

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ŞEKER FABRİKASI ATIĞI KARBONATLAMA ÇAMURUNDAN OPTİMUM
KOŞULLARDA HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ**

Seray İŞLEYEN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞEKER FABRİKASI ATIĞI KARBONATLAMA ÇAMURUNDAN OPTİMUM KOŞULLARDA HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ

Seray İŞLEYEN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Şeker fabrikalarından her kampanya döneminde önemli miktarlarda (pancara göre % 4 ila % 8 oranında) ortaya çıkan atığı karbonatlama çamuru, bertarafı zor ve kalsiyum karbonat (CaCO_3) açısından zengin bir atıktır. Fabrika sahalarında depolanan bu çamurun literatürde tarım, hayvancılık ve bazı sanayi dallarında uygulama alanı bulduğu yer olsa da fabrikaların bulunduğu yerlerde uygulanabilirliği yoktur. Çoğunlukla çimento fabrikalarına dolgu maddesi olarak verilmektedir. Hidroksiapatit (HAP; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ise kemiklerin mineral bileşeniyle kimyasal benzerliği nedeniyle doku mühendisliği, ortopedi, çene-yüz ve diş tedavilerinde tercih edilen bir bileşendir. Ayrıca heterojen kataliz, gaz sensörleri, ilaç salım sistemleri ve atık su arıtma gibi kullanım alanları da mevcuttur. Bu sebeple bu malzemenin sentezine odaklanılan çok sayıda çalışma mevcuttur.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında karbonatlama çamurunun hammadde olarak kullanılmasıyla HAP nanokristalleri üretmek için uygulanabilir yöntemler ve literatürde yapılan çalışmalar doğrultusunda karbonatlama çamuru atığından üretilebilecek HAP'in hangi alanlarda kullanılabileceği değerlendirilmiştir. Atık içerdiği safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla öncelikle saflaştırmaya tabi tutulmuştur. EDTA ile safsızlıkların kompleksleştirilerek çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Saflaştırma prosesinin işletme koşulları istatistiksel deney tasarımına dayalı optimizasyon ile belirlenmiştir. Box-Behnken yöntemi ile yapılan optimizasyonda Na, Fe, Al, Zn % giderimlerini maksimum ve Ca % giderimini minimum yapan çok yanıtlı optimizasyonda optimum işletme koşulları istenebilirlik yaklaşımı ile EDTA kütle kesri % 0.6, sıcaklık 75 °C ve süre 1.5 saat olarak belirlenmiştir. HAP üretimi, saflaştırılmış karbonatlama çamurunun yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle fosforik asit kullanılarak yapılmıştır. HAP'ı karakterize eden Ca:P oranı temeline göre en uygun girdi oranı belirlenmiştir. Üretilen malzemenin karakterizasyonu için ICP-OES, FTIR ve XRD analizleri kullanılmıştır.

Eylül 2021, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karbonatlama Çamuru, Hidroksiapatit, Optimizasyon, Filtre Atığı, Şeker Fabrikası Atığı, Yaş Kimyasal Çöktürme

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION OF HYDROXYAPATITE FROM SUGAR FACTORY WASTE CARBONATION SLUDGE UNDER OPTIMUM CONDITIONS

Seray İŞLEYEN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Suna ERTUNÇ

Carbonation sludge, the waste of sugar factories that occurs in significant amounts (4% to 8% compared to beet) in each campaign period. The waste is rich in calcium carbonate (CaCO_3). The waste, which is stored in factory areas and it is mostly given to cement factories as a filler. Hydroxyapatite (HAP; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) is a preferred component in tissue engineering, orthopedics, maxillofacial and dental treatments due to its chemical similarity with the mineral component of bones. It also has uses such as heterogeneous catalysis, gas sensors, drug release systems and wastewater treatment. For this reason, there are many studies focused on the synthesis of this material.

Within the scope of this master's thesis, the applicable methods to produce HAP nanocrystals by using carbonation mud as a raw material and the fields in which HAP, which can be produced from carbonation sludge waste, can be used in line with the studies in the literature. The waste was first treated with EDTA as a purification process for the impurities it contains. The purification process was carried out by optimizing based on the statistical experimental design (Box Behnken). According to the optimization study, the optimum operating conditions were determined as 0.6 EDTA mass fraction, 75°C temperature and 1.5 hour purification time. HAP production was carried out using the wet chemical precipitation method from the purified sludge. ICP-OES, FTIR and XRD analyzes were used for the characterization of the produced material.

September 2021, 98 pages

Key Words: Carbonation Sludge, Hydroxyapatite, Optimization, Filter Waste, Sugar Factory Waste, Wet Chemical Precipitation

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında katkıları, eleştirileri, desteği ve önerileri ile yol gösteren, beni her zaman çalışmaya teşvik eden ve motivasyonumu artıran danışman hocam Sayın Doç. Dr. Suna ERTUNÇ' a, bilgisi ve deneyimi ile bana hep destek olan Şeker Enstitüsü Teknolojik Araştırmalar Müdürü Sayın Aliye YILMAZ'a, deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Fabrikasyon Tekniği Şubesi Araştırma Laborantı Ramazan ERTAN'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda gerek manevi gerekse bilgi açısından desteğini benden esirgemeyen değerli dostum Didem DEĞİRMENBAŞI BAY'a, analizlerimde yardımcı olan Ertuğrul ÇELİK'e ve Burak KÖSE'ye teşekkür ederim.

Hayatımda attığım her adımda yanımda olan ve desteklerini her koşulda eksik etmeyen sevgili ailem, eşim Feyyaz İŞLEYEN ve canım kızım Derin İŞLEYEN'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Seray İŞLEYEN
Ankara, Eylül 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1 Genel Bilgiler	5
2.1.1 Şeker pancarı.....	5
2.1.2 Şeker pancarının özellikleri	6
2.1.2.1 Şeker pancarının yapısal (morfolojik) özellikleri.....	6
2.1.2.2 Şeker pancarının mekanik özellikleri.....	7
2.1.2.3 Şeker pancarının bileşimi.....	7
2.1.3 Şeker üretim prosesi	9
2.1.4 Karbonatlama çamurunun eldesi	10
2.1.5 Karbonatlama çamurunun bileşimi ve kullanım alanları.....	14
2.1.6 Hidroksiapatit (HAP)	17
2.1.7 HAP kullanım alanları.....	18
2.1.8 HAP üretim yöntemleri	20
2.2 İstatistiksel Deney Tasarımına Dayalı Optimizasyon	21
2.3 Kaynak Araştırması.....	24
2.3.1 Hidroksiapatit üretimine yönelik kaynak araştırması	24
2.3.2 HAP üretiminde istatistiksel deney tasarımıyla optimizasyona ilişkin kaynak araştırması	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1 Materyal	32
3.2 Yöntem	32
3.2.1 Ön işlemler	32
3.2.2 Saflaştırma	33

3.2.2.1 EDTA çözeltisinin hazırlanması.....	32
3.2.2.2 EDTA ile demir şelatlaştırma ve karbonatlama çamurunu saflaştırma prosesi.....	32
3.2.3 HAP sentezi.....	36
3.2.4 ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi) analizi.....	38
3.2.5 FTIR analizi.....	39
3.2.6 XRD analizi.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	41
4.1 Karbonatlama Çamurunun EDTA ile Saflaştırılmasında Elde Edilen Bulgular	41
4.1.1 EDTA ile saflaştırmada Na giderimi	42
4.1.2 EDTA ile saflaştırmada Ca giderimi	45
4.1.3 EDTA ile saflaştırmada Fe giderimi.....	48
4.1.4 EDTA ile saflaştırmada Al giderimi	51
4.1.5 EDTA ile saflaştırmada Zn giderimi	54
4.2 EDTA ile Karbonatlama Çamuru Saflaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi ve Denenmesi.....	57
4.3 HAP Sentezinde Elde Edilen Bulgular	59
4.3.1 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP üretimi bulguları	59
4.3.2 pH ve akış hızı kontrollü HAP üretimi bulguları.....	60
4.3.3 FTIR analiz sonuçları	61
4.3.4 XRD analiz sonuçları	64
4.3.4.1 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi XRD analiz sonuçları.....	62
4.3.4.2 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi XRD analiz sonuçları.....	63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR	73
EK 1 Karbonatlama Çamurunda Kalsiyum Karbonat Miktarının Belirlenmesi...	76
EK 2 Karbonatlama Çamurundan Ph ve Akış Hızı Kontrollü Sentezlenen Hap'ın Analiz Sonuçları.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	98

SİMGELER DİZİNİ

dk	Dakika
g	Gram
CO ₂	Karbondiyoksit
kg	Kilogram
L	Litre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
sa	Saat
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
CaO	Kalsiyum Oksit
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
Bx	Kuru madde
gCaO/100ml	Alkalite
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sakkaroz
N/cm	Kesilme direnci
ρ	Yoğunluk
rpm	Karıştırma hızı
HCL	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit

Kısaltmalar

ISO	Uluslararası şeker organizasyonu (International Sugar Organization)
HAP	Hidroksiapatit
XRD	X ışını difraktometresi
ICP-OES	İndüksiyonla birleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşüm infrared
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
T.Ş.F.A.Ş	Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Dünyada şeker pancarı ve şeker kamışı dağılımı (International Sugar Organization-ISO) (isosugar.org).....	5
Şekil 2.2 Şeker pancarı.....	6
Şekil 2.3 Pancarın ana kısımları.....	7
Şekil 2.4 Pancarın kimyasal özellikleri.....	8
Şekil 2.5 Şeker üretim prosesi akım şeması.....	10
Şekil 2.6 Karbonatlama çamurunun eldesi.....	13
Şekil 2.7 Ankara Şeker Fabrikası 2020-2021 kampanyası karbonatlama çamuru örneği	13
Şekil 2.8 Karbonatlama çamurunun bileşimi	16
Şekil 2.9 HAP (kemik dolgusu, çimentosu).....	17
Şekil 2.10 Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	23
Şekil 2.11 Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	24
Şekil 2.12 Yumurta kabuklarının bileşimi	25
Şekil 2.13 Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit sentezi.....	26
Şekil 3.1 Tez çalışmasında kullanılabilecek karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırma sistemi	33
Şekil 3.2 Tez çalışması boyunca kullanılan ICP OES cihazı.....	39
Şekil 3.3 IR spektra ilişkisi	39
Şekil 4.1 Na gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği.....	44
Şekil 4.2 Faktörlerin Na giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği.....	44
Şekil 4.3 %EDTA değerinin ve sürenin Na giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	45
Şekil 4.4 Ca gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği	46
Şekil 4.5 Faktörlerin Na giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği.....	47
Şekil 4.6 %EDTA değerinin ve sürenin Ca giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	47
Şekil 4.7 Fe gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği	50
Şekil 4.8 Faktörlerin Fe giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği	50
Şekil 4.9 %EDTA değerinin ve sürenin Fe giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	51
Şekil 4.10 Al gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği	53
Şekil 4.11 Faktörlerin Al giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği	53
Şekil 4.12 %EDTA değerinin ve sürenin Al giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	54
Şekil 4.13 Zn gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği	56
Şekil 4.14 Faktörlerin Zn giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği	56
Şekil 4.15 %EDTA değerinin ve sürenin Zn giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	57

Şekil 4.16 EDTA ile saflaştırmada istenebilirlik fonksiyonu yaklaşımıyla optimum değerlerin belirlenmesi	58
Şekil 4.17 Tüm numunelerin ve ticari HAP'ın FTIR analizi	62
Şekil 4.18 EDTA ile saflaştırılmamış karbonatlama çamurundan üretilen HAP ile ticari HAP'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması	62
Şekil 4.19 EDTA ile saflaştırılmış karbonatlama çamurundan üretilen HAP ile ticari HAP'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması	63
Şekil 4.20 EDTA ile saflaştırılmış karbonatlama çamurundan üretilen HAP ile ticari HAP'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması	64
Şekil 4.21 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi deney setinde 3 numaralı numunenin XRD analizi	65
Şekil 4.22 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi deney setinde 2 numaralı numunenin XRD analizi	65
Şekil 4.23 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 1-2 numaralı numunenin XRD analizi	66
Şekil 4.24 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 3-4 numaralı numunenin XRD analizi	67
Şekil 4.25 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 5-6 numaralı numunenin XRD analizi	68
Şekil 4.26 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 7-8 numaralı numunenin XRD analizi	68
Şekil 4.27 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 9-10 numaralı numunenin XRD analizi	69
Şekil 4.28 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 11-12 numaralı numunenin XRD analizi	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 HAP'ın fiziksel ve kimyasal Özellikleri	18
Çizelge 3.1 Karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırılması için Box-Behnken deney tasarımı kodlanmış ve gerçek faktör seviyeleri	35
Çizelge 3.2 Karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırılmasında optimum koşulların belirlenmesi için Box-Behnken deney tasarım matrisi	35
Çizelge 3.3 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi çalışma koşulları	37
Çizelge 3.4 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi çalışma koşulları	38
Çizelge 4.1 Na giderimi için ANOVA tablosu	42
Çizelge 4.2 Ca giderimi için ANOVA tablosu.....	45
Çizelge 4.3 Fe Giderimi için ANOVA tablosu	48
Çizelge 4.4 Al giderimi için ANOVA tablosu	51
Çizelge 4.5 Zn giderimi için ANOVA tablosu.....	54
Çizelge 4.6 EDTA ile saflaştırmada belirlenen optimum koşullar	58
Çizelge 4.7 EDTA ile saflaştırmada optimum koşulların denenmesi	59
Çizelge 4.8 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezinde süzüntülerin elementel analiz sonuçları.....	59
Çizelge 4.9 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezinde ürünlerin elementel analiz sonuçları ile Ca/P oranı	60
Çizelge 4.10 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezinde elementel analiz sonuçları ve Ca/P oranı	61

1. GİRİŞ

Şeker fabrikalarında ham şerbet üretildikten sonra içerdiği şeker dışı maddeleri uzaklaştırmak ve şerbeti arındırmak için kireçleme ve karbonatlama işlemleri yapılır. Birinci karbonatlamada CO₂ gazı ile yapılan çöktürme işleminden sonra elde edilen çamur filtre edilir. Filtrasyon işleminden sonra kalan çamur atıktır. İşlenen pancar miktarına göre % 4-8 oranında (PKF veya döner filtre kullanımına göre) karbonatlama çamuru oluşur. 4000 ton/gün kapasiteli bir fabrikada günde minimum 160 ton atık oluşmaktadır. T.Ş.F.A.Ş. 'ye bağlı 15 adet fabrikanın toplam günlük kapasitesi 63700 tondur. Günlük çıkan atık miktarı minimum 2548 tondur. Kampanya süresi ortalama 100 gün kabul edilirse 254800 ton atık fabrika sahasında depolanmaktadır. Fabrika sahalarında depolanan bu çamurun literatürde tarım, hayvancılık ve bazı sanayi dallarında uygulama alanı bulduğu yer olsa da bazı alanların uygulanabilirliği yoktur. Bulunduğu ilde çimento üretimi olan fabrikalar atık bertarafını çamuru çimento fabrikalarına göndererek yapmaktadır. Ancak nakliye bedeliyle birlikte bu yöntem yüksek maliyetlidir. Dolayısıyla atık fabrika sahalarında açık alanda biriktirilmektedir. Bu atık çevre, sağlık ve toprak problemlerine sebep olmaktadır. Kuru olduğu ve küçük parçacıklardan oluştuğu için rüzgarla yayılarak çevre sorunları oluşturabilir. Yakın bölgede yaşayan insanlar için rüzgarla dağılma sağlık sorunu yaratabilir ve biyoçeşitliliği etkileyebilir. Fabrika sahası çevresinde bulunan toprakları ve su yüzeyini kaplayabilmektedir (Masharipova 2006). Bu tez çalışmasında, şeker fabrikasının büyük miktarlarda açığa çıkan ve pek çok probleme yol açan atığı olan karbonatlama çamuru, içerdiği yüksek CaCO₃ nedeniyle bazı temel saflaştırma işlemleri uygulandıktan sonra Ca-HAP (Kalsiyum Hidroksiapatit) üretiminde ikincil bir kaynak olarak değerlendirilmiştir.

Hidroksiapatit (HAP; Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), kemiklerin mineral bileşeniyle kimyasal benzerliği nedeniyle yaygın olarak incelenen bir biyomateriyaldir. Sert dokuların onarımını veya değiştirilmesini amaçlayan ortopedi, çene-yüz ve diş hekimliğinde implantlar veya protezler gibi farklı uygulamalar için biyotıp alanında büyük ilgi uyandırmıştır. Mükemmel biyouyumluluğu, biyoaktivitesi ve osteokondüktivitesi (bir implant materyalin şablon olarak kullanıldığında, yüzeyinde, kanallarında ve/veya

gözeneklerin içine doğru kemik oluşturabilme yeteneği (Güngör ve Karasu 2020)), bu malzemenin kemik ve doku mühendisliğinde, ilaç salımında ve diş implant uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır (Núñez vd. 2018, Gomes vd. 2019). Hidroksiapatit (HAP) ayrıca vücut sıvısı ile biyolojik olarak uyumlu, biyoaktif ve termodinamik olarak stabil bir malzemedir. HAP iyi mekanik mukavemete, gözenekli yapıya ve osteokondüktif, osteoindüktif (bir malzemenin osteojenik faktörler olmaksızın yeni kemik oluşumunu indükleyebilme kabiliyeti (Güngör ve Karasu 2020)) ve osteointegratif (sıralı ve canlı kemik ile implant yüzeyi arasındaki direkt yapısal ve işlevsel bağlantı (Güngör ve Karasu 2020)) özelliklere sahiptir. Ayrıca metal implantlar üzerinde biyouyumluluklarını artıran bir kaplama olarak da kullanılabilir. HAP bazlı bir malzeme implante edildiğinde, yüzeyinde karbonatlı apatitten oluşan serbest bir lifli doku tabakası oluşur ve implantın canlı kemiğe bağlanmasına katkıda bulunur, yani çevredeki dokularda implant fiksasyonunu iyileştirir. HAP, sistemik veya lokal toksisiteye, iltihaplanmaya veya diğer yabancı cisimlerin neden olduğu benzer tepkilere neden olmadan, osteokondüksiyon mekanizması yoluyla yeni doku büyümesini teşvik edebilir. HAP'ın gözenekliliği, implant performansını kontrol etmek için en önemli faktörlerden biridir, çünkü açık bir gözenek yapısı, kemik dokusu birikiminden sorumlu hücrelerin difüzyonuna izin vererek, implantın daha iyi bir biyo-entegrasyonunu ve mekanik stabilitesini sağlar. HAP, insan vücudunun biyomineralizasyonu, birçok kanser hücresi türünün büyümesinin engellenmesi, ilaç temini, diş minesi onarımı ve enjekte edilebilir kemik dolgu maddesi için bileşikleri modellemek üzere doku mühendisliğinde doku yeniden yapılandırması için katı iskeleler olarak da kullanılabilir. Bu yüzden biyomedikal alanda çok çeşitli uygulamalar için çekicidir. Bu sebeple bu malzemenin (HAP) sentezine odaklanılan çeşitli çalışmalar mevcuttur (Gomes vd. 2019).

HAP, oda sıcaklığında en kararlı tuzlardan biridir ve molce Ca/P oranı 1.67'ye (kütlece Ca/P oranı 2.15) eşittir. Katalizör, gübre ve ilaç endüstrisi, protein kromatografi uygulamaları ve su arıtma prosesleri için de büyük ilgi gören bir bileşiktir. HAP, yapısında fosfit (PO_3^{-3}), klorür (Cl^-), florür (F^-) ve hidroksil (OH^-) iyonları gibi safsızlıklar içerebilir. HAP, kuru yöntem, yaş yöntem, hidrotermal yöntem, yüksek sıcaklık prosesi, biyojenik kaynaklara dayalı sentez gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir.

HAP parçacıklarını sentezlemek için kullanılan tüm yöntemler, farklı proses karakteristiklerine sahiptir ve farklı morfolojilere neden olabilir. Tozların mukavemeti ve osteointegrasyonu, önemli ölçüde mikro yapılarına bağlı olan kritik özelliklerdir. Bu nedenle, HAP sentezindeki ana zorluk, kristal büyümesini kontrol etmektir çünkü mikroskobik şekli, boyutu ve boyut dağılımı, mekanik özelliklerini, işleme koşullarını, yüzey kimyasını, biyouyumluluğunu ve biyoaktivitesini önemli ölçüde etkileyebilir. HAP partiküllerinin iyi tanımlanmış stokiyometri, yüksek en-boy oranı ve yüksek kristallik ile hazırlanmasının hala sınırlamaları vardır. Geleneksel mekanik ve yaş kimyasal yöntemler, nihai ürünün daha iyi stokiyometri kontrolünü teşvik edebilir. Ancak, çökeltme adımı sırasında Ca/P stokiyometrisi 1.67'ye ayarlanmadıysa, β -TCP (Beta Trikalsiyum Fosfat) ve CaO gibi başka fazlar oluşturulabilir. Biyomedikal uygulamalar, biyolojik sistemle reaktiviteyi ve etkileşimi sağlayan temel özellikler olan parçacıkların boyutu ve morfolojisi, gözeneklilik ve yüzey alanının hassas kontrolünü gerektirir (Gomes vd. 2019). HAP heterojen kataliz, gaz sensörleri ve atık su arıtma gibi alanlardaki sayısız uygulamaları nedeniyle de çok ilgi çekici bir üründür (Minh vd. 2018). HAP, iyon değişimine yönelik yüzey özellikleri, düşük çözünürlük ve suda yüksek stabilite nedeniyle ağır metallerin kirli sudan uzaklaştırılmasında biyosorbent olarak tercih edilmektedir. Sürdürülebilir biyo-bazlı nanomalzemelerin üretim maliyetini düşürmek için atık hammaddelerin kullanımı büyük ilgi görmektedir (Núñez vd. 2018). Dariela ve ark. (2018) tarafından HAP nanokristalleri ıslak kimyasal çökeltme yöntemi ile hammadde olarak biyolojik atık yumuşakça (istiridye ve midye) ve yumurta kabukları kullanılarak sentezlenmiştir (Núñez vd. 2018). Ozawa ve Suzuki (2004), yüksek sıcaklık prosesiyle (600-1300°C) bir biyoatık olan Japon çipurası kılçıklarından HAP sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ozawa ve Suzuki 2004). Boutinguiza ve ark. (2014) balık kılçıklarından (kılıç balığı ve ton balığı) başarılı bir şekilde microHAP ve nanoHAP üretmişlerdir (Boutinguiza vd. 2011). 2016 yılında Sunil ve Jagannatham, Sheelavati balığından (Güney Hindistan nehirlerinde yaygın olarak bulunan ucuz bir balık olan roho labio balığı olarak bilinir) basit bir ısıl işlem süreci ile HAP üretilebildiğini göstermişlerdir (Sunil ve Jagannatham 2016). Eric ve ark. (1999) tarafından kalsiyum karbonat içeriği yüksek olan yumurta kabuklarından kalsinasyon sonrası trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ile reaksiyon sonucu HAP üretimi gerçekleştirilmiştir (Rivera vd. 1999). 2012 yılında Singh, bahçe salyangoz kabuğunun

kalsiyum karbonatını hidroksiapatite dönüştürmek için girişimde bulunmuştur. Kalsine salyangoz kabukları daha sonra asitlerle, ardından amonyak ortamında farklı kimyasallarla işleminden geçirilmiş, Ca/P molar oranı 1.67 olan filtre keki olarak ince hidroksiapatit (HAP) üretilmiştir. Kurutulmuş HAP tozu, 15 m²/g spesifik yüzey alanıyla son derece saf olarak elde edilmiştir (Singh 2012). Corami ve ark. (2006) tarafından sulu Cu ve Zn'nin hidroksiapatit yüzeylerine Emilimi araştırılmıştır. Sentetik hidroksiapatit kullanılarak yığın deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hidroksiapatit (HAP), iki değerlikli ağır metal iyonları için yüksek uzaklaştırma kapasitesi nedeniyle benzersiz bir inorganik bileşiktir ve sentetik HAP, sulardan Pb, Zn, Cu, Cd, Co ve Sb gibi ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan HAP için kimyasal bileşim Ca (% 38,3), P (% 16,8), Mg (% 0,3), Si (% 0,3), Cd (1 ppm), Cu (4 ppm), Zn (5 ppm), Pb (1 ppm), Ca / P oranı 1.76 ± 0.2 ve BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı 50 m²/g olarak belirtilmiştir (Corami vd. 2006). Şeker fabrikası atığı olan birinci karbonatlama çamurundan kimyasal reaksiyonla kalsiyum hidroksiapatit üretimine dair literatürde daha önce yapılmış bir çalışma yoktur.

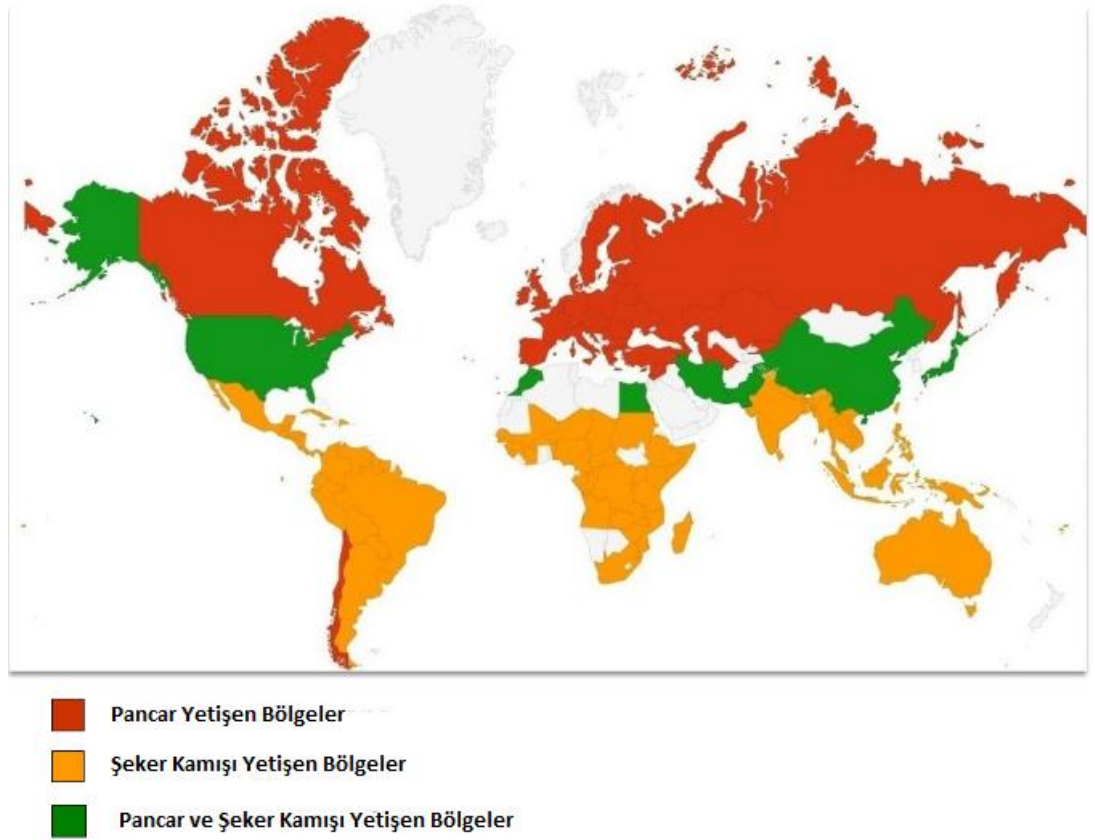
Bu yüksek lisans tezi kapsamında, yüksek kalsiyum karbonat içeriği nedeniyle, şeker fabrikası birinci karbonatlama ünitesi filtre atığından HAP nanokristalleri üretmek için üretim koşulları optimize edilecektir. Bu amaçla ağır metal gideriminde etkili bir şelatlama ajanı olan EDTA ile atığın optimum saflaştırma koşullarını belirlemek üzere Box-Behnken metodu kullanılmıştır. Saflaştırılan karbonatlama çamurunun yaş yönteme göre fosforik asit ile tepkimesiyle Farklı girdi oranlarında HAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Nihai ürünün Ca/P içeriği ve karakterizasyon analizleri değerlendirilerek ürünün saflığına göre potansiyel kullanım alanı değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Genel Bilgiler

2.1.1 Şeker pancarı

Şeker pancarı serin bir iklim ve orta düzeyde bir yağış rejimi istemesi nedeniyle ülkemizin de üzerinde bulunduğu Kuzey Yarım Kürede yetiştirilmektedir (Tarım Gündem 2017). Dünyada şeker pancarının ve şeker kamışının yetiştiği bölgeler Şekil 2.1’de gösterildiği gibidir (isosugar.org).



