

İçme sularından mangan giderimi için NaOH ile muamele ile doğal zeolitlerin modifikasyonu

*¹Ayten Ateş, ²Gökçen Akgül ve ³Uğur Savaş Topçu

¹Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü 58140 Sivas, Türkiye

²Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği 53100 Rize, Türkiye

³Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü 58140 Sivas, Türkiye

Abstract

The natural zeolite (NZ) was obtained from Manisa-Demirci of Turkey and modified by NaOH aqueous solutions (0.5- 2.0 mol /dm³). The composition of natural and modified samples was determined by SEM-EDS. The treatment of the NZ with NaOH leads to in significant change of almost all cations and a significant decrease of its silica content by desilication. NaOH treatment increased two times the manganese adsorption capacity of the natural zeolite. The maximum manganese adsorption was found on the zeolite treated with 1.0- 1.5 M of NaOH. Increasing concentration of NaOH leads to not only a decrease in adsorption capacity of natural zeolite for manganese but also significant deformation of zeolite structure. The Freundlich isotherm model was fitted well with results obtained and an increase from 25 °C to 40°C of temperature increased manganese adsorption capacity.

Keywords: Natural zeolite, NaOH, Manganese; Dealumination; Desilication

Abstract

Doğal zeolit (NZ) Türkiye'nin Manisa-Demirci bölgesinden sağlanmış ve NaOH sulu çözeltisi (0.5- 2.0 mol /dm³) ile modifiye edilmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin bileşim ve görünüşleri SEM-EDS ile belirlenmiştir. NaOH ile NZ'in muamelesi zeolit katyon içeriğinde önemsiz bir değişime ve yapıdaki desilikasyondan dolayı zeolit silika içeriğinde ciddi azalmalara neden olmaktadır. NaOH ile muamele yaklaşık iki kat doğal zeolit adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. En yüksek mangan adsorpsiyonu 1.0 - 1.5 M NaOH ile muamele edilmiş zeolitte gözlenmiştir. Artan NaOH derişimi hem zeolit adsorpsiyon kapasitesini azaltmış hem de yapıda ciddi deformasyona neden olmaktadır. Adsorpsiyon verileri ile en uyumlu model Freundlich olup, adsorpsiyon sıcaklığının 25 °C'den 40°C'e artışı zeolitler adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır.

Anahtar kelimeler: Doğal zeolit, NaOH, Mangan, Dealüminasyon, Desilikasyon

1. Giriş

Zeolitler alkali ve toprak alkali katyonlarla (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ya da Mg²⁺) değişebilen kristal formuna sahip, hidratlanmış alüminosilikatlar olarak tanımlanabilir [1-3]. Metal giderimi ve kirlilik kontrolü gibi alanlarda düşük maliyetli ve iyon değiştirici özelliğe sahip bu zeolitler büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemelerin adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek, mekanik ve

*Corresponding author: Adres: Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering Cumhuriyet University, 58140, Sivas TURKEY. E-mail adres: ates@cumhuriyet.edu.tr, Phone: +903462191010/2248 Fax: +903462191165

kimyasal direncini artırmak için çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanmaktadır. Bunlardan amonyum ve asit ile muamele, buharla ve yüksek sıcaklıkta muamele gibi işlemler Sivas-Yavru ve Manisa-Demirci zeolitlerine bizim önceki çalışmamızda uygulanmıştır [4].

Zeolitlerin katyon değişim kapasitesi Si/Al oranının da bir fonksiyonudur. Bu kapasite değişim için birim kütle ya da hacim başına katyonların sayısı olarak ifade edilir. Ayrıca zeolitte bulunan katyonların pozisyonundan dolayı etkin gözenek çapı katyonun tipine göre değişebilir. Potasyum (K^+) katyonu bulunduğunda, gözenekçin etkin çapı yaklaşık 3 Å olur ve zeolit 3A olarak adlandırılır. Katyon sodyum (Na^+) ise açıklık 4 Å olur ve zeolit 4A olarak adlandırılır. Zeolitteki yükler kalsiyum (Ca^{2+}) ile dengelenmiş ise, çap 5 Å olur ve zeolit 5A olarak adlandırılır. Bu malzemelerin her biri endüstriyel uygulamalarda suyun yumuşatılmasında iyon değiştirici ve adsorbent olarak kullanılmaktadır.

