



25 - 27 October / Ekim 2018

TÜYAP Fair, Convention & Congress Center, **İstanbul**

TüDöKSAD Akademi **10. Uluslararası Döküm Kongresi / 10th International Foundry Congress** by Tudoksad Academy

In conjunction with **ANKIROS / ANNOFER / TURKCAST** fairs

«Atık Döküm Kumu İle Rodamin-B Boya Giderimi ve Zenginleştirilmesi»

«Rodamin-B Dye Removal Application In Waste Foundry Sand»

Mustafa Yemen, Erkan Yılmaz

(Teknik İş Metal Kalıp, Erciyes Üniversitesi)

5.Oturum / 5th Session

Oturum Başkanı / Session Chairman: Yaşar Uğur Akı (Demisaş Döküm)





ATIK DÖKÜM KUMU İLE RODAMİN -B BOYA GİDERİMİ VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Teknik İş Metal Kalıp Ltd.şti Mustafa Yemen

Eczacılık Fakültesi, Erciyes Üniversitesi Erkan Yılmaz
Kayseri, Türkiye

info@tekdoksan.com erkanyilmaz@erciyes.edu.tr



NEDEN ESER TÜR ANALİZİ...?

- ✓ Çevre kirliliği ile bağlantılı olarak artan ekolojik ve sağlık problemleri,
- ✓ Doğal örneklerde bulunan eser düzeydeki türlerin sağlık ve çevre üzerinde olumsuz etkileri eser düzeydeki metal ve organik türlerin tayinini oldukça önemli hale getirmiştir.



Eser Düzeydeki Analitlerin Analizinde Karşılaşılan Problemler

1- Düşük konsantrasyon:

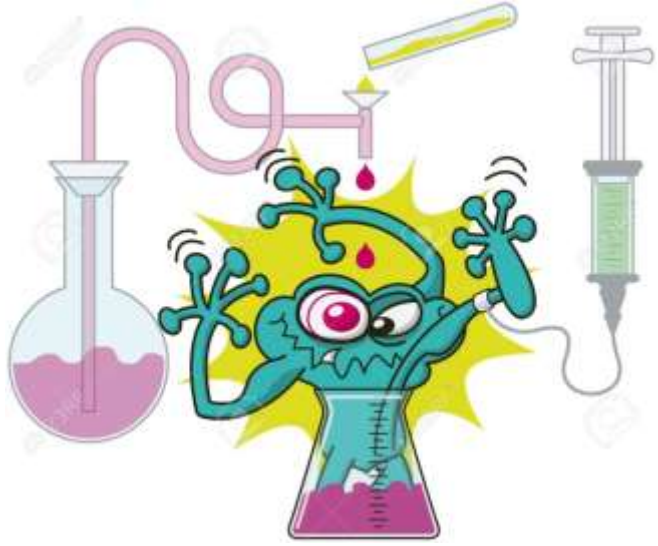
Eser düzeydeki türlerin derişimlerinin (10^{-6} - 10^{-9}) aletli bir tekniğin tayin sınırından daha düşük olması.

2- Matriks etkisi:

Analiz sırasında eser düzeydeki analitlerin bulunduğu ortamın (su, gıda, biyolojik ve çevresel örnekler) karmaşık bileşiminden (matriks bileşiminden) dolayı doğru sonuçların elde edilememesi.