Şekil 2.1 Dünyada şeker pancarı ve şeker kamışı dağılımı (International Sugar Organization-ISO)

Şeker pancarı iki yıllık bir bitkidir (Şekil 2.2). Literatürde *Beta Vulgaris saccharifera* ismiyle bilinir. İlk yıl vejetatif olarak gelişerek kök ve yaprakları oluşur. Sakaroz kökte besin olarak depolanır. Şeker üretiminde kullanılan şeker pancarı birinci yılın sonunda sakaroz depolanmış köktür. İkinci yıl genetik gelişimi gerçekleşerek çiçek ve tohum vermektedir. Tohum üretiminden sonra, bu tohumlarla üreticiler, şeker fabrikaları için hammadde teminini gerçekleştirmektedirler. Şeker pancarındaki şeker varlığı %12-20 aralığındadır. Şeker pancarının yığın yoğunluğu 650-820 kg/m³ ve donma noktası 2-4°C'dir (Tarım Gündem 2017).

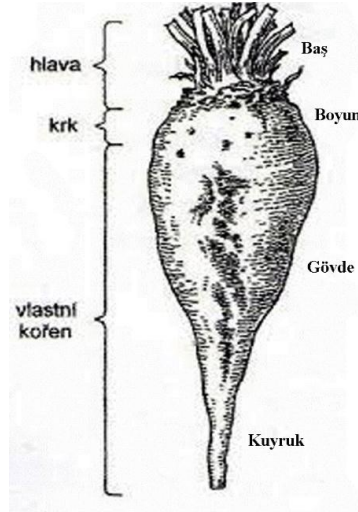


Şekil 2.2 Şeker pancarı

2.1.2 Şeker pancarının özellikleri

2.1.2.1 Şeker pancarının yapısal (morfolojik) özellikleri

Şeker pancarı, 05-.1.0 kg arasında olan kök gövde ve 0.5 kg civarındaki yaprak adı verilen iki ana kısımdan oluşmuştur. Pancar kök ve gövdesi, baş, boyun, gövde ve kuyruk olmak üzere 4 kısma ayrılır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Pancarın ana kısımları

Pancar çapının genelde 2 cm den geniş olan kısmı, gövde olarak kabul edilir. Şeker pancarının teknolojik olarak en önemli bölümüdür.

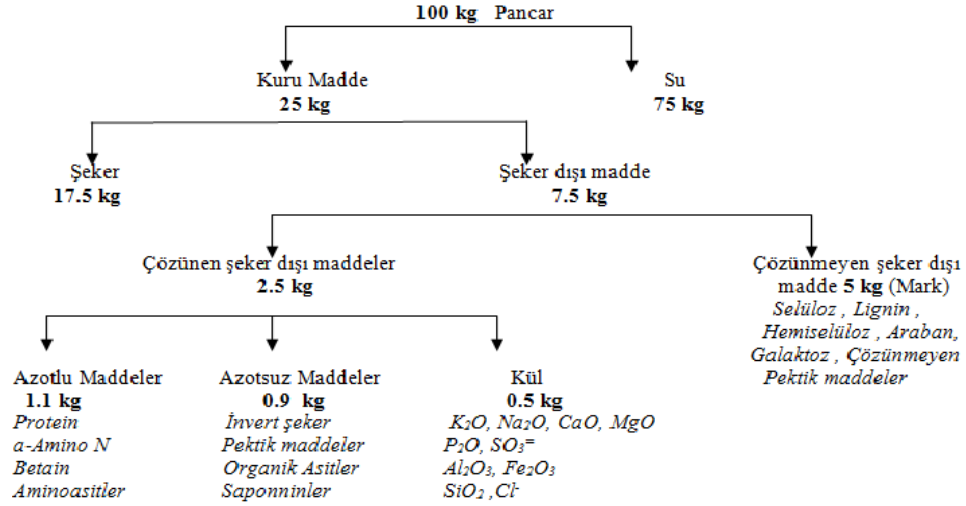
2.1.2.2 Şeker pancarının mekanik özellikleri

Pancar gövdesinin mekanik özellikleri, pancarın söküm ve silolanması işlemlerini, kıyım eldesi sırasında bıçaklardaki durumunu, kıyımın kalitesini ve pancar dokusunun geçirgenliğini etkileyen önemli faktörlerdir. Pancarın dayanıklılık ve yüzey sertliğinin ölçüsü olan Kopma Basıncı ve Kopma Dayanımı değerleri mekanik sökümde, pancarın silolanmasında ve kıyım kalitesi açısından önem taşır. Pancar bıçaklarında kıyımın elde edilmesi işlemi hakkında en iyi fikir veren değer pancarın kesilme direncidir. Sağlam pancarlarda bu değer 7.8-13.7 N/cm dir. Pancarın gövde kısmında en büyük kesilme direnci değerleri görülür.

2.1.2.3 Şeker pancarının bileşimi

Şeker pancarının bileşimi pancarın genetik yapısına, yetiştiği toprak ve kullanılan gübreye, yetiştiği zamandaki hava koşullarına, hastalıklara, olgunlaşma derecesine ve hasat edilmesiyle kıyılması arasındaki bekletilme koşullarına bağlı olarak değişir. Şeker pancarının büyük bir kısmı (yaklaşık %75) su olup, %25'i kuru maddeden oluşur.

Sakaroz kuru maddenin içerdği en önemli bileşen olup pancarın %17.5'ini kapsar. Pancarın içerdği maddeler Şekil 2.4' de verildiği gibidir.



Şekil 2.4 Pancarın kimyasal özellikleri

Şeker dışı maddeler, suda çözünen maddeler ve suda çözünmeyen maddeler olarak iki grupta incelenir. Suda çözünen şeker dışı maddeler (şdm) pancarın ortalama olarak %2.7 sini oluşturur. Bu maddeler şerbet üretimi sırasında şeker ile birlikte suya geçtiğinden şerbet arıtımını etkileyen en önemli faktörlerdir. Suda çözünmeyen şeker dışı maddelere “mark” denir. Mark ekstraksiyon ünitesinde küspe ile prosesi terk eder. Suda çözünen şeker dışı maddeler inorganik ve organik olmak üzere iki grupta incelenebilir. İnorganik şeker dışı maddeler toplam olarak pancarın %0.4-0.5 ini oluşturur. Bunlar pancarda K_2O , Na_2O , CaO , MgO , P_2O_5 , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 ve Cl^- olarak bulunabilir. Organik şeker dışı maddeler, azotlu ve azotsuz olarak iki ayrı gruba ayrılabilir. Azotlu organik bileşikler, pancarın %1.0-1.2 sini oluşturur. Fabrikasyonda azotlu bileşiklerin olumsuz etkileri çok fazladır. Bunlar pancarda amino asitler, protein, amitler, betain, amonyum tuzları, nitratlar şeklinde bulunabilmektedir. Proteinler pancarın mark kapsamında kalırlar, çok az miktarda ham şerbete geçerler ve şerbet arıtımında uzaklaştırılırlar. Ekstraksiyon sırasında amino asitlerin hemen hemen tamamı ham şerbete geçer. Arıtımda bir kısım amino asitler kalsiyum karbonat çökeleği tarafından adsorbe edilirler. Amitlerin tamamı şerbet üretiminde ham şerbete geçerler, kireçlemede ve buharlaştırmada parçalanırlar. Oluşan amonyak buharlaşır. Pancarda ve

şerbetlerde normal olarak bir miktar nitrat iyonu bulunur. Şerbet üretiminde nitrat mikrobiyolojik etkilerle nitrite dönüşür. Kimyasal ve biyokimyasal açıdan betain son derece kararlıdır ve pancardan itibaren değişmeden melasa kadar gider. Arıtımda uzaklaştırılamayan azotlu şeker dışı maddeler zararlı azot denir. Proteinler, amonyak ve bazı amino asitler arıtımda uzaklaştırıldığından, amino asitlerin çoğu, betain ve nitratlar zararlı azot olarak kabul edilmektedir. Pancarın %0.9-1.1 ini oluşturan azotsuz organik maddeler, invert şeker (glikoz+fruktoz), pektin, rafinoz, çeşitli organik asitler, yağ ve saponin gibi bileşikler halindedir. Bunların miktarı enzimlerin, mikroorganizmaların ve fabrikasyon koşullarının etkisi ile de artış gösterir.

2.1.3 Şeker üretim prosesi

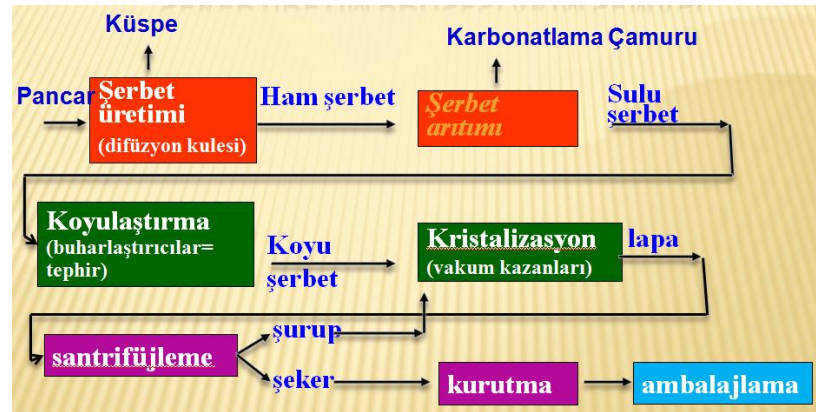
Şeker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) üretim prosesi başlıca şu aşamalardan oluşur:

- 1) Pancarın silolanması, fabrikaya alınması ve yıkanması,
- 2) Pancarın kıyılması ve şerbet üretimi,
- 3) Şerbet arıtımı,
- 4) Şerbet koyulaştırma,
- 5) Kristalizasyon,
- 6) Paketleme

Şeker üretiminde genel olarak 4 ana aşamadan bahsedilebilir. Bu aşamalar;

- **Şerbet Üretimi:** Pancar kıyımının şekerinin ekstraksiyon ünitesinde suya geçtiği aşamadır. Haşlama teknesinde kıyımın hücreleri denatüre edilerek difüzyona hazır hale getirilir ve difüzörde şekerin suya geçerek şerbet oluşturması sağlanır. Oluşan şerbet ham şerbet olarak haşlama teknesinden alınır. Ekstraksiyonda takip edilmesi gereken önemli parametreler kıyım kalitesi, sıcaklık, pH, çekiş ve dolgudur.
- **Şerbet Arıtımı:** Şerbet arıtımının temel amacı şerbetin koyulaştırılması ve kristalizasyonu sırasında sorun yaratabilecek şeker dışı maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Şerbet arıtımı 1. Kireçleme, 2. Kireçleme, 1. Karbonatlama, 2. Karbonatlama ana aşamalarından oluşur. Kireçleme ünitelerinde şerbete kireç sütü ilave edilir, karbonatlama ünitelerinde ise karbondioksit (CO_2) gazı ile çöktürme işlemi yapılır.

- **Şerbet Koyulaştırma:** Briks'i 14-16 olan sulu şerbet, buharlaştırıcılarda 60-70 briks'e kadar koyulaştırılarak elde edilen şerbete koyu şerbet denir. Buharlaştırıcılar sadece şerbetin koyulaştırılmasını sağlamazlar. Aynı zamanda, fabrikanın diğer kısımlarında kullanılmak üzere farklı basınç ve sıcaklıkta buharlar sağladıkları gibi kondensatları ile buhar kazanları için kazan besleme suyu ve fabrikasyonun çeşitli noktalarında kullanılmak üzere sıcak su sağlarlar.
- **Kristalizasyon:** Buharlaştırıcılardan alınan koyu şerbet rafineride vakum kazanı olarak isimlendirilen kristalizasyon kazanlarında 92-96 Bx'e kadar koyulaştırılıp, aşırı doymun hale getirilerek şerbetteki şekerin kristallenmesi sağlanır. Bu işleme pişirim, elde edilen yüksek kuru maddeli kristal ve şurup karışımına da lapa adı verilir. Pişirim sonunda vakum kazanındaki lapa refrijerant denen tanklara boşaltılır. Refrijerantlardaki lapa santrifüjlere alınarak kristaller şuruptan ayrılıp, kurutulur ve ambalajlanarak kristal şeker olarak tüketime sunulur. Şeker üretim prosesi akım şeması Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5 Şeker üretim prosesi akım şeması

2.1.4 Karbonatlama çamurunun eldesi

Karbonatlama çamuru, şerbet arıtımı esnasında oluşan atıktır. Şerbet arıtımı kireç sütü ile karbondioksit kullanılarak yapılır ve birtakım kimyasal reaksiyonlar içerir. Bu reaksiyonlar gerçekleşirken proses verimi ve ürün kalite hedefleri göz önünde bulundurulur.

Şerbet arıtımında gerçekleşen reaksiyonlar şunlardır:

- Pancarın yapısında bulunan ve kalite hedefleri açısından şerbetten uzaklaştırılması gereken şeker dışı maddelerden protein, pektin, hemiselüloz, galaktan, araban gibi safsızlıklar ve şekerde çözelti rengini hedef alan renk maddeleri gibi kolloidlerin çökmesi.
- Kireçle çözünmeyen (fosfat, sitrat, malat, okzalat gibi maddeler) veya az miktarda çözünen kireç tuzlarını oluşturan anyonların çökmesi.
- İnvert şeker (früktoz+glukoz) ve amidlerin organik asitlere parçalanması. Böylece şerbet sonraki istasyonlarda ısıya dayanıklı hale gelir. Bu da buharlaştırıcılarda (tephirlerde) pH düşmesi ve renk oluşumunu önlemeye yardımcı olur. Şerbet arıtımı basamağında invert şeker parçalanması gerçekleştirilemezse, şerbet sonraki istasyonlar için ısıya dayanıksız olur. Böyle şerbetlerin pH değeri stabil olmaz ve şerbette daha fazla renk oluşumuna sebep olur. Şeker pancarından şeker üretim prosesinde şerbet arıtım istasyonunun asıl hedefi invert şekerin parçalanmasıdır. Şeker kamışı şerbetlerinde bu durum biraz farklıdır. İnvert şeker içeriği oldukça yüksektir ve tamamen parçalanamaz. Parçalanması halinde çok fazla yeni safsızlık oluşumu söz konusudur. Bu sebeple şeker kamışı ile çalışırken invert şekerini parçalamak yerine, olduğu gibi korumak tercih edilir.
- Başlıca Mg olmak üzere Ca harici katyonların çökmesi. Birinci karbonatlama sonrası filtrasyon ile $Mg(OH)_2$ olarak şerbetten ayrılır. Katyon içeriği aynı zamanda karbonat ve bikarbonatların oluşumunda rol oynadığından azalması istenir. Böylece şerbetin içerdiği kireç tuzu artar, ısıya dayanıklılığı ise azalır.
- Amidlerin saponifikasyonundan oluşan amonyak katyon oluşumunun en temel örneğidir. İkinci karbonatlama ünitesi pH ve sıcaklık koşullarında oluşan amonyağın yaklaşık % 20' si iyon (NH_4^+ vs) şeklindedir.
- Şerbet içeriğindeki bazı safsızlıkların çökeltiye adsorplanarak filtrasyonla uzaklaştırılması.

Birinci kireçleme, çözünen veya çözünmeyen ürünlerin, kireç sütü ve şeker dışı maddeler tarafında oluşturulduğu ilk basamaktır. Temel hedef kireç sütü kullanarak çözünmeyen tuzlar oluşturan şeker dışı maddelerin çökelti oluşturmalarını sağlamaktır.

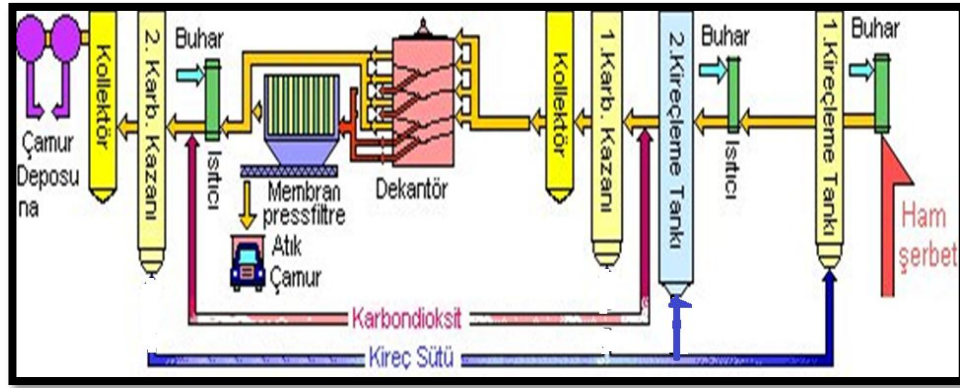
Şerbete göre % 0.2-0.3 CaO kullanılmalıdır ve 10.8-11.2 pH aralığında çalışılmalıdır. Birinci kireçleme süresi ve sıcaklığı uygulanan metod ve fabrikasyon şartlarına bağlı olarak süre 10-20 dakika ve sıcaklık 40-65°C 'dir.

Birinci kireçlemede uygun pH aralığında çalışılması, şerbetin pH değerini kademeli olarak artıracak şekilde kireç verilmesi, birinci karbonatlamada oluşan çökelti çamurunun bir kısmının birinci kireçlemeye geri verilmesi gibi uygulanmalar daha yüksek oranda bir arıtım ve kolay uzaklaştırılabilen bir çökelti elde etmede önemlidir.

Araştırmalar karbonatlama çamurunun ham şerbete geri döndürülmesinin birinci karbonatlama şerbetinde filtrasyon hızını artırdığını göstermiştir. Oluşan çamur parçacıkları, ikinci kireçlemedeki kimyasal etkilere daha dayanıklıdır. Böylece dekantörde daha süratli çöken bir çamur elde edilir. Parçacıklar da sıkı bir yapıda olduğundan filtrasyonda etkili bir yıkama yapılarak çamurun iyice şekersizleştirilmesi sağlanabilir.

Dekantör altı çamuru veya koyulaştırma filtrelerinden alınan koyu çamur gibi CaCO_3 açısından yoğunlaştırılmış şerbetlerin geri alınması önerilebilir. Önemli olan geri şerbet ile yeterince CaCO_3 kristalinin sağlanmasıdır. Önerilen CaCO_3 kristali miktarı şerbete göre % 1 CaO civarındadır. Bu oranı sağlayabilmek için, CaO bütünü (toplam CaO) 3-4 g CaO/100 ml civarında olan dekantör altı çamurlu şerbetinden, ham şerbete göre % 30'a kadar geri şerbet almak gerekebilir. CaO bütünü 8-10 g CaO/100 ml civarında olan bir koyulaştırma filtresi çamurundan ise ham şerbete göre % 8-12 civarında geri şerbet almak yeterli olabilir.

Şeker üretim prosesinde şerbet arıtımında ikinci basamak ikinci kireçlemedir. Bu istasyonda amidler saponifikasyona uğrar ve invert şeker parçalanır. Reaksiyon hızı sıcaklık ve kireç sütü konsantrasyonuna bağlıdır. Verilmesi gereken CaO miktarı pancara göre % 1.8-2.2 olmalıdır. İkinci kireçlemede bir miktar fazla kireç sütü verilmesi sonraki arıtım basamaklarında filtrasyona yardımcı olur. İkinci kireçleme sıcaklığı 70-88°C ve süresi 10-30 dakika olarak uygulanır.



Şekil 2.6 Karbonatlama çamurunun eldesi

Birinci ve ikinci kireçlemede gerçekleşen reaksiyonların ürünleri ve kirecin fazlası üçüncü arıtım basamağı olan birinci karbonatlamada uzaklaştırılır. Fazla kireç, kireç ocağı bacalarından alınan karbondioksit kullanılarak kalsiyum karbonat halinde çöktürülür. Birinci karbonatlamada pH 10.8-11.2 arasında tutulduğunda CaO oranı % 0.06-0.12 arasında olur. Çöktürülen CaCO_3 ve adsorpladığı şeker dışı maddeler şerbetten dekantasyon ve filtrasyon ile uzaklaştırılır. Şekil 2.6'da şeker üretim prosesinde karbonatlama çamurunun elde edildiği şerbet arıtımı istasyonu verilmiştir.



Şekil 2.7 Ankara Şeker Fabrikası 2020-2021 kampanyası karbonatlama çamuru örneği

Burada oluşan karbonatlama çamuru pancara göre %4-8 arasındadır. Bu oran işletme koşullarına göre değişiklik gösterebildiği gibi kullanılan filtre tipine göre de değişiklik gösterebilmektedir. Meydana gelen karbonatlama çamuru fabrika sahasında

depolanır. Şekil 2.7’de Ankara Şeker Fabrikası 2020-2021 pancar işleme kampanyası döneminde press filtrelerden alınan karbonatlama çamuru (filtre keki) verilmiştir.

Şerbet arıtımında son basamak ikinci karbonatlamadır. İkinci karbonatlamanın amacı kireç tuzlarını olabildiğince şerbetten uzaklaştırmaktır. Şerbet pH değeri 9.0-9.3 olarak takip edilir. Bu pH değerinde şerbet alkalitesi 0.015-0.025 g CaO/100 ml arasında olur. Oluşan CaCO₃ kristallerinin filtre edilmesiyle sulu şerbet elde edilir. Elde edilen sulu şerbet koyulaştırılmak üzere buharlaştırıcılara (tephirlere) gönderilir (Tarım ve Gündem, Poel vd. 1998).

Atık Miktarının Hesaplanması:

- 4000 ton/gün kapasiteli bir fabrikada günde minimum 160 ton atık oluşmaktadır.
- T.Ş.F.A.Ş. ‘ye bağlı 15 adet fabrikanın toplam günlük kapasitesi 63700 tondur. Günlük çıkan atık minimum 2548 tondur.
- Kampanya süresi ortalama 100 gün kabul edilirse her kampanya döneminde 254800 ton atık fabrika sahasında depolanmaktadır.

2.1.5 Karbonatlama çamurunun bileşimi ve kullanım alanları

Karbonatlama çamurunun başlıca kullanım alanları asidik toprakta pH dengeleme, gübre, sera toprağında kullanımı, yağ ağartma prosesinde alternatif materyal, çimento üretiminde mikrodolgu, köpük beton üretiminde, hayvan beslemede mineral, baca gazlarının desülfirizasyonu, kağıt yapımında dolgu, biyodizel ve plastik ürünler için dolgu maddesi olarak sıralanabilir (Masharipova 2006, Afshar vd. 2014).

Asidik toprakta pH düzenleyici olarak kullanımı özellikle yıkanmış topraklar için oldukça iyi bir alternatiftir. Bununla alakalı fındık ve çay bitkisi için çalışmalar yapılmış ve kullanılabilir olduğu kanısına varılmıştır. Ancak bu çalışmalar özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde gerçekleştirilmiştir (Özyazıcı vd. 2014). Asidik olmayan

topraklarda kullanımı bitkinin yetişmesinde verimi düşürebilmektedir. Nakliye maliyeti göz önünde bulundurulduğunda, fabrikaların konumu bu yöntem için uygun değildir.

Gübre kullanımı için öncelikle toprağın bileşenleri belirlenmeli ve bu doğrultuda uygun içerikli gübreler tercih edilmelidir. Tıpkı pH dengeleme amaçlı kullanımı gibi gübre olarak ve sera toprağı olarak kullanımı da fabrikaların konumu gereği bu atığın bertarafı için ekonomik yöntemler değildir (Masharipova 2006).

Nötrale soya fasulyesi, kanola, ayçiçek tohumu gibi bitkisel yağların ağartılması prosesinde, karbonatlama çamurunun Hidroklorik asit (HCl) ve Sülfirik asit (H₂SO₄) ile aktivasyonu yapılarak 110°C sabit sıcaklıkta %1 ve 2 adsorbanlar kullanılarak ağartma işlemi yapılmaktadır. Bu işlemle yenebilir yağların rafinasyonunda betakaroten içeriği, renk ve peroksit içeriğinde önemli düşüşler gözlemlendiğinden ticari ağartma maddesine alternatif olabileceği düşünülmektedir. Ancak fabrikalarımızın konumu göz önünde bulundurulduğunda bu yöntem uygulanabilir değildir (Afshar vd. 2014).

Çimento üretiminde mikrodolgu olarak kullanımı T.Ş.F.A.Ş. 'ye bağlı şeker fabrikalarının en çok tercih ettiği yöntemdir. Çünkü fabrikaların bulunduğu yerlerde veya yakın merkezlerde çimento fabrikaları mevcuttur. Elde edilen karbonatlama çamurunun bir kısmı bu şekilde bertaraf edilmektedir.

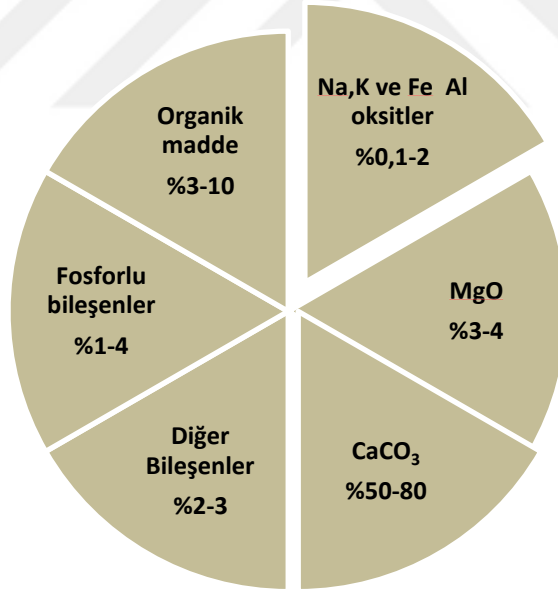
Karbonatlama çamuru, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Atık Yönetimi Yönetmeliğine göre 02.04.02 standart dışı CaCO₃ olarak şeker üretiminden kaynaklanan atıklar başlığı altında verilmiştir. Bu yönetmelik kapsamında tehlikeli atık sınıfına girmemektedir (Atık Yönetimi Yönetmeliği). Ancak literatürde karbonatlama çamuru için çevre, toprak ve sağlık problemlerine sebep olabileceği belirtilmektedir.

Çevre problemleri: kuru toprak rüzgarla kolayca yayılabilir. Partikül halde atıkları su veya etraftaki toprak yüzeylerine taşıyabilir.

Sağlık problemleri: yakın bölgede yaşayan insanlar için rüzgarla dağılma, sağlık sorunu yaratabilir ve biyoçeşitliliği etkileyebilir.

Toprak problemleri: etrafta yetişen bitkilerin neredeyse %20'si bu atıklar ve taş içeren karışımla doludur (Masharipova 2006).

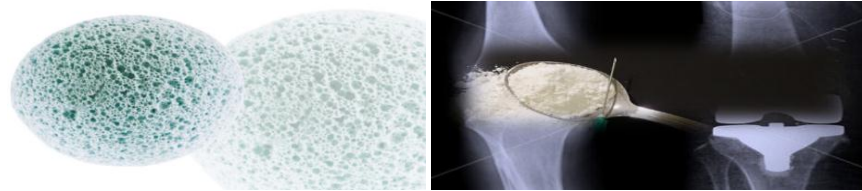
Karbonatlama çamurunun bileşimi pancarın yetiştiği toprağın bileşimine, kullanılan gübreye, pancarın bileşimine ve işletme koşullarına göre çeşitlilik gösterebilmektedir. En önemli bileşeni CaCO_3 olup %50-80 arasında bulunmaktadır. %3-10 aralığında organik bileşen, %1-4 fosforlu bileşen, %3-4 MgO içermektedir. Şekil 2.8'de karbonatlama çamurunun bileşimi içerdiği organik ve inorganik materyaller açısından verilmiştir (Masharipova 2006, Debicki ve Wiater, Güler vd. 2002, Magdy ve Daifullah 1998, Arslanoglu 2021).



