

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

**KALSİYUM KARBONAT (CaCO_3) ÜRETİMİNDE REAKSİYON
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ VE MORFOLOJİNİN KONTROLÜ**

SEMRA KIRBOĞA OKUMUŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSİYUM KARBONAT (CaCO₃) ÜRETİMİNDE REAKSİYON
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ VE MORFOLOJİNİN KONTROLÜ**

Semra KIRBOĞA OKUMUŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 24/09/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kutlu ÜLGEN
Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-07-01-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca kıymetli fikir ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve her zaman yardımlarıyla beni destekleyen çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez denetleme jürimde bulunan hocalarım Sayın Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK ve Sayın Prof. Dr. Kutlu ÜLGİN'e ve Lisans ve Lisansüstü eğitimimi yaptığım Kimya Mühendisliği Bölümünün tüm saygıdeğer Öğretim Üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

XRD analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme UYG-AR Merkezi yöneticisi Sayın Prof. Dr. Onuralp Yücel'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim sırasında beni maddi açıdan destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Her zaman ve her konuda destek aldığım, benden yardımlarını esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN, Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL'a, çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. M. Bora Akın ve Dr. Umut UYSAL'a teşekkürlerimi sunarım. Yaptıkları analizlerle çalışmama katkıda bulunan, Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Kimya Teknisyeni Gülhan SAĞLAM, Arş. Gör. Murat TOPUZOĞULLARI, Murat ALKAN, Cem BERK, Işık YAVUZ'a ve burada isimlerini tek tek yazamadığım ama dostluklarını ve yardımlarını her zaman hatırlayacağım tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında bana göstermiş oldukları sonsuz sevgi, destek ve sabır için sevgili biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmama verdikleri desteklerden dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

Ağustos, 2012

Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Bulgular.....	3
BÖLÜM 2	4
LİTERATÜR.....	4
2.1 Kristalizasyon	4
2.1.1 Çekirdeklenme	7
2.1.2 Kristal büyüme	8
2.2 Kalsiyum Karbonat ve Özellikleri.....	10
2.2.1 Kalsiyum karbonat polimorfları.....	12
2.2.2 Kalsiyum karbonatın kullanım alanları	15
2.3 Kalsiyum Karbonat Kristalizasyonu	18
2.3.1 Kalsiyum karbonat oluşumunun engellenmesi.....	19
2.3.1.1 Kendiliğinden (Spontane) kristalizasyon	20
2.3.1.2 Sabit kompozisyon metodu.....	21
2.3.2 Kalsiyum karbonat üretimi.....	24
2.3.2.1 Karbonatlaştırma metodu	25
2.3.2.2 Çöktürme metodu.....	26

2.3.2.3	Diğer üretim yöntemleri.....	30
2.3.2.4	Ultrasonik ses dalgalarının kalsiyum karbonat üretimindeki uygulamaları	31
2.4	Kalsiyum Karbonatın Adsorban Olarak Ağır Metal Giderimindeki Uygulamaları.....	34
2.4.1	Adsorpsiyon kinetikleri	37
2.5	Deneysel Tasarım	39
2.5.1	Cevap yüzeyi analizi.....	43
2.5.2	Regresyon analizi.....	43
2.5.3	Model denklemin kontrolü	43
BÖLÜM 3		46
DENEYSEL		46
3.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar.....	46
3.2	Deneylerde Kullanılan Cihazlar	48
3.3	Deneylerin Yapılışı	49
3.3.1	CaCO ₃ aşırı kristallerinin elde edilmesi	49
3.3.2	Sabit kompozisyon deneyleri	49
3.3.3	Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri	51
3.3.3.1	Ultrasonik ses (US) dalgasının etkisinin incelendiği deneyler	52
3.3.4	Sulu çözeltiden Cu ⁺² giderimi için adsorpsiyon deneyleri	53
3.4	Elde Edilen Kristallerinin Karakterizasyonu	53
3.4.1	Kalitatif faz (minerolojik) analizi (XRD)	53
3.4.2	Elektron tarama mikroskopu (SEM)	54
3.4.3	FT-IR spektrumları	54
3.4.4	Spesifik yüzey alanı ölçümü (SSA)	54
3.4.5	Termogravimetrik analiz (TG-DTA).....	54
BÖLÜM 4		55
SONUÇLAR		55
4.1	Sabit Kompozisyon Deneyleri	55
4.1.1	Elde edilen CaCO ₃ aşırı kristallerinin karakterizasyonu	55
4.1.2	Sabit kompozisyon deneyleri	57
4.1.2.1	Katkı maddesinin kalsiyum karbonat kristal büyümesine etkisi ..	62
4.1.2.2	Sabit kompozisyon deneyleri için adsorpsiyon mekanizması	64
4.1.2.3	Kalsiyum karbonat kristal morfolojisine biyopolimerlerin etkisi..	68
4.2	Kesikli Kristalizatör ile Gerçekleştirilen Kalsiyum Karbonat Kristalizasyon Deneyleri	71
4.2.1	XRD analiz sonuçları	73
4.2.2	FT-IR analiz sonuçları	79
4.2.3	BET analiz sonuçları	82
4.2.4	SEM analiz sonuçları	88
4.2.5	Termal analiz sonuçları	98
4.2.6	Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen CaCO ₃ deneylerinin sonucu ..	101

4.2.7 Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmaları için deneysel tasarım.....	104
4.2.7.1 Model Denklemlerin geliştirilmesi ve uygunluğunun kontrol edilmesi	107
4.2.7.2 Vaterit yüzdesi ile ilgili tasarım için model denklemleri	109
4.2.7.3 SSA değeri ile ilgili tasarım için model denklemleri	111
4.2.7.4 Elde edilen modellerin karşılaştırılması	113
4.3 Ultrasonik Ses Dalgaları Varlığında Kalsiyum Karbonat Üretimi.....	117
4.3.1 FTIR analiz sonuçları	118
4.3.2 XRD analiz sonuçları	120
4.3.3 BET analiz sonuçları	124
4.3.4 SEM analiz sonuçları	125
4.4 CaCO ₃ Kristallerinin Adsorban Olarak Cu ⁺² Gideriminde Kullanımı	133
4.4.1 Farklı adsorbanların Cu ⁺² adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi ve kinetik sabitlerinin hesaplanması	134
4.4.1.1 Biyopolimer yokluğunda elde edilen CaCO ₃ kristallerinin kullanıldığı deneyler	134
4.4.1.2 Biyopolimer varlığında elde edilen CaCO ₃ kristallerinin kullanıldığı deneyler	143
4.4.1.3 Adsorban miktarının Cu ⁺² giderimindeki etkisi.....	153
4.4.1.4 Kinetik model denkliklerinin karşılaştırılması.....	158
BÖLÜM 5	161
SONUÇ VE ÖNERİLER	161
KAYNAKLAR	164
EK-A	176
CaCO ₃ XRD ANALİZ REFERANS KARTI	176
EK-B	179
SPESİFİK YÜZEY ALANI (BET) ANALİZ SONUÇLARI	179
Sabit kompozisyon deneylerinde kullanılan aşırı kristalin Spesifik Yüzey Alanı (BET) yüzey alanı raporu	179
ÖZGEÇMİŞ.....	184

SİMGE LİSTESİ

I	İyonik güç
S	Aşırı doygunluk
M_n	Sayı ortalama molekül ağırlığı
M_w	Ağırlık ortalama molekül ağırlığı
T	Sıcaklık
d_{BET}	İlk parçacık boyutu
σ	Relatif aşırı doygunluk
t	Zaman
$\Delta\mu$	Kimyasal potansiyeldeki değişim
φ	Reaksiyon benzerliği
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
α	Aktivite
γ	Aktivite katsayısı
ν	Moleküler birimdeki iyon sayısı
B^0	Çekirdeklenme hızı
W	Karışma hızı
M_T	Süspansiyon yoğunluğu
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı
q	Herhangi bir t zamanında adsorplanan ağır metal miktarı
q_e	Denge halinde adsorbe edilen ağır metal miktarı
M	Adsorban miktarı
m	Kuo- Lotse sabiti
k_1	Adsorpsiyon için birinci derece hız sabiti
k_2	Adsorpsiyon için ikinci derece hız sabiti
ν_0	Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti
$\hat{y}_i$	Model denklikten elde edilen değer
y_i	Deneysel değer
SS	Toplam karelerin toplamı
MS	Ortalama kare
df	Serbestlik derecesi
R_{CaCO_3}	$CaCO_3$ kristalizasyon hızı
C_{Eff}	Efektif titrant konsantrasyonu
$m_{asi\ kristal}$	Çözeltiye katılan aşı kristalinin miktarı
$SSA_{asi\ kristal, t}$	t anında aşı kristalin spesifik yüzey alanı
K_{aff}	Afinite katsayısı

k_{ads}	Adsorpsiyon hızı
k_{des}	Desorpsiyon hızı
b	Adsorbat için limit faktör
n	Kristal büyüme derecesi
I_c	Kalsit şiddeti
I_v	Vaterit şiddeti
f_v	Vaterit oranı

KISALTMA LİSTESİ

SSA	Spesifik yüzey alanı
BET	Brunauer-Emmett-Teller
FT-IR	Fourier transform infrared
SEM	Elektron tarama mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	X-Işını kırınımı (X-Ray Diffraction)
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi
KMİ	Karboksimetil inülin
PEO	Poli(etilen oksit)
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PEO-b-PMAA	Poli(etilen oksit)-blok-poli(metakrilik asit)
TENTMP	Trietilendiamintetrametilen fosfonik asit
ENTMP	Etilendiamintetrametilen fosfonik asit
HEDP	Hidroksietiliiden 1,1-difosfonik asit
NTMP	Nitrilotrimetilen fosfonik asit
NaPMA	Sodyum polimetakrilat
IBMA	Amonyum ilaveli izobütilen/maleik asit anhidrit kopolimeri
Mdm2 peptid	48 amino asit
MA	Malik asit
PSMA	Poli(stiren-alt-maleik asit)
PAA	Poli(akrilik asit)
EG	Etilen glikol
HBP-SCCHS	(2-hidroksipropil-3-butoksi) propil-suksinil kitosan
PGP	Polietilen glikol fosfat
SA	Steraik asit
NaSt	Sodyum stearat
PSS	Poli(sodyum 4-stiren sülfonat)
CTAB	Setiltrimetil amonyum bromit
pAsp	Poli-L-aspartik asit
pGlu	Poli-L-glutamik asit
pLys	Poli-L-lisin
PVP	Poli(N-vinil-pirolidon)
PEG-b-PMAA	Poli(etilen glikol)-blok-poli(metakrilik asit)
PSS	poli(stiren sülfonat)
CIT	Sitrat
EDTA	Etilendiamintetrasetik asit
L-Glu	L-glutamik asit

L-his	L-histidin
(EO) ₂₀ -(PO) ₇₂ -(EO) ₂₀	Poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit)
HPCHS	O-(hidroksi isopropil) kitosan
DDS	Sodyum dodesilsulfat
SDBS	Sodyum dodesilbenzensülfonat
NaPA	Sodyum poliakrilat
PSS	Sodyum (polistiren sülfonat)
MEA	Monoethanolamin
HEDP	1- hidroksietiliden-1, 1-difosfonik asit
NTMP	Nitrilotri(metilen fosfonik) asit
XC	Ksantan
DHHPA	2-dihidroksifosfonil-2-hidroksipropiyonik asit
DETA	Dietilentriamin
BPDMI	1,3-bis[(1-fenil-1-dihidroksifosfonil)metil]-2-imidazolidinon
AP 28.2	Maleik asit-co- N-vinil pirolidon
AS 11.2	Maleik asit-co- N-vinil stiren
AV 142.1	Maleik asit-co- N-vinil asetat
US	Ultrasonik ses
FWHM	Maksimum pik genişliği
PBD	Prob batırılma derinliği
SD	Standart sapma
PAM	Poliakrilamit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Çözünürlük – süper çözünürlük grafiği [21]6
Şekil 2.2	Kübik yapıdaki aşı parçacıktan kristalin büyüme prosesi [23].9
Şekil 2.3	Sarmal büyüme (a) basamağın oluşmasına neden olan yüzeyde başlar, (b) tamamlanmış kristallerin olası şekilleri, (c) yüzey boyunca basamağın oluşumu [23].10
Şekil 2.4	Kalsit ve aragonitin kristal kafes yapısı [23].13
Şekil 2.5	2 seviye ve 3 faktör için Tam Faktöryel Tasarımın gösterimi [129].....41
Şekil 2.6	Box-Behnken Tasarımın grafiksel gösterimi [129].....42
Şekil 2.7	Üç faktörlü 3 ^k Faktöryel Tasarımın grafiksel gösterimi [129].....42
Şekil 3.1	Karboksimetil inülinin şematik gösterimi [130]47
Şekil 3.2	Sabit kompozisyon deney düzeneği50
Şekil 3.3	Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen deney düzeneği52
Şekil 4.1	Elde edilen aşı kristallerin XRD analiz sonucu56
Şekil 4.2	Elde edilen CaCO ₃ aşı kristallerin FT-IR analiz sonucu57
Şekil 4.3	Elde edilen CaCO ₃ aşı kristallerin SEM görüntüsü57
Şekil 4.4	Biyopolimer yokluğunda gerçekleştirilen sabit kompozisyon deney sonucu.....58
Şekil 4.5	KMİ-15 varlığında gerçekleştirilen sabit kompozisyon deney sonucu60
Şekil 4.6	Sabit kompozisyon metodunda biyopolimerlerin engelleme etkisi.....63
Şekil 4.7	Sabit kompozisyon metodunda biyopolimerlerin kristalizasyon hızına etkisi.....64
Şekil 4.8	Langmuir adsorpsiyon modeline göre biyopolimer varlığında CaCO ₃ kristal büyüme kinetiği.....66
Şekil 4.9	Relatif aşırı doygunluğun (σ) bir fonksiyonu olarak CaCO ₃ aşı kristalleri üzerine CaCO ₃ kristalizasyon hızı.....68
Şekil 4.10	Sabit kompozisyon metodu ile pH=8.5 ve 25 °C’de elde edilen CaCO ₃ kristalinin SEM fotoğrafları (a) biyopolimer yokluğunda, (b) 15×10^{-9} mol/L KMİ-15, (c) 15×10^{-9} mol/L KMİ-20, ve (d) 15×10^{-9} mol/L KMİ-25.69
Şekil 4.11	Sabit kompozisyon metodu ile pH=8.5 ve 25°C’de elde edilen CaCO ₃ kristalinin XRD diyagramı.70
Şekil 4.12	Sabit kompozisyon metodu ile pH=8.5 ve 25°C’de elde edilen CaCO ₃ kristalinin FT-IR spektrumu.70

Şekil 4.13	Biyopolimer yokluğunda elde edilen CaCO_3 kristalinin XRD analizi ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)75
Şekil 4.14	Biyopolimer varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin XRD analizi ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)77
Şekil 4.15	Biyopolimer varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin XRD analizi ($[\text{Ca}^{+2}]=60$ mmol/L)78
Şekil 4.16	Biyopolimer varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin XRD analizi ($[\text{Ca}^{+2}]=100$ mmol/L)78
Şekil 4.17	Elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR analizi, Na_2CO_3 ekleme hızı (a)1 mL/dk ve (b)3 mL/dk ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)80
Şekil 4.18	Elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR analizi, (a) biyopolimer yokluğunda, (b) 0.5 g/L KMI-20 varlığında ve (c) 1.0 g/L KMI-20 varlığında ($[\text{Ca}^{+2}]=60$ mmol/L)81
Şekil 4.19	Elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR analizi, Na_2CO_3 ekleme hızı (a)1 mL/dk, (b) 3 mL/dk ve (c) 5 mL/dk ($[\text{Ca}^{+2}]=100$ mmol/L)82
Şekil 4.20	Na_2CO_3 ekleme hızı ile elde edilen CaCO_3 kristallerinin SSA arasındaki değişim ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)85
Şekil 4.21	Na_2CO_3 ekleme hızı ile elde edilen CaCO_3 kristallerinin SSA arasındaki değişim ($[\text{Ca}^{+2}]=60$ mmol/L)85
Şekil 4.22	Na_2CO_3 ekleme hızı ile elde edilen CaCO_3 kristallerinin SSA arasındaki değişim ($[\text{Ca}^{+2}]=100$ mmol/L)86
Şekil 4.23	Na_2CO_3 ekleme hızı ile elde edilen CaCO_3 kristallerinin d_{BET} arasındaki değişim ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)86
Şekil 4.24	Na_2CO_3 ekleme hızı ile elde edilen CaCO_3 kristallerinin d_{BET} arasındaki değişim ($[\text{Ca}^{+2}]=60$ mmol/L)87
Şekil 4.25	Na_2CO_3 ekleme hızı ile elde edilen CaCO_3 kristallerinin d_{BET} arasındaki değişim ($[\text{Ca}^{+2}]=100$ mmol/L)87
Şekil 4.26	CaCO_3 kristallerin SEM görüntüsü (a) S2-0/1, (b) S2-0/5, (c) S2-0.5/1 ve (d) S2-1/1 ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)89
Şekil 4.27	CaCO_3 kristallerin boyut dağılımı (a) S2-0/5 boy, (b) S2-0/5 en, (c) S2-0.5/1 kalsit, (d) S2-0.5/1 vaterit, (e) S2-1/1 kalsit ve (f) S2-1/1 vaterit ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)91
Şekil 4.28	CaCO_3 kristallerin SEM görüntüsü (a) S6-0/1, (b) S6-0/5, (c) S6-0.5/1, (d) S6-0.5/5, (e) S6-1/1 ve (f) S6-1/3 ($[\text{Ca}^{+2}]=60$ mmol/L)93
Şekil 4.29	CaCO_3 kristallerin boyut dağılımı (a) S6-0/1 boy, (b) S6-0/1 en, (c) S6-0.5/3 kalsit, (d) S6-0.5/3 vaterit, (e) S6-1/3 kalsit ve (f) S6-1/3 vaterit ($[\text{Ca}^{+2}]=60$ mmol/L)94
Şekil 4.30	CaCO_3 kristallerin SEM görüntüsü (a) S10-0/1, (b) S10-0/5, (c) S10-0.5/1, (d) S10-0.5/5, (e) S10-1/1 ve (f) S10-1/5 ($[\text{Ca}^{+2}]=100$ mmol/L)96
Şekil 4.31	CaCO_3 kristallerin boyut dağılımı (a) S10-0/1 boy, (b) S10-0/1 en, (c) S10-0.5/5 kalsit, (d) S10-0.5/5 vaterit, (e) S10-1/5 kalsit ve (f) S10-1/5 vaterit ($[\text{Ca}^{+2}]=100$ mmol/L)97
Şekil 4.32	CaCO_3 kristallerin TGA ve DTA eğrileri (a) S2-0/1, (b) S2-0/5, (c) S2-1/1 ve (d) S2-1/5 ($[\text{Ca}^{+2}]=20$ mmol/L)99
Şekil 4.33	CaCO_3 kristallerin TGA ve DTA eğrileri (a) S10-1/1 ve (b) S10-1/5 ($[\text{Ca}^{+2}]=100$ mmol/L)100

Şekil 4.34	Vaterit yüzdesi için cevap yüzeyi.....	115
Şekil 4.35	SSA dağılımı için cevap yüzeyi	117
Şekil 4.36	CaCO ₃ kristallerinin FT-IR analizi (a) biyopolimer yokluğunda ve (b) KMI-20 biyopolimeri varlığında (US dalgası uygulaması).....	119
Şekil 4.37	CaCO ₃ kristallerinin XRD analizi (a) biyopolimer yokluğunda ve (b) KMI-20 biyopolimeri varlığında (US dalgası uygulaması).....	122
Şekil 4.38	CaCO ₃ kristallerinin SEM görüntüsü (a) N25-0/1, (b) N50-0/1, (c) N25-0/2, (d) N50-0/2 ve (e) N0-0/0 (US dalgası uygulaması).....	127
Şekil 4.39	CaCO ₃ kristallerinin boyut dağılımı (a) N25-0/1, (b) N50-0/1, (c) N25-0/2, (d) N50-0/2 ve (e) N0-0/0 (US dalgası uygulaması).....	128
Şekil 4.40	CaCO ₃ kristallerinin SEM görüntüsü (a) N25-0.5/1, (b) N50-0.5/1, (c) N25-0.5/2, (d) N50-0.5/2 ve (e) N0-0.5/0 (US dalgası uygulaması)	130
Şekil 4.41	Kalsit kristallerinin boyut dağılımı (a) N25-0.5/1, (b) N50-0.5/1, (c) N25-0.5/2, (d) N50-0.5/2 ve (e) N0-0.5/0 (US dalgası uygulaması).....	132
Şekil 4.42	Vaterit kristallerinin boyut dağılımı (a) N25-0.5/1, (b) N50-0.5/1, (c) N25-0.5/2, (d) N50-0.5/2 ve (e) N0-0.5/0 (US dalgası uygulaması).....	133
Şekil 4.43	Cu ⁺² konsantrasyonunun adsorban C varlığında zamanla değişimi	135
Şekil 4.44	Adsorban C varlığında adsorplanan Cu ⁺² miktarının zamanla değişimi.	136
Şekil 4.45	Cu ⁺² adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C).....	137
Şekil 4.46	Cu ⁺² adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C).....	137
Şekil 4.47	Cu ⁺² adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C).....	138
Şekil 4.48	Cu ⁺² konsantrasyonunun adsorban C-S varlığında zamanla değişimi	139
Şekil 4.49	Adsorban C-S varlığında adsorplanan Cu ⁺² miktarının zamanla değişimi... ..	140
Şekil 4.50	Cu ⁺² adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C-S).....	141
Şekil 4.51	Cu ⁺² adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C-S).....	141
Şekil 4.52	Cu ⁺² adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C-S).....	142
Şekil 4.53	Biyopolimer yokluğunda elde edilmiş farklı CaCO ₃ adsorbanların sulu çözeltideki Cu ⁺² miktarına etkisi	143
Şekil 4.54	Cu ⁺² konsantrasyonunun adsorban CK-0.5 varlığında zamanla değişimi ..	144
Şekil 4.55	Adsorban CK-0.5 varlığında adsorplanan Cu ⁺² miktarının zamanla değişimi.....	145
Şekil 4.56	Cu ⁺² adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5).....	146
Şekil 4.57	Cu ⁺² adsorpsiyonunun geliştirilmiş birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5)	146
Şekil 4.58	Cu ⁺² adsorpsiyonunun geliştirilmiş ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5)	147
Şekil 4.59	Cu ⁺² konsantrasyonunun adsorban CK-0.5S varlığında zamanla değişimi	148

Şekil 4.60	Adsorban CK-0.5S varlığında adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi	149
Şekil 4.61	Cu^{+2} adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5S)	149
Şekil 4.62	Cu^{+2} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5S)	150
Şekil 4.63	Cu^{+2} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5S)	150
Şekil 4.64	KMİ-20 varlığında elde edilmiş farklı CaCO_3 adsorbanların sulu çözeltideki Cu^{+2} miktarına etkisi	152
Şekil 4.65	Farklı adsorbanların adsorpladığı Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi	153
Şekil 4.66	Adsorban miktarının Cu^{+2} gideriminde etkisi	155
Şekil 4.67	Adsorban C'nin farklı miktarlarında adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi	155
Şekil 4.68	Cu^{+2} adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (2g/L Adsorban C)	156
Şekil 4.69	Cu^{+2} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (2g/L Adsorban C)	156
Şekil 4.70	Cu^{+2} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (2g/L Adsorban C)	157

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	CaCO ₃ kristalizasyonunda çekirdeklenme ve büyüme hızları [13]	11
Çizelge 2.2	CaCO ₃ kristalinin morfolojik yapılarının fiziksel özellikleri [13].....	14
Çizelge 2.3	Biyolojik ve biyolojik olmayan ortamda CaCO ₃ dağılımı [30].....	14
Çizelge 2.4	Kalsitin kullanım alanlarına göre özellikleri [34].	15
Çizelge 2.5	Boya endüstrisinde kullanılan CaCO ₃ 'ın fiziksel özellikleri [35].....	17
Çizelge 2.6	Kendiliğinden (Spontane) kristalizasyon metodu ile ilgili çalışmalar	20
Çizelge 2.7	Sabit kompozisyon metodu ile ilgili çalışmalar	23
Çizelge 2.8	Karbonatlaştırma metodu ile ilgili çalışmalar.....	25
Çizelge 2.9	Deneysel koşullar ve oluşan polimorf [81].....	27
Çizelge 2.10	Çöktürme metodu ile ilgili çalışmalar	27
Çizelge 3.1	KMİ biyopolimerlerinin ortalama molekül ağırlığı	48
Çizelge 4.1	Elde edilen aşı kristallerin X-ışını difraktometre değerleri	56
Çizelge 4.2	Çözelti türlerinin hesaplanmasında kullanılan CaCO ₃ dengeleri [130]....	61
Çizelge 4.3	Biyopolimerlerin CaCO ₃ kristal büyümesi üzerindeki (pH=8.5, T= 25 °C, Ca _T /C _T = 1; S = 4.8).	63
Çizelge 4.4	CaCO ₃ kristalizasyonun engellenmesinde çeşitli engelleyicilerin afinite katsayılarının karşılaştırılması	67
Çizelge 4.5	Kalsit aşı kristalleri üzerinde CaCO ₃ kristalizasyonunun derecesinin hesaplanmasındaki değerler (10 x 10 ⁻⁹ mol/L KMİ-15, pH = 8.5; Ca _T /C _T = 1 ve 25 °C)	67
Çizelge 4.6	Kalsiyum karbonat polimorflarının çözünürlük çarpımı (T=25°C)	72
Çizelge 4.7	pH 10 ve 25 °C'de elde edilen CaCO ₃ kristallerinin deneysel koşulları....	73
Çizelge 4.8	Vaterit kristallerin X-ışını difraktometre değerleri	74
Çizelge 4.9	pH 10 ve 25 °C'de elde edilen CaCO ₃ kristallerinin vaterit oranı	76
Çizelge 4.10	pH 10 ve 25 °C'de elde edilen CaCO ₃ kristallerinin SSA ve d _{BET} değerleri	84
Çizelge 4.11	Elde edilen kristallerin ortalama tanecik boyutu ([Ca ⁺²]=20 mmol/L)	90
Çizelge 4.12	Elde edilen kristallerin ortalama tanecik boyutu ([Ca ⁺²]=60 mmol/L)	92
Çizelge 4.13	Elde edilen kristallerin ortalama tanecik boyutu ([Ca ⁺²]=100 mmol/L) ..	95
Çizelge 4.14	Biyopolimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kristallerin belirli sıcaklık aralıklarında % ağırlık kaybı.....	100
Çizelge 4.15	pH 10 ve 25 °C'de elde edilen CaCO ₃ kristallerinin özellikleri	102
Çizelge 4.16	Deneysel tasarım için incelenen faktörlerin seviye değerleri	106
Çizelge 4.17	2 ^k Faktöriyel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları	106
Çizelge 4.18	Box-Behnken Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları	107

Çizelge 4.19	3k Faktöriyel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları.....	108
Çizelge 4.20	2 ^k Faktöriyel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (Vaterit yüzdesi)	110
Çizelge 4.21	Box-Behnken Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (Vaterit yüzdesi)	110
Çizelge 4.22	3 ^k Faktöriyel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (Vaterit yüzdesi)	111
Çizelge 4.23	2 ^k Faktöriyel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (SSA değeri)	111
Çizelge 4.24	Box-Behnken Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (SSA değeri)	112
Çizelge 4.25	3 ^k Faktöriyel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (SSA değeri)	113
Çizelge 4.26	Vaterit yüzdesi için türetilen model denklilikler	113
Çizelge 4.27	SSA dağılımı için türetilen model denklilikler	114
Çizelge 4.28	Model denkliliklerin korelasyon katsayısı ve standart sapma değerleri	114
Çizelge 4.29	3 ^k Faktöriyel Tasarım modelleri	114
Çizelge 4.30	US dalgalarının etkisinin incelendiği deneysel koşullar	118
Çizelge 4.31	US dalgalarının etkisinin incelendiği numunelerdeki vaterit oranı	121
Çizelge 4.32	Scherrer's Eşitliği ile Boyut Analizi (US uygulaması).....	123
Çizelge 4.33	US dalgalarının elde edilen kristallerin SSA ve d _{BET} değerine etkisi	124
Çizelge 4.34	US dalgalarının kristallerin ortalama kristal boyutuna etkisi.....	126
Çizelge 4.35	Sulu çözeltiden Cu ⁺² gideriminde kullanılan adsorbanlar	134
Çizelge 4.36	Cu ⁺² miktarının adsorban C varlığında zamanla değişimi	135
Çizelge 4.37	Cu ⁺² adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban: C).....	138
Çizelge 4.38	Cu ⁺² miktarının adsorban C-S varlığında zamanla değişimi	139
Çizelge 4.39	Cu ⁺² adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban: C-S).....	142
Çizelge 4.40	Cu ⁺² miktarının adsorban CK-0.5 varlığında zamanla değişimi	144
Çizelge 4.41	Cu ⁺² adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban: CK-0.5).....	147
Çizelge 4.42	Cu ⁺² miktarının adsorban CK-0.5S varlığında zamanla değişimi	148
Çizelge 4.43	Cu ⁺² adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban: CK-0.5S).....	151
Çizelge 4.44	Cu ⁺² miktarının 1 g/L ve 2 g/L adsorban C varlığında zamanla değişimi.....	154
Çizelge 4.45	Cu ⁺² adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban C).....	157
Çizelge 4.46	Kullanılan adsorbanların Cu ⁺² adsorpsiyonu kinetik parametreleri	158

**KALSIYUM KARBONAT (CaCO_3) ÜRETİMİNDE REAKSİYON
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ VE MORFOLOJİNİN KONTROLÜ**

Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Kalsiyum karbonat kristalizasyonu hem endüstriyel uygulamalarda hem de biyomineralizasyonda önemli bir mineral olduğu için yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Kalsiyum karbonat katkı maddesi olarak yiyecek, kağıt, kozmetik, kauçuk ve plastik sanayi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Dolgu maddesi olarak kullanımı dışında, sülfür dioksitin temizlenmesi, cam üretimi, atık arıtma ve ağır metal giderimi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Yüzeylerde kalsiyum karbonatın çökmesi endüstriyel ekipmanlar için büyük problemdir.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden kalsit çökme kinetiği karboksimetil inülin (KMİ) varlığında sıcaklık, pH, aşırı doygunluk ($S = 4.8$) ve iyonik gücün ($I = 0.1M$) kontrol edildiği sabit kompozisyon metodu ile çalışılmıştır. Kalsiyum karbonat kristal büyümesi düşük konsantrasyondaki KMİ varlığında engellenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, KMİ biyopolimeri kullanılarak kesikli kristalizatör ile kalsiyum karbonat kristalizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kesikli kristalizatör sisteminde, katkı maddesinin, başlangıç reaktant konsantrasyonunun ve reaktant hızının kristal morfolojisine, yüzey alanına, parçacık büyüklüğüne etkisi incelenmiştir. Ayrıca, kalsiyum karbonat morfolojisine ve kristal boyutuna ultrasonik ses dalgalarının etkisi incelenmiştir. Örnekler XRD, FT-IR, TG/DTA, BET ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. KMİ varlığında sentezlenen kalsiyum karbonat kristallerin polimorfu saf kalsitten kalsit-vaterit karışımına dönüşmüştür. SEM görüntüleri biyopolimer varlığında ortalama kristal boyutun azaldığını göstermiştir. Biyopolimer yokluğunda ve varlığında

sentezlenen kalsiyum karbonat kristalleri adsorban olarak sulu çözeltilerden Cu^{+2} gideriminde kullanılmıştır. Elde edilen veriler adsorpsiyon kinetik modeller ile tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum karbonat kristalizasyonu, engelleme, karboksimetil inülin, polimorf oluşumu, kristal morfoloji, adsorpsiyon.

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF REACTION PARAMETERS ON THE FORMATION OF CALCIUM CARBONATE (CaCO₃) AND CONTROLLING OF MORPHOLOGY

Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Department of Chemical Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

The crystallization of calcium carbonate has been intensely studied because it is important mineral in both industrial applications and biomineralization. It is widely used in various industrial fields as an additive to foods, paper, paint, cosmetic, rubber and plastics. Apart from being used as filler, it is also used in a variety of applications such as sulfur dioxide scrubbing, glass manufacture, waste treatment and heavy metal complexation. Precipitation of calcium carbonate on surfaces is a major problem for industrial equipment.

In this work, the kinetics of precipitation of calcite (CaCO₃) from aqueous solution in the presence of carboxymethyl inulin (CMI) were studied by constant composition method under strictly controlled temperature, pH, supersaturation ratio ($S = 4.8$) and ionic strength ($I = 0.1 \text{ M}$). The crystal growth of calcium carbonate (CaCO₃) was inhibited in the presence of CMI at low concentration.

In the second part of the experiments, we were carried out the calcium carbonate crystallization using batch crystallizer with biopolymer. The effect of additive, initial concentration and adding rate of reactant on the crystal morphology, specific surface area and particle size was investigated in the batch crystallizer system. The effect of ultrasound wave on the morphology and crystal size of calcium carbonate was also studied. Samples were characterized with XRD, FT-IR, TG/DTA, BET and SEM analysis. In the presence of CMI, the polymorph of the synthesized calcium carbonate crystals changed from pure calcite to the mixture of vaterite and calcite. The investigation of SEM photographs showed that the mean crystal size reduced in the presence of

biopolymer. The calcium carbonate crystals obtained in the absence and presence of biopolymer were used as adsorbent at the removal of Cu^{+2} from aqueous solutions. The data obtained were defined by the adsorption kinetics models.

Key words: Calcium carbonate crystallization, inhibition, carboxymethyl inulin, polymorph formation, crystal morphology, adsorption.

1.1 Literatür Özeti

İnorganik kristallerin yapısı, büyüklüğü, morfolojisi ve birikimini kontrol edebilecek kristalizasyon prosesine uzun yıllardan beri gerek duyulmaktadır. Bunun nedeni, pek çok malzeme üretiminin belirli bir boyut ve şekilde parçacıklar gerektirmesidir. Kristal büyüme prosesini ve çekirdeklenmeyi düzenleyecek ve kontrol edebilecek pek çok termodinamik ve kinetik faktör olmasına rağmen, moleküler seviyede şu ana kadar açıklanmamış olay aşırı doymuş çözeltilerden katı kristale faz transferinin nasıl gerçekleştiğidir.

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) az çözünen tuzlar arasında en çok çalışılan mineraldir. Endüstriyel açıdan kalsiyum karbonatın sentezlenmesi kadar engellenmesi de önemlidir. Kalsiyum karbonatın engellenmesi genellikle kendiliğinden (spontaneous) kristalizasyon ve sabit kompozisyon metodu ile, sentezlenmesi ise yaygın olarak karbonatlaştırma ve çöktürme metodu ile gerçekleşmektedir. Bu iki temel üretim metotları dışında literatürde buhar difüzyonu, mikroemülsiyon metodu ve püskürtme metodu yer almaktadır. Çalışma gruplarının yayınları incelendiğinde bazı üretim metotlarının diğerleriyle iç içe girdiği ve pek çok benzer yanları olduğu da görülmektedir.

Kalsiyum karbonat maliyetinin ucuz olması, kolay bulunması gibi özellikleri nedeniyle dolgu maddesi olarak boya, kağıt, kauçuk, plastik, seramik, ilaç, tekstil, gıda, kataliz vb. endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda kullanılacak olan kalsiyum karbonatın morfolojisi önemlidir. Son ürünlerin mekanik özelliklerini

iyileştirmek için farklı morfoloji ve kristal boyutunda kalsiyum karbonat kristallerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun dışında kalsiyum karbonat (CaCO_3) iskelet ve kabuklarda yapı taşı oluşturması, küresel CO_2 değişimini sağlaması, çevredeki ağır metaller ile güçlü etkileşimi, endüstriyel su arıtımı ve enerji depolanması gibi alanlarda kullanılması nedeniyle önemli minerallerden biridir [1],[2],[3],[4],[5],[6],[7]. Sentezlenmesinin yanı sıra tortu oluşumuna neden olan kalsiyum karbonat kristallerinin engellenmesi gerekir. Kalsiyum karbonat, ısı transfer yüzeyleri, soğutma kuleleri ve evaporatörler gibi kimyasal işlemlerin gerçekleştiği birçok proseste tortu oluşturmaktadır. Özellikle deterjan endüstrisinde sıkça karşılaşılmaktadır. Kalsiyum karbonat ısı değiştiricisine zarar vererek yüksek enerji tüketimine neden olur; ekipman elemanları ve boru hatlarında akışı azaltır ve artan hidrolik dirençten dolayı sıvı taşıma için yüksek enerji tüketimine yol açar. Sonuç olarak, proseste ciddi ekonomik kayıplar meydana gelir. Gerek engellenmesi gerekse sentezlenmesi endüstriyel uygulamalar için önemli olan kalsiyum karbonat çalışmalarına olan ilgi devam etmektedir [8],[9].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın ilk amacı sulu ortamda sabit kompozisyon metodu kullanılarak karboksimetil inülin biyopolimerlerinin CaCO_3 kristalizasyon hızına etkisinin incelenmesidir. Kristalizasyon proseslerinde ortamdaki eser miktardaki safsızlıkların bile prosesi etkilemesinden dolayı tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek zordur. Bu nedenle büyüme hızının ölçülmesinde, tekrarlanabilirliği yüksek sabit kompozisyon metodunun kullanılması ile daha iyi sonuçlar alınmaktadır. Ayrıca sabit kompozisyon metodu ile çeşitli parametreleri kontrol etme şansı vardır. Bu metod, oldukça uzun zaman periyotları için kararlı olan yarı kararlı çözelti kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, düşük aşırı doygunlukta elde edilen verileri değerlendirmek ya da yüksek aşırı doygunlukla karşılaşıldığı durumları kontrol etmekte kullanılmaktadır. Bu teknik çok düşük doygunluklarda özellikle yararlıdır [10],[11],[12]. Çalışmanın diğer amacı ise biyopolimer varlığında kesikli kristalizatör kullanılarak proses parametrelerinin, kristal polimorfu, morfolojisi, kristal boyutu ve BET spesifik yüzey alanı üzerine etkisinin incelenmesidir. Elde edilen kristallerin SEM, XRD, TG-DTA, FT-IR ve BET spesifik yüzey

alanı ile özellikleri belirlenmiştir. Sentezlenen kalsiyum karbonat kristallerinin Cu^{+2} sulu çözeltisinde adsorban olarak etkisi incelenmiştir.

1.3 Bulgular

Sabit kompozisyon çalışmaları sonucu kullanılan biyopolimerin kalsiyum karbonat kristalizasyon hızında ve kristal boyutunda etkili olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle kesikli kristalizatör ile biyopolimer varlığında kalsiyum karbonat sentezlenmiştir. Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen deneylerde değişen parametrelerle kristal boyutu, kristal morfolojisi, kristal polimorfu ve BET spesifik yüzey alanında değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Katkı maddesi yokluğunda oda koşullarında termodinamik açıdan kararlı olan kalsit yapı oluşurken, katkı maddesi varlığında vaterit ve kalsit karışımı elde edilmiştir. Yarı kararlı olan vaterit yapısı katkı maddesi varlığında kararlı hale dönmüştür. Ultrasonik ses (US) dalgalarının kalsiyum karbonat üretimine etkisinin incelendiği deneylerde kristal polimorfun ve morfolojinin değiştiği saptanmıştır. Katkı maddesi yokluğunda ve varlığında US uygulamadan elde edilen kristaller saf kalsit iken, katkı maddesinin ilavesi ile vaterit-kalsit karışımı elde edilmiştir. Katkı maddesi varlığında ve yokluğunda US uygulamasıyla elde edilen kristallerin ortalama kristal boyutunun azaldığı görülmüştür. Sulu çözeltiye Cu^{+2} gideriminde adsorban olarak kullanılan katkı maddesi yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin katkı maddesi varlığında elde edilen kristallerden daha etkili olduğu saptanmıştır. Sinterlenme işleminin adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediği bulunmuştur.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR

Bu bölümde kristalizasyon prosesi, CaCO_3 mineralinin genel özellikleri, CaCO_3 kullanım alanları, CaCO_3 kristalizasyonu için sabit kompozisyon metodu ve kendiliğinden (spontaneous) metot uygulamaları, CaCO_3 çöktürme yöntemi ve karbonatlaştırma metodu ile sentezlenmesi ve CaCO_3 adsorban olarak ağır metal gideriminde kullanımı ile ilgili bilgi verilmiştir.

2.1 Kristalizasyon

Kristalizasyon, kimya endüstrisinde en eski ve çok kullanılan bir ayırma prosesidir. Kristalizasyonun önemli bir temel işlemler operasyonu olmasının nedeni elde edilen ürünün çok yüksek saflıkta ve maliyetinin çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Kristalizasyon prosesinin farmasötik, yiyecek ve saf kimyasalları içeren pek çok endüstride uygulamaları mevcuttur [13]. Kristalizasyon; buhardan, çözeltiden veya eriyikten kristal üretimi için kullanılan, sıvılardan katıları, sıvılardan sıvıları, katılardan katı veya sıvıları ayırabilen bir ayırma prosesidir [14]. Kristalizasyon çözeltide, eriyikte ve gazda katı fazın oluşumuna olanak sağlar. Bir sistemin termodinamik durumu onun entropisini (yapısını) belirler. Kristalizasyon prosesinde çözeltilerin yapısı değişikliğe uğradığından, entropi değiştirilerek kristalleşme prosesinin kinetiği değişebilir. Bir başka deyişle, sistem entropisini belirleyen sıcaklık, basınç, elektrik ve manyetik alan şiddeti gibi faktörlerin değerlerinin değişmesi kristalizasyon kinetiğinin değişmesine neden olabilir. Eğer bir tuz farklı kristalografik modifikasyonlara sahipse, başlangıç çözeltilisinin yapısını değiştirerek baskın modifikasyon şekillerinden birine kristallendirmek mümkündür [15]. Kristalizasyon prosesini etkileyen sıcaklık, aşırı

doymunluk, karıştırma gibi birçok faktör yanında özellikle katkı maddelerinin çok güçlü bir etkisi bulunmaktadır [16].

Kristalizasyon prosesinin tanımlanmasında temel kavram çözünürlük ve çözünürlük çarpımıdır. Çözünürlük belirli termodinamik koşullarda, belirli miktar sıvıda çözünebilen katı madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Sıcaklık, basınç, çözünen tuzun kimyasal potansiyeli, elektriksel şiddet ya da manyetik alandaki değişiklikler, çözeltinin entropisini tanımlayan değişken değerler, verilen tuzun çözünürlüğünü etkiler ve sonuçta kristalizasyon prosesi etkilenmiş olur [15].

Kristalizasyon için itici güç aşırı doymunluğun oluşmasıdır. Aşırı doymunluk aynı sıcaklıktaki bir çözelti ve bir katı arasındaki kimyasal potansiyelindeki değişim olarak tanımlanmaktadır. Aşırı doymunluk, kristalizasyon prosesi boyunca iki önemli kinetik proses olan çekirdeklenme ve büyümeyi yönetmektedir [13]. Kristalizasyon prosesi için kimyasal potansiyelindeki değişim aşağıdaki şekilde yazılabilir [13],[17],[18];

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 \quad (2.1)$$

μ_2 ve μ_1 sırasıyla verilen sıcaklıktaki kristalin ve çözeltinin kimyasal potansiyelidir. Bu değişim negatif ise “reaksiyon benzerliği (affinity of reaction)” olarak adlandırılır ve sürücü kuvveti pozitif yapar. Reaksiyon benzerliği aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır;

$$\varphi = -\Delta\mu \quad (2.2)$$

Kimyasal potansiyel μ aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır;

$$\mu = \mu_0 - RT \ln \alpha \quad (2.3)$$

μ_0 standart ve α ise çözünen aktivitesidir. Aşırı doymun çözelti, çekirdeklenme boyunca yeni katı fazların oluşumunu başlatır. Aşırı doymunluk, S, denge halinden daha fazla katı içeren çözeltiyi ifade etmektedir. Dengede olmayan durumdan sapmanın bağlı ölçüsüdür. Aşağıdaki eşitlik katı faz ve çözünürlük çarpımı ve sistemin aşırı doymunluğu arasındaki ilişkiyi vermektedir. Bu durumda aşırı doymunluk ise;

$$S = \varphi / RT = (\mu_1 - \mu_2) / RT \quad (2.4)$$

Bu eşitlik basitleştirilirse;

$$S = \nu \ln \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right] = \nu \ln \left[\frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2} \right] \quad (2.5)$$

γ_1 ve γ_2 sırasıyla çözelti ve kristaldeki çözünen aktivite katsayısı, c_1 ve c_2 sırasıyla çözelti ve kristaldeki çözünen konsantrasyonudur. ν moleküler birimdeki iyon sayısıdır [13].

Ostwald basamak kuralına göre, en yüksek çözünürlüğe sahip en az kararlı faz önce çöker ve daha sonra kararlı olan faza dönüşür. Diğer çok çözünen yapılar çözünme ve kristalizasyon prosesi boyunca birinci yapının dönüşmesiyle gelişir [19],[20]. Şekil 2.1 aşırı doymunluğun kristalizasyon üzerine etkisini göstermektedir. Kristalizasyon prosesinin gerçekleştiği bölge 3 kısma ayrılabilir [21].

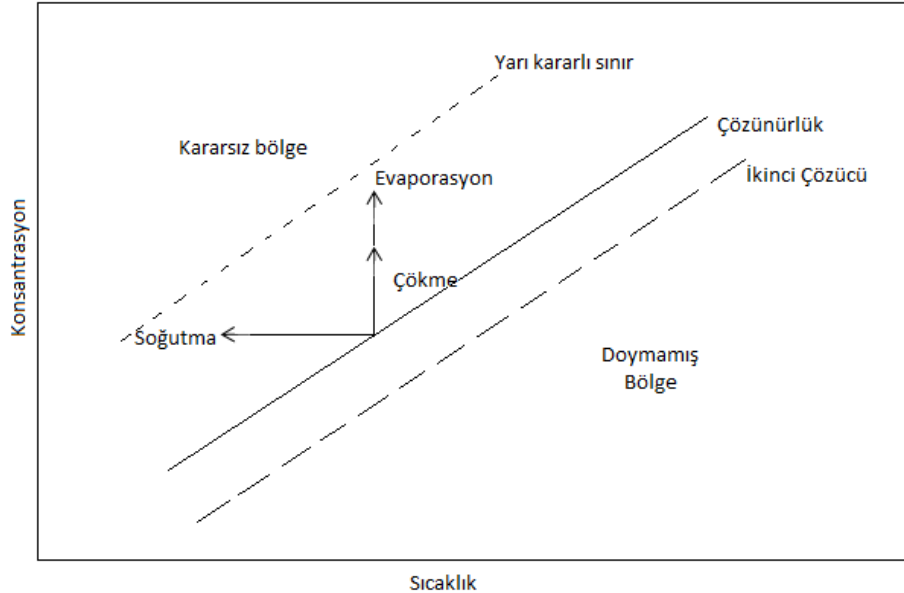
1. Doymamış bölge: Kristaller çözünmüştür,

2. Yarıkararlı

bölge: Kristallerin büyüyeceği aşırı doymuş

bölge,

3. Kararsız bölge: Çözeltinin kendiliğinden çekirdekleneceği bölge.



Şekil 2.1 Çözünürlük – süper çözünürlük grafiği [21]

Aşırı doymunluk, çözeltide bir kısım çözücüyü buharlaştırarak elde edilebilir. Çözünürlük eğrisinde olan bir maddeden çözücü buharlaştırılırsa yarı kararlı sınıra yaklaşır. Buharlaşmanın gerçekleştiği yüzey, yığın çözeltisinden daha yüksek derecede aşırı doymun hale geldiğinde yarı kararlı sınırın ötesinde kararsız bölgeye kaymaktadır.

Doymamış bir bölgede yer alan çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmaksızın soğutulursa yarı kararlı sınırdaki şartlar gerçekleşmedikçe kristalizasyon meydana gelmez. Bu noktada kristalizasyon kendi kendine olabilir ya da tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleşmektedir [21].

2.1.1 Çekirdeklenme

Sistemde aşırı doymunluk oluşturulduğunda, kristalizasyon prosesini yürütmek için çekirdeklenme olur. Çekirdeklenme, aşırı doymun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerin meydana gelmesi olayıdır. Birincil ve ikincil çekirdeklenme olmak üzere iki tür çekirdeklenme vardır. Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı ya da yokluğudur. Birincil çekirdeklenme, çözünen maddenin moleküllerinin aşırı kimyasal potansiyelinden ötürü kararlı çekirdeğe dönüşmesidir. Birincil çekirdeklenme, çekirdek oluşumunun yabancı bir parçacık yokluğunda ya da varlığında olmasına bağlı olarak homojen ya da heterojen olmaktadır [13],[21]. İkincil çekirdeklenme ise kristaller tarafından başlatılır [21]. İkincil çekirdeklenme, bir kristalizatör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır.

Deneyisel çalışmalar sonucu henüz çekirdeklenme için genelleştirilmiş bir model tanımı bulunamamıştır. Dolayısıyla aşağıdaki ampirik model pek çok veriyi tanımlamak için kullanılmaktadır.

$$B^0 = k_N W^i M_T^j (\Delta C^k) \quad (2.6)$$

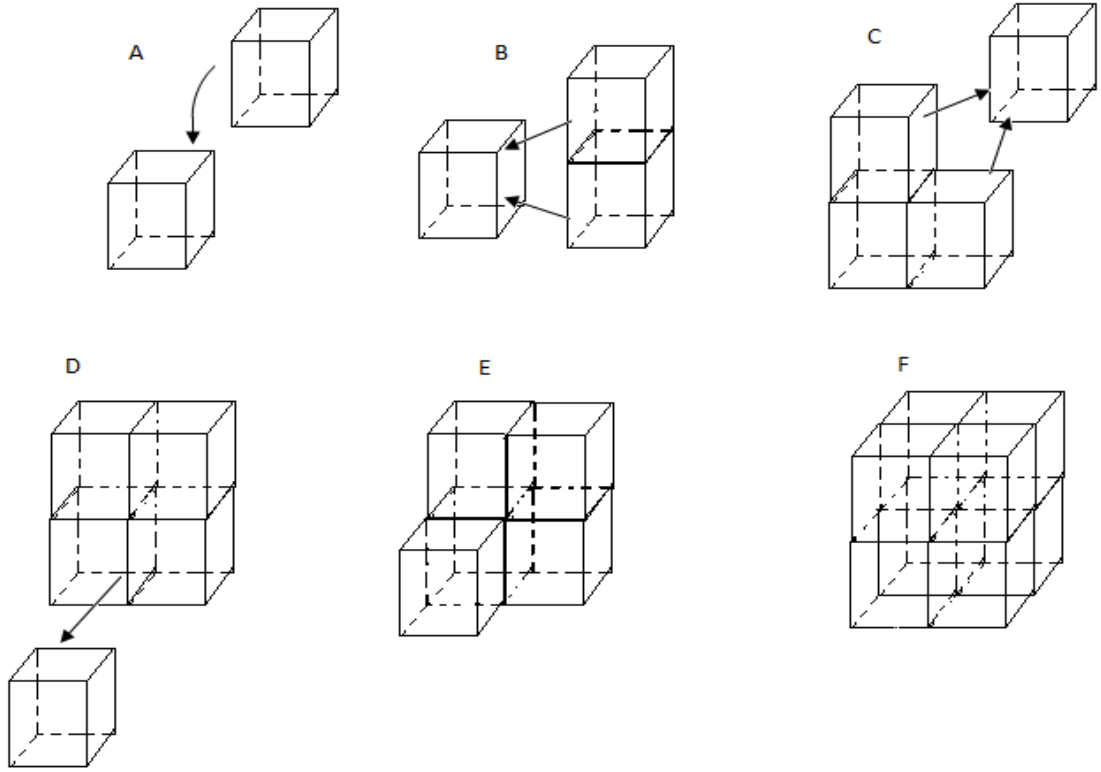
Çekirdeklenme hızı, B^0 , karıştırma hızı (W , rpm), süspansiyon yoğunluğu (M_T) ve aşırı doymunluk (ΔC) ile orantılıdır. Üstel ifadeler olan i , j ve k katsayıları çekirdeklenme hızının W , M_T ve ΔC üzerindeki bağımlılığını göstermektedir [13].

Gecikme zamanı, aşırı doymunluk oluşumu ve kristallerin görünmesi arasındaki zaman olarak tanımlanmaktadır [13],[21],[22a]. Gecikme zamanı çekirdeklenme hızının bir ölçüsüdür. Gecikme zamanı ölçüm metoduna bağlı olduğundan sistemin temel karakteristiği değildir [13]. Kristalizasyonun temel teorisi gecikme zamanını 3 kısma ayırır: bekleme zamanı (relaxion time), çekirdeklenme zamanı ve büyüme zamanı [22a]. Bekleme zamanı kristal küme dağılımının aşırı doymunluğa erişmesi için gereken zamandır. Çekirdeklenme zamanı kararlı çekirdeklerin oluşumu için gerekli zamandır. Büyüme zamanı ise çekirdeklerin gözle görülebilir boyuta büyümesi için gerekli zaman olarak tanımlanmaktadır [22a].

2.1.2 Kristal büyüme

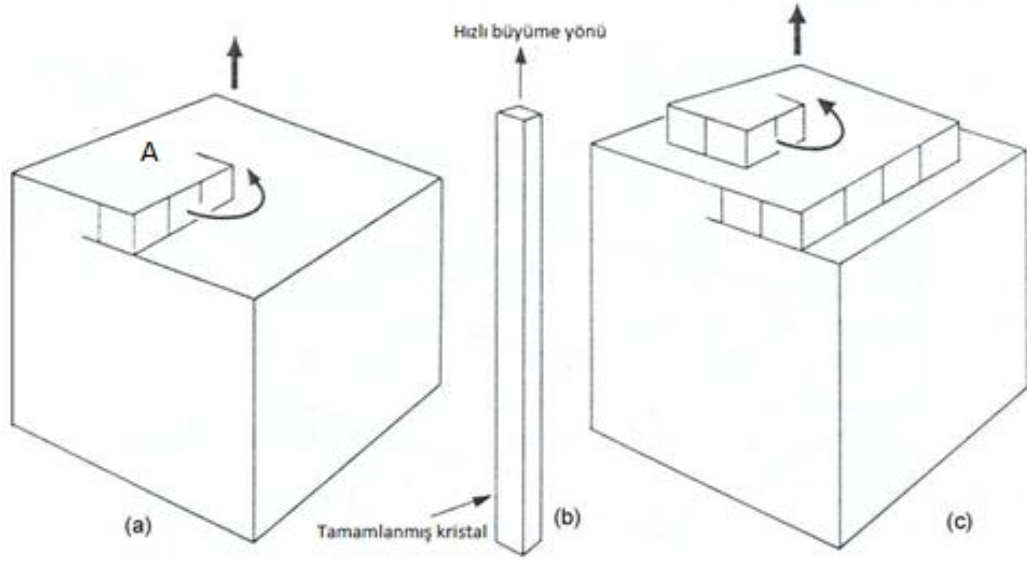
Kristal büyümeyi tanımlamak için çok sayıda teori öne sürülmüştür. Burton Cabrera Frank modeli ve difüzyon tabaka modeli iki boyutlu büyüme modelleridir. Bu modeller, kinetik parametrelerin saptanması için deneysel verilerin korelasyonu için teorik temeller sağlamaktadır. Genellikle, büyüme ile aşırı doymunluk arasındaki tahmini ve ampirik ifadeler için çok sayıda parametreleri içeren modeller kullanılmaktadır [13].

Kristalin büyüme mekanizması için geliştirilmiş pek çok yaklaşım olmasına rağmen, hiçbirisi tam olarak büyümeyi açıklayamamaktadır. Kristalizasyonda, öncelikle yapıyı ve kristalin bileşimi oluşturan atomlar bir araya gelerek kümeleşir. Kristal yapıdaki elektriksel kuvvetler aşırı kristal üzerine daha fazla atom çeker ve fark edilebilir boyutta büyüme söz konusu olur [23]. Şekil 2.2 kübik yapıda ya da blok yapıdaki aşırı kristalden olası kristal büyüme mekanizmasını göstermektedir. Aşırı kristalin başlaması küp olduğundan (A), yüzeylerin her biri üzerindeki atomik çekim aynıdır. Bu yüzden, aşırıya yakın olan diğer blok herhangi biri tarafından çekilir. İki yüzey tek yüzeyden daha fazla çekim gücüne sahip olduğundan üçüncü yapı büyüyen aşının kenarına yaklaşır (B). Köşeler daha güçlü çekim uyguladığı için diğer blok aşının köşesince çekilir (C). D ve E basamaklarında ise B ve C basamaklarındaki işlemler sırasıyla devam eder [23].



Şekil 2.2 Kübik yapıdaki aşı parçacıktan kristalin büyüme prosesi [23].

Sarmal Büyüme: Kristallerin sarmal büyümesi Şekil 2.3'te verilmiştir. Kristaller büyürken, herhangi bir köşenin ya da Şekil 2.3'te görülen A bölgesinin çekimi diğer yüzeylerden daha büyüktür. Katı tabaka oluşuncaya kadar gelen atomlar sadece basamaklara sürüklenir. Diğer gelen atomlar yeni yüzeyden aşağı düşen yeni bir tabaka başlatır. Böyle bir proses pek çok kristal için çok yavaş olabilir ve kusurların artmasıyla yalancı basamaklar oluşabilir. Şekil 2.3c'deki ok küçük tabakaların atomlar ya da iyonları nasıl daha hızlı çektiği ve dolayısıyla yukarı doğru sürekli yükselen bir sarmal etrafında nasıl büyüdüğünü göstermektedir. Bu kristal bir küp olarak başlamasına rağmen, belki de Şekil 2.3b'deki gibi bir ince kristal olarak bitirme olasılığı vardır. Kristal büyümenin bu yapısı kusurlu olmasına rağmen, çeşitli türlerin kristalleri için kullanılan önemli bir metottur [23].



Şekil 2.3 Sarmal büyüme (a) basamağın oluşmasına neden olan yüzeyde başlar, (b) tamamlanmış kristallerin olası şekilleri, (c) yüzey boyunca basamağın oluşumu [23].

2.2 Kalsiyum Karbonat ve Özellikleri

Kalsiyum karbonat (CaCO_3), doğadaki zenginliği ve laboratuvar çalışmaları için çekici bir model mineral olması nedeni ile son yıllarda araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir.

Kalsiyum karbonat doğada kayaların temel bileşeni, sarkıt ve dikit formunda, deniz ve okyanuslarda sulu çözelti formunda, hayvan ve bitkilerin iskelet ve kabuklarında bulunmaktadır. Ayrıca kalsiyum karbonat, ısı transfer yüzeyleri, soğutma kuleleri ve evaporatörler gibi kimyasal işlemlerin gerçekleştiği birçok proseste tortu oluşturmaktadır. Kalsiyum karbonat (CaCO_3) iskelet ve kabuklarda yapı taşı oluşturması, küresel CO_2 değişimini sağlaması, çevredeki ağır metaller ile güçlü etkileşimi, endüstriyel su arıtımı ve enerji depolanması gibi alanlarda kullanılması nedeniyle önemli minerallerden biridir [5],[6]. Ayrıca, kalsiyum karbonat çökmesinin engellenmesi önemli çalışma alanıdır. Özellikle deterjan endüstrisinde sıkça karşılaşılmaktadır. Tortu oluşumu endüstriyel ekipmanlar için çok büyük problemdir [13]. Bu yüzden, kalsiyum karbonatın çalışılması iki kategoride düşünülebilir. Kalsiyum karbonat üretimi için, hızlı üretim çok küçük bekleme süresi ve kristal büyüme hızı yüksek istenmektedir. Küçük çekirdeklenme hızı herhangi bir zamanda büyüyen

kristallerin daha az sayıda olmasını sağladığından, çekirdeklenme hızının az olması ile az sayıda büyük kristaller oluşur. Kristalizasyonun engellenmesi uygulamaları için büyük bekleme zamanı ve düşük kristal büyüme hızı istenmektedir. Engellenme ve üretim uygulamaları için büyüme hızı ve çekirdeklenme hızı karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 CaCO₃ kristalizasyonunda çekirdeklenme ve büyüme hızları [13]

Kristalizasyonun yönü	Kalsiyum karbonat üretimi	Tortu giderim uygulamaları
Bekleme zamanı	Küçük	Büyük
Çekirdeklenme hızı	Küçük	0
Büyüme hızı	Yüksek	Düşük
Polimorf çeşidi & kristal boyut	Kontrollü	-

Polimorfizm aynı molekülün iki ya da daha fazla farklı kristal yapının bir arada var olmasıdır. Her hangi bir sistemdeki çeşitli polimorfların çalışılmasının önemi, özelliklerindeki değişikliklerle vurgulanmaktadır. Polimorflar kristal dolguda (crystal packing) farklıdır ve polimorfların molar hacmi, yoğunluğu, kırılma indeksi ve iletkenlik gibi fiziksel özellikleri farklıdır. Polimorfların uzaysal diziliş farklılıkları infrared (IR), UV, nükleer magnetik rezonans (NMR) ve Raman ölçümleri gibi farklı spektroskopik özelliklere sahip olmasına neden olur. Bunun yanı sıra polimorflar sertlik ve gerilme kuvveti gibi mekanik özellikleri de farklıdır [13],[24].

Üç önemli kalsiyum karbonat polimorfu kalsit, aragonit ve vaterit olarak tanımlanmıştır. Polimorfik kalsiyum karbonatın oluşumu üzerine çeşitli deneysel araştırmalar yapılmıştır. Sıcaklık, kristalin fazın oluşumunu kontrol eden en önemli faktör olarak göz önünde bulundurulmuştur [4],[22],[25]. Kalsit, genellikle mineral yapıda bulunur ve sızdırmaz kaplama ve yapıştırıcı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan CaCO₃ kaynağına göre sınıflandırılabilir. Öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat (Ground Calcium Carbonate-GCC) direkt olarak maden yatağından elde edilir. Bu şekilde elde edilen kalsiyum karbonat orijinal halini

muhafaza eder. GCC esas olarak oda sıcaklığında termodinamik açıdan en kararlı olan kalsit polimorfudur.

Çöktürülmüş (sentetik) kalsiyum karbonat (Precipitated Calcium Carbonate-PCC) re-karbonizasyon prosesi ya da Solvay metodu ya da kostik soda üretimi gibi kimyasal proseslerde yan ürün olarak üretilir. Bu yöntemler ile farklı morfolojik yapıda ürün elde etmek mümkündür [13]. Kalsiyum karbonat oluşumu her ülkede istenilen saflıkta ve beyazlıkta bulunmamaktadır. Bu yüzden özellikle ABD’de bulunan yöntemlere göre silisi düşük kireçtaşları yakılarak önce kalsine CaO elde edilir ve suyla karıştırılarak oluşan kireç sütünden bir reaktör içerisinde CO_2 gazı basınç altında sisteme verilerek tane büyüklüğü (1-3 mikron boyutlarında) ve kristal şekli kontrol edilebilen suni ve saf kalsit (kalsiyum karbonat) kristalleri oluşturulur. Bu metot özellikle CO_2 gazının proseste elde edildiği kağıt ve selüloz üretim tesislerinde uygulanmaktadır. Kağıt sektöründe gerek dolgu gerekse kuşe (kaplama) olarak kullanılan bu ürün kağıt fabrikalarının yakınında uzun vadeli anlaşmalar yapılarak kurulmaktadır. Maliyeti doğal olarak sulu öğütülmüş kalsite göre daha yüksek fakat standardı çok daha iyi olduğu için özellikle ABD’de yaygın olarak kullanılmaktadır [13]. Düzgün ve kontrollü kristalin şekli, çok ince parçacık boyutu ve parçacık boyut dağılımının dar olması nedeniyle bir dolgudan daha fazlasıdır [24].

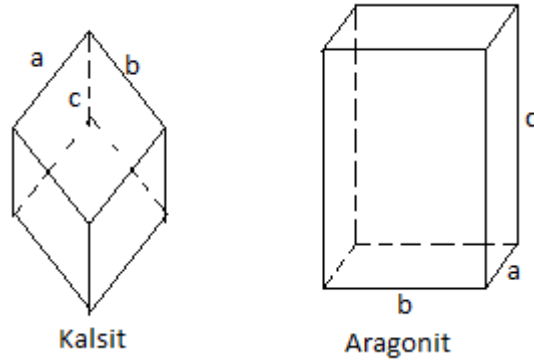
2.2.1 Kalsiyum karbonat polimorfları

Kalsiyum karbonat sistemlerindeki büyük ilgi kalsiyum karbonatın polimorflarından kaynaklanmaktadır. Kalsiyum karbonat polimorfları ve hidratları kalsit, aragonit, vaterit, monohidro-kalsit, trihidro-kalsit ve heksahidro-kalsit olarak bilinir [23],[25],[26],[27],[28],[29]. Kalsit, CaCO_3 ’ün en kararlı yapısıdır ve oda koşullarında atmosferik basınçta oluşmaktadır. Aragonit kalsitten daha az kararlıdır. Vaterit ise çok nadir bulunan bir mineraldir. Daha az kararlı kalsiyum karbonat kinetik olarak kararlı hale getirilebilir. Sonuçta, kalsiyum karbonatın çökmesi polimorf karışımı ya da bir polimorfun yoğun olduğu karışım şeklinde olmaktadır [22].

Kalsiyum karbonatın iki farklı mineral maddesi, kalsit ve aragonit, kimyasal olarak benzer olmasına rağmen, farklı kristal yapı ve simetri göstermektedirler. İki olası kristal

sistemi olan rombohedral (eşkenar paralel yüzlü) ve ortorombik yapıları ayıran belirli boyutta yarıçap ($0.98 \text{ }^{\circ}\text{A}$) vardır. Katyonun yarıçapı karbonatın kristal yapısını teşkil etmektedir. Rombohedral karbonat yapılar daha küçük katyonlara sahipken, ortorombik karbonat yapılar daha büyük katyonlara sahiptirler. Örnek, magnezyum, mangan ve demir küçük katyonlardır ve bunların karbonatları rombohedral kristal sistemine sahiptirler. Kalsiyum karbonat olması halinde, kalsiyumun yarıçapı ($0.99 \text{ }^{\circ}\text{A}$) kritik yarıçapa yakın olduğundan, her iki yapıda kalsiyum karbonata yol açar. Bu yüzden, aragonit ortorombik kristal sisteme göre kristallenirken kalsit rombohedral sisteme göre kristallenir [23].

Kalsit kristalleri eşit eksenlere sahiptir ($a=b=c$) ve ara yüzey açıları $\alpha=\beta=\gamma$ 'dır. Kalsit için koordinasyon sayısı 6'dır. Kalsitin genel yapısı rombohedral (eşkenar paralel yüzlü) olmasına rağmen, binlerce farklı kalsit yapısı oluşabilmektedir. Aragonit kristalleri 3 eşit olmayan eksene $a \neq b \neq c$ ve 3 eşit ara yüzey açısına $\alpha=\beta=\gamma=90$ sahiptir. Aragonit için koordinasyon sayısı 9'dur. Aragonit $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$ 'de kalsite dönüşmeye başlarken, vaterit 457°C 'de dönüşür. Eğer polimorflar su ile temasta ise, bu sıcaklıklar oda sıcaklığına düşebilir. $550\text{-}600^{\circ}\text{C}$ 'de kalsit CaO ya da kirece dönüşür [23]. Kalsit ve aragonitin kristal kafes yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Kalsit ve aragonitin kristal kafes yapısı [23].

Kalsiyum karbonat en önemli temel kimyasal bileşiklerden olmasına rağmen farklı polimorf fazlarının oluşum prosesleri şimdiye kadar tam anlamıyla anlaşılmamıştır [30]. Kalsiyum karbonat polimorfların genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir. Vaterit ve aragonit yapılar düşük spesifik gravitesinden dolayı dolgu maddesi olarak plastik ve kağıt endüstrisi gibi birçok uygulamada daha yüksek performans

göstermektedir. Düşük spesifik gravite aynı ağırlık miktarı için yüksek hacim olanağı sağlamaktadır. Sertlik gibi mekanik özellikleri de bu yapılarda daha iyidir. Lüminesans özelliği ve kırılma indeksinin daha iyi olmasından dolayı bu morfolojik yapıların kullanımı ile yüksek kalitede kağıt üretilebilir. Aragonit yapısı yarı kararlıdır ve 100°C civarı gibi yüksek sıcaklıklarda oluşur [13].

Çizelge 2.2 CaCO₃ kristalinin morfolojik yapılarının fiziksel özellikleri [13].

Özellik	Kalsit	Aragonit	Vaterit
Kristal Yapı	Rombohedral	Ortorombik	Hekzagonal
Renk	Beyazdan sarıya	Beyaz / Transparan	Beyaz / Transparan
Sertlik (Mohs)	2.5-3.0	3.5-4.0	3.0-3.2
Spesifik Gravite	2.7	2.9	2.54
Kırılma İndeksi	1.49-1.66	1.7-1.8	1.55-1.65
Lüminesans	Zayıf	Kuvvetli	Kuvvetli

Morfoloji kontrolü; ya kristalizasyonu ya da süper yapılı nano parçacıkların oluşumunu kontrol eden çözünen katkı maddelerinin seçilmesiyle yada modül gibi davranan makroskobik kalıp ya da matrisin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Üçüncü bir yöntem ise çözünen katkı maddeleri kristal yüzeylerin büyüme hızını değiştirir böylece tüm kristal morfolojiyi değiştirir [31],[32]. Kalsiyum karbonat polimorflarının biyolojik ve biyolojik olmayan ortamda dağılımı Çizelge 2.3’de verilmiştir [30].

Çizelge 2.3 Biyolojik ve biyolojik olmayan ortamda CaCO₃ dağılımı [30].

Polimorf	Biyolojik	Biyolojik olmayan
Kalsit	Çok yaygın	Çok yaygın
Aragonit	Çok yaygın	Nadir
Vaterit	Nadir	Ender
Non-kristalin CaCO₃	Nadir	Bulunmaz

Saf kalsitin yüzey özelliklerinin dışında, gelişen araştırma alanı büyümenin engellenmesi ve morfolojik değişikliklerle ilgilidir. Pek çok doğal sularda CaCO₃ konsantrasyonu aşırı doygunluk seviyesini geçtiği için, endüstriyel kazanlarda, borularda ve tuz giderme tesislerindeki kalsit çökmesi önemlidir. Bu nedenle morfolojinin nasıl değiştiği bilinmelidir. Yapılan pek çok çalışma bakır, manganez, demir, diğer iki değerlikli katyonlar, lityum, fosfat bileşenleri ya da organik madde gibi

yabancı iyonların kristale eklenmesiyle ilgilidir. Morfoloji değişikliğini hızlandıran diğer metotlar, β -chitin ya da amonyum surfaktanı gibi bir organik kalıbın kullanılmasıyla olağan dışı şekilli kalsit ya da vateritin aragonit oluşturmalarıyla ilgilidir [6].

Yapı ve morfoloji çeşitliliğinden bağımsız olarak, karbonatların oluşumunda farklı sıralamalar düşünülebilir. Özellikle modifikasyonların oluşacağı biyolojik sistemde seçici kimyasal ajanlar önemlidir. Faz dönüşümü kimyasal ajanlarla engellenebilir ya da aktifleşebilir. Enerji transferi ile oluşan yarı kararlı fazlar kararlı hale dönüşebilir [30].

2.2.2 Kalsiyum karbonatın kullanım alanları

Kalsiyum karbonat, sanayide, mermer ve tebeşir gibi farklı malzemelerin üretiminde yoğun olarak kullanılır. PVC üretiminde de kullanılan kalsiyum karbonat, seramik yapımında yararlanılan bir mineraldir. Tıp alanında, genellikle böbrek fonksiyonunu kaybetmiş, kandaki fosforu idrar yolu ile atamayan kronik böbrek yetersizliği durumlarında besinlerdeki fosforu bağlamasında, fosfatlı bileşiklerin dengelenmesinde kullanılır. Gıda alanında ise E170 adıyla katkı maddesi şeklinde ve soya sütünde kullanılır [33].

