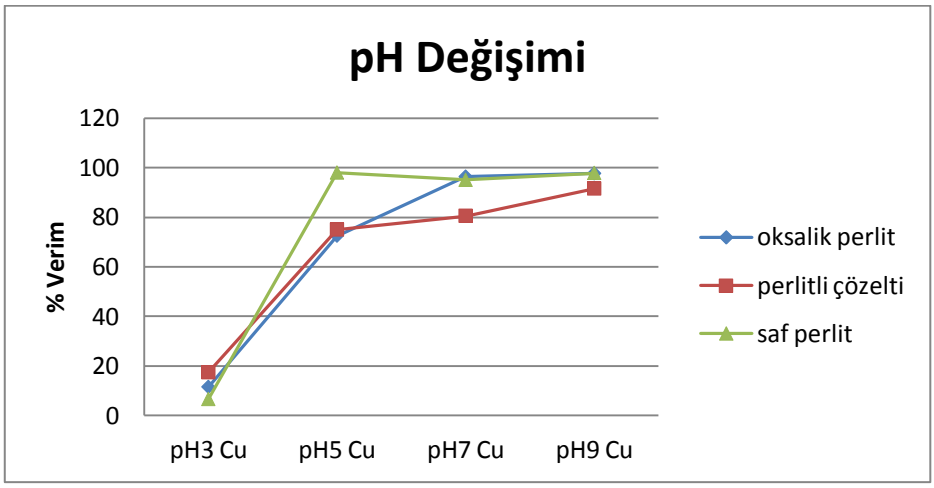
Şekil 3.2.3 Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbanda göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

Grafiklere bağlı olarak karıştırma süresi açısından verimler incelendiğinde çinko, kurşun ve bakır numunelerinin karıştırma süreleri için 60. dakikadan sonra olabilecek en iyi performansın yakalandığı uygulamanın en fazla süresi olan 120 dakikada ise verimin biraz daha arttığı görülmektedir. Tüm aktivasyon tipleri incelendiğinde en uygun aktivasyon tipinin A tipi (oksalik perlit) olduğu söylenebilir.

3.3. pH Etkisinin İncelenmesi

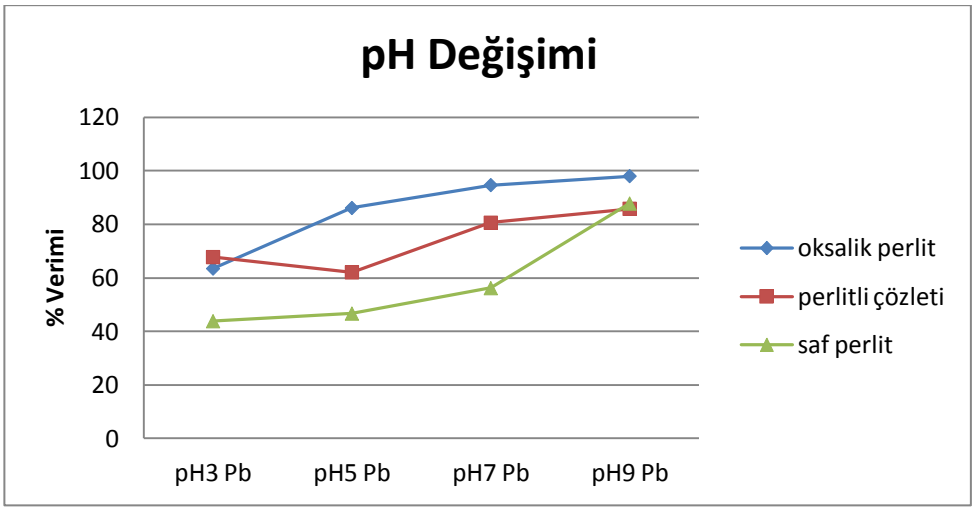
pH farkının etkisinin incelenmesi için pH değerleri 3-9 arasında çalışılmış ve verimi nasıl etkilediği incelenmiştir.

