

ORIGINAL ARTICLE

Polysulfone에 추출제 Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)와 tri-butyl-phosphate(TBP)를 고정화한 고체상 추출제의 제조와 Cu(II)의 제거 특성

감상규 · 전진우¹⁾ · 이민규¹⁾*

제주대학교 환경공학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과

Preparation of Solid-Phase Extractant by Immobilizing Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid (D2EHPA) and Tri-butyl-phosphate (TBP) in Polysulfone and Removal Characteristics of Cu(II)

Sang-Kyu Kam, Jin-Woo Jeon¹⁾, Min-Gyu Lee¹⁾*

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

¹⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

The solid-phase extractant PS-D2EHPA/TBP was prepared by immobilizing two extractants D2EHPA and TBP in polysulfone (PS). The prepared PS-D2EHPA/TBP was characterized by using fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The removal of Cu(II) from aqueous solution was investigated in batch system. The experiment data were obeyed the pseudo-second-order kinetic model. Equilibrium data were well fitted by Langmuir model and the removal capacity of Cu(II) by solid extractant PS-D2EHPA/TBP obtained from Langmuir model was 3.11 mg/g at 288 K. The removal capacity of Cu(II) was increased according to increasing pH from 2 to 6, but the removal capacity was decreased below pH 3 remarkably.

Key words : Copper, Solid-phase extractant, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), Tri-butyl-phosphate (TBP), Immobilization, Polysulfone (PS)

1. 서론

산업폐수에서 배출되는 폐수 중에는 유해 중금속을 함유하고 있어 적절한 처리없이 배출될 경우 소량이 존재하더라도 생태계의 먹이사슬에 의한 농축효과로 인해 생물체에 커다란 피해를 끼칠 수 있다(Volesky 등, 1993). 특히, 구리는 일부 고등식물 및 미생물에 대해 유

독한 금속이며, 포유동물에 대해서도 비소 및 수은과 더불어 가장 높은 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다 (Lee 등, 2002).

일반적으로 중금속 물질을 제거하는 방법으로 침전법 (Kurbatova 등, 2007), 이온교환법(Dietz 등, 2001), 용매추출법(Kocherginsky 등, 2002) 및 흡착(Chegrouche 등, 2009) 등이 사용되고 있다. 그러나 침전법의 경우 대

Received 6 August, 2014; Revised 2 September, 2014;

Accepted 2 September, 2014

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

량의 슬러지가 발생하여 해저에 퇴적될 경우 2차 환경오염을 유발한다는 단점이 있으며, 이온교환법의 경우는 제거 효율은 뛰어나지만 가격이 비싸고 재사용이 어렵다는 단점을 가지고 있다(Ma 등, 2011). 용매추출법은 제거 효율이 높고 제거속도가 빠르다는 장점이 있어 많이 사용되고 있다. Nejad와 Kazemeini(2012)는 추출제 trioctylphosphine oxide(TOPO)를 이용하여 백금 이온을 제거하는 연구를 수행하였으며, 백금의 제거능이 0.78 mg/g라고 하였다. Kidani와 Imura(2010)는 추출제 thenoyltrifluoroacetone(TTA)를 이용하여 구리 이온을 제거하는 연구에서 제거능이 0.6 mg/g이라고 하였으며, Pereira 등(2007)은 추출제 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid(D2EHPA)를 이용하여 아연 이온을 제거하는 연구에서 제거능이 2 mg/g라고 하였다. 이와 같이 액-액 추출법에 의한 수중의 중금속 제거 연구에서 다양한 추출제들이 사용되고 있다. 그러나 용매추출법은 다량의 유기용매가 필요하며, 사용된 유기용매가 유출될 경우 악취 및 화재와 같은 환경오염의 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(Kobayashi 등 2009).

