ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PROPİYONİK ASİT VARLIĞINDA KALSİYUM KARBONAT KRİSTALİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Ghassan AHMED HUSSEIN HUSSEIN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2022

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ghassan AHMED HUSSEIN HUSSEIN tarafından hazırlanan **"Propiyonik Asit Varlığında Kalsiyum Karbonat Kristalizasyonunun İncelenmesi"** adlı tez çalışması 09/02/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

Jüri Üyeleri **:**

Başkan **:** Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye **:** Doç. Dr. Ercan AYDOĞMUŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Fırat Üniversitesi

Üye **:** Dr.Öğr. Üyesi Zehra Gülten YALÇIN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**Propiyonik Asit Varlığında Kalsiyum Karbonat Kristalizasyonunun İncelenmesi**" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (09/02/2023).

Ghassan AHMED HUSSEIN HUSSEIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PROPİYONİK ASİT VARLIĞINDA KALSİYUM KARBONAT KRİSTALİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Ghassan AHMED HUSSEIN HUSSEIN

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

Kristal yapı, beyazlık, kimyasal saflık, spesifik yüzey alanı, partikül boyutu dağılımı ve morfoloji gibi $CaCO_3$ özellikleri endüstriyel uygulamalarda büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, kristalizasyon sırasında oluşan farklı $CaCO_3$ kristal tiplerini anlamak ve kontrol etmek önemlidir. Bilindiği kadarıyla, sıcaklık, reaktan çeşidi, pH, başlangıç konsantrasyonu ve aşırı doygunluk gibi kristalizasyon sürecinden sorumlu faktörler $CaCO_3$'ün de kristalizasyonunda rol oynamaktadır. Tüm bu faktörler dışında baryum, stronsiyum ve magnezyum iyonları, grafen oksit, sığır serum albümini ve polidopamin, selenik asit, arsenik asit ve silisik asit ve çeşitli amino asit türlerinin varlığında $CaCO_3$ morfolojisinin değiştiği görülmektedir. Bu çalışmada kalsiyum klorür ve sodyum sülfat çözeltilerinden yola çıkarak $CaCO_3$ kristallerinin sentezlenmesinde katkı olarak kullanılan propiyonik asitin etkileri incelenmiştir. Ayrıca propiyonik asit varlığında sıcaklığın ve reaktan konsantrasyonunun $CaCO_3$ kristal morfolojisi ve boyutuna etkileri SEM, XRD ve BET analizleriyle ortaya konulmuştur. Sonuç olarak $CaCO_3$ kristalizasyon sürecinde propiyonik asitin katkı olarak artan konsantrasyonuyla oluşan kristallerin kalsitten vaterite dönüşüme neden olduğu ortaya çıkarılmıştır. Kristal yapıda oluşan bu dönüşüm BET spesifik yüzey alanında artışı da beraberinde getirmektedir. Artan propiyonik asit konsantrasonun kristalizasyonu engellediği de elde edilen bulgulardan biridir.

2023, 30 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Kalsiyum karbonat, Kristalizasyon, Propiyonik asit, Katkı maddesi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF CALCIUM CARBONATE CRYSTALIZATION IN THE PRESENCE OF PROPIONIC ACID

Ghassan AHMED HUSSEIN HUSSEIN

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. Muhammed Bora AKIN

$CaCO_3$ properties such as crystal structure, whiteness, chemical purity, specific surface area, particle size distribution and morphology are of great importance in industrial applications. Therefore, it is important to understand and control the different types of $CaCO_3$ crystals formed during crystallization. As far as is known, factors responsible for the crystallization process such as temperature, type of reactant, pH, initial concentration and supersaturation play a role in the crystallization of $CaCO_3$. Apart from all these factors, it is observed that the morphology of $CaCO_3$ changes in the presence of barium, strontium and magnesium ions, graphene oxide, bovine serum albumin and polydopamine, selenic acid, arsenic acid and silicic acid and various amino acid species. In this study, the effects of propionic acid, which is used as an additive in the synthesis of $CaCO_3$ crystals from calcium chloride and sodium sulfate solutions, were investigated. In addition, the effects of temperature and reactant concentration on $CaCO_3$ crystal morphology and size in the presence of propionic acid were revealed by SEM, XRD and BET analyzes. As a result, it was revealed that the crystals formed with the increasing concentration of propionic acid as an additive in the $CaCO_3$ crystallization process caused the transformation from calcite to vaterite. This transformation in the crystal structure brings with it an increase in the BET specific surface area. One of the findings obtained is that increasing propionic acid concentration inhibits crystallization.

2023, 30 pages

Keywords: Calcium carbonate, Crystallization, Propionic acid, Additive

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN'a sabrı, rehberliği ve anlayışı için teşekkür ederim. Eğitimim süresince ders aldığım Kimya Mühendisliği öğretim üyelerinin hepsine ayrı ayrı teşekkür ederim. Ayrıca tüm deneylerde bana destek olan Öğr. Gör. Dr. Haluk KORUCU'ya ve Öğr. Gör. Dr. Mücahit UĞUR'a; SEM analizlerinde yardımcı olan İbrahim FİLAZİ'ye ve XRD analizlerinde yardımcı olan Adem KARA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca XRD analizlerimin yapıldığı Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Merkez, BÜMER'e, SEM analizlerimin yapıldığı Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ÇANKAM'a ve BET spesifik yüzey analizlerimde yardımcı olan Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Ghassan AHMED HUSSEIN HUSSEIN

Çankırı, Şubat 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**

ABSTRACT ..... **ii**

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iii**

İÇİNDEKİLER ..... **iv**

SİMGELER DİZİNİ ..... **v**

KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vi**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **viii**

1. GİRİŞ **1**

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ **3**

2.1 Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat Üretim Süreci **4**

2.2 Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Polimorfizmi **6**

2.2.1 Kalsit **6**

2.2.2 Aragonit **7**

2.2.3 Vaterit **8**

2.3 Kalsiyum Karbonat Formasyona Farklı Faktörlerin Etkisi **9**

2.3.1 Sıcaklık **9**

2.3.2 pH **9**

2.3.3 Katkı maddeleri **10**

3. MATERYAL VE METOT **12**

3.1 Materyal **12**

3.2 Yöntem **12**

3.2.1 Analizler listesi **15**

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR **17**

5. SONUÇ **26**

KAYNAKLAR **27**

ÖZGEÇMİŞ **30**

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat derece
M	Molar (mol/L)
μm	Mikrometre

KISALTMALAR DİZİNİ

ACS	Amerikan Kimya Derneği saflık spesifikasyonlarını karşılayan ve aşan en üst kimyasal saflık ayarı
BET	Brunauer–Emmett–Teller
DTPA	Dietilenetriaminpentaasetik asid,
ICDD	Kırınım Datası için Uluslararası Merkez (International Center for Diffraction Data)
PAA	Poli (Akrilik Asit)
PAH	Poli(Allilamin Hidroklorür)
PABA	Para-Aminobenzoik Asit
PSSS	Poli (Sodyum-4 Stiren Sülfonat)
PVP	Polivinilpirolidon
PVSA	Poli(Vinil Sülfonik Asit)
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SDSN	Sodyum Dodesil Sülfonat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscope)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Saf kalsit kristallerinin SEM görüntüsü (Kralj et al. 2004) 6
Şekil 2.2 Saf aragonit kristallerinin SEM görüntüsü (Jimoh et al. 2018) 7
Şekil 2.3 Saf vaterit kristallerinin SEM görüntüsü (Jimoh et al. 2018) 8
Şekil 3.1 Deney sistemi 13
Şekil 4.1 Propiyonik asit konsantrasyonunun elde edilen madde miktarına etkisi 18
Şekil 4.2 Propiyonik asit konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi 19
Şekil 4.3 Propiyonik asit varlığında reaktan konsantrasyonun elde edilen madde miktarına etkisi 20
Şekil 4.4 Propiyonik asit varlığında sıcaklığın elde edilen madde miktarına etkisi 20
Şekil 4.5 Sentezlenen malzemelerin (a) katkı maddesi olmadan, (b) 0,01 M, (c) 0,02 M, (d) 0,05 M varlığında XRD analizleri 21
Şekil 4.6 Katkı maddesi varlığında ürünlerin morfolojisini gösteren SEM mikrografları (a) Katkı maddesi katkı maddesi olmadan; (b) 0,01 M; (c) 0.02 M; (d) 0,05 M 23
Şekil 4.7 Katkı konsantrasyonu içeren BET spesifik yüzey alanının grafiği 23
Şekil 4.8 Propiyonik asit varlığında sentezlenen $CaCO_3$ malzemenin SEM analizi reaktan konsantrasyonu 0,05 M 24
Şekil 4.9 Propiyonik asit varlığında sentezlenen $CaCO_3$ malzemenin SEM analizi reaktan konsantrasyonu 0,075 M 25
Şekil 4.10 Propiyonik asit varlığında sentezlenen $CaCO_3$ malzemenin SEM analizi reaktan konsantrasyonu 0,15 M 25

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Katkı miktarı etkisi incelemesinde kullanılanan deney planı 14
Çizelge 3.2 Reaktan miktarı etkisi incelemesinde kullanılanan deney planı 15
Çizelge 3.3 Sıcaklık etkisi incelemesinde kullanılanan deney planı..... 15
Çizelge 4.1 Tüm deney planından elde edilen ürün miktarları 17
Çizelge 4.2 Sentezlenen kristallerin XRD analizleri..... 22

1. GİRİŞ

Kristalizasyon sürecini kontrol etme yeteneği, endüstriyel açıdan önemli birçok malzemenin üretiminde kritik bir gerekliliktir. Kalsiyum karbonatlar ($CaCO_3$) doğada bol miktarda bulunan ve endüstriyel ve biyomineralizasyon açısından önemli bir mineraldir. Uzun zamandır, kalsiyum karbonatın kristalleşmesini kontrol etmeye ve olağandışı morfolojiler ve kristal boyutları elde etmek ve ortaya çıkan polimorf tipini kontrol etmek için hem organik hem de inorganik katkı maddelerinin çeşitli türlerinin kullanımına büyük ilgi olmuştur (Altay *et al.* 2007). $CaCO_3$'ün farklı morfolojileri, kataliz, seramik, elektronik, pigmentler, tıp ve kozmetik gibi alanlarda potansiyel teknik uygulamalara sahiptir (Cheng *et al.* 2004). Kristalize kalsiyum karbonatlar ($CaCO_3$) esas olarak karbonat kayalarından elde edilir. Bu kayaların çoğu, Kalkerli organizmalar tarafından oluşturulan biyoklastların birikmesinden kaynaklanır. Karbonat kayaçları genellikle sığ ve ılık denizler gibi biyolojik aktiviteyi destekleyen ve silisiklastik girdinin çok az olduğu veya hiç olmadığı alanlar gibi alanlarda oluşur (Jimoh *et al.* 2018). Kalsiyum karbonatlar, nispeten basit hayvanlarda, özellikle deniz hayvanlarında kireçlenme ürünlerinin ana bileşenidir (Deng *et al.* 2013). Ancak biyomineralizasyona çok fazla faktör dahil olduğundan, bu amorf ve kristal fazların doğal sistemlerde nasıl oluştuğunu doğrudan kaydetmek son derece zordur (Weiner & Addadi 2011).