3.3.1 Bakır çözeltisinde pH etkisi



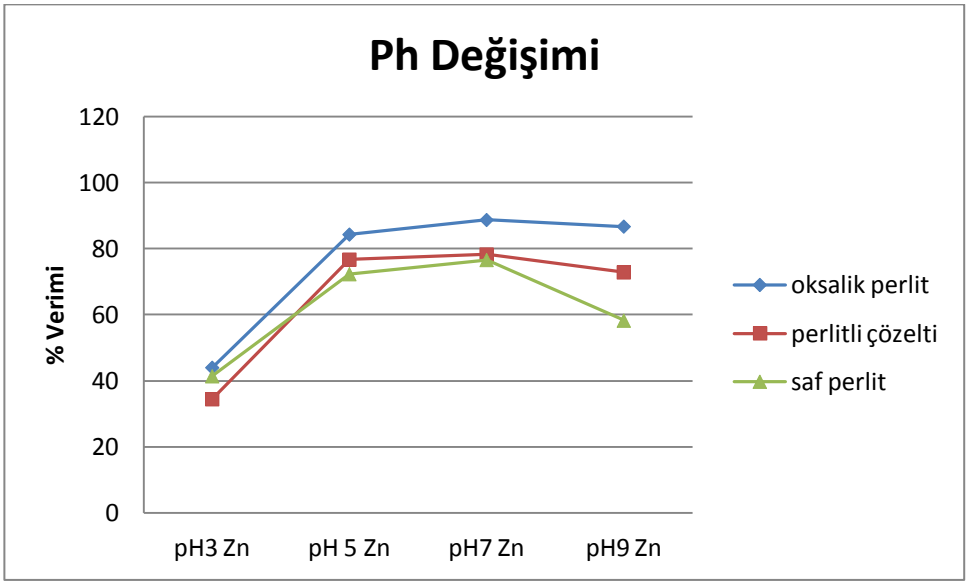
Şekil 3.3.1. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbanda göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

3.3.2 Kurşun çözeltisinde pH etkisi



Şekil 3.3.2 Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbanda göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

3.3.3 Çinko çözeltisinde pH etkisi



Şekil 3.3.3 Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbanda göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

Grafiklere bağlı olarak en yüksek verim veren pH aralığı 7-9 olduğu görülmektedir. En uygun aktivasyon tipine bakıldığında her üç formunda yakın verimler verdiği görülmektedir; fakat bir seçim yapıldığında en uygun seçeneğin A tipi aktivasyon olduğuna karar verilmiştir.

3.4. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine (Langmuir ve Freundlich) Uygulanması

Deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre şu formüllerle hesaplanmıştır.

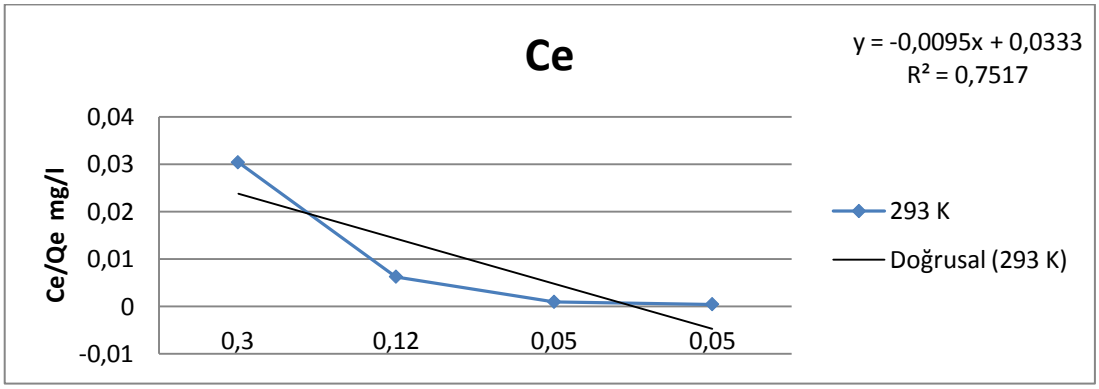
$$(Ce/Qe = 1 / K_L.Xm + Ce / Xm)$$

$$(\log Qe = \log k + n\log Ce)$$

3.4.1. Bakır iyonu adsorpsiyonunda Derişim sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Tablo 3.4.1. Bakır iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Qe 293 K	Ce / Qe 293 K
20	0,3	9,85	0,0304
50	0,12	19	0,0063
100	0,05	49,975	0,0010
200	0,05	99,975	0,0005

