



## Investigation of the usability of hydroxyapatite adsorbents synthesized from fish bone and egg shell wastes in the removal of Cu(II) ions from their aqueous solution

Yağmur Uysal\*<sup>ID</sup>, Buşra Nur Çiftçi<sup>ID</sup>

Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty Mersin University, 33110, Mersin, Türkiye

### Highlights:

- Obtaining of hydroxyapatite from two different wastes
- Evaluation of different hydroxyapatite species in Cu(II) removal
- Waste recovery with zero waste approach

### Keywords:

- Copper
- Hydroxyapatite
- Eggshells
- Fishbones
- Waste

### Article Info:

Research Article

Received: 02.08.2021

Accepted: 03.02.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.976527

### Acknowledgement:

This study was funded and supported by the Unit of Research Project (BAP) (Project No: 2019-1-AP4-3494) of Mersin University. The authors are grateful to MEU for the financial support.

### Correspondence:

Author: Yağmur Uysal  
e-mail: yuysal@mersin.edu.tr  
phone: +90 324 361 0001 / 17092

### Graphical/Tabular Abstract

In this study, hydroxyapatites (FSHAp and ESHAp) were successfully synthesized from natural waste materials (fish bones and egg shells). Their physicochemical properties were characterized, and Cu(II) adsorption potentials were compared by using the Response Surface Methodology (RSM) (Figure A).

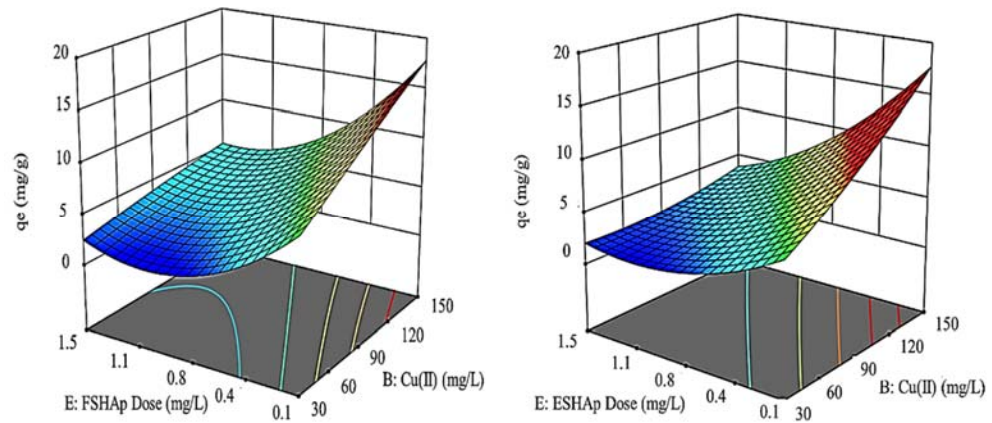


Figure A. Characterization and Cu(II) adsorption capacities of FSHAp (a) and ESHAp (b) particles

### Purpose:

The main purpose of the research is to compare the Cu(II) adsorption capacities of HAp-s synthesized from fish bones and egg shells, which are intensely released as a result of human consumption. The thermal activation technique was applied to the adsorbents obtained, and the removal efficiencies of these two adsorbents were examined.

### Theory and Methods:

The Cu(II) adsorbing capacities of these wastes were investigated. The surface morphology, crystal structure, elemental contents and pore ratios of produced HAp-based adsorbents were determined, and it was observed that both adsorbents had a similar structure with traditional HAp particle structure. Since industrial wastewaters have different physicochemical characteristics, their behavior under different wastewater conditions (such as pH, temperature, Cu(II) concentrations) was examined.

### Results:

The optimum adsorption capacity of Cu(II) removal for FSHAp and ESHAp particles were obtained as 19.4 mg/g and 10.6 mg/g, respectively (pH 5.5, 90 mgCu(II)/L, 2g/L adsorbent concentration, 25 °C and 25 min). The adsorption isotherm results proved that the adsorption process took place physically, and Cu(II) removal for FSHAp and ESHAp particles was compatible with the Tempkin and Scarthard isotherm models. Kinetic data were adequately fitted by the pseudo-second order kinetic model

### Conclusion:

It is suggested that these HAp-based materials, which are abundantly released as a result of human consumption and industrial production, can be used as adsorbents that offer solutions for the removal of Cu(II) from polluted waters due to their high stability (at least 3 cycles).



## Balık kılıçığı ve yumurta kabuğu atıklarından sentezlenen hidroksiapatit adsorbentlerinin sulu çözeltisinden Cu(II) iyonlarının gideriminde kullanılabilirliğinin araştırılması

Yağmur Uysal\*<sup>ID</sup>, Buşra Nur Çiftci<sup>ID</sup>

Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 33110 Yenışehir, Mersin, Türkiye

### Ö N E Ç I K A N L A R

- İki farklı atıktan hidroksiapatit eldesi
- Farklı hidroksiapatit türlerinin Cu(II) gideriminde değerlendirilmesi
- Sıfır atık yaklaşımı ile atık geri kazanımı

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 02.08.2021

Kabul: 03.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.976527

### Anahtar Kelimeler:

Atık,  
balık kılıçığı,  
yumurta kabuğu,  
Cu(II),  
hidroksiapatit

### Ö Z

Bu çalışmada, doğal atık malzemelerden (balık kılıçığı ve yumurta kabuğu) hidroksiapatitler (BKHAp ve YKHAp) başarıyla sentezlenmiş, fizikokimyasal özellikleri karakterize edilmiş ve BKHAp ve YKHAp partikülleri tarafından Cu(II) iyonu adsorpsiyonu farklı deneysel şartlar altında (pH, farklı adsorbent ve Cu(II) konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık) Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM) kullanılarak optimize edilmiştir. Bu iki farklı atıktan üretilen hidroksiapatit bazlı adsorbentlerin Cu(II) adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Üretilen hidroksiapatit bazlı adsorbentlerin yüzey morfolojisi, kristal yapısı, elementel içerikleri, yüzey alanları ve boşluk oranları belirlenmiş ve her iki adsorbentin geleneksel hidroksiapatit partikül yapısı ile benzer yapıda olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için izoterm ve kinetik modelleri hesaplanmış ve sonuçlar BKHAp ve YKHAp partiküllerinin Cu(II) adsorpsiyon sürecinin Tempkin ve Scarthard izoterm modelleri ve yalancı ikinci derece kinetik model için daha uygun olduğunu göstermiştir. Cu(II) gideriminde optimum adsorpsiyon kapasitesi BKHAp ve YKHAp partikülleri için sırası ile 19,4 mg/g ve partikülleri için 10,6 mg/g olarak bulunmuştur (pH 5,5, 90 mg Cu(II)/L, 2g/L adsorbent konsantrasyonu, 25°C ve 25 dk.). Desorpsiyon ve rejenerasyon çalışmaları, adsorbentlerin ardışık üç döngüye kadar etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, BKHAp ve YKHAp partiküllerinin sulu ortamlardan Cu(II) giderimi ve çevresel iyileştirmeler için sıfır atık yaklaşımı perspektifinde alternatif, çevre dostu, düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılacaklarını ortaya koymuştur.

## Investigation of the usability of hydroxyapatite adsorbents synthesized from fish bone and egg shell wastes in the removal of Cu(II) ions from their aqueous solution

### H I G H L I G H T S

- Obtaining of hydroxyapatite from two different wastes
- Evaluation of different hydroxyapatite species in Cu(II) removal
- Waste recovery with zero waste approach

### Article Info

Research Article

Received: 02.08.2021

Accepted: 03.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.976527

### Keywords:

Cu(II),  
hydroxyapatites,  
eggshells,  
fishbones,  
waste

### ABSTRACT

In this study, hydroxyapatites (FSHAp and ESHAп) from natural waste materials (fish bones and egg shells) were successfully synthesized and their physicochemical properties were characterized. Cu(II) ion adsorption potentials of FSHAп and ESHAп particles under different experimental conditions (pH, different adsorbent and Cu(II) concentration, contact time and temperature) were optimized by using the Response Surface Methodology (RSM), and their Cu(II) adsorption capacities were compared. The surface morphology, crystal structure, elemental contents, surface area and pore ratios of produced hydroxyapatite-based adsorbents were determined by using FTIR, SEM-EDX, XRD characterization techniques. Isotherm and kinetic models were calculated to determine their adsorption mechanism, and the results showed that the Cu(II) adsorption process of FSHAп and ESHAп particles was more suitable for the Tempkin and Scarthard isotherm models and the pseudo-second order kinetic model. The optimum adsorption capacity for Cu(II) removal for FSHAп and ESHAп particles were obtained as 19.4 mg/g and 10.6 mg/g, respectively (pH 5.5, 90 mg Cu(II)/L, 2g/L adsorbent concentration, 25°C and 25 min). Desorption and regeneration studies have shown that adsorbents can be used effectively for up to three consecutive cycles. The results of this study revealed that FSHAп and ESHAп particles can be used as alternative, environmentally friendly, low-cost adsorbents for Cu(II) removal from aqueous environments and environmental improvements in the perspective of zero waste approach.

## 1. Giriş (Introduction)

Ağır metal içeren atık sular yeterince arıtılmadan alıcı ortama deşarj edildiklerinde, yüksek toksisite ve biyoakümülyasyon özelliklerinden dolayı su kaynaklarına ulaşmakta, aynı zamanda toprak yapısına sızarak, organizmalara ve insan sağlığına zarar vermektedirler [1]. Doğal su kaynaklarında beklenmeyen farklı ağır metal bulaşlarının tespit edilmesinin temel nedeni, bu şekilde kağıt, pil, rafineri, metalürji, deri ve tekstil gibi birçok ağır endüstrinin atık sularının alıcı ortamlara kontrolsüz deşarjlarıdır [2]. Ağır metaller arasında yer alan bakır (Cu (II)), pek çok endüstriyel materyalin ve hayatımızın her aşamasında kullandığımız ürünün üretiminde yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Düşük seviyelerde canlı yaşamında önemli bir element iken, yüksek derişimde canlı organizmaya ulaştığında metabolizmada anormalliklere ve uzun süreli olumsuz sağlık etkilerine neden olmaktadır [3]. Bu sebeple, bakır gibi çoğunlukla canlı organizmaya ulaşınca toksik etkileri bulunan ağır metallerin insan ve çevre maruziyetini en aza indirmek için atık suların deşarjı çeşitli yöntemlere bağlanmıştır [4]. Ağır metallerin atıksulardan gideriminde adsorpsiyon yöntemi, proses kolaylığı ve yaygın olarak temin edilebilen adsorbent malzemelerin kullanılabilmesi gibi birçok avantajı nedeniyle tercih edilmektedir [5]. Adsorbent malzemesi olarak yapılan çalışmalarda aktif karbon, silika jeller, demir oksit, karbonlu nanolifler, zeolit gibi geleneksel adsorbentler kullanılmaktadır [6, 7]. Ancak yüksek maliyet ve düşük seçicilik gibi dezavantajlarından dolayı, araştırmacıların çoğu zaman atıksulardan geri kazanımla elde edilen, doğa dostu ve ekonomik adsorbent malzemelere olan ilgisi artmıştır [8]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, organik kökenli hidroksiapatit (HAp) bazı adsorbentlerin, sularda güvenle kullanılabilen ve çevre dostu adsorbentlerden olduğu kanıtlanmıştır [9]. HAp'ler, yüzeyinde bulunan P-OH bağları ve yapılarındaki kalsiyum grupları ile metalik katyonları kendilerine bağlayarak hareketsizleştirme özelliğine sahiptir. Bu önemli özelliğinden dolayı, HAp bazı adsorbentler, su arıtım sistemlerinde yüksek performans göstermeleri, çevreci, düşük maliyetli ve dolayısıyla ekonomik olmaları nedeniyle tercih edilmektedir [10]. Ancak, ticari HAp üretiminin gerektirdiği kimyasallar nedeniyle yüksek maliyetli olması, daha ekonomik ve organik kökenli HAp üretim yöntemlerinin araştırılmasına sebep olmuştur. HAp'ler, hayvan kemikleri, balık kılçıkları, yosun ve yumurta kabuğu gibi birçok biyolojik kaynaktan sentezlenebilmektedir [11]. Hayvan kemiği ve balık kılçıklarının yapılarında bulunan HAp bileşiklerinin ağır metaller gibi çeşitli kirleticileri adsorbe edebilme etkinliğinin yüksek olması, yapılarında bulunan kalsiyum iyonları ile ağır metal iyonlarının deşarj reaksiyonundan kaynaklanmaktadır [12]. Gıda atıklarının içinde yer alan yumurta kabukları (YK) ise düzenli olarak evlerden, restoranlardan ve endüstrilerden oldukça fazla miktarda açığa çıkan, atık geri kazanımına ham madde oluşturması açısından popüler biyo-atıklar arasında yer almaktadır [13]. Atık YK ve balık kılçıkları, gözenekli yapıları, organik-inorganik bileşimi, sürdürülebilir, bol miktarda temin edilebilen ve ekonomik olmaları gibi eşsiz özellikleri nedeniyle boyaların ve inorganik iyonların adsorpsiyonu, biyodizel üretimi, enerji depolama gibi birçok bilimsel araştırmada kullanılmaktadır [14, 15].