Kalsiyum karbonat birkaç farklı polimorfta bulunabilir; bunlar aragonit, kalsit, vaterit, kalsiyum karbonat monohidrat ve kalsiyum karbonat hekzahidrattır (Butler *et al.* 2006). Kalsit, $CaCO_3$'ün susuz polimorfları arasında ortam koşullarında termodinamik olarak en kararlı olanıdır (Chang *et al.* 2017). Termodinamik stabilitenin sırası, büyükten küçüğe doğru kalsit, aragonit ve vaterit şeklindedir (Declet *et al.* 2016). Doğal sistemlerde en sık bulunan polimorflar kalsit ve aragonit olmasına rağmen bazı sistemlerde vaterite de rastlanır ve polimorfların tamamı laboratuvar ortamında elde edilebilir. Su varlığında tüm polimorflar sonunda en kararlı form olan kalsite dönüşür (Butler *et al.* 2006).

Karbonat ve metal karbonatlar tarihte inşaat uygulamalarında en sık kullanılan hammaddelerdir. Kireçtaşı, mermer, traverten, tebeşir, coquina, tüf, sarkıt ve dikitler gibi genellikle karstik bölgelerde oluşan kayaçlardır. Karbonat ve metal karbonat kayaçları, genellikle kalsinasyondan sonra sönmemiş kireç (CaO) ve sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$) gibi malzemelere dönüştürülür (Jimoh *et al.* 2018). Her iki formun da yol yapımı, altın geri kazanımı ve diğer çevresel uygulamalara ek olarak asit atıklarını nötralize etme, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak ve çelik endüstrisinde eritici olarak kullanma gibi çeşitli endüstriyel kullanımları vardır (Chakraborty *et al.* 1994).

Bu çalışmada, kalsiyum karbonat kristalleri, $CaCl_2$ ve Na_2CO_3 karışımları kullanılarak parametre olarak başlangıç konsantrasyonlarının, reaksiyon sıcaklıklarının ve katkı maddesi miktarının etkisi incelenmek üzere sentezlendi. Katkı maddesi olarak propiyonik asit kullanıldı. İlgili parametrelerin çökeltilmiş $CaCO_3$'ün partikül boyutunu ve morfolojik yapısını ne ölçüde etkileyeceği yanı sıra katkı maddesi olarak propiyonik asitin kristalizasyonu engelleme etkisi de incelenmiştir. Numuneler, X-Işınları kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanılarak karakterize edildi.

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Kalsiyum karbonat sentezi mekanizmasına ilişkin çok sayıda çalışma vardır (Butler *et al.* 2006, Chang *et al.* 2017, Deng *et al.* 2013, Jimoh *et al.* 2018). Ancak genel olarak süreç üç ana aşamaya ayrılabilir: i) normal koşullar altında kararsız olan amorf kalsiyum karbonatın baskın varlığı, ii) kararsız amorf kalsiyum karbonatın çözünmesi ve vaterit ve kalsite yeniden kristallenme ve iii) yarı kararlı vateritin çözünmesi ve en kararlı kristalin form olan kalsite yeniden kristallenme (Liendo *et al.* 2021). Wray ve Daniels tarafından yapılan bir çalışmada araştırmacılar, kalsiyum klorür ve sodyum karbonat etkileşimi yoluyla üç $CaCO_3$ polimorfunun oluşumuna yol açan deneysel koşulları tanımlamaktadır (Wray & Daniels 1957).

Başka bir çalışmada, Mann ve arkadaşları organize organik makromoleküler substratlardaki inorganik minerallerin moleküler tanınmasının kalsiyum karbonat biyomineralizasyonunu kontrol etmek için önemli bir faktör olduğunu bildirmiştir (Mann *et al.* 1988). Özellikle, inorganik-organik arayüzdeki elektrostatik ve stereokimyasal etkileşimler, çekirdekli mineral düzlemini belirlemektedir. Elektronik etkileşim ve kafes eşleştirme tarafından kontrol edilen iyon adsorpsiyonu, ilk aşamada çekirdeklenmeye hükmedebilir (Mann 2001). Vaterit ve aragonit gibi diğer kalsiyum karbonat formları, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözeltinin pH'ı ve inorganik/organik katkı maddelerinin konsantrasyonu gibi çökelme parametrelerinin kontrol edilmesiyle oluşturulabilir (Deng *et al.* 2013).

Aşırı doygunluk ve iyonlaşma sıcaklık, pH ve yaşlanma süresine kıyasla kalsiyum karbonat oluşum süreci üzerinde nispeten daha az etkiye sahiptir (Tai & Chen 1998). Aşırı doygunluk, kalsit oluşumunu destekleyen daha yüksek aşırı doygunluk koşullarıyla kalsiyum karbonatın çekirdeklenme ve büyüme adımlarını etkiler. Daha yüksek sıcaklıklar, çökelmiş kalsiyum karbonat kristallerinin en boy oranını arttırır (Altay *et al.* 2007). Örneğin, reaksiyonun sıcaklığı 40 °C'den yüksek ve Mg^{2+} iyonlarının eklenmesi yeterli konsantrasyonda ise, bu durum iğne benzeri aragonit yarı kararlı parçacıkların oluşumuna yol açar (Liendo *et al.* 2021). Bunun nedeni, Mg^{2+}'nın kalsit kafesine dahil olabilmesi, ancak aragonit kafesine katılamamasıdır, bu da kalsitin

çözünürlüğünü arttırır ve aragonit büyümesini azaltır (Harris & Wolf 2017). Buna karşılık, vaterit, 12'den daha düşük bir pH ve yeterli konsantrasyonlarda amonyum iyonları ile çökeltilebilir (Liendo *et al.* 2021). Bu iyonlar, çökelen vaterit partiküllerinin yüzeyinde adsorbe edilir ve kalsite dönüşümden kaçınarak bu partikülleri stabilize eder (Udrea *et al.* 2012). Öte yandan, yüksek pH ve yüksek aşırı doygunluğun birlikte vateritin çökelmesini desteklediği bildirilmiştir. Kalsiyum karbonat oluşumunda ortamın pH'ı en önemli faktör olarak kabul edilir. 10-12 arasında değişen pH değerleri aragonite oluşumuna neden olur (Altay *et al.* 2007). pH 11'den düşük ve düşük sıcaklıklarda ise neredeyse saf kalsit elde edilmiştir. Öte yandan, pH 10'dan düşük ve 58 °C sıcaklıkta saf bir aragonit elde edilecektir (Tai & Chen 1998). Reaksiyon süresi, kalsiyum karbonatın kristalleşme sürecinde bir başka kritik faktördür. Uzun reaksiyon süresi, başlangıçta oluşan aragonitin kalsite yeniden kristalleşmesini artırarak, ortalama parçacık boyutunda bir artışa yol açar (Altay *et al.* 2007).

Sitrik ve maleik asit gibi basit organik asitler, özellikle magnezyum iyonlarının varlığında kalsiyum karbonat kristal morfolojisi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Aspartik asit kristal yüzeyindeki belirli basamak kenarlarına bağlanarak kalsit kristallerinin kiral morfolojisini değiştirebilir. Bazı doğal kabuklarda bulunan bileşenler olduklarından dolayı aspartik asit ve glutamik içeren polimerik sistemler de dikkat çekmiştir. Amino asit dizisine ve polipeptit konformasyonuna bağlı olarak farklı kalsiyum karbonat polimorfları elde edilmiştir (Butler *et al.* 2006).

2.1 Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat Üretim Süreci

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat genellikle gaz halinde katı ve sıvı karbonasyon yolu ile üretilir. Bu yöntem, karbon dioksitin bir kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) bulamacı içinden köpürtülmesiyle yapılır (López-Periago *et al.* 2010). Bu yöntem aynı zamanda karbonlaşma yöntemi olarak da adlandırır ve basit bir prosedür olması, düşük maliyetli, daha yüksek verim ve daha yüksek saflığa sahip olması nedeniyle endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Jimoh *et al.* 2018). Ancak bu yöntem, çöktürülmüş kalsiyum karbonat sentezinde kullanılan CO_2'nin sudaki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle, çözelti işlemine kıyasla çok yavaş bir işlemdir (Domingo *et al.* 2015). Çöktürülmüş

kalsiyum karbonatın karbonizasyon işlemi ile üretimi, günümüzde endüstrilerde benimsenen en etkili ve ucuz yöntemlerden biridir. Bu işlemde, karbonatça zengin kayaçlar, sırasıyla kalsiyum oksit ve karbondioksit üretmek için kayanın jeokimyasal bileşimine bağlı olarak 900 ile 1000 °C arasındaki fırın sıcaklıkları kullanılarak kalsine edilir. Sinterlenmiş kireç daha sonra damıtılmış su ile muamele edilerek kireç sütü adı verilen $Ca(OH)_2$ üretilir. Elde edilen kireç sütü daha sonra saflaştırılır ve kalsinasyon işleminden elde edilen karbondioksit (CO_2) kullanılarak karbonize edilir. Karbonizasyon yolu süreci ile bağlantılı genel reaksiyon mekanizması şu şekilde ifade edilebilir (Jimoh *et al.* 2018):

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H + HCO_3 \rightarrow 2H^+ + CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (2)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \quad (3)$$

$CaCO_3$ üretmenin bir başka yolu da sıvı-sıvı karbonizasyon olarak bilinen sulu bir çözelti içinde Ca^{2+} ve CO_3^{2-} arasında doğrudan reaksiyonladır (Kim *et al.* 2005). Bu yöntem, türbülanslı koşullar altında hızlı karıştırma kullanan çok hızlı bir reaksiyondur ve çökelme, saniyelik bir zaman ölçeğinde gerçekleşir ve ayrıntılı bir kinetik çalışma da yapılabilir. $CaCO_3$ ayrıca, önceki karbonizasyon prosesinde reaktanlara eklenen gaz halindeki karbon dioksitin bir ikamesi olarak sulu karbonat tuzları çözeltisi kullanılarak da üretilebilir (Jimoh *et al.* 2018). Bu işlem, işletim değişkenlerini kontrol etme kolaylığı nedeniyle sıklıkla laboratuvar üretiminde kullanılmaktadır (Xiang *et al.* 2004). Katı ve sıvı yolla üretilen en yaygın polimorfik $CaCO_3$, eşkenar dörtgen morfolojideki kalsittir. Bu süreçte $CaCO_3$ oluşumu aşağıdaki reaksiyonlar yoluyla gerçekleştirilebilir (Jimoh *et al.* 2018):