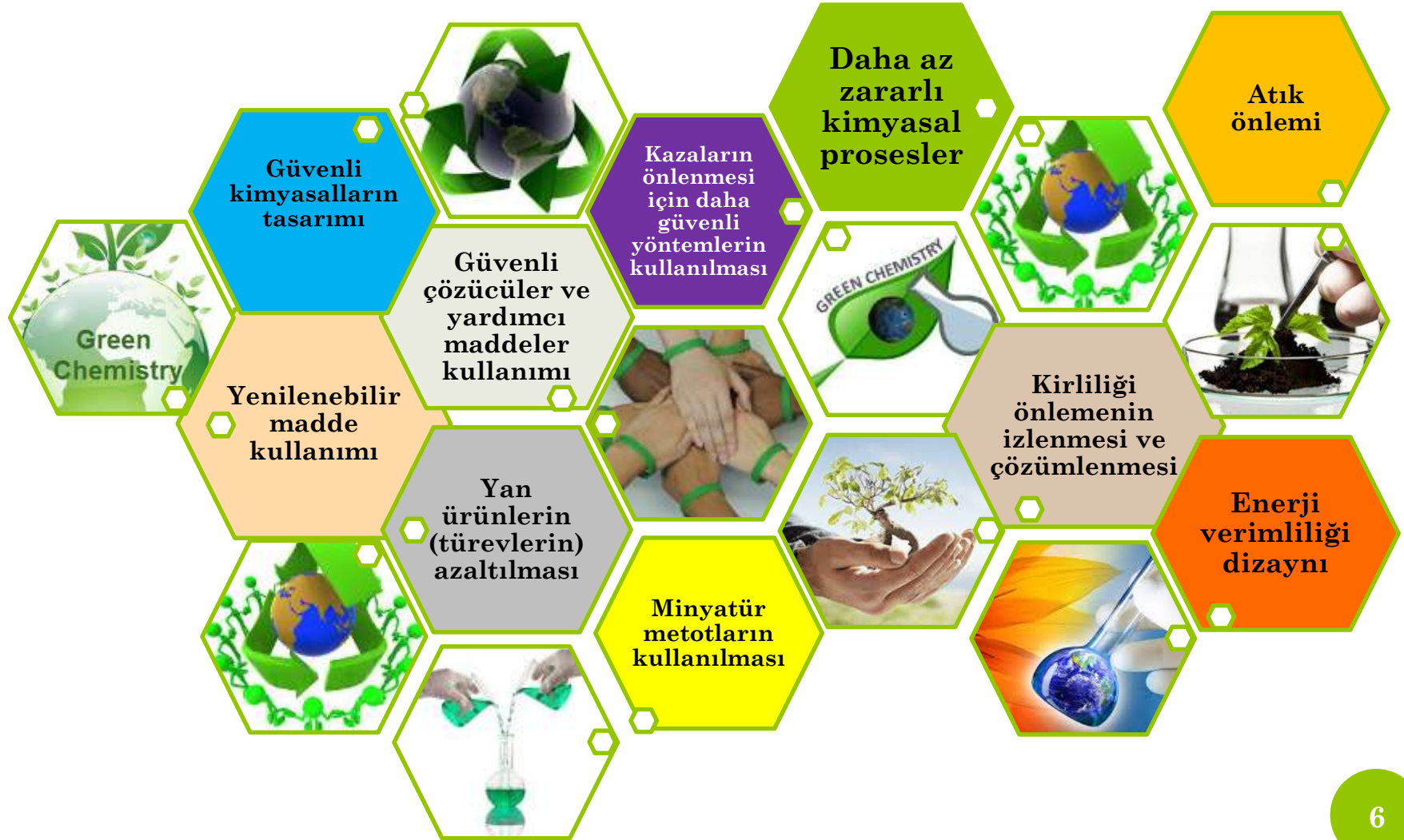
ÇÖZÜM: Analiz öncesi ayırma-zenginleştirme yöntemlerinin kullanılması.

Yeni nesil zenginleştirme yöntemleri



○ Neden mikroekstraksiyon teknikleri...?

Cevap: Yeşil Kimya (Green chemistry).



Neden mikroekstraksiyon teknikleri...?

Cevap:

- ✓ Yüksek zenginleştirme faktörü
- ✓ Minimum örnek ve kimyasal kullanımı
- ✓ Daha basit adımlarla daha az zararlı veya zararsız bir proses
- ✓ Düşük maliyet
- ✓ Yüksek verim
- ✓ Zaman tasarrufu (Klasik yöntemlere göre 20-25 kat daha hızlıdır).
- ✓ Düşük risk
- ✓ Süreç ve sürdürülebilirliği ön planda tutan, canlı ve cansız çevreye dost olan yöntemlerdir

RODAMİN-B

- Bazik özellik gösteren ve katyonik bir molekül olan Rh-B, tekstil, gıda ve ilaç endüstrilerinde, floresan izleyici (fluorescent tracer) olarak mikrobiyoloji çalışmalarında ve dye lazerlerde elektromanyetik ışımının dalga boyunu ayarlama da kullanılır.
- insan ve hayvanlarda derinin, gözlerin ve solunum yolunun tahrişine neden olan zararlı bir moleküldür. Dolayısıyla gıda maddelerinde renklendirici olarak kullanımı yasaklanmıştır. Ancak, düşük fiyat ve parlak renkli olması nedeniyle, bazı ülkelerde gıda katkı maddesi olarak kullanılmaya devam edilmektedir.

Döküm Sanayisinde çevre problemleri giderek artmaya başlamıştır. Bu sebeple döküm sanayisi ve çevre arasındaki ilişkiyi inceleme zorunluluğu ortaya çıkmıştır.

PROSES ADI	ÇEVRESEL ETKİLER ve ATIKLAR
ERGİTME	Doğal Kaynak Kullanımı, Curuf, Gaz & Toz Emisyonları, Gürültü
MAÇA ÜRETİMİ	Doğal Kaynak Kullanımı, Gaz Emisyonları, Sakat maca, Yangın, İnsan Sağlığı, Su Kirliliği
KALIPLAMA HATLARI	Doğal Kaynak Kullanımı, Fan Tozlan, Gaz Emisyonları, Gürültü, Atık Kum
TEMİZLEME-TAMAMLAMA	Doğal Kaynak Kullanımı, Fan Tozlan, VOC emisyonu,Gürültü, Atık Boya ve Atıksu, Gaz ve toz emisyonlan, Metal atıklar
TALAŞLI İMALAT	Gaz emisyonu, Atıksu, Metal Talaşlan
SEVKİYAT	Araç emisyonları, ambalaj atıkları

Bir tonluk bir döküm ürünü elde edilmesi işleminde yaklaşık 0.6 ile 0.8 ton arası atık ortaya çıkar ve bu atıkların 0.4 ile 0.6 tonunu kullanılmış kumlar oluşturmaktadır(HAWAMAN, 2009a)

Geçtiğimiz yıllarda teorik olarak hesaplanan ve doğaya salınan atık kum miktarı, 6 ile 10 milyon ton arasındadır (Zanetti ve Fiore, 2002; Coz, vd., 2004; Deng ve Tikalsky, 2008) .



