

TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözeltilerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu

Removal of Cu(II) ions from Aqueous Solution by Synthesis of TiO₂ nanoparticles and TiO₂/Activated Sludge

Neşe KEKLİKÇİOĞLU ÇAKMAK^{*a}, Gamze TOPAL CANBAZ^b

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas

• Geliş tarihi / Received: 17.01.2019

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 25.09.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 14.10.2019

Öz

Son zamanlarda sulardan ağır metal giderim çalışmaları önem kazanmıştır. Bu amaçla bu çalışmada sulu çözeltilerden Cu (II) iyonlarının gideriminde kullanılmak üzere sol-jel yöntemi ile saf TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur bileşimi sentezlenmiştir. Sentezlenen materyallerin karakterizasyon analizleri; X ışını kırınım analizi (XRD), UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi (UV-VIS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur bileşiminin Cu (II) giderim potansiyeli kesikli sistemde incelenmiştir. 25°C'de sentezlenen TiO₂/aktif çamur bileşimi bakır gideriminde en iyi adsorban olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sisteminin optimum koşullarını belirlemek amacı ile pH, temas süresi, başlangıç metal iyon derişim gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sistemin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmış, Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlenmiş ve sistemin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 47.61 mg/g olarak hesaplanmıştır. En uygun kinetik modeli belirlemek için yapılan çalışmalarda ise adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyum sağladığı gözlenmiştir. Gibbs serbest enerji ve entalpi değerleri ise sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır Metal, Sol-jel, TiO₂ Nanopartikül

Abstract

In recent years, the removal of heavy metals from water has gained importance. For this purpose, pure TiO₂ nanoparticles and TiO₂/activated sludge composition were synthesized by sol-gel method for removal of Cu (II) heavy metal in this work. Characterization analyzes of the synthesized materials were performed using X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) spectrometer, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques. The adsorption potential of nanosized TiO₂ and TiO₂/activated sludge composition for removal of Cu (II) was investigated in a batch system. TiO₂/sewage sludge at 25 °C was found to be the best adsorbent for copper removal. In order to determine the optimum conditions of the adsorption system, the effects of the parameters such as the effect of pH, contact time, initial metal ion concentrations were investigated. The suitability of the system for Langmuir and Freundlich adsorption isotherms was investigated, and it was determined that Langmuir isotherm was more suitable and the maximum adsorption capacity of the system was calculated as 47.61 mg/g. In the studies conducted to determine the most suitable kinetic model, it was observed that the adsorption process conformed to the pseudo-second kinetic model. Gibbs free energy and enthalpy values show that the system is spontaneous and exothermic.

Keywords: Adsorption, Heavy Metal, Sol-gel, TiO₂ Nanoparticle

^{*a} Neşe KEKLİKÇİOĞLU ÇAKMAK; nkeklikcioglu@cumhuriyet.edu.tr, Tel: (0346) 219 10 10 (2232), orcid.org/ 0000-0002-8634-9232

^b orcid.org/0000-0001-7615-7627

1. Giriş

Endüstriyel proseslerde ortaya çıkan atık sular Cd, Cr, Cu, Co, Pb ve Zn gibi bazı ağır metal iyonlarını içerebilir. Ağır metal içeren endüstriyel atık sular genellikle çevreye salınmaktadır. Salınan bu atık sular, ağır metal içerikleri nedeniyle çevre ve insan sağlığına ciddi zararlar verebilmektedirler. Bu nedenle, endüstriyel atık sulardaki ağır metaller uygun ayırma yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılmalıdır (Deliyanni vd., 2004; Liu vd., 2011; Nguyen vd., 2013). Ağır metaller, organik kirleticiler gibi kimyasal olarak imha edilemediğinden dolayı atık suların uzaklaştırmak için daha farklı yöntemler geliştirilmiştir (Da Fonseca vd., 2006, Senturk vd., 2016). Sulu çözeltiden metal iyonlarının geri kazanılması veya uzaklaştırılması için kimyasal çökeltme, ultra-filtrasyon, ters osmoz, elektroforez, çözücü ekstraksiyonu, filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi birçok teknik kullanılabilir (Demirkran ve Künkül, 2011; Liu vd., 2011; Nguyen vd., 2013). Bu yöntemler karşılaştırıldığında her birinin yüksek maliyet, düşük verimlilik ve zaman alıcı olması gibi bazı dezavantajları vardır. Bu nedenle, ağır metalleri sulu çözeltiden uzaklaştırmak için en etkili, ucuz ve kısa sürede sonuç veren teknikler uygulanmalıdır. Bahsedilen yöntemler arasında adsorpsiyon işlemi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir.

Son yıllarda, metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan ve önemli miktarda doğal organik makromolekül madde içeriğine sahip olan aktif çamura olan ilgi artmaktadır. Ağır metallerin aktif çamur tarafından adsorbe edilmesi, yapılarında bulunan, karboksil, hidroksil, amino, fosfat ve sülfat gibi çok sayıda negatif yüklü fonksiyonel gruplara ve ayrıca yüksek karbon içeriğine bağlıdır. Aktif çamurun bu özellikleri dışında arıtma tesislerinden kolaylıkla temin edilmesi ve ucuz olması onun adsorban olarak kullanımına olanak sağlamaktadır (Zhou vd. 2016) .

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda geniş yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile nanomalzemeler günlük yaşamın her alanında kullanıldığı gibi adsorpsiyon alanında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaçla nanopartiküller, nanokompozitler, nanotüpler sentezlenerek atık su arıtım potansiyelleri incelenmiştir. Sol-jel yöntemi ile literatürde nanopartikül üretimi ile yapılmış çalışmalara rastlanmaktadır (Aware ve Jadhay 2016; Sharaf vd., 2016). Bu yöntemle sentezlenen

nanopartiküllerden olan TiO_2 nanopartikülü fiziksel ve kimyasal kararlılık, düşük maliyet, toksik olmaması ve korozyona karşı dayanıklı olması gibi nedenlerden dolayı çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat yapılan çalışmalardan bazıları, bu nanopartiküllerin topaklanması sonucunda adsorpsiyon kapasitelerinin düştüğünü belirtmektedir. Bu durumun iyileştirilmesi için yapıya katkı maddelerinin eklenmesi gerektiği belirtilmiştir (Fu vd., 2019). Yuan vd., (2019) yaptığı çalışmada TiO_2 ' nin adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek amacı ile yapıya lignin ekleyerek ağır metal giderim potansiyelini iyileştirmişlerdir.

