



**Uşak Üniversitesi Fen ve Doğa
Bilimleri Dergisi**
Usak University Journal of Science and Natural Sciences

<http://dergipark.gov.tr/usufedbid>
<https://doi.org/10.47137/usufedbid.1229733>



Araştırma Makalesi

Endüstriyel Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Ni(II) Giderimi ve Seçilen Adsorbanların Karakterizasyonu

Gamze Altınay, Menderes Levent*

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Uşak Üniversitesi, Uşak, Türkiye

*Geliş: 6 Ocak 2023 Revizyon: 9 Şubat 2023 Kabul: 15 Şubat 2023
Received: 6 January 2023 Revised: 9 February 2023 Accepted: 15 February 2023*

Abstract

It is purposed to examine the usability of natural zeolite (clinoptilolite) and powdered activated carbon (commercial) as adsorbent so that separate the polluting and heavy metal Ni(II) ions from aqueous solutions by using the adsorption method. Nickel (II) removal from aqueous solutions has been chosen as the study subject because the heavy metal nickel is found at a high rate in the wastewater of the textile and leather industry in the Uşak region and the UV Spectrophotometer device used to get more results from the analysis methods is suitable for the determination of Nickel (II). In the processes of removing nickel from the aqueous medium by using the adsorption process; The pH effect was investigated. Two different isotherm models (Freundlich, Langmuir) were applied to explain the operation of the adsorption phenomenon. Experimental data showed that the Freundlich isotherm is more suitable for natural zeolite and powdered activated carbon. XRD and FTIR analyzes of zeolite and powdered activated carbon were performed and their characteristics were investigated.

Keywords: *Adsorption, zeolite, powdered activated carbon, nickel (II) removal, heavy metals removal methods.*

Özet

Sulu çözeltilerden, kirlenici ve ağır metal özelliğine sahip Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon işlemi kullanılarak uzaklaştırılması için adsorban olarak doğal zeolit (klinoptilolit) ve toz aktif karbonun (ticari) kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Nikel ağır metalinin Uşak yöresinde yer alan tekstil ve deri sanayisi atık sularında yüksek oranda bulunması ve analiz yöntemlerinden daha fazla sonuç alabilmek amacıyla kullanılan UV Spektrofotometre cihazının Nikel (II) tayini için elverişli olmasından dolayı, sulu çözeltilerden Nikel (II) giderimi çalışma konusu olarak seçilmiştir. Nikelin sulu ortamdan adsorpsiyon işlemi kullanılarak giderilmesi işlemlerinde; pH etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon olayının işleyişini açıklamak amacıyla iki farklı izoterm modeli (Freundlich, Langmuir) uygulanmıştır. Deneysel veriler, doğal zeolit ve toz aktif karbon için Freundlich izotermimin daha uygun olduğunu göstermiştir. Zeolit ve toz aktif karbonun XRD ve FTIR analizleri yapılarak karakteristik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Adsorpsiyon, zeolit, toz aktif karbon, nikel(II) giderimi, ağır metal giderim yöntemleri.*

©2023 Usak University all rights reserved.

*Corresponding author: Gamze Altınay
E-mail: gmzaltinay94@gmail.com (ORCID ID: 0000-0003-2258-0811)

©2023 Usak University all rights reserved.

1. Giriş

Kentleşme, sanayileşme ve artan dünya nüfusu, su kaynaklarının nitelik ve niceliğinde sürekli bir düşüşe neden olmaktadır. Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan en yaygın ağır metaller çinko (Zn), krom (Cr), kurşun (Pb), bakır (Cu), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), arsenik (As) ve cıvadır (Hg). Bu ağır metaller, metal-kompleks boyalar, pestisitler, gübreler, fiksaj maddeleri (liflere boya alımını artırmak için uygulanan), renklendiriciler ve ağartıcı maddeler gibi farklı şekillerde çevreye ve doğaya salınırlar. Çevreye ve doğaya salınan ağır metal kirliliği mutajenik süreç yoluyla insanda kansere neden olabilmektedir. Ağır metal kirliliği aynı zamanda çevre sağlığı için de risk oluşturmaktadır [1].

Son yıllarda ağır metale sahip türlerin atık sularından uzaklaştırılması konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır [2]. Literatürlerde ağır metal iyonu giderimi için iyon değişimi [3], adsorpsiyon [4], kimyasal çöktürme [5], biyolojik çöktürme [6] ve membran filtrasyonu [7,8] gibi yöntemler araştırılmıştır. Bunlar arasında adsorpsiyon en etkili yöntem sayılabilir. Ağır metalleri adsorbe etmedeki performansı, umut verici bileşenler kullanılarak adsorbanların işlevselleştirilmesiyle gelişir. Bu sebeple de ağır metallerin atık sularından uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işlemlerinin kullanılması oldukça yaygınlaşmıştır [9].

Diğer yöntemlerin adsorpsiyona göre büyük miktarda çamur üretme, düşük arıtma kalitesi, çok hafif işletme koşulları veya bertarafı, işletme maliyeti gibi dezavantajları vardır. Adsorpsiyon yöntemi, tasarımda tersine çevrilebilirlik, çok yönlülük ve yüksek kaliteli atık su arıtımı sunduğu için ağır metallerin uzaklaştırılmasında tercih edilen bir alternatiftir [10,11].

