



The evaluation of hydroxyapatite synthesized from waste eggshell in the adsorption of Remazol N.Blue RGB dye

Müjgan Okur^{ID}, Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu^{ID}
Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

Highlights:

- Preparation of hydroxyapatite using eggshell wastes
- Evaluation of hydroxyapatite in the adsorption of Remazol N.Blue RGB dye
- Investigation of adsorption kinetics of Remazol N.Blue RGB dye with hydroxyapatite

Keywords:

- Hydroxyapatite
- Eggshell
- Adsorption
- Isotherm
- Kinetic

Article Info:

Research Article
Received: 24.10.2018
Accepted: 16.02.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.474350

Correspondence:

Author: Müjgan Okur
e-mail:
gozdemir@erciyes.edu.tr
phone: +90 312 582 3514

Graphical/Tabular Abstract

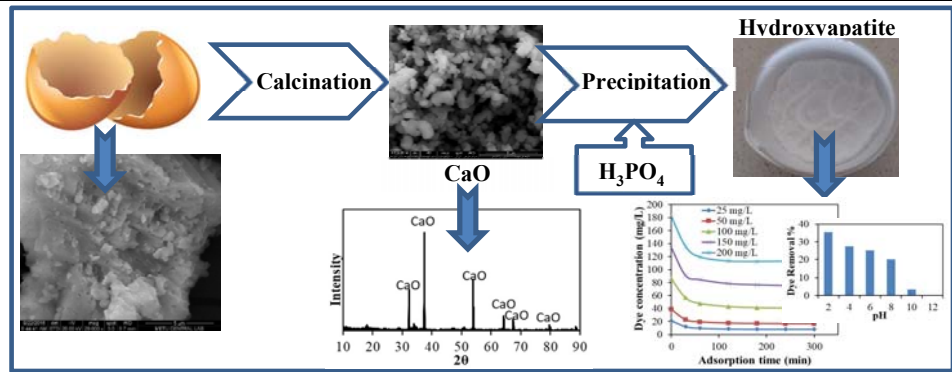


Figure A. The removal of Remazol N.Blue RGB dye using hydroxyapatite synthesized from waste eggshell

Purpose: In this study, it is aimed to remove Remazol N.Blue RGB (RB203) dye, which is commonly found in water and textile sector, using hydroxyapatite obtained from calcined waste eggshell.

Theory and Methods:

The colored wastewater from the textile industry reduces the light permeability of the water and leads to a decrease in the photosynthetic activity and increases the chemical oxidation need (COD) of the water. Adsorption is one of the most preferred methods for dye removal because of its low cost, cheapness, being easy to use, reusable and easily recovered adsorbents. In this study, hydroxyapatite was prepared by precipitation method for the removal of Remazol N.Blue RGB (RB203) from waters. Waste calcined eggshell was used as a calcium source and synthesis of hydroxyapatite materials were performed at three different pH medium (pH 9, 10 and 11). XRF, XRD and SEM analysis were carried out on eggshells before and after calcination. Synthesized hydroxyapatites were characterized by TGA-DTA, XRD and FTIR analysis. The effect of pH (2-12), amount of adsorbent (2-10 g / L) and dye concentration (25-200 mg / L) were investigated for adsorption experiments. Adsorption isotherm models (Langmuir, Freundlich, Temkin and Henry) were used to determine the adsorption mechanism. In order to examine the kinetics of the adsorption process, pseudo-first and second order kinetic equations were used.

Results:

In this study, waste eggshells were characterized and about 97% of eggshell was determined as CaCO_3 -calcite phase. It was observed in XRD results that CaCO_3 was transformed into CaO phase during calcination at 900°C . TGA-DTA analysis of synthesized hydroxyapatite revealed that the hydroxyapatite did not undergo structural change up to 1000°C . XRD and FTIR analysis showed that the prepared hydroxyapatite materials were pure hydroxyapatite- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. At the end of characterization studies pH 10 was considered as better condition to obtain hydroxyapatite structure. Adsorption of RB203 was carried out with the hydroxyapatite prepared from waste calcined eggshell at this pH medium. In the experiments, related with pH effect on the adsorption, the highest dye removal was obtained at pH 2 medium, because of anionic character of RB203 and positively charged hydroxyapatite. It was seen that the adsorption process of RB203 reached equilibrium in 120 minutes. When the adsorption isotherm models were compared in terms of correlation coefficients (R^2), it was seen that Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were in good agreement with the experimental data. The highest adsorption capacity obtained with the Langmuir isotherm model was 27.93 mg/g. The adsorption kinetic results show that the adsorption of RB203 with hydroxyapatite was better expressed by the Pseudo-second order kinetic equation.

Conclusion:

At the end of the study, it was concluded that the hydroxyapatite can be prepared using calcined eggshell as a calcium source. Adsorption studies revealed that the hydroxyapatite synthesized from waste eggshell is a promising adsorbent for the removal of RB203 dye.



Atık yumurta kabuklarından sentezlenen hidroksiapatitin Remazol N.Blue RGB boyarmaddesinin adsorpsiyonunda değerlendirilmesi

Müjgan Okur*^{ID}, Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu^{ID}

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Yumurta kabuğu atıklarından hidroksiapatitin hazırlanması (Atık yumurta kabuğundan hidroksiapatit sentezi)
- Hidroksiapatitin Remazol N.Blue RGB boyarmaddesinin adsorpsiyonunda değerlendirilmesi
- Remazol N.Blue RGB boyar maddesinin hidroksiapatit ile adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 24.10.2018
Kabul: 16.02.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.474350

Anahtar Kelimeler:

Hidroksiapatit,
yumurta kabuğu,
adsorpsiyon,
izoterm,
kinetik

ÖZET

Bu çalışmada Remazol N.Blue RGB (RB203) boyar maddesinin sularından giderimi için hidroksiapatit malzemesi hazırlanmıştır. Hidroksiapatit malzemesinin sentezinde kalsiyum kaynağı olarak atık yumurta kabukları değerlendirilmiştir. Hidroksiapatit sentezi çöktürme metoduyla üç farklı pH'ta (pH 9, 10 ve 11) gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası yumurta kabuklarına XRF, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Sentezlenen hidroksiapatit TGA-DTA, XRD ve FTIR analizleriyle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, pH 10 ortamında hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) yapısının daha iyi elde edildiği belirlenmiş ve adsorpsiyon çalışmaları bu pH'ta hazırlanan malzeme ile gerçekleştirilmiştir. Hidroksiapatit ile RB203 adsorpsiyonuna pH (2-12), sorbent miktarı (2-10 g/L) ve boyar madde derişiminin (25-200 mg/L) etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry izoterm eşitliklerinden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon izoterm modelleri korelasyon katsayıları (R^2) açısından karşılaştırıldığında, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin deney verileriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 27,93'dir. Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik eşitlikler kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği sonuçları RB203'ün hidroksiapatit ile adsorpsiyonunun Yalancı ikinci derece kinetik eşitlik ile daha iyi ifade edildiğini göstermektedir. Bu çalışma, atık kalsine yumurta kabuklarından sentezlenen hidroksiapatitin boyarmadde adsorpsiyonu için umut veren bir sorbent olabileceğini göstermiştir.