Bu çalışmada TiO_2 nanopartikülü ve gözenekli yapıya sahip aktif çamur kullanılmıştır. Çalışmanın amacı TiO_2 nanopartikülü ve TiO_2 nanopartikülü aktif çamur bileşiminin atık suların bakır iyonlarını giderim potansiyelinin incelenmesidir. Çalışmada öncelikle sol-jel yöntemi ile TiO_2 nanopartikülü ve TiO_2 /aktif çamur bileşimi sentezlenmiştir. Sentez sonrasında ise materyallerin karakterizasyonu ve TiO_2 nanopartikülü ve TiO_2 /aktif çamurun bakır iyonları adsorpsiyon potansiyeli incelenmiştir. Bu çalışma sol jel yöntemi ile saf TiO_2 nanopartikülleri ve TiO_2 /aktif çamur bileşiminin sentezlenmesi ve sulu çözeltiden Cu (II) iyonlarının gideriminde kullanılması açısından literatüre yenilik katmıştır. Çalışmada hem ayrıntılı karakterizasyon analizleri hemde tarafımızdan sentezlenen nanopartikülün adsorpsiyon aşamalarında kullanılması ile literatüre katkı sağlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. TiO_2 Nanopartikülü Üretimi

Saf TiO_2 nanopartikülleri, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir (Aware ve Jadhav 2016). Çalışma kapsamında ön başlatıcı olarak bir alkoksit olan Titanium(IV)-iso-propoxide (TIP) kullanılmıştır. Etanol ve izo-propanol karışımı, başlatıcı ile 80 °C'de 4 saat sürekli olarak karıştırılmıştır. Fazla su sürekli olarak karıştırılarak su banyosu üzerinde buharlaştırma ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen son ürün, 110°C' de 12 saat kurutulmuş ve son olarak 300 °C ve 400 °C'lerde 4 saat yüksek sıcaklık kül fırında kalsine edilmiştir. Ticari olarak satın alınan TiO_2 nanopartikülleri Sigma Aldrich (CAS numarası, 1317-70-0) firmasından temin edilmiştir.

2.2. TiO₂/aktif Çamur Sentezi

TiO₂/aktif çamur bileşimi sentezi Sol-jel yöntemi ile üretilmiştir (Sharaf El-Deen ve Zhang 2016). Bu amaca yönelik olarak Sivas Atıksu Arıtma Tesisinden elde edilen aktif çamur 105 °C’ de 6 saat kurutulmuş ve yüzey alanını arttırmak ve tüm çamurun homojen olmasını sağlamak amacıyla yönelik olarak eleme ile 0.3 mm boyutuna kadar küçültülerek kullanılmıştır. Başlatıcı ve propanol karışımına aktif çamur eklendikten sonra 500 rpm’ de 5 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra HCl:n-propanol karışımı çözelti üzerine eklenmiştir. Elde edilen yeni çözelti 30 dk karıştırılmış ve sonra su:n-propanol karışımı solüsyon üzerine eklenmiştir. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve oluşan jel gece boyunca kurutulmuştur. Son olarak 300 °C ve 400 °C ‘lerde 1 saat yüksek sıcaklık kül fırında kalsine edilmiştir.

2.3. Karakterizasyon

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin karakterizasyonu farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım (XRD) analizi Rigaku DMAX IIIC cihazı ile Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü’ nde, UV analizleri Shimadzu UV-1280 UV-VIS Spektrofotometre ile Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ nde yapılmıştır. FTIR analizleri ise Bruker Model: TensorII ve SEM ve EDX analizleri TESCAN MIRA3 XMU cihazı ile Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yapılmıştır.

2.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Çalışmada kullanılan Cu-(II) ağır metalinden 1000 mg/L derişiminde stok çözelti hazırlanmış ve istenilen derişimlerde ki Cu- (II) çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, kesikli sistemde 100 ml çalışma hacmine sahip 250 ml hacmindeki erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH’sı (2-5), başlangıç ağır metal Cu-(II) derişimi (20-100 mg/L) etkisi belirtilen aralıklarda incelenmiştir. Adsorpsiyon sistemi dengeye ulaştıktan sonra örnekler 4000 rpm’ de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Sıvı fazda kalan adsorplanmamış Cu (II) derişimi sodium diethyl di-thio-carbamate ile sarı-kahverengi renkli kompleks haline getirilerek spektrofotometrede 460 nm’ de absorbans değeri okunduktan sonra kalibrasyon grafiği yardımıyla belirlenmiştir (Sandell, 1948).

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında hesaplanan adsorpsiyon verimi ve adsorplanan kirletici derişimi aşağıda verilen Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% Ads = \frac{C_o - C_d}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

$$q_d = \frac{(C_o - C_d)V}{m} \quad (2)$$

Burada; C_o başlangıç kirletici derişimi (mg/L), C_d adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L), V çözelti hacmi (L), m adsorban miktarı (g).

3. Bulgular ve Tartışma

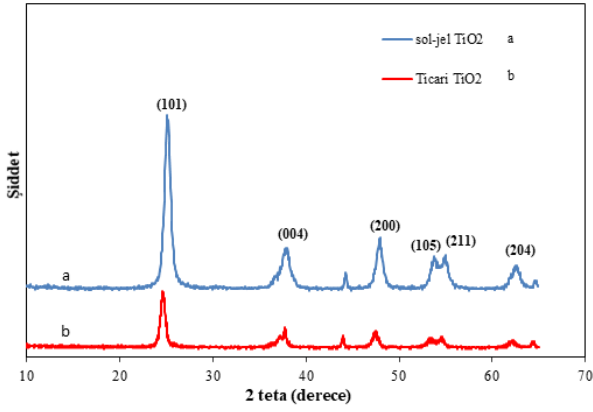
3.1. Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. XRD Analizleri

Şekil 1 sol-jel yöntemi ile sentezlenen malzemelerin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekilden en şiddetli pikler, (101) düzleminde 25.281; (200) düzleminde 48.050; (004) düzleminde 37.801; (105) düzleminde 53.891; (211) düzleminde 55.061; (204) düzleminde 62.690 açıları ile ICDD (International Centre for Diffraction Data) tarafından oluşturulan JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) standartlarına göre 21-1272 JCPDS kart numarasına uyumluluk göstermektedir. Buna göre, sol-jel yöntemi ile sentezlenen nanomalzemenin anataz yapısında olduğu açıkça görülmektedir. Ticari olarak satın alınan ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartikülleri birbiri ile uyum içerisindedir. Ayrıca XRD pik genişliklerinin artması kristal ve tane boyutlarının küçük olduğunun göstergesidir. Pik genişledikçe kristal ve tane boyutu küçülmektedir ki, bu durum sentezlenen anataz formdaki TiO₂’ nin fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır.

XRD analiz sonuçlarından elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri Debye-Scherrer denklemine (Spurr ve Myers 1957) uygulanmış ve ortalama kristal boyutu değerleri elde edilmiştir.

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$



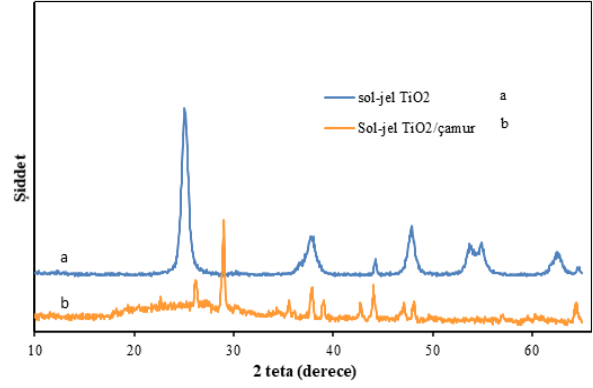
Şekil 1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve ticari TiO₂ nanopartiküllerinin XRD analiz sonuçları

Eşitlik 3' de D_p , nanometre cinsinden kristal boyutu; K , sabit 0.94; λ (0.154056 nm), Cu-K α ışınması ile elde edilen X ışınım dalga boyu; β . XRD' den elde edilen grafikte, maksimum şiddete sahip pik'in tam yarı şiddetinde iken pik genişliği arasında çizilen doğrunun bittiği noktaların dik olarak X eksenine indirildiği değerler arasındaki farkın (FWHM) bulunarak buradan itibaren uzunluk olarak elde edilen pik genişliğinin radyana dönüştürülerek sistemdeki açı cinsinden değeridir. Burada θ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır. Analizden elde edilen değer 2θ , θ ya oradan da radyana dönüştürülür. Elde edilen değerler yerlerine yerleştirilerek kristal boyut hesaplaması yapılır.

