

## HİDROKSİAPATİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BAKIR İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

Arzu ENGİN<sup>1</sup>, İsmail GİRĞİN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar/Türkiye

<sup>2</sup>Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara/Türkiye

### ÖZET

Bu çalışmada çevre uygulamalarına uygun olarak sentezlenmiş hidroksiapatit tozları kullanılarak sulu çözeltiden bakır iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyon olayının ne kadar sürede tamamlandığını belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Derişim aralığı 1-550 mg/L arasında değişen bakır çözeltileri kullanılarak HAP tozlarının adsorpsiyon kapasitesi tayin edilmeye çalışılmıştır. 550 mg/L derişime sahip  $Cu^{2+}$  iyon çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmalarda yüzey alanı 106,55 m<sup>2</sup>/g gözenekli yapıdaki HAP'ın (g-HAP) maksimum adsorpsiyon kapasitesi 90,35 mg/g, yüzey alanı 25,92 m<sup>2</sup>/g olan kristalin yapıdaki HAP'ın (k-HAP) adsorpsiyon kapasitesi ise 52,96 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca adsorban olarak kullanılan HAP tozlarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

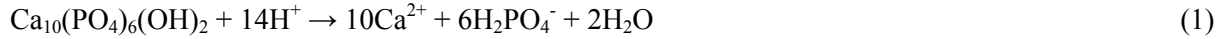
**Anahtar Kelimeler:** Hidroksiapatit, Adsorpsiyon, Ağır metal

### 1. GİRİŞ

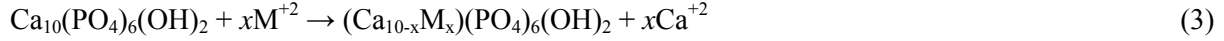
Toprakta ve atık sularda bulunan ağır metaller hem insanlar hem de diğer canlılar için oldukça zehirli elementlerdir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdukları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur.

Çevremizdeki ağır metal miktarı artmaya devam ederken kirli bölgelerin rehabilitasyonu işleminde kullanılan yöntemlerin önemi giderek artmaktadır. Aktif karbonun yanı sıra kil ve buna benzer örneğin profilin, zeolit, bentonit gibi adsorbanlar kullanarak sadece ağır metal değil organik maddelerin uzaklaştırılması çalışmaları oldukça artmıştır. Bunun yanında yapılan çalışmalarda kemiğin kimyasal yapısına benzerliği ile bilinen ve yüksek biyoyumluluğu ile biomedikal uygulamalarda bir bioseramik malzeme olarak kullanılan apatitin kirlenmiş toprak ve sudan +2 yüklü ağır metallerin uzaklaştırılmasında oldukça yüksek kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir [1-10]. Hidroksiapatit,  $Ca_5(PO_4)(OH)$  HAP, ağır metaller için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, metallerle girdiği etkileşim sonucunda oluşturduğu fosfatların sudaki çözünürlüğünün düşük olması, indirgenme ve yükseltgenme şartları altında yüksek kararlılığa sahip olması, bulunabilirliği ve düşük maliyeti açısından kirlilik içeren bölgeler için ideal bir malzemedir. Kurşun, çinko, bakır, demir, kadmiyum gibi metallerin topraktan ve sudan uzaklaştırılmasında oldukça verimli olduğu yapılan çalışmalarla bulunmuştur [11-16]. Ayrıca bu çalışmalarda ağır metallerin apatit kullanılarak uzaklaştırılma mekanizmaları çözümlenmeye çalışılmıştır.

Birçok araştırmacı [11-14, 17, 18], HAP'ye metal adsorpsiyonunu iki farklı şekilde açıklamıştır. İlk mekanizma çözünme-çökme mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre gerçekleşen değişimler Tepkime 1 ve 2'de gösterilmiştir.



İkinci yaklaşıma göre (iyon-iyon değişim mekanizması), önce  $\text{M}^{2+}$  iyonu apatit yüzeyine adsorbe olmakta ve sonra da difüzyon yoluyla apatitteki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları ile çözeltideki  $\text{M}^{2+}$  iyonları arasında kation değişimi meydana gelmektedir (Tepkime 3).