최근에는 고분자 물질을 이용하여 추출제를 캡슐화하거나 고정화하여 금속이온을 제거하는 연구가 많이 되고 있으며, 추출제를 고분자물질에 고정화하여 사용하는 경우에는 고분자 물질에 의해서 외부와 내부를 격리시켜 추출제의 유출을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 캡슐 외부와 내부에 많은 기공이 형성되어 물의 유통이 원활해져 추출에 용이해진다(Wakui 등, 1998). 그리하여 최근 많은 연구자들에 의해 gelatin(Feklistov 등, 2004), polyethersulfone(Yadav 등, 2013), polysulfone(Yang 등, 2004) 등과 같은 다양한 고분자물질을 사용하여 추출제를 고정화시키는 연구가 되고 있다. 본 연구자들은 선행연구(Kam 등, 2014b)에서 polyvinyl chloride(PVC)를 사용하여 추출제 D2EHPA를 고정화하여 Cu(II)를 제거하는 연구를 하였으며, 또한 Yang 등(2004)과는 달리 polysulfone(PS)을 사용하여 D2EHPA를 고정화시켜 제조한 PS-D2EHPA 비드를 이용하여 수중의 Cu(II)와 Pb(II)을 효과적으로 제거할 수 있었다(Kam 등, 2014a). 한편 Vahidi 등(2009)은 용매추출법에 의해 금속이온을 제거하는 연구에서 추출제 D2EHPA를 단일로만 사용하는 경우보다 D2EHPA에 tri-n-butyl phosphate

(TBP)를 첨가한 경우에 추출제간의 시너지효과에 의해서 수용액상의 금속 제거효율을 향상되었다고 보고하였으며, Haghshenas 등(2009)은 D2EHPA에 TBP를 첨가하여 사용함으로써 Cd(II), Mn(II), Cu(II), Co(II) 및 Ni(II)의 제거 효율이 D2EHPA를 단독으로 사용하는 경우보다 향상시킬 수 있다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 2가지 추출제 D2EHPA와 TBP를 PS에 고정화하여 고상 추출제 PS-D2EHPA/TBP를 제조하고, SEM, FTIR 및 TGA를 이용하여 제조한 고상 추출제의 특성 분석을 하였다. 제조한 고상 추출제에 의한 Cu(II)의 제거 특성을 알아보기 위하여 회분식 실험을 수행하여 얻어진 실험결과를 유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식에 적용하고, Langmuir 등온식에 적용하여 검토하였으며, pH 변화에 따른 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

PS는 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였으며, 추출제로는 D2EHPA(DP-8R, IS Chem. Co)와 tributyl-phosphate (TBP, Junsei, GR)를 사용하였다. 용매로는 1-Methyl-2-pyrrolidone(NMP, Samchun, EP)를 사용하였다. 실험에 사용한 구리 이온 용액은 CuSO₄·5H₂O(Junsei, EP)을 사용하여 1000 mg/L stock solution을 제조한 후 이를 희석하여 사용하였다.

2.2. 고체상 추출제의 제조

용매 NMP 10 mL에 PS 1.5 g을 넣은 후 완전히 용해시킨 다음에 PS 용액에 D2EHPA와 TBP를 각각 0.5 mL 씩 넣고 1 hr 동안 혼합하였다. PS 용액과 D2EHPA와 TBP가 혼합된 용액을 실린지를 이용하여 증류수에 한방울씩 떨어뜨려 24 hr 동안 경화시켰으며, 이를 증류수로 수차례 세척하여 고체상 추출제 PS-D2EHPA/TBP를 제조하였다. FT-IR spectrometer(Bruker, Vertex 70)를 사용하여 FT-IR spectra를 분석하였으며, scanning electron microscopy(SEM, XL20, Philips)을 이용하여 표면특성을 관찰하였다.

2.3. 실험 방법

Cu(II)의 제거 실험은 회분식으로 진행하였다. 500 ml 삼각플라스크에 일정 농도의 Cu(II)용액 100 ml에

고상 추출제 PS-D2EHPA/TBP를 5 g 넣은 다음에 수평 진탕기(Johnsam, Js-Fs-2500)를 사용하여 120 rpm에서 교반하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 원심 분리기(Eppendorf, Centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5분간 원심 분리한 후 상등액을 분석에 사용하였다. Cu(II)의 농도는 원자흡광광도계(Shimadzu, AA-7000)를 사용하여 분석하였다. 용액의 pH는 0.1 M NaOH와 0.1 M HCl를 사용하여 조절하였으며, pH meter(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다.