Şekil 1'e Scherrer denklemi uygulandığında ticari ve sol-jel TiO₂ için kristal boyut değeri ortalama olarak 12.24 nm olarak hesaplanmıştır. Ticari olarak Sigma firmasından temin edilen TiO₂ nanopartikülünün boyutu 21 nm iken kristal boyutu hesaplama sonucu 12.24 nm elde edilmiştir. Eşitlikten elde edilen kristal boyutu ile partikül boyutu birbirinden farklı değerlerdir. Birden çok kristal bir araya gelerek partikülü meydana getirmektedir. Dolayısıyla bir malzemenin kristal boyutu nanometre boyutunda iken aynı malzemenin partikül boyutu daha büyük olabilir.

Şekil 2'de sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ve sol-jel TiO₂/aktif çamur nanopartiküllerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Sol-jel TiO₂/aktif çamur spektrumunda birkaç güçlü ve keskin ve çok sayıda küçük pikler göze çarpmaktadır. Bunun nedeninin aktif çamur içerisinde var olan birçok mineralden ileri geldiği düşünülmektedir. TiO₂/aktif çamur için, maksimum pik aktif çamurun en önemli minerali olan kuvars (SiO₂) 'ye karşılık gelir (Aware ve Jadhav, 2016; Cheng vd., 2016; Lin vd., 2013). TiO₂/aktif çamur

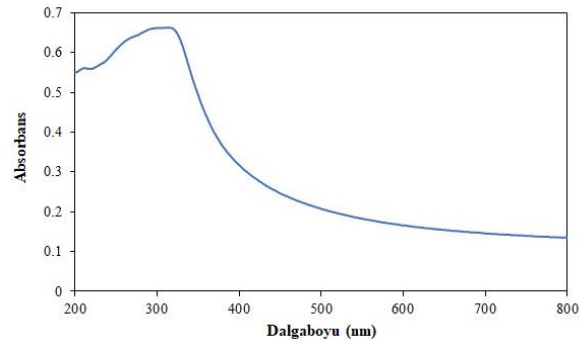
yüksek termal kararlılığa sahiptir. Bu durum anatazdan rutil faza TiO₂ faz dönüşümünü inhibe etmiştir. Bu sonuç, aktif çamurda SiO₂' nin varlığına bağlı olabilir. Çünkü Si⁴⁺ iyonunun yarıçapı (0.40 Å) Ti⁴⁺ iyonunun yarıçapından (0.61 Å) daha küçüktür.



Şekil 2. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartikülü ve sol-jel TiO₂/aktif çamurun XRD sonuçları

3.1.2. UV Analizleri

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartikülünün UV analiz sonucu Şekil 3' de verilmiştir. Maksimum absorpsiyon değeri, dalga boyu 400 nm'den düşük olduğunda gözlenmiştir. Diğer bir ifade ile bu dalga boylarında TiO₂-su tamamıyla opaktır. Bu sonuç TiO₂ nanopartikülünün karakteristik özelliğinden kaynaklanmaktadır. 400 nm'den daha düşük dalga boylarında absorpsiyonda belirgin bir artış, TiO₂' nin özgün (intrinsik) bant boşluğu emilimine aittir (Karkare, 2014).



Şekil 3. TiO₂ nanopartiküllerinin UV/Vis absorpsiyon spektrumu

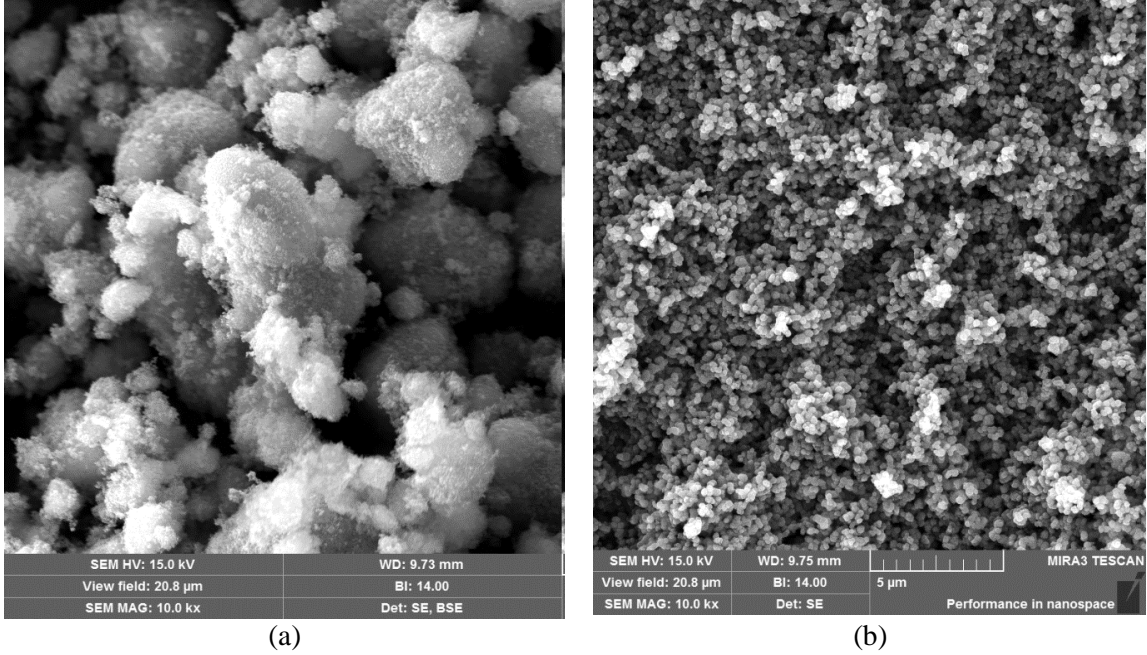
3.1.3.SEM Analizleri

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur görüntüleri Şekil 4 ve 5' de

görülmektedir. Şekil 4.a' da ticari olarak satın alınan TiO_2 nanopartiküllerinin, b de ise sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır.

