



# Kahramanmaraş Sütçü İmam University

## Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 15.06.2020  
Kabul Tarihi : 09.07.2020

Received Date : 15.06.2020  
Accepted Date : 09.07.2020

### ATIK YUMURTA KABUKLARINDAN SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİTLER İLE SULARDAN MALAHİT YEŞİL GİDERİMİ

#### REMOVAL OF MALACHITE GREEN FROM WATER WITH HYDROXYAPATITE SYNTHESIS FROM WASTE EGGSHELLS

Pınar BELİBAĞLI<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0001-6643-9620)  
Yağmur UYSAL<sup>2\*</sup> (ORCID: 0000-0002-7217-8217)

<sup>1,2</sup> Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yağmur UYSAL, yuysal@mersin.edu.tr

#### ÖZET

Bu çalışmada atık yumurta kabuklarından hidroksiapatit (YKHAp) partikülleri adsorbent olarak sentezlenmiş ve Malahit Yeşili (MY) üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri Tepki Yüzey Yöntemi (TYE) kullanılarak tasarlanmış ve pH, YKHAp dozu, MY derişimi, temas süresi için optimum şartlar belirlenmiştir. YKHAp partiküllerinin karakterizasyonu için SEM-EDX ve FTIR analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyonun hangi mekanizmaya uyumlu olduğunu belirlemek için izoterm ve kinetik hesaplamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlarda YKHAp'ın MY adsorpsiyonunun Freundlich, Tempkin ve Scatchard izotermine ve adsorpsiyon kinetiğinin partikül içi difüzyon kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. YKHAp ile MY gideriminde renk ölçümleri Pt-Co ve Renklilik Sayısı (RES) değerlerine göre yapılmış ve değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında (pH;6,0, YKHAp dozu; 15 g/L, 50 ppm MY derişimi) % 93 oranında MY giderim verimi elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Hidroksiapatit, Malahit Yeşili, Renk, Yumurta Kabuğu

#### ABSTRACT

In this study, hydroxyapatite (YKHAp) particles from the waste egg shells were synthesized as adsorbent materials, and their potentials on the removal of Malachite Green (MG) were investigated. Adsorption experiments were designed using Response Surface Method (RSM) and optimum conditions were determined for MG removal. SEM-EDX and FTIR analyses were performed for the characterization of YKHAp particles. The isotherms and kinetics were calculated to determine the mechanism of adsorption, and the results showed that MG adsorption of YKHAp particles were more suitable for Freundlich, Tempkin and Scatchard isotherms and intraparticle diffusion model. Color measurements were made and evaluated according to Pt-Co and DFZ (European norm for colour-Durchsichts Farb Zahl) values. The maximum adsorption efficiency of MG in 50 ppm (93 %) was obtained at pH 6.0 and adsorbent dosage of 15 g/L and DFZ and Pt-Co results appropriate to the standards.

**Keywords:** Adsorption, Color, Eggshell, Hydroxyapatite, Malachite Green

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yağmur UYSAL, yuysal@mersin.edu.tr

**ToCite:** BELİBAĞLI, P., & UYSAL, Y., (2020). ATIK YUMURTA KABUKLARINDAN SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİTLER İLE SULARDAN MALAHİT YEŞİL GİDERİMİ. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 141-152.

#### GİRİŞ

Dünya genelinde gıda atıkları, toplam belediye katı atıklarının %30-75'ini oluşturduğu bildirilmektedir. Aynı zamanda yıllık yaklaşık olarak %4,4'lük bir artış eğilim göstermekte ve 2025 yılına kadar 2,2 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Luo, Wu, Zhang, Fang, Xue, ve Cao, 2018; Mehariye, Patel, Obulisamy, Punniyakotti ve Wong, 2018; Luo, Feng, Zhang, Li, Chen, Whang ve Chang, 2014). Yumurta kabuğu (YK), sürekli olarak evlerde,

restoranlarda ve endüstrilerde üretilen popüler biyo-atıklardan biridir (Sanosh, Abukhadra, Rabia, Elkader ve El-Halim, 2009) ve fazla miktarda oluşmaktadır. Özellikle atık tavuk yumurta kabuklarının bilimsel araştırmalar için hammadde olarak seçilmesi; yenilenebilir, ucuz ve bol miktarda bulunması gibi birçok önemli avantajları bulunmaktadır (Yang, Zhang, Sun, Cheng, Li ve Tsang, 2019; Gardezi ve Joseph, 2015; Geng, Wu, Al-Enizi, Elzatahy ve Zheng, 2015). Yumurta kabuklarının gözenekli yapısı, organik-inorganik bileşimi ve yüzey geometrisi gibi eşsiz özellikleri nedeniyle boyaların ve inorganik iyonların adsorpsiyonu, biyodizel üretimi, enerji depolama gibi birçok uygulamalarda kullanılmaktadır (Waheed, Butt, Shehzad, Adzahan, Shabbir, Suleria ve Aadil, 2019; Yang vd., 2019).

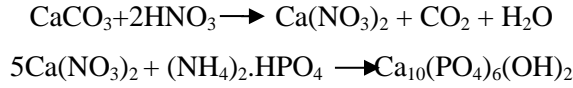
Boyalar, insan sağlığı üzerinde mutajenik ve kanserojen etkilerinden dolayı tehlikeli organik kirleticiler arasında yer almaktadır (Sallam, El-Subruiti ve Eltaweil, 2018; El-Subruiti, Eltaweil ve Sallam, 2019). Boya endüstrilerinde yılda 10,000 tondan fazla boya kullanılması ve bu boyaların da yaklaşık olarak % 10-15'inin su ortamına deşarj edilmesi ciddi küresel sorun oluşturmaktadır (Dawood ve Sen, 2014). Katyonik boya grubunda bulunan ve suda çok iyi çözünen Malahit Yeşili (MY), tekstil endüstrisinde renklendirmede, gıda ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rao, 1995). MY'ler, sularda mikroorganizmalar tarafından parçalanması zor ve toksik özellik göstermektedir (Srivastava, Sinha ve Roy, 2004). Birçok araştırmacı tarafından doğal ve sentetik adsorbentler kullanarak boya ve ağır metal giderimi için etkili ve düşük maliyetli adsorpsiyon yöntemi önerilmektedir (Abukhadra, Dardir, Shaban, Ahmed ve Soliman, 2018; Shaban, Abukhadra, Rabia, Elkader ve El-Halim, 2018). Özellikle, katı ve biyolojik adsorbentlerin kullanımını içeren adsorpsiyon teknikleri, geleneksel biyolojik arıtma işlemlerine dirençli kimyasal kirleticilerin bertarafı için uzun zamandır uygulanmaktadır (Crini, Peindy, Gimbert ve Robert, 2007).