Bu çalışmada yapay olarak sentezlenmiş, XRD ve SEM analizleriyle tanımlanmış HAP tozları sulu ortamdan bakır iyonlarını uzaklaştırma amacıyla adsorban olarak kullanılmış ve adsorpsiyon olayının kinetiği ve mekanizması araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

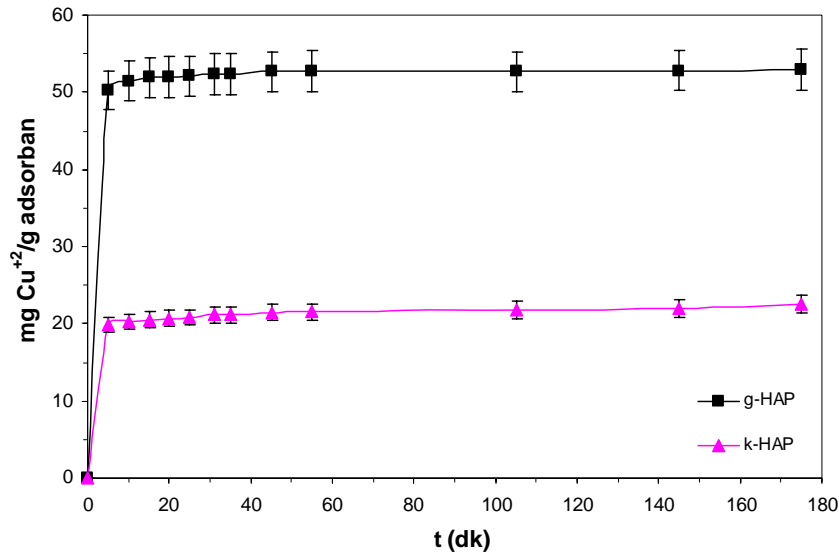
Bakır kationlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması deneylerinde yüzey alanı  $106,55 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $25,92 \text{ m}^2/\text{g}$  olan iki adsorban [19] kullanılmıştır. Çalışmada yüzey alanı  $106,55 \text{ m}^2/\text{g}$  olan adsorban gözenekli-HAP (g-HAP) ve yüzey alanı  $25,92 \text{ m}^2/\text{g}$  olan ise kristalin-HAP (k-HAP) olarak isimlendirilmiştir. Çözeltiden  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırma deneyleri kesikli beher çalışmaları şeklinde gerçekleştirilmiş ve belli zaman aralıklarında alınan analiz örneklerini süzmek için milipore filtreleme üniteleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, 50 ml hacminde 1-550 mg/L metal iyonu derişim aralığında  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiklerinden hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. 100 ml'lik beherler içindeki bu çözeltilerin herbirinin üzerine ayrı ayrı 0,1 g adsorban ilave edilerek, tüm katılar askıda kalacak şekilde, manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 2 saatin sonunda alınan çözelti örneklerinde kimyasal analizler ICP-OES (Thermo Elemental/Iris Intrepid DUO ER/S) yardımıyla yapılarak etkileşim değerlendirilmiştir. Çözelti fazından uzaklaştırılan metal iyonu miktarları Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda  $\sim 100 \text{ mg/L}$  metal iyonu derişiminde  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiklerinden hazırlanan çözeltilerle kinetik veriler toplanmıştır. Kinetik çalışmalarda belli zaman aralıklarında analiz örnekleri alındığı için 0,4 g adsorban/200 ml çözelti koşullarında çalışılmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

- $q_e$  = Katı tarafından tutulan metal iyonu miktarı (mg/g)
- $C_0$  = Başlangıç çözeltilisinde yer alan metal iyonu derişimi (mg/L)
- $C$  = Sorpsiyon sonrası sulu çözeltide kalan metal iyonu derişimi (mg/L)
- $m$  = Katı madde miktarı (g)
- $V$  = Çözelti hacmi (L)

## 3. BULGULAR VE SONUÇLAR

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak hazırlanan  $\sim 100 \text{ mg/L}$   $\text{Cu}^{2+}$  iyonu derişimindeki 50 ml çözelti üzerine ayrı ayrı 0,10 g g-HAP ve k-HAP ilavesiyle oda sıcaklığında karıştırılmalı beher testleriyle sentezlenen bileşiklerin bakır iyonu uzaklaştırma davranışları belirlenmiştir. Bu deneyler belli zaman aralıklarında alınan örneklerde bakır iyonu analizleri yapılarak değerlendirilmeye çalışılmıştır.  $\text{Cu}^{2+}$  için çözeltiden uzaklaştırma davranışları sırasıyla Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. g-HAP ve k-HAP yüzeylerine bakır iyonlarının adsorpsiyon kinetiği

Çözeltiden  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının uzaklaştırılmasında g-HAP ve k-HAP farklı davranımlar göstermektedir (Şekil 1). Her iki bileşik için de  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarını tutma hızı ilk 5 dakikada oldukça hızlı olmakta ve yaklaşık 15 dakikalık süre sonunda denge durumuna ulaşılmaktadır. Her iki adsorbanın adsorpsiyon kapasitesindeki farklılık adsorbanların sahip oldukları yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Yüzey alanı  $106,55 \text{ m}^2/\text{g}$  olan g-HAP'nin ortamdan bakır iyonlarını uzaklaştırma kabiliyeti yüzey alanı  $25,92 \text{ m}^2/\text{g}$  olan k-HAP'e göre daha fazladır.