SEM görüntüleri ile malzemenin boyutu şekli ve morfolojisi ile ilgili ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir. Yapılan bu çalışmada elde edilen

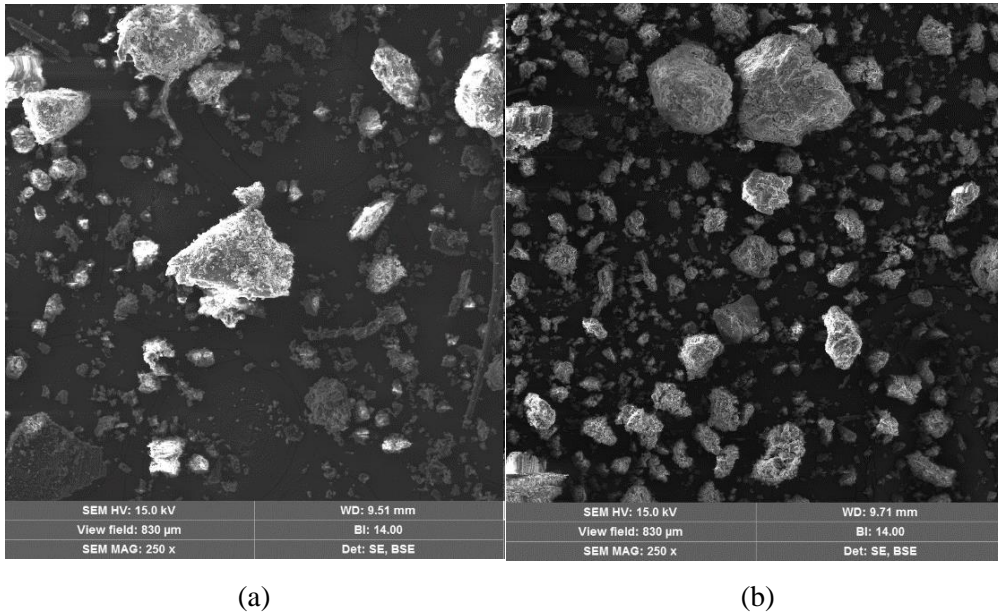
SEM görüntülerinde şekil 4a. da ki görüntüden malzemenin aglomera olduğu 4b' de ise aynı taramada daha küçük boyutlarda olduğu ve herhangi bir aglomerasyon olmadığı görülmektedir. Her iki görüntüde de malzemelerin küresel olduğu ve hatta homojen görüntünün (b)'de daha fazla sağlandığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4. Ticari TiO_2 (a) ve sol-jel TiO_2 (b) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri

Şekil 5'de aktif çamur (a) ve sol-jel TiO_2 /aktif çamur (b) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Aktif çamurda yüksek kül içeriğinden dolayı daha karmaşık bir fiziksel yapının ortaya çıktığı görülmektedir. Büyük partiküllerin mineral

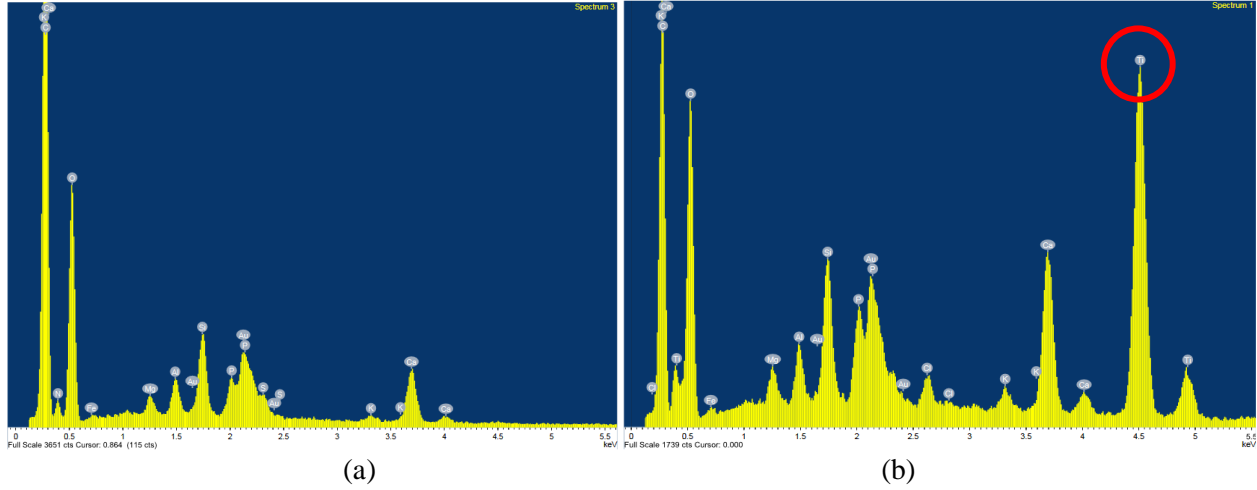
kristal pullarla kaplanarak daha büyük partikül çapı oluşturduğu tahmin edilmektedir. Sol-jel TiO_2 /aktif çamur da ise yalnız aktif çamura kıyasla daha küçük partikül çapı ve daha düzenli bir morfoloji olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Aktif çamur (a) ve sol-jel TiO_2 /aktif çamur (b) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Enerji dağılımlı spektroskopik (EDS) analiz hem aktif çamur hem de TiO₂/aktif çamurun analizi için gerçekleştirilmiştir. EDS analizi ile herhangi bir numunenin içeriği veya numune üzerinde elementel kompozisyon tanımlanır ve EDS analizi bu amaç için kullanılan bir yöntemdir TiO₂/aktif çamur da var olan Ti pikinin aktif çamurun EDS

spektrumunda gözlenmediği Şekil 6'da görülmektedir. EDS analizi ile TiO₂/aktif çamur spektrumu sentezinin gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir. Ayrıca EDS analizi sonrasında Si, Fe, O, C, Ca gibi farklı minerallere ait pikler görülmektedir.



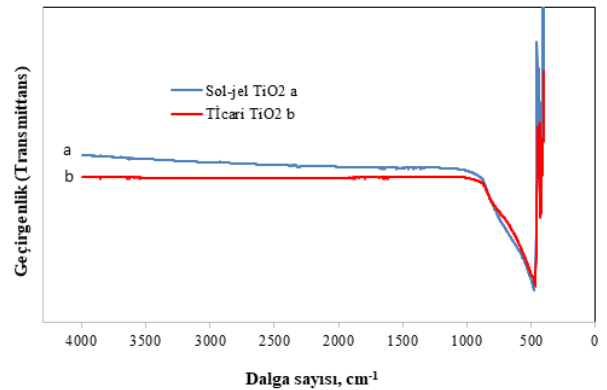
Şekil 6. Aktif çamur (a) ve TiO₂/aktif çamurun (b) EDS spektrumları.

3.1.4. FTIR Spektrumları

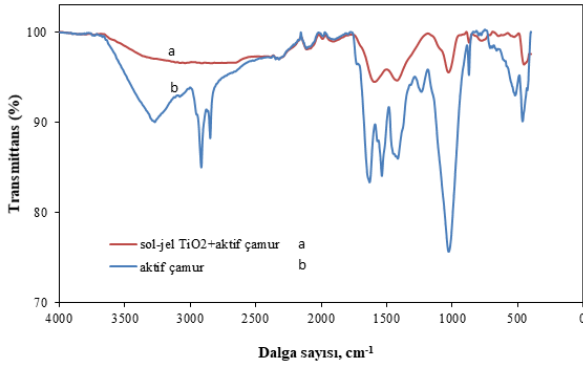
Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur nanomalzemelerinin yüzey özelliklerini belirlemek için Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR, Bruker Model: Tensor II) kullanılmıştır. Tüm ölçümler malzemelerin toz formu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7'de ticari olarak satın alınan ve sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektruma göre, 500-660 cm⁻¹ aralığındaki güçlü bandın TiO₂'nin karakteristik durumu ile ilişkili olduğu söylenebilir. Ayrıca 500 cm⁻¹'e yakın pik tipik Ti-O-Ti titreşiminden kaynaklanmaktadır (Lei vd., 2014; Vasei vd., 2014, Hamaloğlu vd., 2019). Ticari ve sentezlenen TiO₂ nanopartikülünün spektrumda görülen pikleri uyum içerisindedir.

