

ORGANO-MODİFİYE NANOKİLİN ALTERNATİF BİR ADSORBAN OLARAK ATIKSULARDAN Cr(VI) UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

¹Havva TUTAR KAHRAMAN, ²Serpil EDEBALI

^{1,2}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA
¹havvatutar@gmail.com, ²serpilcetin@gmail.com

(Geliş/Received: 04.02.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 03.03.2016)

ÖZ: Bu çalışmada, organo-modifiyeli nanokilin sulardan Cr(VI) iyonlarının giderimindeki performansı değerlendirilmiştir. Organokillerin değişik pH aralığında ağır metalleri giderebildiği bilindiğinden, hem apolar organik kirleticiler hem de ağır metaller içeren karışık atık su sistemlerinde de etkili olabilecekleri düşünülmüştür. Bu amaçla, oktadesilamonyum (I30E, Nanomer, Nanocor, USA) ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokilin Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanımı ve kesikli sistemde incelenen prosese temas süresi, çözelti pH'sı, başlangıç metal konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Cr(VI) iyon miktarının sulu çözeltilerdeki tayini UV-visible spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) iyonunun organokile adsorpsiyonunda pH 2'de maksimum kapasite gözlenirken, pH'nın 2'den 6'ya artırılmasıyla kapasite azalmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Freundlich izotermeleri deneysel verilerin uygunluğunu test etmek için kullanılmış olup Cr(VI) iyonlarının organokil kullanılarak giderilmesinde gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonlarının Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Organokil, Adsorpsiyon, Cr(VI), Nanoteknoloji

Use Of An Alternative Adsorbent Of An Organo-Modified Nanoclay For The Removal Of Cr(Vi) From Wastewater

ABSTRACT: In this study, the performance of organo-modified nanoclay for the removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions was evaluated. If organoclays can adsorb heavy metals at a variety of environmental pH values, they could be effective adsorbents for mixed-waste systems containing relatively nonpolar organic pollutants and heavy metals. The present work deals with the adsorption of Cr(VI) ions on organo-montmorillonite nanoclay which is modified with octadecylammonium, I30E, and procured from Nanomer, Nanocor, Inc., IL, USA. The sorption of Cr(VI) on organoclay was investigated in a batch arrangement. The influence of contact time, solution pH, and initial metal concentration and amount of adsorbent on the removal of Cr(VI) ions was studied. The amount of Cr(VI) ions left after adsorption process was determined by UV-Visible Spectrophotometer. The Cr(VI) ions adsorption capacity of organoclay showed a maximum at pH= 2 and diminished with increasing pH from 2 to 6. The applicability of the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms was tested. The research of adsorption isotherm demonstrated that, adsorption reactions of organoclay belonged to Langmuir model.

Key Words: Organoclay, Adsorption, Cr(VI), Nanotechnology

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstriyel işlemler neticesinde, organik bileşikler, oksiyanyonlar ve ağır metaller gibi çeşitli kirlilikler ortaya çıkmaktadır. Özellikle ağır metallerle birleşen organik kirlilik, çevresel açıdan ele alınması gereken önemli bir problem haline gelmiştir. Bu kirlilikler ve türevleri kanserojen olduğu ve insanlar, hayvanlar veya suda yaşayan bitki ve hayvanlarda toksik etkiye sahip olduğu için, atıksu arıtım teknolojileri ile bunların uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu arıtım teknolojileri arasında, bilinen en etkili ve ekonomik yöntem adsorpsiyon olarak bilinmektedir (Riley ve diğ., 1992; Pehlivan ve diğ., 2012). Etkili bir adsorpsiyon prosesi elde etmek için, uygun bir adsorban madde seçimi çok önemlidir. Yüzey özelliklerine bağlı olarak, adsorbanların çoğu bu kirliliklerden ya sadece organik kirlilikleri veya ağır metalleri giderebilmektedir (Koroğlu, 2004). Bu yüzden, farklı adsorbanlar kullanmak yerine, hem organik kirlilikleri hem de ağır metalleri aynı anda uzaklaştırabilecek alternatif adsorban maddelere ihtiyaç vardır.

