

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

KALSİYUM KARBONAT KRİSTALLERİNİN KONTROLLÜ SENTEZİ

DUYGU GÜRBÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER
UZM. DR. SEMRA KIRBOĞA OKUMUŞ**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALSİYUM KARBONAT KRİSTALLERİNİN KONTROLLÜ SENTEZİ

Duygu GÜRBÜZ tarafından hazırlanan tez çalışması 16.05.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2013-07-01-YL02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca çalışmalarına yön veren ve her zaman yardımlarıyla beni destekleyen, her türlü maddi, manevi, pratik, teorik yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e ve Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kalsiyum karbonat kristallerinin termal analizi sırasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN ve Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e, kalsiyum karbonat kristallerinin görüntülenmesi sırasında yardımcı olan Boğaziçi Univ. İleri Teknolojiler ArGe Merkez Lab. Elektron Mikroskobu Uzmanı Sayın Dr. Bilge GEDİK ULUOCAK'a, gerek okul hayatımda gerekse özel hayatımda manevi desteğini benden esirgemeyen arkadaşım Eray Yıldız ve hayatımın her aşamasında bana en büyük desteği veren değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmama verdikleri desteklerden dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, çalışmalarımı laboratuvarlarında gerçekleştirdiğim Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2014

Duygu GÜRBÜZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	6
BÖLÜM 2	
KALSİYUM KARBONAT (CaCO ₃)	7
2.1 Kalsiyum Karbonat Polimorfları	8
2.2 Kalsiyum Karbonat ve Polimorflarının Kullanım Alanları	9
2.3 Kalsiyum Karbonat Üretim Yöntemleri	10
2.3.1 Öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) üretim yöntemi	10
2.3.2 Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) üretim yöntemi	11
BÖLÜM 3	
KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI	15
3.1 Kristal Tanımı	15
3.2 Kafes Sistemleri.....	16
3.3 Doygun Çözelti, Aşırı Doygunluk Durumu, Çözünürlük	17
3.3.1 Çekirdeklenme	18
3.3.2 Birincil çekirdeklenme.....	19
3.3.3 İkincil çekirdeklenme	19
3.4 İndüksiyon zamanı	20
3.5 Katkı Maddeleri.....	20

BÖLÜM 4

ULTRA SONİK SES DALGALARI (USD)	21
4.1 Ultrasonik ses dalgalarının (USD) kristalizasyonda kullanımı	21
4.2 Ultrasonik Ses Dalgalarının Kalsiyum Karbonat Üretiminde Kullanıldığı Çalışmalar	24
4.2.1 Ultrasonik radyasyon ile CaCO_3 çökmesi	24
4.2.2 USD frekans ve genliğinin kalsiyum karbonatın morfolojik karakteristiğinin kontrolü üzerindeki etkisi	26
4.2.3 Reaksiyon ortamı olarak alkol çözeltisi içinde kalsiyum karbonat yarıkararlı polimorflarının sonokristalizasyonu	28

BÖLÜM 5

DENEYSEL METOD.....	30
5.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	30
5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar	31
5.3 Kristalizasyon Deneylerinin Yapılışı.....	32
5.4 Elde Edilen Kristallerinin Karakterizasyonu	33
5.4.1 Elektron tarama mikroskobu (SEM).....	33
5.4.2 FT-IR spektrumları.....	33
5.4.3 Spesifik yüzey alanı ölçümü (SSA).....	33
5.4.4 Termogravimetrik analiz (TG-DTA)	33

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR	34
6.1 FT-IR Analiz Sonuçları.....	35
6.2 SEM Analiz Sonuçları.....	42
6.3 BET Spesifik Yüzey Alanı Analiz Sonuçları	45
6.4 TGA-DTA Analiz Sonuçları	49

BÖLÜM 7

SONUÇ ve ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGE LİSTESİ

v_1	Simetrik germe titreşim bandı (the symmetric stretching)
v_2	Düzlemin dışındaki bükülme bandı (the out of plane bending)
v_3	İki kat dejenere antisimetrik germe bandı (the doubly degenerate antisymmetric stretching)
v_4	İki kat dejenere düzlemsel bükülme bandı (the doubly degenerate planar bending)

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer-Emmet-Teller
CaCl ₂	Kalsiyum klorür
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
CaHCO ₃	Kalsiyum bikarbonat
CaO	Kalsiyum oksit
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
CO ₂	Karbondioksit
FT-IR	Fourier Dönüşümü-Kızılötesi
GCC	Öğütülmüş kalsiyum karbonat
HCl	Hidroklorik asit
HCO ₃	Bikarbonat
H ₂ O	Su
HPH	Yüksek basınç homojenleştirici
KMİ	Karboksimetil inülin
LEM	Emülsiyon membran metodu
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
NaOH	Sodyumhidroksit
PBD	Prob Batırma Derinliği
PCC	Çöktürülmüş kalsiyum karbonat
SEM	Elektron tarama mikroskobu
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA-DTA	Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz
TiO ₂	Titanyum dioksit
USD	Ultrasonik ses dalgaları

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Kalsiyum karbonat polimorflarına ait SEM görüntüler A) Vaterit [25] B) Kalsit [15] C) Aragonit [26]..... 8
Şekil 2.2	Sıvı emülsiyon membran prosesi şeması [10] 13
Şekil 3.1	İdeal üç boyutlu birim kristal kafes şekli [32]..... 15
Şekil 3.2	Nokta kafes [33] 16
Şekil 3.3	Farklı kristal sistemler [32] 17
Şekil 3.4	Çözünürlük-süper çözünürlük grafiği [14] 18
Şekil 4.1	30 °C’de kalsiyum konsantrasyonunun dağılımı (■ultrasonik uygulanmayan durum, ▲ prob çapı: 3 mm, prob derinliği 3 cm, ultrasonik şiddet: 250 W/cm ² , çözeltinin doyurulduğu gaz hava) [21]..... 25
Şekil 4.2	8 cm, 5 cm, 1 cm prob derinliklerindeki su akışı (ultrasonik şiddet: 250 W/cm ² , prob çapı: 3 mm) [21] 25
Şekil 4.3	30 °C’de kalsiyum konsantrasyonunun farklı ultrasonik şiddetlere göre dağılımı (■ultrasonik şiddet: 250 W/cm ² , o: 105 W/cm ² çözeltinin doyurulduğu gaz hava, prob derinliği 3 cm) [21] 26
Şekil 5.1	Karboksimetil inülinin (KMİ) şematik gösterimi [18] 30
Şekil 5.2	Deney düzeneği 32
Şekil 6.1	Biyopolimer yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği..... 36
Şekil 6.2	0,25 g/L biyopolimer varlığında ve 1 cm prob batırma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği..... 36
Şekil 6.3	0,25 g/L biyopolimer varlığında ve 2 cm prob batırma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği..... 37
Şekil 6.4	0,50 g/L biyopolimer varlığında ve 1 cm prob batırma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği..... 37
Şekil 6.5	0,50 g/L biyopolimer varlığında ve 2 cm prob batırma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği..... 38
Şekil 6.6	0,75 g/L biyopolimer varlığında ve 1 cm prob batırma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği..... 38
Şekil 6.7	0,75 g/L biyopolimer varlığında ve 2 cm prob batırma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği..... 39
Şekil 6.8	Kalsiyum karbonat kristallerine ait SEM görüntüleri a) 0,25B38-5 b) 0,50A38-5 c) 0,75B25-5 d) 0,50B38-5 e) 0A25-5 f) 0A50-5 g) 0B25-5 h) 0B50-5 43

Şekil 6.9	0,25 g/L biyopolimer varlığında farklı USD genliklerinde ve farklı PBD sahip numunelere ait BET SSA grafiği 48
Şekil 6.10	0,75 g/L biyopolimer varlığında farklı USD genliklerinde ve farklı PBD sahip numunelere ait BET SSA grafiği 48
Şekil 6.11	Farklı prob derinliği ve USD genliğinde elde edilen kristallerin biyopolimer miktarına göre değişen BET SSA grafiği 49
Şekil 6.12	CaCO ₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,50A38-5 numunesi 50
Şekil 6.13	CaCO ₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,50B25-5 numunesi 50
Şekil 6.14	CaCO ₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,50B50-5 numunesi 51
Şekil 6.15	CaCO ₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,75B38-5 numunesi 51
Şekil 6.16	CaCO ₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,75B50-5 numunesi 52

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1	USD'nin incelendiği deneysel koşullar 35
Çizelge 6. 2	Kalsit için infrared bölge frekansları [37] 40
Çizelge 6. 3	Vaterit için infrared bölge frekansları [37]..... 40
Çizelge 6. 4	Örneklere ait FT-IR bant değerleri..... 41
Çizelge 6. 5	SEM görüntülerine ait ortalama kristal boyutları 44
Çizelge 6. 6	Farklı biyopolimer konsantrasyonu, prob batırma derinlikleri ve USD genliklerinde elde edilen kristallerin BET spesifik yüzey alan sonuçları a) Biyopolimer yokluğunda, 1 cm PBD uygulandığında -5dk b)Biyopolimer yokluğunda, 2 cm PBD uygulandığında-5 dk c) 0,25g/L biyopolimer varlığında, 1 cm PBD uygulandığında-5 dk d) 0,25g/L biyopolimer varlığında, 2 cm PBD uygulandığında- 5dk e) 0,75g/L biyopolimer varlığında,1 cm PBD uygulandığında-5 dk f) 0,25g/L biyopolimer varlığında, 2 cm PBD uygulandığında-5 dk 46
Çizelge 6. 7	CaCO ₃ kristallerinin sıcaklıklara göre ağırlık kayıpları 53

KALSIYUM KARBONAT KRİSTALLERİNİN KONTROLLÜ SENTEZİ

Duygu GÜRBÜZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Eş Danışman: Uzman. Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Kalsiyum karbonat en bol bulunan mineraldir. Bu mineral, su arıtımında, pigment olarak, kağıt, seramik, kozmetik, kauçuk, kükürt dioksit temizleme, cam üretimi, ağır metal kompleksi oluşturma gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kalsiyum karbonat üzerinde yapılan araştırmalar biyomineralizasyon alanında da ilgi odağı olmasını sağlamıştır.

Aşırı doygunluk, pH, sıcaklık, çeşitli inorganik/organik katkı maddeleri kalsiyum karbonat kristalizasyonunu etkileyebilmektedir. Katkı maddelerinin varlığı ile kristalizasyon prosesinde polimorf seçimi, büyüme mekanizması, çekirdeklenme, şekil ve kristal boyutu gibi seçenekler kontrol edilebilmektedir. Bu katkı maddeleri nano düzeyde kristalleşme sürecini kontrol edebilmektedir.

Son yıllarda alışılmadık özellikleri olan yeni malzemeler elde etmek için ultrasonik ses dalgası yöntemi kullanılmaktadır. Kalsiyum karbonat sentezi için de ultrasonik ses dalgası uygulamaları büyük bir ilgi uyandırmıştır. Çekirdeklenme, özellikle parçacık içermeyen çözeltide birincil çekirdeklenme, ultrasonik ses dalgaları (USD) uygulanmasıyla başlatılabilir. Ayrıca topaklanmanın azalması da USD ile sağlanan mükemmel karıştırmanın sonucu olabilir.

Bu çalışmada Karboksimetil İnülin (KMI) biyopolimeri varlığında USD'nin kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, USD genliğinin, prob batırma derinliğinin (PBD) ve KMI konsantrasyonunun kalsiyum karbonat oluşumuna

etkisi araştırılmıştır. KMI biyolojik olarak parçalanan, çevre dostu, polisakkarid esaslı bir polikarboksilattır. Bu çalışmada KMI biyopolimerinin seçilmesinin sebebi biyoparçalanabilir olması, toksik olmaması ve endüstrilerde geniş uygulama imkanı sağlamasıdır.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum Karbonat, Kalsiyum Karbonat Polimorfları, Ultrasonik Ses Dalgaları, Karboksimetil İnülin

CONTROLLED SYNTHESIS OF CALCIUM CARBONATE CRYSTALS

Duygu GÜRBÜZ

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Co-Adviser: Uzman. Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Calcium carbonate is one of the most abundant minerals. It is widely used in many fields such as water treatment, pigment, paper, ceramic, cosmetic, rubber, sulfur dioxide scrubbing, glass manufacture and heavy metal complexation. Furthermore, the studies related with calcium carbonate has been attracted a great deal of attention in biomineralization.

Supersaturation, pH, temperature, many inorganic/organic additives can influence calcium carbonate crystallization. The presence of additives may control the crystallization process, polymorph selection, growth mechanism, nucleation, shape and size of the crystal. These additives could control the crystallization process at nanoscale level.

In recent years, ultrasonic irradiation was used in chemical processes to obtain novel materials with unusual properties. Ultrasonic irradiation applications for the synthesis of calcium carbonate have been a big attention. Nucleation, especially primary nucleation in nominally particle-free solutions, can be induced by applying ultrasonic waves. Also, the reduction of agglomeration can be resulted from excellent mixing obtained by Ultrasonic waves.

In the present work, the effect of ultrasound on calcium carbonate crystallization in the presence of biopolymer, carboxymethyl inulin (CMI) was investigated. We studied the influence of sonicator amplitude, probe immersion depth (PID) and biopolymer

concentration on the formation of calcium carbonate. CMI is a biodegradable, environmentally friendly polysaccharide-based polycarboxylate. CMI was chosen as a biopolymer because the biodegradability and non-toxicity of CMI allows a wide application possibility in industries.

Key Words: Calcium Carbonate, Polymorph of Calcium Carbonate, Ultrasonic Sound Waves, Carboxymethyl Inulin

1.1 Literatür Özeti

CaCO_3 , boya, atıksu arıtımı, plastik, kauçuk, gıda, biyomedikal [1] vb. endüstriyel proseslerde kullanılan önemli bir inorganik mineraldir. Bu denli geniş uygulama alanına sahip olan CaCO_3 genellikle çöktürme yöntemi ve öğütme yöntemi [2] kullanılarak elde edilmektedir.

Kalsiyum karbonat kalsit, aragonit ve vaterit olmak üzere üç kristal polimorfa sahiptir [3]. Kalsit rombohedral yapıda kübik görünüşlü, aragonit ortorombik yapıda iğne görünümüne kristal şeklinde ve vaterit hegzagonal yapıya küresel görünüşlü kalsiyum karbonat polimorflarıdır [4].

Kalsiyum karbonat morfolojik formları ve fazları, reaktanların konsantrasyonu, sıcaklık, yaşlandırma süresi, katkı maddelerinin niteliği gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir [5]. Kalsiyum karbonat sentezi sırasında başlangıçta çözelti içerisinde polimorf karışımı oluşur ve sonraki adımda polimorf dönüşümleri gerçekleşir. Bu dönüşüme pH, sıcaklık, katkı maddelerinin varlığı/yokluğu, çözeltinin doymuş olması gibi parametreler etki etmektedir [4].

Kalsiyum karbonat kristalizasyonu hem endüstriyel uygulamalarda hem de biyomineralizasyonda kullanılan önemli mineraldir. Gıda, kâğıt, boya, kozmetik, kauçuk ve plastik gibi çeşitli endüstrilerde dolgu maddesi olarak geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Ayrıca cam üretimi, sülfür dioksit yıkama, atık arıtımı, ağır metal kompleksleştirme işlemlerinde de kullanılmaktadır [6]. Aynı zamanda kalsiyum karbonat biyoyumluluk ve biyoaktif özelliklerinden dolayı kemik ve diş gibi

biyomedikal alanlarda da uygulama alanı bulmuştur [1]. Vaterit polimorfu plastik ve kâğıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanıldığında düşük özgül ağırlığı sayesinde aynı ağırlıkta daha geniş hacimli [1] ürün elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca kâğıt endüstrisinde, parlaklığı ve daha iyi kırılma indeksi gibi özellikleri sayesinde kaliteyi artırıcı yönde etkiye bulunmaktadır [1].

Küresel yapılı vaterit üretimi biyosensör ya da ilaç salınımı uygulamaları için tercih edilmektedir. Çünkü yüksek gözenekli yapı biyomolekül birleşmesi için kalıp görevi görebilmektedir. Bu parçacıklara kapsülleme işlemi iki yolla yapılabilmektedir. Partikül yapı oluştuktan sonra, yüksek gözenekli parçacığa adsorpsiyon ile kapsülleme işlemi ya da çekirdeklenme esnasında partikül oluşumu gerçekleşirken katkı maddesinin eklenmesi şeklindedir [7].

Kalsiyum karbonat üretiminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

- Öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) üretim yöntemi [2]
- Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) üretim yöntemi
 - Kraft Pulping Yöntemi (Kireç-Soda Yöntemi)
 - Çözeltilerin Karıştırılması Yöntemi
 - Karbonasyon Prosesi [8]
 - Su-yağ-su içinde çift emülsiyon ile kalsiyum karbonat üretimi [9]
 - Emülsiyon membran (LEM) ile kalsiyum karbonat yöntemi [10]
 - Yüksek basınç homojenleştirici (HPH) ve yüksek yoğunluklu çöktürme yöntemi ile kalsiyum karbonat üretimi [11]
 - Ultrasonik ses dalgaları (USD) varlığında kalsiyum karbonat üretimi [12]

Kristalizasyon, kristal yapısına sahip çok sayıdaki malzemenin endüstride yaygın olarak kullanılmasından dolayı önemli bir prosestir [13]. Kristalizasyon prosesi pek çok faktörden etkilenmektedir. Bunlara örnek olarak, çözeltinin sıcaklığı, aşırı doygunluk, karıştırma hızı, pH'ın ayarlanması ve katkı maddeleri verilebilmektedir [14].

Çöktürme kinetiğini artırmak için sisteme harici bir enerji vermek tercih edilen yöntemlerden biridir. Ultrasonik ses dalgaları harici enerji kaynağı için iyi bir aday

olarak gösterilmektedir [15]. Son yıllarda USD kristalizasyonda [15], kristalin boyut kontrolünde avantaj sağlamak amacıyla kullanılmıştır. USD ile ilgili en eski çalışmalara bakıldığında amorf metallerin hazırlanmasında kullanıldığı ve bunu metal oksitlerin, sülfidlerin ve diğer nanomalzemelerin izlediği görülmüştür. USD büyük ölçüde reaksiyonları hızlandırmak için özel şartlar sunan, geleneksel yollarla üretilmesi pek mümkün olmayan, malzeme boyutu ve şekli üzerinde kontrol sağlayan koşullara sahip bir üretim tekniğidir [16]. USD gücü, frekansı, genliği ve uygulama süresi gibi parametreler ile spesifik partikül boyutlu kristal elde edilebilmektedir [17].

