

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATKI MADDELERİNİN HİDROKSİAPATİTİN
GÖZENEK YAPISINA ETKİLERİ**

BÜŞRA BODUR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ÖZLEM DOĞAN**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKI MADDELERİNİN HİDROKSİAPATİTİN
GÖZENEK YAPISINA ETKİLERİ**

Büşra BODUR tarafından hazırlanan tez çalışması 01.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatma KARACA ALBAYRAK
Marmara Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2011-07-01-YULAP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Biyomalzeme bilimi günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bir bilim dalıdır ve biyolojik ortamla etkileşimde uyum sağlayabilen yeni malzemelerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmaları devam etmektedir. Biyouyumluluğu ve biyoaktifliği ile dikkat çeken Hidroksiapatit, kemik yapısına benzerliğinden yararlanılabilecek prosesler için öne çıkan malzemelerden biridir.

Bu çalışmada, Hidroksiapatit kristallerinin oluşumu incelenmiş ve çeşitli polimerik kâğıt maddelerinin yapıya etkileri araştırılmıştır.

Çalışmalarım süresince her konuda öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen ve yönlendiren tez danışmanım Sayın Yrd. Doc. Dr. Özlem DOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e teşekkür ederim.

Deney analizlerimin yapılmasında katkısı olan Arş. Gör. Semra KIRBOĞA ve Arş. Gör. Dr. M. Bora AKIN'a teşekkür ederim. Tez çalışmam esnasında bana destek ve moral veren, yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşım H. Merve SONER'e teşekkür eder sevgilerimi sunarım.

Ayrıca her zaman yanımda olan, her konuda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Haziran, 2012

Büşra BODUR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2.....	5
HİDROKSİAPATİT	5
2.1 Hidroksiapatit Yapısı ve Özellikleri	6
2.1.1 Mekanik Özellikleri	7
2.1.2 Çözünürlük ve Yüzey Özellikleri.....	9
2.1.3 Hidroksiapatit Faz Dönüşümleri	10
2.1.4 Hidroksiapatit'in Biyolojik Özellikleri.....	11
2.2 Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri	12
2.2.1 Katı Hal Reaksiyonu	13
2.2.2 Yaş Çöktürme Yöntemi	13
2.2.3 Sol-Jel Yöntemi	15
2.2.4 Hirotermal Yöntem	16
2.3 Katkı Maddelerinin Hidroksiapatit Yapısına Etkileri.....	17

BÖLÜM 3.....	19
ADSORPSİYON	19
3.1 Adsorpsiyon Türleri	19
3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	20
3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon	21
3.1.3 Değişim Adsorpsiyonu	22
3.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	22
3.2.1 Adsorpsiyon İşlemine pH Etkisi	22
3.2.2 Adsorpsiyon İşlemine Sıcaklık Etkisi	23
3.2.3 Adsorpsiyon İşlemine Adsorban Özelliklerinin Etkisi.....	23
3.2.4 Adsorpsiyon İşlemine Adsorbat Özelliklerinin Etkisi	23
3.3 Adsorpsiyon İzotermi	24
3.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	24
3.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	27
3.3.3 Diğer İzotermi	28
3.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....	29
3.4.1 Geliştirilmiş Freundlich (The Modified Freundlich) Hız Modeli	30
3.4.2 Yalancı Birinci Derece (The Pseudo-First Order) Hız Modeli.....	31
3.4.3 Yalancı İkinci Derece (The Pseudo-Second Order) Hız Modeli.....	32
3.5 Bakır Metalinin Özellikleri	33
3.6 Bakırın Sudan Uzaklaştırılmasıyla İlgili Yapılan Çalışmalar ve Adsorban Olarak Hidroksiapatit Kullanımı	34
BÖLÜM 4.....	38
HİDROKSİAPATİT SENTEZ VE Cu(II) ADSORPSİYON DENEYLERİ	38
4.1 Materyal ve Yöntem.....	38
4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
4.3 Kullanılan Cihazlar	39
4.4 Deneysel Yöntem	39
4.4.1 Hidroksiapatit Kristalizasyon Deneyleri	39
4.4.2 Karakterizasyon İşlemleri.....	42
4.4.2.1 X-Işını Kırınım Analizi (XRD).....	42
4.4.2.2 Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA).....	42
4.4.2.3 FT-IR Spektrumu	42
4.4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM)	42
4.4.2.5 Yüzey Alanı Ölçümü (BET)	43
4.4.3 Adsorpsiyon Deneyleri.....	43
BÖLÜM 5.....	46
SONUÇLAR	46
5.1 Sentezlenen Hidroksiapatit Kristallerinin Karakterizasyonu	46
5.1.1 X-Işını (XRD) Sonuçları.....	46
5.1.2 TG/DTA Analizi Sonuçları	49
5.1.3 FT-IR Sonuçları.....	50

5.1.4	SEM Sonuçları.....	56
5.1.5	BET Sonuçları.....	57
5.2	Hidroksiapatit Üzerine Cu(II) Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları	63
5.2.1	Farklı Adsorbanların Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	63
5.2.2	Adsorban Miktarının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	77
5.2.3	Adsorbandaki Katkı Maddesinin Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	79
5.2.4	Adsorbanın Üretim Sıcaklığının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	80
5.2.5	Farklı Ortamlarda Üretilen Adsorbanların Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	80
5.2.6	Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Üretilen Adsorbanların Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	81
5.2.7	Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin İncelenmesi ve Hesaplanan Kinetik Parametreler	82
BÖLÜM 6.....		84
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		84
KAYNAKLAR.....		86
ÖZGEÇMİŞ.....		92

SİMGE LİSTESİ

T	Sıcaklık
P	Basınç
a_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)(Langmuir İzotermini)
C_0	Başlangıçtaki madde konsantrasyonu
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
K	Adsorpsiyon için geliştirilmiş Freundlich hız sabiti (L/g.dk)
k_1	Adsorpsiyon için yalancı-birinci derece reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Adsorpsiyon için yalancı-ikinci derece reaksiyon hız sabiti (g/mg.dk)
K_F	Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)(Freundlich İzotermini)
K_L	Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı sabit (L/g)(Langmuir İzotermini)
M	İlave edilen adsorban miktarı (g/L)
m	Kuo-Lotse sabiti (birimsiz)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
q_e	Denge halinde birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q_{max}	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
q	Herhangi bir t zamanında adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
t	Temas süresi (dk)
R^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Dağılma sabiti (birimsiz)

KISALTMA LİSTESİ

HAP	Hidroksiapatit
TTCP	Tetrakalsiyum Fosfat
TCP	Trikalsiyum Fosfat
β -TCP	β -Trikalsiyum Fosfat
SBF	Sentetik Vücut Sıvısı
LS	Endüstriyel Polimer (Stiren-Akrilik Kopolimeri)
PAA	Poliakrilik Asit
PMAA	Polimetakrilik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Difraktometresi
FT-IR	Titreşim Spektroskopisi (Fourier Transform-Infrared Spektrometresi)
BET	Spesifik Yüzey Alanı Ölçümü
TG	Termo Gravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Hidroksiapatitin c eksenine doğrultusunda ideal kristalize yapısı.....	6
Şekil 2. 2 25°C’de Ca(OH) ₂ -H ₃ PO ₄ -H ₂ O sistemi için çözünürlük faz diyagramı.....	10
Şekil 3. 1 Langmuir izotermi	26
Şekil 3. 2 Freundlich izotermi	28
Şekil 3. 3 İlaç-siklodektrin inklüzyonunun şematik gösterimi	29
Şekil 3. 4 Yalancı-birinci derece kinetik modeli (doğrusallaştırılmış).....	32
Şekil 3. 5 Yalancı-ikinci derece kinetik modeli (doğrusallaştırılmış)	33
Şekil 4. 1 Hidroksiapatit sentezinde kullanılan deney düzeneği	40
Şekil 5. 1 H1 numunesinin toz X-ışını difraktometre diyagramı	48
Şekil 5. 2 H3 numunesinin toz X-ışını difraktometre diyagramı	48
Şekil 5. 3 Sentezlenen HAP kristalleri için yapılan TG-DTA analizi diyagramı a) Katkısız b) LS katkılı.....	49
Şekil 5. 4 H1 kristallerinin FT-IR spektrumları	50
Şekil 5. 5 Stiren-Akrilik Kopolimeri (LS) için FT-IR spektru	51
Şekil 5. 6 Poliakrilik Asit (PAA) için FT-IR Spektrumu	51
Şekil 5. 7 H1, H8 ve H12 numunelerinin FT-IR spektrumları	52
Şekil 5. 8 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş H9 numunesinin FT-IR spektrumları	53
Şekil 5. 9 650°C sıcaklıkta sinterlenmiş H1, H6, H8, H9 numunelerinin FT-IR spektrumları.....	53
Şekil 5. 10 H1, H4 ve H5 numunelerinin FT-IR spektrumları	54
Şekil 5. 11 H1, H10, H11 ve H12 kristallerinin FT-IR spektrumları	55
Şekil 5. 12 H1, H2, H3 ve H13 kristallerinin FT-IR spektrumları	55
Şekil 5. 13 HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a) H1 numunesi, b), c) 650°C sıcaklıkta sinterli H1.....	56
Şekil 5. 14 H9 numunesinin SEM fotoğrafları a) 650°C sıcaklıkta sinterlenen H9 b) 650°C sıcaklıkta sinterlenen H9	57
Şekil 5. 15 Katkısız HAP ile LS ve PAA katkılı HAP kristallerinin spesifik yüzey alanları karşılaştırmalı grafiği	61
Şekil 5. 16 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş H6 numunesinin spesifik yüzey alanı grafiği.....	62
Şekil 5. 17 H2, H3, H4, H5 ve H13 numunelerinin katkısız HAP olan H1 ile karşılaştırmalı spesifik yüzey alanı grafikleri	62
Şekil 5. 18 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H1)	64

Şekil 5. 19	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H1)	64
Şekil 5. 20	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H7)	65
Şekil 5. 21	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H7)	65
Şekil 5. 22	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H8)	66
Şekil 5. 23	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H8)	67
Şekil 5. 24	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H9)	68
Şekil 5. 25	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H9)	68
Şekil 5. 26	H9 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonundan sonra elde edilmiş FT-IR spektrumları.....	69
Şekil 5. 27	H9 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonundan sonra elde edilmiş toz X-ışını difraktometre diyagramı	69
Şekil 5. 28	H9 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonundan sonraki SEM görüntüsü	70
Şekil 5. 29	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H13)	71
Şekil 5. 30	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H13)	71
Şekil 5. 31	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H3)	72
Şekil 5. 32	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H3)	73
Şekil 5. 33	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H2)	74
Şekil 5. 34	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H2)	75
Şekil 5. 35	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H4)	75
Şekil 5. 36	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H4)	75
Şekil 5. 37	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H5)	76
Şekil 5. 38	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H5)	76
Şekil 5. 39	Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H1, Adsroban miktarı 0,2 g)	78
Şekil 5. 40	1 g adsorbanın adsropladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H1, Adsroban miktarı 0,2 g).....	78
Şekil 5. 41	H1 adsorbanının %adsorpsiyon grafikleri.....	79
Şekil 5. 42	LS polimeri katkılı HAP numunelerinin %adsorpsiyonları	79
Şekil 5. 43	Farklı üretim sıcaklıklarında senezlenen HAP numunelerinin %adsorpsiyonları	80
Şekil 5. 44	Farklı ortamlarda üretilen HAP numunelerinin %adsorpsiyonlar.....	81
Şekil 5. 45	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında üretilen HAP numunelerinin %adsorpsiyonu	81
Şekil 5. 46	Adsorpsiyon deneylerinin Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik model grafikleri.....	82

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri7
Çizelge 2. 2	Yoğun HAP ve insan diş minesinin mekanik özelliklerin karşılaştırılması9
Çizelge 2. 3	CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O üçlü sisteminde bilinen bileşikler12
Çizelge 2. 4	SBF ve CaPTris çözeltilerinin kimyasal miktarları15
Çizelge 3. 1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri22
Çizelge 3. 2	R _L (dağılma) değerleri ve izoterm tip27
Çizelge 3. 3	Bakırın bazı fiziksel özellikleri33
Çizelge 4. 1	Hidroksiapatit sentez deneyleri.....41
Çizelge 4. 2	Hidroksiapatit kristalleri üzerine Cu(II) adsorpsiyonu deneyleri.....45
Çizelge 5. 1	H1 numunesinin X-ışını difraktometre değerleri.....47
Çizelge 5. 2	HAP numunelerinin SEM fotoğraflarından hesaplanan boyutları.....57
Çizelge 5. 3	Farklı üretim sıcaklıklarında sentezlenmiş HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro hacim analiz sonuçları58
Çizelge 5. 4	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında sentezlenmiş HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro hacim analiz sonuçları59
Çizelge 5. 5	Farklı konsantrasyonlarda LS polimeri eklenerek sentezlenmiş HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET analiz sonuçları60
Çizelge 5. 6	Farklı konsantrasyonlarda PAA katkılı HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro hacim analiz sonuçları61
Çizelge 5. 7	1 g H1'in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi.....63
Çizelge 5. 8	1 g H7'nin adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi.....65
Çizelge 5. 9	1 g H8'in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi.....66
Çizelge 5. 10	1 g H9'un adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi67
Çizelge 5. 11	1 g H13'ün adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi70
Çizelge 5. 12	1 g H3'ün adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi72
Çizelge 5. 13	1 g H2'nin adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi.....73
Çizelge 5. 14	1 g H4'ün adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi74
Çizelge 5. 15	1 g H5'in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi.....76
Çizelge 5. 16	1 g H1'in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban miktarı 0,2 g)77
Çizelge 5. 17	Adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler83

KATKI MADDELERİNİN HİDROKSİAPATİTİN GÖZENEK YAPISINA ETKİSİ

Büşra BODUR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN

Hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP), yüksek biyouyumluluğu, yavaş bozunması, kimyasal yapısının kemik yapısına çok benzerlik göstermesi gibi özellikleriyle kalsiyum fosfat tuzları içerisinde öne çıkar. Bu özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, HAP'ın kurşun, çinko, bakır, kobalt, kadmiyum vb. gibi birçok ağır metali ve çok çeşitli ilaç etken maddeleri, boyarmaddeler, enzimler, proteinler gibi maddeleri adsorplaması üzerine yapılan çalışmalar iyi ve etkin bir adsorban malzeme olduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmada ilk olarak gözenekli yapıdaki HAP kristallerinin oluşumuna polimerik katkı maddelerinin etkisi incelenmiştir. HAP kristalleri yaş çöktürme yöntemi ile katkı maddesiz ve endüstriyel polimer (LS) ve poliakrilik asit (PAA) katkılarının farklı konsantrasyonlarda kullanılmasıyla sentezlenmiştir. HAP kristallerinin morfolojisine, spesifik yüzey alanına, boyut dağılımına katkı maddelerinin etkisi incelenmiştir. HAP kristalleri BET, SEM, FT-IR ve X-ışınları toz difraksiyon metotları ile karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde kristallerin çubuk şeklinde olduğu ve bu morfolojisinin katkı maddesi ilavesinde değişmediği sonucuna varılmıştır. LS polimerinin HAP kristallerinin spesifik yüzey alanında fazla bir değişikliğe neden olmadığı ancak PAA polimerinin artan konsantrasyonu ile birlikte spesifik yüzey alanını artırdığı görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen HAP kristallerinin sulu çözeltiden Cu(II) giderimine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen HAP kristallerinin adsorban olarak kullanıldığı deneylerde %99 oranında Cu(II) giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği deneysel veriler kullanılarak, Yalancı-birinci derece (Pseudo-first order) ve Yalancı-ikinci derece (Pseudo-second order) kinetik model denklemleri ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, yaş çöktürme, Cu(II), adsorpsiyon

EFFECT OF ADDITIVIES ON PORE STRUCTURE OF HYDROXYAPATITE

Büşra BODUR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Özlem DOĞAN

Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP) differs from other calcium phosphate salts in terms of its high biocompatibility, slow degradation, and similar chemical structure with the bone. HAP widely used in the biomedical applications due to above mentioned characteristics. In addition, the recent studies have shown that HAP is an effective adsorbent for heavy metals such as lead, zinc, copper, cobalt, cadmium, and pharmaceutical active ingredients, dyes, enzymes and proteins.

In this work, effects of polymeric additives on the synthesis of porous HAP crystals were investigated. The HAP crystals were synthesized by wet precipitation method by adding industrial polymer (LS) and polyacrylic acid (PAA) at different concentrations. The HAP crystals were characterized by SEM, BET, FT-IR and X-Ray powder diffraction methods. According to the SEM images, the samples are rod-shaped, and there is no apparent changes in morphology in the presence of polymer additives. Increasing the concentration of PAA increased the specific surface area of the HAP crystals while adding of industrial polymer just slightly increase.

In the second part of study, the produced HAP crystals were used for Cu(II) removal from aqueous solution. The HAP crystals removed 99% of Cu(II) from aqueous solution. The adsorption kinetics were examined by Pseudo-first order and Pseudo-second order by kinetic model equations.

Key words: Hydroxyapatite, wet precipitation, Cu(II), adsorption

1.1 Literatür Özeti

Hidroksiapatit yapısal ve kimyasal olarak az çözünen kalsiyum fosfat tuzları ailesine aittir. Mükemmel bir biyouyumluluğa sahiptir. Yüksek biyouyumluluğu, kemik iletkenliği nedenleriyle biyomedikal malzeme olarak geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Son yıllarda ise fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüksek yüzey etkileşim özellikleri ile ilaç taşıyıcı ve ilaç taşıyım sistemleri olarak kullanımına ilişkin birçok çalışma yapılmaktadır [1, 2].

Literatürde HAP hazırlanmasına yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu amaçla, başlıca yaş (kimyasal çöktürme, hidroliz, hidrotermal) ve kuru (katı hal sentezi) yöntemler kullanılmaktadır. Özellikle yaş yöntemler kullanıldığında, karıştırma hızı, sıcaklık, pH, olgunlaştırma süresi, reaktif derişimleri vb. parametreler ürünün özellikleri üzerinde belirleyici olmaktadır. Sentezleme tepkimeleri sırasında HAP yapısına kalsiyumla yer değiştirebilen Sr, Mg, Mn vb. katyonlar farklı oranlarda yerleştirilebileceği gibi karbonat, vanadat, borat ve manganat anyonlarının da fosfat anyonu ile yer değiştirmesine dayalı olarak farklı kompozisyonlarda apatitler sentezlenebilmektedir [3, 4, 5].

Saf HAP kullanımı HAP'ın kolay kırılmasından dolayı oldukça sınırlıdır. Doğal kemiğin nano boyutta iğne şeklinde HAP kristaller ve kollojen fiberlerden oluştuğu bilindiğinden HAP'ı polilaktik asit, kollojen, kitosan, polietilen gibi polimerlerle modifiye etme çalışmaları yoğun olarak sürmektedir. Bu polimerler arasında, biyopolimerler medikal uygulamalardaki mükemmel biyoygunluk ve biyoinertlik özelliklerinden dolayı çok

dikkat çekmektedirler. Dünya üzerinde en bol bulunan ikinci doğal biyopolimer olan kitosan (CTS) bir çeşit polisakkarittir ve kitinin deasetillenmesinden elde edilebileceği gibi kabuklulardan da ekstrakte edilebilmektedir [6].

HAP'ın kolay kırılması gibi mekanik özelliklerinin modifiye edilmesi için yapılan çalışmaların yanında yüzey özellikleri ve gözenek yapısı gibi diğer özelliklerinin modifiyesi üzerine de yapılan çalışmalar mevcuttur. Bir çalışmada HAP'ın termal kararlılık, elektriksel özellikler, gözeneklilik ve yüzey alanı gibi özelliklerine etanol-su ortamında üretimin etkileri incelenmiştir. Etanol-su ortamında hazırlanan HAP'ın geniş yüzey alanına sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışma sıcaklığının yükseltilmesi ile HAP kristallenme derecesinin arttığı ancak yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Bu nedenle, hedef özellikleri ve uygulamalarına bağlı olarak bu yöntemle çeşitli malzemeler elde etmek mümkündür [7].

HAP seramiklerinin mikro yapısına jelatin ilavesinin etkisinin incelendiği başka bir çalışmada gözenek yapısının ve gözenek boyutunun büyük oranda etkilendiği görülmüştür. HAP seramiklerinin gözenek morfolojisinin iki boyutlu düz gözeneklerden üç boyutlu ağ görünümlü gözeneklere dönüştüğü görülmüştür [8]. Başka bir çalışmada yüksek biyouyumluluğa sahip silikon katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Doğal mercan ile hazırlanan silikon ilaveli HAP'ın, eşit geçirgenlikte mikro gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Gözenek hacmi yaklaşık %70 bulunmuş ve basınç dayanımı 5,5 MPa olarak ölçülmüştür. Hazırlanan gözenekli HAP bloğunun elle kırılmayacak kadar mukavemet kazandığı tespit edilmiştir [9].

HAP, yüksek yüzey alanına sahip olması ve kristal yapısını çeviren gevşek bağlı iyonları içeren yarı-kararlı hidrate katmana sahip olması nedeniyle adsorban olarak da geniş bir kullanım alanına sahiptir. Atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan adsorpsiyon yöntemi uygulama kolaylığı, düşük maliyeti, yüksek etkinliği ve farklı adsorban türlerinin kolaylıkla bulunabilmeleri açılarından tercih edilen bir yöntemdir. HAP'ın atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Farklı morfolojilere sahip sentetik HAP kullanarak sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılmasına yönelik bir çalışmada, dengeye ulaşma zamanı, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, kullanılan HAP miktarı, spesifik

yüzey alanı gibi farklı parametrelerin kadmiyumun sorpsiyon miktarına olan etkileri incelenmiştir. Cd(II) tutunmasının işlemin başında çok hızlı olduğu sonrasındaysa yavaşladığı, artan HAP miktarıyla adsorplanan miktarın da arttığı, pH 5-8 arasında artan pH'la birlikte desorplanmanın da azaldığını görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinde iyon değişimi ve yüzey kompleks oluşum mekanizmalarının etkin olduğu anlaşılmıştır [10].

HAP yüzeyinde bakır iyonlarının tutulmasını yönelik başka bir çalışmada bakırın sorpsiyonunun Langmuir davranışı gösterdiği ve adsorpsiyonda yüzey kompleksleşmesi ve kalsiyum iyonu ile iyon değişimini içeren bakır içerikli HAP oluşumuyla iki adımlı mekanizmanın etkili olduğu görülmüştür [11]. HAP'ın kurşun, kadmiyum, çinko ve stronsiyum iyonlarının adsorpsiyon özellikleri üzerine; pH, temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu ve rakip metal katyon etkilerinin incelendiği başka bir çalışmada bütün metal iyonlarının adsorpsiyonunda, kalsiyum iyonunun salınımında ve pH değerinde düşüş olmuştur [12].

Ağır metal adsorpsiyonun yanı sıra çok çeşitli ilaç etken maddeleri, boyarmaddeler, enzimler, proteinler gibi maddeleri adsorplaması üzerine yapılan çalışmalar HAP'ın iyi ve etkin bir adsorban malzeme olduğunu ortaya koymuştur. Yüksek biyouyumluluğu, kimyasal inertliği, korozyon direnci vb. gibi özellikleri nedeniyle vücut içerisinde de adsorban malzeme olarak kontrollü salınım, zararlı malzemelerin uzaklaştırılması ve benzeri işlemlerde rahatlıkla kullanılabilen HAP üzerine yapılan çalışmalar büyük önem taşımaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, HAP kristalleri yaş çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve katkı maddelerinin HAP gözenek yapısına etkileri incelenmiştir. Çalışma, farklı polimerik katkı maddelerinin kullanımıyla birlikte sıcaklık, reaktant başlangıç konsantrasyonları ve rekasyon ortamının değiştirilmesiyle tekrarlanarak reaksiyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Belirtilen koşullarda ve katkı maddeleri ilavesiyle sentezlenen HAP kristallerinin adsorban olarak kullanımıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Morfolojileri ve yapıları incelenen HAP kristallerinin sulu çözeltiden Cu(II) giderimine etkisi incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Yapılan çalışmalarla ağır metaller, ilaç etken maddeleri, enzimler ve proteinler gibi pek çok madde için iyi bir adsorban olduğu tespit edilmiş HAP'ın, farklı üretim şartları ve katkı maddeleri ile spesifik yüzey alanı dağıştırılabilir.

BÖLÜM 2

HİDROKSİAPATİT

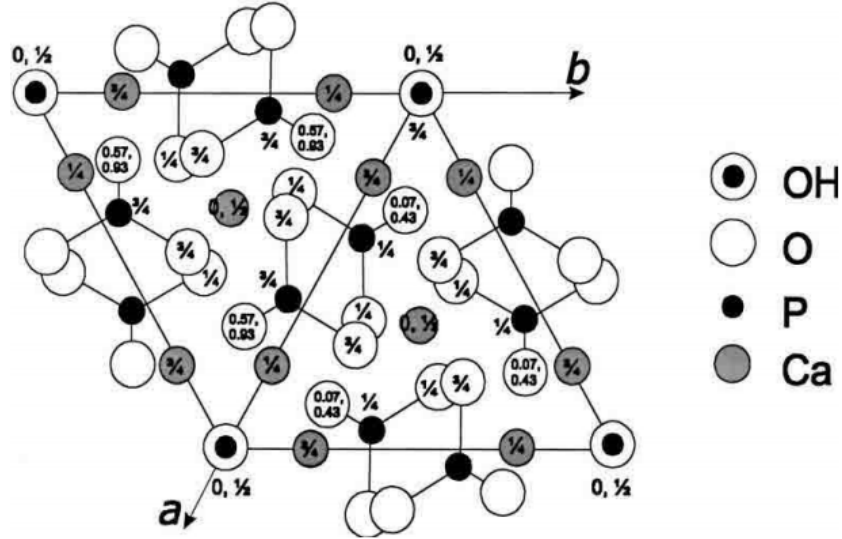
Doğal apatitler, doğada yaygın biçimde bulunan, fosfor içeren minerallerdir. Başlıcaları fluorapatit, klorapatit, hidroksiapatit ve karbonatapatittir [13]. Kalsiyum fosfat bileşikleri olan apatitler aşırı doymuş çözeltilerden ortam pH'ına bağlı olarak çökme yoluyla oluşmaktadırlar ve başlangıçta amorf haldedirler. pH'ının 7 den büyük olması çökmeyi gerçekleştirmektedir. Daha sonra ortam koşullarına bağlı olarak bileşim ve özelliklerinde değişimler görülebilmektedir [4].

Apatitlerin genel formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ şeklindedir ve hidroksiapatit (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ formülüne sahiptir. HAP, apatit ve hidroksil gruplarından meydana gelen en yaygın kalsiyum fosfat tuzudur. Doğada elmadan sonra bilinen en sert moleküldür [14].

Kemiğin temel inorganik bileşeni ve iskeletin yeniden yapılanması için bir implant maddesi olan HAP, biyoimplant maddesi olarak tek başına ya da bir kompozit parçası olarak ilgi çekmektedir [15]. Mükemmel biyouygunluğu ve biyoaktifliği nedeni ile kaplama olarak birçok biyotıbbi uygulamada polimerin yapışmasını ve kemik oluşumunu artırmaktadır. HAP sadece biyoaktif değil aynı zamanda osteokondüktif, toksik olmayan bir maddedir [16].

2.1 Hidroksiapatit Yapısı ve Özellikleri

HAP'ın genel olarak hegzagonal kristal yapıda bulunduğu yapılan araştırmalar ile ortaya çıkmıştır. HAP'ın c eksenine doğrultusunda ideal kristalle yapı Şekil 2.1'de gösterilmektedir [17].



Şekil 2. 1 Hidroksiapatitin c eksenine doğrultusunda ideal kristalle yapı [17].

Apatitin yapısı diğer iyonlarla yer değiştirmeye olanak sağlar. Ca^{+2} , PO_4^{-3} veya OH^- grupları apatit yapısında bulunur ve bu gruplarda meydana gelen yer değiştirmeler, özellikler üzerinde değişimlere neden olur. Örneğin; hegzagonal simetride büyük bir değişim olmadan, latis parametresi, morfoloji, çözünürlük gibi özelliklerde değişim gözlenmektedir [18].

HAP'ın yapısı ve özellikleri, pek çok alanda kullanımı açısından oldukça önemlidir. Fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [16].