Kalsiyum fosfatlar, biyoyumlulukları, biyobozunurlukları ve biyoaktiviteleri nedeniyle ayrıcalıklı biyomalzemeler sınıfında yer almaktadır (Ibrahim, Labaki, Giraudon ve Lamonier, 2020). Hidroksiapatitler (HAp) kalsiyum fosfat grubunda bulunan ve morfolojik-kompozisyon bakımından insan kemiğinin ve dokularının inorganik kısmına benzemektedir (Fihri, Len, Varna ve Solhy, 2017). HAp'lar birçok yöntemlerle sentezlenebilir bu yöntemlerden biri de balık kemikleri, yumurta kabukları, sığır kemikleri, biyomoleküller veya biyomembranlar varlığında biyojenik kaynaklara dayalı sentezdir (Gomes, Santos, Neves ve Menezes, 2019; Erdem, Dogan, Metin, Bağlar, Turkoz, Turk ve Nezir, 2020). Su arıtım uygulamalarında HAp, kirleticiler için yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek etkinlik, düşük fiyat ve redoks koşullar altında yüksek stabilitesi gibi özellikleri nedeniyle mükemmel malzemedir (Pandi ve Viswanathan, 2014; Pandi ve Viswanathan, 2015).

Bu çalışmada, sulardan Malahit Yeşili'nin gideriminde atık yumurta kabuklarından sentezlenen hidroksiapatit partiküllerinin (YKHAp) adsorbent materyali kullanılarak giderimi amaçlanmıştır. HAp partiküllerinin karakterizasyonu tespit etmek için SEM-EDX ve FTIR analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, optimum koşulları belirlemek için Tepki Yüzey Yöntemi (TY) metodu kullanılarak tasarlanmış, değişken parametreler olarak pH, adsorbent dozu, MY derişimi ve temas süresi seçilmiş ve ANOVA istatistiksel analizi ile deneysel değişkenler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının hangi izoterm tipine uygun olduğunu belirlemek için elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Tempkin, Scarhard, Harkins-Jura ve D-R izotermi açısından incelenmiştir. Adsorpsiyon hızını belirlemek için üç farklı (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon) kinetik model kullanılmış ve katsayı hesaplamaları yapılmıştır.

## MATERYAL METOT

YKHAp sentezi Wang vd. (2018) ve Apalangya vd. (2018) çalışmalarından modifiye edilerek sentezlenmiştir. Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsünün bünyesinde bulunan yemekhaneden temin edilen yumurta kabukları, hekzan ve saf su ile yıkanmış ve gece boyunca 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan yumurta kabukları toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen yumurta kabuğu partiküllerinin üzerine damla damla 0,05 M HNO<sub>3</sub> ilave edilmiş ve 15 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı kullanılarak 0,16 M'lık Di Amonyum Fosfat çözeltisi 60 °C'ye ulaşana kadar karıştırılmış, yumurta kabuklarından elde edilen Kalsiyum Nitrat çözeltisine damla damla Amonyum Fosfat çözeltisi ilave edilmiştir. Karışımın pH'ı 10,0 olana kadar 5 M'lık Amonyum Hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) ilavesi yapılmış ve 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oluşan beyaz çökelti ultra saf su ile nötr pH'a ulaşana kadar yıkanmış ve santrifüj yardımıyla sıvı fazdan ayrılmıştır. Ardından etüvde 80°C'de kurutularak muhafaza edilmiştir (Wang, Liu, Lu, Yang ve Yang, 2018; Apalanga, Rangari, Jeelani, Dankyi, Yaya ve Darko, 2018). Oluşan hidroksiapatit sentez denklemi aşağıda verilmiştir.



### Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, deneyler orbital karıştırıcıda 250 rpm hızında ve oda sıcaklığında ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) yürütülmüştür. Hazırlanan çözeltilerin pH'ı 0,1M NaOH ve 0,1M HCl ile ayarlanmıştır. Deneyler için 1000 ppm'lik MY standart çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler 100 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir.

TYT, bağımlı değişkenleri farklı bağımsız değişkenlerle optimize ederek teorik ve deneysel verileri karşılaştırmak için istatistiksel ve matematiksel tekniklerin kullanıldığı bir yöntemdir (Ecer ve Sahan, 2018; Taheri, Moghaddam ve Arami 2012). Bu yöntem ile daha az deneyler yapılarak daha ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. TYT metodunda Tablo 1'de belirtilen aralıklar girilerek deney setleri oluşturulmuş ve optimum değerler belirlenmiştir.

**Tablo 1.** TYT Modelinin Tüm Değişkenleri ve Değerleri

Değişkenler	Grafikte Karşılığı	Değişkenlerin Birimi	Düşük Aralık Değeri	Yüksek Aralık Değeri
pH	A	-	6,00	8,00
YKHAp dozu	B	g/L	0,25	1,25
MY Derişimi	C	mg/L	25,00	75,00
Temas Süresi	D	Saat	2	4

Bütün deney setleri sonunda numuneler 4000 rpm hızında 5 dakika boyunca santrifüj işlemine tabii tutulup daha sonra spektrofotometrede (Hach-Lange DR 3900) Renklilik Sayısı (RES) ve Platin-kobalt (Pt-Co) renk birimleri baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve MY giderim verimi (%), V; çözelti hacmi (L), M; YKHAp adsorbent dozu (g)  $C_0$  ve  $C_e$  sırasıyla MY başlangıç derişimi ve son derişim (mg/L) olmak üzere Pt-Co ve RES % giderim verim değerleri verilen denklemlere göre hesaplanmıştır (Denk 1 ve 2);

$$\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} * 100 \quad (1)$$

Deney sonuçlarında ölçülen absorbans değerleri aşağıdaki denklemde yerine yazılarak RES-436, RES-525 ve RES-620 değerleri hesaplanmıştır;