METAL ERGİTME İŞLEMİ SONUCU REFRAKTER VE CÜRUF ÖZELLİKLİ ÇOK YÜKSEK ISIDA BEKLEDİKÇE CAMSI YAPIYA BENZEYEN GÖRSELLİĞE SAHİP BİR KATI ATIKTIR İÇERDİĞİ MADDE KONSANTRASYONLARI VE EPT YÖNTEMİ İLE YAPILAN ANALİZ SONUCU TEHLİKELİ ATIKTA ARANAN ZEHİRLİ VEYA EKO TOKSİK TEHLİKE KRİTERLERİNE SAHİP DEĞİLDİR.



Döküm sonrası oluşan curuf

Siper agregası ve drenaj malzemesi olarak kullanılabileceği gibi, yalıtım ve dolgu malzemesi olarak da oldukça etkili cüruflar mevcuttur araçlar için karda ve buzda kaymayı önleyici malzeme olarak kullanılması bunlara örnektir (Tsakiridis, vd., 2008; Frias ve Rojas, 2004).



- **FeO 6.72-32.7 %**
- **SiO₂ 43.0-61.9 %**
- **MnO 2.6-7.33 %**
- **Al₂O₃ 9.36-16.4 %**
- **CaO 1.76-6.8 %**
- **MgO 1.31-2.48 %**

(Baricova, vd., 2010; .



SENTETİK REÇİNELER; FENOLFORMALDEHİT, ÜREFORMALDEHİT,
FURFURİL ALKOLLÜ FENOLİK REÇİNELER, POLİÜRETAN REÇİNELER,
CAMSUYU, BEZİRYAĞI.



Maça kumu ana element olarak silika olmak üzere organik bağlayıcılardan ve katalizörlerden meydana gelmektedir. Avrupa birliği başta olmak üzere dünyanın hemen her yerinde bu çeşit kumlar zararlı atık olarak değerlendirilmektedir (EWC, 1999; Andrade, vd., 2005)



Genel olarak alumina grafit ,manyazit,olivin,zirkon ve kromit gibi refrakter özelliği olan hammaddeler kullanılır genelde su bazlı ve alkol bazlı boyalar kullanılır alkol bazlılar genelde IPA etanol metanol Isobitonal'dür





Tařlama Tozları Dökme

demirtozları

İçin %3-4 karbon

%1.5-2 silisyum

Çok az miktarda aşındırıcı taş tozu ve %90 üzerinde demir içermektedir. Bu çelik için sadece karbon miktarı %0.1 -%2 arasında değişmektedir. Sfero dökümler içinde %0.038 min magnezyum içerebilmektedir.