Çizelge 2. 1 HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [16]

Özellik	Değer
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal yapı	Hegzagonal
Young modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik modülü (GPa)	114
Baskı dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme dayanımı (MPa)	115 – 200
Yoğunluk (g/m ³)	3.16
Bağıl yoğunluk (%)	95 – 99.5
Kırılma dayanımı (MPa m ^{1/2})	0.7 – 1.2
Sertlik (HV)	600
Bozunma sıcaklığı (°C)	> 1000
Erime noktası (°C)	1614
Dielektrik sabiti	7.40
Isıl iletkenlik (W/cmK)	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Düşük
Biyobozunma	Yüksek
Hücresel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

2.1.1 Mekanik Özellikleri

HAP'ın mekanik özellikleri; tane boyutuna, tane boyut dağılımına, yapısında bulunan gözeneklere ve diğer mikroyapısal hatalara bağlıdır. HAP diğer fosfat grubu seramik

malzemeler arasında en iyi biyouyumluluğa sahip olanıdır. Ancak saf HAP kristallerinin mekanik özellikleri, yüksek mekanik yükler altında herhangi bir hasara uğramadan bütünlüğünü koruyabilmesi yönünden yeterince iyi değildir. Bundan dolayı, yüksek biyouyumluluğa ve biyoaktifliğe sahip olmasına rağmen implant malzemesi olarak kullanım alanı kısıtlanmıştır. HAP'ın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi adına birçok araştırma ve çalışma yapılmıştır [19]. Bu çalışmalar ışığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Toz haldeki apatitin sinterlenme şartları ve preslenmesi, HAP kristallerinin mekanik özelliklerini etkiler.
- Basma dayanımı vb. mekanik özellikler mikro gözeneklilik miktarının artışı ile azalmaktadır.
- Sinterlenme sıcaklığı 1150-1350°C'ye çıkarıldığında yoğunluk, tane boyutu, preslenebilme, bükülme, bükülmeyle ilgili dinamik bükülme kuvveti, sıkışma elastisite modülü ve eğilme/kıvrılma mukavemet değerleri artar. Kırılma sertliği değeri 1100°C'den 1150°C'ye sinterlenmiş HAP seramiği için artmakta iken 1150°C'den 1250°C'ye sinterlenmiş HAP seramiği için önemli bir değişiklik göstermemektedir. 1250°C'nin üzerinde sinterleme sıcaklığı uygulanan HAP'ın kırılma sertliği, 1100°C'de sinterlenmiş HAP'ın kırılma sertliği değerinden daha düşüktür. Buna ek olarak, β TCP'nin varlığı kırılma dayanımında bir azalmaya da sebep olmaktadır.
- Toz haldeki apatitin hazırlanmasındaki farklılıklar, mekanik özelliklerinin, tane boyutunun ve bileşiminin de farklı olmasına sebebiyet vermektedir. Küçük parçacık yapısı daha büyük kırılma dayanımı gösterme eğilimindedir [13, 16].

Kuru şartlarda elde edilen HAP'ın bükülme ve kırılma dayanımlarının yaş yöntemlerle elde edilen HAP'ın değerlerinden az olduğu görülmektedir. Malzemenin çevre şartlarına göre dayanıklılığındaki yorgunluk değeri olarak tanımlanan Weibull faktörü HAP için kuru şartlarda 50 iken yaş ortamlarda 12'dir [13]. Çizelge 2.2'de insan dış minesinin ve yapay HAP'ın mekanik özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir [20].

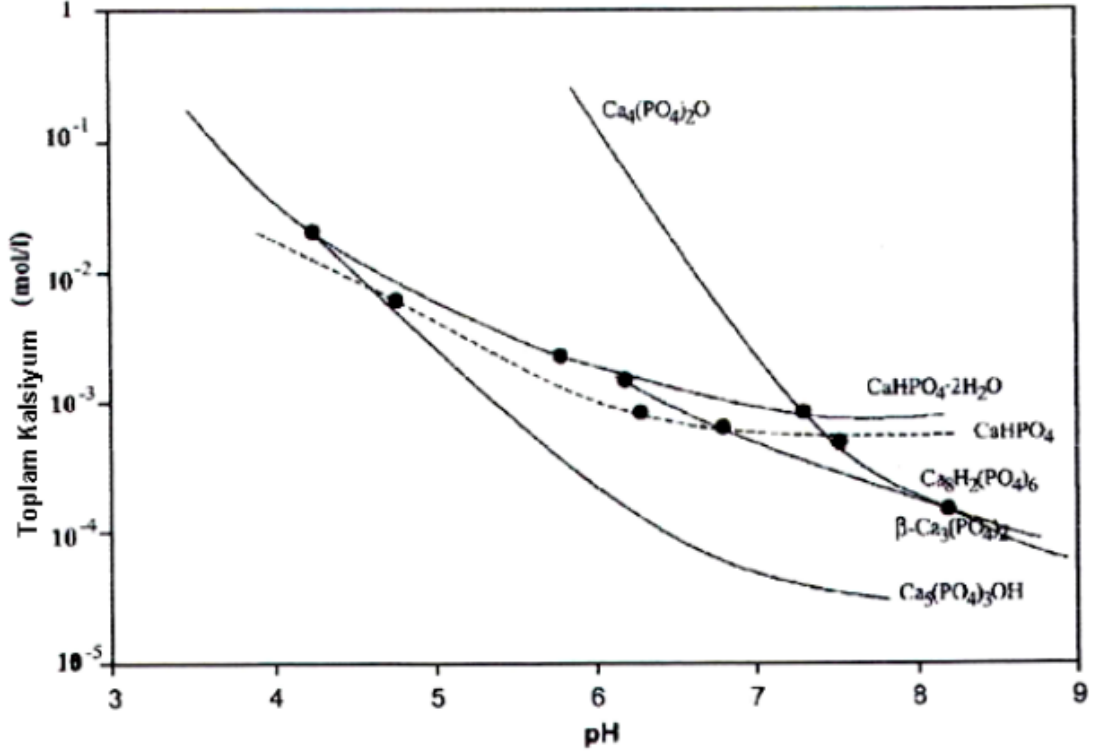
Çizelge 2. 2 Yoğun HAP ve insan diş minesinin mekanik özelliklerin karşılaştırılması [20].

Özellikler	HAP (1)	HAP (2)	Diş Minesi
Renk	mavi	beyaz	-
Basma dayanımı (MN/m ²)	410±75	430±95	270
Gerilme dayanımı (MN/m ²)	39±4	38±4	70
Vickers sertliği (MN/m ²)	4500	4500	3400
Saflık	% 97,0	% 99,9	% 80,0
Hazırlama	Sıkıştırma ve sinterleme	Sıkıştırma ve sinterleme	-
Elastisite modülü (MN/m ²)	1,1-1,3*10 ⁴	1,1-1,3*10 ⁴	1,4*10 ⁴

2.1.2 Çözünürlük ve Yüzey Özellikleri

HAP kristallerinin çözünmesi, tampon veya tampon olmayan çözeltilerin derişimine, türüne, pH'ına, çözeltinin doygunluk derecesine, katı/çözelti oranına, HAP'ın kristalinitesi ve bileşimine bağlıdır [20].

Seramik HAP'taki mikro ve makro gözeneklerin derecesi, var olan diğer fazların türünü, miktarını ve eksik yapıyı oldukça önemli şekilde etkiler. Farklı kalsiyum fosfatların karşılaştırmalı çözünmesi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. HAP seramiğinin asetik asitteki çözünürlüğü laktik asite göre daha azdır. Çözünmenin büyüklüğü, HAP olmayan fazların miktarı ve türüyle değişmekte ve çözünme büyüklüğü TTCP (tetrakalsiyum fosfat) >> TCP >> β-TCP >> HAP sırasında azalmaktadır. Seramik HAP kristallerinin kristal yüzeyindeki çözünme konuma özel değildir. Çözünme hem kristal içinde hem de yüzeyinde görülmektedir. Buna karşın, biyolojik apatit kristallerinin çözünmesi konuma özel gerçekleşmektedir [20].



Şekil 2. 25°C'de $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için çözünürlük faz diyagramı [20].

HAP seramiğinin yüzey kimyası, seramiğin kompozisyonuna, çevresindeki çözeltinin pH'ına ve yüzey kompozisyonuna bağlıdır. Asidik koşullar, hidrate olmuş tabakadaki CaOH^+ ve $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ gibi iyon çiftleri ve OH^- , H^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Ca^{2+} iyonlarının yüzeyde artan derişimiyle kısmî çözünmesine sebep olmaktadır. Yapılan bir çalışmada, sinterlenmemiş ve Ca eksik apatitler ile seramik ve stokiometrik HAP arasında ölçülmüş mutlak zeta potansiyel değerleri karşılaştırılmış ve sinterlenmemiş ve Ca eksik apatitlerin zeta potansiyel değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir [20].

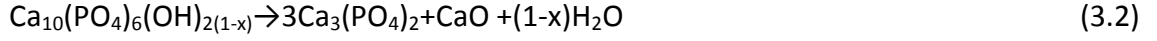
2.1.3 Hidroksiapatit Faz Dönüşümleri

HAP, yüksek biyoyumluluğa ve biyoaktifliğe sahip olmasına rağmen kristallerin yüksek sıcaklıklardaki termal kararlılığı o derece iyi değildir. HAP; sinterlenmesi esnasında çıkan yüksek sıcaklıklarda trikalsiyum fosfat (TCP), kalsiyum oksit (CaO) ve su gibi bileşenlere ayrılmaktadır.

HAP yaklaşık olarak 800°C'de aşağıdaki kimyasal denklemde görüldüğü üzere su kaybetmeye başlamaktadır [21].



Önemli ölçüde su kaybetmiş HAP yaklaşık 1300°C sıcaklıkta aşağıdaki kimyasal denklikte görüldüğü gibi TCP ve CaO bileşenlerine ayrılmaktadır [83].



HAP yapısında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen faz dönüşümleri ile TCP ve CaO gibi bileşenleri yanı sıra su açığa çıkardığı için açığa çıkan su yüksek sıcaklıklarda buharlaşacağından implant yapısında büyük boşluklar oluşturacaktır. Bu boşlukların oluşması ile HAP yapısında yüksek gerinimler oluşacak ve böylelikle kendisinden beklenen mekanik özellikleri karşılayamayacaktır. Sonuç olarak, HAP'ın yapısında yüksek sıcaklıklarda gösterdiği bu davranış ile TCP ve CaO gibi biyouyumluluğu ve biyoaktifliği yüksek olmayan bileşenler açığa çıkacaktır. İstenilen biyoaktiviteye ulaşamamasıyla birlikte açığa çıkan su ile implantın zarar görmesi ve mekanik özelliklerinde kayıp yaşanmasından dolayı, HAP'ın yüksek sıcaklıklarda göstermiş olduğu faz dönüşümü önemli bir sorun teşkil etmektedir [21].

2.1.4 Hidroksiapatit'in Biyolojik Özellikleri

HAP'ın en önemli özellikleri arasında mükemmel biyouyumluluğu yer almaktadır ve kristaller sert dokularla direk kimyasal bağ kurabilmektedir. HAP partiküllerinin ya da gözenekli blokların kemiğe yerleştirilmesinde; yeni doku, 4-8 haftada şekillenir. HAP gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesinden dolayı, dokuların implanta nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca HAP'ın yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar ve emilimi yılda %5-10 oranında gerçekleşir. Yapılan deneylerde HAP implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı ve zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemiğe dönüştüğü tespit edilmiştir. Osteokondüktif özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca HAP'ın lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır. Kristallerin non-toksik (zehir etkisi olmayan) özelliklere sahip olması sayesinde meydana gelebilecek vücut reaksiyonları da minimumdur [19].

2.2 Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri

Saf HAP kristallerinin teorik kompozisyonunda ağırlıkça %39,68 Ca ve %18,45 P bulunmaktadır. Buna göre ağırlıkça Ca/P oranı 2,151'dir (bu durumda molar oranı 1,67'ye eşit olacaktır). Çizelge 2.3'de görüleceği gibi CaO-P₂O₅-H₂O sisteminde HAP'a ulaşmak için belirtilen stokiometrinin sağlanması gerekmektedir. HAP'ın üretilmesinde her ne kadar stokiometri etkili olsa da bunun yanında sıcaklık ve pH diğer önemli etkenler arasındadır [22].

Çizelge 2. 3 CaO-P₂O₅-H₂O üçlü sisteminde bilinen bileşikler

Kimyasal Formül	Ca/P Oranı	Bileşik İsmi
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0,5	Mono kalsiyum fosfat
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,5	Mono kalsiyum fosfat monohidrat
CaHPO ₄	1,0	Monetit (dikalsiyum fosfat)
CaHPO ₄ .1/2 H ₂ O	1,0	Dikalsiyum fosfat hemihidrat
CaHPO ₄ .2 H ₂ O	1,0	Bruşit
A – Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,5	α – Trikalsiyum fosfat
B– Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,5	Vitlokit
Ca₁₀(PO₄)₆.(OH)₂	1,67	Hidroksiapatit
Ca ₂ PO ₄ .(OH).2H ₂ O	2,00	Hidroksi spodiosit
Ca ₂ H ₂ (PO ₄) ₆ .5 H ₂ O	1,33	Ortokalsiyum fosfat
Ca ₃ (PO ₄) ₂ .CaO	2,00	Tetrakalsiyum fosfat

HAP tozlarının hazırlanmasına yönelik literatürde katı hal reaksiyonu, plazma yöntemi, hidrotermal yöntem, diğer kalsiyum fosfat tuzlarının hidrolizi yöntemi, çöktürme ve sol-jel kristalizasyonu, doğal kaynaklardan elde edilmesi gibi farklı metotlar mevcuttur [23, 24].

2.2.1 Katı Hal Reaksiyonu

Katı hal reaksiyonları genellikle 700°C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda, kompozisyonları sadece uçucu olmayan bileşenlerin oranlarına, sıcaklığa ve toplam basınca bağlı olan bir ya da daha fazla kalsiyum fosfat içeren karışımlar meydana gelmektedir.

CaHPO₄ ile kalsiyum hidroksit ve Ca₃(PO₄)₂ ile kalsiyum hidroksit veya diğer kalsiyum bileşiklerinin preslenerek 950°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenmesi yoluyla HAP sentezi yapılabilir. Bu sentezlemeler sırasında ortama uygun bileşikler eklenerek yer değiştirmiş apatitler (örneğin; Ca için Sr, OH için F veya Cl) hazırlanabilmektedir [20].

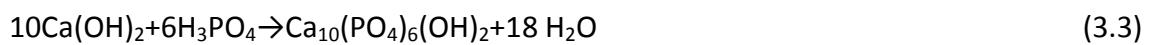
Bu konuyla ilgili Yeong ve arkadaşları [25], CaHPO₄ ve CaO'yu 3:2 oranında bilyalı değirmende 24 saat öğütmeyi takiben elde edilen ürünü değişik basınçlar uygulayarak tablet haline getirmiş ve 900-1300°C aralığında sinterleyerek son ürünü HAP kristallerine dönüştürmeyi başarmışlardır [25].

2.2.2 Yaş Çöktürme Yöntemi

Çöktürme prosesi, HAP kristallerinin sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu proses endüstriyel açıdan basit, düşük maliyetli ve kullanışlıdır ancak elde edilen ürünün boyut dağılımı heterojen olabilmektedir ve aglomerasyon sorun teşkil etmektedir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılmasına yönelik yapılan çalışmalar mevcuttur [26].

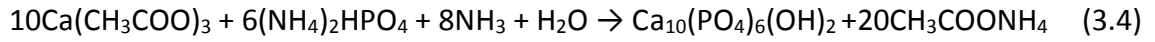
Yaş çöktürme yoluyla HAP elde etmede kullanılan farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler reaktantları ve çökelmenin gerçekleştiği ortamın özellikleri bakımından farklılık göstermektedir.

Bunlardan ilki, asitli ortamda çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde kalsiyum hidroksit ve fosforik asit kimyasalların nötralizasyon tepkimesinden faydalanılmaktadır. Bu yöntemde gerçekleşen kimyasal reaksiyon ise şu şekildedir [27].



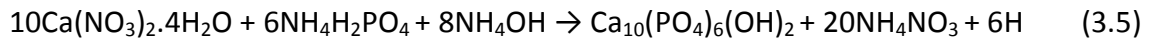
Asitli ortamda çöktürme yönteminde öncelikle belirli oranlarda kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve saf su karıştırılarak solüsyon elde edilmektedir. Daha sonraki aşamada bu solüsyona kontrollü olarak ve pH değeri gözlemlenerek yavaş fosforik asit (H_3PO_4) ilavesi yapılmaktadır. Bu işlemler sonrası HAP çökeltileri solüsyondan alınarak tekrarlı olarak üç kere banyo edilmektedir.

Yaş çöktürme yöntemiyle HAP tozları elde etmede kullanılan bir diğer yöntem ise kalsiyum asetat yöntemidir. Bu yöntemin kimyasal reaksiyonu ise şu şekildedir [27].



Bu yöntemde öncelikle belirli oranlarda diamonyum fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) saf su ile karıştırılarak çözelti oluşturulmaktadır. Diğer taraftan aynı yöntemle karıştırılmak kaydıyla kalsiyum asetat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) ve saf su hazırlanmakta ve bu çözeltiye amonyak (NH_3) ilave edilmektedir. Hazırlanan çözeltiye, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ içerikli karışım kontrollü ve yavaş eklenmektedir. Son işlem olarak en son elde edilen çözeli belli sıcaklık ve sürede karıştırılarak HAP çökeltileri alınarak yıkanmakta ve kullanıma hazır hale getirilmektedir.

Üçüncü yöntem ise metathesis yöntemidir. Bu yöntemin kimyasal reaksiyonu ise şu şekildedir [27].



Bu yöntemde ilk önce belirli oranlarda kalsiyum nitrat hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve NH_3 saf su ile karıştırılarak çözelti elde edilmektedir. Daha sonra belirli oranlarda $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve NH_3 saf su ile karıştırılarak ikinci bir çözelti elde edilir. Son olarak elde edilen ikinci çözelti kontrollü ve yavaş yavaş ilk çözeltiye ilave edilerek belirli sıcaklıkta bir süre bekletilmektedir. Son aşamada karışımdan HAP çökeltileri alınarak banyo edilmekte ve kullanıma hazır hale getirilmektedir [27].

Diğer bir yöntemde ise SBF (Sentetik Vücut Sıvısı) veya CaPTris çözeltisi içinde çöktürme işlemi gerçekleştirilmektedir. SBF, deiyonize su içerisinde NaCl , NaHCO_3 , KCl , K_2HPO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 ve Na_2SO_4 kimyasallarının çözünmesiyle elde edilmektedir. CaPTris çözeltisinin hazırlanmasında ise Tris, HCl , K_2HPO_4 ve CaCl_2 kimyasalları kullanılmaktadır. Her iki çözeltinin hazırlanmasında da kullanılan kimyasalların hangi

miktarlarda olması gerektiği Çizelge 2.4’de yer almaktadır. Çizelgede yer alan bu kimyasallar SBF için 1000 ml ve CaPTris için 500 ml deiyonize su içerisine biri çözüldükten sonra diğeri ilave edilecek şekilde eklenerek gerekli çözelti ortamı hazırlanmaktadır.

Çizelge 2. 4 SBF ve CaPTris çözeltilerinin kimyasal miktarları

SBF		CaPTris	
Kimyasal	Miktarı	Kimyasal	Miktarı (g)
NaCl	8,035 g	Tris ((CH ₂ OH) ₃ CNH ₂)	24,22
NaHCO ₃	0,355 g	HCl	6,570
KCl	0,225 g	K ₂ HPO ₄	1,740
K ₂ HPO ₄	0,176 g	CaCl ₂	2,775
MgCl ₂	0,145 g	---	---
1,0 M HCl	39 ml	---	---
CaCl ₂	0,292 g	---	---
Na ₂ SO ₄	0,072 g	---	---
Tris	6,118 g	---	---
1,0 M Cl	0-5 ml	---	---

Elde edilen bu çözelti ortamlarına miktarları bilinen CaCl₂ ve KH₂PO₄ eklenip karıştırmak suretiyle çöktürme işlemine başlanmaktadır. Ortaya çıkan çözelti santrifüjlenerek elde edilen çökelti beş kez distile su ve iki kez etanol ile yıkanmaktadır. Gerçekleştirilen yıkama işlemi sonrasında kurutma ve sinterleme işlemleri yapılarak arzu edilen HAP kristalleri oluşturulmaktadır [26].

2.2.3 Sol-Jel Yöntemi

Saflık, kimyasal yapıda ve tane boyut dağılımında homojenlik gibi özelliklere imkan veren sol-jel yöntemi, homojen ve saf malzemelerin yapımında en çok kullanılan

yöntemdir. Burada sol; bir sıvı faz (sürekli faz) içerisinde dağılmış katı tanecikleri, jel ise katı faz ile sıvı faz arasındaki bir yapıyı (sürekli faz katı fazdır) ifade etmektedir [28].

Sol-jel yönteminde çalışma prensibi;

- Çok saf olan çıkış malzemelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
- Sol üzerinde kondenzasyon tepkimeleri oluşturarak karışımın jel durumuna gelmesini sağlamak,
- Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısıtma işlemi) tasarlanan malzemeye ulaşmak şeklinde sıralanabilir [28].

HAP sentezinde bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Wang ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada fosfor pentaoksit (P_2O_5) ve kalsiyum nitrat tetrahidrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) kullanarak sol-gel tekniğiyle HAP nano kristalleri elde etmişlerdir. Bu çalışmada sinterlenme sıcaklığının ve olgunlaşma süresinin kristallenme derecesine ve HAP fazının bileşimine etkisi incelenmiş, analizleri XRD ve TEM'le yapılmıştır. Sinterlenme sıcaklığı 600–900°C arasında tutulmuş, 800 ve 900°C sıcaklıkta baskın faz HAP iken az miktarlarda da kalsiyum oksit ve β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) görülmüştür. 600 ve 700°C sıcaklıkta ise tek faz HAP'tır. Bu yöntemle 10–15 nm boyutunda HAP tanecikleri elde edilmiştir [29].

2.2.4 Hidrotermal Yöntem

20. yüzyılda malzeme sentezi için hidrotermal yöntem oldukça önemli bir teknoloji olarak tanımlanmış ve HAP kristallerinin de içinde bulunduğu çeşitli seramik malzemelerin sentezlenmesinde kullanılmıştır.

Hidrotermal yöntemde, kristalize seramik malzemeleri çözeltiden doğrudan elde etmek için belirlenen sıcaklık ($T > 25^\circ C$) ve basınçta ($P > 100$ kPa), sulu bir veya daha heterojen fazlı reaksiyon kullanılmaktadır. Bununla birlikte sulu ortamdaki çökeltiler için Ca/P oranı hidrotermal basınç ya da sıcaklık artışı ile artmaktadır [23]. Yapılan çalışmanın sonucunda da görüldüğü üzere pH, sıcaklık ve basınç parametreleri sentezlenen HAP kristallerinin morfolojisine etki etmektedir.

Wang ve arkadaşları (2006) çalışmalarında hidrotermal yöntemle ve CTAB'yi kullanarak çeşitli morfolojilerde HAP nanotaneceklerini sentezlemişlerdir. Küreselden uzun fiberlere değişen HAP taneciklerinin elde edildiği TEM mikrografları ile saptanmıştır. Küçük çaplı (>27 nm) ve küresel tanecikler 90°C, pH=13 ve 20 saat çalışma koşullarında elde edilirken, 1125 nm'den uzun fiberler 150°C, pH=9 ve 20 saatte elde edilmiştir. Çalışma sıcaklığı, reaksiyon süresi, CTAB'nin derişimi ve çözeltinin pH değerinin ayarlanmasıyla elde edilen HAP nanotaneceklerinin boyutunun kontrol edilebileceği belirlenmiştir [30].

2.3 Katkı Maddelerinin Hidroksiapatit Yapısına Etkileri

Bir maddenin katkı maddeleri varlığında elde edilen kristalleri ile aynı maddenin saf çözelti içerisinde elde edilen kristalleri arasında belirgin farklar görülmektedir. Bunlar farklı şekil, boyut ve yapıya sahip olabilirler. Çöken kristallerin şekil, boyut ve stabilizesinin önemli olduğu bütün proseslerde katkı maddeleri olumlu bir etkiye sahiptir [31].

HAP biyoaktif, biyoinert ve biyouyumluluk özelliklerinden dolayı biyomedikal olarak oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bunun yanında gözenekli yapısının mevcudiyeti ile kontrollü ilaç salınımı, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması gibi adsorpsiyon ve biyosorpsiyon alanlarında adsorban olarak da kullanılmakta ve bu konular üzerine araştırmalara ağırlık verilmektedir. HAP'ın zayıf olan bazı fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için katkı maddesi ilavesinde üretmek ve kompozit oluşturmak üzere yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur.

Doğal kemik nano yapıda HAP ve kollojen fiberlerden oluşan bir kompozit olduğundan, inorganik/organik nanokompozit sentezi, yüksek biyoaktiflik ve mükemmel bağ yapma özellikleri için çok önemlidir. Kompozitin inorganik kısmını oluşturan HAP biyomedikal implant uygulamalarında ve kemik yenilenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber saf HAP kullanımı HAP'ın kolay kırılmasından dolayı oldukça sınırlıdır. Doğal kemiğin nano büyüklükte iğne şeklinde HAP kristaller ve kollojen fiberlerden oluştuğu bilindiğinden HAP'ı polilaktik asit, kollojen, kitosan, polietilen gibi polimerlerle modifiye etme çalışmaları yoğun olarak sürmektedir. Bu polimerler arasında,

biyopolimerler medikal uygulamalardaki mükemmel biyouygunluk ve biyoinertlik özelliklerinden dolayı çok dikkat çekmektedirler [6].

Gerçekleştirilen başka bir çalışmada polimerik katkı maddelerinin HAP kristalizasyonuna etkisi kristal aşılama metodu kullanılarak aşırı doymuş kalsiyum fosfat çözeltisinde incelenmiştir. Polimerik katkı maddesi olarak PAA (poliakrilik asit), PMAA (polimetakrilik asit) homopolimerleri ve farklı molekül ağırlığına ve farklı asit içeriğine sahip poli(etilen glikol-b-akrilik asit), poli(etilen glikol-b-metakrilik asit) kopolimerleri kullanılmıştır. Sentezlenen ürüne yapılan analizlerde polielektrolitler varlığında elde edilen HAP aşırı kristallerinin morfolojisinde değişiklik olmadığı fakat kristal boyutlarının değiştiği görülmüştür. PAA homopolimeri varlığı HAP kristallerinin boy ve eninde küçülmeye neden olmuştur. PMAA homopolimer varlığında ise kristal boyunda çok az bir küçülme gözlenirken kristal eninde büyüme olmuştur. Polimer yapısı kristal boyutunu etkilediği, fakat polimer konsantrasyonun çok fazla etkili olmadığı sonucuna varılmıştır [33].

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, ara yüzeydeki ve bitişik fazlardaki konsantrasyonların ölçülmesiyle belirlenen bir ara yüzey olgusudur. Ara yüzey terimi, iki ya da daha çok sayıda fazın bulunduğu bu bölge için kullanılır. Belirli sınır sınıflarını ifade etmek için buhar-sıvı ara yüzeyleri ya da gaz-sıvı-katı ara yüzeyleri gibi daha özet terimler kullanışlıdır. Ara yüzey konsantrasyon ölçümü ile tanımlandığında o zaman adsorpsiyon olgusuna söz hakkı doğar. Böylece, maddenin bir sınır bölgedeki konsantrasyonu bitişik fazların içlerindeki konsantrasyonlarından fazlaysa maddenin adsorplandığı söylenir. Eğer maddenin konsantrasyonu bir bitişik fazdakinden daha düşükse o zaman maddenin negatif adsorplandığı söylenir. Adsorpsiyonun belirlenmesi konsantrasyon ölçümlerine dayanır [33].

Adsorpsiyon olayında adsorplanan maddeye “adsorbat”, üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeye ise “adsorban” ismi verilmektedir. Adsorpsiyonun akışkan fazda çözünmüş haldeki adsorbatın bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayandığı da söylenebilir.

3.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, yüzey fonksiyonel grup atomlarının elektronlarını adsorbat moleküllerine verdiği, verici alıcı kompleksleşme mekanizması ile gerçekleşir. Bu fonksiyonel grupların adsorban yüzeyi üzerindeki pozisyonları adsorban-adsorbat bağının tipini belirler ve bunun sonucunda prosesin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu belirlenmiş olur. Bir adsorpsiyon sisteminde, her iki türün olması beklenir ve böylece analizlerde her ikisinin özellikleri de görülür. Bu kategoriler molekülleri yüzeyde tutan fiziksel kuvvetlerin ya da

kuvveti sağlayan kimyasal bağların olasılığıyla önerilirler. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon böylelikle ortaya çıkar [34, 35]. Değişim adsorpsiyonu ise, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır.

Mevcut olan tüm adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir işlemin tek bir adsorpsiyon ile açıklanması zordur. Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır [36].

3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen geri dönüşümlü bir olaydır. Örneğin, gaz ile katı arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri gazın kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha büyük olduğunda gaz katı yüzeyinde yoğunlaşarak adsorplanır. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve geri dönüşümlüdür. Adsorpsiyonda gazın yoğunlaşma gizli ısısından biraz daha fazla ısı açığa çıkar. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ısıtma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Gazın basıncı düşürülerek veya sıcaklık yükseltilerek adsorplanan gazın desorpsiyonu sağlanabilir. Fiziksel adsorpsiyonun bu özelliği sıvıların adsorpsiyonunda da meydana gelmektedir [37, 38].

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla moleköl kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel

adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir [39].

3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır [39].

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Birçok halde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve geri dönüşümsüzdür. Kimyasal adsorpsiyona karbon monoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması örnek verilebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir [38, 40].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki farklar Çizelge 3.1'de özetlenmiştir [37].