Kalsitin kullanım yerine göre belli bir tane boyut aralığında olması gerekmektedir. Örneğin plastik sektöründe en büyük tane 36-38 μm 'a kadar izin verildiği halde dolgu kağıt sanayinde kalsitin 18-20 μm 'u aşması istenmemektedir [34]. Kalsitin kullanım alanına göre özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Kalsitin kullanım alanlarına göre özellikleri [34].

Kullanım yeri	% -2 μm	Ortalama tane (d_{50})	% En büyük tane (d_{97})
Boya sanayi (genel)	32 – 34	3.5	36
Boya sanayi (ince ürün)	55 – 60	1.6	12
Kağıt sanayi (dolgu)	42 – 44	3.0	18 – 20
Kağıt sanayi (kaplama)	80 – 90	1.0	6 – 8
Plastik sanayi (dolgu)	32 – 34	3.5	36 – 38
Plastik sanayi (kablo dış kaplama)	42 – 44	3.2	18 – 22
Plastik sanayi (plastik pencere)	70	1.6	10

Tüm karbonatlar amorf yapıda olabilir ve inert pigment veya dolgu olarak GCC çok sayıda ürünün elde edilmesinde kullanılabilir. Kullanım alanı, doğrudan doğruya hammaddenin özellikleri belirlemektedir. Ucuz olanlar asfalt, dolgu ve çimento; beyazlık ve parlaklığı % 80'nin üzerinde ve orta büyüklükte tane boyutuna sahip ara kalitedekiler macun ve mum üretiminde kullanılırlar. Safılık, % 90'ın üzerindeki beyazlık derecesi, örtücülük, tane şekli, parçacık dağılımı, yüzey alanı, çözeltideki davranışları ve viskozite, su ve yağ absorpsiyonu, dökme yoğunluğuna da bağlı olarak ince ve çok ince tane boyutlu karbonatlar kağıt, boya, plastik ve kauçuk endüstrileri için gerçek anlamda işe yarar dolgu malzemesidir [35],[36].

Kâğıt üretiminde mineral madde kullanımı ilk olarak jips, sentetik baryum sülfat ve talk ile başlamış, daha sonra bunların yerini kaolin almış ve dolgu maddesi olarak kaolin kullanımı 1980 yılına kadar yoğun bir şekilde devam etmiştir. Kaolinin bu denli yaygın bir şekilde kullanılmasında, jipsin suda hızla çözünmesinin verdiği olumsuzluk ve sentetik baryum sülfat fiyatlarının artması etkili olmuştur [37]. Özellikle 1980'den itibaren çok renkli ofset baskı tekniğinin hızlı gelişmesiyle yüksek beyazlık ve opaklığa sahip kâğıda olan talep artmış; bu durum, dolgu ve kaplama pigmenti olarak kağıdın beyazlığını yükselten kalsiyum karbonat kullanımını gündeme getirmiştir [34]. Kağıt ve plastik endüstrilerinde kalsine kireç taşının yeniden karbonizasyonu sonucu elde edilen en ince boyutlu ve saf çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) kullanılır [35]. Mikronize kalsit, yazı tabı kâğıtları, duvar kâğıtları ve kartonların üretiminde selüloza % 15 – 30 oranında katılarak kullanılmaktadır. Yüksek beyazlıkta olması, ucuzluğu ve kâğıda kazandırdığı diğer teknik özelliklerden dolayı son yıllarda Avrupa'dan başlayıp tüm dünyada kaolin'in yerini alarak kağıt sektörüne girmiştir. Kâğıt sektöründe daha az selüloz ve daha az optik beyazlatıcı tüketimi sağlayarak çevreye de ciddi katkılarda bulunmaktadır [38]. Asit ortamda kağıt üretiminden alkali bazik kağıt (Alkaline Paper) üretimine geçişle birlikte dolgu pigmentleri yaklaşık % 50 katkı oranıyla tüm dünyada, özellikle Avrupa da, son 25 yılda kağıdın kalitesini belirleyen önemli bir hammadde konumuna gelmiştir [34]. 20 yıl önce kaplama pigmenti olarak % 20 GCC kullanılırken günümüze gelindiğinde bu oran, PCC ile birlikte % 62'ye ulaşmıştır [37]. Kağıt sektörü için dolgu ve kaplama pigmenti üretiminde yeni konsept, ürün çeşitliliği ve buna uygun

üretim teknolojilerinin geliştirilmesidir. Doğal kalsiyum karbonatlardan, bu amaç doğrultusunda değişik proseslerden geçirilerek kâğıdın kalitesini daha da arttıracak formda yeni CaCO_3 ürünler elde edilmektedir [34]. GCC'nin kaplama pigmenti olarak kâğıda kazandırdığı özellikler yüksek beyazlık, reolojik özelliklerin iyileşmesi, yüksek katı oranı sağlaması, kaplama makinelerinin hızını arttırma, düşük enerji tüketimi, bağlayıcı tüketiminde azalma, yüksek baskı kalitesidir [37].

Kalsiyum karbonat boya endüstrisinde kullanılan pigment gereksinimini önemli ölçüde azaltmakta, plastik ve kauçuk endüstrilerinde de polimer ve elastomer kullanımını önemli ölçüde düşürüp, tasarruf sağlamaktadır [35]. İnşaat boyalarında iç ve dış kaplamada su bazlı boya sisteminde %25 – 30 oranında kalsit kullanılmakta ve titanyum dioksit tüketimini azaltarak maliyetleri düşürücü yönde etki etmektedir [39]. Boya endüstrisinde kullanılan kalsiyum karbonatın fiziksel özellikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

1, 3, 5, 20, 40 μm boyutlarında kuru öğütülmüş kalsit kullanan boya sektörü, fazla miktarda kalsit tüketmektedir. Ülkemizde boya sektöründe toplam olarak 80.000 ton/yıl çeşitli boyutta kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada boya sektöründe yaklaşık 8 milyon ton kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada extender olarak kullanılan kalsit yüzeyi kaplamayı sağlar ve titanyum dioksitin tüketimini azaltır. Boyada mat bir yüzey elde etmek ve gerekli TiO_2 miktarını azaltmak için esas solvent veya su bazlı emülsiyonlara hacimsel olarak % 10 – 35 kalsiyum karbonat katılabilir, bu dokulu kaplamalarda % 50'ye çıkabilir. Polimerlerde dispersiyonu geliştirmek ve boyada çökmeyi azaltmak, renkli pigmentlerin yüzmesini önlemek ve tüm renk gücüne katkıda bulunmak için kalsiyum karbonatın kaplanmış türleri kullanılır [34].

Çizelge 2.5 Boya endüstrisinde kullanılan CaCO_3 'ın fiziksel özellikleri [35].

Özellik	İnce Amorf GCC	Çok ince Amorf GCC	Kalsit (PCC)	Aragonit (PCC)
Özgül ağırlık	2.71	2.71	2.71	2.93
Kırılma oranı	1.58	1.58	1.58	1.63
Sertlik, Mobs	3.00	3.00	3.00	3.50
Kalsinasyon ısısı, °C	800-900	800-900	800-900	800-900
Beyazlık (% GE)	95	96	98	99
Yağ emme, (cc/100g)	13	23	30	55
Yüzey alanı, m^2/g	3.20	9.60	6.80	8.50

Mikronize kalsit, plastik sektöründe, rengi, kimyasal saflığı ve ucuzluğu gibi nedenlerle, birçok plastik mamul üretiminde, özellikle PVC boru, profil, lambri, kablo vb. sektörlerde, gerek doğal öğütülmüş, gerekse kaplanmış olarak, yoğun biçimde kullanılmaktadır [39]. Yüzeyi kaplanmış (coated) kalsiyum karbonat bazı endüstri dallarında kullanılmaktadır [35]. Polipropilen (PP), Poliamid (PA), Termoplastik (TPES) ve PVC reçineleri esas itibarıyla kalsitin dolgu olarak kullanıldığı plastiklerdir. Plastik sektöründe başta kalsit olmak üzere benzeri dolgu maddelerinin kullanımı her yıl giderek artmıştır. Kalsiyum karbonat çoğunlukla dağılımı güçlendirmek için stearat kaplanmış halde, bilhassa termoplastiklerde polimer gereksinimini azaltmak için, pigment işlevi görür [38].

Türkiye’de yeni gelişmekte olan hazır sıva, macun gibi alanlarda beyaz dolgu kullanılması, Avrupa ve ABD’de çok yaygındır [38]. İnşaat sektöründe beyaz renkli, çimento esaslı sıva ve macunlar toz polimerlerle karıştırılıp duvara tatbik edildiğinde kaba sıva, ince sıva, macun ve hatta boya işlemi bir kalemde çözülmektedir. Yakın gelecekte çeşitli boyutlarda öğütülmüş kalsit alçı, çimento, toz polimer bağlayıcılarla karıştırılıp inşaat alanında yoğun olarak kullanılmaya başlayacaktır. Bu sektör tonaj olarak en büyük oranda kalsit tüketimi alanı oluşturacak bir sektördür [38].

Polimerlerle karıştırılan kalsit dolgusu inşaat ve otomotiv sektöründe yoğun olarak kullanılacaktır. Bu alan da gelişecek tüketim alanlarından biri de yapıştırıcılardır [38]. Mikronize kalsit bisküvi, ekmek, çiklet gibi gıda maddelerinde katkı olarak kullanılmaktadır. Kimyasal saflığı, rengi nedeniyle maliyeti düşürücü dolaylı kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kalsit (CaCO_3) seramik sektöründe düşük oranlarda olsa da 40-100 μm boyutlarında öğütüldükten sonra reçetelere katılmaktadır. Halı tabanı ve muşamba sanayinde de 40-60 μm boyutlarında kalsit kullanılmaktadır [38].

2.3 Kalsiyum Karbonat Kristalizasyonu

Çözeltiden kristal büyümenin incelenmesi için pek çok metot geliştirilmiştir. Kalsiyum karbonat için kendiliğinden kristalizasyonda aşırı doymun çözeltide kalsiyum konsantrasyonundaki değişim kristal büyüme hızını vermektedir. Bu tür çalışmada çekirdeklenme ve kristal büyümenin peş peşe ya da eş zamanlı olup olmadığını

saptamak imkansızdır ve heterojen çekirdeklenme meydana gelir. Difüzyon ve yüzey kontrollü hız prosesleri, kristal büyüme için hız saptama basamaklarını oluşturmaktadır.

2.3.1 Kalsiyum karbonat oluşumunun engellenmesi

Çeşitli proseslerde ve sistemlerde (ısı transferi, tuz giderimi, jeotermal sıvıların taşınımı, gaz ve yağ kaynakları) sürekli karşılaşılan problem, boru ve tankların yüzeyine yapışan çeşitli bileşiklerdir. CaCO_3 genellikle yapışkan ve sert kabuk oluşturan bir malzemedir [4],[40]. Yüzeylerde tortu olarak bilinen kalsiyum karbonatın birikmesi endüstriyel ekipmanlar için önemli bir problemdir. Endüstriyel ekipman yüzeylerinde tortu oluşumu ısı değiştirici kalitesine zarar vererek yüksek enerji tüketimine neden olur; ekipman elemanları ve boru hatlarında akışı azaltır ve artan hidrolik dirençten dolayı sıvı taşıma için yüksek enerji tüketimine yol açar. Sonuç olarak proseste ciddi ekonomik kayıplar meydana gelir. CaCO_3 ters çözünürlük eğrisine sahip olduğu için, CaCO_3 çökmesi yüksek sıcaklıklarda daha ciddi problemlere neden olmaktadır [9],[12],[41]. Doğru alkalinite kullanıldığında kalsiyum karbonat doygunluğunun hesaplanması kolaylaşır. Bu hesaplamalara göre kalsiyum karbonat tortusunun çözünmesi için asit çözeltisi önerilmektedir [9]. Tortunun gelişimi çok basamaklı bir prosestir ve pek çok parametreden etkilenmektedir. Bu parametreler aşırı doygunluk, pH, sıcaklık ve akış hızı olarak bilinmektedir [42]. Her ne kadar araştırmacılar tortu oluşum prosesini yöneten mekanizmaların anlaşılmasında önemli ilerlemeler kaydetmişler de, kalsiyum karbonat oluşum mekanizması hala tam olarak anlaşılamamıştır. Bu yüzden, kalsiyum karbonat kristalizasyonunun kontrolü ve engellenmesi ile ilgili çalışmalar büyük önem taşımaktadır [41].

Kalsiyum karbonat çökmesi kimyasal, fiziksel ya da biyolojik olarak engellenebilir. Bu metotlar 3 kategoride toplanabilmektedir. Bunlar çözünürlüğü etkileyen, kristal büyüme mekanizmasını değiştiren ve yüzey potansiyel enerjisini değiştiren diye gruplandırılabilir. Kristalizasyon kontrolü için en etkili metot kimyasal engelleyicilerin ilave edilmesidir [42].

Kristal gelişimini engellemek amacıyla sıvı ortamın pH'ını değiştirilebilir ve şelat yapıcı maddeler ya da suda çözünebilir bileşiklerin eklenebilir. Özellikle organik ve inorganik

katkı maddeleri kristalizasyon prosesinde önemli rol oynarlar. Aktif bölgelere bağlanan bileşikler, düşük konsantrasyonlarda etkin olabilen engelleyicilerdir [25],[43]. Kalsiyum karbonat gibi az çözünen tuzların kristalizasyonunda yabancı maddelerin etkisini inceleyen pek çok araştırma bulunmaktadır. Fakat bunların pek çoğu engelleme etkileriyle ilgilenirken sadece belli bir kısmı kalsiyum karbonatın morfolojisi ve yapısı üzerinde polimerlerin etkisini açıklamaktadır. Kristalizasyon çalışmalarının çoğu çözelti yerine katı yüzeyde yapılmıştır [44].

2.3.1.1 Kendiliğinden (Spontane) kristalizasyon

Çözeltide kristal büyümesi için pek çok deneysel metot kullanılır. Kalsiyum karbonat çalışmalarında, aşırı doymuş çözeltide kendiliğinden meydana gelen çökmedeki konsantrasyon değişim ölçümleri kristal büyüme ölçüsü olarak kullanılır. Bu çalışmalarda, çekirdeklenme ve kristal büyümenin eşzamanlı ya da ard arda olup olmadığını belirlemek mümkün değildir [26].

Kafes iyonları içeren tuz çözeltilerinin karıştırılmasıyla kendiliğinden çökme belirlenebilir. Kendiliğinden çökmenin gerçekleştiği sistemlerde, heterojen çekirdeklenme için aktif site gibi davranan toz parçacıkların ya da yabancı maddelerin girişini bertaraf etmek mümkündür [12].

Kendiliğinden kristalizasyon metodu ile gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6 Kendiliğinden (Spontane) kristalizasyon metodu ile ilgili çalışmalar

Yazar	Kullanılan katkı maddesi	Sonuç
Koutsoukos ve Kontoyannis [10]	-	pH=8.6, T=25,35,45°C'de bekleme zamanı ve çökme hızı aşırı doygunluğa bağlıdır.
Derakhshanian ve Banerjee [8]	β -ksilodekstrin	T=25°C'de, kristal boyut azalmış, kristalizasyon engellenmiştir.

Çizelge 2.6 (Devam)

Reddy ve Nancollas [45]	Mg ⁺² , stronsiyum ve sülfat iyonları	T=25°C'de Mg ⁺² ve stronsiyum kalsit oluşumu azaltıp aragonit oluşturmuş. Sülfat morfoloji ve hızda etkisiz görülmüş.
Katsifaras ve Spanos [46]	İnorganik ortofosfat	pH=9-10, T=25°C, sabit S, vaterit kristalizasyon hızı azalmış, Langmuir adsorpsiyona uygun, S ile vaterit kalsit dönüşüm oranı ters orantılı.
Nancollas ve Reddy [47]	-	T=10,25,40°C'de kalsit hızı [Ca ⁺²][CO ₃ ⁻²] ile doğru orantılı ve karıştırma hızından bağımsızdır.

2.3.1.2 Sabit kompozisyon metodu

Kalsiyum karbonat çökme ve çözünme mekanizmasının anlaşılması için kinetik çalışmaların öneminden dolayı, kalsit kristal büyümeyi karakterize etmek için yüksek tekrarlanabilirlikte aşırı büyüme teknikleri çalışılmıştır [12]. Sabit kompozisyon metodu ile çeşitli parametreleri kontrol etme şansı vardır. Oldukça uzun zaman periyotları için kararlı olan yarı kararlı çözelti kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu metod ile düşük aşırı doygunlukta elde edilen verileri değerlendirmek ya da kalsite göre yüksek aşırı doygunlukla karşılaşıldığı durumları kontrol etmek için tartışılabilir kestirimleri elde edilebilir [10]. Bu çalışmalar katkı maddesi varlığında ve yokluğunda kristal büyüme hız ölçümlerinin güvenilirliğini sağlamaktadır [12].

Kalsiyum karbonat kristalizasyonun kinetik çalışmaları için sabit kompozisyon metodu açıklanmıştır. Aşırı doymuş çözeltideki iyonik maddelerin aktiviteleri reaktantların potansiyometrik kontrollü ilavesiyle sağlanır [26],[48],[49]. Büyüme deneylerinde yaşlandırılmış kalsit aşırı kristalleri aşırı doymuş çözeltiye eklenir ve büyüme hızı ölçülür. Bu teknik sadece kalsit büyüme proses mekanizmasını değil aynı zamanda eklenen maddenin kristalizasyon hızı üzerinde etkisini incelemeye olanak sağlar [26]. Aşırı büyüme tekniğinin diğer bir avantajı ise düzgün morfolojiye sahip yüzey özellikleri iyi tanımlanmış kristaller oluşur. Çökme, var olan yüzeyde ya da mineralin kendisi ya da kafes iyonların adsorpsiyonu için önerilen uygun metallerde gerçekleşebilir. Kendiliğinden çökme çalışmalarından yüzey karakteristikleri iyi bilinmez ve deney süresince hissedilebilir şekilde değişir [12],[49].

Sabit kompozisyon metodu ile kalsiyum karbonat büyüme reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



Sabit kompozisyon metodunda, Eşitlik (2.7)'de görüldüğü gibi reaksiyon boyunca H^+ iyonu açığa çıkarak ortam asidik olmaktadır. Reaksiyon ortamının dengelenmesi için reaktant ve baz ilave edilmesi ile hem reaksiyon çözeltisinin bileşimi hem iyonik güç sabit kalmaktadır. Bu metotta pH kontrolü baz veya reaktant ilavesiyle yapılır. Her iki durumda da kalsiyum, bikarbonat ve karbonat iyonlarının konsantrasyonu zamanla değişir (özellikle reaksiyonun ilk basamağında aşırı kristallerinin eklenmesiyle) [12],[49].

Kristal büyüdüğü veya çözündüğü zaman, büyüme veya çözünmenin lineer hızı moleküllerin ya da bileşenlerin varlığından son derece etkilenir. Kristal büyümesinin engellenmesi ve çözünmesi ile ilgili var olan bilgi çoğunlukla kalitatifdir. Engelleyicilerin etkisini daha kantitatif şekilde açıklayabilmek için metotlar geliştirmek önemlidir. Büyük ölçüde tekrarlanabilir sabit kompozisyon metodu Nancollas ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu teknik çok düşük doygunluklarda özellikle yararlıdır [11].

Son yıllarda kalsiyum karbonat kristal büyümesinin kinetiği tekrarlanabilir aşırı-büyüme tekniği kullanılarak çalışılmıştır. Bu proses yüzey kontrolü için en uygundur. Bu proste, kristalizasyon hızı aşırı doygunluğun karesi ile orantılı olduğu bulunmuştur [45]. Sabit kompozisyon metodu ile gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 2.7'de özetlenmiştir. Literatürde, katkı maddeleri varlığında gerçekleştirilen sabit kompozisyon metodunda kristal büyüme derecesi (n), kristalizasyon hızı ve kristal morfoloji incelenmiştir.

Çizelge 2.7 Sabit kompozisyon metodu ile ilgili çalışmalar

Yazar	Kullanılan katkı maddesi	Sonuç
Manoli vd. [50]	Alanine, glycine, lysine, poliglycine, polityrosine ve polimethionine aminoasitleri	pH=8.5, T=25°C'de vaterit kararlı, n sırasıyla 2,4,2,4.
Kanakis ve Dalas [51]	Fibrin	pH=8.5, T=25°C'de vaterit kararlı, n=1.
Manoli ve Dalas [52]	Glutamik asit	pH=8.5, T=25°C'de vaterit kararlı, n=1.2.
Manoli ve Dalas [53]	Balığın sırt kısmından elde edilen protein	pH=8.5, T=25°C'de aragonit kinetiği, n=4.
Kanakis vd. [54]	Sodyum aljinat	pH=8.5, T=25°C'de vaterit kinetiği, yüzey kontrollü n=1.
Malkaj vd. [55]	Taurin	pH=8.5, T=25°C kalsit kinetiği, Kristal büyüme hızında %17–96 azalma, yüzey kontrollü n=2.
Kazmierczak vd. [12]	-	pH=8.25-10, T=15-35°C'de yüzey kontrollü.
Reddy ve Nancollas [26]	-	pH=8.4-8.5, T=25°C kalsit kinetiği, yüzey kontrollü n=2.
Lin ve Singer [56]	-	S=5.3, Kalsit çökme hızı (CO ₃)/(Ca) oranı ile doğru orantılı.
Lin ve Singer [57]	Ortofosfat	T=15,25,35,45°C farklı (CO ₃)/(Ca) oranı, kalsit çökme hızı Langmuir adsorpsiyon modeline uygun.
Nilsson ve Sternbeck [58]	-	S=1.5-9.8, kalsit kinetiği, Hız S, p _{CO2} , (CO ₃)/(Ca) oranı ile doğru orantılı.
Lioliou vd. [59]	-	pH=8.5, T=25°C, S=1-1.66 kalsit kinetiği, bekleme zamanı S ile ters orantılı, çökme hızı S ile doğru orantılı, n=2.
Manoli ve Dalas [60]	Elastin	pH=8.5, T=25°C kalsit kinetiği, yüzey kontrollü n=2.
Nancollas vd. [48]	Hidroksietiliden, 1-difosfonik asit	pH=8-8.9 ve T=25°C 100 saatten fazla reaksiyon engellenmiş.

Çizelge 2.7 (Devam)

Hamza ve Hamdona [11]	TENTMP, ENTMP, HEDP, NTMP	S=0.05-0.33 ve T=25°C'de Kristal büyüme hızında %33-92 azalma, hız Langmuir adsorpsiyon modeline uygun.
Manoli ve Dalas [61]	Kondroitin sülfat	pH=8.5, T=25°C vaterit kinetiği, kristal büyüme hızında %23-65 azalma, n>2.
Amjad [62]	Benzenpolikarboksilik asit	pH=8.5, T=25°C kalsit kinetiği, kristal büyüme hızında azalma, Langmuir adsorpsiyon modeline uygun.
Dalas vd. [18]	Poli(vinil klorür-co-vinil asetat-co-maleik asit)	pH=8.5, T=25°C vaterit kinetiği, bekleme zamanı S ile ters orantılı, kristalizasyon hızı S ile doğru orantılı.
Dalas vd. [63]	Selüloz	pH=8.5, T=25°C kalsit kinetiği, kristalizasyon hızı S ile doğru orantılı.
Malkaj ve Dalas [64]	4 değerlikli metal (titan, zirkon, vanadyum, demir) diklorür	pH=8.5, T=25°C kalsit kinetiği, yüzey kontrollü sarmal büyüme, hızda %27-66 azalma.
Spanos ve Koutsoukos [27]	-	pH=9-10, S=1.88-3.39, vaterit çöker.
Dalas vd. [65]	Mdm2 peptid	pH=8.5, T=25°C kalsit kinetiği, kalsit büyüme engellenmiş, yüzey kontrollü sarmal büyüme, Langmuir adsorpsiyon modeline uygun.
Manoli ve Dalas [66]	Etanol, izopropanol, dietilen glikol	pH=8.5, T=25°C vaterit kinetiği, kristal büyüme hızında azalma, vaterit kararlı halde, n>2.
Malkaj ve Dalas [67]	Aspartik asit	pH=8.5, T=25°C kalsit kinetiği, yüzey kontrollü, n=1.75.

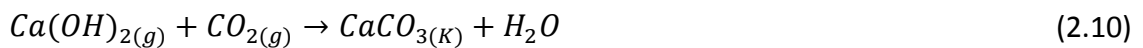
2.3.2 Kalsiyum karbonat üretimi

CaCO_3 kristalizasyonu aşırı doymun çözeltideki çözünen Ca^{+2} ve CO_3^{-2} iyonlarının katı faza geçişini içermektedir. Çekirdeklenme kendiliğinden çökmenin gerçekleştiği kısımda olur ve kristal büyüme meydana gelebilir. Çekirdeklenme, kristal büyümesi için yüzey

sağlayan aşı gibi davranan katı parçacıkların varlığı ya da yokluğuna göre homojen veya heterojen olabilir. Çözültiden CaCO_3 'ün kontrollü çökmesi için geliştirilen metotlar biyomineralizasyondan endüstriyel uygulamaya temel ve uygulama araştırmalarında çok önemlidir [68].

2.3.2.1 Karbonatlaştırma metodu

Endüstriyel ölçekte çökmüş CaCO_3 sentezi için genellikle karbonatlaştırma metodu kullanılmaktadır. Temelde, endüstride karbonatlaştırma prosesi aşağıdaki basamakları içermektedir: (a) Kireçtaşının (doğal CaCO_3 kayaları) kalsinasyonu ile CO_2 ve sönmemiş kireç (CaO) oluşur (Eşitlik 2.8). (b) Söndürme prosesi ile H_2O kontrollü eklenmesiyle (Eşitlik 2.9) sönmemiş kireç sönmüş kirece dönüşür. (c) En son basamakta karbonatlaştırma reaksiyonu ile Ca(OH)_2 bulamacı CO_2 ile muamele ettirilir ve CaCO_3 elde edilir (Eşitlik 2.10) [28],[36],[69],[70],[71],[72]. Bu yöntemin en önemli dezavantajı sönmüş kirecin sistemin aşırı doygunluğunu kontrol etmesinin zorluğudur [69]. Karbonatlaştırma metodu ile ilgili çalışmalar Çizelge 2.8'de verilmiştir. Kristal morfolojisi sıcaklık, çözünmüş toplam kalsiyum konsantrasyonu, CO_2 akış hızı, Ca(OH)_2 konsantrasyonu ve ekleme hızı ile kontrol edilebilmektedir [69]. CaCO_3 sentezi aşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşmektedir.



Çizelge 2.8 Karbonatlaştırma metodu ile ilgili çalışmalar

Yazar	Kullanılan katkı maddesi	Sonuç
Wheeler ve Sikes [28]	Mg^{+2} iyonu, malat, sitrat, flatik asit	$\text{T}=80^\circ\text{C}$ 'de Mg^{+2} aragonit oluşumunu artırır, sitrat ve malat çubuk şekilli aragonit, flatik asit rombohedral aragonit oluşturur.
Chen vd. [73]	PGP, SA	$\text{T}=25^\circ\text{C}$ 'de yüzey özellikleri artırılmış ve nano boyutta üretim.

Çizelge 2.8 (Devam)

Kontrec vd. [74]	Dekstran, çözünür nişasta	Nişasta kalsit oluşumunu engeller vaterit oluşur, non-iyonik dekstran vateriti engeller, katyonik ya da anyonik dekstran tüm çökmeleri engeller.
Zhang vd. [75]	-	pH=8.5-10'da PVC için reoloji düzenleyici nano boyutta NaSt ile kaplama CaCO_3 sentezlenmiştir.
Ukrainczyk vd. [69a]	NaSt	Rombohedral, scalenohedral nano kalsit. SSA değerinde artma.
Adam ve Robb [76]	NaPA, PSS	PSS yüzeyde NaPA'dan daha az tutunma.
Vučak Vd. [77]	MEA	T ve CO_2 etkisi incelenmiş, ağırlıklı olarak aragonit ve vaterit az miktarda da kalsit eldesi. T arttığında çökme erken başlar, T ve CO_2 konsantrasyonu ile proses süresi ters orantılı, yüksek CO_2 konsantrasyonu vaterit oluşumunu artırır, yüksek T ise aragonit oluşumunu artırır.
Pan vd. [78]	PAA	Yüksek sıcaklıkta dallantılı kararlı aragonit eldesi.
Garcia-Carmona vd. [72]	-	$\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ sisteminde $T=20,25,30^\circ\text{C}$ 'de elektriksel iletkenlik 1,3,5 ve 7 mS/cm sabit kalarak mikro boyutta rombohedral, scalenohedral, nano boyutta kalsit küreciği.

2.3.2.2 Çöktürme metodu

Pek çok araştırmacı kalsiyum karbonat sentezinde kalsiyum iyonları ve karbonat iyonları içeren çözeltilerin karıştırılması ile gerçekleşen çöktürme metodunu kullanmıştır [79]. Özellikle sodyum karbonat ve kalsiyum klorür sistemlerinde, polimorfların davranışları incelenmiştir. Bu sistemde genellikle kalsit ve/ya da aragonit elde edilmiş, hatta vaterit çökmesi de oluşmuştur [45],[80]. Kalsiyum karbonat

polimorfların kristalizasyon davranışları çeşitli operasyon koşullarından etkilenmektedir. Polimorfların kristalizasyon mekanizması henüz tam aydınlatılmamıştır [79]. Çöktürme yöntemi büyük miktarlarda üretim yapılabilir [71]. Çöktürme prosesinde deneysel koşullar 3 farklı kalsiyum karbonat polimorfunun oluşmasını sağlar. Reaktant konsantrasyonu, karıştırma sıcaklığı, iyonik güç, ortamın pH'ı, yaşlanma süresi, katkı maddesinin yapısı ve konsantrasyonu polimorf oluşumunu kontrol eden parametrelerden bazılarıdır. Aşırı doygunluk ve iyonik güç, sıcaklık, pH ve yaşlanma süresi ile karşılaştırıldığında daha az etkilidir [81]. Polimorfların oluştuğu deneysel koşullar Çizelge 2.9 verilmiştir.

Çizelge 2.9 Deneysel koşullar ve oluşan polimorf [81]

Deneysel Koşullar	Oluşan polimorf
Yüksek aşırı doygunluk	Kalsit
Yüksek sıcaklık (50°C üstü)	Aragonit
Yüksek aşırı doygunluk ve yüksek pH	Vaterit
pH 10 – 12	Aragonit
pH<11 ve düşük sıcaklık (7°C)	Kalsit
pH<10 ve yüksek sıcaklık (58°C)	Aragonit
Uzun yaşlanma süresi	Kalsit
Yüksek sıcaklık ve düşük aşırı doygunluk	Aragonit

Kalsit, çöktürme metodu ile oda sıcaklığında sentezlenirken, aragonit ve vaterit oluşumu sırasıyla yüksek sıcaklık ve 15 °C'nin altında elde edilir [82]. Çöktürme yöntemi ile kalsiyum karbonat oluşumu Eşitlik (2.11)'te verilmiştir. Çöktürme yöntemi ile ilgili çalışmalar ve sonuçları Çizelge 2.10 verilmiştir.



Çizelge 2.10 Çöktürme metodu ile ilgili çalışmalar

Yazar	Kullanılan katkı maddesi	Sonuç
Williams ve Ruehrwein [83]	NaPMA, IBMA	T=25°C'de çökme hızı polimer konsantrasyonu ile ters orantılı.
Zhang vd. [3]	Mg ⁺² iyonu	pH=12, T=25°C'de Mg ⁺² varlığı iğnemsî aragonit.

Çizelge 2.10 (Devam)

Matahwa vd. [84]	Çapraz bağlı polisakkarit, PAM ve PAA	T=25 ve 80°C, pH=8.5'de, PAM-çapraz bağlı aselüloz her iki T'de dikdörtgen tabaka kalsit, PAM her iki T'de kalsit, PAA-çapraz bağlı aselüloz ve PAA 25°C'de kalsit ve vaterit, 80°C'de kalsit ve aragonit.
Norwig [85]	PMAA, PEO, PEO-b-PMAA	pH=10'da, PMAA düzensiz şekilde topaklanma, PEO çekirdeklenmede etkisiz, PEO-b-PMAA yüzeyde büyümede değişiklik.
Mao ve Huang [86]	MA	T=90°C, pH=7-11'de kalsit oluşumunu artırır, topaklanma ve dumbbell şekli kalsit.
Loste vd. [87]	Mg ⁺²	ACC'nin kristalin fazlara dönüşümü yavaşlar, morfoloji değişikliği var.
Yu vd. [32]	PSMA	pH=10'da, çekirdeklenme ve büyüme kontrol edilmiş çekirdeklenme ve büyüme kontrol edilmiş, yüksek SSA.
Beck ve Andreassen [7]	-	Küresel vaterit, iğnemsî aragonit, küre ve plaka şeklinde kalsit.
Wang vd. [1]	Mg ⁺² iyonu, PAA	Mg ⁺² iyonu ve PAA, ACC çökmesini geciktirmiş ve yarı ömür artmış.
Beck ve Andreassen [2]	-	T=5-90°C, S=2-6'de düşük S'de hekzagonal plaka şekilli vaterit, yüksek S'de dallantılı büyüme.
Parakhonskiy vd. [88]	EG	Küresel vaterit, vaterit boyutunda azalma.
Chen vd. [89]	Flatik, izohtalik ve tereftalik asit	Ftalik asit ile vaterit oluşumu ters orantılı, izohtalik 90°C'de vaterit, 120 ve 150°C'de kalsit, tereftalik asit 120 ve 150°C'de kalsit aragonit oluşumu.
Xu vd. [90]	PAA, PSS	ACC'nin kararlı faza dönüşümü engellenir.
Zhu vd. [91a]	CTAB	T=25°C'de vaterit. T=80°C'de aragonit
Lei vd. [91b]		
Njegić-Dzakula vd. [92]	pAsp, pGlu, pLys	T=25°C'de düşük konsantrasyonlarında vaterit, yüksek konsantrasyonlarında kalsit ve vaterit.
Hongxia vd. [93]	PVP	Nano boyutta çubuk ve dumbbell şeklinde aragonit.

Çizelge 2.10 (Devam)

Cölfen ve Qi [29]	PEG-b-PMAA	T=25°C'de, pH, polimer konsantrasyonu, [Polimer/CaCO ₃] oranı kalsiti rombohedralden çubuk, elipsoid, dumbbell, küresele dönüştürmüş.
Wang vd. [71]	PSS	Saf kalsitten nano boyutta küresel vaterit.
Kralj vd. [19]	-	T=25 ve 45°C, pH= 10, I=15-145 mmol/dm ³ 'de, hem kalsit hem vaterit sentezi.
Westin ve Rasmuson [17]	CIT, EDTA	Farklı reaktant besleme hızı, (Ca)/(CO ₃) oranı, pH'da katkı maddesi yokluğunda topaklanmış iğnemsiz aragonit, parçacık boyutu, besleme hızı ve (Ca)/(CO ₃) oranı ile doğru orantılı, pH ile ters orantılı. EDTA varlığında küresel, CIT varlığında rombik kalsit.
Kawano vd. [20]	-	T=20°C'de rombohedral kalsit ve küresel vaterit.
Kitamura [94]	L-Glu, L-his	Her iki katkı maddesi varlığında da S en etkili parametre, L-Glu varlığında T (280-330K) etkili iken L-his varlığında T etkisiz.
Kitamura [79]	Mg ⁺²	T=25°C'de, çekirdeklenme hızı S ile doğru orantılı, vaterit oluşumu reaktant ekleme hızı ile ters orantılı.
Gorna vd. [36]	-	T=20°C'de, pH>11 küresel ACC, ACC kararlı.
Yang vd. [95]	(EO) ₂₀ -(PO) ₇₂ -(EO) ₂₀ , HPCHS	(EO) ₂₀ -(PO) ₇₂ -(EO) ₂₀ varlığında pH'ın etkisi fark edilebilir, HPCHS varlığında pH az etkili, HPCHS, (EO) ₂₀ -(PO) ₇₂ -(EO) ₂₀ 'den daha etkili, tüm koşullarda kalsit.
Wei vd. [96]	DDS, SDBS, PVP	SDBS kararlı vaterit, DDS ise ACC'yi kalsite dönüştürmüş, her iki katkı maddesine PVP ilavesi morfolojide değişiklik.
He vd. [97]	HEDP, NTMP	T=25-90°C, kalsit oluşumu engellenmiş.
Kawaguchi vd. [44]	PSS	Küresel vaterit.

Çizelge 2.10 (Devam)

Yang ve Xu [98]	XC, Mg ⁺²	[XC]/[Ca ⁺²] oranı kristallik ve kümeleşme derecesi ile ters orantılı, Mg ⁺² morfoloji ve polimorfu etkiler.
Donnet vd. [99]	PAA	Yüksek PAA konsantrasyonlarında reaksiyon başlangıcında nano boyutta kalsit, reaksiyon sonunda rombohedral yapıda 600 nm kalsit.

2.3.2.3 Diğer üretim yöntemleri

Yang vd. [25], yavaş buhar difüzyonu metodu ile (2-hidroksipropil-3-butoksi) propil-suksinil kitosan (HBP-SCCHS) çözeltisi içinde CaCO₃ sentezlemişlerdir. Farklı HBP-SCCHS ve Ca⁺² konsantrasyonları, sıcaklık ve başlangıç pH'larında farklı morfolojide kalsiyum karbonat kristalleri elde edilmiştir. Asit çözeltisinde, HBP-SCCHS konsantrasyonu 0.1 g/L varlığında rombohedral kalsit oluşturmuştur. 2.0 g/l varlığında, HBP-SCCHS/Ca⁺² şelatları oluşturmuş ve kristalizasyon yavaşlamıştır. Sıcaklığın etkisi ise daha az olmuştur. Yaşlanma zamanı ve Ca⁺² konsantrasyonu lens şeklindeki kristallerin boyut dağılımına ve nano yapıdaki CaCO₃ kristallerin ortalama yarıçapı üzerine etkili olmuştur. Büyük Ca⁺² konsantrasyonu, yüksek başlangıç pH'ı ve uzun yaşlanma zamanı (30 gün) kalsit oluşumunu arttırmıştır [25].

Gower ve Tirrell'in [100] çalışmasında buhar difüzyonu ile yüklü polipeptid olan poli(aspartat), kalsiyum karbonat aşırı doymuş çözeltisine eklenerek inorganik yapıda sıra dışı morfolojiler elde edilmiştir. Sarmal uzantılı küresel vaterit, topaklanmış ve biçimsiz kalsit kristalleri sentezlenmiştir. Polimer kararsız hekzahidrat vateritin kararlı hale gelmesini sağlamıştır [100]. Buhar difüzyonu metodu ile Zhang vd. [101] nano boyutta kararlı vaterit elde etmişlerdir.

Chen ve Xiang [102], 30-80°C sıcaklıklarda CaCl₂ ve NH₄HCO₃ çözeltilerini kullanarak çift püskürtme yöntemiyle CaCO₃ sentezlemişlerdir. 30-40°C sıcaklıkta lamelli vaterit, 50-70°C sıcaklıkta vaterit, kalsit ve aragonit elde edilmiştir.

Son yıllarda inorganik malzemelerin sentezi için su-yağ sisteminden oluşan mikroemülsiyon sistemi kullanılmaktadır. Yağ fazında dispers olan ve yüzey aktif madde ile çevrelenen su damlacıkları çekirdeklenmenin ve kristal büyümenin gerçekleştiği

nano boyutlu reaktörlerdir. Bu yöntem düzgün ve monodispers molekül oluşmasına olanak sağlamaktadır. Sürekli mikroemülsiyon, ara yüzey maddelerinin ara yüzey tabakaları ile kararlı hale gelmiş su ve yağ kanallarının termodinamik dispersiyonudur. Sürekli mikroemülsiyon ile farklı morfoloji ve polimorftaki nano kalsiyum karbonatların hazırlanması henüz tam açıklanmamıştır [103]. Mikroemülsiyonlar su/yüzey aktif madde ve yağ/yüzey aktif maddeye kalsiyum ve karbonat reaktantların eklenmesiyle oluşur [103],[104]. Nano boyutta parçacıkların oluşmasına olanak sağlamaktadır. Mikroemülsiyon oluşturmak için yüzey aktif maddeler çözeltiye eklenmektedir [105].

2.3.2.4 Ultrasonik ses dalgalarının kalsiyum karbonat üretimindeki uygulamaları

Ultrasonik ses (US) dalgalarının varlığında kristalizasyonun bazı özellikleri değişir. Meydana gelen değişiklikler genellikle (a) hızlı birincil çekirdeklenme, (b) kolay çekirdeklenme, (c) ikincil çekirdeklenmenin başlaması ve (d) uniform yapıda daha küçük ve saf kristaller elde edilmesidir [106]. US, topaklaşmayı belirgin bir şekilde azaltmaktadır. Kavitasyona neden olan ani dalgalar kristaller arasındaki bağı engelleyerek kristaller arasındaki teması kısaltabilir. Bazı topaklanmalar çekirdeklenme basamağında oluşur. Çekirdeklerde yüzey alanının hacme oranı büyüktür, bu da yüksek yüzey gerilimine neden olur. Bu durumda çekirdeğin diğerlerine bağlanma eğilimi düşük olur. Kristal büyüdükçe yüzey gerilimi düşer ve daha kararlı hale gelir. Sonuçta iyi karıştırma ortamında US uygulanması topaklanmayı azaltır. US çekirdeklenme hızını ve çekirdeklerin temasını azaltır [106].

Kristalizasyon prosesinde önemli olgulardan olan bekleme zamanı ve yarı kararlı bölge genişliği de US'den etkilenmektedir. US dalgası uygulanmasıyla bekleme zamanı ve yarı kararlı bölge genişliği azalmaktadır. Kristalizasyonun derecesi ise artmaktadır. US birincil çekirdeklenme hızının derecesini azaltır ve kristalizasyon hızı artar [106].

Ultrasonik ses dalgalarının kristalizasyon prosesine etkileri değişkenlik göstermektedir. US dalgalarına bağlı değişkenleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

1. US frekansının etkisi: Sonokristalizasyon için kullanılan düşük frekanslı US dalgalarının (15, 20, 25 ve 30 hKz) kristal şeklinde, ortalama boyutta ya da

boyut dağılımında önemli bir etkisi yoktur. Yüksek frekanslı US ise kristalizasyona yardım için kullanılır ve hızlı çekirdeklenme gözlenir.

2. US şiddeti, gücü ve sonikatör probunun boyutunun etkisi: US dalgasının şiddeti ve probun yarıçapının artması kristalizasyon hızını arttırmaktadır. US şiddeti arttıkça sulu sistemde ortamdaki iyon konsantrasyonu azalır ve kristal miktarı artar. Benzer etki probun yarıçapının artmasıyla da elde edilir. Gücün artmasıyla kristal boyut azalmaktadır.
3. Probun batırılma derinliğinin etkisi: Sonikatörde sıvının akış şekli probtan olan uzaklığa bağlıdır. Probun batırılmasına bağlı akış şeklindeki değişiklik kristalizasyon hızını etkilemektedir. Her sonikatör için uygun bir batırılma derinliği vardır.
4. US'e uğrayan çözeltinin hacmi: Ortalama kristal boyutunun çözelti hacminin artması ile arttığı bilinmektedir. Büyük bir reaktörde sabit US dalgası daha zayıf dalga etkisi göstermektedir, böylece sıvının bazı bölgelerinde titreşim ve kavitasyon daha azdır. Bu da daha az çekirdek ve daha büyük kristal oluşuma neden olur. Hatta sıvı hacminin artması birbirleri ile çarpışması ve aşınmayı azaltmak için kristallere daha serbest boşluklar sağlar.
5. US devam süresinin etkisi: US devam süresinin (a) kısa zamanlı uygulamalarda US dalgası çözeltiyi karıştırmak için yetersizdir, (b) uzun zamanlı uygulamalarda kristaller gözükür ve kristal boyutu azalır [106].

İnorganik nano parçacıkların sentezi gelişmekte olan bir araştırma alanıdır. Nano boyuttaki malzemelerin özelliklerindeki değişiklikler uygulama alanları için onlara olan talebi arttırmaktadır. Nano malzemelerin yüzey alanı, farklı kristal geometrisi gibi bazı özellikleri, yüzey kaplama, alev geciktirici dolgu maddeleri, foto katalitik bozunmalar ve katalitik aktiviteler gibi bazı uygulama alanlarında bu malzemelerin uygun olmasını sağlamaktadır. Bu uygulama alanları sayesinde son yıllarda CaCO_3 , ZnO , TiO_2 , ve Mg(OH)_2 gibi nano inorganik malzemelere olan ilgi artmıştır [107],[108]. Nano kalsiyum karbonat sentezi için pek çok metot bulunmaktadır. Kesikli karbonatlaştırma, US dalgaları yardımıyla sentez, çöktürme tekniği, mikro-emülsiyon bunlara örnek

verilebilir. Sentez yöntemleri nano kalsiyum karbonat faz oluşumunu etkilemektedir. US dalgaları ile sentez diğer metotlara göre daha dar parçacık boyut dağılımı sağlamaktadır. Nano kalsiyum karbonatın polimer, kaplama ve kağıt endüstrisi gibi endüstrilerde ticari önemi yüksektir. Malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği için önem kazanmaya devam etmektedir [107]. Bunun dışında US dalgaları kalsiyum karbonat tortu oluşumunda da kullanılmaktadır [109],[110]. Tortu oluşumunun engellenmesi için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu alanda US dalgası ile yapılan ilk çalışma Dalas tarafından sabit kompozisyon metodu ile gerçekleştirilmiştir [109]. Uygulanan US dalgaları, dehidrasyonu etkileyerek kristal büyümeyi %62'den fazla engellemiştir. Bunun yanı sıra, oluşum mekanizmasını, morfoloji ya da kristal boyutunu değiştirmemiştir. Vateritin termodinamik açıdan kararlı olan kalsite dönüşümü de değişmemiştir [109].

Sonawanea vd. [107] yapmış olduğu çalışmada sonokimyasal karbonatlaştırma (ultrasonik ses dalgaları ile karbonatlaştırma) metodu ile nano-kalsit sentezlemiştir. Sönmemiş kireç taşının karbonatlaşması için CO₂ gazı kullanılmıştır. Sabit ultrasonik güçte sonikatör prob boyutunun (10, 14 ve 20 mm çapında) etkisi incelenmiştir. Ultrasonik ses dalgalarının varlığında ve yokluğundaki veriler karşılaştırılmıştır. Sentez işleminde ultrasonik ses dalgalarının uygulanması, kalsiyum karbonatın hızlı çekirdeklenmesine neden olmuş ve katı transfer hızını arttırmıştır. Ultrasonik ses dalgalarının uygulanması parçacık boyutunu 140 nm'den 35-50 nm'e düşürmüştür.

Kojima vd. [111] 2 farklı frekansta US frekansı ve genliğin (amplitude) kalsiyum karbonat üzerine etkisini incelemiştir. Mekanik karıştırma ile elde edilen CaCO₃ kristalleri 20 µm iken, US uygulandığında 25-30 m²/g SSA'ya sahip 2 µm boyutunda vaterit elde edilmiştir. US uygulandığında çoğunluğu vaterit ve az miktarda kalsitten oluşan karışım elde edilmiştir. 40 kHz US'de SSA genliğin artması ile artmıştır. Bu frekansta oluşan vaterit 2 µm ve boyut dağılımı 20 kHz'de elde edilenden daha keskin olduğu bulunmuştur.

Nishida [110] US kullanarak CaCO₃ çökme hızını incelemiştir. Proben batırılma derinliği, şiddet, prob boyutunun etkilerini araştırmıştır. US'in CaCO₃ çökmesini hızlandırdığı ve maksimum çökme hızı için prob batırılma derinliğinin optimum aralığı olduğu

bulunmuştur. Çökme hızının US şiddeti ve prob boyutu ile doğru orantılı olduğu saptanmıştır.

He vd [112] nano boyutta kalsiyum karbonat sentezlemek için US dalgasından yararlanmışlardır. US uygulanması hızlı çekirdeklenmeyi sağlamış ve katı oluşum hızı artmıştır. Dar parçacık boyut dağılımına sahip nano kristaller elde edilmiştir.

2.4 Kalsiyum Karbonatın Adsorban Olarak Ağır Metal Giderimindeki Uygulamaları

Atık sularda ağır metal kirliliğine neden olan başlıca kaynaklar maden ve metal endüstrileri ile sanayi kuruluşlarıdır. Ağır metal miktarı fazla olan sular, bu suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici niteliktedir. Kirliliği yapan arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonlarıdır. Ağır metal içeren atık suların arıtımında fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Bilinen en yaygın metotlar kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ters osmoz ve adsorpsiyondur [5]. Ters osmoz, iyon değiştirme ve elektrodiyaliz yöntemleri seyreltik çözeltiler için uygundur fakat operasyon maliyeti yüksektir [113].

Adsorpsiyon düşük konsantrasyonda ağır metal içeren atık suların arıtılmasında en etkili yöntemdir. Yüzeyde tutunan malzemeye adsorplanan madde (adsorbat) ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorban ismi verilmektedir [114]. Aktif karbon endüstriyel atık sularda çok kullanılan standart bir adsorbandır. Fakat geri kazanılması gerekir ve adsorplama kapasitesi düşüktür. İyon değiştirici reçineler daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir fakat reçinenin geri kazanımı problemlili ve pahalıdır [5],[113]. Bu nedenle yeni ve düşük maliyetli adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Baláz vd. [115] kalsitin ağır metal giderme kapasitesini artırmak için kalsiti modifiye etmeyi amaçlamışlardır. Kalsit üzerine Zn(II) adsorpsiyonu Freundlich modeli ile uyumlu bulunmuştur. Adsorpsiyon deneylerinde sıcaklıktaki değişiklik kalsit üzerine Zn(II) adsorpsiyonunda kimyasal adsorpsiyonun önemli rol oynadığını göstermiştir. Kalsitin özellikleri (yüzey alanı, parçacık boyutu, morfolojisi ve kristallliği) iyileştirilerek sulu çözeltilerden Zn(II) giderilmesinde daha etkili hale getirilmiştir [115].

Millero vd. [116] fosfatın kalsit ve aragonit üzerine adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu sıcaklığın ve tuzluluk oranının bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Sıcaklıktaki artış adsorpsiyonunu arttırırken, tuzluluk oranındaki artış adsorpsiyonu azaltmıştır. NaCl içinde yapılan adsorpsiyon ölçümleri deniz suyunda elde edilen değerlerden daha küçüktür. Deniz suyundaki yüksek değerler Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının varlığından kaynaklanmıştır.

Matheickal ve Yu [117] yaptıkları biyosorpsiyon prosesinde yüksek pH'larda yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir. Bu yöntem teknolojiye kullanılan diğer yöntemlere göre oldukça kolay ve ucuzdur. Düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında adsorpsiyon hızı oldukça yüksek bulunmuştur. Kesikli sistemde yapılan çalışmanın ilk 10 dakikasında kurşun(II) iyonu ve bakır(II) iyonunun %90'ı adsorplanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 4.5 değerinde ulaşılmıştır.

Cave ve Talens-Alesson [118] Cu^{+2} , Cr^{+3} ve bunların Mn^{+2} , Fe^{+3} ile karışımlarını mermer üzerine adsorpsiyonunu incelemişler. Burada %95 kalsit içeren mermer tozu adsorban olarak kullanılmıştır. Mn(II) kalsitin aktif bölgelerine adsorplanarak Cr(II) adsorpsiyonunu azaltmıştır. Aynı koşullarda $CuCO_3$ çökmesini katalizlemiştir. Fe(III) ise Cr(III) adsorpsiyonunu hızlandırırken Cu(II) adsorpsiyonunu azaltmıştır. Kimyasal olarak proses, yığın fazdan ve parçacıkların sınır tabakasından yüzeydeki reaksiyonu ile kütle transferi olarak açıklanmıştır [118].

Fosfatlar tarım ve endüstriyel uygulamalarda önemli temel malzemelerdir. Fosfor bileşikleri atık sularda düşük konsantrasyonda bulunmaktadır. Karageorgiou vd. [119] doğal adsorban olarak kalsit kullanarak, fosfat türlerinin uzaklaştırılmasını incelemişler. Suni olarak hazırlanan fosfat çözeltilerinde denge pH'ı, fosfat/mineral oranı ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar pH'ın fosfat türlerinin uzaklaştırılmasında önemli bir rolü olduğunu ve bazik pH aralığında daha etkili uzaklaştırma gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca, yüksek fosfat/adsorban oranlarının adsorpsiyon için önemli bir parametre olduğu bulunmuştur [119].

Shahwan vd. [120] kalsit, kaolinit ve klinoptilolit ve bunların kalsit ile olan karışımlarını Zn(II) adsorpsiyonunda incelemiştir. Deneysel koşullarda, her iki karışımdaki kalsit miktarının artması ile adsorplama kapasitesinin arttığı görülmüştür. Nötral pH'ta ve

yüksek adsorban miktarlarında, Zn(II) tutunması sırasıyla kalsit > klinoptilolit > kaolinit şeklinde bulunmuştur.

Gómez del Río vd. [121] doğada var olan, düşük maliyetli ve minimum çevresel etkiye sahip malzemelerin ağır metal tutma kapasitelerini incelemiştir. Bunun için ticari kalsit ve hidroksiapatit kullanarak Cd, Zn ve Co tutunma kapasitelerini araştırmıştır. Elde edilen veriler kalsitin adsorplama kapasitesi $Cd > Zn > Co$; hidroksiapatitin adsorplama kapasitesi ise $Cd > Zn \approx Co$ şeklinde olduğunu göstermiştir.

Al-Degs vd. [122] doğal adsorban olan kalsit, dolomit, kuvarsın sulu çözeltilerden Zn(II), Pb(II) ve Co(II) giderilmesinde etkili olduğunu saptamıştır. Metallerin sorpsiyon kapasitesi metal karbonat komplekslerin çökmesiyle açıklanmıştır. Asit ile muamele edildikten sonra tüm sorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Çünkü kalsit ve dolomit üzerine çökme azalmıştır. Veriler Langmuir adsorpsiyon modeline uydurulmuştur.

Pehlivan vd. [123] doğal Türk dolomitinin Cu^{+2} ve Pb^{+2} metallerinin uzaklaştırılmasında etkili olduğunu bulmuşlardır. Başlangıç metal konsantrasyonu, pH, adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Test edilen başlangıç metal konsantrasyonlarında (0.04-0.32 mmol, 20 mL) dolomit Cu^{+2} ve Pb^{+2} giderilmesinde çok iyi sonuçlar vermiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin adsorbanın karakteristik özelliği, çözeltinin pH'ı ve başlangıç adsorban konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Sulu çözeltiden (0.2 mmol/20 mL) metal iyonlarının uzaklaştırılması için 1 saatin yeterli olduğu ve metal iyonların en etkin uzaklaştırılması pH=5'te olduğu görülmüştür. Dolomitin adsorpsiyon kapasitesi Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklanmıştır.

Staszczuk vd. [124] dolomitin 800°C'de kısmi bozunmasından sonra, fizikokimyasal özelliklerinin ham malzemeninkilerden farklı olduğunu bulunmuştur. Bu yeni malzemenin spesifik yüzey alanı 37 kat, SO_2 için adsorpsiyon kapasitesi 15 kat artmıştır.

Chen vd. [5] düşük konsantrasyonda ağır metal içeren atık suları mikro ölçekli adsorban ile giderilmesini çalışmıştır. Silika jel, kalsiyum silikat hidrat jel ve kalsitten oluşan, trikalsiyum silikatın (Ca_3S , Ca_3SiO_5), Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Cr(III) metallerini tutma kapasitesi, nitrat çözeltilerinin kolon ve kesikli adsorpsiyon uygulamalarında belirlenmiştir. Metal iyon konsantrasyonun, pH ve temas süresinin ağır metal tutma

kapasitesi üzerindeki etkisi, kinetik ve denge adsorpsiyon izotermi kullanılarak incelenmiştir. Pb(II), Cr(III), Zn(II) ve Cu(II)'in adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 94.4 mg/g, 83.0 mg/g, 52.1 mg/g ve 31.4 mg/g olarak bulunmuştur [5].

Aziz vd. [31] düşük maliyetli adsorbanlarla sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasını incelemiştir. Kesikli çalışmalar, her bir metalin belirli pH değerlerinde parçacık boyutu 2.36-4.75 arasında değişen adsorbanlarla sudan uzaklaştırıldığını bulmuştur. pH 8.5'te kireçtaşı kullanılarak 2 mg/L ağır metal (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu ve Cr) içeren çözeltilerden ağır metalin yaklaşık %90'ı giderilmiştir. Elde edilen sonuçlar, metallerin giderilmesinde çözelti pH'ının etkisiz, kullanılan adsorbanın ise etkili olduğunu göstermiştir.

Liu vd. [125] sülfat varlığında ve yokluğunda yüksek konsantrasyondaki fosfatın kalsit ile giderilmesini pH'ın fonksiyonu olarak incelemiştir. Çözelti pH'ı fosfatın giderilme mekanizmasını belirgin şekilde etkilemiştir. Fosfat hem asidik hem de kuvvetli bazik çözeltilerde kolaylıkla uzaklaşır, fakat pH 8.0 – 11.0 arasında daha az uzaklaşır. Fosfat gideriminde sülfatın etkisi çözelti pH'ına bağlı olduğu bulunmuştur. Kuvvetli baz ortamında, sülfat konsantrasyonunun artması ile fosfatın giderilmesi artmıştır. Fosfatın uzaklaştırılmasındaki artış kalsitin çözünürlüğündeki artış ile ilişkilendirilmiştir.

Neal [126] birlikte çökme ile tatlı sulardaki fosfat kirliliğini azaltmak için kalsiyum karbonatın etkisini incelemiştir. İngiltere'deki nehir havzalarında kalsiyum karbonat doygunluk seviyesi ve fosfat konsantrasyonu incelenmiştir. Akış ve biyolojik aktivitenin bir fonksiyonu olarak her bir havzadaki kalsit doygunluğu değişmektedir. Nehirlerde kalsit çözünürlüğünün tutulması ile ilgili kanıt elde edilememiştir.

2.4.1 Adsorpsiyon kinetikleri

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından

tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Adsorpsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir [114].

Kinetik çalışma adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorban-adsorbat temas süresi bulunur [127]. Adsorpsiyon işlemi başlıca dört aşamada gerçekleşmektedir:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Bazı kaynaklara göre 2. ve 3. basamakların çok hızlı gerçekleşmelerinden dolayı her iki basamağı tek basamakta göstermek mümkündür. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorbat molekülleri ile paylaşımları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir [128].

Geliştirilmiş Freundlich (The modified Freundlich), yalancı birinci (The pseudo-first-order) ve yalancı ikinci derece (The pseudo-second-order) reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar gerçekleşen adsorpsiyon hızını açıklamada kullanılmaktadır [113]. Geliştirilmiş Freundlich denklemi aşağıda Eşitlik (2.12) ile verilmiştir.

$$q = KC_0 t^m \quad (2.12)$$

Burada q herhangi bir t zamanında adsorplanan ağır metal miktarı (mg/g), C_0 başlangıçtaki ağır metal konsantrasyonu (mg/L), t temas süresi (dk), K görünen hız sabiti (L/g.dk), m Kuo- Lotse sabiti'dir [113].

Yalancı birinci derece reaksiyon hızı modeli için geliştirilen denklik Eşitlik (2.13) ile verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (2.13)$$

Eşitlik (2.13) integrali alınarak Eşitlik (2.14) elde edilir.

$$q = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad (2.14)$$

Burada;

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

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

q : Herhangi bir t zamanında adsorplanan ağır metal miktarı, (mg/g).

t : Temas süresi (dk)'dir [113].

Yalancı ikinci derece reaksiyon hız eşitliği denklemi Eşitlik (2.15) ile verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.15) integrali alınarak Eşitlik (2.16) elde edilir.

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (2.16)$$

Burada k_2 Adsorpsiyon için ikinci derece reaksiyon hız sabitidir, (g/mg.dk).

Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti ($t=0$ anında) v_0 (mg/g.dk) Eşitlik (2.17) ile hesaplanabilir [113].

$$v_0 = k_2 q_e^2 \quad (2.17)$$

2.5 Deneysel Tasarım

Prosesi etkileyen parametrelerin belirlenmesi ve proses için uygun deneysel modelin geliştirilmesi için deneysel tasarım kullanılmaktadır. Deneysel tasarım ile az sayıda deney ile maksimum bilgi sağlanmaktadır. Prosesin davranışı belirlenir ve proses

davranışında etkili olduğu düşünölen parametreler değıştirilerek, proste yapılmısı gereken değışiklikler de belirlenmektedir.

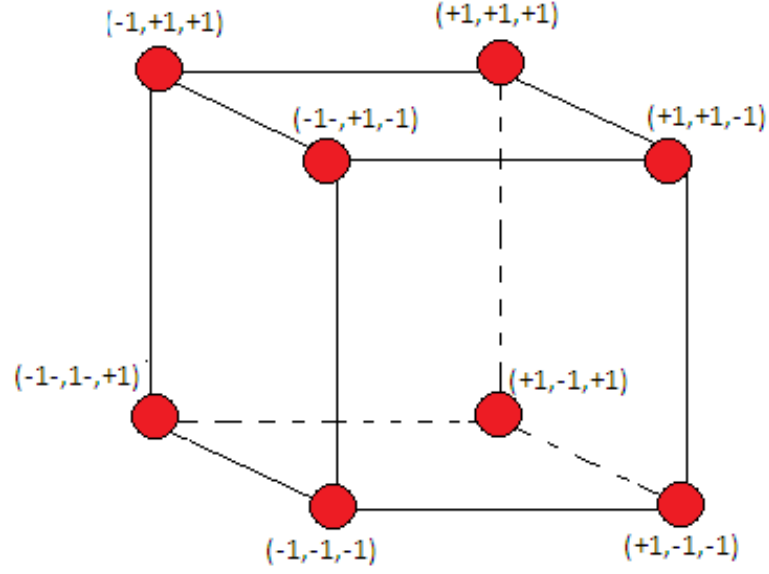
Deneysel tasarımda, birbirinden bağımsız olarak değıştirilebilen ve deney sonucunu etkileyen değışkenlere *faktör*, her bir faktörü oluşturan bölümlere ise *seviye* denilmektedir. Deneylerden elde edilen verilere ise *cevap* denilmektedir. Seviyenin değıştirilmesi ile cevap üzerinde meydana gelen değışiklik ise *faktörün etkisi* olarak adlandırılmaktadır. En yaygın kullanılan deneysel tasarım yöntemleri;

- Tam Faktöryel ve Kısmi Faktöryel Deneysel Tasarımlar
- Box-Behnken Tasarımı
- Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım şeklinde gruplandırılabilir.

A. Tam Faktöryel ve Kısmi Faktöryel Deneysel Tasarımlar

Tam Faktöryel Deneysel Tasarım yöntemi sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu tür tasarımlarda her seviye için eşit sayıda veri alınmaktadır. Sonuçlar üzerine her bir faktörün etkisi kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Tam Faktöryel Tasarımlarda faktörlerin sadece en düşük ve en yüksek seviyelerinin incelenmesi için gereken deney sayısı 2^k kadardır. Burada k değeri faktör sayısını göstermektedir. Bu tip tasarımlarda en düşük seviye “-1” ve en yüksek seviye “+1” ile belirtilmektedir. 2 seviye ve 3 faktörden oluşan bir tasarımın grafiksel olarak Şekil 2.5’te verilmiştir.

Tam Faktöryel Tasarımların en önemli dezavantajı faktör sayısı arttıkça deney sayısı geometrik olarak artmaktadır. Kısmi Faktöryel Tasarım ise Tam Faktöryel Tasarımların yarısı, çeyreği ya da daha küçük oranlarıdır. Kısmi Faktöryel Tasarım için gerekli deney sayısı $(1/2^p)2^k$ tanedir. Burada k faktör, p ise fraksiyon sayını temsil etmektedir.

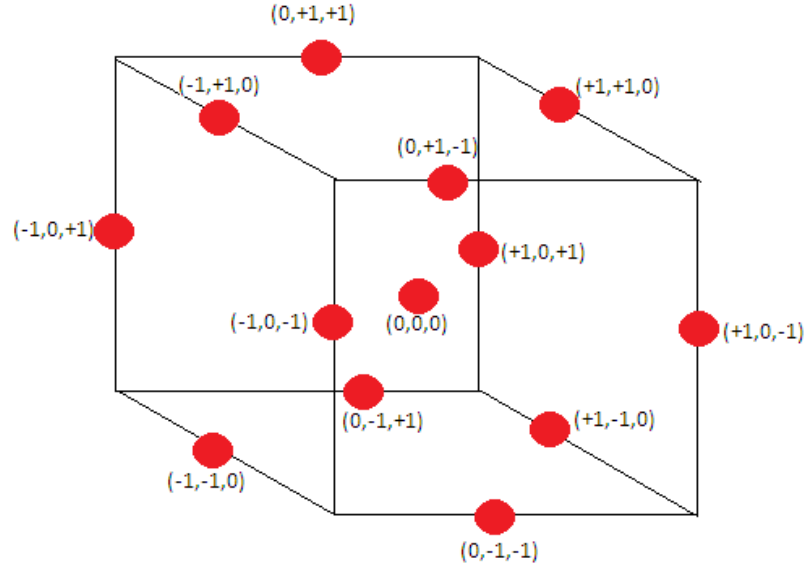


Şekil 2.5 2 seviye ve 3 faktör için Tam Faktöryel Tasarımın gösterimi [129]

B. Box-Behnken Tasarımı

Tam Faktöryel Tasarımlar optimum deney şartların belirlenmesinde yeterli olmayabilir. İki den fazla seviyede çalışmak gerektiğinde Box-Behnken Tasarımı tanımlanmıştır. Cevap yüzeylerinin maksimum ya da minimum noktaların belirlenmesinde kullanılmaktadır. Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı ile ilgili grafiksel gösterim Şekil 2.6'da verilmiştir. Bu tasarımda çalışma alanını köşelerinde deney yapılması gerekmemektedir. Küpün her bir kenarının orta noktası ve merkezi için deneylerin yapılması yeterlidir.

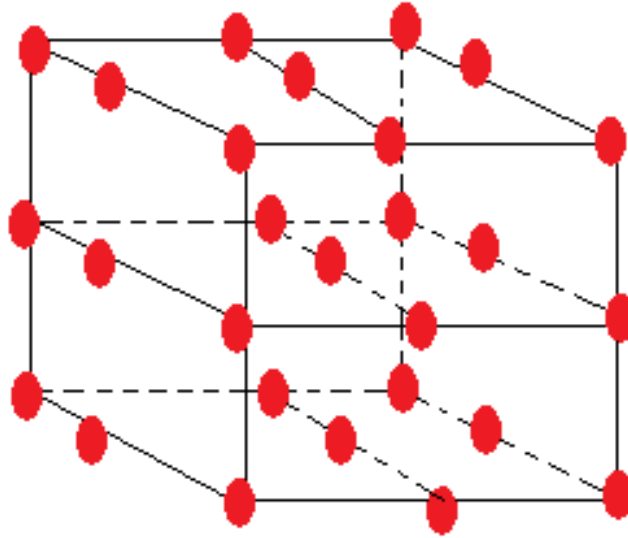
Tasarım için gerekli olan deney sayısı $N=2k(k-1)+n_0$ şeklinde hesaplanabilir. Burada N deney sayısı, k faktör sayısı ve n_0 merkezde tekrarlanan deney sayısını göstermektedir.



Şekil 2.6 Box-Behnken Tasarımın grafiksel gösterimi [129]

C. Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım

Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım, 3^k Faktöryel Tasarım olarak bilinmektedir. Üç seviyede deneylerin yapıldığını gösterir. Faktör sayısı k olan bir deney sistemi için yapılması gereken deney sayısı 3^k tanedir. Üç Seviyeli Faktörsel Tasarım grafiksel olarak Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7 Üç faktörlü 3^k Faktöryel Tasarımın grafiksel gösterimi [129]

Bu tasarımın en önemli dezavantajı faktör sayısı arttıkça deney sayısının geometrik artmasıdır. Böylece çok sayıda faktör çok sayıda deney gerektirmektedir.

2.5.1 Cevap yüzeyi analizi

Deneylerin tasarlanmasında ve incelenen faktörlerin etkisinin belirlenmesinde kullanılan istatistiksel ve matematiksel yöntemler kullanılmaktadır. Cevap yüzey analizi bu yöntemlerin derlenmiş halidir. Burada temel ilke, proses parametrelerinden etkilenen cevap yüzeyini optimize etmektir. Cevap yüzey analizinin uygulanması ile gereksinimler geliştirilebilir ya da iyileştirilebilir. Faktörlerin karmaşık etkileşimleri cevap yüzey analizi ile elde edilebilir.

2.5.2 Regresyon analizi

Değerlendirilen cevabın hangi faktörden etkilendiğinin araştırılması regresyon analizinin temelidir. Bir ya da daha fazla faktörün, bir ya da daha fazla cevap üzerindeki etkisi regresyon analizi ile elde edilebilir. Bir faktörün kullanıldığı regresyon tek değişkenli regresyon analizi, birden fazla faktörün kullanıldığı regresyon çok değişkenli regresyon analizi olarak bilinmektedir.

2.5.3 Model denklemin kontrolü

Deneysel veriler doğrultusunda elde edilen model denkliğın ne kadar uygun olduğunun saptanması gerekmektedir. Bu nedenle kalanların toplamı, korelasyon katsayısı, varyans analizi gibi bazı istatistiksel analizlerin yapılması gerekir.

A. Kalanların Toplamı

Deneylerde elde edilen cevap (y_i) ve model denklemden elde edilen değerlerin ($\hat{y}_i$) arasındaki farkların toplamı kalanların toplamıdır. İyi bir model denklik için kalanların toplamı sıfır olması gerekir. Kalanların toplamı aşağıdaki Eşitlik (2.18) ile verilmiştir.

$$\sum e_j = \sum (y_i - \hat{y}_i) = 0 \quad (2.18)$$

B. Korelasyon Katsayısı

İki değişkenin doğrusal olarak örtüşüp örtüşmediğini belirlemek için korelasyon katsayısından yararlanılmaktadır. Korelasyon katsayısı R ile gösterilmekte ve modelden elde edilen değerler ($\hat{y}_i$) ile deneysel değerlerin (y_i) deneysel değerlerin ortalama değerinden ($\bar{y}$) uzaklaşma derecesini ifade etmektedir. Korelasyon katsayısı Eşitlik (2.19)'da verilmiştir.

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.19)$$

Korelasyon katsayısının sayısal değerleri ve anlamlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz. Eğer korelasyon katsayısı;

- Sıfır'a yakın ise: iki değişken arasındaki ilişkinin çok düşük düzeyde olduğunu,
- Sıfır olduğunda: iki değişken arasında doğrusal bir bağıntının olmadığını,
- -1 olduğunda: değişkenler arasında negatif tam bir doğrusal ilişki olduğunu,
- -1 ile +1 arasında olduğunda: pozitif değerde olması pozitif bağdaşımın yüksek olduğunu;
- +1 olduğunda: değişkenler arasında tam bir doğrusal ilişki olduğunu gösterir.

C. Varyans Analizi

Mühendislik, biyoloji ve sosyal alanlarda sıkça kullanılan varyans analizi (ANOVA analizi) ile elde edilen model denklemin cevap değerlerini temsil etmedeki becerisi belirlenmektedir. ANOVA analizi deneysel sonuçların toplu olarak yorumlanmasına olanak sağlamaktadır. Varyans analizi oluşturan terimler aşağıda verilmiştir.

- Elde edilen cevaplar (y_i) ve elde edilen cevapların ortalama değeri ($\bar{y}$) olduğuna göre "toplam karelerin toplamı (SS)" Eşitlik (2.20) ile verilmiştir.

$$SS = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.20)$$

- Her bir faktöre ait karelerin toplamı ilgili serbestlik derecesine bölünerek “ortalama kare (MS)” elde edilir.
- Modelin ortalama kare değeri, kalanın ortalama kare değerine bölünerek F oranı elde edilir.
- Önem seviyesi belirlenir. En çok çalışılan önem seviyesi %95’tir. Yani elde edilen model denkliğın %5 oran ile reddedilebileceğini göstermektedir.
- ANOVA analizinde yer alan p-değeri ile anlamlılık değeri (α) karşılaştırılır. Önerilen model denklik p-değeri $<\alpha$ durumunda uygundur [129].