Buhar ile muamele ya da asit leaching ile dealüminasyonzeolit yapısında defekt oluşumuyla yeni gözeneklerin oluşmasına neden olabilmektedir. Ancak, bu muameleler zeolitlerin asidik yapılarını etkileyebilmektedir [5, 6]. Alkali çözeltisi ile desilikasyon yapının asitliğinde ve kristal yapısında keskin bir değişiklik yapmaksızın yapıdan silisyumun seçimli ekstraksiyonu ile zeolitlerin gözenek yapısını iyileştirmede çok etkin bir post muamele işlemidir [7, 8]. Şu ana kadar, desilikasyon yolu ile mezo gözeneklerin oluşturulmasının etkinliği FER[9], beta[9-11], ZSM-22[12], mordenit[13] ve ZSM-5 [9, 14-19] gibi farklı zeolit tiplerine geniş bir şekilde uygulanmıştır. Bunlar arsından, ZSM-5 çok geniş ve derinlemesine incelenmiş bir malzemedir. Önceki çalışmalar gösterdi ki, mezo gözenekleri oluşturmak için optimum aralık Si/Al'in 25- 50 aralığıdır [9, 15, 16]. Başka bir çalışmada, asit ile muamele sonrasında yüksek NaOHderişimleri ile ya da dış gözenek yönlendirici bir kimyasalın ilavesiyle Si/Al oranı 12- 200 aralığına taşınmıştır [19].ZSM-5 üzerine tüm literatür araştırmalarından ortaya çıkan sonuç, mezo gözeneklerin oluşum etkinliği üzerine molar Si/Al oranının önemidir. Diğer bir zeolit türü olan Zeolit beta örneği mezo gözeneklerin oluşturulmasında MFI, FER ve MOR'den daha az kararlı bir alüminyum kafes yapısına sahiptir. Şöyle ki, 35 Si/Al oranına sahip zeolit beta 0.2 M NaOH ile 338 K'de 30 dk muamele edildiğinde ki, bu ZSM-5 için optimum koşul, kristal yapısı tamamen zarar görmektedir. Sonuç olarak, mezo gözeneklerin oluşturulması NaOH derişimi ile birlikte zeolitinin kafes yapısına ve bileşimine de bağlıdır.

Bu çalışmada doğal zeolitlerin farklı derişimlerdeNaOH sulu çözeltisi ile muamelesi ile zeolit 4A zeolitleri sentezlenmiş ve doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerinadsorpsiyon kapasitesi manganın gideriminde test edilmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Kullanılan Malzemeler

Mn(II) metallerrinin adsorpsiyonu Manisa-Demirci (NZ-D) yöresinden elde edilmiş klinoptilolite zengin doğal zeolit yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Zeolitler kullanılmadan önce yıkanmış ve 120 °C'de kurutulmuştur. Zeolitlerin bir bölümü 0.5 M (NZ(0.5)), 1.0 (NZ(1.0)), 1.5 (NZ(1.5)), ve 2.0 M (NZ(2.0)), NaOH'in çözeltisi ile 90 °C'de muamele edilerek Zeolit 4A (Na-NZ) örnekleri sentezlenmiştir.

2.2.AdsorbentlerinKarakterizasyonu

Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin bileşimi ve yapısal özellikleri SEM- EDS ile belirlenmiştir.