The evaluation of hydroxyapatite synthesized from waste eggshell in the adsorption of Remazol N.Blue RGB dye

H I G H L I G H T S

- Preparation of hydroxyapatite using eggshell wastes
- Evaluation of hydroxyapatite in the adsorption of Remazol N.Blue RGB dye
- Investigation of adsorption kinetics of Remazol N.Blue RGB dye with hydroxyapatite

Article Info

Research Article
Received: 24.10.2018
Accepted: 16.02.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.474350

Keywords:

Hydroxyapatite,
eggshell,
adsorption,
isotherm,
kinetic

ABSTRACT

In this study, hydroxyapatite material was prepared for the removal of Remazol N.Blue RGB (RB203) from waters. In the synthesis of hydroxyapatite material, waste hen's eggshell was evaluated as calcium source. Synthesis of hydroxyapatites was performed at three different pH values (pH 9, 10 and 11) using precipitation method. Before and after calcination of eggshells, XRF, XRD and SEM analysis were carried out. Synthesized hydroxyapatites were characterized by TGA-DTA, XRD and FTIR analysis. At the end of the characterization studies, hydroxyapatite structure was obtained better in pH 10 medium, and adsorption studies were carried out with the material prepared at this pH value. The effects of pH (2-12), amount of sorbent (2-10 g/L) and concentration of dye (25-200 mg/L) on adsorption of RB203 using hydroxyapatite were examined. In order to determine the mechanism of adsorption, the Langmuir, Freundlich, Temkin and Henry isotherm equations were used. Comparing the adsorption isotherms in terms of correlation coefficients (R^2), it was seen that the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were in good agreement with the experimental data. The highest adsorption capacity obtained with the Langmuir isotherm model was 27.93 mg/g. In order to examine the adsorption kinetics, the pseudo-first and the second order kinetic equations were used. The results of adsorption kinetics show that the adsorption of RB203 with hydroxyapatite was better expressed by the pseudo-second order kinetic equation. This study shows that the hydroxyapatite synthesized from waste calcined eggshell is a promising sorbent for adsorption of dye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: mtelli@gazi.edu.tr, deslek@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 582 3514

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil endüstrisinde boya terbiye proseslerinden kaynaklanan atık sular hem son derece renkli hem de organik yükü fazladır [1]. Bu atık sular suyun ışık geçirgenliğini düşürerek suyun fotosentetik aktivitesinin düşmesine yol açmakta ve suyun kimyasal oksidasyon ihtiyacının (KOİ) artmasına sebep olmaktadır [2-4]. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir [5]. Tekstil endüstrisinde kullanılan böyle sentetik organik boyar maddeler sulara kolayca çözünebilmeleri ve kompleks aromatik yapıları nedeniyle kontrol altına alınmalıdır. Boyar maddelerin alıcı su ortamlarından giderilebilmeleri için flokulasyon, fotokatalitik parçalanma, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, çöktürme, kimyasal oksidasyon ve ters ozmoz gibi prosesler uygulanmaktadır [6, 7]. Bu giderim metodlarının çoğu uzun zaman gerektirmeleri, fazla çamur oluşumuna sebep olmaları, yüksek maliyetli olmaları ve çevre dostu olmamaları gibi sebeplerden dolayı uygulanmaları zor olmaktadır [8]. Son yıllarda adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli, uygulaması basit, ucuz ve kolay bulunabilir sorbentler gerektirmesi, sorbentlerin yeniden kullanılabilmesi ve kolayca geri kazanılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı boyar maddelerin renkli atık suların giderimi için en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur [4, 9]. Adsorpsiyon proseslerinde atık yumurta kabukları [5, 8], polianilin [6, 10], aljinat [11], bentonit, montmorillonit, klinoptilolit [12], halloysit gibi malzemeler sorbent olarak kullanılabilmektedir. Bu çalışmada sorbent olarak hidroksiapatit kullanılmıştır.

Hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ formülüne sahip olan bir kalsiyum tuzudur. Kemiklerde bulunan kalsiyumun önemli bir kısmı hidroksiapatit formunda bulunur. Biyoaktiflik ve biyouyumluluk özellik göstermesi, toksik olmaması, kimyasal olarak inert olması gibi nedenlerle biyomedikal uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [13]. İlaç salımı, ilaç adsorpsiyonu ve protein adsorpsiyonuna ilaveten [14, 15] hidroksiapatitin atık suların ve içme sularından boyar madde giderimi, ağır metal giderimi, florür iyonlarının giderimi ve nitrat iyonlarının gideriminde sorbent olarak kullanıldığı görülmüştür [4, 16-18]. Hidroksiapatit malzemesinin bir kalsiyum kaynağı kullanılarak çöktürme yöntemi ile hazırlanması mümkündür. Hidroksiapatitin çöktürme yöntemiyle hazırlanmasında çökmenin hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve oluşan malzemenin amorf özellikte olduğu belirtilmiştir. Bu şekilde elde edilen jel malzemenin sudan kurşun arıtımında kullanımına ilişkin çalışmalar mevcuttur [19]. Çöktürme yöntemi esas olarak; kalsiyum çözeltisinin hazırlanması, fosfat kaynağının eklenmesi, sentez pH'nın ayarlanması, yaşlandırma, filtrasyon ve kurutma işlemlerini içermektedir [15, 20]. Kalsiyum kaynağı olarak; kalsiyum nitrat, kalsiyum asetat, fosfat kaynağı olarak; fosforik asit ve amonyum fosfatın kullanıldığı görülmüştür [4, 14, 15, 17, 21]. Goloshchapov vd. [22] kalsiyum kaynağı olarak atık yumurta kabuklarının kullanılmasıyla, Komalaksrihna vd. [23] deniz yıldızı ve

deniz kestanesinden hidroksiapatit yapısının elde edilebildiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada sulara bulunan ve tekstil sektöründe yaygın olarak bulunan Remazol N.Blue RGB (RB203) boyar maddesinin hidroksiapatit kullanılarak giderilmesi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan hidroksiapatit atık yumurta kabuklarından çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Yumurta kabuğu ve sentezlenen malzemeler XRF, XRD, SEM, TGA ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Hidroksiapatit ile adsorpsiyon prosesine başlangıç pH'ı, sorbent miktarı ve boyar madde derişiminin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için adsorpsiyon izoterm modellerinden (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry) yararlanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin kinetiğini inceleyebilmek için Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik eşitlikler kullanılmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

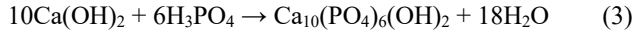
Deneylerde kalsiyum kaynağı olarak kullanılan yumurta kabukları yerel bir pastaneden, Remazol N.Blue RGB boyar maddesi ise yerel bir tekstil firmasından temin edilmiştir. Hidroksiapatit sentezinde fosfat kaynağı olarak fosforik asit, H_3PO_4 (Fluka, %85), pH ayarı yapmak için amonyum hidroksit, NH_4OH (Merck, %32) kullanılmıştır.

2.2. Hidroksiapatit Sentezi (Synthesis of Hydroxyapatite)

Yumurta kabukları deneylerde kullanılmadan önce membranlarından ayrılmış, iyice yıkanmış ve saf sudan geçirildikten sonra kurutulmuştur. Daha sonra öğütülerek elek analizi yapılmış ve $0,256 \mu\text{m}$ 'nin altındaki tanecikler kalsinasyon işlemine kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemi kül fırınında, durgun hava ortamında, 900°C sıcaklıkta ve 3 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi sırasında Eş. 1'de verildiği gibi yumurta kabuğunda bulunan CaCO_3 'ün CaO 'ya dönüşmesi beklenmektedir.



Hidroksiapatit malzemesinin sentezi, kalsine edilmiş yumurta kabuklarının kullanılmasıyla çöktürme metoduyla gerçekleştirilmiştir [23]. Sentezde öncelikle kalsine yumurta kabukları distile suya eklenerek 60 dakika süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiye Ca/P mol oranı 1,667 olacak şekilde oda sıcaklığında damla damla 0,6 M ortofosforik asit (H_3PO_4) ilave edilmiştir. Daha sonra ortamın pH'ını 9, 10 ve 11'e ayarlamak için NH_4OH eklenmiştir. Çözelti 80°C 'ye ısıtılarak 2 saat reaksiyonun tamamlanması için karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş 20 saat yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezin bu aşamalarında beklenen reaksiyonlar Eş. 2 ve Eş. 3'te verilmiştir [22]. Yaşlandırma işlemi sonucunda dibe çöken katı süzülerek 80°C sıcaklığındaki etüvde kurumaya bırakılmıştır.