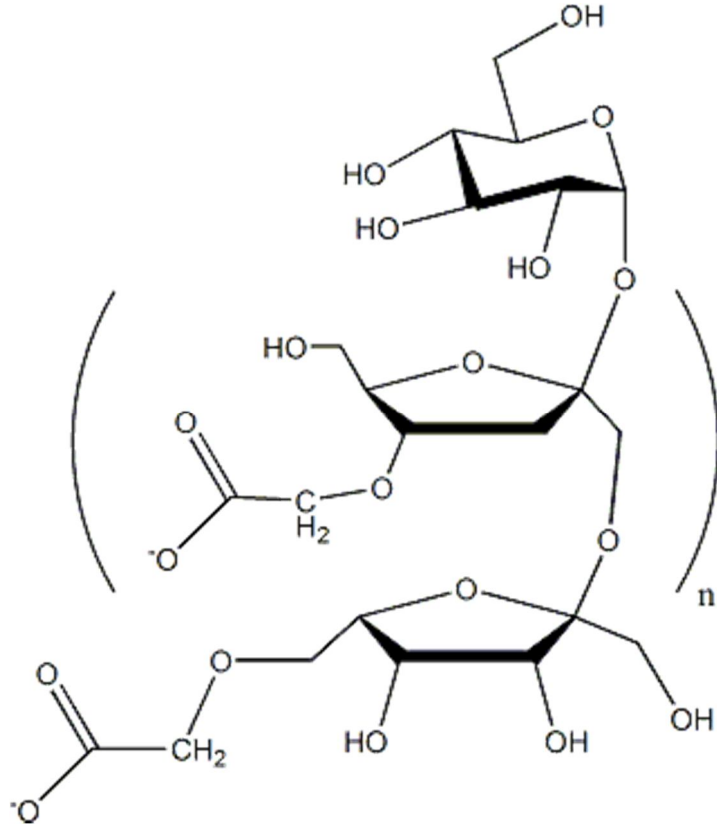
BÖLÜM 3

DENEYSEL

Bu çalışmanın ilk kısmında kalsiyum karbonat kristalizasyonu katkı maddesi varlığında ve yokluğunda sabit kompozisyon metodu ile çalışılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında katkı maddesi yokluğunda ve varlığında kesikli kristalizatör ile kalsiyum karbonat sentezlenmiştir. Üretim deneylerinde başlangıç reaktant konsantrasyonu, reaktant ekleme hızı ve katkı maddesi konsantrasyonunun kalsiyum karbonat polimorfları, morfolojisi ve kristal boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca ultrasonik ses (US) dalgalarının elde edilen kalsiyum karbonat kristallerin boyutu üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın endüstriyel uygulamasını görmek için elde edilen kalsiyum karbonat adsorban olarak sulu çözeltilerden Cu^{+2} gideriminde kullanılmıştır.

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde sodyum karbonat (Na_2CO_3 Merck, $M_A = 105.9$), kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck, $M_A = 147.02$), sodyum bikarbonat (NaHCO_3 Merck, $M_A = 84$), sodyum hidroksit (NaOH J.T. Baker, $M_A = 40$), sodyum klorür (NaCl J.T. Baker, $M_A = 58.5$), bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (HCl Merck), potasyum hidroksit (KOH Sigma-Aldrich), nitrik asit (HNO_3 Merck) kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan karboksilasyon derecesi 1.5 (KMİ-15), 2.0 (KMİ-20) ve 2.5 (KMİ-25) olan karboksimetil inülin (KMİ) biyopolimerleri (Termphos Trading GmbH – Dequest) ticari olarak sağlanmıştır. Şekil 3.1’de karboksimetil inülin şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Karboksimetil inülinin şematik gösterimi [130]

Tarımsal ve kimyasal sektörlerde çevre dostu biyopolimer olan inülinin çeşitli türevleri geliştirilmektedir. Karboksimetil inülin (KMI) hindibağ inülinin karboksimetilasyon işlemine tabi tutulması ile elde edilen, düşük toksisiteye sahip, çevre dostu bir inülin türevidir. Karboksimetil inülinin daha toksik ve çevreye uyumlu olmayan poliakrilatların yerine kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Özellikle taşlaşma önleyici özelliği bakımından poliakrilatlarla kıyaslandığında benzer hatta daha iyi etkisi olduğu söylenebilir, ancak burada KMI toksik olmaması ve doğal olması bakımından daha avantajlıdır. KMI, tekstil, su şartlandırma, gıda, yağ ekstraksiyonu, deterjan gibi proseslerde ve kristalizasyon engelleyici olarak kullanım alanı bulmaktadır. Karboksimetil inülin yakın zamanlarda ticari alanda kullanım alanı bulmuştur. Özellikle kristalizasyonu önleyici mekanizmasının keşfedilmesi ile konteynerlerde, proses kazanlarında, şeker kristalizörlerinde kullanılmaktadır [131].

Kristalizasyon deneylerinde kullanılan 3 farklı karboksilat grubuna sahip olan KMİ biyopolimerlerinin molekül ağırlığı refraktif indeksi 660 nm, ışık saçılması 670 nm ve üç-kapiller diferansiyel viskozimetre dedektöre sahip Viscotek TDA 302 detektörü ile tayin edilmiştir. Kullanılan dedektörler sırasıyla LS-Rl-VIS'tır. Kolon ve detektörler arasında 0.2 µm naylon ön filtre kullanılmıştır. HPLC pompası, degas ve otosampler 100 µL akış hızı ile Viscotek GPCmax VE 2001 pompa sistemine yerleştirilmiştir. Elde edilen verilerin analizi için OmniSEC4.1 software kullanılmıştır. Viscotek üçlü detektörü 0.7 mL/dk akış hızında PBS mobil fazında PEO ($M_A = 21$ kDa) kullanılarak kalibre edilmiştir. Analiz için 300 mm uzunluğundaki TSK G3000 PWxl kolonu kullanılmıştır [130]. Deneylerde kullanılan molekül ağırlığı tayini yapılmış biyopolimerler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 KMİ biyopolimerlerinin ortalama molekül ağırlığı

Biyopolimer	Mn (Da)	Mw (Da)	M_w/M_n	Mz (Da)
KMİ-15	3022	3927	1.3	5332
KMİ-20	2450	3524	1.4	5200
KMİ-25	6530	10937	1.7	17520

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Sirkülasyonlu su banyosu (PolyScience), manyetik karıştırıcı (Yellow Line), ultrasonik karıştırıcı (Bandelin Sonorex), peristaltik pompa (MasterFlex L/S), pH kontrol ünitesi (Eutech Instruments), çalkalamalı su banyosu (GFL 1083), vakum etüvü (Binder), pH elektrot (Mettler Toledo INLAB Expert Pro), AAS-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer, AAnalyst 200), pH-Stat Titratör sistemi (Radiometer PHM290, Auto-Burets ABU901), vakum pompası (KNF), kül fırını (Lenton), 13 mm çapında ucu burgulu değiştirilebilir tipte proba sahip olan Sonikatör (Sonics Vibra Cell) kullanılmıştır.

3.3 Deneylerin Yapılışı

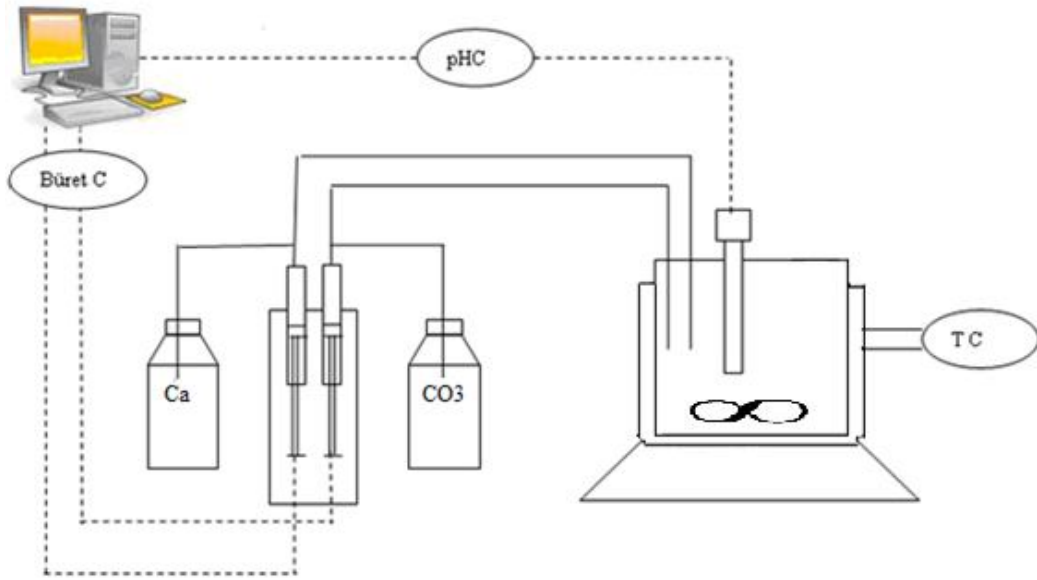
3.3.1 CaCO₃ aşısı kristallerinin elde edilmesi

Sabit kompozisyon deneylerinde kullanılacak CaCO₃ aşısı kristalleri literatürde tarif edildiği gibi hazırlanmıştır [26]. CaCO₃ aşısı kristalleri eşit hacimde (250 mL) 0.2 M kalsiyum klorür (CaCl₂) ve 0.2 M sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltilerinin oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edilmiştir. Üretim esnasında CaCl₂ çözeltisi reaksiyon kabına 2 saat boyunca damla damla eklenmiştir. Elde edilen aşısı kristalleri kendi çözeltisinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Daha sonra 1 hafta boyunca distile su ile yıkanmıştır. Sabit kompozisyon deneylerinde kullanılacak olan aşısı kristalleri 0.02 M NaHCO₃ çözeltisi içinde 1 ay boyunca oda sıcaklığında bekletilerek yaşlandırılmıştır. Yaşlandırma işlemi bittikten sonra çözelti filtre edilerek 100⁰C'de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen aşısı kristallerinin karakterizasyonu XRD, FT-IR, SEM ve BET analizleri ile yapılmıştır.

3.3.2 Sabit kompozisyon deneyleri

CaCO₃ kristallerinin büyüme kinetiğinin incelendiği kristalizasyon deneyleri 500 mL hacimli çift cidarlı bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 25±0.2⁰C'de sirkülasyonlu su banyosu (PolyScience) yardımı ile sabit tutulmuş, karıştırma manyetik karıştırıcı (Yellow Line) ile sağlanmıştır. Karıştırma hızı ~400 rpm'de sabit tutulmuştur. Deneylerde kullanılmak üzere reaksiyon ve titrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalsiyum klorür (CaCl₂) ve sodyum hidrojen karbonat (NaHCO₃) stok reaksiyon çözeltileri her deney için deney öncesi hazırlanmıştır. Deneylerde toplam kalsiyum konsantrasyonu Ca_T, 2x10⁻³ mol/L ve kalsiyum/karbonat molar oranı 1 olacak şekilde reaksiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Çözünmenin tam olabilmesi için çözeltiler ultrasonik banyo (Bandelin) kullanılarak hazırlanmıştır. Çökme deneylerinin gerçekleştiği yarı kararlı çalışma çözeltisi eşit miktarda CaCl₂ ve NaHCO₃ reaksiyon çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilmiştir. Reaktöre öncelikle NaHCO₃ çözeltisi konmuş daha sonra CaCl₂ çözeltisi ilave edilmiştir. Katkı maddesi varlığında gerçekleşen deneylerde polimer çözeltisi CaCl₂ çözeltisinden önce reaktöre ilave edilmiştir. Kendiliğinden çekirdeklenme olasılığını azaltmak için CaCl₂ çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Çözeltinin iyonik gücünün

$I=0.1$ M olması için çözeltiye NaCl ilave edilmiştir. Çalışma çözelti pH'ı 0.1 M KOH çözeltisi ile çalışılmak istenen pH değerine (pH 8.5) ayarlanmıştır. Çözelti pH'ının sabitlenmesi için en az bir saat beklenmiştir. Daha sonra karakterizasyonu önceden yapılmış olan 125 mg CaCO_3 aşı kristali çözeltiye ilave edilmiştir. Kristal büyümesi çözeltiye ilave edilen aşı kristaller üzerinden yürütülmüştür. Kristalizasyon deneylerinde çökmenin gözleendiği çözeltinin pH'ı (Mettler Toledo, Inlab Expert Pro) ve sıcaklığı pH-stat kontrol sistemi (Radiometer PHM290, Auto-Burets ABU901) ile sürekli kontrol edilmiştir. Şekil 3.2'de kristalizasyon deney düzeneği gösterilmiştir.



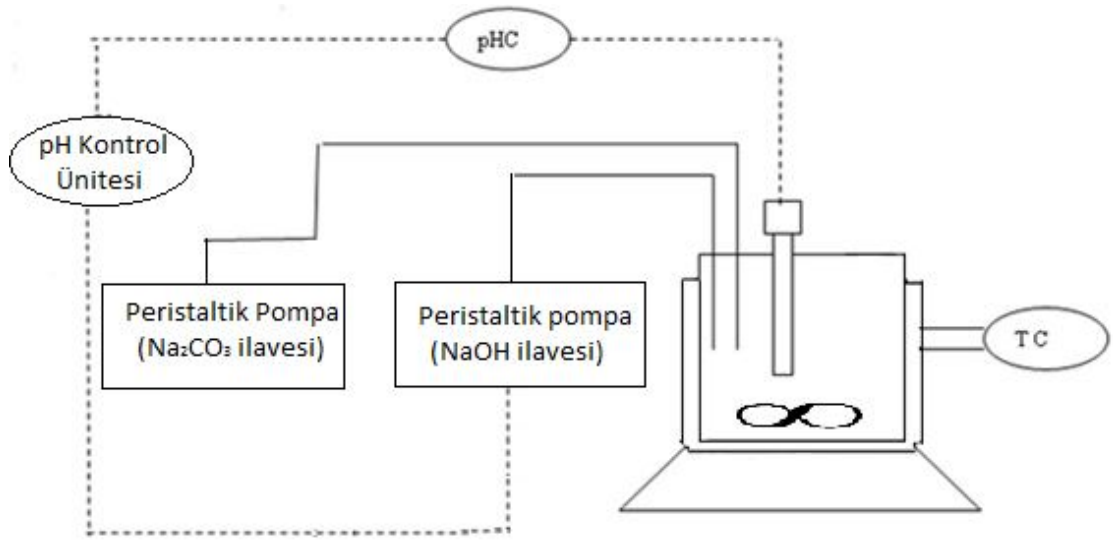
Şekil 3.2 Sabit kompozisyon deney düzeneği

Çözeltiye aşı kristalinin eklenmesinden sonra kristal büyüme hemen başlamış ve katkı maddesi varlığında ve yokluğunda bekleme zamanı gözlenmemiştir. Aşı kristallerinin eklenmesiyle pH değeri düşmeye başlamıştır. Sabit kompozisyon deneylerinde, çökmenin gözleendiği çözeltiye reaksiyon süresince serbest iyonların karşılığında bilgisayardan gelen komutlara göre iki otomatik bür (ABU901) ile titrant çözeltileri ilave edilmiştir. Otomatik bür sistemi ile eklenen titrant çözeltileri ile çözeltinin pH ve çözelti bileşimi sabit kalmıştır. Kalsiyum klorür ve sodyum karbonat titrant çözeltileri çalışma çözelti konsantrasyonunun 5 katı olacak şekilde seçilmiştir [130],[132]. Kristal büyüme hızı zamanın fonksiyonu olarak eklenen titrant çözelti hacminden

hesaplanmıştır. Deney sonunda CaCO_3 kristalleri $0.2 \mu\text{m}$ 'lik süzgeç kağıdı (Sartorius Stedim Biotech) ile süzölmüş ve etüvde 24 saat kurutulmuştur.

3.3.3 Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri

Kalsiyum karbonat sentezinin incelendiği deneyler 500 mL hacimli reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 'de sirkülasyonlu su banyosu (PolyScience) ile sabit tutularak; manyetik karıştırıcı (Yellow Line) ~ 400 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Çalışma boyunca deney öncesinde hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında homojen karışmanın sağlanması için ultrasonik karıştırıcı (Bandelin Sonorex) kullanılmıştır. Çökme deneylerinde başlangıç konsantrasyonları 20, 60 ve 100 mmol/L olan eşit hacimde Na_2CO_3 ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanılmıştır. Akış hızı tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Reaksiyon kabına 100 mL CaCl_2 çözeltisi konmuş ve sıcaklık sirkülasyonlu su banyosu ile $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Na_2CO_3 ve NaOH çözeltileri peristaltik pompalar (MasterFlex L/S) aracılığı ile $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine eklenmiştir. pH ayarlanmasında kullanılan NaOH çözeltisinin akış hızı 1 mL/dk olarak set edilmiştir. Üretim deneyleri pH 10'da yapılmıştır. Na_2CO_3 çözeltisinin akış hızı 1, 3 ve 5 mL/dk olacak şekilde değiştirilmiştir. Elde edilen kristallere katkı maddesinin etkisini incelemek için karboksimetil inülin (KMI-20) biyopolimeri kullanılmıştır. 0.5 ve 1 g/L KMI-20 konsantrasyonlarında çökme deneyleri tekrar edilmiştir. Reaksiyon sırasındaki pH değişimi, pH kontrol ünitesi (Eutech Instruments) ile takip edilmiştir. Reaksiyon bitince elde edilen CaCO_3 kristalleri ara fazların dönüşümünün tamamlanması için ana çözeltisinde $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 'de 24 saat su banyosunda (GFL 1083) bekletilmiştir. Ertesi gün su banyosundan alınan kalsiyum karbonat kristalleri saf su ile yıkandıktan sonra, $0.2 \mu\text{m}$ 'lik süzgeç kağıdı (Sartorius Stedim Biotech) ile süzölmüş ve 60°C 'de vakum etüvünde (Binder) 24 saat kurutulmuştur. Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen deney düzeneği Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen deney düzeneği

3.3.3.1 Ultrasonik ses (US) dalgasının etkisinin incelendiği deneyler

US etkisinin incelendiği deneyler 500 mL hacimli reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 100 mM Na_2CO_3 ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stok çözeltileri kullanılmıştır. 0.1 M'lık NaOH ve/ya da HCl kullanılarak stok çözeltilerin pH'ı 10'a ayarlanmıştır. Probun çözeltideki seviyesi ve US gücünün etkisi incelenmiştir. Prob çözelti yüzeyinden 1 ve 2 cm aşağıda olacak şekilde ayarlanmıştır. 20 kHz özellikteki sonikatörde %100 genlik (amplitude) 750 W'a denk gelmektedir [133]. Buna göre güç, %25 genlik (187.5 W) ve %50 genlik (375 W) değerinde seçilmiştir. Reaksiyon eşit hacimdeki stok çözeltilerinin hızlıca karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. US dalgasının kontrol deneyleri ~ 400 rpm karıştırma hızında 5 dakika US uygulanmadan gerçekleştirilmiştir. Katkı maddesinin etkisinin incelendiği deneylerde polimer çözeltisi Na_2CO_3 ile reaktöre beslenmiştir. US etkisinin incelendiği deneylerde çözeltinin karıştırılması Sonics Vibra Cell sonikatör yardımı ile 60 sn US ses dalgası uygulanıp, 30 sn bekleyerek 5 dakika sürmüştür. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra CaCO_3 kristalleri ana çözeltisinde 1 gün bekletilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkandıktan sonra 0.2 μm 'lik süzgeç kağıdı (Sartorius Stedim Biotech) ile süzölmüş ve 60 °C'de vakum etüvünde (Binder) 24 saat kurutulmuştur.

3.3.4 Sulu çözeltiden Cu⁺² giderimi için adsorpsiyon deneyleri

Katkı maddesi varlığında ve yokluğunda sentezlenen kalsiyum karbonatın adsorban olarak kullanıldığı deneyler için, laboratuvar ortamında hazırlanan ve bakır(II) ağır metal iyonu içeren sentetik atık su çözeltisi kullanılmıştır. 250 mL'lik belirli konsantrasyonda bakır(II) çözeltisine iyonik kuvvetin istenen değerde olması için NaCl (0.01 M) ilave edilmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'ı ölçülmüş ve sonra 1 g/L adsorban ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de 70 dakika boyunca karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında, bu karışımdan 10 mL'lik numuneler alınmış, 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Adsorplanan ağır metal miktarının ölçülmesinde AAS-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer, AAnalyst 200) kullanılmıştır. Süzüntüde kalan Cu⁺² konsantrasyonu AAS' de ölçülmüştür. Temas süresinde (t) adsorplanan miktar q (mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C}{M} \quad (3.1)$$

C₀: Başlangıç Cu⁺² konsantrasyonu (mg/L)

C: t anında süzüntüde kalan Cu⁺² konsantrasyonu (mg/L)

M: İlave edilen adsorban miktarıdır (g/L).

3.4 Elde Edilen Kristallerinin Karakterizasyonu

Kristallerin karakterizasyonu için X ışınları difraktometresi (XRD), elektron tarama mikroskobu (SEM), Fourier Transform-InfraRed (FT-IR) spektrometresi, spesifik yüzey alanı ölçüm cihazı (Sorptionmetre) ve termogravimetrik analiz cihazı (TG-DTA) kullanılmıştır.

3.4.1 Kalitatif faz (minerolojik) analizi (XRD)

XRD analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Uygulama Araştırma Merkezi XRD Laboratuvarı'nda PHILIPS PANalytical X'Pert Pro PW 3040/60 model XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Anot malzemesi Cu olan

(1.54060 Å dalga boyu) XRD cihazında 45 kV ve 40 mA'de çalışılmıştır. 5- 90°C arasında değişen difraksiyon açılarında 0.026° aralıklarda ölçüm alınmıştır.

3.4.2 Elektron tarama mikroskobu (SEM)

SEM analizleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi – Gebze bünyesinde bulunan JEOL marka JSM 6335F ve JSM 6510LV model elektron tarama mikroskopları ile yapılmıştır.

3.4.3 FT-IR spektrumları

FT-IR analizleri, dalga boyu aralığı 400 - 4000 cm⁻¹ ve tarama çözünürlüğü 4 cm⁻¹ olarak Bruker Optics Alpha FT-IR Spektrometresi ile ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır.

3.4.4 Spesifik yüzey alanı ölçümü (SSA)

Spesifik yüzey alanı (SSA) ve gözenek boyut dağılımı ölçümleri, N₂ sorpsiyon/desorpsiyon prensibiyle çalışan ve volümetrik olarak ölçüm yapan, COSTECH marka Kelvin 1042 model sorptometre çok noktalı ölçüm kullanılarak elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları cihaz tarafından Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Analiz yapılacak örnekler 80°C'de 1 saat helyum gazı geçirilerek uçucu safsızlıkların giderilmesi (Degas) işlemine tabi tutulmuştur.

3.4.5 Termogravimetrik analiz (TG-DTA)

Numunelerin termogravimetrik analizlerinde Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Diamond TG/DTA Thermogravimetric Differential Thermal analyzer cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analizi yapılacak numuneler, oksijen atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı kullanılarak, 800°C'ye ısıtılarak analize tabi tutulmuştur.

4.1 Sabit Kompozisyon Deneyleri

4.1.1 Elde edilen CaCO_3 aşısı kristallerinin karakterizasyonu

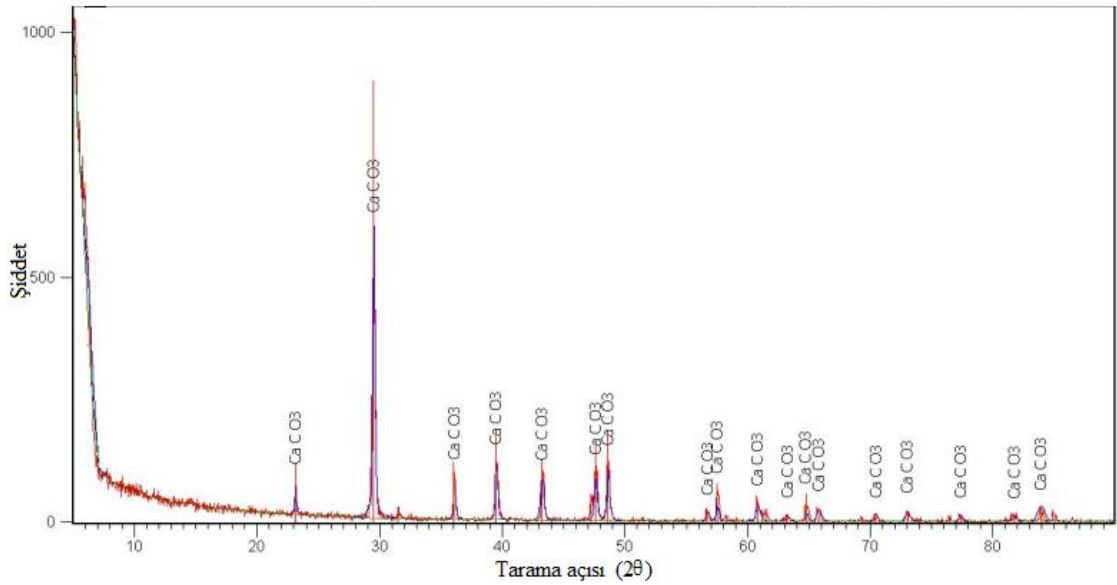
Sabit kompozisyon deneylerinde aşısı kristali olarak kullanılmak için üretilen CaCO_3 kristallerin X-ışınları ve FT-IR analiz sonucunda kalsit yapıda olduğu görülmüştür. Saf kalsit polimorfunun karakteristik pikleri için tarama açısı 29.4° , 35.9° ve 39.5° sırasıyla (104), (110) ve (113) miller indisine denk gelmektedir [4],[64],[72],[87]. Şekil 4.1'de verilen XRD sonucuna göre 29.5° tarama açısındaki pik sentezlenen kristalin kalsit yapıda olduğunu doğrulamıştır [64],[87]. Saf kalsit kristali için XRD analizinde 29.4° tarama açısı (104) miller indisini temsil etmektedir. Ayrıca XRD analizinde kalsit için karakteristik olan 3.87, 3.04, 2.5, 2.29, 2.10, 1.91 ve 1.88 d-aralıkları da sırasıyla (012), (104), (110), (113), (202), (018) ve (116) miller indisine karşılık gelmektedir [64],[72],[87]. Sentezlenen CaCO_3 aşısı kristaline ait X-ışınları difraktometre analizi sonuçları Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

Elde edilen CaCO_3 aşısı kristallerinin kalsit polimorfunda olduğu ayrıca FT-IR analizi (Şekil 4.2) ile doğrulanmıştır. FT-IR analizinde görüldüğü gibi ~ 1800 , 1420, 876 ve 714 cm^{-1} dalga boyuna karşılık gelen pikler saf kalsit piklerini karakterize etmektedir [66],[134]. Elde edilen CaCO_3 aşısı kristallerinin morfolojisi SEM (Şekil 4.3) ile incelenmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi aşısı kristalleri rombohedral (eşkenar paralel yüzlü) yapıda olup ortalama boyutu $10 \mu\text{m}$ 'dir.

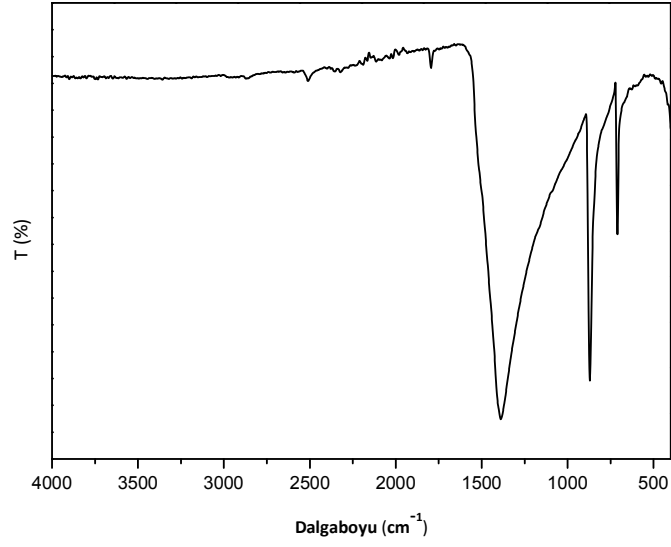
Elde edilen CaCO_3 aşı kristallerinin SSA, N_2 sorpsiyon/desorpsiyon prensibiyle çalışan COSTECH marka Kelvin 1042 cihazında Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliği kullanılarak $0.365 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.1 Elde edilen aşı kristallerin X-ışını difraktometre değerleri

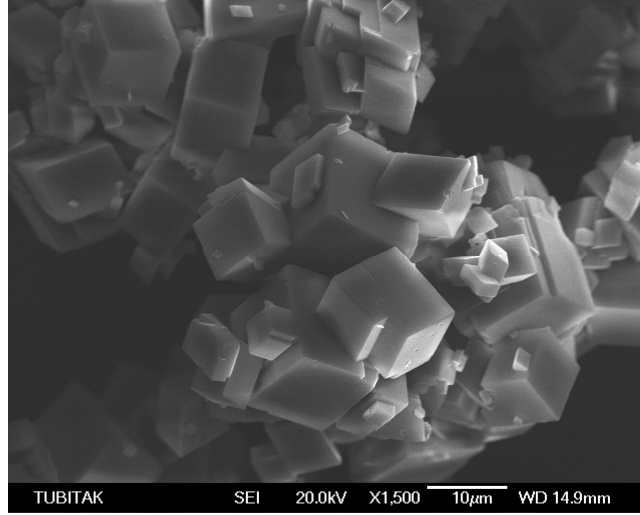
CaCO ₃ kristalleri				Ref no: 01-086-2341			
2 θ	d (Å)	Int (%)	hkl	2 θ	d (Å)	Int (%)	hkl
23.1368	3.84435	5.5	012	23.032	3.85840	9.9	012
29.4856	3.02945	100.0	104	29.369	3.03867	100.0	104
36.0696	2.49015	11.9	110	35.937	2.49700	14.0	110
39.4946	2.28174	16.5	113	39.270	2.28676	17.7	113
43.2113	2.09371	16.8	202	43.118	2.09631	14.9	202
47.5812	1.91112	16.5	018	47.450	1.91453	18.8	018
48.5969	1.87353	19.8	116	48.452	1.87722	19.5	116



Şekil 4.1 Elde edilen aşı kristallerin XRD analiz sonucu



Şekil 4.2 Elde edilen CaCO_3 aşı kristallerin FT-IR analiz sonucu

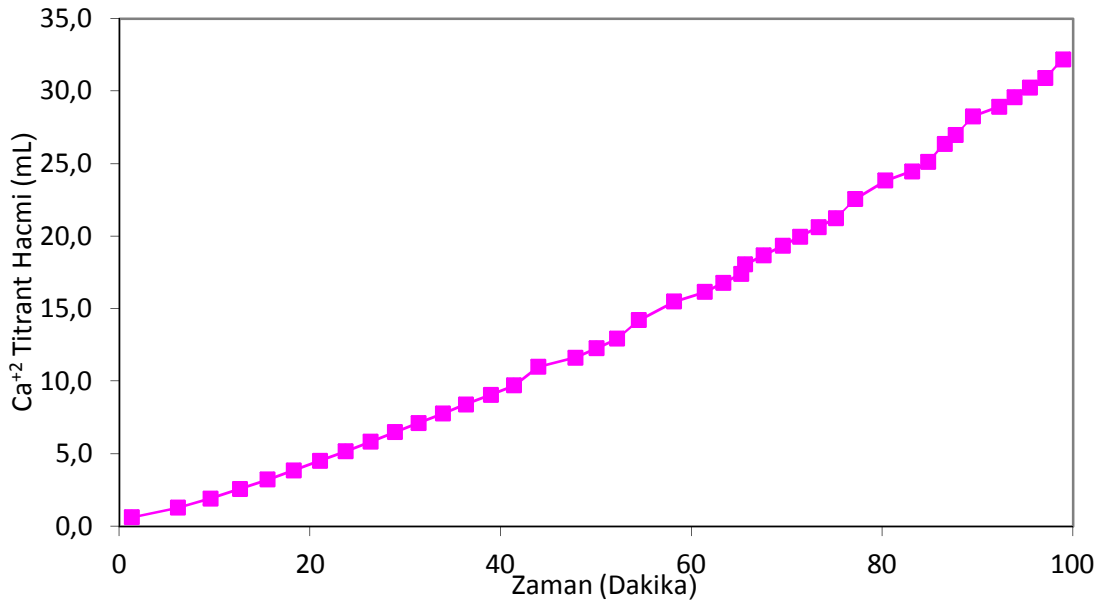


Şekil 4.3 Elde edilen CaCO_3 aşı kristallerin SEM görüntüsü

4.1.2 Sabit kompozisyon deneyleri

Kristal büyümenin aşı kristal üzerinden gerçekleştirildiği kristalizasyon deneylerinde çökmenin gözlemlendiği çözeltiye zamanla eklenen kalsiyum titrant hacminden CaCO_3 kristallerinin büyüme hızları hesaplanmıştır. Deney boyunca eklenen titrant hacmi bilgisayar programında kaydedilmiş ve ilave edilen titrant hacminin zamanla değişim grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.4). Aşı kristallerinin çözeltiye eklenmesiyle kristal büyüme

başlamıştır. Katkı maddesi yokluğunda (Şekil 4.4) kristal büyüme deneylerinde bekleme zamanı gözlenmemiştir.



Şekil 4.4 Biyopolimer yokluğunda gerçekleştirilen sabit kompozisyon deney sonucu

Kristalizasyon deneylerinde aşı kristalleri üzerinde büyüyen CaCO_3 kristallerinin büyüme hızı, zamana karşı çizilen titrant hacmi grafiklerinin eğiminden elde edilmiştir (dV/dt). Kristal büyüme hızı üzerine katkı maddesinin etkisi, katkı maddesi varlığında ve yokluğunda kalsiyum karbonat kristalizasyon hızlarının karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir. Kristal büyüme hızı, R_{CaCO_3} , Eşitlik (4.1) ile verilmiştir.

$$R_{\text{CaCO}_3} = \frac{dV}{dt} \quad (4.1)$$

Burada V eklenen kalsiyum ya da karbonat titrantın hacmidir. Bu eşitlik birim zamanda çöken CaCO_3 molüne aşağıdaki eşitlik ile dönüştürülebilir;

$$R_{\text{CaCO}_3} = \frac{dn}{dt} \quad (4.2)$$

dn ise dt zamanı boyunca çöken kalsiyum karbonatın mol sayısıdır. dn/dt değerini hesaplamak için titrant konsantrasyonlarının reaksiyon ortamındaki seyrelmesinin göz

önüne alınması gerekmektedir. Bu etki göz önüne alındığında aşağıdaki eşitlikler ele geçer.

$$R_{CaCO_3} = \frac{dV}{dt} C_{Eff} = \frac{dn}{dt} \quad (4.3)$$

Burada C_{Eff} efektif titrant konsantrasyonudur. Kristalizasyon hızı, dn/dt , çözeltideki kristallerin kütlesi ve spesifik yüzey alanı (SSA) için Eşitlik (4.4) kullanılarak normalize edilebilir.

$$R_{CaCO_3} = \frac{dn}{m_{asi\ kristal} SSA_{asi\ kristal} dt} \quad (4.4)$$

Burada $m_{asi\ kristal}$ ve $SSA_{asi\ kristal}$ sırasıyla çözeltiye katılan aşı kristalinin miktarı ve spesifik yüzey alanıdır (SSA). Eşitlik (4.3) ile (4.4) birleştirilerek kristalizasyon hızı en son haline getirilir.

$$R_{CaCO_3} = \frac{\left(\frac{dV}{dt}\right) C_{Eff}}{m_{asi\ kristal} SSA_{asi\ kristal, t}} \quad (4.5)$$

Burada;

R_{CaCO_3} : $CaCO_3$ kristalizasyon hızı, (mol/m².dk)

dV/dt : Titrant ekleme hızı, (mL/dk)

C_{Eff} : Efektif titrant konsantrasyonu, (mol/mL)

$m_{asi\ kristal}$: Çözeltiye katılan aşı kristalinin miktarı, (mg)

$SSA_{asi\ kristal, t}$: t anında aşı kristalin spesifik yüzey alanıdır (m²/g).

Titrant hacmindeki değişiklikler yüzey alanı ve kristal büyümenin ölçüsü hakkında önemli bilgi sağlamaktadır. Kübik ya da küresel parçacıklar için, t anında kristallerin toplam efektif yüzey alanı, başlangıç değeriyle (SSA_0) birleştirilebilir;

$$SSA_t = SSA_0 \left(\frac{m_0}{m_t} \right)^{2/3} \quad (4.6)$$

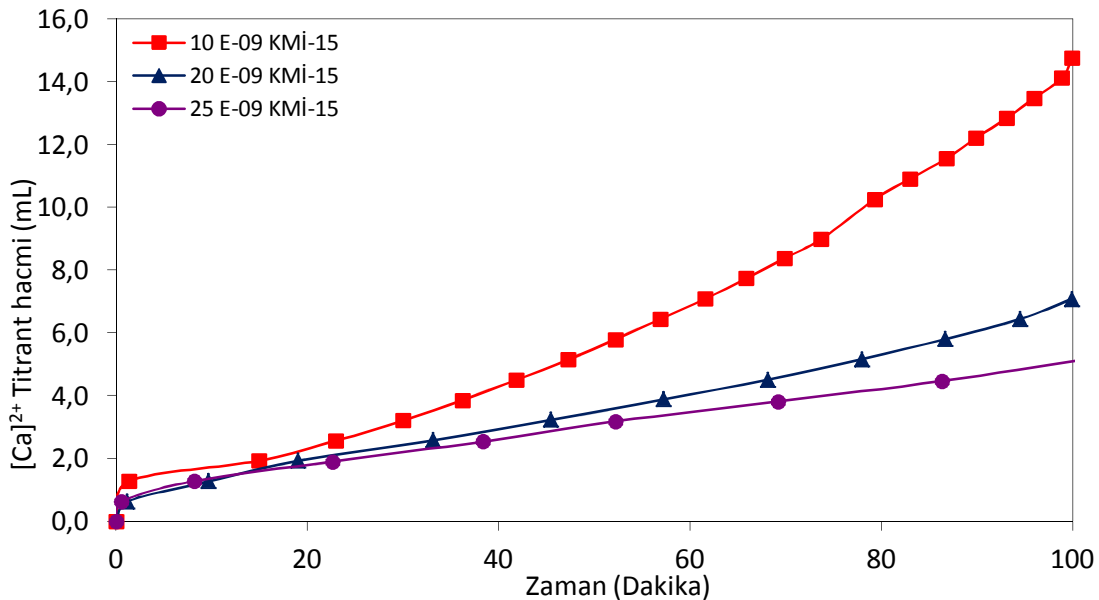
Burada m_0 başlangıçta eklenen aşı kristal miktarı ve m_t ise t zaman sonra kristalin toplam miktarıdır. t zamanındaki kristal miktarı titrant hacminden (V_t) hesaplanabilmektedir.

$$m_t = m_0 + \frac{(dV_t)(C_{Eff})(M_A)}{1000} \quad (4.7)$$

Burada M_A kalsiyum karbonatın ($CaCO_3$) molekül ağırlığıdır. Sonuçta Eşitlik (4.6) ve (4.7), Eşitlik (4.5)'te yerine konularak düzeltilmiş büyüme hızı hesaplanabilir.

$$R_{CaCO_3} = \frac{(dV/dt)C_{Eff}}{m_0SSA_0 \left[1 + \frac{V_t C_{Eff} M_A}{m_0} \right]} \quad (4.8)$$

Sabit kompozisyon metodunda kalsiyum karbonat kristalizasyon hızı katkı maddesi yokluğunda ve varlığında zamana karşı çizilen eklenen titrant hacim grafiklerinin eğiminden hesaplanmaktadır. Katkı maddesi varlığında gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri için zamanla eklenen titrant hacmi grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5'ten elde edilen eğim değeri Eşitlik (4.8) yerine konularak kristalizasyon hızları hesaplanmıştır.



Şekil 4.5 KMİ-15 varlığında gerçekleştirilen sabit kompozisyon deney sonucu

Kalsiyum karbonat kristalizasyonu için aşırı doymunluk, S, Eşitlik (4.9) kullanılarak hesaplanmıştır. CaCO_3 ile ilgili aşırı doymunluk oranı, Eşitlik (2.3) yardımıyla Eşitlik (4.9)'a dönüştürülebilir [18],[21],[56],[57],[63],[67],[68].

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{(\alpha_{\text{CaCO}_3})}{(\alpha_{\text{CaCO}_3})_{eq}} \quad (4.9a)$$

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{(\alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{CO}_3})}{(\alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{CO}_3})_{eq}} \quad (4.9b)$$

$$\ln S = \frac{\Delta\mu}{RT} = \ln \frac{(\alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{CO}_3})}{(\alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{CO}_3})_{eq}} = \ln \frac{\alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{CO}_3}}{K_{sp}^0} \quad (4.9c)$$

$$S_x = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_{s,x}^0} \quad (4.9d)$$

$K_{s,x}^0$, x polimorfunun termodinamik çözünürlük sabitidir. Aşırı doymuş kalsiyum karbonat çözeltilerinde, kalsit, vaterit ve aragoniti içeren farklı polimorflar oluşabilir. 25°C'de kalsit polimorfu için $K_{s,x}^0$ değeri 3.311×10^{-9} 'dir [51],[55],[56],[57],[58],[68],[135]. Sulu sistemlerle ilgili çalışmalarda aşırı doymunluk oranını hesaplayabilmek için çözelti içindeki türlerin denge denklikleri bilinmesi gerekmektedir [27]. Bu çalışmada tüm hesaplamalar uygulaması kolay, kimyasal denge modelleme sistemi programı MINEQL+ kullanılarak yapılmıştır [136]. Kalsiyum karbonat ile ilgili aşırı doymun çözeltinin 25°C'de düşünülen denge hesaplamaları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Çözelti türlerinin hesaplanmasında kullanılan CaCO_3 dengeleri [130]

Denge	log K
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-13.997
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	-12.697
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaHCO}_3^+$	11.599
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$	16.681
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$	10.329
$\text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NaHCO}_{3(aq)}$	10.079
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_{3(aq)}$	3.2
$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NaCO}_3^-$	1.27

Aşırı doygunluk oranı, S, toplam kalsiyum konsantrasyonu (Ca_T) 2.60, 2.50, 2.25 ve 2.00 mM için sırasıyla 6.20, 6.00, 5.38, 4.80 olarak hesaplanmıştır. Relatif aşırı doygunluk, σ_x , Eşitlik (4.10) ile ifade edilmiştir [63].

$$\sigma_x = S_x^{1/2} - 1 \quad (4.10)$$

4.1.2.1 Katkı maddesinin kalsiyum karbonat kristal büyümesine etkisi

Bu çalışmada kalsiyum karbonat kristalizasyonuna farklı karboksilat derecesine sahip KMI biyopolimerlerin etkisi incelenmiştir. Katkı maddesinin etkisi, aynı deneysel koşullarda katkı maddesi varlığında elde edilen kristalizasyon hızının (R_i), katkı maddesi yokluğunda elde edilen kristalizasyon hızına (R_0) oranı ile belirlenmektedir. Kalsiyum karbonat kristalizasyonunda kullanılan biyopolimer konsantrasyonu 2.5×10^{-9} mol/L ile 25×10^{-9} mol/L arasında değişmiştir.

Kristal çekirdeklenme ve büyüme hızı kristalizasyonda iki önemli kinetik olgudur [130]. Sabit kompozisyon metodunda kullanılan 3 çeşit KMI biyopolimeri ile elde edilen sonuçlar ve eklenen polimerin kristalizasyon hızına etkisi Çizelge 4.3'te verilmiştir. Engelleyici olarak kullanılan biyopolimerlerin engelleme etkisi R_i/R_0 oranıyla değerlendirilmiştir. En düşük R_i/R_0 oranı en iyi engelleme etkisi göstermektedir. Engelleme verimi Eşitlik (4.11)'de verilmiştir.

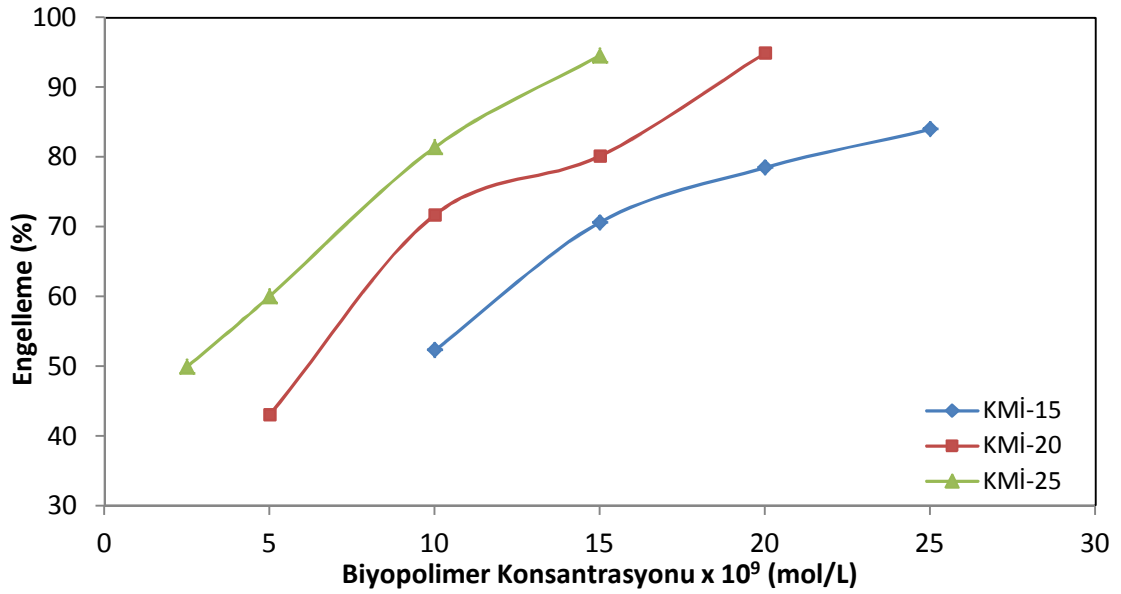
$$\text{Engelleme}(\%) = \frac{R_0 - R_i}{R_0} \times 100 \quad (4.11)$$

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi, biyopolimerler kalsiyum karbonat kristalizasyon kinetiğinde farklılıklar göstermiştir. Biyopolimer konsantrasyonu engelleme yüzdesini incelemek için değiştirilmiştir. Biyopolimer konsantrasyonundaki yükselme kristalizasyon hızını düşürmüştür. Biyopolimer konsantrasyonu ile engelleme etkisi arasındaki ilişki Şekil 4.6'da verilmiştir. Biyopolimerlerin engelleme etkisi biyopolimer konsantrasyonu ile artmıştır. 20×10^{-9} mol/L KMI-20 ve 15×10^{-9} mol/L KMI-25 varlığında engelleme etkisi %95'e ulaşmıştır.

Çizelge 4.3 Biyopolimerlerin CaCO_3 kristal büyümesi üzerindeki ($\text{pH}=8.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{Ca}_T/\text{C}_T = 1$; $S = 4.8$).

Biyopolimer	$\text{C}_{\text{pol.}} \times 10^9$ (mol/L)	$\text{R}_{\text{CaCO}_3} \times 10^5$ (mol/m ² dk)	SD	R_i/R_0	Engelleme (%)
Kontrol	-	9.16	± 0.22	-	-
KMİ-15	10.0	4.37	± 0.10	0.48	52.29
	15.0	2.69	± 0.08	0.29	70.63
	20.0	1.97	± 0.05	0.22	78.49
	25.0	1.47	± 0.04	0.16	83.95
KMİ-20	5.0	5.22	± 0.13	0.57	43.01
	10.0	2.59	± 0.06	0.28	71.72
	15.0	1.82	± 0.05	0.20	80.13
	20.0	0.47	± 0.02	0.05	94.89
KMİ-25	2.5	4.59	± 0.12	0.50	49.89
	5.0	3.66	± 0.10	0.40	60.04
	10.0	1.70	± 0.05	0.19	81.40
	15.0	0.50	± 0.02	0.05	94.57

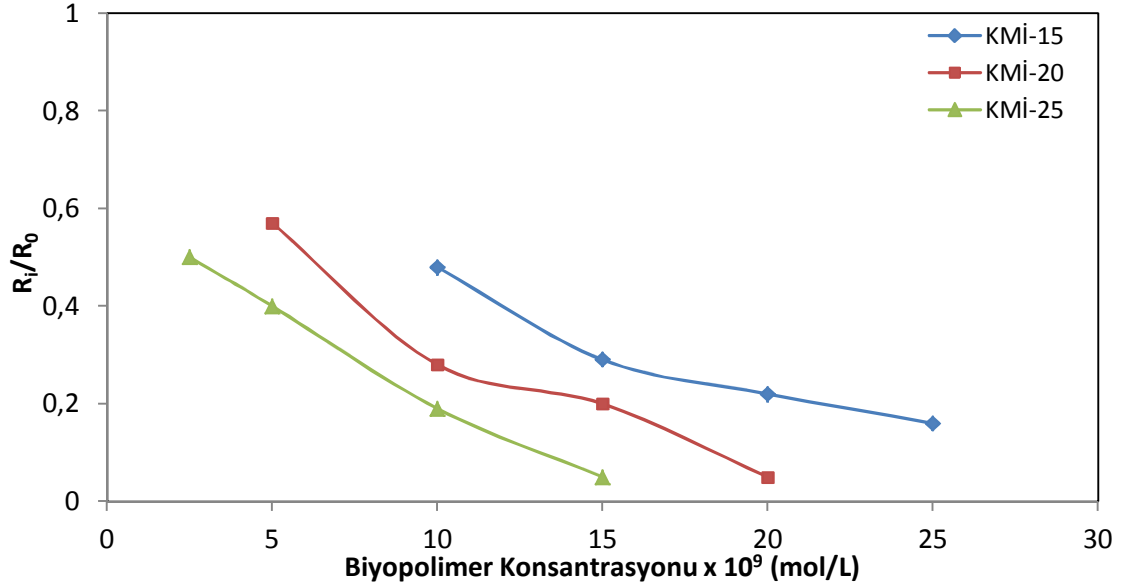
SD: Standart Sapma, Ca_T :Toplam $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyonu, C_T :Toplam $[\text{CO}_3^{-2}]$, $\text{C}_{\text{pol.}}$:Biyopolimer konsantrasyonu.



Şekil 4.6 Sabit kompozisyon metodunda biyopolimerlerin engelleme etkisi

Biyopolimerin aynı konsantrasyonunda, kalsiyum karbonat hızının engellenmesi KMİ'nin karboksilasyon derecesi ile doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Kristalizasyon çözeltisine KMİ-25 biyopolimerinin eklenmesi kalsiyum karbonat büyüme hızını belirgin şekilde azaltmıştır. 2.5×10^{-9} mol/L KMİ-25 biyopolimerinin eklenmesi kristalizasyon

hızını $9.16 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{dk}$ 'dan $4.59 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{dk}$ 'ya düşürmüştür. Biyopolimer konsantrasyonu ile kristalizasyon hızları arasındaki oran (R_i/R_0) ilişki Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 Sabit kompozisyon metodunda biyopolimerlerin kristalizasyon hızına etkisi

Biyopolimerin engelleme etkisi arttıkça R_i/R_0 değeri azalmaktadır. R_i/R_0 değeri 1'den ne kadar küçük olursa polimer etkinliği artar. Şekil 4.7'den görüldüğü gibi aynı polimer konsantrasyonunda en düşük R_i/R_0 değeri KMİ-25 biyopolimeri için elde edilmiştir. Bu durumda biyopolimerlerin etkinliği $\text{KMİ-25} > \text{KMİ-20} > \text{KMİ-15}$ şeklinde olduğu görülmektedir.

4.1.2.2 Sabit kompozisyon deneyleri için adsorpsiyon mekanizması

Genellikle engelleyiciler çözeltideki difüzyonu etkilememesine rağmen, kristal yüzeylerindeki aktif bölgelere adsorplanarak yüzey kontrollü büyüme hızında azalmaya neden olur. Çözeltideki polimer miktarı çok küçük olduğu için, engelleme engelleyicilerin çözeltideki kalsiyum iyonlarına bağlanması yerine aşı kristallerinin aktif büyüme bölgelerini bloke etmesi şeklindedir. Deneysel çalışmada kullanılan tüm biyopolimerler kristalizasyon hızını düşürmüş ve engellemenin kristal büyüme bölgelerine engelleyici moleküllerin adsorplandığı varsayımına dayanan Langmuir adsorpsiyon izotermi ile engelleme etkisi açıklanmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi

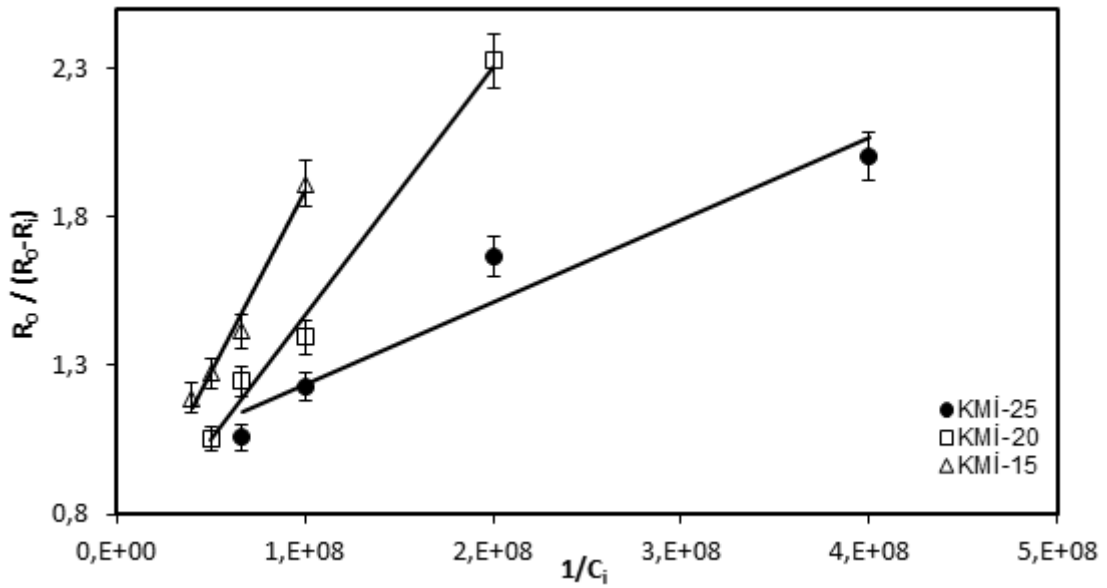
az çözünen tuzların engelleyiciler varlığında kristal büyüme hızlarını değerlendirmek için kullanılmaktadır [62],[130],[137],[138],[139]. Langmuir adsorpsiyon modeli yüzeyde özdeş bölgelerin sınırlı sayıdaki tersinir adsorpsiyonunu varsaymaktadır. Bu varsayım dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olduğunu belirtir. Kristal yüzeylerde biyopolimerlerin tersinir adsorplandığı varsayılarak, ölçülen büyüme hızları için engelleyicilerin konsantrasyonunun, C_i , bir fonksiyonu olarak Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılabilir.

$$\left(\frac{R_0}{R_0 - R_i} \right) = \frac{1}{(1-b)} + \frac{1}{(1-b)K_{aff}} \frac{1}{C_i} \quad (4.12)$$

Burada $K_{aff} = k_{ads}/k_{des}$ yüzeydeki engelleyici için afinite sabiti ve b ise adsorbatın etkinliği için limit faktörü temsil etmektedir. R_0 ve R_i sırasıyla katkı maddesi yokluğunda ve varlığında kristalizasyon hızını göstermektedir. Elde edilen veriler Eşitlik (4.12) kullanılarak Langmuir adsorpsiyon modeline uydurulmuştur. Verilerin Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olduğu Şekil 4.8’de görülmektedir. $R_0/(R_0 - R_i)$ ile $1/C_i$ arasında lineer bir ilişki olduğunu Eşitlik (4.12) göstermektedir. Biyopolimer varlığında kalsiyum karbonat kristal büyümesi için Eşitlik (4.12)’in grafiğindeki lineerlik, KMİ biyopolimerlerinin engelleme etkisinin aktif büyüme bölgelerine adsorplanmasından olduğunu göstermektedir.

$K_{aff} = k_{ads}/k_{des}$ değeri Şekil 4.8’de verilen doğruların eğiminden hesaplanabilir. KMİ-25, KMİ-20 ve KMİ-15 biyopolimerleri için afinite katsayısı sırasıyla 3.20×10^8 , 7.94×10^7 , ve $6.68 \times 10^7 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. $K_{aff} = k_{ads}/k_{des}$ değeri kristal yüzey için polimer adsorpsiyonun bir ölçüsüdür. Bu yüzden, polimerler için yüksek afinite katsayısı yüksek adsorpsiyonu göstermektedir. Kullanılan biyopolimerler için afinite katsayısı karşılaştırılırsa, kalsiyum karbonat yüzeyinde KMİ-25 biyopolimerinin KMİ-15 ve KMİ-20’den daha fazla adsorplandığını göstermektedir. Bu da KMİ-25’in diğer biyopolimerlere göre daha iyi engelleyici olduğunu ifade etmektedir. Pek çok araştırma, karboksilat içeren makromoleküller ve yüksek yük yoğunluğunun kristalizasyonu, bekleme zamanını ve kristal morfolojiyi daha çok etkilediğini göstermektedir [130],[140],[141]. Çeşitli polikarboksilik asitlerin sentetik deniz suyunda

tortu oluşumuna etkisi Sexsmith ve Petrey tarafından çalışılmıştır [142]. Sexsmith ve Petrey'in çalışmasında poli(maleik asit)'in poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit)'ten daha etkili olduğu görülmüştür. Poli(maleik asit) zincirindeki ekstra karboksil grupların polimer yönlenmesini (oryantasyon) etkilediği, böylece kalsiyum karbonat kristal kafesinde kalsiyum iyonları ile etkileşimi arttığı bulunmuştur. Öner vd. poliakrilatların polimetakrilatlardan daha etkili olduğunu göstererek, engellemenin yüzey yük yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermiştir [43],[143].



Şekil 4.8 Langmuir adsorpsiyon modeline göre biyopolimer varlığında CaCO₃ kristal büyüme kinetiği

Biyopolimer varlığında elde edilen K_{aff} değerleri farklı araştırma grupları tarafından kalsiyum karbonat için elde edilen K_{aff} değerleri ile Çizelge 4.4'te karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.3'teki sonuçlar ve Çizelge 4.4'teki değerler biyopolimerlerin kalsiyum karbonat kristalizasyonu için iyi bir engelleyici olduğunu göstermektedir.

Kalsiyum karbonat kristalizasyonun hızı yarı ampirik kinetik denklıklar ile açıklanmıştır [144].

$$R_{CaCO_3} = k\sigma^n \quad (4.13)$$

Burada k kristal büyüme için hız sabiti, n ise kristal büyüme derecesini göstermektedir. Buradaki derece ifadesi kimyasal kinetikteki reaksiyon derecesinden farklıdır. Eşitlik

(4.13)'teki derece ifadesi konsantrasyon farkının arttığı gücü göstermektedir. Derece 1 olduğunda adsorpsiyon kontrollü, 2 olduğunda sarmal büyüme ve 2'den büyük olduğunda polinükleer büyüme olduğunu ifade etmektedir [144]. Reaksiyon derecesini hesaplanması için yapılan deneysel koşullar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Relatif aşırı doygunluğun bir fonksiyonu olarak kalsiyum karbonat aşırı kristalleri üzerine kalsiyum karbonat oluşum hızının logaritmik grafiği Şekil 4.9'da verildiği gibi lineerdir.

Çizelge 4.4 CaCO₃ kristalizasyonun engellenmesinde çeşitli engelleyicilerin afinite katsayılarının karşılaştırılması

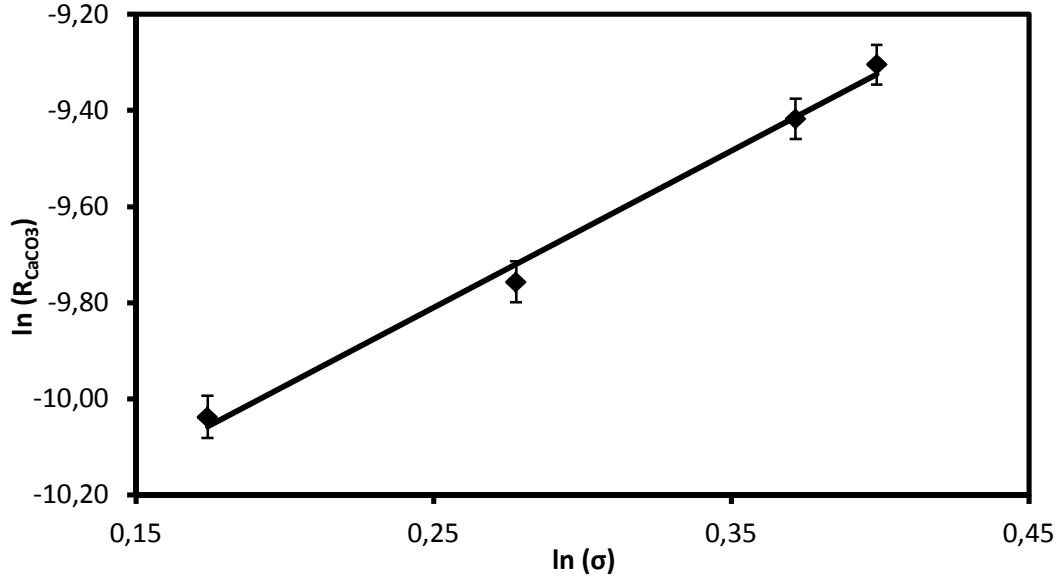
Engelleyici	K_{aff} (dm ³ /mol)	Ref.	Engelleyici	K_{aff} (dm ³ /mol)	Ref.
Asetaminofen	8.33×10^2	[138]	Fosfonat	1.00×10^7	[145]
Magnezyum	4.20×10^3	[45]	DHHPA	1.35×10^7	[147]
Fosfat	5.00×10^5	[145]	BPDMI	1.58×10^7	[147]
Mdm2 peptid	1.48×10^6	[65]	Humik asit	1.90×10^7	[146]
Ortofosfat	1.51×10^6	[56],[68], [57]	AP 28.2	6.71×10^8	[148]
Mellitik asit	2.00×10^6	[62]	PAA	1.60×10^9	[146]
ENTMP	2.40×10^6	[11]	AS 11.2	3.44×10^9	[148]
NTMP	2.80×10^6	[11]	AV 142.1	1.66×10^{10}	[148]
TENTMP	3.30×10^6	[11]	KMİ-15	6.68×10^7	[130]
HEDP	3.70×10^6	[11]	KMİ-20	7.94×10^7	[130]
Fulvik asit	4.60×10^6	[146]	KMİ-25	3.20×10^8	[130]
Sodyum aljinat	9.99×10^6	[137]			

Çizelge 4.5 Kalsit aşırı kristalleri üzerinde CaCO₃ kristalizasyonunun derecesinin hesaplanmasındaki değerler (10×10^{-9} mol/L KMİ-15, pH = 8.5; Ca_T/C_T = 1 ve 25 °C)

Ca _T x 10 ³ (mol/L)	R _{CaCO3} x 10 ⁵ (mol/m ² .dk)	ln(R _{CaCO3})	S	σ	ln(σ)
2.00	4.37	-10.04	4.78	1.19	0.174
2.25	5.23	-9.86	5.38	1.32	0.288
2.50	8.13	-9.42	6.00	1.45	0.372
2.60	9.10	-9.30	6.20	1.49	0.399

10^{-8} mol/L KMİ-15 biyopolimeri varlığında kalsiyum karbonatın reaksiyon derecesi $n = 3$ olarak bulunmuştur. Bulunan reaksiyon derecesi yüzey çekirdek kontrollü mekanizma

olduğunu göstermektedir. Bu değer literatürde yer alan kalsiyum karbonat kristalizasyonunun aşı kristalleri üzerinden yürütüldüğü çalışmalarla uyuşmaktadır [137].



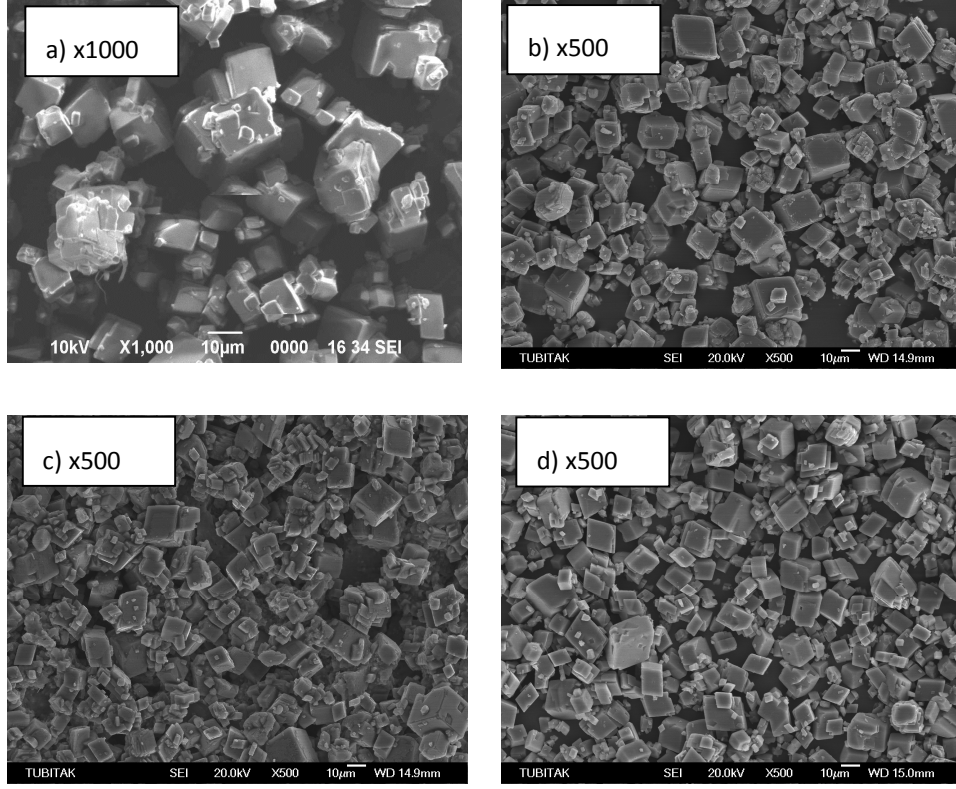
Şekil 4.9 Relatif aşırı doygunluğun (σ) bir fonksiyonu olarak $CaCO_3$ aşı kristalleri üzerine $CaCO_3$ kristalizasyon hızı

4.1.2.3 Kalsiyum karbonat kristal morfolojisine biyopolimerlerin etkisi

Biyopolimerlerin kalsiyum karbonat kristallerinin morfolojisi ve kristal boyutuna etkisini görmek için SEM fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 4.10). SEM fotoğraflarında her bir numune için en az 50 kristalin boyutu ölçülmüştür.

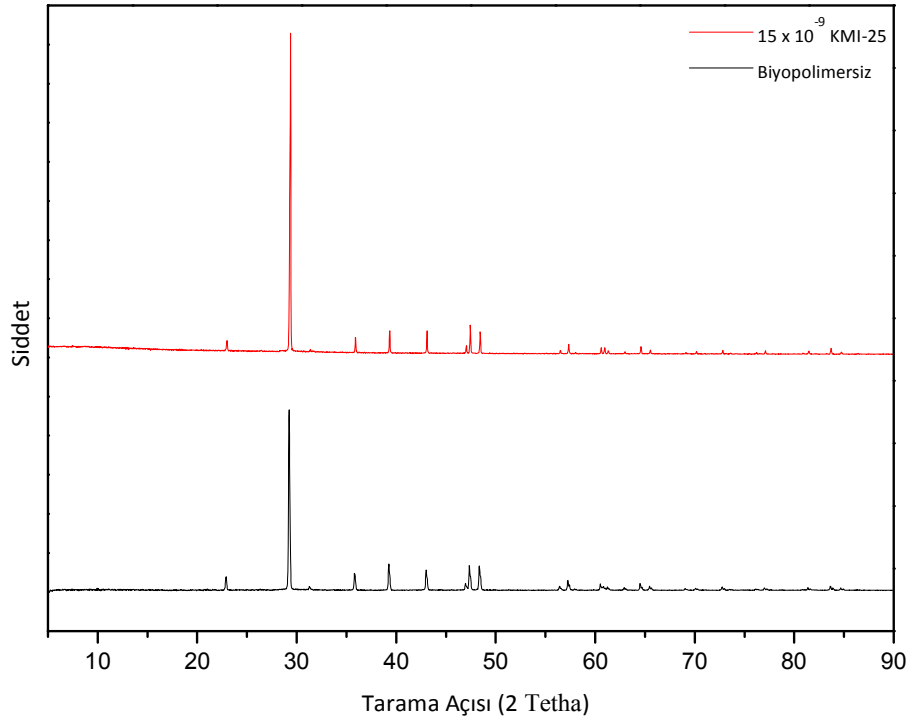
Sabit kompozisyon deneylerinde katkı maddesi yokluğunda elde edilen kristaller rombohedral yapıdadır. Biyopolimer varlığında ise morfolojide hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. Katkı maddesi yokluğunda (Şekil 4.10a) rombohedral kalsitin ortalama kristal boyu $13.0 \mu m$ 'dur. $15 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ KMi-15 (Şekil 4.10b) ve KMi-25 (Şekil 4.10d) biyopolimeri varlığında ortalama kristal boyu sırasıyla $12.4 \mu m$ ve $10.6 \mu m$ düşmüştür.

Tüm deneylerde, $CaCO_3$ aşı kristalleri üzerinde büyüyen kalsiyum karbonat kristalleri kalsit polimorfudur. Kristallerin kalsit yapıda olduğu XRD (Şekil 4.11) ve FT-IR (Şekil 4.12) ile doğrulanmıştır.

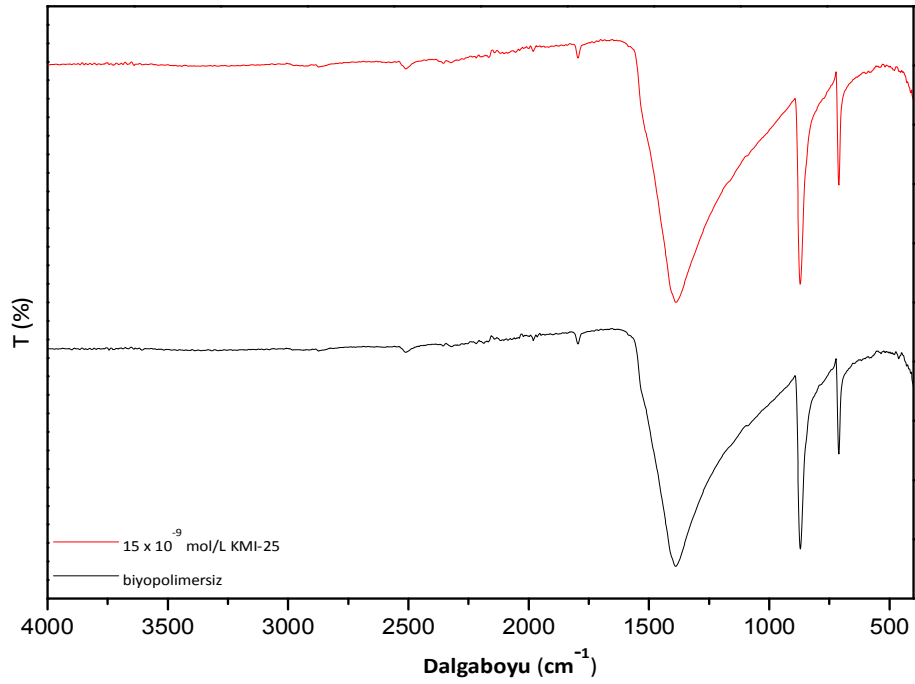


Şekil 4.10 Sabit kompozisyon metodu ile pH=8.5 ve 25 °C’de elde edilen CaCO₃ kristalinin SEM fotoğrafları (a) biyopolimer yokluğunda, (b) 15×10^{-9} mol/L KMi-15, (c) 15×10^{-9} mol/L KMi-20, ve (d) 15×10^{-9} mol/L KMi-25.