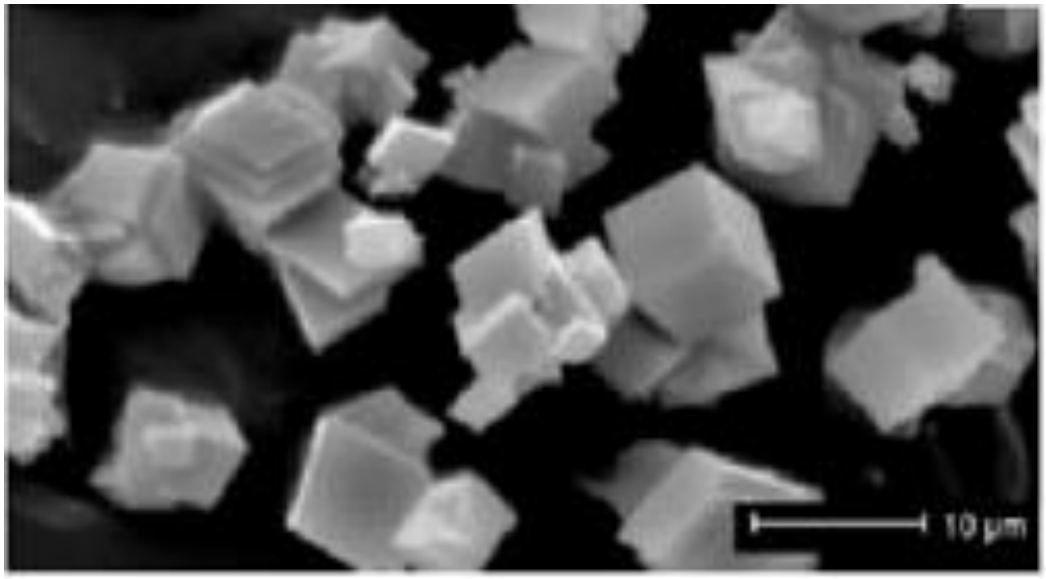
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl \quad (4)$$

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_4Cl \quad (5)$$

2.2 Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Polimorfizmi

2.2.1 Kalsit

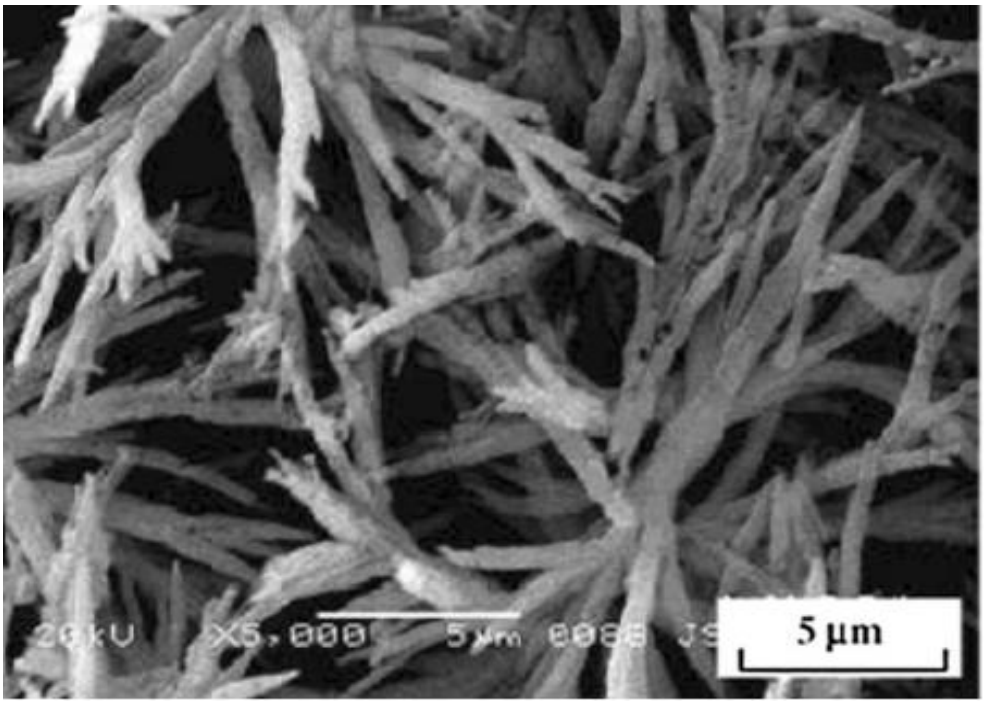
Kalsit, doğadaki en kararlı $CaCO_3$ formlarından biridir. Kalsit, doğada özellikle kireçtaşının bir bileşeni olarak bol miktarda bulunur. Kalsit, çizilme-sertlik karşılaştırmasına dayalı olarak Mohs mineral sertliği ölçeğinde 3 sertliğe sahiptir (Wikipedia 2022b). Optik ekipmanlarda büyük kalsit kristalleri kullanılabilir ve çoğunlukla kalsitten oluşan kireçtaşının birçok kullanımı vardır. Kalsit polimorfu, diğer $CaCO_3$ polimorfları arasında geniş bir sıcaklık aralığında en verimli ve termodinamik olarak kararlı olanıdır, ancak 0-90 °C sıcaklık aralığında düşük çözünürlüğe sahiptir (Plummer & Busenberg 1982). Boyada yüzey enerjisini ve opaklığı azaltmak ve yüzey parlaklığını artırmak için plastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılır. Kalsit, diğerlerine göre dolgu maddesi olarak kullanıldığında nihai ürünü veren parlak rengi ve üstün görünümü nedeniyle endüstrilerde daha çok tercih edilmektedir. Çöktürülmüş $CaCO_3$ olarak üretilen kalsit, taramalı elektron mikroskobu altında, genellikle eşkenar dörtgen kristal şekilleri ile tanımlanır (Şekil 2.1). Dolgu maddesi olarak kalsit nanoparçacığı gibi belirli bir kalsit partikül boyutu kullanıldığında, bu, malzemenin esnekliğini, darbe dayanımını ve tokluğunu artırmaya yardımcı olur (Jimoh *et al.* 2018).



Şekil 2.2.11 Saf kalsit kristallerinin SEM görüntüsü (Kralj *et al.* 2004)

2.2.2 Aragonit

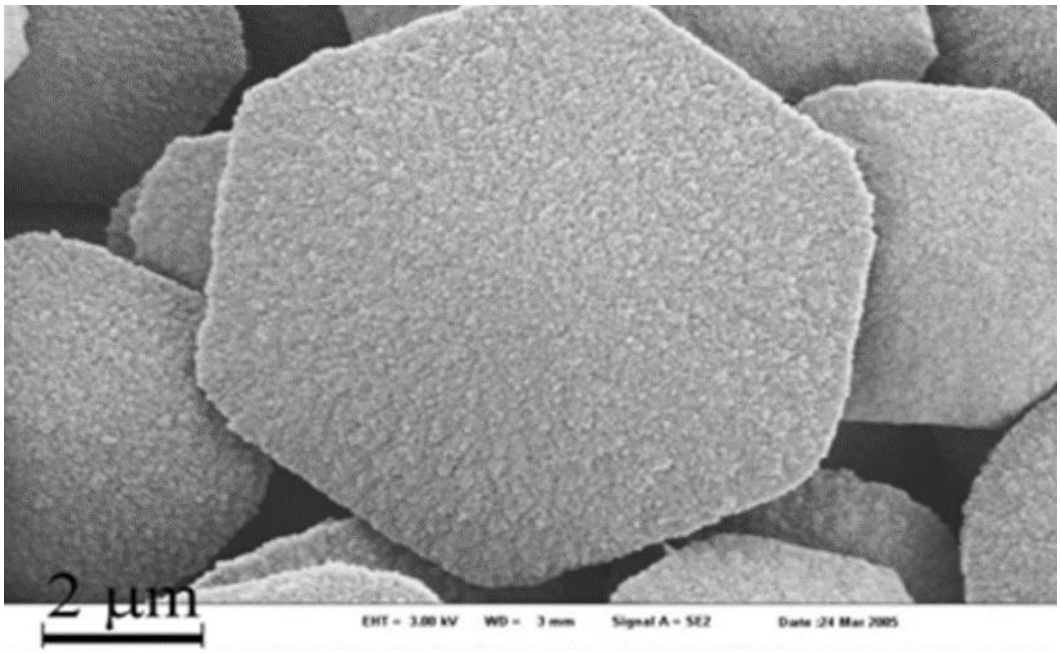
Aragonit, doğal olarak oluşan $CaCO_3$'ın en yaygın üç kristal formundan biridir. Aragonit, tatlı su ve deniz ortamlarından gelen yağış gibi biyolojik ve fiziksel süreçlerle oluşur. Aragonit, termodinamik olarak kararsızdır ve herhangi bir sıcaklıkta 3000 bar'ın altındaki herhangi bir basınçta bulunmamaktadır (Carlson 1980). Bununla birlikte, aragonit genellikle ortam sıcaklıklarında yüzeye yakın ortamlarda oluşur. Gibbs serbest oluşum enerjisi ile ölçülen aragonit ve kalsit arasındaki stabilite farkı küçüktür ve tane boyutunun ve safsızlıkların etkileri önemli olabilir (Wikipedia 2022b). Kalsitin kararlı bir polimorf olması gereken sıcaklık ve basınçlarda aragonit oluşumu, ilk oluşan en az kararlı faz ile Ostwald adım kuralının bir örneği olmaktadır (Fyfe & Bischoff 1965). Magnezyum iyonlarının varlığı kalsit oluşumunu aragonit lehine engelleyebilir. Aragonit oluştuktan sonra, 10^7 ila 10^8 yıllık ölçekte kalsite dönüşme eğilimindedir (Wikipedia 2022a). Aragonit, taramalı elektron mikroskobunda bakıldığında iğne şeklindeki görünümü ile ayırt edilir (Şekil 2.2). Çok yüksek en boy oranına sahip aragonit parçacıkları, kauçuk ve plastiklerin darbe mukavemetini ve esnekliğini artırır (Jimoh *et al.* 2018).



Şekil 2.2 Saf aragonit kristallerinin SEM görüntüsü (Jimoh *et al.* 2018)

2.2.3 Vaterit

Vaterit, termodinamik olarak en az kararlı kalsiyum karbonat formlarından biridir, bu nedenle suya maruz kaldığında kalsit veya aragonite dönüşür (Addadi *et al.* 2003). Vaterit altıgen kristal sistemine aittir, trigonal kalsit ve aragonit ise ortogonaldir (Plummer & Busenberg 1982). Bazı aragonit kabuk yumuşakçalarında doğal veya deneysel kabuk hasarını onaran ilk mineral yatağı olarak vaterit üretilebilir. Müteakip manto birikimi aragonit olarak meydana gelir (Wikipedia 2022c). Organik katkı maddeleri, Vaterit kristallerinin büyüme hızında önemli bir rol oynar ve Vaterit'ten kalsite dönüşümünü önleyebilir. Çözünürlük ile ilgili olarak, ferrit, kalsiyum karbonat formları arasında en çözünür olanıdır (Jimoh *et al.* 2018). Vaterit parçacıkları belirgin bir morfoloji göstermezler ve genellikle belirsiz küresel parçacıklar halinde birleşirler (Şekil 2.3). Vaterit, biyomedikal, kişisel bakım ve ileri biyomalzeme endüstrilerinde, hızlı bozulma ve biyouyumluluğu ele almak için biyomateryallerde kaplama ajanı olarak ve yapı ve inşaatta malzemelerin uygulanmasında kullanılmaktadır (Trushina *et al.* 2014).