Çizelge 3. 1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri [37]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
▪ Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısından iki veya üç kat daha küçüktür. ▪ Seçici değildir. ▪ Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir. ▪ Adsorplanan maddeler dissosiasyona uğramaz ▪ Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir. ▪ Hızlı, aktiflenmiş ve reversibldir. ▪ Adsorbentte polarizasyon meydana gelse bile elektron transferi meydana gelmez.	▪ Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır. ▪ Yüksek derecede seçicidir. ▪ Tek tabakalıdır. ▪ Dissosiasyon olabilir. ▪ Geniş bir sıcaklık aralığında olabilir. ▪ Aktiflenmiş, yavaş ve irreversibldir. ▪ Elektron transferiyle yüzey ve adsorbent arasında kimyasal bağlar oluşur.

3.1.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların yüklü bölgelere tutunmasını ifade eder. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [41,42].

3.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.2.1 Adsorpsiyon İşlemine pH Etkisi

Hidrojen ve hidronyum iyonlarının oldukça kuvvetli şekilde adsorplanmasından dolayı adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir [43].

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH'larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha

uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir [44].

3.2.2 Adsorpsiyon İşlemine Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon tepkimeleri egzotermik (ısı veren) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde; kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları büyüklüğünde olduğu bilinmektedir [43].

3.2.3 Adsorpsiyon İşlemine Adsorban Özelliklerinin Etkisi

Adsorbanın yüzey alanı, tane boyutu, miktarı, yüzey özellikleri, gözenek yapısı ve gözenek boyutu adsorpsiyonu etkileyen adsorban özellikleridir. Örneğin adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir [44].

3.2.4 Adsorpsiyon İşlemine Adsorbat Özelliklerinin Etkisi

Adsorbatın sıvı içindeki çözünürlüğü, moleküler büyüklüğü, moleküler yapısı, sıvı içindeki derişimi adsorpsiyonu etkileyen adsorbat özellikleridir. Bunların arasında adsorpsiyonda öne çıkan faktör ise adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağın kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür.

Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için

genel bir kural polar bir maddenin daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler [44].

3.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Dengenin kurulması için adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olması gerekmektedir. Matematiksel olarak sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Gazların adsorpsiyonunda konsantrasyon birimi olarak kısmi basınç ya da mol yüzdesi kullanılırken, çözeltilerde ise konsantrasyon birimi olarak mg/L veya ppm birimleri kullanılır [45].

Belli bir şarttaki izotermi bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorbatın değiştirilmesi üzerinedir. En genel kullanım gören izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleridir [46, 47, 48, 49].

3.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izotermi adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey

üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz [50].

Langmuir denklemi aşağıda (3.1) eşitliği ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3.1)$$

$Q_{\max} a_L$ çarpımı K_L biçiminde yazılırsa (3.2) eşitliği elde edilir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3.2)$$

Langmuir denklemi lineer formda yazılırsa (3.3) eşitliği elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) C_e \quad (3.3)$$

Burada:

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Denge halinde adsorbe edilen iyonların miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

$Q_{\max}$: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

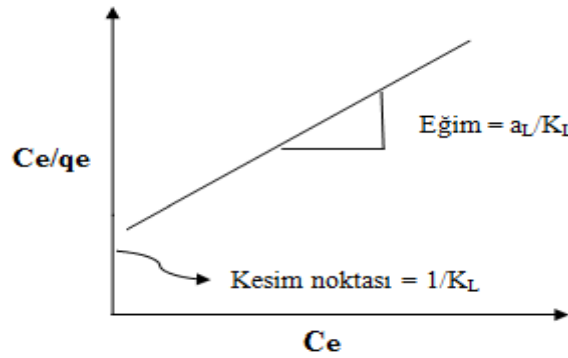
Burada $\frac{C_e}{q_e}$ değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle (Şekil 3.1)

elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $\frac{a_L}{K_L}$ ve $\frac{1}{K_L}$ sabitlerinin

değerini verecektir. Q_{max} ve $\frac{a_L}{K_L}$ tek tabanlı adsorban kapasitesini göstermekle birlikte

adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasının geçerli olduğu durumlarda C_e çok küçüktür. O zaman (3.2) eşitliği, (3.4) halini alır.

$$q_e = K_L C_e \quad (3.4)$$



Şekil 3. 1 Langmuir İzotermi

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (eşitlik 3.5) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L değerleri ve izoterm tipleri Çizelge 3.2’de verilmiştir [51].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (3.5)$$

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 3. 2 R_L (dağılıma) değerleri ve izoterm tipleri [51]

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

3.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklemden oluşmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılmış, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlikte Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulanamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez.

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için (3.6) eşitliğini türetmiştir;

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.6)$$

Burada

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Denge halinde adsorbe edilen iyonların miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

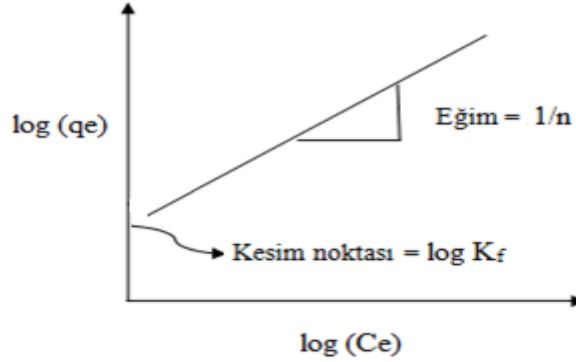
Freundlich izoterminde (3.6) eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilmesi (3.7) eşitliğinde gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.7)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökölmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur.

Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $\frac{1}{n}$ 'i verir

(Şekil3.2). $n>1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [50].



Şekil 3. 2 Freundlich İzotermi

3.3.3 Diğer İzotermeler

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökölür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Grafikten korelasyon katsayısı bulunur. En sık kullanılan izotermeler Langmuir ve Freundlich izotermeleri olmasına rağmen bazı özel durumlar için üretilmiş izotermeler de bulunmaktadır. Bunlar: [45, 52]

BET: Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir ve çok tabakalı adsorpsiyon prosesinin açıklanabilmesi için kullanılmaktadır. Bu model, adsorbent yüzeyinde birden fazla adsorplanmış tabaka oluştuğunu varsaydığından Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir [53].

Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılır.

Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır.

Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için kullanılır.

Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda kullanılır.

Redlich-Peterson: Freundlich ve Langmuir izotermelerinin özelliklerini bir denklikte birleştirir [45].

3.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorban ile adsorbatın temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önem teşkil eder [54]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel aşamada gerçekleşir: [36, 55, 56].

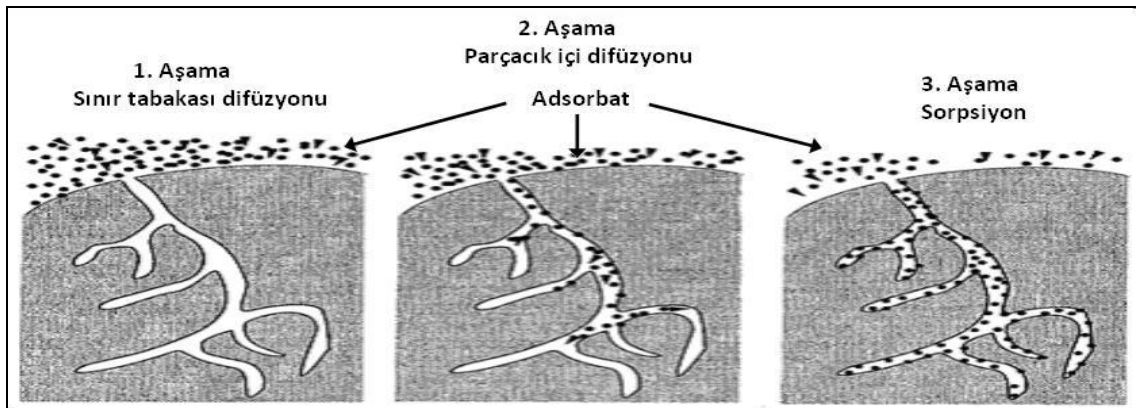
1. Film tabakası difüzyonu (bulk solution transport); Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon; En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Adsorpsiyon mekanizmasının aşamaları aşağıda Şekil 3.3'te gösterilmiştir



Şekil 3. 3 Adsorpsiyon mekanizması [57]

Eğer adsorbatın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir [55, 56, 58]. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin daha uzun olan geri kalan sürede meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir [58].

Bazı kaynaklara göre 2. ve 3. basamaklar çok hızlı gerçekleştiklerinden dolayı her iki basamağı tek basamakta göstermek mümkündür. Buna göre ilk basamak makrotaşınım, ikinci ve üçüncü basamaklar mikrotaşınım, son basamak ise sorpsiyon ismini almaktadır. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorbat molekülleri ile paylaşımları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt edilebilmeleri dolayısıyla kullanılmaktadır [41].

Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uygunluk korelasyon çarpanlarının (R^2) 1'e yakın ya da eşit olup olmaması ile değerlendirilmektedir. Nispeten yüksek değerler (R^2) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini göstermektedir. Aşağıda üç adsorpsiyon kinetik modelin eşitliklerine değinilmektedir.

Geliştirilmiş Freundlich (The Modified Freundlich), Yalancı-Birinci Derece (The pseudo-first order) ve Yalancı-İkinci Derece (The pseudo-second order) reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar gerçekleşen adsorpsiyon hızını açıklamada kullanılabilmektedir.

3.4.1 Geliştirilmiş Freundlich (The Modified Freundlich) Hız Modeli

Geliştirilmiş Freundlich denklemi Kuo ve Lotse tarafından geliştirilmiştir ve (3.8) eşitliği ile verilmiştir.

$$q = KC_0 t^m \quad (3.8)$$

Burada;

q: herhangi bir t zamanında adsorplanan miktar (mg/g),

C₀: başlangıçtaki iyon konsantrasyonu (mg/L),

t: Temas süresi (dk),

K: görünen hız sabiti (L/g.dk),

m: Kuo- Lotse sabiti'dir [59].

3.4.2 Yalancı-Birinci Derece (The Pseudo-First Order) Hız Modeli

Lagergren katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için bir birinci dereceden eşitlik önermiştir. Lagergren eşitliği sıvı faz sorpsiyonu reaksiyon kinetiğinde en yaygın kullanılan hız eşitliğidir [60].

Yalancı birinci derece reaksiyon hızını temel alarak adsorpsiyon kinetiği için bir model geliştirmiştir. Bu model (3.9) eşitliği ile verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.9)$$

(3.9) eşitliğinin, t= 0 ile t aralığında ve q=0, q=q sınırları dahilinde integrali alınırsa (3.10) eşitliği elde edilir.

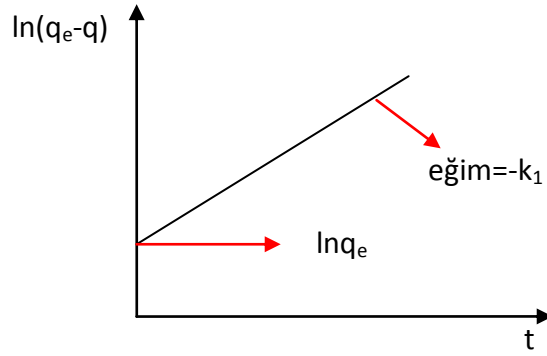
$$\ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = \left(\frac{k_1}{2.3}\right)t \quad (3.10)$$

(3.10) eşitliği doğrusal ve doğrusal olmayan durumlar için yeniden düzenlenebilir ve doğrusal olmayan durumlar için (3.11) eşitliği ve doğrusal durumlar için (3.12) eşitliği şeklini alır.

$$q = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad (3.11)$$

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - (k_1)t \quad (3.12)$$

(3.12) eşitliğinde yer alan $\ln(q_e - q)$ ve t değerlerinin grafiğe dökülmesi ile Şekil 3.4 elde edilir ve kinetik parametreler hesaplanabilir.



Şekil 3. 4 Yalancı-birinci derece kinetik modeli (doğrusallaştırılmış)

Burada;

k_1 : Adsorpsiyon için hız sabiti, (dk^{-1}),

q_e : Denge halinde adsorbe edilen iyonların miktarı, (mg/g),

q : Herhangi bir t zamanında adsorplanan miktar, (mg/g).

t : Temas süresi (dk)'dır [59].

3.4.3 Yalancı-İkinci Derece (The Pseudo-Second Order) Hız Modeli

Ho ve McKay hız eşitliğini integre ederek yalancı-ikinci derece eşitliğini öne sürmüşlerdir [54].

Yalancı kinci derece reaksiyon hız eşitliği denklemi (3.13) eşitliği ile verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3.13)$$

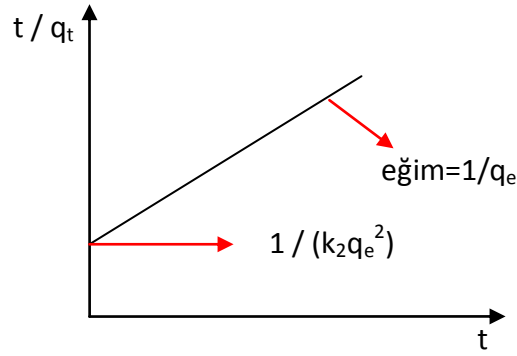
(3.13) eşitliği integrasyon ile (3.14) halini alır.

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (3.14)$$

(3.14) eşitliği doğrusal durumlar için yeniden düzenlendiğinde (3.15) halini alır

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.15)$$

(3.15) eşitliğinde yer alan t/q_t ve t değerlerinin grafiğe dökülmesi ile Şekil 3.5 elde edilir.



Şekil 3. 5 Yalancı-ikinci derece kinetik modeli (doğrusallaştırılmış)

Burada;

k_2 : Adsorpsiyon için ikinci derece reaksiyon hız sabiti, (g/mg.dk).

q_e : Denge halinde adsorbe edilen iyonların miktarı, (mg/g).

q : Herhangi bir t zamanında adsorplanan miktar, (mg/g).

t : Temas süresi (dk)'dır [59].

3.5 Bakır Metalinin Özellikleri

Bakır insanlar tarafından eski çağlardan beri kullanılan en eski metallerdendir. Bakır ve alaşımları ilk olarak M.Ö. 1800'lü yıllarda görüşlerinin güzel ve sağlam olması sebebiyle kullanılmaya başlanmıştır. Bakırın bazı özellikleri Çizelge 3.3'te özetlenmiştir [61].

Çizelge 3. 3 Bakırın bazı fiziksel özellikleri [61]

Atom no	29
Atom ağırlığı	63,57
Oksidasyon basamağı	+1,+2
Yoğunluğu, (g/cm)	8.93
Erime noktası, (°C)	1083
Kaynama noktası, (°C)	2325

Yetişkin bir insanın vücudundaki bakır miktarı 100-150 mg arasında değişmektedir. Bunun büyük bir kısmı karaciğer, böbrek, kalp, saç ve beyindedir. Dalak, karaciğer, kalp ve kemikler orta derecede bakır içerirken hipofiz ve tiroid bezleri çok düşük konsantrasyonda bakır ihtiva ederler. Vücuttaki bakır bazı hayati rollere sahiptir. Bakır bazı enzimlerde de bulunur. Hemoglobin sentezinde katalizör görevi yaparak, kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna yardım eder. Yani bakırın eksikliği demirin adsorpsiyonunu düşürerek hemoglobin sentezini azaltır [62].

İnsanlarda günlük bakır ihtiyacı 2,5-5,0 mg arasında değişmektedir. Çocuklar için ise günlük ihtiyaç vücudun kilogramı başına 0,05-0,01 mg'dır. Alınan bakırın yaklaşık %1'i adsorblanır. Karaciğer ve beyindeki miktarın artmasıyla Wilson hastalığı ortaya çıkar [63, 64].

Bakırın insan vücudu için akut bir toksik madde ve kanserojen olmadığı belirtilmektedir. Fakat bazik bakır karbonatın zehirli olduğu çok eskiden beri bilinmektedir. Bu nedenle kaplar kalaylanarak kullanılır. Aşırı miktarlarda bakır tuzlarının, özellikle bakır sülfatın ağız yoluyla alınması ölümle sonuçlanabilir [65].

Atık sulardaki bakırın en önemli kaynağı pikling ve metal kaplama banyolarının atık sularıdır. Çeşitli alanlarda kullanılan pirinç ve bakır parçalarının yüzeylerinde meydana gelen oksit tabakaları kuvvetli asit banyolarına daldırılmak suretiyle uzaklaştırılır. Bu atıklar bakırla birlikte başka metalleri de içermektedir. Bakır tuzları bakır katalizörlerle çalışan kimyasal üretim proseslerinden de atık sulara geçmektedir [66].

Birçok ağır metal iyonları gibi çözülmüş halde bulunan bakırın uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme ve geri kazanma prosesleri olan iyon değiştirme, adsorpsiyon, buharlaştırma ve elektrolitik ayırma gibi prosesler uygulanır. Bakır değerli bir metal olduğundan genellikle geri kazanma prosesleri kullanılır [66].

3.6 Bakırın Sudan Uzaklaştırılmasıyla İlgili Yapılan Çalışmalar ve Adsorban Olarak Hidroksiapatit Kullanımı

Bakırın da dahil olduğu ağır metallerin suda uzaklaştırılması ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Pek çok farklı yöntemin kullanılmasıyla birlikte adsorpsiyon ve biyosorpsiyon en fazla ilgi çeken yöntemdir. Adsorban olarak aktif karbon yıllarca

kullanılmış ve araştırılmıştır. Son yıllarda ise HAP gibi farklı adsorbanlara yönelim artmıştır. Biyolojik atıkların adsorban olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar artmakta ve olumlu sonuçlar vermektedir.

Yapılan bir çalışmada, bakır iyonlarının (Cu(II)) sıvı ortamdan biyosorpsiyonla giderilmesinin izoterm sabitleri Matlab programı ile belirlenmiştir. Bu çalışmada tutuklanmış *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyon incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modellerinin eğrisel ve doğrusal formları, deneysel veriler ile değerlendirilerek en uygun izoterm katsayıları belirlenmiştir. Modeller karşılaştırıldığında; Langmuir, Freundlich ve BET izoterm denklemlerinin eğrisel ve doğrusal formlarının korelasyon katsayıları sırasıyla; 0,98 ve 0,92; 0,94 ve 0,97; 0,78 ve 0,92 olarak hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich ve BET modellerinin eğrisel ve doğrusal formlarında hesaplanan ortalama korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla; 0,95, 0,96 ve 0,86'dır. Elde edilen korelasyon katsayılarının karşılaştırılması sonucunda, bakırın tutulmuş ölü *R.Arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunun izoterm modeli olarak Freundlich ve Langmuir modelinin kullanılmasının daha uygun oldu görülmüştür [67].

Çay endüstrisi atıklarının kullanımıyla Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu ortamdaki biyosorpsiyonunun incelendiği başka bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Ağır metal iyonlarının çay artıkları tarafından adsorpsiyonu; pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent dozajının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, renk verici bileşenlerinden arındırılmış ve boyutlandırılmış çay yaprakları pH 5,5 ve oda sıcaklığı koşullarında sulu ortamdaki ağır metalleri çok iyi derecede adsorplama kapasitesine sahiptir. Veriler Freundlich izotermine iyi derecede uymaktadır ($R^2 = 0,98$). Deney süresince aynı zamanda rejenerasyon çalışmaları da yapılmıştır ve biyosorbent olarak kullanılan çay yapraklarının, metal adsorplayabilme kapasitesinde önemli bir değişiklik olmaksızın en az üç döngüde başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir. Çay atıklarının dünyada bol bulunur olması kaynak açısından değerlendirildiğinde ümit vericidir [68].

Bor ile yapılan bir çalışmada, bor endüstri atığı üzerine Cu(II) ve Co(III) iyonlarının adsorpsiyonu için batch çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışılan parametreler başlangıç metal konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve temas süresidir.

Denge adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermi uygulanmıştır. Her iki metal için izoterm modeli olarak en uygun Langmuir izotermi bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25°C sıcaklıkta Cu(II) ve Co(III) için sırasıyla 70,18 mg/g ve 63,7 mg/g olarak bulunmuştur. Cu(II) ve Co(III) adsorplanması 90 dk içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için iki basit kinetik model olan yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci dereceden hız eşitlikleri uygulanmıştır. Cu(II) ve Co(III) adsorpsiyon hızlarının yalancı-ikinci dereceden modele uygun olduğu sonucuna varılmıştır [69].

Literatürde adsorban olarak HAP'ın kullanımının araştırıldığı çalışmalar da mevcuttur. Allesia ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada, sentetik HAP ile sudan Cu(II) ve Zn(II) giderimi incelenmiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyon aralığı 0-8 mmol/L ve çalışılan sıcaklık oda sıcaklığıdır (25°C±2). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonu için 0,764 mmol/L ve Zn(II) iyonu için 0,725 mmol/L'dir. Giderim yüzdeleri ise Cu(II) iyonu için %97,3-98,6 ve Zn(II) iyonu için ise %94,2-97,7 aralığındadır [70].

Sheha'nın 2007 yılında yaptığı çalışmada sentetik kalsiyum ve baryum hidroksiapatit (CaHAP, BaHAP) ile Zn(II) giderimi incelenmiştir. Kesikli yapılan çalışmalarda pH 6-8 aralığında her iki adsorban için de Zn(II) giderim yüzdesi %98 ve üzeri olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeline göre sorpsiyon kapasiteleri, CaHAP için 102,04 mg/g ve BaHAP için 36,62 mg/g olarak bulunmuştur [71].

Zheng ve arkadaşları 2007 yılında yumurta kabuğundan elde ettikleri Ca esaslı kalsiyum hidroksiapatit (CaHAP) ile Cd(II) ve Cu(II) giderimini incelemişlerdir. Kesikli yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyonu Cd(II) için 80 mg/L ve Cu(II) için 60 mg/L'dir. Giderim yüzdeleri Cd(II) için %94, Cu(II) için ise % 93,17'dir [72].

Ko ve arkadaşları, 2004 yılında ağırlıkça %70-76 CaHAP içeren kemik ile sulu çözeltilerden Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kolon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında metal iyonlarının çoklu bileşimleri kullanılmıştır (Cu Cd, Cu-Zn, Cd-Zn). Adsorplanabilme kapasiteleri kıyaslandığında maksimum adsorplanabilen metal iyonunun Cu(II), en az adsorplanabilen metal iyonunun ise Zn(II) olduğu görülmüştür [73].

Yapılan başka bir çalışmada, mezbaha işlemlerinin sonrasında atık olarak açığa çıkan hayvan kemiklerinden elde edilen HAP ile yumurta ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen kalsiyum esaslı maddelerin, sulardan ağır metallerin giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en yüksek adsorpsiyon verimi, Cu(II) iyonlarının yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile giderilme çalışmaları neticesinde sağlanmıştır. Basit fiziksel ve kimyasal işlemler sonrasında elde edilen Ca esaslı adsorbanların, HAP'a göre daha fazla adsorplama kapasiteleri olduğu görülmüştür. Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbanın, her üç metal için de maksimum adsorplama kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler incelendiğinde çözelti konsantrasyonunun artmasıyla bütün metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve % giderimin azaldığı görülmüştür [45].

HAP'ın, saf ve renksiz olduğu düşünüldüğünde sadece ağır metalleri gidermede değil; hijyenik ortamlarda da (gıda sanayi vs.) renk ve koku gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği farklı çalışmalar için temel oluşturabilir.

HİDROKSİAPATİT SENTEZ VE Cu(II) ADSORPSİYON DENEYLERİ

4.1 Materyal ve Yöntem

Yapılan çalışmada katkı maddelerinin HAP gözenek yapısına etkisi araştırılmıştır. HAP kristalleri yaş çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir ve deneysel çalışmanın birinci aşamasında katkısız ve farklı konsantrasyonlarda polimerik katkı maddeleri varlığında çalışılmıştır. Bununla birlikte katkısız HAP, farklı sıcaklık ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında da sentezlenerek, bu parametrelerin gözenek yapısına etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen HAP kristallerinin sulu ortamdan Cu(II) iyonlarını uzaklaştırma davranımları incelenmiştir. Bu bölümde deneylerde kullanılan kimyasallar, cihazlar, deneysel yöntemler ve yapılan analizler yer almaktadır.

4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck)

Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) (Sigma – Aldrich)

Potasyum hidroksit (KOH) (Sigma – Aldrich)

Endüstriyel polimer (Stiren-Akrilik Kopolimeri, LS)

PoliAkrilikAsit (PAA) (Acros Organics)

Etil alkol (Merck)

4.3 Kullanılan Cihazlar

Etüv: MMM Ecocell

Manyetik karıştırıcı: Heidolph MR Hei-Standard

Analitik terazi: Ohaus Pioneer

Fırın: Lenton

Sirkülasyonlu Su banyosu: Polyscience - GFL 1083

Ultrasonik: Bandelin Sonorex

Santrifüj: Sigma Santrifüj

Peristaltik pompa: Cole Parmer Instrument 7518-00

pH control ünitesi: Eutech Instruments Alpha pH 1000

Vakum pompası: KNF Lab Laboport

FT-IR Spektroskopisi : Bruker Alpha P

BET : Costech Soptometer 1042

Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Cihazı : Perkin Elmer Pyris Diamond

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) : Perkin Emler Analyst 200

4.4 Deneysel Yöntem

4.4.1 Hidroksiapatit Kristalizasyon Deneyleri

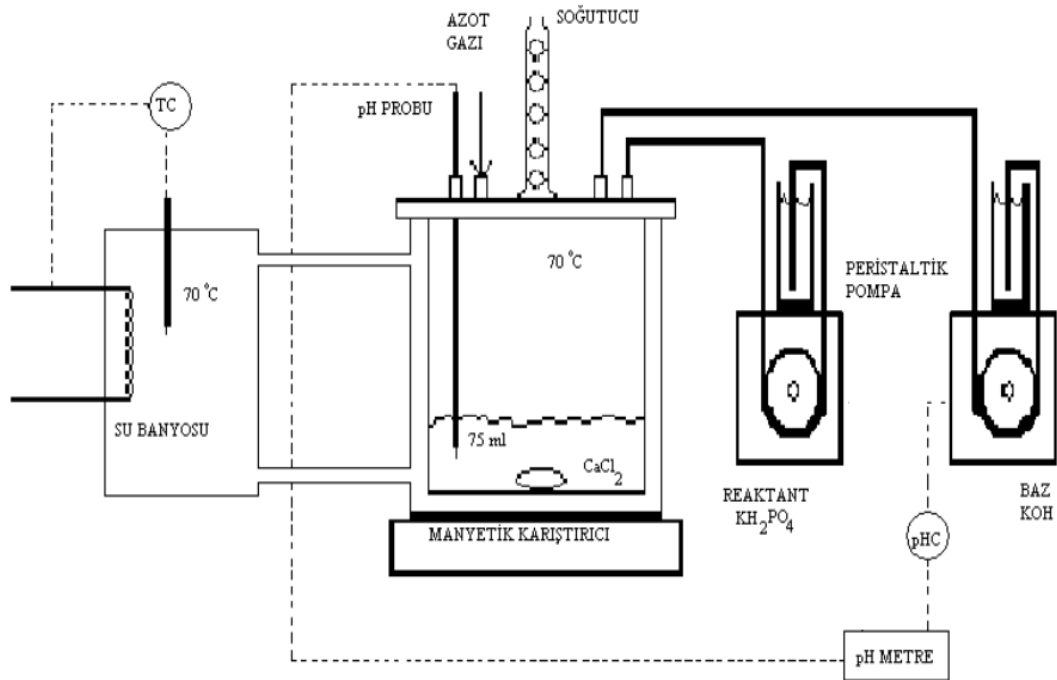
Yaş çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilen HAP sentez deneyleri bu bölümde anlatılmaktadır. Gerçekleştirilen deney aşama aşama aşağıda verilmiştir:

- Toz halindeki HAP kristallerinin sentezinde, Ca/P = 1,67 oranında olacak şekilde eşit hacimdeki 0,5 mol/L kalsiyum klorür (CaCl_2) ve 0,3 mol/L potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) çözeltileri kullanılmıştır.
- Sıcaklık $70 \pm 0,2^\circ\text{C}$ 'de sirkülasyonlu su banyosu yardımı ile sabit tutulmuştur.
- Bu sıcaklıkta çift cidarlı reaktörde bulunan CaCl_2 çözeltisi içine, KH_2PO_4 çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla 1 L/dak. debi ile damlatılarak pH 9-9,4 aralığında

reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki sabit pH değeri, pH kontrol ünitesine bağlanmış peristaltik pompadan 0,1 mol/L konsantrasyonlu potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinin 10 L/dak. debi ile damlatılmasıyla sağlanmıştır.

- Ortamdaki CO₂'i uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçirilmiştir.
- Çözelti 300 rpm'de bir karıştırıcı vasıtasıyla sürekli olarak karıştırılmıştır.
- Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen kristaller 24 saat kendi çözeltisi içinde reflaks edilmiştir.
- İşlem tamamlandıktan sonra çözelti vakum pompası yardımı ile filtre edilmiştir.
- Elde edilen kristaller deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde yaklaşık 100°C'de kurutulmuştur.