Şekil 8' de 105 °C' de 6 saat kurutulan ve elenerek 0.3 mm boyutuna küçültülen aktif çamur ve sol-jel TiO₂/aktif çamur nanopartiküllerinin FTIR analiz sonuçları görülmektedir. Aktif çamurda 3000-3500 cm⁻¹ de görülen pik, hidroksil fonksiyonel grupların O-H gerilme titreşimine dayanmaktadır. 2925 ve 2855 cm⁻¹ 'de metilen gruplarından hem asimetrik hem de simetrik C-H gerilme titreşimleri, lipidlerin yağ asitlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler sol-jel TiO₂/aktif çamurda kaybolmuştur. 1650, 1540 ve 1200-1360

cm'de absorpsiyon piklerinin C=O, C-N ve N-H titreşimlerinden sırasıyla proteinlerin amid I, amid II ve amid III' ü ile ilişkili olduğu ortaya konulmuştur (Li vd., 2014). Aktif çamurdaki yüksek kül içeriği 1000-1170 cm⁻¹ 'de büyük bir karakteristik pikin meydana gelmesine katkıda bulunmuştur (Cheng vd., 2016). Ayrıca yaklaşık olarak 1080 cm⁻¹ civarında görünen pikler siloksan (Si-O-Si) ve Si-O-C gruplarının var olduğunu göstermektedir. Sol-jel TiO₂/aktif çamurda 400-700 cm⁻¹ aralığında görünen pikler, Ti-O ve Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Sharaf El-Deen ve Zhang 2016).



Şekil 7. Sol-jel TiO₂ ve ticari TiO₂ nanopartiküllerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 8. Sol-jel TiO₂/aktif çamur ve aktif çamurun FTIR analiz sonuçları

3.2. Adsorpsiyon Sonuçları

3.2.1. Adsorban Seçimi

Adsorpsiyon deneylerinin ilk aşaması olan adsorban belirleme çalışmalarında, çözülden Cu (II) iyonlarını en iyi adsorplayan adsorbanın belirlenmesi amaçlanmıştır. 50 ppm sabit Cu (II) derişiminde ve ortam pH'ında (pH=4.21) yapılan deneyler, sabit 10 mg/L adsorban miktarında 6 saat temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Burada adsorban olarak sol-jel yöntemi ile üretilen saf TiO₂ nanopartikülü, 25°C' de kurutulan TiO₂/aktif çamur bileşimi, 300°C' de kalsine edilen TiO₂/aktif çamur ve 400°C' de kalsine edilen TiO₂/aktif çamur kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar % adsorplanan miktar olarak Tablo1' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, çözeltilerden Cu (II) adsorpsiyonu için en iyi adsorban TiO₂/A.Ç. (25°C) olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte nanopartiküllerin aglomerasyona uğraması veya sinterleşmesi sonucu gözeneklerinin yok olmasıdır. Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak TiO₂/A.Ç. (25 °C) kullanılmıştır.

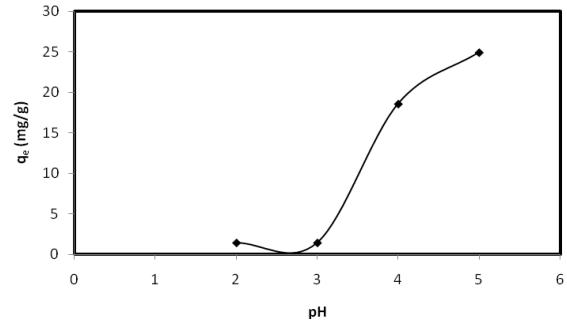
Tablo1. Farklı adsorbanlar ile Cu (II) adsorpsiyon sonuçları

Adsorban	% Adsorplanan Miktar
TiO ₂	25
A.Ç.	56
TiO ₂ /A.Ç. (25°C)	85
TiO ₂ /A.Ç. (300°C)	68
TiO ₂ /A.Ç. (400°C)	27

3.2.2. pH Etkisi

Ağır metal çözültisinin pH'sı, adsorbanlar üzerine metal iyonlarının emilimini etkileyen önemli bir parametre olarak tanımlanmaktadır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Bu nedenle Cu (II) adsorpsiyon deneyleri, Cu (II) iyonlarında çökme gözlenmeyen bir pH aralığında araştırılmıştır. Bu

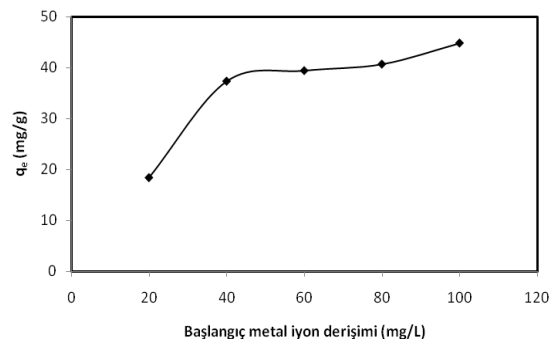
amaçla Cu (II) çözülti pH değerleri 2-5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar oda sıcaklığında 10 g/L adsorban miktarı ve 50 mg/L Cu (II) derişiminde 180 dk temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9'da sunulmuştur ve şekil incelendiğinde pH değeri arttıkça Cu (II) gideriminde artış görülmüştür. Çözeltilerden Cu (II) giderimi için optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. pH'nın 6.0'dan büyük olduğu değerlerde bakır çözültisi içerisindeki Cu (II) iyonlarının hidroliz olması sonucunda hidrokso Cu(II) iyonları oluşarak mavi renkli bakır (II) hidroksit olarak çökme gerçekleşmektedir. Bu nedenle deney sonucunda elde edilen pH 5 değerinde çökme gözlenmediği için sadece adsorpsiyon ile giderim sağlanmaktadır (Wu, 2007).