En eski zamanlardan beri, insan hayatının önemli bir parçası olan killer, dekoratif eşya yapımından, adsorpsiyona, çimento üretiminden, filtreleme ve gelişen teknolojiyle nanokompozit üretimine kadar geniş kullanım alanları ile dikkat çekmektedir. Özellikle, killer hem ucuz olmaları hem de düşük miktarlarında bile sergiledikleri iyi özellikler sayesinde adsorban madde olarak tercih nedeni olmuşlardır. Bilinen en önemli killerden montmorillonit minerali, yaklaşık 800 m²/g değeriyle çok yüksek yüzey alanına sahiptir. Diğer kil minerallerine göre daha yüksek miktarlarda madde adsorplayabilir (Yalçınkaya, 2008). Ayrıca, killerin organokillere dönüşmeleri sırasında, yapılarında bulunan sodyum ve kalsiyum iyonlarının basit bir yer değiştirme tepkimesi sonrasında kilin yüzeyinin organofilik özellik kazanması ve organik fazlarda dağılması sağlanmış olur (Chao ve diğ., 2013).

Genellikle, organokiller ise, yağlar, poliklorlu bifeniller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi apolar organik kirlilikleri sudan uzaklaştırmada belirgin bir performansa sahiptirler. Bununla birlikte, bu tür adsorbanların atık sulardan ağır metal giderimindeki yetenekleriyle literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Tillman ve diğ., 2004; Zhang ve diğ., 2015). Bu anlamda, nanoteknoloji birçok sektörde olduğu gibi (tıp, inşaat, metalurji, tekstil, gıda, vb.) tanecik boyutunun sağladığı özelliklerle birçok malzemenin çevre ıslahı konusunda kullanımına imkan vermektedir. Organokillerin nanoboyutu, genişletilmiş yüzey alanı ve yük özellikleri, metal iyonlarını ve organik bileşikleri tutmasını sağlamaktadır (Khajeh ve diğ., 2013; Oyanedel ve diğ., 2007).

Bu amaçla, apolar organik kirletici ve ağır metal içeren karışık atık su sistemlerinden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için oktadesilamonyum ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokilinin adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiştir.

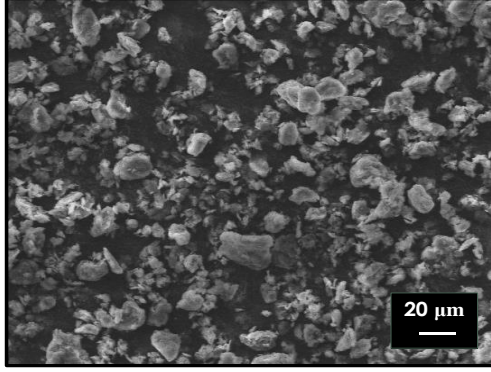
MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Malzemeler (Materials)

Cr(VI) metal çözeltisi K₂Cr₂O₇ (Merck, USA) tuzundan hazırlanmıştır. pH ayarlanmasında HCl ve NaOH (Merck, USA) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmış olup tüm kimyasallar analitik derecedir.

Adsorban madde olarak oktadesilamonyum ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokil (I30E, Nanomer, Nanocor, USA) kullanılmıştır. Bu malzemenin bazı fiziksel özellikleri ve SEM analiz görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. İki silisyum tetrahedronunun arasına alüminyum oktahedrelerinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineral sınıfına ait montmorillonit temelli olan ve nano ölçekli tabakaların üstüste yığılmasıyla oluşturulan nanokili incelemek için alınan bu SEM görüntüsünde, partikül boyutunun homojen olduğu görülmektedir. Bu partikül yapısı sayesinde, 750 m²/g değerindeki geniş yüzey alanı ve

geniş yüzey reaktivitesi gibi avantajlara sahip olmasından dolayı bu tip nanokiller birçok fiziksel ve kimyasal uygulamalarda tercih edilmektedir.