Şekil 2.8 Karbonatlama çamurunun bileşimi

2.1.6 Hidroksiapatit (HAP)

Vücutun hasar görmüş parçalarının onarımı için kullanılan seramik malzemelere biyoseramik denir. Hidroksiapatit (HAP; $\text{Ca}_{10}\text{PO}_4(\text{OH})_2$), bir kalsiyum fosfat seramiğidir ve kemiklerle dişlerin mineral yapısına benzerliğinden dolayı tercih sebebidir (Hasret 2010). Sert dokuların onarılması veya değiştirilmesinde, ortopedi, çene-yüz ve diş hekimliğinde implantlar veya protezler gibi farklı uygulamalar için biyotıp alanında kullanılmaktadır (Núñez vd. 2018, Gomes vd. 2019). Hekzagonal kristal yapısı olan hidroksiapatitin Ca/P molar oranı 1.67'dir. Hidroksiapatit biyoaktif ve biyouyumlu olduğu için biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, hidroksiapatitin kurşun, çinko, 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. 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 kullanılabilir (Hasret 2010). HAP örneği ve gözenekli yapısı Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 HAP (kemik dolgusu, çimentosu)

HAPın çok çeşitli sentez yöntemleri vardır. Bu yöntemlerin çeşitli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. İşlem kolaylığı, ucuzluk, istenilen stokiyostride saf ürün elde edilebilmesi, kompleks ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması gibi avantajlar hidroksiapatitin başlıca yaş çöktürme yöntemi ve katı-faz reaksiyonlarıyla sentezlenmesine yol açmaktadır (Gomes vd. 2019).

HAP farklı proses girdileri kullanılarak sentezlenebilir. Çoğunlukla kullanılan kalsiyum kaynakları, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ve $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 'dır. Fosfat kaynakları ise H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_3PO_4 , ve K_3PO_4 'dır. pH düzenleyici olarak NH_4OH ya da NaOH kullanılabilir (Hasret 2010). HAP sentezindeki, kristal büyümesini kontrol etmek oldukça zordur. Çünkü mikroskobik şekli, boyutu ve boyut dağılımı, mekanik özelliklerini, işleme koşullarını, yüzey kimyasını, biyouyumluluğunu ve biyoaktivitesini önemli ölçüde etkileyebilir. HAP, yapısında fosfit (PO_3^{3-}), klorür (Cl^-), florür (F^-) ve hidroksil (OH^-) iyonları gibi safsızlıklar içerebilir. Mekanik mukavemeti oldukça yüksektir. Gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu sayede iyi bir adsorbandır (Gomes vd. 2019). HAP, iyon değişimine yönelik yüzey özellikleri, düşük çözünürlük ve suda yüksek stabiliteye sahip bir materyaldir. HAP'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir (Hasret 2010).

Çizelge 2.1 HAP'ın fiziksel ve kimyasal Özellikleri

Özellik	Değer
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P Molar oran	1.67
Kristal yapı	Hekzagonal
Baskı dayanımı (MPa)	400-900
Gerilme dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk (g/m^3)	3.16
Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	>1000
Dielektrik sabiti	7.40
Isıl iletkenlik (W/cm.K)	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücre uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

2.1.7 HAP kullanım alanları

HAP kullanım alanı çok geniş bir materyaldir. Ortopedide, dental uygulamalarda, ilaç endüstrisinde, su arıtma sistemlerinde, gübre üretiminde ve gaz sensörlerinde uygulama alanları mevcuttur.

HAP kemik imentosu olarak bilinmektedir. Kemiklerin yapısına benzerliğinin yanı sıra sentetik olarak üretildiğinde, mkemmek biyoaktifliği ve biyouyumluluğu sayesinde ortopedide ve doku mühendisliğinde oldukça tercih edilen bir biyomateriyaldir. Ayrıca vücud sıvısı ile biyolojik olarak uyumlu, biyoaktif ve termodinamik olarak stabil bir malzemedir.

HAP iyi mekanik mukavemete, gözenekli yapıya ve osteokondüktif (bir implant malzemenin iskele veya şablon olarak kullanıldığında, yüzeyinde, kanallarında ve/veya porların içine doğru kemik oluşturabilme yeteneği (Güngör ve Karasu 2020)), osteoindüktif (bir malzemenin osteojenik faktörler olmaksızın yeni kemik oluşumunu indkleyebilme kabiliyeti (Güngör ve Karasu 2020)) ve osteointegratif (sıralı ve canlı kemik ile implant yüzeyi arasındaki direkt yapısal ve işlevsel bağlantı (Güngör ve Karasu 2020)) zelliklere sahiptir. Ayrıca metal implantlar üzerinde biyouyumluluklarını artıran bir kaplama olarak da kullanılabilir.

HAP bazlı bir malzeme implante edildiğinde, yüzeyinde karbonatlı apatitten oluşan serbest bir lifli doku tabakası oluşur ve implantın canlı kemiğe bağlanmasına katkıda bulunur, yani çevredeki dokularda implant fiksasyonunu iyileştirir. HAP, sistemik veya lokal toksisiteye, iltihaplanmaya veya diğer yabancı cisimlerin neden olduğu benzer tepkilere neden olmadan, osteokondüksiyon mekanizması yoluyla yeni doku büyümesini teşvik edebilir. HAP'ın gözenekliliği, implant performansını kontrol etmek için en önemli faktörlerden biridir, çünkü açık bir gözenek yapısı, kemik dokusu birikiminden sorumlu hücrelerin difüzyonuna izin vererek, implantın daha iyi bir biyo-entegrasyonunu ve mekanik stabilitesini sağlar.

HAP, insan vücudunun biyomineralizasyonu, birçok kanser hücresi türünün büyümesinin engellenmesi, ilaç temini, diş minesi onarımı ve enjekte edilebilir kemik dolgu maddesi için bileşikleri modellemek üzere doku mühendisliğinde doku yeniden yapılandırması için katı iskeleler olarak da kullanılabilir. Bu yüzden biyomedikal alanda çok çeşitli uygulamalar için çekicidir. Bu sebeple bu malzemenin sentezine odaklanılan çeşitli çalışmalar mevcuttur (Gomes vd. 2019).

İlaç endüstrisinde kontrollü salım sistemlerinde, anti kanser ilaçlarında, antiinflamatuvar ilaçlarda, vitaminler, hormonlar, proteinler ve büyüme faktörlerinde kullanımı mevcuttur.

İyi bir sorbent olması ve özellikle ağır metalleri adsorplama yeteneği doğrultusunda su arıtma sistemlerinde kullanılmaktadır.

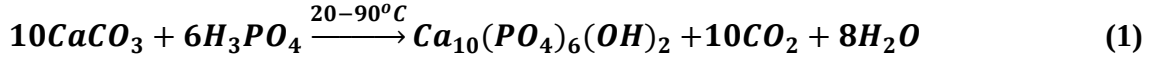
Yavaş salınımlı gübre özellikle topraktaki azot miktarının kontrolü açısından önemlidir. HAP yavaş salınımlı gübre üretiminde tercih edilen bir materyaldir.

2.1.8 HAP üretim yöntemleri

HAP farklı başlangıç girdileri ve yöntemlerle sentezlenebilir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Gomes vd. 2019).

- **Kuru yöntemler:** Katı hal ve mekanokimyasal reaksiyonları içerir. Solvent kullanılmaz. Bu yöntemler, elde edilen tozların özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemedikleri için işletme parametrelerinin hassas kontrolüne ihtiyaç duyulmaksızın HAP tozlarının seri üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum ve fosfat içeren proses girdileri karıştırılır ve daha sonra belirli bir süre boyunca yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1000 ° C) kalsine edilir. Nihai üründe ikincil fazlar bulunduğundan oluşan HAP tozları heterojendir. Bu da özellikle hassas kontrolünün son derece önemli olduğu biyomedikal uygulamalar için dezavantajdır.
- **Yaş yöntemler:** Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme, birlikte çöktürme, sol-jel ve hidrolize dayanır. Toz üretimi için bir çözücü ortamı varlığında gerçekleştirilen reaksiyonları içerir. Bu teknikle farklı sıcaklık, solvent türleri ve kimyasal girdiler kullanılır. Bu parametreler aracılığıyla kristal büyüme kontrolüne ve daha homojen materyal elde edilmesine izin verir. Bu yöntemin dezavantajı farklı CaP fazlarının da oluşabilmesidir. Kimyasal çöktürme ve sol-jel yaş yöntemler arasında en öne çıkan tekniklerdir.

Bu çalışmada CaCO_3 ile ortofosforik asit tepkimesine göre yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle HAP sentezi aşağıdaki stokiometrik denkleme göre gerçekleştirilmiştir.



- **Hidrotermal yöntemler:** Hidrotermal, emülsiyon ve mikroemülsiyon ve sonokimyasal gibi yüksek sıcaklık ve sulu çözeltiler kullanılarak üretimin yapıldığı yöntemlerdir.
- **Yüksek sıcaklık prosesleri:** Yanma ve pirolizi içeren yöntemlerdir. HAP girdilerinin ayrışmasını ve reaksiyonlarını hızlandırarak kısa ateşleme döngüleri yoluyla malzemelerin sentezi gerçekleşir. Yanma sentezinde proses tek bir adımda gerçekleştirilir ve HAP biyoseramikleri yüksek saflıkta elde edilir.
- **Biyojenik kaynaklara dayalı sentez:** Balık kemiklerinden, yumuşakça kabuklarından (istiridye, midye v.b.), yumurta kabuklarından, sığır kemiklerinden, biyomoleküllerin veya biyomembranların varlığında uygulanan yöntemlerdir. Biyojenik kaynakların yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu ile CaO elde edilir ve ardından hidrasyon ile ortofosfat türleri ile çöktürme aşamaları gerçekleştirilir. Atık kullanılarak üretim gerçekleştirildiğinden oldukça ekonomik bir yöntemdir.
- **Kombinasyon prosesi:** Yukarıda belirtilen yöntemlerin kombinasyonudur. İstenilen morfoloji ve özelliklere sahip HAP elde etmek için iki veya daha fazla yöntemi birleştirmektir. Hidrotermal-biyokimyasal, hidrotermal-hidroliz, mikroemülsiyon-hidrotermal gibi kombinasyonlar örnek olarak verilebilir.

2.2 İstatistiksel Deney Tasarımına Dayalı Optimizasyon

Deneyler, araştırmacılar tarafından bir sistemi ya da prosesi tanımlamak için kullanılır. Deney tasarımının en temel amaçlarından biri deney hatalarını minimize etmektir. Bunun yanı sıra minimum zaman, kaynak ve harcama ile maksimum anlamlı verileri toplamaktır. Bu sebeple deney tasarımı geleneksel yöntemlerden uzak ve araştırmalara yeni bir yaklaşım getirir. Geleneksel yöntemler gerek maliyet gerekse zaman açısından dezavantajlı yöntemlerdir. Her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak

için diğer bütün parametreler sabit tutularak her defasında yeni bir parametre denenmelidir. Klasik ya da geleneksel yöntemlerle yapılan deney çalışmalarında eş zamanlı analiz mümkün olamamaktadır.

Geleneksel deney tasarım yöntemleri kullanıldığında varyasyon ve regresyon analizi sonuçları bazen etkin süreci ya da işlemi belirlemeyebilir. Örneğin bir deney setinde işlem sırasında sıcaklığın normal dalgalanmasından dolayı sapmalar meydana gelebilir. Bu dalgalanma istatistiksel olarak bulunabilecek büyüklükte değildir. Dolayısıyla bu durum hata getirir. Bu hatalar istatistiksel deney tasarımı yöntemi ile giderilir. Deney tasarımında istatistiksel deney tasarım yöntemleri klasik yöntemlerin yetersizliği sebebiyle tercih edilmiştir. İstatistiksel deney tasarımında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar (Taşgetiren ve Gökçe 2009);

1. Tam faktöriyel tasarım
2. Kesirli faktöriyel tasarım
3. Yüzey yanıt yöntemi
4. Taguchi metodu

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) tasarımlarda yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon tekniğidir. Bu yöntem Box ve Wilson tarafından 1951 yılında geliştirilmiştir. İlk olarak kimya endüstrisinde uygulanmıştır. Bu yöntem 3 aşamadan (Eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Daha az sayıda ve daha verimli denemeler gerçekleştirmek için eleme denemeleri uygulanmaktadır. Bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. İşlem optimum noktaya yaklaştığında gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahmin edilmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinom modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller

kullanılmaktadır. Uygun bir model elde edilir. Bu model optimum noktanın belirlenmesinde kullanılır.

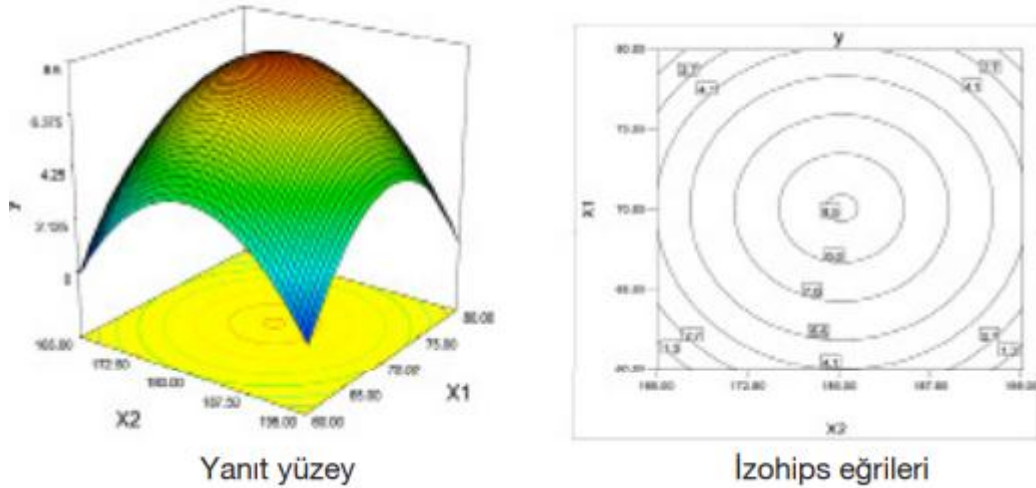
Çoklu lineer regresyon modelinde, regresyon katsayıları en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilmektedir (Koç ve Kaymak Ertekin 2009).

RSM yönteminin temeli olan Taylor denklemi aşağıdaki eşitlikte ifade edildiği gibidir.

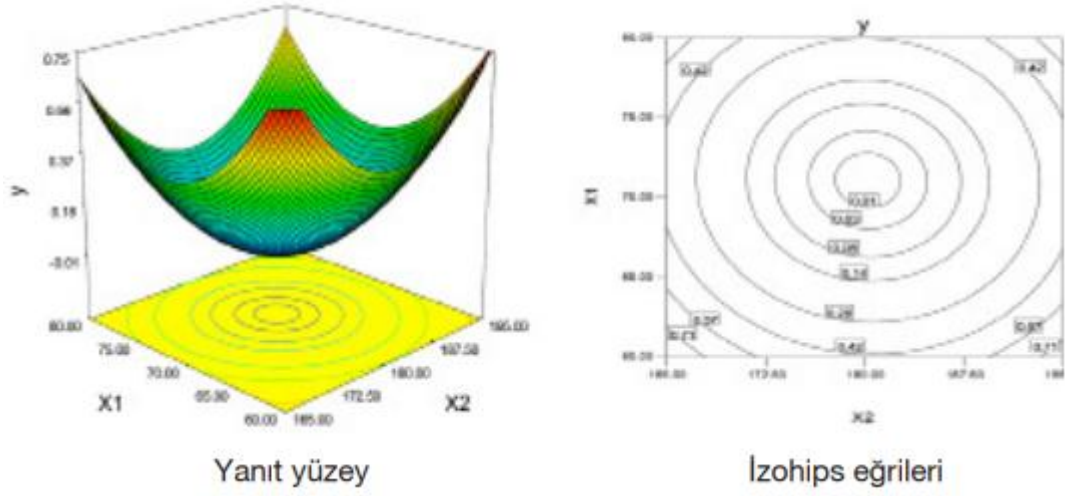
$$Y = A + B * X_1 + C * X_2 \dots + H * X_1^2 + I * X_2^2 \dots + M * X_1 * X_2 + N * X_1 * X_3 \quad (2)$$

Yukarıdaki eşitlikte X faktörleri, A, B, C.. ise katsayıları ifade etmektedir. ANOVA analizi ile modelin uygunluğu ve model uyumsuzluğu test edilmektedir. Model önemli, uyum eksikliği önemsiz olduğunda model geçerlidir (Akkuş ve Karabudak 2020).

Yanıt Yüzey Yönteminde maksimum ve minimum noktaları görmek için elde edilebilecek örnek grafikler Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’ de verilmiştir (Koç ve Kaymak Ertekin 2009).



Şekil 2.10 Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri



Şekil 2.11 Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

Bu tez çalışmasında optimum saflaştırma koşullarının belirlenmesi amacıyla uygulanan BoxBehnken tasarımı bir yanıt yüzey yöntemidir ve deneysel tasarımlarda çok tercih edilmektedir. Bu yöntemde faktörler için minimum(-1), maksimum(+1) ve merkez (0) seviyelerinde değişimler gözlenmektedir.

2.3 Kaynak Araştırması

Bu bölümde hidroksiapatit üretiminin literatürde farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenmesine ilişkin kaynaklara verilmiştir. İncelenen çalışmalar doğrultusunda tez çalışması kapsamındaki deneyler planlanmıştır. Ayrıca şeker fabrikası filtre atığı başlangıç materyali olarak kullanıldığından, bu atığı saflaştırma için uygulanan yöntemlerde yapılan optimizasyon çalışmaları için yine bu bölümdeki kaynaklardan faydalanılmıştır.

2.3.1 Hidroksiapatit üretimine yönelik kaynak araştırması

Eric M. Rivera vd. (1999), yumurta kabukları hidroksiapatit üretmek için hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Yumurta kabuğu, yumurta ağırlığının %11'idir ve %94

oranında kalsiyum karbonat içerir. Çalışmada kullanılan yumurta kabuklarının içerdiği bileşenler Şekil 2.12’de verilmiştir.

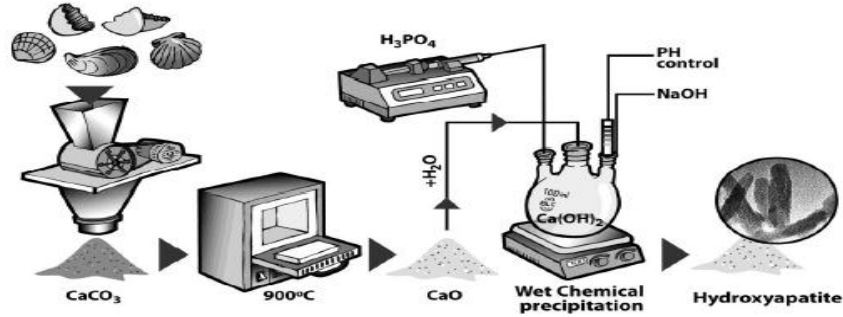


Şekil 2.12 Yumurta kabuklarının bileşimi

Kabuklara mekanik temizlik yapıldıktan sonra iki aşamalı ısı işlem ile organik bileşenler giderilip (450°C sıcaklıkta 2 saat bekletmek), kalsiyum oksit dönüşümü (900°C sıcaklıkta 2 saat bekletmek) sağlanmıştır. Hidrotermal yöntem kullanılarak kalsiyum oksit ve kalsiyum fosfat başlangıç girdileriyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürün süzülüp 80°C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuştur. Ürün karakterizasyonu XRD (X ışını kristalografisi), SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Ürün içeriğinde üç farklı tür (hidroksiapatit, kalsiyum oksit ve kalsiyum hidroksit) tespit edilmiştir. Bu durum kalsit dönüşümünün tam anlamıyla gerçekleştirilemediğinin bir göstergesidir (Rivera vd. 1999).

Dariela Nunez vd. (2018), hidroksiapatit nanokristallerini yaş kimyasal çöktürme yöntemi kullanarak yumuşakça (istiridye ve midye) ile yumurta kabuklarından elde etmek amaçlanmıştır. Kabuklar öğütüldükten sonra iki aşamalı ısı işlem ile organik bileşenler giderilip (550°C sıcaklıkta 1 saat bekletmek), kalsiyum oksit dönüşümü (900°C sıcaklıkta 3 saat bekletmek) sağlanmıştır. Kalsiyum oksit saf su ile bir solüsyon haline getirilir ve 2.5 ml/dk akış hızında 1500 rpm karıştırma hızında 40°C sıcaklıkta ortofosforik asit (H_3PO_4) damlatılmıştır. pH ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmış ve gece boyunca 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Elde edilen ürün üç kere

yıkılmış, santrifüjlenip 40°C sıcaklıkta üç gün kurutulmuştur. Bu çalışmada uygulanan yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HAP sentezi Şekil 2.13 'de verilmiştir.



Şekil 2.13 Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit sentezi

Girdi ve ürün karakterizasyonlarında XRD, FTIR ve TGA (Termogravimetrik Analiz) yöntemleri kullanılmıştır. FTIR sonuçlarına göre girdiler kalsiyum karbonatın aragonit (istiridye ve midye kabukları) ve kalsit (yumurta kabukları) formlarındadır. Hidroksiapatit nanokristallerinin saflığı ve yapısı XRD analizi ile doğrulanmıştır. Bu çalışmada başlangıç materyali olarak atık kullanılması sentezin ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesini de sağlamıştır (Núñez vd. 2018).

Doan Pham Minh vd. (2018), kalsiyum karbonat ve fosforik asit gibi yaygın bulunabilen ve düşük maliyetli başlangıç girdilerinden tek adımda hidroksiapatit sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez için dikey, paslanmaz çelik karıştırıcılı, U form cam reaktör kullanılmıştır. Elde edilen ürün 0.45 µm filtre kağıdından süzülüp 105°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Ürün karakterizasyonu TGA, XRD, IR ve SEM analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Karıştırma hızı, sıcaklık, süre ve sıvı/katı oranı optimize edilmiştir. Karıştırma hızı 200 rpm'den 400 rpm'e çıkarıldığında kalan kalsiyum karbonat ve bruşit değerlerinde önemli düşüşler gözlemlenmiştir. Bu, dönüşümün daha iyi gerçekleştiğinin bir göstergesidir. 25°C ve 60°C sıcaklıklarla çalışıldığında uzun reaksiyon sürelerinde bile kalan kalsiyum karbonat tespit edilmiştir. 80°C sıcaklıkta 24 saat çalışıldığında dönüşüm yüksek oranda tamamlanmıştır ve kalan kalsiyum karbonat neredeyse bitmiştir (Minh vd. 2018).

Doan Pham Minh vd. (2014), yeşil sentez prosedürü ve düşük maliyetli başlangıç materyalleri kullanarak minimum yan ürün ile saf hidroksiapatit üretimi amaçlanmıştır. Sentez için dikey, paslanmaz çelik karıştırıcılı, U form cam reaktör kullanılmıştır. Kalsiyum karbonat saf su ile 400 rpm’de karıştırılıp üzerine 2 ml/dk hızla fosforik asit ilave edilmiştir. Reaksiyon 80°C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Ürün, 0.45µm filtre kağıtlarından süzme, yıkama ve kurutmayla analize hazır hale getirilmiştir. Ürün karakterizasyonu ICP-AES, XRD ve TG analizleri ile yapılmıştır. 80°C sıcaklıkta 24 saat süreyle çalışıldığında sıvı fazın ICP-AES analizinden kalsiyum ve fosfat türlerinin 1 mmol/L’den düşük olduğu görülmüştür. Katı kısım analizlendiğinde ise Ca/P molar oranının 1.67’ye yakın olduğu bulunmuştur. TG eğrisine göre yapılan hesaplamada kalsiyum karbonat, 3 saat çalışıldığında %4, 24 saat çalışıldığında ise %0.6 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada sıcaklık için kritik değer 80°C olarak belirlenmiştir. 80°C’den düşük sıcaklıklarda dönüşümün sağlanamadığı ve kalan kalsiyum karbonatın 72 saat sonra bile oldukça fazla olduğu görülmüştür (Minh vd. 2014).

Drummond vd. (1996), kalsiyum karbonatı saflaştırma prosesi açıklanmıştır. Bu çalışmada EDTA çözeltisi Fe elementi ile şelat oluşturup süzme işlemiyle süzüntüye Fe elementini geçirmek hedeflenmiştir. Çalışmada pH kontrolü CO₂ gazı ile yapılmıştır. pH değeri 6 olarak ayarlanmıştır. 0.01 M 9 ml EDTA çözeltisine 81 ml saf su ilave edilmiştir. 10 g CaCO₃ karıştırılarak ilave edilmiştir. 60 ve 40°C sıcaklıklarda ve çeşitli sürelerde çalışılmıştır. EDTA kütle kesri %0.33 olacak şekilde tüm numuneler çalışılmıştır. En iyi sonuç 2 saat süreyle 60°C sıcaklıkta uygulanan deneysel çalışmada alınmıştır. Burada Fe elementinin giderimi %38 olarak hesaplanmıştır (Drummond vd. 1996).

2.3.2 HAP üretiminde istatistiksel deney tasarımıyla optimizasyona ilişkin kaynak araştırması

Semra Kirboga vd. (2016), suda çözünür polimer karboksimetil inülin (CMI) varlığında ultrasonik işlemle kalsiyum karbonat sentezlenmiştir. Sentezlenen CaCO₃ kristalleri, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve BET

(Brunauer, Emmett ve Teller) izotermi ile karakterize edilmiştir. Box-Behnken deney tasarımı uygulanarak, sonikatörün genliğinin (Amp), biyopolimer konsantrasyonunun (BC) ve ultrasonun uygulama süresinin (AT) CaCO_3 'ın spesifik yüzey alanına (SSA) etkileri araştırılmıştır. Deney tasarımında bu üç faktör 3 düzeyde incelenmiş olup faktörlerin en düşük ve en yüksek incelenen seviyeleri sonikatörün genlik aralığı%25–%50, polimer konsantrasyonu 0.25–0.75 g/L ve ultrason uygulama süresi 1–5 dakika olarak belirlenmiştir. Kalsiyum karbonatın spesifik yüzey alanını (SSA) temsil eden model denklemi, ultrason uygulama süresi, sonikatörün genliği ve polimer konsantrasyonu olmak üzere üç işletim parametresinin fonksiyonları olarak ifade edilmiştir. Sonuçlar, ultrason uygulama süresinin üç değişken arasında kristallerin yüzey alanını etkileyen en önemli değişken olduğunu ve deneysel sonuçların önerilen regresyon modeli tarafından tahmin edilenlerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Spesifik yüzey alanının en yüksek değeri, ultrasonun maksimum uygulama süresinde elde edilmiştir (Karboga vd. 2016).

Shindu C. Thomas vd. (2018), antineoplastik bir ilaç olan Bendamustin HCl'nin ömrü yaklaşık 40 dakikadır, bu da yüksek dozlarda verilmesini gerektirir, bu da yan etkilerin yanı sıra maliyetlerin artmasına neden olmaktadır. Mevcut çalışma, Bendamustin HCl'nin sürekli iletimini sağlamak için biyoaktif hidroksiapatit nanoparçacıklarının üretimini, optimizasyonunu ve değerlendirmesini açıklamaktadır. Hidroksiapatit nanoparçacıkları (NP'ler), bir kalsiyum ve fosfat bileşeninin reaksiyona sokulmasıyla yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olup, reaksiyon Box-Behnken DOE ile optimize edilmiştir. İlaç, fiziksel adsorpsiyon ile partiküllere yüklenmiştir. Tasarlanan formülasyonun fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini belirlemek için biyolojik dağılım çalışmalarına ek olarak fabrikasyon nanoparçacıklar üzerinde çeşitli analitik çalışmalar yapılmıştır. Girdi solüsyonunun pH'ının, girdi konsantrasyonuna kıyasla partikül boyutu ve boyut dağılımı üzerinde daha derin bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Parçacıkların SEM ile küresel bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Kör ve ilaç yüklü nanoparçacıkların boyutu TEM ile 130 ± 20 nm olarak bulunmuştur. Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS) çalışmaları baskın faz olarak hidroksiapatitin varlığını doğrularken, DSC çalışmaları ilacın nanopartiküller üzerinde adsorpsiyonundan sonra amorf formunda varlığını göstermiştir. Bendamustin yüklü

hidroksiapatit nanoparçacıkları başarıyla optimize edilmiş ve üretilmiştir. İn vitro, in vivo ve analitik çalışmalarda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Amonyum dihidrojen fosfat çözeltisi ile kalsiyum nitrat çözeltisi 40 °C de karıştırılmış ve fosfat ilavesi ilavesi yapıp süspansiyon 180 sn kaynatılmıştır. 5000 rpm'de 4 dk santrifüjlenerek çöktürülmüştür. Çökelti 2 kez yıkanarak 50°C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuştur. Deneysel tasarım için seçilen bağımsız değişkenler amonyum dihidrojen fosfat çözeltisinin pH'ı, kalsiyum nitrat çözeltisinin pH'ı ve Ca/P oranını 1.67'de tutan reaktif çözeltilerin seyreltilmesidir. Bu değişkenler için 3 seviye çalışılmıştır. Bağımlı değişkenler ise parçacık boyutu ve Polidispersite indeksi olarak değerlendirilmiştir (Shindu vd. 2018).