고상 추출제 PS-D2EHPA/TBP의 Cu(II) 제거능 q_t (mg/g)는 다음과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (1)$$

여기서 C_0 는 Cu(II)의 초기농도(mg/L), C_t 는 시간 t에서 Cu(II)의 농도(mg/L), V는 Cu(II)의 용액의 부피 (mL), 그리고 W는 사용한 PS-D2EHPA/TBP의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고체상 추출제의 특성 분석

Fig. 1은 고상 추출제 PS-D2EHPA/TBP의 외형과 절단면을 SEM 촬영하여 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 보이는 바와 같이 제조한 PS-D2EHPA/TBP의 형태는 직경이 약 3 mm인 구형 비드로 형성되었다. Fig. 1(b)는 PS-D2EHPA/TBP 비드의 절단면을 나타낸 것으로 중

양에 직경이 약 1 mm의 공간이 존재하였으며, 캡슐 바깥부분에는 크고 작은 기공들이 생성되어 용액의 유통이 원활하게 이루어 질수 있는 다공성 구조가 형성된 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 D2EHPA, TBP, PS 및 PS-D2EHPA/TBP의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 PS의 FT-IR 분석결과 결과이며, Fig. 2(b)는 D2EHPA의 FT-IR 분석결과로 1,015 cm^{-1} 에서 P-O-C stretching기가 관찰되었으며, 그리고 1,223.45 cm^{-1} 에서 P=O 기가 관찰되었다(Cortina 등, 1995). Fig. 2(c)는 TBP의 FT-IR 분석 결과로 1,015 cm^{-1} 에서 P-O-C stretching기 그리고 1,223.45 cm^{-1} 에서 P=O 기가 관찰되었는데, 이는 TBP가 D2EHPA와 같은 유기인계화합물이므로 Fig. 2(b)와 유사한 피크형태를 띠는 것을 알 수 있었다. Fig. 2(d)는 PS-D2EHPA/TBP의 FT-IR 분석결과로 Fig. 2(a)의 PS에서 볼 수 없었던 TBP와 D2EHPA의 작용기인 P-O-C stretching기가 1,015 cm^{-1} 에서 그리고 P=O 기가 1,223.45 cm^{-1} 에서 관찰되므로 PS에 D2EHPA와 TBP가 잘 고정화되어 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 TGA 분석결과를 나타낸 것으로 PS, D2EHPA, TBP 그리고 PS-D2EHPA/TBP의 열적 분해 거동을 보여준다. PS의 곡선은 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해가 일어났다. D2EHPA의 곡선은 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해가 시작되어 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 급격한 무게변화를 보이고 있으며, TBP의 경우에는 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 거의 완전히 분해가 이루어졌다. PS-D2EHPA/TBP의 곡선은 100와 450 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 분해 과정이 일어나고 있으며, 100~300 $^{\circ}\text{C}$ 와 400~450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 구분되는 무게 손실이 확인되었다. 100~350 $^{\circ}\text{C}$

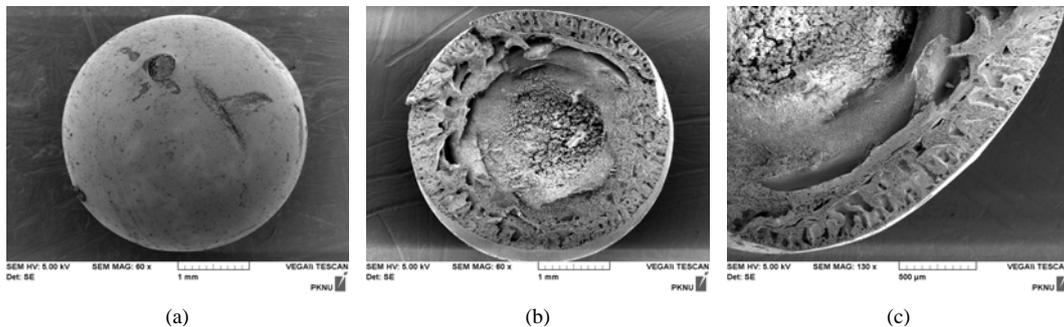


Fig. 1. SEM images of (a) PS-D2EHPA/TBP($\times 70$) and the cross section of (b) PS-D2EHPA/TBP($\times 70$) and (c) PS-D2EHPA/TBP($\times 130$).