$$\text{RES}(\lambda) = \frac{A}{d} * f \quad (2)$$

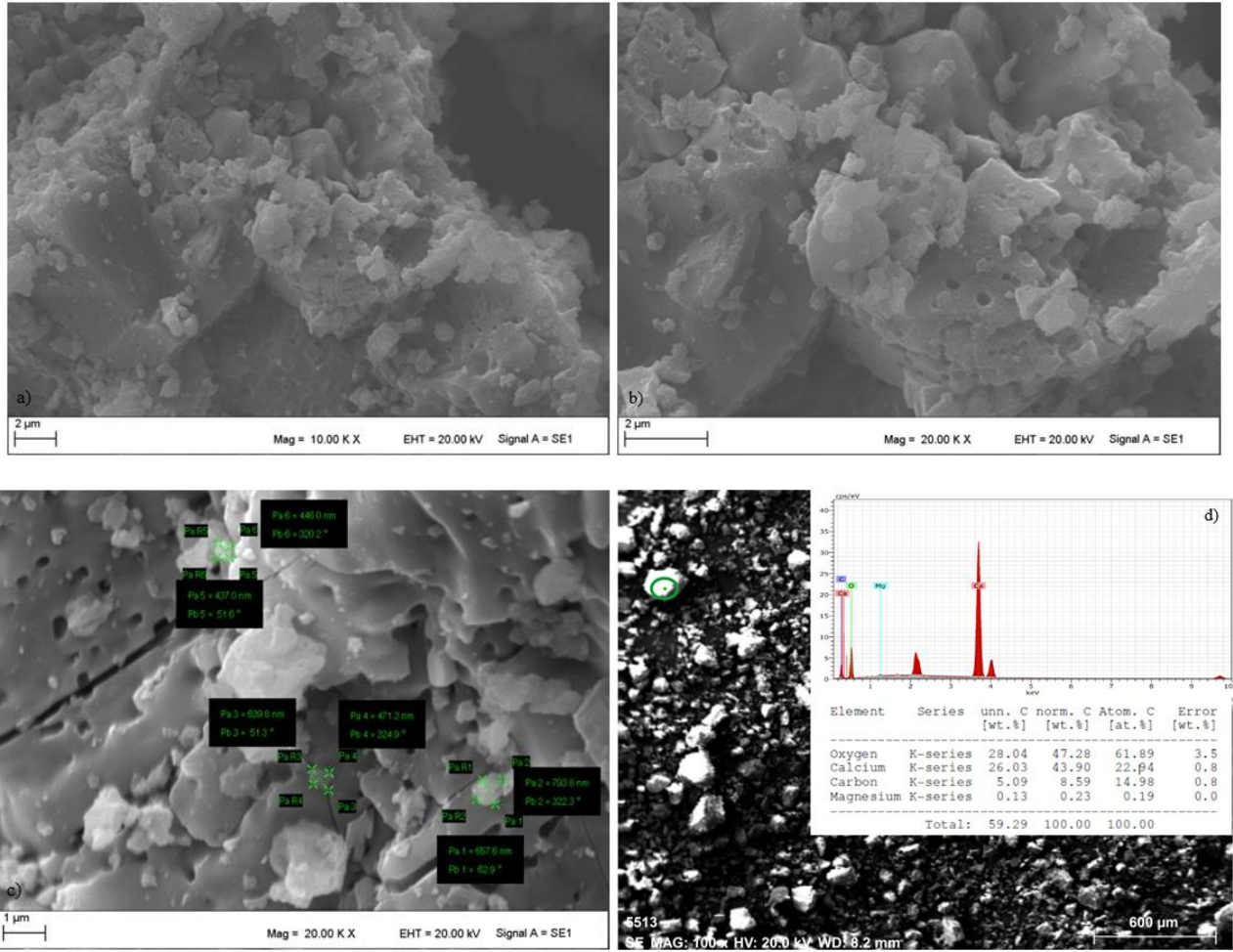
A:  $\lambda$  dalga boyunda numunenin absorbans değeri (okunan absorbans), d: Küvet kalınlığı (mm), f: Spektral absorbans değerini  $\text{m}^{-1}$  biriminde elde etmek için faktör ( $f=1000$ ), RES ( $\lambda$ ):  $\lambda$  dalga boyundaki RES değeri ( $\text{m}^{-1}$ )

## BULGULAR ve TARTIŞMA

### YKHAp Partiküllerinin Karakterizasyonu

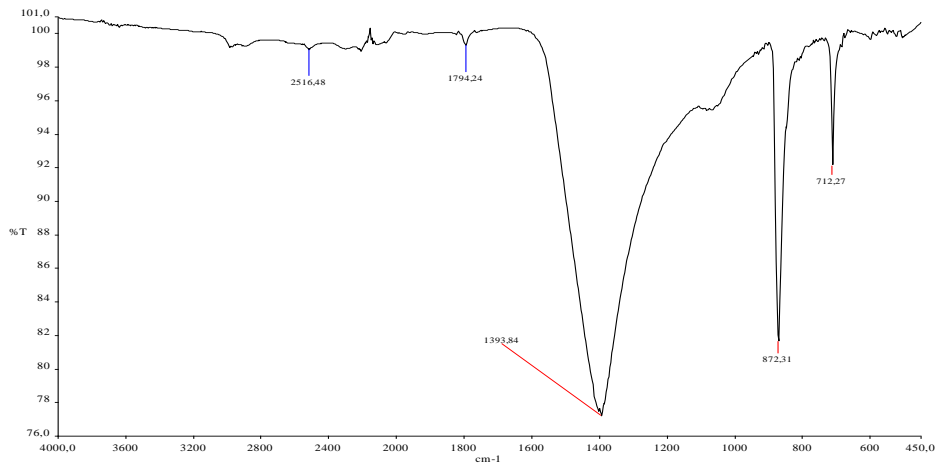
SEM fotoğrafları, yüzeyin fiziksel morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Şekil 1 (a-c)'de YKHAp'ın 20,000 ve 10,000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerine göre YKHAp'ın yapısında bulunan gözeneklerin ve tübülerin bloke olduğu ve düzensiz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. YKHAp'nin ortalama boyutunun yaklaşık 600 nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 1d'de YKHAp'ın EDX görüntüsü verilmektedir.

EDX sonuçlarına göre YAKHAp'ın yapısında % 61,89 oranında oksijen, % 22,94 oranında kalsiyum, % 14,98 oranında karbon ve % 0,19 oranında magnezyum atomları bulunmaktadır.