Bu çalışmanın temel amacı, atık geri kazanımı bilinci çerçevesinde, balık kılçığı ve yumurta kabukları gibi aynı temel hammaddeye sahip ve bol miktarda açığa çıkan atıkların yapılarındaki HAp bileşiklerini kullanarak sulardan Cu(II) iyonlarını uzaklaştırmadaki potansiyellerini araştırmaktır. Çalışmanın yeniliği, doğada hammadde olarak fazlaca oluşan atık balık kılçıkları ve yumurta kabuklarının, biyoatıkların geri dönüşümü ve yeniden kullanılabilirliği çerçevesinde sıfır atık yaklaşımıyla atık yönetimine yardımcı

olmasıdır. Aynı zamanda, bu atıkların yapısında bulunan kalsiyumdan yararlanarak maliyeti düşürmek yolu ile HAp bazı adsorbent malzemelerinin (BKHAp ve YKHAp) elde edilmesidir. Üretilen BKHAp ve YKHAp partiküllerinin tanımlanma, doğrulanma, yüzey yapı analizi, boşluk analizi ve kristal yapısı gibi karakterizasyon işlemleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), Enerji yayımlı X-Işını Analizi (EDX) ve X-Işınları Difraktometresi (XRD), Yüzey Alanı Gözeneklilik Analizi (BET) gibi farklı tekniklerle karakterize edilmiştir. pH, adsorbent dozu/konsantrasyonu, ortamdaki başlangıç Cu(II) konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi adsorpsiyon prosesine etki edebilecek bağımsız deşarj değişkenlerinin adsorbentlerin adsorpsiyon verimi veya kapasitesi bağımlı deşarj üzerindeki etkisini optimize edebilmek için Yanıt Yüzey Metodu'ndan (YYM) yararlanılmıştır. İzoterm parametrelerini hesaplamak ve adsorpsiyon kinetiğini incelemek için Langmuir, Freundlich, Tempkin, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izoterm modelleri ve yalancı I. derece, yalancı II. derece, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik eşitlikleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon sürecinin termal deşarjını değerlendirmek için termodinamik çalışmaları ve adsorbentlerin rejenerasyon sürelerini belirlemek için desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

### 2.1. Adsorbent Malzemelerinin Hazırlanma Teknikleri (Preparation Techniques of Adsorbent Materials)

YKHAp partikülleri Wang vd [16] ve Apalangya vd [17] de belirtilen yöntemin modifiye edilmesiyle, BKHAp partikülleri ise Zhang vd [18]'e göre sentezlenmiştir. BKHAp sentezi için kullanılan balık kılçıkları Mersin'de bulunan bir balık restoranından temin edilmiştir. Balık kılçıkları, yüzeyine yapışan organik madde ve yağın uzaklaştırılması için 3 saat kaynar suda bekletilmiştir. Etlerinden ayrılan kılçıklar deiyonize su ile defalarca yıkandıktan sonra bir gece boyunca yine su içerisinde bekletilmiş, ardından %4'lük hekzan çözeltisinde 2 sa bekletilerek deiyonize su ile tekrar yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Kılçıklar, kalan nemi uzaklaştırmak için 60°C'de kurutulmuş ve ardından 700°C'de 1 saat boyunca 5°C/dk. ısıtma hızında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra malzemeler oda sıcaklığına soğutulmuş, laboratuvar tipi öğütücüde öğütülüp ardından 212 µm gözenek boyutundaki elekten geçirilmiştir. Hazırlanan toz örnekler kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ağzı kapalı falkon tüplerinde muhafaza edilmiştir.

YKHAp sentezi için MEÜ Çiftlikköy Kampüsü'nde bulunan merkez yemekhanesinden temin edilen yumurta kabukları öncelikle iç membranlarından ayrıldıktan sonra hekzan ve saf su karışımı ile yıkanarak 1 gece boyunca 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan yumurta kabukları laboratuvar tipi öğütücüde toz haline getirildikten sonra beyaz tebeşirimsi bir toz elde etmek için 900°C'de kül fırınında 2 sa kalsine edilmiştir. Elde edilen YK toz partiküllerinin üzerine damla damla 0,05 M nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde etmek için 1 sa 650 rpm'de karıştırılmıştır. Karışım gece boyunca 4°C'de tutulmuş ve bu çözeltiye 0,16 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> çözeltisi damla damla ilave edilerek Ca/P molar oranı 1,67'de tutulmuştur. Elde edilen Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisinin pH'ı sulu amonyak çözeltisi ile 9,0'a yükseltilmiş ve karışım 4°C'de 3 sa boyunca karıştırılmıştır. Oluşan beyaz çökelti santrifüj yardımıyla sıvı fazdan ayrılmış ve reaktif kalıntıları uzaklaştırmak için saf su ile nötr pH'a ulaşana kadar defalarca yıkanmıştır. Elde edilen çökelti etüvde 80°C'de kurutulmuş ardından laboratuvar tipi öğütücüde öğütülüp 212 µm gözenek boyutundaki elekten geçirilmiş ve kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

## 2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of BKHAP and ESHAP Particles)

BKHAP ve YKHAP partiküllerinin tanımlanmalarının yapılabilmesi için karakterizasyon analiz teknikleri uygulanmıştır. Adsorbentlerin spesifik yüzey alanı tayinleri, Micrometrics marka TriStar II model yüzey alan ve porozite tayin cihazı ile Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemine göre ölçülmüştür. Örnekler N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyonu öncesinde 150°C'de 15 sa yüksek vakumda bekletilmiş ve degaz işlemi yapılmıştır. Üretilen toz malzemelerin katı faz bileşimi ve kristalit yapısı XRD (PANalytical XPert Pro MPD) ile karakterize edilmiş, elde edilen XRD spektrumları bileşiği tanımlamak için Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS 09-0342/1996) tarafından yapılan literatür profili ile karşılaştırılmıştır. Adsorbent yüzeylerinin fiziksel morfolojisi ve elementel içerikleri hakkında bilgi edinmek için SEM-EDX (ZEISS EVO LS 10) analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR spektrometresi kullanılarak 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında 4 cm<sup>-1</sup> spektral çözünürlükte kaydedilmiştir.

## 2.3. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Farklı iki atıktan elde edilen hidroksiapatitler (YKHAP ve BKHAP) kullanılarak adsorpsiyon prosesi için önemli olan parametrelerin (pH, adsorbent ihtiyacı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç Cu(II) konsantrasyonu) optimum koşullarını belirlemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Farklı ortam pH'ı, adsorbent derişimi, Cu(II) konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi için optimum koşulları bulmak için pH 3,0-8,0 aralığında, 0,1-1,5 g/50 mL adsorbent derişiminde, 30-150 mg/L Cu(II) başlangıç konsantrasyonunda, 5-60 dk. reaksiyon sürelerinde ve 25-45°C sıcaklık aralığında deneyler yürütülmüştür. Kesikli adsorpsiyon deneyleri 100 ml'lik erlenlerde ve 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası süspansiyonlar 4000 rpm hızında 5 dk. boyunca santrifüjlenmiş ve çözeltilde kalan Cu(II) konsantrasyonları ICP-OES (Optima 2100-Perkin Elmer) analiz edilmiştir. Adsorbentlerin dengedeki adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki Eş. 1'e göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

Eşitlikte q<sub>e</sub>; adsorbent adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C<sub>0</sub>; başlangıç Cu(II) konsantrasyonu (mg/L) C<sub>e</sub>; dengedeki Cu(II) konsantrasyonu (mg/L) V; çözeltili hacmi (L), m; adsorbent kütlesi (g)'ni göstermektedir.

## 2.4. Yanıt Yüzey Metodu (RSM Method)

Optimizasyon çalışmaları, Design Expert Software 12 yazılımının oluşturduğu Yanıt Yüzey Metodu (YYM) istatistiksel tekniği kullanılarak yapılmıştır. Deneysel tasarım matrisini elde etmek için MKT (Merkezi Kompozit Tasarım) modelinde beş faktörlü (pH, Cu(II) konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklık ve adsorbent konsantrasyonu) bir MKT kullanılmış ve bağımsız değişkenlerin aralıkları Tablo 1'de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** MKT modelindeki tüm değişken faktörler  
(All variable factors in CCD model)

Faktörler	Birim	Düşük	Yüksek
pH	A	3,00	8,00
Cu(II) Konsantrasyonu	B mg/L	30	150
Temas Süresi	C dk.	5	60
Sıcaklık (°C)	D °C	25	45
Adsorbent Konsantrasyonu	E g/50 mL	0,1	1,5

Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki ikinci dereceden polinom modeli kullanılarak MKT'de incelenmiştir. Geri kazanım yüzdesi, Eş. 2'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Eşitlikte β<sub>0</sub>, β<sub>i</sub>, β<sub>ii</sub>, β<sub>ij</sub> sırasıyla kesme, doğrusal, ikinci dereceden ve etkileşim terimleri için regresyon katsayılarını, X<sub>i</sub> ve X<sub>j</sub> bağımsız değişkenleri göstermektedir.

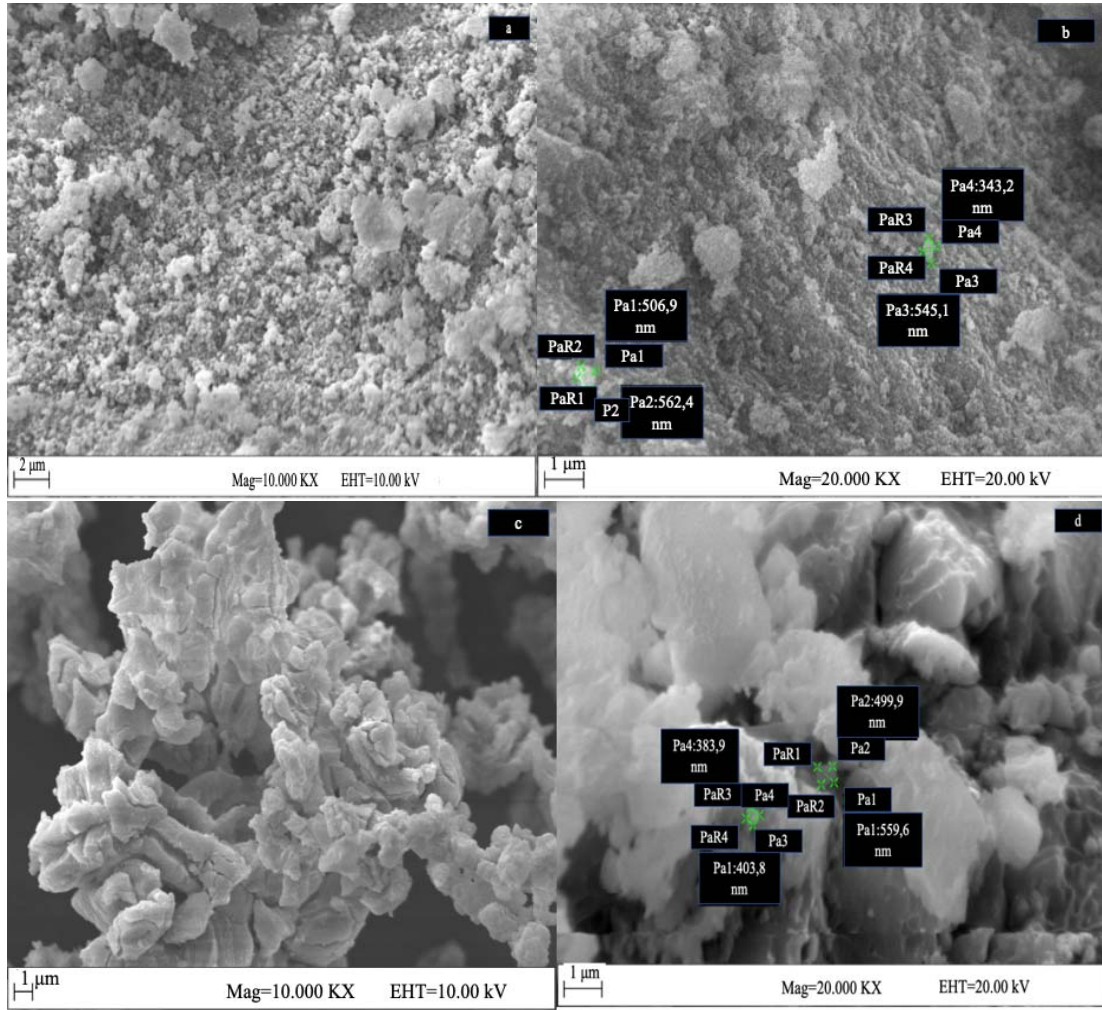
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