USD, topaklaşmayı oldukça azaltmaktadır. Bazı topaklanmalar çekirdeklenme basamağında oluşmaktadır. Çekirdeklerde yüzey alanının hacme oranı büyüktür, bu da yüksek yüzey gerilimine neden olmaktadır. Bu durumda çekirdeğin diğerlerine bağlanma eğilimi düşük olmaktadır. Kristal büyüdükçe yüzey gerilimi düşmekte ve daha kararlı hale gelmektedir. Sonuçta iyi karıştırma ortamında USD topaklanmayı azaltmaktadır [18]. USD frekansı ve genliği arttıkça topaklanma sınırlandırılmaktadır [17]. USD, çekirdeklenme hızını ve çekirdeklerin temasını azaltmaktadır [18].

Tarımsal ve kimyasal sektörlerde çevre dostu biyopolimer olan inülinin çeşitli türevleri geliştirilmektedir. Karboksimetil inülin (KMİ) hindibağ inülinin karboksimetilasyon işlemine tabi tutulması ile elde edilen, düşük toksisiteye sahip, çevre dostu bir inülin türevidir [18].

Fosfonatlar ya da polikarboksilatlar gibi polielektrolitler CaCO_3 gibi inorganik bileşiklerin büyümesini engelleyici inhibitör olarak kullanılmaktadırlar. KMİ biyopolimeri fosfonatlar için umut verici olabilmektedir. KMİ fosfonat içermeyen diğer poliakrilik asitlerin aksine toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerlerdir [19]. Özellikle taşlaşma önleyici özelliği bakımından poliakrilatlarla kıyaslandığında benzer hatta daha iyi etkisi olduğu söylenebilir, ancak burada KMİ toksik olmaması ve doğal olması bakımından daha avantajlıdır [18].

KMİ, kalsiyum karbonat kristalizasyonunu önlemede kullanılan iyi bir inhibitördür. Yapılan çalışmalar sonucu KMİ'nin çok düşük konsantrasyonlarda bile (5-200 ppm) kalsiyum karbonat kristalizasyon prosesinde kristalizasyonu önemli derecede etkilediği

görülmüştür. Etkileşimi, karboksilat içeriği, zincir uzunluğu ve katkı maddesi konsantrasyonu ile ilişkilendirilir [20].

KMİ, tekstil, su şartlandırma, gıda, yağ ekstraksiyonu, deterjan gibi proseslerde ve kristalizasyon engelleyici olarak kullanım alanı bulmaktadır. Karboksimetil inülin yakın zamanlarda ticari alanda kullanılmaktadır. Özellikle kristalizasyonu önleyici mekanizmasının keşfedilmesi ile konteynerlerde, proses kazanlarında, şeker kristalizörlerinde kullanılmaktadır [18].

1.2 Tezin Amacı

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) kristalizasyonu hem endüstriyel uygulamalarda hem de biyomineralizasyonda kullanılan önemli bir prosesdir. Gıda, kâğıt, boya, kozmetik, kauçuk ve plastik gibi çeşitli endüstrilerde dolgu maddesi olarak geniş kullanım alanı bulunan CaCO_3 , ayrıca cam üretimi, sülfür dioksit yıkama, atık arıtımı, ağır metal kompleksleştirme işlemlerinde de kullanılmaktadır [6]. Aynı zamanda kalsiyum karbonat biyoyumluluk ve biyoaktif özelliklerinden dolayı kemik ve diş gibi biyomedikal alanlarda da uygulama alanı bulmuştur [1].

CaCO_3 vaterit, aragonit ve kalsit olmak üzere üç farklı morfolojiye sahip polimorfik yapıda bulunabilmektedir [3]. Aragonit ve vaterit kalsite göre daha kararsız yapıda polimorflar olup daha kararlı olan kalsite dönüşme eğilimi gösterirler.

Vaterit küresel yapılı kristal olup, dolgu maddesi olarak diğer dolgu maddelerine göre kaliteyi artırıcı etki sağlamakta [1], sentezlenme koşulları sıcaklıktan, yaşlandırma süresinden, katkı maddelerinin niteliğinden, olması/olmaması durumundan, bileşenlerin konsantrasyonundan [5] etkilenmektedir. Bu çalışmada kâğıt, boya, atıksu arıtımı, plastik, kauçuk, gıda, biyomedikal [1] vb. endüstriyel proseslerde kullanılan önemli bir inorganik mineral olan CaCO_3 'ın kontrollü olarak sentezlenerek vaterit polimorfu elde edilmesi amaçlanmıştır.

Vaterit polimorfu kalsiyum karbonatın diğer polimorflarına göre daha kararsız fakat küresel şekli ve düşük özgül ağırlığı [1] gibi avantajları bakımından öne çıkan bir polimorfudur. Kâğıt, polimer vb. endüstrilerde küresel yapısından dolayı dolgu maddesi

olarak tercih edilmektedir. Ayrıca biyosensör ve ilaç salınımı uygulamalarında da küresel yapılı vaterit üretimi tercih edilmektedir [7].

Bu çalışmada, vaterit polimorfu elde etmek için çalışma koşulları oda sıcaklığı ve yaşlandırma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

CaCO_3 kristallerini elde etmek çöktürme yöntemi belirlenmiştir. Çöktürme işlemini hızlandırmak için çözeltiye dışarıdan bir enerji vererek kristallerin çöktürme kinetiğinin artması [15] amaçlanmıştır. Ultrasonik Ses Dalgaları (USD) hem harici enerji kaynağı olarak hem de kristalin boyut kontrolünde avantaj sağlamaktadır [15]. USD büyük ölçüde reaksiyonları hızlandırmak için özel şartlar sunan, geleneksel yollarla üretilmesi pek mümkün olmayan, malzeme boyutu ve şekli üzerinde kontrol sağlayan koşullara sahip bir üretim tekniğidir [16]. USD gücü, frekansı, genliği, prob çapı [21], prob batırma derinliği [21] ve uygulama süresi gibi parametreler ile spesifik parçacık boyutlu kristal elde edilebilmektedir [17].

Bu çalışmada çöktürme kinetiğini artırmak için sabit sonikatör prob çapında, sabit frekansta, değişen USD genliklerinde ve sonikatör prob batırma derinliklerinde USD uygulanarak kalsiyum karbonat kristal eldesi amaçlanmıştır.

Katkı maddeleri kristal yüzeyine bağlanarak kristalin büyümesi için gerekli olan adımların gerçekleşmesini engeller ve böylece kristalin büyümesini önlemiş olur [20]. Karboksimetil İnülin (KMi), kalsiyum karbonat kristalizasyonunu önlemede kullanılan iyi bir önleyicidir. Yapılan çalışmalar sonucu KMi'nin çok düşük konsantrasyonlarda bile (5-200 ppm), kalsiyum karbonat kristalizasyon prosesinde kristalizasyonu önemli derecede etkilediği görülmüştür [20].

KMi biyopolimerinin kalsiyum karbonat kristalizasyonu üzerindeki büyümeyi önleyici etkisinden yola çıkarak, biyopolimer varlığında/yokluğunda, farklı biyopolimer konsantrasyonlarında, farklı USD genliklerinde, farklı sonikatör prob batırma derinliklerinde kalsiyum karbonat kristali sentezlenmesi ile polimorf dönüşümü ve kontrollü kalsiyum karbonat kristal eldesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada amaç kalsiyum karbonat kristallerinin kontrollü olarak sentezlenmesidir. Bu amaçla Ultrasonik Ses Dalgası (USD) kullanılarak, biyopolimer varlığında ve yokluğunda, kesikli kristalizatörde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametreler olarak farklı biyopolimer konsantrasyonları, sabit frekansta farklı genlikte ultrasonik ses dalgaları ve farklı prob batırma derinlikleri (PBD) incelenmiştir. Bu proses parametrelerinin oluşan kalsiyum karbonat morfolojisine, farklı polimorfların oluşumuna, kristallerin yüzey alanına, kristal şekli ve boyutuna etkisi FT-IR, SEM, BET, TGA-DTA analizleri kullanılarak araştırılmıştır.

BÖLÜM 2

KALSİYUM KARBONAT (CaCO₃)

Kalsiyum Karbonat (CaCO₃), organizmalar tarafından oluşturulmayan, doğada saf halde bulunmayan, yer kabuğunun %4'ünden fazlasını oluşturduğu bilinen bir mineraldir. [23], [2], [8]. Bazı deniz canlıları, iskelet ve kabuk yapılarında kullanmak üzere suda çözünmüş kalsiyum karbonatı absorplar ve bu canlıların ölmesiyle kullanılmış olan CaCO₃ deniz yataklarında sedimente olmaktadır. Bu süreç, kireç taşı oluşumunun başlangıcıdır [8].

Pek çok araştırmacının dikkatini çeken CaCO₃, boya, atıksu arıtımı, plastik, kauçuk, gıda, biyomedikal [1] vb. endüstriyel proseslerde kullanılan önemli bir inorganik mineraldir. Bu denli geniş uygulama alanına sahip olan CaCO₃ genellikle çöktürme yöntemi ve öğütme [2] yöntemleri kullanılarak elde edilmektedir.

CaCO₃, vaterit, aragonit ve kalsit olmak üzere üç polimorfik yapıya sahiptir. Vaterit ve aragonit, kalsite göre daha kararsız yapılardır ve kolayca kalsite dönüşümler. Bu üç polimorf birbirinden farklı karakteristik özelliklere sahiptir [1].

CaCO₃ saf sularda çok az, karbon dioksit (CO₂) içeren sularda ise kısmen çözünerek kalsiyum bikarbonat Ca(HCO₃)₂ oluşturmaktadır [24].



Isıtıldıklarında ortama CO₂ vererek bozunur ve sönmemiş kireç oluşturmaktadırlar [24].

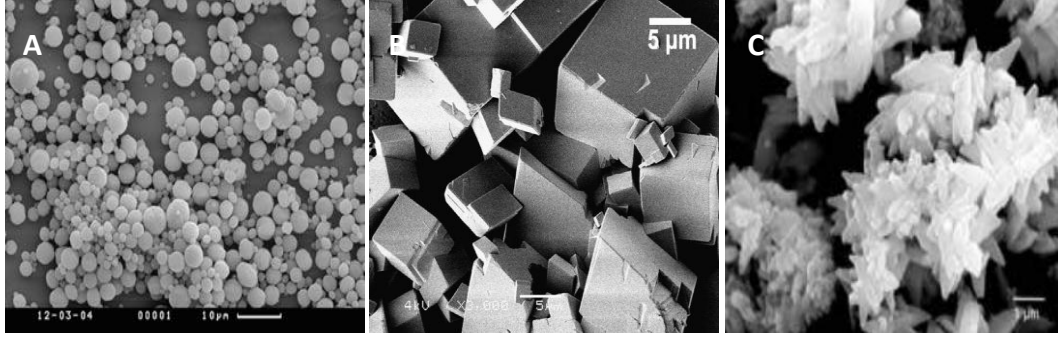


Asitlerle tepkimeye girerek CO₂ gazı açığa çıkarırlar [24].



2.1 Kalsiyum Karbonat Polimorfları

Kalsiyum Karbonat kalsit, aragonit ve vaterit olmak üzere üç kristal polimorfa sahiptir [3]. Kalsit rhombohedral yapıda kübik görünümlü, aragonit ortorombik yapıda iğne görünümlü kristal şeklinde ve vaterit hegzagonal yapılı küresel görünümlü kalsiyum karbonat polimorflarıdır [4].



Şekil 2.1 Kalsiyum karbonat polimorflarına ait SEM görüntüler A) Vaterit [25] B) Kalsit [15] C) Aragonit [26]

Kalsit ve vaterit polimorfları oda sıcaklığında, sıvı sistemler kullanılarak sentezlenirken [3], aragonit, yüksek sıcaklık [3] ve yüksek basıncın [4] olduğu koşullarda elde edilir. Normal koşullarda, en kararlı polimorf kalsit iken, yüksek sıcaklıklarda su içerisinde en kararlı polimorf olma özelliğini aragonit taşır [3]. Vaterit ise yarı kararlı bir polimorf olup [15], kendi çözeltisi içerisinde birkaç saat bekletildiği takdirde kolayca daha kararlı olan kalsite dönüşebilmektedir [6]. Vateritin çözünürlüğü kalsite göre biraz daha fazla olduğu için, vaterit reaksiyonun ilk aşamalarında oluşmaktadır [3].

Katkı maddeleri kullanılarak inorganik malzemelerin kristal morfolojileri değiştirilmektedir [27]. Kalsiyum karbonat morfolojik formları ve fazları, reaktanların konsantrasyonu, sıcaklık, yaşlandırma süresi, katkı maddelerinin niteliği gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir [5]. Kalsiyum karbonat sentezi sırasında başlangıçta çözelti içerisinde polimorf karışımı oluşur ve sonraki adımda polimorf dönüşümleri gerçekleşir. Bu dönüşüme pH, sıcaklık, katkı maddelerinin varlığı/yokluğu, çözeltinin doymun olması gibi parametreler etki etmektedir [4].

Kalsiyum karbonat polimorfları içerisinde en az kararlılığa sahip olan vaterit, genellikle doğrudan çöktürme yöntemi ile sentezlenir ve birbirine bitişik küresel yapılı kristal özellikli bir yapı gösterirler. Sabit bir kristal çapı yoktur [11]. Vateritten sonra, daha

kararlı form olan aragonit farklı yollar kullanılarak [11] sentezlenir. Bu sentezlenme sonucunda ortorombik yapıda, polihedral çubuk formda kristal elde edilebilir. Son olarak kararlı form olan kalsit doğrudan çöktürme ile sentezlenir ve trigonal sistemde kristalleşir [11].

2.2 Kalsiyum Karbonat ve Polimorflarının Kullanım Alanları

Kalsiyum karbonat kristalizasyonu hem endüstriyel uygulamalarda hem de biyomineralizasyonda kullanılan önemli mineraldir. Gıda, kâğıt, boya, kozmetik, kauçuk ve plastik gibi çeşitli endüstrilerde dolgu maddesi olarak geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Ayrıca cam üretimi, sülfür dioksit yıkama, atık arıtımı, ağır metal kompleksleştirme işlemlerinde de kullanılmaktadır [6]. Aynı zamanda kalsiyum karbonat biyoyumluluk ve biyoaktif özelliklerinden dolayı kemik ve diş gibi biyomedikal alanlarda da uygulama alanı bulmuştur [1].

Kalsit, yazı ve duvar kâğıtlarında ve kartonlarda selüloza % 15-30 oranlarında katılarak kullanılmaktadır. Kâğıt endüstrisine daha az optik beyazlatıcı ve selüloz sarfiyatı gibi faydalar kazandırmasından ötürü çevreye ciddi katkı sağlamaktadır. Boya sektöründe, su bazlı boya sisteminde %25-30 oranında kalsit kullanılmaktadır [28]. Kalsit yüzey kaplamada iyileştirici olarak kullanılmakta ve titanyum dioksit (TiO_2) tüketimini azaltarak maliyet düşürücü yönde artılar sağlamaktadır. Plastik sektöründe, boru, otomotiv vb. birçok plastikten mamul ürün üretiminde, rengi, ucuzluğu gibi sebeplerle, öğütülmüş ve kaplanmış şekilde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Gıda sektöründe, bisküvi, ekmek, sakız gibi gıda maddelerinde kimyasal saflığı, rengi gibi nedenlerle kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır [2]. Ayrıca kalsit, yapıştırıcılar, yem sanayii, diş macunu, seramik, halı tabanı, sünger, kauçuk vb sektörlerde de kullanılmaktadır [28].

Aragonit kalsite göre daha az kararlı olmasına karşın, kalsitten daha yüksek yoğunluğa sahip olması, kalsite göre daha sık bir yapı göstermesi gibi özellikleriyle biyoyumlu bir malzeme özelliği taşımaktadır. Bu özellikleri de aragoniti, medikal uygulamalara, eczacılıkta, kozmetikte ve boya endüstrisinde kullanıma uygun hale getirmektedir [29]. Ayrıca aragonit yüksek en-boy oranına sahip olması ve fonksiyonel bir inorganik parçacık olarak kabul edilmesinden ötürü kauçuk, plastik ve verniklerin optik ve

mekanik özelliklerini değiştirebileceği, bir pigment olarak kağıdın beyazlığını, opaklığını ve gücünü ayarlama da kullanılabileceği düşünülmektedir [30].

Vaterit polimorfu plastik ve kâğıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanıldığında düşük özgül ağırlığı sayesinde aynı ağırlıkta daha geniş hacimli [1] ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca kâğıt endüstrisinde, parlaklığı ve daha iyi kırılma indeksi gibi sahip olduğu özellikleri sayesinde kaliteyi arttırıcı yönde etkide bulunmaktadır [1].

Küresel yapılı vaterit üretimi biyosensör ya da ilaç salınımı uygulamaları için tercih edilmektedir. Çünkü yüksek gözenekli yapı biyomolekül birleşmesi için kalıp görevi görebilmektedir. Bu parçacıklara kapsülleme işlemi iki yolla yapılabilmektedir. Partikül yapı oluştuktan sonra, yüksek gözenekli parçacığa adsorpsiyon ile kapsülleme işlemi ya da çekirdeklenme esnasında partikül oluşumu gerçekleşirken katkı maddesinin eklenmesi şeklindedir [7].

2.3 Kalsiyum Karbonat Üretim Yöntemleri

Kalsiyum karbonat üretiminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler aşağıda başlıklar şeklinde açıklanmıştır.

2.3.1 Öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) üretim yöntemi

Bu yöntem kendi içinde kuru öğütme ve sulu öğütme olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu üretim yöntemi açık tip maden ocaklarında uygulanmaktadır. Birinci basamakta iri kristalli mermer yatakları, delme makineleri ile delinerek patlatılmaktadır. Çıkan cevher kapasitesine göre ayıklanmakta ve kırma tesislerinden geçirilerek rengi kirleten kısımlar ayrılmaktadır. Kalan ürün 3 mm' lik bir elekten geçirilerek tesislere sevk edilmektedir.

