

Pirofillit Kullanılarak Metalik ve Organik Kirliliklerin Sulu Ortamlardan Uzaklaştırılması

M. Erdemoğlu

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 44280 Malatya

M. Asiltürk & Ş. Şener

İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44069 Malatya

H. Sayılkan & F. Sayılkan

İnönü Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, 44069 Malatya

ÖZET Organik olarak modifiye edilmiş kıl minerallerinin atık su arıtımında düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılabilirliği giderek artan bir önem kazanmıştır. Bu çalışmada, Malatya-Pütürge (Türkiye) bölgesinde bulunan ve hidrofobik özellikteki pirofillit ($Al_2Si_2O_5(OH)_2$) mineralinin yüzeyi organofonksiyonel silanlarla modifiye edilerek sulu ortamlardaki metalik ve organik kirliliklerin giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, pirofillitin önceden hidroliz edilmiş NH_2 -Silan çözeltileriyle etkileştirilmesi sonucu iyonik türleri tutmaya hazır adsorbent tozlar elde edilmiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş pirofillit sulu çözeltilerden 4-Nitrofenol ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için denenmiştir. Her iki iyon için de yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır.

ABSTRACT: The usage of organically modified clay minerals as low cost adsorbents in waste water purification has become increasingly important. In this study, practical application of hydrophobic pyrophyllite mineral ($Al_2Si_2O_5(OH)_2$), found in Malatya-Pütürge (Turkey) region as an adsorbent after surface modification with organo-functional silanes for removal of metallic and organic pollutants from aqueous media was investigated. For this purpose, adsorbent powders that are ready to catch the ionic species were obtained as a result of reacting pyrophyllite with prehydrolysed NH₂-Silane solutions. Surface modified pyrophyllite was examined for adsorption of 4-Nitrophenol and Pb^{2+} from aqueous solution. Higher adsorption capacities were attained both for these two species.

1 GİRİŞ

Atık suların alıcı ortamlara boşaltılmadan önce içerdikleri organik ve metalik kirliliklerden arındırılması gerekir. Atık su arıtımında aktif karbon üzerine adsorpsiyon uzun yıllardır geniş çapta endüstriyel olarak uygulanan yöntemlerin başında gelmektedir. Ancak aktif karbonun özellikle yüksek fiyatı onun yerine geçebilecek başka ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği hakkında araştırmalara yol açmaktadır. Uçucu kömür, kömür, metal oksitler gibi ucuz malzemeler içerisinde kil mineralleri bol bulunurları, teknik olarak kolay elde edilebilirliği ve ucuz oluşları nedeniyle dikkat çekici olmaktadır. Örneğin, zeolitler (Şişmanoğlu & Pura 2001), bentonit (Borisov et al. 2001), kaolinit (Lee & Kim 2002), montmorillonit (Lin & Juang 2002), sepiyolit (Kara et al. 2003) ve pirofillit (Saxena et al. 2001, Rai & Mahesmai 2002, Erdemoğlu 2003, Erdemoğlu et al. 2004a) gibi kil minerallerinin organik ya da metalik iyonların alık sulatılan uzaklaştırılması amacıyla adsorbent olarak kullanılabilirlikleri araştırma konusu olmaktadır.

Ancak kil mineralleri doğal halleriyle çoğunlukla hidrofobik olmalarından dolayı organik moleküllerin uzaklaştırılmasında düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler ve ancak çeşitli yöntemlerle yüzeyleri modifiye edildikten sonra adsorbent olarak kullanılabilirler (Bailey et al. 1990, Babel & Kurniawan 2003).