## 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

### 3.1. Karakterizasyon Sonuçları (Results of characterization)

Cu(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında adsorbentlerdeki yapısal değişiklikler SEM mikrograflarında belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 1a- Şekil 1d). SEM görüntülerinde üretilen HAP partiküllerinin kümelenmiş dağılımlara sahip küresel şekilli parçacıklardan oluştuğu ve yüksek oranda aglomere olma eğiliminde olduğu görülebilmektedir. SEM sonuçları, malzemelere iyi bir adsorpsiyon özelliği sunan yüzeylerindeki gözenekliliği ve kıvrımlı yapıyı ortaya çıkarmıştır. HAP'ın üretim sıcaklığı, farklı koşullar altında çekirdeklenme mekanizmaları ve kristal büyümesi hakkında bazı bilgileri ortaya koymaktadır. Literatürde kalsinasyonlu ve kalsinasyonsuz elde edilen partiküllerin boyutlarını ve şekillerini karşılaştırdığımızda kalsine edilmemiş HAP, sentezlendikleri sıcaklıktan bağımsız olarak her zaman iğne benzeri bir morfolojide kristalleşirken, kalsine edilmiş numuneler daha yumuşak geçişli amorf yapılar sergilemektedir [19]. Şekil 1a, Şekil 1b'de adsorpsiyon öncesi BKHAP'ın adsorpsiyon sonrası görüntüsüne göre daha gözenekli, küresel şekilli ve daha küçük aglomera yapıya sahip olduğu, adsorpsiyon sonrasında yüzeyde tane yumaklaşmalarının arttığı görülmektedir. Şekil 1c, Şekil 1d'de YKHAP partiküllerinin adsorpsiyon sonrası öncesine kıyasla partiküller arası boşluklarının dolduğu, yumaklaşmanın arttığı, tanelerin birbirine yapışarak daha aglomera konumuna geçtiği ve gözeneklerin azaldığı görülmektedir. Bu durum, Cu(II)'nin adsorbentler üzerine sorpsiyonunu gösteren EDX analizi ile de desteklenmektedir. BKHAP ve YKHAP partiküllerinin EDX sonuçları Şekil 2a, Şekil 2b'de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi, BKHAP ve YKHAP yüzeylerinin elementel dağılım sonuçları, yüzeylerde karbon, oksijen, fosfor ve kalsiyum elementlerinin varlığını ortaya koymaktadır. Adsorbentlerde yüksek yoğunluktaki kalsiyum içeriği, HAP'ın ana bileşeni olan CaO'dan kaynaklanmaktadır [20]. Adsorpsiyon sonrasında adsorbentler için EDX sonuçları yüzeyde Cu(II) iyonlarının varlığını doğrulamıştır. Ayrıca, analiz edilen noktadan tespit edilen sonuçlardan hareketle, BKHAP partiküllerinin YKHAP'e göre 2 kat daha yüksek oranda Cu(II) iyonu içerdiği belirlenmiştir.

Şekil 3a'da BKHAP partiküllerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmektedir. HAP'de fosfat grupları ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub> ve ν<sub>4</sub> olarak ifade edilen asimetric gerdirme titreşim modlarında bulunur [21]. FTIR spektrumları, BKHAP'ta apatitik fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), hidroksil (OH<sup>-</sup>) ve karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) iyonlarının varlığını göstermiştir. Ayrıca, literatürde HAP referans spektrumuna benzeyen çok sayıda bant (2970, 1455, 1026, 962, 631, 630, 600, 563 ve 460 cm<sup>-1</sup>) ortaya çıkmıştır [22]. Apatitik kalsiyum fosfat karakteristik titreşim bantları (460 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>2</sub>), 560-630 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>4</sub>), 962 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>1</sub>) ve 1000-1100 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub>)'de; OH<sup>-</sup> bantları 630 ve 3560 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmaktadır [23]. BKHAP için elde edilen FTIR spektrumunda HAP'nin esneme frekanslarının keskin ve net olduğu, 631 cm<sup>-1</sup> (OH<sup>-</sup>), 600 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>4</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ve 563 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>4</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)'de elde edilen keskin bantların HAP'ın kristallini gösteren bantlar olduğu belirlenmiştir. 962 cm<sup>-1</sup>'deki zayıf gerilme pikinde ν<sub>1</sub> titreşim bandı gözlenmiştir [24]. Spektrumda

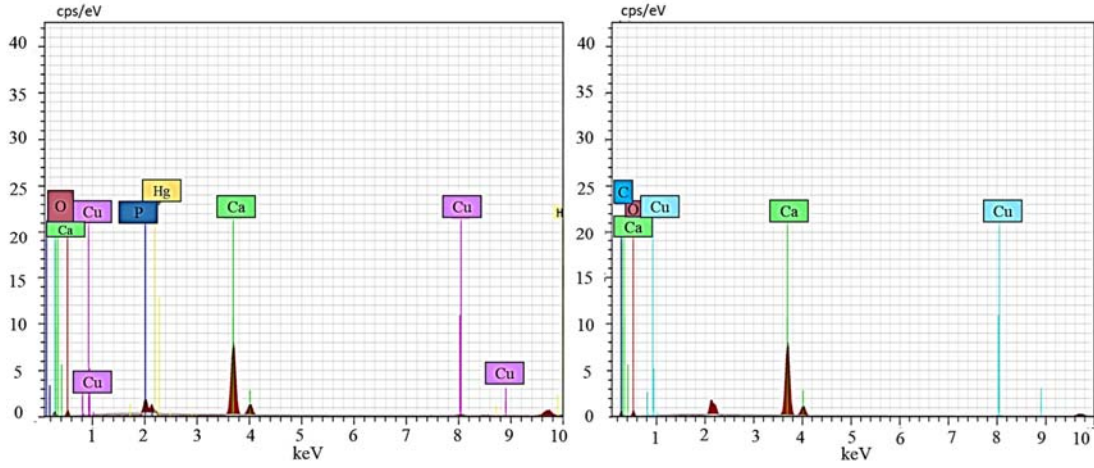


**Şekil 1.** BKHAp partikülleri için adsorpsiyon öncesi ve sonrası (a, b) ve YKHAp partikülleri için adsorpsiyon öncesi ve sonrası (c, d) SEM görüntüleri

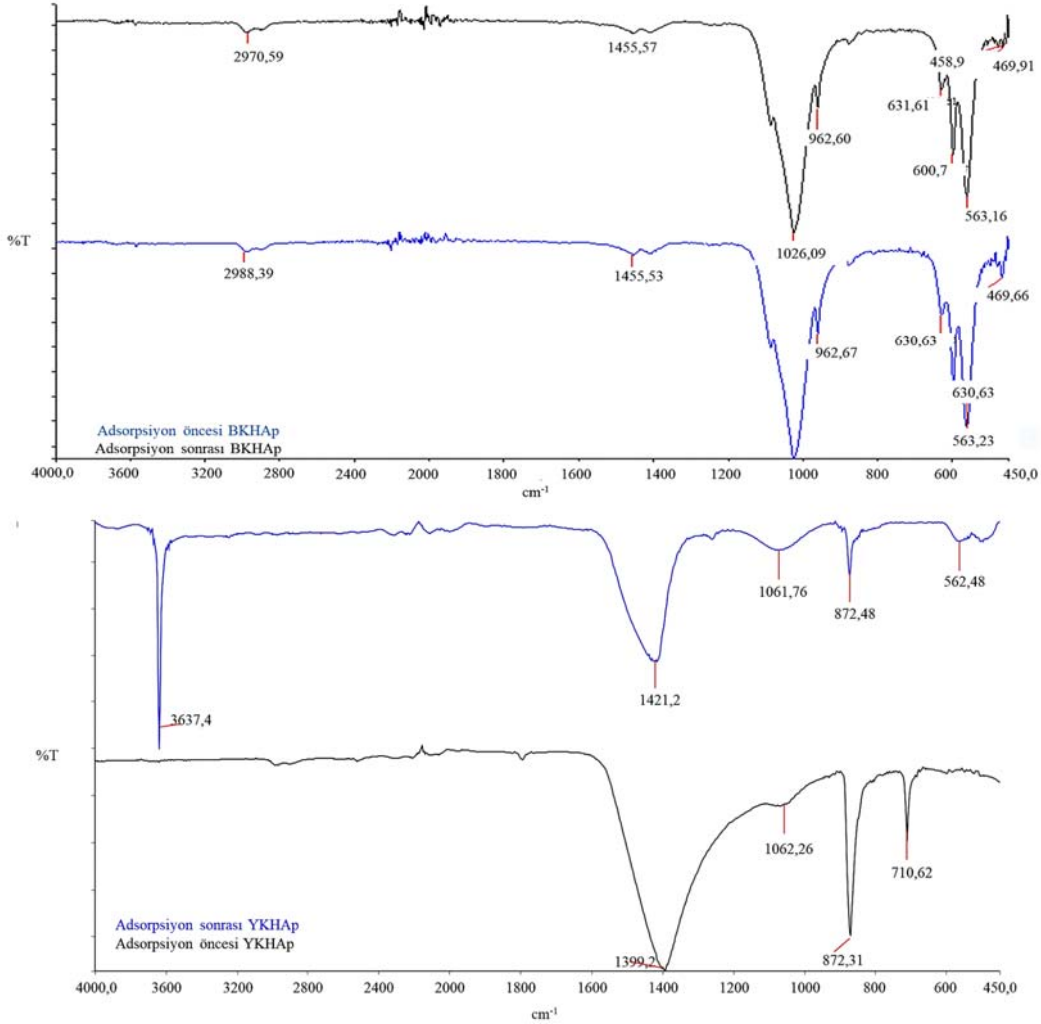
(SEM images before and after adsorption (a, b) for FSHAp particles; and before and after adsorption (c, d) for ESHAp particles)

adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki  $1455\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler karbonat gruplarını göstermekte, bu da karbonatlı HAp kristallerinin varlığını doğrulamaktadır. BKHAp için  $1455\text{ cm}^{-1}$ 'te elde edilen bantın zayıf ve geniş olması karbonat iyonlarının sayısının düşük olduğunu göstermektedir [25]. Şekil 3b'de YKHAp'ın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmektedir. YKHAp için elde edilen FTIR spektrumu incelendiğinde, yumurta kabuğu matrisi içindeki karbonat minerallerinin varlığı ile güçlü bir şekilde ilişkili olan  $1399\text{ cm}^{-1}$ ,  $872\text{ cm}^{-1}$  ve  $710\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bantların karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) gruplarının titreşimleriyle ilişkili olduğu belirlenmiştir [26]. YKHAp sentezinde yumurta kabuklarının  $900^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu, kalsiyum karbonata atfedilen  $1421\text{ cm}^{-1}$ ,  $1399\text{ cm}^{-1}$ ,  $872\text{ cm}^{-1}$  ve  $710\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin bantlar üretmiştir [27].  $710$  ve  $872\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen tepe noktaları, Busca ve Resini [28] tarafından tarif edildiği gibi  $\text{CaCO}_3$  varlığında sırasıyla düzlem içi deformasyon ve düzlem dışı deformasyon modları ile ilişkilendirilmelidir.  $1399\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant asimetrik C–O esnemesini,  $872\text{ cm}^{-1}$  düzlem dışı bükümü ve  $710\text{ cm}^{-1}$  düzlem içi bükümü temsil etmektedir [29]. Hidroksiapatitin ilk biçimlendirici göstergesi,  $\text{PO}_4^{3-}$  grubunun asimetrik gerilme titreşim moduna atfedilebilecek  $1000\text{ cm}^{-1}$ - $1100\text{ cm}^{-1}$  civarında belirgin bir geniş bant biçiminde ortaya çıkmaktadır [30]. Spektrumda  $1062\text{ cm}^{-1}$ 'de fark edilen küçük ve geniş bant, ısı ile işlemle belirgin hale getirilen  $\text{PO}_4^{3-}$  grubunun eksik asimetrik germe titreşim modunu göstermektedir.  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR adsorpsiyonuna karşılık

gelen adsorpsiyon bandı  $3637\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir [31]. Adsorpsiyon sonrasında YKHAp' ve BKHAp'da oluşan yeni ( $562,48\text{ cm}^{-1}$  ve  $469\text{ cm}^{-1}$ ) ve kaybolan ( $710\text{ cm}^{-1}$ ) pikleri ile adsorbent partikülleri ile Cu(II) adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Spektrumda bulunan karbonat ve fosfat grupları göz önüne alındığında, adsorbentlerin sulu çözeltideki Cu(II) ile etkileşime girebileceğini düşündürmektedir [32]. Literatürde hidroksiapatit bazı adsorbentlerin ağır metal iyonlarının giderimindeki başarısının adsorpsiyon ve iyon değişimi mekanizmaları tarafından yönetildiği ve iyon değişimi mekanizmasının çözeltilerdeki metal iyonlarının Ca(II) iyonunun yerini alarak gerçekleştiği bildirilmektedir. Buna ek olarak, metal iyonları aynı zamanda  $\text{PO}_4\text{H}^-$  yüzeyi üzerinde tutulmaktadır [33]. HAp'in içindeki  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{OH}^-$  gibi fonksiyonel grupların, iyon değişimi işlemi yoluyla diğer anyonik fonksiyonel gruplarla değiştirilebileceği veya ikame edilebileceği bildirilmektedir [34]. BKHAp ve YKHAp'ın kristal yapısı XRD analizi ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4a, saf HAp kristallerinin, Şekil 4b çalışmamızda işlenmiş balık kılçıklarından sentezlenen BKHAp partiküllerinin ve Şekil 4c sentezlenen YKHAp partiküllerinin karşılaştırma için referans tepe noktalarının X-ışını kırınım modellerini göstermektedir (JCPDS-09-0432). BKHAp ve YKHAp tozları, iyi kristalize edilmiş apatitik kalsiyum fosfatlara karşılık gelen iyi tanımlanmış XRD desenleri sergilemişlerdir. Spektrumlarda elde edilen piklerin keskin oluşu, ürünlerin organik