Şekil 1. YKHAp'ın SEM ve EDX Görüntüleri

Şekil 2'de YKHAp'ın FT-IR değerleri verilmektedir. 2516,48  $\text{cm}^{-1}$ 'de oluşan pik C-H bağlarına ve 1794,24  $\text{cm}^{-1}$  oluşan gerilme piki  $\text{CO}_3^{2-}$  bağlarına karşılık gelmektedir. 1393  $\text{cm}^{-1}$  ve 872,31  $\text{cm}^{-1}$ 'deki keskin pikler CaO ve  $\text{CaCO}_3$  varlığını doğrulayan C-O bağlarına denk gelmektedir. Bu pikler yumurta kabuğunun doğal yapısında bulunan karbonat minarelinin mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır. 712,27  $\text{cm}^{-1}$ 'de oluşan pik YKHAp'ın üretiminde kullanılan ve HAp'ın yapısında bulunan  $\text{PO}_4^{3-}$  den kaynaklı P-O bağlarına denk gelmektedir.



Şekil 2. YKHAp FT-IR spektrumu

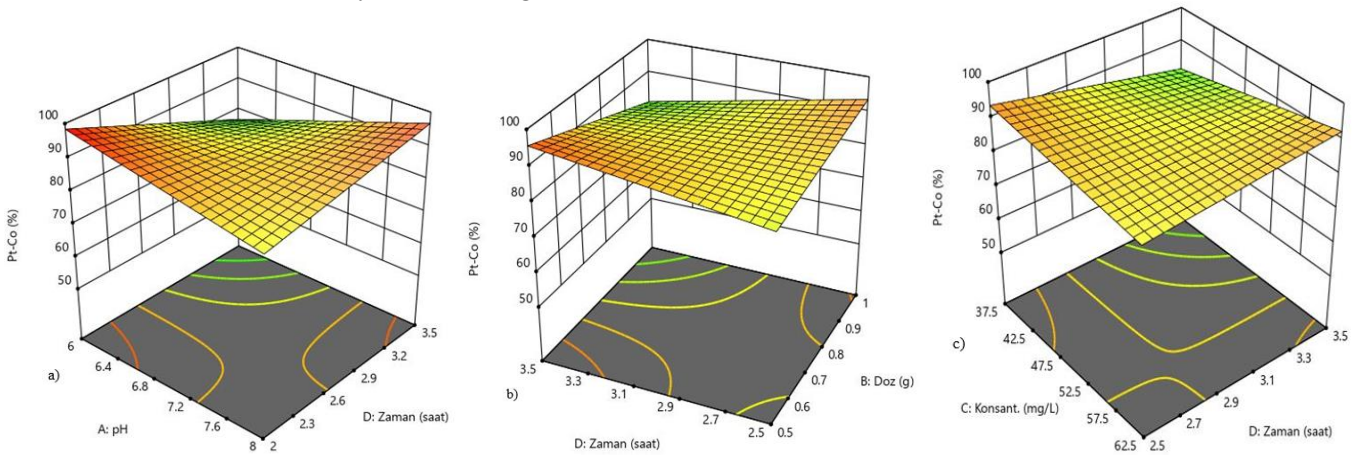


## Adsorpsiyon Deney Sonuçları

### Malahit Yeşili Gideriminde pH, Doz ve MY Derişim Etkisi (Pt-Co)

Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, çözeltinin pH'ı ile yakından ilişkilidir (Yang vd., 2018). TYY deneylerinden elde edilen YKHAp partiküllerinin Malahit Yeşili giderim verimi üzerine pH etkisini gösteren üç boyutlu (3D) grafik Şekil 3(a-c)'de verilmiştir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi pH arttıkça zamanla giderim verimi azalmaktadır. En iyi giderim verimi 2 saat (120 dk) temas süresi sonunda pH 6,0'da elde edilmiştir. pH 6,0'da MY protonlu formunda (MY<sup>+</sup>) bulunur ve adsorban yüzeyi negatif yüklere sahiptir (Pourjavadi, Doulabi ve Doroudian, 2014) böylece YKHAp'ın yapısında bulunan PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> grubu ile pozitif yüklü boya arasındaki elektrostatik etkileşimi oluştuğu düşünülebilir. pH>7,0'de MY, -OH polar grupları içeren karbinol baz formundadır (Zhang, Yin, Lan ve Zhang, 2016) ve hidroksil iyonları YKHAp yüzeyinde boya molekülleri ile rekabet eder (Lee, Kim ve Shin, 2013). Bundan dolayı pH arttıkça giderim veriminde azalma görülmektedir. Önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Wan-Ngah, Ariff, Hashim ve Hanafiah, 2010; Sha, Chowdhury, Gupta ve Kumar, 2010; Jalil, Triwahyono, Yaakob, Azmi, Sapawe, Kamarudin ve Hameed, 2012; Wei, Liu, Zhao, Chen, Wang, Ma ve Liu, 2014; Zhang, Wei, Zhang ve Cui, 2017; Lee vd., 2013).

Şekil 3b'de YKHAp partikül dozu arttıkça zamanla giderim verimi azalmıştır, bu durum MY konsantrasyonunun zamanla azaldığı ve ortamda adsorbe edecek MY konsantrasyonunun bulunmaması ile açıklanabilir. Şekil 3c'de 37,5 mg/L MY başlangıç konsantrasyonunda ilk 2,5 saatlik temas süresi sonucunda giderim veriminin maksimum seviyede olduğu ancak zamanla düştüğü; 62,5 mg/L başlangıç MY konsantrasyonunda ilk 3 saat boyunca giderim veriminin zamanla arttığı ancak süre arttıkça giderim veriminin sabitlendiği gözlenmiştir. Şekil 3c'de 3,5 saat temas süresi sonunda MY konsantrasyonu arttıkça giderim verimi artmıştır.