Şekil 2.3 Saf vaterit kristallerinin SEM görüntüsü (Jimoh *et al.* 2018)

2.3 Kalsiyum Karbonat Formasyona Farklı Faktörlerin Etkisi

Kalsiyum karbonat formasyonu esas olarak basınç, sıcaklık, ortamın pH'ı, reaksiyon süresi, aşırı doygunluk derecesi, iyon konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve katkı maddelerinin konsantrasyonu gibi bazı değişkenlere bağlıdır (Jung *et al.* 2000). Kalsiyum karbonat formasyonu, Kalsiyum iyonları (Ca^{2+}) ve karbonat iyonları (CO_3^{2-}) arasındaki doğrudan reaksiyonla elde edilebilir (Kim *et al.* 2005). Ancak spesifik, kontrol edilebilir bir kalsiyum karbonat polimorfunun oluşumu pratik bir zorluk olmaya devam etmektedir.

2.3.1 Sıcaklık

Sıcaklık, kalsiyum karbonat oluşum sürecindeki en önemli faktörlerden biridir. Sıcaklık, kalsiyum karbonat çöktürülmesini iki şekilde etkiler. İlk olarak, çekirdeklenme hızı sabitleri ve spesifik polimorfizmin büyümesi, sıcaklıkla üstel bir ilişki varsayan Arrhenius denkleminde gösterildiği gibi etkilenir. İkincisi, kalsiyum karbonat formlarının çözünürlüğü üzerindeki etkisiyle. Kalsiyum karbonatın farklı formlarının ve hidratlı formlarının sudaki çözünürlüğünün, belirli bir sıcaklık aralığında çözünürlük ürünlerindeki değişikliklerle yansıtıldığı gibi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değiştiği gözlemlenmiştir (Niu *et al.* 2022). Kalsiyum karbonat çözünürlüğü $CaCO_3.6H_2O$ (İkaite) hariç çözünürlük ürünü sıcaklık arttıkça azalır. Ogino ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kalsiyum iyonlarının (Ca^{2+}) ve karbonat iyonlarının (CO_3^{-2}) yüksek oranda doymuş çözeltilerinin çökelmesini incelediler ve başlangıçta amorf kalsiyum karbonatın $CaCO_3$'ün polikristal formlarına dönüştüğünü keşfettiler. Buna göre vaterit ve kalsit düşük sıcaklıklarda (14-30 °C), aragonit ve kalsit ise nispeten yüksek sıcaklıklarda (60-80 °C) ve 10'dan yüksek pH'da oluşmaktadır (Ogino *et al.* 1987).

2.3.2 pH

Çözeltinin pH'ı, $CaCO_3$ oluşum sürecinde bir başka önemli faktördür. Başlangıç pH'ı, kalsiyum karbonat birikintilerinin fiziksel, kimyasal, yapısal ve morfolojik özelliklerini belirlemek için anahtar bir parametre olan çözeltinin bileşimi ve kararlılığı ile doğrudan ilişkilidir (Niu *et al.* 2022). Çözeltinin pH değeri, karbonat türlerinin denge

konsantrasyonunu ve $CaCO_3$'ün bağlanma gücünü etkileyerek $CaCO_3$ polimorfizmlerini tanımlar (Chang *et al.* 2017). Ca-CO_3 bağlanmasının gücündeki değişiklik, kalsiyum karbonat polimorflarının oluşumu sürecinde kritik bir rol oynar ve amorf kalsiyum karbonat da dahil olmak üzere her polimorfun çözünürlük davranışını etkiler ve daha sonra spesifik bir kalsiyum karbonat polimorfuna dönüşür (Gebauer *et al.* 2008). pH önemli olsa da, reaktanların konsantrasyonları, katkı maddelerinin varlığı, sıcaklık, hidrodinamik ve reaksiyon süresi gibi diğer ilgili parametreler de hesaba katılmalıdır. Bir çalışma pH'da 7'den 11'e bir artışın vaterit çökelmesine yol açabileceğini bildirmiştir. Bu değişken aşırı doygunluk ve artan karbondioksit içeriği gözlemleriyle açıklanmış, ancak organik veya inorganik materyallerin eklenmesinin negatif yük ile aynı etkiye sahip olduğu gösterilmiştir (Niu *et al.* 2022).

2.3.3 Katkı maddeleri

Organik/inorganik katkı maddelerinin kullanımı, fonksiyonel değişkenlerin kontrolü ve kristalizasyon işlemi sırasında özel teknikler, çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretim prosesinde en önemli parametreler olan kristallerin ve partiküllerin şeklinin değiştirilmesinde kritik öneme sahiptir (Jimoh *et al.* 2018). Kalsiyum karbonat çöktürme işleminde Dietilen Triamin Penta Asetik Asid DTPA, Para-Aminobenzoik Asit (PABA), Sodyum Dodesil Sülfat (SDS), Poli (Sodyum-4 Stiren Sülfonat), Poli (Akrilik Asit) (PAA), Sodyum Dodesil Sülfonat (SDSN), Poli(Allilamin Hidroklorür) (PAH), Polivinilpirolidon (PVP) ve Poli(Vinil Sülfonik Asit) (PVSA) polieletrolitleri kullanılmıştır (Niu *et al.* 2022). Polielektrolitler kalsiyum iyonları (Ca^{2+}) ile etkileşime girer ve $CaCO_3$ çekirdeklenmesi ve ardından mikro-/nanopartiküller halinde aglomerasyon için aktif bölgeler sağlar. Ayrıca, belirli kristal seviyeleri ile moleküler etkileşimler yoluyla farklı kristal yüzeylerinin nispi büyüme oranlarını değiştirir, böylece kalsiyum karbonat kristallerinin büyümesini dengeleyerek denge dışı şekilleri stabilize edebilirler. Hem sıcaklık hem de reaktanların başlangıç konsantrasyonu etkisi bulunan sistemlerde katkı maddeleri kullanımı, farklı öncü fazların oluşumuna neden olabilmektedir. Bununla birlikte, karmaşık kalsiyum karbonat biriktirme süreçlerinde, çekirdeklenme, kristal büyümesi ve çözünme kinetiği arasındaki ince etkileşimin, kalsiyum karbonat birikintileri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir. Ayrıca reaksiyonun toplam yaşlandırma süresi de dikkate alınmalıdır. Bu tür karmaşık

yağış ve ilgili etkileyen parametreler hakkında derinlemesine bir anlayış elde etmek için, yukarıda bahsedilenler dahil tutarlı koşullar ve hidrodinamik koşullar ampirik olarak kullanılmalıdır, bu da zorlu bir görev olmaya devam etmektedir. Yüksek konsantrasyonda reaktanların, yüksek sıcaklık ve yüksek yüklü katkı maddelerinin kullanımı ve kararsız polimorfların transformasyonu/stabilizasyonunun ve spesifik şekillerin oluşumunun rolünün anlaşılması, $CaCO_3$, 60-230 °C'de DTPA varlığında $CaCl_2$ ve Na_2CO_3 çözeltilerinden çökeltilmesi gibi örneklerle bir şekilde ortaya çıkarılmıştır (Niu *et al.* 2022).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Çalışmada reaksiyon için kullanılan kalsiyum klorür dihidrat ($CaCl_2.2H_2O$) % 99,5 ACS ve sodyum karbonat (Na_2CO_3 - % 99,9 ACS) Merck'ten temin edilmiştir. Katkı maddesi olarak kullanılan Propiyonik asit (% 99) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Ayrıca hidroklorik asit (% 37) ve sodyum hidroksit bazı denemeler için kullanılmıştır. Etil alkol (% 97) yıkama işlemlerinde kullanılmıştır.

Sirkülatörlü soğutmalı su banyosu kullanılarak ceketli reaktör sıcaklığı sabit tutulmuştur. Karıştırma için manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolph MR Hei Tech) kullanılmıştır. pH ve iletkenlik takibi bir multimetre kullanılarak yapılmıştır. Süzme işlemi için 0,22 μm membran filtre ve vakum pompası kullanılmıştır. Kurutma işlemi vakum etüvü ile yapılmıştır.

3.2 Yöntem

Deneylerde kalsiyum karbonat sentezlemek için kullanılan reaktanlar, kalsiyum klorür dihidrat ve sodyum karbonat çözeltileri, 1 L'lik ceketli cam reaktörde karıştırıldı. Reaktörün sıcaklığı sirkültarörlü su banyosu ile 25 °C'de ve karıştırma hızı manyetik karıştırıcı ile 400 dev/dk'da sabit tutulacak şekilde bir sistem kurulmuştur (Şekil 3.1). Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözeltiler, Merck Millipore'dan üretilen Tip II su kullanılarak hazırlandı. Başlangıç reaktan konsantrasyonları eşmolardır. Elde edilen malzeme membran filtre ile süzüldü ve safsu ile ardından alkol ile yıkandıktan sonra vakumlu etüvde 80°C'de yaklaşık 12 saat kurutuldu.

Propiyonik asitin engeeleme etkisinin incelenmesinde kullanılan mutlimetreden alınn iletkenlik değerleri takip edilmiştir. Deney sistemi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Deney sistemi

Elde edilen tozun XRD, SEM ve BET analizleri yapıldı. Toz malzemeleri incelemek için X-ışını difraksiyon Bruker D8 Discover cihazı kullanıldı. International Center for Diffraction Data (ICDD) veri tabanı ile yapılan tarama sonuçları karşılaştırılarak kalsit ve vateritin sentezlendiği anlaşıldı. XRD analiz taramalarında 2Teta değerleri 5° ile 90° arasında değişmektedir. SEM analizleri, Carl Zeiss Sigma 300 VP alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı. Sentezlenen malzemelerin spesifik yüzey alanını belirlemek için Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi kullanıldı. BET spesifik yüzey analizleri, Quantachrome Nova Touch LX4 cihazı kullanılarak yapıldı. BET'e özgü yüzey alanı ölçümlerinden önce, 80 °C'de 10 saat boyunca gaz giderme işlemi gerçekleştirildi. Ölçümler çok noktalı izoterm ile alınmıştır. Spesifik yüzey alanını hesaplamak için yaygın olarak kullanılan BET yöntemi, 77K'da nitrojen adsorpsiyon izoterm ölçümlerine dayanarak uygulandı.