Bu çalışmada atık su içerisindeki nikel ağır metalinin, adsorban olarak kullanılan doğal kaynaklarımızdan Bigadiç zeoliti (Bigadiç klinoptiloliti) ve toz aktif karbon (ticari aktif karbon) ile giderimi incelenmiştir. Doğal zeolit ile toz aktif karbonun giderim verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Doğal zeolit ve toz aktif karbon üzerine nikel(II) iyonunun sulu çözeltideki adsorpsiyonunu etkileyen çözelti pH parametresi incelenmiştir. Son olarak denge verileri, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon öncesi ve sonrası her iki adsorbanın FTIR ve XRD ile karakteristik özellikleri analiz edilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Deneysel Malzemeler

Deneysel olarak kullanılan kimyasal malzemeler; Nikel nitrat hegzahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), Bigadiç zeoliti (Bigadiç klinoptiloliti), toz aktif karbon (ticari), sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), %1 alkollü dimetilglioksim çözeltisi ($C_4H_8N_2O_2$). Kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında ve deneysel çalışmaların tamamında distile saf su kullanılmıştır.

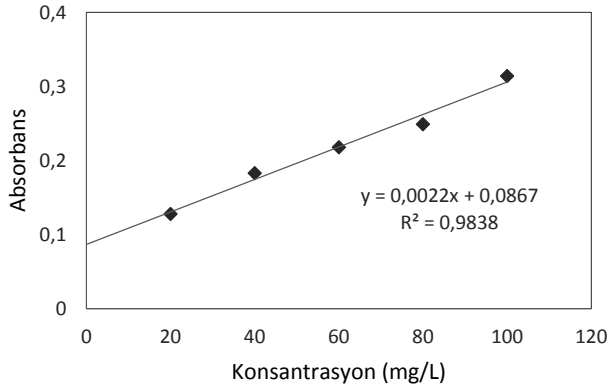
2.2. Stok Nikel(II) Çözeltisinin Hazırlanması

1000 ppm'lik stok Nikel(II) çözeltisi hazırlamak için; 4.95 gr Ni^{+2} hassas terazide tartılır, bir miktar distile su ile çözülür ve 1 litreye distile su ile tamamlanır [12].

2.3. Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

Kalibrasyon grafiği yönteminde, ilk olarak numunedeki miktarının belirlenmesi istenilen maddenin farklı derişimlerde standart çözeltileri hazırlanır. Bu çalışmada 1 litre 1000 ppm'lik Nikel(II) çözeltileri stoğundan 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbands değerleri okunmuştur. Koordinat düzlemi üzerine okunan ölçüm değerleri derişimlerine göre yerleştirilmiş ve bir denklem elde edilmiştir. Elde edilen denkleme göre denklemin eğim (0.0022) ve kayma noktası (0.0867) değerleri bulunmuştur (Şekil 1). Bu değerler daha sonra çözeltide kalan nikel derişimini Ce(mg/L), hesaplamada yardımcı olur (Eşitlik 1) [12].

$$Ce \text{ (mg/L)} : \frac{\text{Okunan absorbands değeri} - \text{kayma noktası}}{\text{eğim}} \quad (1)$$



Şekil 1. Nikel(II) için kalibrasyon eğrisi

2.4. Adsorpsiyon Deneyi

Deneysel çalışmanın başlangıcında 1 litre, 1000 ppm'lik hazırlanan Ni⁺² stok çözeltileri seyreltilerek 100 mL'lik 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir seyreltilmiş çözeltiden başlangıç için 15 mL alınmış, 100 mL'lik erlenlere konulmuş ve 1 gr adsorban ilave edilmiştir. Numuneler karıştırıcıda 15 dakika boyunca 25 °C de 100 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmıştır. Karıştırma süresi bitiminde cam erlendeki numuneler süzölmüş, pH'ları ölçölmüş ve süzöntülerden 10 mL alınarak kapaklı steril tüplere konulmuştur. Her numunenin üzerine dimetilgliksim çözeltilerinden (indikatör) 5 damla eklenmiştir. Son olarak, 0.1 M'lik HCl çözeltilerinden 2'şer damla ilave edilmiş ve santrifüjde yüksek hızda 2 dk karıştırılarak indikatörden dolayı oluşan renklerin homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Santrifüj işleminden sonra numunelerin spektrofotometre cihazında λ = 445 nm'de analizi yapılmıştır. Bu çalışmada her defasında çözeltilerin parametrelerinden bir tanesi değıştirilip diğeri sabit tutularak deneysel veriler elde edilmiştir.

Çözeltilerin denge başlangıç ve denge derişimlerinden adsorpsiyon verimi ve kapasitesi aşağıdaki eşitlikten bulunmuştur.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

C_0 : Başlangıçtaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Dengedeki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

V : Çözeltinin hacmi (L)

m : Adsorban miktarı (g)

2.5. Toz ve Safsızlıkların Giderimi

Deneylere başlamadan önce doğal zeolit 3 kere distile su ile yıkanıp etüvde, 105 °C'de 24 saat boyunca kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon veriminin karşılaştırılması için başlangıç derişimi 100 ppm olan bir çözelti hazırlanıp çözülden 15 mL alınmıştır. 25 °C'de 100 rpm karıştırma hızında 1 gr doğal zeolit eklenerek işlem gerçekleştirilmiştir. Tablo 1'de yıkanmış ve yıkanmamış doğal zeolit adsorpsiyon verimi karşılaştırılmıştır.