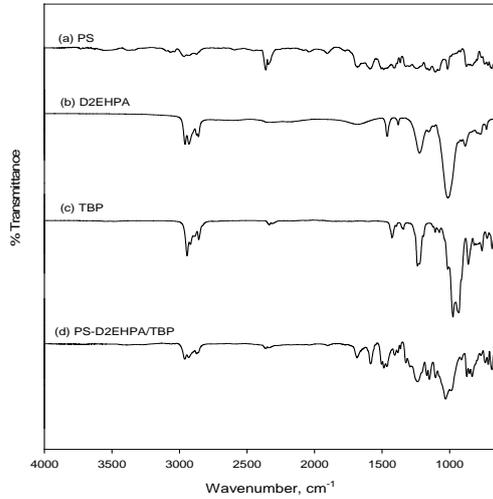


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) PS, (b) D2EHPA, (c) TBP, and (d) PS-D2EHPA.

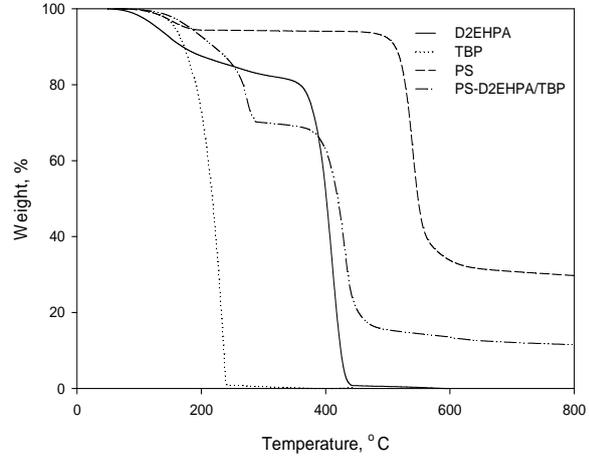


Fig. 3. Thermograms of PS, D2EHPA, TBP and PS-D2EHPA/TBP.

사이의 첫 번째 무게 손실(약 35%)은 PS-D2EHPA에 고정된 TBP와 PS의 분해 때문으로 생각되며, 400~450 °C 사이의 무게변화는 PS-D2EHPA/TBP 내의 D2EHPA와 PS의 열적 분해 때문으로써 이는 추출제 D2EHPA와 TBP가 PS에 잘 고정되었다는 것을 말해준다.

3.2. 시간에 따른 제거량 변화

Fig. 4는 Cu(II) 용액의 초기 농도를 10-150 mg/L로 달리하여 운전한 경우에 제거제에 의한 Cu(II)의 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu(II)의

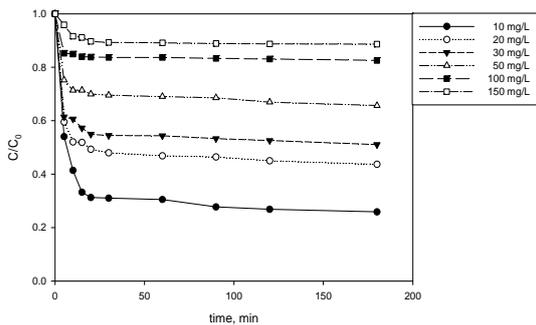


Fig. 4. Effect of contact time and initial concentration on the removal of Cu(II) by PS-D2EHPA/TBP (PS-D2EHPA/TBP = 5 g/0.1 L, agitation speed = 120 rpm, temperature = 288 K).