Yapılan deneyler için üç ayrı plan kullanılmıştır. Katkı etkisinin incelendiği deneylerde reaktan konsantrasyonu 0,1 M olarak seçilmiştir. Bu deneylerde katkı konsantrasyonu 0,01 ile 0,2 M arasında değiştirilmiştir. Ayrıca katkı olmaksızın bir kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerden sıcaklık 25°C'de ve karıştırma hızı 400 dev/dk'da

sabit tutulmıştur. Katkı miktarının etkisinin incelendiği deneylere ait plan Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Katkı miktarı etkisi incelemesinde kullanılanan deney planı

Deney Kodu	Na_2CO_3 = $CaCl_2$ (M)	Katkı Miktarı (M)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (dev/dk)
EXP #1	0,1	-	25	400
EXP #2	0,1	0,01	25	400
EXP #3	0,1	0,02	25	400
EXP #4	0,1	0,05	25	400
EXP #5	0,1	0,1	25	400
EXP #6	0,1	0,15	25	400
EXP #7	0,1	0,2	25	400
EXP #8	0,1	0,175	25	400
EXP #9	0,1	0,1625	25	400
EXP #10	0,1	0,1687	25	400

Katkı varlığında reaktan konsantrasyonun değişiminin kristal boyut ve morfolojisine etkisinin incelenmesi için propiyonik asit konsatrasyonu 0,05 M olarak seçilmiştir. Tüm deneylerden sıcaklık 25°C'de ve karıştırma hızı 400 dev/dk'da sabit tutulmuştur. Reaktan konsantrasyonları 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2 M olarak seçilmiştir. Oluşturulan deney planı Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Sıcaklık etkisinin incelendiği katkı miktarı 0,05 M reaktan konsantrasyonu 0,1 M değerinde sabit tutulmuştur. 15, 20, 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklarda deneylerin yapılması planlanmıştır. Tüm deneylerde karıştma hızı 400 dev/dk değerinde sabit tutulmuştur. Çizelge 3.3'te ise katkı varlığında sıcaklık etkisinin incelenmesi için oluşturulan deney planı verilmektedir.

Çizelge 3.2 Reaktan miktarı etkisi incelemesinde kullanılanan deney planı

Deney Kodu	Na_2CO_3 = $CaCl_2$ (M)	Katkı Miktarı (M)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (dev/dk)
EXP #11	0,05	0,05	25	400
EXP #12	0,075	0,05	25	400
EXP #4	0,1	0,05	25	400
EXP #13	0,125	0,05	25	400
EXP #14	0,15	0,05	25	400
EXP #15	0,175	0,05	25	400
EXP #16	0,2	0,05	25	400

Çizelge 3.3 Sıcaklık etkisi incelemesinde kullanılanan deney planı

Deney Kodu	Na_2CO_3 = $CaCl_2$ (M)	Katkı Miktarı (M)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (dev/dk)
EXP #17	0,1	0,05	15	400
EXP #18	0,1	0,05	20	400
EXP #4	0,1	0,05	25	400
EXP #19	0,1	0,05	30	400
EXP #20	0,1	0,05	35	400

3.2.1 Analizler listesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir numune yüzeyinden yayılan veya geri saçılan elektronların algılanmasından görüntüler üretmek için odaklanmış bir elektron demeti kullanır. Elektron ışını numune üzerine gönderilirken, elektronlar ya numune yüzeyine nüfuz eder ve elastik olmayan saçılma (ikincil elektronlar) yoluyla numuneden elektronları çıkarır veya elastik saçılma yoluyla numune yüzeyinden saptırılır. Bu elektronların tespiti, morfoloji ve yapısal özellikler hakkında bilgi sağlarken, elastik olmayan saçılma işlemi sırasında numune tarafından yayılan ışınlarının tespiti, kimyasal bileşim hakkında bilgi sağlar.

X-ışını difraktometrisi (XRD): X-ışını difraksiyon (XRD) desenleri, bir numuneye bir x-ışınları demeti uygulanarak ve numune tarafından kırılan x-ışınlarının saptanmasıyla üretilir. Ortaya çıkan kırınım açıları ve yoğunlukları, gelen x-ışınları ışını ile numunedeki çekirdekleri çevreleyen elektronik ortamlar arasındaki etkileşimlerden etkilenir ve numunedeki atomların uzamsal dağılımının belirlenmesine olanak tanır. Bu, düzlemler arası kafes aralıklarını kırınım yoğunluğunun mevcut olduğu açılarla ilişkilendiren Bragg Yasası uygulanarak gerçekleştirilir, böylece uzun menzil düzeni (> 10 nm) alanları için numunedeki birim hücre boyutları ve kristal yapıları hakkında bilgi sağlanır.

BET spesifik yüzey alanı analizi: Bu çalışmada, Brunauer–Emmett–Teller (BET) spesifik yüzey alanı adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır. BET teorisi, gaz adsorpsiyon verilerini değerlendirmek ve numune kütlesi başına alan birimleri (m^2/g) olarak ifade edilen belirli bir yüzey alanı sonucu oluşturmak için yaygın olarak kullanılır. BET teorisi, belirli yüzey alanını ölçmek için adsorptif ile kimyasal olarak reaksiyona girmeyen genellikle bir gaz (adsorbat olarak adlandırılır) kullanan çok katmanlı adsorpsiyon sistemleri için geçerlidir. Nitrojen, yüzeyler için en yaygın olarak kullanılan adsorban gazdır. Bu nedenle, standart BET analizi çoğunlukla N_2 adsorbsiyonuyla 77 K sıcaklıkta yapılır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde laboratuvarda elde edilen sonuçlar tartışılmaktadır. Bu çalışmada, kalsiyum karbonatın çökelme sürecini kontrol etmek için üç ana parametreye seçilmiştir, bu parametreler katkı maddesi olarak kullanılan propiyonik asit konsantrasyonu, reaktan konsantrasyonu ve sıcaklıktır (Çizelge 4.1).

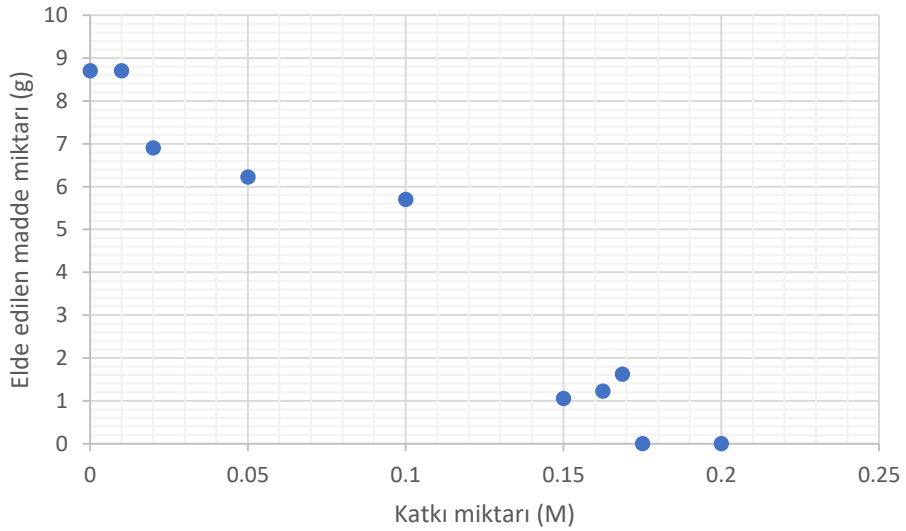
Çizelge 4.1 Tüm deney planından elde edilen ürün miktarları

Deney Kodu	Na_2CO_3 = $CaCl_2$ (M)	Katkı Miktarı (M)	Sıcaklık °C	Karıştırma Hızı (dev/dk)	Sentezlenen miktar (g)
EXP #1	0,1	-	25	400	8,7
EXP #2	0,1	**0,01**	25	400	8,7
EXP #3	0,1	**0,02**	25	400	6,9
EXP #4	0,1	**0,05**	25	400	6,22
EXP #5	0,1	**0,1**	25	400	5,7
EXP #6	0,1	**0,15**	25	400	3,19
EXP #9	0,1	**0,163**	25	400	2,51
EXP #10	0,1	**0,169**	25	400	1,48
EXP #8	0,1	**0,175**	25	400	0
EXP #7	0,1	**0,2**	25	400	0
EXP #11	**0,05**	0,05	25	400	1,61
EXP #12	**0,075**	0,05	25	400	4,22
EXP #13	**0,125**	0,05	25	400	7,64
EXP #14	**0,15**	0,05	25	400	9,84
EXP #15	**0,175**	0,05	25	400	11,1
EXP #16	**0,2**	0,05	25	400	12,6
EXP #17	0,1	0,05	**15**	400	5,96
EXP #18	0,1	0,05	**20**	400	5,99
EXP #19	0,1	0,05	**30**	400	6,41
EXP #20	0,1	0,05	**35**	400	6,56

Sentezlenen $CaCO_3$'ün XRD analizi Bayburt Üniversitesinde, SEM ve BET spesifik yüzey alanı analizi Çankırı Karatekin Üniversitesi'nde yapıldı.

Propiyonik asitin kristalizasyona etkisi

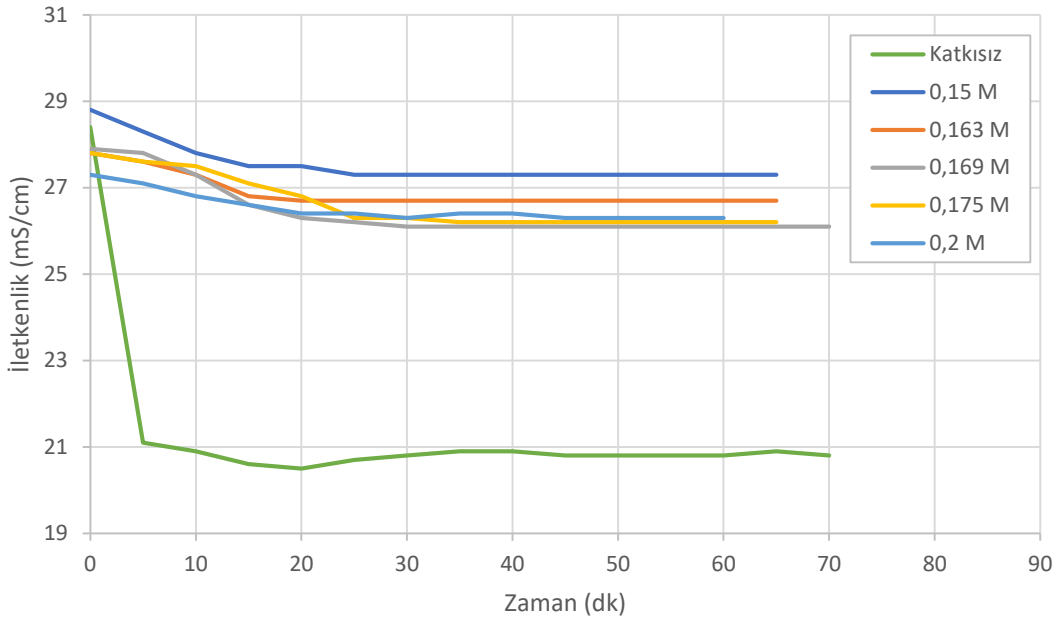
Şekil 4.1 incelendiğinde propiyonik asitin konsantrasyonunun artmasıyla ele geçen $CaCO_3$ miktarının azaltığı gözlenmektedir. 0,01 M konsatrasyonda kontrol deneyinde elde edilen ile aynı miktarda $CaCO_3$ miktarı elde edilmiş olması bu konsatrasyondaki propiyonik asitin kristalizasyon üzerinde etkisinin olmadığını göstermektedir. Ancak 0,02 M konsantrasyonda propiyonik ait etkisini göstermekte ve elde edilen $CaCO_3$ miktarını azaltmaktadır. Propiyonik asit 0,175 M konsantrasyona ulaştığında 25°C sıcaklıkta kristalizasyonun engellendiği ve $CaCO_3$ oluşmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.1 Propiyonik asit konsantrasyonunun elde edilen madde miktarına etkisi