Tablo 1. Yıkanmış ve yıkanmamış doğal zeolit adsorpsiyon veriminin karşılaştırılması

	Adsorpsiyon verimi (%)
Yıkanmamış zeolit	57.5
Yıkanmış zeolit	62.05

Yıkanmamış zeolit için adsorpsiyon verimi %57.5 iken yıkanmış zeolit için % 62.05 'dir. Yıkama işlemi ile hem toz ve safsızlıkların giderimi sağlanmış hem de adsorbanın adsorpsiyon verimi artırılmıştır. Bundan sonraki çalışmalara yıkanmış doğal zeolit ile devam edilmiştir.

3. Bulgular ve Yorumlama

3.1. pH Etkisi

pH etkisi, adsorpsiyon prosesinde önemli bir faktördür ve ağır metallerin adsorpsiyonunu önemli derecede etkileyebilir [13]. Doğal zeolit ve toz aktif karbonun adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisini bulmak için yaklaşık pH değeri, 3, 4, 5, 7, 8, 9'a ait çözümler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar 25 °C'de, 100 mg Ni(II)/L başlangıç derişimi, 15 mL çözelti hacmi ve 1 gr adsorban (doğal zeolit, toz aktif karbon) miktarı alınarak değişen çözelti başlangıç pH değerleri için 15 dk karıştırma işlemi görmüştür. pH ayarlamaları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözümleri ile ayarlanmıştır.

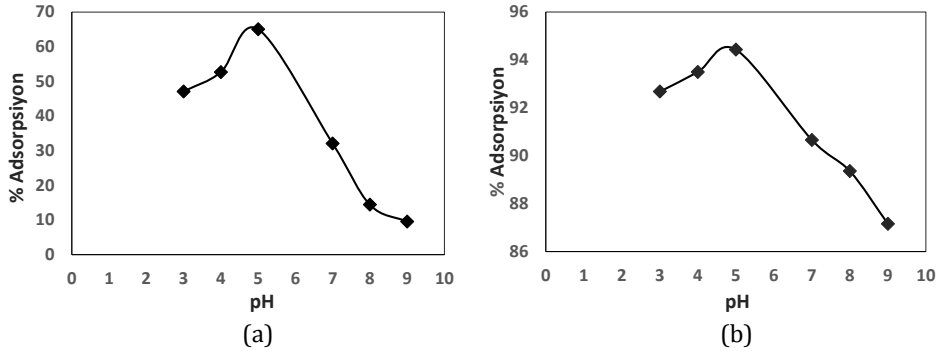
Tablo 2'de doğal zeolit ve toz aktif karbonun pH değerlerine karşılık elde edilen giderim verim yüzdelerine yer verilmiştir.

Tablo 2. pH'a karşı elde edilen adsorpsiyon verim değerleri

pH(~)	Adsorpsiyon verimi (%)	
	Doğal zeolit	Toz aktif karbon
3	47.09	92.68
4	52.68	93.5
5	65.04	94.43
7	32.05	90.66
8	14.41	89.36
9	9.55	87.16

Tablo 2'ye göre en zayıf adsorpsiyon verimi her iki adsorban için de pH = ~9 civarında iken en güçlü adsorpsiyon verimi yine iki adsorban için pH = ~5'te görülmüştür. Doğal aktif karbonun en güçlü giderim verimi %65.04 toz aktif karbonun ise %94.43 bulunmuştur.

Şekil 2 (a, b) incelendiğinde, doğal zeolit ve toz aktif karbon için düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin arttığı ancak yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon veriminde azalmaların meydana geldiği görülmektedir. Toz aktif karbon ile çalışılan deneylerde pH değerlerinin farklı olması adsorpsiyon veriminde büyük bir değişikliğe sebep olmamıştır. Ancak bu durum doğal zeolit ile çalışılan deneylerde farklıdır. pH değerlerinin büyük ya da küçük olması adsorpsiyon verimini büyük ölçüde etkiler.



Şekil 2. Doğal zeolit (a) ve toz aktif karbonun (b) kullanıldığı deneylerde, pH'a göre adsorpsiyon verimi

Bu aşamadan sonraki deneysel çalışmalara doğal zeolit ve toz aktif karbon için optimum pH değerlerinde devam edilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen pH değerlerine karşılık giderim verimleri literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Uzun, Ni (II) giderim verimini doğal zeolit klinoptilolit kullanarak en iyi pH 5 değerinde %70 verim ile elde etmiştir [14]. Başka bir çalışmada Turp, zeolit kullanarak Ni (II) giderim verimini en iyi pH = 5-6 aralığında ~%90 verim ile, perlit kullanarak pH 5-6 aralığında ~%85 verim ile sağlamıştır [15]. Tümsek ve Karabacakoğlu, granül aktif karbon ile maksimum Ni(II) giderim verimini pH= 5 değerinden elde etmiştir [16]. Bu çalışmadan elde edilen giderim verim yüzdeleri (doğal zeolit için %65.04, toz aktif karbon için %94.43) ile literatürdeki

giderim yüzdelerinin birbirleriyle farklılık göstermesine sebep olarak kullanılan distile suyun saflık oranı, adsorbanların yapısı ve özellikleri ile çalışılan cihazlar ve ortam koşulları gösterilebilir.