2.3. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of Materials)

Membranlarından ayrılarak kurutulan yumurta kabuklarının kimyasal bileşimi X-ışını Floresans (XRF) analizi ile belirlenmiştir. Analizler Rigaku ZSX Primus II cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yumurta kabuklarının kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası morfolojik yapılarının değerlendirilmesi için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) görüntüleri QUANTA 400F Field Emission cihazı ile alınmıştır. SEM analizleri, pirinç veya alüminyum numune tutucu üzerine karbon bantla tutturulan numune ile 20 kV voltajda gerçekleştirilmiştir. Yumurta kabukları ve hidroksiapatit malzemelerinin katı fazlarının belirlenebilmesi için X-ışını Kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri APD 2000 PRO cihazı ile 0,01 adım aralığında ve Cu K α (λ :0,15406 nm) X-ışını kaynağı kullanılarak yürütülmüştür. XRD analizlerinden elde edilen veriler "Bragg" yasası ile değerlendirilmiştir. Malzemelerdeki katı fazların kristal boyutu Eş. 4 ile verilen "Scherrer" denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [24].

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

- t : Kristal boyutu (nm)
 λ : X-ışını kaynağının dalga boyu
 β : En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan ("Full width at half maximum", FWHM)
 θ : En şiddetli pikin kırınım açısının yarı değeri ($2\theta/2$), derece
 K : 0,89

Hidroksiapatit malzemesinin termal davranışının belirlenmesi için Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analiz (TGA-DTA) gerçekleştirilmiştir. Analiz TQ 500 marka cihaz ile 25-1000°C sıcaklık aralığında, hava ortamında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yürütülmüştür. Farklı pH ortamlarında hazırlanan hidroksiapatit malzemelerinin yapısal özelliklerinin tayini için 400-4000 nm dalga boyu aralığında Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrum taraması yapılmıştır. Analizler Jasco FT-IR 480+ marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Sentezlenen hidroksiapatit malzemesi, Remazol N.Blue RGB azo boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 30°C sıcaklıkta, 50 mL çalışma

hacminde, 250 mL'lik erlenlerde, 100 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerine pH (2-12), sorbent miktarı (2-10 g/L) ve boyar madde derişiminin (25-200 mg/L) etkisi incelenmiştir. Çözeltilerin pH'ı HCl ve NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sırasında belirli zamanlarda alınan örnekler öncelikle 3000 rpm'de 5 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Üstte kalan sıvı faz boyar madde derişiminin belirlenmesinde kullanılmıştır. Boyar madde derişimi T80 + Double Beam UV Spektrofotometre kullanılarak 610 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Boyar madde adsorpsiyon kapasitesi (q) ve adsorpsiyon yüzdesi aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q = (C_o - C_e) * \frac{V}{m} \quad (5)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad (6)$$

- q : Birim sorbent başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
 C_o : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)
 C_e : Dengede ortamdaki boyar madde derişimi (mg/L)
 V : Çözelti hacmi (L)
 m : Sorbent miktarı (g)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Karakterizasyon Sonuçları (Characterization Results)

Hidroksiapatit malzeme sentezinde kullanılacak olan yumurta kabuklarının kimyasal bileşimini kalitatif ve kantitatif olarak belirlemek için gerçekleştirilen XRF analizi sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Yumurta kabuğunun yaklaşık %97'sinin CaCO₃ yapısından oluştuğu görülmektedir.

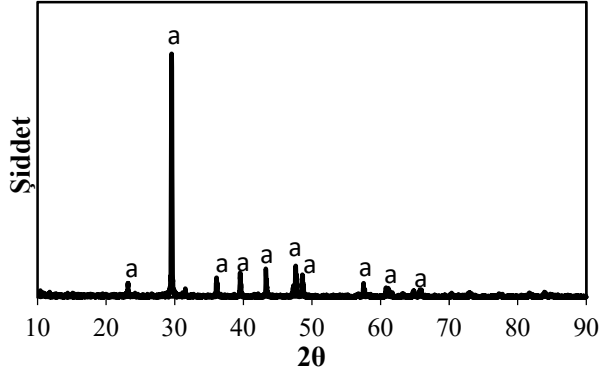
Şekil 1'de yumurta kabuğunun kalsinasyon işlemi öncesindeki XRD desenleri verilmiştir. Malzemenin XRD desenlerinde görülen tüm piklerin karakteristik CaCO₃-kalsit yapısına (JCPDS: 5-586) [25] ait olduğu belirlenmiştir. Scherrer denklemi yardımıyla CaCO₃ fazının kristal boyutu 58 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 2'de kalsine edilmiş yumurta kabuğunun XRD desenleri verilmiştir. CaCO₃ yapısının tamamen CaO'e (JCPDS: 4-777) dönüştüğü belirlenmiştir. CaO fazının kristal boyutu Scherrer denklemi ile 69 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3 ve Şekil 4'te yumurta kabuğunun kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Kalsinasyon öncesi SEM

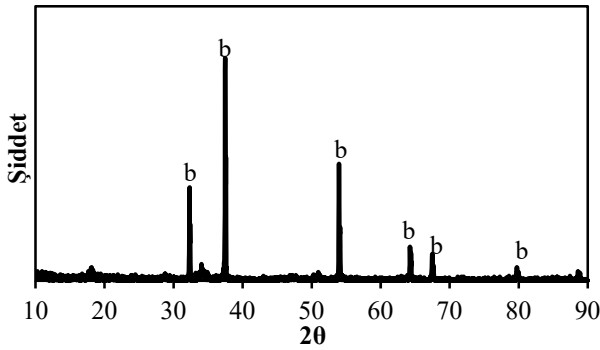
Tablo 1. Yumurta kabuğunun XRF analizi ile belirlenen kimyasal içeriği
(Chemical composition of eggshell determined by XRF analysis)

Kimyasal Bileşim (Kütle %)										
CaO	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Cl	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂
47,7	0,498	0,541	0,128	0,093	0,059	0,034	0,010	0,008	0,308	50,6

fotoğraflarında yumurta kabuğunun yüzeyinde gözeneklerin ve çukur bölgelerin olduğu dikkati çekmektedir. 900°C sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında daha düzenli partiküller görülmektedir. Kalsinasyon işlemi sonrasında CaO partiküllerinin ortalama boyutunun 1-3 µm arasında değiştiği görülmektedir. Witoon ve ark. tarafından yürütülen çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [26].



Şekil 1. Yumurta kabuğunun kalsinasyon öncesi XRD desenleri a: CaCO₃-kalsit
(XRD patterns of eggshell before calcination, a: CaCO₃-calcite)

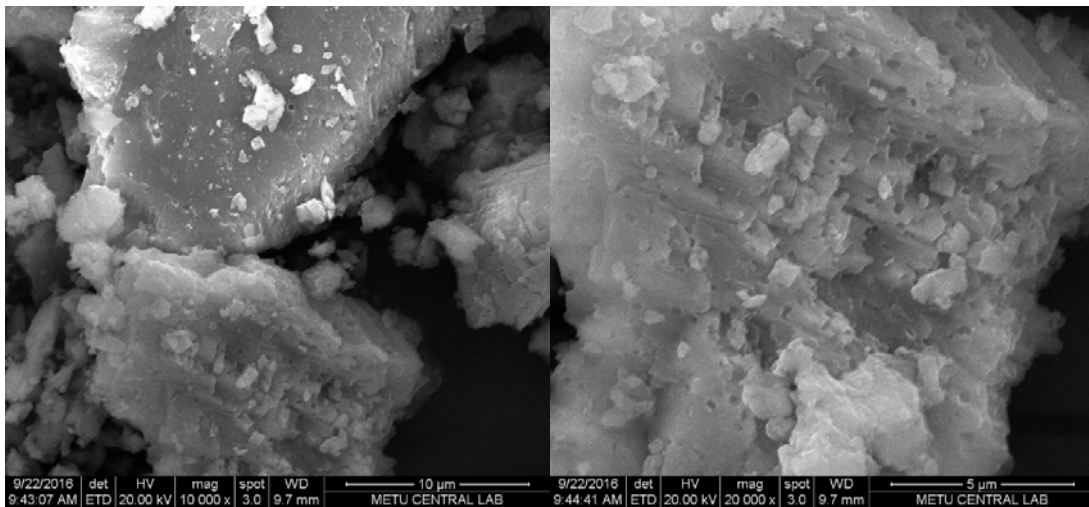


Şekil 2. Kalsine edilmiş yumurta kabuğunun XRD desenleri b CaO
(XRD patterns of calcined eggshell b: CaO)