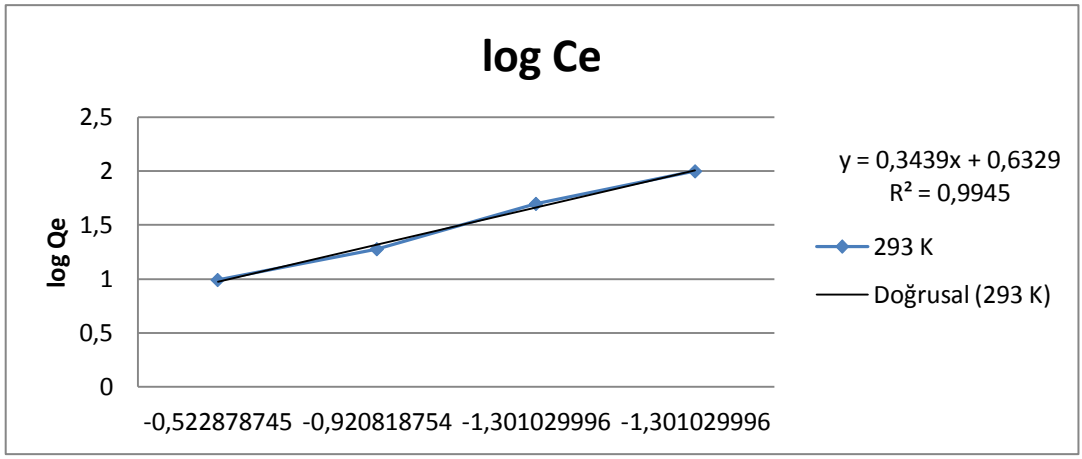


Şekil 3.4.1. Bakır iyonu için Langmuir izotermi grafiği

3.4.2. Bakır iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Tablo 3.4.2. Bakır iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Qe 293 K	Log Ce 293 K	Log Qe 293 K
20	0,3	9,85	-0,52288	0,993436
50	0,12	19	-0,92082	1,278754
100	0,05	49,975	-1,30103	1,698753
200	0,05	99,975	-1,30103	1,999891

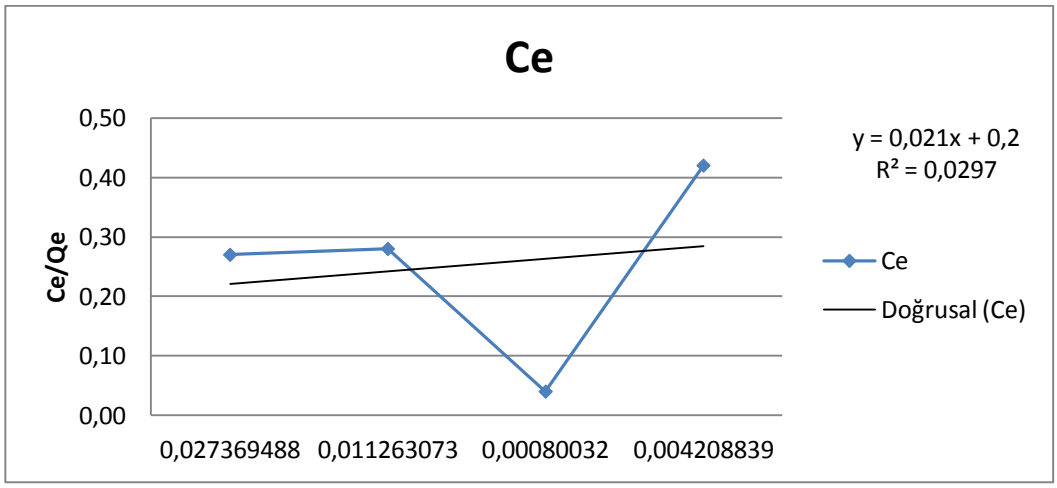


Şekil 3.4.2. Bakır iyonu için Freundlich izotermi grafiği

3.4.3. Kurşun iyonu adsorpsiyonunda Derişim sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Tablo 3.4.3. Kurşun iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Qe 293 K	Ce / Qe 293 K
20	0,27	9,865	0,02736949
50	0,28	24,86	0,01126307
100	0,04	49,98	0,00080032
200	0,42	99,79	0,00420884