3.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Türetilmesi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon süreci dengeye ulaştığında moleküllerin katı ve sıvı faz arasındaki dağılımı hakkında bilgi verir. İzoterm verilerinin diğer izoterm modelleriyle incelenmesi tasarım için kullanılacak elverişli modelin bulunmasında önemli bir basamaktır [16]. Adsorpsiyon tekniğini inceleyebilmek için Freundlich ve Langmuir izotermi incelenmiş ve izoterm katsayıları hesaplanmıştır. Freundlich ve Langmuir izotermine ait lineer denklemler sırasıyla eşitlik 4 ve 5'te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5)$$

qe: Dengedeki adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Ce: Denge halinde çözeltide adsorplanmayan madde konsantrasyonu (mg/L)

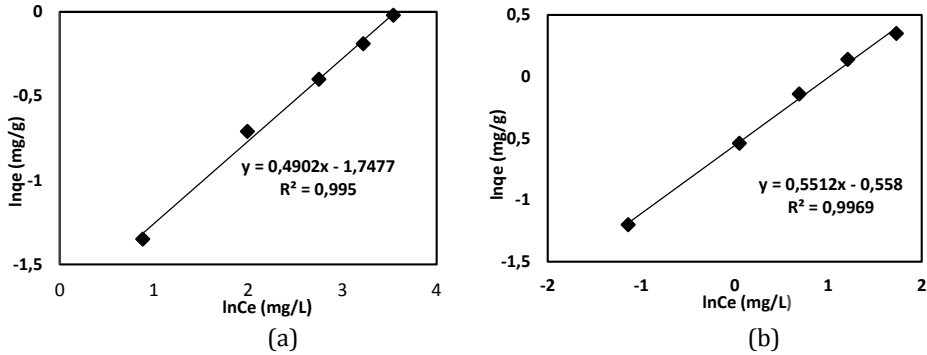
Qm: Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesini sağlayan adsorbanın miktarı (mg/g)

b : Langmuir adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)

K_F, Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

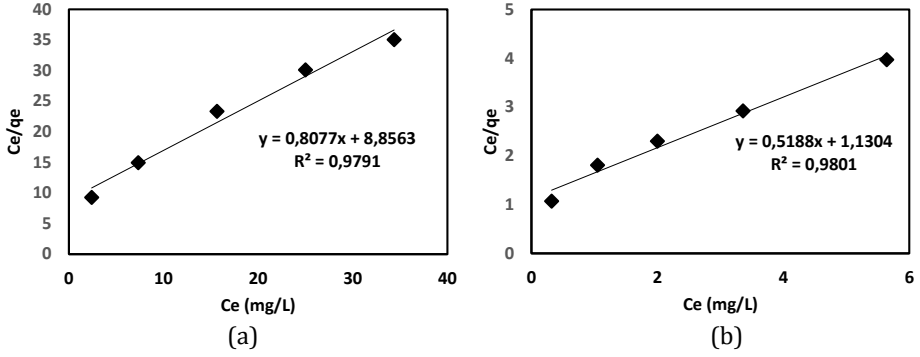
n; Adsorpsiyon ilgisi

Freundlich izoterm sabitlerini bulmak için lnCe değerlerine karşılık lnqe değerleri grafiğe geçirilir (Şekil 3). Şekillerdeki denklemlerin eğimi n, kesme noktası K_F değerini verir.



Şekil 3. Doğal zeolit (a) ve toz aktif karbon (b) için Freundlich izotermi (T=25 °C)

Langmuir izoterm sabitlerini bulmak için Ce'ye karşı Ce/qe grafikte oluşturulmuş ve Şekil 4 (a, b) elde edilmiştir. Şekillerdeki denklemlerin eğiminden q_m değeri ve kesim noktalarından K_L değerleri bulunmuştur.



Şekil 4. Doğal zeolit (a) ve toz aktif karbon (b) için Langmuir izotermi (T=25 °C)

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen verilerden her iki adsorban için farklı sıcaklıklara ait Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayılarına Tablo 3'te, Langmuir sabitleri ve korelasyon katsayılarına ise Tablo 4'te yer verilmiştir.