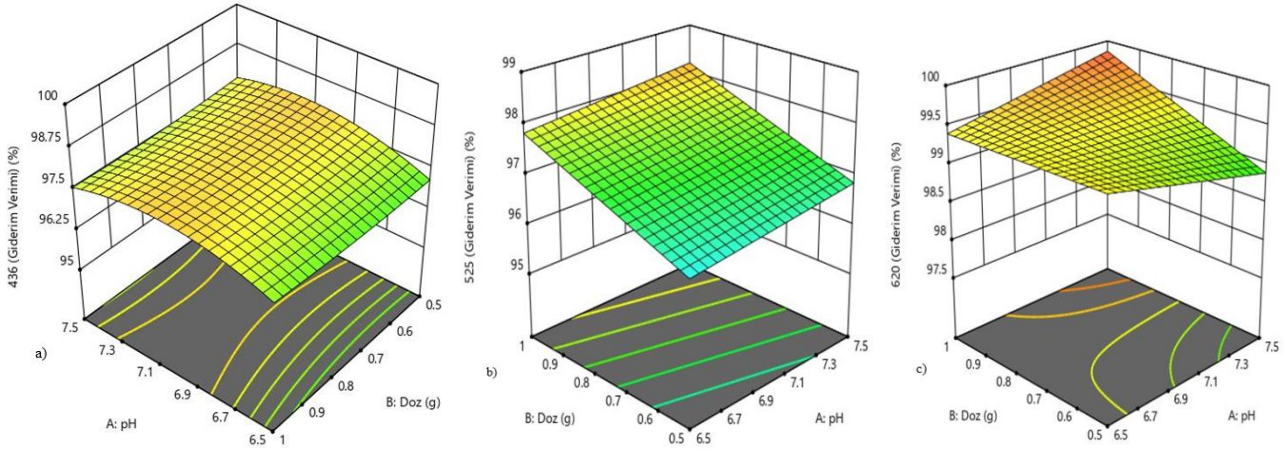


Şekil 3. Malahit Yeşili Gideriminde pH, Doz ve MY Derişim Etkisi

### Malahit Yeşili Gideriminde Doz-pH Etkisi (RES)

TYY deneylerinden elde edilen YKHAp partiküllerinin Malahit Yeşili giderim verimi üzerine pH'a bağlı doz etkisini gösteren üç boyutlu (3D) grafik Şekil 4(a-c)'de verilmiştir. Şekil 4a'da (436 nm) genel anlamda pH 7,0'ye kadar bütün dozlarda giderim veriminin arttığı, pH 7,5'den sonra ise giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Maksimum giderim verimi pH 7,0'de 0,7 g YKHAp dozunda elde edilmiştir. Şekil 4b'de (525 nm) doz ve pH değerleri arttıkça giderim verimlerini de artmış ve maksimum giderim verimi pH 7,5'da 1 g YKHAp dozunda elde edilmiştir. Şekil 4c'de (620 nm) aynı şekilde doz ve pH arttıkça giderim verimi de artmıştır ve en yüksek giderim verimi pH 7,5'da 1 g YKHAp dozunda elde edilmiştir.

RES biriminin 3 farklı dalga boyu (436, 525, 630 nm) için gerçekleştirilen renk analizlerinin, alıcı ortam standartları ve çalışma sonucu değerleri Tablo 2'de verilmektedir. Tablo 2'ye bakıldığında YKHAp partiküllerinin Malahit Yeşili gideriminde üç dalga boyunda da Avrupa Normu RES standartlarının sınır değerinin altında olduğu görülmektedir.



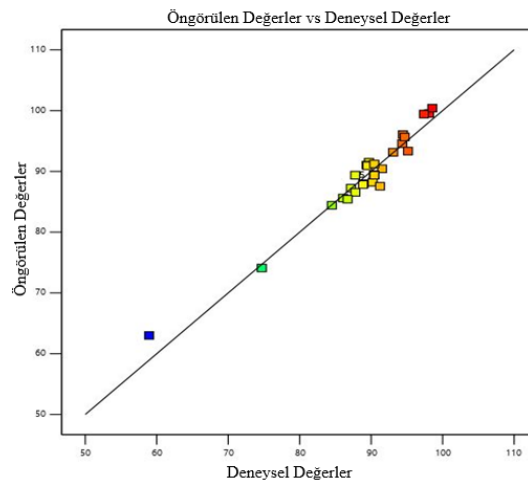
Şekil 4. Malahit Yeşili Gideriminde Doz-pH Etkisi

Tablo 2. RES Avrupa Normu ENISO 7887 Renk Parametresi Alıcı Ortam Standartları ve Çalışma Sonuçları

RENK	Avrupa Normu RES (m <sup>-1</sup> )	Çalışma Sonucu Spektrofotometre RES Ölçüm Değeri (m <sup>-1</sup> )
436 nm (Sarı)	7	0,35
525 nm (Kırmızı)	5	0,19
620 nm (Mavi)	3	1,95

### ANOVA Varyans Analizi

Şekil 5’de, Malahit yeşili giderim kapasitesi için deneysel değerlere karşı öngörülen değerler gösterilmektedir. Elde edilen deneysel değerler tahmin edilen değerlere oldukça yakındır ( $R^2=93,57$ ) ve bu durum, değişken parametreler (pH, doz, derişim) ile Malahit Yeşili adsorpsiyonu arasındaki korelasyonun başarılı olduğunu göstermiştir.



Şekil 5. Öngörülen ve Deneysel Malahit Yeşili Giderim Kapasitelri

Verimliliği (%) temsil eden model denklemi, denklemin altındaki kodlanmış birimler için pH (A), YKHAp adsorban dozu (B), pH-MY Derişimi (AC), pH-temas süresi (AD), YKHAp adsorban dozu-MY Derişimi (BC), YKHAp adsorban dozu-temas süresi (BD) ve MY derişimi-temas süresi (CD) fonksiyonları olarak ifade edilmiştir:

$$\text{Verim}(\%) = 167,13683 - 5,06097A - 43,11909B - 0,677628AC + 10,11098AD + 0,908683BC - 41,91697BD + 0,628268CD$$

Tablo 3’de ANOVA varyans analiz tablosu verilmektedir. Tablo 3 değerleri incelendiğinde; 37,95 F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu büyüklükteki F değerinin karşılığı yalnızca % 0,01’dir. 0,001’den küçük P-değerleri, model terimlerinin önemli olduğunu gösterir. Bu durumda YKHAp partikülleri ile MY gideriminde pH, YKHAp dozu, pH-YKHAp dozu, pH-MY derişimi, pH-Temas Süresi, YKHAp dozu-MY Derişimi, YKHAp dozu-Temas Süresi, MY Derişimi-Temas Süresi önemli model terimleridir. 0,1000’den büyük değerler ise model terimlerinin önemli olmadığını gösterir. MY derişiminin bu çalışma için önemli bir model terimi olmadığı söylenebilir.