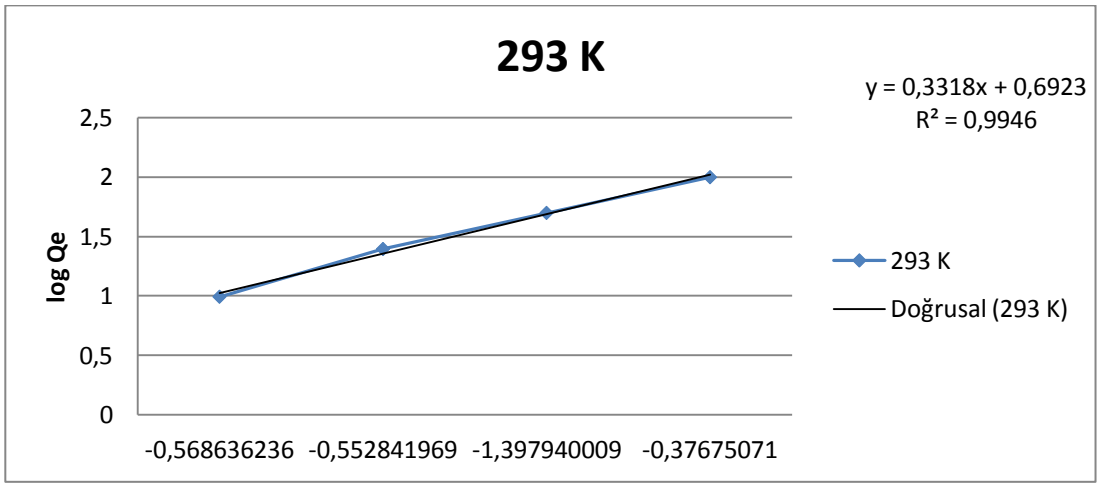


Şekil 3.4.3. Kurşun iyonu için Langmuir izotermi grafiği

3.4.4. Kurşun iyonu adsorpsiyonunda Derişim sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Tablo 3.4.4. Kurşun iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Qe 293 K	Log Ce 293 K	Log Qe 293 K
20	0,27	9,865	-0,56864	0,994097
50	0,28	24,86	-0,55284	1,395501
100	0,04	49,98	-1,39794	1,698796
200	0,42	99,79	-0,37675	1,999087

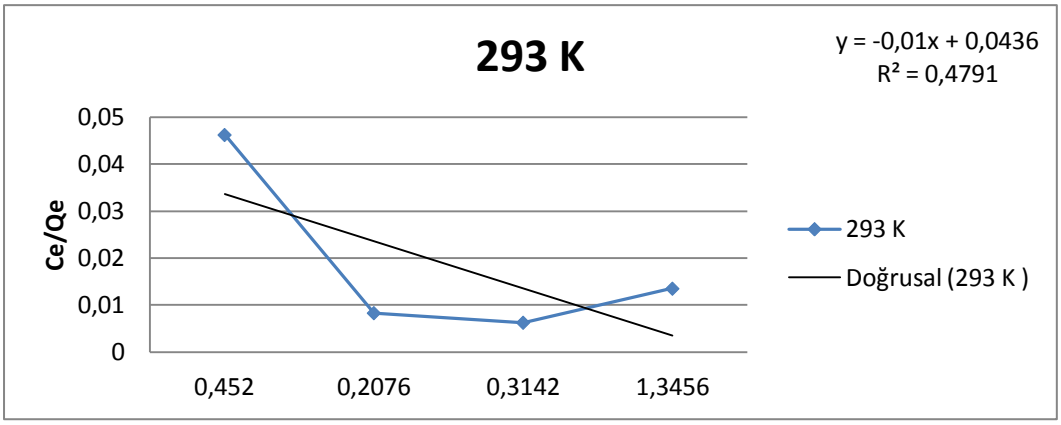


Şekil 3.4.4. Kurşun iyonu için Freundlich izotermi grafiği

3.4.5. Çinko iyonu adsorpsiyonunda Derişim sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Tablo 3.4.5. Çinko iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Qe 293 K	Ce / Qe 293 K
20	0,452	9,774	0,04624514
50	0,2076	24,8962	0,00833862
100	0,3142	49,8429	0,00630381
200	1,3456	99,3272	0,01354715