Şekil 9. Cu (II) adsorpsiyonunda pH etkisi

3.2.3. Başlangıç metal iyon derişim etkisi

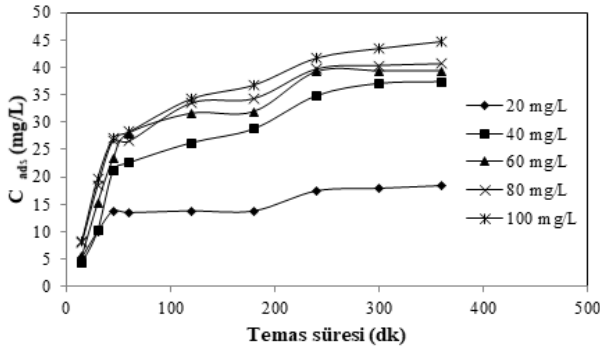
Başlangıç metal iyon derişim etkisi oda sıcaklığında (25 °C) incelendi. Bunun için Cu (II) metalinin başlangıç derişimleri 20-100 mg/L aralığında, 10 mg/L sabit adsorban miktarında ve pH 5'te incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 10'da verilmiştir. TiO₂/A.Ç. (25 °C)' un adsorpsiyon kapasitesi artan başlangıç metal iyon derişimi ile artış göstermiştir. 20 mg/L başlangıç Cu (II) metal iyon derişiminde adsorplanan miktar 18.41 mg/g iken, 100 mg/L başlangıç Cu (II) metal iyon derişiminde adsorplanan miktar 44.76 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 10. Adsorpsiyona başlangıç metal iyon derişimi etkisi

3.2.4. Temas Süresi Etkisi

Adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaşması için gereken süreyi belirlemek amacı ile temas süresinin Cu (II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 11’de gösterilmiştir. Cu (II) 'nin adsorplanan derişiminin ilk 45 dakika içinde hızla arttığı görülmektedir. Bunun nedeni; adsorpsiyon işleminin başlangıcında, adsorban yüzeyi üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin boş olmasından dolayı ile metal iyonunun kolayca etkileşime girebilmektedir (Ozdes vd., 2011). Temas süresinin 360 dakikaya kadar devam etmesiyle, adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşp Cu (II) 'nin adsorpsiyonunun daha yavaş bir artış hızıyla artmaya devam ettiği ve dengeye ulaştığı görülmektedir (Şekil 11). Yavaş adsorpsiyonun sebebinin; çözünen maddenin, adsorbanın gözenek içlerine doğru difüze olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. 360 dakikadan sonra elde edilen verilerde, adsorplanan Cu (II) metal iyon derişiminde önemli bir değişiklik fark edilmemiştir. Bu nedenle, yapılan çalışmada adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaşma süresi 360 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 11. Adsorpsiyona temas süresi etkisi.

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinde, adsorbat ve adsorban arasında gerçekleşen mekanizmanın türünü belirlemek amacı ile kullanılan çeşitli kinetik modeller vardır. Bunlar; sözde birinci dereceden

kinetik model (Pseudo-first-order kinetik model), sözde ikinci dereceden kinetik model (pseudo-second-order kinetik model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç kısımda incelenmiştir.

Sözde birinci derece kinetik model,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresidir. Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

Sözde ikinci derece kinetik model,

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabiti ($g/mg.dk$) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

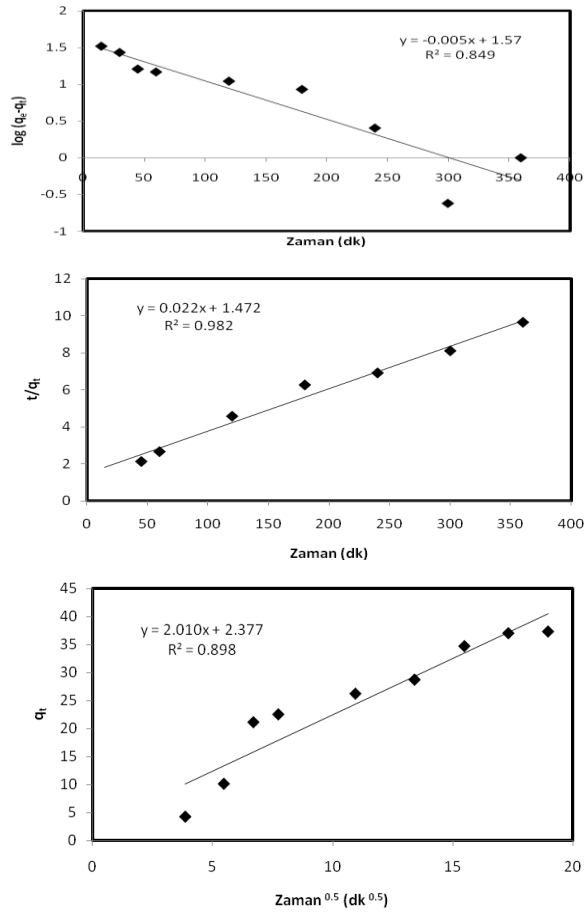
Partikül içi difüzyon modeli,

$$q_t = k_i \times t^{0.5} + C \quad (6)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dk^2$), C adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t_{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden C ise kesim noktasından hesaplanır. Tablo 2’de ve Şekil 12’de 25 °C’de elde edilen kinetik veriler bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar sistemin sözde ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermiştir.

Tablo 2. $TiO_2/A.Ç.$ ile Cu (II) adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler

Adsorban	Sözde Birinci Derece Kinetik Model				Sözde İkinci Derece Kinetik Model			Partikül içi difüzyon		
	q_e (mg/g)	k_1	q_1 (mg/g)	R^2	k_2	q_2 (mg/g)	R^2	k_i	C (mg/g)	R^2
$TiO_2/A.Ç.$ (40mg/L)	37.30	0.011	4.80	0.84	0.0003	45.45	0.98	2.01	2.37	0.89
$TiO_2/A.Ç.$ (60mg/L)	39.36	0.011	4.30	0.71	0.0002	50.00	0.96	1.97	6.13	0.84
$TiO_2/A.Ç.$ (80mg/L)	40.63	0.011	4.39	0.86	0.0004	47.61	0.99	1.87	8.69	0.85
$TiO_2/A.Ç.$ (100mg/L)	44.76	0.006	4.29	0.81	0.0003	52.63	0.99	2.08	8.45	0.89



Şekil 12. $TiO_2/A.C.$ ile $Cu(II)$ adsorpsiyon sistemi için elde edilen sözde birinci derece, sözde ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon sonuç grafikleri (40 mg/L)

3.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon gerçekleştiğini ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden izoterm tipidir. Langmuir izoterm denklemi Eşitlik 7 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q^o b C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

Burada; q_e birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyondan sonra sıvıda adsorplanmadan kalan derişimi (mg/L), Q^o adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (mg/g), b adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)'dir. $TiO_2/A.C.$ ($25^\circ C$) için Q^o ve b değerleri sırasıyla 47.61 ve 0.0015 olarak bulunmuştur. Ancak Langmuir izotermi yüzeyin homojen olduğunu kabul eden sistemlerde geçerli olduğundan dolayı heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu tanımlamada yetersiz kalmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasayı geçerli olduğu durumda C_e çok küçük olmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyonun

uygunluğunu belirlemek amacı ile boyutsuz R_L (dağılıma sabiti) hesaplanır (Eşitlik 8) (Tablo 3).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_o} \quad (8)$$

Burada; C_o maddenin çözelti içerisindeki başlangıç derişimi, b (Q_o) Langmuir sabitidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Bayat, 2002).