Tablo 3. Farklı sıcaklıklara ait doğal zeolit ve toz aktif karbon için Freundlich izoterm sabitleri ile R² değerleri

Freundlich İzoterm Modeli				
$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$				
Doğal Zeolit				
T (°C)	Denklem	K _F	n	R ²
25	$y = 0.4902x - 1.7477$	0.17	2.04	0.995
35	$y = 0.5022x - 1.7744$	0.17	1.99	0.9976
40	$y = 0.5003x - 1.7268$	0.18	2.00	0.9949
50	$y = 0.5407x - 1.7509$	0.17	1.85	0.9992
60	$y = 0.5633x - 1.7208$	0.18	1.78	0.998
Toz Aktif Karbon				
T (°C)	Denklem	K _F	n	R ²
25	$y = 0.5512x - 0.558$	0.57	1.81	0.9969
35	$y = 0.6093x - 0.7133$	0.49	1.64	0.9872
40	$y = 0.6626x - 1.0826$	0.34	1.51	0.9975
50	$y = 0.757x - 1.3423$	0.26	1.32	0.9927
60	$y = 0.7241x - 1.3758$	0.25	1.38	0.9978

Tablo 3 ve 4 incelendiğinde farklı sıcaklıklar için hesaplanan izoterm verilerinin Freundlich modeline daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Deneysel verilerin Freundlich izotermine daha uygun olması adsorban yüzeyinin heterojenliğini açıklamaktadır. Birçok durumda $1 < n < 10$ arasındaki sonuçlar adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu ifade eder. Ayrıca n değeri, çözeltinin konsantrasyonu ve adsorpsiyon ile ilişkinin lineerlikten uzaklaşma oranını gösterir [17]. Tablo 3 incelendiğinde adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren n değerleri her iki adsorban için 1 ile 10 arasında bulunmuştur bu da yapılan işlemin elverişli olarak gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Tablo 4. Farklı sıcaklıklara ait doğal zeolit ve toz aktif karbon için Langmuir izoterm sabitleri ile R² değerleri

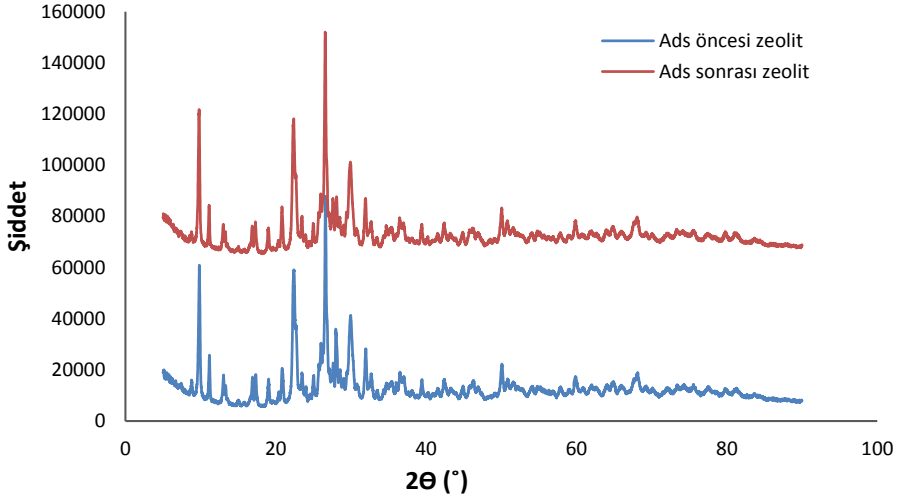
Langmuir İzoterm Modeli				
$C_e/q_e = 1 / K_L q_m + C_e/q_m$				
Doğal Zeolit				
T (°C)	Denklem	K _L (L/mg)	q _m (mg/g)	R ²
25	y= 0.8077x + 8.8563	0.09	1.24	0.9791
35	y= 0.6999x + 11.122	0.06	1.43	0.8101
40	y=0.758x + 7.3443	0.10	1.32	0.9529
50	y= 0.5517x + 6.6773	0.08	1.81	0.8743
60	y= 0.5312x + 2.8122	0.19	1.88	0.9457
Toz Aktif Karbon				
T (°C)	Denklem	K _L (L/mg)	q _m (mg/g)	R ²
25	y= 0.5188x + 1.1304	0.46	1.93	0.9801
35	y= 0.428x + 1.4812	0.33	2.07	0.9836
40	y=0.4415x + 2.6766	0.16	2.27	0.9753
50	y= 0.3282x + 3.8067	0.08	3.05	0.9656
60	y= 0.3674x + 4.0273	0.09	2.72	0.9506

Bu çalışmadaki adsorpsiyon izoterm modelinin Freundlich modeline olan uygunluğu literatürdeki diğer çalışmalarla da desteklenmiştir. Uzun, Ni(II) gideriminde doğal zeolit kullanarak gerçekleştirdiği adsorpsiyon işlemine en elverişli izoterm modelini Freundlich izoterm modeli olarak bulmuştur [14]. Başka bir çalışmada Kaya, kesikli adsorpsiyon yöntemini kullanarak sulu çözeltilerden nikel gideriminde sepiyolit, klinoptilolit ve bentoniti adsorban olarak kullanmıştır. İzoterm çalışmalarından Freundlich ve Langmuir izotermelerini denemiş ve deneysel sonuçların sepiyolit için Langmuir, bentonit ve klinoptilolit için Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğunu belirlemiştir [18].