2.3.Adsorpsiyon çalışmaları

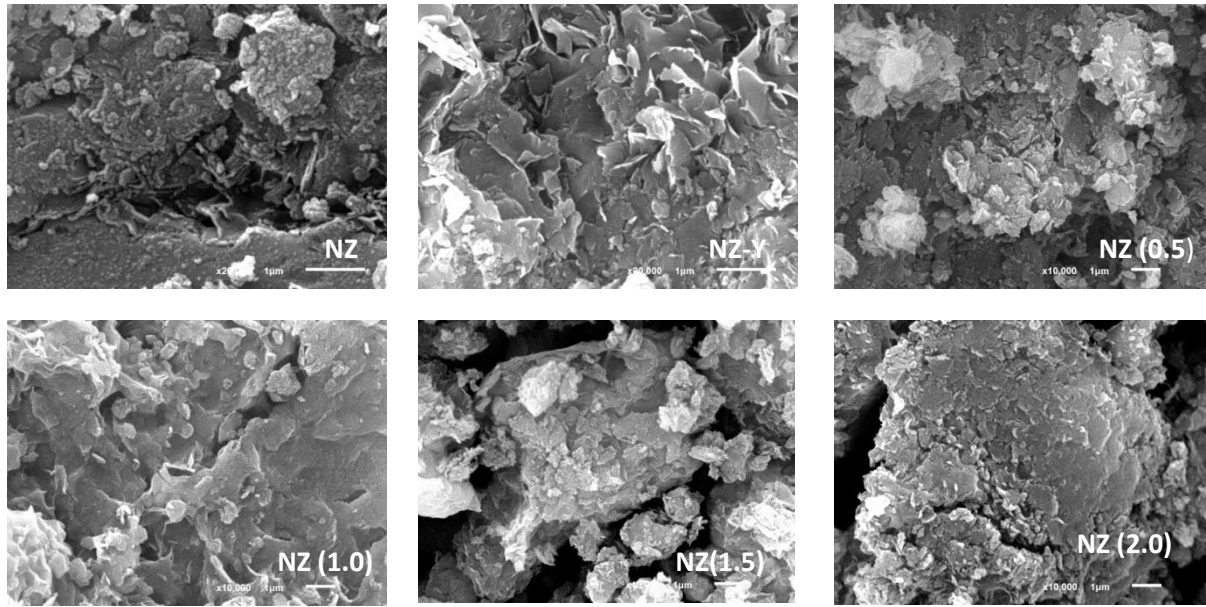
Tüm doğal ve modifiye edilmiş zeolitler kullanılarak manganın adsorpsiyon deneyleri kesikli bir sistemde her bir ağır metalin 5- 200 mg/L değişen derişimlerinde, çözelti pH'da 100 mL mangan sulu çözeltisi ve 0.05 ve 0.1 g adsorbent ile 200 rpm karıştırma hızında IKA[®]-WERKE RT10 ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltilerin hazırlanmasında; 20 °C oda sıcaklığında pH= 7.7, Toplam çözünmüş katı (TDS) değeri 0.749 g/L ve iletkenliği 1.84 µs/cm olan saf su kullanılmıştır. Deneylerden önce metallerin katı yüzeyinde dengeye ulaşma zamanı belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra çözelti ve adsorban Universal 16A marka santrifüj kullanılarak, 5 dksantrifüjlenerek ayrılmıştır ve ayrılan sıvı kısım deney tüplerine alınmıştır. Karşılaştırma için adsorbentsiz kör örnek her deneyde hazırlanmış ve adsorpsiyon öncesi ve sonrasında atomik absorpsiyon cihazında analizlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar

3.1. Örneklerin SEM-EDS sonuçları

Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş zeolitlerin EDS ile belirlenmiş bileşen analizleri Tablo 1'de gösterilmektedir. 1M NaOH derişime kadar ne zeolitinin bileşiminde ne de alüminyum ve silisyum içeriğinde bir değişme gözlenmemiştir. 1.5 M ve 2.0 M NaOHderişimlerinde, özellikle 2 M NaOHderişiminde ciddi miktarda dekatayonizasyon, desilikasyon ve dealümünasyon gözlenmiştir. Burada desilikasyon yüzdesi dealümünasyona göre daha yüksektir. Bu durum, AlO_4^- tetrahedronun negatif yüklü olması nedeniyle OH^- varlığında, Si-O-Si bağı Si-O-Al bağına kıyasla kolay parçalanması ile açıklanabilir. [20, 21]. Desilikasyon prosesi net bir şekilde NaOH çözeltisi konsantrasyonuna bağlıdır ve daha yüksek pH değerleri Si⁺zeolitlerdenekstraksiyonunu hızlandırmaktadır. 1 M NaOHderişiminde yapıda Na^+ dedekte edilmeye başlamış ve bu artan NaOH ile artmıştır. Bu durum yapıda hidroksil sodalit oluşumunu göstermektedir. Ancak, bu XRD sonuçlarıyla kesin olarak doğrulanabilecektir.