Adsorban malzemelerin yüzeyine  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon kinetiğini açıklamak ve hız sabitini belirlemek için iki kinetik model kullanılmıştır. Adsorpsiyon verileri Eşitlik 2'de verilen Pseudo-birinci derece reaksiyon kinetiği formülüne göre değerlendirilmiştir (Şekil 2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

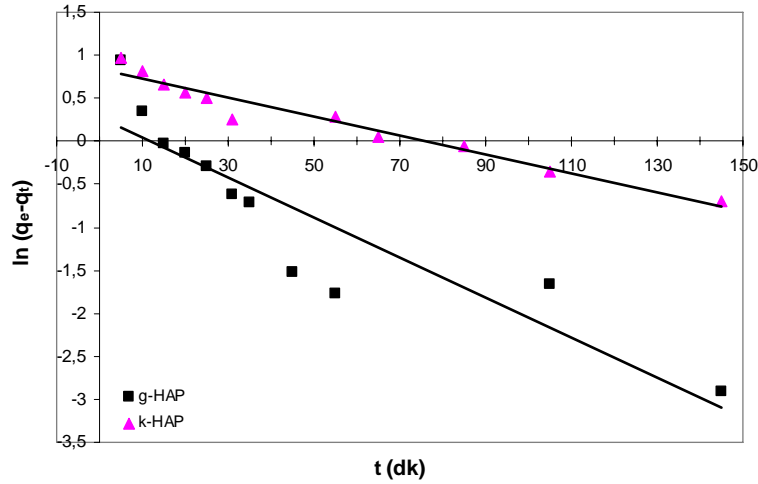
Eşitliğin integrali alınıp düzenlemesi yapılırsa Eşitlik 3 elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + C_1 \quad (3)$$

Burada;  $q_e$  ve  $q_t$  sırasıyla denge ve  $t$  (dk) zamanında adsorplanan metal iyon miktarı (mg/g),  $k_1$  pseudo-birinci derece reaksiyon hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ ),  $C_1$  ise birinci derece reaksiyon kinetiği için integral sabitidir. Eğer  $t = 0$ 'da  $q = 0$  kabul edilirse eşitlik;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

şekline döner.



**Şekil 2.** g-HAP ve k-HAP yüzeylerine  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun Pseudo birinci-derece reaksiyon kinetiği

Birinci derece kinetik değerlendirmesinde  $\ln (q_e - q_t)$  değerlerine karşı  $t$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 2). Grafiklerden elde edilen birinci derece kinetik denkleme ait parametreler Çizelge 1’de verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi her iki adsorban için elde edilen denklemlerin  $R^2$  değeri 1’den oldukça düşük olmakla birlikte birinci derece kinetik denklem kullanılarak hesaplanan birim adsorban başına uzaklaştırılan bakır iyonu miktarı deneysel yoldan bulunan bakır iyonu miktarıyla uyum içinde de değildir. Adsorpsiyon kinetiğini aydınlatılabilmek için kinetik veriler ikinci derece kinetik modele uygulanmıştır.

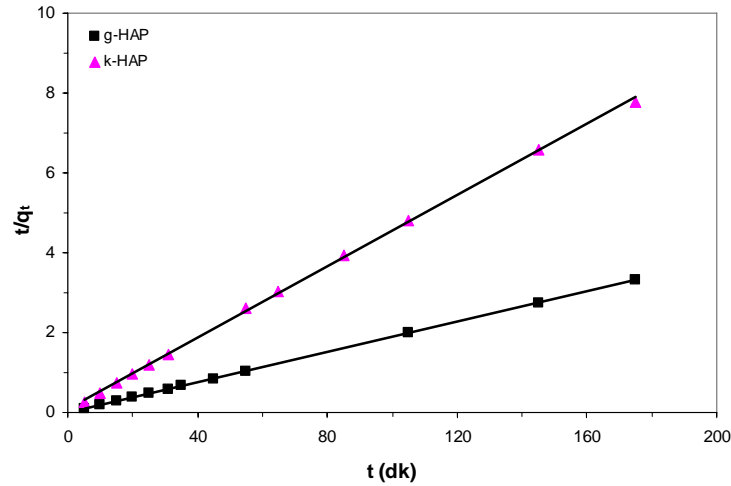
Pseudo-ikinci derece kinetik model ise Eşitlik 5’de verilmiştir (Şekil 3).