S. Kehoe and J. Stokes. 2010, Kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenen hidroksiapatitin (HAp) fizikokimyasal özelliklerinin, seçilen proses parametrelerine büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, optimum proses parametreleri setini ve bunların çeşitli HAp özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek için bir Box-Behnken üç seviyeli deneysel tasarım seçilmiştir. Bu etkiler, kimyasal çöktürme işlemi parametreleri açısından Box-Behnken tasarımı kullanılarak matematiksel modeller geliştirmek için deney tasarımı (DoE) kullanılarak nicelendirilmiştir. Bu araştırmadan elde edilen bulgular, termal püskürtme tekniği ile ortopedik uygulama için optimum toz özelliklerine sahip olan HAp'nin bu nedenle aşağıdaki kimyasal çöktürme işlemi parametreleri kullanılarak hazırlanabileceğini göstermiştir: reaksiyon sıcaklığı 60 °C, olgunlaşma süresi 48 saat ve karıştırma hızı yüksek reaktif konsantrasyonları kullanılarak 1500 rpm. Olgunlaşma süresi ve karıştırma hızı, Box-Behnken tasarımının deneysel koşulları için son faz saflığını önemli ölçüde etkilemiştir. Hem olgunlaşma süresinde (36-48 saat) hem de karıştırma hızında (1200-1500 rpm) bir artışın, faz saflığının %47(±2)'den %85(±2)'ye yükselmesine neden olduğu bulunmuştur. FDA düzenlemelerine uygun sonuçları elde etmek için istenen ayarları bulmak için kristallik, kristalit boyutu, kafes parametreleri ve ortalama parçacık boyutu da araştırma içinde optimize edilmiştir (Kehoe ve Stokes 2010).

Kavitha.M vd. 2013, bir biyoseramik olan Stronsiyum ikameli Hidroksiapatit, girdi olarak kalsiyum asetat ve diamonyum hidrojen ortofosfat kullanılarak çözelti yakma

yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Deneylerin istatistiksel tasarımı, etkili süreç değişkenlerinin sistematik olarak değerlendirilmesi ve araştırılması için bir araç olarak kullanılmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, üç önemli proses parametresinin (sentez süresi, tutuşma sıcaklığı ve % Sr ikamesi) elde edilen verim ve kristalit boyutu üzerindeki etkilerini açıklamaktır. Bu faktörler arasındaki etkileşimi incelemek için kontur grafikleri oluşturulmuştur. Bu parametreleri değerlendirmek ve daha etkili bir sentez için optimize etmek için Box-Behnken tasarımına dayalı özel bir yaklaşım kullanılmıştır. Ölçülen yanıtların (verim ve kristalit boyutu) her biri için matematiksel modeller geliştirilmiştir. Geliştirilen modelin yeterliliği, varyans analizi tekniği ve deneysel doğrulama kullanılarak kontrol edilmiştir. Her üç parametrenin de yanıt değişkenlerini önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Sentez 500°C'de 30 dakika boyunca yapıldığında ve % Sr ikamesi ile kristal boyutları arttığında maksimum verim elde edilebilmiştir. Bu çalışmada yapılan deneyler için 3 adet faktör ve 2 adet yanıt değişkeni belirlenmiştir. Faktörler %Sr ikamesi (%0, %15 ve %30) , sıcaklık (400°C, 500 °C ve 600 °C), süre (20dk, 30dk ve 40 dk) olacak şekilde belirlenmiştir. Ateşleme sıcaklığı ve sentez süresinin verim tepkisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, hem ateşleme sıcaklığının hem de sentez süresinin, faz saflığı yanıtı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. %15stronsiyum ikamesinin verimde belirgin bir artışla sonuçlandığı açıkça görülmüştür. 36.1541'lik maksimum verim, 500°C'lik bir ateşleme sıcaklığında, 30 dakikalık sentez süresinde ve % 15'lik bir stronsiyum ikamesinde meydana gelmiştir. Sentez süresindeki bir artış kristal boyutunda belirgin bir artışa neden olmuştur. Üç proses parametresinin pozitif lineer ilişkisinin kristal boyutunu arttırdığı görülmüştür. (Kavitha ve Ramanathan 2013).

Hudson A. Batista vd. 2020, Bu çalışmada, kontrollü deneysel koşullar altında hidroksiapatitin yanma sentezi çalışılmış ve optimize edilmiştir. Hidroksiapatit içeriği, kristallik ve kristal boyutu, yakıt türü, pH veya redoks oranı, mufla sıcaklığı ve reaksiyon süresindeki değişiklikler izlenmiştir. Ürünler, X ışını kırınımı, kristal fazların Rietveld yöntemiyle arıtılması, taramalı elektron mikroskobu ve Fourier dönüşümü ile kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ana faz olan hidroksiapatitin ayrışması, difraktogramlarıyla gösterildiği gibi tüm numunelerde beta trikalsiyum fosfat

üretmiştir. Kızılötesi spektroskopi analizi, yapıda b-tipi karbonat gruplarının varlığını ortaya çıkarmıştır; bu nedenle sentezlenen bileşik aşağıdaki kimyasal formüle sahiptir:

$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$, burada $0 < x < 2$, bu da karbonatlı hidroksiapatite (CHAp) karşılık gelmektedir. Yanma süreci birinci dereceden bir polinom kullanılarak modellenmiştir ve zaman ile sıcaklık arasındaki etkileşimin en etkili parametre olduğu bulunmuştur. Optimizasyon, $\text{pH} = 2$ ve $\phi_e = 1.134$ 'te (Elementel sitokiyometrik katsayı) üre kullanılarak 30 dakika boyunca $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de işletme koşullarının, ağırlıkça %89.25 verimle HAp bileşimi açısından en iyi sonucu verdiğini göstermiştir. Bu çalışmada HAp sentezi için başlangıç girdisi olarak Kalsiyum nitrat tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve dibazik amonyum fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanılmıştır. İki çözelti oda sıcaklığında ayrı ayrı suda çözülerek 1 mol/L çözeltiler hazırlanmıştır. 1mol/L'lik üre ve glisin stok çözeltileri hazırlanmıştır. 20 ml kalsiyum nitrat çözeltisi ile 20 ml yakıt çözeltisi karıştırılıp 3ml amonyum hidroksit ile pH 10'a ayarlanmıştır. 12 ml dibazik amonyum fosfat çözeltisi 2 ml/dk hızla karıştırılarak eklenmiştir. 2 M nitrik asit ile pH ayarlanmıştır. Koşullar deney tasarımına göre şekillenmiştir. Sıcaklıklar 500 ile $800\text{ }^\circ\text{C}$ arasında, süre 10 dakika ile 30 dakika arasında olup, pH 1 ile 2 olarak çalışılmıştır ve yakıtlar glisin ve üredir. Deneysel çalışmanın yanıt değişkenleri faz bileşimi, kristal yüzdesi, kristal boyutu, ağırlıklı standart kalıntı ve yapının iyiliği olarak değerlendirilmiştir (Hudson vd. 2020).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışma kapsamında hidroksiapatit üretimi için ana girdi olarak Ankara Şeker Fabrikası'ndan 2020-2021 kampanyasında farklı zamanlarda alınan karbonatlama çamuru örnekleri paçal yapılarak fosforlu bileşik olarak da ortofosforik asit (%85 wt, 1.71 kg/L) kullanılmıştır.. Saflaştırma işlemlerinde ultra saf su, 0,1M ve 0.01M nitrik asit (HNO₃), %5'lik tuzlu su çözeltisi ve 0.001M EDTA çözeltileri kullanılmıştır. EDTA çözeltisi ile saflaştırma işlemleri için pH karbondioksit gazı ile ayarlanmıştır. pH kontrollü HAP üretiminde pH>10 için 1 M NaOH kullanılmıştır. İşlemler için üç boyunlu balon ve erlen kullanılmıştır. Isıtma ve karıştırma işlemleri orbital karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemlerinde etüv, süzme işlemlerinde mavi bant süzgeç kağıdı, huni ve balon kullanılmıştır. pH kontrollü HAP üretiminde santrifüj kullanılmıştır. Tartımlar analitik terazi ile yapılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Ön işlemler

Ankara Şeker Fabrikası 2020-2021 kampanya dönemi birinci karbonatlama ünitesi filtre çamuru HAP üretiminde ana girdi olarak kullanılmıştır. Atığın karakterizasyonu kampanya dönemi boyunca değişkenlik gösterdiğinden farklı zamanlarda alınan numuneler paçal yapılarak etüvde sabit tartıma gelinceye dek kurutulmuş, < 0.2 mm elek altı partikül boyutunda elenip kilitli torbalarda deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır.

3.2.2 Saflaştırma

Saflaştırma işlemi için çeşitli yöntemler denenmiştir. İlk olarak suyla yıkama yöntemi değerlendirilmiştir. Ultra saf su, tuzlu su ve nitrik asit ile yıkama işlemleri denenmiştir. Daha sonra karbonatlama çamurunun içeriğinde en fazla demir ve alüminyum gibi safsızlıklar olduğundan içeriğindeki ağır metalleri (Fe, Al gibi) uzaklaştırmak için EDTA çözeltisi kullanılarak şelatlaştırma yapılmış ve CO₂ ile pH düzenlenmiştir. Saflaştırma işlemi için istatistiksel deneysel tasarıma dayalı optimizasyon için Box-Behnken metodu kullanılmıştır. İncelenecek faktörler ve yanıt değişkenleri ile seviyeleri belirlenmiş ve deney tasarım matrisi Box-Behnken yöntemine göre oluşturulmuştur. Faktörler ağırlıkça %EDTA, sıcaklık ve süre olarak belirlenmiştir. Yanıt değişkenleri ICP-OES ile elementel analiziyle belirlenen elementlerin yüzde giderimi olarak hesaplanmıştır. Tez çalışması boyunca karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırılmasında Şekil 3.1'deki düzenek kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Tez çalışmasında kullanılan karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırma sistemi

Bu yöntemde EDTA bir şelatlama ajanı olarak kullanılmıştır. Karbonatlama çamurunun saflaştırılması çalışmalarında sulu süspansiyonunun deney tasarım matrisindeki %EDTA, sıcaklık ve süre koşullarında karıştırılarak ve pH kontrolü için (6.5-6.8) CO₂ gazı kullanılarak ekstraksiyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra filtrasyonla ekstrakte edilen demir süzöntüde kalarak ayrılmıştır.

3.2.2.1 EDTA çözeltisinin hazırlanması

Disodyum EDTA tuzundan bir miktar madde 80°C sıcaklıkta etüvde 1 saat kadar bekletilerek nemi uzaklaştırılmıştır. 3.7224 g analitik terazide tartılarak 1000 ml'lik balon jodede çözülmüştür ve saf suyla 1000 ml'ye tamamlanarak 0.010 M EDTA çözeltisi elde edilmiştir (Kimya Teknolojisi 2011).

3.2.2.2 EDTA ile demir şelatlaştırma ve karbonatlama çamurunu saflaştırma prosesi

3 boyunlu balon kullanılarak kapalı sistem oluşturulmuştur. Bir ucundan pH ölçer daldırılmış olup diğer ucundan CO₂ gaz girişi sağlanmıştır. Diğer boyun kapalı tutulmuştur. Isıtmalı manyetik karıştırıcı ile Box-Behnken yöntemi kullanılarak deneyler farklı sıcaklıklarda (40°C, 60°C ve 80°C), farklı sürelerde (1, 2, 3 saat) ve farklı ağırlıkça % EDTA değerlerinde (0.6, 0.8, ve 1) çalışılmıştır. Proses için ilgili faktörler ve seviyeleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bu prosesin yanıt değişkenleri elementlerin % giderimleri şeklinde (Na, Ca, P, K, Fe, Al, Cu, As, Zn ve Cd giderimleri) Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bu değerler süzöntü ve süpernatantların ICP-OES analiziyle belirlenen içeriklerinden ppm) % giderimlerinin aşağıdaki denkleme göre hesaplanmasıyla bulunmuştur.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{\text{Süzöntüdeki madde miktarı}}{\text{Süpernatant içindeki madde miktarı} + \text{Süzöntüdeki madde miktarı}} * 100 \quad (3)$$

Çizelge 3.1 Karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırılması için Box-Behnken deney tasarımında kodlanmış ve gerçek faktör seviyeleri

	Faktörler		
Seviye	Faktör 1 A Ağırlıkça %EDTA, %	Faktör 2 B Süre, st	Faktör 3 C Sıcaklık, °C
Minimum (-1)	0.6	1	40
Maksimum (+1)	1.0	3	80

Çizelge 3.2 Karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırılmasında optimum koşulların belirlenmesi için Box-Behnken deney tasarım matrisi

		Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt 1	Yanıt 2	Yanıt 3	Yanıt 4	Yanıt 5
Std	Run	A ağırlıkça % EDTA	B Süre	C Sıcaklık	Na giderimi	Ca giderimi	Fe giderimi	Al giderimi	Zn giderimi
		%	st	°C	%	%	%	%	%
1	15	0.6	1	60	100	1.4	21.31	4.58	73.15
2	4	1	1	60	100	2.38	31.58	9.64	77.54
3	8	0.6	3	60	81.77	1.26	22.67	4	75.97
4	9	1	3	60	97.28	2.38	31.71	8.19	79.87
5	16	0.6	2	40	79.37	1.82	21.31	7.68	75.99
6	1	1	2	40	100	2.66	26.94	12.26	75.76
7	7	0.6	2	80	97.96	1.01	15.84	1.65	71.5
8	10	1	2	80	100	1.41	23.9	2.03	76.67
9	5	0.8	1	40	92.42	2.52	25.19	10.17	78.46
10	17	0.8	3	40	81.28	2.02	25.1	9.18	77.05
11	6	0.8	1	80	100	1.21	25.17	1.98	74.21
12	2	0.8	3	80	100	1.22	23.12	2.06	76.28
13	14	0.8	2	60	100	1.87	27.68	7.49	77.23
14	12	0.8	2	60	100	1.68	28.41	5.46	75.3
15	11	0.8	2	60	100	1.71	28.27	6.47	78.81
16	13	0.8	2	60	97.21	1.75	28.05	6.75	76.01
17	3	0.8	2	60	100	1.71	27.57	6.04	76.17

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak oluşturulan 17 deney gerçekleştirildikten sonra yanıtlara göre oluşturulan regresyon modeli değerlendirilerek maksimum Na giderimi (%), minimum Ca giderimi (%) ve Fe, Al, Zn giderimlerinin çalışma aralığında hedeflendiği durum için istenebilirlik fonksiyonu (desirability function) yaklaşımıyla optimum koşullar belirlenmiştir. Deneysel tasarıma dayalı çalışma sonucunda optimum koşullar 75°C sıcaklıkta 1.5 saat süreyle ağırlıkça %0.6 EDTA olarak elde edilmiştir. Deney setindeki her bir deney, 30 g karbonatlama çamuru numunesi tartılarak optimum koşullarda belirlenmiş olan ağırlıkça %EDTA değerine göre 732 ml 0.001M EDTA çözeltisi ile muamele edilerek hazırlanmıştır. Böylece HAP üretimi için çalışılacak numune bu koşullarda elde edilen ürün olarak belirlenmiştir ve bu koşulda 4 tekrarlı çalışmalar yapılmıştır.

3.2.3 HAP sentezi

Tez çalışmasında şeker fabrikası atığı olan yüksek kalsiyum karbonat içeriğine sahip karbonatlama çamurundan ortofosforik asitle yaş yöntemle HAP üretimi aşağıda verilen iki farklı işletimle Eşitlik (1)'de verilen stokiyometrik denkleme göre gerçekleştirilmiştir.

- ***pH ve akış hızı kontrolsüz deney seti***

İlk olarak saflaştırılmamış numuneler (yalnızca ön işlem görmüş paçal numune) ile çalışılmıştır. Numuneler 10 g tartılmıştır. L/S oranı (sıvı/katı oranı) literatüre göre 4 olarak belirlenmiştir. 40 ml ultra saf su ilave edilerek 80°C sıcaklıkta çalışılmıştır. Su önce 80°C'a ısıtılmış ve içerisinde karbonatlama çamuru olan erlene ilave edilip ısıtıcıly manyetik karıştırıcı ile bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra ortofosforik asit ilavesi yapılmıştır. Literatür araştırmasına göre 10 g numune için 4 ml ortofosforik asit kullanılmıştır. Buradan yola çıkılarak 1, 2, 4 ve 6 ml'lik ilaveler yapılacak şekilde iki tekrarlı 4 deney gerçekleştirilmiştir. EDTA ile saflaştırılmamış referans numuneler ile birlikte 12 adet deney yapılmıştır. Deneylerde ortofosforik asit ilavesinden sonra 3 saat süre ile karıştırma yapılmıştır. Karbonatlama çamurundan pH ve akış hızı kontrolsüz şekilde HAP sentezlemek için uygulanan koşullar Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi çalışma koşulları

Deney No	Materyal	Çalışma Koşulları		
		Fosforik asit (ml)	Süre (h)	% Ca içeriği (%)
1	Saflaştırılmamış Numune	1	3	76.11
2	Saflaştırılmamış Numune	2	3	76.11
3	Saflaştırılmamış Numune	4	3	76.11
4	Saflaştırılmamış Numune	6	3	76.11
5	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	1	3	90.9
6	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	2	3	90.9
7	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	4	3	90.9
8	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	6	3	90.9
9	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	1	3	90.9
10	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	2	3	90.9
11	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	4	3	90.9
12	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	6	3	90.9

- ***pH ve akış hızı kontrollü deney seti***

Saflaştırılmamış karbonatlama çamuru, EDTA ile saflaştırılmış karbonatlama çamuru ve saf kalsiyum karbonat kullanılarak iki farklı akış hızında pH kontrolü ($pH > 10$) yapılarak HAP sentezi yapılmıştır. Numuneler 11 g tartılmıştır. L/S oranı (sıvı /katı oranı) 10 alınmıştır. 110 ml ultra saf su ilave edilerek 85°C sıcaklıkta çalışılmıştır. Su önce 85°C 'a ısıtılmış ve içerisinde karbonatlama çamuru olan 3 boyunlu balona ilave edilip ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile yarım saat karıştırılmıştır. Daha sonra ortofosforik asit ilavesi yapılmıştır. HAP üretiminde kullanılacak fosforik asit miktarı stokiometrik orana göre belirlenmiştir. Eklenecek fosforik asit, Ca/P molar oranı 1.67 olacak şekilde hesaplanmış ve 1 ml/dk ile 2 ml/dk akış hızlarında beslenmiştir. Daha sonra 1M NaOH pH 10 olana kadar ilave edilmiştir. pH 10 olduktan sonra 3 saat olgunlaşma süresi ile çalışılmıştır. İki tekrarlı olmak üzere 6 adet deney yapılmıştır. Saf kalsiyum karbonat ve saflaştırılmamış karbonatlama çamurunu da içeren toplamda 12 adet deney gerçekleştirilmiştir. Karbonatlama çamurundan pH ve akış hızı kontrollü şekilde HAP sentezlemek için uygulanan koşullar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi çalışma koşulları

Deney No	Materyal	Çalışma Koşulları			
		Fosforik asit (ml)	Süre (h)	Akış hızı (ml/dk)	% Ca içeriği (%)
1	Saflaştırılmamış Numune	3.4	3	2	76.11
2	Saflaştırılmamış Numune	3.4	3	2	76.11
3	Saf Kalsiyum Karbonat	4.4	3	2	>98
4	Saf Kalsiyum Karbonat	4.4	3	2	>98
5	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	4	3	2	90.9
6	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	4	3	2	90.9
7	Saflaştırılmamış Numune	3.4	3	1	76.11
8	Saflaştırılmamış Numune	3.4	3	1	76.11
9	Saf Kalsiyum Karbonat	4.4	3	1	>98
10	Saf Kalsiyum Karbonat	4.4	3	1	>98
11	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	4	3	1	90.9
12	EDTA ile Saflaştırılmış Numune	4	3	1	909

3.2.4 ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi) analizi

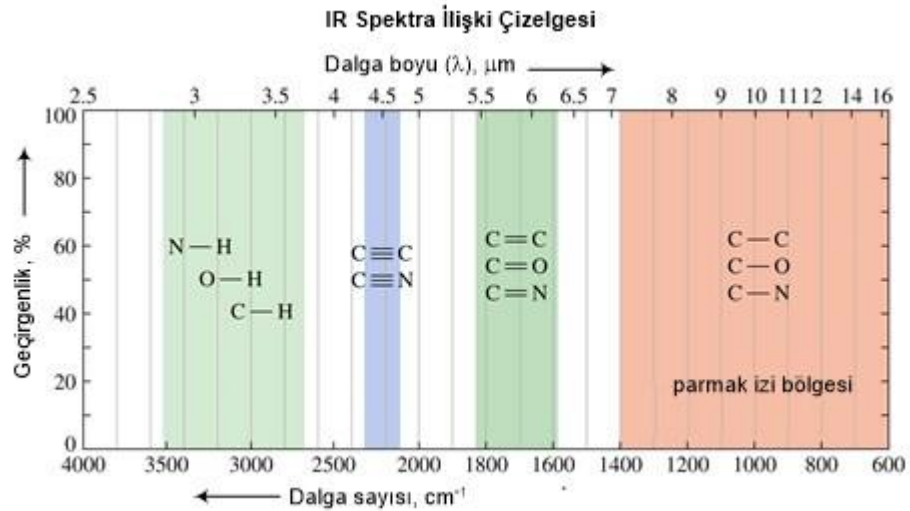
Deneyisel çalışma boyunca süpernatant ve süzüntülerde elementlerin yüzde giderimlerini hesaplayabilmek için Ankara Şeker Fabrikası Şeker Enstitüsü Bitki Besleme ve Toprak Şubesi'nde bulunan Perkin Elmer marka Optima 4300 DV model ICP OES cihazı ile analizler yapılmıştır. Her bir element için ayrı ayrı standartlar hazırlanmış ve ppm birminde sonuçlar elde edilmiştir. Standart maddelerin seçimi tez kapsamında araştırılan literatür bilgileri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Paçal haline getirilmiş karbonatlama çamuru numunesinin tekrarlı analizi yapılmıştır. Tez çalışması süresince kullanılmış olan ICP-OES cihazı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Tez çalışması boyunca kullanılan ICP OES cihazı

3.2.5 FTIR analizi

HAP sentezi deneylerinin süpernatant kısımları Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu FTIR-8400 S cihazı ile analizlenmiştir. Her bir numune 1 mg tartılarak üzerine 0.1 g KBr ilave edilip pellet yapılarak oda sıcaklığında analizlenmiştir. Daha sonra ticari HAP spektrumu ile kıyaslanmıştır. FTIR spektrumları Şekil 3.3'de verilen bilgilerden faydalanılarak yorumlanmıştır.



Şekil 3.3 IR spektra ilişkisi

3.2.6 XRD analizi

pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi deneylerinin süpernatant analizleri ARGE Test Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. Şeker Enstitüsü laboratuvarında yapılan ICP- OES sonucuna göre Ca/P oranları göz önünde bulundurularak 2, 9 ve 11 numaralı numuneler analiz edilmiştir. pH ve akış hızı kontrollü deney setinde ise tekrarlı deneylerde sentezlenen ürünler paçal yapılarak hem ICP analizi hem de XRD analizi ARGE Test laboratuvarında analiz edilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Ankara Şeker Fabrikası 2020-2021 kampanya dönemine ait paçal numunenin bileşimini belirlemek üzere yapılan deneysel çalışma EK-1’de verilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre numunenin CaCO_3 içeriği %76.11 olarak hesaplanmıştır.

Paçal haline getirilen karbonatlama çamurunu <0.2 mm elek altı partikül boyutuna eledikten sonra ultra saf su, nitrik asit ve tuzlu su ile yıkayarak hem süzüntüler hem de süpernatantlar için ICP-OES cihazı ile analiz yapılmıştır. Tuzlu su ile yıkama işlemi sonucunda süpernatantta Na içeriği artmıştır. Nitrik asit ile yıkama işleminde kalsiyum karbonat çözünerek kalsiyum nitrata dönüşmüş ve süzüntüye geçen Ca içeriğinde artış meydana gelmiştir. Üretimde maksimum fayda sağlayabilmek için saflaştırmada temel hedef minimum kalsiyum kaybı ve maksimum ağır metallerin giderimi olduğundan bu yöntem tercih edilmemiştir. Ultra saf suyla yıkama işlemi ağır metallerin giderimi açısından fayda sağlayamamıştır. Bu tez çalışmasında ağır metallerin giderimi için uygulanacak yöntemin, EDTA çözeltisi kullanılarak saflaştırma olarak literatür araştırmalarının da ışığında belirlenmiştir.

4.1 Karbonatlama Çamurunun EDTA ile Saflaştırılmasında Elde Edilen Bulgular

Karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırılmasında ağır metallerin giderimi hedeflenmiştir. Özellikle Cu elementinin giderimi oldukça yüksek gerçekleşmiştir. Pek çok numunede %100 Cu giderimi tespit edilmiştir. Ancak Design Expert programında Cu giderimi için anlamlı bir model oluşturulamamıştır. Çünkü çalışılan işletme koşullarının hepsinde giderim yüksek olarak bulunmuştur.