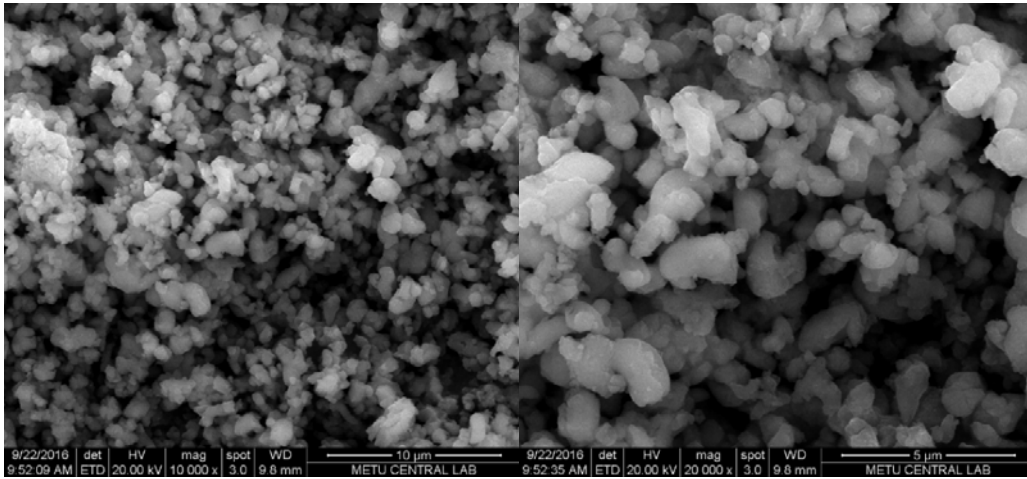
Çalışmanın devamında kalsine edilerek CaO formuna dönüştürülen yumurta kabukları hidroksiapatit malzeme sentezinde kullanılmıştır. Hazırlanan hidroksiapatit malzemesinin termal davranışını gözlemlemek için TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, pH 10 ortamında hazırlanan malzeme için, 25-1000°C sıcaklık aralığında, hava ortamında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Şekil 5'te hidroksiapatit malzemesinin TGA-DTA grafikleri verilmiştir. Malzemenin TGA analizinde 100-300°C sıcaklık aralığında tek basamakta ve yaklaşık %10 kütle kaybının gerçekleştiği görülmektedir. DTA analizinde 100-300°C sıcaklık aralığında görülen endotermik değişimin malzeme yapısındaki nemin uzaklaşmasını ifade ettiği düşünülmüştür. 300°C sıcaklıktan sonra malzemede herhangi bir yapısal değişimin olmadığı görülmektedir. Bu yüzden farklı pH değerlerinde hazırlanan hidroksiapatit malzemelerine 80°C sıcaklıkta kurutma dışında termal bir işlem uygulanmamıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda da oda sıcaklığında hazırlanan malzemelerde hidroksiapatit yapısının elde edilebildiğini ve hidroksiapatit yapısının yaklaşık 1200°C sıcaklığa kadar bozunmadan kaldığı belirtilmiştir [21, 27].

Farklı pH ortamlarında hazırlanan ve 80°C sıcaklıkta kurutulmuş hidroksiapatit malzemeleri için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6'da farklı pH ortamlarında hazırlanan hidroksiapatit malzemelerinin XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinde 2θ=25,96, 28,5, 30,96, 31,76, 32,23, 34,17, 39,56, 49,99, 53,31 ve 64,33 hidroksiapatite ait karakteristik piklerdir [14, 17, 21, 28]. Malzemelerin XRD desenlerinde Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂-hidroksiapatit yapısının amorf fazda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte pH 10 'da sentezlenen hidroksiapatit malzemesinde karakteristik piklerin daha fazla belirginleştiği dikkati çekmektedir. Bu durum Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ yapısının pH 10 ortamında daha iyi kristalleştiği şeklinde ifade edilebilir.

Üç farklı pH'ta hazırlanan hidroksiapatit malzemelerinin FT-IR spektrumları 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Şekil 7'de bu malzemelerin FT-IR

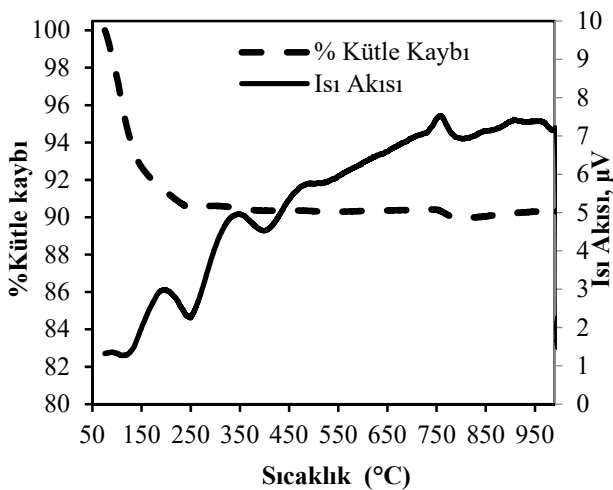


Şekil 3. Yumurta kabuğunun kalsinasyon işlemi öncesi SEM görüntüleri (SEM images of eggshell before calcination)



Şekil 4. Yumurta kabuğunun 900°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri (SEM images of eggshell after calcination at 900°C)

spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda 3700-2700 cm^{-1} arasında elde edilen geniş pik ve 1635 cm^{-1} 'de elde edilen pik OH^- gerilme ve eğilme titreşimlerini göstermektedir [17, 23, 29]. Bu durumun hidroksiapatit yapısındaki OH^- grubundan ve TGA-DTA analizinde bahsedildiği gibi hidroksiapatit tarafından adsorbe edilen nemden kaynaklandığı söylenebilir. Spektrum taramasında 1419 cm^{-1} 'deki pikin pH ayarlamasında kullanılan amonyum hidroksitten gelmesi muhtemel amonyum gruplarının az miktardaki varlığını gösterdiği düşünülmektedir [17]. Spektrumda 1033, 879, 601 ve 563 cm^{-1} 'deki pikler hidroksiapatit yapısındaki PO_4^{3-} 'e ait karakteristik piklerdir [29]. FT-IR spektrumlarına bakıldığında pH 10 ve 11'de hazırlanan hidroksiapatit piklerinin oldukça belirgin olduğu ve hidroksiapatit yapısının oluştuğu, ancak pH 9'da hazırlanan hidroksiapatit yapısının tam oluşmadığı ve karakteristik piklerin çok belirgin olmadığı gözlenmiştir.



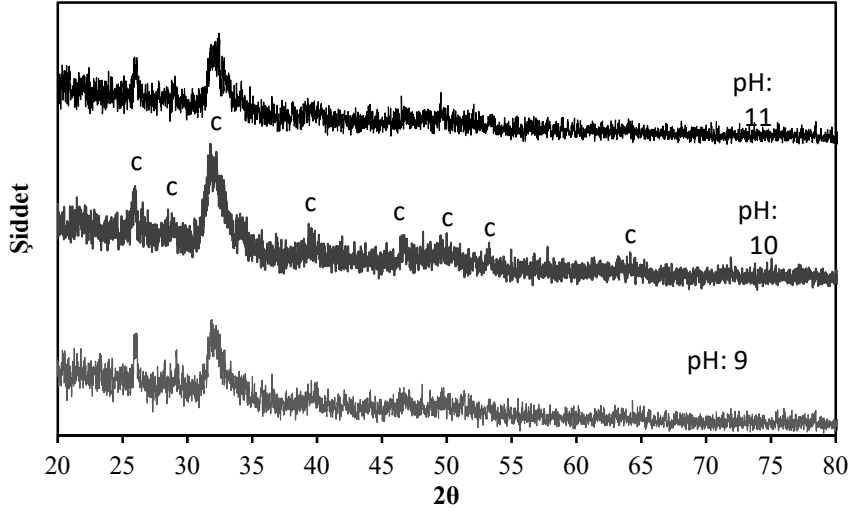
Şekil 5. Hidroksiapatit malzemesinin TGA-DTA analizi (TGA-DTA analysis of hydroxyapatite material)