Kil mineralinin içine uygulanabilen bu çok yönlü modifikasyon yöntemi bulunmakla birlikte bunlardan, kille fiziksel adsorpsiyonla çeşitli organik moleküllerin tutturulması ve kıl yuzyeme kimyasal olarak fonksiyonel organik molekül bağlanması yaygın olarak uygulanan başlıca iki yöntemdir. Organik molekül tutturma, kıl kristal tabakaları arasındaki Na^+ , K^+ , Mg^{2+} veya Ca^{2+} gibi değişebilir iyonların, hızkadesitümelil amonyum gibi, $[(CH_3)_2NR]^+$ ya da $[(CH_3)_2NR]^+$ türünden amonyum iyonlarıyla yer değiştirilmesi yoluyla sağlanır (Ogawa & Kuoda 1997). Bu yöntemden sonra organik moleküller kıl kristal tabakaları arasında adsorplanır ve sulu ortamdaki organik kirlilikler arasında kıl yüzeyindeki organik molekül tabakasına tutunmak uzaklaşmış olur.

Çizelge 1 Orijinal pirofillit örneğinin XRF ile belirlenen tipik kimyasal analizi.

Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	AK
%	66,5	28,0	0,13	<0,1	0,5	0,5	4,3

AK: 1100°C de ateşte kayıp

Kil yüzeylerinin fonksiyonel organik moleküllerle kaplanmasında genellikle organosilikon monomerlerden olan ve R-SiX₃ genel yapısıyla gösterilen silanlardan yararlanılır (Lagaly 1999). R hidrolitik olarak kararlı biçimde silisyuma bağlı bir fonksiyonel organik gruptur. X ise metoksi (-OCH₃) veya etoksi (-OC₂H₅) gibi hidroliz olabilen ve hidrolizle silanol gruplarının oluşumunu sağlayan alkoksı grubunu temsil eder. Yaygın olarak R, silisyumdan bir propileu grubuyla ayrılan R' gibi bir etkin grup (R'-(CH₂)_n-SiX₃) içerir. Fonksiyonel grup (R) vinil (-HC=CH₂), amino (-NH₂), merkapt (-SH) gibi çeşitli fonksiyonel gruplardan oluşabilmektedir. Silanların kil yüzeyleriyle etkileşiminden önce hidroliz yoluyla etkin silanol biçimine getirilmeleri gerekir. Hidroliz katalizörlü veya katalizörsüz ortamda silanın su ile tepkimesi sonucu gerçekleşir. Silanın silanol biçimi dimerler ve zamanla polimerler oluşturmak üzere kil yüzeyine bağlanırlar (Dai & Huang 1999) ve R' grubu sulu çözeltiler içerisinde etkileşerek organik ya da metalik anyon ya da katyonları tutabilecek özellikler gösterir.

Bu çalışmada, düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip pirofillit minerali yüzeyinin amino organofonksiyonel gruba sahip silanlarla modifiye edilerek, organik ve metalik kirliliklerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2 MALZEMELER VE YÖNTEMLER

2.1 Malzemeler

Pirofillit Malatya-Pütürge bölgesindeki yataklardan toplanmıştır. X-ışınları floresans spektrometresiyle (XRF) birlikte X-ışınları difraksiyonu (XRD) analiziyle belirlenen kimyasal analiz sonuçlarına göre (Çizelge 1), kullanılan örnek pirofillit (%99) yanında eser miktarda kuvars, kaolinit ve dikiç içerir. Örnekler çekiçe kırıldıktan ve porselen bilyalarla yüklü porselen değirmende öğütüldükten sonra denemelerde kullanılmak üzere -212+150 um tane fraksiyonu ASTM-E11 test elekleriyle yaş elemeye ayrılmıştır. 110°C'de kurutulduktan sonra pirofillit, kullanılmaya kadar CaCl₂ ortamında desikatörde bekletilmiştir.

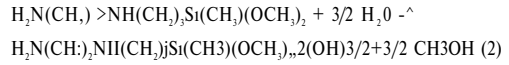
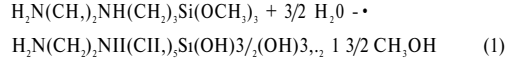
Çizelge 2 Pirofillit yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan silanlar ve kimyasal formüller. 1.