Toz haldeki HAP kristallerinden polimerik katkı maddesinin ve safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla, 650, 800 ve 1000°C sıcaklıklarda kül fırınında 10°C/dak ısıtma hızıyla 3 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 1 Hidroksiapatit sentezinde kullanılan deney düzeneği

Şekil 4.1'de HAP kristallerinin üretiminin gerçekleştirildiği deney sistemi görülmektedir. Ayrıca belirlenen oranlarda polimer eklenerek yukarıda anlatılan yol izlenmek sureti ile

polimer katkılı sentetik HAP kristallerinin üretimi gerçekleştirilmiş ve HAP kristalleri elde edilmiştir. Katkısız HAP kristalleri 70°C olan reaksiyon sıcaklığı 25 ve 50°C olarak ayarlanarak farklı sıcaklıklarda ve CaCl_2 ve KH_2PO_4 başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek farklı başlangıç konsantrasyonlarında da sentezlenmiştir. Buraya kadar aktarılan deneyler distile su ortamında gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak katkısız HAP kristalleri Etilalkol ortamında da sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler ve reaksiyon koşulları Çizelge 4.1 de yer almaktadır.

Çizelge 4. 1 Hidroksiapatit sentez deneyleri

Numune	T_{Ca} (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Polimer	Polimer Konsantrasyonu (mg/L)
H1	0,50	70	---	---
H2	0,50	50	---	---
H3	0,50	25	---	---
H4	1,00	70	---	---
H5	0,25	70	---	---
H6	0,50	70	LS	5000
H7	0,50	70	LS	7500
H8	0,50	70	LS	10000
H9	0,50	70	LS	15000
H10	0,50	70	PAA	2000
H11	0,50	70	PAA	5000
H12	0,50	70	PAA	10000
*H13	0,50	70	---	---

*H13 deneyinde reaktantlar distile su yerine Etilalkol ortamında hazırlanmıştır ve deney Etilalkol ortamında gerçekleştirilmiştir.

4.4.2 Karakterizasyon İşlemleri

4.4.2.1 X-Işını Kırınım Analizi (XRD)

X-ışını difraktometresiyle çok kısa dalga boyuna sahip x ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden kırınımına uğrar. Her mineralin farklı kırılma açıları vermesi sayesinde edinilen sonuçlar analiz edilerek faz tespiti yapılmaktadır. Sentezlenen örneklerin Phillips Panalytical X'Pert Pro cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1,5405 \text{ Å}$) kullanılarak yapılan analizler sonucunda HAP kristalleri olduğu doğrulanmıştır.

4.4.2.2 Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)

Eş zamanlı ısı analiz (TG-DTA/ TG-DSC), iki veya daha fazla ısı analiz tekniğinin aynı anda tek bir numune üzerine uygulanmasıdır. Örneğin TG-DSC veya TG-DTA cihazları ile, kütle değişimi, dekompozisyon, ısı kararlılık, oksidasyon, dönüşüm entalpisi, spesifik ısı (C_p), faz geçiş sıcaklıkları, cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon davranışları, faz diyagramları vb. analizler yapılabilmektedir. Sentezlenen örneklerin yapısı, ısısal bozunmaları, ısısal geçişleri ve kütle kayıp analizleri Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA cihazı ile azot gazı atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında 900°C 'de platin krozede gerçekleştirilmiştir

4.4.2.3 FT-IR Specktrumu

Numunelerin yapısına yönelik olan bu analizde Bruker Alpha P Spektrometre cihazı kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülüp değerlendirilmiştir. Analizlerde toz haldeki örnekler tablet haline getirilmeden cihazın ATR özelliği kullanılarak $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılarındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve değerlendirme yapılmıştır.

4.4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen yapılarını inceleyerek mikro yapı oluşumunu tayin etmek elektron mikroskobuyla mümkündür. HAP kristallerinin

morfolojisine yönelik inceleme TÜBİTAK'ta JEOL-FEG-SEM marka tarama elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.5 Yüzey Alanı Ölçümü (BET)

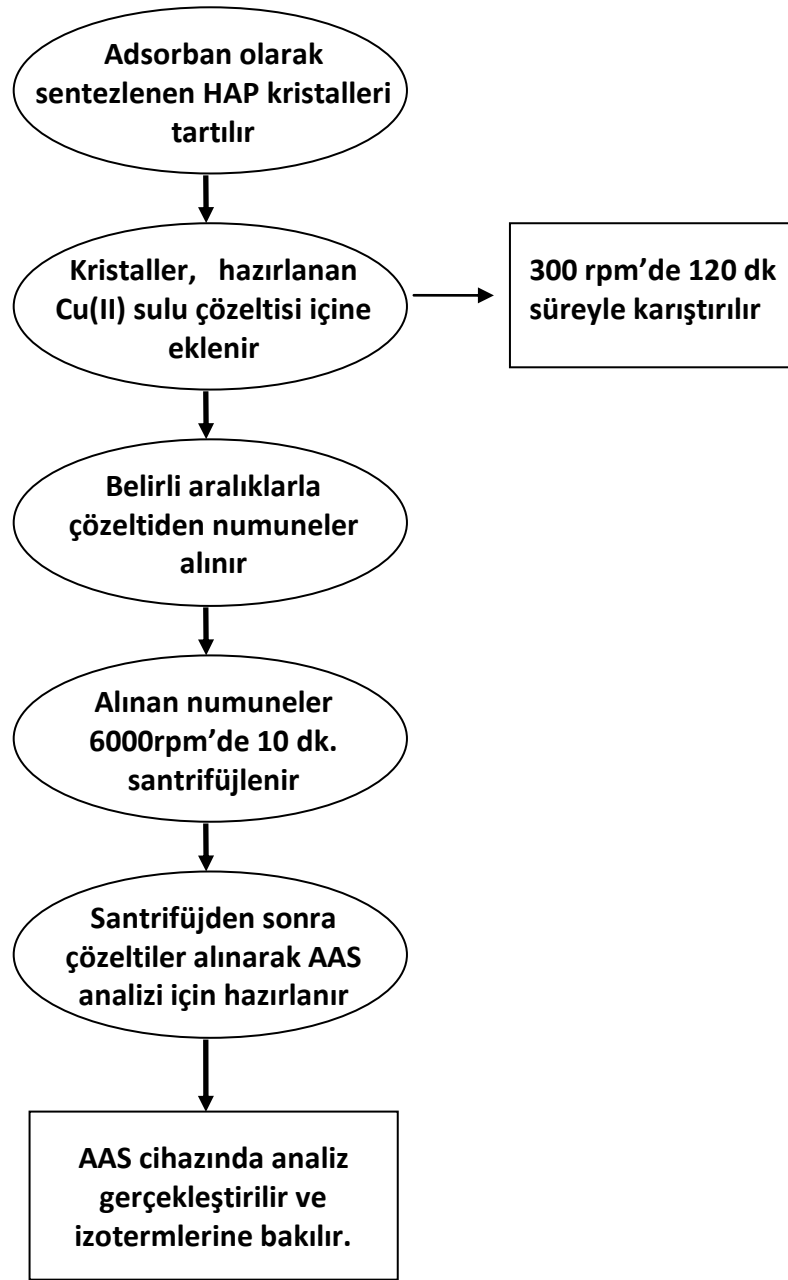
Toz halindeki HAP numunelerinin yüzey alanları Costech Saptometer 1042 cihazı ile belirlenmiştir.

4.4.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorbsiyon deneylerinde, üretilen sentetik HAP kristalleri adsorban olarak kullanılmıştır. HAP kristallerinin sulu çözeltiden Cu(II) iyonunu uzaklaştırma davranımı incelenmiştir. Cu(II) metal iyonu içeren sulu çözelti, laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Deney manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen beher içerisinde oda sıcaklığında ve Cu(II) sulu çözeltisinin pH'ı olan 5,6-5,7 değer aralığında gerçekleştirilmiştir. Deneyin basamakları aşağıda yer almaktadır:

- Başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olarak hazırlanan Cu^{+2} çözeltisi 250 ml'lik behere konularak manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmıştır.
- 2 g/L olacak şekilde hassas terazide tartılan HAP kristali behere ilave edilerek 120 dakika boyunca 300 rpm'de kristaller askıda kalacak şekilde karıştırılmıştır.
- Belirli zaman aralıklarında bu karışımdan numuneler alınarak 6000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir.
- Çözelti içerisindeki Cu(II) konsantrasyonu hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla Atomik Absorpsiyon (AAS) cihazında ölçülmüştür.

Deney aşamaları Şekil 4.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2 Adsorpsiyon deneyi aşamaları

AAS cihazından elde edilen veriler yardımıyla temas süresinde (t) adsorblanan Cu(II) miktarı q (mg/g) (4.1) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C}{M} \quad (4.1)$$

C_0 : Başlangıç Cu(II) konsantrasyonu (mg/L)

C : t anında süzüntüde kalan Cu(II) konsantrasyonu (mg/L)

M : İlave edilen adsorban miktarı (g/L)

Farklı adsorbanlar için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir ve Çizelge 4.2’de adsorbanlar ve miktarları yer almaktadır.

Çizelge 4. 2 Hidroksiapatit kristalleri üzerine Cu(II) adsorpsiyonu deneyleri

Adsorban	Adsorban Miktarı (g/L)
H1	2
H1	0,2
H7	2
H8	2
H9	2
H13	2
H3	2
H2	2
H4	2
H5	2

SONUÇLAR

Yapılan çalışma HAP kristallerinin sentezlenmesi ve elde edilen kristallerin sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarını uzaklaştırma davranımlarının incelenmesi olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Bu bölümde deneylerde elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

5.1 Sentezlenen Hidroksiapatit Kristallerinin Karakterizasyonu

Sentetik HAP tozları, yaş çöktürme yöntemiyle katkısız ve polimerik katkı maddesi ilavesiyle sentezlenmiştir. Polimerik katkı maddesi olarak endüstriyel polimer Stiren-Akrilik Kopolimeri (LS) ve Poliakrilik Asit (PAA) kullanılmıştır. Sentez işleminde polimerler farklı konsantrasyonlarda kullanılarak konsantrasyonun elde edilen kristallerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca HAP kristalleri farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı Ca ve P başlangıç konsantrasyonlarında üretilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerin tamamı 4. bölümde Çizelge 4.1’de verilmiştir.

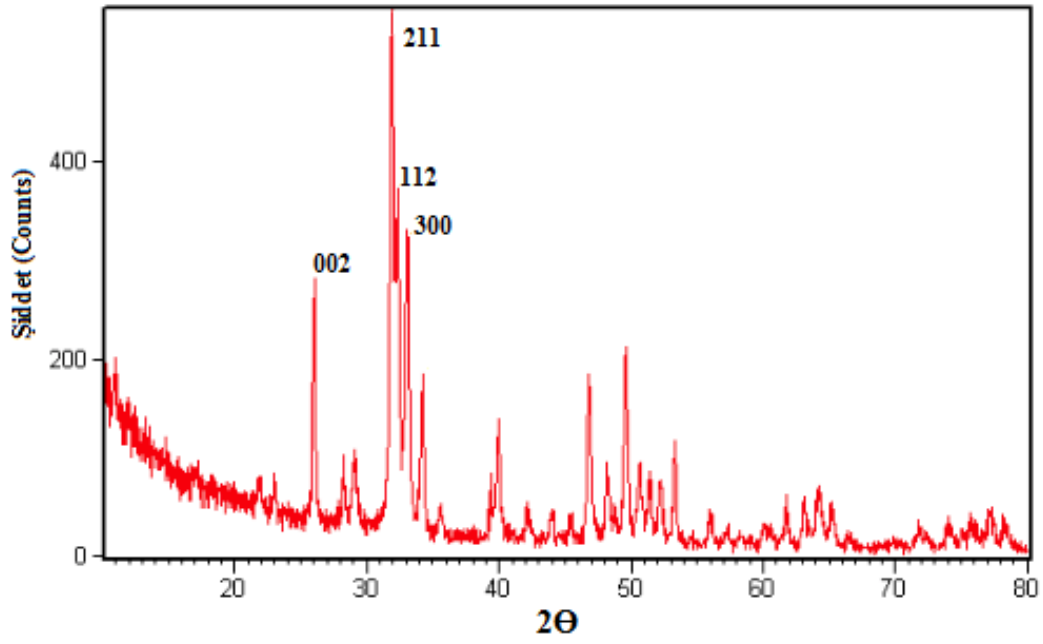
5.1.1 X-Işını (XRD) Sonuçları

Kristalizasyon deneylerinde üretilen kristallerin HAP olduğu X-ışını analizi sonucunda doğrulanmıştır. Referans HAP şablonu JCPDS 01-073-0293 kart numaralı XRD analiz referansından alınmıştır. Katkısız sentezlenen H1 kodlu HAP numunelerinin X-ışını difraktometre değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 H1 numunesinin X-ışını difraktometre değerleri

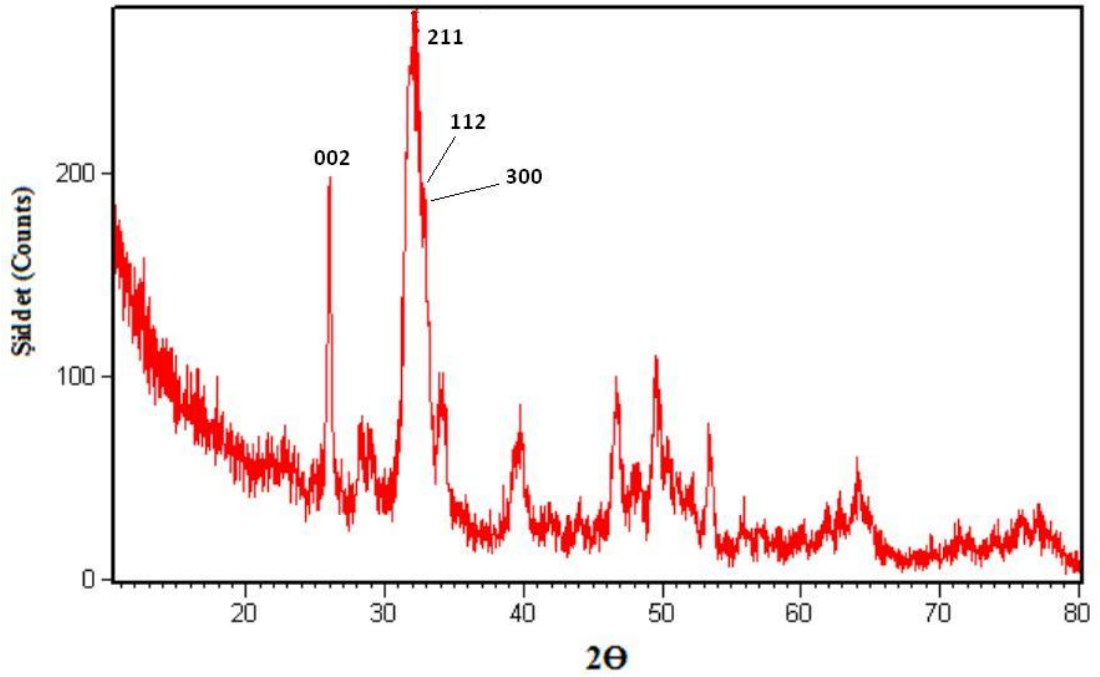
H1 (Katkısız HAP)				JCPDS 01-073-0293			
2 θ	d(Å)	I/II	Hkl	2 θ	d(Å)	I/II	Hkl
25,990	3,428	44,1	002	25,875	3,440	36,8	002
31,884	2,806	100	211	31,741	2,817	100	211
32,357	2,776	44,9	112	32,179	2,779	52,3	112
33,062	2,709	64	300	32,868	2,723	59,1	300
34,225	2,620	29,13	202	34,045	2,631	19,6	202
39,938	2,257	21,3	130	39,756	2,266	18,4	130
46,845	1,939	31,52	222	46,661	1,945	27,4	222
49,652	1,836	35,43	213	49,464	1,841	30,3	213
50,616	1,803	13,15	321	50,431	1,808	16	321
52,213	1,751	13,24	402	52,036	1,756	11,5	402
53,324	1,718	20	004	53,203	1,720	12,7	004

Şekil 5. 1’de H1 numunesinin XRD spektrumu yer almaktadır. Spektrumda görülen dar ve çizgi halindeki dik pikler, elde edilen ürünün kristalinitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 5.1’de yer alan referans HAP kristallerinin karakteristik pikleri olan 002, 211, 112, 300 yansımaları H1 numunesinin XRD spektrumunda görülmüş ve üretilen kristallerin HAP olduğu doğrulanmıştır [24, 74].



Şekil 5. 1 H1 numunesinin toz X-ışını difraktometre diyagramı

Şekil 5.2’de H3 numunesinin XRD spekrumu yer almaktadır. 25°C reaksiyon sıcaklığında sentezlenen H3 numunesinin 002, 211, 112 ve 300 yansımalarına sahip olduğu spektrumda görülmekte ve HAP olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.2’de görüldüğü gibi 112 ve 300 pikleri, 211 pikine yaklaştı ve şiddetlerinde azalma olmuştur.

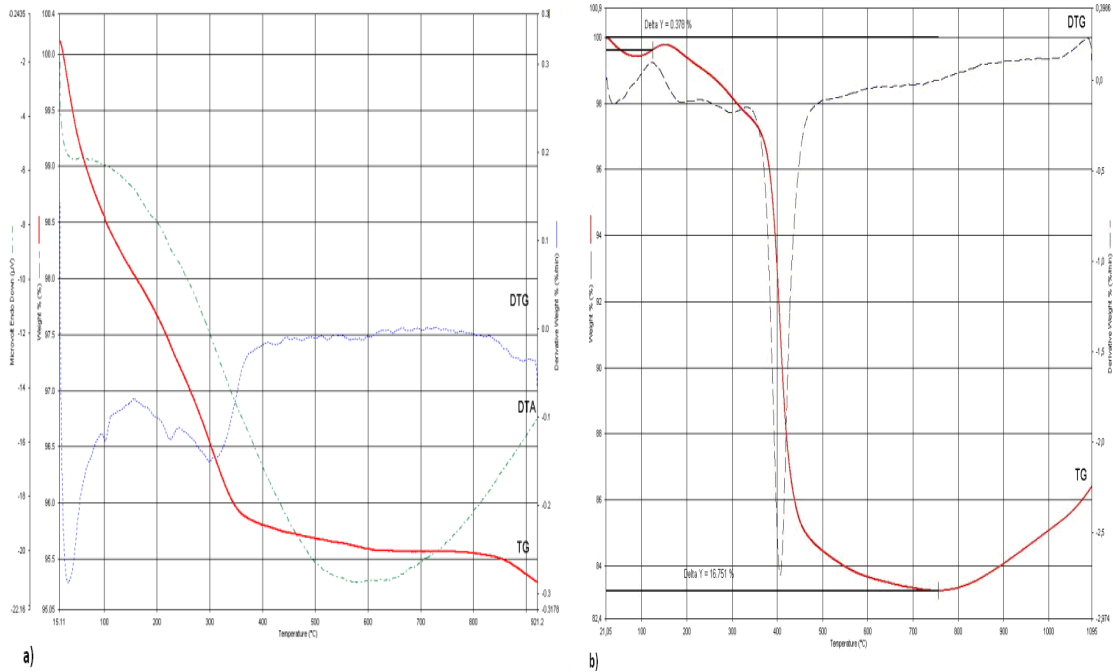


Şekil 5. 2 H3 numunesinin toz X-ışını difraktometre diyagramı

5.1.2 TG/DTA Analizi Sonuçları

Şekil 5.3-a'da katkısız sentezlenen HAP kristallerinin TG/DTA analiz sonucu yer almaktadır. Diyagram incelendiğinde başlangıçtaki yaklaşık %2'lik kütle kaybı numunedeki nemden kaynaklanmaktadır. 400°C'ye kadar olan kısımdaki yaklaşık %1,14'lük kütle kaybının ise, adsorplanan ve HAP yapısındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 800°C'den sonra görülen kütle kaybı ise yapıdaki OH'ın uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bauer ve arkadaşları (2007) yapmış oldukları çalışmalarında HAP'ın yaklaşık olarak 800°C'de su kaybetmeye başladığını bildirmişlerdir [21].

Polimer katkılı olarak H6 deney koduyla üretilen HAP kristallerinin TG/DTA analiz sonuçları Şekil 5.3-b'de yer almaktadır. Diyagram incelendiğinde iki büyük ağırlık kaybı görülmektedir. TG analizine göre başlangıçta meydana gelen %3.78'lik kütle kaybı numunedeki nemden kaynaklanmaktadır. Devamında yavaş başlayan ve yaklaşık 350°C'den başlayıp 480°C'de tamamlanan toplam %16.75'lik kütle kaybı yapıdaki polimerin uzaklaştığını göstermektedir.

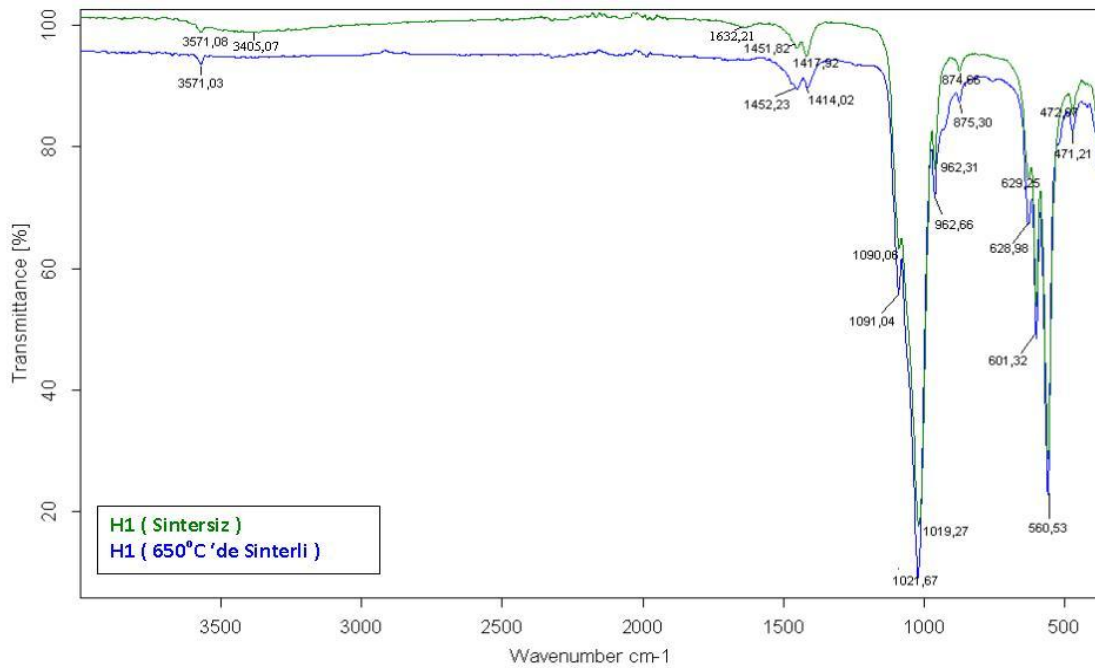


Şekil 5. 3 Sentezlenen HAP kristalleri için yapılan TG-DTA analizi diyagramı a) Katkısız ve b) LS katkılı

5.1.3 FT-IR Sonuçları

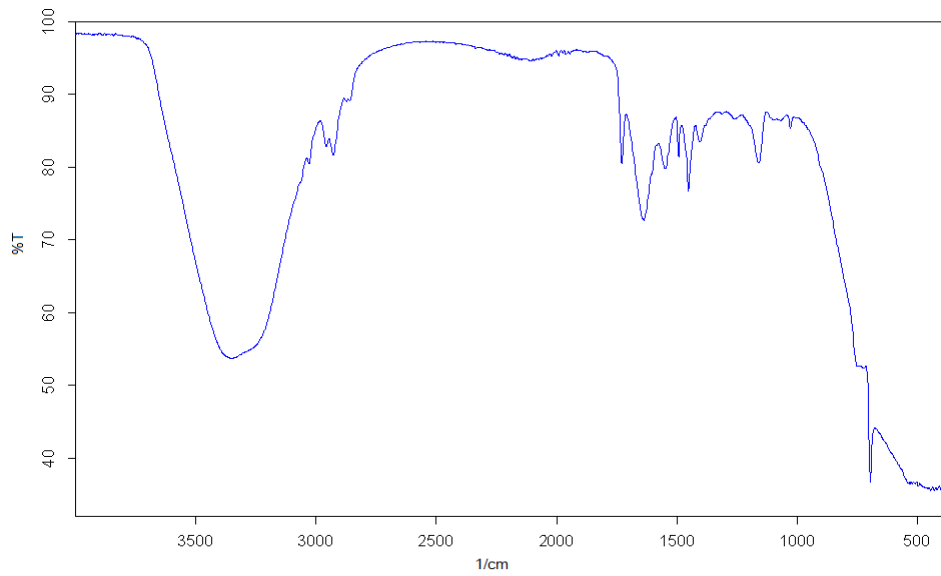
Sentezlenen kristallerinin FT-IR analizleri yapılmış ve numunelerin HAP olduğu doğrulanmıştır. Kullanılan FT-IR cihazının ATR özelliğinden yararlanılarak elde edilen kızılötesi spektrumlar karşılaştırılmalı olarak yer almaktadır. Organik bileşenlerin uzaklaşması için numuneler 650°C, 800°C ve 1000°C'de kül fırınında 10°C/dak ısıtma hızıyla 3 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra katkı maddesinin HAP yapısından uzaklaştığı görülmüştür.

Şekil 5.4'te sintersiz ve 650°C sıcaklıkta sinterlenmiş H1 numunesinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde 3405 cm⁻¹ ve 1632 cm⁻¹ civarında su moleküllerinden kaynaklanan zayıf pikler görülmektedir. 3571 cm⁻¹ civarındaki zayıf pikler ise HAP kristallerindeki O-H grubunu göstermektedir. 1090 cm⁻¹ ve 1021 cm⁻¹ arasında, 617 cm⁻¹, 579 cm⁻¹ ve 477 cm⁻¹ civarında PO₄⁻³ grubunun titreşimi mevcuttur. 962 cm⁻¹ ve 875 cm⁻¹ civarındaki zayıf pikler ise HPO₄⁻² grubunu belirtmektedir. 629cm⁻¹ civarında görülen pik, OH⁻ grubuna ait titreşimdir. 1600 cm⁻¹ ve 1452-1414 cm⁻¹ civarında görülen zayıf titreşim CO₃⁻² gruplarının varlığını gösterir. Bu durum ortamdaki CO₂⁻²'nin tam olarak uzaklaştırılmadığını belirtmektedir. Spektrumlarda yer alan pikler, sentezlenen tozların HAP kristalleri olduğunu doğrulamaktadır [24, 75, 76, 77, 78, 79, 80]

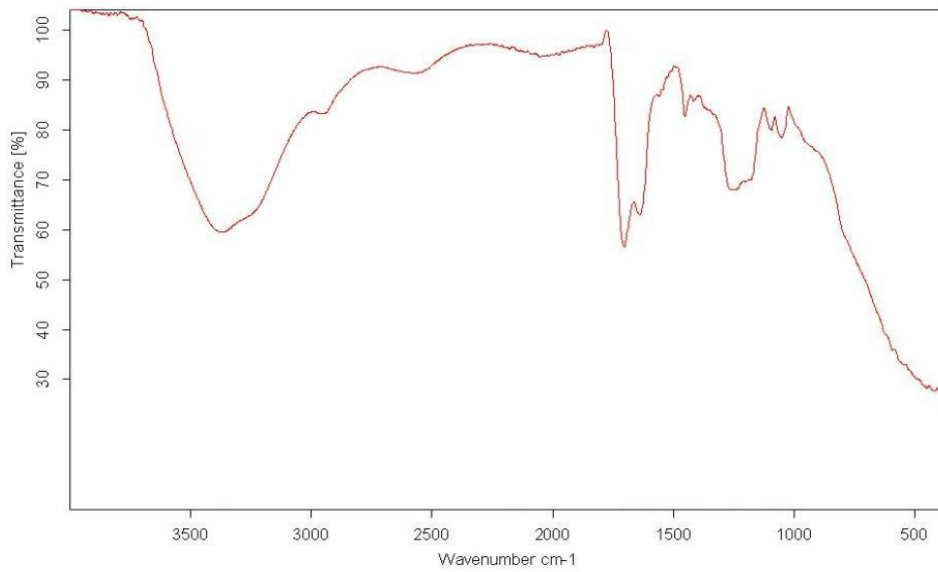


Şekil 5. 4 H1 kristallerinin FT-IR spektrumları

Çalışmada kullanılan polimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da yer almaktadır. LS polimerinin spektrumu (Şekil 5.5) incelendiğinde, polimere ait 700, 1450, 1490 ve 3020 cm^{-1} civarındaki pikler fenil grubundan; 1730 cm^{-1} civarındaki pikler ise C=O grubundan kaynaklanmaktadır. Özellikle 700, 1730 ve 3020 cm^{-1} LS polimerinin karakteristik piklerini oluşturmaktadır. PAA spektrumu (Şekil 5.6) incelendiğinde polimere ait C=O karboksil grubunun yansıması 1703 cm^{-1} civarında görülmektedir. 1385 cm^{-1} bandı yapıdaki (-CH₂-) ve (-CH-CO-) gruplarının düzlem içi eğilme ve bükülme titreşimleri ile oluşan CH₃ grubunu işaret etmektedir. 1094 cm^{-1} değerinde pik C-H bandından kaynaklanarak yapıda yer almaktadır [81, 82].