Karbonatlama çamurunun EDTA ile saflaştırma işleminde kullanılan deney matrisinin yanıt değişkenleri Çizelge 3’de verildiği gibi % giderimler olarak hesaplanmıştır. 3 faktörlü 5 yanıtlı deneysel tasarıma dayalı optimizasyon için Box-Behnken yöntemine göre Design Expert 12.0.3.0 paket programında 17 set deneyden oluşan deney tasarım

matrisine göre gerçekleştirilen deney sonuçları her bir yanıt değişkeninin ANOVA tablosu incelenerek ayrı ayrı değerlendirilmiş ve aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

4.1.1 EDTA ile saflaştırmada Na giderimi

Design Expert 12.0.3.0 paket programında Na giderimi için ANOVA tablosu Çizelge 4.1'deki gibi oluşturulmuştur. F değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. A, B, C, AB, AC, BC, B² ve C² terimlerinin p değerleri 0.05'ten küçük olduğu için anlamlıdır. Bu durum da ağırlıkça %EDTA, süre ve sıcaklık model terimlerinin %Na giderimi üzerinde etkili olduğu anlamına gelmektedir. Bu modelin regresyon katsayısı olan R² değeri 0.9633 olarak bulunmuştur ve R² değerinin 1'e yakın olması regresyon modelinin uyumlu olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1 Na giderimi için ANOVA tablosu

Kareler Toplamı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F - değeri	p - değeri	
Model	842.09	9	93.57	20.41	0.0003	önemli
A-%EDTA	182.21	1	182.21	39.74	0.0004	
B-Süre	128.72	1	128.72	28.07	0.0011	
C-Sıcaklık	251.89	1	251.89	54.94	0.0001	
AB	60.14	1	60.14	13.12	0.0085	
AC	86.40	1	86.40	18.84	0.0034	
BC	31.02	1	31.02	6.77	0.0354	
A ²	14.98	1	14.98	3.27	0.1137	
B ²	32.86	1	32.86	7.17	0.0317	
C ²	43.75	1	43.75	9.54	0.0176	
Artık	32.10	7	4.59			
Uyum Eksikliği	25.87	3	8.62	5.54	0.0658	önemli değil
Saf Hata	6.23	4	1.56			
Toplam	874.18	16				

Kodlanmış faktörler cinsinden Na giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

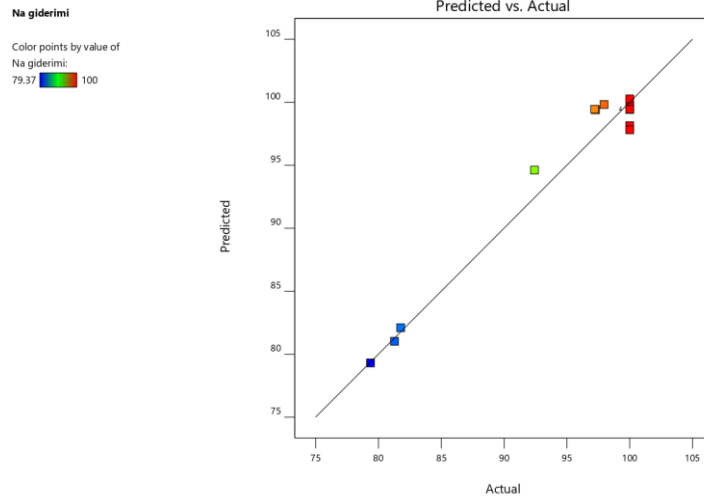
$$\%Na \text{ Giderimi} = 99,44 + 4,77 * A - 4,01 * B + 5,61 * C + 3,88 * AB - 4,65 * AC + 2,79 * BC - 1,89 * A^2 - 2,79 * B^2 - 3,22 * C^2 \quad (4)$$

Gerçek faktörler cinsinden Na giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\%Na \text{ Giderimi} = -6.86075 + 130.24000 * \%EDTA - 16.70225 * \text{Süre} + 1.89861 * \text{Sıcaklık} + 19.38750 * \%EDTA * \text{Süre} - 1.16187 * \%EDTA * \text{Sıcaklık} + 0.139250 * \text{Süre} * \text{Sıcaklık} - 47.15000 * \%EDTA^2 - 2.79350 * \text{Süre}^2 - 0.008059 * \text{Sıcaklık}^2 \quad (5)$$

Kodlanmış faktörler cinsinden denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için yanıt hakkında tahminlerde bulunmakta kullanılabilir. Kodlanmış denklem, faktör katsayılarını karşılaştırarak faktörlerin göreceli etkisini belirlemek için kullanışlıdır. Faktörlerin en düşük kod değeri -1 ve en yüksek kod değeri +1'dir. Kodlanmış faktörlerle oluşturulan eşitliğe göre Na giderimi üzerine pozitif etkisi olan terimler %EDTA (A), sıcaklık (C), %EDTA ile sürenin birlikte etkisi (AB) ve süre ile sıcaklığın birlikte etkisi (BC) iken Na giderimi üzerine negatif etkisi olan terimler süre (B), %EDTA ile sıcaklığın birlikte etkisi (AC), %EDTA'nın karesi (A^2), sürenin karesi (B^2) ve sıcaklığın karesi (C^2) olarak görülmektedir.

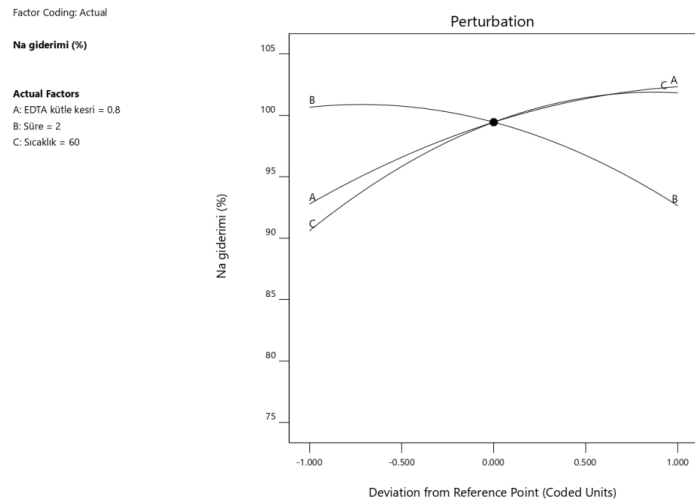
Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Na gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Na giderimi için deney tasarım koşullarına göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen değerler lineer çizgiye ne kadar yakın olursa model o kadar uyumludur. Şekil 4.1'de verilen grafikte de değerler lineer çizgiye yakındır ve model uyumludur. Çalışma kapsamında R^2 değeri 1'e yakın olduğu için gerçek ve tahmini değerler birbiriyle uyumludur.



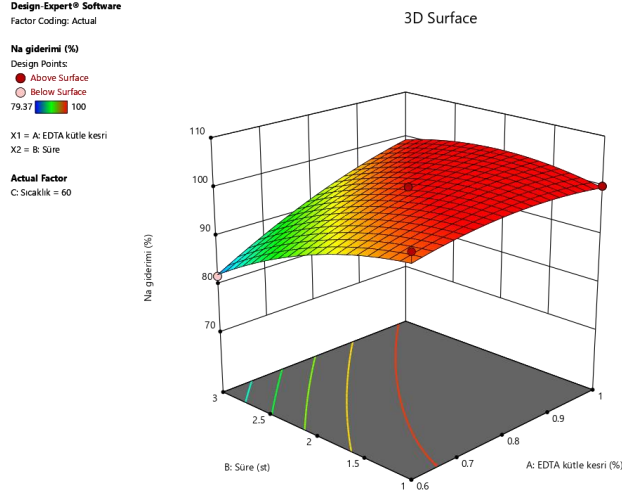
Şekil 4.1 Na gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği

Tasarım alanındaki tüm faktörlerin karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Na giderimine olan etkilerini karşılaştıran pertürbasyon grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Pertürbasyon grafiği incelendiğinde minimumdan maksimum değere gidildikçe %EDTA ve sıcaklığın Na giderimini artırdığı, sürenin ise Na giderimini azalttığı görülmektedir.

60°C sıcaklıkta Na giderimini gösteren yanıt yüzey grafiği Şekil 4.3’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde Na gideriminin en yüksek olduğu çalışma koşulları 60°C sıcaklıkta çalışıldığında %EDTA 1 iken sürenin 1 saat olduğu çalışma koşullarıdır.



Şekil 4.2 Faktörlerin Na giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği



Şekil 4.3 %EDTA değerinin ve sürenin Na giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.2 EDTA ile saflaştırmada Ca giderimi

Design Expert 12.0.3.0 paket programında Ca giderimi için ANOVA tablosu Çizelge 4.2'deki gibi oluşturulmuştur. Bu çalışma kapsamında Ca, reaksiyon için ana girdi olduğundan gideriminin düşük olması beklenmektedir.

Çizelge 4.2 Ca giderimi için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortlaması	F-value	p-value	
Model	3.62	3	1.21	53.73	< 0.0001	Önemli
A-%EDTA	1.39	1	1.39	62.14	< 0.0001	
B-Süre	0.0496	1	0.0496	2.21	0.1609	
C-Sıcaklık	2.17	1	2.17	96.85	< 0.0001	
Artık	0.2917	13	0.0224			
Model Uyumsuzluğu	0.2694	9	0.0299	5.36	0.0604	Önemli değil
Saf Hata	0.0223	4	0.0056			
Toplam	3.91	16				

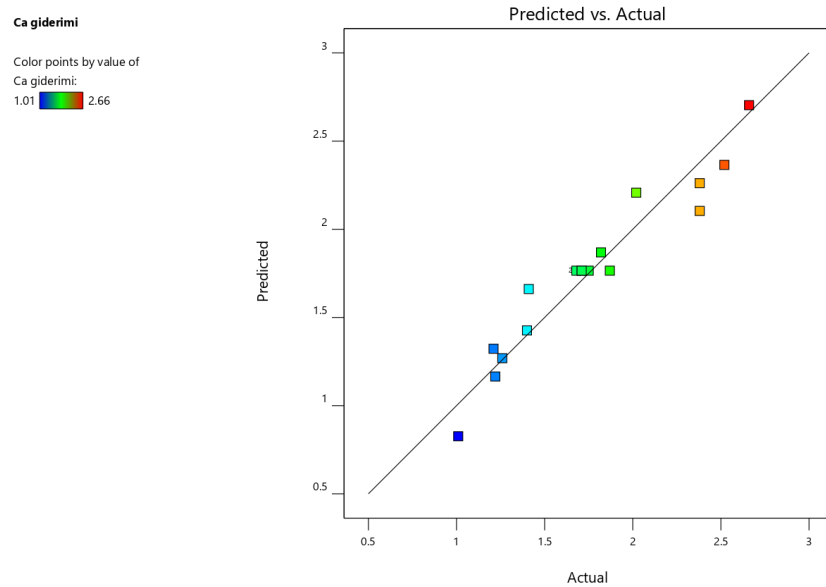
F değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. A ve C model terimlerinin p değerleri 0.05'ten küçük olduğu için anlamlıdır. Bu durum %EDTA ve sıcaklık model terimlerinin %Ca giderimi üzerinde etkili olduğu anlamına gelmektedir. Bu modelin regresyon katsayısı olan R^2 değeri 0.9254 olarak bulunmuştur ve R^2 değerinin 1'e yakın olması regresyon modelinin uyumlu olduğunu göstermiştir. Kodlanmış faktörler cinsinden Ca giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\% Ca Giderimi = +1.77 + 0.4175 * A - 0.0787 * B - 0.5213 * C \quad (6)$$

Gerçek faktörler cinsinden Ca giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

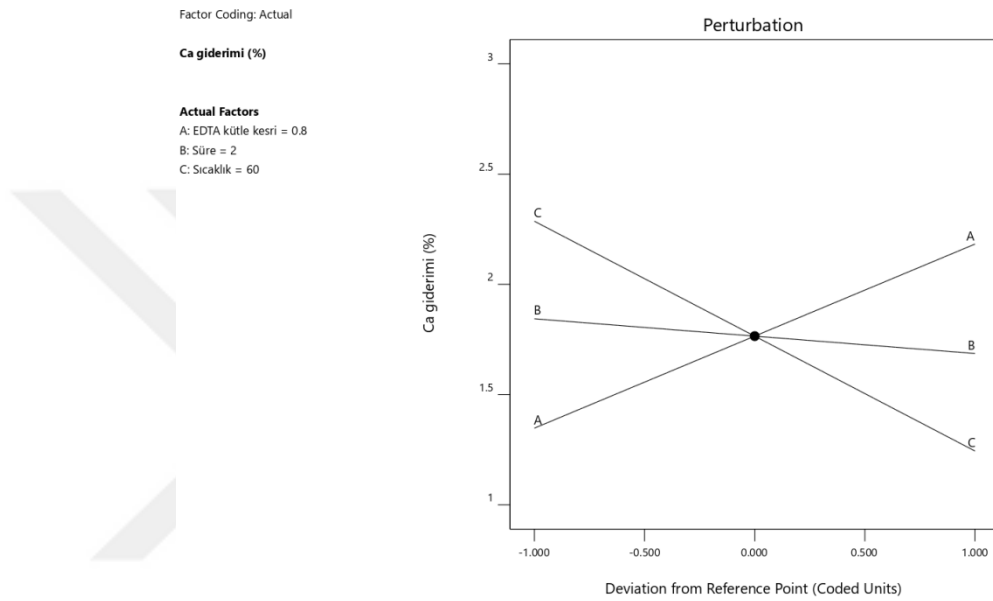
$$\% Ca Giderimi = +1.81654 + 2.08750 * \%EDTA - 0.078750 * Süre - 0.026063 * Sıcaklık \quad (7)$$

Kodlanmış faktörlerle oluşturulan eşitliğe göre Ca giderimi üzerine pozitif etkisi olan terim %EDTA (A) iken Ca giderimi üzerine negatif etkisi olan terimler süre (B) ve sıcaklık (C) olarak görülmektedir. Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Ca gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Ca giderimi için deney tasarım koşullarına göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen değerler lineer çizgiye yakın ve R^2 değeri 1'e yakın olduğundan model uyumludur.

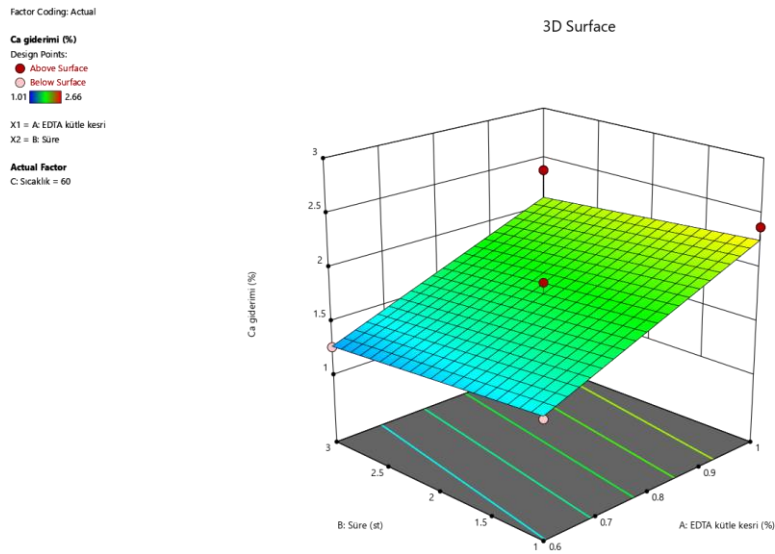


Şekil 4.4 Ca gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği

Tasarım alanındaki tüm faktörlerin karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Ca giderimine olan etkilerini karşılaştıran pertürbasyon grafiği Şekil 4.5’de verilmiştir. Pertürbasyon grafiği incelendiğinde minimumdan maksimum değere gidildikçe %EDTA değerinin Ca giderimini artırdığı, sıcaklığın Ca giderimini azalttığı, sürenin ise Ca giderimini etkilemediği görülmektedir. 60°C sıcaklıkta Ca giderimini gösteren yanıt yüzey grafiği Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.5 Faktörlerin Na giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği



Şekil 4.6 %EDTA değerinin ve sürenin Ca giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

Grafik incelendiğinde Ca gideriminin en düşük olduğu çalışma koşulları 60°C sıcaklıkta çalışıldığında %EDTA değeri 0.6 iken sürenin 1 saat olduğu çalışma koşullarıdır.

4.1.3 EDTA ile saflaştırmada Fe giderimi

Design Expert 12.0.3.0 paket programında Fe giderimi için ANOVA tablosu Çizelge 4.3'deki gibi oluşturulmuştur. F değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. A, C, A^2 ve C^2 model terimlerinin p değerleri 0,05'ten küçük olduğu için anlamlıdır. Bu durum da %EDTA değeri ve sıcaklık model terimlerinin %Fe giderimi üzerinde etkili olduğu anlamına gelmektedir. Bu modelin regresyon katsayısı olan R^2 değeri 0,9551 olarak bulunmuştur ve R^2 değerinin 1'e yakın olması regresyon modelinin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.3 Fe Giderimi için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-value	p-value	
Model	242.88	9	26.99	16.54	0.0006	Önemli
A-%EDTA	136.13	1	136.13	83.41	< 0.0001	
B-Süre	0.0528	1	0.0528	0.0324	0.8623	
C-Sıcaklık	13.81	1	13.81	8.46	0.0227	
AB	0.3782	1	0.3782	0.2318	0.6449	
AC	1.48	1	1.48	0.9046	0.3732	
BC	0.9604	1	0.9604	0.5885	0.4681	
A^2	15.41	1	15.41	9.44	0.0180	
B^2	2.27	1	2.27	1.39	0.2766	
C^2	70.28	1	70.28	43.07	0.0003	
Artık	11.42	7	1.63			
Model Uyumsuzluğu	10.89	3	3.63	27.37	0.0040	Önemli
Saf Hata	0.5307	4	0.1327			
Toplam	254.30	16				

Kodlanmış faktörler cinsinden Fe giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\% Fe Giderimi = +28.00 + 4.13 * A - 0.0812 * B - 1.31 * C - 0.3075 * AB + 0.6075 * AC - 0.4900 * BC - 1.91 * A^2 + 0.7345 * B^2 - 4.09 * C^2 \quad (8)$$

Gerçek faktörler cinsinden Fe giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\%Fe Giderimi = -46.94975 + 91.10750 * \%EDTA - 0.319250 * Süre + 1.08746 * Sıcaklık - 1.53750 * \%EDTA * Süre + 0.151875 * \%EDTA * Sıcaklık - 0.024500 * Süre * Sıcaklık - 47.82500 * \%EDTA^2 + 0.734500 * Süre^2 - 0.010214 * Sıcaklık^2 \quad (9)$$

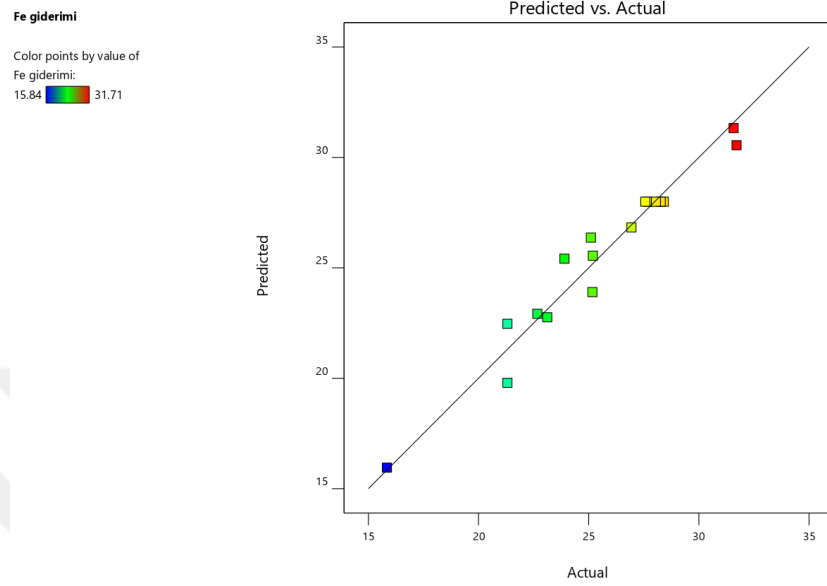
Kodlanmış faktörlerle oluşturulan eşitliğe göre Fe giderimi üzerine pozitif etkisi olan terim %EDTA (A), sıcaklık (C), %EDTA ile sıcaklığın birlikte etkisi (AC) ve sürenin karesi (B²) iken Fe giderimi üzerine negatif etkisi olan terimler süre (B), %EDTA ile sürenin birlikte etkisi (AB), süre ile sıcaklığın birlikte etkisi (BC), %EDTA (A²) ve sıcaklığın karesi (C²) olarak görülmektedir.

Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Fe gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği Şekil 4.7’de verilmiştir. Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Fe giderimi için deney tasarım koşullarına göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen değerler lineer çizgiye yakın ve R² değeri 1’e yakın olduğundan model uyumludur.

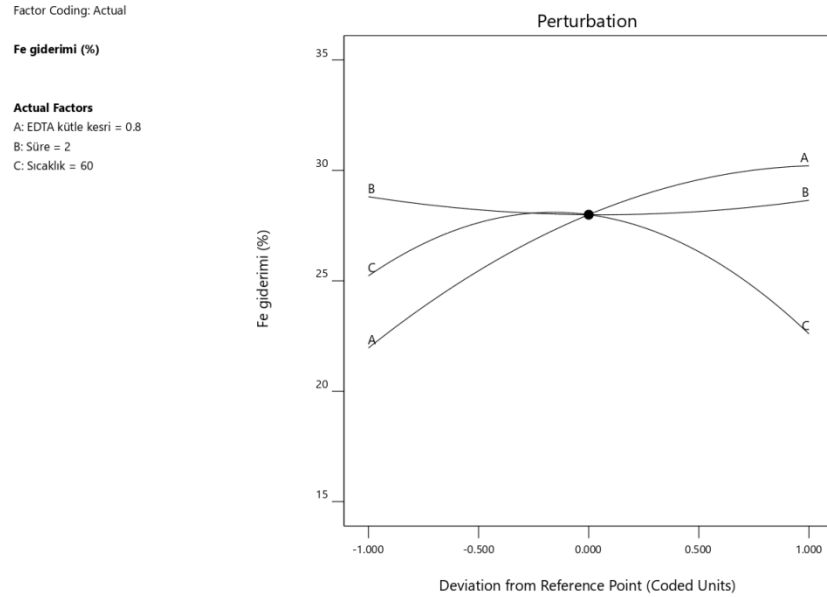
Tasarım alanındaki tüm faktörlerin karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Fe giderimine olan etkilerini karşılaştıran pertürbasyon grafiği Şekil 4.8’de verildiği gibidir.

Pertürbasyon grafiği incelendiğinde minimumdan maksimum değere gidildikçe %EDTA değerinin Fe giderimini artırdığı, sıcaklığın orta noktada Fe giderimini maksimum yaptığı, sürenin ise Fe giderimini etkilemediği görülmektedir. 60°C sıcaklıkta Fe giderimini gösteren yanıt yüzey grafiği Şekil 4.9’da verilmiştir. Grafik

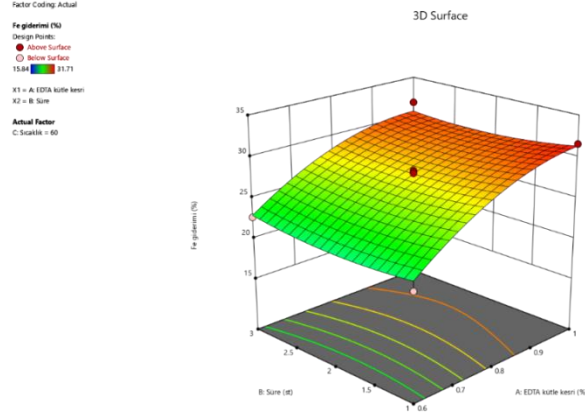
incelendiğinde Fe gideriminin en yüksek olduğu çalışma koşulları 60°C sıcaklıkta çalışıldığında %EDTA 1 iken sürenin 1 saat olduğu çalışma koşullarıdır.



Şekil 4.7 Fe gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği



Şekil 4.8 Faktörlerin Fe giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği



Şekil 4.9 %EDTA değerinin ve sürenin Fe giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.4 EDTA ile saflaştırmada Al giderimi

Design Expert 12.0.3.0 paket programında Al giderimi için ANOVA tablosu Çizelge 4.4'deki gibi oluşturulmuştur. F değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. A ve C model terimlerinin p değerleri 0.05'ten küçük olduğu için anlamlıdır. Bu durum da %EDTA ve sıcaklık model terimlerinin %Al giderimi üzerinde etkili olduğu anlamına gelmektedir. Bu modelin regresyon katsayısı olan R^2 değeri 0.9289 olarak bulunmuştur ve R^2 değerinin 1'e yakın olması regresyon modelinin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.4 Al giderimi için ANOVA tablosu

Source	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-value	p-value	
Model	150.90	3	50.30	56.58	< 0.0001	Önemli
A-%EDTA	25.24	1	25.24	28.39	0.0001	
B-Süre	1.08	1	1.08	1.22	0.2903	
C-Sıcaklık	124.58	1	124.58	140.12	< 0.0001	
Artık	11.56	13	0.8891			
Model Uyumsuzluğu	9.24	9	1.03	1.77	0.3055	Önemli değil
Saf Hata	2.32	4	0.5800			
Toplam	162.46	16				

Kodlanmış faktörler cinsinden Al giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\%Al\ Giderimi = +6.21 + 1.78 * A - 0.3675 * B - 3.95 * C \quad (10)$$

Gerçek faktörler cinsinden Al giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

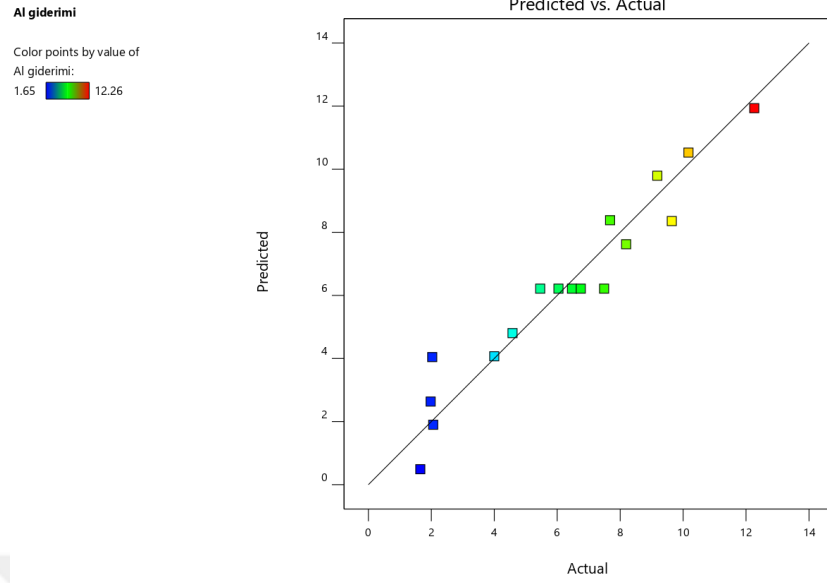
$$\%Al\ Giderimi = +11.68228 + 8.88125 * \%EDTA - 0.367500 * Süre - 0.197313 * Sıcaklık \quad (11)$$

Kodlanmış faktörlerle oluşturulan eşitliğe göre Al giderimi üzerine pozitif etkisi olan terim %EDTA (A) iken Al giderimi üzerine negatif etkisi olan terimler süre (B) ve sıcaklık (C) olarak görülmektedir.

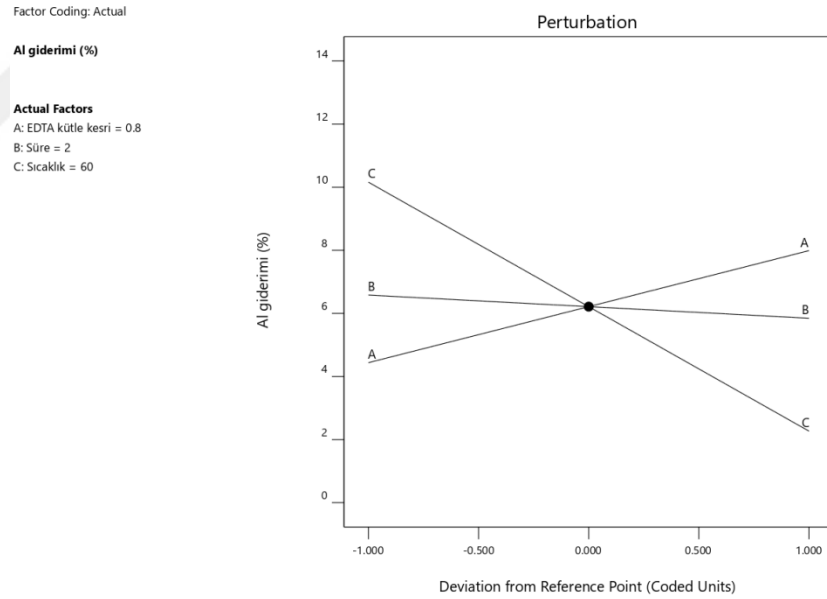
Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Al gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Al giderimi için deney tasarım koşullarına göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen değerler lineer çizgiye yakın ve R^2 değeri 1'e yakın olduğundan model uyumludur.

Tasarım alanındaki tüm faktörlerin karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Al giderimine olan etkilerini karşılaştıran pertürbasyon grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir.

Pertürbasyon grafiği incelendiğinde minimumdan maksimum değere gidildikçe %EDTA değerinin Al giderimini artırdığı, sıcaklığın Al giderimini düşürdüğü, sürenin ise Al giderimini etkilemediği görülmektedir.

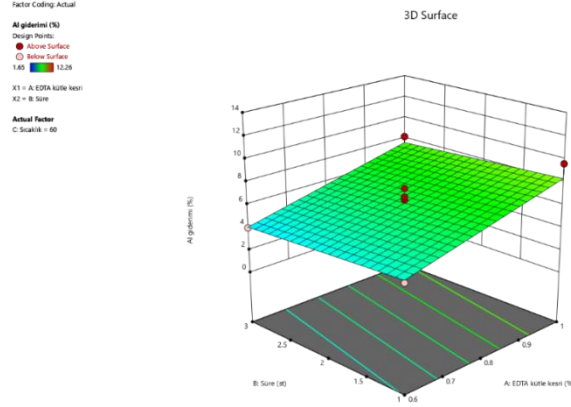


Şekil 4.10 Al gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği



Şekil 4.11 Faktörlerin Al giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği

60°C sıcaklıkta Al giderimini gösteren yanıt yüzey grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde Al gideriminin en yüksek olduğu çalışma koşulları 60°C sıcaklıkta çalışıldığında %EDTA 1 iken sürenin 1 saat olduğu çalışma koşullarıdır.