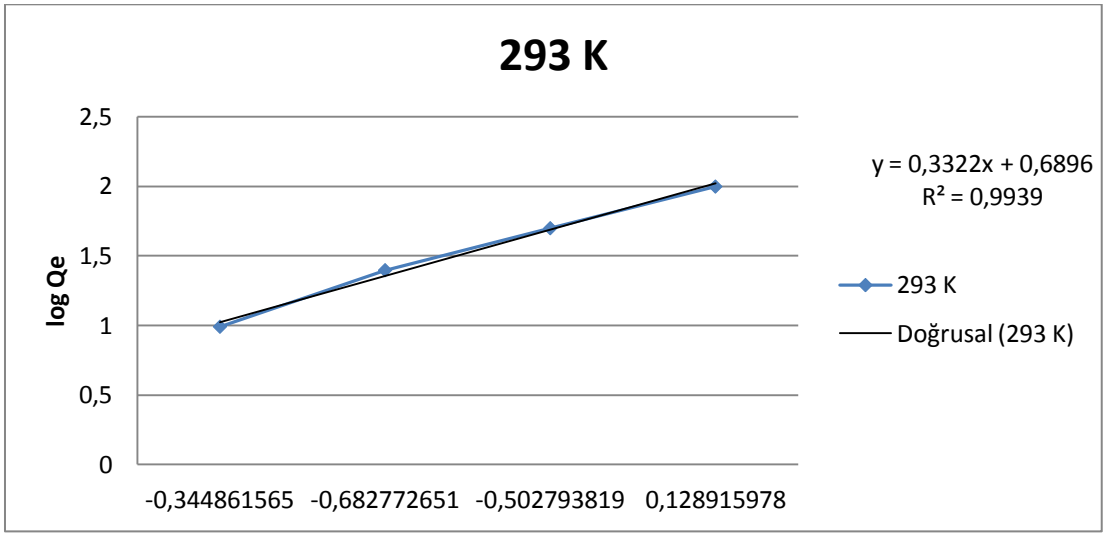


Şekil 3.4.5. Çinko iyonu için Langmuir izotermi grafiği

3.4.6. Çinko iyonu adsorpsiyonunda Derişim sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Tablo 3.4.6.Çinko iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Qe 293 K	Log Ce 293 K	Log Qe 293 K
20	0,452	9,774	-0,34486	0,990072
50	0,2076	24,8962	-0,68277	1,396133
100	0,3142	49,8429	-0,50279	1,697603
200	1,3456	99,3272	0,128916	1,997068



Şekil 3.4.6. Çinko iyonu için Freundlich izotermi grafiği

3.5 Freundlich Katsayılarının Hesaplanması

Tablo 3.5 Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları

Adsorbat		Bakır	Kurşun	Çinko
N	293 K	0,7300	0,7500	0,7263
K	293 K	-0,1060	0,1388	-0,1270
R	293 K	0,9971	0,9966	0,9960

Freundlich ile ilgili sabitler incelendiğinde k değeriyle ağır metallerle perlit arasında oluşan afiniteyle ilgili bir ilişki söz konusu olduğuna karar verilmiştir. Çünkü en çok adsorplanan metallerin sıralamasıyla, k değerlerinin seçicilik sıralaması benzerdir. Buna göre ilgi Cu >Pb > Zn sıralamasıyladır.

4. Sonuç ve Değerlendirmeler

Bu çalışmada Manisa Gördes perlitinin farklı aktivasyon formlarında sulu çözeltilerden Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasıyla giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonunda :

Kesikli çalışmada 0.4-6 g/L aralığında değişen üç farklı aktivasyon formundaki perlit doz miktarları için 15-120 dk zaman aralığında, değişen pH değerlerinde ve iki farklı sıcaklıkta elde edilen ağır metal giderme verimleri incelenmiştir. Neticede optimum adsorbant dozunun 2 g/ L olduğu tespit edilmiştir. Optimum pH değeri incelenen literatür çalışmalarının benzeri olarak 7-9 aralığında bulunmuştur. Karıştırma süresinin en uygun değeri olan 60 dk temas süresi olarak kolon deneyleri için kabul edilmiş uygun sıcaklığın 293 K, aktivasyon çalışmalarında en iyi verim veren perlit formunun, A tipi aktivasyon olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri kullanılmıştır. Perlit ile Cu^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2} gideriminin Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Langmuir izotermine sırasıyla her bir ağır metalin 0,7517, 0,0297 ve 0,4791 ‘lik regrasyon katsayısı ile uymadığı, Freundlich izotermine ise Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} metallerinin 0,99 ‘luk korelasyon katsayısı olduğu tespit edilmiştir. Freundlich için bulunan r katsayısında yakalanan 0.99 beklenen bir sonuçtur. Çünkü sıvı çözeltilerde adsorpsiyon mekanizması en fazla Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir. Literatür bilgileri de bunu onaylamaktadır.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, memleketimizde çok fazla miktarda olan ve maliyet açısından çok ekonomik olan Gördes Perliti’nin Cu, Pb, Zn ağır metalleri için iyi bir adsorbant olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar ağır metal kirliliğinin yaygın olarak görüldüğü otomotiv sektörü atık suları ile yapılacak kolon çalışmalarına uygulandığında olumlu sonuçlar alınacağına ışık tutmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzky, J. Namieśnik Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2})adsorption on clinoptilolite, Journal Of Colloid and İnterface Science 304 (2006) 21-28

[2] J.W. Moore, S. Ramamoorthy, Heavy Metals in Natural Waters, Springer-Verlag, New York, 1983.

[3] A.Kabata-Pendias, H. Pendias, Trace Elements in Soils and Plants, Lewis, Boca Raton, FL,1992.

[4] E. Álvarez- Ayuso, A. Garcia- Sanchez, X. Querol, Water Res. 37 (2003) 4855-4862

[5] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 570-576

[6] J. Geselbarcht, in:1996 Water Reuse Conference Proceedings, AWWA, 1996

[7] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.A. D.A Dean Adrian, Water Res.33 (11) (1999) 2469-2479

[8] Prod. Dr. Ahmet SAMSUNLU, Atık Suların Arıtılması, 162, İstanbul 2011.

[9] Ateş A., Otomotiv Endüstiri Atıksuyundaki Ağır Metallerin Klinoptilolit kullanılarak Adsorpsiyon Metoduyla Giderilmesinin Araştırılması, Sakarya Şubat 2006

[10] C. Bakar, A. Baba, Heavy Metals and Human Health: Environmental Health Problem From Twenty Centuries To Future Generation, 1. Tıbbi Çalıştayı, 30 Kasım- 1 Ekim 2009, Nevşehir, 162-185

[11] Dökmeci İ, Dökmeci AH, 2005. Toksikoloji Zehirlendirmede Tanı ve Tedavi, 4.Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri, 2005.

[12] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzky, J. Namieśnik Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2})adsorption on clinoptilolite, 2006

[13] G. Tsitsishvili, T. Andronikashvili, G. Kirov, L. Filizova, Naturel Zeolites, Elis Horwood, Chichester, 1992.

[14] J.M. Newsam,in: A.K. Cheetham, P. Day (Eds.), Solid State Chemistry Compounds, Oxford Univ. Press, New York, 1992.

[15] F.A. Mumpton, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999) 3463-3470.

[16] R. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Pres, San Diego, 1978.

[17] M. Karaboyacı, Modifiye Edilmiş Lignoselülozzikler İle Ağır Metal Adsorpsiyonu, Isparta 2010

[18] Tchobanoglous, G., Burton F., L., 1991. Wastewater Engineering Treatment-Disposal - Reuse. Third Edition, McGraw-Hill Inc., New York, USA.

[19] Laura M. Plum, Lothar Rink and Hajo Haase, The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health, Int. J. Environ. Res. Public Health 2010, 7, 1342-1365;doi:10.3390/ijerph7041342

[20] A.S. Prasad,B. Bao, F.W.J Beck, O. Kucuk, F.H. Sarkar, Antıoxidant Effect Of Zinc İn Humans, Free Radical Biology & Medicine, Vol. 37, No. 8, pp. 1182–1190, 2004

[201 S. Hasan, T.K.Ghosh, D.S.Viswanath, V.M.Boddu, Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity, Journal Hazardous Materials,2007, 826-837

[22] S. Hasan, T.K.Ghosh, D.S.Viswanath, V.M.Boddu, Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity, Journal Hazardous Materials,2007, 826-837