Kuru öğütme işlemi,

- Çeneli kırıcı
- Çekiçli kırıcı
- Bilyalı değirmen
- Vidalı Konveyör
- Havalı Seperatör ile Ayırma

- Fan ve Filtre kullanarak filtre altından mamul silosuna nakil
- Torbalama

aşamalarını içermektedir. Bu aşamalar ile 40 µm boyutlarında CaCO₃ üretilmektedir. Sulu öğütme işleminde, kuru öğütme ile elde edilen 40 µm CaCO₃ 2 µm'ye öğütülmektedir. Bu işlem sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıktığı için su kullanılmaktadır [2].

2.3.2 Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) üretim yöntemi

Çöktürülmüş CaCO₃ üretimini aşağıdaki başlıklar altında toplanmaktadır.

- Kraft Pulping Yöntemi (Kireç-Soda Yöntemi)
- Çözeltilerin Karıştırılması Yöntemi
- Karbonatlaştırma Prosesi [8]
- Su-yağ-su içinde çift emülsiyon ile kalsiyum karbonat üretimi [9]
- Emülsiyon membran (LEM) ile kalsiyum karbonat yöntemi [10]
- Yüksek basınç homojenleştirici (HPH) ve yüksek gravite presipitasyon yöntemi ile kalsiyum karbonat üretimi [11]
- Ultrasonik ses dalgaları (USD) varlığında kalsiyum karbonat üretimi [12], [18]

2.3.2.1 Kraft pulping yöntemi

Kireç soda prosesinde, sodyum karbonat (Na₂CO₃) ile kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) reaksiyonundan sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum karbonat (CaCO₃) elde edilir. NaOH çözeltisi içerisindeki CaCO₃ çökerek ürün olarak alınır. Bu işlem ile elde edilen CaCO₃ parçacık boyutu oldukça büyüktür. Ayrıca prosese Na₂CO₃'ün hızlı veya yavaş eklenmesi CaCO₃'ün kristal yapısında değişkenliğe sebep olmaktadır [8].



2.3.2.2 Çöktürme yöntemi

Bu yöntemde, CaCO_3 üretmek için CO_3 ve Cl_2 kökenli iki çözünebilir tuz çözeltileri birbiriyle karıştırılır [1].



2.3.2.3 Karbonatlaştırma prosesi

Karbonatlaştırma prosesi kaynak olarak kireçtaşıını kullandığı için en geniş kullanım alanına sahip olan çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretim yöntemidir. Karbonatlaştırma işleminde, kireç taşı, kireç ocaklarında kalsinasyon amacıyla 1000 °C'de yakılır. Yüksek saflık sağlamak için yakma işlemi sırasında doğal gaz kullanılır. Kireç, katı olarak kalsiyum oksit (CaO), gaz olarak da karbondioksit (CO_2) parçalanır. Kalsinasyon sıcaklık 894 °C ve basınç 1 bar CO_2 'ye ulaştığında mümkün olmaktadır.



Katı CaO , 30-50 °C aralığında su (H_2O) ile yıkanarak sönmüş Ca(OH)_2 bulamacı elde edilir.



Sönmüş bulamaç, yanmamış ve aşırı yanmış kireci uzaklaştırmak için elenir. Daha sonra bulamaç karbonatlaştırma amacıyla, CO_2 ile reaksiyona girmesi için, CO_2 içeren ve karıştırılan bir reaktöre beslenir. Bunun sonucunda CaCO_3 oluşur [8].



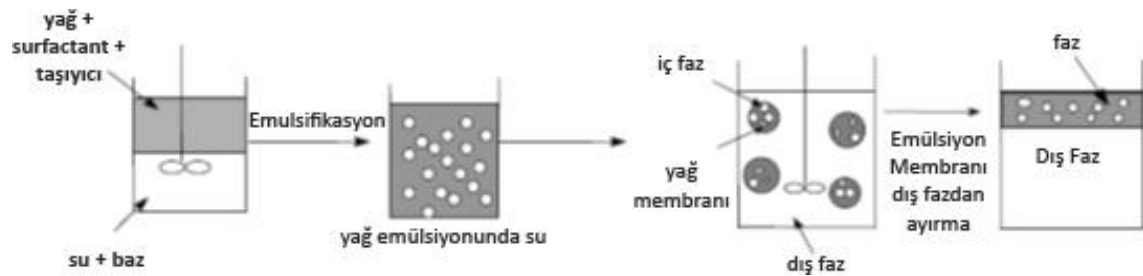
2.3.2.4 Su-yağ-su içinde çift emülsiyon ile kalsiyum karbonat üretimi

Emülsiyon işleminde ilk olarak kararlı ters bir emülsiyon hazırlanır. İstenen bileşiğin anyonlarını içeren emülsifiye edilmiş sulu çözelti, yüzey aktif madde içeren yağ fazı ile karıştırılır. Bu işlemde sonra su damlacıkları meydana gelir ve yağ içinde dağılmış olan yüzey aktif madde su damlacıklarının yüzeyine adsorplanarak bir tabaka oluşturur. Yüzey aktif madde emülsiyonun kararlı hale gelmesinde yardımcı olmaktadır. İstenen bileşiğin katyonlarını içeren başka bir emülsifiye edilmiş sulu çözelti hazırlanır ve daha önce hazırlanan ters emülsiyon, çift emülsiyon oluşturmak için bu çözeltinin içine

dökülür. Yağ fazının konsantrasyon farkı ve düşük yoğunluğu sebebiyle katyonlar yağ fazı boyunca taşınır ve su damlacıkları yüzeyinde birikir. Katyon ve anyonların kimyasal reaksiyonları sonucu yüzey aktif madde ile çevrili su yüzeyinde kristalizasyon meydana gelir. Kurutma işlemi sırasında içi boş bir yapı meydana gelir [9].

2.3.2.5 Emülsiyon membran (LEM) ile kalsiyum karbonat yöntemi

Su-yağ-su içinde çift emülsiyon ile kalsiyum karbonat üretim yönteminin geliştirilmesiyle gerçekleştirilen yöntemdir. Uygulama adımları anyon içeren ters emülsiyon ve ona karşı hazırlanan katyon içeren emülsiyon basamağına kadar aynıdır. Bu işlemde farklı olan ters emülsiyon, diğer emülsiyona aktarılmadan bu yüksek seçici membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlar ile mikro reaktör alanları oluşturulmaktadır [10].



Şekil 2.2 Sıvı emülsiyon membran prosesi şeması [10]

2.3.2.6 Yüksek basınç homojenleştirici (HPH) ve yüksek yoğunluklu çöktürme yöntemi ile kalsiyum karbonat üretimi

İlk yöntem karbonatlaştırma işlemine dayanmaktadır. CO₂ eklenmesi sırasında ortamda CaCO₃ çökmesini indükleyici yüzey aktif organik katkı maddeleri de bulunmaktadır.

İkinci yöntem de kısaca karbonat iyonları ve kalsiyum iyonları içeren tuzların ikili dekompozisyonu olarak adlandırılmaktadır [11].

2.3.2.7 Ultrasonik ses dalgaları (USD) varlığında kalsiyum karbonat üretimi

USD yöntemi, bir sıvı ortam içerisinde cihazın oluşturduğu titreşim dalga genlikleri olayına dayanmaktadır. Yayılan titreşim ile sıvı ortam içerisinde kristal oluşumu,

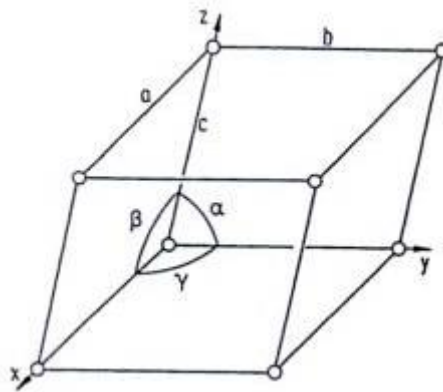
büyümesi ve çökmesiyle gerçekleşmektedir [12] USD ile daha dar parçacık boyut dağılımına sahip CaCO_3 kristalleri elde edilmektedir [18].

KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI

Kristalizasyon, kristal yapısına sahip çok sayıdaki malzemenin endüstride yaygın olarak kullanılmasından dolayı önemli bir prosestir [13]. Kristalizasyon, aşırı doymuş çözeltide birden fazla kütle aktarım kademesi sonucu meydana gelen bir süreçtir. Kristalizasyon prosesi pek çok faktörden etkilenmektedir. Bunlara örnek olarak, çözeltinin sıcaklığı, aşırı doymuşluk, karıştırma hızı, pH'ın ayarlanması ve katkı maddeleri verilebilir [14].

3.1 Kristal Tanımı

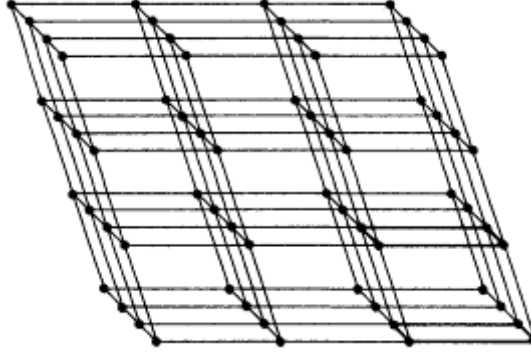
Bir bileşiği oluşturan artı (+) ve eksi (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmeleriyle meydana gelen katı faza kristal denir. Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişmektedir [31]. Birim ideal kristal kafes Şekil 3.1'de gösterildiği gibi x, y, z eksenlerine, α , β , γ açılarına ve a, b, c kenar uzunluklarına sahiptir [32].



Şekil 3.1 İdeal üç boyutlu birim kristal kafes şekli [32]

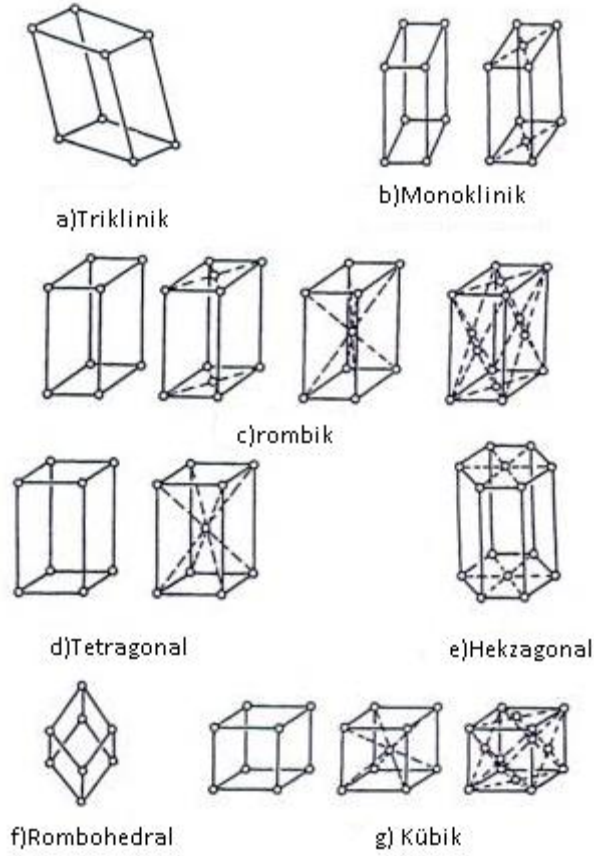
3.2 Kafes Sistemleri

Kristaller, katılar içinde atomların üç boyutlu düzlemde periyodik yapı olarak tekrarlanmasıyla oluşmaktadır. Eğer kristaller geometrik bir yapı olarak düşünülür ve varolan atomlar ihmal edilirse, kristali temsilen Şekil 3.2' de gösterilen nokta kafes kavramı kullanılabilir. Nokta kafes, her bir kafes aynı şekilde çevrelenmiş noktalar kümesidir. Birim kafesin tekrarlanmasıyla oluştuğu kabul edilir [33].



Şekil 3.2 Nokta kafes [33]

Bileşenlerin periyodik düzlemlerininin uzaysal dağılımına bağlı olarak 7 farklı kristal sistem ortaya çıkmıştır. Bu 7 kristal sistemin simetrileri de kullanılarak 14 Bravais kafes yapısı oluşturulmuştur ve Şekil 3.3' de gösterilmektedir [32].



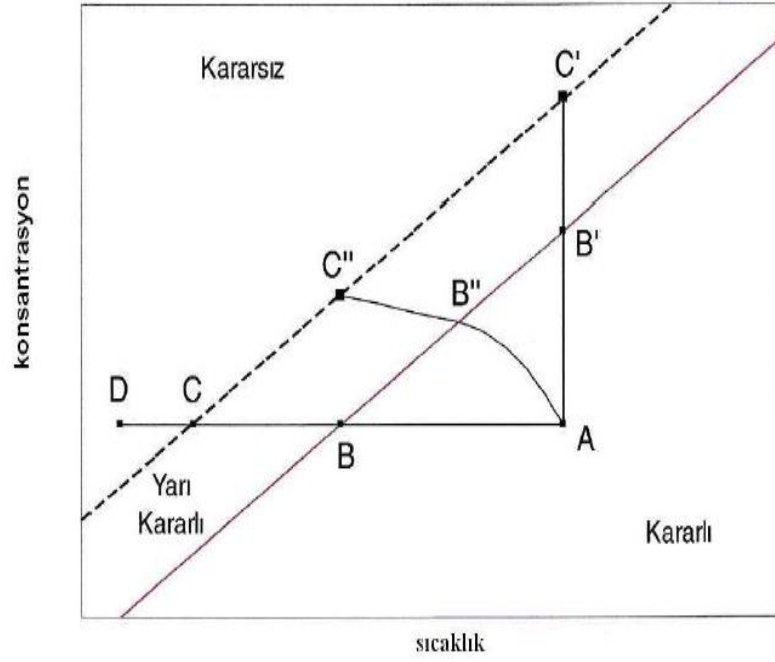
Şekil 3.3 Farklı kristal sistemler [32]

3.3 Doygun   zelti, A ırdoygunluk Durumu,   z n rl k

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doymun çözelti denir.    unlukla denge doymunlu undan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltilere a ırdoygun çözelti denir [31].

Bütün kristalizasyon işlemleri için a ırdoygunluk durumu önemli bir parametredir. Kendi kendine çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği a ırdoygun çözeltileri sınıflandırmak amacıyla, kararsız ve yarı kararlı terimleri kullanılmaktadır.

A ırdoygunluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki grafiksel olarak  ekil 3.4' de gösterilmiştir. Altındaki devamlı BB'  izgisi çözünürlük eğrisini temsil etmektedir. Üstteki CC' ile gösterilen kırık çizgi ise, kontrolsüz kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları temsil eden süper çözünürlük eğrisidir [31].



Şekil 3.4 Çözünürlük-süper çözünürlük grafiği [14]

Diyagram üç bölgeye ayrılmaktadır;

1. Kristalizasyonun mümkün olmadığı kararlı (doymamış) bölge.
2. Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasında, kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doymun) bölge
3. Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu, kararsız, aşırı doymunluk bölgesi [31].

3.3.1 Çekirdeklenme

Aşırı doymun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerin meydana gelmesi olayı çekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır [31]. Katı kristal yapının serbest enerjisi, sıvının enerjisinden daha düşük olduğu için sıcaklık, dönüşüm noktasının altına indiği zaman sıvı katılaşır. Sıcaklık düştükçe sıvı ile katı arasındaki serbest enerji farkı daha da büyür ve katı faz daha kararlı hale gelir [20].

Aşırı doymunluk tek başına bir sistemin kristalize olabilmesi için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltide katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek veya tohumların

var olması gerekmektedir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay yollarla gerçekleşebilmektedir [31].

Çekirdeklenme mekanizması, aşırı doymuş çözeltideki duruma göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [31].

1. Birincil Çekirdeklenme

- Homojen çekirdeklenme (kendiliğinden oluşur)
- Heterojen çekirdeklenme (yabancı parçacıklar tarafından başlatılır)

2. İkincil Çekirdeklenme

- Katı fazdan meydana gelen çekirdeklenme
- Katı-sıvı ara fazda meydana gelen çekirdeklenme
- Çarpışma ile kristalin büyümesi [31].

3.3.2 Birincil çekirdeklenme

Birincil çekirdeklenme kristallenen maddenin katı parçacıkların bulunmadığı durumda gerçekleşir. Homojen çekirdeklenme için katı faz gerekli değilken heterojen çekirdeklenme herhangi bir yüzey tarafından başlatılır [20].

Homojen çekirdeklenme, aşırı doymuş çözeltilerde çekirdek oluşumunun kendi kendine yani moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşan çekirdeklenme biçimidir. Çekirdeklenmenin en basit şeklidir [20].

Heterojen çekirdeklenmede ise aşırı doymuş çözeltilerden kristalizasyonda, ortamda yabancı maddelerin varlığı çekirdeklenme oluşumu için gerekli enerji engelini düşürür. Bu durumda çekirdeklenme, homojen sistemlerle karşılaştırıldığında daha düşük aşırı doymuşluklarda gerçekleşir. Ancak çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için ortamda yer alan taneciklerin boyutunun 10 nm'den daha büyük olması gerekir [20].

3.3.3 İkincil çekirdeklenme

Bir kristalizatör içinde çekirdeklenme sonucu oluşmuş, büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanabilir [20].

3.4 İndüksiyon zamanı

İki maddenin reaksiyona girmesiyle kristallerin görülmeye başlandığı zaman sürecine çekirdeklerin indüksiyon zamanı denir [31].

3.5 Katkı Maddeleri

Kristalizasyon prosesini etkileyen pek çok faktör arasında (örneğin, sıcaklık, aşırı doymunluk, karıştırma) katkı maddeleri, en çok etkiye sahiptir. Katkı maddelerinin çok az miktarı bile çekirdek oluşumunu, kristal büyümesini, kristalin şekli ile büyüklüğünü, saflığını ve diğer özelliklerini etkileyebilir [34].