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin SEM görüntüleri ve partikül boyutu dağılımları Şekil 1 ve gösterilmektedir. Artan NaOH derişimi ile zeolitinin yapısında kristal deaglomerasyonu gözlenmiştir [22, 23]. NaOH ile muameleden sonra, partiküller erimiş gibi görüldüğü ve çok düzensiz bir hal aldığı gözlenmektedir ki, bu desilikasyon ve dealümünasyonun bir sonucu olarak yapısal çöküşün bir göstergesi olabilmektedir.



Şekil 1. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş zeolitlerin SEM görüntüleri

3.2. Doğal ve Modifiye Edilmiş Zeolitler ile Mangan Adsorpsiyonu

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin zamana bağlı olarak Mn^{+2} adsorpsiyon sonuçları Şekil 2’de gösterilmektedir. NaOH ile muamele doğal zeolit adsorpsiyon kapasitesini iki kata kadar artırmıştır. Ancak bu artış, 1.0 M NaOH derişimine kadar olup, 1.5 M ve 2.0 M NaOH ile muamele edilmiş zeolitlerde düşmüştür. Bilindiği gibi, NaOH dealüminasyona ve desilikasyona neden olarak doğal zeolit Si/Al oranını değiştirmektedir. Bu orandaki azalma bir dereceye kadar adsorpsiyon kapasitesini artırırken, yüksek NaOH derişimlerinde, hem düşen Si/Al oranı hem de yapısal deformasyon zeolit adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır.

Şekil 2’de gösterilen sonuçlara göre, doğal zeolit yüzeyinde Mn^{+2} nin dengeye ulaşma süresi 60 dk iken, 0.5 M NaOH ile muamele edilmiş zeolitte 120 dk, 1.0 M NaOH ile muamele edilmiş zeolitte 240 dk ve 1.5 M ve 2.0 M NaOH ile muamele edilmiş zeolitte ise bu 120 dk’dır. NaOH ile muamele ile yapıda desilikasyon ve dealüminasyon gerçekleşmekte ve böylece mikro gözenekler oluşmaktadır. Artan NaOH derişimi (1.0M’den 2.0M) mikro gözeneklerin mezo gözeneklere büyümesine neden olabilmektedir. Bu varsayım, yüzey alanı ve gözenek hacmi ölçümleriyle doğrulanabilecektir.

Langmuir and Freundlich izoterm verileri modelleri Şekil 2’de gösterilen verilere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2’de listelenmiştir. Doğal zeolit için yüksek regresyon katsayısı her iki modelde de benzer iken, NaOH ile muamele edilmiş adsorbentlerde, Freundlich modelinin Langmuir modeline göre mangan gideriminde daha uygun bulunmuştur. Daha önceki çalışmalarımızda rapor edildiği gibi [4, 24, 25], zeolitler klinoptilolit, kuartz, dolomit gibi farklı fazlardan oluştuklarından dolayı heterojen bir yapıya sahiptirler. Bu heterojen yapı, NaOH ile muamele ile daha da arttığından, adsorpsiyonun doğası tek tabakalı adsorpsiyondan çok tabakalı adsorpsiyona doğru eğilim göstermektedir.

Langmuir parametrelerinden hesaplanan Q_{max} ve Mn^{+2} için bağlanma afinitesini ifade eden b tek tabakalı saturasyonu göstermektedir. Yüksek b değeri yüksek afiniteyi ifade ederken, yüksek b değeri NZ(0.5) ve NZ (2.0)'da gözlenmiştir. Dengede ki $0 < 1/n < 1$ uygun bir adsorpsiyonu yansıtır [26]. $1/n$ değeri tüm adsorbentlerde bu aralık içerisinde. Langmuir modelinden hesaplanan maksimum mangan adsorpsiyon kapasitesi 1.5 M NaOH ile muamele edilmiş zeolitte 66.1 mg g^{-1} olarak gözlenmiştir.