XRD analizi ile (104) miller indisine karşılık gelen pikin kalsit polimorfunun karakteristik piki olduğu görülmüştür [63],[72],[149],[150]. XRD analizinde kalsit için karakteristik olan 3.87, 3.04, 2.5, 2.29, 2.10, 1.91 ve 1.88 d-aralıkları da sırasıyla (012), (104), (110), (113), (202), (018) ve (116) miller indisi karşılık geldiği görülmektedir [104],[150],[151]. FT-IR analizinde görülen ~ 1390 , 870 ve 711 cm^{-1} deki pikler kalsit için karakteristik piklerdir [64],[69a],[87].



Şekil 4.11 Sabit kompozisyon metodu ile pH=8.5 ve 25°C’de elde edilen CaCO_3 kristalinin XRD diyagramı.



Şekil 4.12 Sabit kompozisyon metodu ile pH=8.5 ve 25°C’de elde edilen CaCO_3 kristalinin FT-IR spektrumu.

4.2 Kesikli Kristalizatör ile Gerçekleştirilen Kalsiyum Karbonat Kristalizasyon

Deneyleri

Aşırı doymun çözeltilerden katı fazın oluşumu birincil ve ikincil çekirdeklenmelerle başlamaktadır. Yüksek aşırı doymunluklarda çökme ile ilgilenildiği zaman, ikinci çekirdeklenmenin etkisi ihmal edilmektedir [17]. Aşırı doymunluk seviyelerini karşılaştırmak için, hesaplanan maksimum aşırı doymunluk kullanılabilir. Maksimum aşırı doymunluk, reaktörün iyi karıştığı, reaktantların hepsinin eklendiği durumdaki aşırı doymunluk değeridir [92].

Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen deneylerde maksimum aşırı doymunluk hesaplanmıştır. Çözeltide bulunan iyonların molar konsantrasyonlarını ve aktivitelerini hesaplamak için sisteme eklenen toplam kalsiyum klorür ve sodyum karbonat konsantrasyonu kullanılmıştır. Çözeltide H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $NaCO_3^-$, $CaCO_3^0$, $CaHCO_3^+$, $CaOH^+$, Ca^{+2} , Na^+ ve Cl^- iyonların olduğu varsayılmaktadır [19],[92]. Sulu sistemlerle ilgili çalışmalarda aşırı doymunluk oranını hesaplayabilmek için çözelti içindeki türlerin denge denklikleri bilinmesi gerekmektedir [27]. Bu çalışmada tüm hesaplamalar uygulaması kolay, kimyasal denge modelleme sistemi programı MINEQL+ kullanılarak yapılmıştır [136]. Kalsiyum karbonat ile ilgili aşırı doymun çözeltinin $25^\circ C$ 'de düşünülen denge hesaplamaları için Çizelge 4.2'de verilen denklikler kullanılmıştır.

Çözeltide bulunan iyonlar göz önüne alınınca, kalsiyum karbonatın toplam konsantrasyonu, c_{tot} , kalsiyum ya da karbonat iyonlarının toplamı olarak alınmıştır [19]. Toplam kalsiyum karbonat konsantrasyonu Eşitlik (4.14) ile verilmiştir. Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen kristalizasyon deneylerinde aşırı doymunluk MINEQL+ kullanılarak 20, 60, 100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu için sırasıyla 18.66, 22.18, 23.60 olarak hesaplanmıştır.

$$c_{tot} = [Ca^{+2}] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+] \quad (4.14)$$

$$c_{tot} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+] + [NaCO_3^-]$$

Kalsiyum karbonatın çözünürlük çarpımı tüm polimorfları için farklıdır. Termodinamik açıdan kararlı olan kalsit en düşük çözünürlük çarpımına sahiptir [92]. $25^\circ C$ 'de kalsiyum karbonat polimorflarının çözünürlük çarpımları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Kalsiyum karbonat polimorflarının çözünürlük çarpımı (T=25°C)

Polimorf	Çözünürlük Çarpımı, K_{sp}	Kaynak
Kalsit	3.311×10^{-9}	[12],[51],[54],[59],[71],[130]
Vaterit	1.222×10^{-8}	[51],[52],[54],[59],[66],[67],[71]
Aragonit	4.163×10^{-9}	[51],[53],[54],[59],[71]

Kalsiyum karbonat polimorfları verilen koşullarda çözünürlüklerindeki farklılıklardan dolayı termodinamik kararlılığı farklılık göstermektedir. Bu durum Ostwald tarafından açıklanmıştır [19]. Önce, en yüksek çözünürlüğe sahip olan en az kararlı fazlar çöker ve bu kararsız fazlar daha sonra kararlı yapıya dönüşür. Kararsız fazların kararlı fazlara dönüşümünde iki yol vardır; (i) katı-hal dönüşüm, (ii) çözelti ortamında dönüşüm'dür. İlk durumda kristal, ağın içinde yeni düzenlemelerle oluşur. İkinci durumda, kristal oluşumu kararsız fazların çözünmesi ve kararlı yapının çekirdeklenmesi ve büyümesi şeklindedir [20],[71].

Kesikli kristalizatör deneyleri deneysel tasarım planları çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda sentezlenen kalsiyum karbonat kristalleri XRD, FT-IR, TG/DTA, BET ve Elektron Tarama Mikroskobu (SEM) analizleri ile karakterize edilmiştir. Kalsiyum klorür ve sodyum karbonat sulu çözeltisinde gerçekleşen reaksiyon Eşitlik (4.15) ile verilmiştir. Farklı deneysel koşullar altında hazırlanan kalsiyum karbonat kristalleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Farklı deneysel koşullarda elde edilen kristaller ile ilgili sentez koşulları hakkında bilgi taşıyan örnek kodlama sistemi kullanılmıştır. Çizelge 4.7'de yer alan örnek kodlamada harfin yanında yer alan ilk sayı başlangıç $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyonunu ($\times 10$ mmol/L), kısa çizgiden sonra gelen sayı biyopolimer konsantrasyonunu (g/L), ayıraçtan sonra yer alan sayı ise Na_2CO_3 ekleme hızını (mL/dk) göstermektedir. Örnek, S2-0/1 şeklinde kodlanan numunedeki harfin yanındaki ilk sayı "2" başlangıç $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyonunun "20 mmol/L" olduğunu, kısa çizgiden sonra gelen "0" sayısı biyopolimer konsantrasyonunun "0 g/L" olduğunu yani biyopolimer yokluğunu, ayıraçtan sonra gelen "1" sayısı ile Na_2CO_3 çözeltisinin "1 mL/dk" hız ile ilave edildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.7 pH 10 ve 25 °C’de elde edilen CaCO₃ kristallerinin deneysel koşulları

Deney No.	[Polimer] (g/L)	CO ₃ Ekleme Hızı (mL/dk)	Örnek kodlama
Run 27	-	1	S2-0/1
Run 05	-	3	S2-0/3
Run 24	-	5	S2-0/5
Run 13	0.5	1	S2-0.5/1
Run 10	0.5	3	S2-0.5/3
Run 12	0.5	5	S2-0.5/5
Run 18	1.0	1	S2-1/1
Run 11	1.0	3	S2-1/3
Run 06	1.0	5	S2-1/5
Run 15	-	1	S6-0/1
Run 19	-	3	S6-0/3
Run 03	-	5	S6-0/5
Run 09	0.5	1	S6-0.5/1
Run 04	0.5	3	S6-0.5/3
Run 21	0.5	5	S6-0.5/5
Run 22	1.0	1	S6-1/1
Run 20	1.0	3	S6-1/3
Run 01	1.0	5	S6-1/5
Run 08	-	1	S10-0/1
Run 07	-	3	S10-0/3
Run 25	-	5	S10-0/5
Run 14	0.5	1	S10-0.5/1
Run 17	0.5	3	S10-0.5/3
Run 26	0.5	5	S10-0.5/5
Run 02	1.0	1	S10-1/1
Run 23	1.0	3	S10-1/3
Run 16	1.0	5	S10-1/5

4.2.1 XRD analiz sonuçları

Biyopolimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kristallerin karakterizasyonu XRD ile analiz edilmiştir. Şekil 4.13’te 20 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer yokluğunda, Şekil 4.14’te 20 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer varlığında, Şekil 4.15’te 60 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer varlığında ve Şekil 4.16’da 100 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer varlığında elde edilen kristallerin XRD analiz sonuçları verilmiştir.

Kalsit polimorfunun karakteristik pikleri için tarama açısı 29.4° , 35.9° ve 39.5° sırasıyla (104), (110) ve (113) miller indisine denk gelmektedir [63],[103a]. XRD analizinde kalsit için karakteristik olan 3.87, 3.04, 2.5, 2.29, 2.10, 1.91 ve 1.88 d-aralıkları da sırasıyla (012), (104), (110), (113), (202), (018) ve (116) miller indisini temsil etmektedir [64],[72],[108]. Ayrıca (110), (112) ve (114) miller indisi ile karakterize edilen vaterit için tarama açısı sırasıyla 24.9° , 26.9° ve 32.7° 'dir [51],[52],[54],[61],[67],[104]. Çizelge 4.8'de vaterit kristalinin X-ışını difraktometre değeri verilmiştir.

Çizelge 4.8 Vaterit kristallerin X-ışını difraktometre değerleri

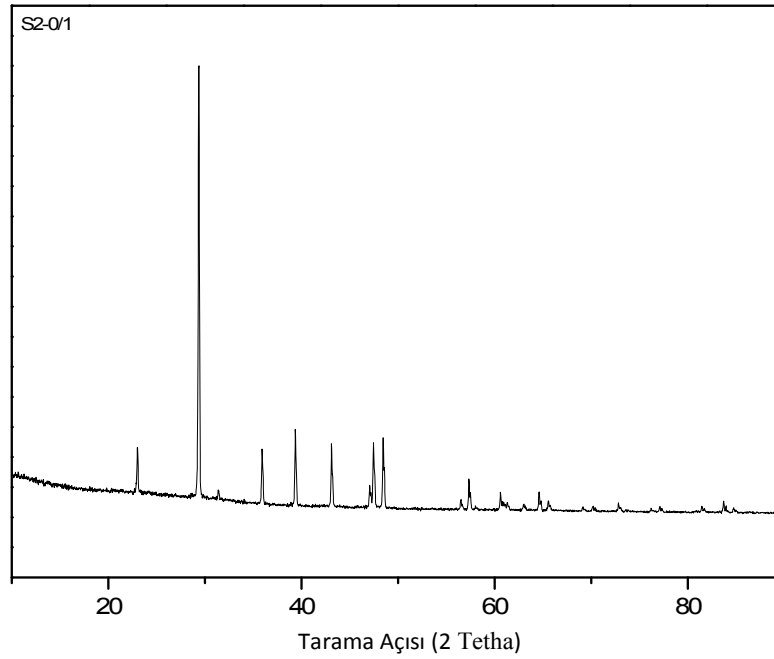
Ref no: 00-025-0127			
2θ	d (Å)	Int (%)	hkl
24.921	3.570	55	110
26.998	3.300	100	112
32.778	2.730	95	114
38.784	2.320	6	211
39.312	2.290	2	205
41.786	2.160	4	213
42.675	2.120	15	008
43.805	2.065	60	300
49.991	1.823	70	118

Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilen XRD analizi KMİ-20 biyopolimeri varlığında elde edilen kristallerde kalsit yapının varlığını göstermektedir. Biyopolimer yokluğunda (Şekil 4.13) kristallerin sadece kalsit, biyopolimer varlığında ise kristallerin hem kalsit hem de vateritten oluştuğu (Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16) XRD analizi kanıtlanmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan KMİ-20 biyopolimeri CaCO_3 polimorfunu değiştirmiş, saf kalsitten kalsit-vaterit karışımına dönüştürmüştür.

Biyopolimer varlığında elde edilen kalsit-vaterit karışımındaki vaterit fraksiyonu yapılan XRD analizleri yardımıyla saptanabilmektedir. Yapıdaki vateritin fraksiyonu Rao's eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [44],[152].

$$f_v = \frac{I_{V(110)} + I_{V(112)} + I_{V(114)}}{I_{V(110)} + I_{V(112)} + I_{V(114)} + I_{C(104)}} \quad (4.16)$$

I_C ve I_V sırasıyla kalsit ve vateritin şiddetini göstermektedir. Miller indisi parantez içinde alt indis olarak verilirken numunedeki vaterit miktarı f_v ile ifade edilmiştir. Eşitlik (4.16) ve XRD analizinde elde edilen verilerden yararlanarak kristallerdeki vaterit içeriği hesaplanmıştır (Çizelge 4.9).



Şekil 4.13 Biyopolimer yokluğunda elde edilen CaCO_3 kristalinin XRD analizi
 $[\text{Ca}^{+2}] = 20 \text{ mmol/L}$

Maksimum vaterit içeriği her üç $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda 1 g/L KMI-20 varlığında elde edilmiştir. Aynı $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda vaterit miktarının polimer konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'dan görüldüğü üzere, polimer konsantrasyonu arttıkça vaterit pikinin şiddeti de artmıştır. Diğer taraftan, vaterit pikinin şiddeti artarken kalsit pikinin şiddeti azalmıştır.

Ayrıca, sodyum karbonat çözeltisi ekleme hızının numunedeki vaterit miktarına etkisi incelenmiştir. Sodyum karbonat çözeltisinin besleme hızı karşılaştırıldığında, her üç

[Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda 1 mL/dk besleme hızında vaterit miktarı, 5 mL/dk besleme hızında elde edilenden daha yüksek olduğu görülmüştür.

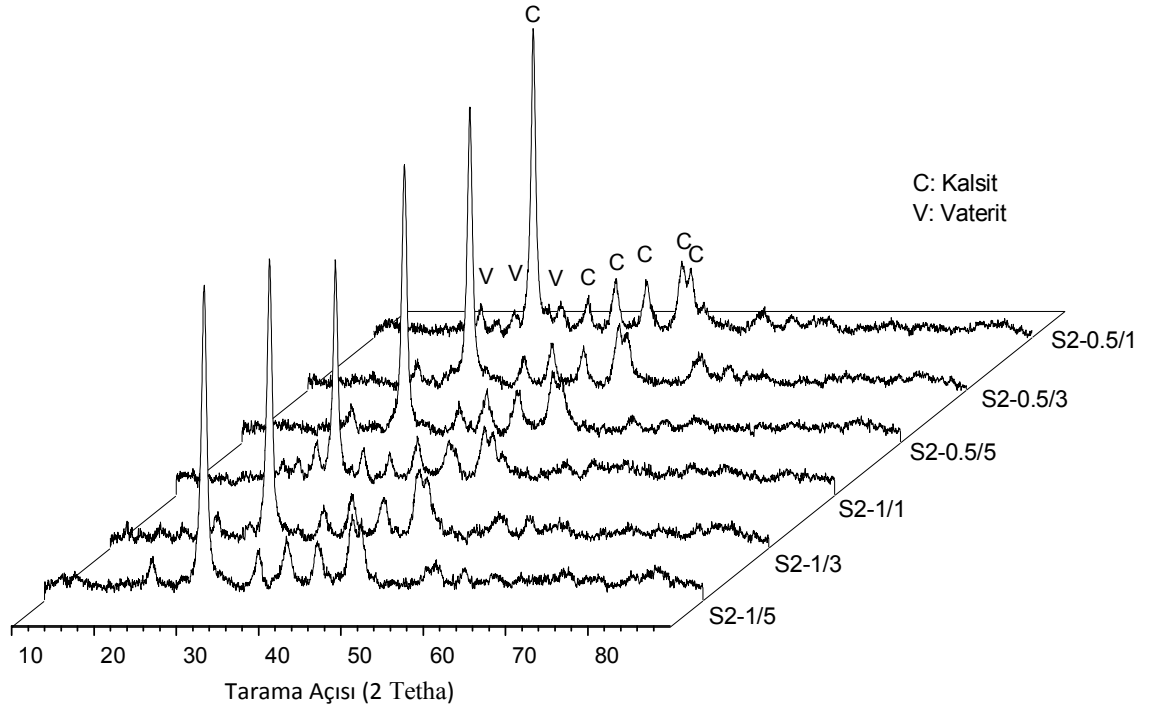
Çizelge 4.9 pH 10 ve 25 °C’de elde edilen CaCO₃ kristallerinin vaterit oranı

Deney No.	Örnek kodlama	Vaterit Miktarı %
Run 27	S2-0/1	-
Run 05	S2-0/3	-
Run 24	S2-0/5	-
Run 13	S2-0.5/1	21.8
Run 10	S2-0.5/3	14.3
Run 12	S2-0.5/5	11.1
Run 18	S2-1/1	35.4
Run 11	S2-1/3	15.8
Run 06	S2-1/5	13.1
Run 15	S6-0/1	-
Run 19	S6-0/3	-
Run 03	S6-0/5	-
Run 09	S6-0.5/1	17.7
Run 04	S6-0.5/3	13.4
Run 21	S6-0.5/5	6.1
Run 22	S6-1/1	18.8
Run 20	S6-1/3	16.5
Run 01	S6-1/5	15.2
Run 08	S10-0/1	-
Run 07	S10-0/3	-
Run 25	S10-0/5	-
Run 14	S10-0.5/1	7.8
Run 17	S10-0.5/3	3.5
Run 26	S10-0.5/5	3.0
Run 02	S10-1/1	15.2
Run 23	S10-1/3	11.2
Run 16	S10-1/5	9.1

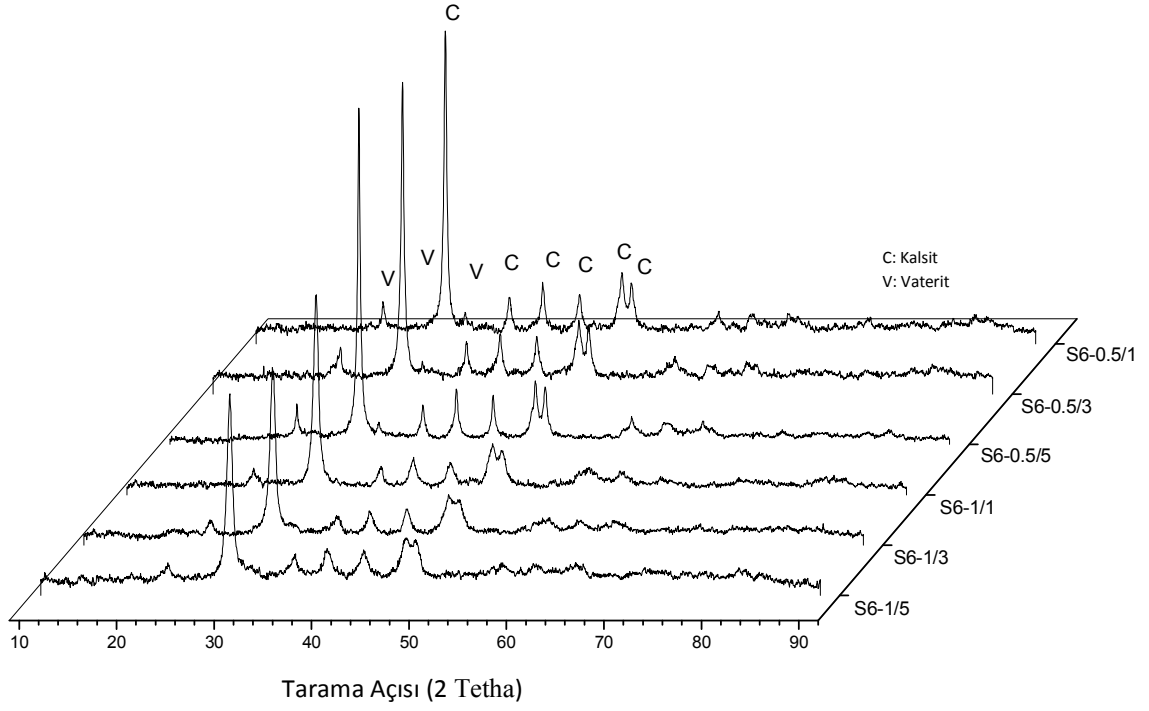
20 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 g/L KMİ-20 varlığında Run 13 (S2-0.5/1), Run 10 (S2-0.5/3) ve Run 12 (S2-0.5/5) için vaterit yüzdesi sırasıyla %21.8, %14.3 ve %11.1 olduğu bulunmuştur. Sodyum karbonat çözeltisinin besleme hızı arttıkça vaterit yüzdesi %21.8’ten %11.1’e düşmüştür. Benzer sonuçlar 1 g/L KMİ-20 varlığında da elde edilmiştir (Çizelge 4.9).

60 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 g/L KMİ-20 varlığında Run 09 (S6-0.5/1), Run 04 (S6-0.5/3) ve Run 21 (S6-0.5/5) için vaterit yüzdesi sırasıyla %17.7, %13.4 ve %6.1 olduğu bulunmuştur. Aynı polimer konsantrasyonunda (0.5 g/L KMİ-20 varlığında) Na_2CO_3 ekleme hızı arttıkça vaterit yüzdesi %17.7'ten %6.1'e düşmüştür. 1 g/L KMİ-20 varlığında Run 22 (S6-1/1), Run 20 (S6-1/3) ve Run 01 (S6-1/5) için vaterit yüzdesi sırasıyla %18.8, %16.5 ve %15.2 olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.9).

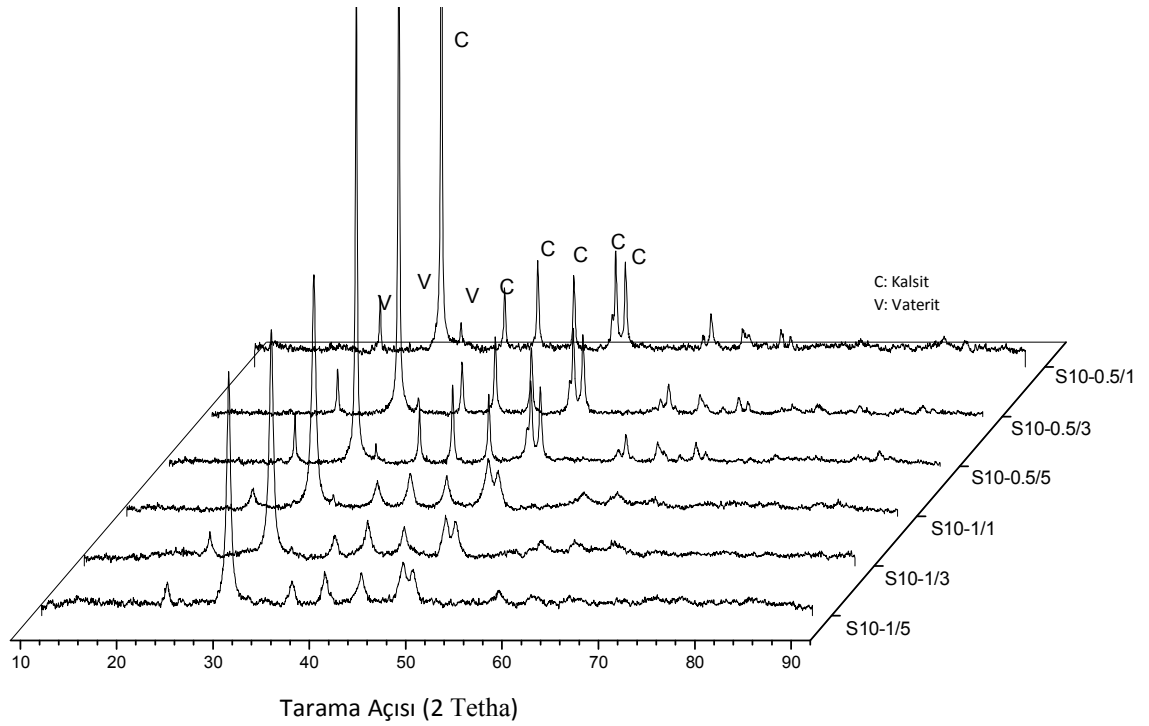
100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, artan Na_2CO_3 ekleme hızında 0.5 g/L KMİ-20 varlığında Run 14 (S10-0.5/1), Run 17 (S10-0.5/3) ve Run 26 (S10-0.5/5) için vaterit yüzdesi sırasıyla %7.8, %3.5 ve %3.0 olduğu bulunmuştur. Na_2CO_3 ekleme hızı arttıkça vaterit yüzdesi %7.8'ten %3.0'e düşmüştür. 1 g/L KMİ-20 varlığında Run 02 (S10-1/1), Run 23 (S10-1/3) ve Run 16 (S10-1/5) için vaterit yüzdesi sırasıyla %15.2, %11.2 ve %9.1 olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.9).



Şekil 4.14 Biyopolimer varlığında elde edilen $CaCO_3$ kristallerinin XRD analizi
 $[Ca^{+2}] = 20 \text{ mmol/L}$



Şekil 4.15 Biyopolimer varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin XRD analizi
 $([\text{Ca}^{+2}]=60 \text{ mmol/L})$



Şekil 4.16 Biyopolimer varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin XRD analizi
 $([\text{Ca}^{+2}]=100 \text{ mmol/L})$

Sodyum karbonat çözeltisinin eklenmesi ile çözelti de meydana gelen aşırı doygunluk düşük besleme hızlarında daha küçüktür. Besleme hızının çözelti konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu ve vateritin kristalizasyonu azalttığı görülmektedir. Besleme hızı ile vaterit miktarı arasındaki benzer ilişki literatürde yer almaktadır [94].

Aynı $[Ca^{+2}]$ başlangıç koşulu ve reaktant (Na_2CO_3) ekleme hızında vaterit miktarı polimer konsantrasyonu ile doğru orantılı bulunmuştur. Polimer konsantrasyonu ve ekleme hızının kristalizasyonu ve polimorfların miktarını etkilediği bulunmuştur. Katkı maddesi olarak kullanılan KMi-20 biyopolimerinin polimorf yapıyı değiştirdiği saptanmıştır. Biyopolimer yokluğunda saf kalsit elde edilirken katkı maddesinin ilavesiyle kalsit ve vaterit karışımı elde edilmiştir.

4.2.2 FT-IR analiz sonuçları

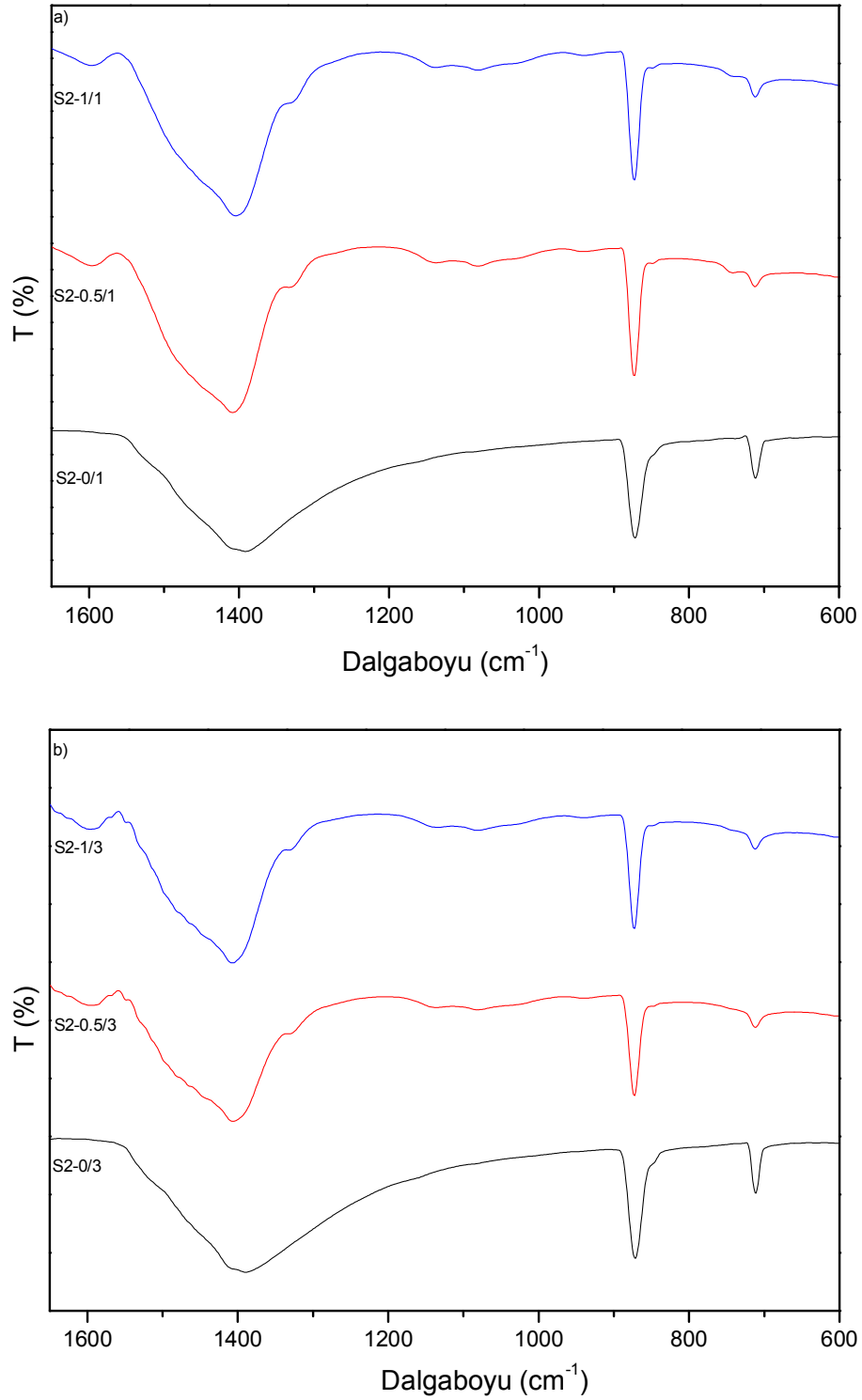
20 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR analizi Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17a ve 4.17b sırasıyla 1mL/dk ve 3mL/dk sodyum karbonat ekleme hızında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

60 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer yokluğunda, 0.5 g/L KMi-20 varlığında ve 1.0 g/L KMi-20 varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR analizi sırasıyla Şekil 4.18a, 4.18b ve 4.18c'de verilmiştir.

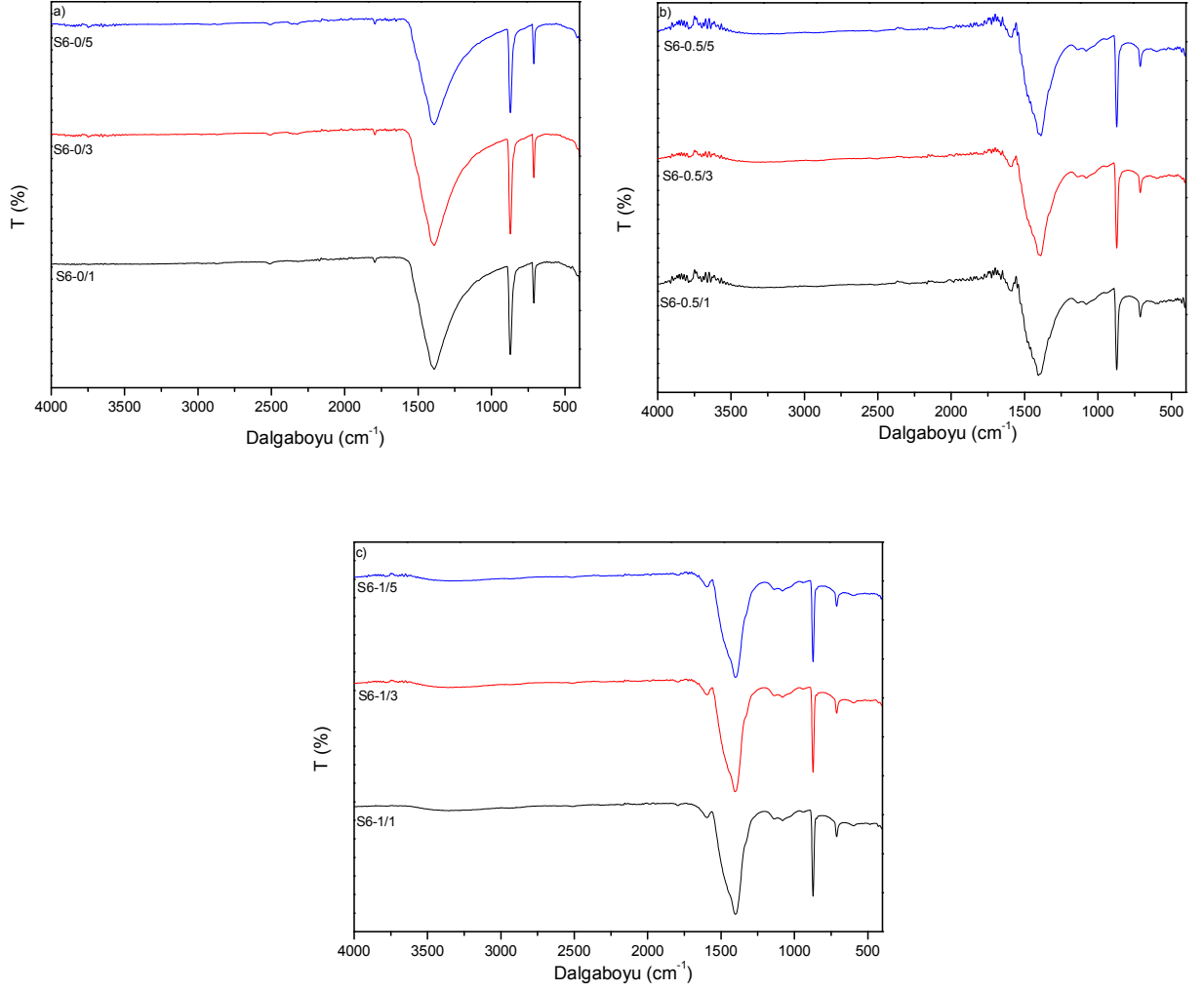
Şekil 4.19a, 4.19b ve 4.19c sırasıyla $[Ca^{+2}]=100$ mmol/L başlangıç konsantrasyonunda 1 mL/dk, 3 mL/dk ve 5 mL/dk Na_2CO_3 ekleme hızında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

Yaklaşık ~ 1420 , ~ 874 ve ~ 712 cm^{-1} bant aralığında elde edilen pikler sırasıyla kalsitin u_3 (asimetrik CO gerilmesi), u_2 (CO_3 deformasyon) ve u_4 (OCO yönelmesi) titreşimini göstermektedir [71],[102],[103a]. Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'dan da görüldüğü gibi tüm numunelerde kalsitin karakteristik pikleri olan ~ 1420 , ~ 874 ve ~ 712 cm^{-1} bant aralığında keskin pikler yer almaktadır. S2-0/1, S2-0/3, S6-0/1, S6-0/3, S6-0/5, S10-0/1, S10-0/3 ve S10-0/5 dışındaki diğer numunelerde ~ 1070 ve ~ 745 cm^{-1} bant aralığında yeni pikler gözlenmiştir. ~ 745 cm^{-1} bant aralığındaki pik vateritteki CO_3^{-2} bozunumunu gösteren u_4 titreşimidir [19],[71],[87],[102],[103a]. Biyopolimerin ilavesiyle elde edilen

kristallerin FT-IR analizinde yapıda vaterit olduğunu kanıtlayan yeni pikler elde edilmiştir.



Şekil 4.17 Elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR analizi, Na₂CO₃ ekleme hızı (a)1 mL/dk ve (b)3 mL/dk ([Ca⁺²]=20 mmol/L)

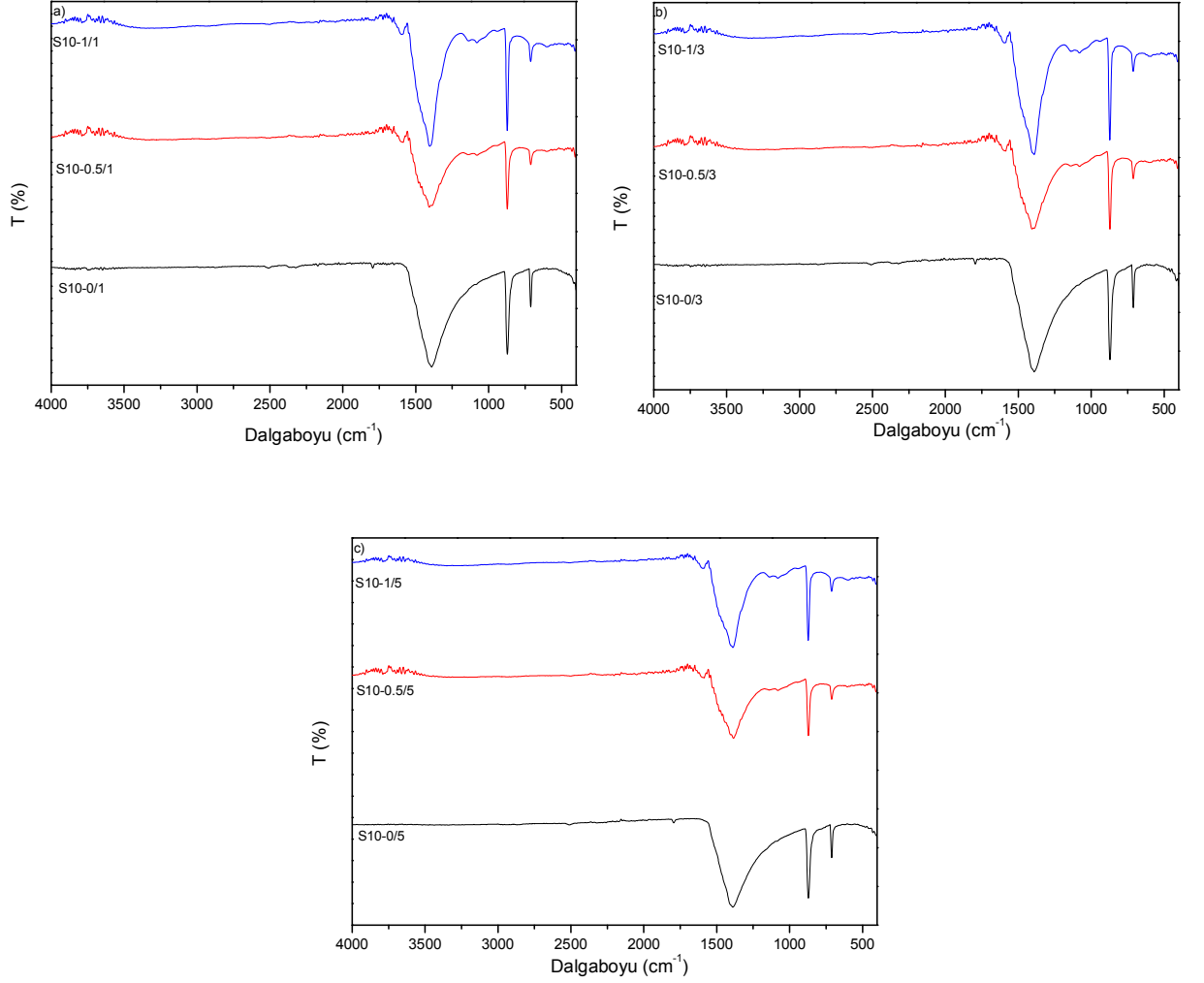


Şekil 4.18 Elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR analizi, (a) biyopolimer yokluğunda, (b) 0.5 g/L KMI-20 varlığında ve (c) 1.0 g/L KMI-20 varlığında ($[\text{Ca}^{+2}] = 60 \text{ mmol/L}$)

Vaterit için karakteristik olan ~ 1070 , ~ 873 , ~ 848 ve $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler biyopolimer varlığında gözlenmiştir. Diğer taraftan $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pik kaybolmamıştır. Bu da biyopolimer varlığında yapıda hem kalsit hem de vateritin olduğunu göstermektedir. Biyopolimer konsantrasyonu değiştikçe vaterite ait pikler netleşmektedir. Polimer konsantrasyonunun artması ile $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pikin şiddeti azalmış, buna karşın $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pikin şiddeti artmıştır (Şekil 4.17-4.19).

FT-IR analiz sonuçları biyopolimer konsantrasyonu ile vaterit miktarının arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar XRD sonuçları (Şekil 4.14-4.16) ile örtüşmektedir. ~ 1590

cm^{-1} 'de yer alan pik ise KMI-20 polimerinin varlığını göstermektedir. Bu pikin şiddeti polimer konsantrasyonunun artması ile artmıştır.



Şekil 4.19 Elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR analizi, Na_2CO_3 ekleme hızı (a) 1 mL/dk, (b) 3 mL/dk ve (c) 5 mL/dk ($[\text{Ca}^{+2}] = 100 \text{ mmol/L}$)

Yukarıdaki FT-IR sonuçları biyopolimer varlığının ve biyopolimer konsantrasyonunun elde edilen kalsiyum karbonat polimorfunu etkilediğini göstermektedir. Biyopolimer yokluğunda sadece kalsit pikleri yer alırken, biyopolimerin eklenmesiyle hem kalsit hem de vaterit pikleri elde edilmiştir.

4.2.3 BET analiz sonuçları

Kesikli kristalizatör sistemi ile elde edilen kristallerinin Spesifik Yüzey Alanı (SSA) N_2 sorpsiyon/desorpsiyon prensibiyle çalışan ve volümetrik olarak ölçüm yapan, COSTECH

marka Kelvin 1042 model sorptometre çok noktalı ölçüm kullanılarak elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları cihaz tarafından Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Analiz yapılacak örnekler 80°C'de 1 saat helyum gazı geçirilerek uçucu safsızlıkların giderilmesi (Degas) işlemine tabi tutulmuştur. BET analiz sonuçları, hem biyopolimerin kalsiyum karbonat kristallerinin SSA üzerine etkisini göstermeye hem de ilk parçacığın boyutunun (d_{BET} , μm) hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. İlk parçacık boyutunun hesaplanması Eşitlik (4.17) ile verilmiştir. BET analiz sonuçları ilk parçacığın boyutunun (d_{BET} , μm) hesaplanmasında parçacıklar küresel monodispers olarak düşünülebilir [99]. Elde edilen kristallerin SSA değerleri ve ilk parçacık boyutu (d_{BET}) Çizelge 4.10'da verilmiştir.

$$d_{BET} = \frac{6}{SAA_{BET}\rho} \quad (4.17)$$

Burada ρ (yoğunluk) 2.71 g/cm^3 , SSA ise m^2/g olarak alınmıştır [99].

20 mmol/L [Ca^{+2}] başlangıç konsantrasyonunda sodyum karbonatın aynı besleme hızı (1 mL/dk) için polimer yokluğunda SSA değeri $2.00 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, 0.5 g/L KMİ-20 ve 1 g/L KMİ-20 varlığında sırasıyla 9.27 ve $27.72 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Polimer konsantrasyonu 1g/L yükseltildiğinde, spesifik yüzey alanı $27.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a çıkmıştır.

60 mmol/L [Ca^{+2}] başlangıç konsantrasyonunda sodyum karbonatın aynı besleme hızı (1 mL/dk) için polimer yokluğunda SSA değeri $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, 0.5 g/L KMİ-20 ve 1 g/L KMİ-20 varlığında sırasıyla 19.14 ve $25.51 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

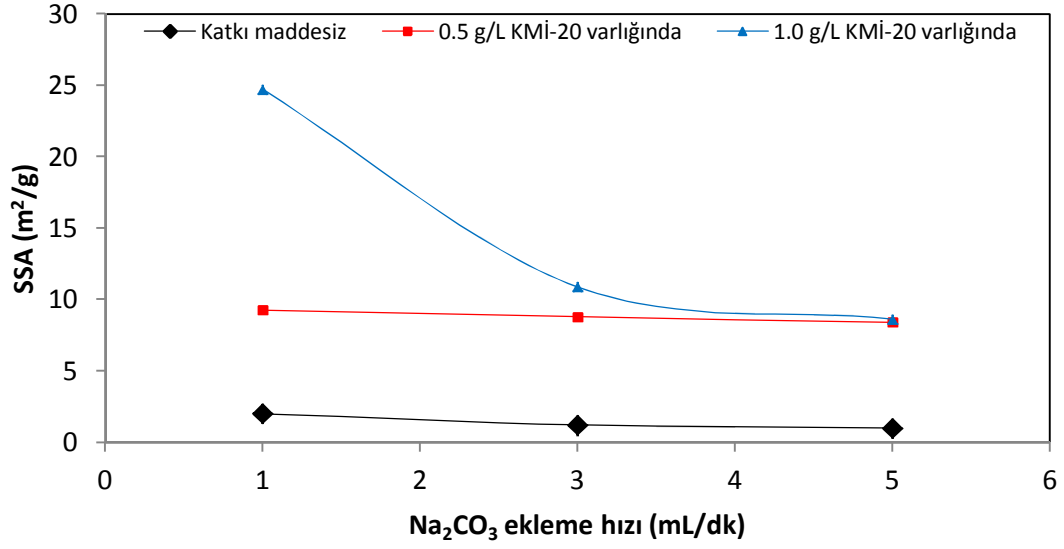
100 mmol/L [Ca^{+2}] başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer varlığında aynı sodyum karbonat ekleme hızında (1 mL/dk) SSA değeri, 0.5 g/L KMİ-20 ve 1 g/L KMİ-20 varlığında sırasıyla 23.05 ve $26.85 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Benzer sonuçlar tüm Na_2CO_3 ekleme hızlarında elde edilmiştir. Her üç [Ca^{+2}] başlangıç konsantrasyonu için, aynı Na_2CO_3 ekleme hızında SSA ile polimer konsantrasyonunun doğru orantılı olduğu bulunmuştur. SSA polimer konsantrasyonu ile artma eğilimindedir.

Na_2CO_3 ekleme hızının spesifik yüzey alanına etkisi incelenmiştir. 20 mmol/L, 60 mmol/L ve 100 mmol/L [Ca^{+2}] başlangıç konsantrasyonunda Na_2CO_3 ekleme hızı ile spesifik yüzey alanındaki (SSA) değişim sırasıyla Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22'de verilmiştir.

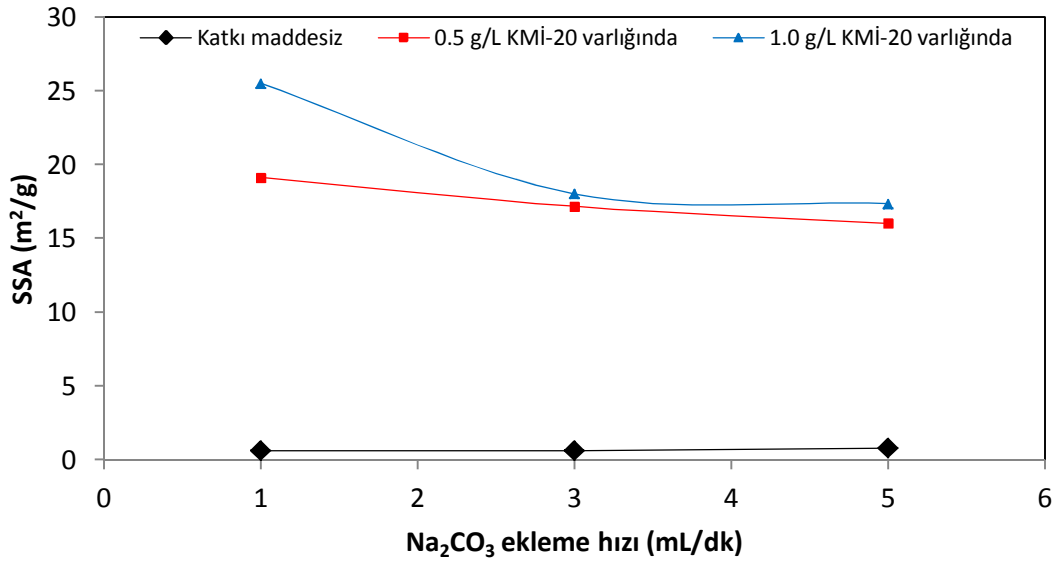
Aynı $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, SSA değerinin Na_2CO_3 ekleme hızı ile ters orantılı olduğu bulunmuştur. Her üç $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda maksimum SSA değeri 1g/L KMi-20 varlığında 1 mL/dk Na_2CO_3 ekleme hızında elde edilmiştir. Na_2CO_3 ekleme hızı arttıkça SSA değeri azalmaktadır.

Çizelge 4.10 pH 10 ve 25 °C’de elde edilen $CaCO_3$ kristallerinin SSA ve d_{BET} değerleri

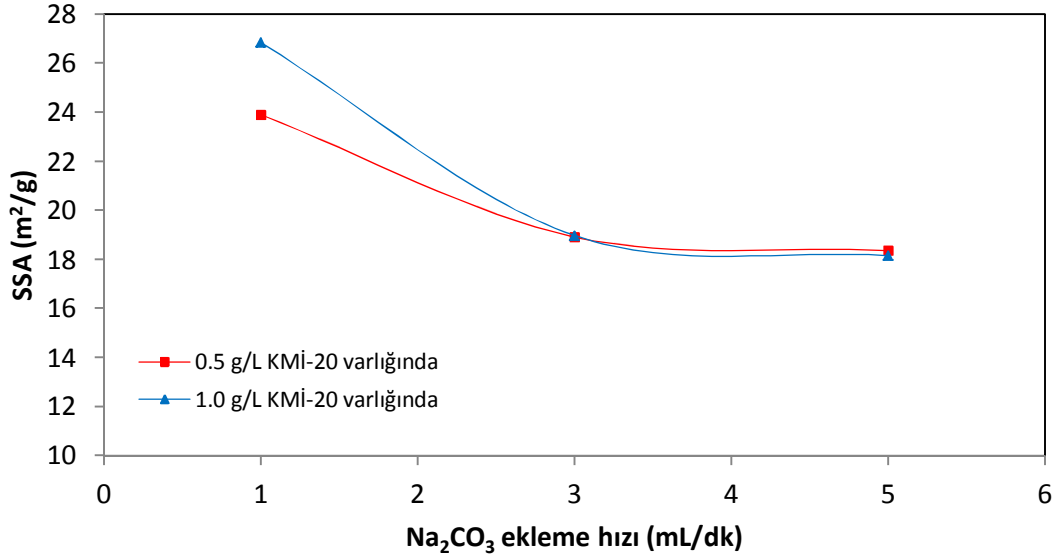
Deney No.	Örnek kodlama	SSA (m^2/g)	d_{BET} (μm)
Run 27	S2-0/1	2.00	1.107
Run 05	S2-0/3	1.23	1.800
Run 24	S2-0/5	1.01	2.192
Run 13	S2-0.5/1	9.27	0.239
Run 10	S2-0.5/3	8.80	0.252
Run 12	S2-0.5/5	8.41	0.263
Run 18	S2-1/1	24.72	0.091
Run 11	S2-1/3	10.89	0.203
Run 06	S2-1/5	8.63	0.256
Run 15	S6-0/1	0.61	3.630
Run 19	S6-0/3	0.63	3.514
Run 03	S6-0/5	0.79	2.803
Run 09	S6-0.5/1	19.14	0.116
Run 04	S6-0.5/3	17.17	0.129
Run 21	S6-0.5/5	16.03	0.138
Run 22	S6-1/1	25.51	0.087
Run 20	S6-1/3	18.02	0.123
Run 01	S6-1/5	17.36	0.128
Run 08	S10-0/1	0.78	2.838
Run 07	S10-0/3	0.63	3.514
Run 25	S10-0/5	0.59	3.752
Run 14	S10-0.5/1	23.05	0.096
Run 17	S10-0.5/3	18.92	0.117
Run 26	S10-0.5/5	18.37	0.121
Run 02	S10-1/1	26.85	0.082
Run 23	S10-1/3	18.98	0.117
Run 16	S10-1/5	18.16	0.122



Şekil 4.20 Na₂CO₃ ekleme hızı ile elde edilen CaCO₃ kristallerinin SSA arasındaki değişim ([Ca⁺²]=20 mmol/L)

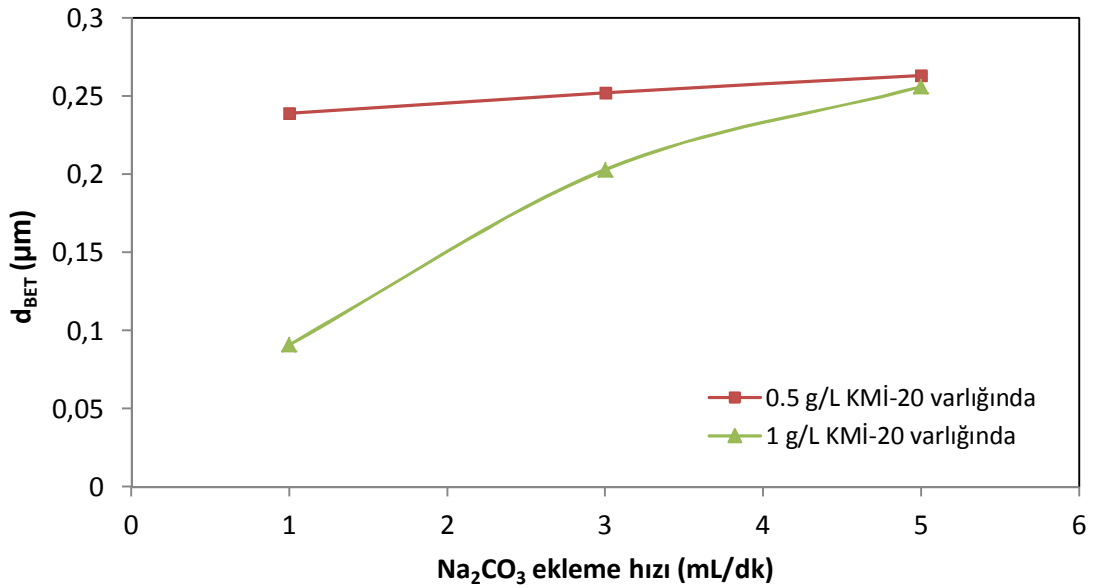


Şekil 4.21 Na₂CO₃ ekleme hızı ile elde edilen CaCO₃ kristallerinin SSA arasındaki değişim ([Ca⁺²]=60 mmol/L)



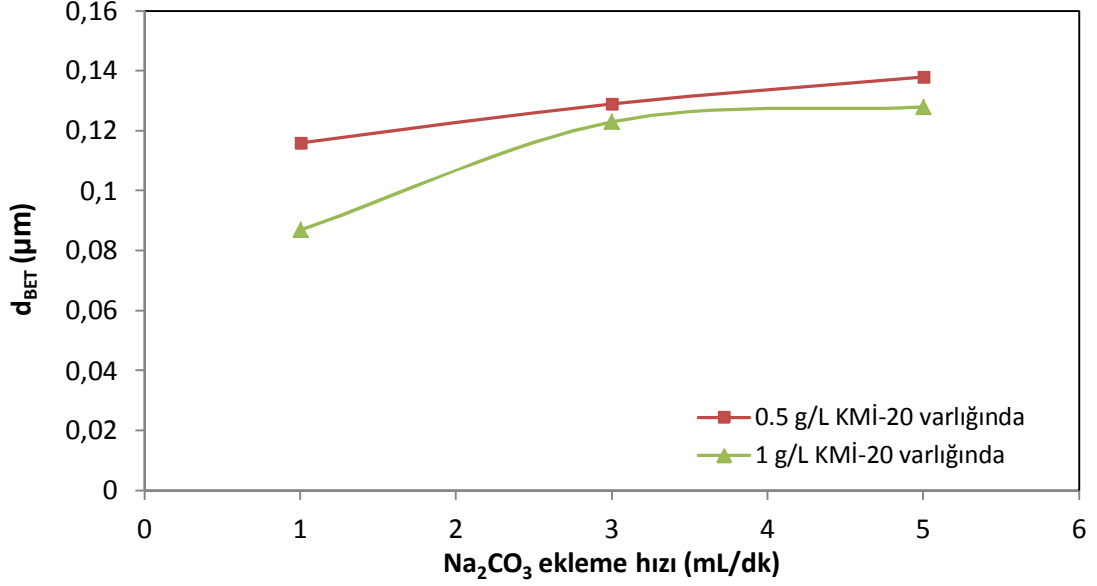
Şekil 4.22 Na₂CO₃ ekleme hızı ile elde edilen CaCO₃ kristallerinin SSA arasındaki değişim ([Ca⁺²]=100 mmol/L)

Na₂CO₃ ekleme hızının ilk parçacık boyutuna (d_{BET}) etkisi incelenmiştir. 20 mmol/L, 60 mmol/L ve 100 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda Na₂CO₃ ekleme hızı ile ilk parçacık boyutundaki (d_{BET}) değişim sırasıyla Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25'te verilmiştir.

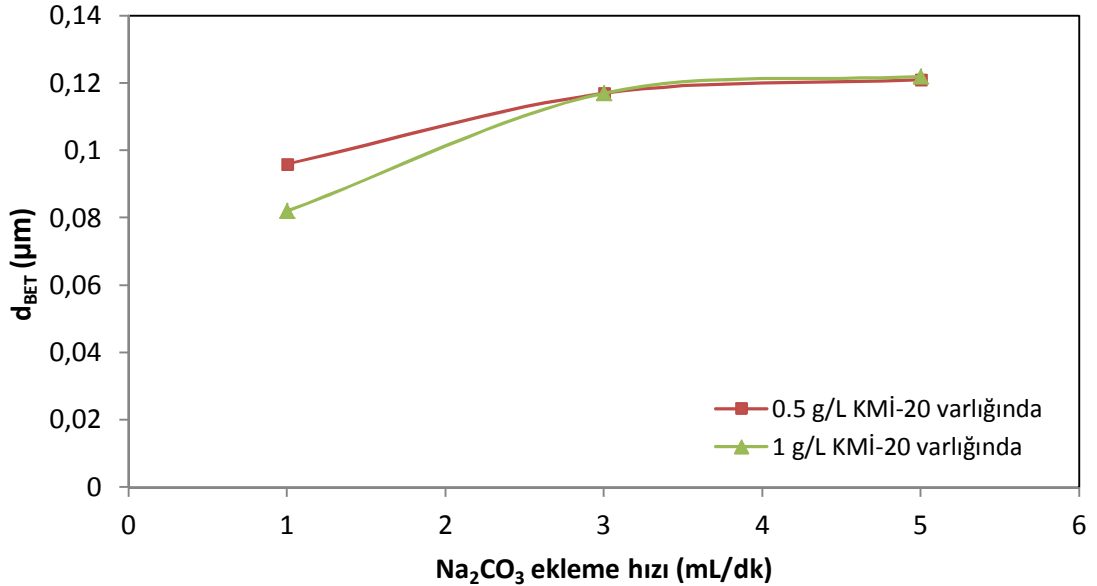


Şekil 4.23 Na₂CO₃ ekleme hızı ile elde edilen CaCO₃ kristallerinin d_{BET} arasındaki değişim ([Ca⁺²]=20 mmol/L)

20 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, aynı polimer konsantrasyonunda reaktant hızının artması ile ilk parçacık boyutu artmıştır. Run 13 (S2-0.5/1) kristali için ilk parçacık boyutu 0.239 μm , Run 10 (S2-0.5/3) kristali için 0.252 μm ve Run 12 (S2-0.5/5) kristali için 0.263 μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.24 Na₂CO₃ ekleme hızı ile elde edilen CaCO₃ kristallerinin d_{BET} arasındaki değişim ($[Ca^{+2}]$ =60 mmol/L)



Şekil 4.25 Na₂CO₃ ekleme hızı ile elde edilen CaCO₃ kristallerinin d_{BET} arasındaki değişim ($[Ca^{+2}]$ =100 mmol/L)

60 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, aynı polimer konsantrasyonunda Na_2CO_3 ekleme hızının artması ile ilk parçacık boyutu artmıştır. Run 09 (S6-0.5/1) kristali için ilk parçacık boyutu 0.116 μm , Run 04 (S6-0.5/3) kristali için 0.129 μm ve Run 21 (S6-0.5/5) kristali için 0.138 μm olarak hesaplanmıştır.

100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, aynı polimer konsantrasyonunda Run 14 (S10-0.5/1) kristali için ilk parçacık boyutu 0.096 μm , Run 17 (S10-0.5/3) kristali için 0.117 μm ve Run 26 (S10-0.5/5) kristali için 0.121 μm olarak hesaplanmıştır. Her üç $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, ilk parçacık boyutu ile Na_2CO_3 ekleme hızının doğru orantılı olduğu bulunmuştur.

Polimer konsantrasyonun ilk parçacıkların boyutuna etkisi incelenmiştir. 20 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, aynı Na_2CO_3 ekleme hızında polimer konsantrasyonu arttıkça ilk parçacık boyutu azalmıştır. Run 13 (S2-0.5/1) kristali için ilk parçacık boyutu 0.239 μm iken polimer konsantrasyonun arttığı Run 18 (S2-1/1) kristali için ilk boyut 0.091 μm olarak hesaplanmıştır. Benzer durum tüm Na_2CO_3 ekleme hızlarında elde edilmiştir.

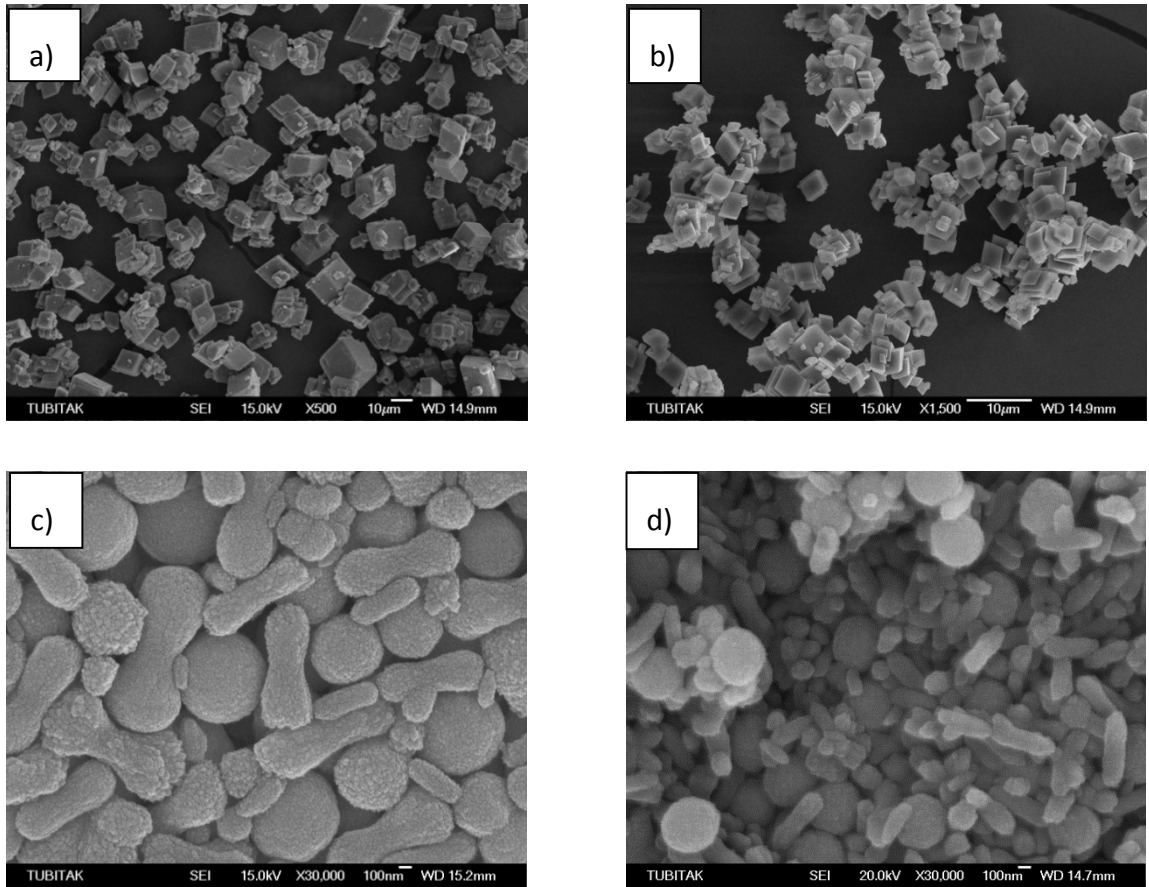
60 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, aynı Na_2CO_3 ekleme hızında polimer konsantrasyonu arttıkça ilk parçacık boyutu azalmıştır. Run 09 (S6-0.5/1) kristali için ilk parçacık boyutu 0.116 μm iken polimer konsantrasyonun arttığı Run 22 (S6-1/1) kristali için ilk boyut 0.087 μm olarak hesaplanmıştır.

100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, Run 14 (S10-0.5/1) kristali için ilk parçacık boyutu 0.096 μm iken polimer konsantrasyonun arttığı Run 02 (S10-1/1) kristali için ilk boyut 0.082 μm olarak hesaplanmıştır. Benzer durum tüm Na_2CO_3 ekleme hızlarında elde edilmiştir. Polimer konsantrasyondaki artış ile ilk parçacıkların boyutu azalmıştır. Yüksek polimer konsantrasyonu polikristal parçacıkların oluşumunu sağlamıştır. Benzer sonuçlar literatürde PAA varlığında elde edilmiştir [99].

4.2.4 SEM analiz sonuçları

Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin SEM analizleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi – Gebze bünyesinde bulunan JEOL marka JSM 6335F ve JSM 6510LV model elektron tarama mikroskopları ile yapılmıştır.

Katkı maddesinin ilave edilmesi kalsiyum karbonat morfolojisini kontrol etmek için etkili bir yöntemdir. Literatürde, parçacık özelliklerini kontrol etmek için çeşitli katkı maddeleri kullanılmıştır [104]. 20 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kristallerin SEM görüntüsü Şekil 4.26'da verilmiştir. Biyopolimer yokluğunda elde edilen kristaller rombohedral morfolojide olup (Şekil 4.26a ve 4.26b), SEM görüntüsünden elde edilen ortalama kristal boyutu artan reaktant ekleme hızında sırasıyla $5.79 \times 5.05 \mu m$ ve $3.58 \times 3.20 \mu m$ 'dir (Çizelge 4.11).



Şekil 4.26 $CaCO_3$ kristallerin SEM görüntüsü (a) S2-0/1, (b) S2-0/5, (c) S2-0.5/1 ve (d) S2-1/1 ($[Ca^{+2}] = 20 \text{ mmol/L}$)

KMİ-20'nin eklenmesiyle kristal morfoloji değişmiştir. Rombohedral kristal yapı kaybolmuş, ikiz (twin) ve küresel yapılar oluşmuştur (Şekil 4.26c ve 4.26d). Kalsiyum karbonatın ikiz ve küresel şekilleri Cölfen ve Qi tarafından yapılan çalışmada PEG-b-PMAA varlığında elde edilmiştir [29]. Benzer şekilli kalsit yüksek pH [29] ve Aspein

varlığında [151] da elde edilmiştir. Küresel vaterit ise (EO)₂₀-(PO)₇₂-(EO)₂₀ [13] ve alkilethersülfonat yüzey aktif madde [153] varlığında elde edilmiştir. Küresel vaterit farklı baz konsantrasyonlarında (NaOH) elde edilebilmektedir [36].

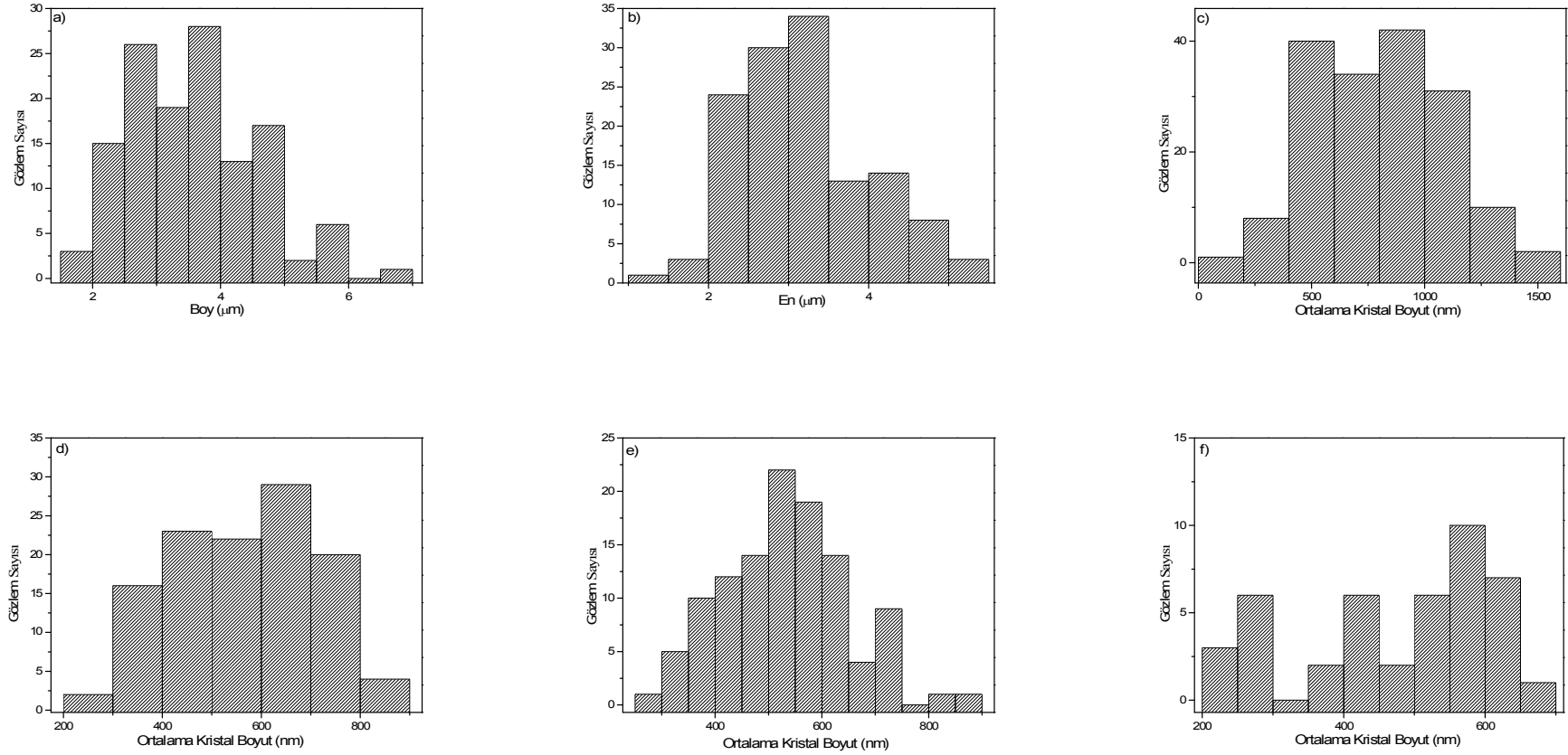
20 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristallerin ortalama boyutu Çizelge 4.11’de verilmiştir. Biyopolimer varlığında SEM görüntülerinden ele geçen ortalama kristal boyut mikro boyuttan nano boyuta düşmüştür. Ortalama kristal boyutu 1 g/L KMİ-20 varlığında (S2-1/1) kalsit için 531 nm, vaterit için 477 nm olarak ölçülmüştür. Ortalama kristal boyutu 0.5 g/L KMİ-20 varlığında (S2-0.5/1) kalsit kristalleri için 800 nm, vaterit kristalleri için 570 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca aynı Na₂CO₃ ekleme hızında polimer konsantrasyonu ile kristal boyutunun azalma eğiliminde olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.11 Elde edilen kristallerin ortalama tanecik boyutu ([Ca⁺²]=20 mmol/L)

Numune	Örnek kodlama	Rombohedral, C	İkiz, C	Küresel, V
Run 27	S2-0/1	5.79 µm x 5.05 µm	-	-
Run 05	S2-0/3	3.61 µm x 3.30 µm	-	-
Run 24	S2-0/5	3.58 µm x 3.20 µm	-	-
Run 13	S2-0.5/1	-	800 nm	570 nm
Run 10	S2-0.5/3	-	1.08 µm	710 nm
Run 12	S2-0.5/5	-	1.12 µm	770 nm
Run 18	S2-1/1	-	531 nm	477 nm
Run 11	S2-1/3	-	980 nm	630 nm
Run 06	S2-1/5	-	1.04 µm	700 nm

0.5 g/L KMİ-20 varlığında elde edilen kristaller için reaktant ekleme hızı 1 mL/dk’dan 5 mL/dk’ya yükseltildiğinde ortalama kristal boyut kalsit için 800 nm’den 1.12 µm’ye yükselirken vaterit için 570 nm’den 770 nm’ye yükselmiştir. Benzer durum 1 g/L KMİ-20 biyopolimeri varlığında elde edilen kristallerde de gözlenmiştir.