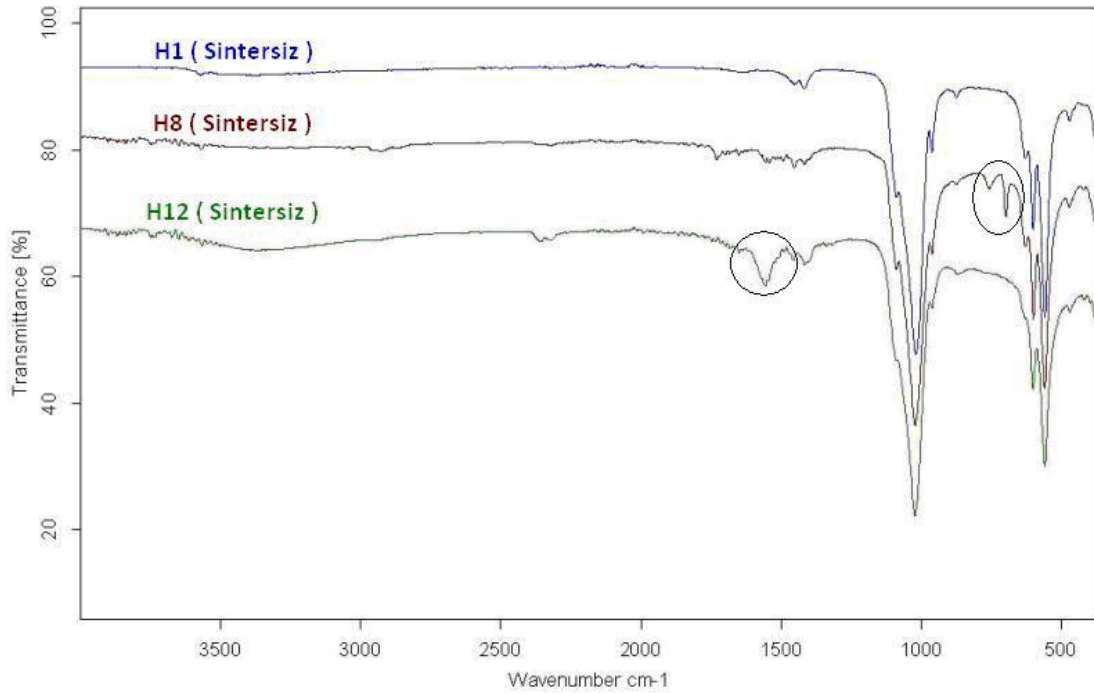


Şekil 5. 5 Stiren-Akrilik Kopolimeri (LS) için FT-IR spektrumu



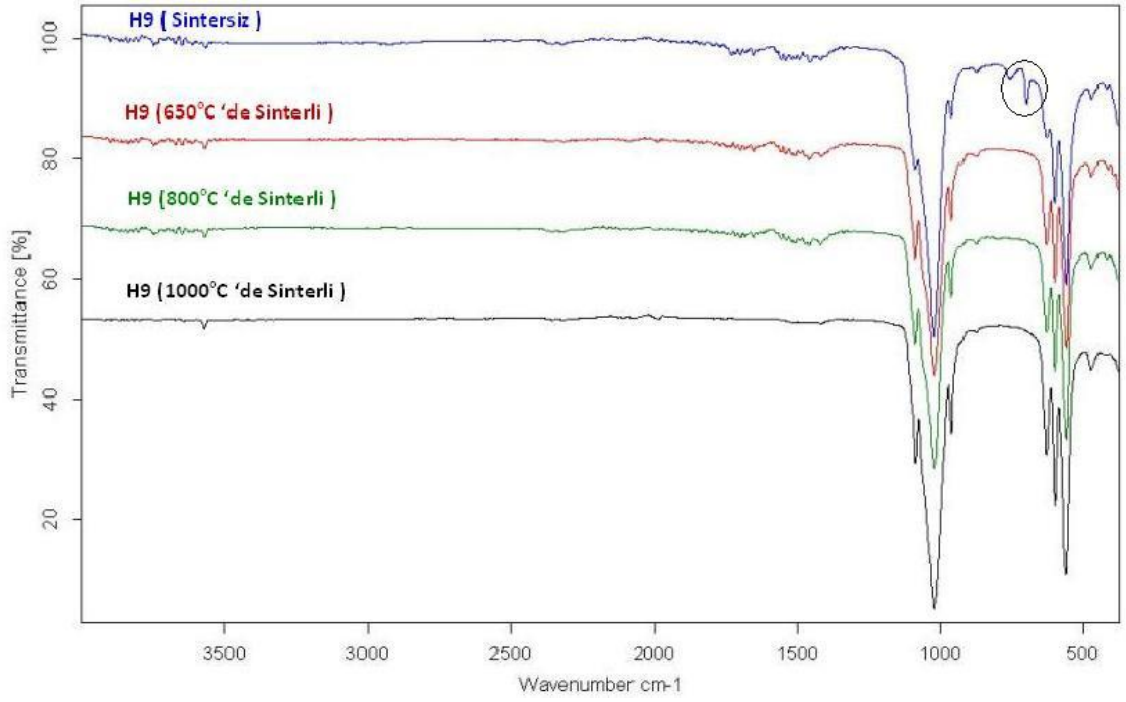
Şekil 5. 6 Poliakrilik Asit (PAA) için FT-IR Spektrumu

Şekil 5.7’de katkısız sentezlenen H1, LS katkılı sentezlenen H8 ve PAA katkılı sentezlenen H12 kristallerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Spektrumlar incelendiğinde HAP kristalinin karakteristik piklerinin yanı sıra polimerlerin piklerinin de mevcut olduğu görülmektedir. LS polimerinin varlığı özellikle 700, 1730 ve 3020 cm^{-1} civarındaki piklerden anlaşılmaktadır. Şekil 5.7’deki H12 numunesinin spektrumu incelendiğinde 1580 cm^{-1} civarında şiddetli pik göze çarpmaktadır. HAP yapısında bulunan Ca iyonları ile PAA yapısındaki COOH karbonil grubunun etkileşimi sonucu oluşmuştur [81, 82].



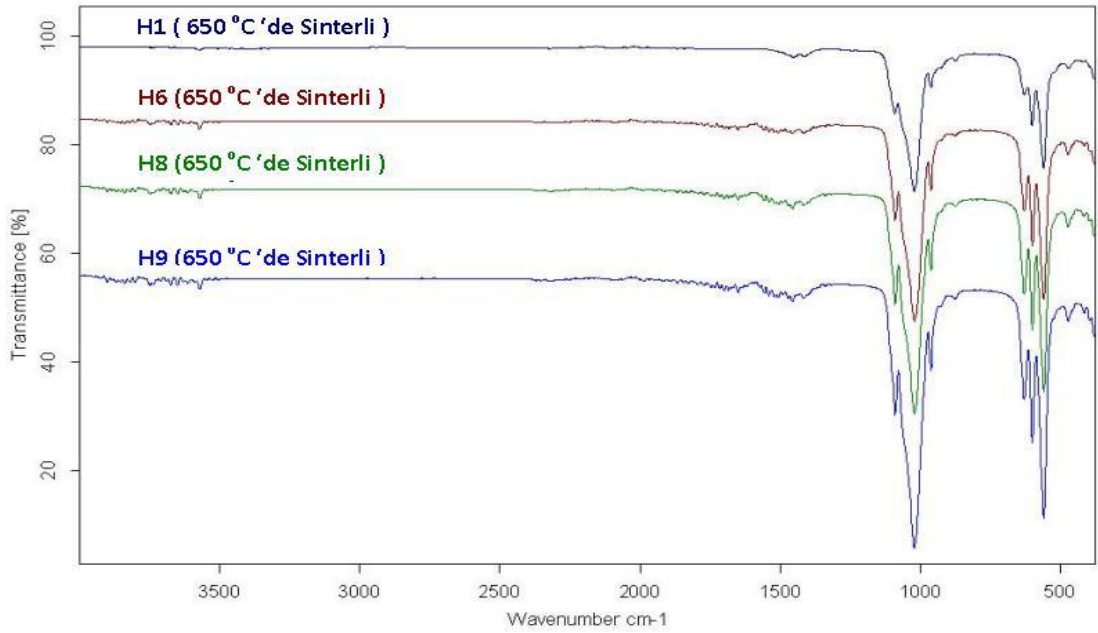
Şekil 5. 7 H1, H8 ve H12 numunelerinin FT-IR spektrumları

Şekil 5.8’de sinterleme sıcaklığının etkisinin görülmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş H9 kristallerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Spektrumlar incelendiğinde sinterleme işlemlerinde LS polimerinin yapıdan uzaklaşmış olduğu görülmektedir. 650°C ve 800°C’de sinterlenen numunelerde 1400 cm^{-1} civarında görülen küçük titreşimlerin sinterleme sıcaklığı 1000°C’ye çıkarıldığında kaybolduğu gözlenmiştir.



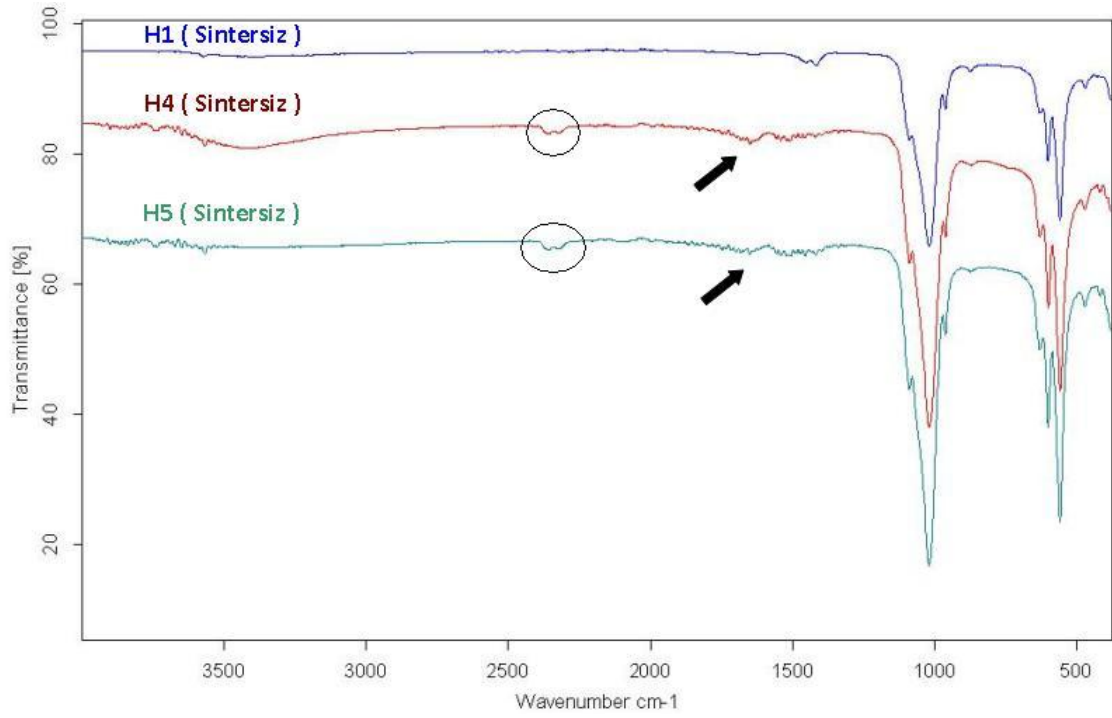
Şekil 5. 8 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş H9 numunesinin FT-IR spektrumları

Şekil 5.9'da farklı konsantrasyonlarda LS polimeri katkısı ile üretilen HAP numunelerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Spektrumlar incelendiğinde her bir numunenin HAP olduğu, karakteristik pikleri içermesinden anlaşılmaktadır. Artan polimer konsantrasyonu ile birlikte 1400 cm^{-1} civarındaki titreşimlerde ($-\text{CH}_2$ bağları) artma olduğu görülmektedir.



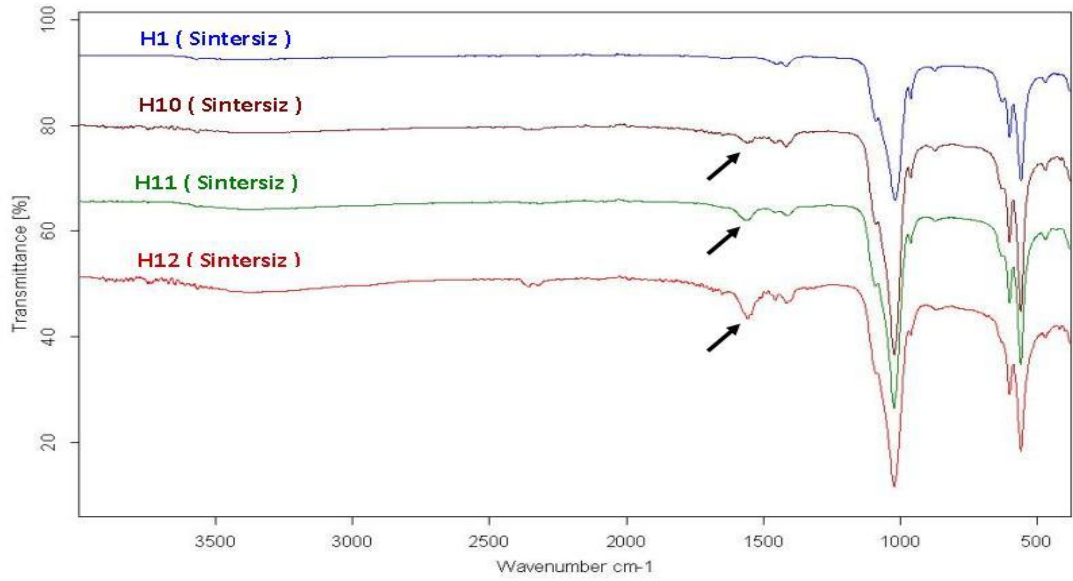
Şekil 5. 9 650°C sıcaklıkta sinterlenmiş H1, H6, H8, H9 numunelerinin FT-IR spektrumları

Şekil 5.10’da farklı başlangıç konsantrasyonlarında reaktant kullanılarak sentezlenen HAP numunelerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Spektrumlar incelendiğinde HAP’ın karakteristik pikleriyle örtüştüğü görülmektedir. Ancak 2480 cm^{-1} ve 2390 cm^{-1} civarındaki piklerden yapıda DCPA veya DCPD [24] oluşmaya başladığı görülmektedir.



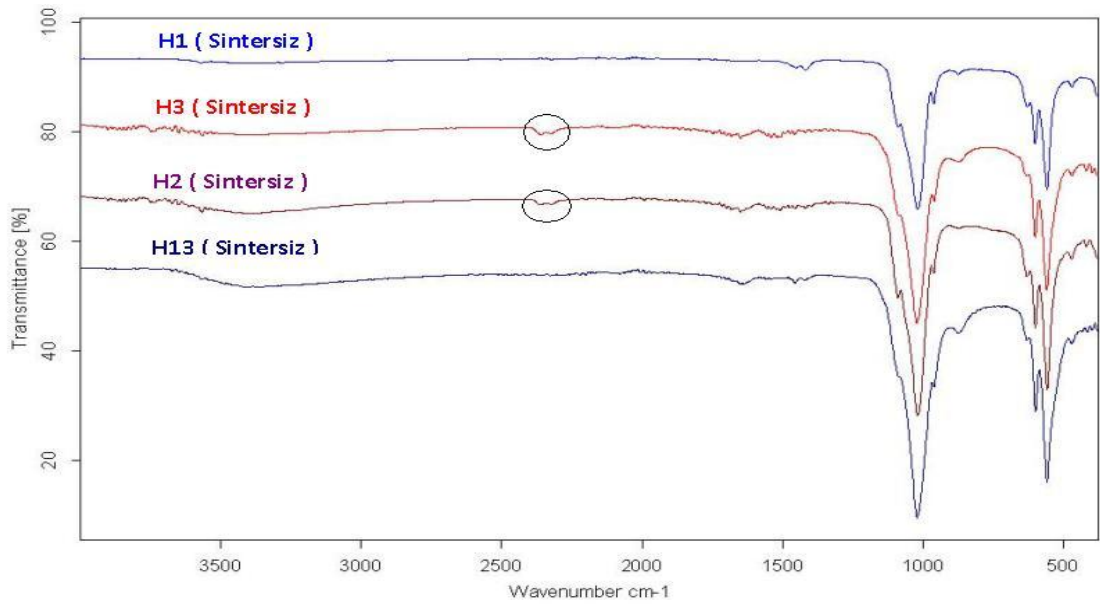
Şekil 5. 10 H1, H4 ve H5 numunelerinin FT-IR spektrumları

Şeki 5.11’de farklı konsantrasyonlarda PAA katkısıyla sentezlenmiş HAP numunelerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Spektrumların HAP kristallerinin spektrumlarıyla örtüştüğü görülmüş ve sentezlenen numunelerin HAP olduğu doğrulanmıştır. PAA konsantrasyonundaki artış ile birlikte 1580 cm^{-1} civarındaki pikin şiddetinde artma meydana gelmiştir. HAP yapısında bulunan Ca iyonları ile PAA yapısındaki COOH karbonil grubunun etkileşimi sonucu oluşan bu pikin şiddeti artan polimer konsantrasyonu ile artış göstermektedir [81, 82].



Şekil 5. 11 H1, H10, H11 ve H12 kristallerinin FT-IR spektrumları

Şekil 5.12’de farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı reaksiyon ortamında sentezlenmiş HAP numunelerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. HAP kristallerinin karakteristik pikleriyle örtüşen spektrumlarından anlaşılacağı gibi sentezlenen numuneler HAP’tır. Ancak H2 e H3 numunelerindeki $2300-2400\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler yapıda DCPD veya DCPA kristallerinin de oluşmaya başladığını göstermektedir. Etilalkol ortamında sentezlenen H13 numunesinin 1414 ve 1451 cm^{-1} civarındaki piklerinin şiddetinde azalma olduğu ve yapının amorf kalsiyum fosfata kaydığı spektrumdan anlaşılmaktadır [24].

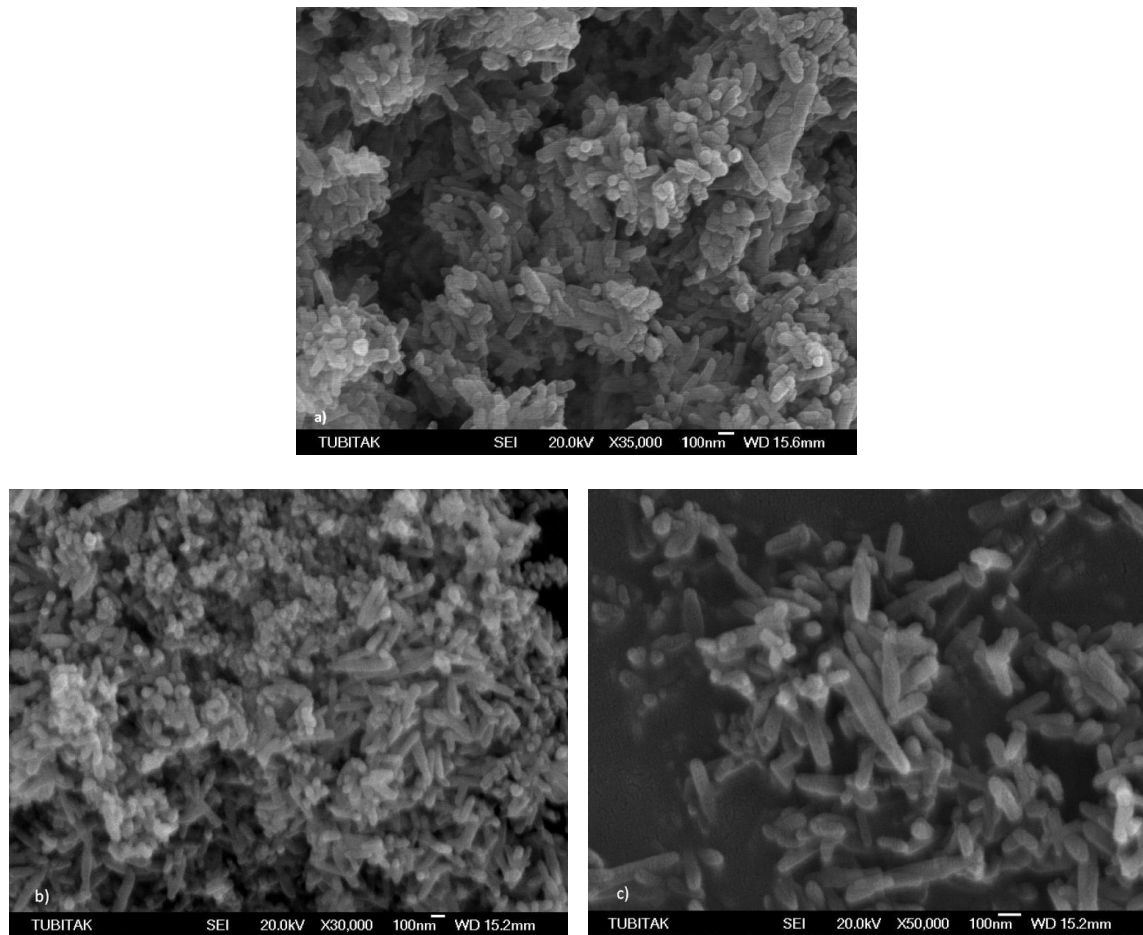


Şekil 5. 12 H1, H2, H3 ve H13 kristallerinin FT-IR spektrumları

5.1.4 SEM Sonuçları

Sentezlenen katkısız ve polimer katkılı HAP numunelerinin morfolojilerinin ve parçacık boyutlarının belirlenmesi amacıyla farklı büyütme oranlarında alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları şekillerde verilmiştir.

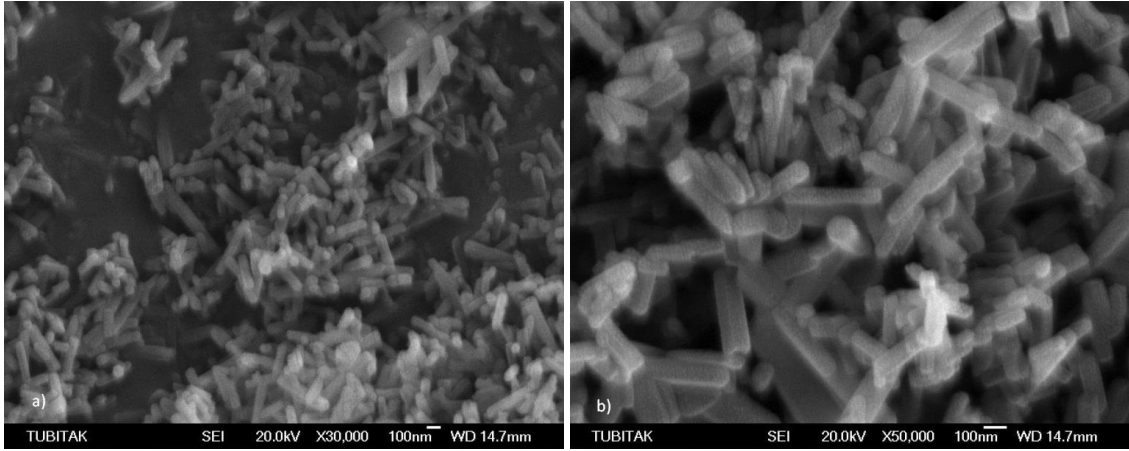
Şekil 5.13-a'daki H1 numunesinin SEM fotoğrafları incelendiğinde elde edilen kristallerin çubuk şeklinde ve nanometre boyutunda olduğu görülmektedir. Şekil 5.13-b ve c'de ise HAP numunelerinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme işleminden sonraki SEM fotoğrafları yer almaktadır. Bu sıcaklıktaki sinterlemeden sonra morfolojilerinde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür.



Şekil 5. 13 HAP kristallerinin SEM fotoğrafları
a) H1 numunesi, b), c) 650°C sıcaklıkta sinterli H1

Şekil 5.14'de LS polimeri katkılı üretilen HAP numunesinin 650°C sıcaklıktaki sinterleme işleminden sonra çekilen SEM fotoğrafları yer almaktadır. Şekiller incelendiğinde polimer katkısıyla sentezlenen HAP kristallerinin morfolojisinde değişiklik

gerçekleşmemiştir. H9 numunesinin çubuk şeklindeki yapısını sinterleme işleminden sonra da koruduğu görülmektedir.



Şekil 5. 14 H9 numunesinin SEM fotoğrafları

SEM fotoğraflarından yararlanılarak HAP numunelerinin boyut analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.2’de H1 ve H9 numunelerinin en ve boy değerleri, hesaplanan standart sapmaları yer almaktadır. Çizelge incelendiğinde H9 numunesinin en ve boy değerlerinin H1 numunesinden büyük olduğu görülmektedir. Polimer varlığında üretim HAP kristallerinin boyutlarında artışa neden olmuştur.

Çizelge 5. 2 HAP numunelerinin SEM fotoğraflarından hesaplanan boyutları

Numune	Boy (L) (nm)	Standart sapma	EN (W) (nm)	Standart sapma	L / W
H1 (Sintersiz)	171,26	$\pm 52,03$	55,38	$\pm 12,6$	3,09
H1 (650°C ‘de Sinterli)	194,49	$\pm 78,7$	66,44	$\pm 12,99$	2,92
H9 (650°C ‘de Sinterli)	261,95	$\pm 86,6$	80,21	$\pm 5,45$	3,26

5.1.5 BET Sonuçları

Sentezlenen HAP numunelerinin spesifik yüzey alanları ve mikro hacimleri BET yüzey analiz cihazı ile belirlenmiş ve Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge incelendiğinde üretim sıcaklığının HAP kristallerinin yüzey alanını etkilediği görülmektedir. 70°C’de üretilen H1 numunesinin spesifik yüzey alanı ve mikro hacmi, 50°C ve 25°C sıcaklıklarda üretilen H2 ve H3’den daha küçüktür. Üretim sıcaklığı

düştükçe HAP spesifik yüzey alanı artmaktadır. Aynı çizelgede görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının artırılması ile birlikte HAP'ın spesifik yüzey alanlarında azalma meydana gelmektedir. Etilalkol ortamında ve 25°C sıcaklıkta sentezlenen H13 sintersiz hali ile en yüksek spesifik yüzey alanına ve mikro gözenek hacmine sahipken, 650°C sıcaklıkta sinterlendikten sonra spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi en küçük örnek olmuştur. Çizelgede sinterlenmemiş HAP numunelerinin üretim sıcaklığının artması ile mikro gözenek hacminin azaldığı görülmektedir. 650°C'de sinterlenmiş örneklerde ise üretim sıcaklığının artışı ile mikro gözenek hacmi önce artma sonra azalma eğilimindedir.

Çizelge 5. 3 Farklı üretim sıcaklıklarında sentezlenmiş HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro hacim analiz sonuçları

Numune	Üretim Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Hacim (mm ³ /g)
H1	70	0	34,19	3,39
H1	70	650	21,22	1,97
H1	70	800	8,91	0,44
H2	50	0	62,25	4,49
H2	50	650	23,78	2,79
H3	25	0	80,30	7,75
H3	25	650	19,16	2,03
H13*	25	0	100,47	7,91
H13*	25	650	13,99	1,14

*Çözücü ortamı olarak Etil Alkol'ün kullanılmasıyla elde edilen HAP kristalleridir. *H13 deneyinde reaktantlar distile su yerine Etilalkol ortamında hazırlanmıştır ve deney Etilalkol ortamında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5. 4'te farklı başlangıç konsantrasyonlarında reaktatantlar ile sentezlenen H1, H4 ve H5 numunelerinin BET analiz sonuçları yer almaktadır. Başlangıç konsantrasyonlarındaki değişim, spesifik yüzey alanında fazla bir değişikliğe neden olmamakla birlikte başlangıç konsantrasyonundaki artış ile spesifik yüzey alanında

artışa sebep olmuştur. Sinterlenmemiş numunelerin mikro gözenek hacimleri, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla önce artmış sonra azalmıştır. Sinterleme işlemi ile H1 ve H4 numunelerinin spesifik yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri azalmış ancak H5 numunesinin spesifik yüzey alanı azalırken mikro gözenek hacmi artmıştır.

Çizelge 5. 4 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında sentezlenmiş HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro hacim analiz sonuçları

Numune	T _{Ca} (mol/L)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Hacim (mm ³ /g)
H1	0,5	0	34,19	3,39
H1	0,5	650	23,04	1,42
H1	0,5	800	8,91	0,44
H4	1,0	0	36,18	2,54
H4	1,0	650	20,12	1,69
H5	0,25	0	32,11	1,55
H5	0,25	650	20,57	1,87

Çizelge 5. 5’de LS katkılı sentezlenen HAP numunelerinin BET analiz sonuçları yer almaktadır. Sinterlenmemiş numunelerin spesifik yüzey alanları birbirine oldukça yakındır. LS polimerinin konsantrasyonundaki artışın, HAP’ın spesifik yüzey alanına etkisinin oldukça az olduğu görülmektedir. Sinterlemenin etkisi spesifik yüzey alanlarında ve mikro gözenek hacimlerinde azalma şeklinde görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artırılması ile spesifik yüzey alanlarındaki azalma devam etmektedir. 650°C’de sinterli H7 numunesinin mikro gözenek hacmi en yüksek değere sahiptir.