Şekil 4.2 katkı kullanılmaksızın kontrol deneyi boyunca elde edilen iletkenlik değerleri ile engelleme/durdurma etkisinin oluştuğu deneylerde elde edilen iletkenlik değerleri karşılaştırılmaktadır. Bu değerlerin zamanla değişimi incelendiğinde katkısız yapılan kontrol deneyinde deneyin başlamasıyla iletkenlikte görülen düşüş kristallenmenin oluştuğunun göstergesidir. Bu süre yaklaşık 5 dk kadardır. 0,15 M katkı varlığında reaksiyonun gerçekleşmesi yaklaşık 10 dk kadar gecikmektedir. 0,163 M konsantrasyonda bu süre 20 dk; 0,169 M katkı varlığında ise 30 dk olmaktadır. 0,175 ve 0,2 M katkı varlığındaki deneylerde iletkenlik değerleri 35 ve 45 dk boyunca diğer

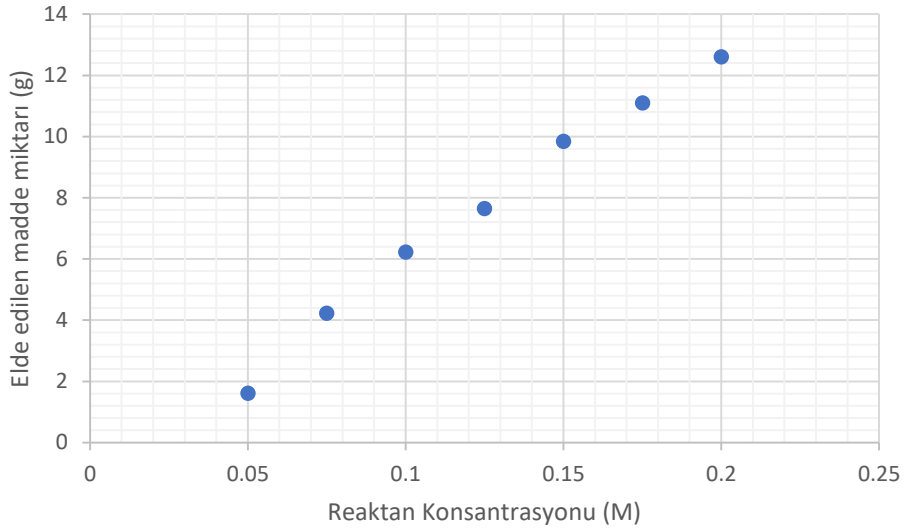
değer setlerine göre oldukça yavaş düşmekte sonrasında sabitlenmektedir. Bu düşüşe rağmen herhangi bir oluşum gerçekleşmemektedir.



Şekil 4.2 Propiyonik asit konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi

Propiyonik asit varlığıda reaktan konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi

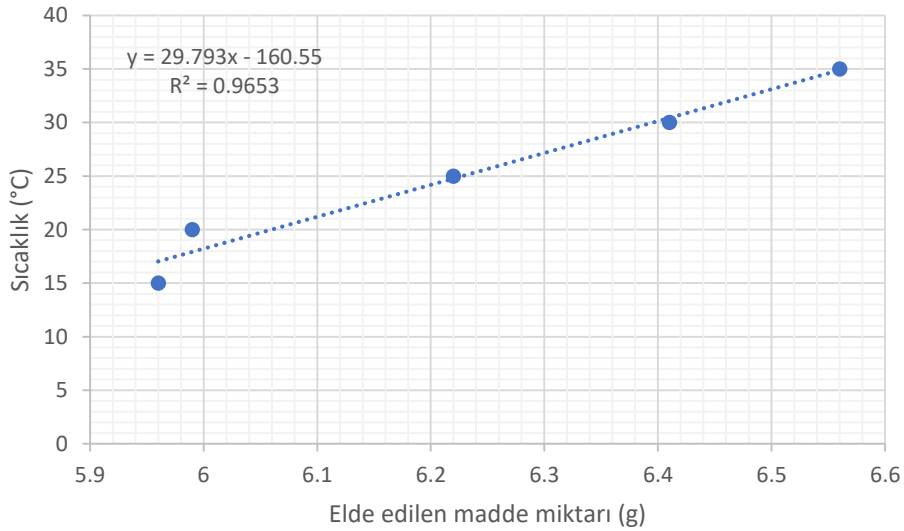
Reaktan konsantrasyonunun artışıyla reaktör ortamındaki $CaCO_3$ oluşturacak iyonların biktarı arttığı için kristallenerek elde edilen malzeme miktarının artması normaldir. Bu durum kullanılan 0,05 M katkının ilgili reaktan konsantrasyonlarında engelleme etkisinin olmadığını göstermektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Propiyonik asit varlığında reaktan konsantrasyonun elde edilen madde miktarına etkisi

Propiyonik asit varlığında sıcaklığın kristalizasyona etkisi

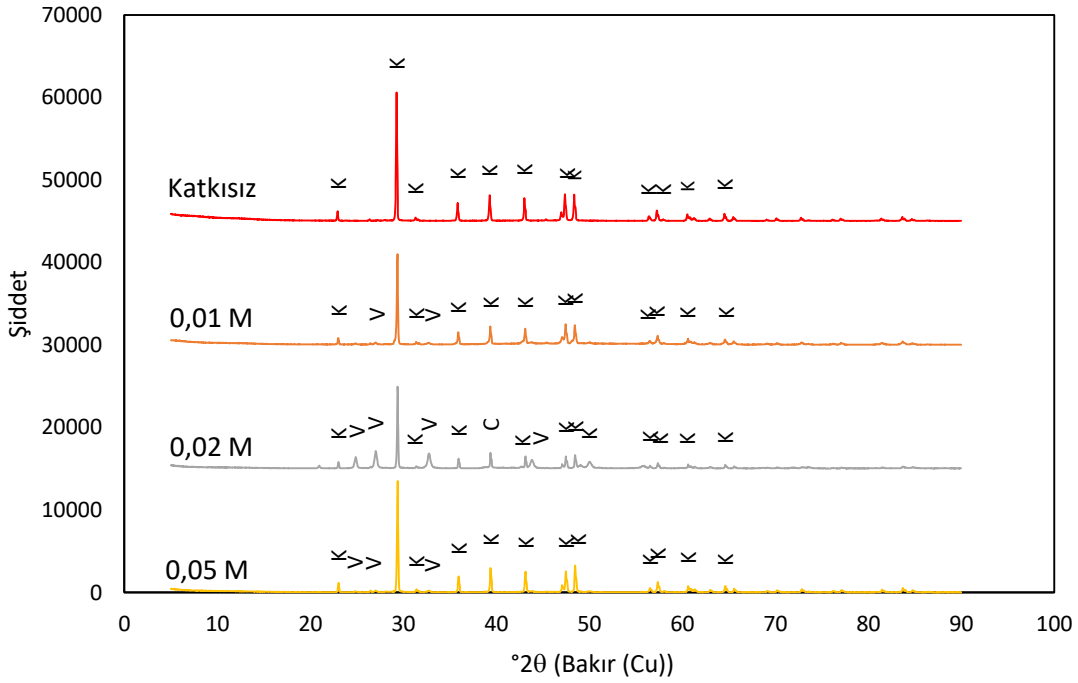
Sabit reaktan ve katkı maddesi konsantrasyonunda artan sıcaklık değerleriyle elde edilen madde miktarları Şekil 4.4'te verilmektedir. Artan sıcaklıkla kristalizasyon veriminin arttığı ve aynı konsantasyonda 15°C sıcaklıkta sentezlenen madde miktarı 5,96 g iken 35 °C sıcaklıkta bu miktar 6,56 g olmaktadır. Doğrusal bir atış olduğu ve regrasyon katsayının 0,9653 olarak ele geçtiği görülmektedir.



Şekil 4.4 Propiyonik asit varlığında sıcaklığın elde edilen madde miktarına etkisi

Propiyonik asitin $CaCO_3$ kristal morfolojisi, boyutu ve BET yüzey alanına etkisi

XRD analizlerinde elde edilen pik değerleri inceleme sonucunda kalsiyum karbonat kristallerinin kalsit ve vaterit mineralleri şeklinde oluştuğu belirlendi. Katkısız yapılan deneyde vateritin oluşmadığı ve sentezlenen malzemenin tamamının kalsit olduğu gözlendi. 0,01 M katkı maddesi kullanılarak yapılan deneylerde vaterit formu kalsit formunun yanında görünmeye başlar. XRD analizlerinde 0,01; 0,02 ve 0,05 M katkı maddeleri kullanılarak yapılan deneylerde vaterit formunun pikleri kalsit piklerinin yanında görülmektedir. 0,02 M katkı maddesi varlığında pik uzunlukları incelendiğinde vaterit formunun kalsit formuna baskın hale geldiği görülmektedir. 0,05 M katkı varlığında bu durumun değiştiği ve bu katkı konsantrasyonunda kalsit formunun tekrar baskın hale geldiği görülmüştür. Şekil 4.5'de katkılı ve katkısız sentezlenen malzemelerin XRD analizlerini göstermektedir.