Kristal büyümesi, aktif bölgelere uygun molekül yapının bağlanması şeklinde gerçekleşir. Kristaller basamak şeklinde molekül eklenmesi ile büyümeye devam eder ve mükemmel bir kristal yapının oluşumu için adım, köşe ve basamaklar gereklidir. Katkı maddesi eklenen bir kristalizasyon prosesinde ise kristal büyümesi için gerekli bu basamak ve köşeler katkı maddesi molekülleri tarafından tutulur ve aktif adsorban yüzey deaktif hale getirilerek asıl kristalin büyüyerek adımlarını atması engellenmiş olur. Bu durum yabancı yüzey ve partikül varlığının, daha düşük bir çekirdeklenme serbest enerjisi gerektirmesinden kaynaklanmaktadır [20].

ULTRA SONİK SES DALGALARI (USD)

Çöktürme kinetiğini artırmak için sisteme harici bir enerji vermek tercih edilen yöntemlerden biridir. Ultrasonik ses dalgaları harici enerji kaynağı için iyi bir aday olarak gösterilmektedir [15]. Son yıllarda USD kristalizasyonda [15], kristalin boyut kontrolünde avantaj sağlamak amacıyla kullanılmıştır. USD ile ilgili ilk çalışmalara bakıldığında amorf metallerin hazırlanmasında kullanıldığı ve bunu metal oksitlerin, sülfidlerin ve diğer nanomalzemelerin izlediği görülmüştür. USD büyük ölçüde reaksiyonları hızlandırmak için özel şartlar sunan, geleneksel yollarla üretilmesi pek mümkün olmayan, malzeme boyutu ve şekli üzerinde kontrol sağlayan koşullara sahip bir üretim tekniğidir [16].

4.1 Ultrasonik ses dalgalarının (USD) kristalizasyonda kullanımı

USD çöktürme kinetiğini artırmak için sisteme harici enerji vermek için tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemin çalışma prensibi genel olarak kavitasyon olarak adlandırılmakta ve şöyle özetlenmektedir; akustik basınç dalgaları çözelti içerisinde oluşan mikrokristaller ile etkileşerek, akışkanın negatif basınç dalgasında bozunmasına neden olmaktadır. Mikroskobik kristaller, muamele edilen akışkan içerisinde salınmakta ya da büyümekte ve değişken basınç alanının altında çökmektedir.

Bu işlem sırasında aşağıdaki olaylar gerçekleşebilmektedir.

- Radikal grupların oluşumu,
- Şok dalgalarının ve mikro jetlerin oluşumu,

- Yüksek basınç ve sıcaklık görülen yerel sıcak noktalar (2000 bar'a ve 6000 °K'e kadar),
- Mikro karıştırma, makro karıştırma, çözelti sıcaklığında artış.

Kavitasyon kararlı ve süreksiz olmak üzere iki forma ayrılabilir. Kararlı kavitasyon, kristallerin kararlı salınımları ile gerçekleşmektedir. Bu kristallerin etrafında karıştırma işlemi artmakta fakat kavitasyon sırasında gözlemlenen diğer etkiler açığa çıkmamaktadır. Süreksiz kavitasyon da ise kristaller büyümekte ve çökmektedir. Çökme sırasında yüksek basınç ve sıcaklık görülen yerel sıcak noktalar oluşmaktadır. Şok dalgaları oluşturulmakta, asimetrik çökme meydana gelmekte ve mikrojetler oluşmaktadır. Hızlı genişleme-çökme ve şok dalgalarının varlığı geliştirilmiş bir karıştırma sağlamaktadır [15].

USD varlığında kristalizasyonun bazı özellikleri değişmektedir. Kristalizasyon prosesinde meydana gelen değişiklikler;

(a) hızlı birincil çekirdeklenme,

(b) kolay çekirdeklenme,

(c) ikincil çekirdeklenmenin başlaması ve

(d) uniform yapıda daha küçük ve saf kristaller elde edilmesi şeklindedir [18].

USD gücü, frekansı, genliği ve uygulama süresi gibi parametreler ile spesifik parçacık boyutlu kristal elde edilebilmektedir [17].

USD, topaklanmayı oldukça azaltmaktadır. Bazı topaklanmalar çekirdeklenme basamağında oluşmaktadır. Çekirdeklerde yüzey alanının hacme oranı büyüktür, bu da yüksek yüzey gerilimine neden olmaktadır. Bu durumda çekirdeğin diğerlerine bağlanma eğilimi düşük olmaktadır. Kristal büyüdükçe yüzey gerilimi düşmekte ve daha kararlı hale gelmektedir. Sonuçta iyi karıştırma ortamında USD uygulanması topaklanmayı azaltmaktadır [18]. USD frekansı ve genliği arttıkça topaklanma sınırlandırılmaktadır[17]. USD, çekirdeklenme hızını ve çekirdeklerin temasını azaltmaktadır [18].

Kristalizasyon prosesinde önemli olgulardan olan bekleme zamanı ve yarı kararlı bölge genişliği de USD'den etkilenmektedir. USD uygulanmasıyla bekleme zamanı ve yarı kararlı bölge genişliği azalmaktadır. Kristalizasyonun derecesi ise artmaktadır. USD birincil çekirdeklenme hızının derecesini azaltmakta ve kristalizasyon hızını artırmaktadır [18].

USD'nin kristalizasyon prosesine etkileri değişkenlik göstermektedir. USD'ye bağlı değişkenler aşağıdaki gibidir;

1. USD frekansının etkisi: Sonokristalizasyon için kullanılan düşük frekanslı USD'nin (15, 20, 25 ve 30 KHz) kristal şeklinde, ortalama boyutta ya da boyut dağılımında önemli bir etkisi yoktur. Yüksek frekanslı USD ise kristalizasyona yardım için kullanılmaktadır ve işlem sırasında hızlı çekirdeklenme gözlenmektedir [18].
2. USD şiddeti, gücü ve sonikatör probunun boyutunun etkisi: USD'nin şiddeti ve probun yarıçapının artması kristalizasyon hızını arttırmaktadır. USD şiddeti arttıkça sulu sistemde ortamdaki iyon konsantrasyonu azalır ve kristal miktarı artar. Benzer etki probun yarıçapının artmasıyla da elde edilmektedir. Gücün artmasıyla kristal boyutu azalmaktadır [18].
3. Probon batırılma derinliğinin etkisi: Sonikatörde sıvının akış şekli probtan olan uzaklığa bağlıdır. Probon batırılmasına bağlı akış şeklindeki değişiklik kristalizasyon hızını etkilemektedir. Her sonikatör için uygun bir batırılma derinliği vardır [18].
4. USD'ye uğrayan çözeltinin hacmi: Ortalama kristal boyutunun çözelti hacminin artması ile arttığı bilinmektedir. Büyük bir reaktörde sabit USD 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 olmaktadır. Hatta sıvı hacminin artması birbirleri ile çarpışması ve aşınmayı azaltmak için kristallere daha serbest boşluklar sağlamaktadır [18].

5. USD devam süresinin etkisi: USD devam süresinin (a) kısa zamanlı uygulamalarda USD çözeltiyi karıştırmak için yetersizdir, (b) uzun zamanlı uygulamalarda kristaller göçür ve kristal boyutu azalır [18].

4.2 Ultrasonik Ses Dalgalarının Kalsiyum Karbonat Üretiminde Kullanıldığı Çalışmalar

4.2.1 Ultrasonik radyasyon ile CaCO_3 çökmesi

Bu çalışma Nishida tarafından [21] 2003 yılında gerçekleştirilmiştir [21]. Bu çalışmada;

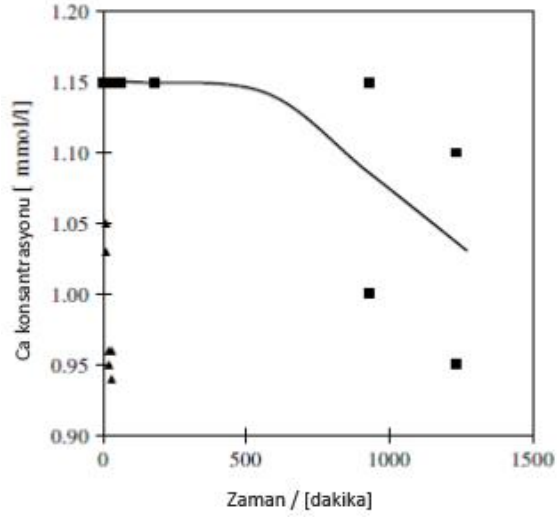
- a) Sonikasyon probunun derinliği,
- b) Sonikasyon probunun çapı,
- c) Sonikatörün şiddeti,
- d) Kavitasyonun CaCO_3 kristallerinin çökme hızına etkisi incelenmiştir.

Çalışma sırasında, aşırı doymuş çözelti ($\text{Ca}^{2+}=1,2$ mmol/L, $\text{HCO}_3^-=3,2$ mmol/L, pH=8,8) kullanılmıştır. Bu çözelti şu şekilde hazırlanmıştır;

2,4 mmol/L kalsiyum klorür (CaCl_2) içeren A çözeltisi ile 6,4 mmol/L sodyum bikarbonat (NaHCO_3) içeren B çözeltisinden 500'er ml karıştırılmıştır. Çözeltiler birbiriyle karıştırılmadan önce $30 \pm 0,5$ °C sıcaklıkta bir saat boyunca, hava, argon ya da sıvı nitrojen buharından biriyle yıkanarak doyurulmuştur. Gaz ile doymuş olan B çözeltisi içerisine küçük bir miktar 0,1 N, pH=9,1 olan sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ilave edilerek çözeltinin pH'ını 8,8'e ayarlanmıştır. Deneyler $30 \pm 0,5$ °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir [21].

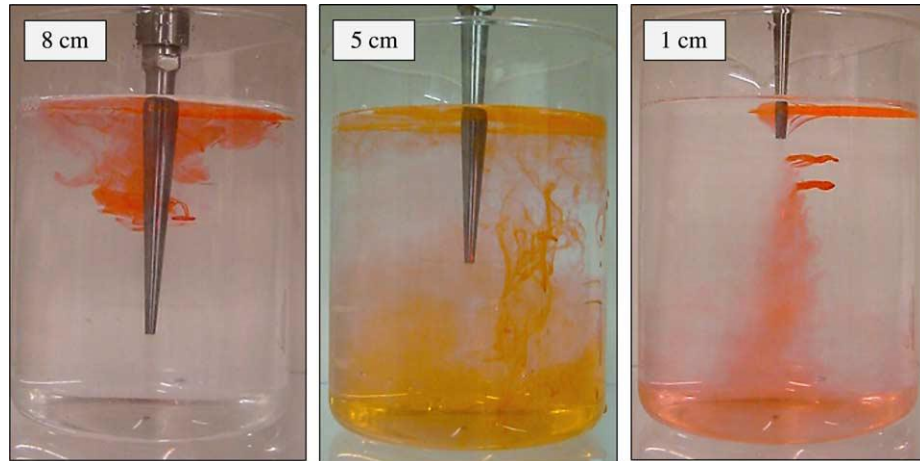
Çalışma sırasında Dr. Hielscher-UP400S marka ultrasonik homojenizer 24 kHz frekansta kullanılmıştır. Çapları 3 mm, 14 mm ve 22 mm olan üç farklı prob kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen kristaller filtrasyon yöntemi ile toplanarak elektron mikroskopunda ve X-ışını difraksiyon ile karakterize edilmiştir.

Şekil 4.1' de de görüleceği gibi ultrasonik radyasyonun kristal çökme hızını ve çekirdeklenmeyi arttırdığı gözlenmiştir [21].

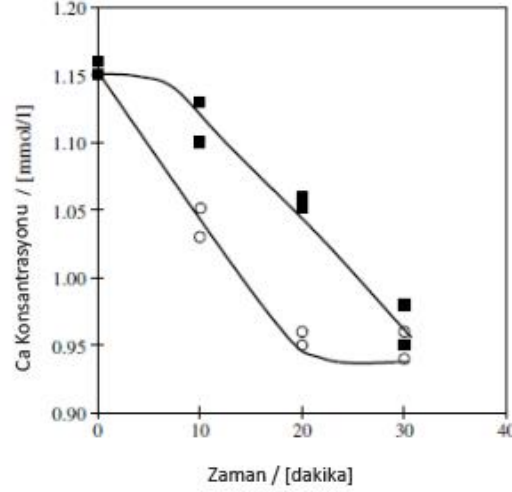


Şekil 4.1 30 °C’de kalsiyum konsantrasyonunun dağılımı (■ ultrasonik uygulanmayan durum, ▲ prob çapı: 3 mm, prob derinliği 3 cm, ultrasonik şiddet: 250 W/cm², çözeltinin doyurulduğu gaz hava) [21]

Prob derinliği 5 cm iken kalsiyum konsantrasyonundaki azalmanın en yüksek olduğu bulunmuştur. Kalsiyum karbonat çökmesinin en hızlı olduğu 5 cm prob derinliğinin en ideal prob derinliği olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca prob derinliği 5 cm iken çözelti içerisinde ideale yakın bir karıştırma işlemi gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 4.2). Ultrasonik ses dalgasının artması ile kalsiyum karbonat çökmesinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.3) [21].



Şekil 4.2 8 cm, 5 cm, 1 cm prob derinliklerindeki su akışı (ultrasonik şiddet: 250 W/cm², prob çapı: 3 mm) [21]



Şekil 4.3 30 °C'de kalsiyum konsantrasyonunun farklı ultrasonik şiddetlere göre dağılımı (■ ultrasonik şiddet: 250 W/cm², o: 105 W/cm² çözeltinin doyurulduğu gaz hava, prob derinliği 3 cm) [21]

Prob çapının büyümesi daha homojen akış modelleri sağlarken aynı anda ultrasonik şiddetteki artış ile daha güçlü karıştırma sağlanmıştır. Kavitasyonun fiziksel etkisi “mikro akış” olarak bilinmektedir. Mikro akışların çökmeye etkisi bekleniyor olabilir fakat Nishida'nın [21] yapmış olduğu bu çalışma göstermiştir ki çökme daha çok makro akıştan etkilenmektedir [21].

4.2.2 USD frekans ve genliğinin kalsiyum karbonatın morfolojik karakteristiğinin kontrolü üzerindeki etkisi

Kojima vd. 2009 [3] yılında gerçekleştirdiği bu çalışmada USD genliği ve iki farklı frekansta kullanılan prob tiplerinin kalsiyum karbonat parçacık boyutuna etkisi araştırılmıştır.

Kalsiyum karbonat kristalleri, 0,2 dm³ CaCl₂ ve 0,2 dm³ (NH₄)₂CO₃ çözeltileri oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ya da USD ile 5 dakika boyunca karıştırılarak sentezlenmiştir. Problar her seferinde çözeltinin yüzeyinden bir santimetre aşağısına yerleştirilmiştir. 40 kHz frekans, 5-20 µm genlikte, 800 W güçte sonikatör ve 20 kHz frekans, 32-130 µm genlikte, 400 W güçte dijital sonikatör kullanılmıştır. Prob çapları sırasıyla 20 ve 19 mm seçilmiştir [3].

Kojima vd.' nin [3] 20 kHz frekans ile çalıştıkları USD cihazı ile CaCl_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltilerini kullanarak farklı genliklerde sentezledikleri kalsiyum karbonat kristallerinin XRD sonuçları, 32 μm genlikte çoğunluğunu vaterite ait kırılma piklerinin oluşturduğu, vaterite kıyasla daha az oranda kalsite ait piklerinin de olduğu şeklinde gözlenmiştir. 81 μm genlikte sadece vaterite ait kırılma pikleri gözlenmiştir [3].

Bu çalışmada spesifik yüzey alanı, uygulanan USD genliği ile artış göstermiştir. Fakat ortalama parçacık boyutu artan genlik ile azalmıştır.

Çekilen SEM fotoğraflarında da vaterit kristallerinin pürüzsüz bir görünüme sahip, küresel yapıda olduğu gözlenmiştir. 32 μm ' den başlayarak 56, 81 μm genliklerde sentezlenen kalsiyum karbonat kristalleri görüntülendiğinde artan USD genliğiyle beraber kristal boyutundaki düşüş SEM cihazıyla da görüntülenmiştir. Bununla birlikte aynı çalışmada 130 μm genlikte kalsiyum karbonat kristali sentezlendiğinde kristal boyut dağılımının homojen olmadığı gözlenmiştir. Buradan yola çıkarak Kojima vd. [3] artan USD genliği ile kristal formu homojenlikten uzaklaşmıştır yorumunda bulunmuştur. Homojen vaterit formu için en ideal USD genliği bu çalışmada 81 μm olarak belirlenmiştir [3].

40 kHz frekans ile çalışılan USD cihazında 5 μm ile 16 μm genlik aralığında çalışılmıştır. 40 kHz frekansta elde edilmiş olan XRD sonuçları 20 kHz frekanstaki sonuçlarla benzerlik göstermiştir. Çoğunluğu vaterite ait olan kırılma piklerinin yanı sıra artan genlik değeriyle birlikte kalsite ait kırılma pikleri de elde edilmiştir. Kojima vd. [3] yaptığı hesaplama göre kalsit içeriği % 5'in altındadır [3].

40 kHz frekansta 5 ile 13 μm aralığında değişen genlikte uygulanan USD ile sentezlenen kalsiyum karbonat kristallerinin spesifik yüzey alanı ve ortalama partükül çapına bakıldığında, genlik arttıkça, arttığı gözlenmiştir. 40 kHz frekansta, 16 μm genlikte USD uygulandığında elde edilen kristallerin spesifik yüzey alanı ile 20 kHz frekansta uygulanan USD altında elde edilen kristallerin spesifik yüzey alanlarının eşit olduğu Kojima vd. [3] tarafından gözlenmiştir. Ayrıca vaterit formun parçacık boyut dağılımının artan genlik değeri ile düştüğü gözlenmiştir. 40 kHz frekansta 16 μm genlikte uygulanan USD ile 20 kHz frekansta 105 μm genlikte uygulanan USD sonucunda elde edilen kristallerin ortalama boyutlarının benzer olduğu gözlenmiştir [3].

40 kHz frekans ile uygulanan USD sonucunda elde edilen kristallerin SEM görüntülerinde 20 kHz frekansla sentezlenen kristallerinkine oranla pürüzlülük gözlenmiştir. Yine SEM görüntüleri ile artan genlik ile parçacık boyutunun azaldığı Kojima vd. [3] tarafından gözlenmiştir [3].