Çizelge 5. 5 Farklı konsantrasyonlarda LS polimeri eklenerek sentezlenmiş HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET analiz sonuçları

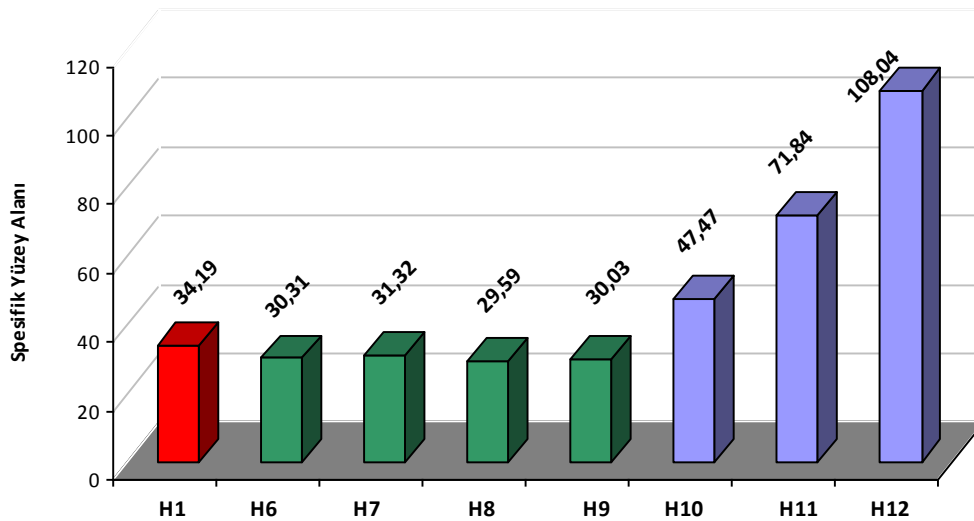
Numune	Polimer Konsantrasyonu (mg/L)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Hacim (mm ³ /g)
H6	5000	0	30,31	----
H6	5000	650	17,43	1,52
H6	5000	800	11,68	1,46
H7	7500	0	31,32	----
H7	7500	650	23,81	2,63
H8	10000	0	29,93	----
H8	10000	650	22,79	2,39
H8	10000	800	13,53	1,153
H8	10000	1000	8,35	0,335
H9	15000	0	30,03	----
H9	15000	650	11,44	1,39

Çizelge 5.6'da PAA katkılı sentezlenen HAP numunelerinin BET analiz sonuçları yer almaktadır. PAA konsantrasyonundaki artışı ile birlikte spesifik yüzey alanının da arttığı görülmektedir. HAP'ın spesifik yüzey alanları sinterleme işleminden sonra oldukça küçülmektedir. PAA katkılı numunelerin mikro gözenek hacimleri katkısız HAP'dan oldukça düşüktür ve polimer konsantrasyonunun artışı ile azalmaktadır.

Çizelge 5. 6 Farklı konsantrasyonlarda PAA katkılı HAP numunelerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro hacim analiz sonuçları

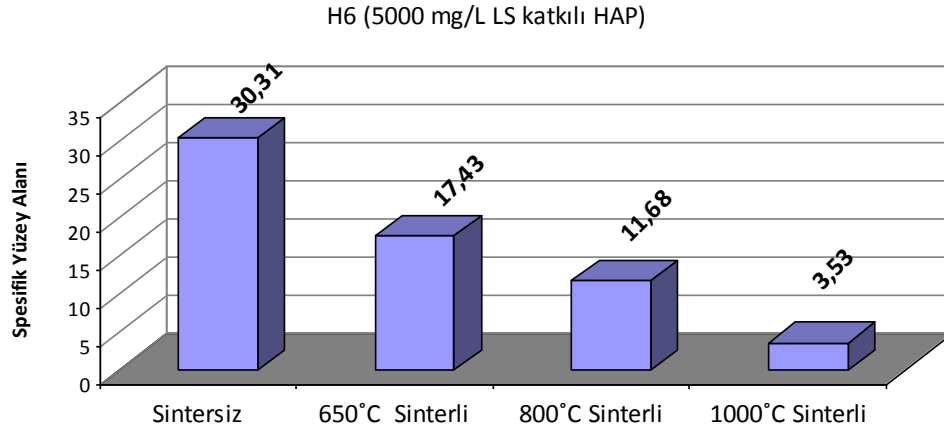
Numune	Polimer Konsantrasyonu (mg/L)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Hacim (mm ³ /g)
H10	2000	0	47,47	----
H10	2000	800	8,94	0,84
H11	5000	0	71,84	----
H11	5000	800	7,81	0,32
H12	10000	0	108,04	----

Şekil 5.15’de katkısız ve polimer katkılı HAP numunelerinin spesifik yüzey alanları karşılaştırmalı olarak yer almaktadır. Grafik incelendiğinde LS polimerinin HAP’ın spesifik yüzey alanını oldukça az etkilediği ve PAA katkısının ise spesifik yüzey alanını artırdığı görülmektedir. En büyük spesifik yüzey alanı 10000 mg/L PAA katkısıyla elde edilen HAP kristallerinde mevcuttur.



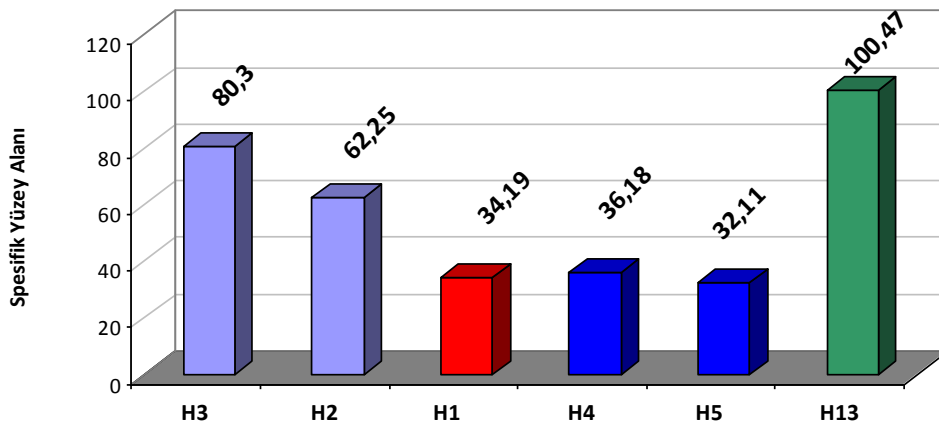
Şekil 5. 15 Katkısız HAP ile LS ve PAA katkılı HAP kristallerinin spesifik yüzey alanları karşılaştırmalı grafiği

Şekil 5.16’da farklı sıcaklıklarda sinterlenen H6 numunesinin spesifik yüzey alanları verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla birlikte numunelerin spesifik yüzey alanlarında azalma meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 5. 16 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş H6 numunesinin spesifik yüzey alanı grafiği

Şekil 5.17’de H1, H2, H3, H4, H5 ve H13 numunelerinin spesifik yüzey alanları karşılaştırmalı olarak yer almaktadır. Grafik incelendiğinde üretim sıcaklığı artışının HAP kristallerinin spesifik yüzey alanlarında azalmaya neden olduğu görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi oldukça azdır. Etialkol ortamında çöktürülerek elde edilen H13 numunesi ise en yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir.



Şekil 5. 17 H2, H3, H4, H5 ve H13 numunelerinin katkısız HAP olan H1 ile karşılaştırmalı spesifik yüzey alanı grafikleri

5.2 Hidroksiapatit Üzerine Cu(II) Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

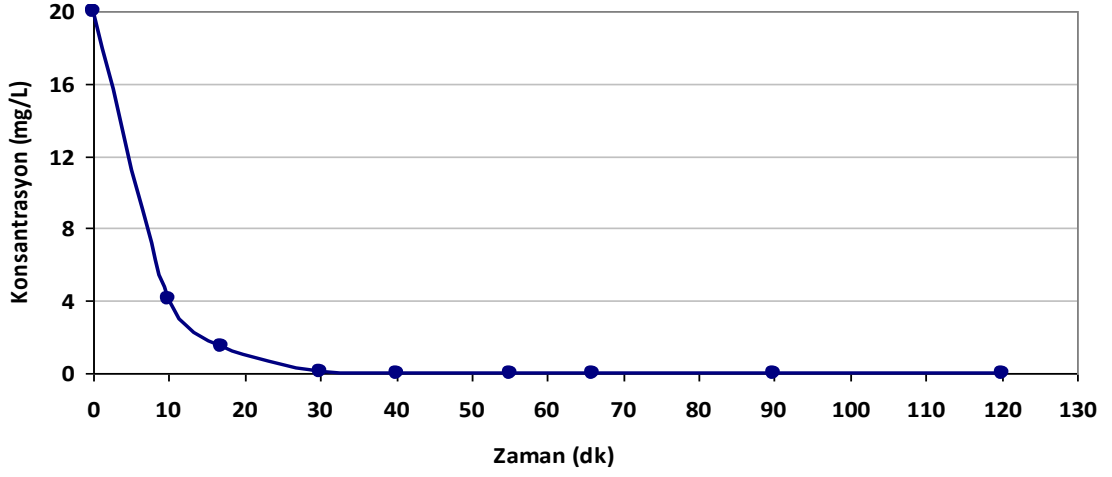
Katkısız ve polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen ve 650°C sıcaklıkta sinterlenen HAP numuneleri sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde karıştırma hızı sabit olup 300 rpm'dir. Deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20mg/L olan Cu(II) sulu çözeltisi kullanılmış olup sıcaklık 25°C ve pH 5,6 olarak ayarlanmıştır.

5.2.1 Farklı Adsorbanların Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

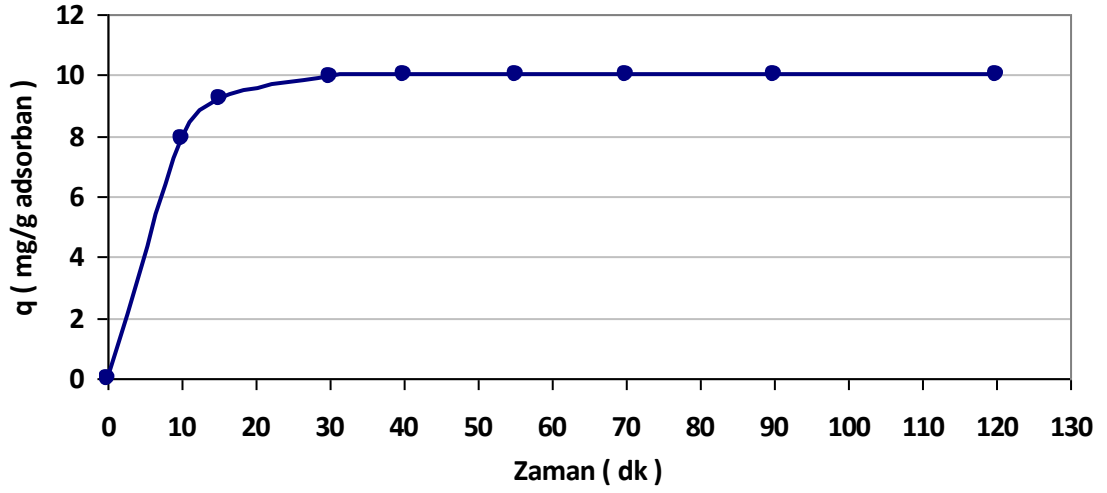
Adsorban olarak 2 g/L H1 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.7'de verilmiştir. Sulu çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.18'de, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil5.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 5. 7 1 g H1'in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
10	4,152	7,924	79,24
15	1,488	9,256	92,56
30	0,104	9,948	99,48
40	0,012	9,994	99,94
55	0,012	9,994	99,94
70	0,004	9,998	99,98
90	0,004	9,998	99,98
120	0,004	9,998	99,98



Şekil 5. 18 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H1)



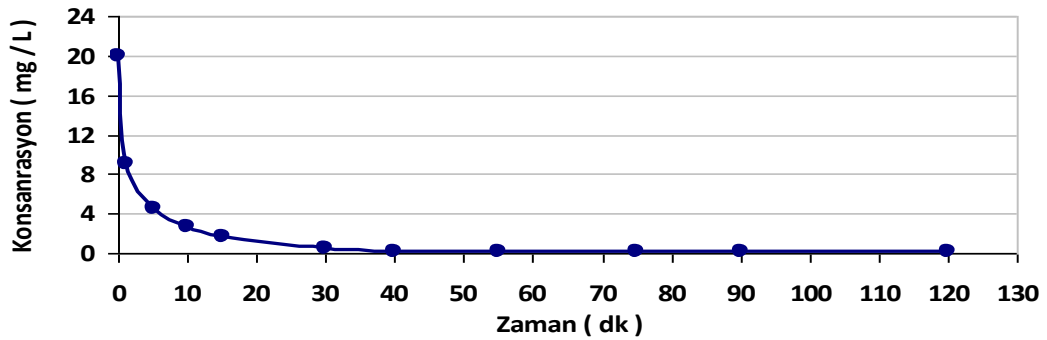
Şekil 5. 19 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H1)

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da görüldüğü gibi katkısız sentezlenen H1 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonu yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaşmaktadır.

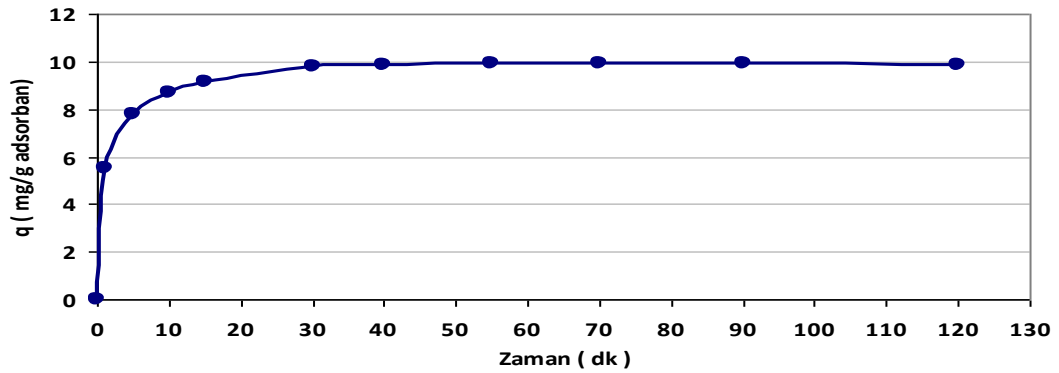
Adsorban olarak 2 g/L H7 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.8'de verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.20'de, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 8 1 g H7'nin adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	9	5,500	55
5	4,46	7,770	77,70
10	2,664	8,668	86,68
15	1,652	9,174	91,74
30	0,428	9,786	97,86
40	0,240	9,880	98,80
55	0,148	9,926	99,26
70	0,108	9,946	99,46
90	0,140	9,93	99,30
120	0,224	9,888	98,88



Şekil 5. 20 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H7)



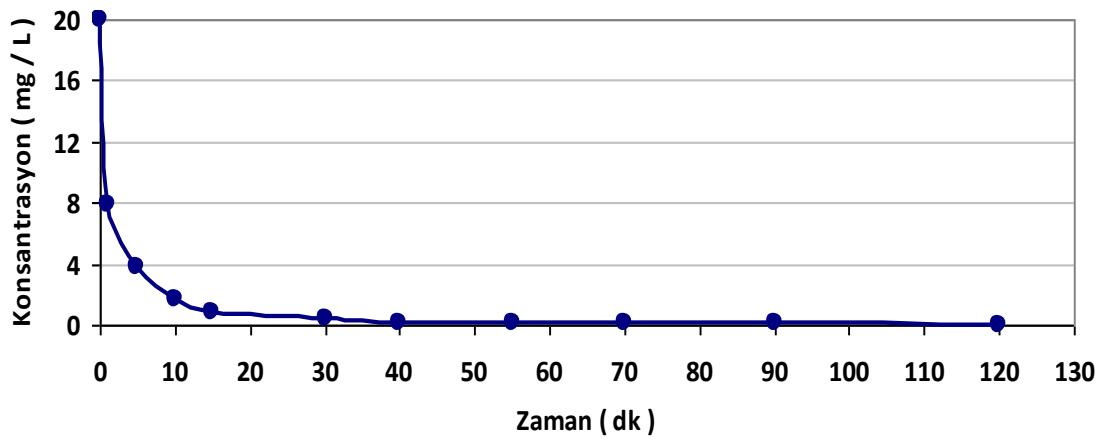
Şekil 5. 21 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H7)

Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de görüldüğü gibi H7 kristallerinin sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonu yaklaşık 55. dakikada dengeye ulaşmıştır.

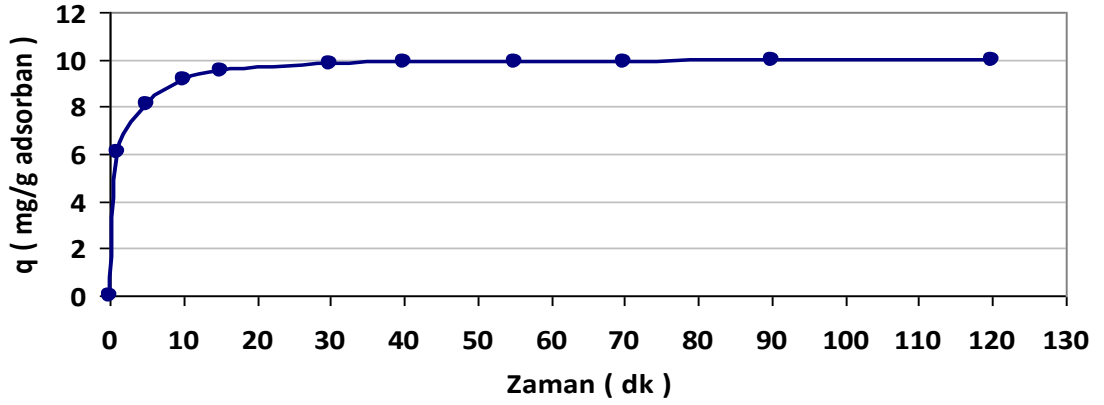
Adsorban olarak 2 g/L H8 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.9’da verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.22, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.23’te gösterilmiştir

Çizelge 5. 9 1 g H8’in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	7,876	6,062	60,62
5	3,828	8,086	80,86
10	1,708	9,146	91,46
15	0,908	9,546	95,46
30	0,364	9,818	98,18
40	0,188	9,906	99,06
55	0,14	9,93	99,3
70	0,14	9,93	99,3
90	0,084	9,958	99,58
120	0,068	9,966	99,66



Şekil 5. 22 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H8)



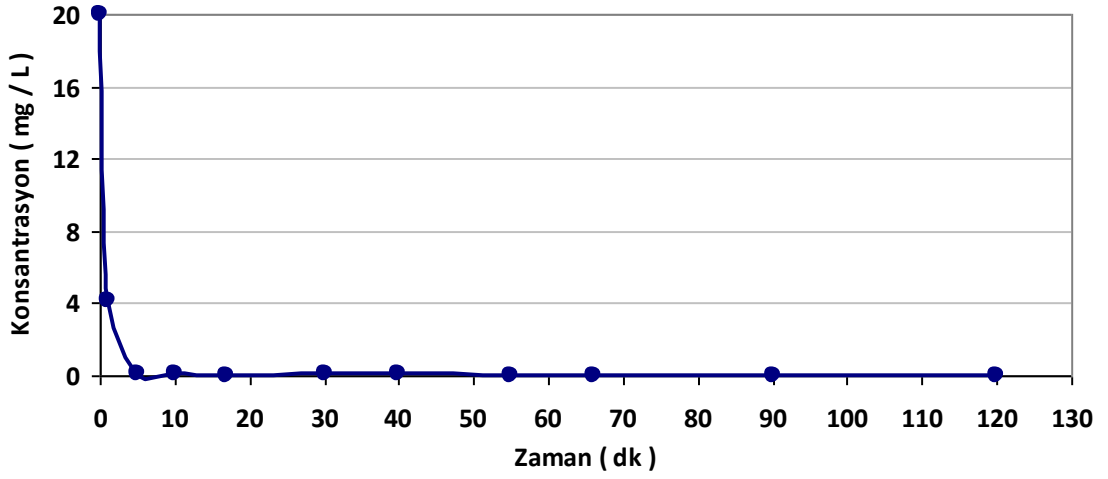
Şekil 5.23 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H8)

Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te görüldüğü gibi H8 numunesinin sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonu 40. dakikada dengeye ulaşmıştır

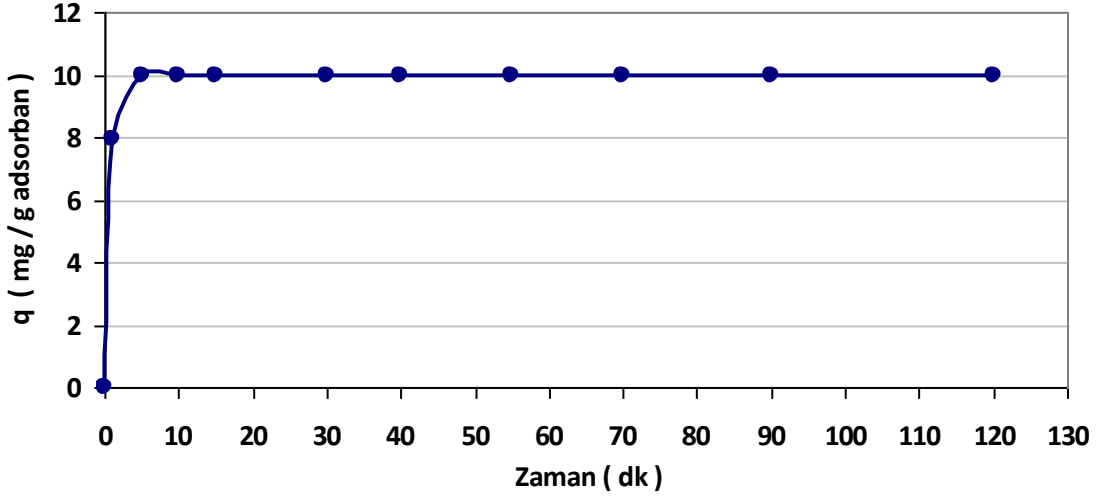
Adsorban olarak 2 g/L H9 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.10'da verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.24, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.25'te gösterilmiştir.

Çizelge 5. 10 1 g H9'un adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	4,108	7,946	79,46
5	0,1	9,95	99,5
10	0,12	9,94	99,4
15	0,016	9,992	99,92
30	0,068	9,966	99,66
40	0,076	9,962	99,62
55	0,004	9,998	99,98
70	0	10	100
90	0,008	9,996	99,96
120	0,004	9,998	99,98



Şekil 5. 24 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H9)

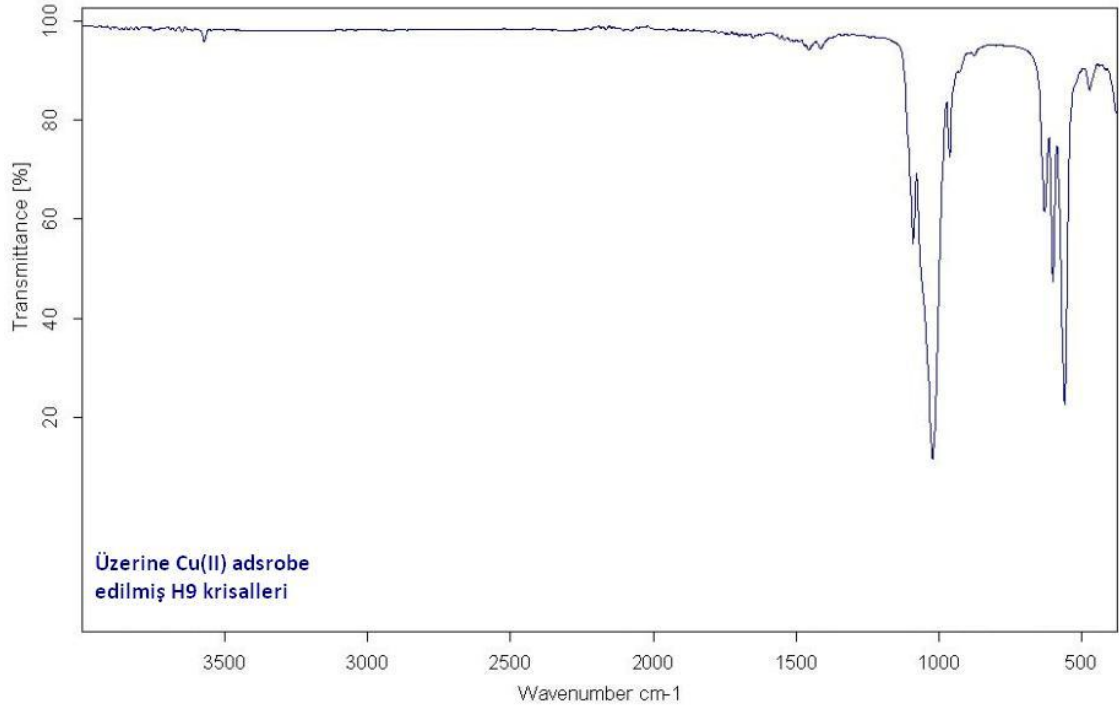


Şekil 5. 25 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H9)

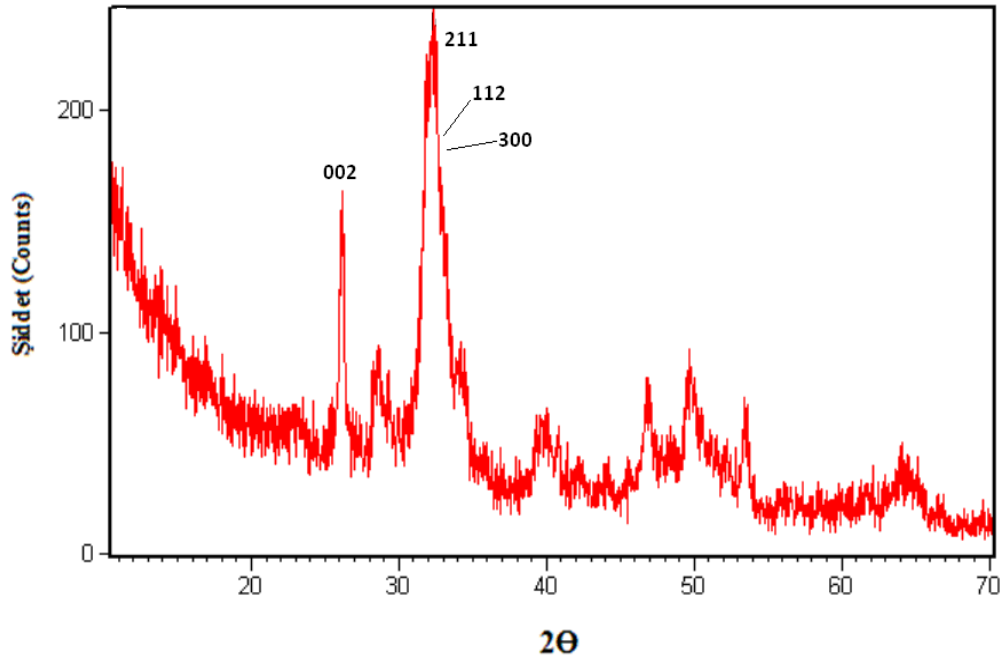
Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'te görüldüğü gibi H9 numunesinin sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonu 10. dakikada dengeye ulaşmıştır.

Adsorpsiyon deneyinde kullanılan H9 numunesi, adsorpsiyon işleminden sonra süzülüp kurutularak FT-IR, XRD ve SEM analizleri yapılmak suretiyle yapısı incelenmiştir. Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de H9 numunesinin FT-IR ve XRD analiz sonuçları yer almaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde adsorpsiyon işleminden sonra da HAP kristallerinin karakteristik pikleri görülmektedir. Şekil 5.27'de yer alan XRD diyagramının katkısız

HAP kristallerinin XRD diyagramıyla örtüşmesinden adsorpsiyon işleminde HAP kristallerinin yapısını koruduğu anlaşılmaktadır.

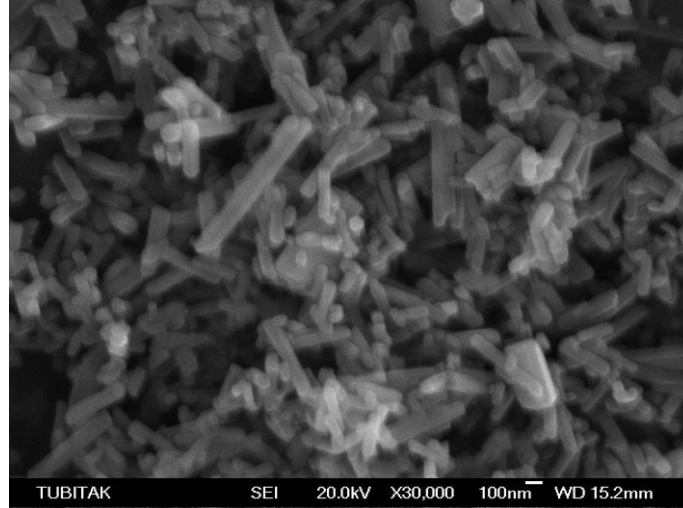


Şekil 5. 26 H9 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonundan sonra elde edilmiş FT-IR spektrumları



Şekil 5. 27 H9 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonundan sonra elde edilmiş toz X-ışını difraktometre diyagramı

Şekil 5.28’de H9 numunesinin adsorpsiyon işleminden sonraki SEM görüntüsü yer almaktadır. SEM görüntüsünden de anlaşıldığı üzere Cu(II) adsorpsiyonu sonrasında adsorbanın morfolojisinde bir değişiklik olmamıştır. Bu da bize Cu(II) gideriminin adsorpsiyonla gerçekleştiğini ve adsorbanla adsorbat arasında başka bir etkileşiminin olmadığını göstermektedir.