20 mmol/L [Ca⁺²] başlangıç koşulunda elde edilen kristallerin SEM görüntüsü verilerinden elde edilen boyut dağılımı Şekil 4.27’de verilmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerin boyut dağılımı geniştir. Bu durum farklı boyutta kristallerin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27 CaCO_3 kristallerin boyut dağılımı (a) S2-0/5 boy, (b) S2-0/5 en, (c) S2-0.5/1 kalsit, (d) S2-0.5/1 vaterit, (e) S2-1/1 kalsit ve (f) S2-1/1 vaterit ($[\text{Ca}^{+2}] = 20 \text{ mmol/L}$)

60 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kristallerin SEM görüntüsü Şekil 4.28'de verilmiştir. Biyopolimer yokluğunda elde edilen kristaller rombohedral morfolojide olup (Şekil 4.28a ve 4.28b), ortalama kristal boyutu artan reaktant ekleme hızında sırasıyla $4.29 \times 3.68 \mu\text{m}$ ve $3.49 \times 3.13 \mu\text{m}$ 'dir. Biyopolimer yokluğunda Na_2CO_3 ekleme hızının azalması ile parçacık boyutunu artmaktadır.

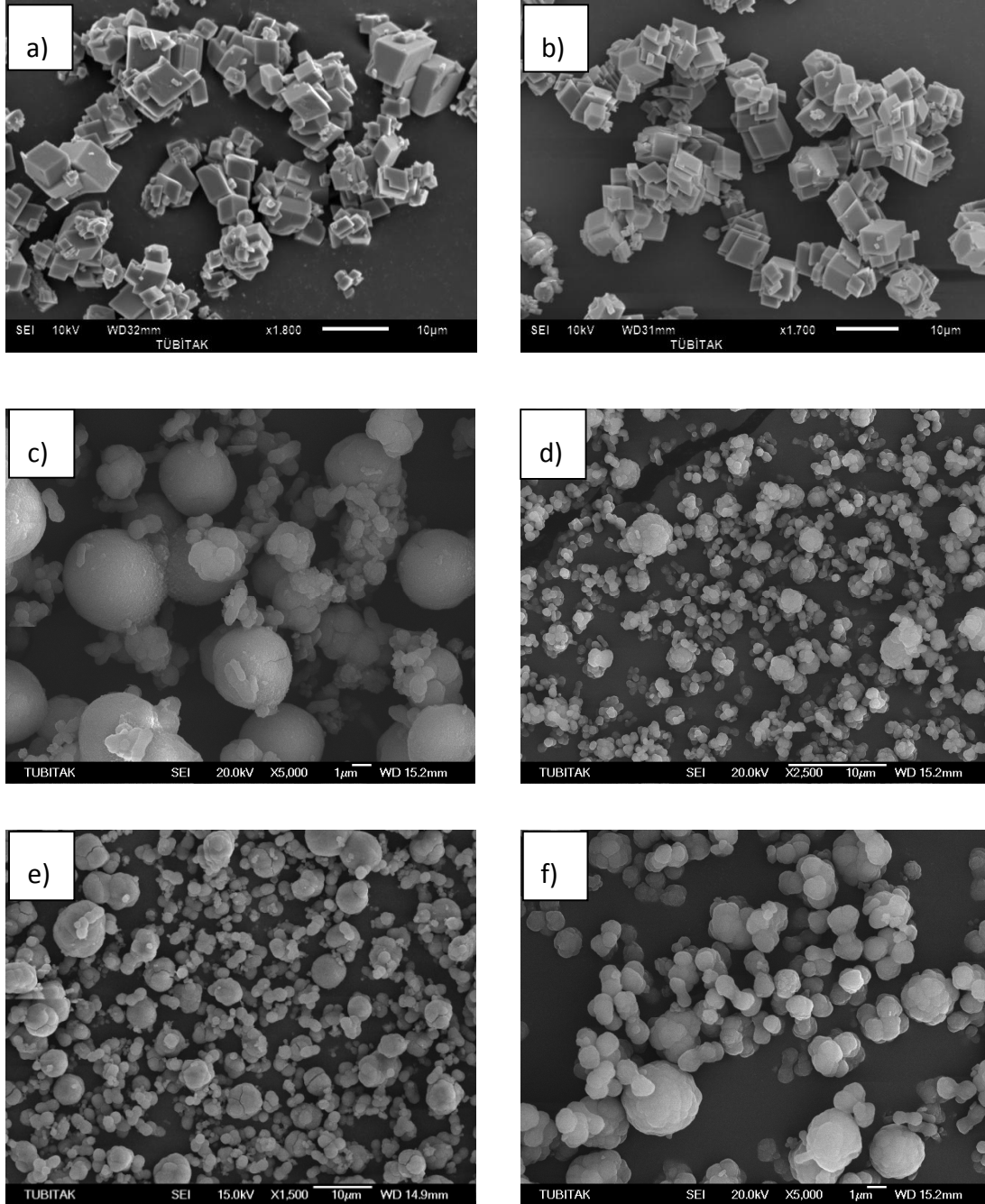
KMİ-20'nin eklenmesiyle rombohedral kalsit polimorfu ikiz şekle dönüşmüş ve küresel vaterit polimorfu elde edilmiştir (Şekil 4.28c-4.28f). 60 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristallerin ortalama boyutu Çizelge 4.12'de verilmiştir. Polimer konsantrasyonu ve Na_2CO_3 ekleme hızının kristal boyuta etkisi incelenmiştir. Aynı reaktant hızında, polimer konsantrasyonundaki artış ile oluşan tüm kristallerin boyutu azalma eğilimindedir. 1 mL/dk Na_2CO_3 ekleme hızında S6-0.5/1 numunesi için kalsit kristallerin ortalama boyutu $2.06 \mu\text{m}$ ve vaterit kristallerin ortalama boyutu $2.68 \mu\text{m}$ iken, S6-1/1 numunesi için sırasıyla $1.49 \mu\text{m}$ ve $0.95 \mu\text{m}$ 'dir. Bu azalma eğilimi kristallerin aktif yüzeyine adsorplanan polimer miktarı ile ilişkilidir.

Çizelge 4.12 Elde edilen kristallerin ortalama tanecik boyutu ($[Ca^{+2}]=60 \text{ mmol/L}$)

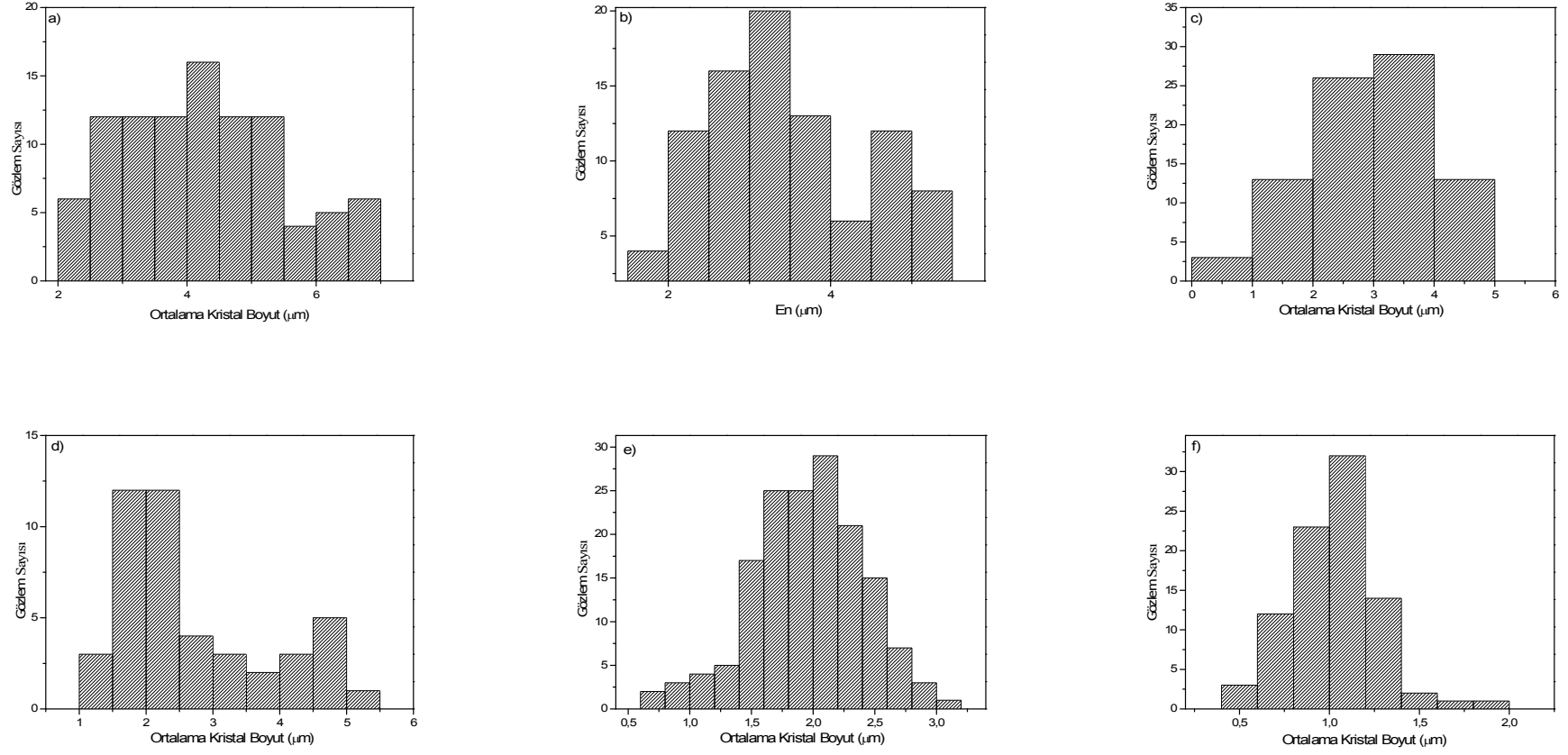
Numune	Örnek kodlama	Rombohedral, C	İkiz, C	Küresel, V
Run 15	S6-0/1	$4.29 \mu\text{m} \times 3.68 \mu\text{m}$	-	-
Run 19	S6-0/3	$3.54 \mu\text{m} \times 3.27 \mu\text{m}$	-	-
Run 03	S6-0/5	$3.49 \mu\text{m} \times 3.13 \mu\text{m}$	-	-
Run 09	S6-0.5/1	-	$2.06 \mu\text{m}$	$2.68 \mu\text{m}$
Run 04	S6-0.5/3	-	$3.05 \mu\text{m}$	$2.75 \mu\text{m}$
Run 21	S6-0.5/5	-	$3.21 \mu\text{m}$	$2.82 \mu\text{m}$
Run22	S6-1/1	-	$1.49 \mu\text{m}$	$0.95 \mu\text{m}$
Run 20	S6-1/3	-	$1.55 \mu\text{m}$	$1.03 \mu\text{m}$
Run 01	S6-1/5	-	$1.96 \mu\text{m}$	$1.18 \mu\text{m}$

60 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 g/L KMİ-20 varlığında Na_2CO_3 ekleme hızı 1 mL/dk'dan 5 mL/dk'a çıktığında kalsitin ortalama kristal boyutu $2.06 \mu\text{m}$ 'den $3.21 \mu\text{m}$ 'ye çıkmaktadır. Benzer şekilde artan reaktant hızı ile vateritin ortalama kristal boyutu $2.68 \mu\text{m}$ 'den $2.82 \mu\text{m}$ 'ye çıkmaktadır. Benzer durum 1 g/L KMİ-20 varlığında elde edilen kristaller için de geçerlidir. SEM görüntüsü verilerinden elde edilen boyut dağılımı Şekil 4.29'da verilmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda

elde edilen kristallerin boyut dağılımı geniştir. Bu durum farklı boyutta kristallerin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28 CaCO_3 kristallerin SEM görüntüsü (a) S6-0/1, (b) S6-0/5, (c) S6-0.5/1, (d) S6-0.5/5, (e) S6-1/1 ve (f) S6-1/3 ($[\text{Ca}^{+2}] = 60 \text{ mmol/L}$)



Şekil 4.29 CaCO_3 kristallerin boyut dağılımı (a) S6-0/1 boy, (b) S6-0/1 en, (c) S6-0.5/3 kalsit, (d) S6-0.5/3 vaterit, (e) S6-1/3 kalsit ve (f) S6-1/3 vaterit ($[\text{Ca}^{+2}] = 60 \text{ mmol/L}$)

100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda biyopolimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kristallerin SEM görüntüsü Şekil 4.30'da verilmiştir. Biyopolimer yokluğunda elde edilen kristaller rombohedral morfolojide olup (Şekil 4.30a ve 4.30b), ortalama kristal boyutu artan reaktant ekleme hızında sırasıyla $3.68 \times 3.22 \mu m$ ve $3.44 \times 3.06 \mu m$ 'dir. Biyopolimer yokluğunda Na_2CO_3 ekleme hızının azalması ile parçacık boyutunu artmaktadır.

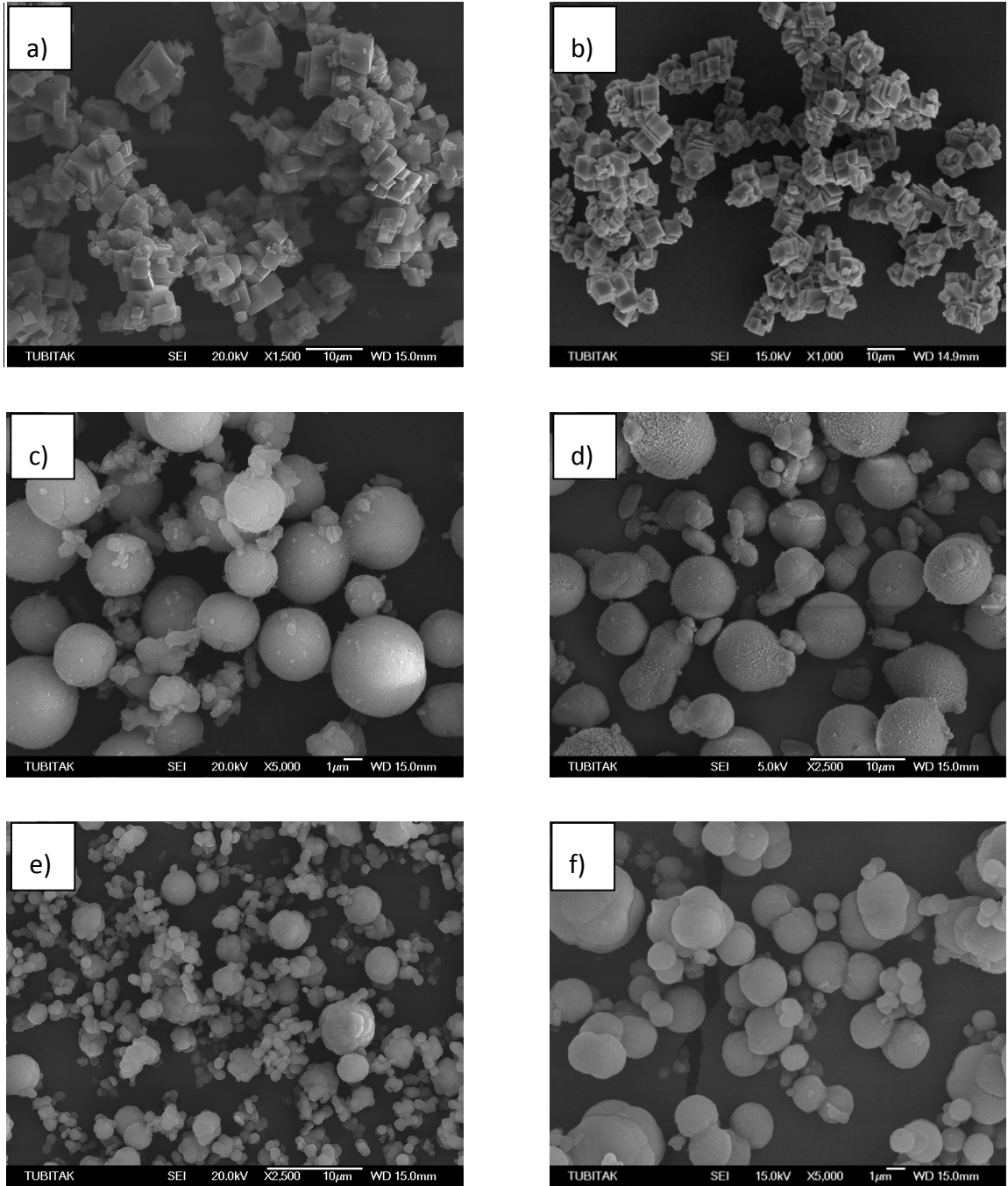
KMİ-20'nin eklenmesiyle rombohedral kalsit polimorfu ikiz şekle dönüşmüş ve küresel vaterit polimorfu elde edilmiştir (Şekil 4.30c-4.30f). 100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristallerin ortalama boyutu Çizelge 4.13'te verilmiştir. Polimer konsantrasyonu ve Na_2CO_3 ekleme hızının kristal boyuta etkisi incelenmiştir. Aynı reaktant hızında, polimer konsantrasyonundaki artış ile oluşan tüm kristallerin boyutu azalma eğilimindedir. 1 mL/dk Na_2CO_3 ekleme hızında S10-0.5/1 numunesi için kalsit kristallerin ortalama boyutu $2.71 \mu m$ ve vaterit kristallerin ortalama boyutu $3.91 \mu m$ iken, S10-1/1 numunesi için sırasıyla $2.05 \mu m$ ve $2.40 \mu m$ 'dir. Bu azalma eğilimi kristallerin aktif yüzeyine adsorplanan polimer miktarı ile ilişkilidir.

Çizelge 4.13 Elde edilen kristallerin ortalama tanecik boyutu ($[Ca^{+2}]=100$ mmol/L)

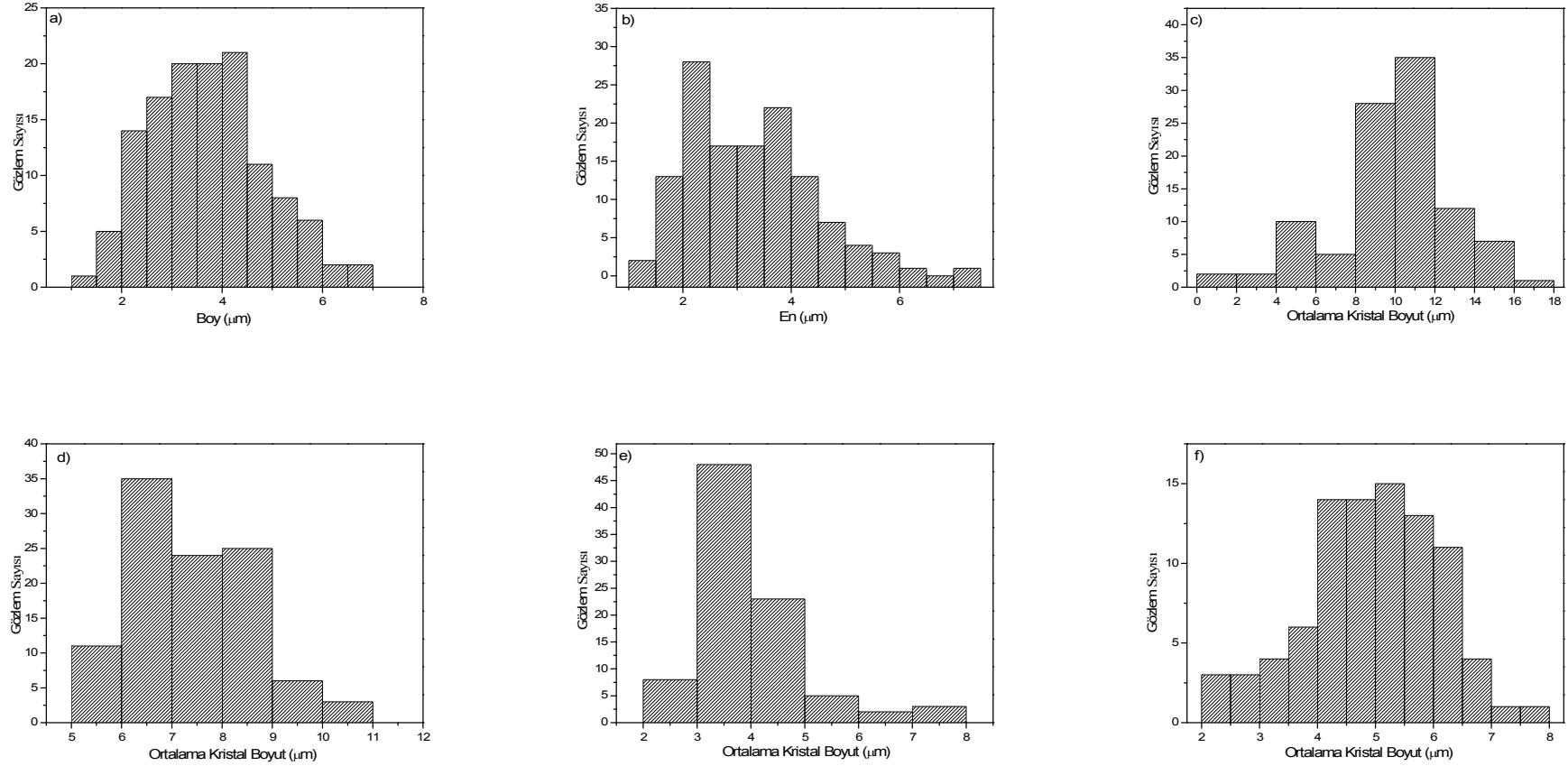
Numune	Örnek kodlama	Rombohedral, C	İkiz, C	Küresel, V
Run 08	S10-0/1	$3.68 \mu m \times 3.22 \mu m$	-	-
Run 07	S10-0/3	$3.51 \mu m \times 3.10 \mu m$	-	-
Run 25	S10-0/5	$3.44 \mu m \times 3.06 \mu m$	-	-
Run 14	S10-0.5/1	-	$2.71 \mu m$	$3.91 \mu m$
Run 17	S10-0.5/3	-	$6.31 \mu m$	$5.31 \mu m$
Run 26	S10-0.5/5	-	$9.97 \mu m$	$7.50 \mu m$
Run 02	S10-1/1	-	$2.05 \mu m$	$2.40 \mu m$
Run 23	S10-1/3	-	$2.81 \mu m$	$2.55 \mu m$
Run 16	S10-1/5	-	$4.01 \mu m$	$4.97 \mu m$

100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 g/L KMİ-20 varlığında Na_2CO_3 ekleme hızı 1 mL/dk'dan 5 mL/dk'a çıktığında kalsitin ortalama kristal boyutu $2.71 \mu m$ 'den $9.97 \mu m$ 'ye çıkmaktadır. Benzer şekilde artan reaktant hızı ile vateritin ortalama kristal boyutu $3.91 \mu m$ 'den $7.50 \mu m$ 'ye çıkmaktadır. Benzer durum 1 g/L KMİ-20 varlığında elde edilen kristaller için de geçerlidir. SEM görüntüsü verilerinden elde edilen boyut dağılımı Şekil 4.31'de verilmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda

elde edilen kristallerin boyut dağılımı geniştir. Bu durum farklı boyutta kristallerin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30 CaCO_3 kristallerin SEM görüntüsü (a) S10-0/1, (b) S10-0/5, (c) S10-0.5/1, (d) S10-0.5/5, (e) S10-1/1ve (f) S10-1/5 ($[\text{Ca}^{+2}]=100 \text{ mmol/L}$)



Şekil 4.31 CaCO_3 kristallerin boyut dağılımı (a) S10-0/1 boy, (b) S10-0/1 en, (c) S10-0.5/5 kalsit, (d) S10-0.5/5 vaterit, (e) S10-1/5 kalsit ve (f) S10-1/5 vaterit ($[\text{Ca}^{+2}] = 100 \text{ mmol/L}$)

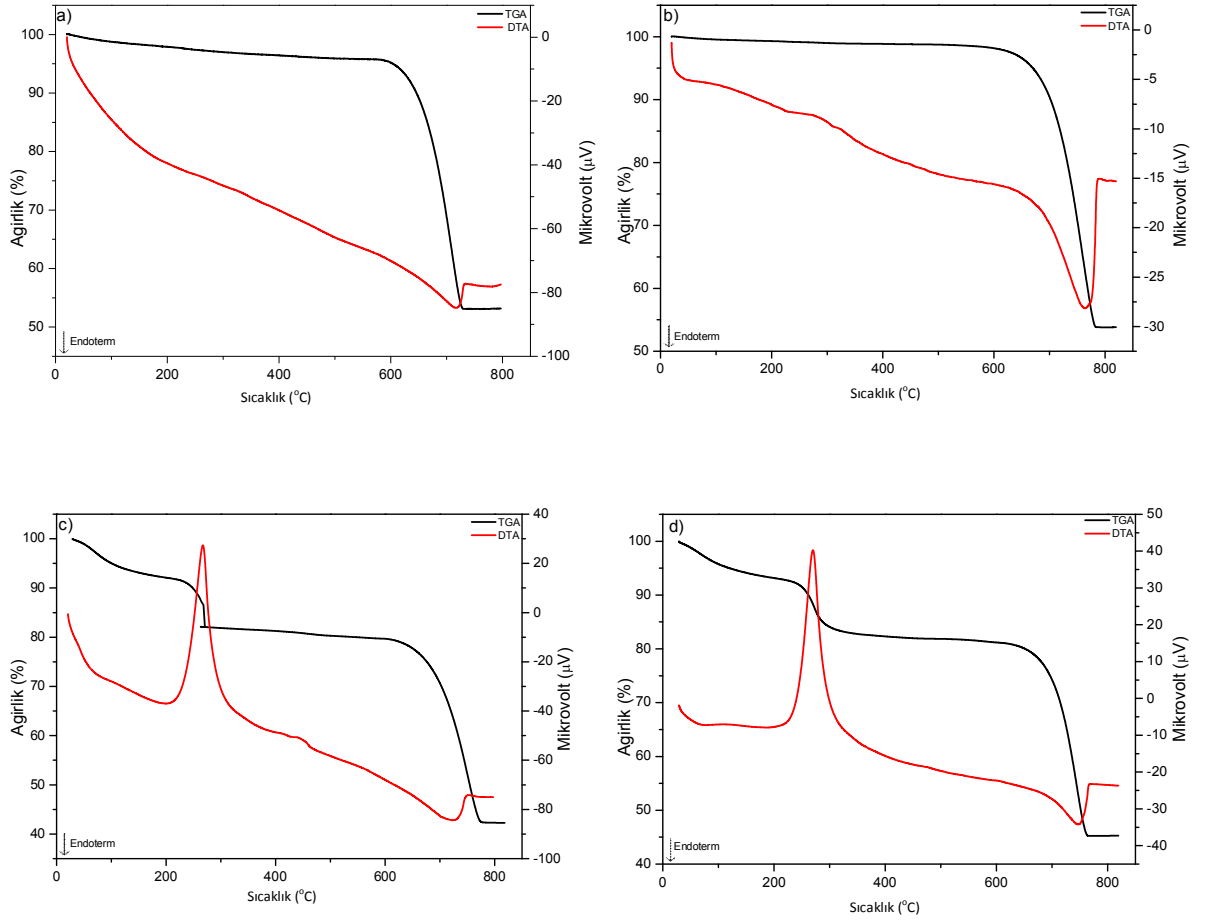
Her üç $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, biyopolimer yokluğunda besleme zamanının artması diğer bir ifade ile reaktant ekleme hızının azalması ile parçacık boyutu artmaktadır. Bu durum, kısa besleme zamanı yüksek ekleme hızı demektir ve sodyum karbonatın reaksiyon çözeltisi ile karşılaştığı besleme bölgesi çevresinde daha yüksek aşırı doygunluk oluşmaktadır [17]. Yüksek aşırı doygunluk seviyesi çekirdeklenme hızını artırmaktadır. Sonuçta çok sayıda küçük kristallerin oluşumuna neden olmaktadır [17],[21]. Na_2CO_3 ekleme hızının artması ile aşırı doygunluk ve çekirdeklenme hızı artarken ortalama kristal boyut küçülmüştür (Çizelge 4.11-4.13). Biyopolimer yokluğunda reaktant ekleme hızının artması ile kristal boyutunun azalması literatürle doğrulanmıştır [17].

Katkı maddesinin varlığı kalsiyum karbonat polimorflarının seçici olarak büyümelerini engellenmektedir [17]. Polimerin, kristalin büyüyen yüzeylerine adsorplanması sonucu ortalama kristal boyutu azalmaktadır. Kristal yüzey ile biyopolimer arasındaki etkileşimden dolayı rombohedralden farklı yapıda kristal şekiller elde edilmiştir. Biyopolimer varlığında kullanılan maksimum aşırı doygunluk kristal şekil ve boyutu açıklayamamaktadır. Biyopolimer varlığı, kristalizasyonda önemli rol oynayan parametrelerin etkisini sınırlandırmaktadır [17]. Biyopolimer varlığında aynı polimer konsantrasyonu için reaktant ekleme hızı arttıkça kristallerin ortalama boyutu artmaktadır (Çizelge 4.11).

$[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunun artması ile aşırı doygunluk 18.66'den 23.60'a yükselmiştir. Bu durumda elde edilen kristallerde topaklanma artmış ve ortalama kristal boyutu artmıştır.

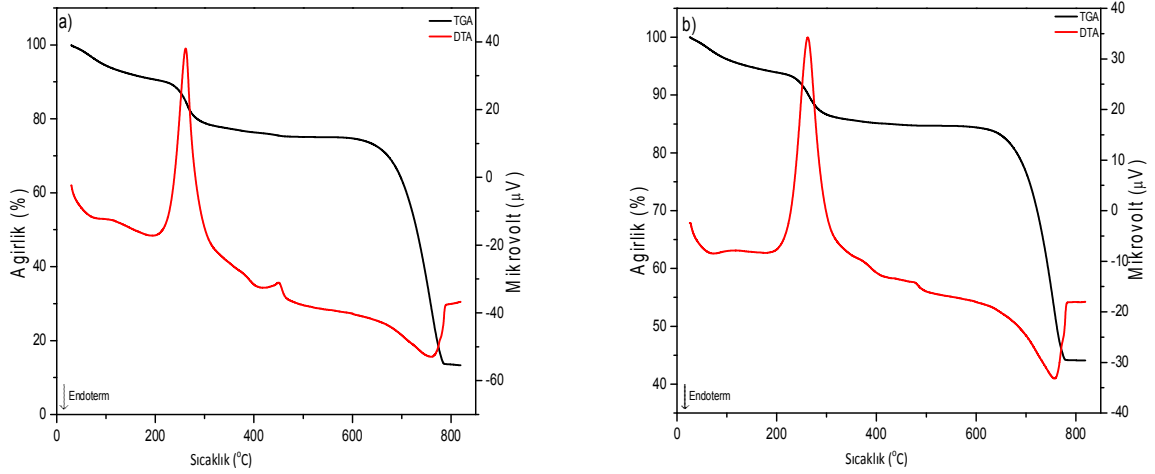
4.2.5 Termal analiz sonuçları

Elde edilen kristallerin termal davranışlarını incelemek için Perkin Elmer Diamond TG/DTA Thermogravimetric Differential Thermal analiz cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analizi yapılacak numuneler, oksijen atmosferinde $10^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı kullanılarak, $800^{\circ}C$ 'ye ısıtılarak analize tabi tutulmuştur. 20 mmol/L ve 100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristallerin TGA ve DTA analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.32 ve 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.32 CaCO_3 kristallerin TGA ve DTA eğrileri (a) S2-0/1, (b) S2-0/5, (c) S2-1/1 ve (d) S2-1/5 ($[\text{Ca}^{+2}] = 20 \text{ mmol/L}$)

TGA ve DTA grafikleri benzer eğilim göstermektedir. TGA eğrilerinin başlangıç kısmında su moleküllerinin çıkışını gösteren ufak bir kütle kaybı yer almaktadır. Asıl kütle kaybı 575°C üzerine çıkılınca gerçekleşmiştir. Biyopolimer yokluğunda (Şekil 4.32a ve 4.32b) iki bölgede kütle kaybı gözükmemektedir. $0-200^\circ\text{C}$ arasındaki ilk bölgede yer alan $\sim 2.5\%$ kütle kaybı su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. $575-800^\circ\text{C}$ arasındaki ikinci bölgede ise yaklaşık 44% 'lük bir kütle kaybı gözükmemektedir. Bu kütle kaybı kalsiyum karbonatın bozunarak CaO 'e dönüştüğünü ve toz numunenin saf kristalin kalsiyum karbonat olduğunu göstermektedir [153],[154],[155]. Yapılan TG-DTA analiz sonucunda sıcaklıklara göre ağırlık kayıpları Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.33 CaCO_3 kristallerin TGA ve DTA eğrileri (a) S10-1/1 ve (b) S10-1/5 ($[\text{Ca}^{+2}]=100 \text{ mmol/L}$)

Biyopolimer varlığında ise kütle kaybı üçüncü bir bölge daha görülmektedir. 230-300°C aralığında kristal kütlelerinde yaklaşık %7-12’lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu da 230-300°C aralığında kristaldeki biyopolimerin yandığını göstermektedir [156]. Asıl kütle kaybı biyopolimer yokluğunda olduğu gibi 575-800°C arasında olmaktadır. Bu sıcaklık aralığında kalsiyum karbonat bozunup CaO ’e dönüşmektedir.

Çizelge 4.14 Biyopolimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kristallerin belirli sıcaklık aralıklarında % ağırlık kaybı

% Ağırlık Sıcaklık (°C)	S2-0/1	S2-0/5	S2-1/1	S2-1/5	S10-1/1	S10-1/5
0-200	2.56	0.70	7.91	6.84	9.40	6.09
200-300	0.45	0.31	10.23	9.08	11.73	7.27
300-400	0.59	0.14	0.61	1.77	2.53	1.49
400-500	0.55	0.11	0.96	0.46	1.24	0.45
500-600	0.69	0.57	0.61	0.67	0.39	0.29
600-700	26.46	7.85	9.05	6.94	11.25	7.75
700-800	15.57	36.52	28.34	28.99	49.91	32.54
Σ Ağırlık kaybı	46.86	46.19	57.71	54.75	86.46	55.88

4.2.6 Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen CaCO_3 deneylerinin sonucu

Biyopolimer varlığında ve yokluğunda kesikli kristalizatör ile kalsiyum karbonat kristalleri sentezlenmiştir. Na_2CO_3 ekleme hızı, polimer konsantrasyonu ve $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunun kristal morfoloji, polimorf türü, kristal boyut ve SSA'ya etkisi incelenmiştir.

Farklı $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç koşullarında elde edilen kristaller ile ilgili yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.15'de özetlenmiştir.

Elde edilen tüm veriler aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir;

1. Biyopolimer yokluğunda sadece rombohedral yapıda kalsit polimorfu elde edilmiştir.
2. Biyopolimer varlığında kalsit-vaterit karışımı elde edilmiştir. Biyopolimer varlığında kalsitin morfolojisi rombohedralden ikiz şekline dönüşmüştür. Ayrıca küresel vaterit oluşmuştur.
3. Aynı Na_2CO_3 ekleme hızında polimer konsantrasyonu arttıkça yapıdaki vaterit miktarı artmıştır. Biyopolimer (KMİ-20) kararlı kalsit polimorfuna yarı kararlı vaterit polimorfuna bağlandığından daha kuvvetli bağlanmaktadır. Biyopolimer reaksiyon sistemine eklendiği zaman kararlı kalsit polimorfunun çekirdeklenmesi ve büyümesi engellenmektedir. Sonuçta, katkı maddesi içeren sistemlerde karışımdaki kararlı fazın fraksiyonu azalmaktadır [92].
4. Aynı reaktant ekleme hızında polimer konsantrasyonu arttıkça oluşan kristallerin yüzeyindeki pürüzlülük artmıştır. Yüzeydeki pürüzlülük Ca^{+2} ile karboksilat iyonları arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Biyopolimerin yüksek konsantrasyonlarında kristal yüzeye daha fazla karboksilat grubu adsorbe olmuştur ve büyümeyi engellenmiştir. Benzer yaklaşım $(\text{EO})_{20}\text{-(PO)}_{72}\text{-(EO)}_{20}$ katkı maddesi kullanıldığında Ca^{+2} ve EO blokları arasında da elde edilmiştir. $(\text{EO})_{20}\text{-(PO)}_{72}\text{-(EO)}_{20}$ blok polimerinde daha fazla sayıda (EO) yüzeye adsorbe olmuş ve yüksek polimer konsantrasyonlarında büyümeyi engellemiştir [96].

Çizelge 4.15 pH 10 ve 25°C’de elde edilen CaCO₃ kristallerinin özellikleri

Deney No.	[Ca ⁺²] mmol/L	[Polimer] (g/L)	CO ₃ Ekleme Hızı (mL/dk)	Vaterit %	SSA (m ² /g)	d _{BET} (µm)
Run 27	20	-	1	-	2.00	1.107
Run 05	20	-	3	-	1.23	1.800
Run 24	20	-	5	-	1.01	2.192
Run 13	20	0.5	1	21.8	9.27	0.239
Run 10	20	0.5	3	14.3	8.80	0.252
Run 12	20	0.5	5	11.1	8.41	0.263
Run 18	20	1.0	1	35.4	24.72	0.091
Run 11	20	1.0	3	15.8	10.89	0.203
Run 06	20	1.0	5	13.1	8.63	0.256
Run 15	60	-	1	-	0.61	3.630
Run 19	60	-	3	-	0.63	3.514
Run 03	60	-	5	-	0.79	2.803
Run 09	60	0.5	1	17.7	19.14	0.116
Run 04	60	0.5	3	13.4	17.17	0.129
Run 21	60	0.5	5	6.1	16.03	0.138
Run 22	60	1.0	1	18.8	25.51	0.087
Run 20	60	1.0	3	16.5	18.02	0.123
Run 01	60	1.0	5	15.2	17.36	0.128
Run 08	100	-	1	-	0.78	2.838
Run 07	100	-	3	-	0.63	3.514
Run 25	100	-	5	-	0.59	3.752
Run 14	100	0.5	1	7.8	23.05	0.096
Run 17	100	0.5	3	3.5	18.92	0.117
Run 26	100	0.5	5	3.0	18.37	0.121
Run 02	100	1.0	1	15.2	26.85	0.082
Run 23	100	1.0	3	11.2	18.98	0.117
Run 16	100	1.0	5	9.1	18.16	0.122

5. Aynı Na₂CO₃ ekleme hızı ve aynı polimer konsantrasyonunda düşük [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda kullanılan biyopolimer küresel vaterit oluşumunu arttırmıştır. Başlangıç konsantrasyonu ile vaterit arasındaki ters orantı literatürdeki çalışmalarla desteklenmiştir [96].
6. Aynı Na₂CO₃ ekleme hızında polimer konsantrasyonundaki artış ile kristallerin ortalama boyutu düşmüştür. Sabit [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda, polimer konsantrasyonundaki artış ile kristalde adsorbe olan polimer artmıştır ve çekirdeklenme derecesi azalmıştır. Polimer konsantrasyonu ile kristal boyut arasındaki benzer ters orantı Yang vd. [95] çalışmasında da elde edilmiştir.

7. Aynı polimer konsantrasyonunda Na_2CO_3 ekleme hızı arttıkça yapıdaki vaterit miktarı azalmıştır. Sodyum karbonat çözeltisinin eklenmesiyle çözeltide bölgesel aşırı doygunculuk oluşturması düşük ekleme hızında daha düşük olduğundan, vaterit kristallenmesinin düşmesi reaktant ekleme hızı ters orantılıdır [94]. Yüksek besleme hızlarında kalsitin kristallenme eğilimi artmaktadır [79],[94]. Sodyum karbonatın eklenmesinde ilk basamakta sodyum karbonatın kalsiyum klorüre oranının düşük olması vateritin oluşumu için bir avantajdır [79].
8. Aynı polimer konsantrasyonu ve aynı Na_2CO_3 ekleme hızında $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu arttıkça yapıdaki vaterit miktarı azalmaktadır. Kalsiyum ve karbonat konsantrasyonunun artması kalsit oluşumunun arttığı ilgili benzer sonuçlar literatürde yer almaktadır [84],[96],[157]. Kalsiyum ve karbonat konsantrasyonlarının artması ile aşırı doygunculuk artmaktadır. Düşük aşırı doygunculuklarda vaterit oluşurken, aşırı doygunluğun yükselmesiyle kalsit ve vaterit karışımı oluşur. Bu da aşırı doygunluğun artması ile yapıdaki kalsitin artmasını açıklamaktadır [92].
9. Aynı Na_2CO_3 ekleme hızında tüm $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonlarında polimer konsantrasyonu arttıkça SSA değeri artmıştır. Polimer konsantrasyonu ile spesifik yüzey arasındaki benzer ilişki PAA varlığında Donnet vd. [99] ve sodyum stereat varlığında Ukrainczyk vd. [69a] tarafından da doğrulanmıştır.
10. Aynı Na_2CO_3 ekleme hızında tüm başlangıç konsantrasyonlarında polimer konsantrasyonu arttıkça SSA değerinin artmasıyla d_{BET} değeri azalmıştır. Benzer sonuçlar literatürde PAA [99] ve sodyum stereat [69a] varlığında elde edilmiştir.
11. Aynı polimer konsantrasyonu ve aynı Na_2CO_3 ekleme hızlarında $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunun artması ile SSA değeri artmıştır. Yüksek konsantrasyondaki çözünmüş kalsiyum çekirdeklenme hızını arttırmaktadır. Kalsiyum başlangıç konsantrasyonu ile SSA arasındaki benzer ilişki Ukrainczyk vd. [69a] çalışmasında da bulunmuştur.

12. Aynı polimer konsantrasyonunda tüm $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonlarında SSA değeri Na_2CO_3 ekleme hızının artması ile azalmıştır.
13. Aynı polimer konsantrasyonunda tüm $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonlarında d_{BET} değeri Na_2CO_3 ekleme hızının artması ile artmıştır.
14. Tüm $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonlarında biyopolimer yokluğunda elde edilen rombohedral yapıdaki kalsit kristallerin ortalama kristal boyutu Na_2CO_3 ekleme hızı ile azalmıştır. Yüksek Na_2CO_3 ekleme hızı ile reaktant besleme bölgesi çevresinde daha yüksek aşırı doymuluk oluşmaktadır [17]. Yüksek aşırı doymuluk seviyesi çekirdeklenme hızını artırmaktadır. Sonuçta çok sayıda küçük kristallerin oluşumuna neden olmaktadır [17],[21]. Na_2CO_3 ekleme hızının artması ile aşırı doymuluk ve çekirdeklenme hızı artarken ortalama kristal boyut küçülmüştür.
15. Tüm $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonlarında biyopolimer varlığında elde edilen kalsit ve vaterit kristallerinin ortalama kristal boyutu Na_2CO_3 ekleme hızı ile artmıştır. Biyopolimer varlığı, katkı maddesi yokluğunda kristalizasyonda önemli rol oynayan parametrelerin etkisini sınırlandırmaktadır [17].

4.2.7 Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmaları için deneysel tasarım

Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında parametrelerin etkileri tek değişkenli olarak incelenmesinin yanı sıra parametrelerin aynı anda değiştirilmesi ile meydana gelecek değişiklikleri belirlemek için deneysel tasarım yöntemi uygulanmıştır. Kristalizasyon deneyleri deneysel tasarım planları çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, deneysel tasarım yöntemi olarak sıklıkla uygulanan 2^k Faktöriyel Tasarım, Box-Behnken ve 3^k Faktöriyel Tasarım yöntemleri seçilmiştir. Her bir deneysel tasarım planı ilgili çalışma aralığındaki vaterit yüzde dağılımı ve SSA dağılımını en doğru şekilde temsil eden yöntemi belirlemek amacı ile uygulanmıştır. Bu şekilde, uygun olabilecek bir deneysel tasarım yöntemi saptanması hedeflenmiştir.

Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen kristalizasyonda incelenmek üzere seçilen parametreler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

$[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu (mmol/L) : x_1

Biyopolimer konsantrasyonu (g/L) : x_2

Na_2CO_3 ekleme hızı (mL/dk) : x_3

Bu faktörlerin çalışma aralıkları, literatür araştırmaları göz önüne alınarak $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu için 20-100 mmol/L, biyopolimer konsantrasyonu için 0-1 g/L ve Na_2CO_3 ekleme hızı için 1-5 mL/dk olarak seçilmiştir.

2^k Faktöriyel Tasarım için kodlamalar çalışma aralıklarının en düşük değerinde -1 ve en yüksek değerinde +1 olacak şekilde yapılmıştır. Box-Behnken ve 3^k Faktöriyel Tasarım için deneysel değerlerin kodlanması Eşitlik (4.18)'den faydalanarak hesaplanmıştır.

$$x_i = \frac{p_i - p_0}{r_i} \quad (4.18)$$

Burada,

x_i :parametrenin kodlanmış seviye değeri,

p_i :parametrenin çalışma değeri,

p_0 :parametrenin merkez nokta değeri,

r_i :parametrenin çalışma aralığının seviye aralığına eşit olarak bölünmesiyle elde edilen değerdir.

Bu eşitlik temelinde Box-Behnken ve 3^k Faktöriyel Tasarım için elde edilen formüller Eşitlik (4.19) verilmiştir.

$$x_1 = \frac{[Ca^{+2}] - 60}{40} \quad (4.19a)$$

$$x_2 = \frac{[Polimer] - 0.5}{0.5} \quad (4.19b)$$

$$x_3 = \frac{\text{Ekleme hızı} - 3}{2} \quad (4.19c)$$

2^k Faktöriyel Tasarım için çalışma aralıklarının en düşük ve en yüksek değerlerine göre belirlenen ve Box-Behnken ile 3^k Faktöriyel Tasarım için Eşitlik (4.19) ile hesaplanan seviye değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Deneysel tasarım planları gereği 2^k Faktöriyel Tasarım, Box-Behnken Tasarım ve 3^k Faktöriyel Tasarım için yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.17, Çizelge 4.18 ve Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.16 Deneysel tasarım için incelenen faktörlerin seviye değerleri

Seviye	[Ca ⁺²] mmol/L	[Polimer] (g/L)	CO ₃ Ekleme Hızı (mL/dk)
2 ^k Faktöriyel Tasarım			
-1	20	0	1
+1	100	1	5
Box-Behnken Tasarımı			
-1	20	0	1
0	60	0.5	3
+1	100	1.0	5
3 ^k Faktöriyel Tasarım			
-1	20	0	1
0	60	0.5	3
+1	100	1.0	5

Çizelge 4.17 2^k Faktöriyel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları

Deney No	Örnek Kodlama	x ₁	x ₂	x ₃	Vaterit %	SSA (m ² /g)
Run 27	S2-0/1	-1	-1	-1	0	2.00
Run 24	S2-0/5	-1	-1	+1	0	1.01
Run 18	S2-1/1	-1	+1	-1	35.4	24.72
Run 06	S2-1/5	-1	+1	+1	13.1	8.63
Run 08	S10-0/1	+1	-1	-1	0	0.78
Run 25	S10-0/5	+1	-1	+1	0	0.59
Run 02	S10-1/1	+1	+1	-1	15.2	26.85
Run 16	S10-1/1	+1	+1	+1	9.1	18.16

Çizelge 4.18 Box-Behnken Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları

Deney No	Örnek Kodlama	x_1	x_2	x_3	Vaterit %	SSA (m^2/g)
Run 23	S10-1/3	+1	+1	0	11.2	18.98
Run 07	S10-0/3	+1	-1	0	0	0.63
Run 11	S2-1/3	-1	+1	0	15.8	10.89
Run 05	S2-0/3	-1	-1	0	0	1.23
Run 26	S10-0.5/5	+1	0	+1	3.0	18.37
Run 14	S10-0.5/1	+1	0	-1	7.8	23.05
Run 12	S2-0.5/5	-1	0	+1	11.1	8.41
Run 13	S2-0.5/1	-1	0	-1	21.8	9.27
Run 01	S6-1/5	0	+1	+1	15.2	17.36
Run 22	S6-1/1	0	+1	-1	18.8	25.51
Run 03	S6-0/5	0	-1	+1	0	0.79
Run 15	S6-0/1	0	-1	-1	0	0.61
Run 04	S6-0.5/3	0	0	0	13.4	17.71

4.2.7.1 Model Denklemlerin geliştirilmesi ve uygunluğunun kontrol edilmesi

Deneysel tasarım çerçevesinde yapılan deneylerden elde edilen cevaplar ile model denklemin oluşturulması için çeşitli polinom modeller kullanılır. Bu polinomlar, cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. 2^k Faktöriyel Tasarımlarda ve cevap yüzeyi verebilen tasarımlarda genellikle kullanılan modeller sırasıyla Eşitlik (4.20) ve Eşitlik (4.21) ile verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \sum_{j>1}^k \sum_{k>1}^k \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (4.20)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (4.21)$$

Burada Y, sistemin cevabı, β_0 sabit, β_i , β_{ij} , β_{ijk} her bir faktörün katsayısı, x_i , x_j , x_k ise kodlanmış değişkenler, k ise faktör sayısıdır.

Çizelge 4.19 3k Faktöriyel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları

Deney No	Örnek Kodlama	x_1	x_2	x_3	Vaterit %	SSA (m^2/g)
Run 23	S10-1/3	+1	+1	0	11.2	18.98
Run 07	S10-0/3	+1	-1	0	0	0.63
Run 11	S2-1/3	-1	+1	0	15.8	10.89
Run 05	S2-0/3	-1	-1	0	0	1.23
Run 26	S10-0.5/5	+1	0	+1	3.0	18.37
Run 14	S10-0.5/1	+1	0	-1	7.8	23.05
Run 12	S2-0.5/5	-1	0	+1	11.1	8.41
Run 13	S2-0.5/1	-1	0	-1	21.8	9.27
Run 01	S6-1/5	0	+1	+1	15.2	17.36
Run 22	S6-1/1	0	+1	-1	18.8	25.51
Run 03	S6-0/5	0	-1	+1	0	0.79
Run 15	S6-0/1	0	-1	-1	0	0.61
Run 04	S6-0.5/3	0	0	0	13.4	17.71
Run 27	S2-0/1	-1	-1	-1	0	2.00
Run 24	S2-0/5	-1	-1	+1	0	1.01
Run 18	S2-1/1	-1	+1	-1	35.4	24.72
Run 06	S2-1/5	-1	+1	+1	13.1	8.63
Run 08	S10-0/1	+1	-1	-1	0	0.78
Run 25	S10-0/5	+1	-1	+1	0	0.59
Run 02	S10-1/1	+1	+1	-1	15.2	26.85
Run 16	S10-1/1	+1	+1	+1	9.1	18.16
Run 10	S2-0.5/3	-1	0	0	14.3	8.80
Run 17	S10-0.5/3	+1	0	0	3.5	18.92
Run 19	S6-0/3	0	-1	0	0	0.63
Run 20	S6-1/3	0	+1	0	16.5	18.02
Run 09	S6-0.5/1	0	0	-1	17.7	19.14
Run 21	S6-0.5/5	0	0	+1	6.1	16.03

Eşitlik (4.20) ve (4.21) üç faktör için düzenlenirse sırasıyla Eşitlik (4.22) ve Eşitlik (4.23) elde edilir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (4.22)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (4.23)$$

Yeterli sayıda deney içeren deneysel tasarım yöntemlerinde kullanılabilen bir diğer model kübik modeldir ve açık hali Eşitlik (4.24) ile verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 \\
 & + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{111}x_1^3 + \beta_{222}x_2^3 + \beta_{333}x_3^3 \\
 & + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \beta_{112}x_1^2x_2 + \beta_{113}x_1^2x_3 + \beta_{122}x_1x_2^2 \\
 & + \beta_{133}x_1x_3^2 + \beta_{223}x_2^2x_3 + \beta_{233}x_2x_3^2
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Bu çalışmada 2^k Faktöriyel Tasarım ile model eldesi için Eşitlik (4.22), Box-Behnken Tasarım ile model eldesi için Eşitlik (4.23), ve 3^k Faktöriyel Tasarım ile model elde için Eşitlik (4.24) kullanılmıştır.

Oluşturulacak model denklikteki katsayıların hesaplanması amacıyla regresyon analizinde Design Expert yazılımı kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için kalanların toplamına ve korelasyon katsayılarına bakılmıştır. Kalanların toplamının “0”, korelasyon katsayısının (R) ise “1”e yakın olması deneysel veriler ile model denklikten elde edilecek verilerin yakınlık derecesini göstermektedir. Ayrıca elde edilen bütün model denklemleri, istatistiksel anlamları açısından uygunlukları test edilmesi amacıyla, varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir.

4.2.7.2 Vaterit yüzdesi ile ilgili tasarım için model denklemleri

4.2.7.2.1 2^k Faktöryel Tasarımla elde edilen model denklik

Deneysel verileri kullanarak, Eşitlik (4.22) yardımı ile model denkliğin katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan sonra vaterit yüzdesi için geliştirilen model denklem Eşitlik (4.25) ile verilmektedir. Korelasyon katsayısı 0.777 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 4.20’de verilmiştir.

$$Y_{\%V} = 9.1 - 3.03x_1 + 9.1x_2 - 3.55x_3 \tag{4.25}$$

Çizelge 4.20 2^k Faktöriyel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (Vaterit yüzdesi)

Kaynak	Serbestlik Derecesi (df)	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Oranı
Model	3	836.50	278.83	4.65
Kalan	4	239.64	59.91	
Toplam	7	1076.14		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımı ile P değeri > 0.05 ve sağlanması istenen önem seviyesi %92'in altında bulunmuştur. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkleminde düzeltme yapılması gerekmektedir.

4.2.7.2.2 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen model denklik

Deneysel verileri kullanarak, Eşitlik (4.23) yardımı ile model denklemin katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan sonra vaterit yüzdesi için geliştirilen model denklem Eşitlik (4.26) ile verilmektedir. Korelasyon katsayısı 0.892 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 4.21'de verilmiştir.

$$Y_{\%V} = 12.99 - 3.34x_1 + 7.63x_2 - 2.39x_3 - 1.96x_1^2 - 4.38x_2^2 \quad (4.26)$$

Çizelge 4.21 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (Vaterit yüzdesi)

Kaynak	Serbestlik Derecesi (df)	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Oranı
Model	5	654.88	130.98	11.51
Kalan	7	79.64	11.38	
Toplam	12	734.52		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımı ile P değeri < 0.005 bulunmuştur. Sağlanması istenen önem seviyesi %99'dur. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkleminde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek yoktur.

4.2.5.2.3 3^k Faktöriyel Tasarımla elde edilen model denklik

Deneysel verileri kullanarak, Eşitlik (4.24) yardımı ile model denklemin katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan sonra vaterit yüzdesi için geliştirilen model denklem

Eşitlik (4.27) ile verilmektedir. Korelasyon katsayısı 0.947 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 4.22’de verilmiştir.

$$Y_{\%V} = 10.04 - 5.48x_1 + 8.35x_2 - 3.28x_3 - 2.40x_1x_2 + 1.84x_1x_3 - 2.67x_2x_3 - 2.62x_2^2 + 1.38x_3^2 + 3.08x_1x_2^2 + 2.03x_1x_2x_3 \quad (4.27)$$

Çizelge 4.22 3^k Faktöryel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (Vaterit yüzdesi)

Kaynak	Serbestlik Derecesi (df)	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Oranı
Model	10	1979.09	197.91	28.76
Kalan	16	110.09	6.88	
Toplam	26	2089.19		

Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla kullanılan Design Expert yazılımında P değeri < 0.001 olarak bulunmuştur. Model denklik için sağlanması istenen önem seviyesi %99’dur. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkliğinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek yoktur.

4.2.7.3 SSA değeri ile ilgili tasarım için model denklemleri

4.2.7.3.1 2^k Faktöryel Tasarımla elde edilen model denklik

Deneysel verileri kullanarak, Eşitlik (4.22) yardımı ile model denkliğin katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan sonra SSA dağılımı için geliştirilen model denklem Eşitlik (4.28) ile verilmektedir. Korelasyon katsayısı 0.984 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 4.23’te verilmiştir.

$$Y_{SAA} = 10.34 + 1.25x_1 + 9.25x_2 - 3.25x_3 + 1.66x_1x_2 - 2.95x_2x_3 \quad (4.28)$$

Çizelge 4.23 2^k Faktöryel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (SSA değeri)

Kaynak	Serbestlik Derecesi (df)	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Oranı
Model	5	872.65	174.53	25.20
Kalan	2	13.85	6.93	
Toplam	7	886.50		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımı ile P değeri < 0.05 ve sağlanmış ve istenen önem seviyesi %95'in üstünde bulunmuştur. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkliğinde düzeltme yapılmasına gerek yoktur.

4.2.7.3.2 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen model denklik

Deneysel verileri kullanarak, Eşitlik (4.23) yardımı ile model denkliğin katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan sonra SSA dağılımı için geliştirilen model denklem Eşitlik (4.29) ile verilmektedir. Korelasyon katsayısı 0.939 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 4.24'de verilmiştir.

$$Y_{SAA} = 17.82 + 3.90x_1 + 8.69x_2 - 1.69x_3 - 3.08x_1^2 - 6.79x_2^2 + 2.17x_1x_2 - 2.08x_2x_3 \quad (4.29)$$

Çizelge 4.24 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (SSA değeri)

Kaynak	Serbestlik Derecesi (df)	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Oranı
Model	7	916.65	130.95	10.90
Kalan	5	60.06	12.01	
Toplam	12	976.71		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımı ile P değeri 0.05'den küçük bulunmuştur. Model denklem sağlanması istenen %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkliğinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek yoktur.

4.2.5.2.3 3^k Faktöryel Tasarımla elde edilen model denklik

Deneysel verileri kullanarak, Eşitlik (4.24) yardımı ile model denkliğin katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan sonra SSA dağılımı için geliştirilen model denklem Eşitlik (4.30) ile verilmektedir. Korelasyon katsayısı 0.979 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 4.25'de verilmiştir.

$$Y_{SAA} = 15.55 + 5.64x_1 + 8.44x_2 - 2.37x_3 + 1.83x_1x_2 - 2.66x_2x_3 - 1.68x_1^2 - 5.67x_2^2 + 1.65x_3^2 - 1.31x_1^2x_2 - 4.18x_1x_2^2 + 2.05x_2x_3^2 \quad (4.30)$$

Çizelge 4.25 3^k Faktöryel Tasarımla elde edilen model denklemin ANOVA analiz sonuçları (SSA değeri)

Kaynak	Serbestlik Derecesi (df)	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Oranı
Model	11	2129.75	193.61	64.08
Kalan	15	45.32	3.02	
Toplam	26	2175.07		

Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla kullanılan Design Expert yazılımında P değeri < 0.0001 bulunmuştur. Model denklik için sağlanması istenen önem seviyesi %99'dur. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkliğinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek yoktur.

4.2.7.4 Elde edilen modellerin karşılaştırılması

Tüm deneysel tasarım modeller için istatistiksel olarak aranan %95 önem seviyesi şartı kontrol edilmiştir. Deneysel verileri en doğru şekilde temsil eden model denklemi belirlemek gerekmektedir. Bu nedenle, modellerin denkliklerden elde edilen korelasyon katsayısı ve standart sapma değerleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27'de sırasıyla vaterit yüzdesi ve SSA dağılımı için bulunan model denklikler yer almaktadır.

Çizelge 4.26 Vaterit yüzdesi için türetilen model denklikler

Model	Tasarım Adı	Model Denklik
Model I	2 ^k Faktöryel Tasarım	$Y_{\%V} = 9.1 - 3.03x_1 + 9.1x_2 - 3.55x_3$
Model II	Box-Behnken Tasarım	$Y_{\%V} = 12.99 - 3.34x_1 + 7.63x_2 - 2.39x_3 - 1.96x_1^2 - 4.38x_2^2$
Model III	3 ^k Faktöryel Tasarım	$Y_{\%V} = 10.04 - 5.48x_1 + 8.35x_2 - 3.28x_3 - 2.40x_1x_2 + 1.84x_1x_3 - 2.67x_2x_3 - 2.62x_2^2 + 1.38x_3^2 + 3.08x_1x_2^2 + 2.03x_1x_2x_3$

Çizelge 4.27 SSA dağılımı için türetilen model denklikler

Model	Tasarım Adı	Model Denklik
Model I	2 ^k Faktöryel Tasarım	$Y_{SAA} = 10.34 + 1.25x_1 + 9.25x_2 - 3.25x_3$ $+ 1.66x_1x_2 - 2.95x_2x_3$
Model II	Box-Behnken Tasarım	$Y_{SAA} = 17.82 + 3.90x_1 + 8.69x_2 - 1.69x_3$ $- 3.08x_1^2 - 6.79x_2^2 + 2.17x_1x_2$ $- 2.08x_2x_3$
Model III	3 ^k Faktöryel Tasarım	$Y_{SAA} = 15.55 + 5.64x_1 + 8.44x_2 - 2.37x_3$ $+ 1.83x_1x_2 - 2.66x_2x_3 - 1.68x_1^2$ $- 5.67x_2^2 + 1.65x_3^2 - 1.31x_1^2x_2$ $- 4.18x_1x_2^2 + 2.05x_2x_3^2$

Çizelge 4.28’de model denkliklerden elde edilen korelasyon katsayısı ve standart sapma (SD) değerleri verilmiştir. Korelasyon katsayıları ve standart sapma değerleri karşılaştırıldığında incelenen her iki özellik için de en düşük standart sapma ve yüksek korelasyon katsayısı Model III (3^k Faktöryel Tasarım) ile elde edilmiştir. Bu durumda uygun model denklik 3^k Faktöryel Tasarım ile elde edilebileceği söylenebilir.

Çizelge 4.28 Model denkliklerin korelasyon katsayısı ve standart sapma değerleri

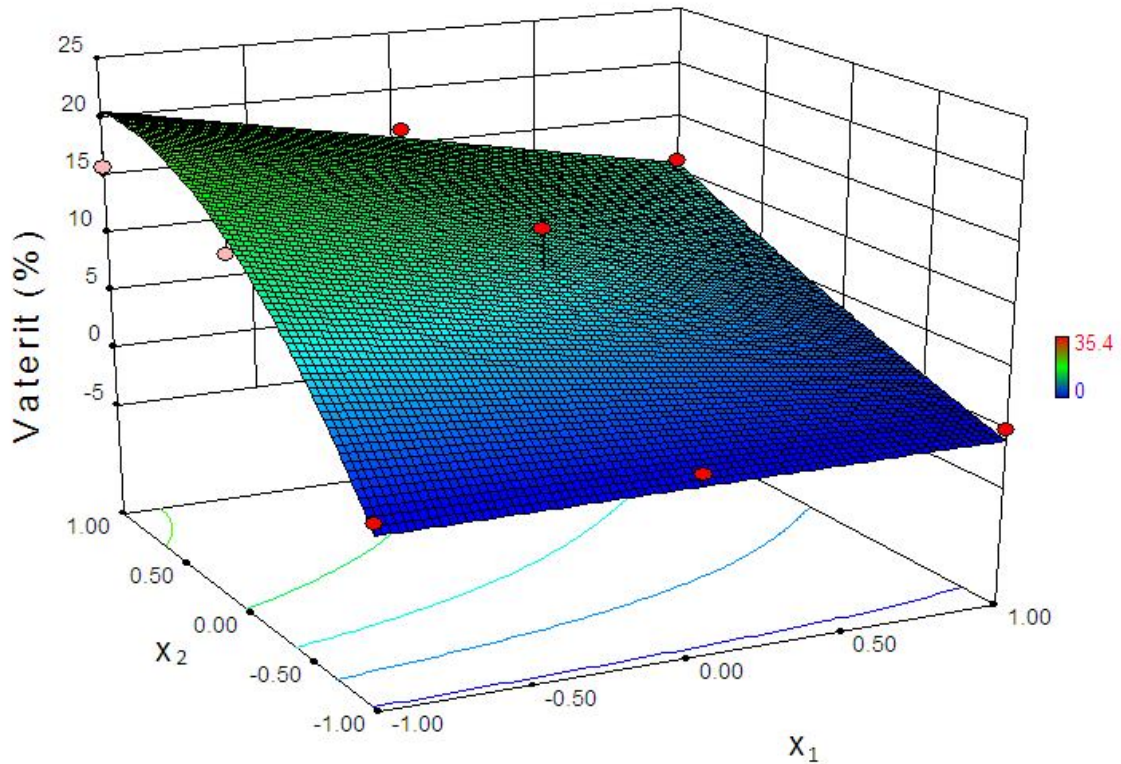
İncelenen parametre	Model I		Model II		Model III	
	R ²	SD	R ²	SD	R ²	SD
Vaterit yüzdesi	0.777	7.74	0.892	3.37	0.947	2.62
SSA dağılımı	0.984	2.63	0.939	3.47	0.979	1.74

Vaterit yüzdesi ve SSA dağılımı için çalışma aralığındaki deneysel verileri temsil eden 3^k Faktöryel Tasarım modelleri toplu olarak Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29 3^k Faktöryel Tasarım modelleri

	Model Denklik
Vaterit yüzdesi	$Y_{\%V} = 10.04 - 5.48x_1 + 8.35x_2 - 3.28x_3$ $- 2.40x_1x_2 + 1.84x_1x_3$ $- 2.67x_2x_3 - 2.62x_2^2 + 1.38x_3^2$ $+ 3.08x_1x_2^2 + 2.03x_1x_2x_3$
SSA dağılımı	$Y_{SAA} = 15.55 + 5.64x_1 + 8.44x_2 - 2.37x_3$ $+ 1.83x_1x_2 - 2.66x_2x_3 - 1.68x_1^2$ $- 5.67x_2^2 + 1.65x_3^2 - 1.31x_1^2x_2$ $- 4.18x_1x_2^2 + 2.05x_2x_3^2$

Model denkliliklere göre vaterit yüzdesi için ana etkilere (x_1 , x_2 , x_3) ilişkin katsayılardan x_1 ve x_3 negatif değerde iken x_2 pozitif değerde elde edilmiştir. Bu durumda $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu (x_1) ve Na_2CO_3 ekleme hızının (x_3) arttırılması vaterit yüzdesini azaltırken, polimer konsantrasyonunun (x_2) arttırılması ile vaterit yüzdesi artmaktadır. Vaterit yüzdesinde en büyük katsayı polimer konsantrasyonunun (x_2) katsayısıdır. Bu durum, vaterit yüzdesinde en etkili parametrenin polimer konsantrasyonu olduğunu göstermektedir. $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu ve Na_2CO_3 ekleme hızı, polimer konsantrasyonu ile kıyaslandığında daha düşüktür. Katsayılar karşılaştırıldığında Na_2CO_3 ekleme hızının vaterit yüzdesine etkisinin daha az olduğu görülmektedir. Vaterit yüzdesi cevabını, polimer konsantrasyonu (x_2) ve $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu (x_1) faktörleriyle ilişkilendiren Design Expert yazılımı kullanılarak oluşturulan cevap yüzeyi Şekil 4.34'te verilmiştir.

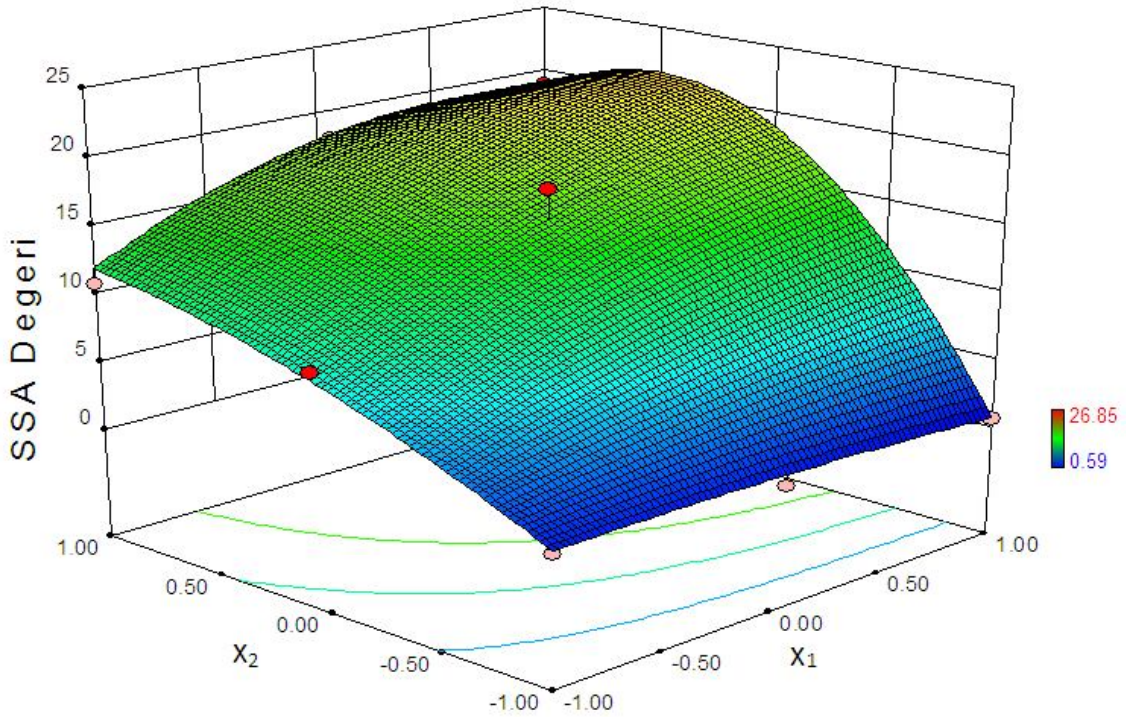


Şekil 4.34 Vaterit yüzdesi için cevap yüzeyi

Cevap yüzey grafiğinden görüleceği gibi polimer konsantrasyonun (x_2) artması ile vaterit yüzdesi artmaktadır. Maksimum vaterit yüzdesine polimer konsantrasyonu için kodlanmış değerin 0.5-1 (0.75-1.0 g/L) değerleri arasında ulaşılmıştır. Bu bölge grafikte koyu yeşil ile gösterilmektedir. Grafikteki mavi bölge ise vaterit yüzdesinin minimum olduğu bölgeyi temsil etmektedir. Maviden yeşil tona gidildikçe vaterit yüzdesi artmaktadır.

Model denklere göre SSA dağılımı için ana etkilere (x_1 , x_2 , x_3) ilişkin katsayılardan x_1 ve x_2 pozitif değerde iken x_3 negatif değerde elde edilmiştir. Bu durumda $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu (x_1) ve polimer konsantrasyonun (x_2) arttırılması ile SSA değeri artarken, Na_2CO_3 ekleme hızının arttırılması ile SSA değeri azalmaktadır. SSA değeri için en büyük katsayı polimer konsantrasyonunun (x_2) katsayısıdır. Bu durum, SSA değerinde en etkili parametrenin polimer konsantrasyonu olduğunu göstermektedir. $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu ve Na_2CO_3 ekleme hızı, polimer konsantrasyonu ile kıyaslandığında daha düşüktür. Katsayılar karşılaştırıldığında Na_2CO_3 ekleme hızının SSA değerine etkisinin daha az olduğu görülmektedir. SSA dağılımı cevabını, polimer konsantrasyonu (x_2) ve $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu (x_1) faktörleriyle ilişkilendiren Design Expert yazılımı kullanılarak oluşturulan cevap yüzeyi Şekil 4.35'te verilmiştir.