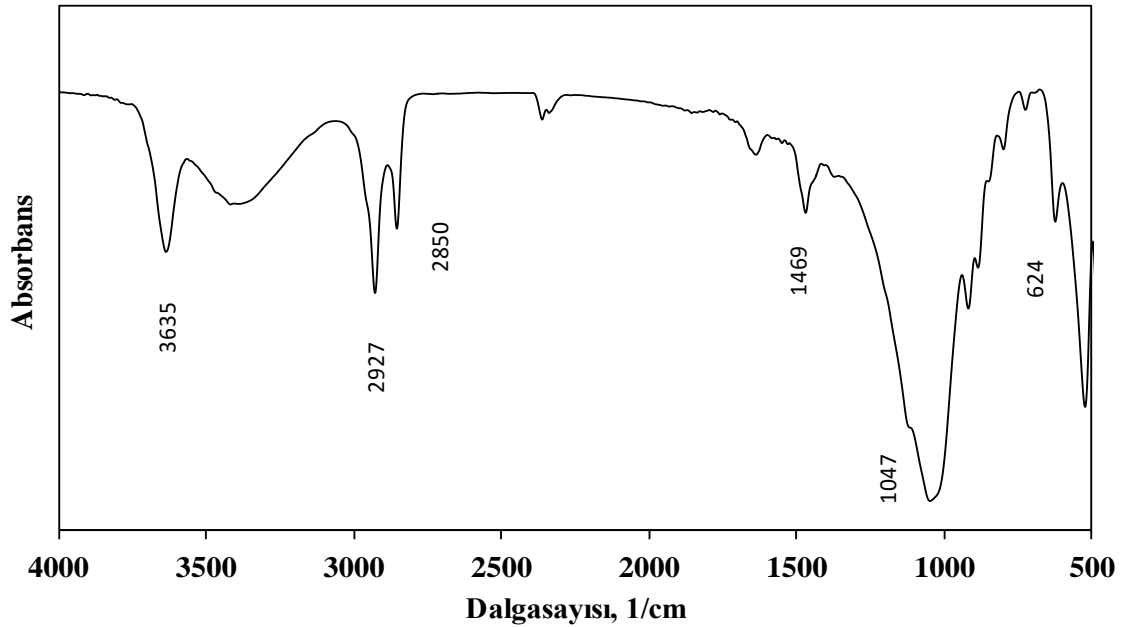


I30E	
Fonksiyonel Grup	: Oktadesil kuaterner amonyum
Yüzey alanı	: 750 m ² /g
Yoğunluk	: 1,71 g/cm ³ 25°C'de
d(001) (nm)	: 2,34

Şekil 1. Organo-montmorillonit nanokilin SEM görüntüsü ve fiziksel özellikleri

Figure 1. SEM images of organo modified montmorillonite nanoclay and its physical properties

Nanokilin mikro-yapısal karakterizasyonu için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 2'de 4000-500 cm⁻¹ aralığında verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, nanokile ait karakteristik titreşim bandları yapısal (3635 cm⁻¹) ve molekülüçü/moleküllerarası hidrojen bağı yapmış O-H gruplarına ait gerilmeler (3394 cm⁻¹), yüzeye tutunan suya ait olan H-O-H deformasyonu 1635 cm⁻¹, Si-O gerilme 1047 cm⁻¹, Al-OH gerilme 914 cm⁻¹, (Al, Mg)-O gerilme 843 ve 798 cm⁻¹, Al-OH eğilme 624 cm⁻¹, oktahedral tabakadaki alüminyuma ait Si-O-Al bükülmesine ait absorpsiyon piki ise 524 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenmektedir.



Şekil 2. Organo-montmorillonit nanokilin FTIR spektrumu

Figure 2. FTIR spectrum of organo modified montmorillonite nanoclay

Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları (Batch Adsorption Studies)

Cr(VI) stok çözeltisi $K_2Cr_2O_7$ 'ın deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Deneyler için istenen konsantrasyondaki çözeltiler, stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Çözelti pH'ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri yardımıyla istenen aralıklarda ayarlanmıştır.

Adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisinin irdelenmesi çalışmalarında, çözelti başlangıç pH'ları 1,0-6,0 aralığında tutularak, 2×10^{-3} M konsantrasyonuna sahip 30 mL hacmindeki çözeltiler kullanılmış ve temas süresi 50 dakika ile oda sıcaklığında karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH ölçümleri Orion 900S2 pH meter ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorbat-adsorban çözeltileri mekanik karıştırıcıda 200 rpm hızıyla karıştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri sonrası mavi bant süzgeç kağıdından süzülen çözeltideki krom miktarları UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile tayin edilmiştir. 200–600 nm dalga boyu aralığında Cr(VI) maksimum absorbans değerini 540 nm'de vermektedir.

Adsorpsiyon denge izoterm çalışmaları; farklı başlangıç konsantrasyon aralığında (1×10^{-2} – 1×10^{-1} M); adsorban miktarının etkisi; (0,02–0,5 g) aralığında; temas süresi ise (5–100 dakika) aralığında gerçekleştirilmiştir. Denge halindeki çözeltide bulunan metal miktarı Eşitlik 1'den hesaplanmıştır;

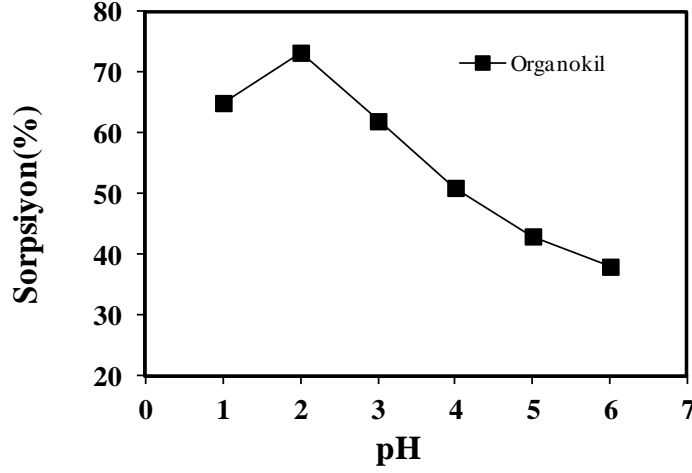
$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (1)$$

C_0 , başlangıç konsantrasyonunu (mgL^{-1}); C_t , belli bir (t) süresince uygulanan adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltideki krom konsantrasyonunu (mgL^{-1}) göstermektedir.

BULGULAR (RESULTS)

Cr(VI) Giderimi Üzerine pH etkisi (Effect of pH on Cr(VI) Removal)

pH, adsorbentin yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirletici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki ettiği için önemli adsorpsiyon parametrelerinden biridir. pH değeri adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkiler. Ayrıca pH değerine bağlı olarak metal iyonlarının çökmesi ve hidroliz sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma sözkonusu olduğu için ortamın asitliği metal tutunmasını son derece etkilemektedir. Bu temel nedenlerden dolayı farklı pH değerlerinde Cr (VI) giderme ilk çalışma olmuş ve yüzde giderim değerleri Şekil 3'te verilmiştir.



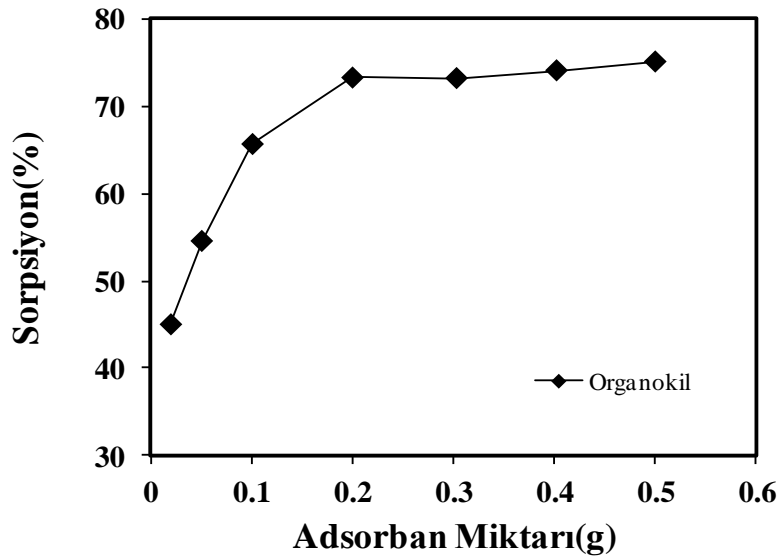
Şekil 3. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına pH'nın etkisi