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Eşitlik 5’in integrali alınıp eşitlik düzenlenirse,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Eşitlik 6 elde edilir. Burada;  $k_2$  pseudo-ikinci derece reaksiyon hız sabitidir (mg/g dk).



Şekil 3. g-HAP ve k-HAP yüzeylerine Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun Pseudo ikinci-derece reaksiyon kinetiği

İkinci derece kinetik değerlendirmesi için  $t/q_t$  değerlerine karşı  $t$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3). Şekil 3'deki grafiklerden elde edilen kinetik parametreler Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'den görüldüğü gibi, her iki adsorban için deneysel yolla bulunan birim adsorban başına uzaklaştırılan bakır iyonu miktarı ikinci derece kinetiğinden hesaplanan miktara neredeyse eşittir. Çizelge 1'de ayrıca grafiklerden elde edilen denklemlerin  $R^2$  değerleri 1'dir. Bu da kinetik verilerin ikinci derece denklem modeliyle uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1. Cu<sup>2+</sup> iyonlarının g-HAP ve k-HAP üzerine adsorpsiyonu için iki kinetik modelin parametrelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Birinci Derece				İkinci Derece		
	$q_e$ (mg/g) (deneysel)	$q_e$ (mg/g) (hesaplanan)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g) (hesaplanan)	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$R^2$
g-HAP	52,87	1,32	$2,32 \times 10^{-3}$	0,819	52,91	$5,86 \times 10^{-3}$	1
k-HAP	22,48	2,30	$1,10 \times 10^{-3}$	0,953	22,37	$2,36 \times 10^{-3}$	0,999

g-HAP ve k-HAP yüzeyine bakır iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir [20] ve Freundlich [21] izoterm eşitliklerine göre incelenmiştir.

Langmuir eşitliğinin lineer formu Eşitlik 7'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \quad (7)$$

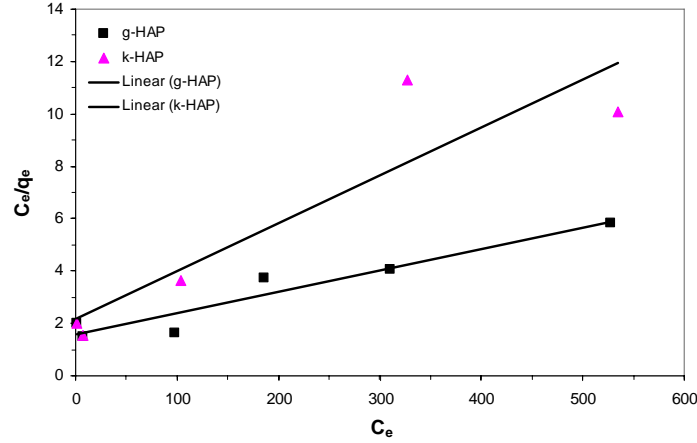
Burada;  $K_L$  Langmuir sabitini (L/mg),  $q_{\max}$  maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir.

Freundlich eşitliğinin doğrusal ifadesi Eşitlik 8'de verilmiştir.

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

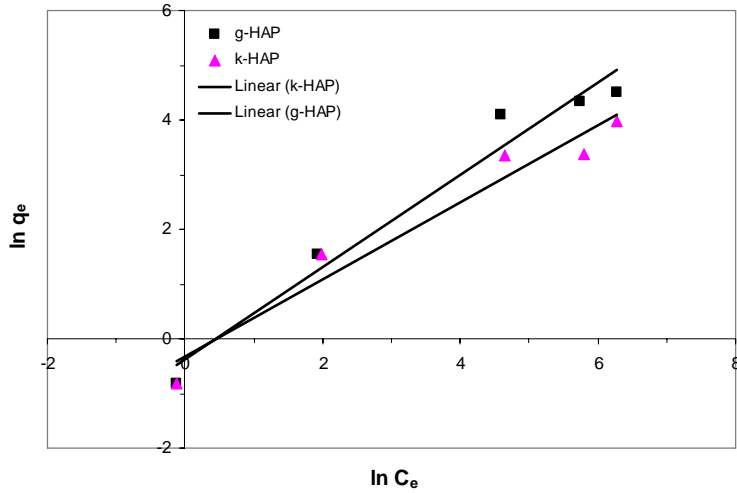
Burada;  $K_F$  (mg/g) Freundlich modelinin sabitini ve  $1/n$  (L/g) ise adsorpsiyon şiddetini göstermektedir.