Silan Adı	Kimyasal Formülü
jV-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetoksil silan (DAMO-I)	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
A-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoksil silan (DAMO-II)	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(CH ₃)(OCH ₃) ₂

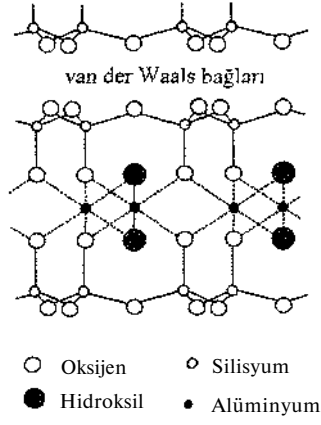
Kullanılan silanların (Fluka) kimyasal formülleri Çizelge 2'de verilmektedir. 4-Nitrofenol (4-NP) çözeltisi saf 4-NP kristallerinin (Merck); Pb²⁺ çözeltisi ise analitik saflıktaki Pb(NO₃)₂ (Merck) tuzunun saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Sulu çözeltilerde 4-NP derişimi Shimadzu Model 1601 UV-VIS spektrofotometresi; Pb²⁺ derişimi Philips PU9100X Model hava-asetilen yakıt kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak saptanmıştır. Infrared spektrum (FT-IR) kayıtları Perkin-Elmer 283 Model Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi; X-ışınları kırınım verileri Rigaku Geigerflex D-Max/B Model X-ışınları difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Tozların yüzey morfolojisi JEOL JXA-84A Model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak görüntülenmiştir. Bütün tozların 2x10⁻³ M NaCl çözeltisindeki elektrokinetik davranışı Zeta Meter 3.0+ Model zetametre kullanılarak belirlenmiştir.

2.2 Yüzey modifikasyonu

Pirofillit yüzeyinin silanlarla modifikasyonundan önce, DAMO-I ve DAMO-II herhangi bir çözücü ve katalizör kullanılmaksızın doğrudan saf suyla hidroliz edilmiştir. Hidroliz tepkimesi homojen bir çözelti oluşuncaya kadar oda sıcaklığında sürdürülmüştür. DAMO-I ve DAMO-II için tam hidroliz tepkimesi Erdemoğlu et al. (2004b) ve Sayılkan et al. (2004) tarafından ayrıntılı olarak açıklanmış olup aşağıdaki biçimde özetlenebilir.



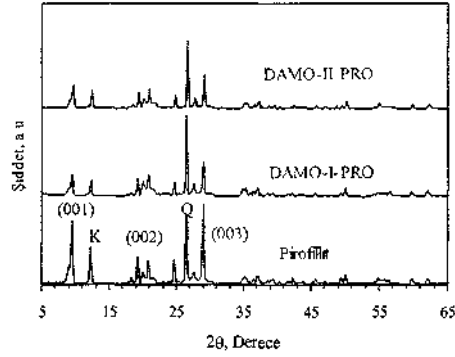
Hidroliz olmuş silanlar daha sonra ağırlıkça %50 silan içerecek şekilde susuz metanol ile seyreltilerek pirofillit yüzey modifikasyonu için hazırlanmıştır. Bu amaçla pirofillit tozları oda sıcaklığında ayrı ayrı DAMO-I ve DAMO-II çözeltileri ile karıştırılmıştır. Belirlenen karıştırma süresi sonunda katılar süzülerek çözeltiden ayrılmış ve vakumda 110°C'de 90 dakika kurutularak yüzeyde gerçekleşen yoğunlaşma sonucu modifiye edilmiş pirofillit (DAMO-I-PRO ve DAMO-II-PRO) elde edilmiştir.



Şekil 1 Pirofillit yapısının şematik diyagramı.