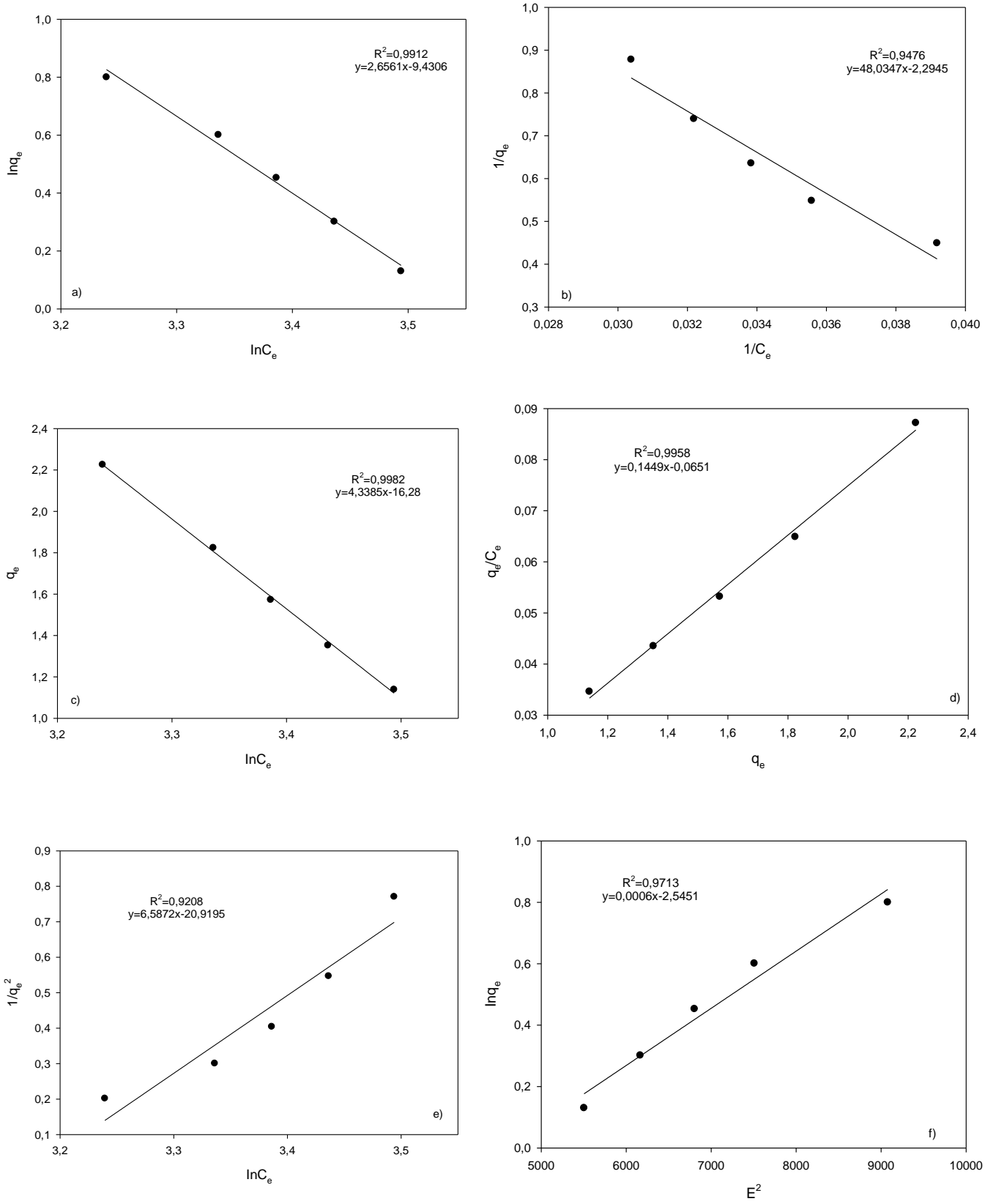
**Tablo 3.** ANOVA varyans analiz tablosu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-value	p-value
<b>Model</b>	1485,74	10	148,57	37,95	< 0.0001
<b>A-pH</b>	85,20	1	85,20	21,76	< 0.0002
<b>B-YKHAp Doz</b>	93,86	1	93,86	23,98	< 0.0001
<b>C-MY Derişimi</b>	14,33	1	14,33	3,66	<0,0709
<b>D-Temas Süresi</b>	20,06	1	20,06	5,13	< 0,355
<b>AB</b>	68,09	1	68,09	17,39	<0,0005
<b>AC</b>	286,99	1	286,99	73,31	<0,0001
<b>AD</b>	102,23	1	102,23	26,11	<0,0001
<b>BC</b>	129,02	1	129,02	32,96	<0,0001
<b>BD</b>	439,26	1	439,26	112,21	<0,0001
<b>CD</b>	246,70	1	246,70	63,02	<0,0001

### *Adsorpsiyon İzotermi*

Malahit Yeşilin YKHAp partikülleri ile adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Scatchard, Harkins-Jura ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine göre incelenmiştir. Grafikler TYY modeli sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda çizilmiştir (Şekil 6a-f) ve izoterm sabitleri Tablo 4’de verilmiştir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu korelasyon katsayısı R<sup>2</sup>’nin 0,95’den büyük olduğu izoterm çeşidi, o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Çizelgeden korelasyon değerlerine bakıldığında, Malahit Yeşili giderimi için YKHAp partiküllerinin adsorpsiyon izotermi Freundlich (R<sup>2</sup>=0,9912), Temkin (R<sup>2</sup>=0,9982), Scatchard (R<sup>2</sup>=0,9958) ve D-R (R<sup>2</sup>=0,9713) izotermi ile uyduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.a) Freundlich İzoterm Modeli, b) Langmuir İzoterm Modeli, c) Tempkin İzoterm Modeli, d) Scarthard İzoterm Modeli, e) Harkins-Jura İzoterm Modeli f) D-R İzoterm Modeli