Eşitlik 7'e göre  $\frac{C_e}{q_e}$  değerlerine karşılık  $C_e$  değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 4) bu iki değer birbirini ile ilişkisi incelenmiştir.



Şekil 4. g-HAP ve k-HAP'nin  $Cu^{2+}$  iyonunu uzaklaştırmasına ilişkin belirlenen Langmuir adsorpsiyon izotermi

Eşitlik 8'e göre  $\ln q_e$  değerlerine karşılık  $\ln C_e$  değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 5) bu iki değer birbirini ile ilişkisi incelenmiştir.



Şekil 5. g-HAP ve k-HAP'nin  $Cu^{2+}$  iyonunu uzaklaştırmasına ilişkin belirlenen Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 4 ve Şekil 5'deki grafiklerde doğrusallık incelenmiştir. Grafiklere ait veriler Çizelge 2'de verilmiştir.

Langmuir izoterm modeli adsorpsiyonun kemisorpsiyon şeklinde ve tek tabakalı meydana geldiğini açıklamaktadır. Şekil 4 ve Çizelge 2 incelendiğinde deneysel verilerin iki adsorban için Langmuir modeliyle tam örtüşmediği görülmektedir. Her iki adsorban için birim adsorban başına uzaklaştırılan bakır iyonu miktarı Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan miktarla uyum içinde değildir (Çizelge 3).

Freundlich izoterm modeli ise adsorpsiyon olayının heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı meydana geldiğini açıklamaktadır. Freundlich eşitliği  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının çözeltiden g-HAP ve k-HAP üzerine adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Freundlich sabiti olan  $K_F$  ve  $1/n$  Eşitlik 8'e göre eğrinin kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır. Şekil 5 ve Çizelge 2 her iki adsorban yüzeyine  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich modeline göre gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 2'de grafiklerden elde edilen doğruların denklemleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir. En yüksek korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) Freundlich izoterminden elde edilen denklemlerden sağlanmıştır. Freundlich izotermine ait olan  $1/n$  katsayısının 1'den küçük olması verilerin Freundlich izotermine uygunluğunu da göstermektedir.

**Çizelge 2.** Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemleri

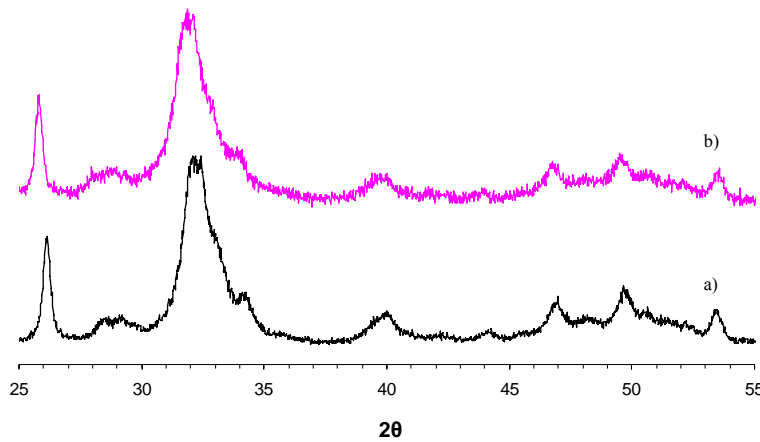
Adsorban	Langmuir verileri		Freundlich verileri	
	Lineer Eşitlik (y: $C_e/q_e$ , x: $C_e$ )	Korelasyon katsayısı ( $R^2$ )	Lineer Eşitlik (y: $\ln q_e$ , x: $\ln C_e$ )	Korelasyon katsayısı ( $R^2$ )
g-HAP	$y=0,0081x+1,5984$	0,9163	$y=0,8451x-0,3773$	0,9646
k-HAP	$y=0,0183x+2,1583$	0,8352	$y=0,7045x-0,3354$	0,9525

Çizelge 3'de g-HAP ve k-HAP'nin  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları için hesaplanan maksimum tutma kapasitelerine ve izoterm sabitlerine ilişkin değerler verilmiştir.