Şekil 4.12 %EDTA değerinin ve sürenin Al giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.5 EDTA ile saflaştırmada Zn giderimi

Design Expert 12.0.3.0 paket programında Zn giderimi için ANOVA tablosu Çizelge 4.5’deki gibi oluşturulmuştur. F değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Sadece A model terimi p değeri 0,05’ten küçük olduğu için anlamlıdır. Bu durum da %EDTA model teriminin %Zn giderimi üzerinde etkili olduğu anlamına gelmektedir. Bu modelin regresyon katsayısı olan R^2 değeri 0,5382 olarak bulunmuştur ve R^2 değerinin 1’e yakın olmaması regresyon modelinin deneysel verilerle uyumunun zayıf olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5 Zn giderimi için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-value	p-value	
Model	35.34	3	11.78	5.05	0.0155	Önemli
A-%EDTA	21.88	1	21.88	9.38	0.0091	
B-Süre	4.22	1	4.22	1.81	0.2016	
C-Sıcaklık	9.24	1	9.24	3.96	0.0679	
Artık	30.32	13	2.33			
Model Uyumsuzluğu	22.87	9	2.54	1.36	0.4080	Önemli değil
Saf Hata	7.45	4	1.86			
Toplam	65.67	16				

Kodlanmış faktörler cinsinden Zn giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\%Zn \text{ Giderimi} = +76.23 + 1.65 * A + 0.7263 * B - 1.07 * C \quad (12)$$

Gerçek faktörler cinsinden Zn giderimi için regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\%Zn \text{ Giderimi} = +71.39103 + 8.26875 * \%EDTA + 0.726250 * \text{Süre} - 0.053750 * \text{Sıcaklık} \quad (13)$$

Kodlanmış faktörlerle oluşturulan eşitliğe göre Zn giderimi üzerine pozitif etkisi olan terim %EDTA (A) ve süre (B) iken Zn giderimi üzerine negatif etkisi olan terim sıcaklık (C) olarak görülmektedir.

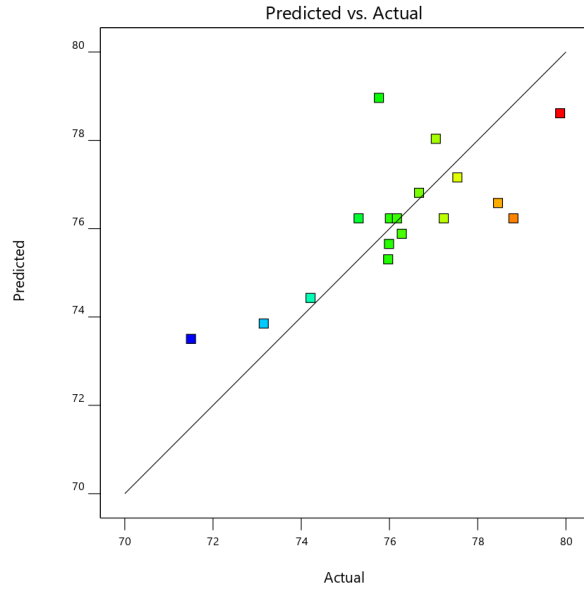
Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Zn gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği Şekil 4.13’de verilmiştir. Karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Zn giderimi için deney tasarım koşullarına göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen değerler lineer çizgiye yakın değildir ve R² değeri 1’e yakın olmadığından model uyumu zayıftır.

Tasarım alanındaki tüm faktörlerin karbonatlama çamurunu EDTA ile saflaştırmada Zn giderimine olan etkilerini karşılaştıran pertürbasyon grafiği Şekil 4.14’de verilmiştir. Pertürbasyon grafiği incelendiğinde minimumdan maksimum değere gidildikçe %EDTA ve sürenin Zn giderimini artırdığı, sıcaklığın ise Zn giderimini düşürdüğü görülmektedir.

60°C sıcaklıkta Zn giderimini gösteren yanıt yüzey grafiği Şekil 4.15’de verilmiştir.

Zn giderimi

Color points by value of
Zn giderimi:
71.5 79.87

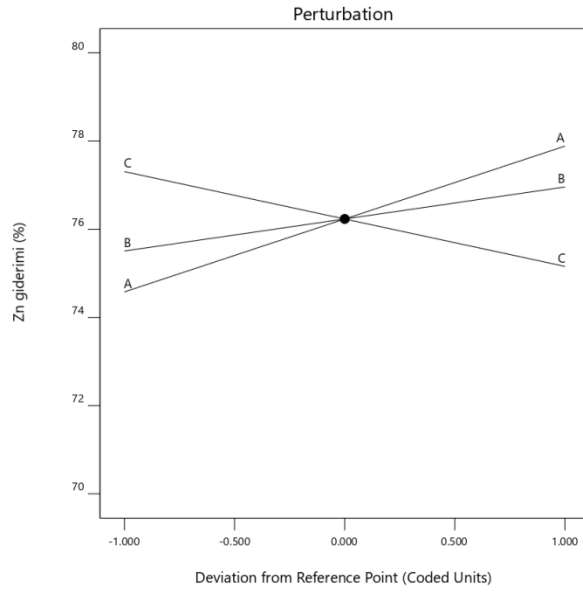


Şekil 4.13 Zn gideriminin tahmini değerlere karşı gerçek değerlerin grafiği

Factor Coding: Actual

Zn giderimi (%)

Actual Factors
A: EDTA kütle kesri = 0.8
B: Süre = 2
C: Sıcaklık = 60



Şekil 4.14 Faktörlerin Zn giderimi üzerindeki etkisini gösteren pertürbasyon grafiği

Factor Coding: Actual

Zn giderimi (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

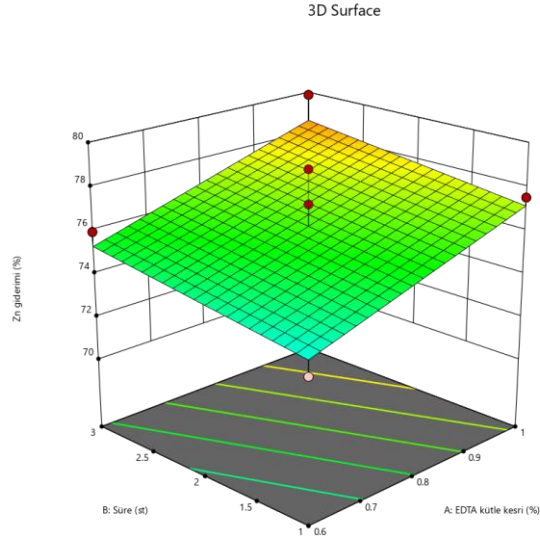
71.5 79.87

X1 = A: EDTA kütle kesri

X2 = B: Süre

Actual Factor

C: Sıcaklık = 60



Şekil 4.15 %EDTA değerinin ve sürenin Zn giderimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

Grafik incelendiğinde Zn gideriminin en yüksek olduğu çalışma koşulları 60°C sıcaklıkta çalışıldığında %EDTA 1 iken sürenin 1 saat olduğu çalışma koşullarıdır.

4.2 EDTA ile Karbonatlama Çamuru Saflaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi ve Denenmesi

3 faktörlü 5 yanıtı deneysel tasarıma dayalı optimizasyon için Box-Behnken yöntemine göre Design Expert 12.0.3.0 paket programında 17 set deneyden oluşan deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deney sonuçları her bir yanıt değişkeninin ANOVA tablosu incelenerek ayrı ayrı değerlendirilmiş ve yukarıdaki bulgular elde edilmiştir.

Anlamli regresyon modeli eşitlikleri faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkilerini verecek şekilde karesel (quadratic) veya doğrusal (linear) yapıda elde edilmiştir. Fe için model anlamli olmasına rağmen hatanın deneysel veriler üzerinde etkisi oldukça büyük olduğu değerlendirilmiştir.

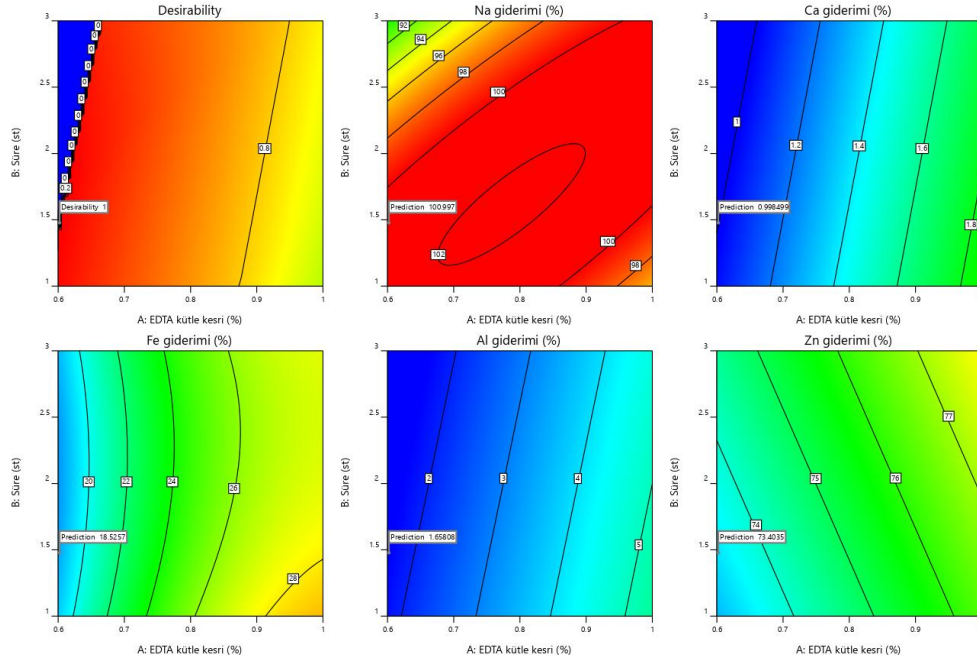
Bu çok yanıtli optimizasyon problemi, yanıtların farklı hedef durumları için faktörlerin optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla çözülmüştür. Bu amaçla Na giderimin maksimum, Ca gideriminin minimum, Fe, Al ve Zn giderimlerinin çalışma aralığında

hedeflendiği durum için istenebilirlik (desirability) fonksiyonu yaklaşımıyla optimum faktör seviyeleri ve bu koşullarda saflaştırma ile elde edilecek saflaştırma verimleri Çizelge 4.6'daki gibi elde edilmiştir. Faktörlerin optimum değerlerini bulmak için her iki yanıtı da birlikte değerlendiren istenebilirlik fonksiyonundan faydalanılmıştır. İstenebilirlik fonksiyonu ile ilgili grafik Şekil 4.16'da verilmiştir.

İstenebilirlik fonksiyonu sayesinde yanıtlar birlikte değerlendirilerek saflaştırmanın beş yanıt için ortak optimum değerleri belirlenmiştir. Bu fonksiyon kullanılırken maksimum Na giderimi, minimum Ca giderimi ve istenebilirlik seviyesinde Fe, Al ve Zn giderimi göz önünde bulundurulmuştur. Bu fonksiyon ile elde edilen optimum değerler 0.6 %EDTA, 1.5 saat saflaştırma süresi ve 75 °C sıcaklık olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda deney yapıldığında olası yanıtlar Çizelge 4.7'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.6 EDTA ile saflaştırmada belirlenen optimum koşullar

%EDTA	Süre (h)	Sıcaklık (°C)	Na giderimi (%)	Ca giderimi (%)	Fe giderimi (%)	Al giderimi (%)	Zn giderimi (%)	Desirability
0.602	1.477	75.158	100.997	0.998	18.526	1.658	73.404	1.000



Şekil 4.16 EDTA ile saflaştırmada istenebilirlik fonksiyonu yaklaşımıyla optimum değerlerin belirlenmesi

Çizelge 4.7 EDTA ile saflaştırmada optimum koşulların denenmesi

%EDTA	Süre (h)	Sıcaklık (°C)	Na giderimi (%)	Ca giderimi (%)	Fe giderimi (%)	Al giderimi (%)	Zn giderimi (%)
0.602	1.477	75.158	82.79	1.05	21.75	1.88	64.04

Bu koşullarda yapılan saflaştırmayla elde edilen filtrat HAP üretiminde girdi olarak kullanılmıştır. Üretilen numuneler FTIR ve XRD analizleriyle karakterize edilmiştir.

4.3 HAP Sentezinde Elde Edilen Bulgular

4.3.1 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP üretimi bulguları

pH ve ortofosforik asit akış hızının kontrol edilmediği 12 deneylik sette HAP sentezi gerçekleştirildikten sonra yapılan elementel analiz sonuçlarına bakıldığında kalan kalsiyum karbonat içeriğinin belirlenmesi verimin ne kadar yüksek olduğu hakkında bilgi vermektedir. Aynı inceleme sentezlenen numunelerin süzüntülerindeki Ca içerikleri için yapıldığında 4, 8 ve 12 numaralı numunelerin süzüntülerinde Ca ve P miktarının oldukça fazla olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.8). Bu numuneler 6 ml H₃PO₄ ile HAP üretilen numunelerdir. pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezinde ürünlere yapılan ICP-OES analizi sonucu ürünlerdeki bileşenler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.8 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezinde süzüntülerin elementel analiz sonuçları

Süzüntü Numuneleri	Ca (ppm)	P (ppm)
1	2096.00	1523.00
2	1157.00	2530.00
3	1993.00	1168.00
4	18220.00	51870.00
5	1026.00	108.80
6	1150.00	1606.00
7	1682.00	202.00
8	25830.00	58350.00
9	1053.00	269.00
10	1260.00	119.00
11	1680.00	223.70
12	24040.00	51270.00

Çizelge 4.9 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezinde ürünlerin elementel analiz sonuçları ile Ca/P oranı

HAP Numuneleri	%Ca	%P	%Al	%Fe	%Na	%K	Ca/P
1.Saflaştırılmamış K.Ç	31.44	8.90	0.18	0.13	0.03	0.04	3.53
2.Saflaştırılmamış K.Ç	29.73	12.97	0.16	0.12	0.02	0.04	2.29
3.Saflaştırılmamış K.Ç	24.13	20.01	0.16	0.12	0.02	0.03	1.21
4.Saflaştırılmamış K.Ç	25.96	20.61	0.16	0.13	0.01	0.02	1.26
5.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	31.78	7.28	0.20	0.11	0.02	0.03	4.37
6.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	31.4	10.02	0.19	0.11	0.01	0.03	3.13
7.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	11.4	9.28	0.17	0.10	0.01	0.02	1.23
8.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	27.73	22.28	0.14	0.10	0.01	0.02	1.24
9.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	33.56	7.63	0.20	0.12	0.01	0.03	4.40
10.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	32.92	11.22	0.20	0.12	0.01	0.02	2.93
11.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	29.4	16.43	0.18	0.11	0.01	0.02	1.79
12.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	27.64	20.62	0.15	0.10	0.01	0.02	1.34

4.3.2 pH ve akış hızı kontrollü HAP üretimi bulguları

pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezinden elde edilen ürünlere ArGe Test Laboratuvarında elementel analiz ve XRD analizi yapılmıştır. Ek-2’de bu analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre Ca/P oranı tüm numuneler için 2.15’in üzerindedir. Numunelere verilecek olan fosforik asit, stokiyometrik olarak hesaplanmıştır. Ancak hammadde heterojen bir atık olduğundan hammaddedeki Ca değeri hesaplanan değerden yüksek olduğu için Ca/P oranı 2.15’in üzerinde bulunmuştur. Sentez sırasında fosforik asit bir miktar fazla ilave edilseydi Ca/P oranı 2.15’e daha yakın ve ürünlerdeki ağırlıkça %HAP daha yüksek elde edilebilirdi.

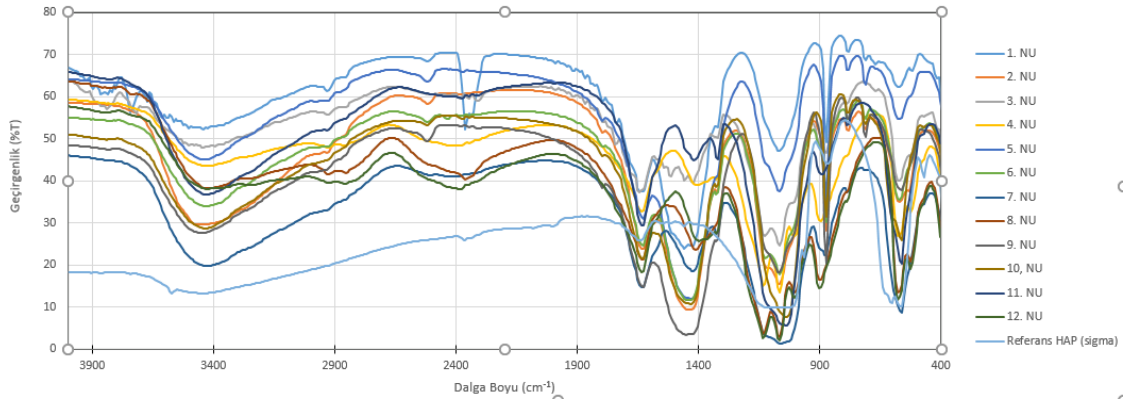
Sentez sonucu elde edilen ürünlerden tekrarlı deneylerde elde edilen HAP numuneleri paçal yapılarak analize gönderilmiştir. pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezinden elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları ile Ca/P oranı Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezinde elementel analiz sonuçları ve Ca/P oranı

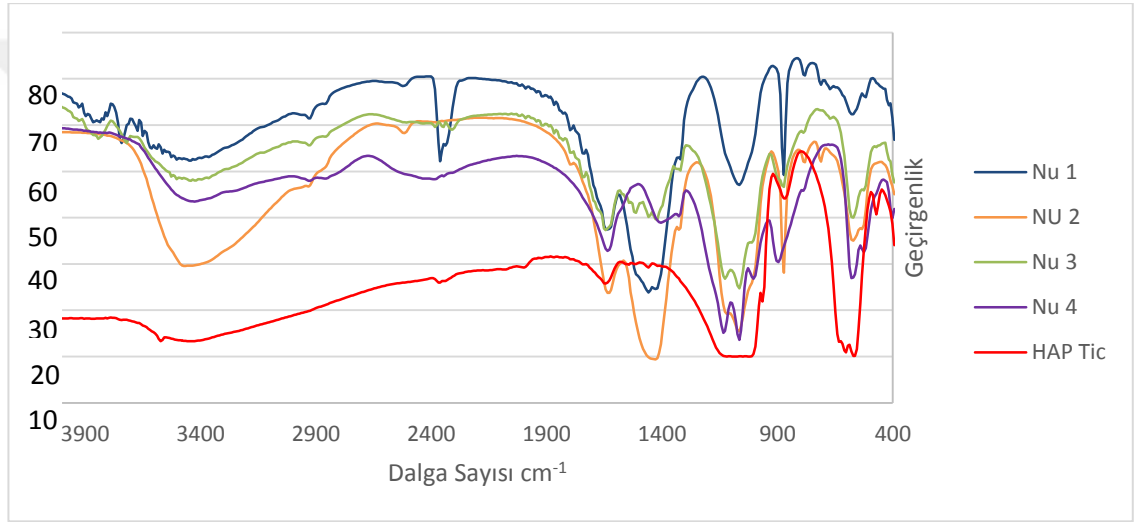
HAP Numuneleri	%Ca	%P	%Al	%Fe	%Na	%Mg	%K	%Si	Ca/P
1-2.Saflaştırılmamış K.Ç	37.01	14.35	0.22	0.19	1.07	1.10	0.05	0.49	2.58
3-4.Saf CaCO ₃	40.27	16.08	<0.01	<0.01	1.05	0.03	<0.01	0.01	2.50
5-6.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	36.45	14.61	0.20	0.14	2.22	0.61	0.05	0.41	2.49
7-8.Saflaştırılmamış K.Ç	36.91	14.06	0.20	0.17	1.86	1.05	0.06	0.43	2.63
9-10. Saf CaCO ₃	40.92	14.14	<0.01	<0.01	1.90	0.03	<0.01	<0.01	2.89
11-12.EDTA ile Saflaştırılmış K.Ç	36.82	14.79	0.16	0.15	2.31	0.71	0.04	0.39	2.49

4.3.3 FTIR analiz sonuçları

pH ve ortofosforik asit akış hızının kontrol edilmediği 12 deneylik sette tüm numunelerin ve Sigma markalı ticari HAP numunesinin FTIR analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir. İlk 4 numune EDTA ile muamele edilmemiş karbonatlama çamurunun ortofosforik asit ile tepkimesi sonucu oluşan HAP FTIR spektrumlarının sonuçlarını göstermektedir. Bu spektrumların ticari HAP spektrumu ile karşılaştırılması Şekil 4.18’de verilmiştir.

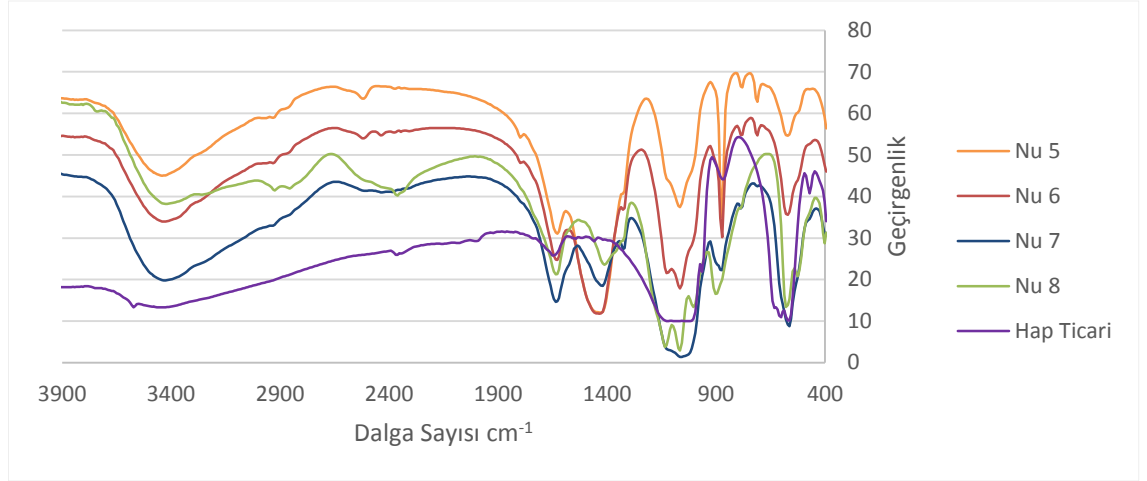


Şekil 4.17 Tüm numunelerin ve ticari HAP'ın FTIR analizi



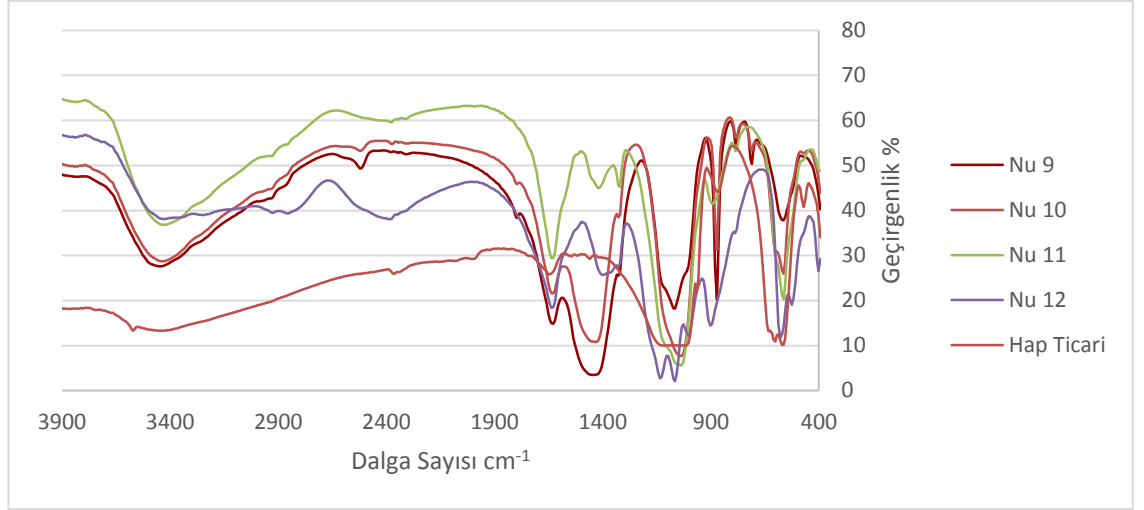
Şekil 4.18 EDTA ile saflaştırılmamış karbonatlama çamurundan üretilen HAP ile ticari HAP'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

EDTA ile muamele edilmemiş karbonatlama çamurundan sentezlenen numuneler incelendiğinde 2 numaralı numunede O-H bağı fark edilmektedir. Bu pik oldukça geniş olduğundan asit olabileceği düşünülmüştür. 1 numaralı numune 2400 cm^{-1} 'e gelmeden bir pik yapmıştır. Bu pikin $\text{C}\equiv\text{C}$ veya $\text{C}\equiv\text{N}$ bağlarına ait olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca 1 ve 2 numaralı numuneler 1400 cm^{-1} 'e gelmeden bir pik yapmıştır. Bu pikin C-O bağı olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.19 EDTA ile saflaştırılmış karbonatlama çamurundan üretilen HAP ile ticari HAP'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

HAP sentezinin ilk deney setinde EDTA ile saflaştırılmış karbonatlama çamuru başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. Şekil 4.19'da bu sentezle elde edilen numunelerin FTIR spektrumları ile Ticari HAP'ın FTIR spektrumu karşılaştırması verilmiştir. Parmak izi bölgesindeki pikler ticari HAP ile kıyaslandığında farklılık göstermemektedir. Yalnızca 1400 cm^{-1} bölgesinde 4 numune de C-O bağı yapmıştır. Fonksiyonel grup açısından incelendiğinde ise 3400 cm^{-1} bölgesinde geniş bir pik görülmüştür. Bu pikin de O-H asit bağı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.20 EDTA ile saflaştırılmış karbonatlama çamurundan üretilen HAP ile ticari HAP'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 4.20'de EDTA ile saflaştırılmış karbonatlama çamurundan üretilen HAP ile ticari HAP'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. Şekil 4.19'daki birinci deney setiyle yapı olarak paralellik gösterdiği düşünülmüştür.