Tablo 3. Adsorpsiyon sistemi için R_L değer aralıkları

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

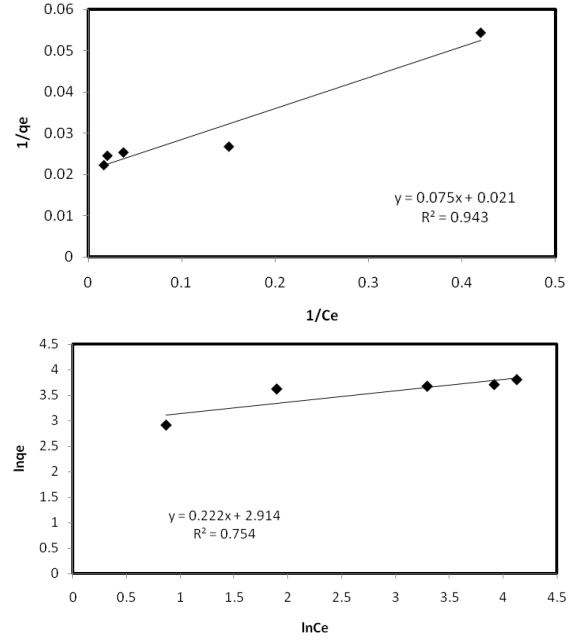
$TiO_2/A.C.$ ($25^\circ C$) için R_L değeri 0 ile 1 arasında bulunmaktadır. Bu sonuç adsorpsiyon sistemini elverişli olarak tanımlamaktadır.

Freundlich izotermi aşağıda verilen Eşitlik 9 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

Burada; k_f sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti, n adsorpsiyon derecesi, q_e birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyondan sonra sıvıda kalan maddenin derişimi (mg/L)'dir. Tablo 3'den ve Şekil 13'den de görüldüğü üzere $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) için k_f ve $1/n$ değerleri 2.91 ve 0.22 olarak belirlenmiştir. $1/n$ heterojenite faktörüdür. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Ayrıca $1/n$ değeri adsorban/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi verir. Pek çok durumda $1 < n < 10$ arasındaki değerler adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir (Bhattacharya ve Sharma, 2005; Shahwan ve Erten, 2002).

Tablo 4 incelendiğinde $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) ile Cu (II) gideriminde adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 13. Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri

Tablo 4. Langmuir ve Freundlich izoterm ve korelasyon sabitleri

Freundlich izotermi			Langmuir izotermi			
k_F (L/g)	$1/n$	R^2	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2
2.91	0.22	0.75	47.61	0.0015	0.86	0.94

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Serbest enerji (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimini içeren termodinamik parametreler $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) ile Cu(II) ağır metalinin adsorpsiyonunun termodinamik özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon sisteminin serbest enerjisi, entalpisi ve entropisi aşağıda verilen eşitlikler ile hesaplanmıştır (Eşitlik 10 ve Eşitlik 11) (Dakiky vd., 2002).

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (10)$$

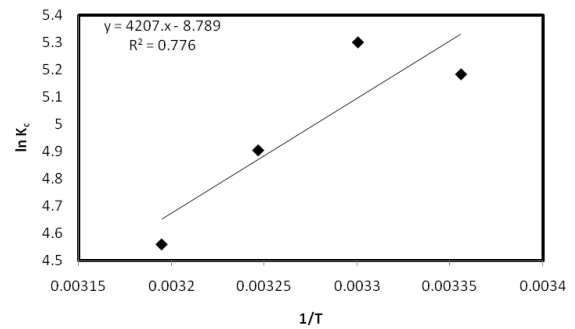
Burada; R gaz sabiti (8.314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (Kelvin), K_c denge sabitidir.

$$\ln K_c = \frac{(\Delta S - \Delta H)}{R} \times \frac{1}{T} \quad (11)$$

ile ifade edilir.

$\ln K_c - 1/T$ değerlerinin grafiğinin çizilmesi ile oluşan doğrunun eğimi ΔH , kesim noktası ise ΔS değerini vermektedir. Negatif ΔH değerleri adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, negatif ΔG değerleri ise adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon

sisteminin entalpi değerleri adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir. Entalpi değerleri 2.1-20.9 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon fiziksel, 20.9-418.4 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir. Şekil 14 ve Tablo 5'te $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) ile Cu (II) adsorpsiyon sistemi için hesaplanan termodinamik parametreler verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında sistemin ΔG değerinin negatif olduğu görülmektedir yani adsorpsiyon kendiliğinden olmaktadır. ΔH değerine bakıldığında ise sistemin ekzotermik olduğu ve adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu görülmektedir.



Şekil 14. Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik grafikler

Tablo 5. TiO₂/A.Ç. (25°C) ile Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler (40 mg/L).

Cu (II) derişimi	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	R ²
40 mg/L	298	-12.845	-30.603	0.932
	303	-13.357		
	308	-12.561		
	313	-11.866		

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, TiO₂ nanopartikülü ve TiO₂/aktif çamur bileşimi sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve sulu ortamlardan Cu (II) giderim potansiyelleri araştırılmıştır. Öncelikle sentezlenen materyallerin karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiş, XRD analizi sonucunda saf TiO₂ nanopartiküllerinin anataz formda olduğu, ayrıca TiO₂/aktif çamur bileşimi için, maksimum pikin aktif çamurun en önemli minerali olan kuvars (SiO₂) pikine karşılık geldiği görülmüştür. UV-VIS analizi sonucunda TiO₂ nanopartikülünün maksimum absorbans değeri, dalga boyu 400 nm den daha düşük olduğunda ortaya çıkmıştır. SEM analizi sonucu sentezlenen TiO₂ nanopartikülünün küresel olduğu ve TiO₂/aktif çamur da yalnız aktif çamura kıyasla daha küçük partikül çapı ve daha düzenli bir morfoloji olduğu görülmüştür. EDS analizinde hem aktif çamurun hem de TiO₂/aktif çamurun kantitatif analizi gerçekleştirilmiştir. TiO₂/aktif çamur da var olan Ti pikinin aktif çamurun EDS spektrumunda gözlenmediği açıkça görülmüştür. TiO₂ nanopartikülü ve TiO₂/aktif çamurun FTIR spektrumlarında ortaya çıkan karakteristik piklerin

var olduğu görülmüştür. Karakterizasyonlardan sonra yapılan adsorpsiyon testlerinde Cu (II) giderimini etkileyen adsorban seçimi, pH, temas süresi, başlangıç metal iyon derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Adsorban seçimi için yapılan deneylerde TiO₂, TiO₂/A.Ç. (25 °C), TiO₂/A.Ç. (30°C), TiO₂/A.Ç. (400°C) adsorbanları denenmiş ve %85 giderim ile en iyi sonucu TiO₂/A.Ç. (25°C)' nin verdiği tespit edilmiştir. Optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiş, Cu (II) gideriminde adsorplanan ağır metal derişimi ilk 45 dakika hızlı gerçekleşmiş ve 360 dakikada denge süresine ulaşıldığı görülmüştür. 20 mg/L başlangıç Cu (II) derişiminde adsorplanan miktar 18.41 mg/g iken 100 mg/L başlangıç Cu (II) metal iyon derişiminde adsorplanan miktar 44.76 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Yapılan izoterm çalışmalarında ise adsorpsiyon sisteminin kapasitesinin Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 47.61 mg/g olduğu hesaplanmıştır.