USD altında sıvı içerisinde ortalama olarak 2 µm boyutlu küresel vaterit sentezlenmiştir. 20 kHz frekansla sentezlenen kristallerin yüzeyleri 40 kHz frekans ile sentezlenenlere kıyasla daha pürüzsüzdür. Her iki frekans için de artan genlikle parçacık boyutunda azalma gözlenmiştir. Kojima vd. tarafından [3] elde edilen sonuçlar göstermiştir ki USD kullanımının kalsiyum karbonatın morfolojik kontrolünde uygulanması mümkündür [3].

4.2.3 Reaksiyon ortamı olarak alkol çözeltisi içinde kalsiyum karbonat yarıkararlı polimorflarının sonokristalizasyonu

Mateescu D. C. vd. (2009) [4] tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada;

Double-jet çöktürme yöntemi ile yüksek saflıkta, nano boyutlu kristaller 1) % 20 hacimsel mono etilen glikol (MEG) içeren çift distile suda, 2) hacimsel olarak 1:1 oranında metanol içeren çift distile suda, 3) çift distile suda sentezlenmiştir. Kalsiyum iyonları kalsiyum nitrat çözeltisinden, karbonat iyonları potasyum karbonat çözeltisinden sağlanmıştır.

Kontrollü double-jet çöktürme yöntemi, sabit bir akış oranında çözeltilerin aynı anda reaksiyon kabına peristaltik pompa ile eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat 25 °C, 40 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarda;

1) ultrasonik ses dalgaları ile

2) manyetik karıştırıcı ile sentezlenmiştir.

Bütün çökeltiler kendi çözeltisi içinde 1 saat yaşlandırılmış, sonra yıkanmış ve 100 °C' de kurutulmuştur.

Mateescu D. C. vd. (2009) [4] tarafından elde edilen sonuçlara göre;

Düşük sıcaklıklarda (25 °C ve 40 °C) double-jet çöktürme yöntemi ile elde edilen kalsiyum karbonat kristallerin büyük çoğunluğu vaterit polimorfunu içermektedir.

Yaşlandırma süresinde küçük miktarda kalsit olduğu gözlenmiştir. Yaşlandırma sonrası ve çöktürme hemen sonrası elde edilen numuneler FT-IR (Perkin-Elmer) ile karşılaştırılmış fakat önemli bir değişiklik elde edilmemiştir.

Ultrasonik karıştırmanın olmadığı, manyetik karıştırmanın olduğu koşulda MEG çözeltisi içinde (40 °C) kalsit yüzdesi oldukça küçük iken, çözelti ortamı Ultrasonik alan ile değiştirildiğinde kalsit yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. 50 ve 80 °C' de bütün çalışma koşullarında aragonit ve hafif miktar kalsit elde edilmiştir. Bu sıcaklıklarda ultrasonik alan etkisinin polimorfizm üzerinde önemini yitirdiği kanısına varılmıştır.

Parçacık boyutu, en düşük, bütün koşullar için ultrasonik alan uygulandığında elde edilmiştir. Buradan Mateescu D. C. vd. [4] manyetik karıştırma ile topaklanma oluşurken, ultrasonik karıştırma topaklanma oluşumu engellenmiş sonucuna varmıştır. XRD (Rietveld) ile elde edilen sonuçlarda, vaterit polimorfuna ait çap 46-48 nm, kalsit polimorfuna ait ortalama uzunlukları 200-300 nm ve aragonit polimorfuna ait ortalama uzunlukları 100-200 nm olarak ölçülmüştür.

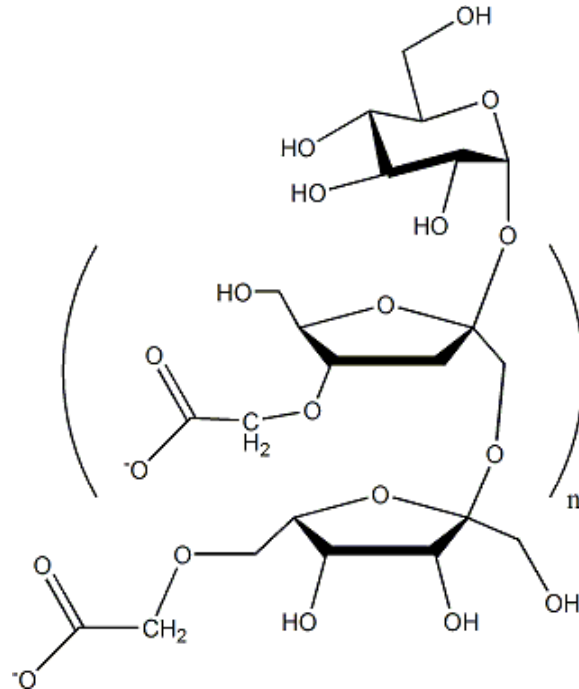
Mateescu D. C. vd. [4] TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu, JEM-200-CX) fotoğraflarından elde ettikleri sonuçlara göre, nanometre boyutlu kristaller topaklanarak, 1-3 µm çapa sahip vaterit kristallerini oluşturmuşlardır. Karanlık alan görüntülerinden, yüksek gözenekliliğe sahip olduğu sonucuna varılan vateritin yüksek reaktivlik ve çözünürlük gibi bazı özelliklerinin aragonit ve kalsiten neden daha iyi olduğu açıklanmıştır.

Mateescu D. C. vd. [4] ultrasonik alanın;

- Yarıkararlı fazların ivmesini artırarak daha kararlı olana dönüşmesini ve,
- Katı parçacık boyutunda önemli bir azalma sağladığı sonucuna varmışlardır [4].

DENEYSEL METOD**5.1 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 hidroksit (NaOH J.T. Baker, $M_A = 40$), hidroklorik asit (HCl Merck), kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan karboksilasyon derecesi 2,0 ($\text{KMİ} = 20$) olan karboksimetil inülin (KMİ) biyopolimeri (Termphos Trading GmbH – Dequest) ticari olarak sağlanmıştır. Şekil 5.1’ de karboksimetil inülin şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Karboksimetil inülinin (KMİ) şematik gösterimi [18]

Tarımsal ve kimyasal sektörlerde çevre dostu biyopolimer olan inülinin çeşitli türevleri geliştirilmektedir. Karboksimetil inülin (KMİ) hindibağ inülinin karboksimetilasyon

işlemine tabi tutulması ile elde edilen, düşük toksisiteye sahip, çevre dostu bir inülin türevidir [18].

Fosfonatlar ya da polikarboksilatlar gibi polielektrolitler CaCO_3 gibi inorganik bileşiklerin büyümesini engelleyici inhibitör olarak kullanılmaktadırlar. KMI biyopolimeri fosfonatlar için umut verici olabilmektedir. KMI fosfonat içermeyen diğer poliakrilik asitlerin aksine toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerlerdir [19]. 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 [18].

KMI, kalsiyum karbonat kristalizasyonunu önlemede kullanılan iyi bir inhibitördür. Yapılan çalışmalar sonucu KMI'nin çok düşük konsantrasyonlarda bile (5-200 ppm) kalsiyum karbonat kristalizasyon sürecinde kristalizasyonu önemli derecede etkilediği görülmüştür. Etkileşimi, karboksilat içeriği, zincir uzunluğu ve katkı maddesi konsantrasyonu ile ilişkilidir [20].

KMI, tekstil, su şartlandırma, gıda, yağ ekstraksiyonu, deterjan gibi proseslerde ve kristalizasyon engelleyici olarak kullanım alanı bulmaktadır. Karboksimetil inülin yakın zamanlarda ticari alanda kullanılmaktadır. Özellikle kristalizasyonu önleyici mekanizmasının keşfedilmesi ile konteynerlerde, proses kazanlarında, şeker kristalizörlerinde kullanılmaktadır [18].

5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Sirkülasyonlu su banyosu (PolyScience), manyetik karıştırıcı (Yellow Line), ultrasonik karıştırıcı (Bandelin Sonorex), pH kontrol ünitesi (Eutech Instruments), çalkalamalı su banyosu (GFL 1083), vakum etüvü (Nüve), pH elektrot (Mettler Toledo INLAB Expert Pro), 13 mm çapında ucu burgulu değiştirilebilir tipte proba sahip olan Sonikatör (Sonics Vibra Cell) kullanılmıştır.

5.3 Kristalizasyon Deneylerinin Yapılışı

Kalsiyum Karbonat kristallerinin kontrollü sentezinin yapıldığı deneysel çalışmalarda USD varlığında prob batırma derinliği, sonikatör genliği ve biyopolimer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Kristalizasyon deneyleri $0,5 \text{ dm}^3$ hacimli, $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı su ceketli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Aşırı doymuş kalsiyum karbonat çözeltisi hazırlamak için 100 mmol CaCl_2 ve 100 mmol Na_2NO_3 çözeltilerinden eşit hacimlerde (100 ml) hazırlanmış ve çözeltiler reaksiyon kabına aktarılmıştır. KMI biyopolimeri Na_2NO_3 çözeltisine ilave edilerek reaksiyon kabına alınmıştır. Çözeltiler reaksiyon kabına alınmadan önce NaOH ve HCl çözeltileri ile pH'ı 10'a ayarlanmıştır. Biyopolimer etkisinin incelendiği deneylerde KMI biyopolimer konsantrasyonu 250 ppm, 500 ppm ve 750 ppm olacak şekilde değiştirilmiştir. Prob batırma derinliği 1 ve 2 cm aralığında, sonikatör genliği ise % 25, 38 ve 50 aralığında incelenmiştir. Deney düzeneği Şekil 5.2' de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Deney düzeneği

Deneyler sonucunda elde edilen kalsiyum karbonat çözeltisi $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda 24 saat bekletildikten sonra, $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ selüloz nitrat membran

ile vakum altında süzölmüştür. Süzölen numuneler $100 \pm 0,1$ °C’de etövde 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen kristallerin karakterizasyonu FT-IR, BET, XRD, TGA-DSC ve SEM analizleri ile yapılmıştır.

5.4 Elde Edilen Kristallerinin Karakterizasyonu

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

5.4.1 Elektron tarama mikroskobu (SEM)

SEM analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler ArGe Merkez Laboratuvarı bünyesinde bulunan FEI-Philips XL 30 ESEM-FEG model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

5.4.2 FT-IR spektrumları

FT-IR analizleri, dalga boyu aralığı $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ve tarama çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak Bruker Optics Alpha FT-IR Spektrometresi ile ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır.

5.4.3 Spesifik yüzey alanı ölçümü (SSA)

Spesifik yüzey alanı (SSA) ve gözenek boyut dağılımı ölçümleri, N_2 sorpsiyon/desorpsiyon prensibiyle çalışan ve volümetrik olarak ölçüm yapan, COSTECH marka Kelvin 1042 model sorpometre 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.

5.4.4 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.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR

Kalsiyum karbonat kristallerinin kontrollü sentezinde ultrasonik ses dalgalarının (USD) etkisinin incelendiği deneyler 100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç koşullarında gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum karbonat sentezi farklı miktarlarda biyopolimer varlığında, farklı USD genlik ve prob batırılma derinliklerinde (PBD) gerçekleştirilmiştir. Biyopolimer varlığının, PBD ve USD gücünün oluşan kalsiyum kristal polimorfu, morfolojisi ve kristal boyutuna etkisi incelenmiştir. USD gücünün etkisinin incelendiği deneyler % 100 genlik değeri 750 W güce karşılık gelen [18] Sonics Vibra Cell sonikatörde % 25, % 38 ve % 50 genlik değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

Farklı koşullar altında sentezlenen kalsiyum karbonat kristalleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Farklı deneysel koşullarında elde edilen kristaller ile ilgili sentez koşulları hakkında bilgi taşıyan örnek kodlama sistemi kullanılmıştır. Çizelge 6.1’de yer alan kodlamalarda harfin sağında yer alan sayı uygulanan genlik değerini (%), kısa çizgiden sonra gelen sayı uygulanan genliğin ne kadar süre ile uygulandığını (dk), harfin solunda yer alan sayı biyopolimer konsantrasyonunu (g/L), harf ise probun batırılma derinliğini (cm) göstermektedir. Örnek olarak, 0,25A38-5 şeklinde kodlanan numunedeki harfin sağındaki sayı “38” uygulanan genlik değerinin “% 38” olduğunu, kısa çizgiden sonra gelen “5” sayısı % 38 genliğin 5 dakika boyunca uygulandığını, harfin solundaki sayı “0,25” ise çözelti içerisindeki biyopolimer konsantrasyonunun “0,25 g/L” olduğunu, “A” harfi prob batırma derinliğinin 1 cm, “B” harfi prob batırma derinliğinin 2 cm olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.1 USD' nin incelendiği deneysel koşullar

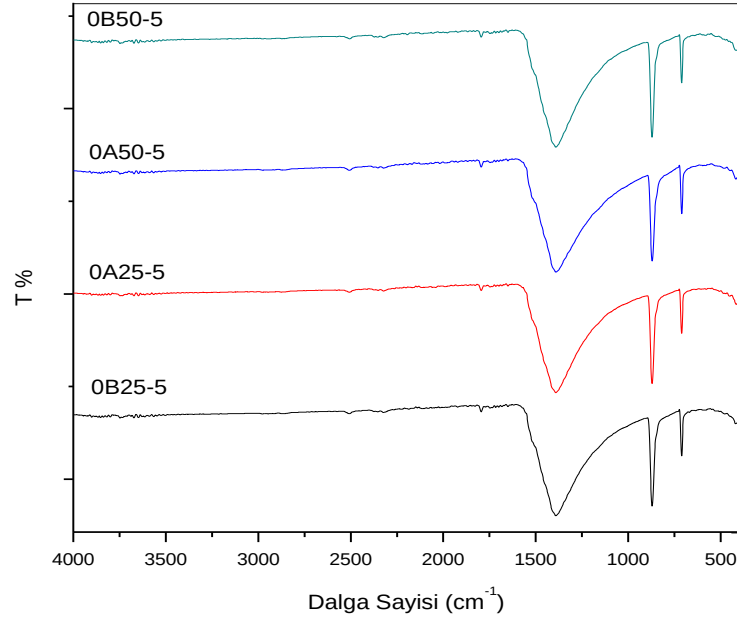
Deney No	[Polimer] (g/L)	Genlik %	PBD (cm)	Süre (dk)	Örnek kodlama
1	0,25	25	1	5	0,25A25-5
2	0,25	38	1	5	0,25A38-5
3	0,25	50	1	5	0,25A50-5
4	0,25	25	2	5	0,25B25-5
5	0,25	38	2	5	0,25B38-5
6	0,25	50	2	5	0,25B50-5
7	0,50	25	1	5	0,50A25-5
8	0,50	38	1	5	0,50A38-5
9	0,50	50	1	5	0,50A50-5
10	0,50	25	2	5	0,50B25-5
11	0,50	38	2	5	0,50B38-5
12	0,50	50	2	5	0,50B50-5
13	0,75	25	1	5	0,75A25-5
14	0,75	38	1	5	0,75A38-5
15	0,75	50	1	5	0,75A50-5
16	0,75	25	2	5	0,75B25-5
17	0,75	38	2	5	0,75B38-5
18	0,75	50	2	5	0,75B50-5

6.1 FT-IR Analiz Sonuçları

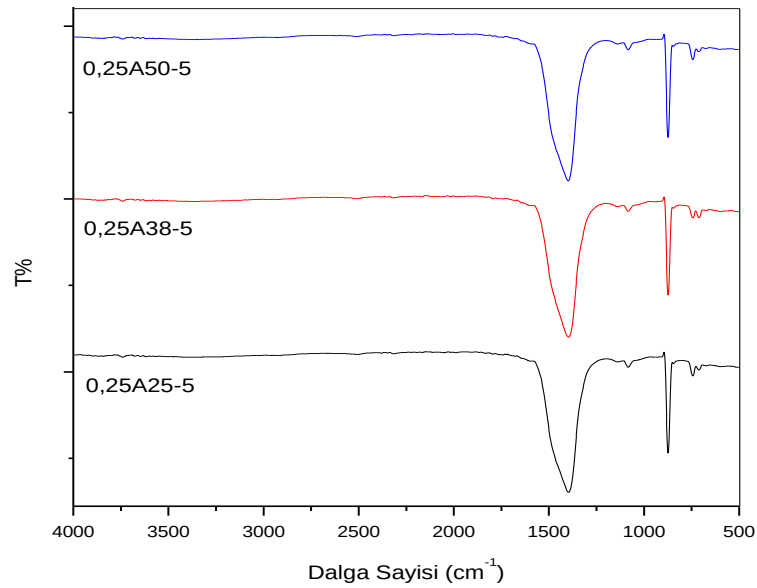
FT-IR, matematiksel Fourier Dönüşümü'nü ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir enstrümental analiz yöntemidir [35]. Bu yöntem ile kalsit, aragonit, vaterit gibi kalsiyum karbonat (CaCO_3) polimorflarının nicel analizlerinde başarılı sonuçlar elde edilmektedir [36]. Ölçümü yapılan numune sadece ölçüm yapılacak haznede bulunan elmas tabaka ile temas halinde olduğundan, elde edilecek bantlarda numuneyi etkileyecek herhangi bir durum beklenmemektedir [37].

Piklerin uzunluğu ile numune içerisindeki kalsiyum karbonat polimorflarının varlığı doğru orantılıdır [38]. Daha açık bir ifade ile pik ne kadar uzun olursa, pikin ifade ettiği polimorf miktarı o kadar fazla olmaktadır.