제거 속도는 초기 20 min 동안에는 매우 빠르게 진행되며, 180 min에서는 평형에 도달하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 운전 초기에는 PS-D2EHPA/TBP 비드에 활성점이 많이 존재하기 때문에 Cu(II)의 제거 속도가 빠르지만 시간이 지남에 따라 점차적으로 활성점이 감소하기 때문으로 생각된다(Wan과 Hanafiah, 2008).

3.3. 제거 속도

고상 추출제인 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Cu(II)의 제거 속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 검토하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Lee 등, 2012).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min), q_e 는 평형 제거량(mg/g), q_t 는 시간 t 에서의 제거량(mg/g)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다(Lee 등, 2012).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

여기서 k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg min)이다.

Table 1. Kinetic data calculated for the removal of Cu(II) by PS-D2EHPA/TBP

Concentration (mg/L)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
10	0.23	0.0277	0.7687	0.81	0.2652	0.9996
20	0.34	0.0218	0.7057	1.27	0.1846	0.9994
30	0.42	0.0195	0.6269	1.77	0.1159	0.9993
50	0.53	0.0174	0.6511	1.84	0.0880	0.9981
100	0.36	0.0176	0.5247	1.93	0.0744	0.9994
200	0.75	0.0345	0.8548	1.91	0.0490	0.9986

Table 1은 실험을 통해 얻어진 Fig. 2의 결과를 식 (2)와 식 (3)에 의거하여 $\ln(q_e - q_t)$ 와 t 및 t/q_t 와 t 를 도시한 그림으로부터 구한 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식의 파라미터 값들을 나타낸 것이다. Table 1에서 보듯이 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Cu(II)의 제거속도는 유사 2차 속도식에 만족하는 결과($r^2 = 0.9953 \sim 0.9985$)를 보였다.

3.4. 등온식

고상 추출제인 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Cu(II)의 평형실험 결과를 Langmuir 등온식, Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

여기서 q_m 은 최대 제거량(mg/g), k_L 은 Langmuir 상수(L/mg), C_e 는 평형 농도(mg/L), q_e 는 평형 제거량(mg/g)이다.

Freundlich 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

여기서 k_F 와 $1/n$ 은 Freundlich 상수이다.

Fig. 5는 평형 실험으로부터 얻은 자료를 식 (4)와 (5)에 적용한 결과를 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 3에서 r^2 값을 비교해보면 본 연구에서 수행한 농도범위 내에서는 PS-

D2EHPA/TBP 비드에 의한 Cu(II)의 제거는 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식에 잘 만족하였다. Langmuir 등온식부터 얻어진 최대 제거량은 3.11 mg/g이었으며, 이 결과를 선행연구(Kam 등, 2014a)에서 polysulfone(PS)에 1개의 추출제 D2EHPA를 고정화시켜 제조한 PS-D2EHPA 비드를 사용하여 온도 298 K에서 Cu(II)를 제거하는 실험으로부터 얻어진 최대 제거량 2.58 mg/g과 비교해보면 본 연구에서의 제거량이 약 20% 이상 향상된 결과가 얻어졌다. 이는 추출제 D2EHPA에 TBP를 혼합하여 사용함으로써 시너지 효과에 의해 제거량이 증가한 것으로 사료된다.

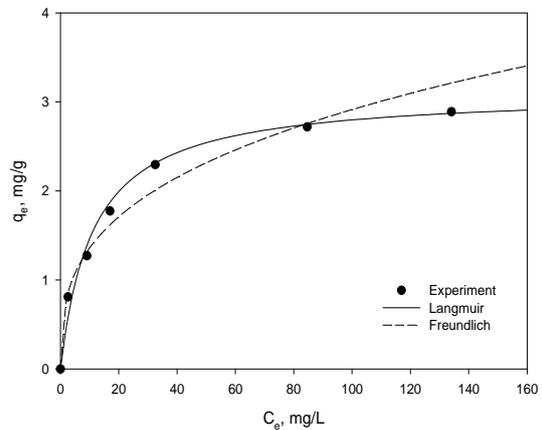


Fig. 5. Isotherms for the removal of Cu(II) by PS-D2EHPA/TBP (PS-D2EHPA/TBP = 5 g/0.1 L, agitation speed = 120 rpm, temperature = 288 K).