DENEYSEL KISIM

Kullanılan Cihazlar

UV-VIS - spektrofotometresi

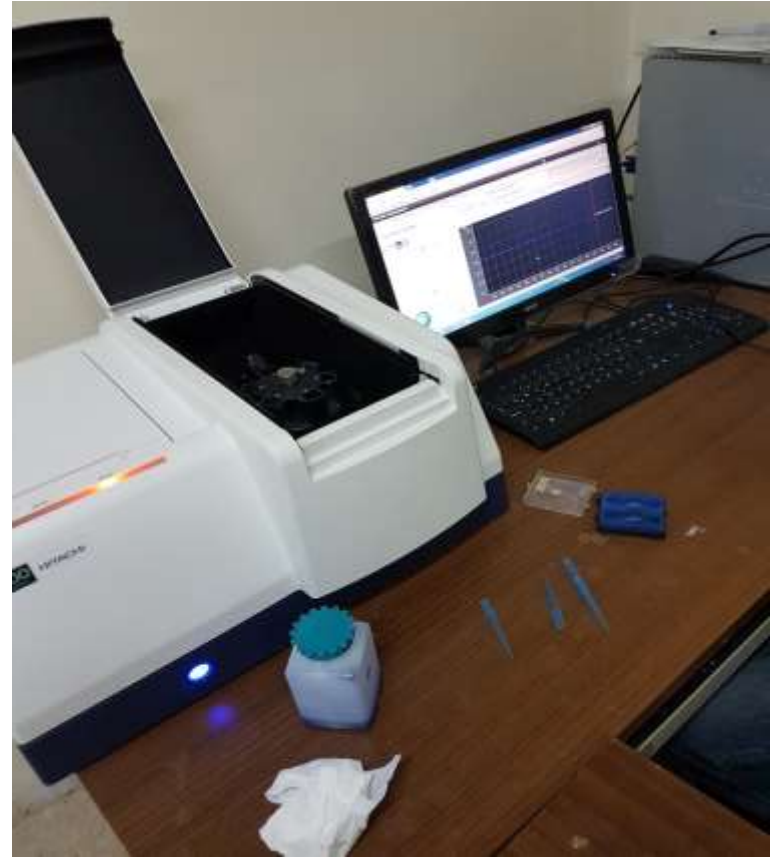
Ultrasonik su banyosu

Analitik terazi

pH metre

Saf su cihazı

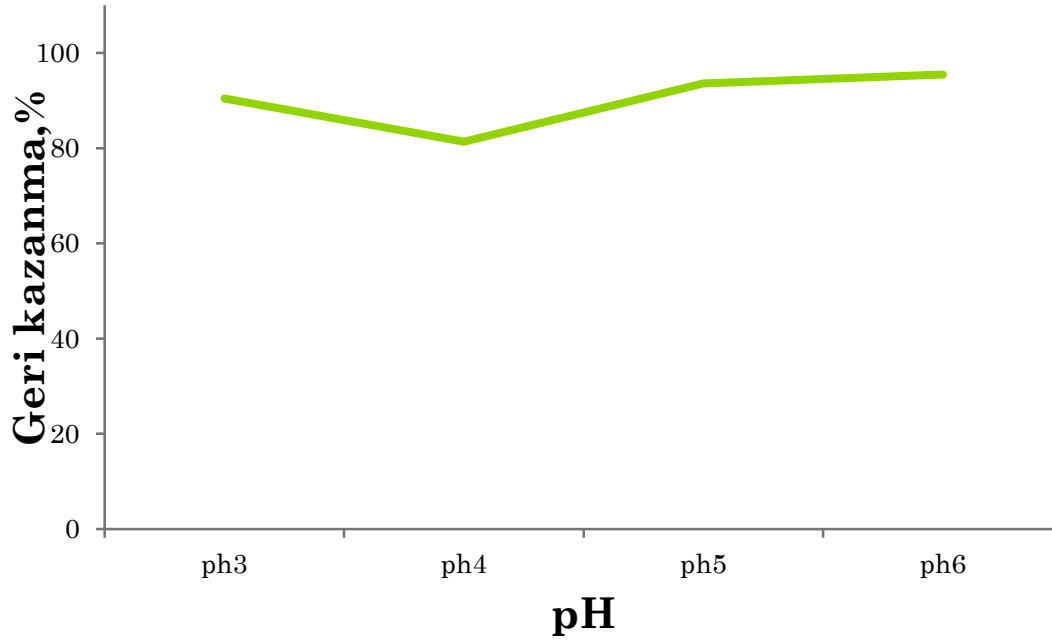




UV SPEKTORSKOPİSİ İLE BOYA GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI



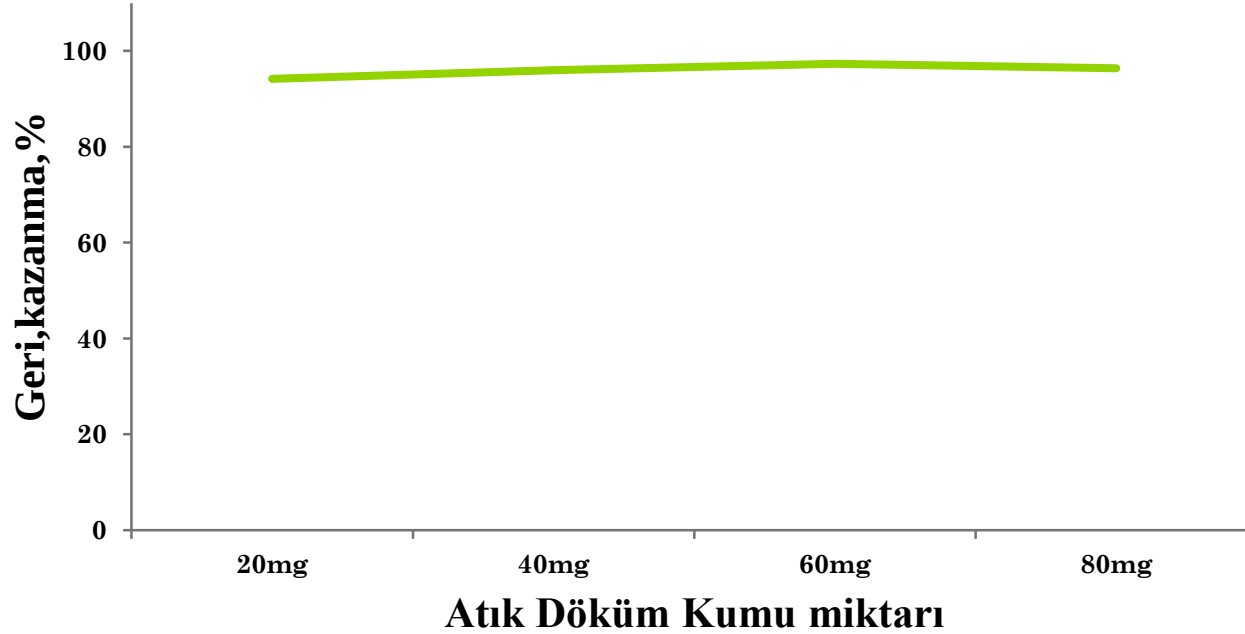
1. pH Etkisi



Şekil 1. Rodamin B geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

Maksimum adsorpsiyon verimi için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla pH' ı 3,0-6,0 arasında değişen model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 1' de gösterilmiştir. pH 3,0-6,0 değerlerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir.