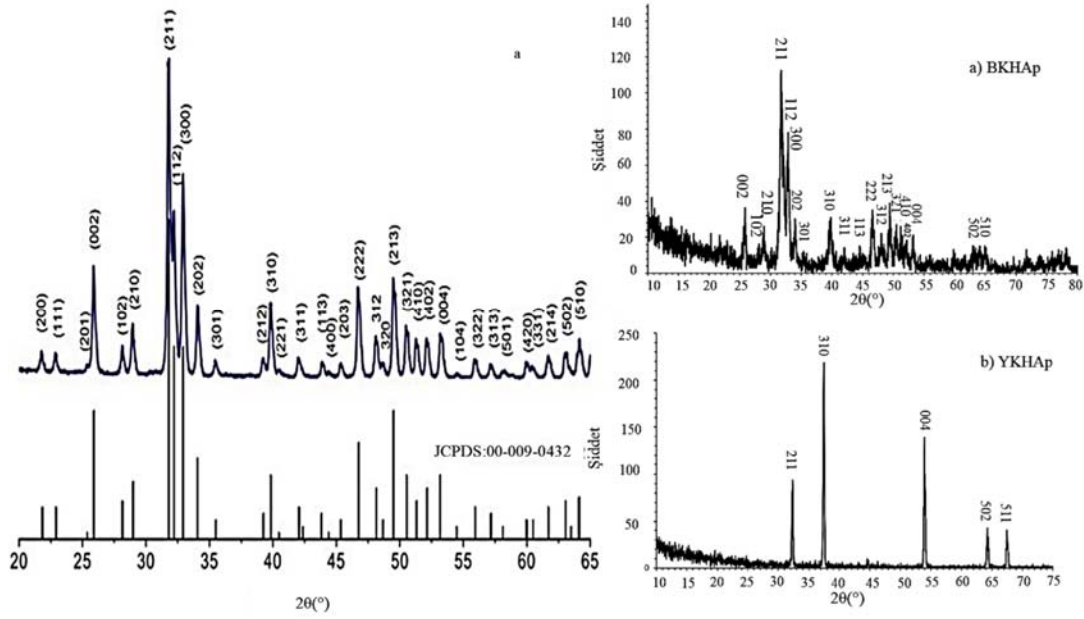
Şekil 2. Cu(II) gideriminde adsorpsiyon sonrası BKHAp (a) ve YKHAp (b) partikülleri için EDX sonuçları (EDX results for FSHAp (a) and ESHAp (b) particles after adsorption in Cu(II) removal)



Şekil 3. BKHAp ve YKHAp partiküllerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları (FTIR spectrum before and after adsorption for FSHAp and ESHAp particles)

kısımlarının olmadığını ve kristalliğin daha fazla olduğunu göstermektedir. Daha net ifade ile termal olarak kalsinasyon işlemi malzemelerin kristalliğini artırmıştır. Şekillerde görüldüğü gibi, 288

BKHAp ve YKHAp'in tüm yansımaları, HAp'ın standart JCPDS-09-0432 verileriyle uyumludur. Tablo 2'de, JCPDS-090432, BKHAp YKHAp'in düzlemsel aralık,  $2\theta(^{\circ})$  ve şiddet değerleri ve hesaplanan



**Şekil 4.** Saf HAP'in XRD deseni (JCPDS no. 09-0432) [37] (a), BKHAp partiküllerinin XRD deseni (b) ve YKHAp partiküllerinin XRD deseni (c) (XRD pattern of pure HAP (JCPDS no. 09-0432) (a), XRD pattern of BKHAp particles (b), and XRD pattern of YKHAp particles (c))

**Tablo 2.** BKHAp ve YKHAp'in X-ışını kırınım desenleri ve standart HAP (JCPDS) ile düzlem,  $2\theta^\circ$  ve şiddet değer karşılaştırması (X-ray diffraction patterns of BKHAp and YKHAp and comparison of standard HAP (JCPDS) with plane,  $2\theta^\circ$  and intensity values)

JCPDS-090432 [32]				BKHAp		
Kristalografik düzlem (h k l)	Açı ( $2\theta$ )	d-aralığı (nm)	Şiddet (%)	Açı ( $2\theta$ )	d-aralığı (nm)	Şiddet (%)
002	25,879	0,3440	40	25,887	0,3438	35
211	31,774	0,2814	100	31,787	0,2812	113
112	32,197	0,2778	60	32,188	0,2778	65
300	32,902	0,2720	60	32,888	0,2721	62
202	34,049	0,2631	25	34,038	0,2631	20
310	39,819	0,2261	20	39,813	0,2261	30
222	46,713	0,1943	30	46,713	0,1943	30
213	49,469	0,1841	40	49,463	0,1841	32
321	50,494	0,1846	20	50,488	0,1806	20
004	53,145	0,1722	20	53,138	0,1722	20
			Bağlı hata	$2,48 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{-3}$	0,372
JCPDS-090432				YKHAp		
Kristalografik düzlem (h k l)	Açı ( $2\theta$ )	d-aralığı (nm)	Şiddet (%)	Açı ( $2\theta$ )	d-aralığı (nm)	Şiddet (%)
211	31,774	0,2814	100	32,337	0,2766	94
310	39,819	0,2261	20	37,488	0,2261	219
004	53,145	0,1722	20	53,937	0,1698	141
			Bağlı hata	$2,80 \times 10^{-2}$	$10,1 \times 10^{-3}$	0,681

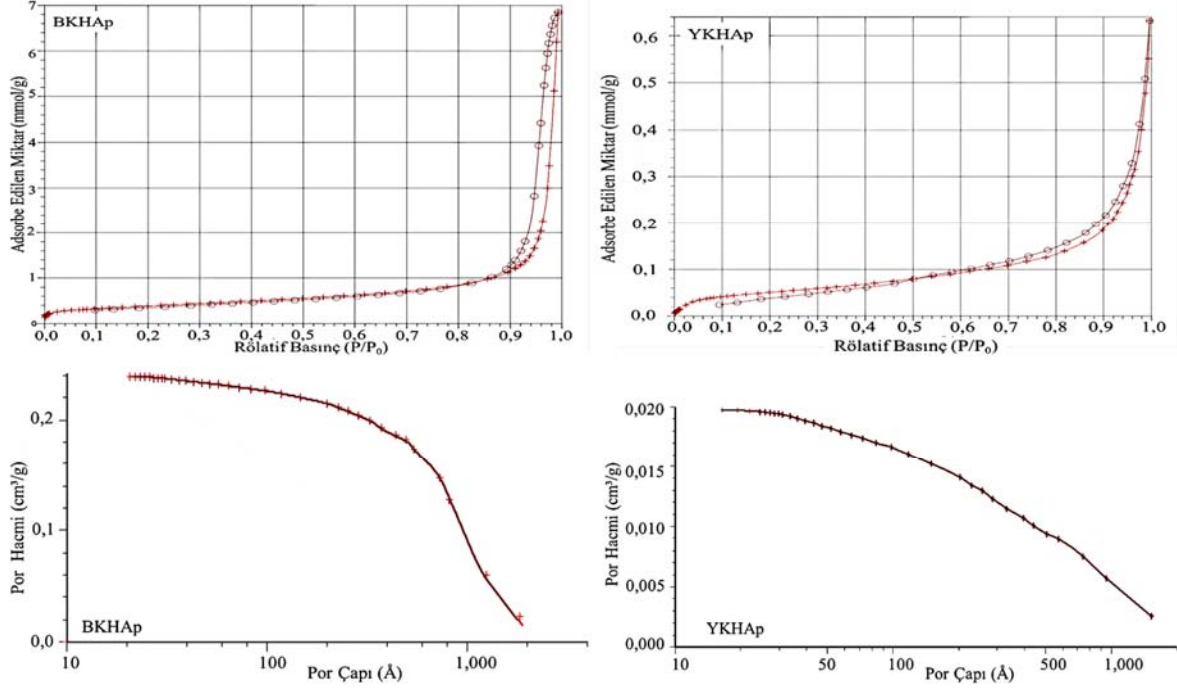
bağlı hata değerleri gösterilmektedir. Kırınım modelleri, altıgen bir yapıya sahip iyi kristalize edilmiş tek fazlı bir hidroksiapatiti temsil etmektedir. Sentezlenen malzemelerin XRD kırınım spektrum değerlerinin bağlı hatası, JCPDS-090432 verilerine göre her düzlemde, şiddette ve açıda ( $2\theta^\circ$ ) ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin bağlı hatası değerleri incelendiğinde BKHAp'in standart HAP değerlerine çok yakın olan düzlemsel boşluk= $6,20 \times 10^{-3}$ , şiddet= $0,372$  ve  $2\theta^\circ$ = $2,48 \times 10^{-3}$  değerlerine sahip olduğu sonucuna varılabilir. Bununla birlikte,  $900^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon yolu ile termal olarak üretilen YKHAp'in, standart HAP değerlerine çok yakın olan düzlemsel boşluk= $10,1 \times 10^{-3}$  ve  $2\theta^\circ$ = $2,8 \times 10^{-2}$  değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, Cu(II) iyon değişiminin hidroksiapatitin kristal yapısını etkilemediğini doğrulamaktadır [35]. Ancak YKHAp'in şiddet ölçümlerinin standart HAP'in şiddet ölçüm değerlerine göre bağlı hata değerinin yüksek oluşunun kalsinasyon işleminden kaynaklandığı ileri sürülebilir. Kalsine edilen adsorbentin

dar ve yüksek yoğunluktaki zirveleri, esas olarak aktif bileşen CaO'dan oluşan katalizörün iyi kristal yapısını göstermiştir. Önceki çalışmalar, termal kalsinasyon yöntemi ve alkali hidroliz yöntemi ile sığır kemiğinden türetilen HAP düzlemi için toplam hatanın sırasıyla 0,14 ve 0,064 olduğunu bildirmektedir [36].

BKHAp ve YKHAp partikülleri için BET spesifik yüzey alanları ( $S_{\text{BET}}$ ), Langmuir yüzey alanları ( $S_{\text{Langmuir}}$ ), toplam yüzey alanı ( $S_{\text{Toplam}}$ ), toplam gözenek hacmi ( $V_{\text{Toplam}}$ ) ve maksimum gözenek hacmi ( $V_{\text{max}}$ ) gibi yapısal parametreler Tablo 3'te özetlenmiştir. BJH gözenek boyutu dağılımı, malzemelerin hiyerarşik bir gözenekli yapı içerdiğini gösteren 1 ila 100 nm arasında geniş bir gözenek boyutu aralığı göstermiştir (Şekil 5). BET sonuçlarında BKHAp partiküllerinin yüzey alanının YKHAp'e göre 7,2 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 5'den hem BKHAp'in hem YKHAp'in toplam gözenek hacmine en büyük katkının mezo-

**Tablo 3.** BKHAp ve YKHAp için BET analiz sonuçları (BET analysis results for BKHAp and YKHAp)

Adsorbent	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{Langmuir}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{Toplam}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{toplam}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{max}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek çapı (nm)
BKHAp	30,239	38,683	48,990	0,0897	0,1775	36,207
YKHAp	4,199	5,551	5,102	0,0099	0,0139	18,067

**Şekil 5.** BKHAp ve YKHAp'ın N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, gözenek boyutu dağılım eğrileri (N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of BKHAp and YKHAp)

gözeneklerden oluştuğu görülebilmektedir. BKHAp'ın YKHAp'e göre yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesini desteklemektedir. BKHAp'ın BET yüzey alanının, gözenek boyutunun ve gözenek hacminin çok daha yüksek olmasının Cu(II)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması için test edilen çözelti pH koşulu altında (pH 5,5) YKHAp partiküllerine göre Cu(II)'ye karşı daha etkin adsorpsiyon affinitesi oluşturmasına neden olduğu sonucuna varılabilmektedir. Şu ana kadar rapor edilen yumurta kabuğu türevi hidroksiapatitin maksimum yüzey alanı 106 m<sup>2</sup>/g'dır [38]. Yanti ve Pebranti [39] midye (*Geloina coxans*) kabuğu atıklarını bir kalsiyum kaynağı olarak HAп üretmek için kullanmışlar ve ürettikleri HAп'ın BET yüzey alanını 2,5632 m<sup>2</sup>/g olarak bildirmişlerdir. Putra vd. [40] yumurta kabuklarını Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) giderimi amacıyla kullandıkları çalışmada, adsorbentin yüzey alanının 6,5 m<sup>2</sup>/g ve gözenek çapının 11,4 nm olduğunu ifade etmişlerdir. Bu veriler çalışmamızda ürettiğimiz HAп bazlı iki farklı adsorbentin de yüzey alanlarının literatür ile uyumlu, özellikle BKHAп partiküllerinin literatüre göre oldukça yüksek yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir.