Figure 3. Effect of pH on the Removal of Cr(VI) by organo-clay

Şekilde görüldüğü gibi, pH=2'de Cr(VI) iyonu yaklaşık %73 oranında giderilirken bu oran pH=5'te % 43'e düşmektedir. Cr(VI) giderimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorblanan Cr(VI) miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, muhtemelen çözelti ortamında fazla OH⁻ iyonunun mevcut olması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Çözeltinin başlangıç pH'sı hem metal bağlayan bölgeleri hem de suyun kimyasını etkilemesi sebebiyle adsorpsiyon veriminin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesi için optimum pH'ın doğru tayin edilmesi gerekmektedir. Ramos ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (1994), ortamda mevcut olan Cr(VI) türlerinin bikromat iyonu (HCrO₄⁻) ve kromat (CrO₄²⁻) olduğu saptanmış, pH 4'ün altındaki değerlerde HCrO₄⁻ kompleksinin baskın olduğu gözlenmiştir. pH 9 dolaylarında ise en baskın türün CrO₄²⁻ olduğu saptanmıştır (Alguacil ve diğ., 2002).

Adsorban Miktarının Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Adsorbent Amount On Cr(VI) Removal)

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun adsorban miktarının belirlenmesi, gerek maliyet gerekse prosesin etkinliği açısından önem taşımaktadır. Ayrıca adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların fazlalığı yada eksikliği hedef metallerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol üstlenmektedir. Çalışmanın bu kısmında, 2×10^{-3} M derişimine sahip 30 mL hacmindeki Cr(VI) çözeltileri (pH=2) ve farklı adsorban miktarları ile bir seri deney yapılmış ve sonuç olarak değişen adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.



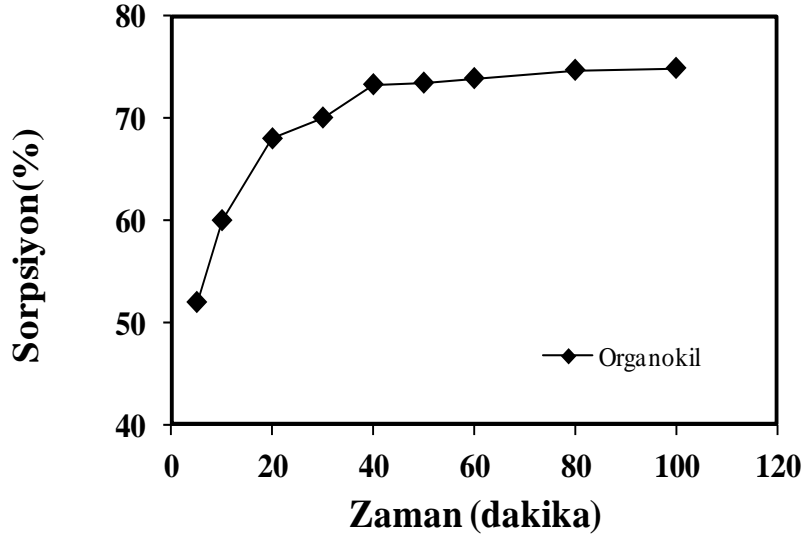
Şekil 4. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına adsorban miktarının etkisi