2. Atık Döküm Kumu Etkisi



Şekil 2. Rodamin-B geri kazanma değeri üzerine adsorban miktarı etkisi (N: 3).

Adsorban miktarının Rodamin-B geri kazanma verimi üzerine etkisini incelemek için pH' ı 6 olan model çözeltilere 20-80 mg arasında değişen miktarlarda adsorban ilavesi yapılmış ve bu karışımlara geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Geri kazanma değerlerinin adsorban miktarı ile değişimi Şekil2' de verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde Rodamin-B 20-80 mg aralığında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. Optimum adsorban miktarı 60 mg olarak belirlenmiştir

3. Vorteks Süresi Etkisi

Rodamin-B adsorpsiyonu ve adsorbe olmuş Rodamin-B tekrar desorpsiyonu için vorteks ile karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi elde etmek için geliştirilen yöntem pH' ı 6 olan model çözeltilere uygulanmıştır. Bu model çözeltilerin üzerine 60 mg adsorban ilave edilmiş ve 1-4 dakika aralığında vorteks ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 2 dk. vorteks süresinde Rodamin-B için kantitatif sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Optimum vorteks çalkalama süresi 2 dk. olarak belirlenmiştir. Adsorban üzerinde tutunan Rodamin-B desorpsiyonu için vorteks karıştırma süresinin etkisi 1-4 dk. aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar 1 dk. vorteks karıştırma süresinin desorpsiyon için yeterli olduğunu göstermiştir. Optimum vorteks çalkalama süresi 1 dk. olarak belirlenmiştir. Hem adsorpsiyon hemde desorpsiyon süreleri için elde edilen sonuçlar kullanılan adsorbanın yüzey alanının yüksek olmasından dolayı adsorban ile çözelti fazları arasında kütle transferinin hızlı olduğunu göstermektedir. Bu da yöntemin en önemli avantajlarından birisidir



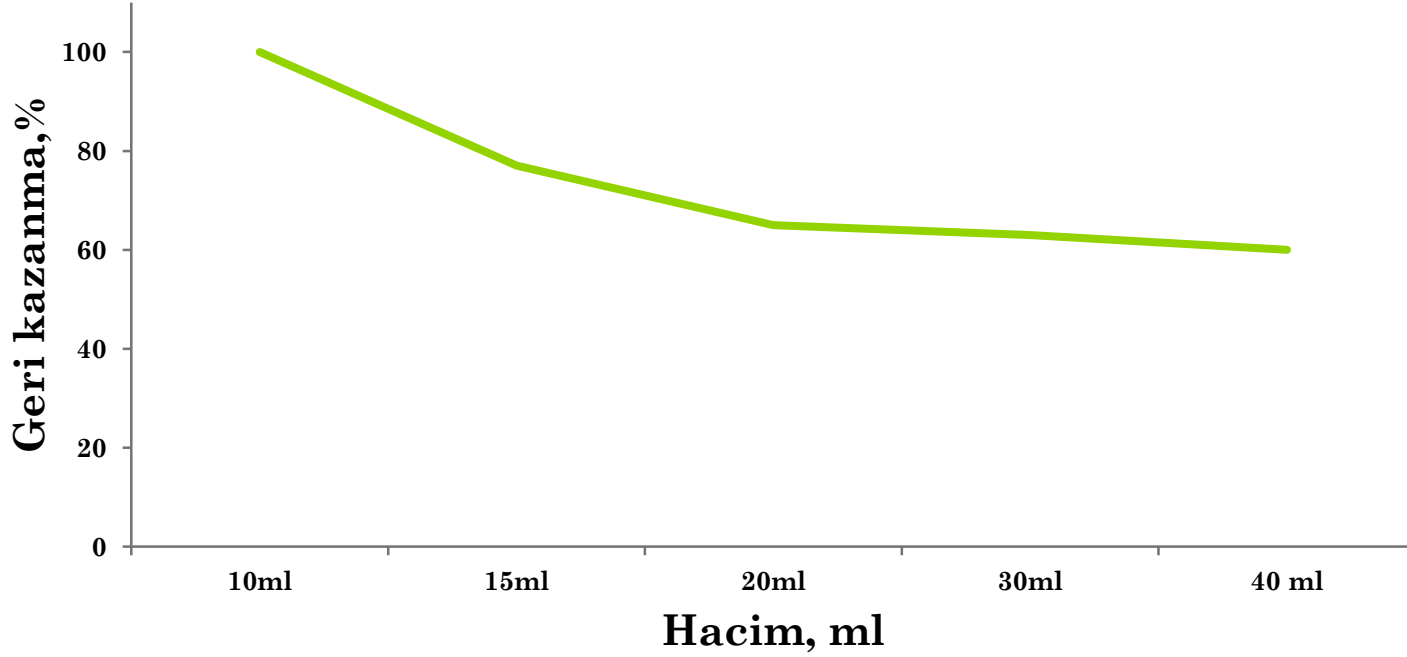
VORTEX



10 DK SANTRFÜJ



4. Hacim Miktarı Etkisi



Şekil 3. Rodamin-B geri kazanma değeri üzerine hacim miktarı etkisi (N: 3).