### 3.2. Modelleme ve İstatistiksel Analiz (Modeling and Statistical Analysis)

Bu çalışmada, regresyon eşitliklerini elde etmek ve deneysel verileri analiz etmek için doğrusal, iki faktörlü etkileşim (2FI), ikinci dereceden ve kübik türler kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesini ( $q_e$ ) temsil eden modeller, Eş. 3 (BKHAp) ve Eş. 4'de (YKHAp) verilmiştir. Eşitliklerde pozitif değer optimizasyonu destekleyen bir etkiyi temsil ederken, negatif değer ise faktör ile yanıt arasındaki ters bir ilişkiyi göstermektedir.

$$q_e(\text{mg/g}) = +4,47892 + 1,29236A + 0,53334B + 0,018460C - 0,114356D - 11,45492E + 0,007707AB - 0,000411AC + 0,007071AD - 0,527300AE + 0,000204BC - 0,000301BD - 0,040069BE - 0,000437CD - 0,021489CE + 0,003536DE - 0,138440A^2 - 0,000042B^2 + 0,000172C^2 + 0,001647D^2 + 7,55051E^2 \quad (3)$$

$$q_e(\text{mg/g}) = 4.65 + 0.1489A + 1.44B + 0.0342C + 0.0751D - 1.86E + 0.0634AB + 0.0384AC - 0.0222AD - 0.0628AE + 0.0041BC + 0.0009BD - 0.4472BE - 0.0803CD - 0.0322CE - 0.0366DE - 0.0904A^2 + 0.1146B^2 + 0.0466C^2 + 0.0528D^2 + 0.3657E^2(4)$$

Yapılan çalışmanın istatistiksel anlamlılığını belirlemek için analiz sonuçlarına varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır (Tablo 4). BKHAp ve YKHAp partikülleri için ANOVA sonuçları incelendiğinde elde edilen F değerleri (sırası ile 66,62 ve 90,08) modelin önemli ve  $p < 0,0001$  model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. BKHAp için tahmin edilen korelasyon katsayı değerinin ( $R^2:90,66$ ), gerçek korelasyon katsayı değeri ( $R^2:96,40$ ) ile; YKHAp için tahmin edilen korelasyon katsayı değerinin ( $R^2:93,38$ ) gerçek korelasyon katsayı değeri ( $R^2:97,32$ ) ile uyumlu olduğu bulunmuştur. BKHAp ve YKHAp için elde edilen verilerin "gerçek eksene" yakın dağılımı deneylerin yanıt faktörlerini tahmin etmek için yeterli olduğunu göstermiştir (Şekil 6).

### 3.2. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Studies)

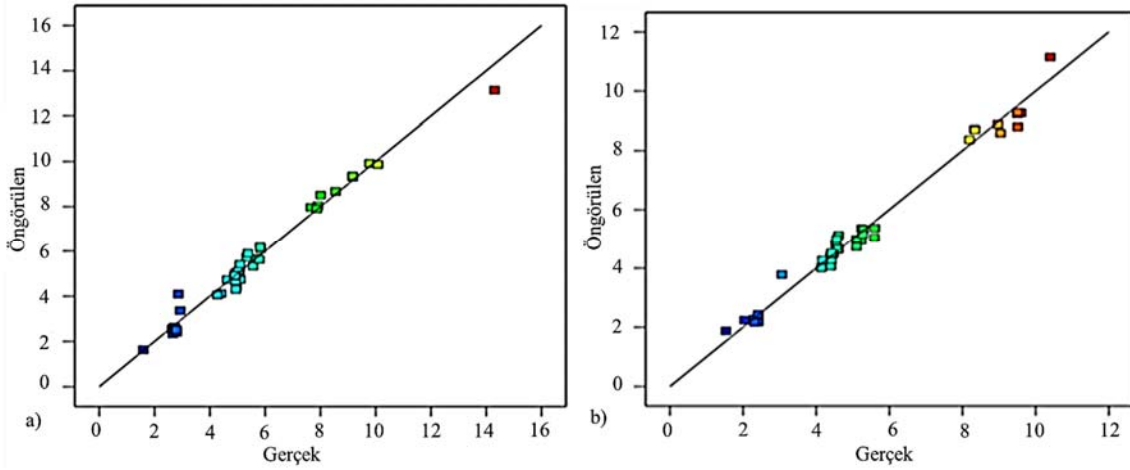
#### 3.2.1. pH etkisi (Effect of pH)

Çözelti pH'ı, adsorpsiyon sürecini, aktif bölgeleri ve adsorbant-adsorbant türlerini önemli ölçüde etkiler. Genel olarak, HAп yüzeyinde



**Tablo 4.** Varyans tablosunun ANOVA analizi (ANOVA analysis of variance table)

Source	BKHAp					YKHAp				
	SS	Df	MS	F	p	SS	Df	MS	F	p
Model	269,10	20	13,45	66,62	<0,0001	257,54	20	12,88	90,08	<0,0001
A	3,63	1	3,63	17,98	0,0002	0,9597	1	0,9597	6,71	0,0148
B	75,26	1	75,26	372,68	<0,0001	89,73	1	89,73	627,69	<0,0001
C	1,01	1	1,01	4,98	0,0335	0,0507	1	0,0507	0,3544	0,5563
D	0,0016	1	0,0016	0,0078	0,9303	0,2443	1	0,2443	1,71	0,2014
E	156,34	1	156,34	774,11	<0,0001	150,64	1	150,64	1053,72	<0,0001
AB	1,34	1	1,34	6,62	0,0155	0,1288	1	0,1288	0,9008	0,3504
BE	2,83	1	2,83	14,02	0,0008	6,40	1	6,40	44,76	<0,0001
A <sup>2</sup>	1,30	1	1,30	6,44	0,0168	0,4544	1	0,4544	3,18	0,0851
E <sup>2</sup>	23,77	1	23,77	117,70	<0,0001	7,43	1	7,43	51,97	<0,0001
Artık	5,86	29	0,2020			4,15	29	0,1430		
Uygunsuzluk	5,86	22	0,2662			4,15	22	0,1884		
Hata	0,0000	7	0,0000			0,0000	7	0,0000		
Düzeltilmiş Toplamı	274,96	49				261,69	49			
R <sup>2</sup>	0,9769					0,9842				
Gerçek R <sup>2</sup>	0,9640					0,9732				
Öngörülen R <sup>2</sup>	0,9066					0,9338				
Uygun Kesinlik	39,4993					37,8673				

**Şekil 6.** BKHAp (a) ve YKHAp partikülleri ile Cu(II) giderimi için öngörülen ve gerçek değerleri (Predicted and actual values for Cu(II) removal by FSHAp (a) and ESHAp particles (b))

$\equiv\text{Ca-OH}$  ve  $\equiv\text{P-OH}$  olmak üzere iki aktif bölge vardır. pH ne kadar yüksek olursa nötr  $\equiv\text{Ca-OH}$  ve negatif yüklü  $\equiv\text{P-O}$  bileşenleri o kadar yüksektir. Bu durum HA<sub>p</sub> ve ağır metal iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimi kuvvetlendirir ve ağır metal iyonları-HA<sub>p</sub> ilişkisinde avantaj sağlar [41]. Şekil 7'de farklı pH ve farklı Cu(II) konsantrasyonları için BKHA<sub>p</sub> ve YKHA<sub>p</sub> partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesini gösteren grafikler verilmiştir. BKHA<sub>p</sub> ve YKHA<sub>p</sub> için pH 5,5 değerine ulaşıncaya kadar Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenirken pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin sabitlendiği ve bir miktar azalma eğilimine girdiği görülmektedir. En iyi adsorpsiyon kapasitesi pH 5,5'de, BKHA<sub>p</sub> için 6,41 mg/g ve YKHA<sub>p</sub> için ise 6,27 mg/g olarak elde edilmiştir ( $p > 0,0001$ ). Aynı zamanda, ortamdaki Cu(II) konsantrasyonunun artmasının her iki adsorbent için de adsorpsiyon kapasitesini artırdığı belirlenmiştir ( $p < 0,0001$ ).

HA<sub>p</sub>, kristal yapısındaki hem bazik hem de asidik fonksiyonel grupları nedeniyle en iyi iyon değiştirici olarak bildirilmektedir. Literatürde ağır metal iyonlarının veya diğer çeşitli kirleticilerin giderimi amacıyla HA<sub>p</sub> kullanılarak yapılan çalışmalarda, HA<sub>p</sub> kimyasal olarak tek başına sentezlenerek kullanılabilirdiği gibi, çeşitli

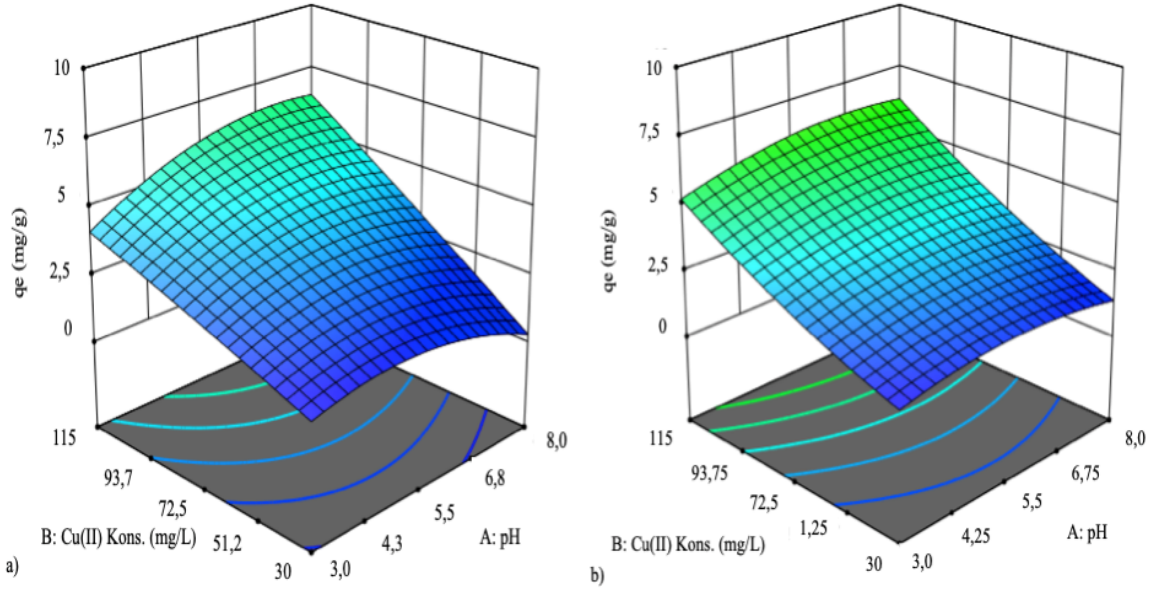
malzemelerle birlikte sentezlenerek kompozit formunda da kullanılmıştır. Örneğin, önceki çalışmamızda HA<sub>p</sub> ve nano manyetit partikülleri ile manyetit-hidroksiapatit (HA<sub>p</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MHAp) nanokompozit malzemesi üretilerek suların Zn(II) iyonlarının gideriminde adsorbent olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, HA<sub>p</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin suların Zn(II) iyonlarının gideriminde başarılı bir adsorbent olduğunu göstermiştir. Optimum deneysel koşullarda (pH 6,0, 25 mg Zn(II)/L, 30 dk, 6,25 g/L MHAp) maksimum sorpsiyon kapasitesi 555,55 mg/g ve giderim verimi %96 olarak tespit edilmiştir [42]. Örneğin, Cu(II) giderimi için adsorbent olarak salyangoz kabuğu/hidroksiapatit/kitosan kompozitinin kullanıldığı bir çalışmada, kitosan ve HA<sub>p</sub>, sırasıyla karides kabuğundan ve kemik külünden ekstrakte edilerek hazırlanmış ve Cu(II) gideriminde optimum değerler, başlangıç Cu(II) konsantrasyonu (3,01 mg/L), pH (5,5), adsorbent dozu (0,02 g) ve temas süresi (95 dk) olarak bulunmuştur [53]. Benzer şekilde MHAp nanokompozitinin sulu çözeltiden Cu(II) giderimi için adsorbent olarak test edildiği diğer bir çalışmada, Cu(II) için adsorpsiyon kapasitesinin 48,78 mg/g olduğu bulunmuştur [44]. Bu değer, önceki çalışmamızda Zn(II) için elde edilen değerden oldukça düşük (555,55 mg/g), ancak tek başına HA<sub>p</sub> kullanılan benzer çalışmalara