Figure 4. Effect of adsorbent amount on the Removal of Cr(VI) by Organo-clay

Şekil 4'te yer alan grafik incelendiğinde, adsorban miktarı arttıkça metal giderim oranının da arttığı görülmektedir. 0,02 g adsorban kullanıldığında Cr(VI) % 45 iken; miktar 0,2 grama çıkarıldığında Cr(VI) giderimi %74 olarak kaydedilmiştir. Belli bir plato değerine ulaştıktan sonra uzaklaştırılacak olan metal oranında çok fazla değişiklik kaydedilmemiştir. Kullanılan adsorban miktarının artırılmasıyla yüzey alanı da artacağından birim adsorban kütlelerinde adsorplanan metal miktarı da artmaktadır. Çünkü adsorpsiyon bir yüzey olayı olmakla birlikte verimi ve şiddeti de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır. Literatürde yer alan Cr(VI) giderim çalışmalarında da benzer diagramlar gözlenmektedir (Khezami ve Capart, 2005; Gupta ve Babu, 2009; Edebalı ve Pehlivan, 2010).

Temas Süresinin Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Contact Time On Cr(VI) Removal)

Adsorpsiyon prosesinin veriminden bahsedebilmek için incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Bu çalışmada, diğer tüm parametreler sabit tutulurken temas süreleri farklılandırılmış ve zamana karşı elde edilen metal giderim oranları belirlenmiştir. 0,2 g adsorban; pH' ı 2,0 olan 2×10^{-3} M derişimindeki Cr(VI) çözeltisi (30 mL) ile farklı süreler uygulanarak karıştırılmış ve zamana karşı adsorpsiyon kapasitesine ait profil elde edilmiştir (Şekil 5). Grafik incelendiğinde, 40 dakikaya kadar olan temas sürelerinde adsorplanan metal miktarı giderek artmakta, ancak 40 dakika sonrasındaki ölçümlerde anlamlı bir fark görülmemekte ve ihmal edilebilecek düzeyde olduğu sonucuna varılmaktadır.



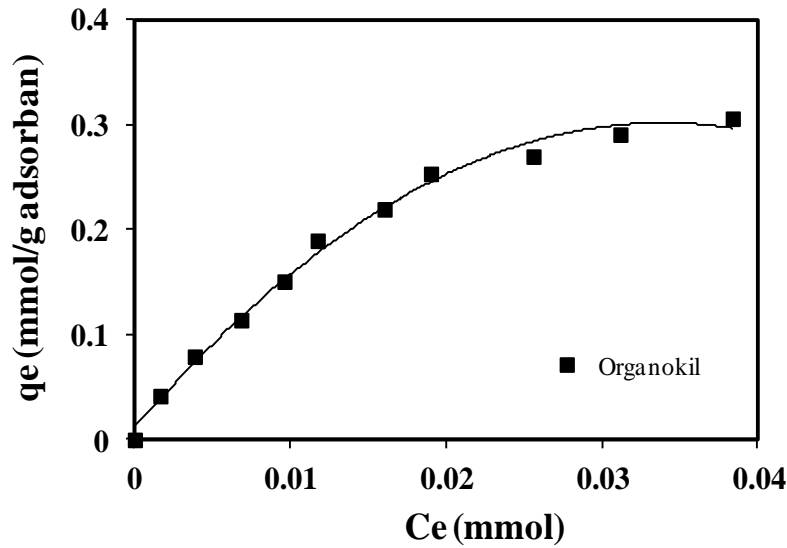
Şekil 5. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına temas süresinin etkisi

Figure 5. Effect of Contact Time on the Removal of Cr(VI) by Organo-clay

Şekilden de görüldüğü üzere, başlangıç adsorpsiyon hızı, adsorbanın dış yüzeyine tutunan Cr(VI) iyonları sebebiyle çok yüksektir. Baştaki hızlı adsorpsiyon, başlangıç aşamasında metal iyonlarının adsorpsiyonu için adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olması ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle metal iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri işgal edildikçe, metal iyonları adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru taşınmasıyla metal tutma oranı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon prosesi dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olabilir (Guo ve diğ., 2002).