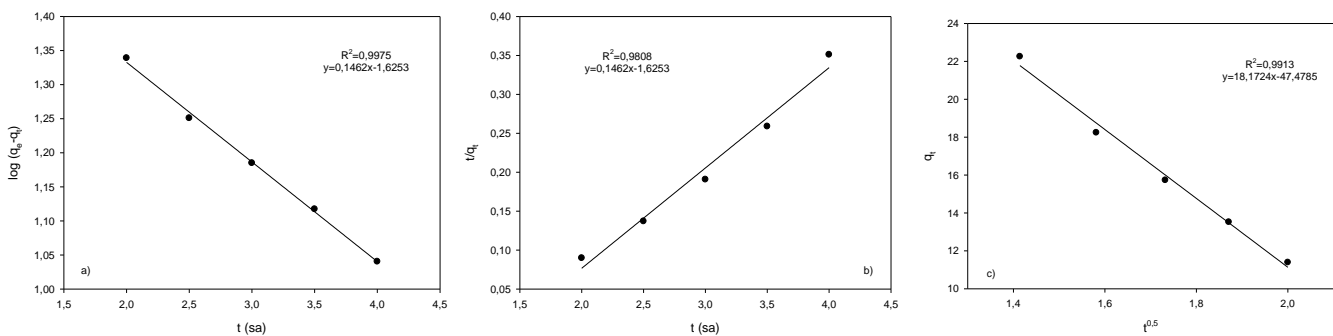
**Tablo 4.** İzoterm Modelleri ve sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli		Freundlich İzoterm Modeli	
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m C_e} + \frac{1}{q_m}$		$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	
Q	0,43	K <sub>f</sub>	4,94
B/R <sub>L</sub>	0,33/0,05	n	0,38
R <sup>2</sup>	0,9476	R <sup>2</sup>	0,9912
Tempkin İzoterm Modeli		Scarthcard İzoterm Modeli	
$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$		$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	
B <sub>1</sub>	4,33	K <sub>s</sub>	0,14
K <sub>T</sub>	0,05	Q <sub>s</sub>	1,93
R <sup>2</sup>	0,9982	R <sup>2</sup>	0,9958
Harkin-Jura İzoterm Modeli		D-R İzoterm Modeli	
$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} * \log C_e$		$\ln q_e = \ln Q_s - B * E^2$	
A	0,16	B	0,0006
B	3,62	Q <sub>s</sub>	9,27
R <sup>2</sup>	0,9208	R <sup>2</sup>	0,9713

q<sub>e</sub>: adsorbent miktarı, b: Langmuir izoterm sabiti, C<sub>e</sub>: denge derişimi q<sub>m</sub>: adsorpsiyon kapasitesi, K<sub>f</sub> and n: Freundlich izoterm sabiti, T: Sıcaklık, b<sub>T</sub> and A<sub>T</sub>: Tempkin izoterm sabiti, A and B: Harkins-Jura izoterm sabiti, Q<sub>s</sub>: maks. adsorpsiyon kapasitesi, B: D-R izoterm sabiti, K<sub>s</sub>: Bağlanma sabiti.

### Adsorpsiyon Kinetikleri

Malahit Yeşili ile YKHAp partikül adsorpsiyon kinetikleri Pseudo birinci derece kinetik, Pseudo ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon modellerine göre incelenmiştir. Elde edilen kinetik sabitleri Tablo 5’ de gösterilmiştir. YKHAp partiküllerinin kinetik modelleri Şekil 7 (a-c)’da verilmiştir.



**Şekil 7.** a) Pseudo Birinci Derece Kinetik b) Pseudo İkinci Derece Kinetik ve c) Partikül-içi Difüzyon Kinetik Modelleri

Tablo 5’de gösterildiği gibi 1. Derece kinetik modelinin kolerasyon katsayısı 0,9975, 2. Derece kinetik modelinin kolerasyon katsayısı 0,9808 ve partikül içi difüzyon modelinin kolerasyon katsayısı 0,9913 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre adsorpsiyonunun birinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellere uygun olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 5.** Kinetik Modelleri ve sabitleri

I. Derece Kinetik Modeli			II. Derece Kinetik Modeli			Partikül-içi Difüzyon Kinetik Modeli		
$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$k_p$	C	$R^2$
(l/min)	(mg/g)		(l/min)	(mg/g)		(g.dk <sup>0.5</sup> )	(mg/g)	
0,35	2,80	0,9975	6,7	2,63	0,9808	18,17	15,7	0,9913
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} * t$			$\frac{1}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 * q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} * t$			$q_e = k_p t^{0.5} + C$		
$q_e$ : Dengedeki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), $q_t$ : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g), t: Zaman (dakika), $k_1$ : Langergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika <sup>-1</sup> ), $k_2$ : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika), C: Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti, $k_p$ : partikül-içi hız sabiti.								

## SONUÇ

Bu çalışmada, yumurta kabuklarından hidroksiapatit (YKHAp) partiküllerinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve Malahit Yeşili adsorpsiyonundaki etkileri araştırılmıştır. YKHAp'ların, yüzey morfolojisi (SEM-EDX) ve elementel (FTIR) analizi sonucunda gözenekli, tübülerin kısmi bir şekilde bloke ve heterojen bir yapıda olduğu gözlenmiş ve aynı zamanda YKHAp partiküllerinin tane boyutlarının yaklaşık 600 nm olduğu belirlenmiştir. Malahit Yeşili gideriminde, pH, YKHAp partiküllerinin dozu ve başlangıç MY derişimi gibi parametrelerin etkisi, TYY modeli ile tasarlanan deneyler ile araştırılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için izoterm ve kinetik grafikleri çizilmiştir. İzoterm sonuçlarına göre, MY adsorpsiyonunun adsorbent maddesi olarak YK kullanıldığında Freundlich, Tempkin ve Scatchard izoterm modeline ve reaksiyon kinetiğinin partikül içi difüzyon kinetik modeline uygun olduğu bulunmuştur. Tüm veriler özetlenirse, YKHAp partiküllerinin sulardan Malahit Yeşili'ni adsorpsiyon prosesi ile gideriminde, pH 6,0, 15 g/L YKHAp dozu ve 50 mg/L Malahit Yeşili konsantrasyonunda % 93 verime ulaştığı tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A., & Soliman, M. F. (2018). Superior removal of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 358-368.
- Apalangya, V., Rangari, V., Jeelani, S., Dankyi, E., Yaya, A., & Darko, S. (2018). Rapid microwave synthesis of needle-liked hydroxyapatite nanoparticles via template directing ball-milled spindle-shaped eggshell particles. *Ceramics International*, 44(6), 7165-7171.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 97-110.
- Dawood, S., & Sen, T. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(104), 1-11.
- Ecer, Ü. and Sahan, T. (2018). A response surface approach for optimization of Pb(II) biosorption conditions from aqueous environment with Polyporus squamosus fungi as a new biosorbent and kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 102, 229-240.
- El-Subruiti, G. M., Eltaweil, A. S., & Sallam, S. A. (2019). Synthesis of Active MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites (Metal= Ni or Co) for Reduction of Nitro-Containing Pollutants and Methyl Orange Degradation. *Nano*, 14(10), 1950125.