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda yumurta kabuğunun kalsiyum kaynağı olarak kullanılmasıyla hidroksiapatit

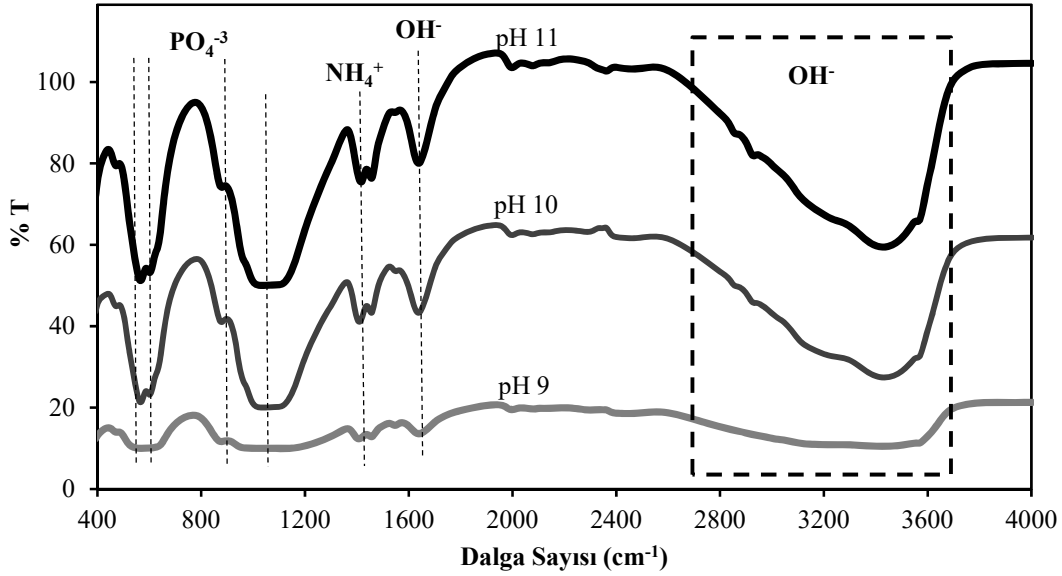
yapısının elde edilebildiği ve çalışılan pH aralığında pH 10 ortamının saf hidroksiapatit yapısının oluşması için en uygun ortam olduğu belirlenmiştir. Narendiran vd. [30] kalsiyum nitrat ve amonyum di hidrojen fosfat ile pH 9'un altında saf hidroksiapatit yapısının elde edilemediğini ancak pH 9'un üzerinde saf hidroksiapatit sentezinin gerçekleştirilebildiğini belirtmişlerdir. Wolff vd. [31] kalsiyum nitrat ve di amonyum hidrojen fosfat ile hidroksiapatit sentezinin pH 10'da gerçekleştirildiğini belirtmişlerdir. Bensalah vd [32] fosfat kaynağı olarak fosfojips atığı ile hidroksiapatit sentezini pH 11'de gerçekleştirmişlerdir. Goloshchapov vd. [22] hidroksiapatit sentez pH'ını 7-9 arasında değiştirmişler ve bu pH'larda sentezlenen yapının saf hidroksiapatit olmadığını göstermişlerdir. Çalışmanın devamında pH 10 ortamında hazırlanan malzeme ile RB203 boyar madde adsorpsiyonu çalışmaları yürütülmüştür.

3.2. pH'in Adsorpsiyona Etkisi (The Effect of pH on Adsorption)

pH'in hidroksiapatit ile RB203 adsorpsiyonuna etkisini incelemek için pH 2-12 aralığında değiştirilmiştir (Şekil 8). Deneyler 30°C sıcaklıkta, 50 mg/L RB203 derişiminde ve 2 g/L hidroksiapatit miktarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerin 240 dakikada dengeye geldiği görülmüştür. En yüksek RB203 adsorpsiyonu pH 2'de %35,5 olarak elde edilmiştir. pH 2'den 10'a arttırıldığında yüzde giderim %3,2'ye düşmüştür. pH 12'de ise hiç giderim elde edilmemiştir. En yüksek giderimin pH=2'de elde edilmesi RB203'ün anyonik karakterde olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük pH değerlerinde, ortam hidrojen iyonlarıyla zengin hale gelmekte ve negatif yüklü RB203 ile pozitif yüklü hidroksiapatit arasındaki elektrostatik etkileşim artarak adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. pH 8'den 10'a arttırıldığında, % giderimin çok hızlı bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum hidroksiapatitin zeta potansiyeli ile açıklanabilir. Hidroksiapatitin izoelektrik noktası (pH_{ZC}) pH'ı 7,2'dir [2]. Bu pH değerinin altındaki tüm pH'larda hidroksiapatit pozitif yüklü olmakta, pH 7,2'nin üzerindeki pH'larda ise negatif yüklü olmaktadır. RB203'ün anyonik özellikte



Şekil 6. Farklı pH ortamlarında hazırlanan hidroksiapatit malzemelerinin XRD desenleri, c: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
(XRD patterns of hydroxyapatite materials prepared at different pH mediums, c: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)



Şekil 7. Hidroksiapatit malzemelerinin FT-IR spektrumları (FT-IR spectrums of hydroxyapatite materials)

olması ve 7,2'nin üzerindeki pH'larda hidroksiapatitin protonlanmış gruplarının azalması, adsorpsiyon veriminin düşmesine neden olmaktadır. Benzer sonuç anyonik bir boya olan Disperse Blue SBL'nin hidroksiapatitle adsorpsiyonunda [2], Congo red boyar maddesinin sol-jel yöntemiyle hazırlanmış hidroksiapatit ile adsorpsiyonunda [3] ve modifiye hidroksiapatitin Malahit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonunda [9] elde edilmiştir.

3.3. Sorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi (The Effect of Sorbent Amount on Adsorption)

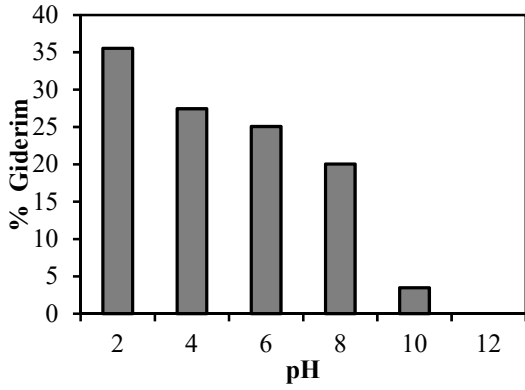
RB203'ün hidroksiapatit ile adsorpsiyonunda hidroksiapatit miktarı 2-10 g/L arasında değiştirilmiştir (Şekil 9). Deneyler pH 2, 30°C sıcaklıkta, 50 mg/L RB203 derişiminde

gerçekleştirilmiştir. Sorbent miktarı 2 g/L'den 10 g/L'ye arttırıldığında RB203 giderimi %35,5'den %75,2'ye artmıştır. Buna karşılık sorbent miktarının 2 g/L'den 10 g/L'ye artışı ile birim sorbent başına adsorplanan boya madde miktarı ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi 6,88 mg/g'dan 3,24'e düşmüştür. Bu çalışmada en uygun sorbent miktarı 4 g/L olarak seçilmiştir. Boyar madde derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde bu sorbent miktarı kullanılmıştır.