Optimum şartlar altında, 10 ile 40 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltilere uygulanmış ve elde edilen sonuçlardan geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. 10-40 mL örnek hacmi aralığında elde edilen tüm sonuçlar kantitatifdir (Şekil 3). Son hacim 1,5 mL olduğu için 6 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

5. Matriks Etkisi

Yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve anyonların geliştirilen katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi üzerindeki bozucu etkileri araştırılmıştır. Uygulanan metodun seçiciliğini yabancı iyonların varlığında test etmek amacıyla yapılan çalışmalarda 0,5 µg/mL Rodamin-B içeren 10 mL' lik model çözeltilere farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklendikten sonra bu çözeltilere yöntem uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 2' de verilmiştir. Bu sonuçlar, belirtilen matriks ortamında geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin sorunsuz bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Tablo 1. Rodamin-B geri kazanma değeri üzerine matıks etkisi (N: 3).

İyon	Eklenen	Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Geri Kazanma, %
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	125	91±4
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2500	94±7
K ⁺	KCl	2500	100±3
Na ⁺	NaNO ₃	2500	99±3
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	2,5	91±3
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2,5	95±2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	5	92±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5	99±1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	5	95±4
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2,5	92±6
Cl ⁻	KCl	2500	100±3

Tablo 2. Rodamin-B geri kazanma değeri üzerine elüent türü ve hacminin etkisi (N: 3).

Elüent	Geri kazanma, %
Metanol 1ml	60±1
Etanol 1ml	44±1
0,5 ml %50 Etanol 0,5 ml %50 HNO ₃	88±1
1,5 ml %50 Etanol 1,5 ml %50 HNO ₃	77±1
1,5 ml %66 Etanol 1,5 ml %33 HNO ₃	80±1
1 ml%50 Etanol 1 ml %50 HNO ₃	88±1
1,5 mL %50 Asetik asit 1,5 mL %50 Etanol	97±1
1 mL %50 Asetik asit 1 mL %50 Etanol	76±1
0,75 mL %50 Asetik asit 0,75mL%50Etanol	99±1
0,5 mL %50 Asetik asit 0,5 mL%50Etanol	86±1

6. Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen yöntem için örnek çözelti hacminin (10 mL) son hacme (1,5) bölünmesi ile 6 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 10 paralel 15 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Rodamin B için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile $2,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $7,3 \mu\text{g L}^{-1}$ dir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi için % bağıl standart sapma değeri (% BSS) % 2,3 olarak bulunmuştur. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,994 tayin katsayısı (R^2) ile $[y = 0,208x + 3,2 \times 10^{-4}]$ şeklindedir. Kalibrasyon doğrusu denklemi 6 katlık zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. (y= UV-VIS spektrofotometresin' den ölçülen absorbans değeri, x= Konsantrasyon).

7. SONUÇ

Geliştirilen yöntem , Kayseri marketlerinde satılan kozmetik ,hijyenik ürünler ve makyaj malzemeleri içeren çözeltilere uygulanmıştır. Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için bu örneklerle analit ilavesi yapıp geri kazanabilirliği test edilmiştir. Ekleme geri kazanma çalışmaları literatürde anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan aseton cam temizleyici gül suyu ve kolonya örneklerine ve farklı miktarlarda Rodamin-B içeren çözeltilere Tablo 3' de belirtilen miktarlarda Rodamin-B standardı ilave edilmiştir. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimi UV'spektroskopisi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3' de verilmiştir. % 95 - % 113 arasında geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Tablo 3. Rodamin-B geri kazanma değerleri ve gerçek örnekler (N: 3).

Örnek	Eklenen $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g mL}^{-1}$	Geri Kazanma %		Eklenen $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g mL}^{-1}$	Geri Kazan ma %
Irmak suyu	0,0	TSA ^a	-	Gül suyu	0,0	1,13 $\pm$ 1	-
	3,0	3,1 $\pm$ 0,1 ^b	103		4,5	4,4 $\pm$ 1	98
	6,0	6,1 $\pm$ 0,2	101		9,0	9,1 $\pm$ 1	101
Kolonya	0,0	1,35 $\pm$ 0,40	-	Aseton	0,0	0,4 $\pm$ 1	-
	4,5	5,0 $\pm$ 0,1	111		4,5	4,8 $\pm$ 1	106
	9,0	10,1 $\pm$ 0,3	113		9,0	10,0 $\pm$ 1	111
Örnek	Eklenen $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri Kazanma %		Eklenen $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri Kazan ma %
	0,0	9,0 $\pm$ 1	-		0,0	10,6 $\pm$ 1,0	-
Ruj-I	6,0	14,1 $\pm$ 1	104	Ruj-II	6,0	16,3 $\pm$ 0,5	96
	9,0	16,8 $\pm$ 1	95		9,0	20,4 $\pm$ 1,1	100