2.3 Adsorpsiyon denemeleri

Kesikli adsorpsiyon denemeleri Pb^{2+} ve 4-NP için ayrı ayrı uygulanmıştır. Denemeler, içerisinde 10 mL çeşitli derişimlerde Pb^{2+} ve 4-NP çözeltileri bulunduran 50 mL'lik beherlerde 0,5 g pirofillit, DAMO-I-PRO ve DAMO-II-PRO kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pb^{2+} çözeltisi pH'sı $TfNO_3$ ya da NaOH kullanılarak değiştirilmiş, 4-NP çözeltisi pH'si ise çözeltinin doğal pH'sı olan 6,25 değerinde bırakılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri oda sıcaklığında yürütülmüş; belirlenen süre sonunda katılar süzülerek uzaklaştırıldıktan sonra slizünlülerde Pb^{2+} ve 4-NP analizleri yapılmıştır. Denemelerde süre, karıştırma hızı, toz miktar, başlangıç Pb^{2+} ya da 4-NP derişimi ve Pb^{2+} için pH gibi parametrelerin adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi araştırılmıştır



Şekil 2. Orijinal pirofillit, DAMO-I-PRO ve DAMO-II-PRO'nun XRD desenleri. K ve Q örneklerdeki kaolinit ve kuvarsa ait piklerdir

Adsorpsiyon miktarı, çözelti başlangıç derişimi ile son çözeltideki derişim arasındaki farktan yararlanılarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır

$$q_e = (C_0 - C_e) V / W \quad (3)$$

Burada, q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg adsorplanan madde/g adsorban); C_0 başlangıç, C_e son çözeltideki Pb^{2+} ya da 4-NP derişimi (mg/L), V çözelti hacmi (L) ve W , çözeltideki toz ağırlığı (g) olarak verilmektedir.

3 BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Pirofillit

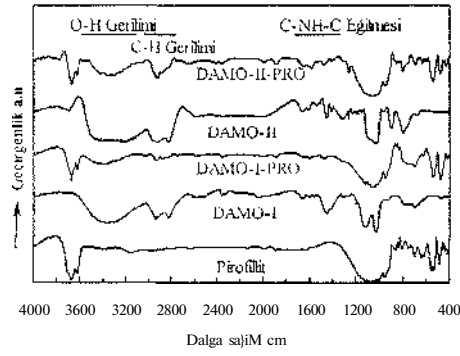
Pirofillit suda şişmeyen sulu bir alüminyum silikat mineralidir. $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ideal kimyasal formülü ile gösterilir. Sırlık dörtyü/lusunun (T) üç köşesinde oksijen atomlarının paylaşıldığı silikat mineralleri ailesindedir ve pek çok özellik bakımından talka benzer. Pirofillit kristal kafesinde sekizyüzlü (O) olarak koordine olmuş alüminyum/hidroksit iyonları (gibbsite) dörtyüzlü olarak koordine olmuş iki tane silisyum/oksijen iyonlarını tutarak bir üç katlı tabaka (TOT) oluşturmuştur. Sekizyüzlü tabakanın yapısal olarak üçte ikisi alüminyum atomlarınınca tutulmuş olup üçte biri boştur. Şekil 1, pirofillit kristal kafesinin temsili bir şeklini göstermektedir.

Üç tabakalı birim (TOT) yatay düzlemde elektriksel olarak nötr biçimde dengelenmiş olduğundan iki TOT tabakası van der Waals bağı ile bağlanmıştır. Bunun sonucunda pirofillit bu yüzeyleri birbiri üzerinde kolaylıkla kayar ve mineral tozuna kaygan bir özellik kazanmıştır. Öğütme sırasında pirofillit hem bu yatay yüzeylerden hem de iyonik ve kovalent bağların kopmasıyla düşey düzlemde kırılır. Yatay düzlemdeki kırılmalar sulu çözeltilerde hidrofobik yüzeyler oluştururken düşey düzlemdeki kırılmalar ve kristal kafesinde gerçekleşen az miktardaki yer değiştirmeler hidrofobik yüzeyler oluşturmaktadır. Böylece sulu ortam içerisinde bulunan mineraldeki hidrofobik yüzeyler polar olmayan moleküller için, hidrofobik yüzeyler ise polar moleküller için etkin tutunma yerleri haline gelmektedir.