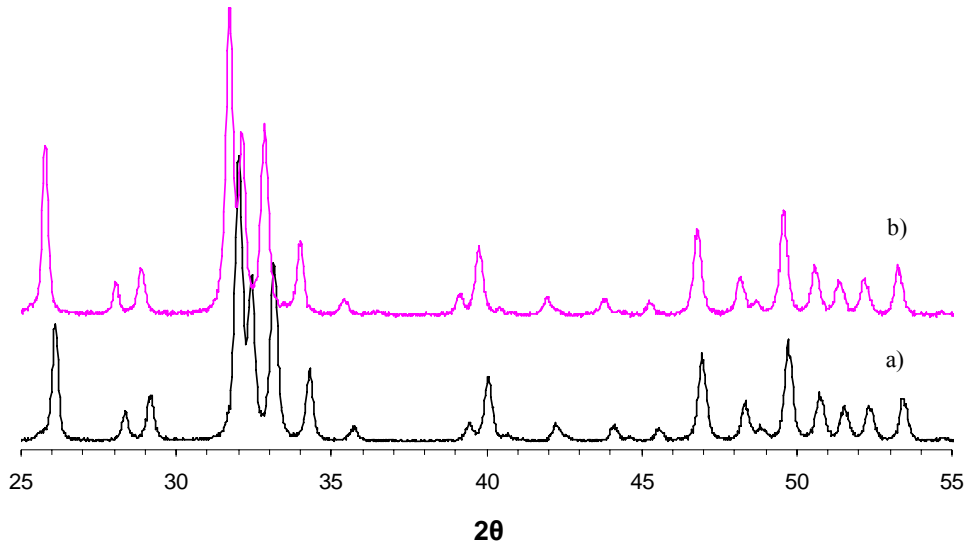
**Çizelge 3.** Lineer eşitliklerden bulunan Langmuir ve Freundlich sabitleri

Adsorban	Deneysel	Langmuir İzoterm Sabitleri		Freundlich İzoterm Sabitleri	
	$q_m$ (mg/g)	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$K_F$ (mg/g)	n (g/L)
g-HAP	90,36	123,46	$5,07 \times 10^{-3}$	0,686	1,18
k-HAP	52,96	54,64	$8,48 \times 10^{-3}$	0,715	1,42

Çözeltiden  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının uzaklaştırılması sırasında herhangi bir bileşiğin oluşup oluşmadığını gözlemleyebilmek amacıyla adsorpsiyon sonrası g-HAP ve k-HAP'nin XRD analizleri yapılmış ve SEM fotoğrafları çekilmiştir. Adsorban olarak kullanılan g-HAP ve k-HAP'nin 500 mg/L derişime sahip  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile etkileşiminden önce ve sonrası XRD desenleri ve SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6-9'da verilmiştir. Şekil 6-a ve Şekil 7-a'daki XRD desenlerinde g-HAP'nin k-HAP'ye oranla daha az kristalin özellik gösterdiği görülmektedir. Şekil 8-a ve 9-a'daki SEM görüntüleri ise, g-HAP'nin aglomere kümeler şeklinde, çok belirgin ayırdedilememekle birlikte k-HAP'nin de kristal şekilli, tek taneli oluşumlar halinde olduğunu göstermektedir.

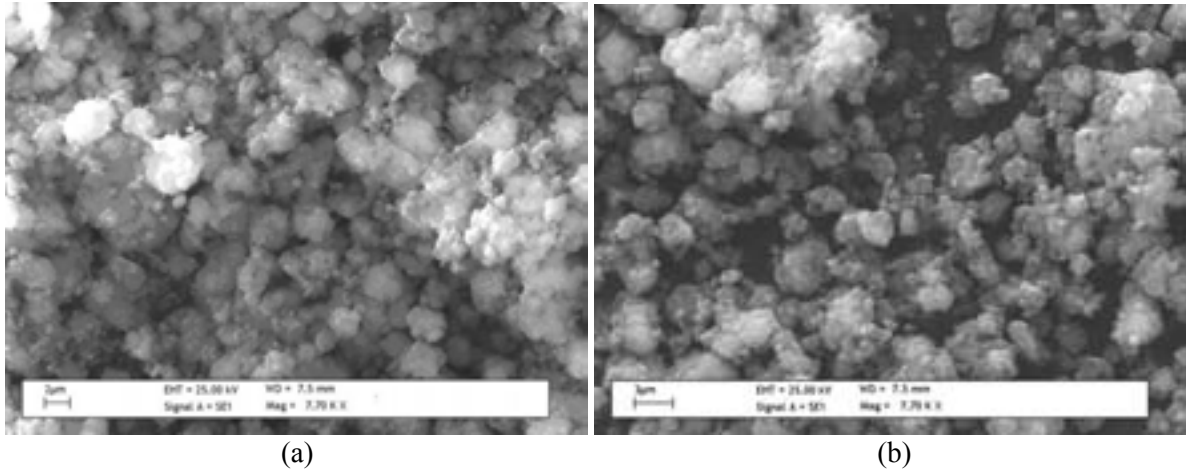


**Şekil 6.** 500 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları ile a) etkileşmeden önceki g-HAP'nin b) etkileşmeden sonraki g-HAP'nin XRD desenleri