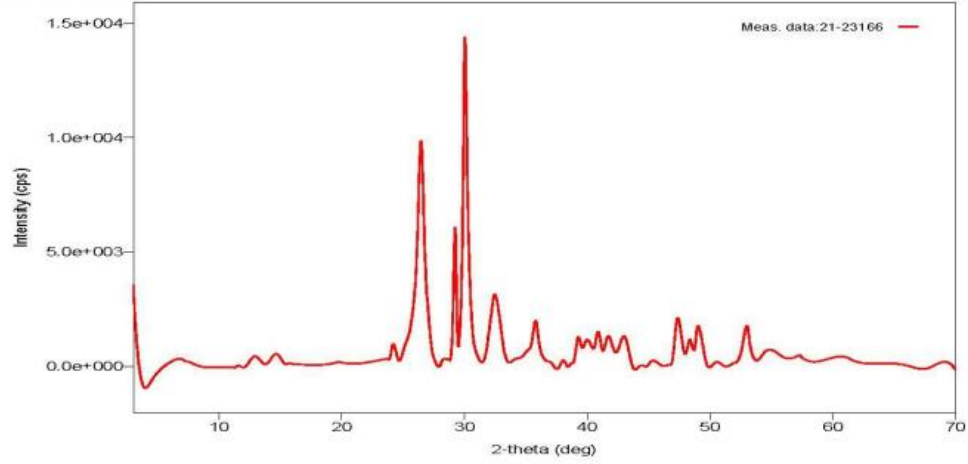
4.3.4 XRD analiz sonuçları

4.3.4.1 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi XRD analiz sonuçları

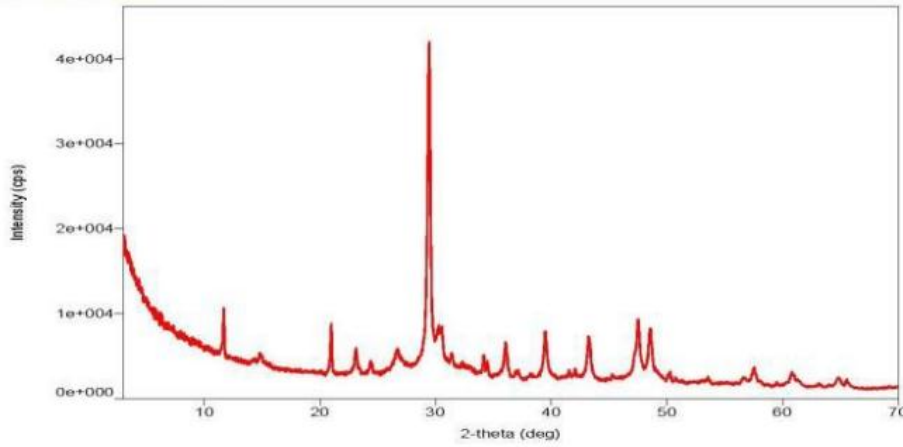
HAP sentezinde pH ve ortofosforik asitin akış hızının kontrol edilmediği durumda elde edilen numulardan 3 numaralı sentez numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 4.21'deki gibidir. Bu koşullarda çalışılarak %85 saflıkta CaHPO_4 elde edilmiştir. Dikalsiyumfosfat (DCP) olarak bilinen ve değerli bir bileşik olan monetite tez çalışmasında karbonatlama çamurundan hedeflenen HAP üretiminin bu koşullarda gerçekleştirilemediğini göstermektedir.

2 Numaralı sentez numunesi XRD analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 4.22'de verilmiştir. Bu koşullarda çalışılarak %83.2 saflıkta $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ elde edilmiştir.

Bruşit olarak bilinen bu mineral istenilen hedefle uyumlu değildir. Dönüşümü gerçekleşmeyen CaCO_3 (kalan CaCO_3) %16.8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.21 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi deney setinde 3 numaralı numunenin XRD analizi



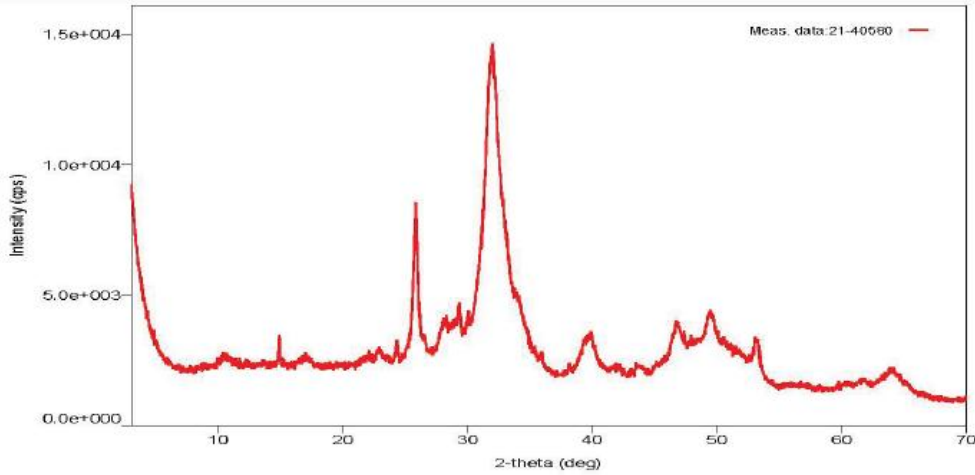
Şekil 4.22 pH ve akış hızı kontrolsüz HAP sentezi deney setinde 2 numaralı numunenin XRD analizi

4.3.4.2 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi XRD analiz sonuçları

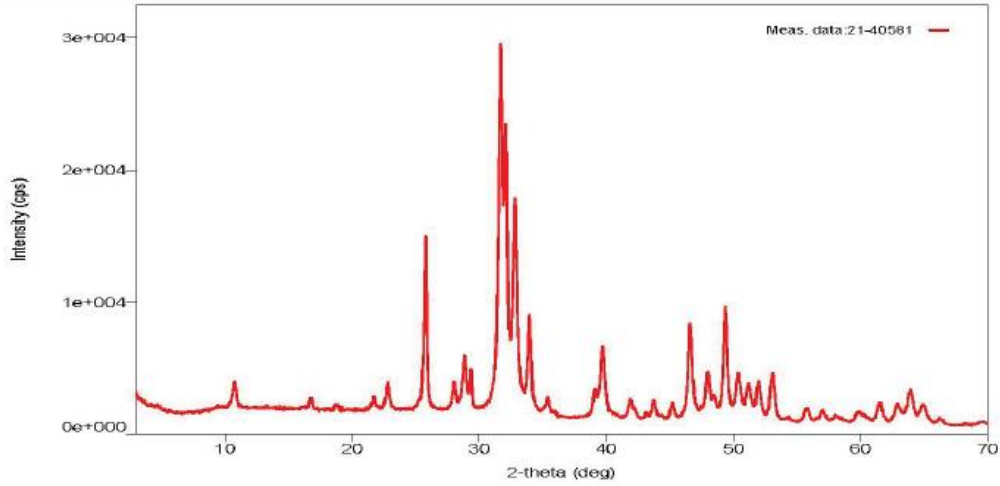
pH ve ortofosforik asit akış hızı kontrollü HAP sentezi ürünlerinden 1-2 numaralı sentez numunelerinin XRD ile analiz edilmesiyle elde edilen grafik Şekil 4.23'deki gibidir. Bu koşullarda çalışılarak %97.2 saflıkta $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ elde edilmiştir. Hidroksiapatit

(HAP) olarak bilinen bileşen hedefle uyumludur. Dönüşümü gerçekleşmeyen CaCO_3 (kalan CaCO_3) %2'nin altında olduğundan analiz sonuçlarında görülmemektedir. Numunede %3.8 Termonatrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) bulunmuştur. pH kontrolü için verilen NaOH termonatrit oluşumuna sebep olmuştur. Üründe yıkama optimizasyonu yapılarak Na elementinin giderimi sağlanabilir. Bu hususta çalışmalar yapılmalıdır. Ayrıca numune ekonomik dönüşüm sağlaması açısından kalsinasyona tabi tutulmamıştır. Bu işlem yapılarak daha saf HAP üretimi gerçekleştirilebilir.

3-4 numaralı sentez numunesi XRD ile analiz edildiğinde elde edilen grafik Şekil 4.24'deki gibidir. Bu koşullarda çalışılarak %97.8 saflıkta HAP elde edilmiştir. Dönüşüm hedefle uyumludur. Dönüşümü gerçekleşmeyen CaCO_3 (kalan CaCO_3) %2'den düşük olduğu için analiz sonuçlarında görülmemiştir. Sentez sonucunda ağırlıkça %2.2 Termonatrit oluşumu görülmüştür. 3-4 numaralı numune saf CaCO_3 'ın başlangıç materyali olarak kullanıldığı sentez numunesidir. Bu sebeple termonatrit oluşumu daha düşük orandadır.



Şekil 4.23 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 1-2 numaralı numunenin XRD analizi

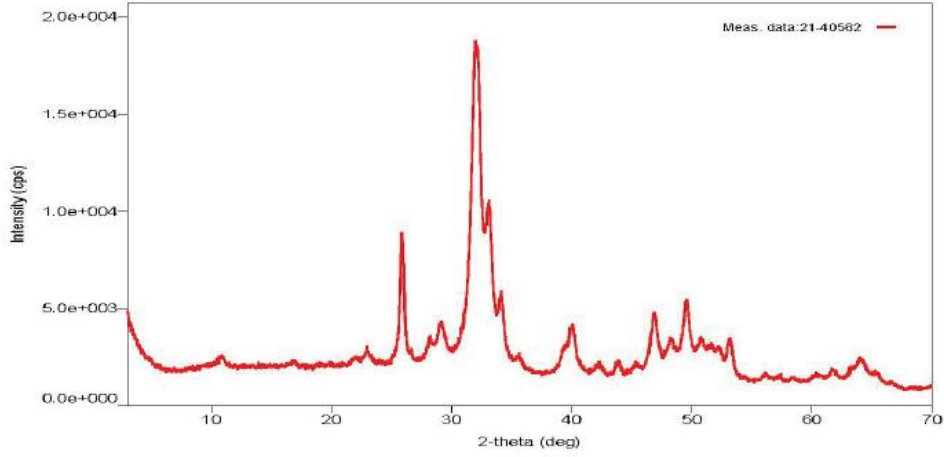


Şekil 4.24 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 3-4 numaralı numunenin XRD analizi

5-6 numaralı sentez numunesi XRD ile analiz edildiğinde elde edilen grafik Şekil 4.25'deki gibidir. Bu koşullarda çalışılarak %96.3 saflıkta HAP elde edilmiştir. Dönüşüm hedefle uyumludur. Dönüşümü gerçekleşmeyen CaCO_3 (kalan CaCO_3) %2'den düşük olduğu için sonuçlarda görülmemektedir. Numunede ağırlıkça %3.7 Termonatrit oluşumu görülmüştür.

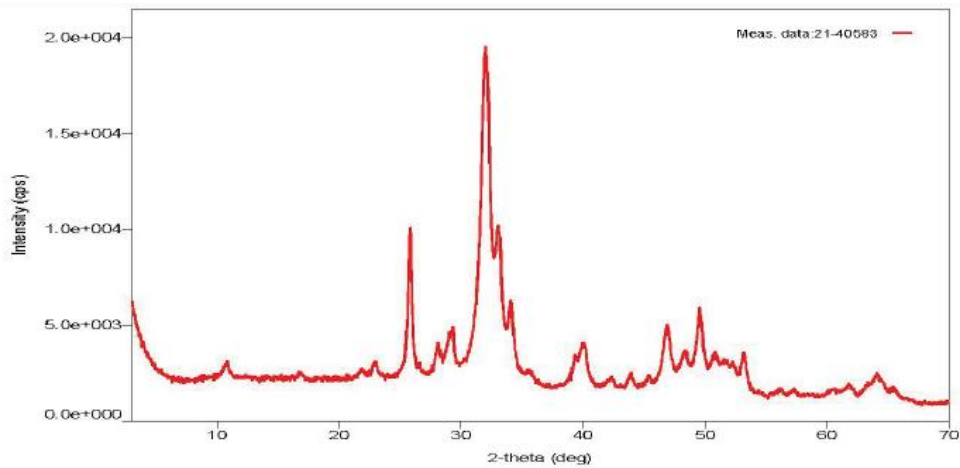
Şekil 4.26'da 7-8 numaralı sentez numunesinin XRD analiziyle elde edilen spektrum verilmiştir. Bu koşullarda çalışılarak %96.5 saflıkta HAP elde edilmiştir. Elde edilen ürünün, üretimi hedeflenen HAP olduğu belirlenmiştir. Dönüşümü gerçekleşmeyen CaCO_3 (kalan CaCO_3) %2'den düşük olduğu için analiz ile belirlenememiştir. Numunede ağırlıkça %3.5 Termonatrit olduğu değerlendirilmiştir.

9-10 numaralı sentez numunesi XRD ile analiz edildiğinde elde edilen grafik Şekil 4.27'deki gibidir. Bu koşullarda çalışılarak %86.8 saflıkta HAP elde edilmiştir. Bu numunelerde başlangıç materyali olarak saf CaCO_3 kullanılmıştır. Dönüşümü gerçekleşmeyen CaCO_3 (kalan CaCO_3) %9.3 olarak belirlenmiştir. Saf CaCO_3 kullanıldığında kalan CaCO_3 miktarının yüksek olması ve dönüşümün diğer numunelere göre düşük gerçekleşmesi sıcaklık kontrolünde aksaklıkları göstermektedir. 85°C sıcaklıkta çalışmanın amaçlarından biri CaCO_3 'ın parçalanması ve kalan CaCO_3 'ın düşük olmasıdır. Bu numunede de ağırlıkça %3.9 Termonatrit olduğu görülmüştür

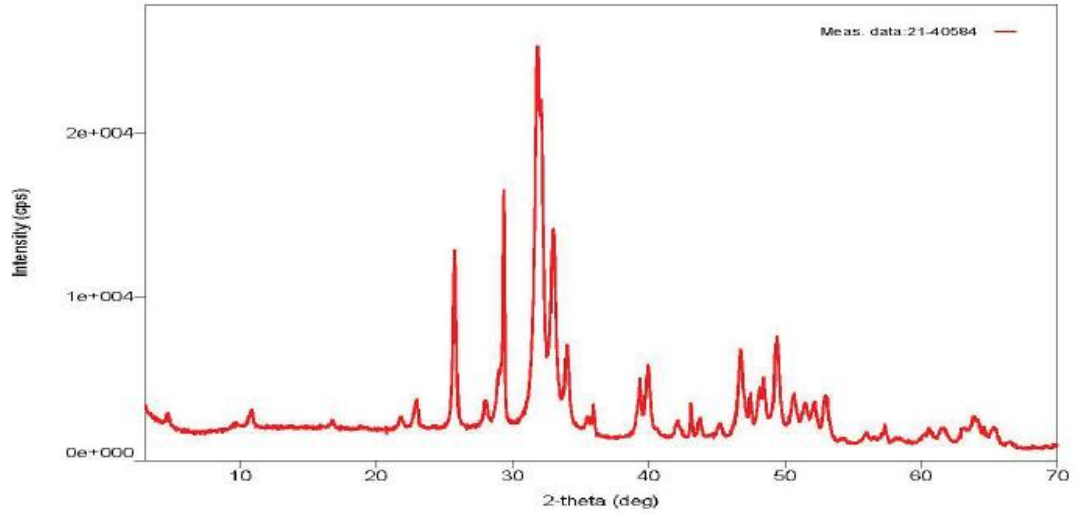


Şekil 4.25 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 5-6 numaralı numunenin XRD analizi

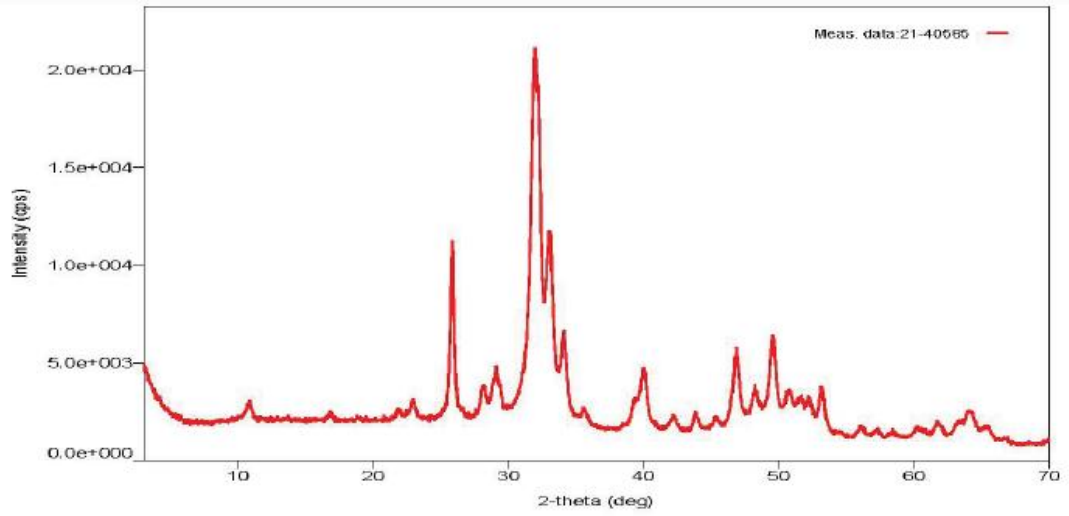
11-12 numaralı sentez numunesi XRD ile analiz edildiğinde elde edilen grafik Şekil 4.28'deki gibidir. Bu koşullarda çalışılarak %93.5 saflıkta HAP elde edilmiştir. Dönüşüm hedefle uyumludur. Dönüşümü gerçekleşmeyen CaCO_3 (kalan CaCO_3) %2'den düşüktür. Numunede Termonatrit oluşumu ağırlıkça %6.5 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.26 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 7-8 numaralı numunenin XRD analizi



Şekil 4.27 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 9-10 numaralı numunenin XRD analizi



Şekil 4.28 pH ve akış hızı kontrollü HAP sentezi deney setinde 11-12 numaralı numunenin XRD analizi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şeker fabrikalarında prosesin arıtım ünitesinden çıkan karbonatlama çamuru atıktır ve her kampanya dönemi pancar kapasitesine ve kullanılan filtre teknolojisine göre %4 ila %8 oranında değişen miktarlarda meydana gelir. Ancak bu atığın bertarafı oldukça zordur ve sürdürülebilirlik açısından değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Atık, fabrika sahasında kaldığında bitki çeşitliliği için veya rüzgarla taşındığında insan sağlığı için tehlikeli olabilmektedir.

Karbonatlama çamurunun bileşimi oldukça değişkendir. Bu bileşim pancarın yapısına, işletme koşullarına, iklim değişikliklerine ve toprağın ya da gübrenin yapısına göre farklılık gösterebilmektedir. Dolayısıyla bu kadar etkenle etkileşim halinde olan bir atığı karakterize etmek oldukça zordur. Ancak bu atık %50 ila %80 arasında değişen zengin CaCO_3 içeriğine sahiptir. Bu sebeple HAP üretimi için potansiyel bir girdi olabileceği düşünülmüştür. Bu tez çalışması için Ankara Şeker Fabrikası 2020-2021 kampanya döneminde alınan ve paçal yapılan numunelerde %Ca miktarını belirlemek için çeşitli analizler yapılmış ve karbonatlama çamurunun içerdiği CaCO_3 miktarı %76.11 olarak hesaplanmıştır (EK 1). Bu bileşenin yanı sıra karbonatlama çamurunda Fe, Cu, Zn, Al gibi ağır metaller ve Na, K gibi safsızlıklar da elementel analiz sonuçlarına göre tespit edilmiştir. Bu bileşenler prosese pancarın yapısından (Na, K, P gibi) veya üretim için gerekli bazı kimyasalların minör bileşenleri olarak dahil olmaktadır. HAP üretiminde potansiyel girdi olarak karbonatlama çamurunu kullanabilmek için bu safsızlıkların giderimi gerekli olduğundan EDTA ile saflaştırma yöntemi uygulanmıştır Box-Behnken metoduna göre 3 faktör ve 5 yanıtı bu optimizasyon problemi için Design Expert 12.0.3.0 paket programında 17 set deneyden oluşan deney tasarımı yapılarak, deneyler bu matristeki çalışma koşullarına göre gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları her bir yanıt değişkeninin ANOVA tablosu incelenerek ayrı ayrı belirlenmiştir. Anlamlı regresyon modeli eşitlikleri faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkilerini verecek şekilde karesel (quadratic) veya doğrusal yapıda elde edilmiştir. Fe için model anlamlı olmasına rağmen hatanın deneysel veriler

üzerinde etkisi oldukça büyük olduğu değerlendirilmiştir. Bu çok yanıtli optimizasyon problemi yanıtların farklı hedef durumları için faktörlerin optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla çözülmüştür. Bu amaçla Na gideriminin maksimum, Ca gideriminin minimum, Fe, Al ve Zn giderimlerinin çalışma aralığında hedeflendiği durum için istenebilirlik (desirability) fonksiyonu yaklaşımla optimum faktör seviyeleri ve bu koşullarda saflaştırma ile elde edilecek saflaştırma verimleri elde edilmiştir. Optimum koşullar 75°C sıcaklıkta, 1.5 saat süreyle ağırlıkça %0.6 EDTA ile çalışma koşulları olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yapılan 3 tekrarlı deneylerin sonuçları birbirleriyle uyumludur. EDTA ile saflaştırmada Cu giderimi her koşulda gerçekleştirilmiş olup Design Expert paket programında modellenememiştir. Fe, Al, ve Zn giderimleri modellenmiştir ve ilerleyen süreçte bu modellerden faydalanılarak daha iyi sonuçlar alabilmek için yeni yöntemler geliştirilebilir.

EDTA ile optimum koşullarda saflaştırılmış karbonatlama çamuru numunesi HAP üretimi için girdi olarak kullanılmıştır. Bu üretimde pH ve akış hızı kontrolsüz 12 adet deney ile pH ve akış hızı kontrollü 12 adet deney yapılarak çalışılmıştır. Deneylerde elde edilen ürünlerin karakterizasyonu ICP-OES, XRD ve FTIR analizleriyle yapılmıştır. HAP üretiminde en önemli kriterlerden biri Ca/P oranı olduğundan ICP-OES sonuçlarına göre bu orana en çok yaklaşan numunenin ilk deney setinde 2 numaralı numune olduğu tespit edilmiştir. FTIR analizi sonuçları da bu doğrultuda değerlendirilmiştir. XRD analiziyle bu numunenin ağırlıkça %83.2 Bruşit olduğu belirlenmiştir. Kalan CaCO_3 miktarı da ağırlıkça %16.8 olarak tespit edilmiştir. 80°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlerde sıcaklık kontrolü özellikle CaCO_3 'ün ayrışmasında ve senteze hazır hale gelmesinde önemli bir parametredir. Kalan CaCO_3 'ün %2'nin üzerinde çıkması sıcaklık kontrolünün iyi sağlanamadığının göstergesi olabilir. HAP sentezinin sağlanamaması ise düşük pH ile sentezin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

pH ve akış hızı kontrollü yapılan 12 sentezde de HAP ürünü elde edilmiştir. Bu deney setinde pH 10'un üzerine 1 M NaOH ilavesiyle çıkarılarak olgunlaşma süresi başlatılmıştır. Ürün dönüşümleri tüm numunelerde hedefle uyumludur. Yan ürün olarak Termonatrit oluşumunun ise pH kontrolü için ilave edilen NaOH kaynaklı olduğu

değerlendirilmiştir. Na giderimi için ürünlerin ultra saf su ile yıkanması konusunda bir optimizasyon çalışması yapılmalıdır.

Bu tez çalışmasında sentez koşullarının ekonomik olması hedeflendiği için karbonatlama çamuruna kalsinasyon yapılmamıştır. Karbonatlama çamuruna kalsinasyon ve ürüne yıkama optimizasyonu yapılarak ürün saflığında daha iyi sonuçlar alınabilir. Çalışma kapsamında ana hedef HAP sentezi olduğu için verim hesaplaması yapılmamıştır. Daha sonra verimle ilgili çalışmalar da yapılmalıdır.

HAP oldukça önemli bir biyomateryaldir. İlaç salım sistemlerinde, kanser tedavisinde, ortopedide, diş tedavilerinde implant olarak, doku mühendisliğinde kemik dolgusu olarak kullanılan bir nanomalzemedir. Biyotıp alanının yanı sıra gaz sensörlerinde, atık su arıtımında, gübre salım sistemlerinde de kullanımı mevcuttur. Özellikle son yıllarda bu konuyla ilgili araştırmalar devam etmektedir. Mükemmel biyouyumluluğu ve biyoaktifliği bu malzemenin biyotıp alanında kullanımının ana sebeplerindendir. Ancak biyotıp alanında kullanılan HAP oldukça saf bir malzeme olmalıdır. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında karbonatlama çamurundan sentezlenen HAP'ın biyotıp alanında değerlendirilemeyeceği ancak kontrollü gübre salımı amaçlı kullanımının söz konusu olabileceği değerlendirilmiştir. Daha yüksek saflıkta HAP üretimi için ürün saflaştırma çalışmaları gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Afshar P. , Honarvar M., Gharachorloo M. , Eshratabadi P. and Joseph B., 2014. Bleaching of vegetable oils using press mud obtained from sugar industry. *European Journal of Experimental Biology* , 4(1):677-684.
- Akkuş, M. S. ve Karabudak S. 2020. Biyoproses Çalışmalarında Deneysel Tasarım Yönteminin Uygulanması. *İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi*, 1(2), 188-197.
- Arslanoglu H., 2021. Production of low-cost adsorbent with small particle size from calcium carbonate rich residue carbonatation cake and their high performance phosphate adsorption applications. *Journal of materials research and technology*, 2021 ; 11 : 428 -447.
- Boutinguiza M., Pou J., Comesaña R., Lusquiños F., De Carlos A, León B., 2011. Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. *Mater. Sci. Eng. C* 32: 478–486.
- Corami A., Mignardi S., Ferrini V., 2006. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 164–170.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Atık Yönetimi Yönetmeliği.
- Debicki R., Wiater J. The Influence of Defecation Lime on Soil pH and Content of Available Nutrients. *Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences*.4, 20-236 , *Department of Agricultural Chemistry, University of Agriculture*, 15, 20-069.
- Drummond D.,1996. Method for Purification of Calcium Carbonate. PCT Patent.
- Gomes D.S., Santos A.M.C., Neves G.A., Menezes R.R. 2019. A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica*, 65(374) : 282-302.
- Güler O., Gür F., Özer A. and Tümen F., 2002. A study on the removal heavy metals by carbonatation cake discarded in sugar industry. *International Sugar Journal*.
- Güngör F.E. ve Karasu B. 2020. Biyo-seramik bileşimine silisyum katkısının osteokondüktif ve osteoindüktif özelliklere etkisi. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 7(2): 724-742.

Hasret, E., 2010. Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi.

Hudson A. Batistaa , Francisco N. Silvaa , Hugo M. Lisboa , Ana Cristina F.M. Costaa., 2020. Modeling and optimization of combustion synthesis for hydroxyapatite production. *Ceramics International* , 46, 11638-11646.

isosugar.org (Erişim tarihi 07.07.2021).

Kavas M.F., Leblebici M.J., 2004. Kalite ve İşletme Kontrol Laboratuvarları El Kitabı.

Kavitha M., Ramanathan S., 2013. Box-Behnken Experimental Design for the process optimization of Strontium substituted Hydroxyapatite synthesis. *International Journal of Science and Engineering Applications* ,Special Issue .

Kehoe S. and Stokes J., 2010. Box-Behnken Design of Experiments Investigation of Hydroxyapatite Synthesis for Orthopedic Applications. *ASM International*, 20:306–316.

Kirboga S., Öner M., Dogan Ö., 2016. Box-Behnken experimental design for the production of precipitated calcium carbonate. *Pure Appl. Chem*, 88(10-11): 961–968.

Koç, B. ve Kaymak-Ertekin, F. 2009. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda*, 35, 63 – 70.

Magdy Y.H., Daifullah A.A.M., 1998. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations., *Waste Management* ,18 (1998) 219±226.

MASHARIPOVA SHOIRA, 2006. Application of defecation lime from sugar industry in Uzbekistan. Master of Science Thesis.

MEB Kimya Teknolojisi.2011. Kompleksleşme Titrasyonları.

Minh D.P., Rio S., Sharrock P., Sebei H., Lyczko N., Tran N.D., Raii M., Nzihou A., 2014. Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Materials Science*, 49(12): 4261-4269.

Minh D.P., Tran N. D., Nzihou A., Sharrock P., 2018. One-step synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and orthophosphoric acid under moderate conditions. *American Chemical Society*, 52 (4): 1439-1447.

- Núñez D., Elgueta E., Varaprasad K., Oyarzún P., 2018. Hydroxyapatite nanocrystals synthesized from calcium rich bio-wastes. *Materials Letters*, 230: 64-68.
- Ozawa M., Suzuki S., 2004. Microstructural development of natural hydroxyapatite originated from fish-bone waste through heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (5);1315–1317.
- Özyazıcı G. , Özdemir O. , Özer S., Kalcıoğlu Z., 2014. Kireçleme Materyali Olarak Kullanılan Şeker Sanayi Atığı Şlamin Çay Bitkisinin Verim, Kalite ve Toprak Özelliklerine Etkisi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi* , 1: 43-54.
- Poel P., Schiweck H., Schwartz T.1998. *Sugar Technology Beet and Cane Sugar Manufacture*, Berlin.
- Rivera E.M., Araiza M., Brostow W., Castano V.M., Diaz-Estrada J.R., Hernandez R., Rodriguez J.R. 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. *Materials Letters*, 41:128–134.
- Shindu C. Thomas, Tushar Madaan, Sushama Talegaonkar, Zeenat Iqbal.2018. Box-Behnken Design of Experiment Assisted Development and Optimization of Bendamustine HCl loaded Hydroxyapatite Nanoparticle. *Current Drug Delivery*, 15, 1230-1244.
- Singh A., 2012. Hydroxyapatite, a biomaterial: Its chemical synthesis, characterization and study of biocompatibility prepared from shell of garden snail, *Helix aspersa*. *Bulletin of Materials Science*, 35:1031-1038.
- Sunil B., Jagannatham M., 2016. Producing hydroxyapatite from fish bones by heat treatment. *Materials Letters*, 185(2016) 411-414.
- Tarım Gündem Dergisi 2017,Haziran.
- Taşgetiren S., Gökçe B., 2009. Kalite için deney tasarımı. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* 6(1), 71-83.