3.3. Karakterizasyon

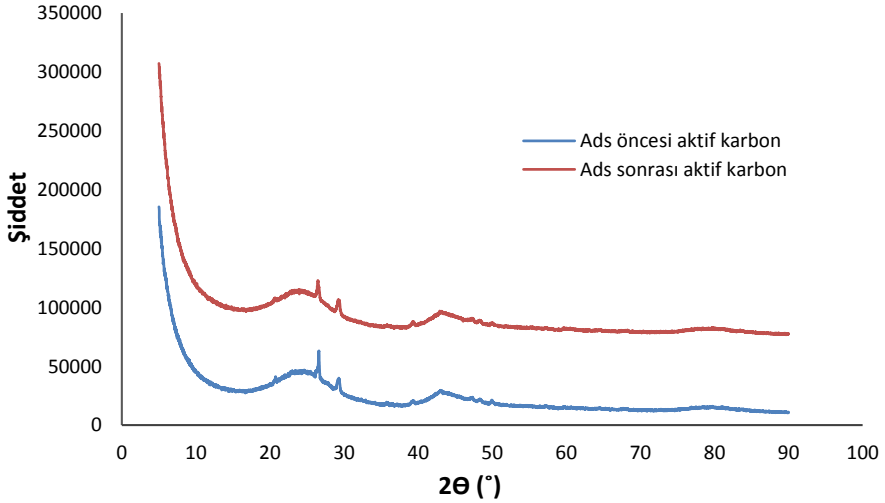
3.3.1 XRD Analizi Sonuçları

XRD spektrumu incelendiğinde (Şekil 5), doğal zeolit klinoptilolitin 2θ karakteristik yansıma bantları 9.77°, 22.36°, 26.62°, 29.96° ve 32.04°'de görülmüştür. Grafikteki sivri ve dar bantlar zeolitlerin güzel kristallendiğinin göstergesidir. Numunelerdeki klinoptilolit bantlarının sayısı olarak fazla ve şiddetlerinin güçlü olduğu gözlenmiştir [19]. Literatürdeki sonuçlar da bunu desteklemektedir [20]. Adsorpsiyon sonrası zeolit XRD sonuçlarında 2θ = 9.83°, 22.4°, 27.57°, 30.99° ve 32.84° değerlerinde değişiklikler meydana gelmiştir. Bu bantlardaki değişiklikler haricinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası için zeolit kristal yapısında büyük ölçüde bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 5. Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası doğal zeolitlerin XRD grafikleri

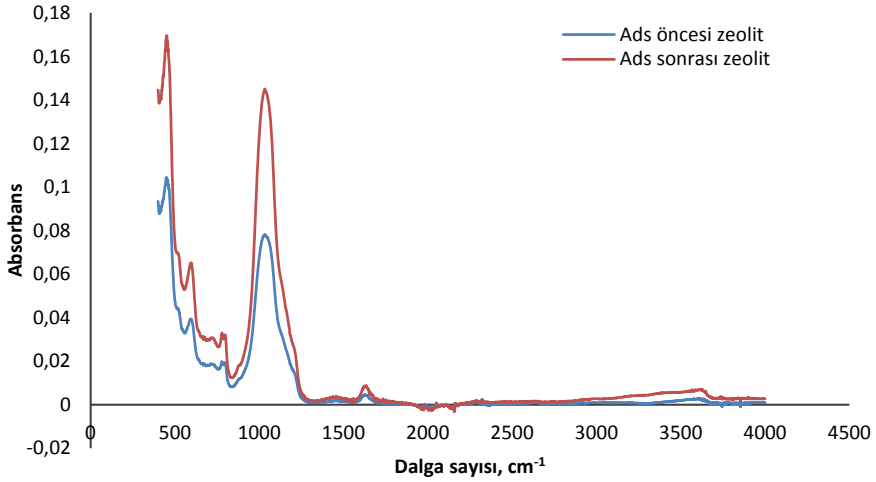
Şekil 6'daki XRD analiz sonuçları incelendiğinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası aktif karbon için amorf bir yapıyı gösteren ve keskin zirvelere sahip olmayan tepe noktalarından bahsedilebilir. XRD grafiğinde üç kırınım tepe noktası bulunmaktadır. Bunlardan $2\theta = 26.52^\circ$ ve $2\theta = 29.4^\circ$ daha keskin bantlar vermişken $2\theta = 43.31^\circ$ deki bant daha zayıf bir tepe noktası sergilemiştir. Bu açılarda görünen bantlar aktif karbonun karakteristik bantlarını göstermektedir [21]. Ni(II) adsorpsiyon işleminden sonra XRD değerlerinde $2\theta = 26.61^\circ$, 29.36° ve 43.86° 'de değişiklikler meydana gelmiştir. Bu da Ni(II) ile yüklenen aktif karbonun karakteristik yapısı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını gösterir.



Şekil 6. Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası aktif karbonların XRD grafikleri