Başlangıç Konsantrasyonunun Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Initial Concentration On the Removal of Cr(VI))

Farklı başlangıç derişimleri ile yapılan bu çalışmada ulaşılan denge derişimleri ile birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermelere geçiş yapılabilecektir. Elde edilen bu verilerin izoterm modeline uygunluğunun belirlenmesi için, denge derişimi ile C_e/q_e arasındaki ilişkinin ortaya konması gerekmektedir. Şekil 6'da verilen eğri oluşumu ile bu ilişki açıklanmış ve C_e/q_e 'ye karşı C_e değerleriyle elde edilen eğrinin eğim ve kayım değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir (Çizelge 1). Sözkonusu eşitliklerde; q_e , adsorban tarafından adsorplanan metal miktarını (mg/g); C_e , dengedeki metal konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.



Şekil 6. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Figure 6. Effect of initial concentration on the removal of Cr(VI) by organoclay

Çizelge 1. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasında Langmuir, Freundlich ve Scatchard İzoterm sabitleri

Table 1. Constants of Langmuir, Freundlich and Scatchard Isotherm models for the removal of Cr(VI) by organoclay

Adsorban	<u>Freundlich İzotermi</u>			<u>Langmuir İzotermi</u>			<u>Scatchard İzotermi</u>		
	K_f^a	n	R^2	K_b	A_s^a	R^2	Q_s	K_s	R^2
<i>Organokil</i>	0.175	0.66	0.97	56.35	0.4562	0.98	0.462	55.29	0.92

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonucunda, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için oktadesilamonyum ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokilinin adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiş ve verimli sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde yer alan organokil ile ağır metal giderim örnekleri sonuçları kıyaslandığında, gerekli optimizasyon şartları sağlanarak büyük ölçekli uygulamalarda yer alabilme potansiyeli taşımaktadır. Sonuçlara özetle bakıldığında;

En yüksek giderim pH=2'de elde edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0,2 gram olarak 30 mL çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gerekli temas süresi ise 40 dakika olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Langmuir, Freundlich ve Scatchard adsorpsiyon izotermi ile analiz edilmiş, ancak Langmuir adsorpsiyon izotermine daha çok uyduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Alguacil F.J., Coedo A.G., Dorado T., Padilla I., 2002. "Recovery of chromium(VI) from hydrochloric acid liquors using the resin Dowex 1×8", *Journal of Chemical Research (S)* 101–104.
- Chao H-P., Lee C-K., Juang L-C., Han Y-L., 2013, "Sorption of Organic Compounds, Oxyanions, and Heavy Metal Ions on Surfactant Modified Titanate Nanotubes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, pp. 9843–9850.
- Edebalı S., Pehlivan E., 2010. "Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 161, pp. 161–166.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H., 2002, "Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp. 132–137.
- Gupta S., Babu B.V., 2009. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 150, pp. 352–365.
- Khajeh M., Laurent S., Dastafkan K., 2013, "Nano-adsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media)", *Chemical Reviews*, Vol. 113, pp. 7728–7768.
- Khezami L., Capart R., 2005, "Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Hazardous Materials*, B123, pp. 223–231.
- Köroğlu, F.N., 2004, Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Oyanedel-Craver V. A., Fuller M., Smith J. A., 2007, "Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 309, pp. 485–492.
- Pehlivan, E., Pehlivan, E., Kahraman, H. T., 2012, Hexavalent chromium removal by Osage Orange, *Food Chemistry*, Vol. 133, pp. 1478–1484.
- Ramos, R. L., Juarez Martinez, A., Guerro Coronado, R. M., 1994, "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon", *Water Science and Technology*, Vol. 30 (9), pp. 191–197.
- Riley R., Zachara J., Wobber F., 1992, "Chemical Contaminants on DOE Lands and Selection of Contaminant Mixtures for Subsurface Science Research", U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- Tillman F. D., Bartelt-Hunt Jr., S. L., Smith J. A., Alther G. R., 2004, Evaluation of an Organoclay, an Organoclay-Anthracite Blend, Clinoptilolite, and Hydroxy-Apatite as Sorbents for Heavy Metal Removal from Water", *Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 72, pp. 1134–1141.
- Yalçınkaya S. E., 2008, Nanokil – Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhang L., Tao Wu B. Z., Sun D., Li Y., 2015. "Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 484, 118–129