3.2 Yüzey modifikasyonunun karakterizasyonu

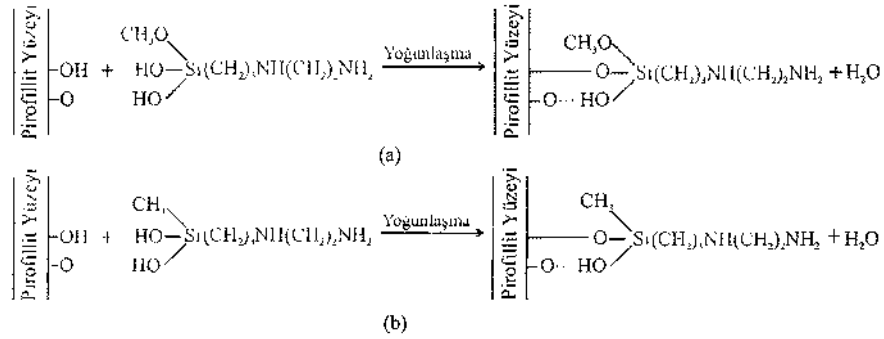
Pirofillit yüzeyinin ağırlıkça %50'lik hidroliz olmuş DAMO-T ve DAMO-FT ile modifiye edilmesi işlemi XRD, FT-IR ve SEM kullanılarak incelenmiştir.

XRD ile toz analizi tozların kristal özellikleri hakkında belirgin bilgiler vermektedir. Şekil 2'de görüldüğü gibi pirofillitin hidroliz olmuş DAMO-I ve DAMO-TI ile kaplanmasıyla kristal yapısında ortaya çıkan tek değişim pirofillitin özellikle (001), (002) ve (003) yansımalarında pik şiddetinin azalmasıyla kendisini göstermektedir.



Şekil 3. Orijinal pirofillit, hidroliz olmuş %50'lik silan çözeltilerinin ve bu çözeltiyle kaplanmış pirofillit tozlarının FT-IR spektrumları.

Sılanların yüzeyde tutunma mekanizmaları tüm tozların FT-IR spektrumlarının incelenmesiyle ortaya konulabilmektedir. Şekli 3, orijinal pirofillitin, hidrolize olmuş %50'lik DAMO-I çözeltilisinin, DAMO-I-PRO'nun, hidrolize olmuş %50'lik DAMO-II çözeltilisinin ve DAMO-II-PRO'nun FT-IR spektrumlarını toplu olarak göstermektedir. DAMO-I ve DAMO-II-PRO'nun spektrumunda pirofillite ait olanlar dışında gözlenen tüm pikler DAMO-I ve DAMO-II'deki karakteristik piklerle aynı bölgede ancak daha zayıf ve küçük olarak görülmektedir. DAMO-I ve DAMO-II'ye özgü bantların modifiye edilmiş pirofillit yüzeyinde de gözlenmesi silanların pirofillit yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış olduklarını göstermektedir. Buna göre kısmen hidroliz olmuş silanların silanol grupları pirofillit yüzeyindeki hidroksil grupları ve/veya oksijen atomlarıyla 110°C'de gerçekleşen yoğunlaşma tepkimesiyle yüzeyde fonksiyonel modifikasyon tabakası oluşturmuştur. Silanların yüzeydeki yoğunlaşma tepkimeleri Şekil 4'te özetlenmiştir.



Şekil 4. Önceden hidroliz edilmiş (a) DAMO-I ve (b) DAMO-II'nin pirofillit yüzeyindeki hidroksil grupları ve oksijen atomlarıyla gerçekleştirdikleri yoğunlaşma tepkimelerinin şematik özeti.

Şekil 5, orijinal pirofillit, DAMO-I-PRO ve DAMO-II-PRO taneciği yüzeyine ait SEM mikrofotografılarını göstermektedir. Pirofillit, modifikasyondan sonra yüzeydeki dilinimli yapısını kaybetmiş olarak görülmektedir. DAMO-I-PRO ve DAMO-II-PRO yüzeyleri daha homojen bir morfolojiye sahip olmuştur.