göre yüksek olduğu görülmektedir. Bir diğer çalışmada, hidroksiapatit/biyokömür nanokompozitlerinin (HAp@biyokömür) Cu(II)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması için kullanılmış ve Cu(II)'nin gideriminden sorumlu potansiyel mekanizmaların, çözeltideki Cu(II) ile HAp'deki  $Ca^{2+}$  arasındaki kation değişimi olduğu belirtilmiştir [45]. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $25^{\circ}C$ 'de  $99.0\text{mg/g}$  olarak belirlenmiş ve yazarlar HAp@biyokömür kompozit adsorbentinin düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban olarak umut verici bir uygulanabilirliğe sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir. Pooladi vd. [46] Kitosan/Hidroksiapatit/nano-Manyetit ( $Fe_3O_4$ ) kompozitini kullanarak Cu(II)'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda, optimum adsorpsiyon şartlarını pH 5.5, 65 dk ve  $0.018\text{ g}$  adsorban dozunda  $6,71\text{ mg/g}$  olarak bildirmişlerdir. Bu sonuçlar, Cu(II)'nin BKHAp ve YKHAp

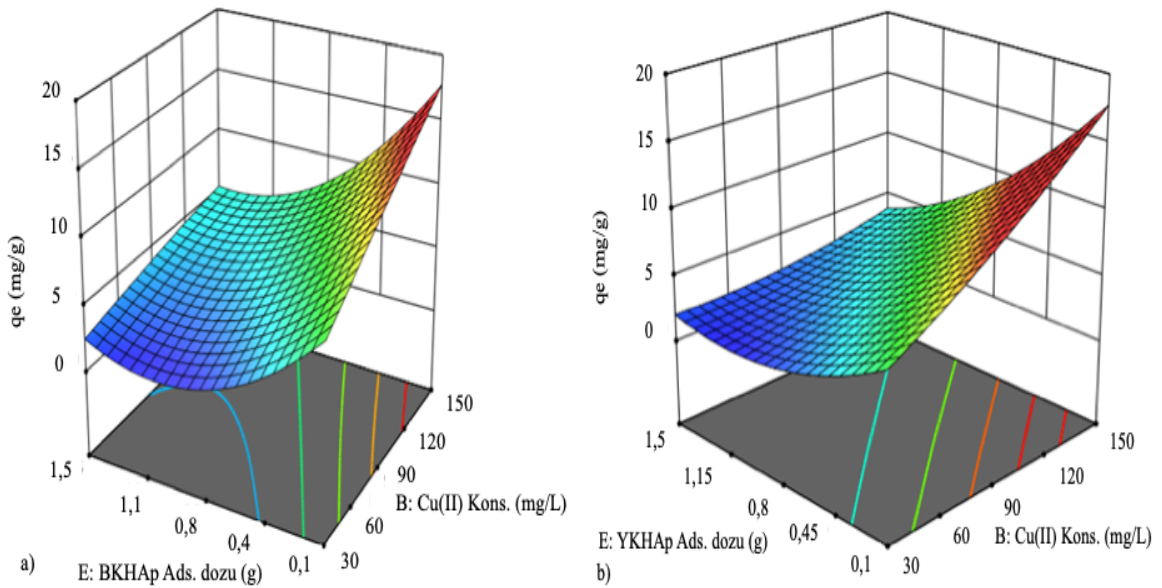
partikülleri üzerindeki adsorpsiyon davranışına ilişkin önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile benzerdir.

### 3.2.2. Adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Effect of adsorbent concentration)

Ağır metal gideriminde en iyi adsorbent dozajı seçimi için aranan en önemli özellikler, ekonomik olması ile birlikte etkili giderim verimine sahip olmasıdır. Şekil 8'de BKHAp ve YKHAp partikülleri için farklı adsorbent konsantrasyonu ve ortamdaki Cu(II) konsantrasyonunun birbiriyle olan etkisini gösteren grafikler verilmiştir. Şekil 8a, Şekil 8b'de BKHAp ve YKHAp partiküllerinin ortamdaki konsantrasyonunun  $0,1-1,5\text{ g/50 mL}$  arasında artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, ortamdaki Cu(II) konsantrasyonunun artışı ile



Şekil 7. BKHAp (a) ve YKHAp (b) partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin pH-Cu(II) konsantrasyonu ile değişimi (Variation of adsorption capacities of BKHAp (a) and YKHAp (b) particles with pH-Cu(II) concentration)



Şekil 8. BKHAp (a) ve YKHAp (b) partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin adsorbent konsantrasyonu-Cu(II) konsantrasyonu ile değişimi (Variation of adsorption capacities of BKHAp (a) and YKHAp (b) particles with adsorbent concentration-Cu(II) concentration)

(30-150 mg/L) arttığı görülmektedir ( $p < 0,0001$ ). Benzer bir sonuç YK'larının Cd(II) gideriminde kullanıldığı bir çalışmada elde edilmiştir. Yazarların belirttiğine göre ortamdaki düşük Cd(II) başlangıç konsantrasyonunda adsorban miktarının artması YK'nın ağır metali giderim %'sini artırır da adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır [32]. Bu durum BKHAp ve YKHAp'ın düşük dozda bulunması durumunda çözelti içinde iyice dağıldığını ve yüzeylerindeki adsorpsiyon noktalarının çözelti içindeki Cu(II) konsantrasyonlarının tamamına maruz kaldığını göstermektedir. Bu durumda birim küttele BKHAp ve YKHAp partiküllerinin etkili aktif noktaları artmaktadır [47]. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 0,1 g/50 mL partikül derişiminde sırasıyla 17,62 mg/g ve 17,48 mg/g olarak ulaşılmıştır. Her iki adsorbent de verim açısından değerlendirildiğinde benzer sonuçlar göstermiştir.

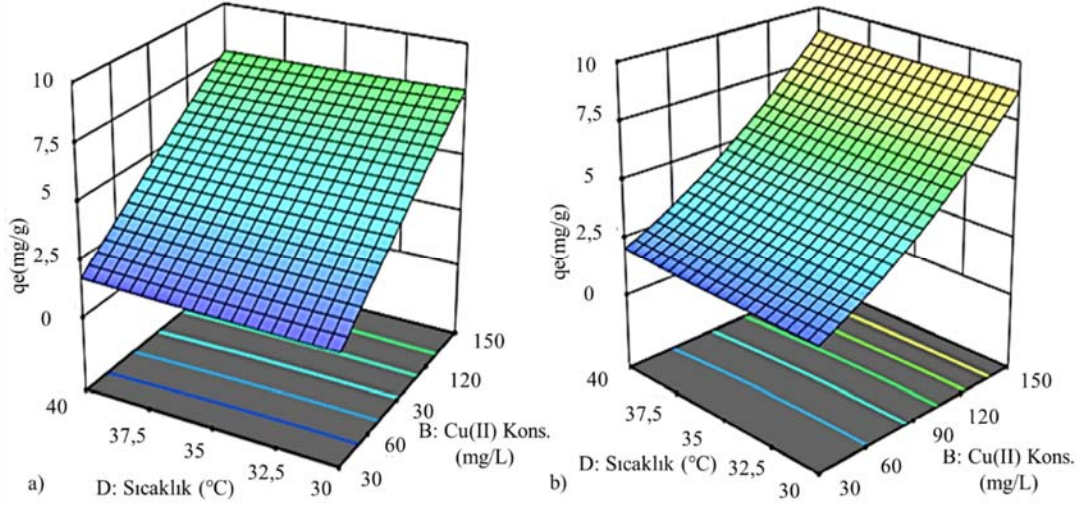
### 3.2.3. Sıcaklık etkisi (Effect of temperature)

Sıcaklık değişimi adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörlerden biridir. Şekil 9'da farklı sıcaklık ve Cu(II) konsantrasyonun BKHAp ve YKHAp partikülleri için adsorpsiyon kapasitesine etkisini gösteren

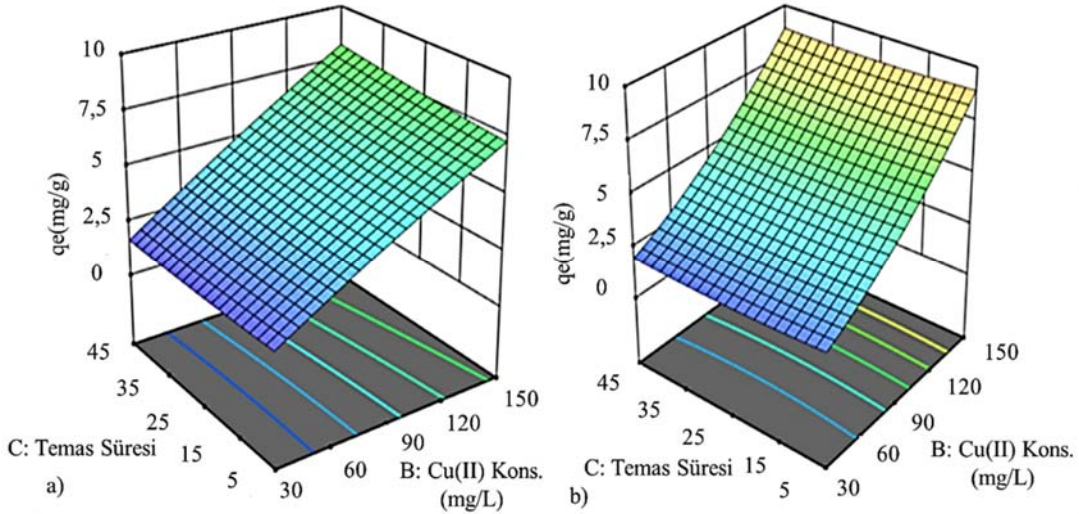
grafikler verilmiştir. Şekil 9a'da ortamdaki Cu(II) konsantrasyonunun (30-150 mg/L) artmasıyla BKHAp ve YKHAp partiküllerinin adsorpsiyon kapasitelerinin yükseldiği görülmektedir. Ancak, ortam sıcaklığının değişiminin BKHAp ve YKHAp için adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişime yol açmadığı yani adsorbentlerin sıcaklık değişiminden etkilenmediği ( $p > 0,0001$ ) ve her iki adsorbentin benzer adsorpsiyon performansı gösterdiğini ortaya koymuştur. En yüksek giderim verim ve adsorpsiyon kapasite değerleri 25°C ve 30 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda BKHAp ve YKHAp için sırası ile 8,16 ve 9,20 mg/g olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.4. Temas süresinin etkisi (Effect of contact time)

Şekil 10'da BKHAp ve YKHAp partikülleri için adsorpsiyon prosesinde farklı temas süresi ve Cu(II) konsantrasyonun birbiriyle olan etkileşimini gösteren grafikler verilmiştir. Grafiklerde gösterilen sonuçlara göre, ortamdaki Cu(II) konsantrasyonu arttıkça adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı ancak temas süresinin adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir etkisinin olmadığı saptanmıştır ( $p > 0,0001$ ). BKHAp ile yürütülen deneylerde 90 mg



Şekil 9. BKHAp (a) ve YKHAp (b) partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık-Cu(II) konsantrasyonu ile değişimi (Variation of adsorption capacities of BKHAp (a) and YKHAp (b) particles with temperature-Cu(II) concentration)



Şekil 10. BKHAp (a) ve YKHAp (b) partikülleri için temas süresi-Cu(II) konsantrasyonu ikili faktörlerinin Cu(II) giderimi üzerindeki etkisi (Effect of contact time-Cu(II) concentration binary factors on the removal of Cu(II) for BKHAp (a) and YKHAp (b) particles)

Cu(II)/L konsantrasyonuna kadar adsorpsiyon süresinin adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesinde önemli değişime yol açmadığı, 90-150 mg/L Cu(II) konsantrasyon aralığında sürenin artmasının adsorpsiyon veriminde hafif bir düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir. YKHAp ile yürütülen deneylerde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Bu sonuç, bize adsorbentlerin ilk 5 dk içerisinde Cu(II) iyonları ile bağlanmak için yeterli süreye ulaştığını ve adsorbentlerin bu sürede maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşabildiğini ortaya koymuştur. Ancak, süre fizibilitesi açısından maksimum adsorpsiyon süresine ulaşmak için 25 dk yeterli olacağı önerilmiştir. Ortam şartlarının etkisini tayin etmek için yapılan tüm analizler sonucunda elde edilen veriler ile optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullar belirlenirken maksimum adsorpsiyon kapasite değerine ulaşmak için "minimum" adsorbent dozu, optimum süre ve giderilmesi hedeflenen "maksimum" Cu(II) konsantrasyonu önerilmiştir. Buna göre, optimum değişken değerleri pH 5,5, 25°C, 90 mg Cu(II)/L ve 25 dk.'da BKHAp ve YKHAp partikülleri için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 19,4 ve 10,6 mg/g olarak belirlenmiştir. Tablo 5'de literatürde sunulan doğal adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri özetlenmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, çalışmamızda kullanılan atık doğal adsorbentlerin literatürde önceki çalışmalarda kullanılan doğal adsorbentlere göre

daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum BKHAp ve YKHAp partiküllerinin sulu çözeltilerden Cu(II) giderilmesi için umut verici adsorbentler olarak kullanılabileceği olduğu sonucunu ortaya koymuştur.