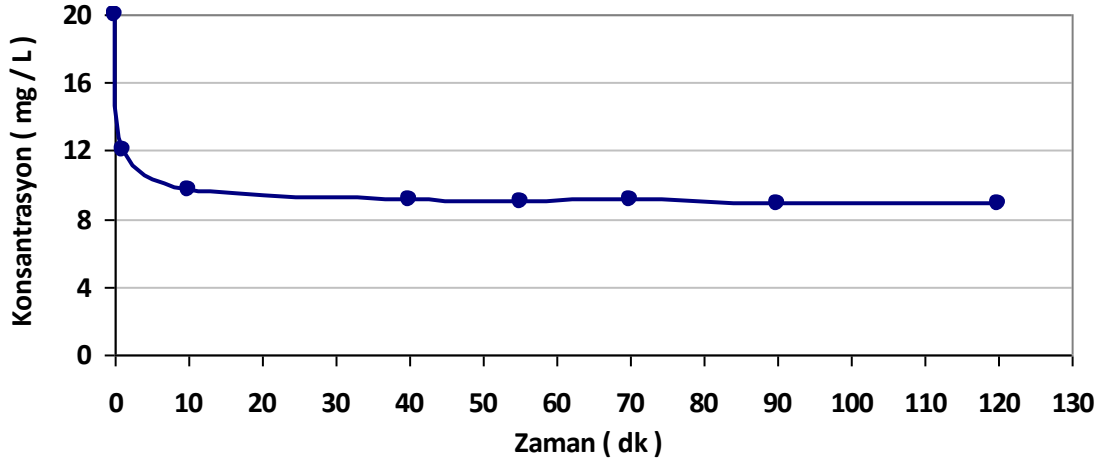


Şekil 5. 28 H9 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonundan sonraki SEM görüntüsü

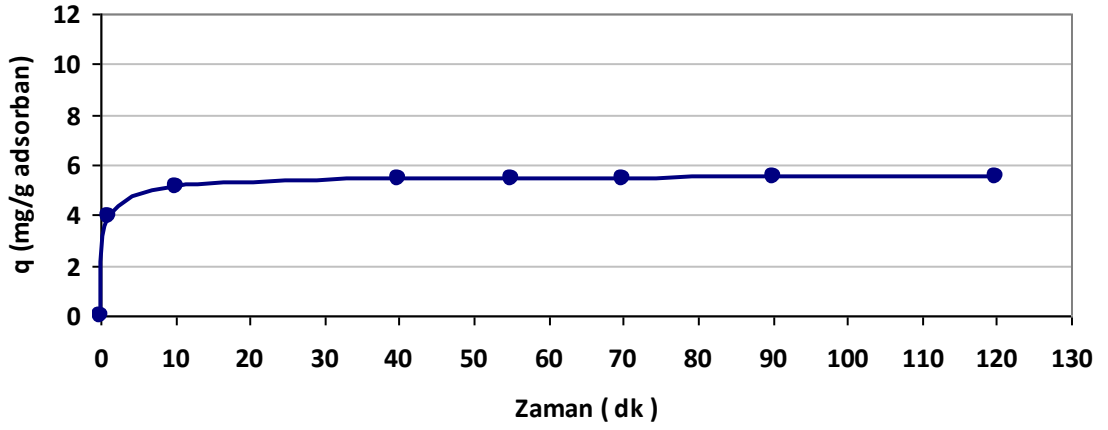
Adsorban olarak 2 g/L H13 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.11’de verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.29, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.30’da gösterilmiştir.

Çizelge 5. 11 1 g H13’ün adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	12,04	3,98	39,8
10	9,676	5,162	51,62
40	9,18	5,41	54,1
55	9,036	5,482	54,82
70	9,068	5,466	54,66
90	8,928	5,536	55,36
120	8,932	5,534	55,34



Şekil 5. 29 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H13)



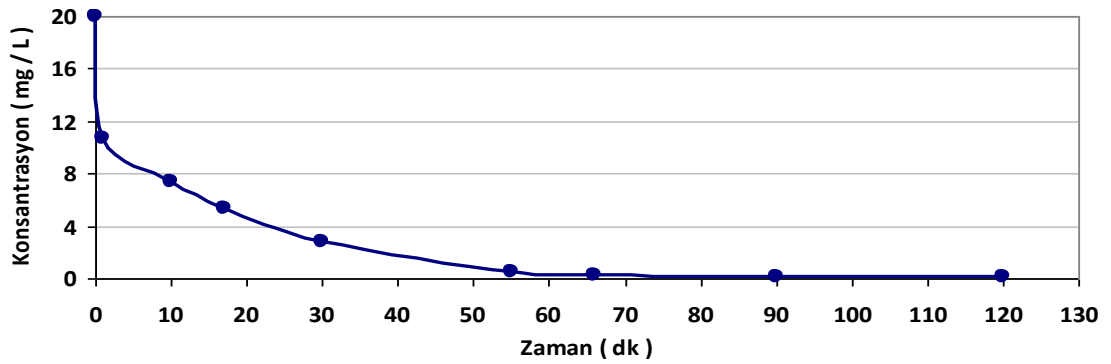
Şekil 5. 30 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H13)

Şekil 5.29 ve Şekil 5.30’da görüldüğü gibi H13 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonu yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaşmıştır.

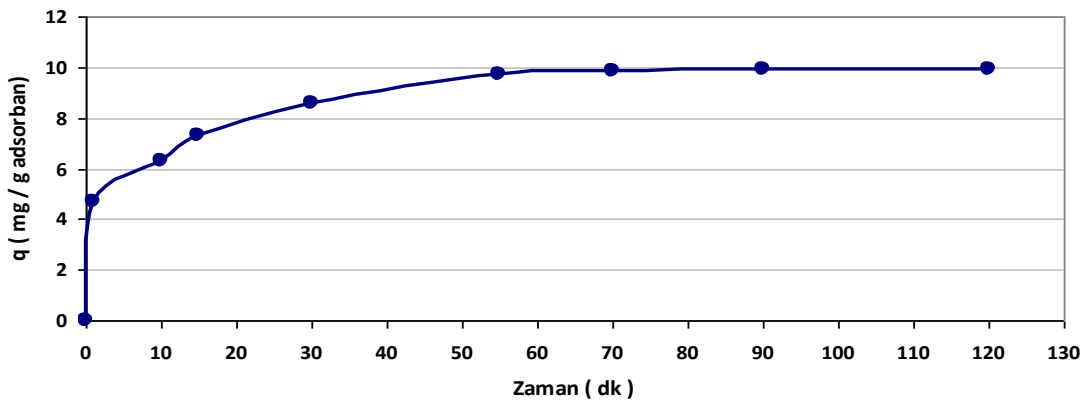
Adsorban olarak 2 g/L H3 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.12’de verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.31, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.32’de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 12 1 g H3'ün adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	10,64	4,68	46,8
10	7,384	6,308	63,08
15	5,352	7,324	73,24
30	2,796	8,602	86,02
40	2,344	8,828	88,28
55	0,56	9,72	97,2
70	0,288	9,856	98,56
90	0,164	9,918	99,18
120	0,164	9,918	99,18



Şekil 5. 31 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H3)



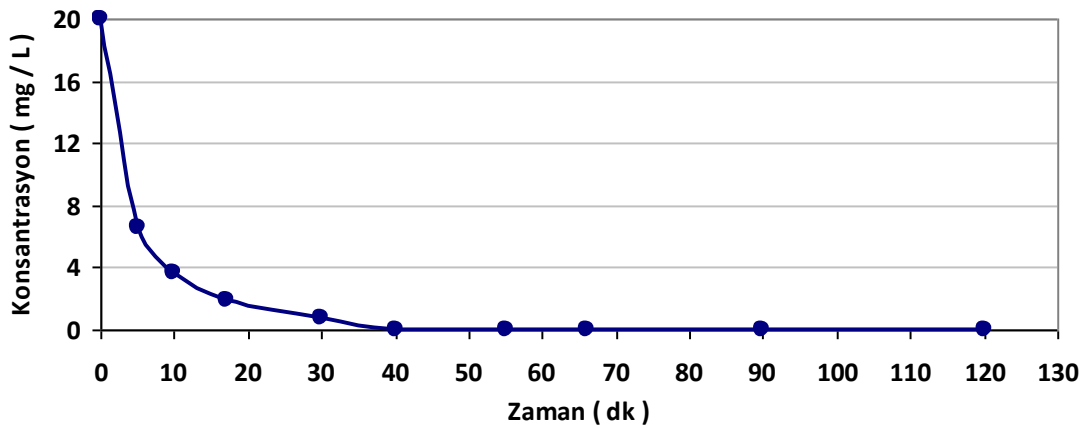
Şekil 5. 32 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H3)

Şekil 5.31 ve Şekil 5.32’de görüldüğü gibi H3 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonu yaklaşık 70. dakikada dengeye ulaşmıştır.

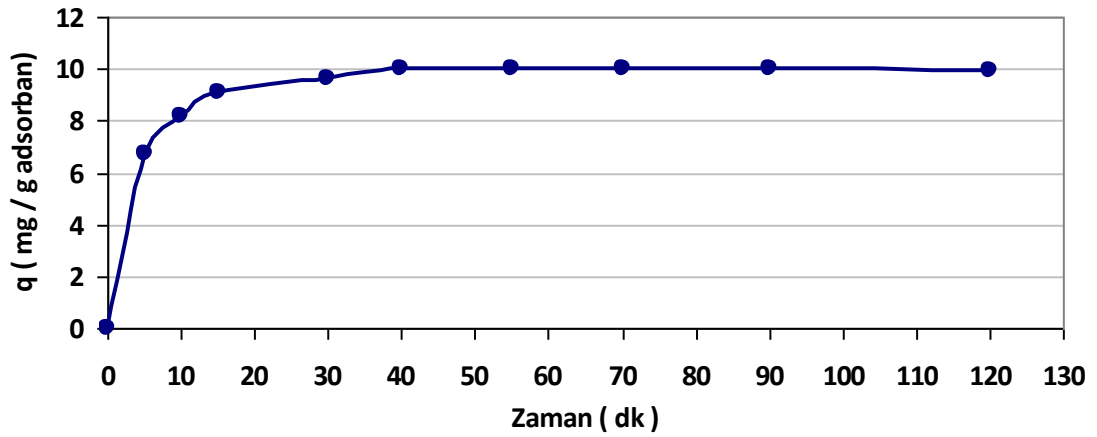
Adsorban olarak 2 g/L H2 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.13’de verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.33, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.34’de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 13 1 g H2’nin adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
5	6,552	6,724	67,24
10	3,612	8,194	81,94
15	1,864	9,068	90,68
30	0,708	9,646	96,46
40	0,02	9,99	99,9
55	0,044	9,978	99,78
70	0,016	9,992	99,92
90	0,012	9,994	99,94
120	0,056	9,972	99,72



Şekil 5. 33 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H2)



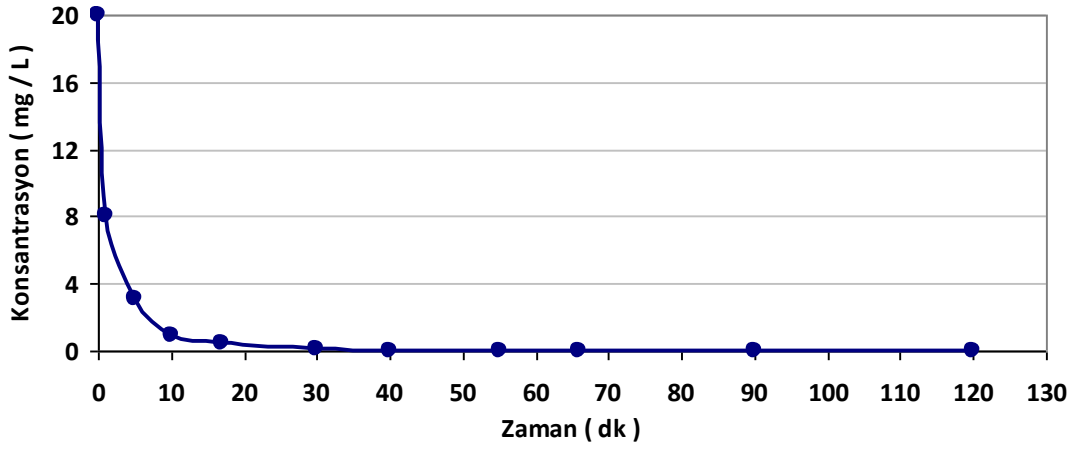
Şekil 5. 34 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H2)

Şekil 5.33 ve Şekil 5.34’de görüldüğü gibi H3 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonu 40. dakikada dengeye ulaşmıştır.

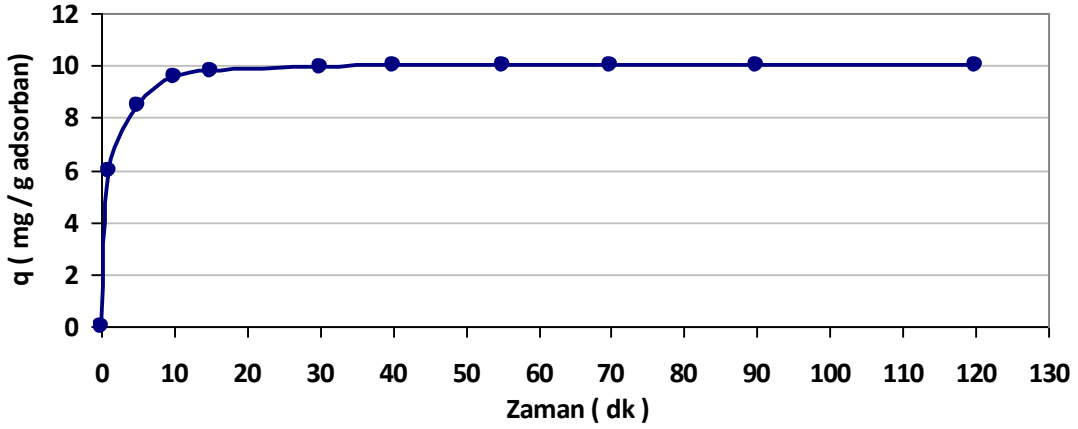
Adsorban olarak 2 g/L H4 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.14’de verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.35, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.36’da gösterilmiştir.

Çizelge 5. 14 1 g H4’ün adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	8,092	5,954	59,54
5	3,112	8,444	84,44
10	0,924	9,538	95,38
15	0,436	9,782	97,82
30	0,088	9,956	99,56
40	0,004	9,998	99,98
55	0,02	9,99	99,9
70	0,012	9,994	99,94
90	0,012	9,994	99,94
120	0,02	9,99	99,9



Şekil 5.35 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H4)



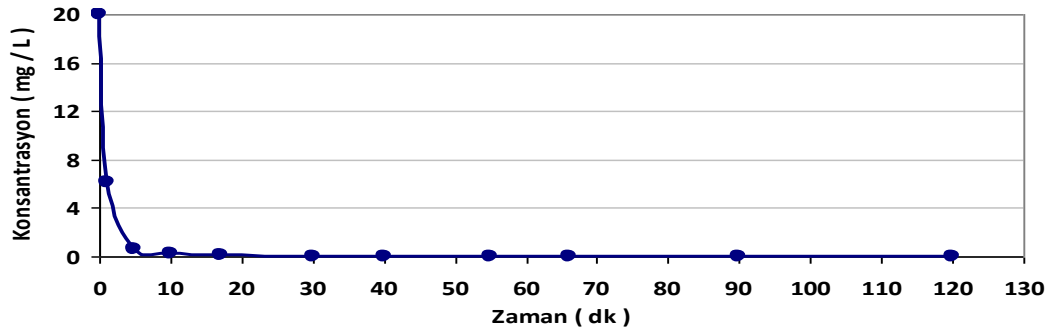
Şekil 5.36 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H4)

Şekil 5.35 ve Şekil 5.36'da görüldüğü gibi H4 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonu yaklaşık 15. dakikada dengeye ulaşmıştır.

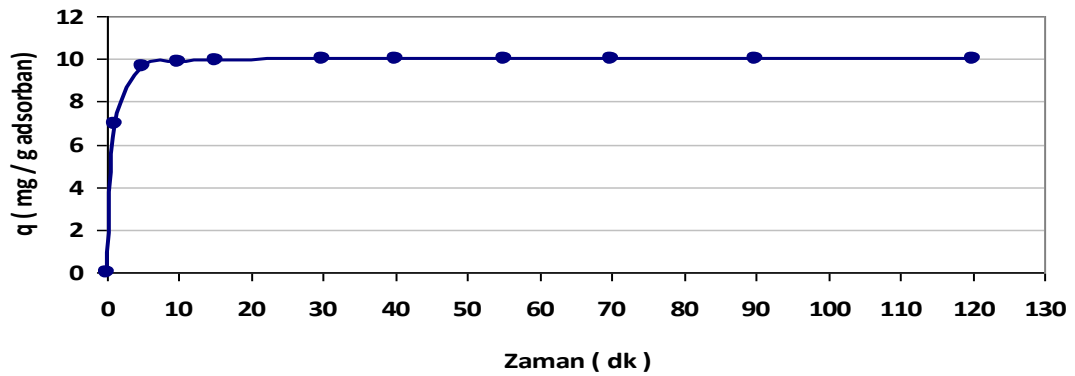
Adsorban olarak 2 g/L H5 kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.15'de verilmiştir. Çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.37, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.38'de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 15 1 g H5'in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	6,116	6,942	69,42
5	0,632	9,684	96,84
10	0,24	9,88	98,8
15	0,08	9,96	99,6
30	0,028	9,986	99,86
40	0,028	9,986	99,86
55	0	10	100
70	0,004	9,998	99,98
90	0,012	9,994	99,94
120	0,016	9,992	99,92



Şekil 5. 37 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H5)



Şekil 5. 38 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H5)

Şekil 5.37 ve Şekil 5.38’de görüldüğü gibi H5 numunesinin Cu(II) adsorpsiyonu yaklaşık 10. dakikada dengeye ulaşmıştır.

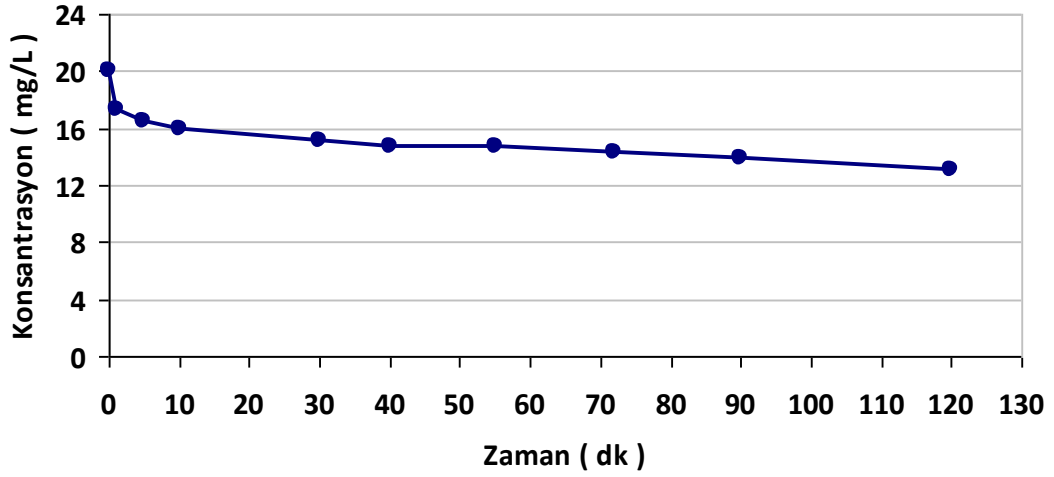
5.2.2 Adsorban Miktarının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorban miktarının Cu(II) adsorpsiyonuna etkisini görmek amacıyla H1 adsorbanı 2 g/L ve 0,2 g/L miktarlarında kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 2 g/L miktarında H1’in kullanıldığı deney verileri bölüm 5.2.1’de yer almaktadır.

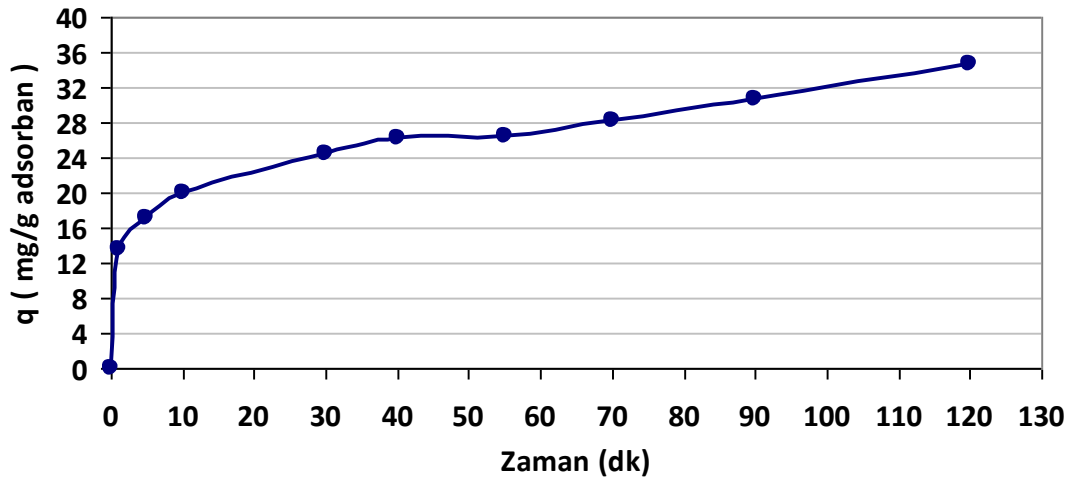
Adsorban olarak 0,2 g/L H1 kullanılan deneyde elde edilen veriler Çizelge 5.16’da verilmiştir. Sulu çözeltideki Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.39, 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 5.40’de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 16 1 g H1’in adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi
(Adsorban miktarı 0,2 g)

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	Q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	20	0	0
1	17,3	13,5	13,5
5	16,56	17,2	17,2
10	16,016	19,92	19,92
30	15,128	24,36	24,36
40	14,756	26,22	26,22
55	14,712	26,44	26,44
70	14,364	28,18	28,18
90	13,868	30,66	30,66
120	13,064	34,68	34,68



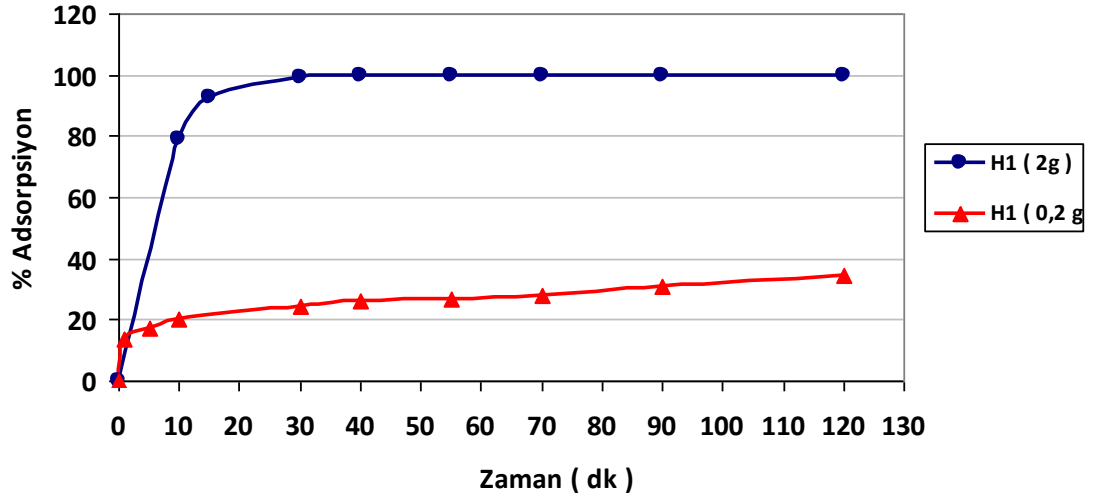
Şekil 5. 39 Cu(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (Adsorban H1, Adsorban miktarı 0,2 g)



Şekil 5. 40 1 g adsorbanın adsorpladığı Cu(II) miktarının zamanla değişimi (Adsorban H1, Adsorban miktarı 0,2 g)

Şekil 5.39 ve Şekil 5.40 incelendiğinde deney süresi olan 120 dk. zamanda 0,2 g H1 adsorbanının kullanıldığı deneyde Cu(II) adsorpsiyonunun dengeye ulaşmadığı görülmektedir. H1 adsorbanının 2 g kullanıldığı deneyde ise 40. dk'da dengeye ulaşılmıştır.

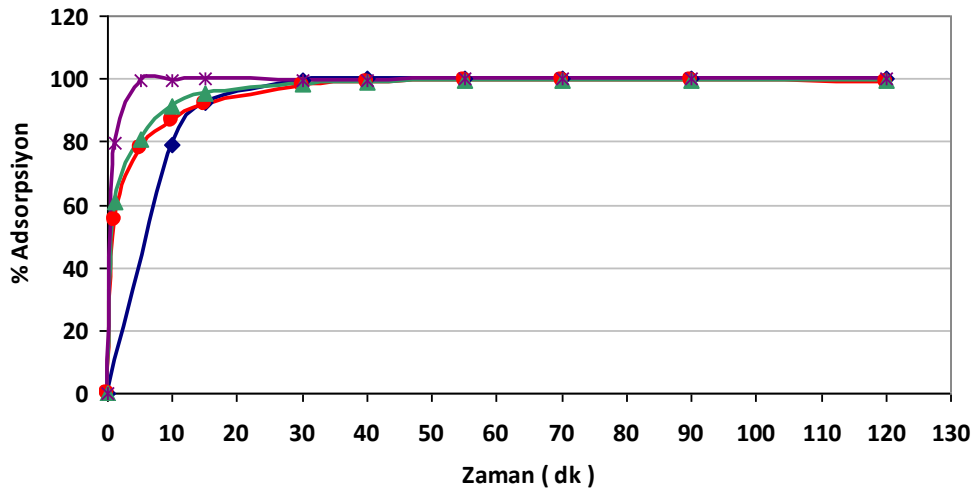
Şekil 5.41'de bu iki deneyde elde edilen sonuçlarla oluşturulmuş %adsorpsiyon grafikleri yer almaktadır. Grafikler incelendiğinde 2 g adsorbanın kullanıldığı deneyde %99.94 oranında Cu(II) giderimi mevcutken, 0,2 g adsorbanın kullanıldığı deneyde ancak %34.68 giderim sağlanmıştır.



Şekil 5. 41 H1 adsorbanının %adsorpsiyon grafikleri

5.2.3 Adsorbandaki Katkı Maddesinin Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

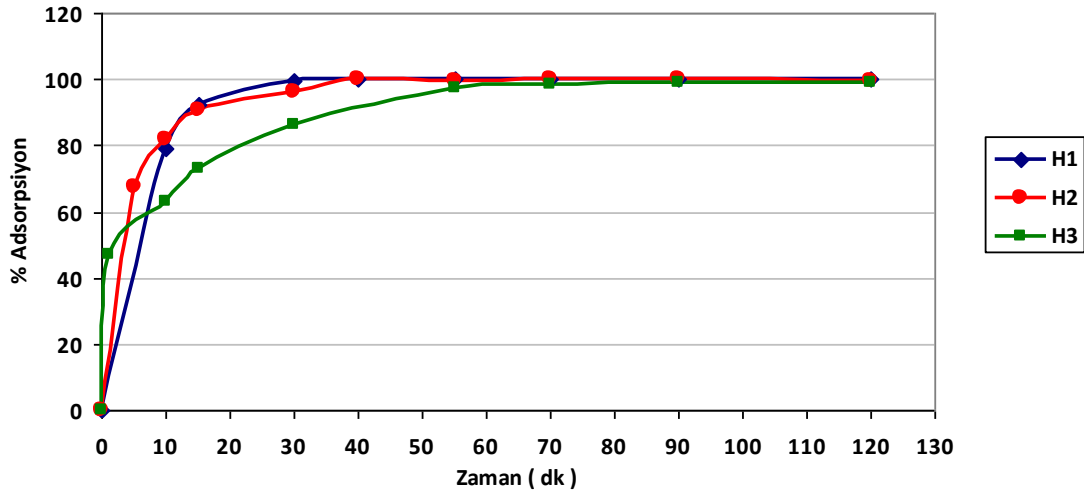
Şekil 5.42'de LS polimeri katkılı üretilmiş ve 650°C'de sinterlenmiş HAP numunelerinin adsorban olarak kullanıldığı deneylerde elde edilen verilerle oluşturulan %adsorpsiyon grafikleri yer almaktadır. Şekil 5.42 incelendiğinde polimer konsantrasyonundaki artış ile sulu çözeltideki Cu(II)'nin adsorplanma hızının da arttığı görülmektedir. Deneylerde kullanılan polimer katkılı adsorbanların tamamı ile 120 dakikalık temas süresinde çözeltideki Cu(II)'nin yaklaşık olarak %99'nun giderildiği görülmüştür.