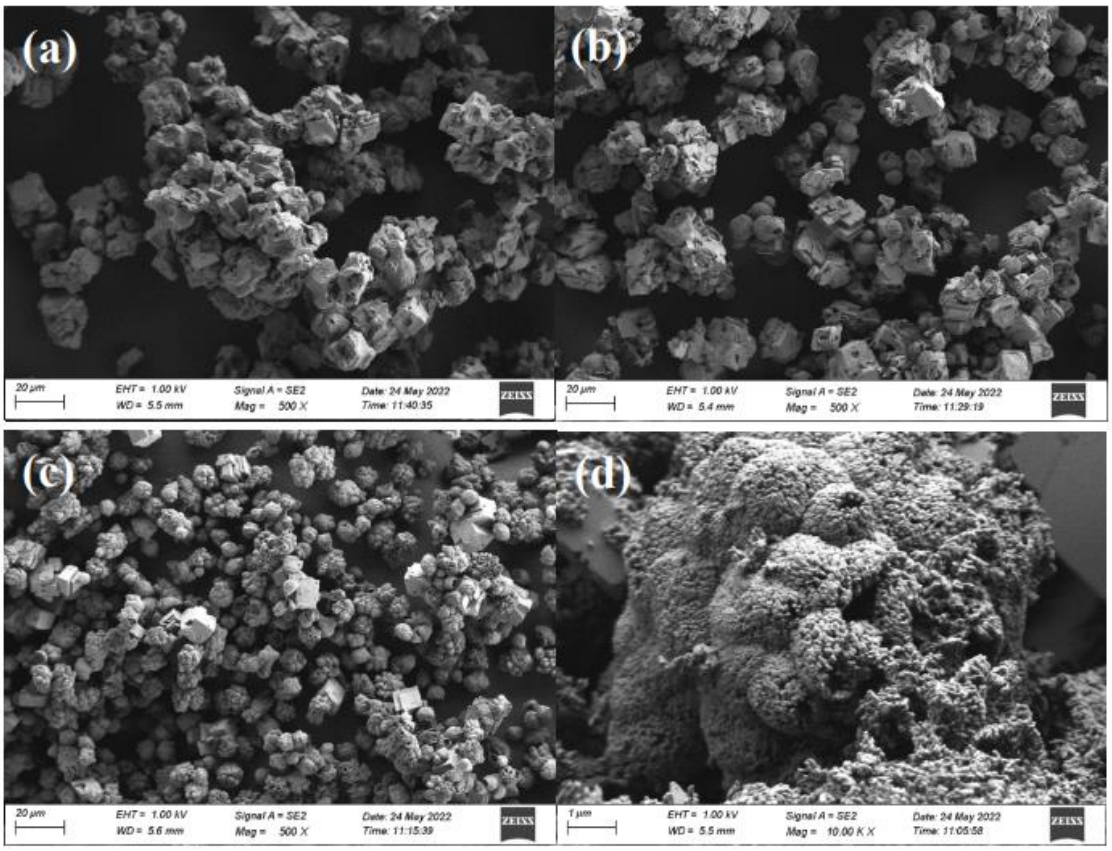
Şekil 4.5 Sentezlenen malzemelerin (a) katkı maddesi olmadan, (b) 0,01 M, (c) 0,02 M, (d) 0,05 M varlığında XRD analizleri

Sentezlenen malzemeler için ICDD veri tabanından yapılan karşılaştırma sonucunda kalsit piklerinin JCPDS 98-006-0995 ile, vaterit piklerinin ise JCPDS 98-000-6034 ile eşleştiği görülmektedir. Çizelge 4.2, sentezlenen materyallerin XRD analizlerinde tespit edilen zirvelerle eşleşen kalıpları özetlemektedir.

Çizelge 4.2 Sentezlenen kristallerin XRD analizleri

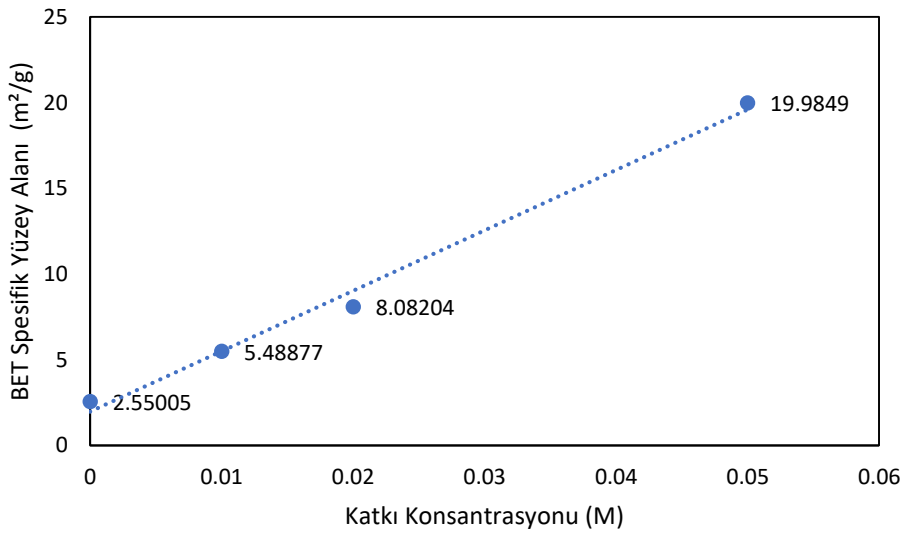
Deney Kodu	Katkı Miktarı (M)	Kimyasal ad	ICDD Model Kodları
E1	0	Kalsit	98-006-0995
E2	0,01	Kalsit / Vaterit	98-006-0995 / 98-000-6034
E3	0,02	Kalsit / Vaterit	98-006-0995 / 98-000-6034
E4	0,05	Kalsit / Vaterit	98-006-0995 / 98-000-6034

XRD analiz sonuçlarını desteklemek ve kristal boyutu hakkında bilgi edinmek için SEM mikrofotoğrafları incelenmiştir. SEM mikrofotoğraflarının incelenmesi sonucunda, belirtilen koşullarda katkı maddesi kullanılmadan yapılan deneylerde tamamen aglomere kalsit kristallerinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.6a). Topaklanmış kalsit kristallerinin ortalama kenar uzunluğu 15 μm civarındadır. Katkı maddesi varlığında XRD analizinde bulunan vaterit oluşumları SEM analizi ile doğrulanmıştır (Şekil 4.6b, c, d). Vaterit kristallerinin 500X büyütmede bakıldığında küresel ve yaklaşık 12 μm çapında olduğu görülse de (Şekil 4.6b, c), 10.000X gibi daha yüksek büyütmelerde bu kürelerin nano boyutlu küresel kristallerden oluştuğu anlaşılmaktadır. (Şekil 4.6d).



Şekil 4.6 Katkı maddesi varlığında ürünlerin morfolojisini gösteren SEM mikrografları (a) Katkı maddesi katkı maddesi olmadan; (b) 0,01 M; (c) 0,02 M; (d) 0,05 M

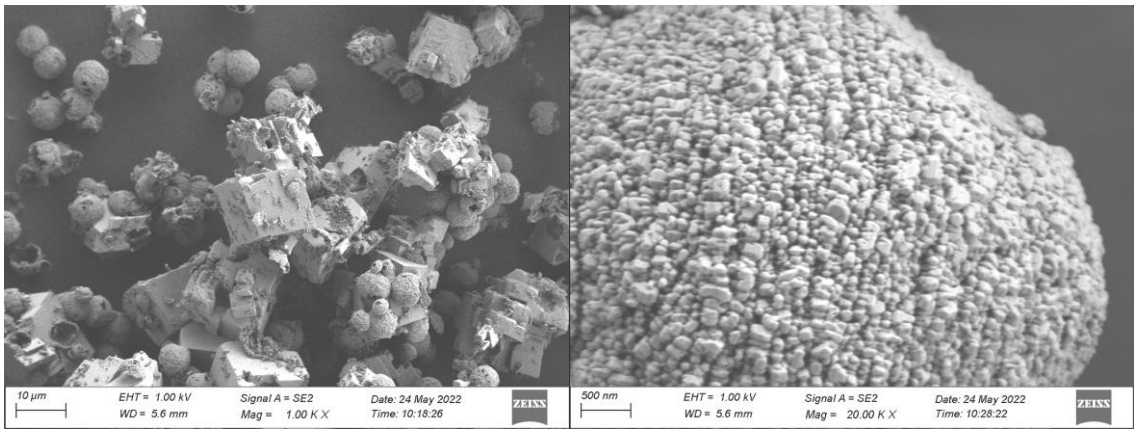
Katkı maddesi varlığında sentezlenen nano boyutlu vaterit kristalleri nedeniyle katkı maddesi miktarınaki artışla BET spesifik yüzey alanı değeri artmaktadır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Katkı konsantrasyonu içeren BET spesifik yüzey alanının grafiği

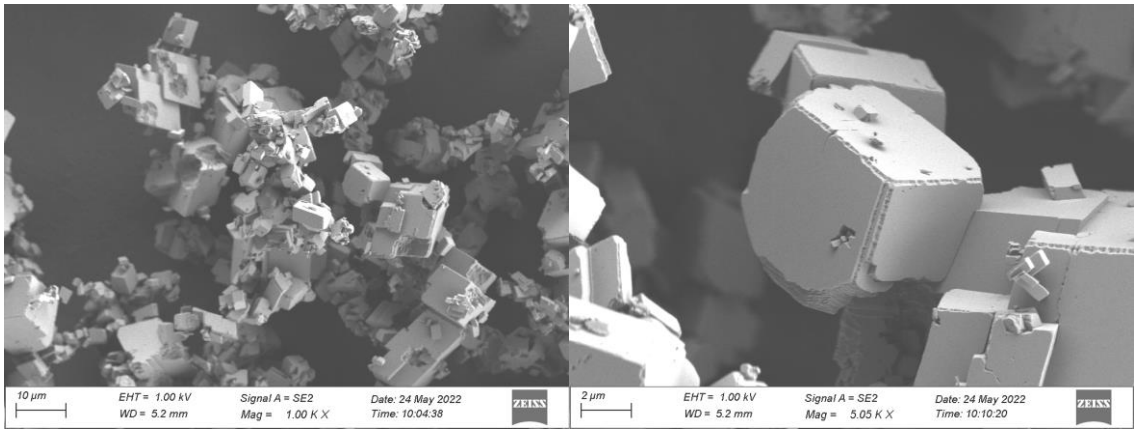
Propiyonik asit varlığında reaktan konsantrasyonunun $CaCO_3$ kristal morfolojisi, boyutu ve BET yüzey alanına etkisi

0,05 M propiyonik asit varlığında, reaktan konsantrasyonun 0,05 ile 0,2 arasında değiştirilmesiyle gerçekleştirilen ve $CaCO_3$ sentezlenen deneylerde 0,05 M eşmolar reaktan kullanıldığında vaterit/kalsit karışımın elde edilmiştir (Şekil 4.8). Vateritin aglomere şekilde nano boyuttaki kristallerin bir araya gelmesiyle oluştuğuda SEM analizlerinde görülmektedir. Kalsit kristallerinin aglomere ve 5 μm ile 13 μm arasında olduğu belirlenmiştir.