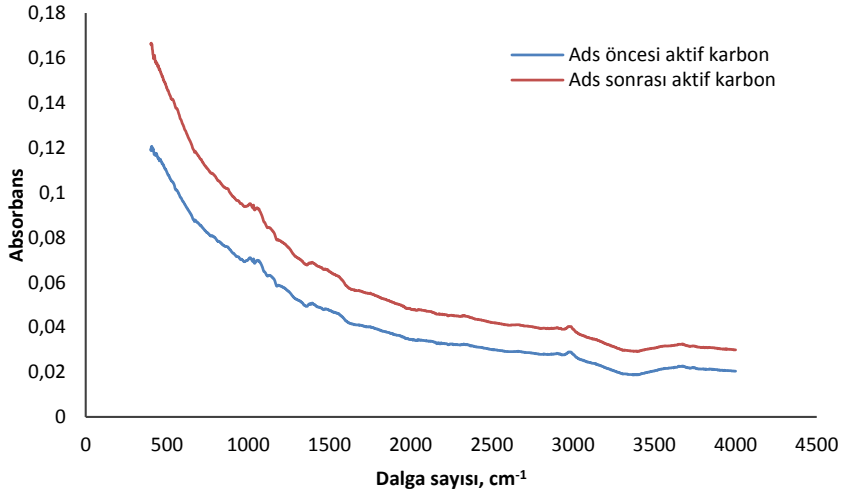
3.3.2 FTIR Analizi Sonuçları

Şekil 7 incelendiğinde $400-1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kısım zeolitler için yapısal parmak izi bölgesi olarak isimlendirilebilir [22]. Doğal zeolit klinoptilolite ait en güçlü, karakteristik tektonsilikat bandı 1045 cm^{-1} 'de gerçekleşen Si-O-Si(Al) simetrisiz titreşimini göstermektedir [23]. 783 cm^{-1} ve 792 cm^{-1} civarlarında oluşan bantların dörtyüzlü (T-O) simetrisiz gerilmesi ve dörtyüzlü simetrik gerilmesi ile ilgili olduğu söylenebilir. 450 cm^{-1} 'de görülen bant zeolitlerin Si(Al)-O bağlarının bükülme titreşimleriyle ilgilidir [19]. FT-IR spektrumları incelendiğinde zeolitlerin adsorpsiyon öncesi 1631 cm^{-1} 'deki nikel metal iyonlarını tutan (C=O) karbonil grubunda adsorpsiyon sonrası 1654 cm^{-1} değerinde kayma meydana gelmiştir [21]. Genel olarak karakteristik bantların diğer çalışmalardaki klinoptilolit numunelerinin deneysel spektrum sonuçlarıyla benzer olduğu sonucuna varılmaktadır [19, 25].



Şekil 7. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası doğal zeolitlerin FT-IR grafikleri

Toz aktif karbon adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 8) karbonlu malzemelerin titreşim bandı özelliklerine benzer bir şekil vardır [26]. Yaklaşık 1420 cm^{-1} 'de oluşan yayvan bant aromatik C=C gruplarının varlığını gösterir [27]. 2979 cm^{-1} 'deki bant, alifatik -CH gerilme titreşimlerini tanımlar. 998 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} dalga boyundaki bantlar nikel metal iyonlarının adsorbana bağlanmasından sorumlu fenolik eterler (C-OH), kinonlar, karboksilik asit ve alkollerin gerilmesine aittir [28]. Ni(II) iyonlarının absorplanmasıyla birlikte, bu fonksiyonel grupların tepe noktalarında sapmalar gözlemlenmiştir. 2979 ve 998 cm^{-1} 'de oluşan bantlar, 2989 ile 1000 cm^{-1} 'e kayarken, 1061 ve 1420 cm^{-1} de oluşan bantlar da 1069 ve 1426 cm^{-1} 'e kaymıştır.



Şekil 8. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası aktif karbonların FT-IR grafikleri

4. Değerlendirme ve Sonuç

Doğal zeolit ve toz aktif karbon ile yapılan Ni(II) adsorpsiyonunda en güçlü adsorpsiyon verimi her iki adsorban için de çözelti pH değeri yaklaşık 5 civarında iken elde edilmiştir.

Freundlich ve Langmuir izoterm çalışmalarından elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları incelendiğinde, adsorpsiyon işleminde doğal zeolitın 25 °C = 0,995, 35 °C = 0,9976, 40 °C = 0,9949, 50 °C = 0,9992 ve 60 °C = 0,998 R², aktif karbonun 25 °C = 0,9969, 35 °C = 0,9872, 40 °C = 0,9975, 50 °C = 0,9927 ve 60 °C = 0,9978 R² değerleriyle Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür.

Bu çalışmadaki deneysel sonuçlar incelendiğinde Ni(II) ağır metalini içeren atık sulu çözeltilerin adsorpsiyon işleminde adsorban olarak doğal zeolit ve toz aktif karbonun kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçların literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğu da görülmektedir. Çalışılan koşullarda, kullanılan adsorbanlar için etkinlik sırası toz aktif karbonda doğal zeolite göre daha önceliklidir.

Literatürde bazı zeolitlerin asit ya da baz ile ön işleme yapıldıktan sonra adsorpsiyon verimlerinde artış olduğu görülmüştür bu sebeple doğal zeolit klinoptilolit için sonraki çalışmalarda ön işleme denenebilir. İleride yapılacak çalışmalar için adsorpsiyon işlemi öncesinde adsorbanların geri kazanılabilirliğinin araştırılması, daha düşük konsantrasyon değerlerinde çalışmalar yapılması ve adsorpsiyon üzerine ortak iyon etkisinin belirlenmesi gibi çalışmalar yapılması önerilebilir.

Bu çalışmada Ni(II) tayini için gereken indikatörün fazla kimyasal gerektirmemesi çevre kirliliğini azaltacak yönde, adsorpsiyon işlemi için seçilen çalışma sürelerinin kısa olması ve adsorban olarak kullanılan doğal zeolitın ülkemizde hem bol miktarda bulunması hem de ucuz olması maliyetleri azaltacak yöndedir.