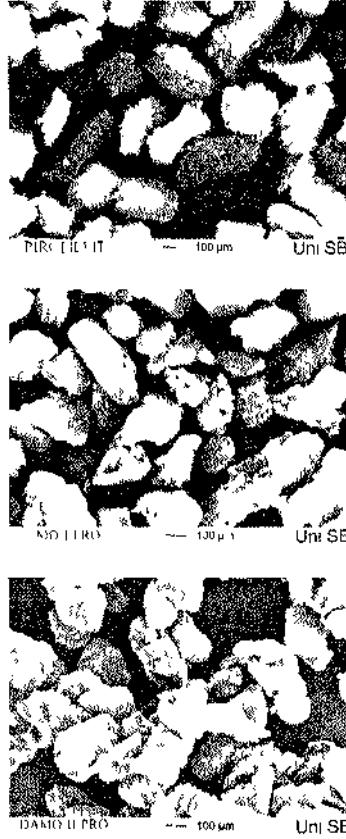
3.3 4-NP adsorpsiyonu

Modifikasyon sonucu yüzeye tutunmuş DAMO-I moleküllerinin diğer ucundaki -NH₂ grupları ile pirofillit minerali sulu çözeltideki polar moleküllerle etkileşebilir duruma gelmiştir (DAMO-I-PRO). Bu şekilde elde edilmiş DAMO-I-PRO'nun 4-NP adsorpsiyonu, süre, toz miktarı, başlangıç 4-NP derişimi gibi parametrelerin incelenmesiyle sistematik olarak araştırılmıştır. Parametrelerin optimize edilmesiyle adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Şekil 6, DAMO-I-PRO için denge adsorpsiyon izotermi göstermektedir.

4-NP zayıf bir asittir ve ayırtma sabiti (pK_a) 7,15'tir. Buna göre, kendi çözeltisinin doğal pH'sinde (6,25) 4-NP'nin yaklaşık %90'ı nötr asit halinde, %10'u ise fenolal iyonu halinde anyonik formdadır. Bu pH'da, DAMO-I'deki -NH₂'nin ise %90'ı protonasyona uğramıştır ve katyonik formdadır. Bu nedenle sulu çözeltideki 4-NP'nin DAMO-I-PRO tarafından tutulması anyonik 4-NP molekülleri ile DAMO-I'deki katyonik amin grupları arasındaki FI-bağı etkileşimleriyle açıklanabilir.

3.4 Pb²⁺ adsorpsiyonu

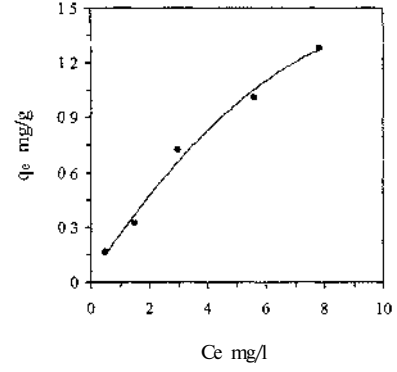
Hidroliz olmuş DAMO-II çözeltilisi ile yüzeyi modifiye edilmiş pirofillitin (DAMO-II-PRO) Pb²⁺ adsorpsiyonu, pH, süre, toz miktarı, başlangıç Pb derişimi gibi parametrelerin incelenmesiyle sistematik olarak araştırılmıştır. Parametrelerin optimize edilmesiyle de adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir.