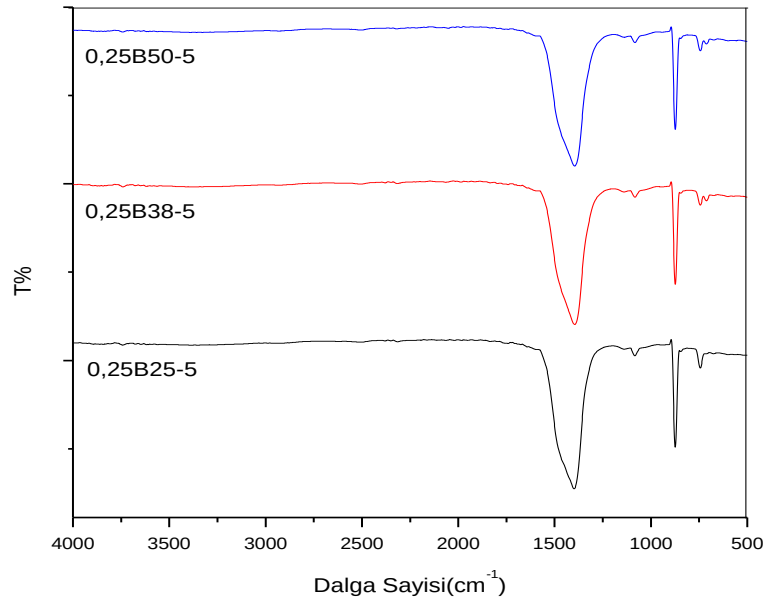
Biyopolimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR analizlerinden elde edilen grafikler Şekil 6.1 - 6.7’de verilmiştir.



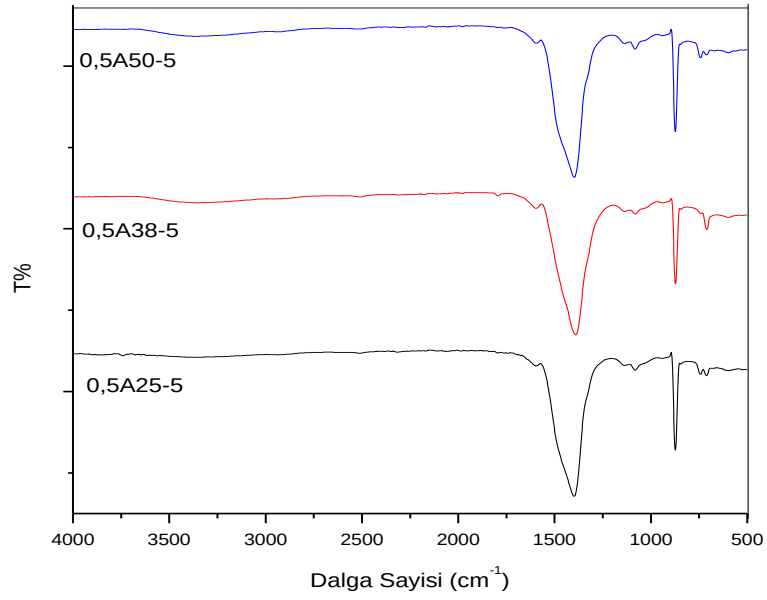
Şekil 6.1 Biyopolimer yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği



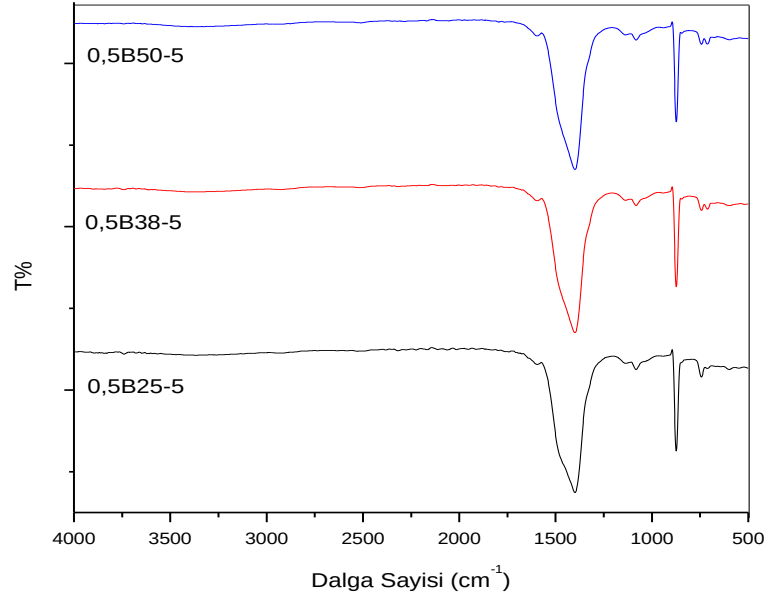
Şekil 6.2 0,25 g/L biyopolimer varlığında ve 1 cm prob batırılma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği



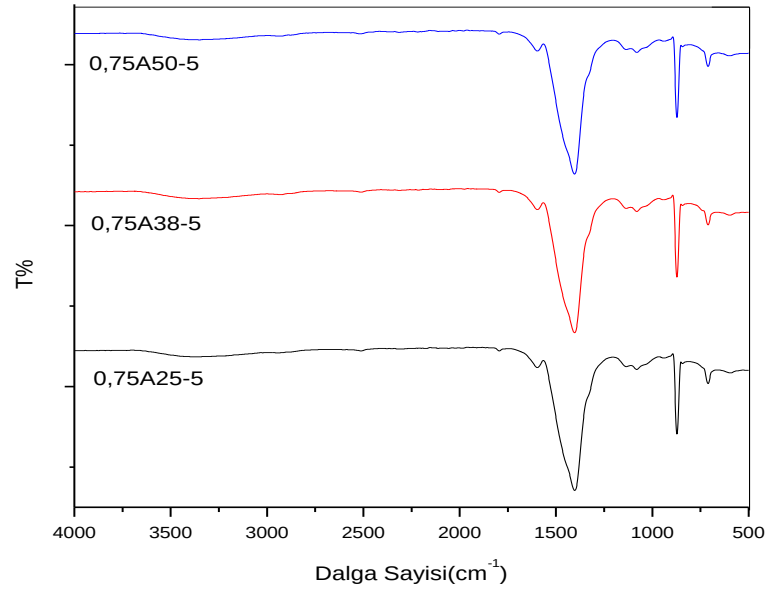
Şekil 6.3 0,25 g/L biyopolimer varlığında ve 2 cm prob batırılma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği



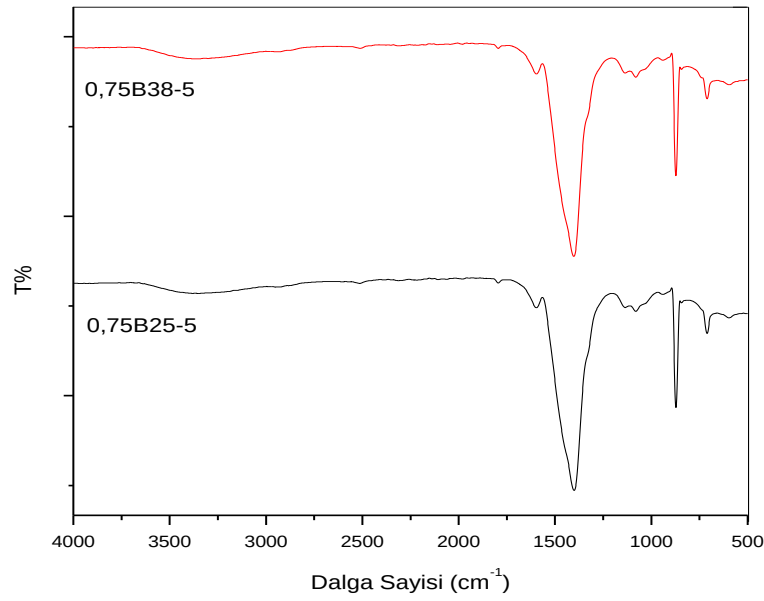
Şekil 6.4 0,50 g/L biyopolimer varlığında ve 1 cm prob batırılma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği



Şekil 6.5 0, 50 g/L biyopolimer varlığında ve 2 cm prob batırılma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği



Şekil 6.6 0,75 g/L biyopolimer varlığında ve 1 cm prob batırılma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği



Şekil 6.7 0,75 g/L biyopolimer varlığında ve 2 cm prob batırılma derinliğinde elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin FT-IR grafiği

Üç köşeli bir simetriye sahip XO_3 düzlemsel iyonunun dört temel titreşim modu bulunmaktadır. Bunlar, “ ν_1 ” simetrik germe (the symmetric stretching), “ ν_2 ” düzlemin dışındaki bükülme (the out of plane bending), “ ν_3 ” iki kat dejenere antisimetrik germe (the doubly degenerate antisymmetric stretching) ve “ ν_4 ” iki kat dejenere düzlemsel bükülme (the doubly degenerate planar bending) şeklindedir [37]. Bu temellerden üç tanesi doğası gereği kızılötesi içinde aktif olurken bir tanesi yani “ ν_1 simetrik germe” inaktif durumdadır.

Kaydedilen tüm değerler ortalama pik konumlarını temsil etmektedir. Genel olarak “ ν_1 ” (kalsit için) çok keskindir ve konumu çok az sapma gösterir. “ ν_2 ”, “ ν_4 ”, titreşimlerine ait pik konumları oldukça keskin görünümlüdür ve bu değerler de küçük sapma gösterir. “ ν_3 ” titreşimlerine ait pik konumu oldukça güçlü, geniş bir alana yayılmış ve belirgin derecede asimetriktir. Yüksek absorpsiyon pozisyonuna karşılık gelen “ ν_3 ” değeri düşük çözünürlüklü bir bölgeye denk geldiğinde tablo değerlerinden oldukça farklı bir değer elde edilmektedir [37]. Çizelge 6.2 ve 6.3’te kalsiyum karbonatın kalsit ve vaterit polimorflarına ait infrared bölge frekansları verilmiştir.

Çizelge 6.2 Kalsit için infrared bölge frekansları [37]

	Frekanslar(cm^{-1})			
Bileşik	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
CaCO_3	1087	881	1432	712

Çizelge 6.3 Vaterit için infrared bölge frekansları [37]

	Frekanslar (cm^{-1})			
Bileşik	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
CaCO_3	1090	850/878	1450	741/747

Üç farklı biyopolimer konsantrasyonunda (0,25, 0,50, 0,75 gr/L) ve biyopolimer olmaksızın hazırlanan çözeltilere farklı genliklerde (% 25, 38, 50) USD uygulanarak elde edilen tüm numunelerde yaklaşık ~ 1596 , ~ 1400 , ~ 873 , ~ 743 ve $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığında pikler gözlenmiştir (Çizelge 6.4).

Çizelge 6.4 Örneklerle ait FT-IR bant değerleri

Örnek	V ₄ KAL SİT	V ₄ VATERİT	V ₂ VATERİT	V ₂ KALSİT	V ₁	V ₃	V _{KMI}
0A25-5	711			871		1399	
0A50-5	711			871		1390	
0B25-5	711			871		1390	
0B50-5	712			871		1390	
0,25A25-5		744		873	1083	1398	
0,25A38-5	712	744		873	1082	1396	
0,25A50-5	712	744		873	1082	1396	
0,25B25-5	712	744		873	1082	1397	
0,25B38-5	711	744		873	1082	1397	
0,25B50-5	712	744		873	1083	1399	
0,50B25-5	712	743		873	1082	1399	1595
0,50B38-5	712	743		873	1082	1400	1595
0,50B50-5	712	743		873	1082	1400	1595
0,50A25-5	711	743		873	1082	1398	1595
0,50A38-5	710	738		872	1081	1398	1596
0,50A50-5	712	742		873	1082	1398	1594
0,75A25-5	711		843	871	1081	1403	1596
0,75A38-5	711		844	872	1080	1404	1596
0,75A50-5	711		843	872	1080	1404	1596
0,75B25-5	710		844	872	1080	1401	1596
0,75B38-5	710		843	872	1081	1402	1596

Grafiklere genel olarak bakıldığında, biyopolimer olmadan çalışılan numunelerden elde edilen FT-IR grafiklerinde kalsit polimorfuna ait v_4 titreşim piki oldukça belirgin iken biyopolimer kullanıldığı durumlarda kalsite ait v_4 titreşim pikinde küçülme olup, vaterite ait v_4 titreşim piki oluştuğu görülmüştür.

Biyopolimer varlığında ve yokluğunda çalışılan bütün numunelerde neredeyse aynı değerlerde kalsite ait v_2 titreşim piki oluştuğu gözlenmiştir. Biyopolimer konsantrasyonu 0,75 g/L olduğu durumda elde edilen grafiklerde vaterite ait v_2 titreşim piki görülmektedir.

Biyopolimer yokluğunda sentezlenen numunelerde $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığı görülmezken biyopolimer varlığında bu titreşim piki görülmüştür. Bu değer kalsit ve vaterit polimorflarına ait ν_1 titreşim pik değerlerine oldukça yakındır [37].

$\sim 1596 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pikler KMİ-20 biyopolimerine ait karakteristik piktir [18]. Yapıda biyopolimer konsantrasyonu 0,50 g/L olduğundan itibaren FT-IR analizlerinde $\sim 1596 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak 0,25 gr/L KMİ konsantrasyonunun çözeltiye eklendiğinde, yapıya girmek için yeterli olmadığından FT-IR grafiklerinde pik oluşturmadığı düşünülmektedir.

$\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ kalsitin ν_3 (CO gerilme) [18] piki olabileceği gibi vaterit polimorfuna ait ν_3 titreşim pikini temsil edebilmektedir. Bu bant aralığının hangi polimorfa ait olabileceği yargısına varmak için sadece FT-IR sonuçları yeterli olmayacaktır.

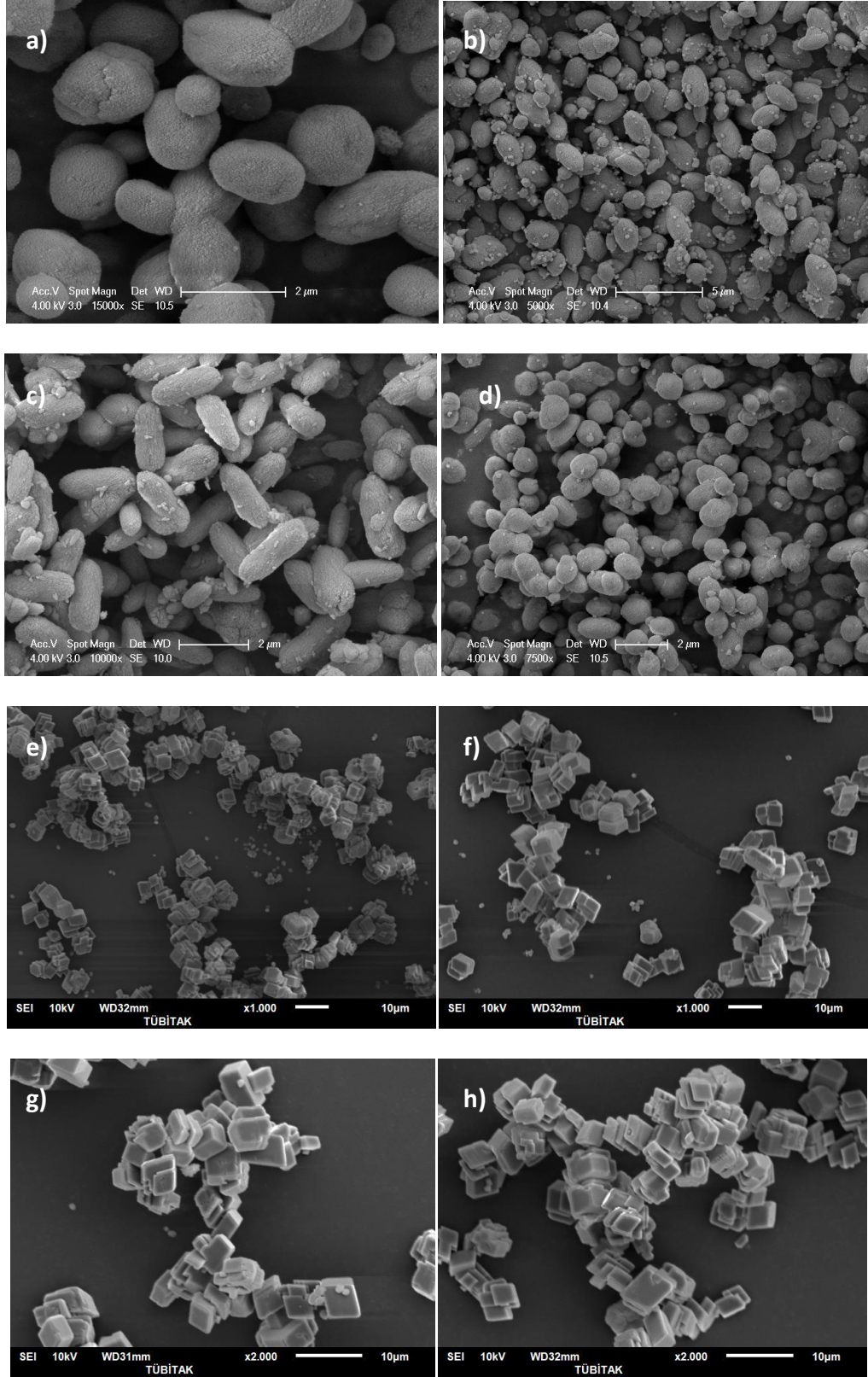
$\sim 873 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığı vaterit ve kalsit polimorfuna ait ν_2 karakteristik pikine yakın bir değerdedir. Bu değerlerden numune içersindeki polimorf türüne dair ayırt edici bir yorum yapılamamaktadır. $\sim 843 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığı vaterit polimorfuna ait ν_2 karakteristik pikine yakın bir değerdir. Bu bant aralığının vaterit polimorfunu simgelediği görülür.

$\sim 743 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığı ν_4 vaterit polimorfuna ait CO_3^{2-} bozunumunu gösteren titreşimdir [18]. $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığı ise kalsit polimorfuna ait “OCO yönelmesi” ni gösteren ν_4 titreşimidir [18].

Grafiklerden, vaterite ve kalsite ait karakteristik bant aralıkları elde edilmiştir. Bu da biyopolimer varlığında yapıda kalsit ve vaterit varken, biyopolimer yokluğunda sadece kalsit olduğunu göstermektedir. FT-IR analizine göre biyopolimer (KMİ-20) varlığında sentezlenen kalsiyum karbonat kristalleri, kalsit-vaterit karışımı şeklindedir.