Cevap yüzey grafiğinden görüleceği gibi polimer konsantrasyonun (x_2) artması ile SSA değeri artmaktadır. Maksimum SSA değeri polimer konsantrasyonu için kodlanmış değerin 0.5-1 (0.75-1.0 g/L) değerleri arasında ulaşılmıştır. Bu bölge grafikte koyu yeşil ile gösterilmektedir. Grafikteki mavi bölge ise vaterit yüzdesinin minimum olduğu bölgeyi temsil etmektedir. Maviden yeşil tona gidildikçe SSA değeri artmaktadır.



Şekil 4.35 SSA dağılımı için cevap yüzeyi

4.3 Ultrasonik Ses Dalgaları Varlığında Kalsiyum Karbonat Üretimi

Ultrasonik ses (US) dalgalarının etkisinin incelendiği deneyler 100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç koşullarında gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum karbonat üretimi US varlığında biyopolimer varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilmiştir. Biyopolimerin, probun batırılma derinliğinin (PBD) ve US dalgası gücünün oluşan kalsiyum kristal polimorfu, morfolojisi ve kristal boyutuna etkisi incelemiştir. US gücünün etkisinin incelendiği deneyler %100 genlik değeri 750 W güce karşılık gelen Sonics Vibra Cell sonikatörde %25 ve %50 genlik değerlerinde gerçekleştirilmiştir [133]. Prob batırılma derinliği (PBD) etkisinin incelendiği deneylerde prob çözelti yüzeyinden 1 cm ve 2 cm aşağıda olacak şekilde tutulmuştur.

Farklı deneysel koşullar altında hazırlanan kalsiyum karbonat kristalleri Çizelge 4.30'da verilmiştir. Farklı deneysel koşullarda elde edilen kristaller ile ilgili sentez koşulları hakkında bilgi taşıyan örnek kodlama sistemi kullanılmıştır. Çizelge 4.30'da yer alan örnek kodlamada harfin yanında yer alan ilk sayı uygulanan genlik değerini (%), kısa

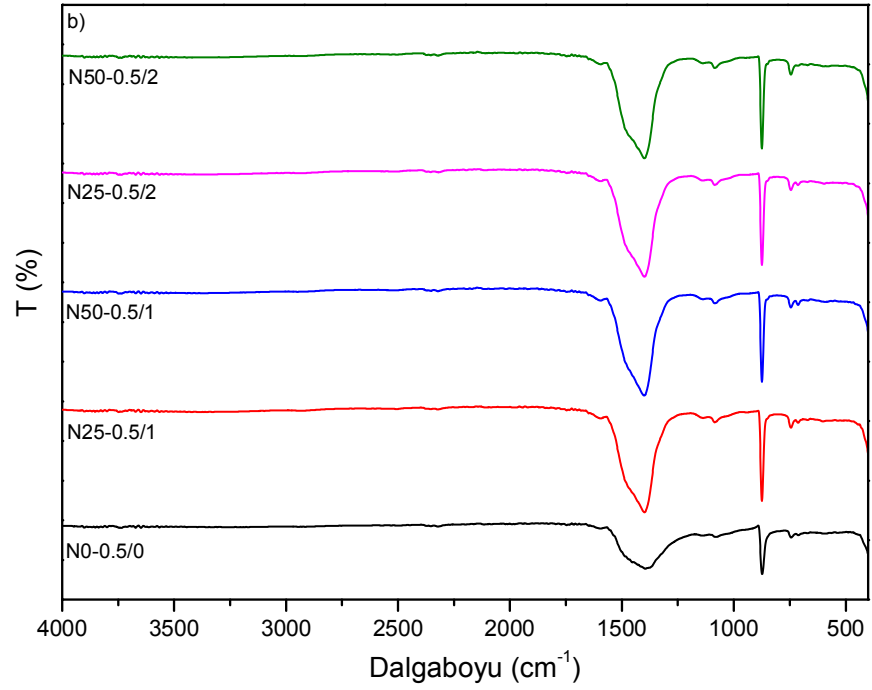
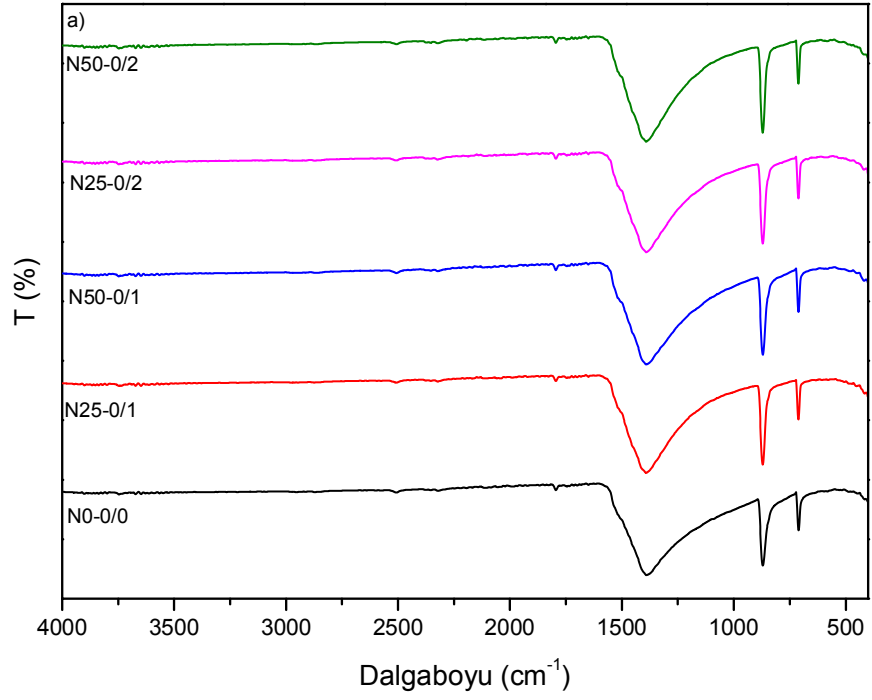
çizgiden sonra gelen sayı biyopolimer konsantrasyonunu (g/L), ayıraçtan sonra yer alan sayı ise prob batırılma derinliğini (cm) göstermektedir. Örnek, N0-0/0 şeklinde kodlanan numunedeki harfin yanındaki ilk sayı “0” uygulanan genlik değerinin “%0” olduğunu yani US uygulanmadığını, kısa çizgiden sonra gelen “0” sayısı biyopolimer konsantrasyonunun “0 g/L” olduğu yani biyopolimer yokluğunu, ayıraçtan sonra gelen “0” sayısı ile prob batırılma derinliğinin “0 cm” olduğunu yani US prob kullanılmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.30 US dalgalarının etkisinin incelendiği deneysel koşullar

Deney No	[Polimer] (g/L)	Genlik %	PBD (cm)	Örnek kodlama
US1(Kontrol)	-	-	-	N0-0/0
US2	-	25	1	N25-0/1
US3	-	50	1	N50-0/1
US4	-	25	2	N25-0/2
US5	-	50	2	N50-0/2
US6(Kontrol)	0.5	-	-	N0-0.5/0
US7	0.5	25	1	N25-0.5/1
US8	0.5	50	1	N50-0.5/1
US9	0.5	25	2	N25-0.5/2
US10	0.5	50	2	N50-0.5/2

4.3.1 FTIR analiz sonuçları

US dalgalarının etkisinin incelendiği deneylerde 0.5 g/L KMİ-20 biyopolimeri kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında biyopolimer varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilmiştir. Kontrol deneyleri US uygulamadan 400 rpm karıştırma hızında 5 dakikada eşit konsantrasyonda ve eşit hacimdeki sodyum karbonat çözeltisinin kalsiyum klorür çözeltisine ilavesi ile elde edilmiştir. Elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri FT-IR, XRD, SEM ve BET ile karakterize edilmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerin FT-IR analizi Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.36 CaCO_3 kristallerinin FT-IR analizi (a) biyopolimer yokluğunda ve (b) KMI-20 biyopolimeri varlığında (US dalgası uygulaması)

Şekil 4.36a’da verilen FT-IR analiz sonucuna göre biyopolimer yokluğunda yapı sadece kalsit polimorfundan oluşmaktadır. Şekil 4.36a’dan de görüldüğü gibi biyopolimer yokluğunda elde edilen tüm numunelerde yaklaşık ~ 1420 , ~ 874 ve $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığında kalsitin karakteristik pikleri yer almaktadır. ~ 1420 , ~ 874 ve $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığında elde edilen pikler sırasıyla kalsitin ν_3 (CO gerilme), ν_2 (CO_3 deformasyon) ve ν_4 (OCO yönelmesi) titreşimini göstermektedir [71],[102],[103a]. Benzer şekilde biyopolimer yokluğunda ve US uygulamadan elde edilen kristaller (N0-0/0) de sadece kalsit polimorfundan oluşmaktadır. Biyopolimer varlığında ise (Şekil 4.36b) vateritin varlığını gösteren yeni pikler gözlenmiştir. $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pik vateritteki CO_3^{2-} bozunumunu gösteren ν_4 titreşimidir [19],[71],[87],[102],[103a].

Vaterit için karakteristik olan ~ 1070 , ~ 873 , ~ 848 ve $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler biyopolimer varlığında gözlenmiştir. Biyopolimerin ilave edilmesi kalsit pikini yok etmemiştir. $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki kalsit piki kaybolmamıştır. Bu da biyopolimer varlığında yapıda hem kalsit hem de vateritin olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde biyopolimer varlığında ve US uygulamadan elde edilen kristaller (N0-0.5/0) de kalsit-vaterit karışımından oluşmaktadır. Polimerin ilave edilmesiyle $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pikin şiddeti azalmış, buna karşın $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pikin şiddeti artmıştır (Şekil 4.36). FT-IR analizine göre biyopolimer kalsiyum karbonat polimorfunu değiştirmiştir. Biyopolimer (KMİ-20) varlığında kalsiyum karbonat kristalleri saf kalsitten, kalsit-vaterit karışımına dönüşmüştür.

4.3.2 XRD analiz sonuçları

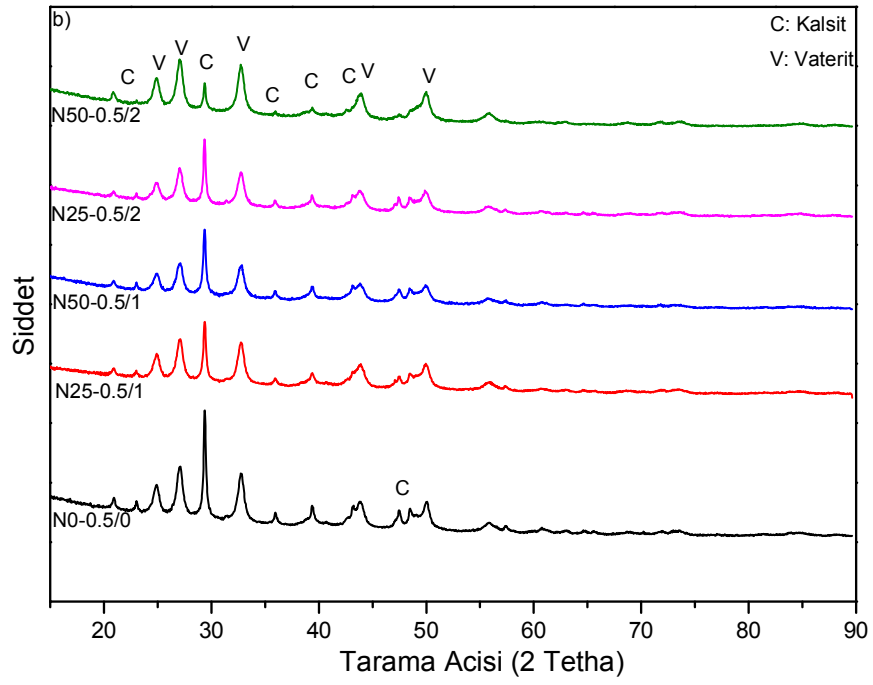
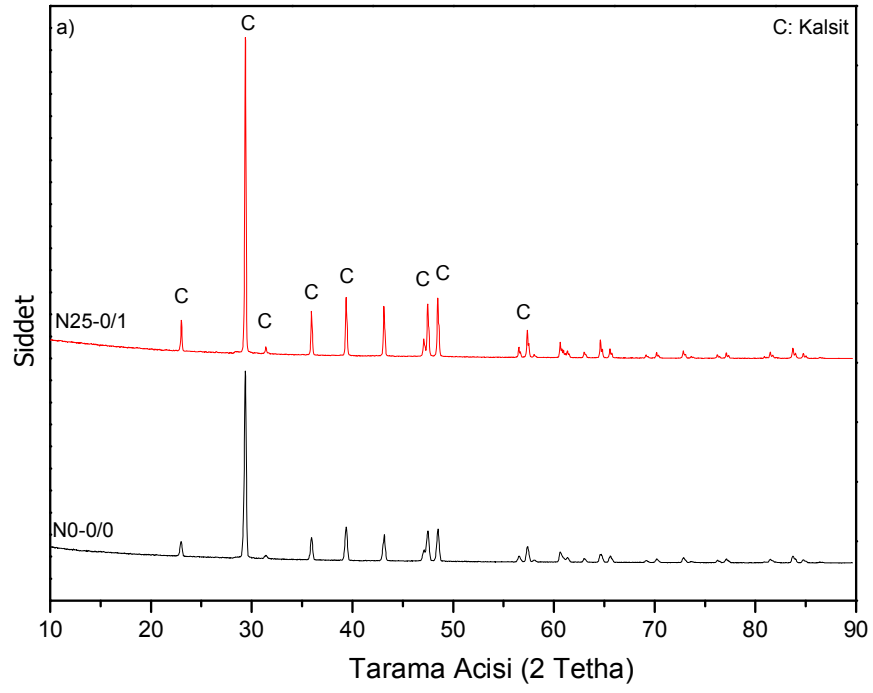
Kalsiyum karbonat kristallerin karakterizasyonu XRD analizi ile incelenmiştir. US dalgalarının etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen kristallerin XRD analizi Şekil 4.37’de verilmiştir. Kalsit polimorfuna ait karakteristik pikler için tarama açısı 29.4° , 35.9° ve 39.5° ’dır [63],[103a]. Şekil 4.37a’da görüldüğü gibi biyopolimer yokluğunda yapıda sadece kalsit polimorfuna ait pikler görülmüştür. Biyopolimerin ilave edilmesi ile (Şekil 4.37b) yaklaşık 24.9° , 26.9° ve 32.7° tarama açılarında yeni pikler elde edilmiştir. Bu pikler vaterit polimorfu için karakteristik piklerdir [51],[52],[54],[61],[67],[104]. Şekil 4.37’de görüldüğü gibi biyopolimer yokluğunda (N0-0/0 ve N25-0/1) elde edilen

kristallerde sadece kalsit piki görülmektedir. Biyopolimer varlığında ise tüm numunelerde kalsit pikinin yanı sıra vaterit piki de görülmektedir. Benzer şekilde US uygulanmadığı kontrol deneylerinde biyopolimer yokluğunda (N0-0/0) saf kalsit, biyopolimer varlığında (N0-0.5/0) ise kalsit-vaterit karışımı elde edilmiştir. US gücünün artması ile $\sim 29.4^\circ$ tarama açısındaki pikin şiddeti azalmaktadır. Buna karşın $\sim 24.9^\circ$ tarama açısındaki vaterit pikinin şiddeti artmıştır. Kullanılan KMİ-20 biyopolimeri CaCO_3 polimorfunu değiştirmiş, saf kalsitten kalsit-vaterit karışımına dönüştürmüştür. KMİ-20 varlığında elde edilen kalsit-vaterit karışımındaki vaterit fraksiyonu yapılan XRD analizleri yardımıyla Eşitlik (4.16) ile verilen Rao's eşitliği ile hesaplanmıştır. Elde edilen kristallerdeki vaterit miktarı Çizelge 4.31 ile verilmiştir.

Çizelge 4.31 US dalgalarının etkisinin incelendiği numunelerdeki vaterit oranı

Deney No	Örnek kodlama	Vaterit %
US1(Kontrol)	N0-0/0	-
US2	N25-0/1	-
US3	N50-0/1	-
US4	N25-0/2	-
US5	N50-0/2	-
US6(Kontrol)	N0-0.5/0	53.03
US7	N25-0.5/1	63.58
US8	N50-0.5/1	86.10
US9	N25-0.5/2	56.87
US10	N50-0.5/2	81.67

US gücünün polimorflar üzerine etkisi karşılaştırıldığında, aynı prob batırma derinliğinde % genlik değeri arttıkça kristaldeki vaterit oranı yükselmiştir. Prob çözelti yüzeyinden 1 cm aşağıda olacak şekilde tutulduğunda genlik değeri %25'ten %50'ye yükseltildiğinde vaterit içeriği %63.58'ten %86.10'a artmıştır. Benzer karşılaştırma prob batırma derinliği 2 cm olduğunda da elde edilmiştir. Vaterit içeriği %56.87'den %81.67'e artmıştır (Çizelge 4.31). US gücünün kristal miktarını artırması literatürde açıklanmaktadır. US dalgası gücünün artması kristalizasyon hızını arttırmaktadır. US gücün artması ile küçük kristallerin miktarı artar [106]. Ayrıca US uygulaması ile çoğunluğu küresel vaterit ve az miktarda kalsitten oluşan karışım Kojima vd. [111] çalışmasında da elde edilmiştir.



Şekil 4.37 CaCO_3 kristallerinin XRD analizi (a) biyopolimer yokluğunda ve (b) KMI-20 biyopolimeri varlığında (US dalgası uygulaması)

Prob batırma derinliğinin oluşan polimorflar üzerine etkisi karşılaştırıldığında, aynı US gücünde prob batırılma derinliği arttıkça kristaldeki vaterit oranı azalmıştır. Genlik değeri %25 olduğunda prob batırılma derinliği 1 cm'den 2 cm'ye çıktığında vaterit içeriği %63.58'den %56.87'e düşmüştür. Benzer karşılaştırma genlik değeri %50 olduğunda da elde edilmiştir. Vaterit içeriği %86.10'dan %81.67'e azalmıştır (Çizelge 4.31). Sonikatörde sıvının akış şekli probdan olan uzaklığa bağlıdır. Probun batırılmasına bağlı akış şeklindeki değişiklik kristalizasyon hızını etkilemektedir. Her sonikatör için uygun bir batırılma derinliği vardır. Bu çalışmada prob batırılma derinliği ile vaterit içeriği ters orantılı olduğu görülmüştür.

Scherrer's eşitliğinden yararlanarak XRD pik genişliğinden kristalografik tabakaya dik yönde kristalite boyutu hesaplanabilir.

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (4.31)$$

Burada L_{hkl} ortalama kristallit boyutu (nm), k şekil faktörü, B maksimum pik şiddetinin yarısında ölçülen genişliktir. B maksimum pik genişliğinden (FWHM) hesaplanmaktadır. Eşitlik (4.31) yararlanarak, her bir CaCO_3 kristallerinin boyutu kalsit için (104) ve vaterit için (110) miller indisindeki pik genişliğinden hesaplanmıştır (Çizelge 4.32). KMi-20 biyopolimeri yokluğunda US uygulandığında kalsitin kristalite boyutu 45.85 nm'den 64.21 nm'ye çıkmıştır. Biyopolimer varlığında ise US uygulandığında elde edilen kristallerdeki kalsit kristalite boyutu US10 hariç 45.85 nm sabit olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.32 Scherrer's Eşitliği ile Boyut Analizi (US uygulaması)

Deney No	Örnek kodlama	L_{104} (nm)	L_{110} (nm)	Deney No	Örnek kodlama	L_{104} (nm)	L_{110} (nm)
US1	N0-0/0	45.85 nm	-	US6	N0-0.5/0	53.50 nm	31.80 nm
US2	N25-0/1	64.21 nm	-	US7	N25-0.5/1	45.85 nm	22.71 nm
				US8	N50-0.5/1	45.85 nm	15.90 nm
				US9	N25-0.5/2	45.85 nm	22.71 nm
				US10	N50-0.5/2	64.21 nm	31.80 nm

4.3.3 BET analiz sonuçları

US dalgasının elde edilen kristallerin yüzey alanına etkisini incelemek için BET analizi yapılmıştır. Spesifik Yüzey Alanı (SSA) N₂ sorpsiyon/desorpsiyon prensibiyle çalışan ve volümetrik olarak ölçüm yapan, COSTECH marka Kelvin 1042 model sorptometre çok noktalı ölçüm kullanılarak elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları cihaz tarafından Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

BET analiz sonuçları, hem biyopolimerin kalsiyum karbonat kristallerinin SSA üzerine etkisini göstermeye hem de ilk parçacığın boyutunun (d_{BET} , μm) hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. İlk parçacık boyutunun hesaplanması Eşitlik (4.17) ile verilmiştir. Elde edilen kristallerin SSA değerleri ve ilk parçacık boyutu Çizelge 4.33’de verilmiştir.

Kalsiyum karbonat sentezine biyopolimerin ilave edilmesi SSA değerini etkilemiştir. Biyopolimer varlığında US dalgasının uygulanmasıyla SSA değeri 6.74 g/m²’den (N0-0.5/1 numunesi) 29.44 g/m²’ye (N50-0.5/1) yükselmiştir. US uygulaması ile yüzey alanının arttığı literatürde yer almaktadır [112].

Çizelge 4.33 US dalgalarının elde edilen kristallerin SSA ve d_{BET} değerine etkisi

Deney No	Örnek kodlama	SSA (m ² /g)	d_{BET} (μm)
US1(Kontrol)	N0-0/0	0.29	7.635
US2	N25-0/1	0.52	4.258
US3	N50-0/1	0.34	6.512
US4	N25-0/2	0.78	2.838
US5	N50-0/2	0.68	3.256
US6(Kontrol)	N0-0.5/0	6.74	0.328
US7	N25-0.5/1	28.21	0.078
US8	N50-0.5/1	29.44	0.075
US9	N25-0.5/2	23.49	0.094
US10	N50-0.5/2	28.71	0.077

US gücünün SSA değeri üzerine etkisi incelenmiştir. Probu sıvı yüzeyinden 1 cm aşağısında tutulduğunda, SSA değeri N25-0.5/1 numunesi için 28.21 g/m² iken, N50-0.5/1 numunesi için 29.44 g/m² olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde prob sıvı yüzeyinden 2 cm aşağıda tutulduğunda, SSA değeri N25-0.5/2 numunesi için 23.49 g/m², N50-0.5/2 numunesi için 28.71 g/m² olarak ölçülmüştür. Aynı prob batırılma

derinliğinde (PBD), US gücü ile SSA'nın doğru orantılı olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.33). Kojima vd. [111] yapmış olduğu çalışmada genlik değerinin artması ile SSA değerinin arttığı bulunmuştur.

Benzer şekilde US gücünün ilk parçacık boyutuna (d_{BET}) etkisi incelenmiştir. Proben sıvı yüzeyinden 1 cm aşağısında tutulduğunda, d_{BET} değeri N25-0.5/1 numunesi için 0.078 μm , N50-0.5/1 numunesi için 0.075 μm olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde prob sıvı yüzeyinden 2 cm aşağıda tutulduğunda, d_{BET} değeri N25-0.5/2 numunesi için 0.094 μm , N50-0.5/2 numunesi için 0.077 μm olarak hesaplanmıştır. Aynı prob batırılma derinliğinde (PBD), US güç ile d_{BET} değerinin ters orantılı olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.33).

Prob batırılma derinliğinin (PBD) SSA değeri üzerine etkisi incelenmiştir. %25 genlik değerinde, SSA değeri N25-0.5/1 numunesi için 28.21 g/m^2 , N25-0.5/2 numunesi için 23.49 g/m^2 olarak ölçülmüştür. US gücü artırıldığında yani %50 genlik değerinde N50-0.5/1 numunesi için SSA değeri 29.44 g/m^2 , N50-0.5/2 numunesi için 28.71 g/m^2 olarak ölçülmüştür. Aynı prob batırılma derinliğinde US gücünün artması ile SSA değeri azalmıştır (Çizelge 4.33).

Benzer şekilde prob batırılma derinliğinin (PBD) ilk parçacık boyutuna (d_{BET}) etkisi incelenmiştir. %25 genlik değerinde, d_{BET} değeri N25-0.5/1 numunesi için 0.078 μm , N25-0.5/2 numunesi için 0.094 μm olarak hesaplanmıştır. US güç artırıldığında yani %50 genlik değerinde N50-0.5/1 numunesi için d_{BET} değeri 0.075 μm , N50-0.5/2 numunesi için 0.077 μm olarak hesaplanmıştır. Aynı US gücünde, prob batırılma derinliğinin (PBD), d_{BET} değeri ile doğru orantılı olduğu bulunmuştur.

4.3.4 SEM analiz sonuçları

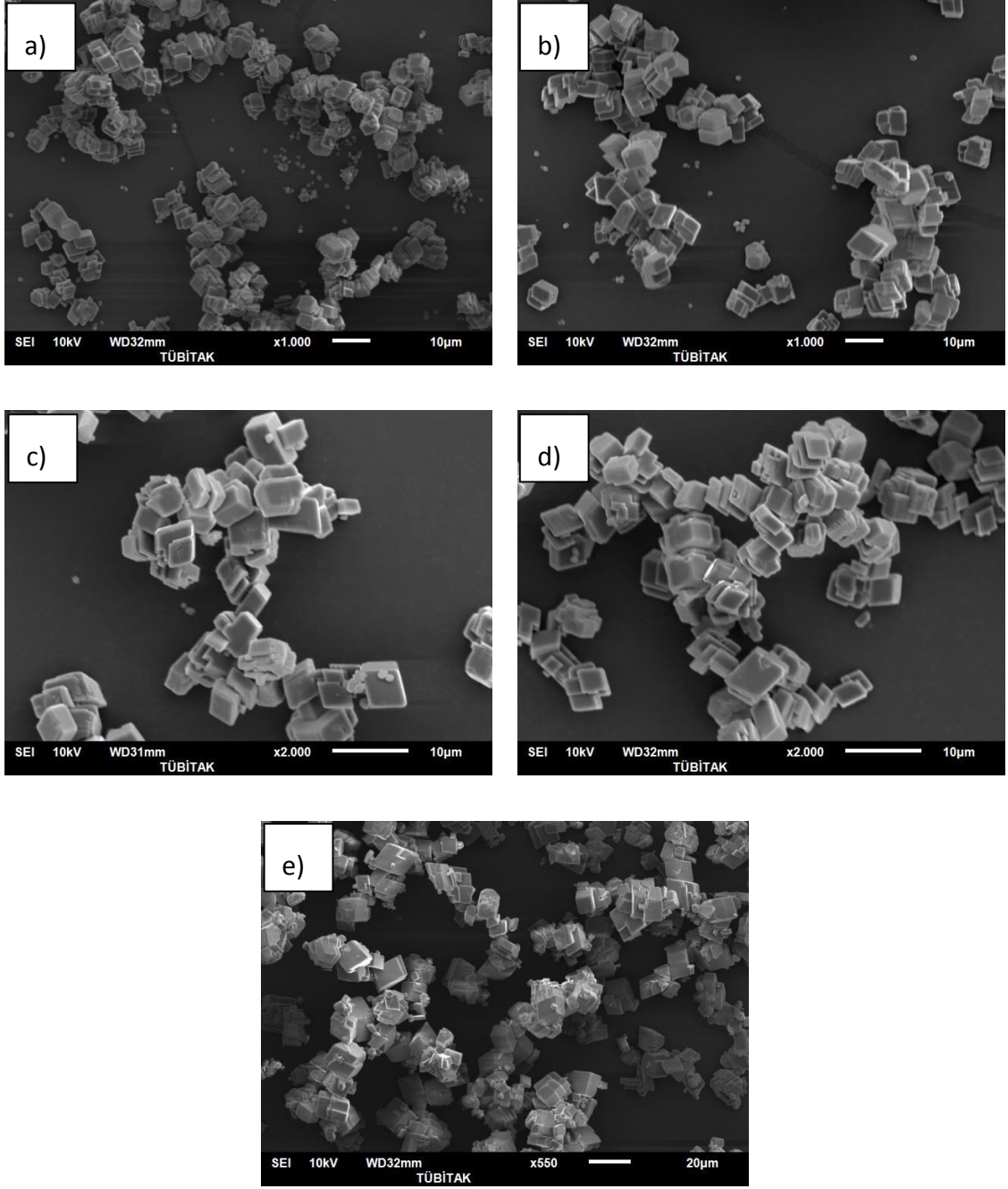
Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerine US dalgasının etkisi incelenmiştir. Biyopolimer yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin SEM görüntüsü Şekil 4.38'de, SEM görüntüsünden elde edilen boyut dağılımı Şekil 4.39'da verilmiştir. Biyopolimer varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin SEM görüntüsü Şekil 4.40'da, SEM görüntüsünden elde edilen boyut dağılımı Şekil 4.41'de verilmiştir. Biyopolimer yokluğunda, US dalgasının uygulandığı ve

uygulanmadığı durumlarda elde edilen kristaller rombohedral kalsit yapıda iken, biyopolimer ilavesi ile kristal şekil ve polimorf değişmiştir. Biyopolimerin ilavesi ile küresel vaterit ve disk şeklinde kalsit kristalleri oluşmuştur (Şekil 4.40). Benzer kalsit morfolojisi Chen ve Tai'nin [105] çalışmasında DETA (dietilentriamin) varlığında elde edilmiştir.

Biyopolimer yokluğunda elde edilen kristaller rombohedral morfolojide olup, US dalgasının uygulanması ile ortalama kristal boyutu azalmıştır (Çizelge 4.34). Biyopolimer yokluğunda US gücünün ortalama kristal boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Probun sıvı yüzeyinden 1 cm aşağısında tutulduğunda, ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden N25-0/1 numunesi için 3.62 x 3.23 μm , N50-0/1 numunesi için 3.52 x 3.18 μm olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde prob sıvı yüzeyinden 2 cm aşağıda tutulduğunda, ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden N25-0/2 numunesi için 3.88 x 3.56 μm , N50-0/2 numunesi için 3.58 x 3.28 μm olarak ölçülmüştür. Aynı prob batırılma derinliğinde (PBD), US gücün artması ile kristal boyut azalmıştır (Çizelge 4.34). Literatürde US dalgası ile ortalama kristal boyutun azaldığını destekleyen çalışmalar yer almaktadır [106],[107],[111]. Biyopolimer yokluğunda US uygulamadan elde edilen rombohedral kristallerin ortalama kristal boyutu ise 9.49 x 8.21 μm olarak ölçülmüştür. US uygulanması ile kristal boyut azalmıştır.

Çizelge 4.34 US dalgalarının kristallerin ortalama kristal boyutuna etkisi

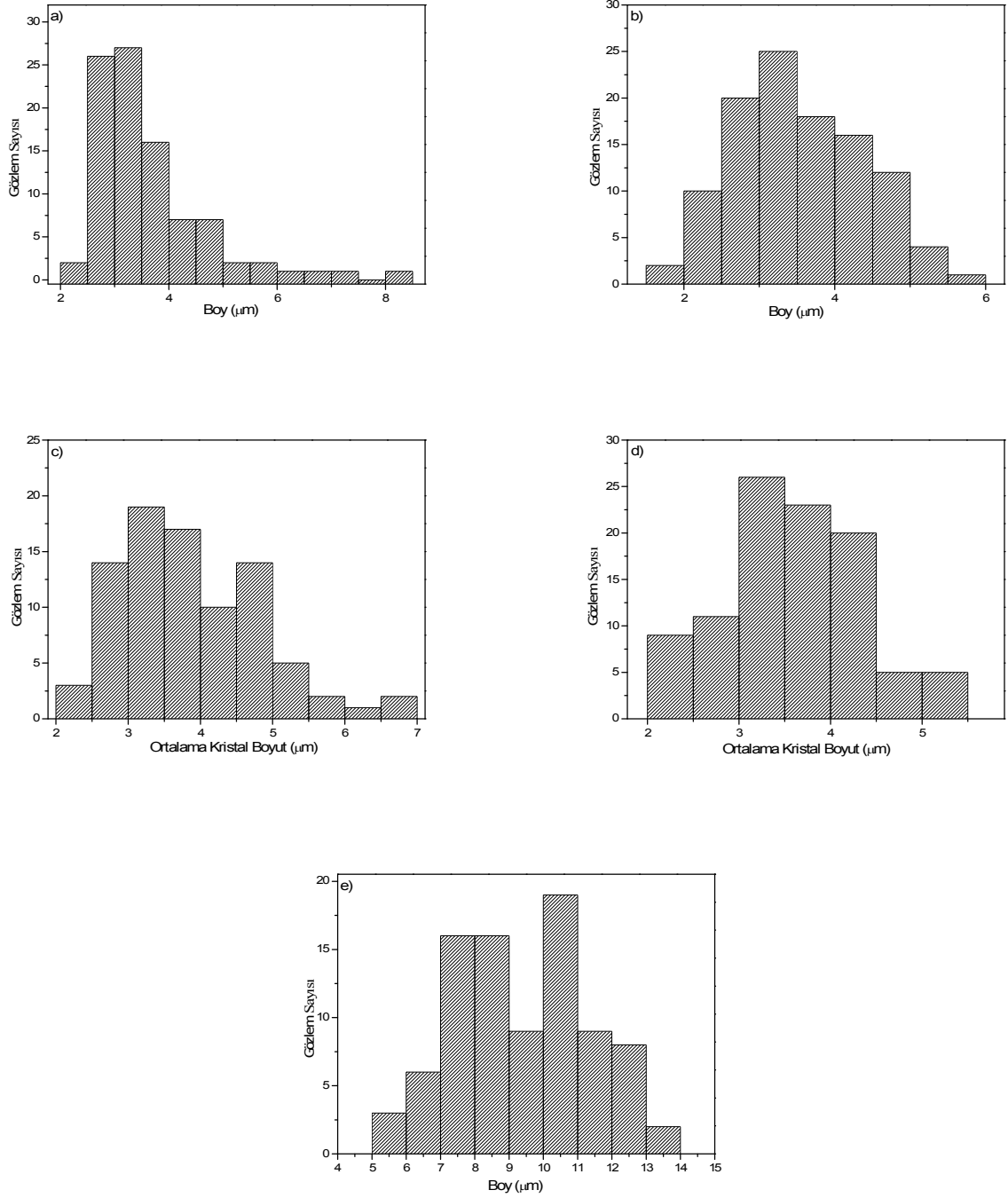
Deney No	Örnek kodlama	Rombohedral, C	Kalsit, C	Vaterit, V
US1(Kontrol)	N0-0/0	9.49 x 8.21 μm	-	-
US2	N25-0/1	3.62 x 3.23 μm	-	-
US3	N50-0/1	3.52 x 3.18 μm	-	-
US4	N25-0/2	3.88 x 3.56 μm	-	-
US5	N50-0/2	3.58 x 3.28 μm	-	-
US6(Kontrol)	N0-0.5/0	-	8.70 μm	3.91 μm
US7	N25-0.5/1	-	1.69 μm	1.02 μm
US8	N50-0.5/1	-	1.54 μm	0.91 μm
US9	N25-0.5/2	-	1.83 μm	1.06 μm
US10	N50-0.5/2	-	1.62 μm	0.95 μm



Şekil 4.38 CaCO_3 kristallerinin SEM görüntüsü (a) N25-0/1, (b) N50-0/1, (c) N25-0/2, (d) N50-0/2 ve (e) N0-0/0 (US dalgası uygulaması)

Biyopolimer yokluğunda prob batırılma derinliğinin (PBD) ortalama kristal boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. %25 genlik değerinde, ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden N25-0/1 numunesi için $3.62 \times 3.23 \mu\text{m}$, N25-0/2 numunesi için $3.88 \times 3.56 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. US gücü arttırıldığında yani %50 genlik değerinde ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden, N50-0/1 numunesi için $3.52 \times 3.18 \mu\text{m}$, N50-0/2

numunesi için $3.58 \times 3.28 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Aynı US dalga gücünde prob batırılma derinliğinin artması ile ortalama kristal boyut artmıştır (Çizelge 4.34).



Şekil 4.39 CaCO_3 kristallerinin boyut dağılımı (a) N25-0/1, (b) N50-0/1, (c) N25-0/2, (d) N50-0/2 ve (e) N0-0/0 (US dalgası uygulaması)

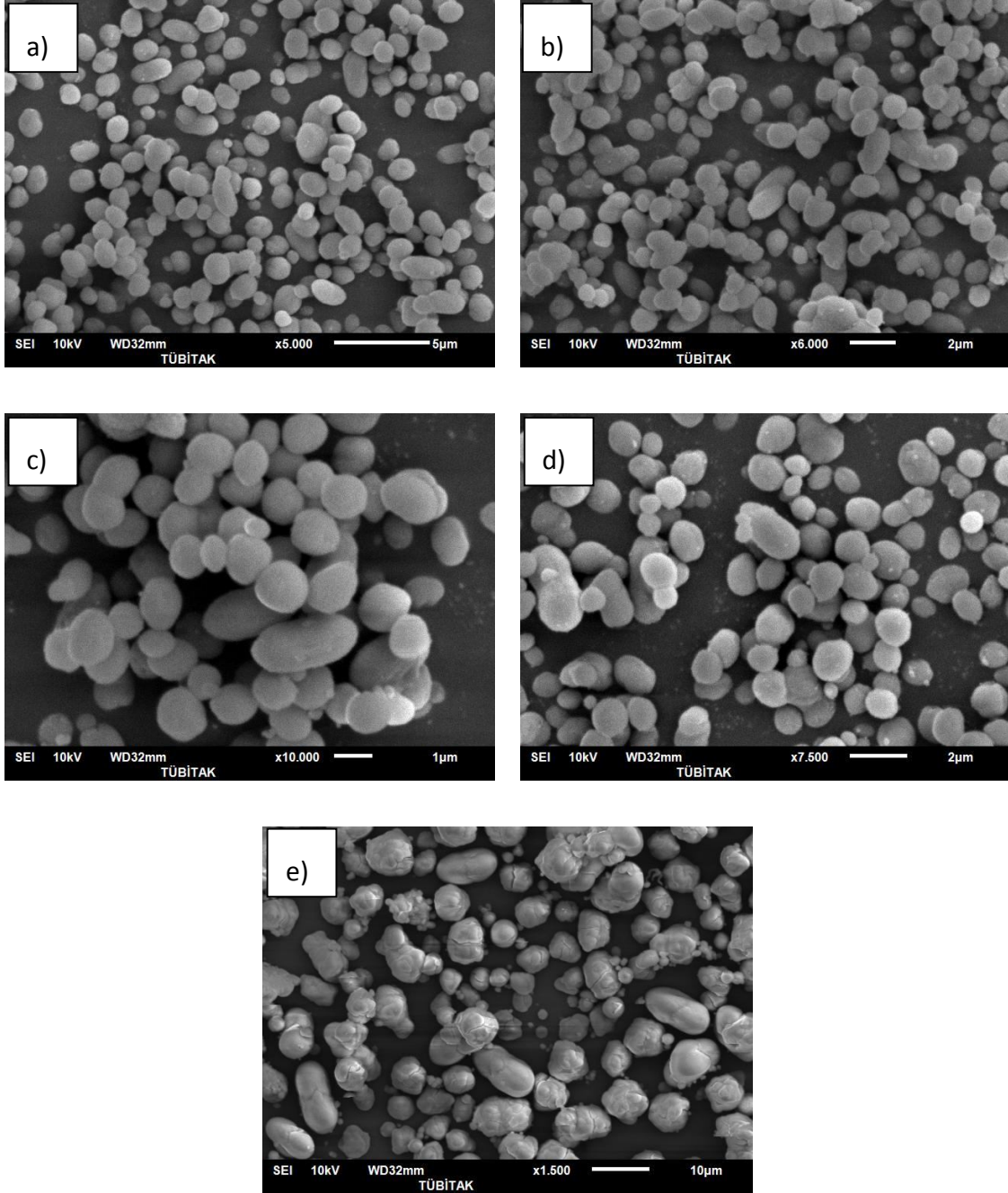
Şekil 4.39'da biyopolimer yokluğundaki CaCO_3 kristallerinin SEM görüntüsünden elde edilen kristallerin boyut dağılımı verilmiştir. US dalgası uygulanması ile boyut dağılımı daralmıştır. Aynı prob batırılma derinliğinde US gücünün artması ile boyut dağılımı daralmıştır. PBD 1 cm olduğunda %25 genlik uygulandığında kristallerin boyut dağılımı 2-9 μm arasında değişirken (Şekil 4.39a) genlik %50'ye çıktığında boyut dağılımı (Şekil 4.39b) 1.5-6 μm arasında değişmektedir. Benzer karşılaştırma PBD 2 cm olduğunda da elde edilmiştir. US uygulamalarda genlik değerinin artması ile boyut dağılımının daraldığı Kojima vd. [111] çalışmasında da görülmektedir.

Biyopolimer varlığında elde edilen kristaller kalsit ve vaterit karışımından oluşmaktadır. US dalgasının uygulanması ile her iki polimorf için de ortalama kristal boyutu azalmıştır (Çizelge 4.34). Biyopolimer varlığında US gücünün ortalama kristal boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Proben sıvı yüzeyinden 1 cm aşağısında tutulduğunda, ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden N25-0.5/1 numunesinde kalsit için 1.69 μm ve vaterit için 1.02 μm iken, N50-0.5/1 numunesinde kalsit için 1.54 μm ve vaterit için 0.91 μm olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde prob sıvı yüzeyinden 2 cm aşağıda tutulduğunda, ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden N25-0.5/2 numunesinde kalsit için 1.83 μm ve vaterit için 1.06 μm iken, N50-0.5/2 numunesinde kalsit için 1.62 μm ve vaterit için 0.95 μm olarak ölçülmüştür.

Aynı prob batırılma derinliğinde (PBD), US gücünün artması ile kristal boyut azalmıştır (Çizelge 4.34). Literatürde US dalgası ile ortalama kristal boyutun azaldığını destekleyen çalışmalar yer almaktadır [106],[107],[111]. US uygulanması karıştırma ve türbülansa belirgin bir hareketliliğe neden olmaktadır. Sonuçta büyüyen kristallerin birbirini itmesine neden olmaktadır. Böylece yüksek US gücünde daha küçük kristaller oluşmaktadır [158].

Biyopolimer varlığında prob batırılma derinliğinin (PBD) ortalama kristal boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. %25 genlik değerinde, ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden N25-0.5/1 numunesinde kalsit için 1.69 μm ve vaterit için 1.02 μm iken, N25-0.5/2 numunesinde kalsit için 1.83 μm ve vaterit için 1.06 μm olarak ölçülmüştür. US güç artırıldığında yani %50 genlik değerinde ortalama kristal boyut SEM görüntüsünden, N50-0.5/1 numunesinde kalsit için 1.54 μm ve vaterit için 0.91 μm iken, N50-0.5/2

numunesinde kalsit için 1.62 μm ve vaterit için 0.95 μm olarak ölçülmüştür. Aynı US gücünde prob batırılma derinliğinin artması ile ortalama kristal boyut artmıştır (Çizelge 4.34).

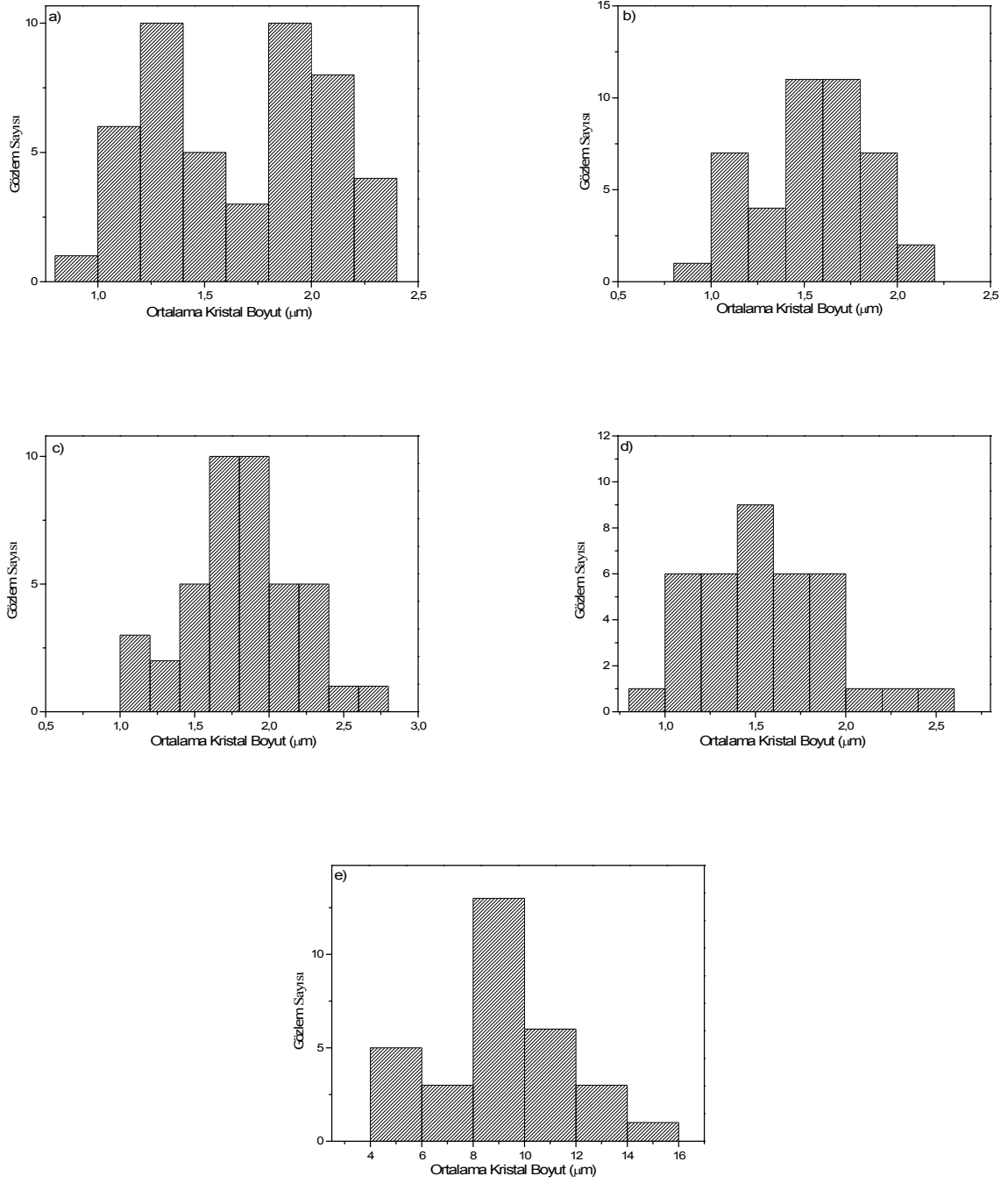


Şekil 4.40 CaCO_3 kristallerinin SEM görüntüsü (a) N25-0.5/1, (b) N50-0.5/1, (c) N25-0.5/2, (d) N50-0.5/2 ve (e) N0-0.5/0 (US dalgası uygulaması)

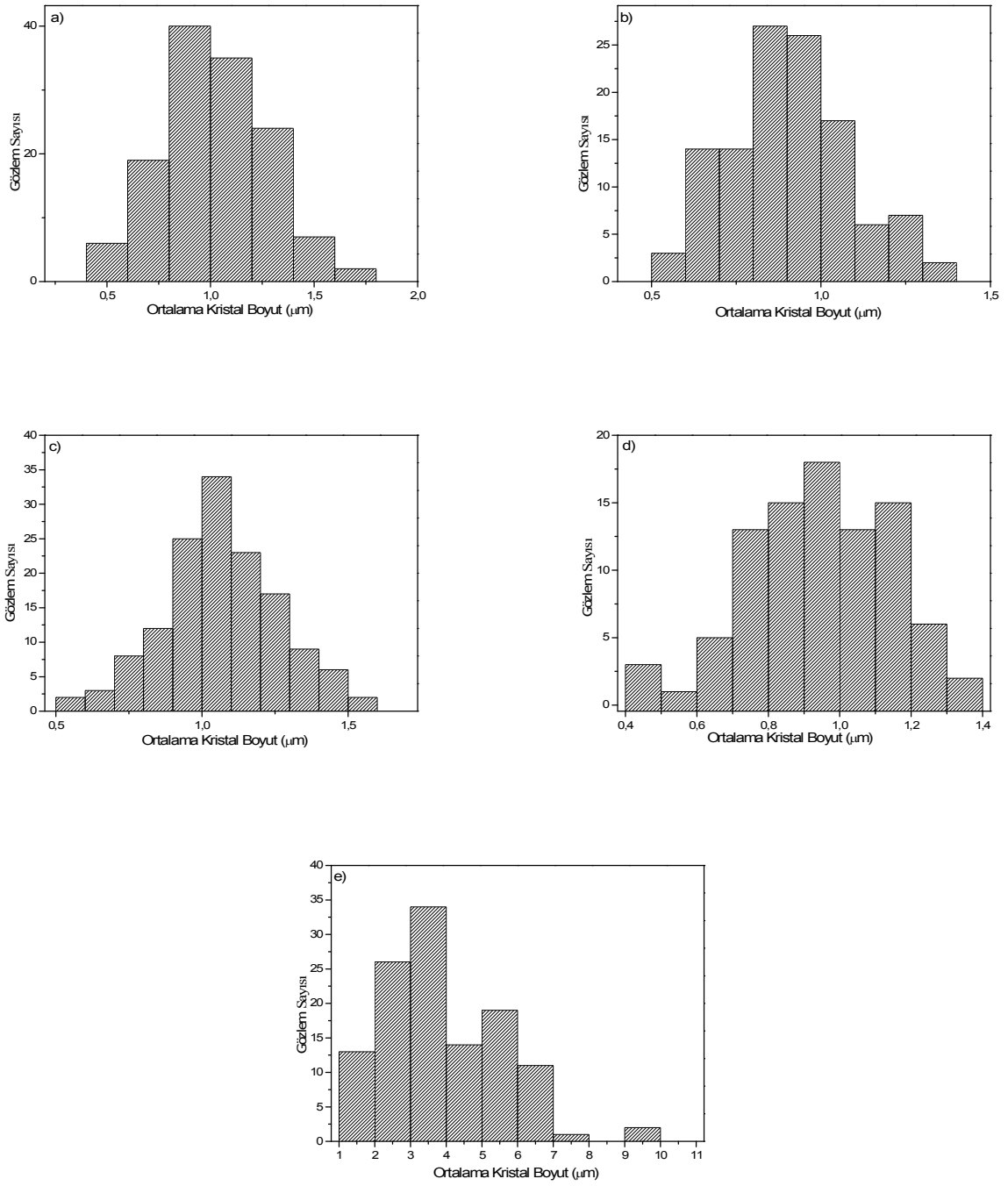
Biyopolimer varlığında US dalgası uygulaması olmadığında elde edilen kalsitin ortalama kristal boyutu SEM görüntüsünden 8.70 μm ve vateritin ise 3.91 μm olarak ölçülmüştür. Vaterit oluşumu ile ilgili benzer morfoloji Beck ve Andreassen'ın aşı kristalleri üzerinden vaterit büyümesini incelediği çalışmada elde edilmiştir [2]. Biyopolimer varlığında US uygulanması ile kristal boyut azalmıştır.

Biyopolimer varlığında elde edilen kalsit ve vaterit kristallerinin SEM görüntüsünden elde edilen boyut dağılımı sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmiştir. US dalgası uygulanması ile her iki polimorf için boyut dağılımı daralmıştır. Aynı prob batırılma derinliğinde US gücünün artması ile kalsit ve vaterit polimorfları için boyut dağılımı daralmıştır. Benzer daralma biyopolimer yokluğunda da elde edilmiştir. US uygulamalarda genlik değerinin artması ile boyut dağılımının daraldığı literatürde yer almaktadır [111],[112].

Biyopolimer yokluğunda ve varlığında US gücün ve PBD'nin ortalama kristal boyuta etkisi benzer bulunmuştur. US dalgasının uygulanması ile ortalama kristal boyut azalmıştır. Ortalama kristal boyut US gücü ile ters orantılı, PBD ile doğru orantılı bulunmuştur.



Şekil 4.41 Kalsit kristallerinin boyut dağılımı (a) N25-0.5/1, (b) N50-0.5/1, (c) N25-0.5/2, (d) N50-0.5/2 ve (e) N0-0.5/0 (US dalgası uygulaması)



Şekil 4.42 Vaterit kristallerinin boyut dağılımı (a) N25-0.5/1, (b) N50-0.5/1, (c) N25-0.5/2, (d) N50-0.5/2 ve (e) N0-0.5/0 (US dalgası uygulaması)

4.4 CaCO_3 Kristallerinin Adsorban Olarak Cu^{+2} Gideriminde Kullanımı

Adsorban olarak biyopolimer varlığında ve yokluğunda sentezlenen CaCO_3 kristalleri kullanılmıştır. Sulu çözeltiden Cu^{+2} gideriminde kullanılan adsorbanlar Çizelge 4.35'te

verilmiştir. CaCO_3 'ın adsorban olarak kullanıldığı deneylerde kalsiyum karbonat Bölüm 3.3.3'te anlatıldığı gibi KMİ-20 biyopolimeri varlığında ve yokluğunda sentezlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde sinterlemenin etkisini görmek için biyopolimer varlığında ve yokluğunda sentezlenen CaCO_3 kristalleri kül fırınında (Lenton) sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ artış hızıyla 450°C 'de 4 saat gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.35 Sulu çözeltiden Cu^{+2} gideriminde kullanılan adsorbanlar

Adsorban	Sinterleme	Biyopolimer	[Biyopolimer] (g/L)
C	-	-	-
C-S	+	-	-
CK-0.5	-	KMİ-20	0.5
CK-0.5S	+	KMİ-20	0.5

4.4.1 Farklı adsorbanların Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi ve kinetik sabitlerinin hesaplanması

Farklı adsorbanların sulu çözeltilerden Cu^{+2} giderimine etkisinin incelendiği deneylerde, adsorban olarak; biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilmiş sinterli ve sintersiz CaCO_3 kristalleri kullanılmıştır. Sulu çözeltilerden Cu^{+2} giderimi deneylerinde bakır(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonları 2 mg/L , başlangıç çözelti pH'ı 5.5, adsorban miktarı 1 g/L , temas süresi 70 dakika, karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ olarak alınmıştır.

4.4.1.1 Biyopolimer yokluğunda elde edilen CaCO_3 kristallerinin kullanıldığı deneyler

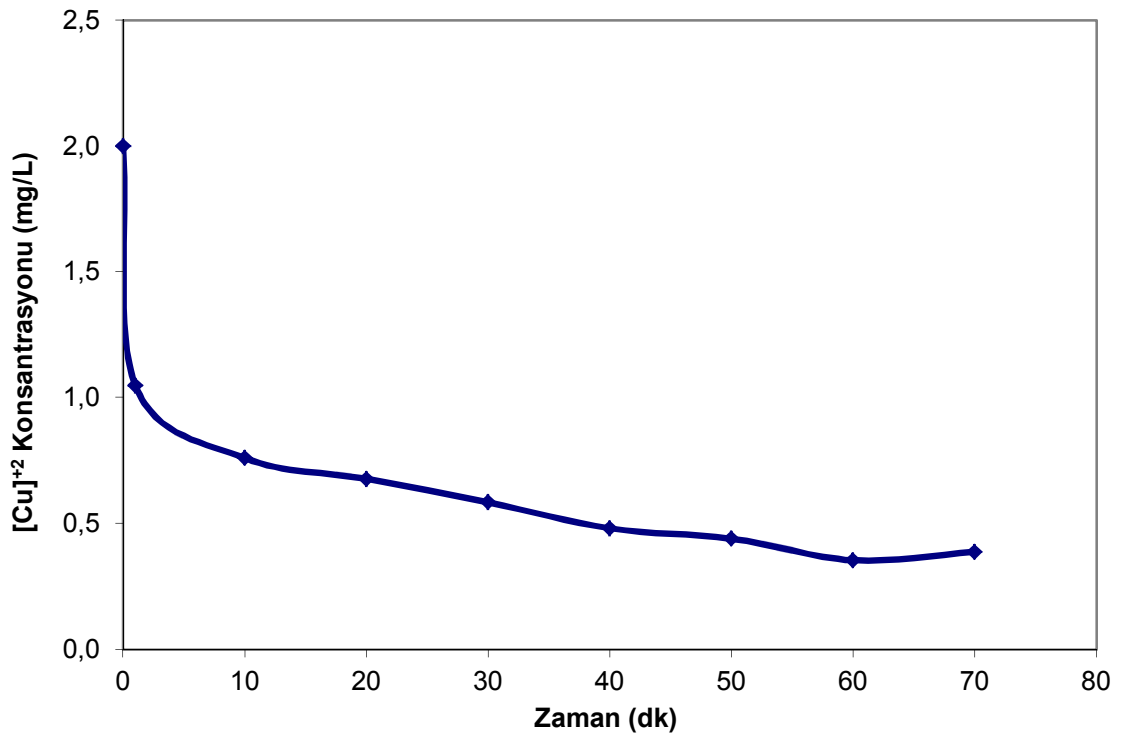
Adsorban olarak biyopolimer yokluğunda elde edilen sinterlenmemiş CaCO_3 (Adsorban C) kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.36'da verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.43'te, 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 4.44'te gösterilmiştir. Temas süresinde (t) adsorplanan miktar q (mg/g) Eşitlik (3.1) yardımıyla hesaplanmıştır. Ağır metal giderim yüzdesi ise Eşitlik (4.32) ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4.32)$$

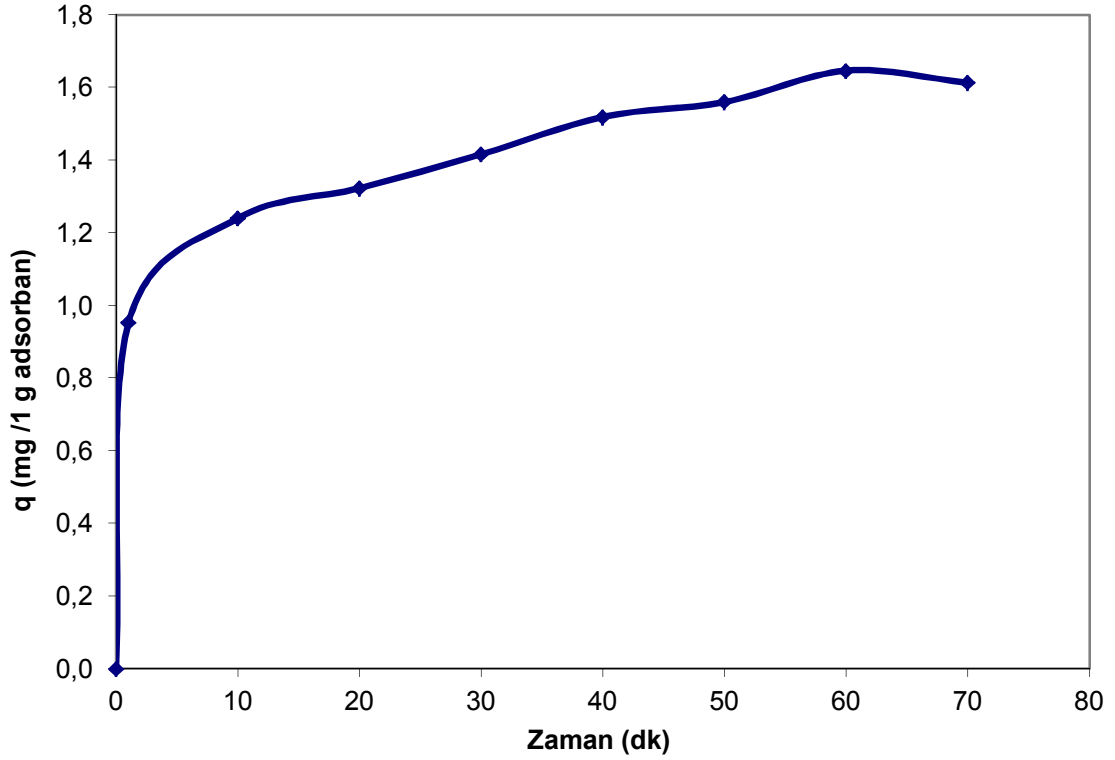
Burada C_0 ve C sırasıyla başlangıç ve t anındaki çözeltideki Cu^{+2} konsantrasyonudur.

Çizelge 4.36 Cu^{+2} miktarının adsorban C varlığında zamanla değişimi

t (dk)	Cu^{+2} miktarı (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.000	0.000	0.000
1	1.047	0.953	47.650
10	0.760	1.240	62.000
20	0.677	1.323	66.150
30	0.584	1.416	70.800
40	0.481	1.519	75.950
50	0.440	1.560	78.000
60	0.354	1.646	82.300
70	0.387	1.613	80.650



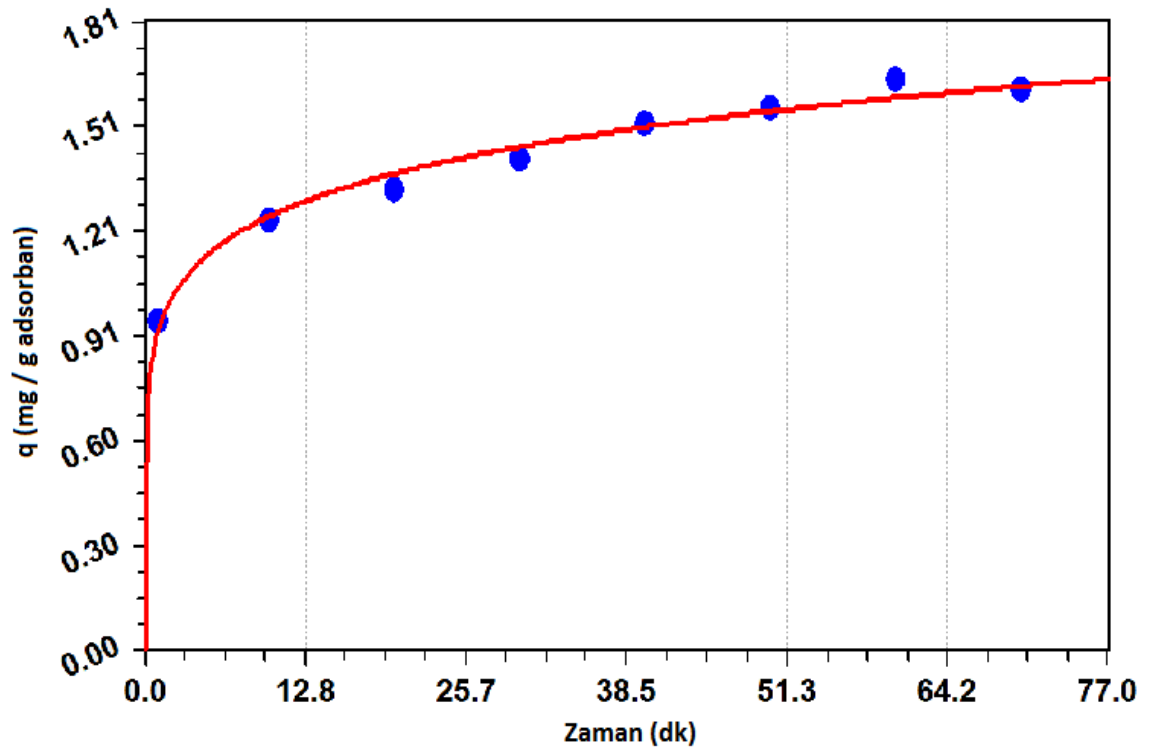
Şekil 4.43 Cu^{+2} konsantrasyonunun adsorban C varlığında zamanla değişimi



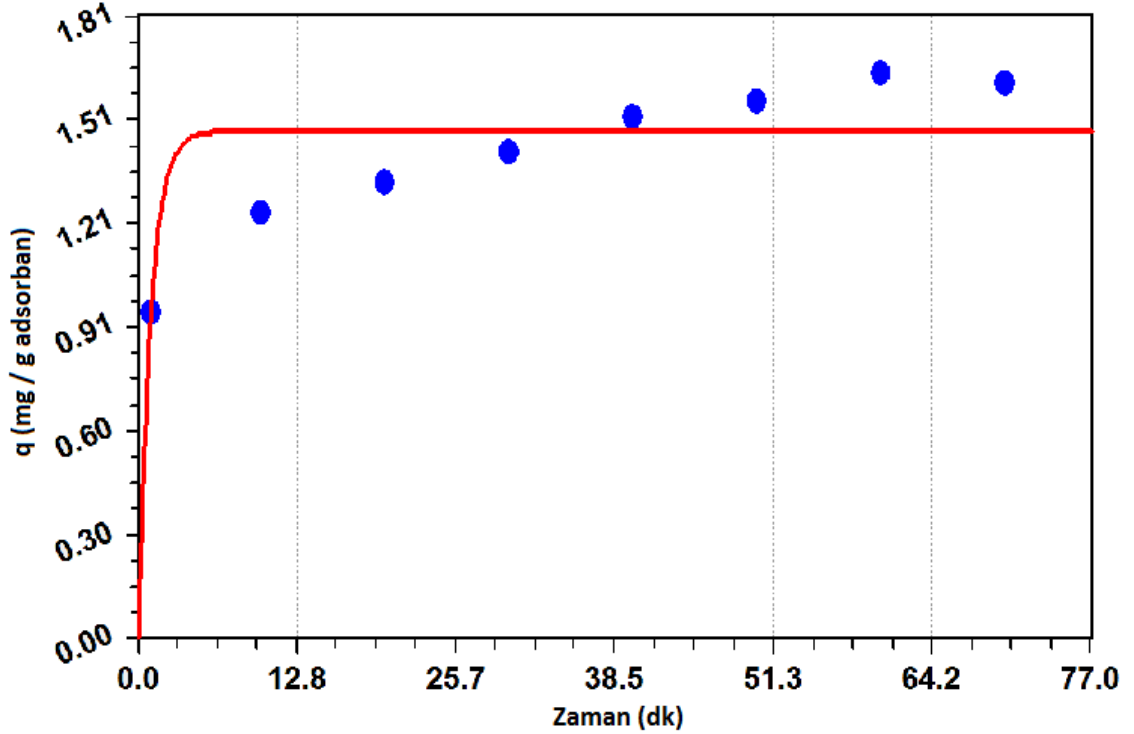
Şekil 4.44 Adsorban C varlığında adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'ten görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 50. dakikadan sonra dengeye gelmiştir. Adsorban C (biyopolimer yokluğunda elde edilen sinterlenmemiş CaCO_3) kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygunluğu Şekil 4.45, Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de gösterilmiştir.

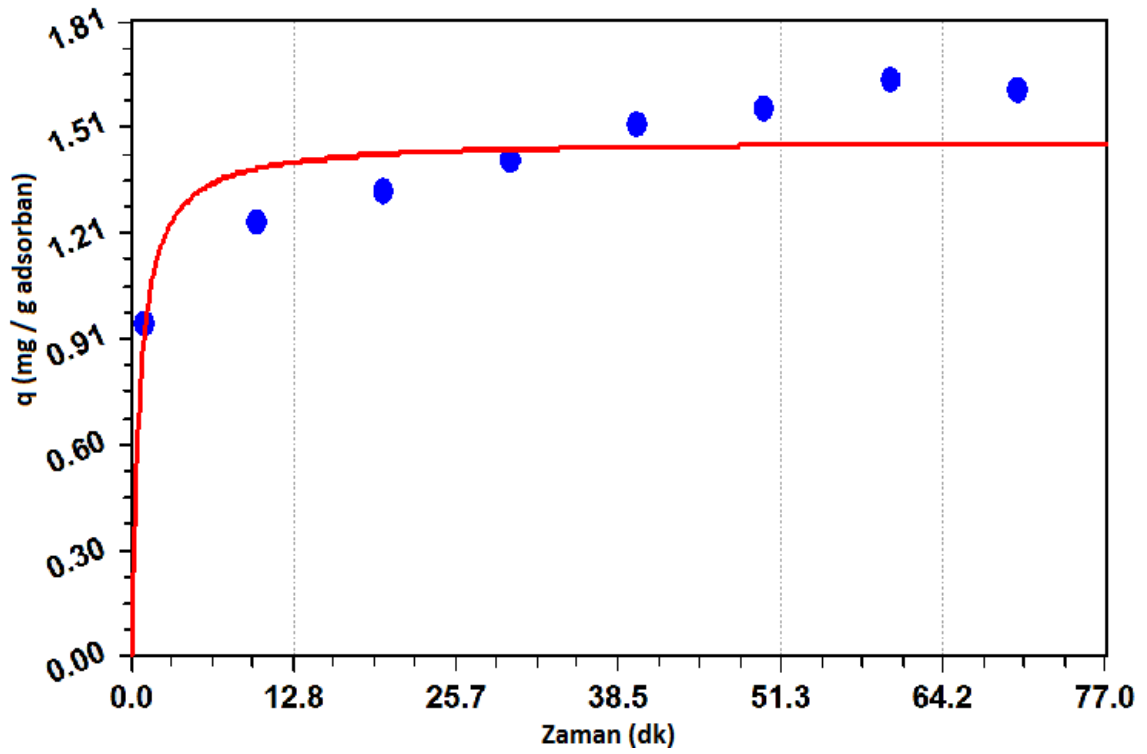
Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk^{-1}), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 4.37'de verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında korelasyon katsayısı 0.9981 olan geliştirilmiş Freundlich model denkleminin uygun olduğu görülmüştür. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece model denklemlerinde korelasyon katsayısı sırasıyla 0.9669 ve 0.9742 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.45 Cu^{+2} adsorpsiyonun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C)



Şekil 4.46 Cu^{+2} adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C)



Şekil 4.47 Cu⁺² adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C)

Çizelge 4.37 Cu⁺² adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (Adsorban: C)

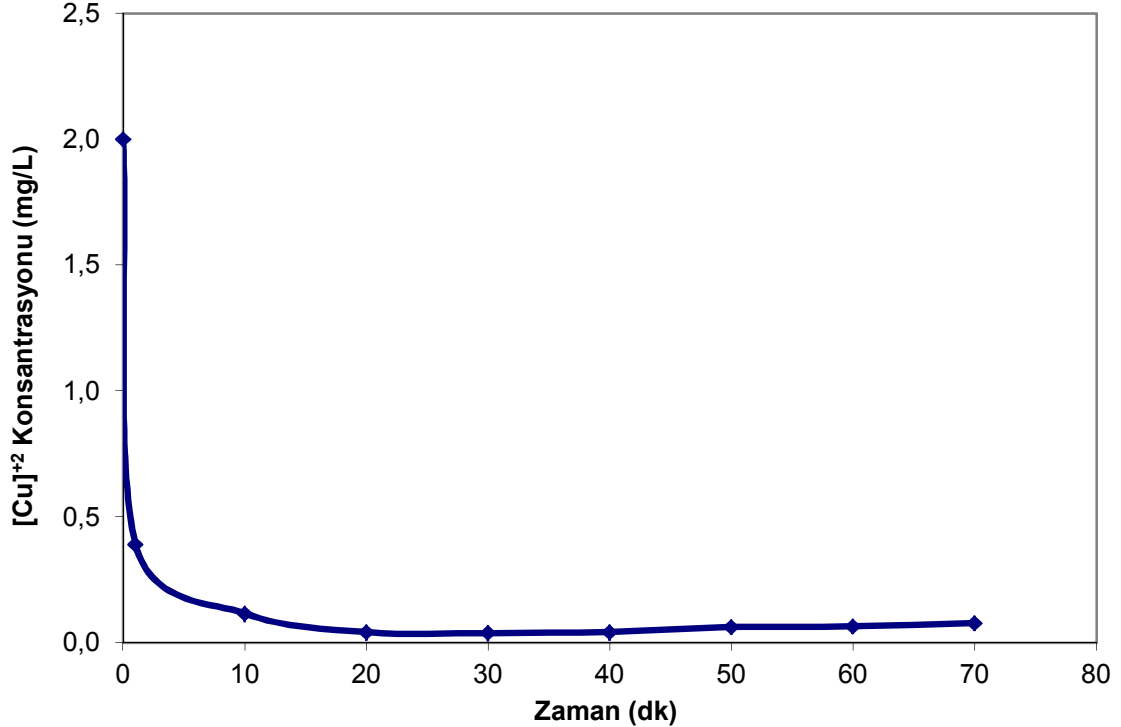
Denklik	Geliştirilmiş Freundlich	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece
m	0.1336	-	-
K (L/g.dk)	0.4601	-	-
q _e (mg/ g adsorban)	-	1.4739	1. 4739
k ₁ (dk ⁻¹)	-	1.0397	-
k ₂ (g/mg.dk)	-	-	1.1458
v ₀	-	-	2.4891
R ²	0.9981	0.9669	0.9742
s	0.0344	0.1410	0.1168

Adsorban olarak biyopolimer yokluğunda elde edilen sinterlenmiş CaCO₃ (Adsorban C-S) kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.38’de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.48’de, 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 4.49’da gösterilmiştir. q (mg/g) Eşitlik (3.1) ve ağır metal giderim yüzdesi Eşitlik (4.32) ile hesaplanmıştır.

Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'dan görüldüğü gibi adsorpsiyon yaklaşık 20. dakikadan sonra dengeye gelmiştir. Adsorban C-S kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine uygunluğu Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52'de gösterilmiştir.

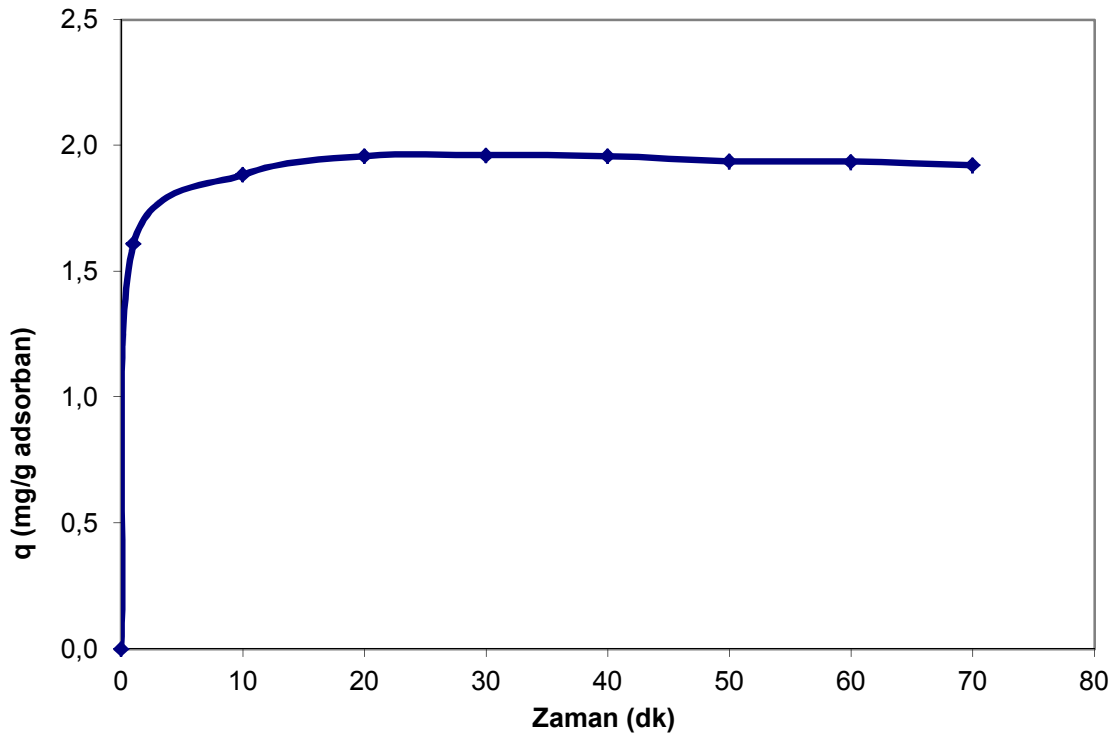
Çizelge 4.38 Cu^{+2} miktarının adsorban C-S varlığında zamanla değişimi

t (dk)	Cu^{+2} miktarı (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.000	0.000	0.000
1	0.390	1.610	80.500
10	0.116	1.884	94.200
20	0.042	1.958	97.900
30	0.038	1.962	98.100
40	0.042	1.958	97.900
50	0.062	1.938	96.900
60	0.064	1.936	96.800
70	0.077	1.923	96.150

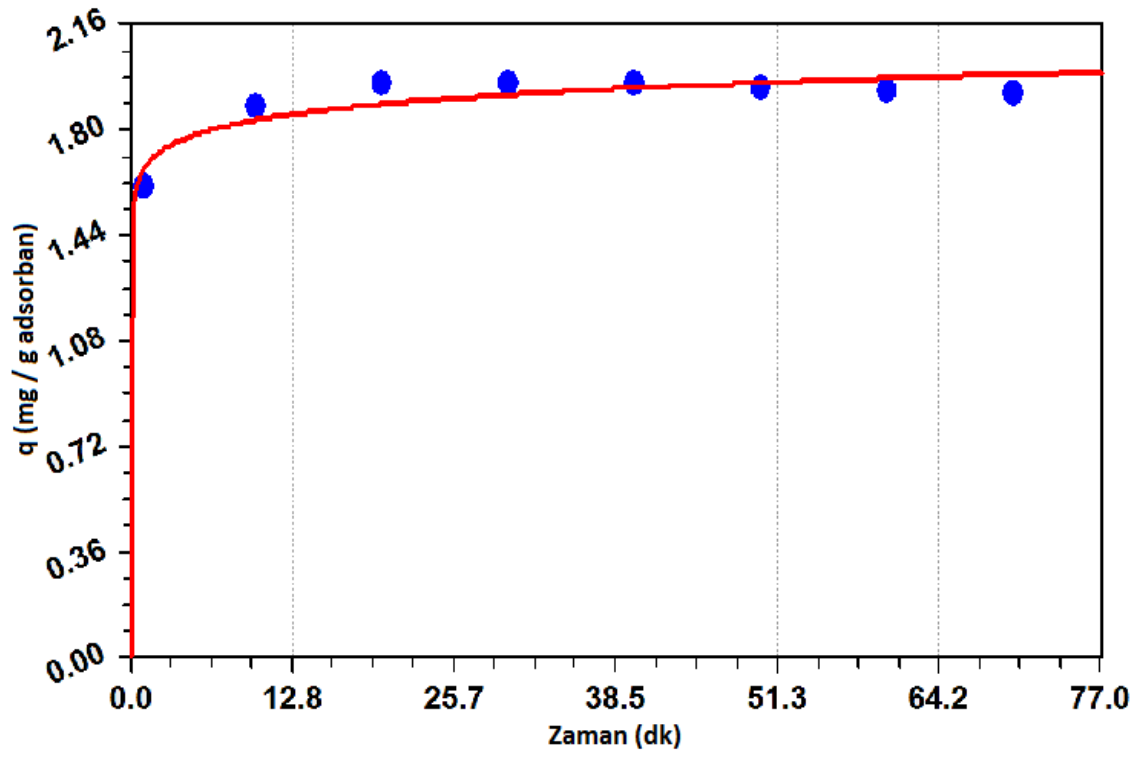


Şekil 4.48 Cu^{+2} konsantrasyonunun adsorban C-S varlığında zamanla değişimi

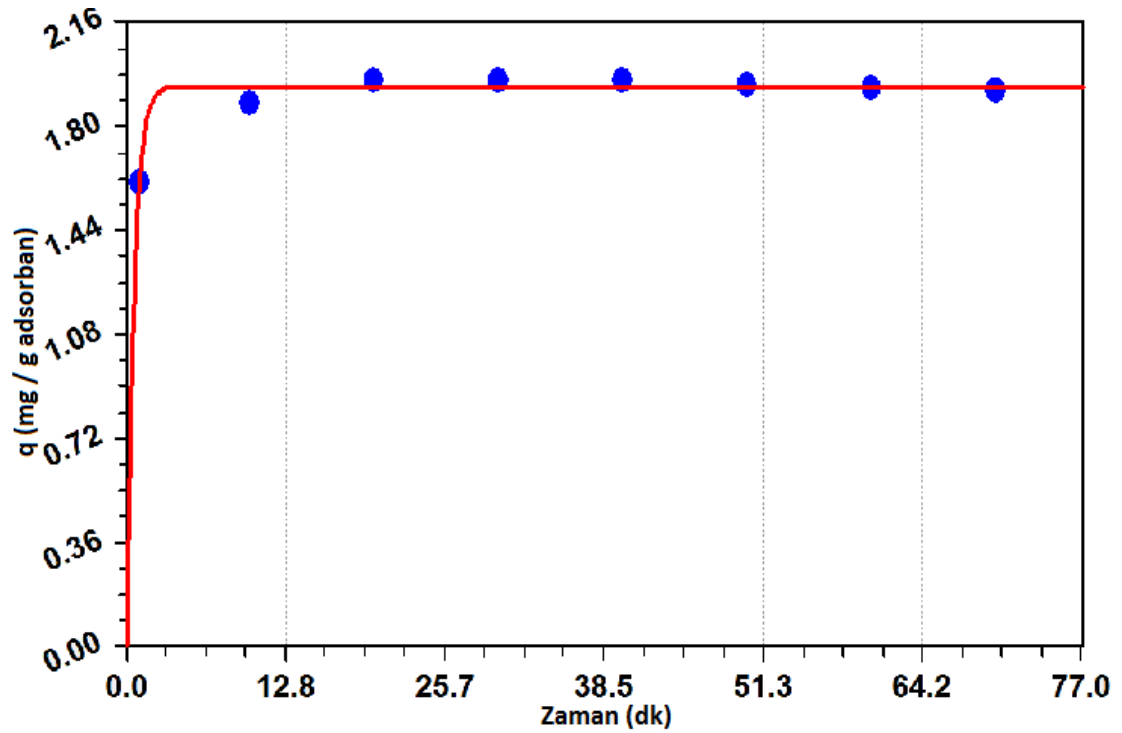
Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 4.39’da verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında en yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.9993$) yalancı birinci derece model denklikte elde edilmiştir.



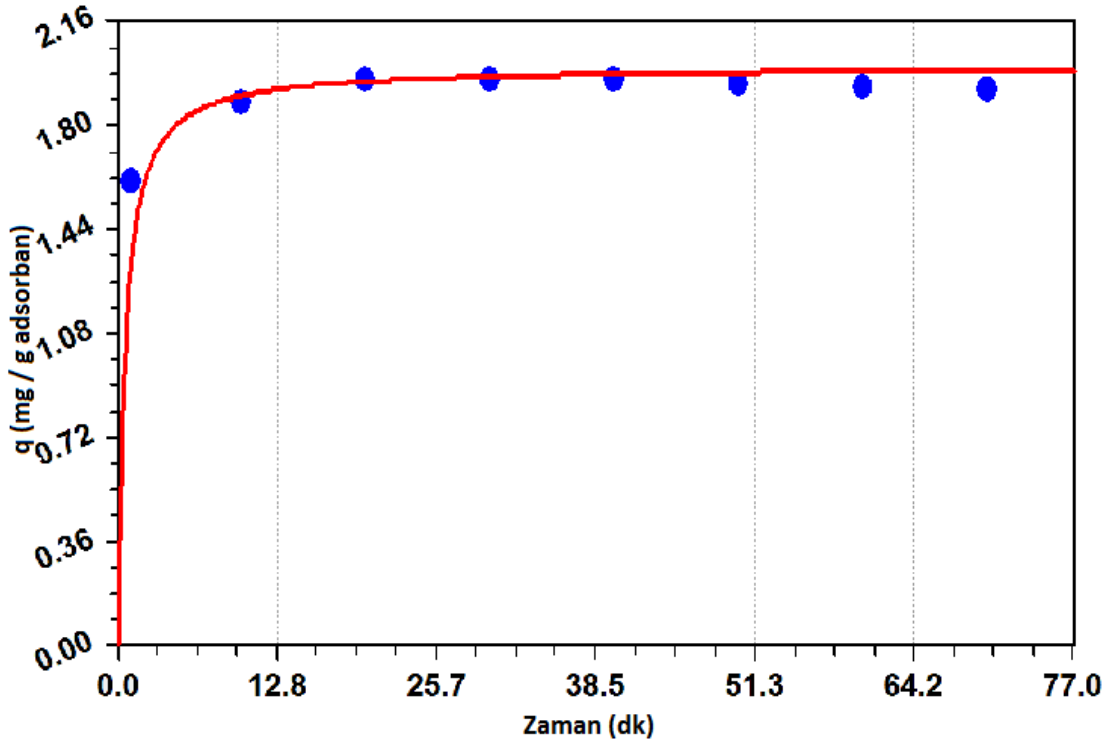
Şekil 4.49 Adsorban C-S varlığında adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.50 Cu^{+2} adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C-S)



Şekil 4.51 Cu^{+2} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C-S)



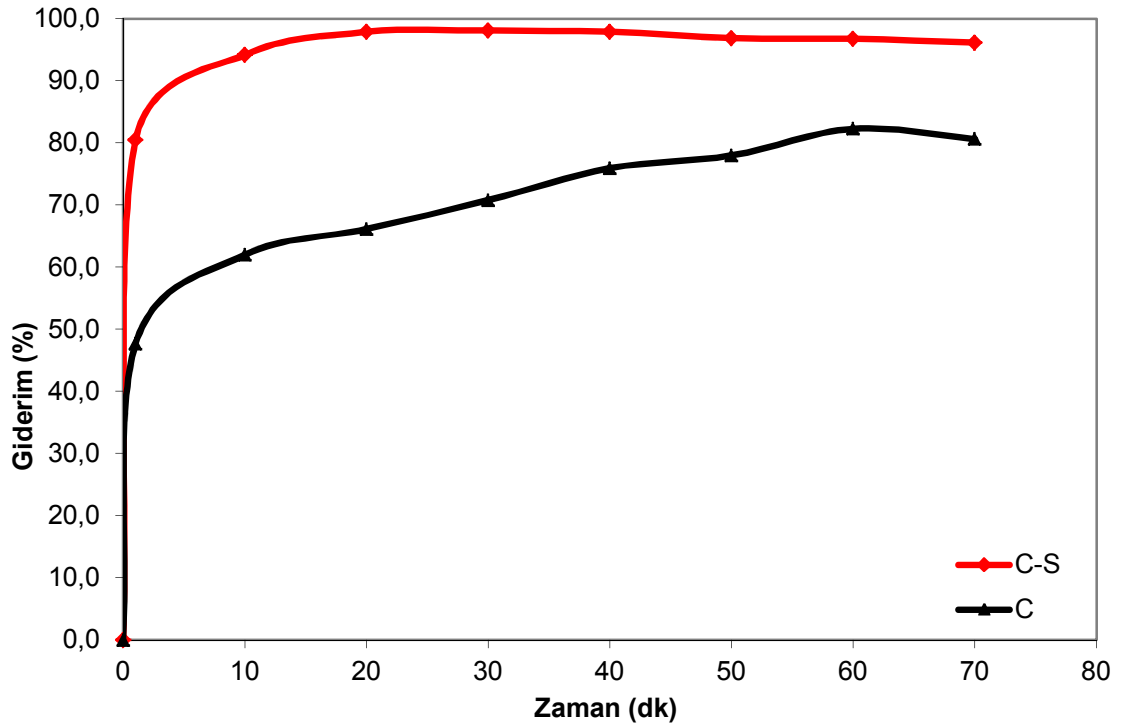
Şekil 4.52 Cu⁺² adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban C-S)

Çizelge 4.39 Cu⁺² adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban: C-S)

Denklik	Geliştirilmiş Freundlich	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece
m	0.0412	-	-
K (L/g.dk)	0.8339	-	-
q _e (mg/ g adsorban)	-	1.9370	1.9370
k ₁ (dk ⁻¹)	-	1.7789	-
k ₂ (g/mg.dk)	-	-	1.0335
v ₀	-	-	3.8777
R ²	0.9971	0.9993	0.9858
s	0.0522	0.0254	0.1079

Biyopolimer yokluğunda elde edilen sinterlenmiş CaCO₃ (C-S) ve sinterlenmemiş CaCO₃ (C) kristallerinin sulu çözeltilerden bakır(II) giderimi Şekil 4.53’de gösterilmiştir. Sinterleme işleminin çözeltilerden ağır metal giderimini arttırdığı görülmüştür. Sinterlenmiş CaCO₃ kristalleri ile gerçekleştirilen deneylerde Cu⁺² konsantrasyonu daha kısa sürede dengeye gelmiştir. Ayrıca sinterleme işlemi Cu⁺² giderimini ~%80’den

%96'ya çıkarmıştır. Sinterleme işlemi daha kısa sürede ve yüksek miktarda Cu^{+2} iyonunun çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlamıştır.



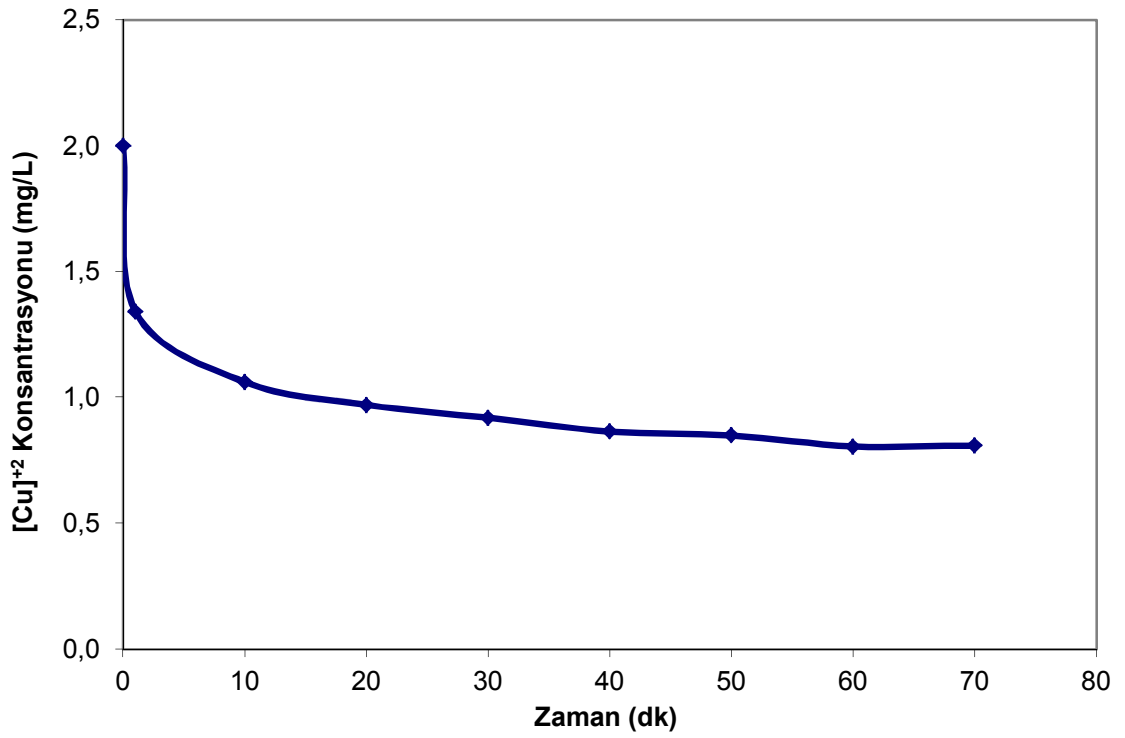
Şekil 4.53 Biyopolimer yokluğunda elde edilmiş farklı CaCO_3 adsorbanlarının sulu çözeltideki Cu^{+2} miktarına etkisi

4.4.1.2 Biyopolimer varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin kullanıldığı deneyler

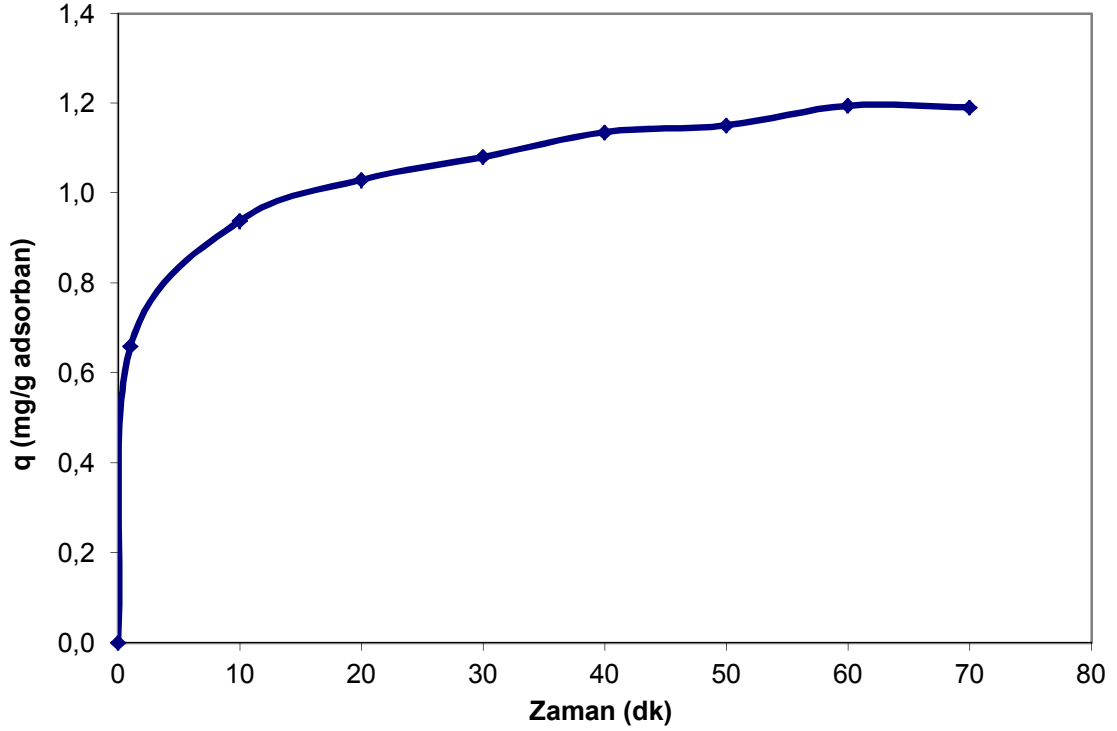
Adsorban olarak 0.5 g/L KMİ-20 biyopolimeri varlığında elde edilen sinterlenmemiş CaCO_3 (Adsorban CK-0.5) kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.40'da verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.54'te, 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 4.55'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.40 Cu^{+2} miktarının adsorban CK-0.5 varlığında zamanla değişimi

t (dk)	Cu^{+2} miktarı (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.000	0.000	0.000
1	1.340	0.660	33.000
10	1.061	0.939	46.950
20	0.970	1.030	51.500
30	0.919	1.081	54.050
40	0.864	1.136	56.800
50	0.849	1.151	57.550
60	0.805	1.195	59.750
70	0.809	1.191	59.550



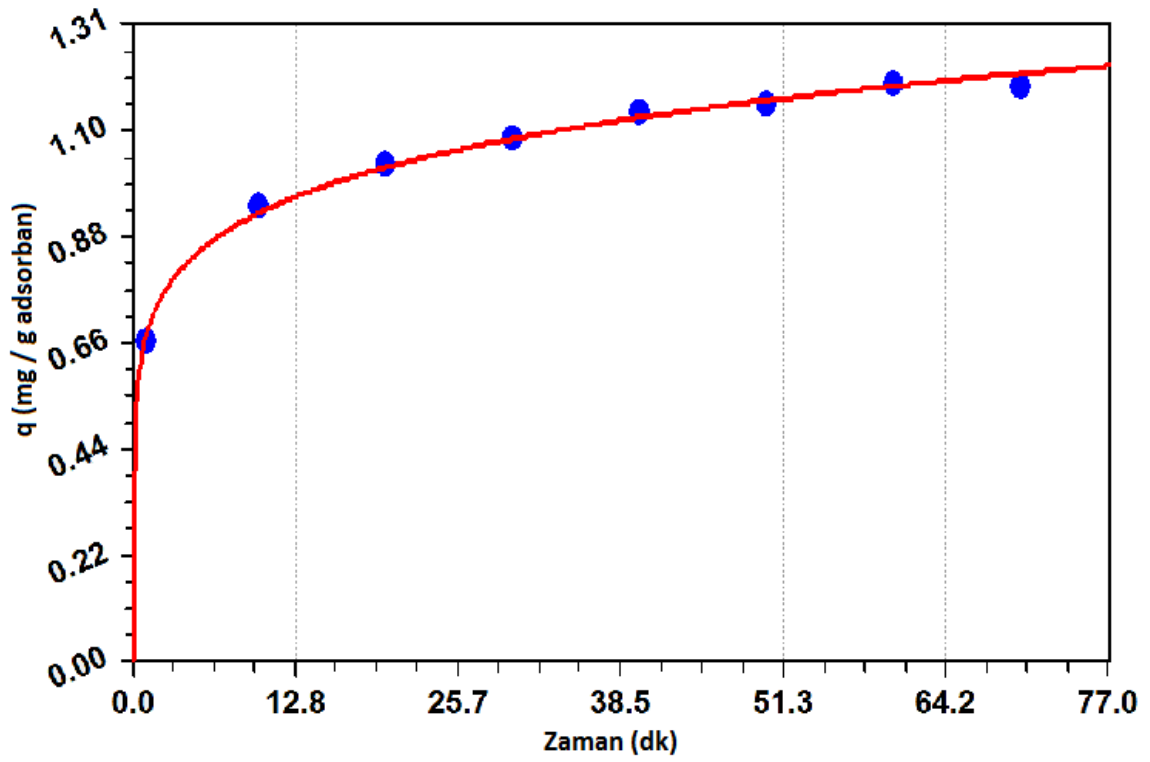
Şekil 4.54 Cu^{+2} konsantrasyonunun adsorban CK-0.5 varlığında zamanla değişimi



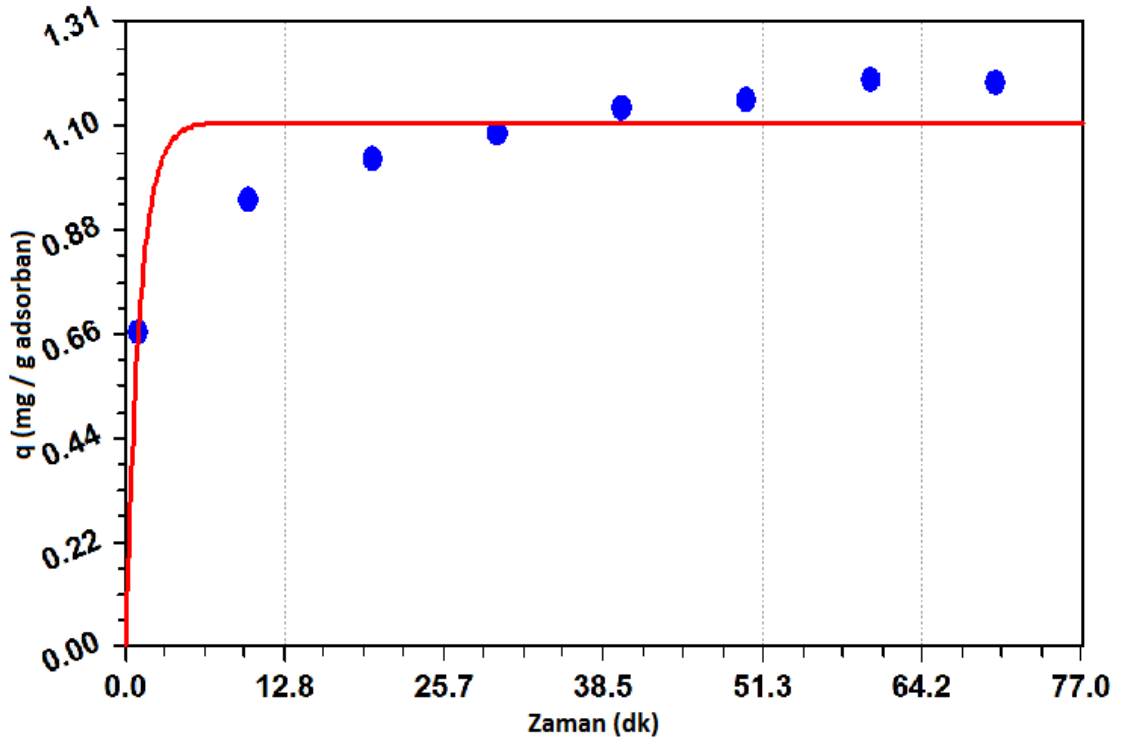
Şekil 4.55 Adsorban CK-0.5 varlığında adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi

Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'ten görüldüğü gibi adsorpsiyon yaklaşık 10. dakikadan sonra dengeye gelmiştir. Adsorban olarak CK-0.5 kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygunluğu Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de gösterilmiştir.

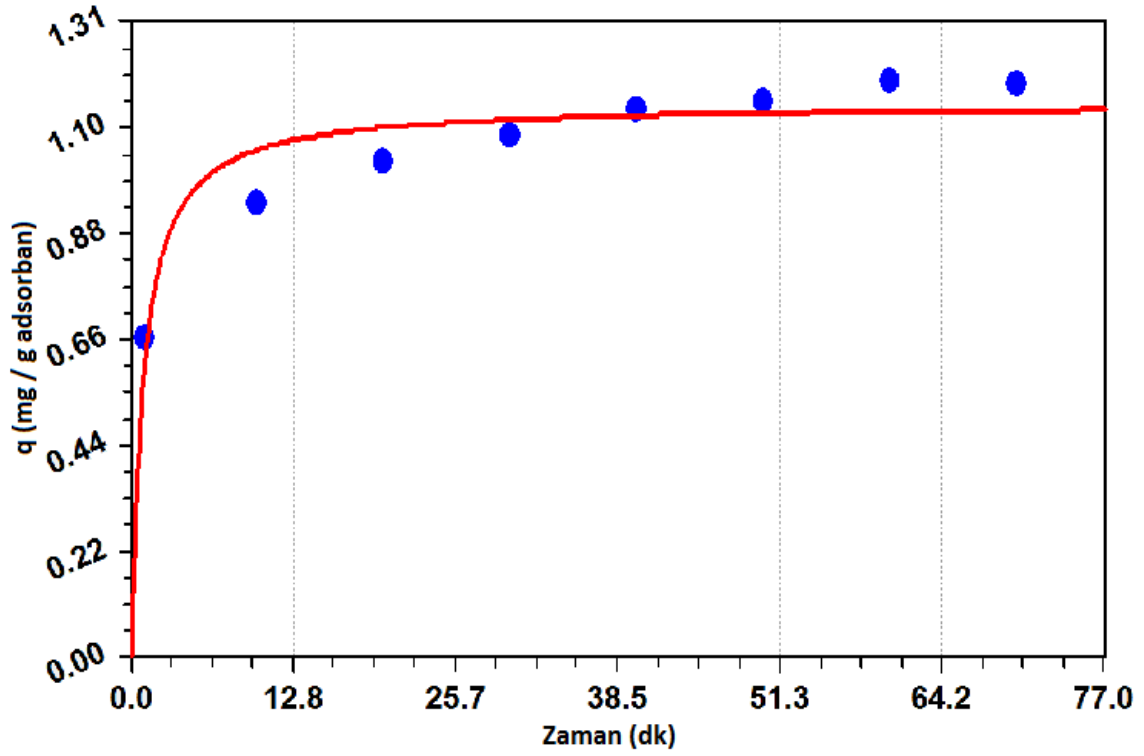
Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 4.41'de verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında korelasyon en yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.9995$) geliştirilmiş Freundlich model denklikte elde edilmiştir.



Şekil 4.56 Cu^{+2} adsorpsiyonun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5)



Şekil 4.57 Cu^{+2} adsorpsiyonun geliştirilmiş birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5)



Şekil 4.58 Cu^{+2} adsorpsiyonun geliştirilmiş ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5)

Çizelge 4.41 Cu^{+2} adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban: CK-0.5)

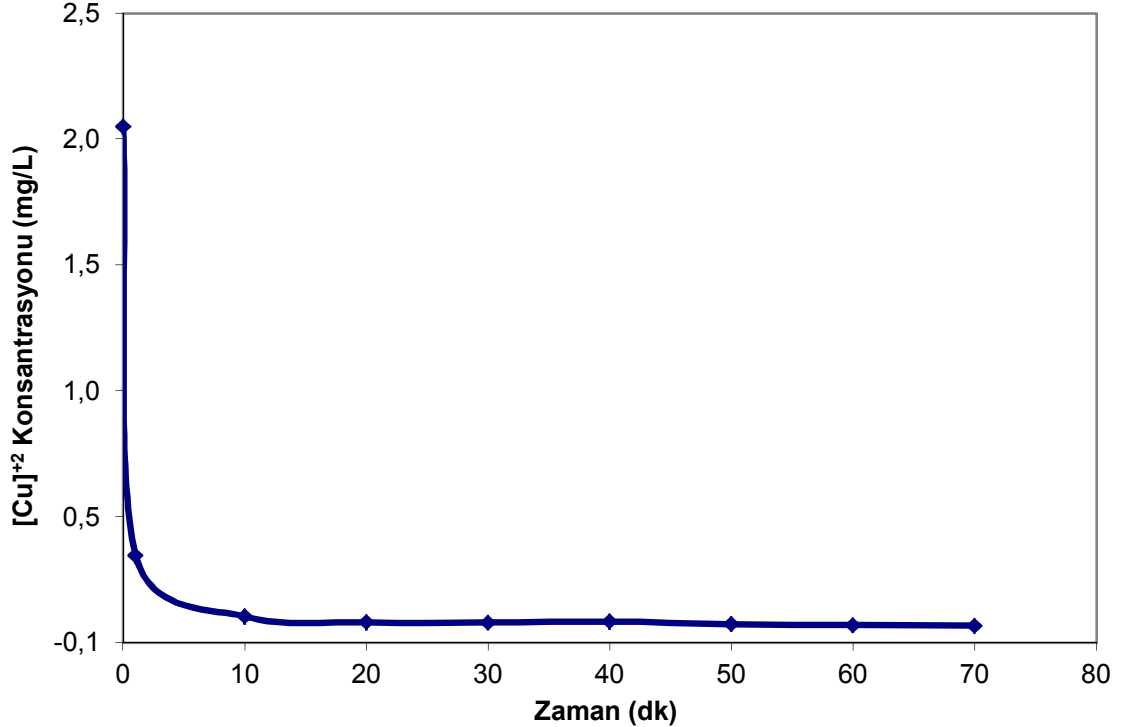
Denklik	Geliştirilmiş Freundlich	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece
m	0.1328	-	-
K (L/g.dk)	0.3372	-	-
q_e (mg/ g adsorban)	-	1.1033	1.1033
k_1 (dk ⁻¹)	-	0.9107	-
k_2 (g/mg.dk)	-	-	1.0385
v_0	-	-	1.2641
R^2	0.9995	0.9780	0.9874
s	0.0132	0.0864	0.0614

Adsorban olarak 0.5 g/L biyopolimer varlığında elde edilen sinterlenmiş CaCO_3 (Adsorban CK-0.5S) kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.42’de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.59’da, 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 4.60’da gösterilmiştir.

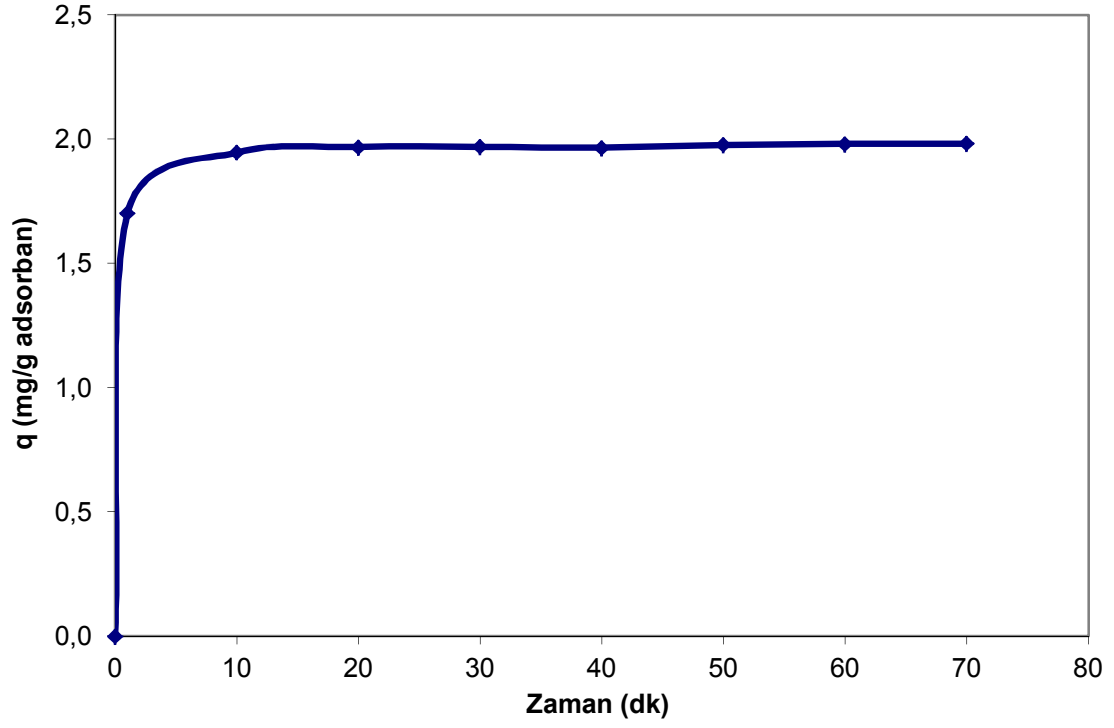
Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'dan görüldüğü gibi adsorpsiyon yaklaşık 10. dakikadan sonra dengeye gelmiştir. Adsorban olarak CK-0.5S kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygunluğu Şekil 4.61, Şekil 4.62 ve Şekil 4.63'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.42 Cu^{+2} miktarının adsorban CK-0.5S varlığında zamanla değişimi

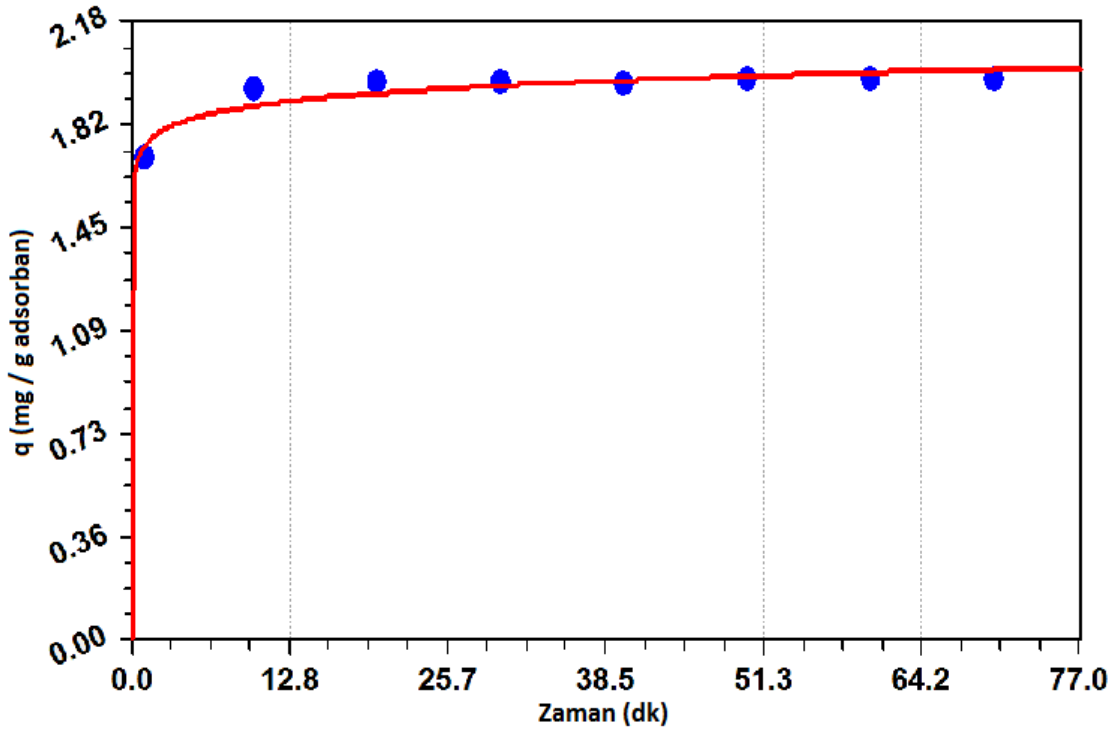
t (dk)	Cu^{+2} miktarı (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.000	0.000	0.000
1	0.297	1.703	85.150
10	0.054	1.946	97.300
20	0.031	1.969	98.450
30	0.030	1.970	98.500
40	0.034	1.966	98.300
50	0.023	1.977	98.850
60	0.019	1.981	99.050
70	0.017	1.983	99.150



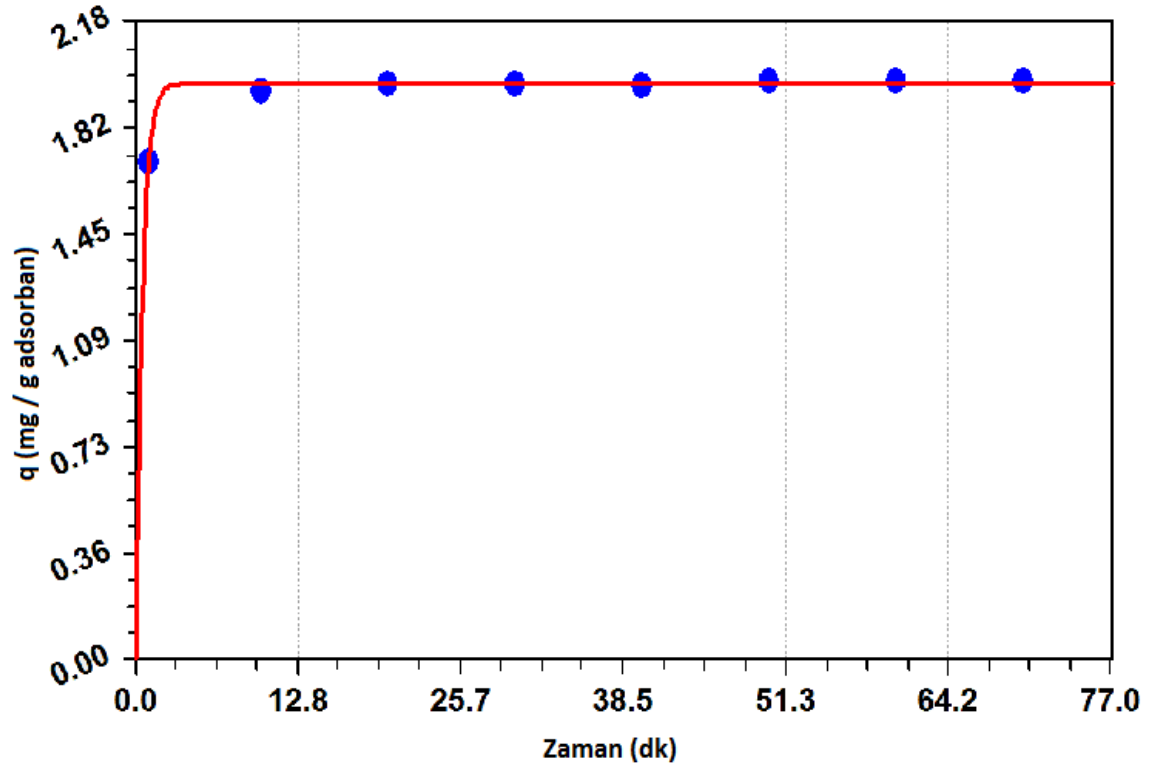
Şekil 4.59 Cu^{+2} konsantrasyonunun adsorban CK-0.5S varlığında zamanla değişimi



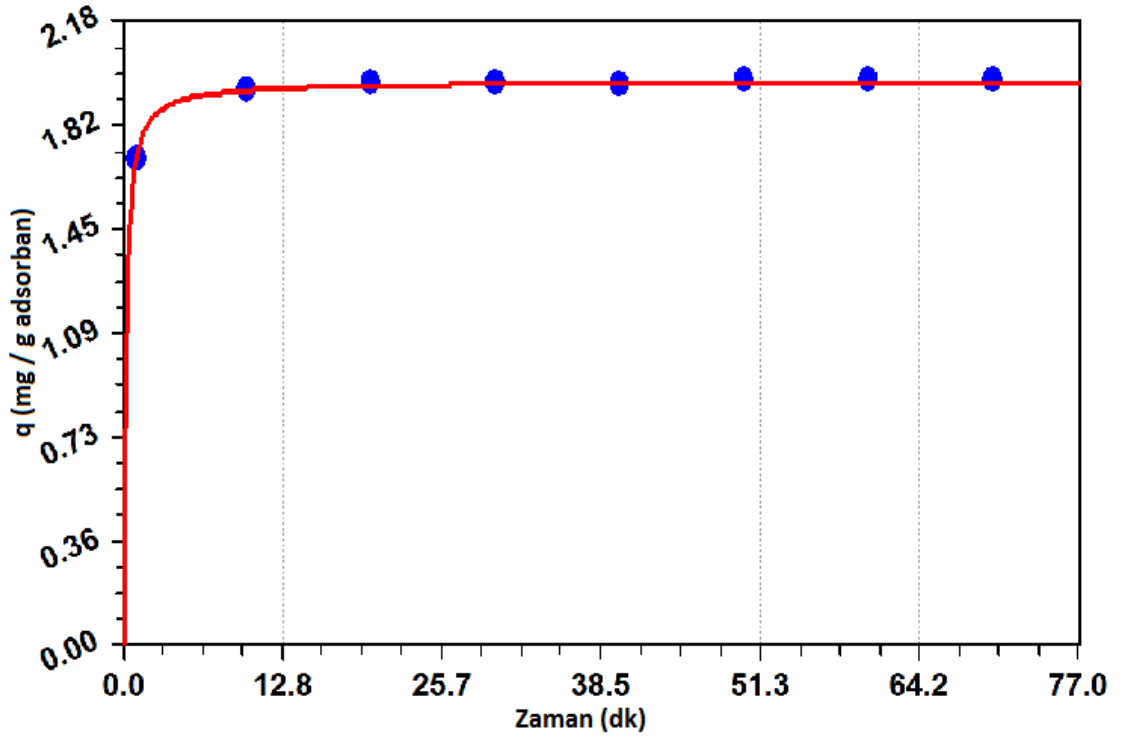
Şekil 4.60 Adsorban CK-0.5S varlığında adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.61 Cu^{+2} adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5S)



Şekil 4.62 Cu^{+2} adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5S)



Şekil 4.63 Cu^{+2} adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (Adsorban CK-0.5S)

Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 4.43'te verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında en yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.9999$) yalancı birinci model denkleminde elde edilmiştir.

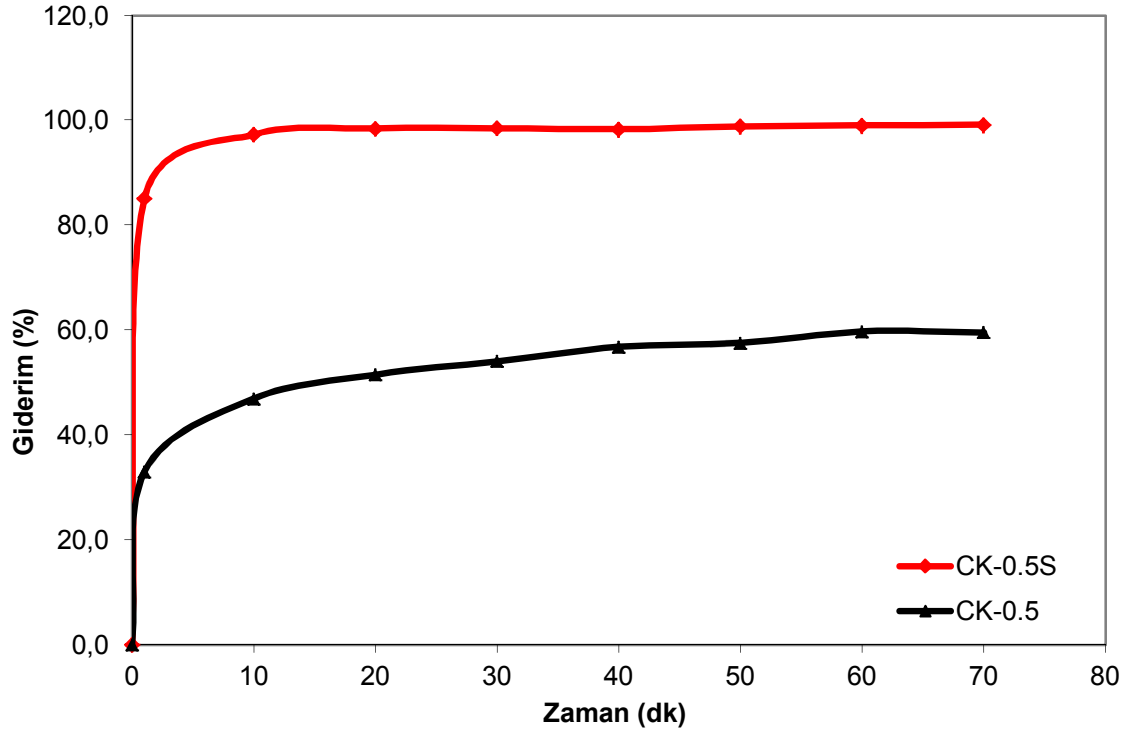
Çizelge 4.43 Cu⁺² adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban: CK-0.5S)

Denklik	Geliştirilmiş Freundlich	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece
m	0.0334	-	-
K (L/g.dk)	0.8578	-	-
q_e (mg/ g adsorban)	-	1.9703	1.9703
k₁ (dk⁻¹)	-	1.9976	-
k₂ (g/mg.dk)	-	-	3.2789
v₀	-	-	12.7290
R²	0.9987	0.9999	0.9998
s	0.0354	0.0115	0.0114

KMİ-20 biyopolimeri varlığında elde edilen sinterlenmiş CaCO₃ (CK-0.5S) ve sinterlenmemiş CaCO₃ (CK-0.5) kristallerinin sulu çözeltilerden bakır(II) giderimi Şekil 4.64'de gösterilmiştir. Sinterleme işleminin kristallerin sulu çözeltiden ağır metal giderimini arttırdığı görülmüştür. Sinterlenmiş CaCO₃ kristalleri ile gerçekleştirilen deneylerde Cu⁺² konsantrasyonunun dengeye gelme süresi aynı kalmıştır. Ayrıca sinterleme işlemi Cu⁺² giderimini ~%60'tan %98'e çıkarmıştır. Sinterleme işlemi yüksek miktarda Cu⁺² iyonunun çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlamıştır.

Farklı adsorbanların sulu çözeltilerden bakır(II) giderimi Şekil 4.65'te gösterilmiştir. Doğal adsorban olan karbonat mineralleri toprakta saf olarak değil genellikle karışım halinde bulunurlar. Bu nedenle kompleks adsorban gibi davranan doğal adsorbanların metal adsorplama mekanizmasının tam olarak belirlenmesi karışık bir prosedürdür [122].

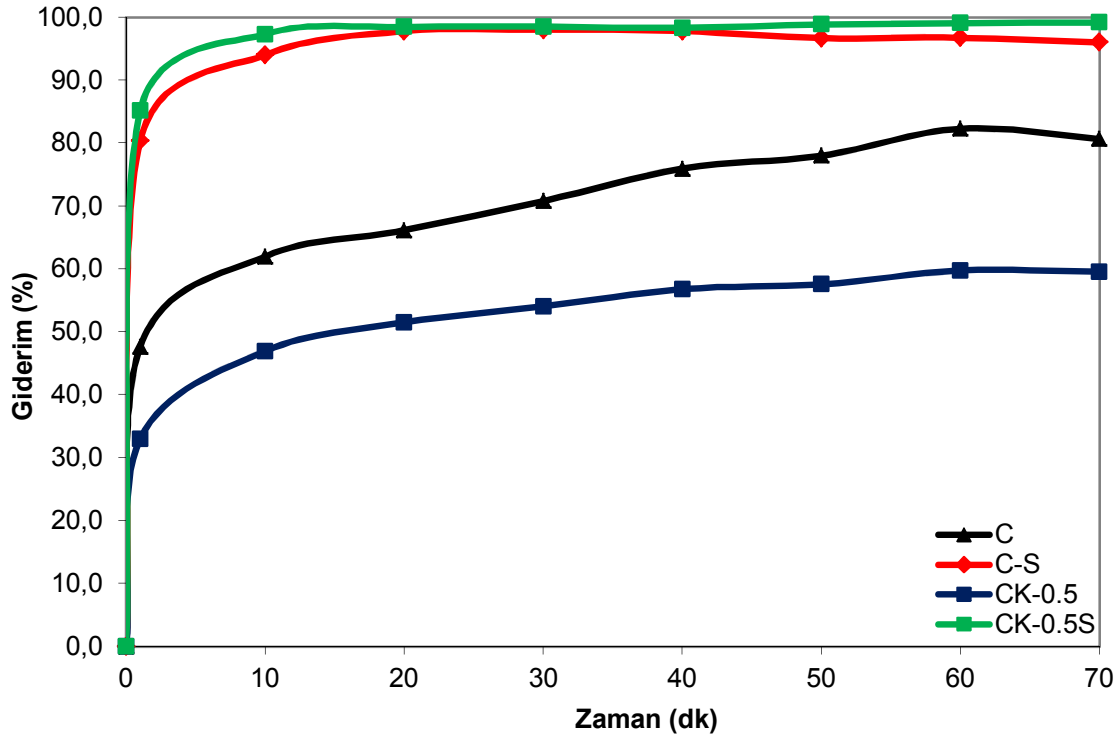
Şekil 4.65'te görüldüğü üzere sinterleme işlemi katkı maddesi varlığında ve yokluğunda adsorpsiyon prosesini olumlu etkilemiştir. Adsorplanan bakır(II) miktarı sinterleme işlemi ile artarken, dengeye gelme süresi azalmıştır.



Şekil 4.64 KMİ-20 varlığında elde edilmiş farklı CaCO_3 adsorbanların sulu çözeltideki Cu^{+2} miktarına etkisi

KMİ-20 biyopolimerinin varlığı adsorpsiyonu ters yönde etkilemiştir. KMİ-20 varlığında elde edilen sinterlenmemiş kalsiyum karbonat kristalleri ile gerçekleştirilen deneylerde adsorplanan bakır(II) miktarı azalmıştır. Biyopolimerin etkisinin incelendiği deneylerde sinterleme yapılmadan kullanılan adsorban ile (CK-0.5) çözeltiden uzaklaşan bakır(II) miktarındaki değişiklik çok belirgin bir şekilde gözükmemektedir (Şekil 4.65). Biyopolimer varlığında elde edilen sinterlenmemiş kristallerin adsorban olarak kullanıldığı deneylerde bakır(II) giderimi KMİ-20 varlığında ~%80'den %60'a düşmüştür. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen sinterlenmiş CaCO_3 kristallerinde ise tam tersi bir durum elde edilmiştir. Biyopolimer varlığında elde edilen sinterlenmiş CaCO_3 (adsorban CK-0.5S) kullanıldığında Cu^{+2} konsantrasyonu 10 dakikada dengeye gelirken, biyopolimer yokluğunda elde edilen sinterlenmiş CaCO_3 (adsorban C-S) kullanıldığında Cu^{+2} konsantrasyonu 20 dakikada dengeye gelmiştir. Biyopolimer varlığında elde edilen sinterlenmiş kristaller çözeltideki Cu^{+2} konsantrasyonunun dengeye gelme süresini azaltmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sonunda Cu^{+2} giderim yüzdesi adsorban CK-0.5S kullanıldığında %99.150 iken adsorban C-S kullanıldığında %96.150

olarak elde edilmiştir. Bu durumda biyopolimer varlığında elde edilen sinterlenmiş CaCO_3 'ın (adsorban CK-0.5S) daha iyi bir adsorban olduğu görülmektedir.



Şekil 4.65 Farklı adsorbanların adsorpladığı Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi

4.4.1.3 Adsorban miktarının Cu^{+2} giderimindeki etkisi

Adsorban miktarının karşılaştırıldığı deneylerde biyopolimer yokluğunda elde edilmiş sinterlenmemiş kalsiyum karbonat kristalleri (Adsorban C) kullanılmıştır. Sulu çözeltilerden Cu^{+2} giderimi deneylerinde bakır(II) iyonunun başlangıç konsantrasyonu 2 mg/L, başlangıç çözelti pH'ı 5.5, adsorban miktarı 1 g/L ve 2 g/L, temas süresi 70 dakika, karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 25 ± 0.2 °C olarak alınmıştır.

1 g/L ve 2 g/L C adsorbanı kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.44'de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.66'da, 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 4.67'de gösterilmiştir.

Şekil 4.66 ve 4.67'de görüldüğü üzere adsorban miktarı ile adsorpsiyon doğru orantılıdır. Adsorban miktarı arttıkça sulu çözeltideki bakır(II) konsantrasyonu

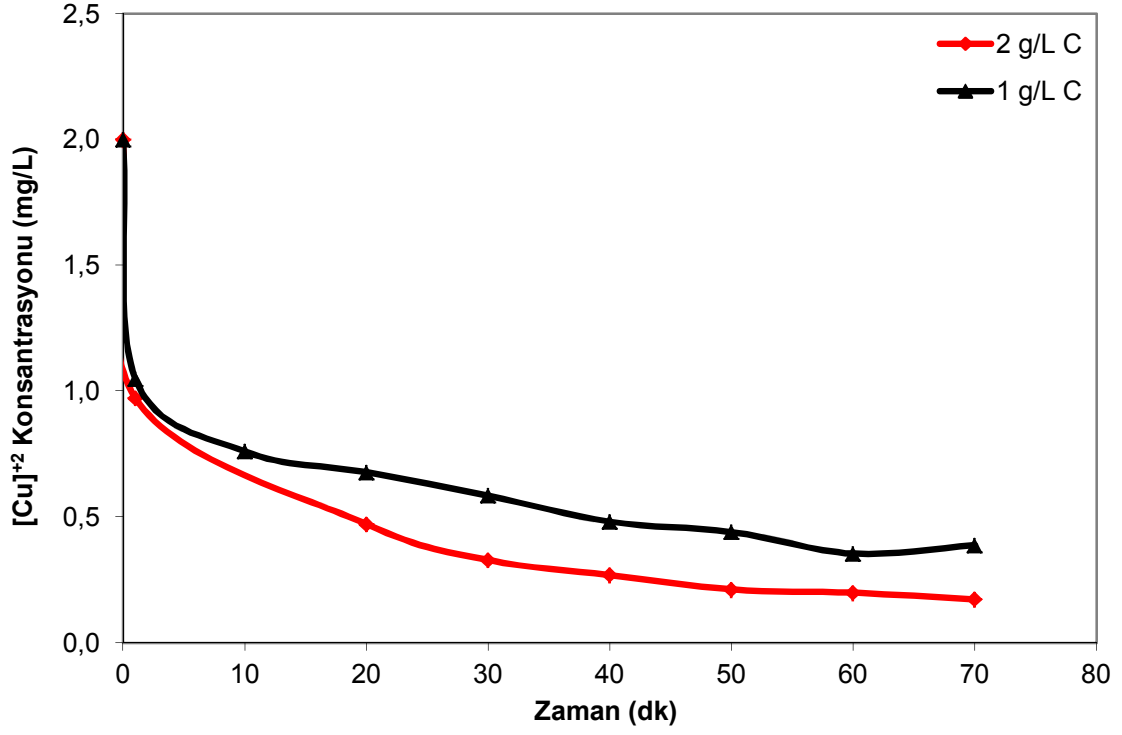
azalmıştır. Adsorban miktarı ile Cu^{+2} konsantrasyonun dengeye gelme süresi ile ters orantılı olduğu görülmüştür. 2 g/L adsorban kullanıldığında sistemin dengeye gelme süresi kısalmıştır.

Çizelge 4.44 Cu^{+2} miktarının 1 g/L ve 2 g/L adsorban C varlığında zamanla değişimi

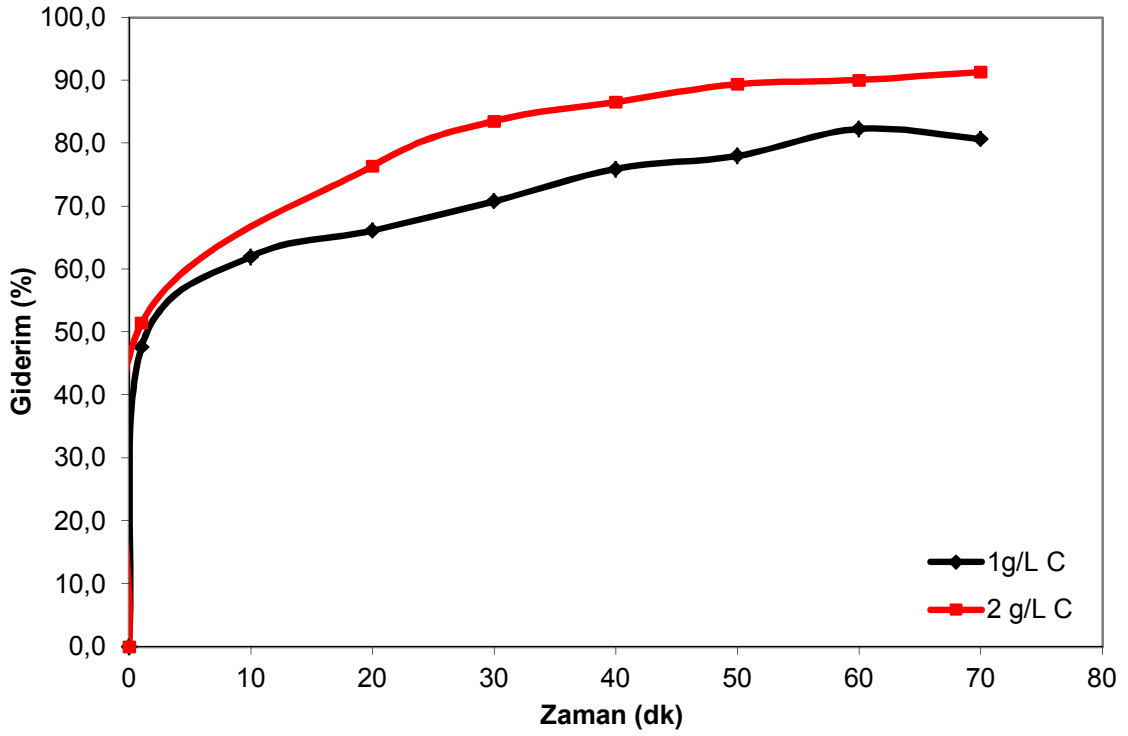
1 g/L Adsorban C				2 g/L Adsorban C			
t (dk)	$[\text{Cu}^{+2}]$ (mg/L)	q (mg/g)	Giderim (%)	t (dk)	$[\text{Cu}^{+2}]$ (mg/L)	q (mg/g)	Giderim (%)
0	2.000	0.000	0.000	0	2.000	0.000	0.000
1	1.047	0.953	47.650	1	0.971	0.515	51.450
10	0.760	1.240	62.000	20	0.471	0.765	76.450
20	0.677	1.323	66.150	30	0.329	0.836	83.550
30	0.584	1.416	70.800	40	0.269	0.866	86.550
40	0.481	1.519	75.950	50	0.212	0.894	89.400
50	0.440	1.560	78.000	60	0.199	0.901	90.050
60	0.354	1.646	82.300	70	0.173	0.914	91.350
70	0.387	1.613	80.650				

2 g/L adsorban C kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygunluğu Şekil 4.68, Şekil 4.69 ve Şekil 4.70’de gösterilmiştir.

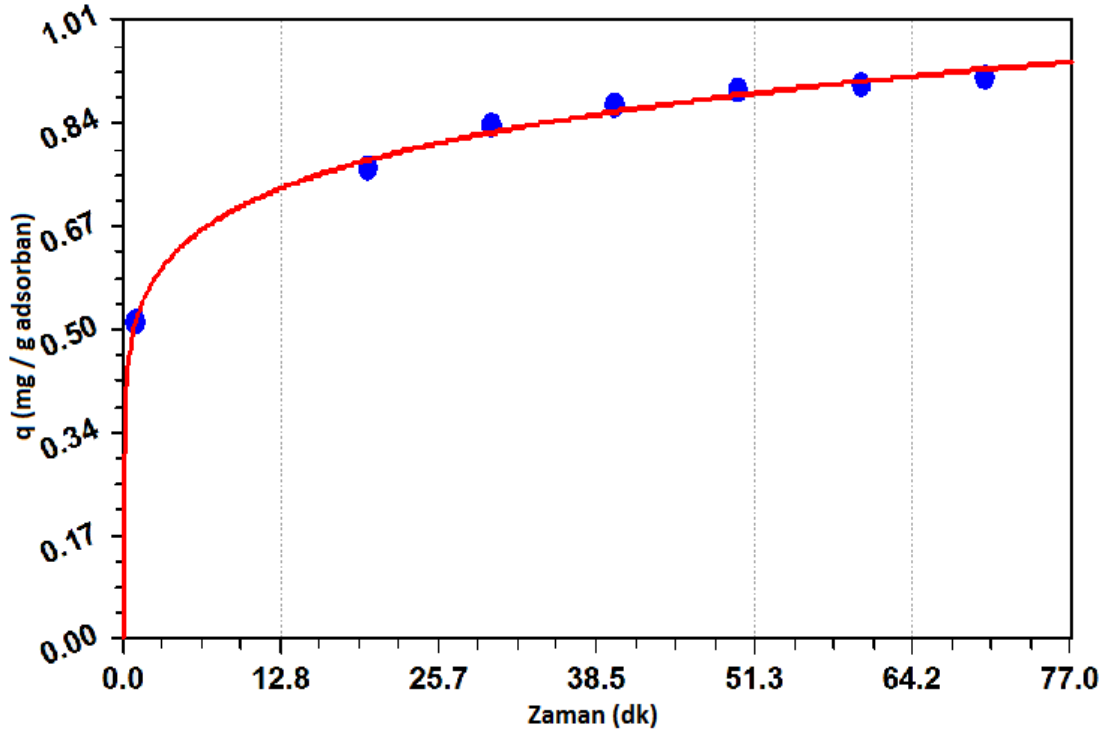
Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk^{-1}), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 4.45’te verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında korelasyon katsayısı 0.9995 olan geliştirilmiş Freundlich model denkleminin çok uygun olduğu görülmüştür.



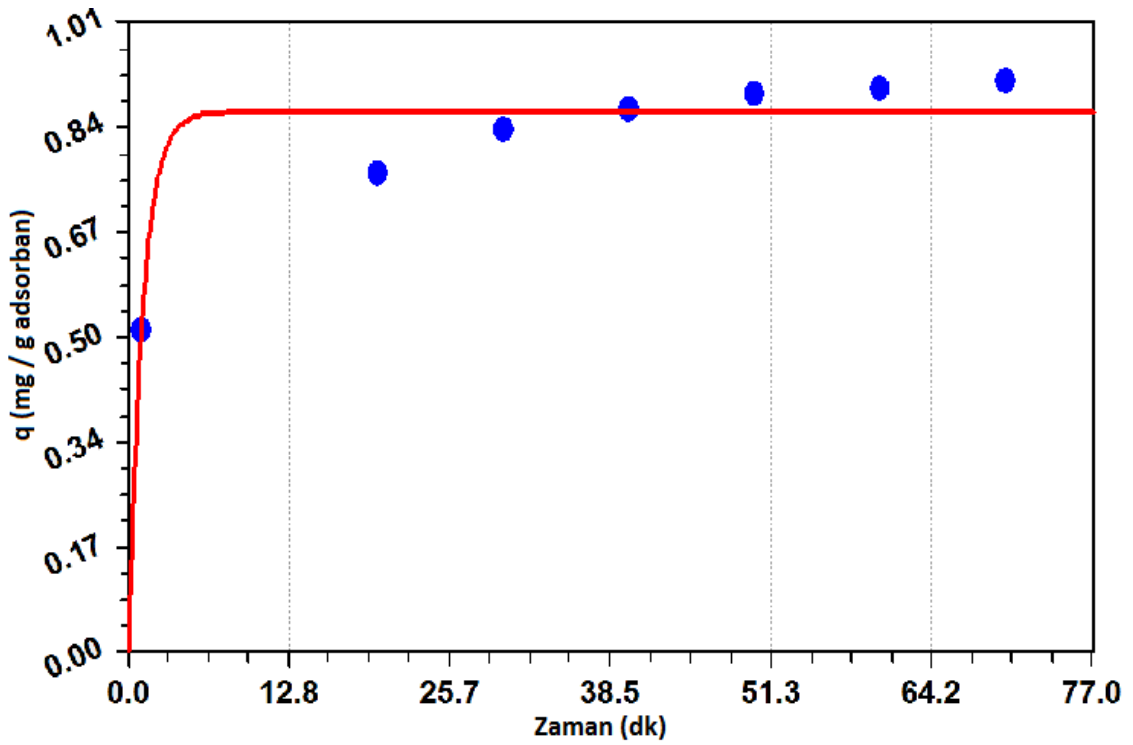
Şekil 4.66 Adsorban miktarının Cu^{+2} gideriminde etkisi



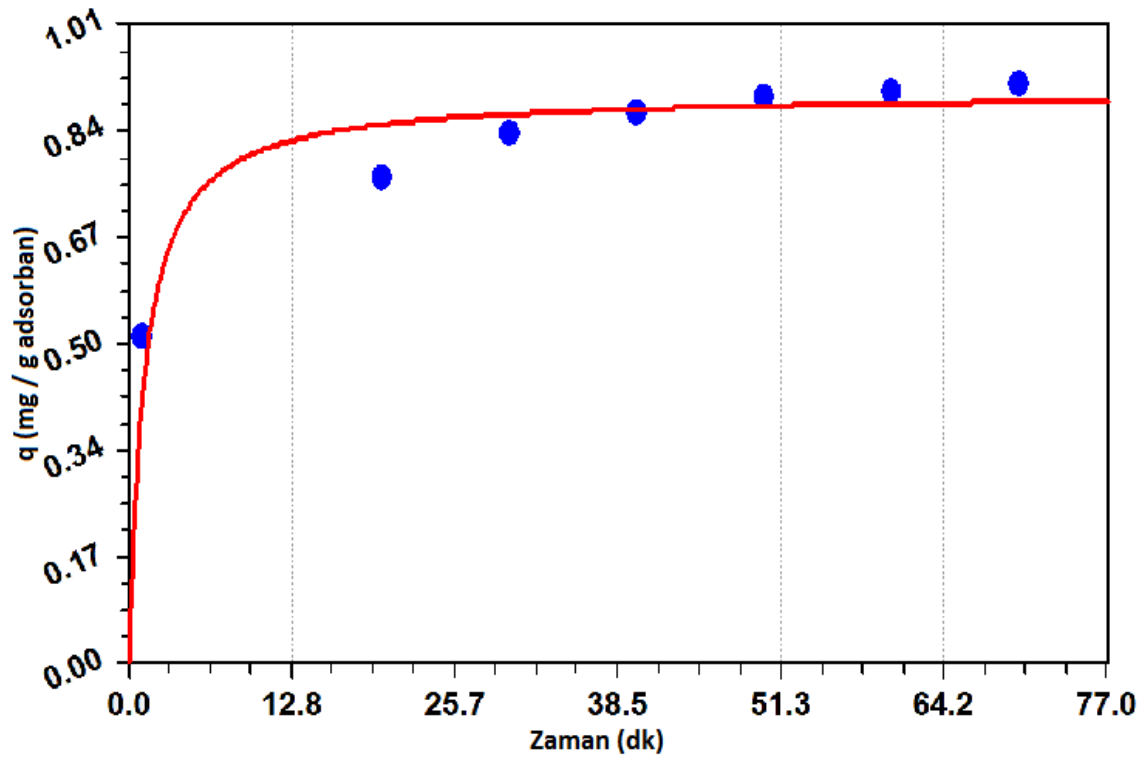
Şekil 4.67 Adsorban C'nin farklı miktarlarında adsorplanan Cu^{+2} miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.68 Cu^{+2} adsorpsiyonun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (2g/L Adsorban C)



Şekil 4.69 Cu^{+2} adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (2g/L Adsorban C)



Şekil 4.70 Cu^{+2} adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (2g/L Adsorban C)

Çizelge 4.45 Cu^{+2} adsorpsiyonun kinetik parametreleri (Adsorban C)

Adsorban miktarı	Denklik	Geliştirilmiş Freundlich	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece
2 g/L	m	0.1377	-	-
	K (L/g.dk)	0.2578	-	-
	q_e (mg/ g ads.)	-	0.8627	0.8627
	k_1 (dk ⁻¹)	-	0.9088	-
	k_2 (g/mg.dk)	-	-	1.0411
	v_0	-	-	0.7741
	R^2	0.9995	0.9889	0.9860
	s	0.0108	0.0506	0.0525
1 g/L	m	0.1336	-	-
	K (L/g.dk)	0.4601	-	-
	q_e (mg/ g ads.)	-	1.4739	1.4739
	k_1 (dk ⁻¹)	-	1.0397	-
	k_2 (g/mg.dk)	-	-	1.1458
	v_0	-	-	2.4891
	R^2	0.9981	0.9669	0.9742
	s	0.0344	0.1410	0.1168

Kinetik adsorpsiyon verileri geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerle incelenmiştir. Çizelge 4.45'te görüldüğü gibi, her model denklik için en küçük standart sapma değerleri 2 g/L adsorban C kullanıldığında elde edilmiştir. Benzer şekilde korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında aynı model denkliklerinde 2 g/L adsorban C kullanıldığında en yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu verilere göre adsorban miktarının artması adsorpsiyonu olumlu yönde geliştirmiştir. 2 g/L adsorban C miktarı için en uygun kinetik model denkliği en küçük standart sapma (0.0108) ve en büyük korelasyon katsayısı (0.9995) ile geliştirilmiş Freundlich model denkliğidir.