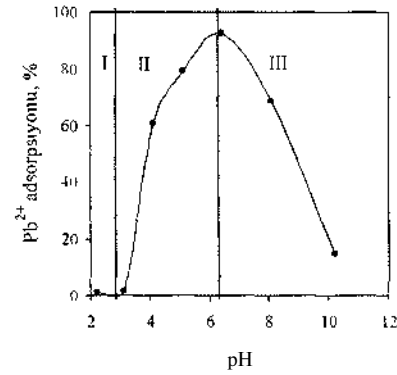
Şekil 5 Orijinal pirofillit, DAMO-I PRO ve DAMO-II PRO tozlarının mikrofotografıları

Çözelti pH'sı katı su ararütizeme metal iyonu adsorpsiyonunu kontrol eden önemli bir parametredir. Bu nedenle modifiye edilmiş pirofillit üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu, çözelti pH'sının 2-10 arasında değiştirildiği durumlarda incelenmiştir (Şekil 7). Pb^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi grafiği basitçe üç bölgeye ayrılmaktadır. Bölge I'de ki iyonik tür Pb^{2+} iyonudur. Ancak bu bölgede anlamlı miktarda adsorpsiyon tespit edilememiştir. pH, Bölge II'de, 3'den 6'ya yükseltildiğinde adsorpsiyon miktarda aşırı bir yükselme belirlenmiştir. Bölge III'de adsorpsiyonun maksimum oluşu bu pH bölgelerinde tozların yüzey yükü işaretleri ile açıklanamamaktadır. Şekil 8 de görüldüğü gibi orijinal pirofillit hemen tüm pH'larda negatif yüzey yüküne sahipken DAMO-I-PRO ve DAMO-II-

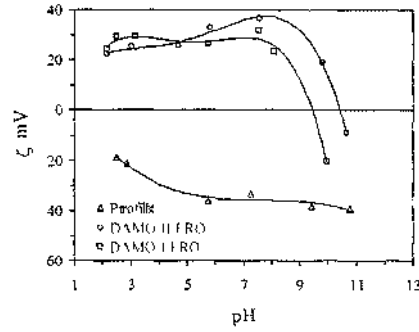
PRO'nun her ikisi de pH 9-5-10'a kadar pozitif daha sonra da negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu yüzden DAMO I PRO ile Pb^{2+} iyonları arasında bir elektrostatik etkileşim olmamaktadır.



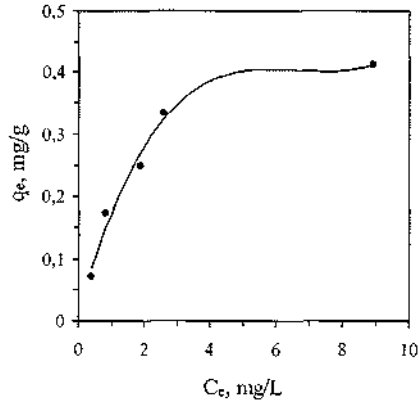
Şekil 6 DAMO I PRO üzerine 4 NP adsorpsiyonu için denge izotermleri



Şekil 7 DAMO II PRO'ya Pb^{2+} adsorpsiyonunda pH'm etkisi



Şekil 8 Orijinal pirofillit, DAMO I PRO ve DAMO II PRO nun 2×10^{-3} M NaCl çözeltisindeki elektrostatik davranışı



Şekil 9. DAMO-II-PRO üzerine Pb²⁺ adsorpsiyonu için denge izotermini.

DAMO-II'deki etkin grup R-NH₂ sert baz, Pb²⁺ sert asittir. Bu nedenle, Bölge IT de yüksek adsorpsiyon miktarlarına ulaşılması sürpriz değildir. Bölge I'de adsorpsiyon olmaması ise Pb²⁺'dan daha sert asit olan H⁺ iyonu bolluğu ile açıklanabilir. Çok düşük pH'larda NH₂ protonasyona uğrayarak Pb²⁺ adsorpsiyonunu engellemektedir. Adsorpsiyon miktarı Bölge IIFte keskin şekilde düşmektedir. Bu bölgede hidrolize bağlı olarak Pb(OH) ve Pb(OH)₂ gibi kurşun hidroksi kompleksleri baskındır. Ayrıca Pb₃(OH)₄²⁺, Pb₄(OH)₄⁴⁺ ve Pb₆(OH)₈⁴⁺ gibi pozitif yüklü türler düşük derişimlerde olsalar da sulu çözeltide bulunmaktadır. Bölge TU'te görülen bir miktar Pb²⁺ adsorpsiyonu hem negatif yüklü türlerin lutunmalarıyla hem de bu bölgede toz yüzeyinde Pb(OH)₂ çökelmeleriyle açıklanabilir. Şekil 9, DAMO-II-PRO üzerine Pb²⁺ adsorpsiyonu için denge izotermini göstermektedir.