6.2 SEM Analiz Sonuçları

Biyopolimer varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerine farklı genlikteki USD etkisi incelenmiştir. Biyopolimer varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin SEM görüntüsü Şekil 6.8’de, SEM görüntüsünden elde edilen boyut dağılımı Çizelge 6.5’de verilmiştir. Biyopolimer varlığında gerçekleştirilen kontrollü kalsiyum karbonat kristali sentezinde küresel ve çubuk şeklinde kristaller oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8 Kalsiyum karbonat kristallerine ait SEM görüntüleri a) 0,25B38-5, b) 0,50A38-5
c) 0,75B25-5, d) 0,50B38-5, e) 0A25-5, f) 0A50-5, g) 0B25-5 ve h) 0B50-5

Biyopolimer varlığında elde edilen kristaller küresel ve çubuk morfolojide olup, literatürde hegzaonal yapılı, küresel morfolojili kristal vaterit polimorfu [22], [40], [41] olarak karşımıza çıkarken, çubuk şeklindeki kristaller KMİ [22] ve EDTA [42] varlığında sentezlenen kalsit polimorfunu işaret etmektedir.

Biyopolimer yokluğunda gerçekleştirilen çalışmalarda rombohedral yapılı, kübik görünümlü kalsit kristali elde edilmiştir [16]. SEM görüntülerinden elde edilen ortalama boyut dağılımı Çizelge 6.5’ te verilmiştir.

Çizelge 6.5 SEM görüntülerine ait ortalama kristal boyutları

Örnekler	Çubuk Kristal	Kübik Kristal	Küresel Kristal
	En(μm)xBoy(μm)	En(μm)xBoy(μm)	Çap (μm)
OB25-5	-	3,88 x 3,56	-
OB50-5	-	3,58 x 3,28	-
OA25-5	-	3,62 x 3,23	-
OA50-5	-	3,52 x 3,18	-
0,75B25-5	0,83 x 1,85	-	0,87
0,50B38-5	0,86 x 1,45	-	0,95
0,50A38-5	1,18 x 1,94	-	1,12
0,25B38-5	1,11 x 1,53	-	1,13

Bu çalışmada biyopolimer yokluğunda ve varlığında, farklı USD genliklerinin ortalama kristal boyutu üzerine etkisi incelenmiştir.

Biyopolimer yokluğunda, çözelti kristal büyümesini önleyici katkı maddesi içermediğinden, belli bir oranda artış gösteren kristal boyutu, artan genlik ve prob derinliğinin etkisi ile çözelti içerisinde gerçekleşen mikro akış [21] sebebiyle kristallerin kararlı kavitasyona uğrayarak çözelti içerisinde USD salınımları ile birlikte kararlı bir çökme gösterdiği düşünülmektedir [15]. Bu kristallerin etrafında karıştırma işlemi sürekli artacağından [15] boyutlarında küçülme meydana geldiği düşünülmektedir. Prob derinliği sabit tutulup USD genliği artırıldığında, biyopolimer yokluğunda, örneğin OB25-5 örneğinde kristal boyutu 3,88 x 3,56 olarak ölçülürken, OB50-5 kristal boyutu 3,58 x 3,28 olarak ölçülmüştür. Burada prob derinliği sabit tutulduğunda, USD genliğinin artmasıyla kristal boyutunda azalma görülmüştür. Örneğin OA50-5

numunesinde kristal boyutu 3,52 x 3,18 μm olarak ölçülmüşken 0A50-5 numunesinde kristal boyutu 3,58 x 3,28 μm olarak ölçülmüştür. Burada, aynı USD genliğinde prob derinliği arttırıldığında kristal boyutu artmıştır.

Prob sıvı yüzeyinden 1 cm aşağıda tutulduğunda, 0,50 gr biyopolimer varlığında, 0,50A38-5 numunesi için çubuk şeklindeki kristallerde ortalama boyut 1,18 x 1,94 μm , küresel kristallerde çap 1,12 μm iken, aynı konsantrasyonda biyopolimer varlığında prob derinliği 2 cm olarak ayarlanan 0,50B38-5 numunesi için çubuk şeklindeki kristallerde boyut 0,86 x 1,45 μm , küresel kristallerde çap 0,95 μm olarak ölçülmüştür. Burada, prob derinliği arttıkça kristal boyutunda azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi yine biyopolimer içermeyen numunelere benzer sebepten yani kararlı kavitasyondan kaynaklanan sürekli karıştırma [15] ile kristal boyutlarında küçülme meydana geldiği düşünülmektedir.

Prob batırma derinliği ve USD genliği sabit tutulup biyopolimer konsantrasyonu değiştirildiği takdirde incelenen numunelere ait kristal boyutları 0,50B38-5 numunesi için çubuk kristallerde 0,86 x 1,45 μm , küresel kristallerde çap 0,95 μm olarak ölçülmüş olup, 0,25B38-5 numunesi için çubuk kristallerde 1,11 x 1,53 μm , küresel kristallerde çap 1,13 μm olarak ölçülmüştür. Bu durumda biyopolimer konsantrasyonu arttıkça kalsiyum karbonat kristalleri boyutunda azalma gözlenmiştir. Katkı maddesinin CaCO_3 kristalizasyonu üzerindeki engelleyici etkisine L. Boels ve G. J. Witkamp [19] ve Kırboğa S. ve Öner M. [43] tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda da açıklanmıştır. İnhibasyon sürecinde KMİ biyopolimerinin yan karboksil grupları, kristal yüzeyindeki Ca^{+2} iyonları ile etkileşime girerek kristale adsorplandığı ve kristal büyümesi için gerekli olan makro adımların gerçekleşmesini engellediği düşünülmektedir [43].

Biyopolimer yokluğunda elde edilen ortalama kristal boyutları biyopolimer varlığında elde edilen ortalama kristal boyutlarının iki katından fazla olarak ölçülmüştür. Bunun sebebi biyopolimerin kristal büyümesini önleyici etkisidir.

6.3 BET Spesifik Yüzey Alanı Analiz Sonuçları

Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerine farklı genlikteki USD etkisi incelenmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen

kalsiyum karbonat kristallerinin BET Spesifik Yüzey Alanı (Specific Surface Area - SSA) yöntemi ile incelenen numuneler ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6 'de, bu veriler doğrultusunda çizilen grafikler ise Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve 6.12 'de verilmiştir.

Çizelge 6.6 Farklı biyopolimer konsantrasyonu, prob batırma derinliklerinde, farklı USD genliklerinde elde edilen kristallerin BET spesifik yüzey alan sonuçları

a) Biyopolimer yokluğunda, 1 cm PBD uygulandığında

Genlik (%)	Spesifik Yüzey Alanı(m ² /g)
25	0,52
50	0,34

b) Biyopolimer yokluğunda, 2 cm PBD uygulandığında

Genlik (%)	Spesifik Yüzey Alanı(m ² /g)
25	0,65
50	0,68

c) 0,25 g/L biyopolimer varlığında 1 cm PBD uygulandığında

Genlik (%)	Spesifik Yüzey Alanı(m ² /g)
25	16,05
38	15,39
50	17,53

d) 0,25 g/L biyopolimer varlığında 2 cm PBD uygulandığında

Genlik (%)	Spesifik Yüzey Alanı(m ² /g)
25	17,92
38	16,01
50	17,99

Çizelge 6.6 Farklı biyopolimer konsantrasyonu, prob batırma derinliklerinde, farklı USD genliklerinde elde edilen kristallerin BET spesifik yüzey alan sonuçları (devamı)

e) 0,75 g/L biyopolimer varlığında 1 cm PBD uygulandığında

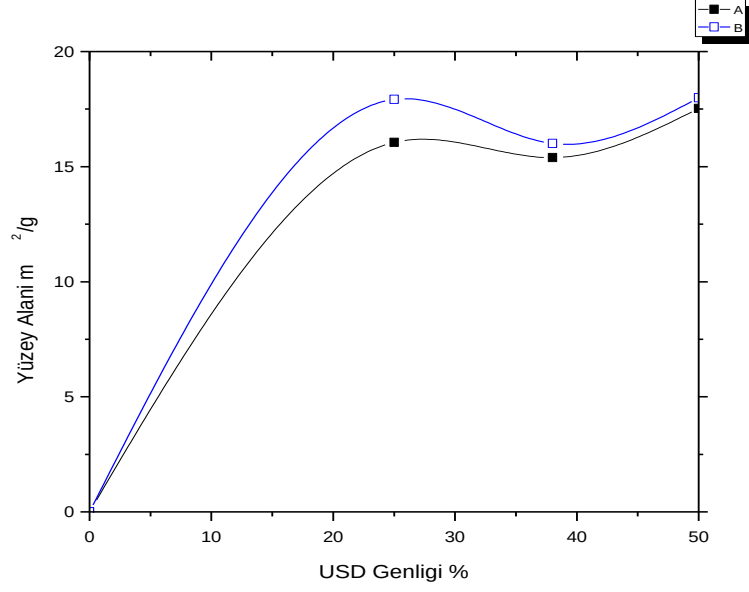
Genlik (%)	Spesifik Yüzey Alanı(m ² /g)
25	23,1
38	28,31
50	30,54

f)0,75 g/L biyopolimer varlığında 2 cm PBD uygulandığında

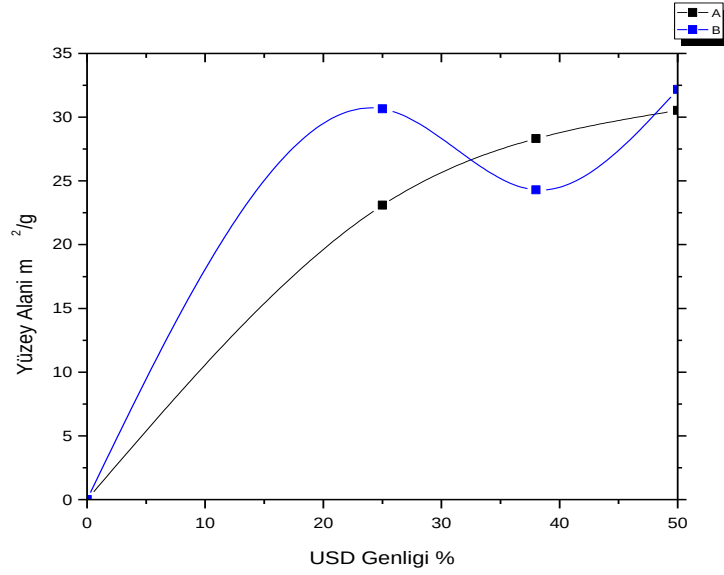
Genlik (%)	Spesifik Yüzey Alanı(m ² /g)
25	30,65
38	24,3
50	32,17

Genele baktığımızda BET spesifik yüzey alan (SSA) sonuçları aşağıdaki Şekil 6.9 ve 6.10'da görüldüğü gibi prob derinliği ve USD genliği artışıyla artış göstermiştir. Şekil 6.9 ve 6.10'dan ayrıca biyopolimer konsantrasyonu arttıkça BET SSA sonuçlarının genel olarak arttığı görülmektedir. Benzer sonuçlar Kırboğa S. vd. tarafından [22] gerçekleştirilen çalışmada da görülmüştür [22]. Maksimum SSA değerinin 32,17g/m² ile 0,75B50-5 numunesinde görülmesiyle bu çalışmadan elde edilen sonuç daha önce gerçekleştirilen çalışmalarla genel olarak uyumluluk göstermektedir. 0,75A38-5 numunesi haricinde biyopolimer konsantrasyonu içeren diğer numunelerin ara genlik değeri olan % 38' de BET spesifik yüzey alanı azalma göstermiştir.

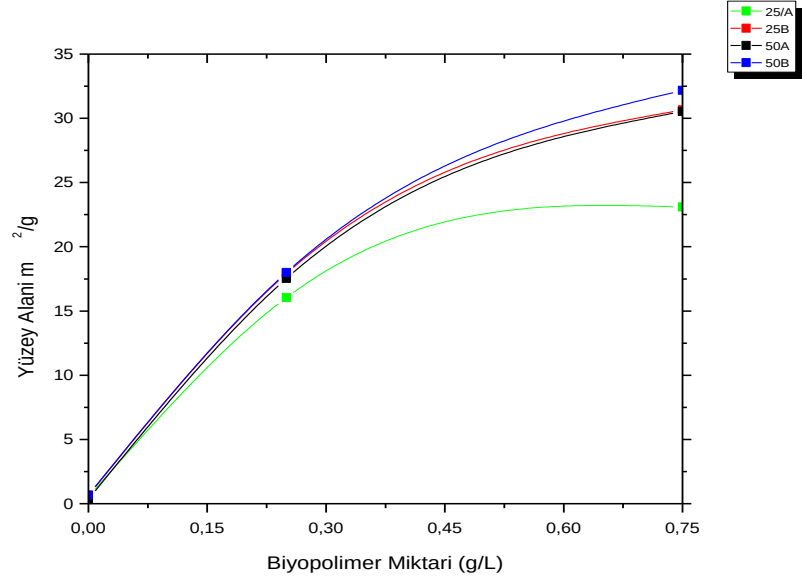
BET SSA ölçümleri gerçekleştirilen numunelere genel bir bakış için Şekil 6.11'e bakılırsa, genel olarak USD genliği arttıkça yüzey alanı artmaktadır yorumu yapılabilir.



Şekil 6.9 0,25 gr/L Biyopolimer varlığında, farklı USD genliklerinde ve farklı PBD sahip numunelere ait BET SSA grafiği



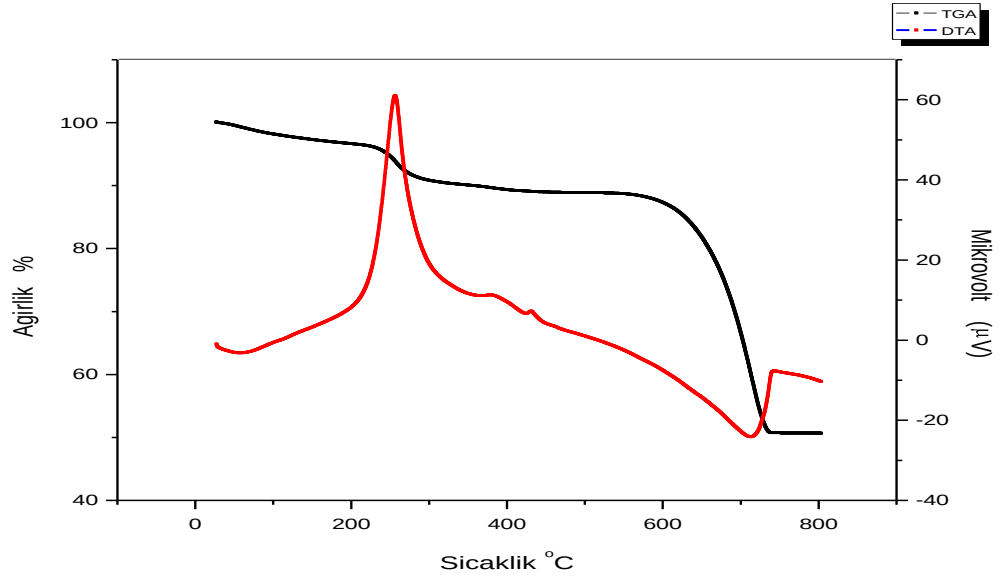
Şekil 6.10 0,75 gr/L Biyopolimer varlığında, farklı USD genliklerinde ve farklı PBD sahip numunelere ait BET SSA grafiği



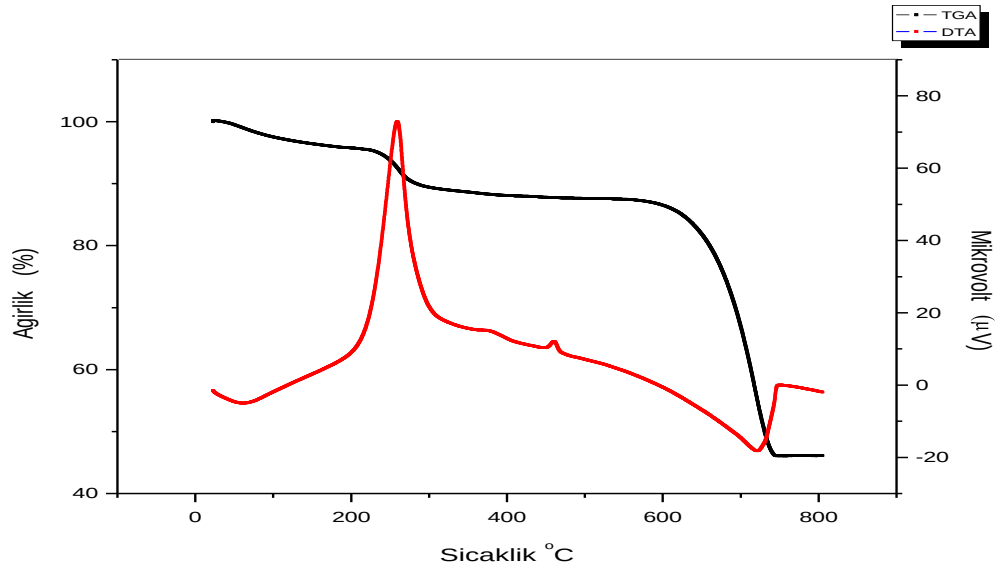
Şekil 6.11 Farklı prob derinliği ve USD genliğinde elde edilen kristallerin biyopolimer miktarına göre değişen BET SSA grafiği

6.4 TGA-DTA Analiz Sonuçları

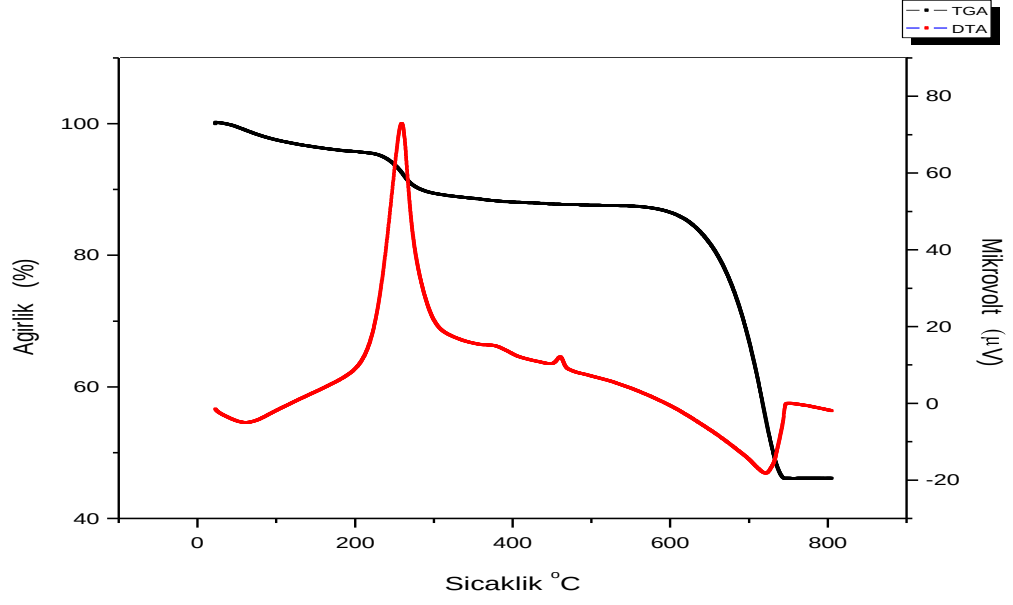
Termogravimetrik analiz numunelere, oksijen atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak, 800 °C'ye ısıtılarak uygulanmıştır. 100 mmol/L $[Ca^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda elde kristallerin TGA-DTA analiz sonuçlarını içeren şekiller sırasıyla Şekil 6.12 - 6.16'de ve sıcaklık kütle kaybı arasındaki ilişki Çizelge 6.7'de verilmiştir.