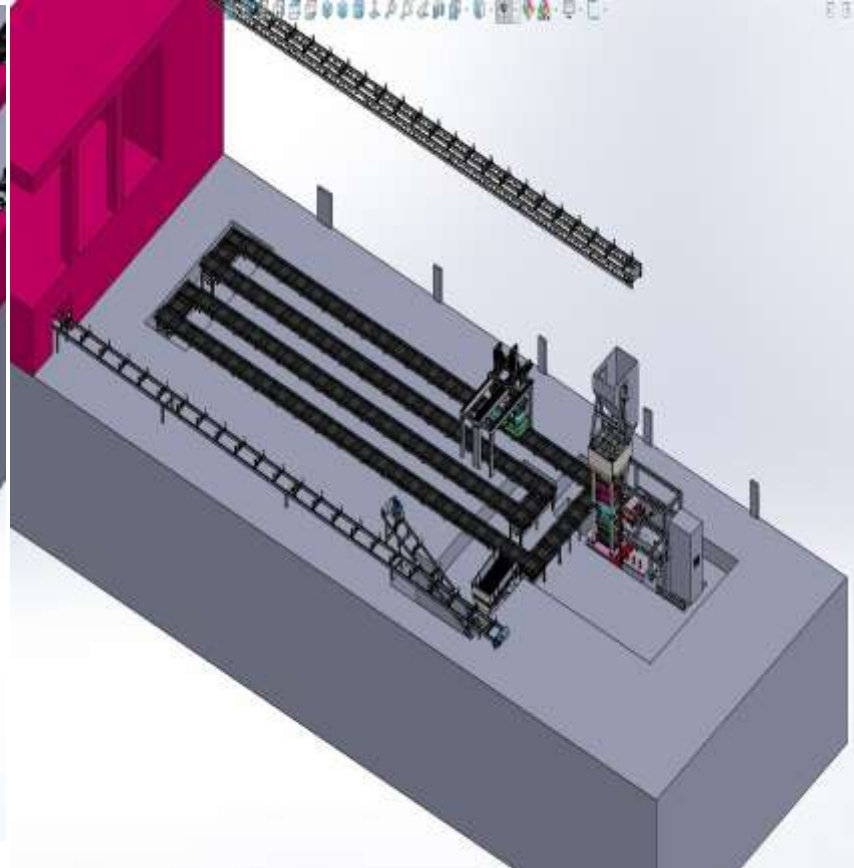
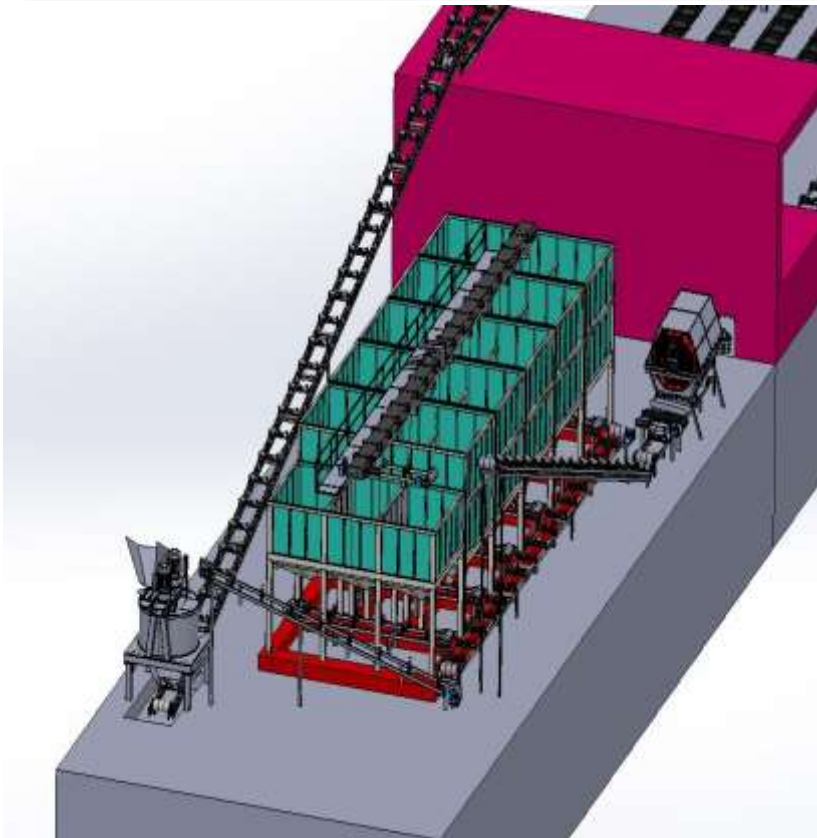
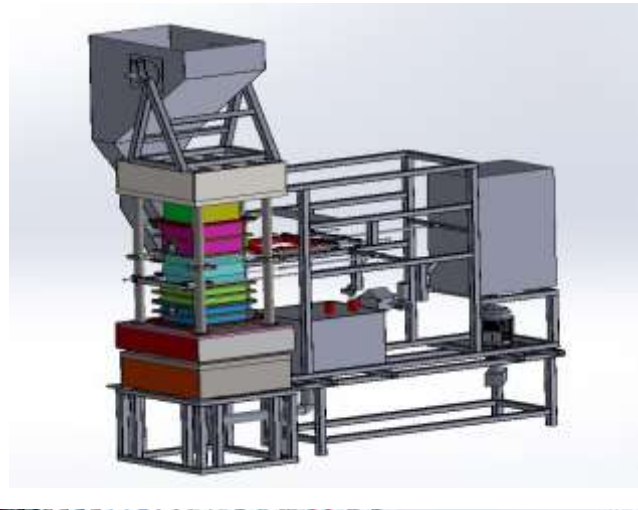
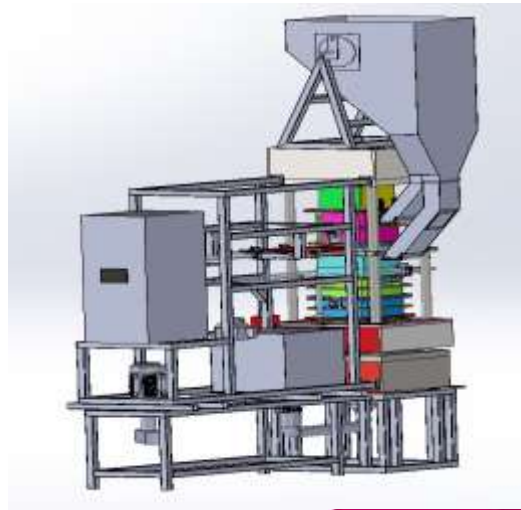
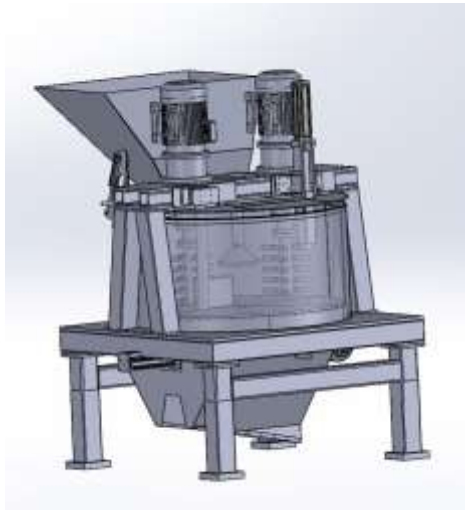