EK 1 Karbonatlama Çamurunda Kalsiyum Karbonat Miktarının Belirlenmesi

Organik Madde ve Silis Miktarı:

Paçal numuneden 5 g numune analitik terazide tartılmıştır ve az miktarda saf su eklenmiştir. Üzeri saat camı ile kapatılarak 50 ml konsantre Hidroklorik asit (HCl) bir pipet yardımıyla yavaş yavaş ilave edilmiştir. Birkaç damla konsantre nitrik asit (HNO₃) konulmuştur. Önce su banyosunda sonra kum banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılıp 110-120 °C sıcaklıkta 15 dakika kadar bekletilmiştir. Kalıntı 50 ml saf su ve 0.5-1 ml kadar derişik HCl ilavesi ile çözölüp kaynama sıcaklığına getirilmiştir ve 1 dk kadar kaynatılmıştır. 105 °C de kurutulmuş ve tartılmış bir mavi bant filtre kağıdından süzülmüştür. Kağıt ve içindekiler kaynar saf su ile klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkanmış, 105°C de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Desikatörde soğutulup tartılarak %miktar hesaplanmıştır. Bu miktar numunenin HCl de toplam çözünmeyen madde miktarıdır (Silis+Organik Madde). İşlem paralel çalışılmıştır (Kavas vd. 2004)

Filtre kağıdı daraları (g) ; $M_{FK1}=0.725$ $M_{FK2}=0.747$
Sabit tartımlar (g) ; $M_{ST1}=1.113$ $M_{ST2}=1.149$

$$M_{ST} - M_{FK} = M_{\text{Silis+Organik madde}}$$

$$1.113 - 0.725 = 0.388$$

$$1.149 - 0.747 = 0.402$$

$$\% \text{Silis} + \text{Organik madde} = \frac{M_{\text{Silis+Organik madde}}}{M_{\text{Numune}}} * 100$$

$$\% \text{Silis} + \text{Organik madde} = \frac{0.388}{5} * 100 = \%7,76$$

$$\% \text{Silis} + \text{Organik madde} = \frac{0.402}{5} * 100 = \%8,04$$

Filtre kağıdı, ağırlığı belli bir kroze alınıarak 800°C’da yakılır, desikatörde soğutulur ve tartılır, % miktarı hesaplanır. Bulunan değer %SiO₂ miktarıdır. Organik madde %’si toplam çözünmeyen madde (silis+organik madde) %’sinden silis yüzdesi çıkarılarak

bulunur. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir, 20°C 'a soğutulurarak 250ml'ye tamamlanır. Bu ana çözelti diğer analizler için kullanılır.

Krozelerin darası(g) : $M_{K1}=40.874$ $M_{K2}=32.398$ g
Tartımlar(g) : $M_{T1}=41.043$ $M_{T2}=32.570$ g

$$M_T - M_K = M_{\text{Silis}}$$

$$41.043 - 40.874 = 0.169 \text{ g}$$

$$32.570 - 32.398 = 0.172 \text{ g}$$

$$\% \text{Silis} = \frac{M_{\text{Silis}}}{M_{\text{Numune}}} * 100$$

$$\% \text{Silis} = \frac{0,169}{5} * 100 = \%3.38$$

$$\% \text{Silis} = \frac{0,172}{5} * 100 = \%3.44$$

$$\% \text{Organik Madde} = \% \text{Silis} + \text{Organik madde} - \% \text{Silis}$$

$$\% \text{Organik Madde} = 7.76 - 3.38 = 4.38 \quad \% \text{Organik Madde} = 8.04 - 3.44 = 4.60$$

Kızdırma Kaybı:

Kuvars krozeye 0.5-1 g kadar numune tartılır. Kül fırınına fırın soğuk iken konulur ve sıcaklık kademeli olarak 900-950°C'a yükseltilir. Sabit tartıma kadar (~4-6 saat) kızdırılır. Desikatörde soğutulur ve ağız kapalı olarak tartılır. Ağırlık azalmasından % Kızdırma Kaybı hesaplanır (Kavas vd. 2004).

$\% \text{Kızdırma Kaybı} = \%47.82$ olarak hesaplanmıştır.

Demir ve Alüminyum Oksitleri:

Ana süzüntüden 2 g kireçtaşına eşdeğer 50 ml numune duyarlılıkla 250 ml'lik bir behere alınır. 10 ml konsantre HCl ilave edilir, birkaç dakika kaynatılır. Ateşten alınır, az bir çökelek görülünceye kadar konsantre amonyak ilave edilir. Turnusol kağıdında hafif mavi renk görülünceye kadar konsantre amonyak damla damla ve karıştırılarak ilave edilir. Ortamda amonyağın çok az fazlası olmalıdır. Kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta 5-10 dk bekletilir. Çökelti çabuk süzen (siyah bant) külsüz süzgeç kağıdından bekletilmeden süzülür. Çökelti kaynar saf su ile klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları birleştirilir ve 20°C'da 1 L 'ye tamamlanır. Bu çözelti daha sonraki analizlerde kullanılır.

Filtre kağıdı ve içindeki çökelti tartımı belli bir kroze konur. Önce kurutulur ve sonra yaklaşık 500°C’da sabit tartıma kadar kızdırılır, soğutulur, tartılır. % miktarı hesaplanır. Sonuç, %(Al₂O₃+Fe₂O₃) olarak verilir (Kavas vd. 2004).

Krozelerin darası(g) : M_{K1}=32.404 M_{K2}=33,793 g
Tartımlar(g) : M_{T1}=32.08 . M_{T2}=33.846.

$$M_T - M_K = M_{Al_2O_3+Fe_2O_3}$$

$$32.508 - 32.404 = 0.104 \text{ g}$$

$$33,846 - 33,793 = 0.053 \text{ g}$$

$$\%Al_2O_3 = \frac{M_{Al_2O_3+Fe_2O_3}}{M_{Numune}} * 100$$

$$\%Al_2O_3 + Fe_2O_3 = \frac{0,104}{2} * 100 = \%5.2 \quad \%Al_2O_3 + Fe_2O_3 = \frac{0,053}{1} * 100 = \%5.3$$

Kalsiyum ve Magnezyum (Ca+ Mg Tayini):

Bir önceki çalışmada hazırlanan ve litreye tamamlanan süzüntüden bir pipet yardımı ile 20 ml (~40 mg kireçtaşı: m) alınır, 300ml’lik bir erlene konur. 30 ml saf su, 5 ml (Ca+Mg) tamponu ve 30 mg (bir spatül ucu) hidroksilamin hidroklorür ilave edilir. Hidroksilamin hidroklorür çözününceye kadar çalkalanır. 2 ml (Ca+Mg) indikatörü konur. Renk şarap kırmızısından tam maviye dönünceye kadar kompleksonla titre edilir. Harcanan komplekson çözeltisinin miktarı (V_{K1}) kaydedilir.

Renk için bir şahit deney yapılır, 50 ml saf su alınır, 5 ml tampon, 30 mg hidroksilamin hidroklorür ve 2 ml indikatör çözeltisi konur, oluşan mavi renk asıl titrasyonun dönüm noktasının tespitinde kıyaslama yapmak için kullanılır.

(Ca Tayini):

Ca+ Mg Tayini için kullanılan süzüntüden ikinci 20 ml numune (~40 mg kireçtaşı : m) bir pipet yardımı ile 300 ml’lik erlene alınır. 30 ml’lik saf su, 4ml’lik Ca tamponu konur. Ara sıra çalkalanarak 3-5 dk bekletilir. 30 mg hidroksilamin hidroklorür konur ve çözününceye kadar çalkalanır. 2 ml Ca indikatörü katılır. Renk şarap kırmızısından tam maviye dönünceye kadar kompleksonla titre edilir.

Harcanan komplekson çözeltisi (V_{K2}) miktarı kaydedilir, rengin dönüm noktasını saptamak için saf su ile hazırlanan şahit numune komplekson çözeltisi ile titre edilir.

Titrasyon işlemlerinde harcanan komplekson çözeltisi miktarları, aşağıdaki formüllerde kullanılarak kireçtaşındaki Ca+Mg ve Mg yüzdeleri hesaplanır (Kavas vd. 2004).

$$(Ca + Mg), \%CaO \text{ olarak} = \frac{V_{K1,ml} \cdot 0.5}{m,mg} * 100 \text{ ve} \quad CaO, \% = \frac{V_{K2,ml} \cdot 0.5}{m,mg} * 100$$

$$MgO, \% = [(Ca + Mg), \%CaO \text{ olarak} - \%CaO] * 0.719$$

$$(Ca + Mg), \%CaO \text{ olarak} = \frac{35.8 * 0.5}{40} * 100 = 44.75$$

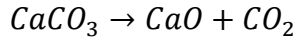
$$(Ca + Mg), \%CaO \text{ olarak} = \frac{36,2 * 0.5}{40} * 100 = 45.25$$

$$CaO, \% = \frac{34 * 0.5}{40} * 100 = 42.5$$

$$CaO, \% = \frac{34.2 * 0.5}{40} * 100 = 42.75$$

$$MgO, \% = (44.75 - 42.5) * 0.719 = 1.62 \quad MgO, \% = (45.25 - 42,75) * 0.719 = 1.80$$

CaO miktarından $CaCO_3$ miktarı denkleme göre hesaplanır.



100	56
-----	----

% $CaCO_3$ miktarı;

$$\frac{42.5}{56} * 100 = 75.89 \quad \frac{42.75}{56} * 100 = 76.33$$

Ortalaması alınırsa;

$$\frac{75.89+76.33}{2} = \% 76.11$$

EK 2 Karbonatlı Çamurundan Ph ve Akış Hızı Kontrollü Sentezlenen Hap'ın Analiz Sonuçları

Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ
1-2

Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deney Metodu Analysis Method
-Ca	37.01	%	TS EN 15309
-Al	0.22	%	TS EN 15309
Mn	0.015	%	TS EN 15309
Fe	0.19	%	TS EN 15309
Ti	<0.010	%	TS EN 15309
Mg	1.10	%	TS EN 15309
-Na	1.07	%	TS EN 15309
P	14.35	%	TS EN 15309
-K	0.047	%	TS EN 15309
Ba	<0.010	%	TS EN 15309
F	<0.010	%	TS EN 15309
-Si	0.49	%	TS EN 15309
Sc	<0.010	%	TS EN 15309
V	<0.010	%	TS EN 15309
Co	<0.010	%	TS EN 15309
Ni	<0.010	%	TS EN 15309
Cu	<0.010	%	TS EN 15309
Zn	<0.010	%	TS EN 15309
As	<0.010	%	TS EN 15309
Se	<0.010	%	TS EN 15309
Rb	<0.010	%	TS EN 15309
Cd	<0.010	%	TS EN 15309
Hg	<0.010	%	TS EN 15309
Mo	<0.010	%	TS EN 15309
Pb	<0.010	%	TS EN 15309
Sr	0.029	%	TS EN 15309
Tl	<0.010	%	TS EN 15309
W	<0.010	%	TS EN 15309
Zr	<0.010	%	TS EN 15309
U	<0.010	%	TS EN 15309
Bi	<0.010	%	TS EN 15309
Ga	<0.010	%	TS EN 15309
Ge	<0.010	%	TS EN 15309
In	<0.010	%	TS EN 15309
Sb	<0.010	%	TS EN 15309

Paket Adı	Package Code	Açıklamalar	Remark
-----------	--------------	-------------	--------

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ

1.2

[illegible]

Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ
1-2

XRD Analiz Sonucu / XRD Analysis Result

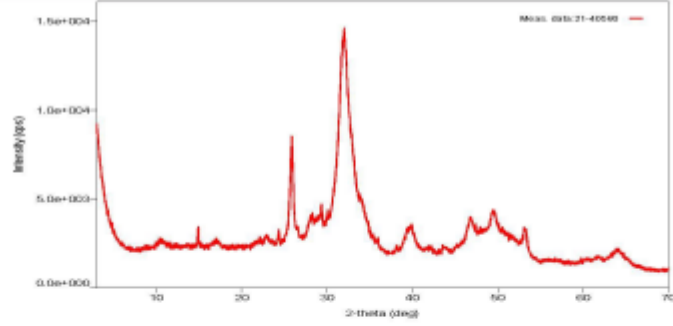
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase ref. detail	DB card number
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_9\text{F}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_{12}$	0.838	ICDD (PDF2.DAT)	00-086-1189
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.408	ICDD (PDF2.DAT)	00-072-0578

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Hydroxylapatite	97.2
Thermonatrite	3.8

Measurement profile



Rietveld analizinde düşük intensity'li ışına yopan minerallerde %2 (w) 'nın altındaki değerleri değekte edilemeyebilir./In Rietveld analysis, it may not be detected 2%(w) which have low intensity content.

Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ

3-4

Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deney Metodu Analysis Method
-Ca	40.27	%	TS EN 15309
-Al	<0.010	%	TS EN 15309
Mn	<0.010	%	TS EN 15309
Fe	<0.010	%	TS EN 15309
Ti	<0.010	%	TS EN 15309
Mg	0.031	%	TS EN 15309
-Na	1.05	%	TS EN 15309
P	16.08	%	TS EN 15309
-K	<0.010	%	TS EN 15309
Ba	<0.010	%	TS EN 15309
F	<0.010	%	TS EN 15309
-Si	0.012	%	TS EN 15309
Sc	<0.010	%	TS EN 15309
V	<0.010	%	TS EN 15309
Co	<0.010	%	TS EN 15309
Ni	<0.010	%	TS EN 15309
Cu	<0.010	%	TS EN 15309
Zn	<0.010	%	TS EN 15309
As	<0.010	%	TS EN 15309
Se	<0.010	%	TS EN 15309
Rb	<0.010	%	TS EN 15309
Cd	<0.010	%	TS EN 15309
Hg	<0.010	%	TS EN 15309
Mo	<0.010	%	TS EN 15309
Pb	<0.010	%	TS EN 15309
Sr	0.020	%	TS EN 15309
Tl	<0.010	%	TS EN 15309
W	<0.010	%	TS EN 15309
Zr	<0.010	%	TS EN 15309
U	<0.010	%	TS EN 15309
Bi	<0.010	%	TS EN 15309
Ga	<0.010	%	TS EN 15309
Ge	<0.010	%	TS EN 15309
In	<0.010	%	TS EN 15309
Sb	<0.010	%	TS EN 15309

Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ

34

[illegible]

XRD Analiz Sonucu / XRD Analysis Result

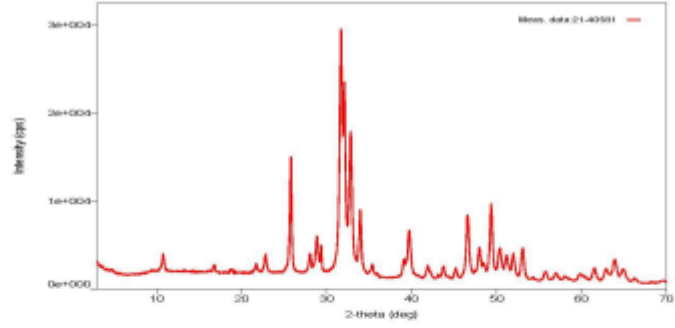
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_9\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{28}$	0.351	ICDD (PDF2 DAT)	00-089-6438
Thermonatrite	Na_2CO_3	3.398	ICDD (PDF2 DAT)	00-076-0910

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Hydroxylapatite	97.8
Thermonatrite	2.2

Measurement profile



Rietveld analizinde düşük intensity'lı ısıma yayan minerallerde %2 (w) 'nin altındaki değerleri deşekte edilemeyebilir./In Rietveld analysis, it may not be detected 2%(w) which have low intensity content.

Paket Adı
Package Code
Ağırlıklar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF 90

5-6

Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deneteyim Metodu Analysis Method
-Ca	36.45	%	TS EN 15309
-Al	0.20	%	TS EN 15309
Mn	<0.010	%	TS EN 15309
Fe	0.34	%	TS EN 15309
Ti	<0.010	%	TS EN 15309
Mg	0.61	%	TS EN 15309
-Na	2.22	%	TS EN 15309
P	34.61	%	TS EN 15309
-K	0.005	%	TS EN 15309
Ba	<0.010	%	TS EN 15309
F	<0.010	%	TS EN 15309
-Si	0.41	%	TS EN 15309
Sc	<0.010	%	TS EN 15309
V	<0.010	%	TS EN 15309
Co	<0.010	%	TS EN 15309
Ni	<0.010	%	TS EN 15309
Cu	<0.010	%	TS EN 15309
Zn	<0.010	%	TS EN 15309
As	<0.010	%	TS EN 15309
Se	<0.010	%	TS EN 15309
Rb	<0.010	%	TS EN 15309
Cd	<0.010	%	TS EN 15309
Hg	<0.010	%	TS EN 15309
Mo	<0.010	%	TS EN 15309
Pb	<0.010	%	TS EN 15309
Sr	0.000	%	TS EN 15309
Th	<0.010	%	TS EN 15309
W	<0.010	%	TS EN 15309
Zr	<0.010	%	TS EN 15309
U	<0.010	%	TS EN 15309
Bi	<0.010	%	TS EN 15309
Ga	<0.010	%	TS EN 15309
Ge	<0.010	%	TS EN 15309
In	<0.010	%	TS EN 15309
Sb	<0.010	%	TS EN 15309

Paket Adı	Package Code	Açıklamalar	Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ

5-6

[illegible]

XRD Analiz Sonucu / XRD Analysis Result

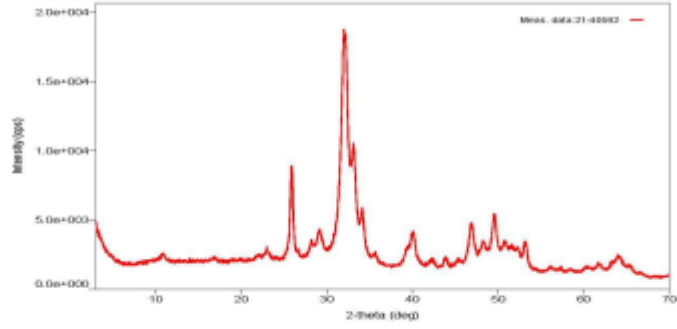
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_9\text{O}_4 (\text{P O}_4)_6 (\text{O H})_1$	0.651	ICDD (PDF2.DAT)	00-086-1203
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{C O}_3 \text{H}_2\text{O}$	3.398	ICDD (PDF2.DAT)	00-076-0910

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Hydroxylapatite	98.3
Thermonatrite	3.7

Measurement profile



Rietveld analizinde düşük intensity'ye uyuma yapan minerallerde %2 (w) 'nin altındaki değerleri dışarıda söylemeyebilir./In Rietveld analysis, it may not be detected 2%(w) which have low intensity content.

Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ
7-8

Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deney Metodu Analysis Method
-Ca	36.91	%	TS EN 15309
-Al	0.20	%	TS EN 15309
Mn	0.017	%	TS EN 15309
Fe	0.17	%	TS EN 15309
Ti	0.016	%	TS EN 15309
Mg	1.05	%	TS EN 15309
-Na	1.86	%	TS EN 15309
P	14.06	%	TS EN 15309
-K	0.058	%	TS EN 15309
Ba	<0.010	%	TS EN 15309
F	<0.010	%	TS EN 15309
-Si	0.43	%	TS EN 15309
Sc	<0.010	%	TS EN 15309
V	<0.010	%	TS EN 15309
Co	<0.010	%	TS EN 15309
Ni	<0.010	%	TS EN 15309
Cu	<0.010	%	TS EN 15309
Zn	<0.010	%	TS EN 15309
As	<0.010	%	TS EN 15309
Se	<0.010	%	TS EN 15309
Rb	<0.010	%	TS EN 15309
Cd	<0.010	%	TS EN 15309
Hg	<0.010	%	TS EN 15309
Mo	<0.010	%	TS EN 15309
Pb	<0.010	%	TS EN 15309
Sr	0.030	%	TS EN 15309
Tl	<0.010	%	TS EN 15309
W	<0.010	%	TS EN 15309
Zr	<0.010	%	TS EN 15309
U	<0.010	%	TS EN 15309
Bi	<0.010	%	TS EN 15309
Ga	<0.010	%	TS EN 15309
Ge	<0.010	%	TS EN 15309
In	<0.010	%	TS EN 15309
Sb	<0.010	%	TS EN 15309

Paket Adı	Package Code	Açıklamalar	Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ

7-8

[illegible]

XRD Analiz Sonucu / XRD Analysis Result

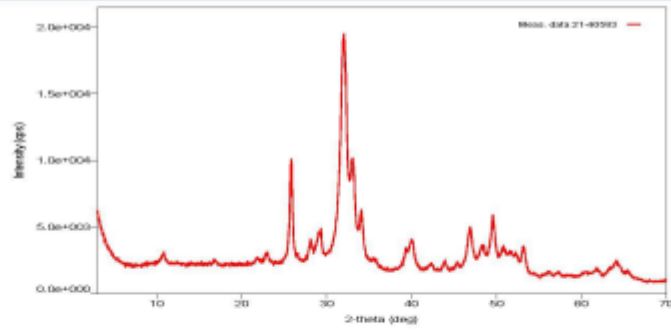
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase ref. detail	DB card number
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{OH})$	0.744	ICDD (PDF2 DAT)	00-065-0740
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.386	ICDD (PDF2 DAT)	00-075-0810

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Hydroxylapatite	96.5
Thermonatrite	3.5

Measurement profile



Rietveld analizinde düşük intensity'li ışına yayan minerallerde %2 (w) 'nin altındaki değerleri dedektte edilemeyebilir./In Rietveld analysis, it may not be detected 2%(w) which have low intensity content.

Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ
9-10

Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deney Metodu Analysis Method
-Ca	40.92	%	TS EN 15309
-Al	<0.010	%	TS EN 15309
Mn	<0.010	%	TS EN 15309
Fe	<0.010	%	TS EN 15309
Ti	<0.010	%	TS EN 15309
Mg	0.026	%	TS EN 15309
-Na	1.90	%	TS EN 15309
P	14.14	%	TS EN 15309
-K	<0.010	%	TS EN 15309
Ba	<0.010	%	TS EN 15309
F	<0.010	%	TS EN 15309
-Si	<0.010	%	TS EN 15309
Sc	<0.010	%	TS EN 15309
V	<0.010	%	TS EN 15309
Co	<0.010	%	TS EN 15309
Ni	<0.010	%	TS EN 15309
Cu	<0.010	%	TS EN 15309
Zn	<0.010	%	TS EN 15309
As	<0.010	%	TS EN 15309
Se	<0.010	%	TS EN 15309
Rb	<0.010	%	TS EN 15309
Cd	<0.010	%	TS EN 15309
Hg	<0.010	%	TS EN 15309
Mo	<0.010	%	TS EN 15309
Pb	<0.010	%	TS EN 15309
Sr	0.021	%	TS EN 15309
Tl	<0.010	%	TS EN 15309
W	<0.010	%	TS EN 15309
Zr	<0.010	%	TS EN 15309
U	<0.010	%	TS EN 15309
Bi	<0.010	%	TS EN 15309
Ga	<0.010	%	TS EN 15309
Ge	<0.010	%	TS EN 15309
In	<0.010	%	TS EN 15309
Sb	<0.010	%	TS EN 15309

Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ

9-10

[illegible]

XRD Analiz Sonucu / XRD Analysis Result

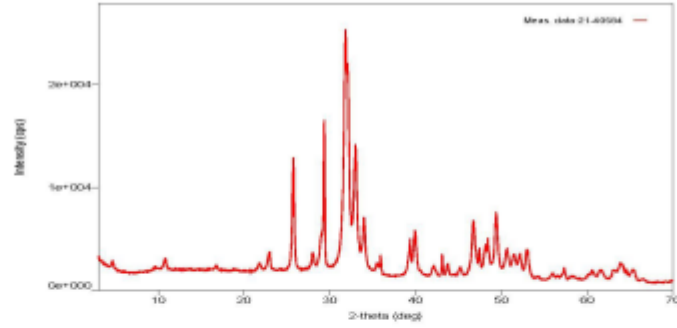
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase ref. detail	DB card number
Hydroxylapatite	Ca ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆	0.639	ICDD (PDF2.DAT)	00-089-6437
Calcite	CaCO ₃	0.499	ICDD (PDF2.DAT)	00-072-1937
Thermonatrite	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	3.398	ICDD (PDF2.DAT)	00-078-0910

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Hydroxylapatite	88.8
Calcite	8.3
Thermonatrite	3.9

Measurement profile



Rietveld analizinde düşük intensity'li ısıma yapan minerallerde %2 (w) 'nin altındaki değerleri dedekt edilemeyebilir./In Rietveld analysis, it may not be detected 2%(w) which have low intensity content.

Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deney Metodu Analysis Method
-Ca	36.82	%	TS EN 15309
-Al	0.16	%	TS EN 15309
Mn	<0.010	%	TS EN 15309
Fe	0.15	%	TS EN 15309
Ti	0.020	%	TS EN 15309
Mg	0.71	%	TS EN 15309
-Na	2.31	%	TS EN 15309
P	14.79	%	TS EN 15309
-K	0.037	%	TS EN 15309
Ba	<0.010	%	TS EN 15309
F	<0.010	%	TS EN 15309
-Si	0.39	%	TS EN 15309
Sc	<0.010	%	TS EN 15309
V	<0.010	%	TS EN 15309
Co	<0.010	%	TS EN 15309
Ni	<0.010	%	TS EN 15309
Cu	<0.010	%	TS EN 15309
Zn	<0.010	%	TS EN 15309
As	<0.010	%	TS EN 15309
Se	<0.010	%	TS EN 15309
Rb	<0.010	%	TS EN 15309
Cd	<0.010	%	TS EN 15309
Hg	<0.010	%	TS EN 15309
Mo	<0.010	%	TS EN 15309
Pb	<0.010	%	TS EN 15309
Sr	0.028	%	TS EN 15309
Tl	<0.010	%	TS EN 15309
W	<0.010	%	TS EN 15309
Zr	<0.010	%	TS EN 15309
U	<0.010	%	TS EN 15309
Bi	<0.010	%	TS EN 15309
Ga	<0.010	%	TS EN 15309
Ge	<0.010	%	TS EN 15309
In	<0.010	%	TS EN 15309
Sb	<0.010	%	TS EN 15309

Paket Adı	Package Code	Açıklamalar	Remark

XRD-QUANTITATIVE / XRF SQ

11-12

[illegible]

XRD Analiz Sonucu / XRD Analysis Result

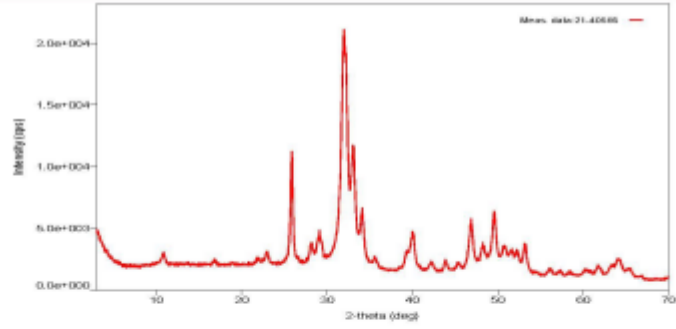
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Hydroxylapatite	Ca10.042 (P O4)5.952 (O H)2.282	0.354	ICDD (PDF2.DAT)	00-059-6437
Thermonatrite	Na2 C O3 H2 O	3.398	ICDD (PDF2.DAT)	00-076-0910

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Hydroxylapatite	93.5
Thermonatrite	6.5

Measurement profile



Rietveld analizinde düşük intensity'lı ışıma yayan minerallerde %2 (w) 'nin altındaki değerleri dedekte edilemeyebilir./In Rietveld analysis, it may not be deducted 2%(w) which have low intensity content.