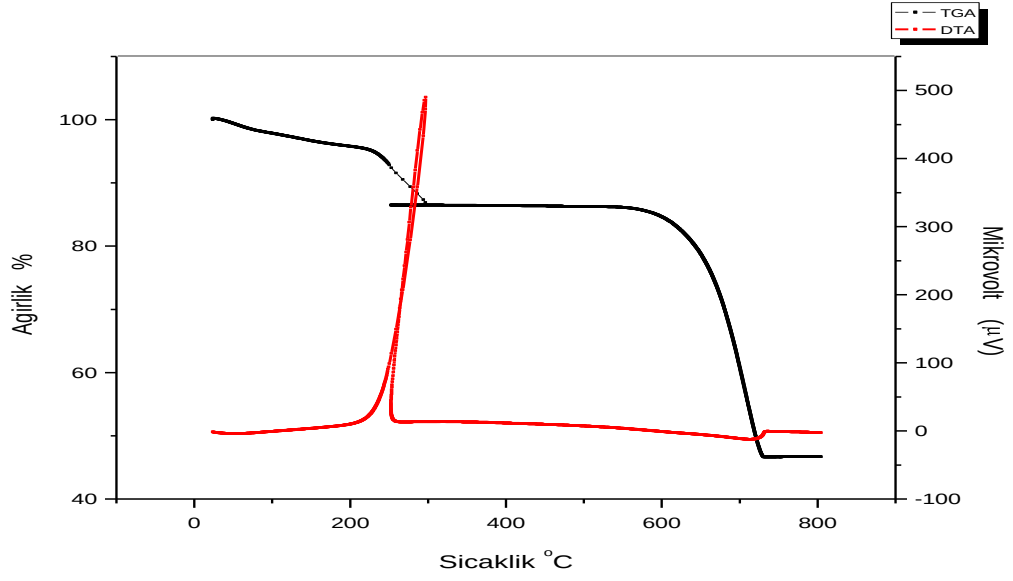
Şekil 6.12 CaCO₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,50A38-5 numunesi



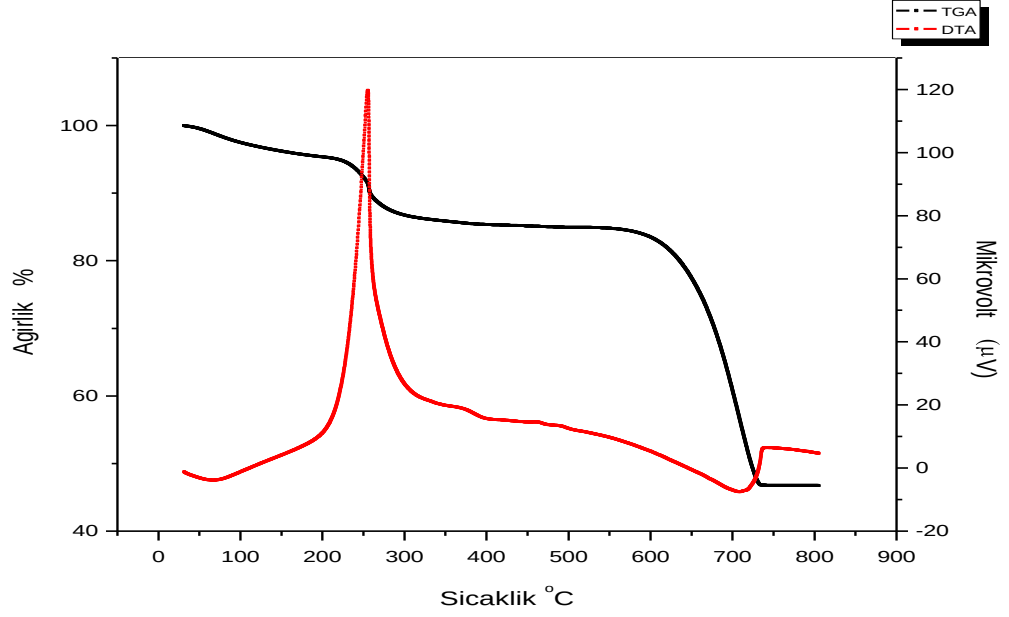
Şekil 6.13 CaCO₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,50B25-5 numunesi



Şekil 6.14 CaCO_3 kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,50B50-5 numunesi



Şekil 6.15 CaCO_3 kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,75B38-5 numunesi



Şekil 6.16 CaCO₃ kristallerinin TGA-DTA eğrileri 0,75B50-5 numunesi

Bu analizler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 6.7 'daki gibi olup, üç aşamalı kütle kaybı görülmektedir. 200 °C'ye kadar olan kısımda gerçekleşen ~ % 4,0 kütle kaybı kristaldeki suyun uzaklaşmasını temsil etmektedir. 200 ile 300 °C aralığında yoğun bir şekilde ~ % 6 – 9 aralığında görülen kütle kaybı ise biyopolimerin yanması sonucu ortaya çıkmaktadır. Asıl kütle kaybı 600-800°C arasında olmaktadır. Bu sıcaklık aralığında kalsiyum karbonat bozunup CaO'e dönüşmektedir [18].

Çizelge 6.7 CaCO₃ kristallerinin sıcaklıklara göre ağırlık kayıpları

Sıcaklık (°C)	0,50B25-5	0,50A38-5	0,50B50-5	0,75B38-5	0,75B50-5
0-200	3,48	3,34	4,25	4,21	4,29
200-300	5,96	5,81	6,33	9,31	8,22
300-400	1,27	1,48	1,35	0,09	1,17
400-500	0,54	0,49	0,46	0,14	0,53
500-600	1,27	1,55	1,08	1,61	1,48
600-700	21,17	20,61	19,48	23,73	24,13
700-800	16,95	16,05	20,95	14,23	12,12
Σ Kütle Kaybı (%)	50,64	49,33	53,9	53,32	51,94

SONUÇ ve ÖNERİLER

Kalsiyum karbonat kristalizasyonu biyopolimer varlığında ve yokluğunda, sabit sürede ve kesikli kristalizatör metodu ile incelenmiştir. Kalsiyum karbonat kristallerinin kontrollü olarak sentezlenmesinde USD genlikleri, PBD ve biyopolimer konsantrasyonu etkileri incelenmiştir. Sonikatör ile gerçekleştirilen deney sisteminde USD genliğinin ve prob batırma derinliğinin (PBD) etkisi araştırılmıştır. USD varlığında biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerde, ortalama kristal boyutu genel olarak artan genlik ile orantılı olarak azalmıştır.

Biyopolimer varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri vaterit ve kalsit polimorflarını içermektedir. Biyopolimer yokluğunda ise yalnızca kalsit polimorfu elde edilmiştir. Biyopolimer varlığında elde edilen kristallerin şekli küresel ve çubuk şeklindedir. KMI yokluğunda ise kübik şekilli kalsiyum karbonat kristalleri elde edilmiştir. SEM sonuçlarından elde edilen verilere göre kübik kristallerin ortalama kristal boyutu genlik arttıkça azalırken, PBD ile ters orantılı olarak değişmiştir. Biyopolimer varlığında elde edilen küresel ve çubuk kristallerin ortalama kristal boyutu PBD, USD genliği ve biyopolimer konsantrasyonu arttıkça kristal boyutunun azaldığı görülmüştür.

Biyopolimer varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen deneylerde biyopolimer yokluğunda sentezlenen kristallerin boyutları biyopolimer varlığında sentezlenen kristallerin boyutlarının iki katından fazladır. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda, PBD artması ile kristallerdeki BET spesifik yüzey alanı (SSA) genel olarak artış göstermiştir. SSA, biyopolimer konsantrasyonu, PBD ve genel olarak USD genliği arttıkça doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

Bu tez çalışması boyunca, kontrollü kalsiyum karbonat kristali sentezine katkı maddesinin ve çalışma koşullarının oldukça etkili olduğu görülmüştür. Katkı maddesi ilavesi ile istenen morfolojide kristaller elde etmek mümkün olabilir. Endüstriyel uygulamalarda kristal boyut ve polimorf önemli parametrelerdir. Kontrollü kalsiyum karbonat kristalizasyonu sentezi ile proses parametreleri kontrol edilerek endüstriyel uygulamalar için spesifik ürünler elde etmek mümkün olabilir. USD uygulamalarında farklı katkı maddesi varlığında ve farklı konsantrasyonlarda USD uygulama süresi, frekans, prob çapı, güç ve genliğin kristalizasyona etkisi ayrıntılı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kırboğa, S. ve Öner, M. (2013). “Application of Experimental Design For The Precipitation of Calcium Carbonate in The Presence of Biopolymer”, Powder Technology, 249: 95-104.
- [2] Sargın, Ş., O., (2008). Presipite Kalsiyum Karbonat (PCC) Üretim Yönteminin İncelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- [3] Kojima, Y., Yamaguchi, K. ve Nishimiya, N., (2010). “Effect of Amplitude and Frequency of Ultrasonic Irradiation on Morphological Characteristics Control of Calcium Carbonate”, Ultrasonics Sonochemistry, 17: 617-620.
- [4] Mateescu, C., D., Sarbu, C., Isopescu, R., Dumitrescu, O. ve Ghica, D., (2011). “Sonocrystallization of Calcium Carbonate Metastable Polymorphs in Alcoholic Solutions as Reaction Media”, In 18th International Symposium on Industrial Crystallization, 12 - 17 Eylül 2011, Zürih.
- [5] Kırboğa, S. ve Öner, M., (2013). “Effect of the Experimental Parameters on Calcium Carbonate Precipitation”, Chemical Engineering Transactions, 32: 2119-2124.
- [6] Kırboğa, S., Öner ve M., (2013). “Investigation of Calcium Carbonate Precipitation in The Presence of Carboxymethyl Inulin”, CrystEngComm, 15: 3678-3686.

- [7] Nagaraja, A., T., Pradhan, S. ve McShane, M., J., (2014). "Poly (Vinylsulfonic Acid) Assisted Synthesis of Aqueous Solution Stable Vaterite Calcium Carbonate Nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science, 418: 366-372.
- [8] Sezer, N., (2013). Production of Precipitated Calcium Carbonate From Marble Wastes, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- [9] Wu, G., X., Ding, J. ve Xue, J., M., (2008). "Synthesis of Calcium Carbonate Capsules in Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions", Journal of Materials Research, 23(1): 140-149.
- [10] Gupta, R., (2004). Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate Nanoparticles Using Modified Emulsion Membranes, Georgia Institute of Technology Paper Science Engineering, Master of Science Thesis, The USA, Georgia.
- [11] Dupont, L. ve Portemer, F., (1997). "Synthesis and Study of a Well Crystallized CaCO_3 Vaterite Showing A New Habitus", Journal of Materials Chemistry, 7(5): 797-800.
- [12] Hassan, T., A., Rangari, V., K., Rana, R., K. ve Jeelani, S., (2013). "Sonochemical Effect on Size Reduction of CaCO_3 Nanoparticles Derived From Waste Eggshells", Ultrasonics Sonochemistry, 20: 1308-1315.
- [13] Yaylacı, C., (2010). Modelling, Simulation and Analysis of Industrial Crystallization Processes, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [14] Aras, Ö., (2011). Baryum Sülfat Kristalizasyonuna Polielektrolitlerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Wagterveld, M., (2013). Effect of Ultrasound on Calcium Carbonate Crystallization, Delft University of Technology Doktora Tezi, Delft, Hollanda.
- [16] Price, G., J., Mahon, M., F., Shannon, J. ve Cooper, C., (2010). "Composition of Calcium Carbonate Polymorphs Precipitated Using Ultrasound", Crystal Growth & Design, 11: 39-44.

- [17] Capote, F., P. ve Castro, M., L., (2007). Analytical Applications of Ultrasound, Elsevier, Amsterdam.
- [18] Okumuş, K., S., (2012). Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) Üretiminde Reaksiyon Parametrelerinin İncelenmesi ve Morfolojinin Kontrolü, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] Boels, L. ve Witkamp, G., J., (2011). "Carboxymethyl Inulin Biopolymers: A Green Alternative for Phosphonate Calcium Carbonate Growth Inhibitors", Crystal Growth Design, 11: 4155-4165.
- [20] Cinel, Ö., (2008). Karboksimetil İnülin'in Hidroksiapatit Kristalizasyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Nishida, I., (2004). "Precipitation of Calcium Carbonate by Ultrasonic Irradiation", Ultrasonics Sonochemistry, 11: 423-428.
- [22] Kırboğa, S., Öner, M. ve Akyol, E., (2013). "The Effect of Ultrasonication on Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Biopolymer" Journal of Crystal Growth, (Baskıda).
- [23] Cölfen, H. ve Qi, L., (2001). "A Systematic Examination of the Morphogenesis of Calcium Carbonate in the Presence of a Double-Hydrophilic Block Copolymer", Chemistry-A European Journal, 7: 106-116.
- [24] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, (2008). Kimya Teknolojisi- Metaller 1, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.
- [25] Berdonosov, S., S., Znamenskaya, I., V. ve Melikhov, I., V., (2005). "Mechanism of The Vaterite-to-Calcite Phase Transition Under Sonication", Inorganic materials, 41(12): 1308-1312.
- [26] Kılıç, Ö., Kireçtaşlarından Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat Üretimi, http://www.usimp.org/Files/Documents/usimp-uams2012_ozen-kilic-17052012234257.pdf, 24 Ocak 2014.

- [27] Ouhenia, S., Chateigner, D., Belkhir, M., A., Guilmeau, E. ve Krauss, C., (2008). "Synthesis of Calcium Carbonate Polymorphs in the Presence of Polyacrylic Acid", Journal of Crystal Growth, 310: 2832-2841.
- [28] Kalsit Kullanım Alanları Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) Kullanım Alanları, <http://kalsit.nigpas.com/component/content/article/3-kalsit/51-kalsit-kullanim-alanlari-kalsiyum-karbonat-caco3.html>, 30 Ocak 2014.
- [29] Kamba, A., S., Ismail, M., Ibrahim, T., A., T. ve Zakaria, Z., A., B., (2013). "Synthesis and Characterisation of Calcium Carbonate Aragonite Nanocrystals From Cockle Shell Powder (Anadara Granosa)", Journal of Nanomaterials, 2013: 1-9.
- [30] Park, W., K., Ko, S., J., Lee, S., W., Cho, K., H., Ahn, J., W. ve Han, C. (2008). "Effects of Magnesium Chloride and Organic Additives on the Synthesis of Aragonite Precipitated Calcium Carbonate", Journal of Crystal Growth, 310: 2593-2601.
- [31] Kırboğa, S., (2006). Polietilen Glikol Metakrilat ve Vinilsülfonik Asit Kopolimerinin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu Üzerindeki Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Mersmann, A., (1995). Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [33] Myerson, A. (2002). Handbook of Industrial Crystallization, 2, Butterworth-Heinemann, The USA.
- [34] Atayev, P., (2008). Kalsiyum Sülfat dihidrat Kristalizasyonuna Fosfonik Asit İçerikli Katkı Maddelerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] Kılıç, G., B. ve Karahan, A., G., (2010). "Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması" Gıda/The Journal of Food, 35(6): 445-452.

- [36] Vagenas, N., V., Gatsouli, A. ve Kontoyannis, C., G., (2003). "Quantitative Analysis of Synthetic Calcium Carbonate Polymorphs Using FT-IR Spectroscopy", *Talanta*, 59: 831-836.
- [37] Weir, C., E. ve Lippincott, E., R., (1961). "Infrared Studies of Aragonite, Calcite, and Vaterite Type Structures in the Borates, Carbonates, and Nitrates", *Journal of Research of the Natl. Bur. Stand. A Physics and Chemistry*, 65A: 173-183.
- [38] Mihai, M., Turtoi, D., Mateescu, C. ve Chilibon, I., (2009). "Calcium Carbonate Synthesis in Ultrasonic Field", *Revista De Chimie*, 60(6): 626-631.
- [39] 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", *Materials Science and Engineering, A*, 443: 95-100.
- [40] Dalas, E., (2001). "The Effect of Ultrasonic Field on Calcium Carbonate Scale Formation", *Journal of Crystal Growth*, 222: 287-292.
- [41] Berdonosov, S., S., Melikhov, I., V. ve Znamenskaya, I., V., (2005). "Layered Agglomeration of Primary Vaterite Nanoparticles During Ultrasonic Stirring", *Inorganic Materials*, 41(4): 397-401.
- [42] Gopi, S., P. ve Subramanian, V., K., (2012). "Polymorphism in CaCO_3 —Effect of Temperature Under the Influence of EDTA (Di Sodium Salt)", *Desalination*, 297: 38-47.
- [43] Kirboğa, S. ve Öner, M., (2012). "The Inhibitory Effects of Carboxymethyl Inulin on The Seeded Growth of Calcium Carbonate", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 91: 18-25.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Duygu GÜRBÜZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 25 Kasım 1986 / Üsküdar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : gurbuz.duygu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri/Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	Fatin Rüştü Zorlu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-Halen	Fareva/Coster Aerosol Valf Sanayi A.Ş.	Kalite Güvence Sorumlusu