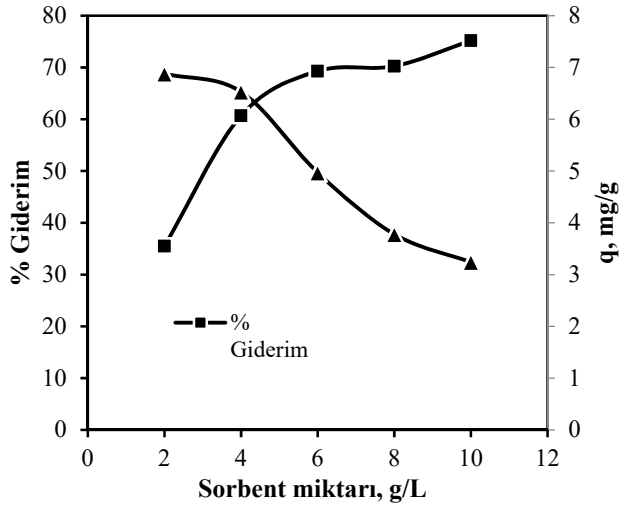
3.4. Boyar madde Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi (The Effect of Dye Concentration on Adsorption)

Hidroksiapatit ile adsorpsiyon çalışmalarında RB203 derişimi 25-200 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Başlangıç

boyar madde derişimi arttıkça sorbent tarafından tutulan boyar madde miktarı ve buna bağı olarak adsorpsiyon kapasitesi artarken, boyar madde giderim yüzdesi azalmıştır. Boyar madde derişimi 25 mg/L'den 200 mg/L'ye artırıldığında boyar madde giderim yüzdesi %60,8'den %39'a düşmüştür (Şekil 10). Buna karşılık adsorpsiyon kapasitesi 3,2 mg/g'dan 17,78 mg/g'a yükselmiştir (Şekil 11). Şekil aynı zamanda boyar madde giderim yüzdesinin zamanla değişimini göstermektedir. Bu grafiklerde, çalışılan boyar madde derişimi aralığında, adsorpsiyonun ilk 30 dakikada hızlı, 30 dakikadan sonra ise yavaş bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin 120 dakikada dengeye geldiği görülmüştür.



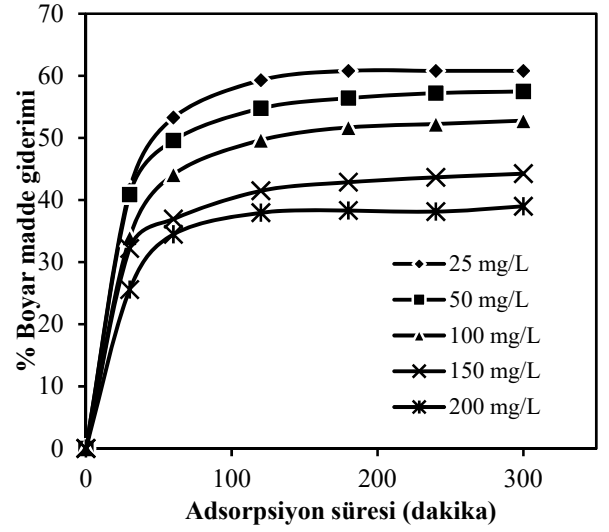
Şekil 8. pH'ın boyar madde giderim yüzdesine etkisi
(The effect of pH on the percentage of dye removal)



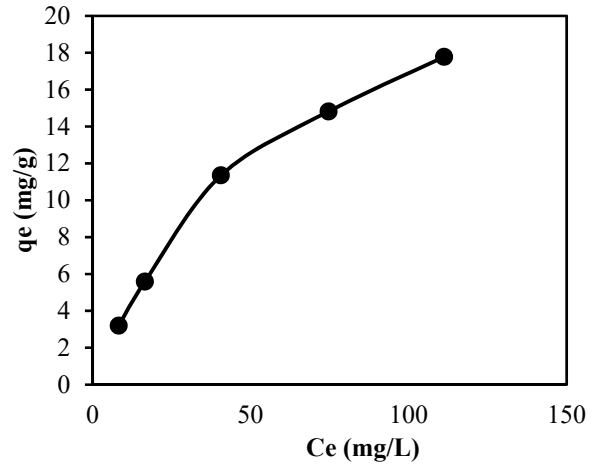
Şekil 9. Sorbent miktarının boyar madde giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi
(The effect of sorbent amount on the percentage of dye removal and adsorption capacity)

3.5. Adsorpsiyon İzotermeleri (Adsorption Isotherms)

Hidroksiapatit ile RB203'ün adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry adsorpsiyon izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Bu modellerin doğrusallaştırılmış formu Eş.7-10 ile gösterilmektedir [3].



Şekil 10. Boyar madde derişiminin RB203 adsorpsiyonuna etkisi
(The effect of dye concentration on RB203 adsorption)



Şekil 11. RB203'ün hidroksiapatite adsorpsiyonu
(Adsorption of RB203 on hydroxyapatite)

Langmuir Modeli :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Freundlich Modeli :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Temkin Modeli :

$$q_e = q_T \ln K_T + q_T \ln C_e \quad (9)$$

Henry Modeli :

$$q_e = K_H C_e \quad (10)$$

Langmuir izotermi homojen bir yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyonu ifade etmektedir. Ayrıca yüzeyin her noktasında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan adsorbat molekülleri arasında etkileşme olmadığı varsayımlarına dayanmaktadır. Freundlich izoterm modeli heterojen bir yüzeydeki çok tabakalı adsorpsiyonu ifade etmek için kullanılmaktadır. Temkin izoterm modeli yüzeyde adsorplanan adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimi açıklamak için kullanılmaktadır.

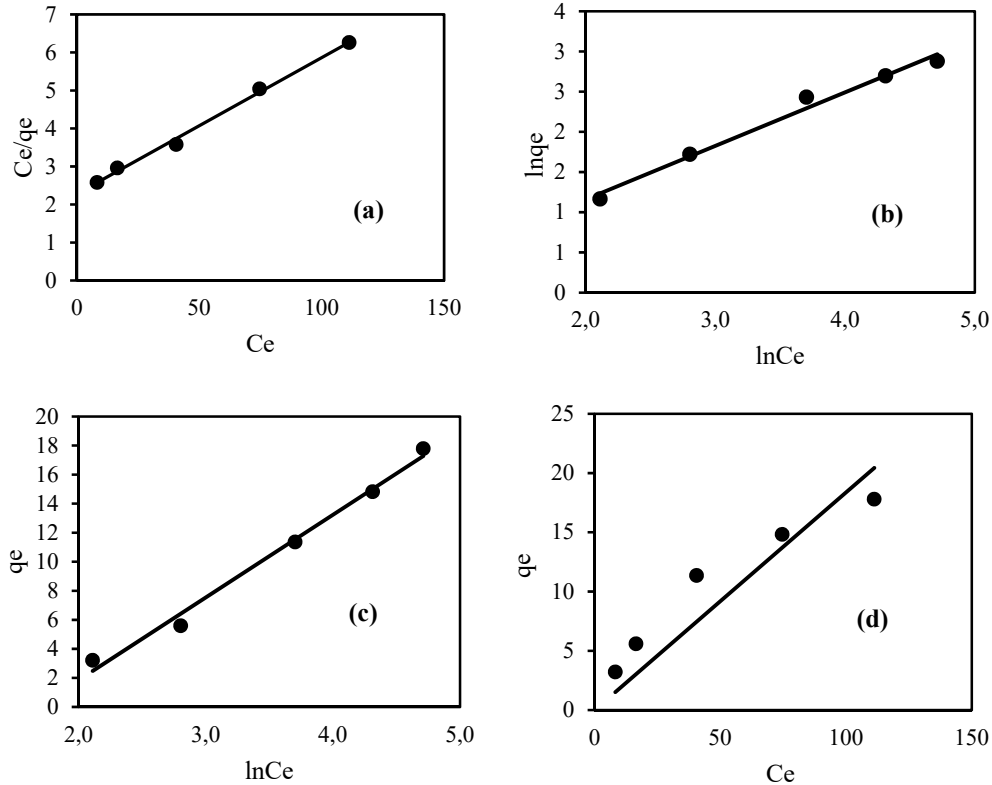
Bu eşitliklerde C_e : Dengedeki boyar madde derişimini (mg/L), q_e : Denge (mg/g), q_m : Maksimum birim sorbent başına adsorplanan boyar madde miktarını (mg/g), K_L : Langmuir sabitini (L/mg), K_F Freundlich sabitini (mg/g), n : Freundlich adsorpsiyon şiddetini, K_T : Temkin izotermi denge bağlanma sabitini, q_T : birim bağlanma enerjisi başına boyar madde adsorpsiyonu için diferansiyel yüzey kapasitesi (mg/g), K_H : Henry sabitini ifade etmektedir. Bu izotermilerin sabitleri Şekil 12 yardımıyla belirlenmiş ve Tablo 2’de verilmiştir.

Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri korelasyon katsayıları (R^2) açısından karşılaştırıldığında her üç izoterm modelin deney verileriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. Freundlich izotermine n yüzey heterojenliğinin bir göstergesidir ve $1/n$ değerinin 0-1 aralığında olması yüzeyin heterojen olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada $1/n$ değeri 0,666 olarak elde edilmiştir. Bu durum RB203 boyar maddesinin

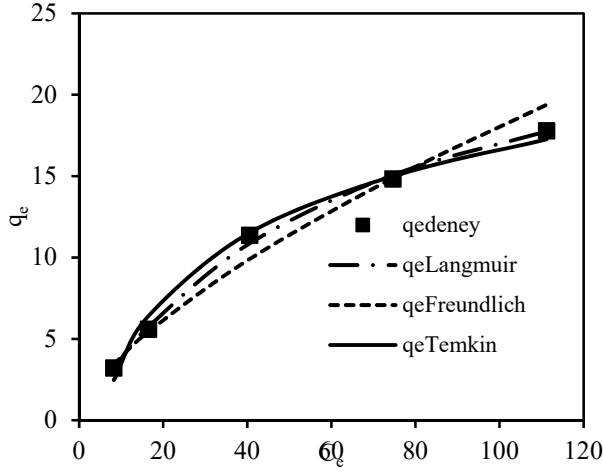
hidroksiapatit ile adsorpsiyonunun heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 13 deneysel q_e değerleri ile Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen q_e değerlerinin uyumunu göstermektedir. Şekilde deneysel q_e değerlerinin Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri ile Freundlich modeline göre daha uyumlu olduğu görülmektedir. Sonuç olarak deney verilerinin her üç modele uygunluk göstermesinin, RB203 adsorpsiyonunun hem homojen hem de heterojen yüzeylerde gerçekleşebildiğini ve tek tabakayla sınırlı olmadığını, ayrıca adsorbat molekülleri arasında etkileşim de olabildiğini göstermektedir.

Tablo 2. Adsorpsiyon izoterm sabitleri (The constants of adsorption isotherms)

İzoterm	İzoterm sabitleri	
Langmuir izotermi	q_m (mg/g)	27,93
	K_L (L/mg)	0,0157
	R^2	0,996
Freundlich izotermi	K_F (mg/g)	0,843
	$1/n$	0,666
	R^2	0,985
Temkin izotermi	K_T	5,688
	q_T (mg/g)	0,187
Henry izotermi	R^2	0,990
	K_H	0,184
	R^2	0,781



Şekil 12. Langmuir a) Freundlich b) Temkin c) ve Henry d) adsorpsiyon izoterm modeli (Langmuir (a) Freundlich (b) Temkin (c) and Henry (d) adsorption isotherm model)



Şekil 13. Adsorpsiyon izoterm modellerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması (Deney (■), Langmuir (— · —), Freundlich (----), Temkin (—))
(The comparison of adsorption isotherms and experimental results (Experiment (■), Langmuir (— · —), Freundlich (----), Temkin (—))

Langmuir modelinden elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_m , mg/g) 27,93 olarak elde edilmiştir. Barka vd. [1] Reactive yellow 84'ün hidroksiapatite adsorpsiyonunda 50,25 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Srilakshmi ve Saraf [4] Congo Red boyar maddesinin gümüş katkılı hidroksiapatit ile adsorpsiyonunda 50-300 mg/L boyar madde derişimi aralığında 49,89-267,81 mg/g giderim kapasitesi, El-Zahhar ve Awwad [9] malahit green boyar maddesinin organik olarak modifiye edilmiş hidroksiapatit ile adsorpsiyonunda 188,18 mg/g, Barka vd. [2] ise Disperse Blue SBL'nin adsorpsiyonunda 434,78 mg/g giderim kapasitesi elde etmişlerdir. Hidroksiapatit ile boyar madde adsorpsiyonunda değişik giderim kapasitelerinin elde edilmesi, boyar maddelerin farklı moleköl yapılarına sahip olmasından veya hidroksiapatit-boyar madde etkileşiminin farklı olmasından kaynaklanmış olabilir [1].

Langmuir izoterm modeli kullanılarak hesaplanan ve adsorpsiyon elverişliliğini gösteren boyutsuz R_L faktörü (Hall ayırma faktörü) Eş.7 ile hesaplanmıştır. Adsorpsiyon

prosesinde R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişlilik durumunun sağlandığına işaret etmektedir. Bu sabitin $R_L > 1$, $R_L = 1$ ve $R_L = 0$ olması adsorpsiyonun prosesinin sırası ile istemsiz, lineer ve tersinmez olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada R_L değerinin çalışılan boyarmadde derişimi aralığında 0,25-0,75 arasında bulunmuş olup adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu göstermektedir [3].

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (11)$$

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği (The Adsorption Kinetics)

RB203 boyar maddesinin hidroksiapatit ile adsorpsiyon kinetiğini belirleyebilmek için Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik eşitlikler kullanılmıştır [33].

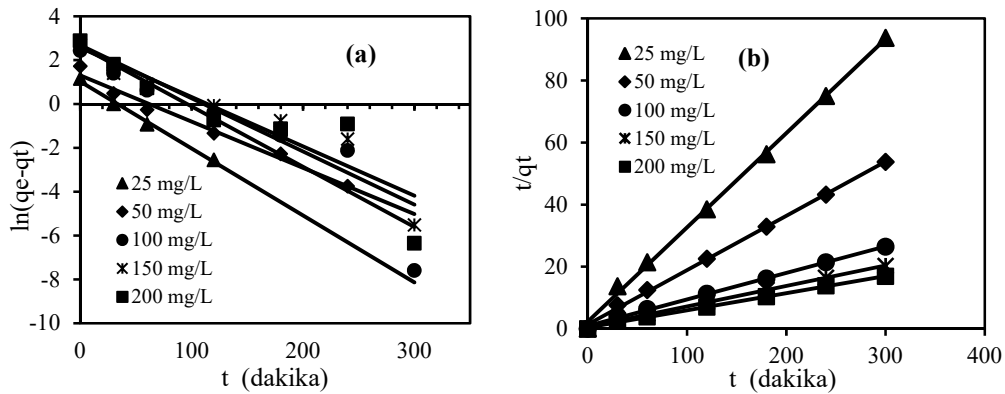
Yalancı birinci derece kinetik model:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

Yalancı ikinci derece kinetik model:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

Bu eşitliklerde q_t birim sorbent başına tutulan boyar madde derişiminin adsorpsiyon süresince zamanla değişimini göstermektedir. k_1 ve k_2 sırasıyla yalancı birinci derece ve ikinci derece hız sabitlerini ifade etmektedir. Her iki kinetik modelin zamana karşı elde edilmiş deneysel verilere uygulanmasıyla Şekil 14'deki grafikler oluşturulmuştur. Bu grafikler yardımıyla k_1 ve k_2 kinetik hız sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca bu iki kinetik denklem ile $q_{e\text{model}}$ değerleri hesaplanmış ve Tablo 3'te verilmiştir. Kinetik analiz sonuçlarına göre Yalancı birinci derece kinetik model deney verileri ile uyum sağlamamış (düşük R^2 değerleri) ve bu modelden hesaplanan q_e değerleri ile deneysel değerler arasında fark olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan Yalancı ikinci derece kinetik modelin hem korelasyon katsayıları açısından hem de deneysel veriler ile uyum açısından deney verileri uyum içinde olduğu görülmüştür. Bununla birlikte yalancı ikinci derece kinetik model ile elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e değerleri ile uyum içinde olduğu



Şekil 14. Yalancı birinci derece a) ve ikinci derece b) kinetik modeller (Pseudo-first (a) and second order (b) kinetic models)

Tablo 3. Yalancı birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri (Pseudo-first and second order rate constants)