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip pirofillit yüzeyinin organo-fonksiyonl silanlarla modifikasyonu ve modifiye tozların organik ve metalik kirlüklerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorbant olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak, hidrofobik özellik gösteren pirofillit -NH₂ grubu içeren silanlarla kısa sürede kaplanarak tamamen hidrofilik hale dönüştürülmüştür. Modifiye pirofillit sulu çözelti-lerdeki metal iyonları ve polar organik moleküller için potansiyel bir adsorbant olarak önerilmiştir.

Katkı Belirtme

Bu çalışma inönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (10 BAPB 2002/09). Yazıları ayrıca teknik ve analitik katkılarından dolayı

Sema Eidemoğlu'na (Inönü Üniversitesi) ve Ayşe Eridenpe (MTA Genel Müdürlüğü) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Babel, S & Kumiawan, TA 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* 1397 219-243.
- Bailey, SE, Úlm, J, Brčka, RM & Adian, DD 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33(11) 2469-2479.
- Borisov, M, Grabei, ER, Beievich, F & Gerstl, Z 2001. Suitability of dye-clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions. *Chemosphere* 44: 1033-1040.
- Dai, JC & Huang, JI 1999. Surface modification of clays and clay-rubber composite. *Applied Clay Science* 15:51-65.
- Eidemoğlu M 2003. Adsorption of p-nitrophenol on pyrophyllite. *Fresenius Environmental Bulletin*. 12 (9): 1001-1005.
- Erdemoğlu M, Sayılkan F, Eidemoğlu S, Şener, Ş, Akarsu, M & Sayılkan, H 2004a. Natural pyrophyllite and M(OR)_x based M_xO_y powders as new adsorbents for heavy metal adsorption. *Key Engineering Materials*. 264-268: 2239-2242.
- Eidemoğlu, M, Erdemoğlu, S, Sayılkan, F, Akarsu, M, Şener, Ş & Sayılkan, H 2004b. Organo-functional modified pyrophyllite preparation, characterization and Pb(II) ion adsorption property. *Applied Clay Science*. 27: 41-52.
- Kam, M, Yüzer, H, Sabah, E & Çelik, MS 2003. Adsorption of cobalt (II) from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research* 37: 224-232.
- Lagaly, G 1999. Introduction to clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*. 15 1-9.
- Lee, SK & Kam, SJ 2002. Adsorption of naphthalene by HDIMA modified kaolinite and halloysite. *Applied Clay Science*. 22: 55-63.
- Lin, SH & Juang, RS 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. B92: 315-326.
- Ogata, M & Kuoda, K 1997. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium into layered silicates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 70(11). 2593-2618.
- Rai, K & Maheshwari, A 2002. Removal of pollutants from industrial effluents using plastic clay and pyrophyllite. *Asian Journal of Chemistry*. 14:739-745.
- Sayılkan H, Eidemoğlu S, Şener, S, Sayılkan, F, Akarsu & Eidemoğlu, M 2004. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 275 (2). 530-538.
- Saxena, S, Prasad, M, Ampitphale, SS & Chandia, N 2001. Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. *Separation and Purification Technology*. 24: 263-270.
- Şişmanoğlu, I & Puaa, S 2001. Adsorption of aqueous nitrophenols on chnophilite. *Colloid and Surface Science A. Physicochemical and Engineering Aspects*. 180: 1-6.