3.5. pH의 영향

일반적으로 pH가 변화함에 따라 수중에 존재하는 Cu

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm constants for the removal of Cu(II) by PS-D2EHPA/TBP

Langmuir			Freundlich		
k_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	k_F (L/mg)	n	r^2
0.00891	3.1104	0.9983	0.6332	3.0175	0.9641

의 형태가 달라지며, pH 6이하에서는 Cu(II)의 형태로 존재하지만 pH 7이상에서는 Cu(II)가 Cu(OH)₂의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 따라서 pH 변화가 제거능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Cu(II) 용액의 pH를 2~6로 조절하여 실험을 수행하였으며, 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Cu(II)의 제거량은 pH가 2~6으로 증가함에 따라 증가하였으며, pH 3이하에서는 제거율은 크게 감소하였다. 이는 pH가 감소함에 따라 수소 양이온이 제거공정에서 Cu(II)에 대하여 경쟁 이온으로 작용하여 pH가 낮아짐에 따라 제거량이 낮아지는 것으로 보인다.

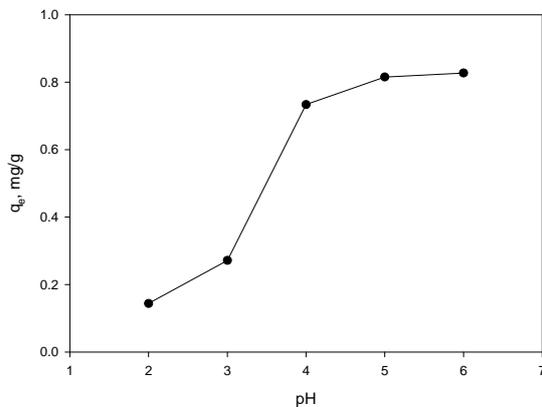


Fig. 6. Cu(II) removal capacity in different solution pH (PS-D2EHPA/TBP = 5 g/0.1 L, agitation speed = 120 rpm, concentration = 10 mg/L, temperature = 288 K).

4. 결론

본 연구에서는 PS를 이용하여 2가지 추출제 D2EHPA/TBP를 고정화한 고상 추출제 PS-D2EHPA/TBP를 제조하였으며, FT-IR, TGA 및 SEM 분석을 통하여 PS내에 추출제 D2EHPA와 TBP가 성공적으로 고정화되었

음을 확인하였다. 제조한 고상 추출제 PS-D2EHPA/TBP에 의한 Cu(II)의 회분식 제거 실험을 수행하여 얻어진 실험결과에 의하면 고상 추출제 PS-D2EHPA/TBP에 의한 Cu(II)의 평형제거시간은 약 180 분이었으며, Cu(II)의 제거 속도는 유사 2차 속도식에 잘 적용되는 것으로 나타났다. 또한, 평형 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 부합하였으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 최대 제거량은 3.11 mg/g이었다. 이는 polysulfone(PS)에 추출제 D2EHPA를 고정화시켜 제조한 PS-D2EHPA 비드 경우의 최대 제거량 2.58 mg/g에 비해 약 20% 이상 향상된 결과가 얻어졌다. 이는 추출제 D2EHPA에 TBP를 혼합하여 사용함으로써 시너지 효과에 의해 제거량이 증가한 것으로 사료된다.

REFERENCES

- Chegrouche, S., Mellah, A., Barkat, M., 2009, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 235(1), 306-318.
- Cortina, J. L., Miralles, N., Sastre, A. M., Auilar, M., 1995, Solid-liquid extraction studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from chloride media with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus compounds immobilized on to Amberlite XAD2, *Hydrometallurgy* 37, 301-322.
- Dietz, M. L., Dzielawa, J. A., 2001, Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction. *Chemical Communications*, (20), 2124-2125.
- Feklistov, D., Laguntsov, N., Penkina, Y., Kim, V., 2004, Encapsulated di-2-ethylhexylphosphoric acid: synthesis, dispersity, and extraction properties, *Ars Sepa. Acta*, 3, 40-50.