### 3.3. İzoterm ve Kinetik Hesaplamalar (Isotherm and Kinetic Models)

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilmiş moleküllerin denge koşulları altında sulu ve katı fazlar arasında nasıl dağıldığını anlamak için kullanılır. Adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich, Tempkin, vb.), sabit hacmin ve konsantrasyonunun çeşitli adsorbent dozajlarına maruz bırakılmasıyla belirlenir. Çalışmamız için adsorpsiyon izoterm eşitliklerinin sabit parametreleri, izoterm eşitliklerinin doğrusal bir formu kullanılarak regresyonla hesaplanmıştır. Her bir izoterm modeli için model sabitleri ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) Tablo 6'da sunulmuştur.

Freundlich izoterm modelinde adsorpsiyon yoğunluğu olarak bilinen  $n$  ve adsorbent-adsorbent arasındaki ilişkiyi gösteren  $K_f$  değerleri önemlidir.  $n$  değerinin  $<1$  olması adsorpsiyon sürecinin kimyasal,  $n$  değerinin  $>1$  olması ise adsorpsiyon sürecinin fiziksel olarak gerçekleştiğini gösterir. BKHAp ve YKHAp partiküllerinin Cu(II)

**Tablo 5.** Doğal adsorbentlerle Cu(II) giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması  
(Comparison of adsorption capacities for Cu(II) removal with natural adsorbents)

Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Yumurta kabuğu	10,8	[26]
Hindistan cevizi ağacı talaşı	3,89	[40]
Yumurta kabuğu	34,48	[40]
Şekerkamışı küspesi	3,65	[40]
HAP@biyokömür	99,01	[45]
Kitosan/Hidroksiapatit/nano-Manyetit	6,71	[46]
Deve kemiği HAp	200	[48]
Hurma çekirdeği aktif karbon	18,68	[49]
BKHAp	19,40	Bu çalışma
YKHAp	10,60	Bu çalışma

**Tablo 6.** İzoterm modelleri ve sabitleri (The isotherm models and their constants)

İzoterm Modeli	BKHAp	YKHAp
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	
$K_f$ (mg/g)(L/mg <sup>1/n</sup> )	67,36	1,24
$n$	0,09	0,04
$R^2$	0,96	0,95
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b C_e} + \frac{1}{Q_0}$	
$Q_0$ (mg/g)	0,12	0,02
$b$ (L/mg)	0,01	0,04
$R^2$	0,85	0,81
Tempkin	$q_e = \frac{R \cdot T}{B_1} \cdot \ln(K_T \cdot C_e)$	
$B_1$	67,58	13,00
$K_T$ (L/g)	0,009	0,02
$R^2$	0,99	0,99
Scarhard	$\frac{q_e}{C_e} = K_s Q_s - q_e K_s$	
$K_s$	0,01	0,02
$Q_s$	1,94	0,48
$R^2$	0,99	0,99
D-R	$\ln q_e = \ln Q_s - \beta \epsilon^2$	
$\beta$	0,01	0,007
$Q_s$	179	109
$R^2$	0,95	0,94
$E$	7,14	8,33

gideriminde, her iki adsorbentin de n değerinin <1 olması (sırası ile 0,09 ve 0,04) adsorpsiyon sürecinin fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermiştir. BKHAp partiküllerinin  $K_f$  değerinin yüksek olması (67,36), adsorban ve adsorbent arasındaki ilişkinin YKHAp partiküllerine göre (1,24) daha güçlü olduğunu ortaya koymuştur. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminde E değeri, adsorpsiyon tipini ayırt etmek için önemlidir. E değerinin 1-8 kJ/mol arasında olması fiziksel adsorpsiyonu, 9-16 kJ/mol arasında olması ise kimyasal adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir [50]. BKHAp ve YKHAp'ın Cu(II) adsorpsiyonu için elde edilen E değerleri (sırasıyla 7,14 ve 8,33 kJ/mol) her iki adsorpsiyon sürecinin de fiziksel olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, Freundlich ve Tempkin izoterm modellerinin de fiziksel adsorpsiyon sürecini desteklemesi nedeniyle adsorpsiyon sürecinin fiziksel olduğunu kanıtlamaktadır. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri, BKHAp ve YKHAp partikülleri için Cu(II) gideriminde Tempkin ve Scarthard izoterm modellerinin daha uyumlu olduğunu desteklemiştir. Adsorpsiyon kinetiği, çözünen maddenin adsorbent yüzeyine bağlanma mekanizmasını değerlendirmek ve adsorpsiyon hızını açıklamak için kullanılır. Bu çalışmada, BKHAp ve YKHAp partikülleri kullanılarak Cu(II) adsorpsiyon kinetiği, sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden, parçacık içi difüzyon ve Elovich kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir. Kinetik sabitler ve korelasyon değerleri ( $R^2$ ) Tablo 7'de özetlenmiştir. Kinetik modellerin korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde, her iki adsorbentin adsorpsiyon kinetiğinin

sözde I. ve II. dereceden kinetik modeline uyumlu olduğu, ancak en yüksek korelasyon katsayılarının sözde II. Derece kinetik modelinde elde edildiği görülmüştür.

3.4. Termodinamik Modeli (Thermodynamic Model)

Adsorpsiyon prosesinin sıcaklık değişimlerini değerlendirmek için termodinamik çalışmaları yapılmış ve Tablo 8'de termodinamik parametreleri verilmiştir. Tablo 8'de verilen parametreler incelendiğinde, Gibbs serbest enerji ( $\Delta G^\circ$ ) değerlerinin BKHAp ve YKHAp için pozitif olması, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşmediğini ve sıcaklık artışının gerekli enerjiyi verdiğini göstermektedir. Pozitif entalpi ( $\Delta H^\circ$ ), BKHAp ve YKHAp'ın Cu(II) adsorpsiyonunda endotermik bir proses olduğunu ortaya koymuştur. Aynı zamanda her iki adsorbent için de entropi değişiminin pozitif değeri ( $\Delta S^\circ$ ), BKHAp ve YKHAp'ın Cu(II) için güçlü bir afiniteye sahip olduğunu ve Cu(II) çözeltisinin arayüzünün adsorpsiyon prosesi sırasında artmış olduğunu göstermiştir [51].

3.5. BKHAp ve YKHAp partiküllerinin yeniden kullanılabilirliği (Reusability of FSHAp and ES HAp particles)

Adsorbentlerin stabilitesi ve yeniden kullanılabilirliği, ekonomik açıdan değerlendirmek için önemli bir faktördür. Bu nedenle, BKHAp ve YKHAp partiküllerinin yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmek

**Tablo 7.** Kinetik modelleri ve sabitler (The kinetic models and their constants)

Kinetik Modeli	BKHAp	YKHAp
Sözde I. Derece	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} * t$	
$k_1$ (L/dk)	0,005	0,003
$q_e$ (mg/g)	2,95	3,47
$R^2$	0,95	0,98
Sözde II. Derece	$\frac{1}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 * q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} * t$	
$k_2$ (L/dk)	0,12	0,10
$q_e$ (mg/g)	0,27	0,31
$R^2$	0,99	0,99
Partikül İçi Difüzyon	$q_e = k_p t^{0.5} + C$	
$K_p$ (g dk <sup>0.5</sup> )	0,32	0,23
C (mg/g)	6,2	4,71
$R^2$	0,95	0,95
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} + \text{Int}$	
$\beta$	0,67	0,48
$\alpha$ (mg/g dk)	8,1	4,44
$R^2$	0,87	0,86

$k_1$ ; Langergren adsorpsiyon hız sabiti,  $k_2$ ; Hız sabiti,  $q_e$ ; Denge anındaki adsorbe edilen madde miktarı  $K_p$ ; C; Partikül içi difüzyon modeli hız sabiti,  $\beta$ ; Elovich sabiti  $\alpha$ ; Adsorpsiyon oranı

**Tablo 8.** BKHAp ve YKHAp partikülleri ile Cu(II) giderimi için termodinamik parametreleri (Thermodynamic parameters for Cu(II) removal with BKHAp and YKHAp particles)

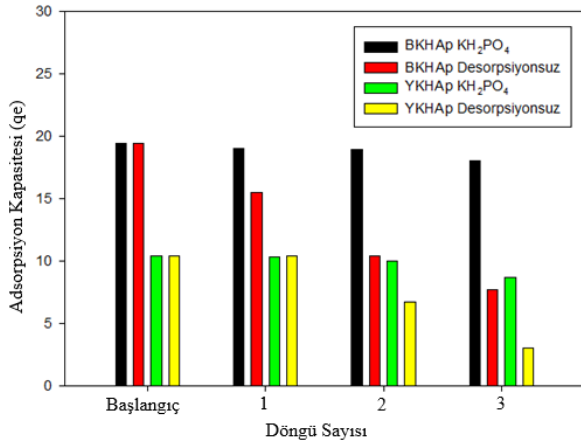
	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)
BKHAp			
30°C	6303,5		39,08
35°C	7451,5	18437	35,68
40°C	8194,7		33,76
YKHAp			
30°C	6414,7		45,31
35°C	7624,2	20473	41,82
40°C	8496,2		39,41

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$\Delta G^\circ$ ; Gibbs serbest enerji,  $\Delta S^\circ$ ; Entropi değişimi,  $\Delta H^\circ$ ; Entalpi değişimi

için optimum şartlar altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Desorbe edici ajan olarak 0,1 M'lık HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> seçilmiştir. Ancak HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ajanları, BKHAp ve YKHAp partiküllerinin adsorbent yapısında tahribe yol açmıştır ve deneylere 0,1 M'lık KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ajanı ile devam edilmiştir. Adsorpsiyon denge durumuna ulaştıktan sonra Cu(II) iyonu yüklü BKHAp ve YKHAp partikülleri toplanarak, 50 mL'lık 0,1 M'lık KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 2 saat boyunca çalkalanmıştır. Sonrasında adsorbentler süzülerek saf suda birkaç kez yıkanmış ve etüvde (105°C) kurutulmuştur ve sonrasında ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 11'de üç ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon prosesi için BKHAp ve YKHAp partiküllerinin döngüsel stabilitesi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her iki adsorbent için de desorpsiyon işlemi olmadan gerçekleşen deneylerde adsorpsiyon kapasitesi döngüler ile kademeli olarak azalmıştır. Bu durum mevcut bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaştığının bir göstergesidir. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile desorpsiyonu gerçekleşen BKHAp ve YKHAp partiküllerinde üç döngü boyunca adsorpsiyon kapasitelerinde az miktarda değişiklik meydana gelmiştir. Bu sonuçlar, BKHAp ve YKHAp partiküllerinin sulu ortamdan Cu(II)'nin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için yüksek stabiliteye ve yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğunu, aynı zamanda KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>'ün yüzey tahribatını en aza indirmek ve Cu(II) iyonlarını aynı anda desorbe etmek için ideal bir desorpsiyon elüenti olduğunu göstermiştir.