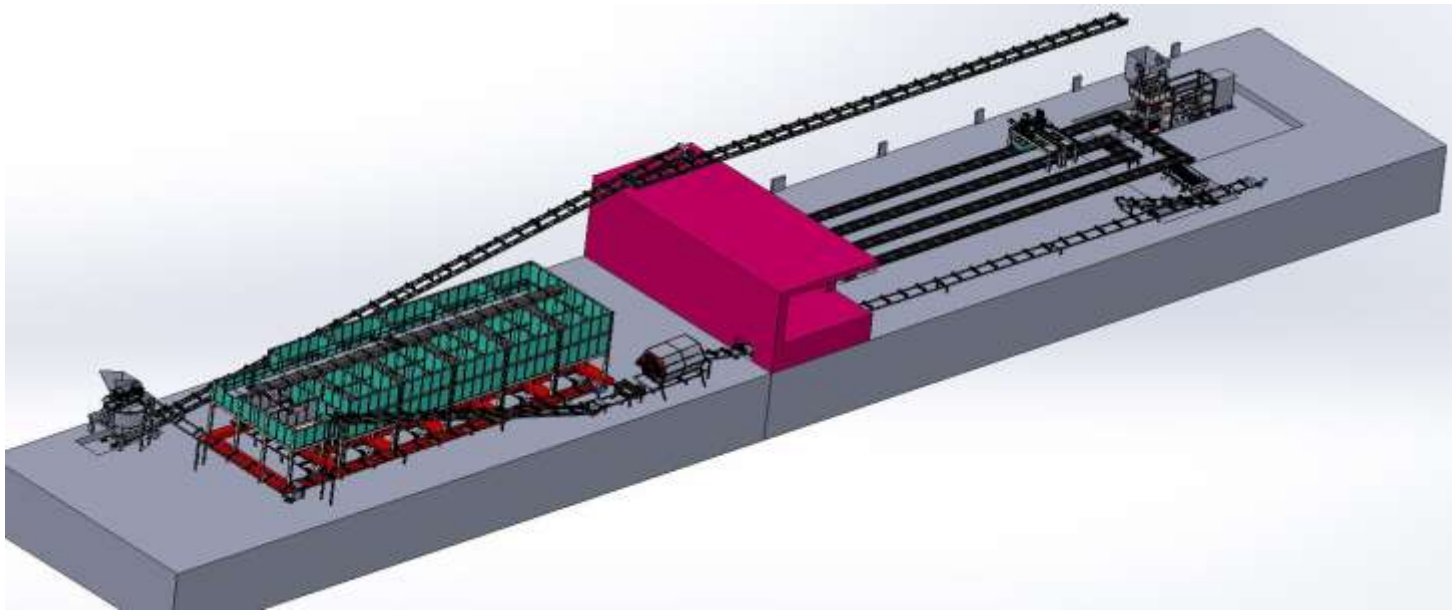
ARITILMIŞ VE ANALİZ EDİLMİŞ
BOYANIN GERİ KAZANILMASI İÇİN
AYRILMASI



DİĞER ARGE ÇALIŞMALARI







*Dinlediğiniz İçin
Teşekkürler...*
Sorular ve Öneriler