4.4.1.4 Kinetik model denkliklerinin karşılaştırılması

Sulu çözeltiden Cu^{+2} gideriminde kalsiyum karbonat kristallerinin kullanıldığı adsorpsiyon kinetik verileri geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerle incelenmiştir. Kinetik model denkliklerinden elde edilen veriler Çizelge 4.46'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.46 Kullanılan adsorbanların Cu^{+2} adsorpsiyonu kinetik parametreleri

Denklik	Parametreler	C	C-S	CK-0.5	CK-0.5S
Geliştirilmiş Freundlich	m	0.1336	0.0412	0.1328	0.0334
	K (L/g.dk)	0.4601	0.8339	0.3372	0.8578
	R²	0.9981	0.9971	0.9995	0.9987
	s	0.0344	0.0522	0.0132	0.0354
Yalancı Birinci Derece	q_e (mg/g ads.)	1.4739	1.9370	1.1033	1.9703
	k₁ (dk⁻¹)	1.0397	1.7789	0.9107	1.9976
	R²	0.9669	0.9993	0.9780	0.9999
	s	0.1410	0.0235	0.0864	0.0115
Yalancı İkinci Derece	q_e (mg/ g ads.)	1. 4739	1. 9370	1.1033	1. 9703
	k₂ (g/mgdk)	1.1458	1.0335	1.0385	3.2789
	v₀	2.4891	3.8777	1.2641	12.7290
	R²	0.9742	0.9858	0.9874	0.9998
	s	0.1168	0.1079	0.0614	0.0114

Farklı adsorbanların bakır(II) gideriminde elde edilen adsorpsiyon verileri yardımıyla kinetik model denklikleri incelenmiştir. Çizelge 4.46'ya göre en düşük standart sapma değerleri karşılaştırıldığında sinterlenmemiş kalsiyum karbonat kristalleri (Adsorban C

ve Adsorban CK-0.5) için geliştirilmiş Freundlich model denkliğinde elde edilirken, sinterlenmiş kristaller (Adsorban C-S ve Adsorban CK-0.5S) için yalancı birinci derece model denkliğinde elde edilmiştir. Benzer şekilde en büyük korelasyon katsayıları da sinterlenmemiş kalsiyum karbonat kristalleri (Adsorban C ve Adsorban CK-0.5) için geliştirilmiş Freundlich model denkliğinde, sinterlenmiş kristaller (Adsorban C-S ve Adsorban CK-0.5S) için ise yalancı birinci derece model denkliğinde elde edilmiştir. Bu durumda tüm adsorbanlar için genel bir denklik önermek uygun olmayacaktır.

Adsorbanların adsorpsiyon özelliğini karşılaştırmak için hız sabitlerini karşılaştırmak gerekmektedir. Önerilen model denkliğinde en yüksek hız sabitine sahip olan adsorbanın adsorplama kapasitesi daha yüksektir. Hız sabitlerinin yanı sıra dengedeki ağır metal konsantrasyonu da karşılaştırılarak desteklenmelidir [113].

Sinterlenmiş kristallerin (Adsorban C-S ve Adsorban CK-0.5S) kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde önerilen yalancı birinci derece model denkliği için hız sabitleri (k_1 değeri) karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Buna göre hız sabitleri ele alınarak adsorpsiyon hızı CK-0.5S ($k_1=1.9976$) > C-S ($k_1=1.7789$) şeklinde olduğu bulunmuştur. Adsorplanan dengedeki bakır(II) miktarı ise CK-0.5S ($q_e=1.9703$) > C-S ($q_e=1.9370$) şeklinde elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonunda sulu çözeltide kalan bakır(II) miktarının az olması adsorban tarafından çok adsorplandığını göstermektedir. Bu durumda CK-0.5S kristalleri bakır(II)'ı daha fazla adsorplamaktadır. Ayrıca Şekil 4.65'de görüldüğü üzere CK-0.5S kristalleri kullanıldığı zaman dengeye gelme süresi azalmıştır. Sinterlenmiş adsorbanlar için başlangıç adsorpsiyon hızları (v_0) karşılaştırıldığında CK-0.5S ($v_0=12.7290$) > C-S ($v_0=3.8777$) şeklinde olduğu bulunmuştur. Buna göre CK-0.5S adsorbanı bakır(II)'ı daha hızlı şekilde adsorplamıştır ve dengeye gelme süresi azalmıştır. Tüm bu kinetik model denklikleri göz önüne alındığında adsorban CK-0.5S, adsorban C-S'e göre daha iyi bir adsorban olduğu görülmektedir.

Sinterlenmemiş kristallerde (Adsorban C ve Adsorban CK-0.5) ise Freundlich hız sabitleri ele alınarak adsorpsiyon hızı C ($m=0.1336$) > CK-0.5 ($m=0.1328$) şeklinde olduğu bulunmuştur. Başlangıç bakır (II) konsantrasyonu karşılaştırıldığında C (1.047) < CK-0.5 (1.340) şeklinde elde edilmiştir. Bu durumda biyopolimer yokluğunda elde edilen kalsiyum karboant kristalleri bakır(II)'ı daha fazla adsorplamaktadır.

Sinterlenmemiş adsorbanlar için başlangıç adsorpsiyon hızları (v_0) karşılaştırıldığında C ($v_0=0.0551$) < CK-0.5 ($v_0=0.0795$) şeklinde olduğu bulunmuştur. Adsorban C kullanıldığında çözeltiden uzaklaştırılan bakır(II) miktarı ~%80 iken adsorban CK-0.5 kullanıldığında bakır(II)'nin ~%60 çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Tüm bu kinetik model denklikleri göz önüne alındığında adsorban C, adsorban CK-0.5'e göre daha iyi bir adsorban olduğu görülmektedir.

Kinetik model denklıklarına göre biyopolimer varlığında elde edilen sinterlenmiş kalsiyum karbonat kristalleri biyopolimer yokluğunda elde edilen sinterlenmiş kristallerden daha iyi adsorbandır. Sinterleme işlemi daha kısa sürede ve yüksek miktarda Cu^{+2} iyonunun çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Sinterleme işlemi adsorpsiyon prosesini olumlu etkilemiştir. Sinterlenmemiş kristallerde ise durumun tam tersi olduğu saptanmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Kalsiyum karbonat kristalizasyonu biyopolimer yokluğunda ve varlığında sabit kompozisyon ve kesikli kristalizatör metotları ile incelenmiştir. Sabit kompozisyon metodunda katkı maddesi olarak kullanılan biyopolimerler kristalizasyon hızını azaltarak kristalizasyonu engellemiştir. Biyopolimerlerin konsantrasyonu ve karboksilasyon derecesinin kristalizasyonu engellemede önemli parametreler olduğu saptanmıştır. Biyopolimerlerin karboksilasyon derecesi arttıkça biyopolimerlerin engelleme etkisi artmıştır. Elde edilen verilerin Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu görülmüştür. Biyopolimer varlığında gerçekleştirilen kristalizasyon prosesinde elde edilen kristallerin morfolojisi değişmezken ortalama kristal boyutu azalmıştır.

Kesikli kristalizatör ile gerçekleştirilen deneylerde sodyum karbonat ekleme hızı, $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu ve biyopolimer konsantrasyonun kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. Biyopolimer yokluğunda sentezlenen kalsiyum karbonat kristallerinin rombohedral yapıda kalsit olduğu görülmüştür. Biyopolimer ilavesi ile kalsit polimorfu kalsit-vaterit karışımına dönüşmüştür. Aynı $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristallerdeki vaterit içeriği polimer konsantrasyonu ile artarken sodyum karbonat ekleme hızı ile azalmıştır. Elde edilen kristallerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, biyopolimer varlığında küresel vaterit ve ikiz (twin) şeklinde kalsit olduğu görülmüştür. Bazı çalışma koşullarında ortalama kristal boyut nano boyuta düşmüştür. Biyopolimer ilavesi ile kristal morfolojisi ve polimorfu değişmiştir. Biyopolimer konsantrasyonun artması ile elde edilen kristallerin ortalama boyutu azalmıştır. Ortalama kristal boyutun $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunu ile doğru

orantılı olduğu saptanmıştır. Biyopolimer ilavesi ile elde edilen kristallerin spesifik yüzey alanı (SSA) değeri artmıştır. SSA değerinin polimer konsantrasyonu ile doğru orantılı, sodyum karbonat ekleme hızı ile ters orantılı olduğu görülmüştür.

Kalsiyum karbonat kristalizasyonunda incelenen parametrelerin çoklu etkileşimini görmek için kesikli kristalizasyon sistemi çalışma aralığında deneysel tasarım uygulanmıştır. Yapıdaki vaterit oranı ve SSA dağılımı için 2^k Faktöryel Tasarım, Box-Behnken Tasarım ve 3^k Faktöryel Tasarım yöntemleri uygulanmıştır. Her üç deneysel tasarım için model denklikler elde edilmiştir. Model denklikler korelasyon katsayısı ve standart sapma değerleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Çalışma aralığında incelenen her iki özellik için en uygun model denkleğın 3^k Faktöryel Tasarım ile elde edilen model denklikleri olduğu görülmüştür. Model denkleğı oluşturan katsayılar dikkate alındığında incelenen her iki özellik için de $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu ve polimer konsantrasyonun etkisinin daha yüksek olduğu görülmüştür. İncelenen iki özellik için cevap yüzey grafiğı $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonu ve polimer konsantrasyonu arasında oluşturulmuştur.

Kalsiyum karbonat kristalizasyona ultrasonik ses (US) dalgalarının etkisi incelenmiştir. Sonikatör ile gerçekleştirilen deney sisteminde US gücünün ve prob batırılma derinliğinin (PBD) etkisi araştırılmıştır. US dalgasının uygulanması ile elde edilen kristallerin ortalama kristal boyutu azalmıştır. US dalgası biyopolimer varlığında ve yokluğunda uygulanmıştır. Biyopolimer yokluğunda rombohedral kalsit oluşurken, biyopolimer varlığında vaterit ve kalsit karışımı elde edilmiştir. US dalgasının gücünün artması ile yapıdaki vaterit oranı artmıştır. PBD artması ile kristallerdeki vaterit oranı azalmıştır. Benzer durum SSA değeri için de elde edilmiştir. Spesifik yüzey alanı US güç ile artarken, PBD ile azalmıştır. SEM fotoğrafları incelendiğinde her iki polimorf için ortalama kristal boyut ve boyut dağılımı US gücünün artması ile azalmıştır. PBD ile ortalama kristal boyutun ters orantılı olduğu saptanmıştır.

Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristaller sulu çözeltilerden Cu^{+2} gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen veriler adsorpsiyon kinetik modeller ile tanımlanmıştır. Bakır(II) gideriminde sinterleme işleminin ve biyopolimerin etkisi incelenmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerin

adsorban olarak kullanıldığı proste sinterleme işleminin adsorpsiyonu arttırdığı saptanmıştır. Sinterlenmemiş kalsiyum karbonat kristalleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde biyopolimer varlığının adsorpsiyonu olumsuz etkilediği görülmüştür. Sinterlenmiş kristaller ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde ise biyopolimer varlığında elde edilen kristallerin daha iyi bir adsorban olduğu görülmüştür. Sinterleme işlemi adsorpsiyon prosesini olumlu yönde etkilemiştir.

Bu tez çalışması boyunca, kalsiyum karbonat kristalizasyonunda katkı maddesinin ve çalışma koşullarının çok etkili olduğu görülmüştür. Katkı maddeleri ilavesi ile istenen polimorfta ve morfolojide kristaller elde etmek mümkün olabilir. Endüstriyel uygulamalarda kristal boyut ve polimorf önemli parametrelerdir. Kalsiyum karbonat kristalizasyonunda proses parametreleri kontrol edilerek endüstriyel uygulamalar için spesifik ürün elde etmek mümkün olabilir. Yeni gelişmekte olan nano teknoloji uygulamaları kalsiyum karbonat kristalizasyonda da önemli yer teşkil etmektedir. Nano boyutta kalsiyum karbonat sentezlenmesi için katkı maddeleri ve US dalga uygulamaları dikkat çekmektedir. US uygulamalarında farklı katkı maddesi varlığında frekans, prob çapı, güç ve genliğin kristalizasyona etkisi ayrıntılı olarak incelenebilir. Benzer şekilde adsorpsiyon prosesinde farklı katkı maddelerinin etkisi incelenebilir. Ayrıca kalsiyum karbonatın adsorban olarak bakır(II) dışında diğer ağır metaller için kullanımı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Wang, Y.-W., Kim, Y.-Y. , Stephens, C.J., Meldrum, F.C. ve Christenson, H.K., (2012). "In Situ Study of the Precipitation and Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate (ACC)", *Cryst. Growth Des.*, 12:1212-1217.
- [2] Beck, R. ve Andreassen, J.-P., (2012). "The Influence of Crystallization Conditions on the onset of Dendritic Growth of Calcium Carbonate", *Cryst. Res. Technol.*, 47:404-408.
- [3] Zhang, Z., Xie, Y., Xu, X., Pan, H. ve Tang, R., (2012). "Transformation of Amorphous Calcium Carbonate into Aragonite", *J. Cryst. Growth*, 343:62-67.
- [4] Andritsos, N., Karabelas, A.J. ve Koutsoukos P.G., (1997). "Morphology and Structure of CaCO₃ Scale Layers Formed under Isothermal Flow Conditions" *Langmuir*, 13: 2873-2879.
- [5] Chen, Q., Hills, C.D., Yuan, M., Liu, H. ve Tyrer, M., (2008), "Characterization of Carbonated Tricalcium Silicate and its Sorption Capacity for Heavy Metals: A Micron-Scale Composite Adsorbent of Active Silicate Gel and Calcite", *J. Hazard. Mater.*, 153:775–783.
- [6] Leeuw, N.H. ve Parker, S.C., (1998), "Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach" *J. Phys. Chem. B*, 102:2914-2922.
- [7] Beck, R. ve Andreassen, J.P., (2012). "Influence of Crystallization Conditions on Crystal Morphology and Size of CaCO₃ and Their Effect on Pressure Filtration", *AIChE J.*, 58:107- 121.
- [8] Derakhshanian, V., ve Banerjee, S., (2012). "Cyclodextrin Inhibits Calcium Carbonate Crystallization and Scaling", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51:4463-4465.
- [9] Amiri, M. ve Moghadasi, J., (2012). "The Effect of Temperature on Calcium Carbonate Scale Formation in Iranian Oil Reservoirs Using OLI ScaleChem Software", *Petrol. Sci. Technol.*, 30:453-466.
- [10] Koutsoukos, P.G. ve Kontoyannis, C.G., (1984). "Precipitation of Calcium-Carbonate in Aqueous-Solutions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80: 1181-1192.

- [11] Hamza, S.M. ve Hamdona, S.K., (1992). "Dissolution of Calcium Carbonate Crystals: A Constant-Composition Kinetic Study", J. Chem. Soc. Faraday, 88:2713-2716.
- [12] Kazmierczak, T.F., Tomson, M.B. ve Nancollas, G.H., (1982). "Crystal Growth of Calcium Carbonate. A Controlled Composition Kinetic Study", J. Phys. Chem., 86:103-107.
- [13] Agarwal, P., (2002). Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Polymeric Additives, Doktora Tezi, Michigan State University, A.B.D.
- [14] Çataltaş, İ., (1973). Kimya Mühendisliğine Giriş 2, İnkılap ve Ata Yayınevi, İstanbul.
- [15] Prisyazhniuk, V.A., (2009). "Physico-Chemical Principles of Preventing Salts Crystallization on Heat-Exchange Surfaces", Appl. Therm. Eng., 29:3182-3188.
- [16] Nyvlt J. ve Ulrich J., (1995). Admixtures in Crystallization, Weinheim-New York.
- [17] Westin, K.J. ve Rasmuson, A.C., (2003). "Precipitation of Calcium Carbonate in the Presence of Citrate and EDTA", Desalination, 159:107-118.
- [18] Dalas, E., Klepetsanis, P. ve Koutsoukos, P.G., (1999). "The Overgrowth of Calcium Carbonate on Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-maleic acid), Langmuir, 15:8322-8327.
- [19] Kralj, D., Brecevic, L. ve Kontrec, J., (1997). "Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution III. Kinetics of Transformation", J. Cryst. Growth 177:248-257.
- [20] Kawano, J., Shimobayashi, N., Kitamura, M., Shinoda, K. ve Aikawa, N., (2002). "Formation Process of Calcium Carbonate from Highly Supersaturated Solution", J. Cryst. Growth, 237-239:419- 423.
- [21] Jones, A. G., (2002). Crystallization Process Systems, Butterworth Heinemann, London UK.
- [22] (a) Westin, K.J. ve Rasmuson, Å.C., (2005). "Nucleation of Calcium Carbonate in Presence of Citric Acid, DTPA, EDTA and Pyromellitic Acid", J. Colloid Interf. Sci., 282:370-379. (b) Westin, K.J. ve Rasmuson, Å.C. (2005). "Crystal Growth of Aragonite and Calcite in Presence of Citric Acid, DTPA, EDTA and Pyromellitic Acid", J. Colloid Interf. Sci., 282:359-369.
- [23] Altay, E., (2006). Effect of Reaction Conditions and Organic Additives on the Morphologies of Synthetic Calcium Carbonates, Yüksek Lisan Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [24] Renaudin, G., Bertrand, A., Dubois, M., Gomes, S., Chevalier, P. ve Labrosse, A., (2008). "A Study of Water Release in Ground (GCC) and Precipitated (PCC) Calcium Carbonates", J. Phys. Chem. Solids, 69:1603-1614.
- [25] Yang, X., Xu, G., Chen, Y. ve Sui, W., (2012). "CaCO₃ Crystallization Controlled by (2-hydroxypropyl-3-butoxy) Propylsuccinyl Chitosan", Powder Technol., 215-216:185–194.

- [26] Reddy, M.M. ve Nancollas, G.H., (1971). "The Crystallization of Calcium Carbonate. I. Isotopic Exchange and Kinetics", J. Colloid Interf. Sci., 36:166-172.
- [27] Spanos, N. ve Koutsoukos, P.G., (1998). "Kinetics of Precipitation of Calcium Carbonate in Alkaline pH at Constant Supersaturation. Spontaneous and Seeded Growth", J. Phys. Chem. B, 102:6679-6684.
- [28] Wheeler, A.P. ve Sikes, C.S., (1984). "Regulation of Calcium Carbonate Calcification by Organic Matrix", Integr. Comp. Biol., 24:933-944.
- [29] Cölfen, H. ve Qi, L., (2001). "A Systematic Examination of the Morphogenesis of Calcium Carbonate in the Presence of a Double-Hydrophilic Block Copolymer", Chem. Eur. J., 7:106-116.
- [30] Wolf, G. ve Günther, C., (2001). "Thermophysical Investigations of The Polymorphous Phases of Calcium Carbonate", J. Therm. Anal. Calorim., 65:687-698.
- [31] Aziz, H.A., Adlan, M.N. ve Arifin, K.S., (2008), "Heavy Metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) Removal from Water in Malaysia: Post Treatment by High Quality Limestone", Bioresource Technol., 99:1578-1583.
- [32] Yu, J., Yu, J.C., Zhang, L., Wang, X. ve Wu, L., (2004). "Facile Fabrication and Characterization of Hierarchically Porous Calcium Carbonate Microspheres", Chem. Commun., 2414- 2415.
- [33] Vikipedi Özgür Ansiklopedi, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Kalsiyum karbonat](http://tr.wikipedia.org/wiki/Kalsiyum_karbonat), 10 Ağustos 2012.
- [34] Bilen, M., (2010). Çelikhane Curuflarından Liç-Karbonatlaştırma Prosesi ile Kalsiyum Karbonat Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [35] Kırıkoğlu, M.S., (1996). "Endüstriyel Kullanım Açısından Karbonat Kayaçları", I. Ulusal Kırmataş Sempozyumu'96, 7-8 Ekim 1996, İstanbul.
- [36] Gorna, K., Hund, M., Vučak, M., Gröhn, F. ve Wegner, G., (2008). "Amorphous Calcium Carbonate in Form of Spherical Nanosized Particles and Its Application as Fillers for Polymers", Mater. Sci. Eng. A, 477:217-225.
- [37] Sabah, E. ve Erkan, E., (2004). "Kağıt Üretim Teknolojisini Değiştiren Mineral: Kalsiyum Karbonat (CaCO₃)", 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs, İzmir.
- [38] DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2618-Öik: 629, Ankara.
- [39] Nigpaş Kalsit, <http://kalsit.nigpas.com/component/content/article/3-kalsit/51-kalsit-kullanim-alanlari-kalsiyum-karbonat-caco3.html>, 10 Ağustos 2012.
- [40] Kjellin, P., Holmberg, K. ve Nydén, M., (2001). "A New Method for the Study of Calcium Carbonate Growth on Steel Surfaces", Colloid Surface A, 194:49-55.

- [41] Chen, T., Neville A. ve Yuan, M., (2005). "Calcium Carbonate Scale Formation-Assessing the Initial Stages of Precipitation and Deposition", J. Petrol. Sci. Eng., 46:185-194.
- [42] MacAdam, J. ve Parsons, S.A., (2004). "Calcium Carbonate Scale Formation and Control", Environmental Science and Bio/Technol., 3:159-169.
- [43] (a) Öner, M., Doğan, Ö. ve Öner, G., (1998). "The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Retardation", J. Cryst. Growth, 186:427-437. (b) Kirboğa, S. ve Öner, M., (2009). "Inhibition of Calcium Oxalate Crystallization by Graft Copolymers", Cryst. Growth Des., 9: 2159-2167.
- [44] Kawaguchi, H., Hirai, H., Sakai, S., Nakajima, T., Elbisawa, Y. ve Koyama, K., (1992). "Crystallization of Inorganic Compounds in Polymeric Solutions. Part I:Control of Shape and Form of Calcium Carbonate", Colloid Polym. Sci., 270:1176-1181.
- [45] Reddy, M.M. ve Nancollas, G.H., (1976), "The Crystallization of Calcium Carbonate. IV The Effect of Magnesium, Strontium and Sulfate Ions", J. Cryst. Growth, 35: 33-38.
- [46] Katsifaras, A. ve Spanos, N., (1999). "Effect of Inorganic Phosphate Ions on the Spontaneous Precipitation of Vaterite and on the Transformation of Vaterite to Calcite" J. Cryst. Growth , 204:183-190.
- [47] Nancollas, G.H. ve Reddy, M.M., (1971). "The Crystallization of Calcium Carbonate II. Calcite Growth Mechanism", J. Colloid Interf. Sci., 37:825-830.
- [48] Nancollas, G.H., Kazmierczak, T.F. ve Schuttringer, E., (1981). "A Controlled Composition Study of Calcium Carbonate Crystal Growth: The Influence of Scale Inhibitors", Corrosion, 37:76-81.
- [49] Hoch, A.R., Reddy, M.M. ve Aiken, G.R., (2000). "Calcite Crystal Growth Inhibition by Humic Substances with Emphasis on Hydrophobic Acids from the Florida Everglades", Geochim. Cosmochim. Acta, 64:61-72.
- [50] Manoli, F., Kanakis, J., Malkaj, P. ve Dalas, E., (2002). "The Effect of Aminoacids on the Crystal Growth of Calcium Carbonate", J. Cryst. Growth, 236:363-370.
- [51] Kanakis, J. ve Dalas, E., (2000). "The Crystallization of Vaterite on Fibrin", J. Cryst. Growth, 219:277-282.
- [52] Manoli, F. ve Dalas, E., (2000). "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Glutamic Acid", J. Cryst. Growth, 222:293-297.
- [53] Manoli, F. ve Dalas, E., (2000). "Calcium Carbonate Crystallization on Xiphoid of the Cuttlefish", J. Cryst. Growth, 217:422-428.
- [54] Kanakis, J., Malkaj, P., Petroheilos, J. ve Dalas, E., (2001). "The Crystallization of Calcium Carbonate on Porcine and Human Cardiac Valves and the Antimineralization Effect of Sodium Alginate", J. Cryst. Growth, 223:557-564.
- [55] Malkaj P., Pierri E. ve Dalas E., (2006). "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Taurine", J. Mater. Sci.-Mater. M., 17:403-406.

- [56] Lin, Y.P. ve Singer, P.C., (2005). "Effects of Material and Solution Composition on Calcite Precipitation", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69:4495-4504.
- [57] Lin, Y.P. ve Singer, P.C., (2006). "Inhibition of Calcite by Orthophosphate: Speciation and Thermodynamic Considerations", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70:2530-2539.
- [58] Nilsson, Ö. ve Sternbeck, J., (1999). "A Mechanistic Model for Calcite Crystal Growth Using Surface Speciation", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63:217-255.
- [59] Lioliou, M.G., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. ve Payatakes, A.C., (2007). "Heterogeneous Nucleation and Growth of Calcium Carbonate on Calcite and Quartz", *J. Colloid Interf. Sci.*, 308:421-428.
- [60] Manoli, F. ve Dalas, E., (1999). "Calcium Carbonate Overgrowth on Elastin Substrate", *J. Cryst. Growth*, 204:369-375.
- [61] Manoli, F. ve Dalas, E., (2000). "Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate in the Presence of Chondroitin Sulfate", *J. Cryst. Growth*, 217:416-421.
- [62] Amjad, Z., (1987). "Kinetic Study of the Seeded Growth of Calcium Carbonate in the Presence of Benzenepolycarboxylic Acids", *Langmuir*, 3:224-228.
- [63] Dalas, E., Klepetsanis, P. ve Koutsoukos, P.G., (2000). "Calcium Carbonate Deposition on Cellulose", *J. Colloid Interf. Sci.*, 224:56-62.
- [64] Malkaj, P. ve Dalas, E., (2002), "Effect of Metallocene Dichlorides on the Crystal Growth of Calcium Carbonate", *J. Cryst. Growth*, 242:405-411.
- [65] Dalas, E., Chalias, A., Gatos, D. ve Barlos, K., (2006). "The Inhibition of Calcium Carbonate Crystal Growth by The Cystine-Rich Mdm2 Peptide", *J. Colloid Interf. Sci.*, 300:536-542.
- [66] Manoli, F. ve Dalas, E., (2000). "Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate in the Presence of Ethanol, Isopropanol and Diethylene Glycol", *J. Cryst. Growth*, 218:359-364.
- [67] Malkaj, P. ve Dalas, E., (2004). "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Aspartic Acid", *Cryst. Growth Des.*, 4:721-723.
- [68] Mercer, K.L., Lin, Y.P. ve Singer, P.C., (2005). "Enhancing Calcium Carbonate Precipitation by Heterogeneous Nucleation During Chemical Softening" *J. Am. Water Works Ass.*, 97:116-+.
- [69] (a) Ukrainczyk, M., Kontrec, J. ve Kralj, D., (2009). "Precipitation of Different Calcite Crystal Morphologies in the Presence of Sodium Stearate", *J. Colloid Interf. Sci.*, 329:89-96. (b) Abdel-Aal, N. ve Sawada, K., (2003). "Inhibition of Adhesion and Precipitation of CaCO₃ by Aminopolyphosphonate", *J. Cryst. Growth*, 256:188-200.
- [70] Park, W.K., Ko, S.-J., Lee, S.W., Choa, K.-H., Ahn, J.-W. ve Han, C., (2008). "Effects of Magnesium Chloride and Organic Additives on the Synthesis of aragonite Precipitated Calcium Carbonate", *J. Cryst. Growth*, 310:2593-2601.

- [71] Wang, Y., Moo, Y.X., Chen, C., Gunawan, P. ve Xu, R., (2010). "Fast Precipitation of Uniform CaCO_3 Nanospheres and Their Transformation to Hollow Hydroxyapatite Nanospheres", *J. Colloid Interf. Sci.*, 352:393-400.
- [72] Garcia-Carmona, J., Morales, J.G. ve Clemente, R.R., (2003). "Morphological Control of Precipitated Calcite Obtained by Adjusting the Electrical Conductivity in the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_2\text{O--CO}_2$ System", *J. Cryst. Growth*, 249:561-571.
- [73] Chen, X., Zhu, Y., Guo, Y., Zhou, B., Zhao, X., Du, Y., Lei, H., Li, M. ve Wang, Z., (2010). "Carbonization Synthesis of Hydrophobic CaCO_3 at Room Temperature", *Colloid Surface A*, 353: 97-103.
- [74] Kontrec, J., Kralj, D., Brečević, L. ve Falini, G., (2008), "Influence of Some Polysaccharides on the Production of Calcium Carbonate filler Particles", *J. Cryst. Growth*, 310:4554-4560.
- [75] Zhang, H., Chen, J.F., Zhou, H.K. ve Wang, G.Q., (2002). "Preparation of Nano Sized Precipitated Calcium Carbonate for PVC $\dot{\text{G}}$ lastisol Rheology Modification", *J. Mater. Sci. Lett.*, 21:1305-1306.
- [76] Adam, U.S. ve Robb, I.D., (1983). "Adsorption and Exchange of Polyelectrolytes on Crystal Surfaces", *Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79:2745- 2753.
- [77] Vučak, M., Perić, J. ve Krstulović, R., (1997). "Precipitation of Calcium Carbonate in a Calcium Nitrate and Monoethanolamine Solution", *Powder Technol.*, 91:69-74.
- [78] Pan, Y., Zhao, X., Sheng, Y., Wang, C., Deng, Y., Ma, X., Liu, Y. ve Wang, Z., (2007). "Biomimetic Synthesis of Dendrite-Shaped Aragonite Particles with Single-Crystal Feature by Polyacrylic Acid", *Colloid Surface A*, 297:198–202.
- [79] Kitamura, M., (2001). "Crystallization and Transformation Mechanism of Calcium Carbonate Polymorphs and the Effect of Magnesium Ion", *J. Colloid Interf. Sci.*, 236:318-327.
- [80] Tai, C.Y. ve Chen, F.B., (1998). "Polymorphism of CaCO_3 , Precipitated in a Constant-Composition Environment", *AIChE J.*, 44:1790-1798.
- [81] Altay, E., Shanwan, T. ve Tanoğlu, M., (2007). "Morphosynthesis of CaCO_3 at Different Reaction Temperatures and the Effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the Particle Morphology and Polymorph Stability", *Powder Technol.*, 178:194-202.
- [82] Chakrabarty, D. ve Mahapatra, S., (1999). "Aragonite Crystals with Unconventional Morphologies", *J. Mater. Chem.*, 9:2953-2957.
- [83] Williams, F.V. ve Ruehrwein, R.A., (1957). "Effect of Polyelectrolytes on the Precipitation of Calcium Carbonate", *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 4898-4900.
- [84] Matahwa, H., Ramiah, V. ve Sanderson, R.D., (2008). "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Modified Polysaccharides and Linear Polymeric Additives", *J. Cryst. Growth*, 310:4561-4569.

- [85] Norwig, J., (1998). "Control of Crystal Growth Processes by Block-Copolymer", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 313:115-124.
- [86] Mao, Z. ve Huang, J., (2007). "Habit Modification of Calcium Carbonate in the Presence of Malic Acid", *J. Solid State Chemistry*, 180:453-460.
- [87] Loste, E., Wilson, R.M., Seshadri, R. ve Meldrum F.C., (2003). "The Role of Magnesium in Stabilising Amorphous Calcium Carbonate and Controlling Calcite Morphologies", *J. Cryst. Growth*, 254:206-218.
- [88] Parakhonskiy, B.V., Haase, A. ve Antolini, R., (2012). "Sub-Micrometer Vaterite Containers: Synthesis, Substance Loading, and Release", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51:1195-1197.
- [89] Chen, Z., Yang, B. ve Nan, Z., (2012). "Modification of Calcium Carbonate Crystals Growth by Dibenzoic Acids", *Mater. Chem. Phys.*, 132:601-609.
- [90] Tang, Y., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., Yin, P. ve Wang, J., (2008). "Investigation of CaCO₃ Scale Inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP", *Desalination*, 228:55-60.
- [91] (a) Zhu, Y., Liu, Y., Ruan, Q., Zeng, Y., Xiao, J., Liu, Z., Cheng, L., Xu, F. ve Zhang, L., (2009). "Superstructures and Mineralization of Laminated Vaterite Mesocrystals via Mesoscale Transformation and Self-Assembly", *J. Phys. Chem. C*, 113:6584-6588. (b) Lei, M., Li, P.G., Sun, Z.B. ve Tang, W.H. (2006). "Effects of Organic Additives on the Morphology of Calcium Carbonate Particles in the Presence of CTAB", *Mater. Lett.*, 60:1261-1264.
- [92] Njegić-Dzakula, B., Falini, G., Brečević, L., Skoko, Z., ve Kralj, D., (2010). "Effects of Initial Supersaturation on Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate in the Presence of Charged Poly-L-Amino Acids", *J. Colloid Interf. Sci.*, 343:553-563.
- [93] Hongxia, G., Zhenping, Q., Peng, Q., Peng, Y., Suping, C. ve Wei, W., (2011), "Crystallization of Aragonite CaCO₃ with Complex Structures", *Adv. Powder Technol.*, 22: 777-783.
- [94] Kitamura, M., (2002). "Controlling Factor of Polymorphism in Crystallization Process", *J. Cryst. Growth*, 237–239:2205–2214.
- [95] Yang, X., Xu, G., Chen, Y., Wang, F., Mao, H. ve Sui, W., (2009). "CaCO₃ Crystallization Control by Poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethyleneoxide) triblock Copolymer and O-(hydroxy isopropyl) Chitosan", *J. Cryst. Growth*, 311:4558-4569.
- [96] Wei, H., Shen, Q., Zhao, Y., Zhou, Y., Wang, D. ve Xu, D., (2004). "Effect of Anionic Surfactant–Polymer Complexes on the Crystallization of Calcium Carbonate", *J. Cryst. Growth*, 264: 424-429.
- [97] He, S., Kan, A.T. ve Tomson, M.B., (1999). "Inhibition of Calcium Carbonate Precipitation in NaCl Brines from 25 to 90 °C", *Appl. Geochem.*, 14:17-25.
- [98] Yang, X. ve Xu, G., (2011). "The Influence of Xanthan on the Crystallization of Calcium Carbonate", *J. Cryst. Growth*, 314:231–238.

- [99] Donnet, M., Aimable, A., Lemaitre, J. ve Bowen, P., (2010), "Contribution of Aggregation to the Growth Mechanism of Seeded Calcium Carbonate Precipitation in the Presence of Polyacrylic Acid", J. Phys. Chem., 114:12058-12067.
- [100] Gower, L.A. ve Tirrell, D.A., (1998). "Calcium Carbonate Films and Helices Grown in Solutions of Poly(aspartate)", J. Cryst. Growth , 191:153-160.
- [101] Zhang, Z., Gao, D., Zhao, H., Xie, C., Guan, G., Wang, D. ve Yu, S.H., (2006). "Biomimetic Assembly of Polypeptide-Stabilized CaCO₃ Nanoparticles", J. Phys. Chem. B, 110:8613-8618.
- [102] Chen, J. ve Xiang, L., (2009). "Controllable Synthesis of Calcium Carbonate Polymorphs at Different Temperature", Powder Technol., 189:64-69.
- [103] (a) Shen, Y., Xie, A., Chen, Z., Xu, W., Yao, H., Li, S., Huang, L., Wu, Z. ve Kong, X., (2007). "Controlled Synthesis of Calcium Carbonate Nanocrystals with Multi-Morphologies in Different Bicontinuous Microemulsions", Mater. Sci. Eng. A, 443:95-100. (b) Szczes', A., (2009). "Influence of the Surfactant Nature on the calcium Carbonate Synthesis in Water-in-oil Emulsion", J. Cryst. Growth, 311:1129-1135.
- [104] Tai, C.Y. ve Chen, C., (2008). "Particle Morphology, Habit, and Size Control of CaCO₃ Using Reverse Microemulsion Technique", Chem. Eng. Sci., 63:3632-3642.
- [105] Chen, C.K.ve Tai, C.Y., (2010). "Competing Effects of Operating Variables in the Synthesis of CaCO₃ Particles Using the Reverse Microemulsion Technique", Chem. Eng. Sci., 65:4761-4770.
- [106] Luque de Castro, M.D. ve Capote, F.P. (2007). Analytical Applications of Ultrasound, Netherlands.
- [107] Sonawanea, S.H., Shirsath, S.R., Khanna, P.K., Pawar, S., Mahajan, C.M., Paithankar, V., Shinde, V. ve Kapadnis, C.V., (2008). "An innovative Method for Effective Micro-Mixing of CO₂ Gas During Synthesis of Nano-Calcite Crystal Using Sonochemical Carbonization", Chem. Eng. J., 143:308-313.
- [108] Tjyong, S.C., (2006). "Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites", Mater. Sci. Eng. R, 53:73-197.
- [109] Dalas, E., (2001). "The Effect of Ultrasonic Field on Calcium Carbonate Scale Formation", J. Cryst. Growth, 222:287-292.
- [110] Nishida, I., (2004). "Precipitation of Calcium Carbonate by Ultrasonic Irradiation", Ultrason. Sonochem., 11:423-428.
- [111] Kojima, Y., Yamaguchi, K. ve Nishimiya, N., (2010). "Effect of Amplitude and Frequency of Ultrasonic Irradiation on Morphological Characteristics Control of Calcium Carbonate", Ultrason. Sonochem., 17:617-620.
- [112] He, M., Forssberg, B., Wang, Y. ve Han, Y., (2005). "Ultrasonication-Assisted Synthesis of Calcium Carbonate Nanoparticles", Chem. Eng. Commun., 192:1468-1481.

- [113] Weng, C.H., Tsai, C.Z., Chu, S.H. ve Sharma, Y.C., (2007). "Adsorption Characteristics of Copper(II) onto Spent Activated Clay", Sep. Purif. Technol. 54:187-197.
- [114] Filiz, Y.,(2007). Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [115] Baláž, P., Aláčová, A. ve Briančin, J., (2005). "Sensitivity of Freundlich Equation Constant $1/n$ for Zinc Sorption on Changes Induced in Calcite by Mechanical Activation", Chem. Eng. J., 114:115-121.
- [116] Millero, F., Huang, F, Zhu, X., Liu X. ve Zhang, J.Z., (2001). "Adsorption and Desorption of Phosphate on Calcite and Aragonite in Seawater", Aquat. Geochem., 7:33-56.
- [117] Matheickal, J.T ve Yu, Q., (1999). "Biosorption of Lead(II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae", Bioresource Technol., 69:223-229.
- [118] Cave, K., ve Talens-Alession, F.I., (2005), "Comparative Effect of Mn(II) and Fe(III) as Activators and Inhibitors of the Adsorption of Other Heavy Metals on Calcite", Colloids Surface A, 268:19-23.
- [119] Karageorgiou, K., Paschalis, M. ve Anastassakis, G.N., (2007), "Removal of Phosphate Species from Solution by Adsorption onto Calcite Used as Natural Adsorbent", J. Hazard. Mater., 139a: 447-452.
- [120] Shahwan, T., Zünbül, B., Tosunoğlu, E. ve Eroğlu, A.E., (2005). "AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR Characterization of Zn²⁺ Retention by calcite, Calcite–Kaolinite, And Calcite–Clinoptilolite Minerals", J. Colloid Interf. Sci., 286:471-478.
- [121] Gómez del Río, J.A., Morando, P.J. ve Ciceron, D.S., (2004). "Natural Materials for Treatment of Industrial Effluents: Comparative Study of the Retention of Cd, Zn and Co by Calcite and Hydroxyapatite. Part I: Batch Experiments", J. Environ. Manage., 71:169-177.
- [122] Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., Issa, A.A., Khraisheh, M.A. ve Walker, G.M., (2006), "Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) Using Natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies", Water Res., 40:2645-2658.
- [123] Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinc, S.ve Parlayici, Ş., (2009) "Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ion on Dolomite Powder", J. Hazard. Mater., 167:1044-1049.
- [124] Staszczuk, P., Stefaniak, E., Bilifiski, B., Szymafiski, E., Dobrowolski, R. ve Jayaweera, S.A.A., (1997), "Investigations on The Adsorption Properties and Porosity of Natural and Thermally Treated Dolomite Samples", Powder Technol., 92:253-257.
- [125] Liu, Y., Sheng, X., Don, Y.ve Ma, Y., (2012). "Removal of High-Concentration Phosphate by Calcite: Effect of Sulfate and pH", Desalination, 289:66-71.
- [126] Neal, C., (2001). "The Potential for Phosphorus Pollution Remediation by Calcite Precipitation in UK Freshwaters", Hydrol. Earth. Syst. Sc., 5:119-131.

- [127] Ateş, A., (2006). Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [128] McKay, G., (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA.
- [129] Açıklın, K., (2010). Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [130] Kırboğa, S. ve Öner, M., (2012). "The Inhibitory Effects of Carboxymethyl Inulin on the Seeded Growth of Calcium Carbonate", Colloids Surface B, 91:18-25.
- [131] Johannsen F.R., (2002). "Toxicological Profile of Carboxymethyl Inulin", Food Chem. Toxicol., 41:49-59.
- [132] Reddy, M.M. ve Hoch, A.R., (2001). "Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids", J. Colloid Interf. Sci., 235:365-370.
- [133] Sonikatör Kullanım Kılavuzu, <http://www.sonics.com/liquid-datasheet/500-750%20Watt%20with%20Temp%20AC.pdf>, 2 Temmuz 2012.
- [134] Wu, G., Wang, Y., Zhu, S. ve Wang, J., (2007), "Preparation of Ultrafine Calcium Carbonate Particles with Micropore Dispersion Method", Powder Technol., 172:82-88.
- [135] Zafiropoulou, A. ve Dalas, E., (2000). "The Effect of Benzotriazoles on Calcium Carbonate Scale Formation", J. Cryst. Growth, 219:477-480.
- [136] MINEQL+, Chemical Equilibrium Modeling System, version 4.0.
- [137] Manoli, F. ve Dalas, E., (2002). "The Effect of Sodium Alginate on the Crystal Growth of Calcium Carbonate", J. Mater. Sci-Mater. M., 13:155-158.
- [138] Malkaj, P. ve Dalas, E., (2007). "The Effect of Acetaminophen on the Crystal Growth of Calcium Carbonate", J. Mater. Sci-Mater. M., 18:871-875.
- [139] (a) Öner, M. ve Doğan, Ö., (2005). "Inhibitory Effect of Polyelectrolytes on Crystallization Kinetics of Hydroxyapatite", Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., 50:39-51. (b) (a) Doğan, Ö., Öner, M. ve Cinel, Ö., (2010). "The Inhibitory Effects of Inulin Biopolymers on the Seeded Growth of Hydroxyapatite", J. Ceram. Soc. Jpn., 118:579-586.
- [140] Akın, B., Öner, M., Bayram, Y. ve Demadis, K.D., (2008). "Effects of Carboxylate-modified, "Green" Inulin Biopolymers on the Crystal Growth of Calcium Oxalate", Cryst. Growth Des., 8:1997-2005.
- [141] (a) Jung, T., Sheng, X., Choi, C.K., Kim, W.-S., Wesson, J.A. ve Ward, M.D., (2004). "Probing Crystallization of Calcium Oxalate Monohydrate and the Role of Macromolecule Additives with in Situ Atomic Force Microscopy", Langmuir, 20:8587-8596. (b) Guo, S., Ward, M.D. ve Wesson, J.A., (2002). "Direct Visualization of Calcium Oxalate Monohydrate Crystallization and Dissolution with Atomic Force Microscopy and the Role of Polymeric Additives", Langmuir, 18:4284-4291. (c) Sheng, X., Ward, M.D. ve Wesson, J.A., (2003). "Adhesion

- between Molecules and Calcium Oxalate Crystals: Critical Interactions in Kidney Stone Formation”, J. Am. Chem. Soc., 125:2854-2855. (d) Furedi-Milhofer, H., Sikiric, M., Tunik, L., Filipovic-Vincekovic, N. ve Garti, N., (2002). “Interactions of Organic Additives with Ionic Crystal Hydrates: The Importance of the Hydrated Layer”, Int. J. Mod. Phys. B, 16:359-366.
- [142] Sexsmith, D.R. ve Petrey, E.Q., (1973). “The Use of Polyelectrolytes for Scale Control in Sea Water Evaporators”, Desalination, 13:89-90.
- [143] Öner, M. ve Calvert, P., (1994). “Effect of Architecture of Acrylic Polyelectrolytes on Inhibition of Oxalate Crystallization”, Mater. Sci. Eng.: C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems, 2:93-101.
- [144] Nielsen, A.E. (1964). Kinetics of Precipitation, The MacMillan Company, New York.
- [145] Rubin, A.J., (1978). Chemistry of Wastewater Technology, Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- [146] Klepetsanis, P.G., Kladi, A., Ostvold, T., Kontoyiannis, C.G., Koutsoukos, P.G., Amjad, Z. ve Reddy, M.M.. Derleyen: Amjad, Z., (2000). Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [147] Xyla, A.G., Mikroyannidis, J. ve Koutsoukos, P.G., (1992). “The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds”, J. Colloid Interf. Sci., 153:537-551.
- [148] Klepetsanis, P.G., Koutsoukos, P.G., Chitanu, G.C. ve Carпов, A.. Derleyen: Amjad, Z., (1998). Water Soluble Polymers: Solution Properties and Applications, Plenum Press, New York.
- [149] Yue, L., Zheng, Y. ve Jin, D., (2008). “Spherical Porous Framework of Calcium Carbonate Prepared in the Presence of Precursor PS-PAA as Template”, Micropor. Mesopor. Mat., 113:538-541.
- [150] Wei, H., Shena, Q., Zhao, Y., Wang, D.J. ve Xu, D.F., (2003). “Influence of Polyvinylpyrrolidone on the Precipitation of Calcium Carbonate and on the Transformation of Vaterite to Calcite”, J. Cryst. Growth, 250:516-524.
- [151] Rahman, M.A. ve Shinjo, R. “Control of CaCO₃ Crystal Growth by the Acidic Proteinaceous Fraction of Calcifying Marine Organisms: An in Vitro Study of Biomineralization”, Derleyen: Seto, J., (2012). Advanced Topics in Biomineralization, InTech, Croatia.
- [152] Hadiko, G., Han, Y.S., Fuji, M. ve Takahashi, M., (2005). “Synthesis of Hollow Calcium Carbonate Particles by the Bubble Templating Method”, Mater. Lett., 59:2519-2522.
- [153] Wang, L., Sondi, I. ve Matijević, E., (1999). “Preparation of Uniform Needle-Like Aragonite Particles by Homogeneous Precipitation”, J. Colloid Interf. Sci., 218:545-553.

- [154] Kim, W.S., Hirasawa, I. ve Kim, W.S., (2004). “ Polymorphic Change of Calcium Carbonate During Reaction Crystallization in a Batch Reactor”, Ind. Eng. Chem. Res., 43:2650-2657.
- [155] Yue, L., Jin, D., Shui, M. ve Xu, Z., (2004). “Study on the Synthesis of Spherulitic Calcium Carbonate Composite in Amphiphilic PS-b-PAA Solution and Its Crystalline Structure”, Solid State Sci., 6:1007-1012.
- [156] Akin, M.B., (2011). Çinko Oksit Kristalizasyonunun Polielektrolitlerle Kontrolü, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [157] Cölfen, H., (2003). “Precipitation of Carbonates: Recent Progress in Controlled Production of Complex Shapes” Curr. Opin. Colloid In., 8:23-31.
- [158] Price, G.J., Mahon, M.F., Shannon, J. ve Cooper, C., (2011). “Composition of Calcium Carbonate Polymorphs Precipitated Using Ultrasound” Cryst. Growth Des., 11:39-44.

CaCO₃ XRD ANALİZ REFERANS KARTI**Name and formula**

Reference code:	01-072-1937
Mineral name:	Calcite
ICSD name:	Calcium Carbonate
Empirical formula:	CCaO ₃
Chemical formula:	CaCO ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4.9940
b (Å):	4.9940
c (Å):	17.0810
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm ³):	2.70
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	368.93
Z:	6.00
RIR:	3.23

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	020179
-----------------------	--------

References

Primary reference:

Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

Borodin, V.L., Lutin, V.I., Ilyukhin, V.V., Belov, N.V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **245**, 1099, (1979)

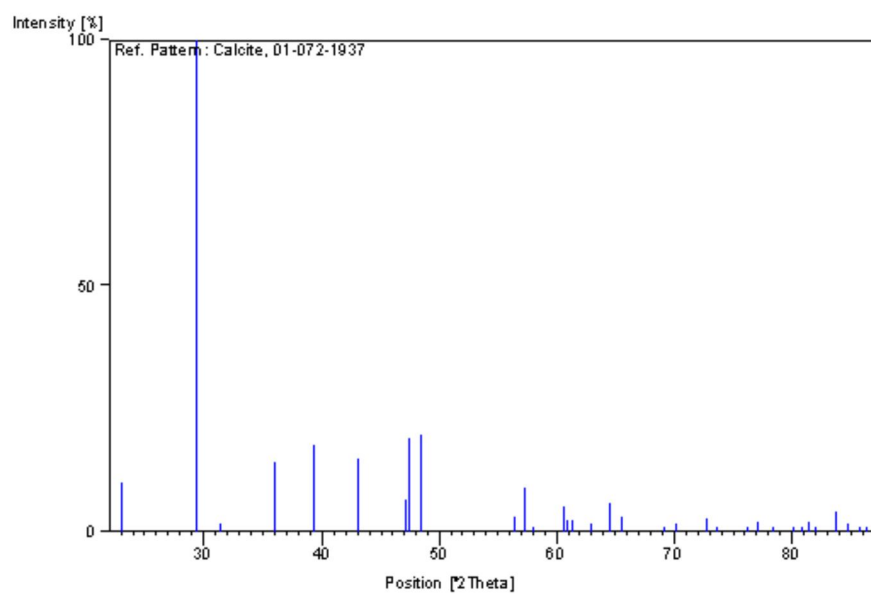
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.85840	23.032	9.9
2	1	0	4	3.03867	29.369	100.0
3	0	0	6	2.84683	31.398	1.9
4	1	1	0	2.49700	35.937	14.0
5	1	1	3	2.28676	39.370	17.7
6	2	0	2	2.09631	43.118	14.9
7	0	2	4	1.92920	47.067	6.6
8	0	1	8	1.91453	47.450	18.8
9	1	1	6	1.87722	48.452	19.5
10	2	1	1	1.62724	56.508	3.1
11	1	2	2	1.60553	57.342	8.9
12	1	0	10	1.58869	58.007	1.1
13	2	1	4	1.52664	60.606	5.2
14	2	0	8	1.51934	60.928	2.4
15	1	1	9	1.51098	61.301	2.4
16	1	2	5	1.47455	62.986	1.9
17	3	0	0	1.44164	64.596	5.9
18	0	0	12	1.42342	65.525	3.2
19	2	1	7	1.35809	69.110	1.0
20	0	2	10	1.34039	70.155	1.9
21	1	2	8	1.29795	72.808	2.8
22	3	0	6	1.28613	73.586	0.6
23	2	2	0	1.24850	76.192	1.2
24	1	1	12	1.23661	77.058	2.0
25	2	2	3	1.21952	78.343	0.1
26	1	3	1	1.19657	80.145	0.1
27	3	1	2	1.18786	80.854	0.5
28	2	1	10	1.18099	81.423	2.2
29	0	1	14	1.17424	81.991	0.3
30	1	3	4	1.15482	83.677	4.0
31	2	2	6	1.14338	84.707	1.8
32	3	1	5	1.13178	85.783	0.1
33	1	2	11	1.12583	86.346	0.4

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.25720	0.00000	0.25000	0.5000	1.0000	18e
2	C1	C	0.00000	0.00000	0.25000	0.5000	1.0000	6a
3	CA1	Ca	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	6b

Stick Pattern



SPESİFİK YÜZEY ALANI (BET) ANALİZ SONUÇLARI

Sabit kompozisyon deneylerinde kullanılan aşı kristalin Spesifik Yüzey Alanı (BET)
yüzey alanı raporu

COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042	sn 223	
Software Version:	Kelvin 1042 V3.11	Start: 11:11 19.05.11
Sample weight:	0,1261 g	Complete: 11:55 19.05.11
Sample tube # 1	Station # 1	Sample ID: seed
Degassing		Sample number: sample test
Temperature:	80 °C	
Degassed:	412 min	
Adsorptive gas:	N2	Submitter: YTU
Carrier gas:	He	Operator: Bora

Mode of analysis: Multipoint
BET Surface Area: 0,37 sq.m/g
Langmuir Surface Area: 0,55 sq.m/g
Total pore volume: no defined
Micropore volume: 0,00 cub.mm/g

COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042 sn 223

Software Version: Kelvin 1042 V3.11

Sample weight: 0,1261 g

Sample tube # 1 Station # 1

Degassing

Temperature: 80 °C

Degassed: 412 min

Adsorptive gas: N2

Carrier gas: He

Start: 11:11 19.05.11

Complete: 11:55 19.05.11

Sample ID: seed

Sample number: sample test

Submitter: YTU

Operator: Bora

ANALYSIS LOG Multipoint

Relative pressure p/p ₀	Volume adsorbed V [cc/g]	Elapsed time [H:min]	Satur. pressure P ₀ [torr]
0,0512	0,045	4:04	772,1
0,1004	0,081	4:13	772,1
0,1500	0,075	4:24	772,1
0,1993	0,090	4:34	772,1

COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042 sn 223

Software Version: Kelvin 1042 V3.11

Start: 11:11 19.05.11

Sample weight: 0,1261 g

Complete: 11:55 19.05.11

Sample tube # 1 Station # 1

Sample ID: seed

Degassing

Sample number: sample test

Temperature: 80 °C

Degassed: 412 min

Adsorptive gas: N₂

Submitter: YTU

Carrier gas: He

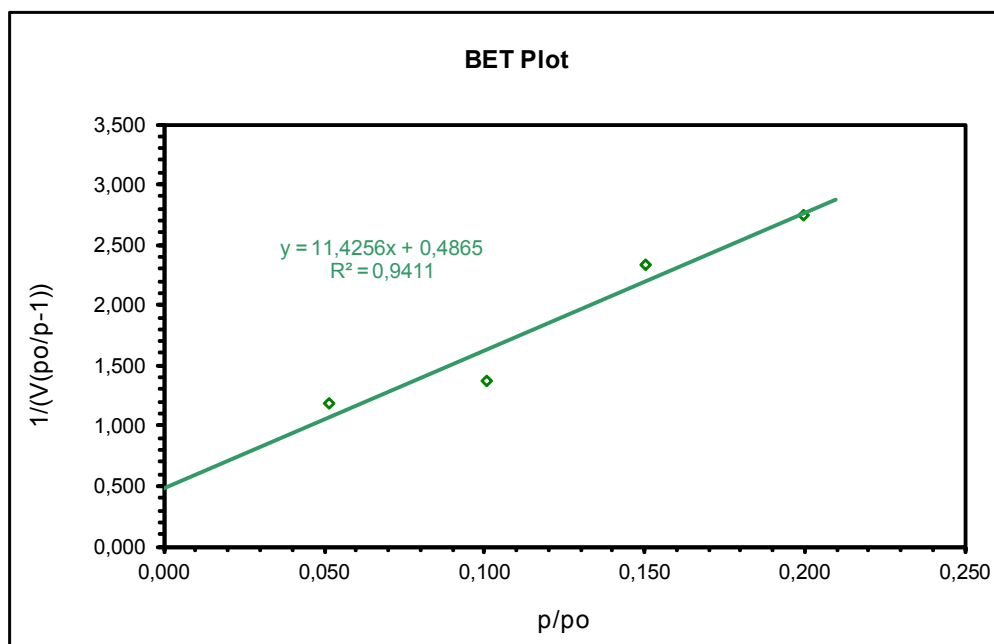
Operator: Bora

BET Surface Area: **0,369 sq.m/g**

C: 24,48

V_m: 0,084 cc/g

Relative pressure	Volume Adsorbed	$\frac{1}{V(p_0/p - 1)}$
p/p ₀	V [cc/g]	V (p ₀ /p - 1)
0,0512	0,045	1,19381
0,1004	0,081	1,37975
0,1500	0,075	2,34241
0,1993	0,090	2,75326



COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042 sn 223

Software Version: Kelvin 1042 V3.11

Sample weight: 0,1261 g

Sample tube # 1 Station # 1

Degassing

Temperature: 80 °C

Degassed: 412 min

Adsorptive gas: N2

Carrier gas: He

Start: 11:11 19.05.11

Complete: 11:55 19.05.11

Sample ID: seed

Sample number: sample test

Submitter: YTU

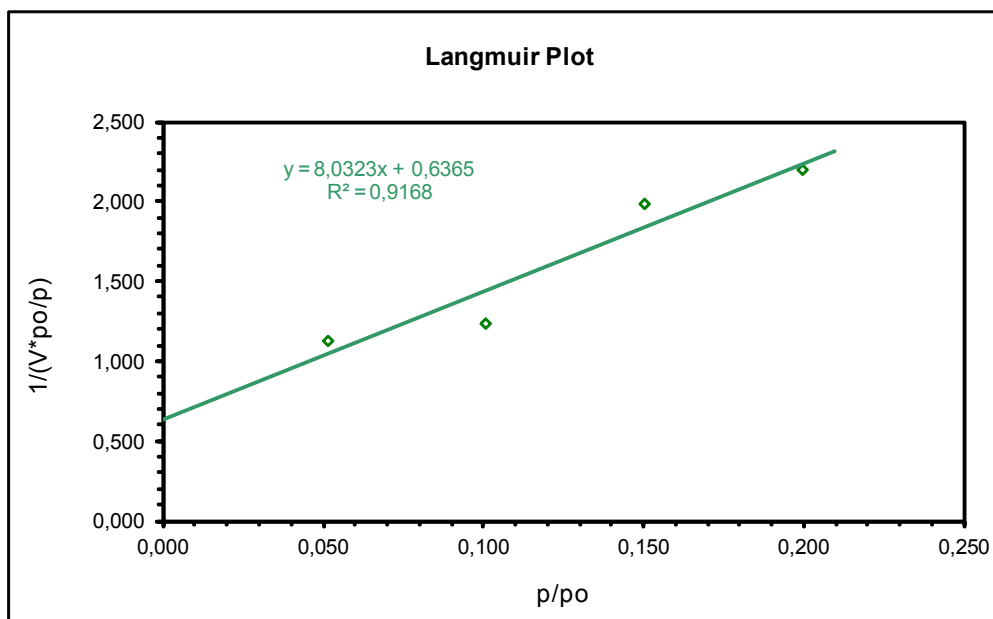
Operator: Bora

Langmuir Surface Area: 0,547 sq.m/g

C: 12,62

Vm: 0,124 cc/g

Relative pressure	Volume Adsorbed	$\frac{1}{V \cdot p_0/p}$
p/po	V [cc/g]	V * po/p
0,0512	0,045	1,13269
0,1004	0,081	1,24122
0,1500	0,075	1,99105
0,1993	0,090	2,20454



COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042 sn 223

Software Version: Kelvin 1042 V3.11

Sample weight: 0,1261 g

Sample tube # 1 Station # 1

Degassing

Temperature: 80 °C

Degassed: 412 min

Adsorptive gas: N₂

Carrier gas: He

Start: 11:11 19.05.11

Complete: 11:55 19.05.11

Sample ID: seed

Sample number: sample test

Submitter: YTU

Operator: Bora

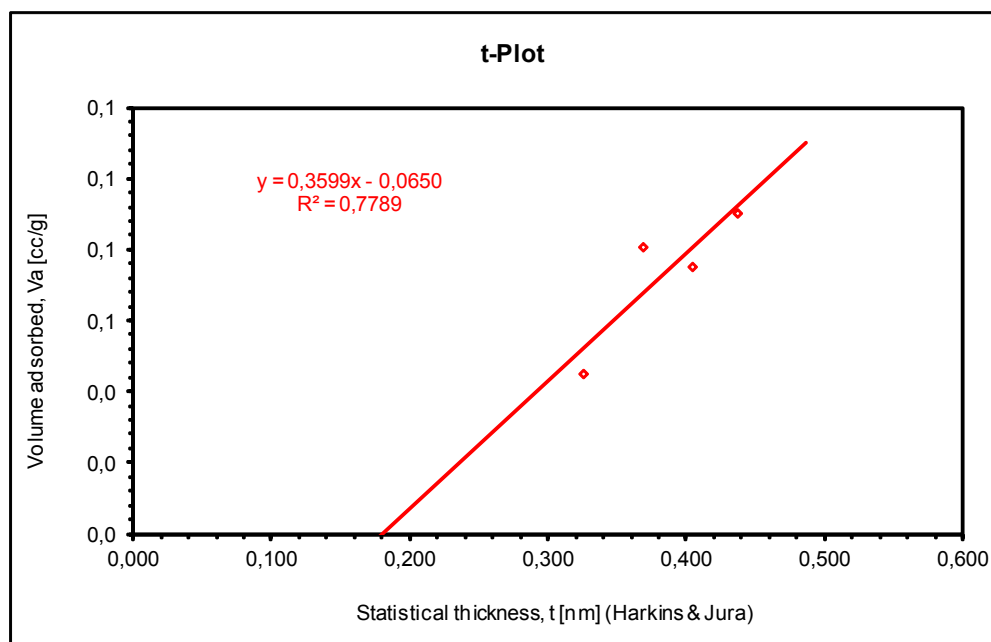
MICROPORE ANALYSIS REPORT

Micropore Volume: 0,000 mm³/g

Micropore Area: 0,000 sq.m/g

Non-microporous Surface Area: 0,369 sq.m/g

Relative pressure	Statistical thickness	Volume adsorbed
p/p ₀	t [nm]	V _a [cc/g]
0,0512	0,3250	0,045
0,1004	0,3681	0,081
0,1500	0,4038	0,075
0,1993	0,4364	0,090



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Semra KIRBOĞA OKUMUŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1981 - Konya
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : skirboga@yildiz.edu.tr – skirboga@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Müh. Bölümü	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lisans	Kimya Müh. Bölümü	Yıldız Teknik Üniversitesi	2003
Lise	Fen Matematik	Pertevniyal Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-	Yıldız Teknik Üniversitesi	Uzman
2007-2011	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2003-2004	Prosim Kimya San. Tic. LTD. Şti	Satış Yöneticisi
2003-2003	Türksan Boya San. Tic. Ltd. Şti.	İşletme Mühendisi

YAYINLARI

Makale

1. Kirboğa S., Öner, M., (2009). "Inhibition of Calcium Oxalate Crystallization by Graft Copolymers", *Crystal Growth and Design*, 9(5): 2159-2167.
2. Kirboğa S., Öner, M., (2010). "The Role of Vinyl Sulfonic Acid Homopolymer in Calcium Oxalate Crystallization" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 78(2): 357-362.
3. Kirboğa S., Öner, M., (2012). "The Inhibitory Effects of Carboxymethyl Inulin on the Seeded Growth of Calcium Carbonate", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 91:18-25.
4. Kirboğa S., Öner M., (2008). "Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Polietilenglikol Metakrilat-Vinilsülfonik Asit Aşı Kopolimerinin Etkisi", *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2): 151-161.

Bildiri

1. Akyol, E., Doğan, Ö., Akın, B., Kirboğa, S., Öner, M., "Investigation of Calcium Oxalate Monohydrate (COM) Crystallization as a Model to Biomineralization", German-Turkish University Conference and Project Marketplace on Applied Research and Innovation, pp. 30, Braunschweig, 26-28 February, 2007, Germany.
2. Kirboğa S., Akyol E., Doğan Ö., Öner M., 2007, "The Effect of Graft Copolymers on Calcium Oxalate Crystallization", 24th European Crystallographic Meeting, ECM24, 22-27 August 2007, Marrakech, MS35 O3, pp. s85.
3. Akyol, E., Doğan, Ö., Akın, B., Kirboğa, S., Öner, M., "The Effects of Polyelectrolytes on the Crystallization of Calcium Oxalate Monohydrate", 24th European Crystallographic Meeting, ECM24, 22-27 August 2007, Marrakech, MS35 P1 pp. s248.
4. Kirboğa S., Öner M., "Investigation of Calcium Oxalate in the Presence of Vinylsulphonic Acid Homopolymer", 18 th. International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2008, 24-28 August 2008, Praha-Czech Republic, P5.145, pp. 1526.
5. Kirboğa, S., Öner, M., "Development in the Field of Crystallization", EU12 partnering EU15 - FP7 Collaboration in Nanotechnologies and Materials, Prague, Czech Republic, January 28-29 2008 (Sunulmus basılmamis bildiri).
6. Akyol E., Kirboğa S., Öner M., "Control of Calcium Oxalate Crystallization by

- Using Polymeric Additives", 25 th. European Crystallographic Meeting, ECM25, 16-21 August 2009, İstanbul-Turkey, FA2-MS04-P11, pp. 198.
7. Öner M., Akyol E., Akin B., Kırboğa S., "Polyelectrolytes for the Controllers of Calcium Oxalate Crystallization", 238 th. American Chemical Society National Meeting&Exposition, 16-20 August 2009, Washington DC, COLL 0399.
 8. Kırboğa S., Öner M., "The Effect of Carboxymethyl Inulin on Calcium Carbonate Crystallization" 6th Chemical Engineering Conference For Collaborative Research In Eastern Mediterranean Countries (EMCC-6), 7-12 March 2010, Belek, ANTALYA, TURKEY, A-76, pp. 163.
 9. Kırboğa S., Akyol E., Öner M., "The Role of Polymers in Calcium Oxalate Crystallization" 16th International Biomedical Science & Technology Symposium (BIOMED 2010), 28 September-2 October 2010, İstanbul, Turkey, pp.81.
 10. Kırboğa S., Öner M., "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Additives", 18th International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC18), 13 – 16 September 2011, Zurich, Switzerland, pp. 106 – 107.
 11. Kırboğa S., Öner M., "The Formation of Nano Calcium Carbonate in the Presence of Additives" , 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 15 – 18 November 2011, Barcelona, Spain, 31_028_P.
 12. Kırboğa, S., Doğan, Ö., Akyol, E., Akin, B., Bozkurt, A., Öner, M., "Polietilenglikol Metakrilat-Vinilsülfonik Asit Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", 1. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, 21-23 Haziran 2006, ODTÜ Ankara, PSK_048, s:73.
 13. Akin, B., Akyol, E., Doğan, Ö., Kırboğa, S., Bozkurt, A., Öner, M., "Fosfonik Asit Grupları İçeren Kopolimer ve Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", 1. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, 21-23 Haziran 2006, ODTÜ Ankara, PSK_053, s:63.
 14. Kırboğa, S., Akin, M.B., Akyol, E., Doğan, Ö., Bozkurt, A., Öner, M., "Graft Kopolimerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu Üzerine Etkisi", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül 2006 Anadolu Üniversitesi Eskişehir, TOA37, s:612-613.
 15. Akin, M.B., Akyol, E., Doğan, Ö., Kırboğa, S., Bozkurt, A., Öner, M., "Polielektrolitlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisinin İncelenmesi", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül 2006 Anadolu Üniversitesi Eskişehir, YMN39, s:276-277.
 16. Doğan Ö., Kırboğa S., Akyol E., Öner M., "Polimer Yapısı ve Konsantrasyonun Hidroksiapatit Kristalizasyonuna Etkisi", XV. Ulusal Biyoteknoloji Kongresi, 28-31 Ekim 2007 Antalya, S-NB1, s:398-400.

17. Akin, B., Kirboğa, S., Akyol, E., Doğan, Ö., Öner, M., "Suda Çözünmeyen Polimerlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisi", XV. Ulusal Biyoteknoloji Kongresi, 28-31 Ekim 2007 Antalya, P-TB6, s:62.
18. Akyol, E., Kirboğa, S., Öner, M., "Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Blok Kopolimerlerin Etkisi" 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-8), 26-29 Ağustos 2008 İnönü Üniversitesi Malatya, TOA6.
19. Kirboğa, S., Akyol E., Öner, M., "Akrilik Asit ve Sülfonik Asit İçerikli Polimerlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisi" XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim 2008 Mağusa-K.K.T.C, FKP-162.
20. Galip, S., Doğan, Ö., Kirboğa, S., Öner, M., "Kalsiyum Karbonat Üzerine Bakır (II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi" 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-9), 22-25 Haziran 2010 Gazi Üniversitesi Ankara, PKRT 4-612.
21. Kirboğa, S., Öner, M., "Kalsiyum Karbonat Kristalizasyonun Engellenmesi", 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012 Koç Üniversitesi İstanbul.

Proje

1. "Biyomedikal Malzemeler ve Yapay Dokular" (Şemsiye Proje). Alt Proje: Prof. Dr. Mualla ÖNER, "Biyomineralizasyona Model Olarak Dental Restorasyon Malzemesi Hazırlanmasında Kullanılacak Hidroksiapatit Üretimi" , D.P.T, Proje No:25-DPT-07-04-01.
2. "Hidroksiapatit Kristallerinin İlaç Salımında Kullanımı", B.A.P.K. Proje No: 27-07-01-02, Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Mualla ÖNER. Proje Ekibi: Yrd. Doç. Dr. Özlem Doğan, Yrd. Doç. Dr. Emel Akyol, Arş. Gör. Umut Uysal, Arş. Gör. Bora Akin, Arş. Gör. Semra Kirboğa.
3. Akrilik ve Fosfonik Asit Polimerlerinin Baryum Sülfat Kristalizasyonuna Etkileri", B.A.P.K. Proje No: 28-07-01-04, Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Mualla ÖNER. Proje Ekibi: Yrd. Doç. Dr. Özlem Doğan, Yrd. Doç. Dr. Emel Akyol, Arş. Gör. Umut Uysal, Arş. Gör. Bora Akin, Arş. Gör. Semra Kirboğa.
4. "Kalsiyum Karbonat Üretimi ve Adsorban Olarak Kullanımı", B.A.P.K. Proje No: 2009-07-01-KAP01, Proje Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Özlem Doğan, Proje Ekibi: Prof. Dr. Mualla Öner, Yrd. Doç. Dr. Emel Akyol, Arş. Gör. Semra Kirboğa, Serhan Galip.
5. "Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) Üretiminde Reaksiyon Parametrelerinin İncelenmesi ve Morfolojinin Kontrolü", B.A.P.K. Proje No: 2011-07-01-DOP03, Proje Yöneticisi: Prof. Dr. Mualla ÖNER, Proje Ekibi: Arş. Gör. Semra Kirboğa Okumuş.