Bulunan sonuçların literatürde rapor edilmiş sonuçları ile karşılaştırma gösterir ki, NZ'nin adsorpsiyon kapasitesinin adsorbent kaynağı, NZ'nin bileşimi ve uygulanan muamele işlemi ile değiştiği gözlenmektedir. Şöyle ki, bizim önceki çalışmamızda, Sivas- Yavu bölgesinden elde edilen ve klinoptilolit ve mordenit içeren doğal zeolitin maksimum Mn^{+2} adsorpsiyon kapasitesi 7.6 mg.g^{-1} iken, Manisa-Demirci bölgesinden elde edilmiş, klinoptilolitçe zengin zeolitin maksimum Mn^{+2} adsorpsiyon kapasitesi 31.2 mg.g^{-1} 'dir. NaOH ile muamele ile Sivas- Yavu zeolitin adsorpsiyon kapasitesi 232 mg.g^{-1} 'e artarken, Manisa Demirci zeolitin adsorpsiyon kapasitesi 66.1 'e artırılabilmiştir. Bu da NaOH muamelesinin etkisinin zeolitin bileşimine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda adsorbentlerin Mn^{+2} adsorpsiyon kapasitesi Şekil 3'de gösterilmektedir. Doğal ve modifiye edilmiş tüm zeolitlerde, sıcaklığın $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'e artışı adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini artırmakta olup, bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

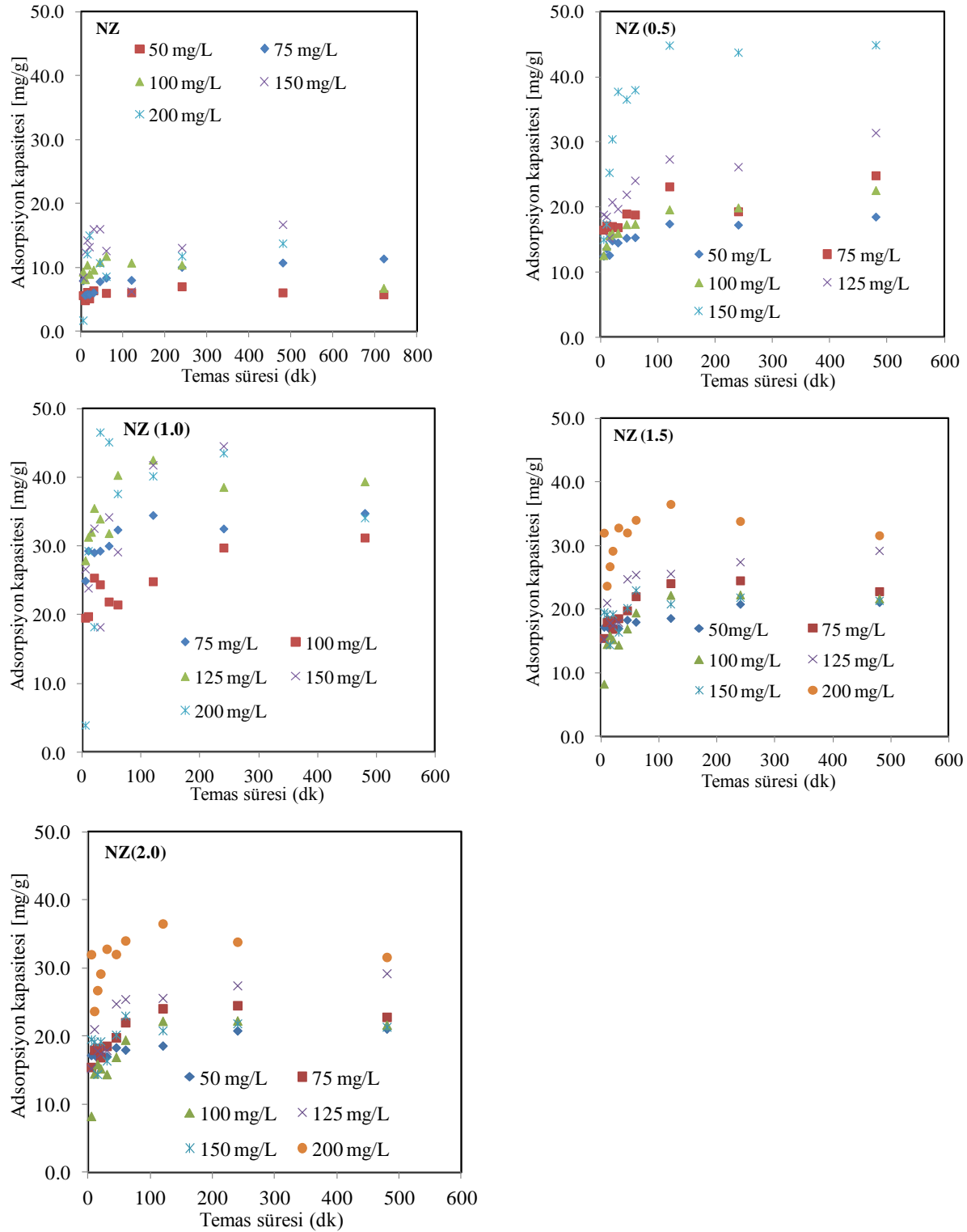
Tablo 1. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş zeolitlerin EDS ile belirlenmiş bileşimi (wt%)