Çeşitli adsorbanlar ile yapılan Cu (II) giderim çalışmaları literatür ile kıyaslanarak Tablo 6' da verilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde TiO₂/A.Ç. nanopartikülünün adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması Cu (II) giderimi için uygun potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Kinetik çalışmalar sistemin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu ve termodinamik çalışmalar ise adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂/A.Ç. bileşiminin Cu (II) gideriminde etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6. Çeşitli adsorbanların Cu (II) adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
TiO ₂ /A.Ç. nanopartikülü	47.61	Bu çalışma
Selüloz	1.01	(Okieimen vd., 2005)
Selüloz-poliakrilonitril kompoziti	11.85	(Okieimen vd., 2005)
Al ₂ O ₃ nanopartikülü	8.75	(Sun vd., 2013)
Demir oksit nanopartikülü	1.26	(Lee vd., 2012)
Demir oksit nanopartikülü	19.61	(Tamez vd., 2016)
Silika kaplı manyetik nanopartikül	143	(Plohl vd. 2019)
Kadmiyum sülfid nanopartikül	200	(Golkhah vd. 2017)
Origanum nanopartikülü	1.86	(Al-Senani ve Al-Fawzan 2018)
Lavandula nanopartikülü	1.79	(Al-Senani ve Al-Fawzan 2018)
Nanosilika partiküller	3.73	(Moftakhar vd., 2016)

Teşekkür

Bu çalışma, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) tarafından **M-648** proje numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Al-Senani, G.M. ve Al-Fawzan, F.F., 2018. Study on adsorption of Cu and Ba from aqueous solutions using nanoparticles of *Origanum* (OR) and *Lavandula* (LV). *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018, 1-8.
- Aware, D.V., ve Jadhav, S.S., 2016. Synthesis, characterization and photocatalytic applications of Zn-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Applied Nanoscience*, 6(7) 965–972.
- Basibuyuk, M. ve Forster, C.F., 2003. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.
- Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, 95, 251-273.
- Bhattacharya, K.G. ve Sharma, A., 2005. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder". *Dyes and Pigments*, 65, 51-59.
- Cheng, J., Ding, L., Lin, R., Liu, M., Zhou, J. ve Cen, K., 2016. Physicochemical characterization of typical municipal solid wastes for fermentative hydrogen and methane co-production. *Energy Conversion and Management*, 117, 297–304.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. ve M. Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6, 533-540.
- Deliyanni, E.A., Lazaridis, N.K., Peleka, E.N. ve Matis, K.A., 2004. Metals Removal from Aqueous Solution by Iron-Based Bonding Agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 11(1), 18-21.
- Demirkiran, N., ve Künkül, A., 2011. Recovering of copper with metallic aluminum. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 21(12), 2778-2782.
- Da Fonseca, M. G., De Oliveira, M.M. ve Luiza N.H.A., 2006. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 288-92.
- Fu, Yuan, Xin Liu, ve Guanyi Chen. 2019. Adsorption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO₂ added lignin. *Results in Physics* 12: 405-11.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. *Bioresource Technology*, 79, 251-262
- Golkhah, S., Mousavi, H.Z., Shirkhanloo, H. ve Khaligh, A., 2017. Removal of Pb(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solutions by Cadmium Sulfide Nanoparticles. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(2), 105-117.
- Hamaloğlu, K.Ö., Sağ, E., Kip, Ç., Şenlik, E., Kaya, B.S., Tuncel, A. 2019. Magnetic-porous microspheres with synergistic catalytic activity of small-sized gold nanoparticles and titania matrix. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(3), 574-585.
- Karkare, M.M., 2014. Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO₂ nanoparticles but affecting morphology under broader view. *International Nano Letters*, 4(3), 111
- Lee, S.M., Laldawngliana, C. ve Tiwari, D., 2012. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters. *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 103-111.
- Lei, X.F., Xue, X.X. ve Yang, H.H., 2014. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. *Applied Surface Science*, 321, 396-403.
- Li, X., Dai, X., Takahashi, J., Li, N., Jin, J., Dai, L. ve Dong, B., 2014. New insight into chemical changes of dissolved organic matter during anaerobic digestion of dewatered sewage sludge using EEM-PARAFAC and two-dimensional FTIR correlation spectroscopy. *Bioresource Technology*, 159, 412–420
- Lin, C., Zhu, W. ve Han, J. 2013. Strength and Leachability of Solidified Sewage Sludge with Different Additives. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(11), 1594–1601.
- Liu, D., Sun, D. ve Li. Y., 2011. Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by polyaniline on sawdust. *Separation Science and Technology*, 46(2), 321-29.
- Moftakhar, M. K., Yaftian, M.R. ve Ghorbanloo, M., 2016. Adsorption efficiency, thermodynamics and kinetics of Schiff base-modified nanoparticles for removal of heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(7), 1707–1722.

- Nguyen, N.V., Jeong, J., ve Lee, J.C., 2013. Removal of chromium(VI) from the leachate of electronic scrap using non-ionic Amberlite XAD-7HP resin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88(6), 1014-22.
- Okieimen, F.E., Sogbaike, C.E. ve Ebhoaye, J.E., 2005. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers. *Separation and Purification Technology*, 44(1), 85–89.
- Ozdes, D., Duran, C. ve Senturk, H.B., 2011. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92, 3082-3090
- Plohl, O., Finšgar, M., Gyergyek, S., Ajdnik, U., Ban, I ve Zemljič, L.F., 2019. Efficient Copper Removal from an Aqueous Environment using a Novel and Hybrid Nano-adsorbent Based on Derived-Polyethyleneimine Linked to Silica Magnetic Nanocomposites. *Nanomaterials*, 9(2), 209.
- Sandell, E.B., 1948. Colorimetric Determination of Traces of Gold. *Analytical Chemistry*, 20(3), 253-256.
- Senturk, I., Buyukgungor, H. ve Geyikci, F. 2016. Biosorption of phenol from aqueous solutions by the *Aspergillus niger* biomass: comparison of linear and non-linear regression analysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19529-19539.
- Shahwan, T. ve Erten, H.N., 2002. Thermodynamic parameters of Cs⁺ sorption on natural clays. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253, 115-120
- Sharaf El-Deen, S. E.A. ve Zhang, F.S., 2016. Immobilisation of TiO₂-nanoparticles on sewage sludge and their adsorption for cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(4), 239-258.
- Spurr, R.A., ve Myers, H., 1957. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29(5), 760–762.
- Sun, W., Yin, K. ve Yu, X., 2013. Effect of natural aquatic colloids on Cu(II) and Pb(II) adsorption by Al₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 464-473.
- Tamez, C., Hernandez, R. ve Parsons, J.G., 2016. Removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solution using engineered iron oxide nanoparticles. *Microchemical Journal*, 125, 97-104.
- Vasei, M., Das, P., Cherfouth, H., Marsan, B. ve Claverie, J.P., 2014. TiO₂@C core-shell nanoparticles formed by polymeric nano-encapsulation. *Frontiers in Chemistry*, 2, 47, 1-9
- Wu, C.H., 2007. Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu²⁺ onto as-produced and modified carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 338-346
- Zhou, Y., Zhang, Z., Zhang, J. ve Xia, S., 2016. New insight into adsorption characteristics and mechanisms of the biosorbent from waste activated sludge for heavy metals. *Journal of Environmental Sciences*, 45, 248-256.