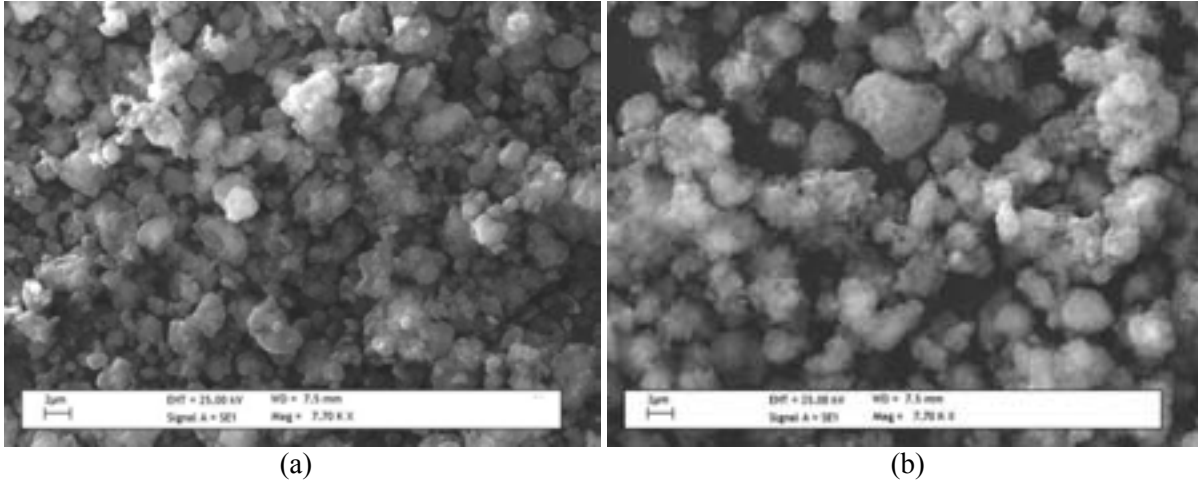
**Şekil 7.** 500 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları ile a) etkileşmeden önceki k-HAP'nin b) etkileşmeden sonraki k-HAP'nin XRD desenleri

g-HAP tarafından 550 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu içeren çözeltiden 90,35 mg/g  $\text{Cu}^{2+}$  tutulan bu deneylerde, g-HAP örneğinin XRD deseninde belirgin bir farklılık gözlenmemiş (Şekil 6-b), yalnızca biraz daha amorfik bir görüntü elde edilmiştir. Ayrıca bu durum SEM görüntüsünden de (Şekil 8-b) doğrulanmaktadır. k-HAP tarafından 550 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu içeren çözeltiden 52,96 mg/g  $\text{Cu}^{2+}$  tutulan bu deneylerde, k-HAP örneğinin XRD deseninde (Şekil 7-b) ve SEM görüntüsünde de (Şekil 9-b) herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir.



**Şekil 8.** 500 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları ile a) etkileşmeden önceki g-HAP'nin b) etkileşmeden sonraki g-HAP'nin SEM görüntüleri





**Şekil 9.** 500 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları ile a) etkileşmeden önceki k-HAP'nin b) etkileşmeden sonraki k-HAP'nin SEM görüntüleri

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada yüzey alanı  $106,55 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $25,92 \text{ m}^2/\text{g}$  olan iki adsorban kullanılarak, adsorbanların sulu ortamdan  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırma davranışları incelenmiştir. Adsorpsiyon olayının ne kadar sürede tamamlandığını belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. İlk 15 dakika içinde adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda adsorpsiyon işleminin pseudo-ikinci derece kinetik modeline göre gerçekleştiği tespit edilmiştir. Derişim aralığı 1-550 mg/L arasında değişen bakır çözeltileri kullanılarak HAP tozlarının adsorpsiyon kapasitesi tayin edilmeye çalışılmıştır. 550 mg/L derişime sahip  $\text{Cu}^{2+}$  iyon çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmalarda g-HAP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $90,35 \text{ mg/g}$ , k-HAP'nin adsorpsiyon kapasitesi ise  $52,96 \text{ mg/g}$  olarak bulunmuştur. XRD analizlerinde herhangi bir yeni bileşik oluşumu gözlenememekte ve olay Freundlich izotermi ile uyumluluk göstermektedir. SEM görüntüleri dikkate alındığında, adsorpsiyon işleminin amorf bakır bileşikleri oluşumu yoluyla gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda g-HAP'nin bakır iyonunu uzaklaştırma kapasitesinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. g-HAP'nin bu özelliğinden dolayı bakır iyonu ile kirlenmiş sularda alternatif bir adsorban olarak kullanılabilirliği önerilmektedir.