Sample	NZ	NZ-Y	NZ (0.5)	NZ(1.0)	NZ (1.5)	NZ(2.0)
Si	29.5	30	29.6	26.3	24.4	13.9
Al	6.3	5.8	6.0	7.8	7.5	4.6
O	56	57.5	53.5	51.2	56.1	49.9
K	2.8	2.4	2.2	2.9	1.9	1.1
Ca	2.7	2.0	3.2	3.9	3.4	2.1
Mg	1.6	1.4	1.6	2.6	2.2	1.2
Fe	1.1	0.9	1.5	1.9	1.3	1.0
Na	-	-	-	3.4	3.1	26.1

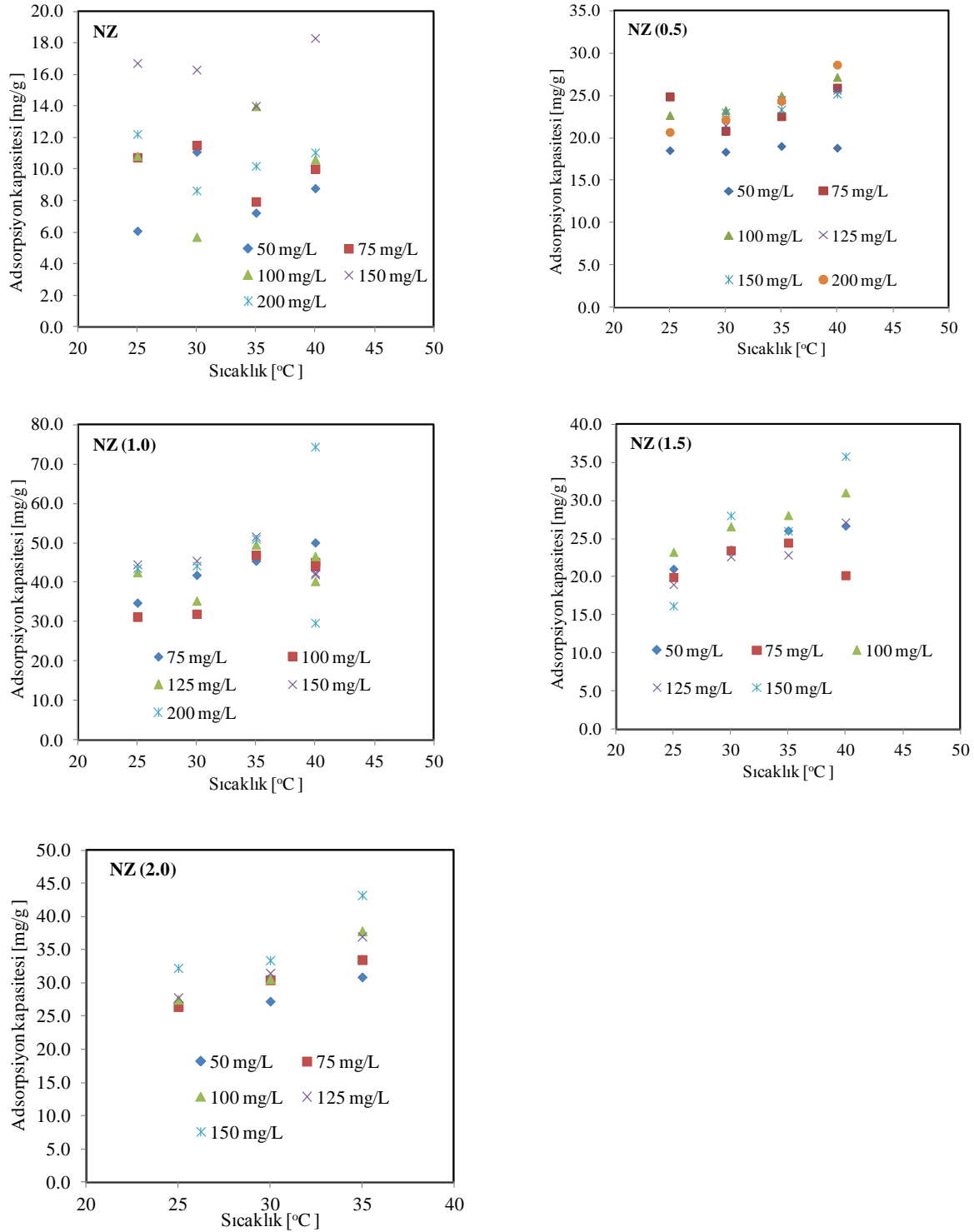
Tablo 2. Doğal ve modifiye edilmiş adsorbentler yüzeyinde Mn^{+2} 'nin adsorpsiyon izoterm

sonuçları

Adsorbent	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm			Kaynak
	Q_{\max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	k_F (L g ⁻¹)	1/n	R ²	
NZ	31.2	0,01	0.99	0.8	0.64	0.99	Bu çalışma
NZ(0.5)	31.8	0.26	0.89	13.2	0.20	0.86	Bu çalışma
NZ (1.0)	51.5	0.06	0.98	13.1	0.26	0.99	Bu çalışma
NZ (1.5)	66.1	0.01	0.94	2.9	0.58	0.99	Bu çalışma
NZ(2M)	28.9	0.40	0.94	19.3	0.08	0.97	Bu çalışma
NZ	7.6	0.154	0.97	2.0	0.33	0.98	[24]
Na-NZ	232.6	0.151	0.84	112.2	0.13	0.85	[24]
NZ	7.1	0.08	0.99	0.02	0.92	0.84	[20]
Brazilya NZ	109.9	0.0014	0.95	-	-	-	[27]
Na-Klinoptilolit	10.0	0.0182	0.98	-	-	-	[28]



Şekil 2. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş zeolitler yüzeyinde Mn^{+2} başlangıç derişiminin bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi verileri.



Şekil 3. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş zeolitler ile Mn^{+2} başlangıç derişiminin bir fonksiyonu olarak farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi verileri

4. Sonuçlar

Doğal ve farklı derişimlerde NaOH sulu çözeltisi ile muamele edilmiş zeolitlerin sulu çözeltilerden Mn^{+2} 'nin adsorpsiyonunda incelenmiştir. 1.0- 1.5 M NaOH ile muamele ile doğal zeolitin Mn^{+2} adsorpsiyon kapasitesi iki kat artırılmıştır. 1.5 M'dan yüksek NaOH derişiminde hem zeolitin adsorpsiyon kapasitesi azalmakta hem de yapıda deformasyonlar başlamaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilere uygulanan Langmuir ve Freundlich modellerinin uygulanmasından, verilere en uygun modelin hem doğal hem de muamele edilmiş zeolitlerde Freundlich modeli olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklardaki adsorpsiyon deneyleri, mangan adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir.