C ₀ (mg/L)	Yalancı Birinci Derece				Yalancı İkinci Derece		
	q _{edenev}	q _{emodel}	k ₁	R ²	q _{emodel}	k ₂	R ²
25	3,20	2,79	0,0305	0,993	3,29	0,0407	0,998
50	5,58	3,70	0,0211	0,981	5,71	0,0222	0,999
100	11,35	14,00	0,0275	0,870	11,70	0,0083	0,998
150	14,82	13,02	0,0225	0,901	15,11	0,0077	0,998
200	17,78	14,68	0,0242	0,833	18,15	0,0070	0,998

gözlenmiştir. Literatürde hidroksiapatit ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik ile daha iyi ifade edildiği belirtilmiştir [3, 29, 34].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada atık yumurta kabuklarının kalsiyum kaynağı olarak değerlendirilmesiyle çöktürme yöntemiyle hidroksiapatit malzemesinin hazırlanması için çalışmalar yürütülmüştür. XRF analizi ile yumurta kabuğunun CaCO₃ içeriği değerlendirilmiş ve XRD analizi ile CaCO₃-kalsit yapısında olduğu görülmüştür. Kalsinasyon işlemi ile CaO fazının elde edilebildiği XRD analizi ile belirlenmiştir. Çöktürme yöntemiyle farklı pH ortamlarında hidroksiapatit malzemeleri hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları ile elde edilen malzemelerin Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂-hidroksiapatit yapısında olduğu görülmüştür. TGA-DTA analizinde hidroksiapatit malzemesi 1000°C sıcaklığa kadar yapısal değişime uğramamıştır. Malzemelerin FTIR analizinde hidroksiapatitin yapısında bulunan PO₄³⁻ ve OH⁻ gruplarına ait spektrumlar elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda hidroksiapatit sentezi için en uygun pH ortamının pH= 10 olduğu belirlenmiştir. Boyarmadde adsorpsiyonu çalışmalarında pH değeri düştükçe boyarmadde gideriminin arttığı görülmüş ve çalışılan pH aralığında en uygun pH değeri '2' olarak belirlenmiştir. Sorbent miktarının etkisinin incelendiği çalışmada en uygun sorbent miktarı 4 g/L olarak değerlendirilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumlu olduğu ve boyar madde adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik model ile daha iyi ifade edildiği görülmüştür. Çalışmalar atık kalsine yumurta kabuklarından elde edilen hidroksiapatit malzemesinin boyarmadde adsorpsiyonunda kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Barka N., Ourzal S., Assabbane A., Nounah A., Ait-Ichou Y., Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 263-267, 2011.
- Barka N., Ourzal S., Assabbane A., Nounah A., Ait-Ichou Y., Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite, *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1268-1272, 2008.
- Chahkandi M., Mechanism of Congo red adsorption on new sol-gel-derived hydroxyapatite nano-particle, *Materials Chemistry and Physics*, 202, 340-351, 2017.
- Srilakshmi C., Saraf R., Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 134-144, 2016.
- Okur M., Removal of metal-complex dye from textile wastewaters using eggshell, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(4), 777-785, 2013.
- Sharma V., Rekha P., Mohanty P., Nanoporous hypercrosslinked polyaniline: An efficient adsorbent for the adsorptive removal of cationic and anionic dyes, *Journal of Molecular Liquids*, 222, 1091-1100, 2016.
- Osma J.F., Saravia V., Toca-Herrera J.L., Couto S.R., Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 900-905, 2007.
- Oguntimein G.B., Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated driedsunflower seed hull and design of a batch adsorber, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2647-2661, 2015.
- El-Zahhar A.A., Awwad N.S., Removal of malachite green dye from aqueous solutions using organically modified hydroxyapatite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 633-638, 2016.
- Bingöl D., Veli S., Zora S., Özdemir U., Analysis of adsorption of reactive azo dye onto CuCl₂ doped polyaniline using Box-Behnken design approach, *Synthetic Metals*, 162, 1566-1571, 2012.
- Lu T., Xiang T., Huang X.L., Li C., Zhao W.F., Zhang Q., Zhao C.S., Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals, *Carbohydrate Polymers*, 133, 587-595, 2015.
- Okur M., Aktı F., The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31(3), 677-686, 2016.
- Othman R., Mustafa Z., Loon C. W., NoorA. F. M., Effect of calcium precursors and pH on the precipitation of carbonated hydroxyapatite, *Procedia Chemistry*, 19, 539-545, 2016.
- Gu L., He X., Wu Z., Mesoporous hydroxyapatite: Preparation, drug adsorption, and release properties, *Materials Chemistry and Physics*, 148, 153-158, 2014.
- Nagasaki T., Nagata F., Sakurai M., Kato K., Effects of pore distribution of hydroxyapatite particles on their

- protein adsorption behavior, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5, 88–93, 2017.
16. Ersan M., Güler Ü.A., Açıklık Ü., Sarıoğlu M., Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions, *Process Safety and Environmental Protection*, 96, 22-32, 2015.
 17. Chen Z., Liu Y., Mao L., Gong L., Sun W., Feng L., Effect of cation doping on the structure of hydroxyapatite and the mechanism of defluoridation, *Ceramics International*, 44, 6002–6009, 2018.
 18. Dastoorian F., Salem A., Salem S., Fabrication of poorly crystalline hydroxyapatite nano-particles by rapid auto-ignition route as efficient adsorbent for removal of disperse blue dye, *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 729-738, 2018.
 19. Oubagha N., Lemlikchi W., Sharrock P., Fiallo M., Mecherrri M. O., Hydroxyapatite precipitation with Hydron Blue dye, *Journal of Environmental Management*, 203, 807-810, 2017.
 20. Guesmi Y., Agougui H., Lafi R., Jabli M., Hafiane A., Synthesis of hydroxyapatite-sodium alginate via a co-precipitation technique for efficient adsorption of Methylene Blue dye, *Journal of Molecular Liquids*, 249, 912–920, 2018.
 21. Mobasherpour I., Soulati Heshajin M., Kazemzadeh A., Zakeri M., Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 330–333, 2007.
 22. Goloshchapov D.L., Kashkarov V.M., Rummyantseva N.A., Seredin P.V., Lenshin A.S., Agapov B.L., Domashevskaya E.P., Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell, *Ceramics International*, 39, 4539–4549, 2013.
 23. Komalakrishna H., Shine Jyoth T.G., Kundub B., Mandala S., Low Temperature Development of Nano-Hydroxyapatite from *Austrorhynchus psittacus*, Star fish and Sea urchin, *Materials Today: Proceedings*, 4, 11933-11938, 2017.
 24. Jaboyedoff M., Kübler B., Thelin P., An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite, *Clay Minerals*, 34, 601-617, 1999.
 25. Berry L. G., Joint Committee on powder diffraction Standards, 1601, 1974.
 26. Witton T., Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent, *Ceramics International*, 37, 3291–3298, 2011.
 27. Ou S.F., Chiou S.Y., Ou K.L., Phase transformation on hydroxyapatite decomposition, *Ceramics International*, 39, 3809–3816, 2013.
 28. 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, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 451-460, 2018.
 29. Guo J., Hana Y., Mao Y., Wickramaratne M.N., Influence of alginate fixation on the adsorption capacity of hydroxyapatite nanocrystals to Cu²⁺ ions, *Colloids and Surfaces A*, 529, 801-807, 2017.
 30. Narendran P., Rajendran A., Garhnayak M., Garhnayak L., Nivedhitha J., Devi K.C., Pattanayak D.K., Influence of pH on wet-synthesis of silver decorated hydroxyapatite nanopowder, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169, 143-150, 2018.
 31. Wolff J., Hofmann D., Amelunga W., Lewandowski H., Kaiser K., Bol R., Rapid wet chemical synthesis for ³³P-labelled hydroxyapatite—An approach for environmental research, *Applied Geochemistry*, 97, 181–186, 2018.
 32. Bensalah H., Bekheet M.F., Younssi S.A., Ouammou M., Gurlo A., Hydrothermal synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from phosphogypsum waste, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 1347-1352, 2018.
 33. Kopaç T., Kulaç E., Investigation of the interactions and adsorption of ovalbumin with titanium dioxide and zirconia surfaces, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2), 489-497, 2017.
 34. Joshi P., Manocha S., Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of copper ions on hydroxyapatite nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 4, 10455-10459, 2017.