- Haghshenas, F. D., Darvishi, D., Etemadi, S., Hollagh, A. R. E., Alamdari, E. K., Salardini, A. A., 2009, Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach, *Hydrometallurgy*, 98, 143-147.
- Kam, S. K., Jeon, J. W., Lee, M. G., 2014a, Removal of Cu(II) and Pb(II) by solid-phase extractant prepared by immobilizing D2EHPA with polysulfone, *J. Environ. Sci. Internat.*, 23(11), 1843-1850.
- Kam, S. K., You, H. N., Lee, D. H., Lee, M. G., 2014b, Preparation of PVC-D2EHPA beads by immobilization of D2EHPA on polyvinyl chloride as solid phase extractant and removal characteristics of Cu(II), *J. Environ. Sci. Internat.*, 23(6), 1157-1163.
- Kidani, K., Imura, H., 2010, Solvent effect of ionic liquids on the distribution constant of 2-thenoyltrifluoroacetone and its nickel (II) and copper (II) chelates and the evaluation of the solvent properties based on the regular solution theory, *Talanta*, 83(2), 299-304.
- Kobayashi, T., Yoshimoto, M., Nakao, K., 2010, Preparation and characterization of immobilized chelate extractant in PVA gel beads for an efficient recovery of copper (II) in aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(22), 11652-11660.
- Kocherginsky, N. M., Zhang, Y. K., Stucki, J. W., 2002, D2EHPA based strontium removal from strongly alkaline nuclear waste. *Desalination*, 144(1), 267-272.
- Kurbatova, E. I., Ksenofontov, A. I., Dmitriyev, A. M., Regens, J. L., 2007, Irradiation of sorbents by ions of polymorphic metals for modeling 90 strontium sedimentation. *Environ. Sci. Pollut. Res.-Internat.*, 14(4), 251-255.
- Lee, M. G., Lim, J. H., Hyun, S. S., Kam, S. K., 2002, Adsorption characteristics of copper ion by Jeju scoria, *HWAHAK KONGHAK*, 40(2), 252-258.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci.*, 21, 623-631.
- Ma, X., Li, Y., Li, X., Yang, L., Wang, X., 2011, Preparation of novel polysulfone capsules containing zirconium phosphate and their properties for Pb²⁺ removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 188, 296-303.
- Nejad, H. H., Kazemeini, M., 2012, Optimization of platinum extraction by trioctylphosphine oxide in the presence of alkaline-metal salts, *Procedia Eng.*, 42, 1302-1312.
- Pereira, D. D., Rocha, S. D. F., Mansur, M. B., 2007, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid - liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Sep. Purif. Technol.*, 53(1), 89-96.
- Vahidi, E., Rashchi, F., Moradkhani, D., 2009, Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA, *Miner. Eng.*, 22, 204-206.
- Volesky, B., May-Philips, H. A., Holan, Z. R., 1993, Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotech. Bioeng.*, 41, 826-829.
- Wan, N., Hanafiah, W. S., 2008, Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.*, 39, 521-530.
- Wakui, Y., Ndiaye, S. A., Matsunaga, H., Yokoyama, T., Akiba, K., 1998, Extraction of arsenic(III) with macroporous resin impregnated with bis(2-ethylhexyl) ammonium bis(2-ethylhexyl)-dithiocarbamate, *Analyt. Sci.*, 14, 299-303.
- Yadav, K. K., Singh, D. K., Anitha, M., Varshney, L., Singh, H., 2013, Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant. *Sepa. Purif. Technol.*, 118, 350-358.
- Yang, W. W., Luo, G. S., Wu, F. Y., Chen, F., Gong, X. C., 2004, Di-2-ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules, *React.Funct. Poly.*, 61, 91-99.