#### 5. KAYNAKLAR

1. Wangi S. and Ariyanto, E., *Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite*, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 314, Pages 25-31, 2007.
2. Ören, A.H. and Kaya, A., *Factors affecting adsorption characteristics of  $\text{Zn}^{2+}$  on two natural zeolites*, Journal of Hazardous Materials, Volume B131, Pages 59-65, 2006.
3. Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L. and Peurrung, L.M., *Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite*, Environmental Science Technology, Volume 31, Pages 624-631, 1997.
4. Boisson, J., Ruttens, M., Mench, M. and Vangronsveld, J., *Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite of metal exchangeability in soil, plant growth, and plant metal accumulation*, Environmental Pollution, Volume 104, Pages 225-233, 1999.
5. Laperche, V., Logan, T.J., Gaddam, P. and Traina, S.J., 1997, *Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil*, Environmental Science Technology, Volume 31, Pages 2745-2753, 1997.
6. Reichert, J. and Biner, J.G.P., *An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions*, Journal of Materials Science, Volume 31, Pages 1231-1241, 1996.

7. Jeanjean, J., Rouchaud, J.C., Tran, L. and Fedoroff, M., *Sorption of radioanalytical and nuclear chemistry*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Volume 201, Pages 529-539, 1995.
8. Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Mandjiny, S. and Zamboulis, D., *Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. III Flocculation studies*, Separation Science Technology, Volume 32, Pages 2127-2148, 1997.
9. Takeuchi, Y. and Arai, H., *Removal of coexisting  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from water by addition of hydroxyapatite powder*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Volume 23, Pages 75-80, 1990.
10. Fuller, C.C., Bargar, J.R., Davis, J.A. and Piana, M.J., *Mechanism of uranium interactions with hydroxyapatite: implications for groundwater remediation*, Environmental Science and Technology, Volume 36, Pages 158-165, 2002.
11. Suzuki, T., Hatsushika, T. and Miyake, M., *Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers: 2*, Journal of Chemical Society Faraday Transactions I, Volume 78, Pages 3605-3611, 1982.
12. Suzuki, T., Ishigaki, K. and Miyake, M., *Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers: 3. Exchange characteristics of lead ions ( $Pb^{2+}$ )*, Journal of Chemical Society Faraday Transactions I, Volume 80, Pages 3157-3165, 1984.
13. Takeuchi, Y., Suzuki, T. and Arai, H.J., *A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Volume 21, Pages 98-100, 1988.
14. Zhang, P., Ryan, J.A. and Bryndzia, L.T., *Pyromorphite formation from goethite adsorbed lead*, Environmental Science Technology, Volume 31, Pages 2673-2678, 1997.
15. Lower KS, Maurice PA, Traina SJ and Carlson EH, *Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation and growth studies*, American Mineralogist, Volume 83, Pages 147-158, 1998.
16. Sugiyama, S., Fukuda, N., Matsumoto, A., Hayashi, H., Shigemoto, N., Hiraga, Y. and Moffat, J.B., *Interdependence of anion and cation exchanges in calcium hydroxyapatite:  $Pb^{2+}$  and  $Cl^-$* , Journal of Colloid and Interface Science, Volume 220, Pages 324-328, 1999.
17. Ma, Q.Y., Traina, S.J. and Logan, T.J., *In situ lead immobilization by apatite*, Environmental Science Technology, Volume 27, Pages 1803-1810, 1993.
18. Xu, Y. and Schwartz, F.W., *Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions*, Journal of Contaminant Hydrology, Volume 15, Pages 187-206, 1994.
19. Engin Yakar A., *Ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla kalsiyum fosfat bileşiklerinin sentezlenmesi, tanımlanması ve kullanım kapasitelerinin belirlenmesi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 2006.
20. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, Journal of the American Chemical Society, Volume 40, Pages 1361-1403, 1918.
21. Freundlich, H., Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, 39, 1926.