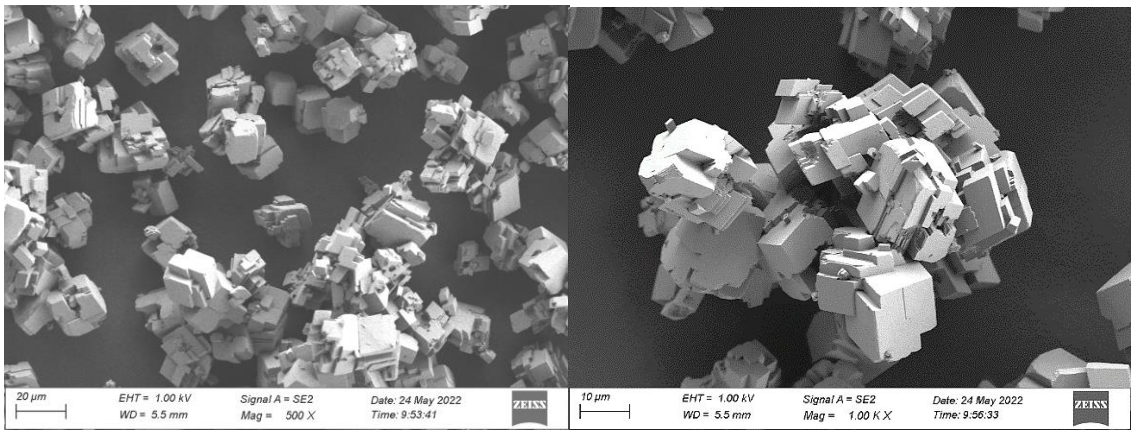
Şekil 4.8 Propiyonik asit varlığında sentezlenen $CaCO_3$ malzemenin SEM analizi reaktan konsantrasyonu 0,05 M

0,05 M propiyonik asit varlığında, eşmolar reaktan konsantrasyonun 0,05 M değerinden 0,075 M değerine çıkmasıyla vaterit/kalsit karışımı kaybolmakta aglomere kalsit kristalleri baskın hale gelmektedir (Şekil 4.9). SEM analizlerinde genel olarak sentezlenen kalsit kristallerinin büyüklüğünün yaklaşık olarak 1 μm ile 12 μm arasında olduğu görülmektedir. SEM analizlerinde yeryer 1 μm'den küçük partiküllerinde bulunduğu gözlenmiştir. Artan başlangıç reaktan konsantrasyonu ile nano boyuttaki vatertin ortadan kalkmasıyal ortalama kristal boyutunun büyüdüğü belirlenmektedir.



Şekil 4.9 Propiyonik asit varlığında sentezlenen $CaCO_3$ malzemenin SEM analizi reaktan konsantrasyonu 0,075 M

0,05 M propiyonik asit varlığında, eşmolar reaktan konsantrasyonun 0,05 M değerinden 0,15 M değerine çıkmasıyla kalsit kristallerinin boyutları büyümektedir (Şekil 4.9). SEM analizlerinde genel olarak sentezlenen kalsit kristallerinin büyüklüğünün yaklaşık olarak 5 µm ile 25 µm arasında olduğu görülmektedir. Artan başlangıç reaktan konsantrasyonu ile boyutun büyüdüğü böylelikle ispatlanmaktadır.



Şekil 4.10 Propiyonik asit varlığında sentezlenen $CaCO_3$ malzemenin SEM analizi reaktan konsantrasyonu 0,15 M

5. SONUÇ

Bu çalışmada, katkı maddesi olarak kullanılan propionik asit varlığında $CaCl_2$ ve Na_2CO_3 çözeltileri kullanılarak $CaCO_3$ sentezlendi ve sentezlenen kristallerin $CaCO_3$ olduğu XRD analizleriyle ispatlandı. XRD analizi dışında SEM analiziyle morfoloji ve boyut ve BET spesifik yüzey analizleriyle ise spesifik yüzey alanı karakterize edildi.

Propiyon asitin katkı olarak etkisinin incelendiği deneylerde, eşmolar olarak 0,1 M reaktan konsantrasyonu kullanılmış olup, tüm deneyler 25°C'de, 400 dev/dk karıştırma hızında yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda propiyonik asitin 0,175 M konsantrasyonda kristalizasyonu engellediği görülmüştür.

Artan propiyonik asit konsantrasyonuyla kristlizasyon hızının yavaşlaması iletkenlik-zaman verileriyle gösterilmektedir. Bu yavaşlamayla birlikte oluşan kristaller kalsitten vaterite dönüşmektedir.

Oluşan vaterit kristallerinin yapılan SEM analizlerinden nano boyutta sentezlendiği anlaşılmaktadır. Nano boyutlu vaterit kristallerinin artmasıyla BET spesifik yüzey alanının arttığıda yapılan analizlerle belirlenmiştir.

Propiyonik asit konsantrasonunun 0,05 M'da sabit tutulduğu ve başlangıç reaktan konsantrasyonun 0,05 M olduğu deneylerde sentezlenen $CaCO_3$'ün Vaterit/Kalsit karışımı olduğu ve nano boyutta kristaller içerdiği belirlenmiştir. Başlangıç reaktan konsantrasyonun 0,05 M'dan 0,075 M'a artışıyla nano boyutta kristal ortadan kalkmakta ve kristal morfolojisi sadece kalsit olmaktadır. Başlangıç reaktan konsantrasyonun 0,075 M'dan 0,15 M'a artışıyla morfolojinin ortalama 7 μm'den 17 μm'ye geldiği görülmektedir.

Sıcaklık artışının sentezlenen malzeme miktarını az da olsa arttırdığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Addadi, L., Raz, S., & Weiner, S. 2003. Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization. Advanced Materials, 15(12): 959–970.

Altay, E., Shahwan, T., & Tanoğlu, M. 2007. Morphosynthesis of $CaCO_3$ at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability. Powder Technology, 178(3): 194–202.

Butler, M. F., Glaser, N., Weaver, A. C., Kirkland, M., Heppenstall-Butler, M., & design. 2006. Calcium carbonate crystallization in the presence of biopolymers. Crystal Growth, 6(3): 781–794.

Carlson, W. D. 1980. The calcite–aragonite equilibrium: effects of Sr substitution and anion orientational disorder. American Mineralogist, 65(11–12): 1252–1262.

Chakraborty, D., Agarwal, V. K., Bhatia, S. K., & Bellare, J. 1994. Steady-state transitions and polymorph transformations in continuous precipitation of calcium carbonate. Industrial Research, Engineering Chemistry, 33(9): 2187–2197.

Chang, R., Kim, S., Lee, S., Choi, S., Kim, M., & Park, Y. 2017. Calcium carbonate precipitation for CO_2 storage and utilization: a review of the carbonate crystallization and polymorphism. Frontiers in Energy Research, 5: 1-12.

Cheng, B., Lei, M., Yu, J., & Zhao, X. 2004. Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction. Materials Letters, 58(10): 1565–1570.

Declet, A., Reyes, E., & Suárez, O. M. 2016. Calcium carbonate precipitation: a review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites. Reviews on Advanced Materials Science, 44(1): 87-107.

Deng, H., Shen, X.-C., Wang, X.-M., & Du, C. 2013. Calcium carbonate crystallization controlled by functional groups: A mini-review. Frontiers of Materials Science, 7(1): 62–68.

Domingo, C., López, A. M., Fraile, J., & Hidalgob, A. 2015. Supercritical CO_2 for the Reactive Precipitation of Calcium Carbonate: Uses and Applications to Industrial Processing. Supercritical Fluid Nanotechnology: Advances Composites, Applications in Nanomaterials, Hybrid, 233.

Fyfe, W. S., & Bischoff, J. L. 1965. The Calcite-Aragonite Problem1. In L. C. Pray & R. C. Murray (Eds.), Dolomitization and Limestone Diagenesis (Vol. 13, p. 0). SEPM Society for Sedimentary Geology.

Gebauer, D., Völkel, A., & Cölfen, H. 2008. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. Science, 322(5909): 1819–1822.

Harris, J., & Wolf, S. E. 2017. Desiccator Volume: A Vital Yet Ignored Parameter in $CaCO_3$ Crystallization by the Ammonium Carbonate Diffusion Method. Minerals, 7(7), 122.

Jimoh, O. A., Ariffin, K. S., Hussin, H. Bin, & Temitope, A. E. 2018. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. Carbonates Evaporites, 33(2): 331–346.

Jung, W. M., Kang, S. H., Kim, W.-S., & Choi, C. K. 2000. Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas–liquid reaction in a Couette–Taylor reactor. Chemical Engineering Science, 55(4): 733–747.

Kim, I. W., Robertson, R. E., & Zand, R. 2005. Effects of some nonionic polymeric additives on the crystallization of calcium carbonate. Crystal Growth Design, 5(2): 513–522.

Kralj, D., Kontrec, J., Brečević, L., Falini, G., & Nöthig-Laslo, V. 2004. Effect of inorganic anions on the morphology and structure of magnesium calcite. Chemistry–A European Journal, 10(7): 1647–1656.

Liendo, F., Arduino, M., Deorsola, F. A., & Bensaid, S. 2021. Factors controlling and influencing polymorphism, morphology and size of calcium carbonate synthesized through the carbonation route: A review. Powder Technology, 117050.

López-Periago, A. M., Pacciani, R., García-González, C., Vega, L. F., & Domingo, C. 2010. A breakthrough technique for the preparation of high-yield precipitated calcium carbonate. The Journal of Supercritical Fluids, 52(3): 298–305.

Mann, S. 2001. Biomineralization—Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry. Oxford University Press, New York.

Mann, S., Heywood, B. R., Rajam, S., & Birchall, J. D. 1988. Controlled crystallization of $CaCO_3$ under stearic acid monolayers. Nature, 334(6184): 692–695.

Niu, Y.-Q., Liu, J.-H., Aymonier, C., Fermani, S., Kralj, D., Falini, G., & Zhou, C.-H. 2022. Calcium carbonate: controlled synthesis, surface functionalization, and nanostructured materials. Chemical Society Reviews, 51(18): 7883–7943.

Ogino, T., Suzuki, T., & Sawada, K. 1987. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(10): 2757–2767.

Plummer, L. N., & Busenberg, E. 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(6): 1011–1040.

Tai, C. Y., & Chen, F. 1998. Polymorphism of $CaCO_3$, precipitated in a constant-composition environment. AIChE Journal, 44(8): 1790–1798.

Trushina, D. B., Bukreeva, T. V, Kovalchuk, M. V, & Antipina, M. N. 2014. $CaCO_3$ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. Materials Science and Engineering: C, 45: 644–658.

Udrea, I., Capat, C., Olaru, E. A., Isopescu, R., Mihai, M., Mateescu, C. D., & Bradu, C. 2012. Vaterite synthesis via gas–liquid route under controlled pH conditions. Industrial Research, Engineering Chemistry, 51(24): 8185–8193.

Weiner, S., & Addadi, L. 2011. Crystallization pathways in biomineralization. Annual Review of Materials Research, 41: 21–40.

Wikipedia. 2022a. Aragonite. https://en.wikipedia.org/wiki/aragonite. Accessed date: 11.11.2022.

Wikipedia. 2022b. Calcite. https://en.wikipedia.org/wiki/calcite. Accessed date: 18.12.2022.

Wikipedia. 2022c. Vaterite. https://en.wikipedia.org/wiki/vaterite. Accessed date: 10.09.2022.

Wray, J. L., & Daniels, F. 1957. Precipitation of calcite and aragonite. Journal of the American Chemical Society, 79(9): 2031–2034.

Xiang, L., Xiang, Y., Wen, Y., & Wei, F. 2004. Formation of $CaCO_3$ nanoparticles in the presence of terpineol. Materials Letters, 58(6): 959–965.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ghassan AHMED HUSSEIN HUSSEIN

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Yüksek Lisans :Çankırı Karatekin Üniversitesi (2020-2023)

Lisans :

Akademik Etkinlikler

Ahmed Hussein Hussein, G. and Akin, M.B. Investigation of Effect of the Parameters on Calcium Carbonate Crystallization, 1st International Karatekin Science and Technology Conference, September 1-3, 2022 – Çankırı, Turkiye (Full Text– Online Presentation).