Kaynaklar

1. Yılmaz H. Doğal ve İşleme Tabi Tutulmuş Adsorbanlar Kullanılarak Atık Sulardan Nikel Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 2018.
2. Fiyadh S, AlSaadi MA, Jaafar WZ, AlOmar MK, Fayaed SS, Mohd NS, Hin LS, El-Shafie, Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes, *Journal of Cleaner Production*, 2019;230(1):783-793.
3. Wang C, Li T, Yu G, Deng S. Removal of low concentrations of nickel ions from electroplating wastewater by combination of electrodialysis and electrodeposition, *Chemosphere*, 2021;263: 128208.
4. Cheng C, Wang J, Yang X, Li A, Philippe C. Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from water by novel chelating sponge and the effect of alkali-earth metal ions on the adsorption *Journal of Hazardous Materials*, 2014; 264: 332-341.
5. Duong C, Pham TM, Luong ST, Nguyen KV, Nguyen DT, Ansari AJ, Nghiem LD. A novel application of membrane distillation to facilitate nickel recovery from electroplating wastewater, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2019; 26 (23): 23407-23415.
6. Hu K, Xu D, Chen Y. An assessment of sulfate reducing bacteria on treating sulfate-rich metal-laden wastewater from electroplating plant, *Journal of Hazardous Materials*, 2020; 393: 122376.
7. Hosseini SS, Nazif A, Alaei SMA, Ortiz I. Fabrication, tuning and optimization of poly (acrilonitrile) nanofiltration membranes for effective nickel and chromium removal from electroplating wastewater, *Purif. Technol.*, 2017; 187: 46-59.
8. Wu B, Weng X, Wang M, Yin L, Zhang QA. Chlorine-resistant positively charged polyamide nanofiltration membranes for heavy metal ions removal, *Separation and Purification Technology*, 2021; 275.
9. Saravanan R, Priya AK, Senthil P, Kumar T, Hoang KA, Karthikeyan S, Chong KY, Khoo KS, Hui SN, Show PL. A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater, *Chemosphere*, 2022; 303(2) : 135-146.
10. Barik B, Kumar A, Nayak PS, Achary LSK, Rout L, Dash P. Synthesis of ionic liquid supported mesoporous silica-graphene oxide nanocomposite and its application for removal of heavy metal ions from water, *Mom. Chemistry Physics*, 2020 (239) : 1612- 1618.
11. Zhu Y, Fan W, Zhou T, Li X. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: review of current methods and mechanisms. *Science Total Environment*, 2019 (678) : 253 – 266.
12. Akçam, G. Uşak Organize Sanayisi Tekstil Atık Suyundan Bir Membran Prosesi İle Nikel- II Giderimi, Bitirme projesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Uşak, Türkiye, 2019.
13. Akpomie K.G., Conradie J., (2020). Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. *Environmental Chemistry Letters* 18: 1085–1112.
14. Uzun F. Doğal Adsorban Olarak Zeolit (Bigadiç/Balıkesir) İle Sulardan Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, Türkiye, 2014.

15. Turp SM. Perlit ve zeolit kullanılarak atıksulardan Ni, Zn, Pb giderim verimlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 2012.
16. Tümsek F. ve Karabacakoğlu B. Nikel (II) İyonlarının Sulu Çözülden Granül Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Cilt 2012; 14(2): 1-6.
17. Sudha R, Srinivasan K and Premkumar P. Removal of nickel(II) from aqueous solution using citrus limettioides peel and seed carbon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015; 117: 115–123.
18. Kaya RH. Sulu Çözümlerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)`nin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2011.
19. Günel A. Klinoptilolit ve Şabazitin Doğal ve Modifiye Formlarının Yapısal ve Termal Özelliklerinin ve Amonyak Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2018.
20. Kabadayı O. Kitosan Kaplı Zeolit ile sulu Çözümlerden Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 2018.
21. Shrestha D, Gyawali G, and Rajbhandari A. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Waste Sawdust from Saw Mill, *Journal of Institute of Science and Technology*, 2018; 22 : 103-108.
22. Çanlı M. Zeolitin Modifiye Edilmesi ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, Türkiye, 2013.
23. Mozgawa, W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *J. Mol. Struc.*, 2000 ; 555: 299-304.
24. Canpolat M, Altunkaynak Y. Sulu Çözümlerden Nikel(II) İyonlarının Uzaklaştırılmasında Portakal Kabuğu Atığının Kullanılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar, *Dergipark*, 2022 ; 8 (2) : 322-339.
25. Çakıcıoğlu F, ve Ülkü S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Micro. and Meso. Mater.* 2005; 77: 47-53.
26. Cuhadaroglu D, Uygun OA. Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation, *African Journal of Biotechnology*, 2008; 7(20) : 3703-3710.
27. Karaman İ. Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 2010.
28. Kristianto H., Arie A.A., Susanti R.F., Halim M., Lee J.K. The effect of activated carbon support surface modification on characteristics of carbon nanospheres prepared by deposition precipitation of Fe-catalyst, *Second International Conference on Chemical Engineering: Materials Science and Engineering 2017*; 162 (1) : 012034.