**Şekil 11.** Cu(II) gideriminde için BKHAp ve YKHAp partiküllerinin döngüsel stabilitesi  
(Cyclic stability of FSHAp and ESHAp particles for Cu(II) removal)

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Biyotatıkların geri dönüştürülmesi ve atık yönetimi kapsamında sıfır atık yaklaşımı ile kullanılan atık balık kılıçları ve atık yumurta kabuklarından HA<sub>p</sub> partiküllerinin sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX ve FTIR sonuçlarına göre BKHAp ve YKHAp partiküllerinin HA<sub>p</sub> partikülleri ile benzer yapıda olduğu bulunmuştur. ANOVA sonuçlarında BKHAp için F değeri 66,62, YKHAp için F değeri 90,8 olması modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. Sentezlenen BKHAp ve YKHAp partiküllerinin Cu(II) adsorpsiyon optimizasyonu için MKT yöntemi kullanılarak optimum koşullar 5,5 pH, 2 g/L adsorbent dozu, 25°C sıcaklık, 25 dk. temas süresi ve 90 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda elde edilmiştir. Optimum koşullar altında adsorpsiyon kapasitesi BKHAp partikülleri için 19,4 mg/g ve YKHAp partikülleri için 10,6 mg/g olarak elde edilmiştir. BKHAp ve YKHAp partikülleri için desorpsiyon/rejenerasyon çalışmalarının sonuçları, HA<sub>p</sub> bazlı bu adsorbentlerin su arıtım çalışmalarında yüksek stabiliteye ve en az 3 döngü yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğunu kanıtlanmıştır.

Düşük maliyet ve çevreye zarar vermeyen üstünlüğü ile BKHAp ve YKHAp partikülleri, Cu (II) iyonlarının sulardan gideriminde umut verici adsorbentler olduğunu göstermektedir.

#### Teşekkür (Acknowledgment)

Bu çalışma Mersin Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2019-1-AP4-3494 nolu proje ile desteklenmiştir.

#### Kaynaklar (References)

- Qi, W., Zhao, Y., Zheng, X., Ji, M., Zhang, Z., Adsorption behavior and mechanism of Cr (VI) using Sakura waste from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 360, 470–476, 2016.
- Lalita-Singh A.P., Sharma R.K., Synthesis and characterization of graft co-polymers of chitosan with NIPAM and binary monomers for removal of Cr(VI), Cu(II) and Fe(II) metal ions from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.*, 99, 409–426, 2017.
- Feng Y., Yang S., Xia L., Wang Z., Suo N., Chen H., Long Y., Zhou B., Yu Y., In-situ ion exchange electrocatalysis biological coupling (i-IEBC) for simultaneously enhanced degradation of organic pollutants and heavy metals in electroplating wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 364, 562–570, 2019.
- Elkady M., Shokry H., Hamad H., Effect of superparamagnetic nanoparticles on the physicochemical properties of nano hydroxyapatite for ground water treatment: adsorption mechanism of Fe (II) and Mn (II), *RSC Adv.* 6, 82244–82259, 2016.
- Santhosh C., Velmurugan V., Jacob G., Jeong S.K., Grace A.N., Bhatnagar A., Role of nanomaterials in water treatment applications: a review, *Chem. Eng. J.*, 306, 1116–1137, 2016.
- Gao X.M., Zhang Y., Dai Y., Fu F., High-performance magnetic carbon materials in dye removal from aqueous solutions, *J. Solid State Chem.*, 239, 265–273, 2016.
- Ding C., Cheng W., Wang X., Wu Z.Y., Sun Y., Chen C., Wang X., Yu S.H., Competitive sorption of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) on carbonaceous nanofibers: a spectroscopic and modeling approach, *J. Hazard. Mater.*, 313, 253–261, 2016.
- Gan C., Liu Y., Tan X., Wang S., Zeng G., Zheng B., Li T., Jiang Z., Liu W., Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution, *RSC Adv.*, 5, 35107–35115, 2015.
- Saoiabi S., Gouza A., Bouyarmane H., Laghizil A., Saoiabi A., Organophosphate modified hydroxyapatites for Zn(II) and Pb(II) adsorption in relation of their structure and surface properties, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 428–433, 2016.
- Kongsri S., Janpradit K., Buapa K., Techawongstien S., Chanthai S., Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 215–216, 522–532, 2013.
- Akram M., Ahmed R., Shakir I., Aini W., Ibrahim W., Hussain R., Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources, *J. Mater. Sci.* 49 (4), 1461–1475, 2014.
- Boutinguiza M., Pou J., Comesaña R., Lusquiños F., de Carlos A., León B., Biological hydroxyapatite obtained from fish bones, *Mater Sci. Eng. C*, 32, 470–86, 2012.
- Sanosh K.P., Chu M.C., Balakrishnan A., Kim T.N., Cho S.J., Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders, *Materials Letters*, 63(24-25), 2100–2102, 2009.
- Waheed M., Butt M.S., Shehzad A., Adzahan N.M., Shabbir M.A., Suleria H.A.R., Aadil R.M., Eggshell calcium: A cheap alternative to expensive supplements, *Trends Food Sci. Technol.*, 91, 219–230, 2019.
- Yang F., Zhang S., Sun Y., Cheng K., Li J., Tsang D.C., Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal, *Bioresour. Technol.*, 265, 490–497, 2018.
- Wang Y.Y., Liu Y.X., Lu H.H., Yang R.Q., Yang S.M., Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II), and Zn (II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions, *J. Solid State Chem.*, 261, 53–61, 2018.
- Apalanga V., Rangari V., Jeelani S., Danky E., Yaya A., Darko S., Rapid microwave synthesis of needle-like hydroxyapatite

- nanoparticles via template directing ball-milled spindle-shaped eggshell particles, *Ceram. Int.*, 44(6), 7165-7171, 2018.
18. Zhang L., Zhang C., Zhang R., Jiang D., Zhu Q., Wang S., Extraction and characterization of HA/ $\beta$ -TCP biphasic calcium phosphate from marine fish, *Mater. Lett.*, 236, 680-682, 2019.
  19. Wijesinghe W.P.S.L., Mantilaka M.M.M.G.P.G., Premalal E.V.A., Herath H.M.T.U., Mahalingam S., Edirisinghe M., Rajapakse R.M.G., Facile synthesis of both needle-like and spherical hydroxyapatite nanoparticles: Effect of synthetic temperature and calcination on morphology, crystallite size and crystallinity, *Mater. Sci. Eng. C*, 42, 83-90, 2014.
  20. Ayodele O., Olusegun J.S., Oluwasina O.O., Okoronkwo E.A., Olanipekun E.O., Mohallem N.D.S., Guimarães W.G., Gomes B.L.F.M., Souza G.O., Duarte H.A., Experimental and theoretical studies of the adsorption of Cu and Ni ions from wastewater by hydroxyapatite derived from eggshells, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 15, 100439, 2021.
  21. Nasiri-Tabrizi B., Fahami A., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Effect of milling parameters on the formation of nanocrystalline hydroxyapatite using different raw materials, *Ceram. Int.*, 39, 5751-5763, 2013.
  22. Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., Paluszkiwicz C., FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, *J. Mol. Struct.*, 744, 657-661, 2005.
  23. Elliott J.C., Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Elsevier, Amsterdam, 1994.
  24. Sossa P.A.F., Giraldo B.S., Garcia B.C.G., Parra E.R., Arango P.J.A., Comparative study between natural and synthetic hydroxyapatite: structural, morphological and bioactivity properties, *Matéria (Rio J.)*, 23(4), 2018.
  25. Michelot A., Sarda S., Audin C., Deydier E., Manoury E., Poli R., Rey C., Spectroscopic characterisation of hydroxyapatite and nanocrystalline apatite with grafted aminopropyltriethoxysilane: nature of silane-surface interaction. *J. Mater. Sci.*, 50(17), 5746-5757, 2015.
  26. Carvalho J., Araujo J., Castro F., Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: An overview, *Waste Biomass Valor.*, 2, 157-167, 2011.
  27. Tangboriboon N., Kunanuruksapong R., Srivat A., Mesoporosity and phase transformation of bird eggshells via pyrolysis, *J. Ceram. Process.*, 13(4), 413-419, 2012.
  28. Busca G., Resini, C., In: Meyers, R.A. (ed). *Vibrational spectroscopy for the analyses of geological and inorganic materials*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, pp. 10954-11008, Wiley, Chichester, 2000.
  29. Wembabazi E., Mugisha P.J., Ratibu A., Wendi D., Kyambadde J., Vuzi P.C., Spectroscopic analysis of heterogeneous biocatalysts for biodiesel production from expired sunflower cooking oil, *J. Spectrosc. (Hindawi)*, 714396, 1-8, 2015.
  30. Abifarin J.K., Obada D.O., Dauda E.T., Dodoo-Arhin D., Experimental data on the characterization of hydroxyapatite synthesized from biowastes, *Data in brief* 26, 104485, 2019.
  31. Berzina-Cimdina L., Borodajenko N., Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy, in: *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, IntechOpen, 2012.
  32. Tizo M.S., Blanco L.A.V., Cagas A.C.Q., Dela Cruz B.R.B., Encoy J.C., Gunting J.V., Arazo R.O., Mabayo V.I.F., Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution, *Sustain. Environ. Res.*, 28, 326-332, 2018.
  33. Guo H., Zhang X., Kang C., Zhang J., Xu Z., Jiang C., Luo P., Fu Z., Ding M., Lv Y., Synthesis of magnetic Fe-doped hydroxyapatite nanocages with highly efficient and selective adsorption for Cd<sup>2+</sup>, *Mater. Lett.* 253, 144-147, 2019.
  34. Ibrahim M., Labaki M., Giraudon J., Lamonier L., Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: a review, *J. Hazard. Mater.*, 383, 121139, 2020.
  35. Amedlous A., Amadine O., Essamlali Y., Maati H., Semlal N., Zahouily M., Copper loaded hydroxyapatite nanoparticles as eco-friendly fenton-like catalyst to effectively remove organic dyes, *J. Env. Chem. Eng.*, 9(4), 105501, 2021.
  36. Barakat N.A.M., Khil M.S., Omran A.M., Sheikh F.A., Kim H.Y. Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods, *J. Mater. Process. Technol.*, 209 3408-15, 2009.
  37. El Boujaady H., Mourabet M., El Rhilassi A., Bennani-Ziatni M., El Hamri R., Taitai A., Adsorption of a textile dye on synthesized calcium deficient hydroxyapatite (CDHAp): Kinetic and thermodynamic studies, *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (11), 4049-4063, 2016.
  38. Krishna D.S., Siddharthan A., Seshdri S.K., Sampathkumar S.K., A novel route for synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from eggshell waste, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 18, 1735-1743, 2007.
  39. Yanti P.H., Pebrianti R., Microwave-assisted of synthesis and characterization of nanocomposite hydroxyapatite-chitosan, *Journal of Physics: Conference Series*, 842, 012048, 2021.
  40. Putra W.P., Kamari A., Yusoff S.N.M., Ishak C.F., Mohamed A., Hashim N., Illyas M.I., Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions using selected waste materials: Adsorption and characterisation studies, *JEAS*, 4, 25-35, 2014.
  41. Ma J., Xia M., Zhu S., Wang F., A new alendronate doped HAP nanomaterial for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> effect absorption, *J. Hazard. Mater.*, 400, 123143, 2020.
  42. Uysal Y., Canbakış A., Removal of Zn (II) from water by magnetic hydroxyapatite nanocomposit, *PAJES*, 27(3), 368-377, 2021.
  43. Davarnejad R., Panahi P., Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions by adsorption on Henna and optimization of effective parameters by using the response surface methodology, *J. Ind. Eng. Chem.*, 33, 270-275, 2016.
  44. Thanh D.N., Novak P., Vejpravova J., Vu H.N., Lederer J., Munshi T., Removal of copper and nickel from water using nanocomposite of magnetic hydroxyapatite nanorods, *J. Magn. Magn. Mater.*, 456, 451-460, 2018.
  45. Jung K.W., Lee S.Y., Choi J., Lee Y.J., A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media, *Chem. Eng. J.*, 369, 529-54, 2019.
  46. Pooladi A., Bazargan-Lari R., Simultaneous removal of copper and zinc ions by Chitosan/Hydroxyapatite/nano-Magnetite composite, *J. Mater. Res. Technol.*, 9(6), 14841-14852, 2020.
  47. Liu J., Yang X., Liu H., Cheng W., Bao Y., Modification of calcium-rich biochar by loading Si/Mn binary oxide after NaOH activation and its adsorption mechanisms for removal of Cu (II) from aqueous solution, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 124960, 2020.
  48. Abd-Rabboh H.S.M., Fawy K.F., Awwad N.S., Removal of copper(II) from aqueous samples using natural activated hydroxyapatite sorbent produced from camel bones, *Desalin. Water Treat.*, 164, 300-309, 2019.
  49. Bouhamed F., Eloucar Z., Bouzid J., Ouddane B., Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 15801-15806, 2016.
  50. Gündüz F., Bayrak B., Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798, 2017.
  51. Hodaifa G., Alami S.B.D., Ochando-Pulido J.M., Victor-Ortega M.D., Iron removal from liquid effluents by olive stones on adsorption column: breakthrough curves, *Ecol. Eng.*, 73, 270-275, 2014.