- Erdem, U., Dogan, M., Metin, A. U., Baglar, S., Turkoz, M. B., Turk, M., & Nezir, S. (2020). Hydroxyapatite-based nanoparticles as a coating material for the dentine surface: An antibacterial and toxicological effect. *Ceramics International*, 46(1), 270-280.
- Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., & Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48-76.
- Gardezi, S. A., & Joseph, B. (2015). Performance Characteristics of Eggshell Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch Catalysts: A Modeling Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(33), 8080-8092.
- Geng, J., Wu, H., Al-Enizi, A. M., Elzatahry, A. A., & Zheng, G. (2015). Freestanding eggshell membrane-based electrodes for high-performance supercapacitors and oxygen evolution reaction. *Nanoscale*, 7(34), 14378-14384.
- Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., & Menezes, R. R. (2019). A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica*, 65(374), 282-302.
- Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J. M., & Lamonier, J. F. (2020). Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *Journal of hazardous materials*, 383, 121139.
- Jalil, A. A., Triwahyono, S., Yaakob, M. R., Azmi, Z. Z. A., Sapawe, N., Kamarudin, N. H. N., ... & Hameed, B. H. (2012). Utilization of bivalve shell-treated Zea mays L.(maize) husk leaf as a low-cost biosorbent for enhanced adsorption of malachite green. *Bioresource Technology*, 120, 218-224.
- Lee, Y. C., Kim, J. Y., & Shin, H. J. (2013). Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by adsorption, precipitation, and alkaline fading using talc. *Separation Science and Technology*, 48(7), 1093-1101.
- Luo, J.Y., Feng, L.Y., Zhang, W., Li, H. Chen, X., Wang, D.B., Chen, Y.G. (2014). Improved production of short-chain fatty acids from waste activated sludge driven by carbohydrate addition in continuous-flow reactors: Influence of SRT and temperature, *Appl. Energy*, 113, 51-58.
- Luo, J., Wu, L., Zhang, Q., Fang, F., Feng, Q., Xue, Z., ... & Cao, J. (2018). How do biocides that occur in waste activated sludge affect the resource recovery for short-chain fatty acids production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 1648-1657.
- Mehariya, S., Patel, A. K., Obulisamy, P. K., Punniyakotti, E., & Wong, J. W. (2018). Co-digestion of food waste and sewage sludge for methane production: Current status and perspective. *Bioresource technology*, 265, 519-531.
- Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A., & Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Malachite green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38(4), 394-400.
- Pandi, K., & Viswanathan, N. (2014). Synthesis of alginate bioencapsulated nano-hydroxyapatite composite for selective fluoride sorption. *Carbohydrate polymers*, 112, 662-667.
- Pandi, K., & Viswanathan, N. (2015). Enhanced defluoridation and facile separation of magnetic nano-hydroxyapatite/alginate composite. *International journal of biological macromolecules*, 80, 341-349.
- Pourjavadi, A., Doulabi, M., & Doroudian, M. (2014). Adsorption characteristics of malachite green dye onto novel kappa-carrageenan-g-polyacrylic acid/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> hydrogel nanocomposite. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11(4), 1057-1065.
- Rao, K. V. K. (1995). Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter. *Toxicology letters*, 81(2-3), 107-113.
- Sha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., & Kumar, I. (2010). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 874-882.
- Shaban, M., Abukhadra, M. R., Rabia, M., Elkader, Y. A., & El-Halim, M. R. A. (2018). Investigation the adsorption properties of graphene oxide and polyaniline nano/micro structures for efficient removal of toxic Cr

(VI) contaminants from aqueous solutions; kinetic and equilibrium studies. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 29(1), 141-154.

Sallam, S. A., El-Subruiti, G. M., & Eltaweil, A. S. (2018). Facile Synthesis of Ag- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Superior Nanocomposite for Catalytic Reduction of Nitroaromatic Compounds and Catalytic Degradation of Methyl Orange. *Catalysis Letters*, 148(12), 3701-3714.

Sanosh, K. P., Chu, M. C., Balakrishnan, A., Kim, T. N., & Cho, S. J. (2009). Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders. *Materials Letters*, 63(24-25), 2100-2102.

Srivastava, S., Sinha, R., & Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 66(3), 319-329.

Taheri, M., Moghaddam, M.R.A. and Arami, M. (2012). Optimization of acid black 172 decolorization by electrocoagulation using response surface methodology. *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* pp. 923-31.

Waheed, M., Butt, M. S., Shehzad, A., Adzahan, N. M., Shabbir, M. A., Suleria, H. A. R., & Aadil, R. M. (2019). Eggshell calcium: A cheap alternative to expensive supplements. *Trends in Food Science & Technology*, 91, 219-230.

Wang, Y. Y., Liu, Y. X., Lu, H. H., Yang, R. Q., & Yang, S. M. (2018). Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II), and Zn (II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, 261, 53-61.

Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A., & Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Malachite green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38(4), 394-400.

Wei, A., Liu, B., Zhao, H., Chen, Y., Wang, W., Ma, Y., ... & Liu, S. (2014). Synthesis and formation mechanism of flowerlike architectures assembled from ultrathin NiO nanoflakes and their adsorption to malachite green and acid red in water. *Chemical Engineering Journal*, 239, 141-148.

Yang, F., Zhang, S., Sun, Y., Cheng, K., Li, J., & Tsang, D. C. (2018). Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal. *Bioresource technology*, 265, 490-497.

Zhang, F., Yin, X., Lan, J., & Zhang, W. (2016). Application of Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a novel magnetic adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. *Journal of materials science*, 51(7), 3525-3535.

Zhang, F., Wei, Z., Zhang, W., & Cui, H. (2017). Effective adsorption of malachite green using magnetic barium phosphate composite from aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 182, 116-122.