Acknowledgements

Bu çalışma TUBITAK(113M813)'in finansal desteği ile gerçekleştirilmiştir

Kaynaklar

- [1] Doula MK. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research* 2006; 40:3167-3176.
- [2] Inglezakis VJ, Loizidou MD, Grigoropoulou HP. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water Research* 2002; 36:2784-2792.
- [3] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; 280:309-314.
- [4] Ates A, Hardacre C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012; 372:130-140.
- [5] Beers AEW, van Bokhoven JA, de Lathouder KM *et al.* Optimization of zeolite Beta by steaming and acid leaching for the acylation of anisole with octanoic acid: a structure-activity relation. *Journal of Catalysis* 2003; 218:239-248.
- [6] Muller M, Harvey G, Prins R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with $SiCl_4$ by H-1, Si-29 and Al-27 MAS NMR. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000; 34:135-147.
- [7] Perez-Ramirez J, Christensen CH, Egeblad K *et al.* Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews* 2008; 37:2530-2542.
- [8] Verboekend D, Perez-Ramirez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. *Catalysis Science & Technology* 2011; 1:879-890.
- [9] Groen JC, Jansen JC, Moulijn JA, Perez-Ramirez J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. *Journal of Physical Chemistry B* 2004; 108:13062-65.
- [10] Groen JC, Abello S, Villaescusa LA, Perez-Ramirez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008; 114:93-102.
- [11] Perez-Ramirez J, Abello S, Bonilla A, Groen JC. Tailored Mesoporosity Development in Zeolite Crystals by Partial Detemplation and Desilication. *Advanced Functional Materials* 2009; 19:164-172.

- [12] Verboekend D, Chabaneix AM, Thomas K *et al.* Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. *Crystengcomm* 2011; 13:3408-3416.
- [13] Groen JC, Sano T, Moulijn JA, Perez-Ramirez J. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *Journal of Catalysis* 2007; 251:21-7.
- [14] Ogura M, Shinomiya SY, Tateno J *et al.* Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis a-General* 2001; 219:33-43.
- [15] Groen JC, Peffer LAA, Moulijn JA, Perez-Ramirez J. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. *Chemistry-a European Journal* 2005; 11:4983-4994.
- [16] Groen JC, Moulijn JA, Perez-Ramirez J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. *Journal of Materials Chemistry* 2006; 16:2121-2131.
- [17] Groen JC, Zhu WD, Brouwer S *et al.* Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. *Journal of the American Chemical Society* 2007; 129:355-360.
- [18] Abello S, Bonilla A, Perez-Ramirez J. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching. *Applied Catalysis a-General* 2009; 364:191-8.
- [19] Verboekend D, Mitchell S, Milina M *et al.* Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication. *Journal of Physical Chemistry C* 2011; 115:14193-14203.
- [20] Taffarel SR, Rubio J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering* 2010; 23:771-779.
- [21] Wei XT, Smirniotis PG. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006; 97:97-106.
- [22] Melian-Cabrera I, Espinosa S, Groen JC *et al.* Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N₂O decomposition. *Journal of Catalysis* 2006; 238:250-9.
- [23] Melian-Cabrera I, Espinosa S, Mentrui C *et al.* Alkaline leaching for synthesis of improved Fe-ZSM5 catalysts. *Catalysis Communications* 2006; 7:100-103.
- [24] Ates A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. *Powder Technology* 2014; 264:86-95.
- [25] Ates A. Characteristics of Fe-exchanged natural zeolites for the decomposition of N₂O and its selective catalytic reduction with NH₃. *Applied Catalysis B-Environmental* 2007; 76:282-290.
- [26] Hutson ND, Yang RT. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 1997; 3:189-195.
- [27] Dal Bosco SM, Jimenez RS, Carvalho WA. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 281:424-431.
- [28] Rajic N, Stojakovic D, Jevtic S *et al.* Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 172:1450-7.