Şekil 5. 42 LS polimeri katkılı HAP numunelerinin %adsorpsiyonları

5.2.4 Adsorbanın Üretim Sıcaklığının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

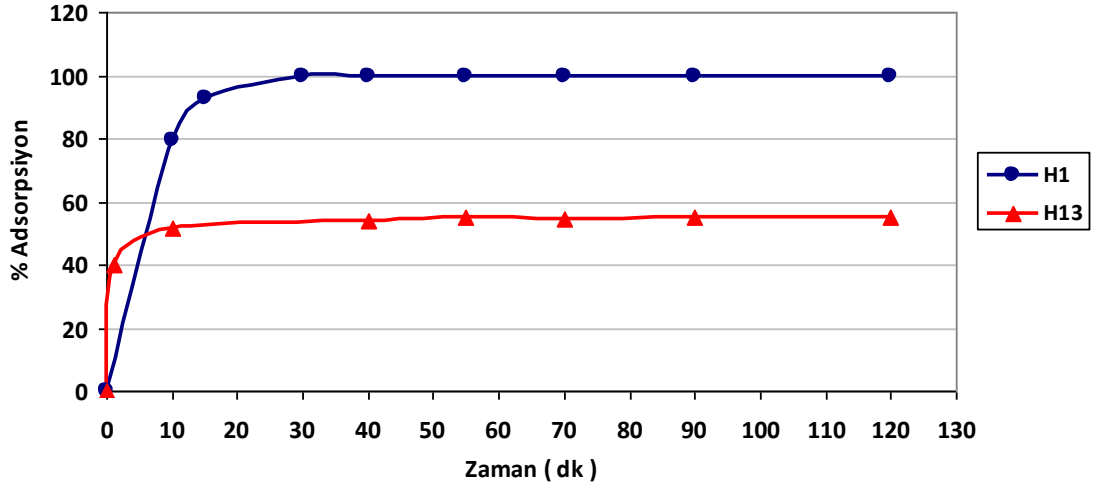
Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilmiş ve 650°C’de sinterlenmiş HAP numuneleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.43’de verilmiştir. Sonuçlarda görüldüğü gibi 70°C (H1) ve 50°C’de (H2) üretilen HAP numuneleri ile gerçekleştirilen deneylerde adsorpsiyon yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaşmış ve sulu çözeltideki Cu(II)’nin yaklaşık %99.9’u adsorplanmıştır. 25°C’de (H3) üretilen HAP numunesi ile gerçekleştirilen deneyde ise adsorpsiyonun yaklaşık 70. dakikada dengeye ulaştığı ve çözeltideki Cu(II)’nin yaklaşık %99.18’nin adsorplandığı görülmektedir. HAP numunelerinin üretim sıcaklığının düşürülmesi adsorpsiyon kapasitesini azaltmıştır.



Şekil 5. 43 Farklı üretim sıcaklıklarında senezlenen HAP numunelerinin %adsorpsiyonları

5.2.5 Farklı Ortamlarda Üretilen Adsorbanların Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

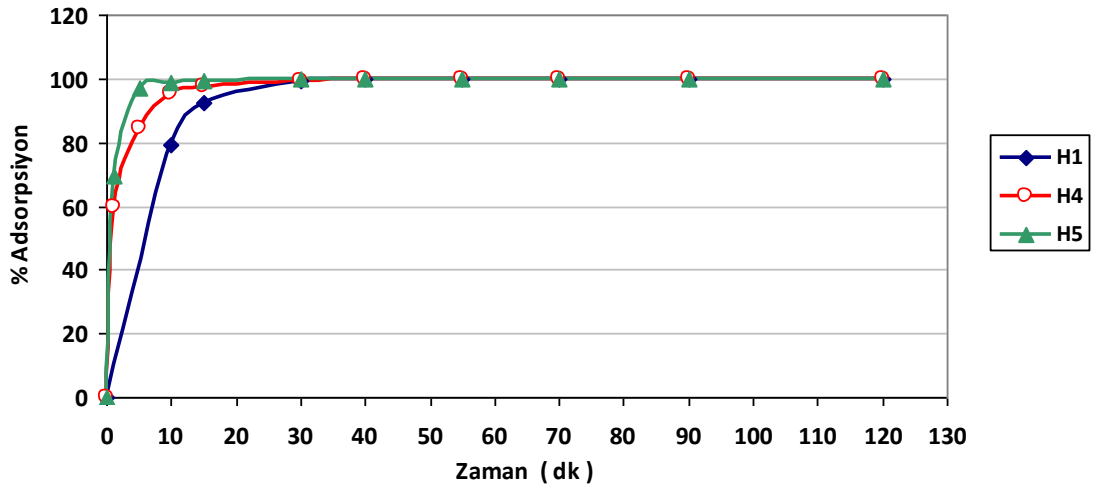
Farklı ortamlarda üretilmiş ve 650°C’de sinterlenmiş adsorbanlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.44’de yer almaktadır. Şekil incelendiğinde Etilalkol ortamında üretilen adsorbanın (H13) adsropsiyon kapasitesi distile su ortamında üretilen HAP numunesinin (H1) adsorpsiyon kapasitesinden oldukça düşüktür. H1 numunesi sulu çözeltideki Cu(II)’nin yaklaşık %99,98’ni, H13 numunesi ise yaklaşık %54,66’sını adsroplayabilmiştir.



Şekil 5. 44 Farklı ortamlarda üretilen HAP numunelerinin %adsorpsiyonları

5.2.6 Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Üretilen Adsorbanların Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

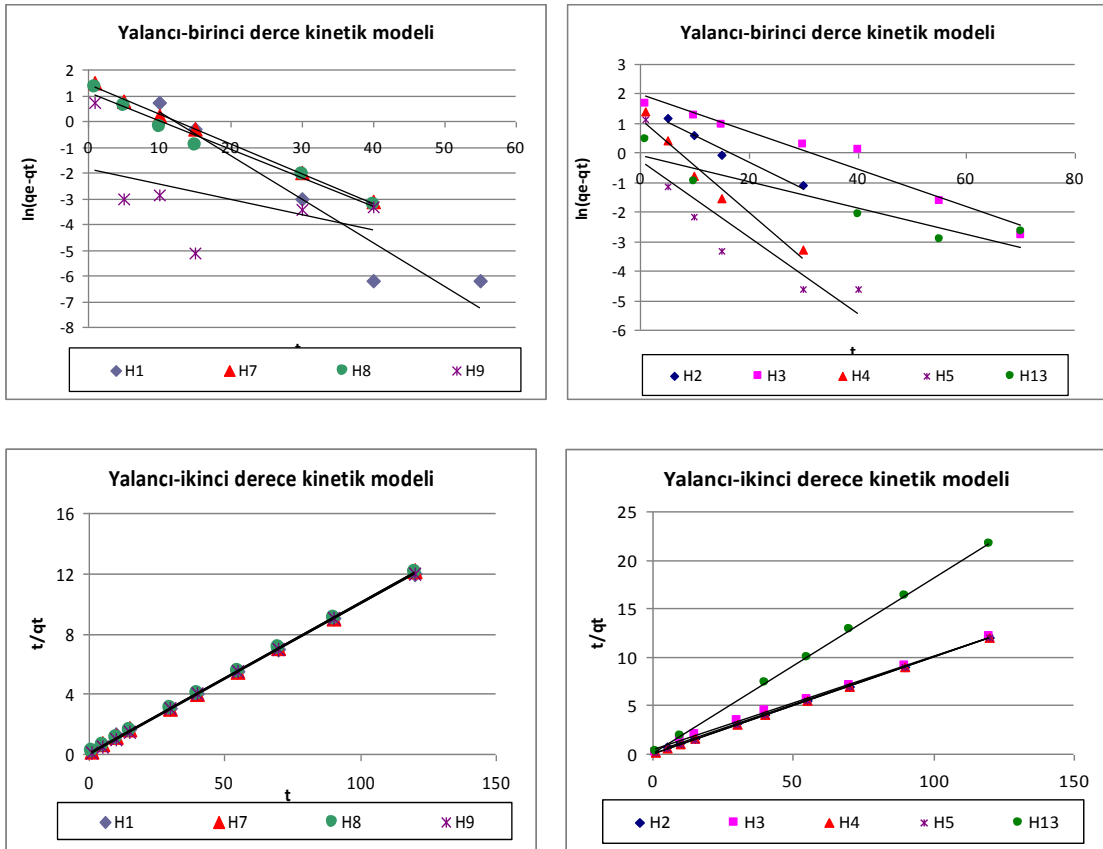
Reaktantların başlangıç konsantrasyonları farklı olarak üretilen ve 650°C’de sinterlenen HAP numuneleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.45’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi gerçekleştirilen deneylerde adsorpsiyon yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaşmış ve çözeltideki Cu(II)’nin yaklaşık %99.9’u adsorplanmıştır. H5 adsorbanının başlangıç adsorpsiyon hızı H4 ve H1’den yüksektir.



Şekil 5. 45 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında üretilen HAP numunelerinin %adsorpsiyonu

5.2.7 Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin İncelenmesi ve Hesaplanan Kinetik Parametreler

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için adsorban ile adsorbatın temas süresinin tespiti önemlidir. Bu bölümde üretilen adsorbanlarla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin kinetiği Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir [59]. Şekli 5.46'da farklı HAP adsorbanlarının zamana bağlı Cu(II) adsorpsiyonun grafikleri yer almaktadır. Grafikler incelendiğinde HAP numuneleri ile gerçekleştirilen deneylerin Yalancı-ikinci derece kinetik modele uygunluğu görülmektedir.



Şeki 5. 46 Adsorpsiyon deneylerinin Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik model grafikleri

Adsorpsiyon deneylerinin kinetik parametreleri Çizelge 5.17'de yer almaktadır. Farklı adsorbanlar için elde edilen yalancı-birinci derece kinetik modelin korelasyon katsayılarının düşük olduğu çizelgede görülmektedir. Ayrıca lineer grafiklerden elde edilen q_e değerleri ile deneysel olarak elde edilen q_e değerleri arasında farklılıklar

gözlenmiştir. Yalancı-birinci derece kinetik modelin yeterli olmadığı görülmüştür. Çizelgede yer alan Yalancı-ikinci derece kinetik modelin korelasyon sayıları incelendiğinde hepsinin 0,99'dan büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplanan q_e değerleri, deneysel veriler ile uyum içindedir. Buradan yola çıkarak farklı HAP adsorbanları ile Cu(II) adsorpsiyonunun Yalancı-ikinci derece kinetik modele uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 5. 17 Adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler

Yalancı-Birinci Derece					
Adsorban	q _{e,deneysel} (mg/g)	q _{e,hesaplanan} (mg/g)	k ₁ (1/dak.)	R ²	
H1	9,996	7,762	0,169	0,9165	
H2	9,985	4,375	0,089	0,9693	
H3	9,897	7,210	0,063	0,959	
H4	9,958	3,211	0,158	0,9624	
H5	9,975	1,292	0,131	0,8019	
H7	9,923	4,266	0,115	0,9974	
H8	9,946	3,071	0,111	0,9758	
H9	9,998	0,160	0,060	0,2235	
H13	5,486	0,911	0,044	0,8675	
Yalancı-İkinci Derece					
Adsorban	q _{e,deneysel} (mg/g)	q _{e,hesaplanan} (mg/g)	K ₂ (g/mgdak.)	v (mg/g dak.)	R ²
H1	9,996	10,163	0,070	7,230	0,9996
H2	9,985	10,194	0,054	5,612	0,9997
H3	9,897	10,363	0,0298	2,126	0,9978
H4	9,958	10,060	0,189	19,127	1
H5	9,975	10,020	0,586	58.83	1
H7	9,923	10,030	0,096	9,658	0,9999
H8	9,946	10,050	0,121	12,221	1
H9	9,998	10,010	0,933	93,487	1
H13	5,486	5,562	0,233	7,208	0,9999

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yaş çöktürme yöntemi ile HAP sentezlenmiş ve üretilen numunelerin adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması incelenmiştir. HAP numuneleri LS ve PAA polimerleri katkısı ile üretilerek, polimer katkısının HAP yapısına etkisi incelenmiştir. Üretim sıcaklığının ve reaktant başlangıç konsantrasyonları parametrelerinin değiştirilmesi ile HAP numuneleri sentezlenerek yapıları incelenmiştir. HAP yapısına yönelik, XRD, FT-IR, SEM ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

XRD analizleri sonucunda deneylerde üretilen tozların HAP olduğu doğrulanmıştır.

FT-IR analizleri sonucunda üretilen numunelerin HAP'ın karakteristik pikleriyle örtüştüğü görülmüştür. LS ve PAA katkılı numunelerde, spektrumda polimerlerin varlığı tespit edilmiş ve sinterleme ile yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.

TG/DTA analizi katkısız ve polimer katkılı HAP numuneleri için gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 350°C'de başlayıp 480°C'de tamamlanan kütle kaybıyla polimerin yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.

SEM fotoğrafları incelendiğinde katkısız üretilen HAP kristallerinin nano boyutta ve çubuk şeklinde olduğu görülmüştür. LS katkılı numunelerin SEM fotoğraflarında, polimerin HAP morfolojisinde değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir. Sinterleme sonrasında da morfolojide değişiklik meydana gelmemiştir. SEM fotoğraflarından yararlanılarak gerçekleştirilen boyut analizinde katkı maddesinin HAP'ın en ve boy değerlerinde artış sağladığı görülmüştür. Sinterleme işlemi de en ve boy değerlerini artırmıştır.

BET analizlerinde artan LS polimer konsantrasyonunun HAP'ın spesifik yüzey alanını fazla etkilemediği görülmüştür. PAA katkısının konsantrasyonundaki artış ile ise HAP'ın spesifik yüzey alanı artmıştır. HAP'ın spesifik yüzey alanı üretim sıcaklığındaki artış ile azalmış ve reaktantların başlangıç konsantrasyonlarındaki artış ile artmıştır. Etilalkol ortamında üretilen HAP numunesi en büyük spesifik yüzey alanına sahiptir. Sinterlemeden sonra üretilen tüm HAP numunelerinin spesifik yüzey alanlarında düşüş gözlenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri verileri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve Yalancı-birinci derece kinetik modele uygunluk görülmüştür. Deney verileri incelendiğinde;

- Polimer katkılı üretilen ve 650°C'de sinterlenen HAP adsorbanları, sulu çözeltideki Cu(II)'nin %99 oranında gidermiştir. Katkı maddesindeki artış ile adsorpsiyon hızında artış meydana gelmiştir. Adsorpsiyon işlemi yaklaşık 40 dakikada deneye ulaşmıştır.
- Etilalkol ortamında üretilen ve 650°C'de sinterlenen HAP adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi oldukça düşüktür ve ancak %54'lük Cu(II) giderimi sağlanmıştır.
- Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen ve 650°C'de sinterlenen HAP ile yaklaşık %99'luk Cu(II) giderimi sağlanmıştır. Bununla birlikte üretim sıcaklığının artması ile dengeye gelme süresi azalırken adsorpsiyon hızı artmıştır.
- Farklı başlangıç konsantrasyonlarında üretilen HAP ile %99'luk giderim sağlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon hızı düşük başlangıç konsantrasyonlu HAP ile sağlanmıştır.
- Adsorban miktarının artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Yüzey modifikasyonu ile üretilen HAP'ların spesifik yüzey alanı arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Wang, P., Li, C., Gong, H., Jiang, X., Wang, H., Li, K., (2010). "Effects of synthesis cinditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process", *Power Technology*, 203: 315-321.
- [2] Vnquez, C. G., Barba, P. C. Ve Mungua, N., (2005). "Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes", *Revista Mexicana de Fisicana*, 51(3): 284-293
- [3] LeGeros, R.Z., Kerebel, L.M. and Silverstone, L., (1980). "Comparative properties of fluoridated and nonfluoridated biological apatites", *Journal of Dental Research A*: 59, 523.
- [4] Blumenthal, N.C., Betts, F. and Posner, A.S., (1981). "Formation and structure of calcium-deficient hydroxyapatite", *Calc if. Tissue Int.*, 33: 111-117.
- [5] Zhang, H., Wang, Y. , Yan, Y. and Li, S., (2003). "Precipitation of biocompatible hydroxyapatite whiskers from moderately acid solution, *Ceramics International*, 29: 1-3.
- [6] Chen, F., Wang, Z.C. and Lin, C.J. (2002). "Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-compo site for use in biomedical materials", *Materials Letters*, 57: 858-861
- [7] Hammari, L. E., Merroun, H., Coradin, T., Cassaignon, S., Laghzizil, A. ve Saoiabi, A., (2007) "Mesoporous Hydroxyapatites Prepared in Ethanol-Water Media: Structure and Surface Proorties", *Materials Chemistry and Physics*, 104: 448-453.
- [8] Zhang, Y., Zuo, K. ve Zeng, Y. P, (2009). "Effects of Gelatin Addition on The Microstructure of Freeze-Cast Porous Hydroxyapatite Ceramics", *Ceramics International* 35: 2151–2154.
- [9] Kim, Y. H., Song, H., Riu, D. H., Kim, S. R., Kim, H. J. ve Moon, J. H., (2004). "Preparation of Porous Si-incorporated Hydroxyapatite", *Current Applied Physics*, 5: 538–541.
- [10] Zhu, R., Yu, R., Yao, J., Mao, D., Xing, C. Ve Wang, D., (2008). "Removal of Cd⁺² from aqueous solutions by hydroxyapatite", *Catalysis Today*, 139: 94–99

- [11] Corami, A., D'Acapito, F., Mignardi, S. ve Ferrini, V., (2007). "Removal of Cu from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite: EXAFS investigation", *Materials Science and Engineering B*, 149: 209–213
- [12] Smiciklas I., Onjia A., Raicevic S., Janackovic Đ. ve Mitric M., (2007). "Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite", *Journal of Hazardous Materials*, 152:876–884
- [13] Nriagu, J.O. ve Moore, P.B., (1984). *Phosphate Minerals*, Springer-Verlag, NY., 330-340, 376-377.
- [14] Miyateke, S., Hara, Y., Maeda, K., Akamine, A., Eto, M., Yamada, K. ve Aono, M., (1989), "Hydroxyapatite Implant For Human Periodontal Osseous Defects", *Journal Of The Japanese Society of Periodontology*, 31: 318-326.
- [15] Hoepfner, T.P. ve Case, E.D., (2000). "Physical Characteristics of Sintered Hydroxyapatite", *Bioceramics: Materials and Applications III*, *Ceramic Transactions*, 110: 53-54
- [16] Murugan, R. ve Ramakrishna, S., (2005). "Development of nanocomposites for bone grafting", *Composites Science and Technology*, 65: 2385-2406
- [17] Jones, F.H., (2001). "Teeth and Bones: Application of Surface Science to Dental Materials and Related Biomaterials", *Surface Science Reports*, 42: 75-205.
- [18] Lazic, S., Zec, S., Miljevic N. ve Milonjic S., (2001). "The Effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid", *Thermochimica Acta*, 374: 13-22.
- [19] Pasinli, A. ve Aksoy, R. S., (2010). "Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit", *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi*, 1: 41-51.
- [20] Hench, L.L. ve Wilson, J., (1993). *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 65-73.
- [21] Bauer, J.S., Link, T. M., Burghardt, A., Henning, T. D., Mueller, D., Majumdar, S. ve Prevrhal, S., (2007). "Analysis of Trabecular Bone Structure with Multidetector Spiral Computed Tomography in A Simulated Soft-Tissue Environment", *Calcified Tissue International*, 80: 366-373.
- [22] Muralithran, G. ve Ramesh S., (2000). "The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite", *Ceramics International*, 26: 221-230.
- [23] Nayak, A. K., (2010). "Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview", *International Journal of ChemTech Reserch*, 2(2): 903-907
- [24] Koutsopoulos, S., (2002). "Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods", *Wiley Periodicals, Inc.* 600-612.
- [25] Yeong, K.C.B., Wang, J. ve Ng, S.C., (2001). "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄", *Biomaterials*, 22: 2705-2712.

- [26] Cengiz, B., Gokce, Y., Yildiz, N., Aktas, Z. Ve Calimli, A., (2008). "Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles", Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineerin Aspects, 322: 29-33.
- [27] Wei, M., Ruys, A. J., Milthorpe, M. K. ve Sorrell, C. C., (2005). "Precipitation of Hydroxyapatite Nanoparticles: Effects of Precipitation Method on Electrophoretic Deposition", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 16: 319-324.
- [28] Eserci, D., (2007). Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin difüzyon Sabitinin Bulunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [29] Wang, F., Li, M., Lu, Y. ve Qi, Y., (2005). "A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders", Materials Letters, 59: 916-919.
- [30] Wang, Y., Chen, J., Wei, K., Zhang, S. ve Wang, X., (2006). "Surfactant-assisted synthesis of hydroxyapatite particles", Materials Letters 60, 32: 27-3231.
- [31] Balck, S. N., Davey, R.J. ve Halcrow, M., (1986). "The kinetics of growth in the presence of tailor-made additives", Journal of Crystal Growth, 79: 765-774
- [32] Doğan Ö., (2005). Nano Boyutlu Hidroksiapatit Kristalizasyonunun Polielektrolitlerle Kontrolü, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] Cassidy, H. G., (1951). "Adsorption and Cromotogfaphy ", Interscience Pub., Inc, New York.
- [34] Barrow, G. M., (1996). "Phisical Chemistry", McGraw-Hill,Inc., Boston.
- [35] Basuik, A.V., (2006). "Adsorption of Biomolecules at Silica", Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2.edi., Ed. Somasundaran, P., 5,365, CRC Press,USA.
- [36] SAWYER, C. N., McCARTY, P. L., (1978). Chemistry For Environmental Engineering, McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- [37] Ruthven, M., (1984). "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley and Sons. Inc., USA.
- [38] Trebaly, R. E., (1981). "Mass-Transfer operations", 3.edi., McGraw Hill Inc., Boston.
- [39] Ross, S. ve Oliver, J. P., Surface Chemistry, Science, Volume 146, Issue 3650, 1454.
- [40] Berkem, A. R. ve Baykut, S., (1980), Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası , İstanbul, 787-815.
- [41] McKay, G., (1996). "Use of Asdorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters", CRC Press, USA.
- [42] Sarıkaya, Y., (2000). Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara.

- [43] Yörükoğulları, E., “Doğal zeolitlerde adsorpsiyon uygulamaları”, Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskişehir.
- [44] Ekici, H. S., (2007). Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [45] Filiz, E., (2007). Doğal Kaynakalardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H. ve MCKAY, G., (2003). “Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan”. *Chemosphere*, 52: 1021-1030.
- [47] Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H. ve Mckay, G., (2004). “Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses”, *Process Biochem.*, 39: 693-702.
- [48] Aksu, Z. ve Yener, J., (2001). “A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents”, *Waste Management*, 21: 695-702.
- [49] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y. ve Demircan, Z., (1999). “Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *rhizopus arrhizus*: Application of adsorption isotherms”, *Process Biochem.*, 34: 483-491.
- [50] Tok, S., (2000). Doğal Zeolit (Klinoptilit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [51] Mall, I., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K. ve Mishra, I. M., (2005). “Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon kinetic study and equilibrium isotherm analyses”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 264: 17-28.
- [52] Ho, Y. S., Porter, J. F. ve Mckay, G., (2002). “Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, Nickel and Lead single component systems”, *Water, Air, and Soil Pollution*, 141: 1-33.
- [53] Özdemir, Y., (2005). Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [54] Ho, Y. S. ve Mckay, G., (1999). “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochem.*, 34: 451-465.
- [55] Chu, H. C. ve Chen, K. M., (2002). “Reuse of activated sludge biomass: I. removal of basic dyes from wastewater by biomass”, *Process Bio.*, 37: 595-600.
- [56] Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M. ve Forster, C. F., (2003). “Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*)”, *Process Biochem.*, 39(2): 179-183.
- [57] Kabak, H., (2008). Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği, Adana.

- [58] Basıbuyuk, M. ve Forster, C. F, (2003). "An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system", *Process Biochem.*, 38: 1311-1316.
- [59] Weng, C. H., Tsai, C. Z., Chu, S. H. ve Sharma Y. C., (2006). "Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay", *Seperating and Purification Thecnology*, 54:187-197.
- [60] Ho, Y. S. ve Wang, C. C., (2004). "Pseudo-Isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern", *Process Biochem.*, 39: 759-763.
- [61] Kirk-Othmer, (1971). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2th, Ed., Interscience Publishers, Johan Wiley, New York, 19. 407-420 and 8. 139-160.
- [62] Wholl, M. G. ve Goodhart, R. S., (1968). *Modern Nutrition in Health and Disease*, Diestotherapy, 4th Ed., Lea and Febiger, Philadelphia, 397-398.
- [63] Sodeman, W. A. ve Sodeman, T. M., (1985). *Sodemans Pathologic Physiology-Mechanism of Disease*, 7th Ed., W. B. Sanders Co., Philadelphia.
- [64] Strand, F. I., (1978). *Physiology*, Collier Macmillan Int. Zd., 252.
- [65] Moore, J. W. ve Ramamoorthy, S., (1984). *Heavy Metals in Natural Waters*, Springer Verlag, New York.
- [66] Sittig, M., (1973). *Pollutant Removal Handbook*, Noyes Data Corporation, England, 143-151.
- [67] İleri, R. ve Çakır, G., (2006). "Bakır iyonlarının (Cu^{+2}) sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi", *Çev-Kor Ekoloji*, 15(59): 8-17.
- [68] Çay, S., Uyanık, A. ve Özişik, A., (2005). "Single and binary component adsorption of Copper and Cadminium from aqueous solution using tea industry waste", *Seperation and Prufication Technology*, 1-8.
- [69] Karakaya, G., (2008). *Atık Sulardan Bakır(II) ve Kobalt(III) iyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [70] Alessia, C., Mignardi, S. ve Ferrini, V., (2006). "Copper and Zinc decontamination from Single- and Binary-Metal solutions using hydroxyapatite, Article in Press.
- [71] Sheha, R. R., (2007). "Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites", *Journal of Colloid and Interface Science*, 310: 18-26.
- [72] Zheng, W., Li, X. M., Yang, Q., Zeng, G. M., Shen, X. X., Zhang, Y. ve Liu, J. J., (2007). "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by Carbonate Hydroxyapatite derived from eggshell waste", *Journal of Hazardous Metarials*, Article in Press.
- [73] Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Choy, K. K. H., Porter, J. F. ve McKay, G., (2004). "Sorpton equilibria of metal ions on bone char", *Chemosphere*, 54: 273-281.

- [74] Mobasherpour, I., Heshajin, M. S., Kazemzadeh, A. Ve Zakeri, M., (2006). "Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method", *Journal of Alloys and Compounds*, 430:330-333.
- [75] Yoruç, A. B. H. ve Koca, Y., (2009). "Double step stirring: A novel method for precipitation of nano-sized hydroxyapatite powder", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 4(1):73 – 81.
- [76] Eslami, H., Solati-Hashjin, M. ve Tahriri, M., (2008). "Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals via Chemical Precipitation Technique", *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 4(2): 127-134.
- [77] Luo, P. ve Nieh, T. G., (1996). "Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology", *Biomaterials*, 17: 1959-1964.
- [78] Pezzatini, S., Solito, R., Morbidelli, L., Lamponi, S., Boanini, E., Bigi, A. ve Ziche, M., (2005). "The effect of hydroxyapatite nanocrystals on microvascular endothelial cell viability and functions", *J. Biomed. Mater. Res. A*, 76A, 656-663.
- [79] Arami, H., Mohajerani, M., Mazloumi, M., Khalifehzadeh, R., Lak, A. ve Sadrnezhad, S.K., (2009). "Rapid formation of hydroxyapatite nanostrips via microwave irradiation", *J. Alloy. Compd.*, 469: 391-394.
- [80] Oner, M. ve Doğan, Ö., (2005). "Inhibitory effect of polyelectrolytes on crystallization kinetics of hydroxyapatite", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 50: 39-51.
- [81] El-Bahy, G. S., Abdelrazek, E. M., Allam, M. A. ve Hezma, A. M., (2011). "Characterization of in situ prepared nano-Hydroxyapatite/Polyacrylic acid (HAp /PAAc) biocomposites", *Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci* 122: 3270–3276.
- [82] Shen, D., Fang, L., Chen, X. ve Tang, Y., (2011). "Structure and properties of polyacrylic acid modified hydroxyapatite/liquid crystal polymer composite", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(13): 1155–1163.
- [83] Finoli, A., Mckeel, D., Gerlach, J. ve Netteleship, I., (2009), "Phase Transformation Behaviour of Hydroxyapatite Foams Subject to Heat Treatment", *Materials Science and Technology (MS&T'09) Conference Symposium: Next Generation Biomaterials*, Pittsburgh, PA, 5:1-5.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Büşra BODUR
Doğum Tarihi ve Yeri :04.02.1984 / ANKARA
Yabancı Dili :İNGİLİZCE
E-posta :busra_bdr@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya Mühendisliği	Gazi Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Ayrancı Lisesi	2003