T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK SES DALGASI ORTAMINDA BİYOPOLİMER VARLIĞINDA KALSİYUM KARBONAT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ZEYNEP GENÇTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

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

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK SES DALGASI ORTAMINDA BİYOPOLİMER VARLIĞINDA KALSİYUM KARBONAT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zeynep GENÇTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 23.08.2016 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

Uzm. Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında bana yol gösteren ve destek olan, maddi ve manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e ve Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hem bu çalışmada hem de hayatımın her aşamasında benden desteğini esirgemeyen büyük babam ve tüm aileme çok teşekkür ederim.

2013-07-01-KAP06 nolu projedeki desteğinden dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, çalışmalarımı laboratuvarlarında gerçekleştirdiğim Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2016

Zeynep GENÇTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4

BÖLÜM 2

KALSİYUM KARBONAT 6

2.1 Kalsiyum Karbonat Polimorfları 7
2.2 Kalsiyum Karbonat ve Polimorflarının Kullanım Alanları 8
2.3 Kalsiyum Karbonat Üretim Yöntemleri 12
2.3.1 Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (PCC) Üretim Yöntemi 13
2.3.1.1 Çöktürme Yöntemi 13
2.3.1.2 Su-Yağ-Su İçinde Çift Emilsüyon İle Kalsiyum Karbonat Üretimi 13
2.3.1.3 Emülsiyon Membran (LEM) Yöntemi 13
2.3.1.4 Kraft Pulping Yöntemi 14
2.3.1.5 Karbonatlaştırma Prosesi 14
2.3.1.6 Yüksek Basınç Homojenleştirici (HPH) ve Yüksek Yoğunluklu Çöktürme Yöntemi 15
2.3.1.7 Ultrasonik Ses Dalgası (USD) Varlığında Kalsiyum Karbonat Üretimi 15

2.3.2 Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat (PCC) Üretim Yöntemi 15
2.4 Kristalizasyon Mekanizması 16
2.4.1 Kristal Tanımı 16
2.4.2 Kafes Sistemleri 17
2.4.3 Doygun Çözelti, Aşırı Doygunluk Durumu Ve Çözünürlük 18
2.4.4 Çekirdeklenme 19
2.4.5 İndüksiyon Zamanı 20
2.4.6 Katkı Maddeleri 20
2.5 Kristallerin Karakterizasyonu 21
2.5.1 Termal Analiz Yöntemleri 21
2.5.1.1 Termogravimetri (TG) 22
2.5.1.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) 24
2.6 BET Analizi 26

BÖLÜM 3

ULTRASONİK SES DALGALARI (USD) 27

3.1 Ultrasonik Ses Dalgalarının Kristalizasyon Prosesinde Kullanımı 27

BÖLÜM 4

DENEYSEL METOD 31

4.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 31
4.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar 32
4.3 Deneyin Yapılışı 33
4.4 Elde Edilen Kristallerin Karakterizasyonu 34
4.4.1 FT-IR Spektrumları 34
4.4.2 Elektron Tarama Mikroskobu (SEM) 34
4.4.3 Spesifik Yüzey Alanı Ölçümü (SSA) 34
4.4.4 Termogravimetrik Analizi (TG-DTA) 34

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR 35

5.1 XRD Analiz Sonuçları 37
5.2 FT-IR Analiz Sonuçları 41
5.3 SEM ve Parçacık Boyut Analiz Sonuçları 46
5.4 BET Analiz Sonuçları 54
5.5 TGA-DTA Analiz Sonuçları 56

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER 58

KAYNAKLAR 59

ÖZGEÇMİŞ 64

SİMGE LİSTESİ

ATR	Zayıflatılmış toplam yansıtma (Attenuated Total Reflectance)
mM	Milimol
v1	Simetrik germe titreşim bandı (the symmetric stretching)
v2	Düzlemin dışındaki bükülme bandı (the out of plane bending)
v3	İki kat dejenere antisimetrik germe bandı (the doubly degenerate antisymmetric stretching)
v4	İki kat dejenere düzlemsel bükülme bandı (the doubly degenerate planar bending)
µm	Mikrometre

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer-Emmet-Teller
$CaCl_2$	Kalsiyum klorür
$CaCO_3$	Kalsiyum Karbonat
CaO	Kalsiyum oksit
$Ca(OH)_2$	Kalsiyum hidroksit
CMI	Karboksimetil inülin
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Dönüşümü-Kızılötesi
GCC	Öğütülmüş kalsiyum karbonat
HCl	Hidroklorik asit
HCO_3^-	Bikarbonat
HPH	Yüksek basınç homojenleştirici
LEM	Emülsiyon membran metodu
Na_2CO_3	Sodyum karbonat
$NaHCO_3$	Sodyum bikarbonat
NaOH	Sodyumhidroksit
PCC	Çöktürülmüş kalsiyum karbonat
ppm	Milyonda bir parçacık
PSS	Poli(sodyum 4-stiren sülfat)
SEM	Elektron tarama mikroskobu
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
TGA	Termogravimetrik Analiz
TiO_2	Titanyum dioksit
USD	Ultrasonik ses dalgaları

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kalsiyum karbonat polimorflarına ait SEM görüntüleri a) Vaterit [23] b) Kalsit [14] ve c) Aragonit [24]..... 7
Şekil 2.2 Sıvı emülsiyon membran prosesi şeması [9]..... 14
Şekil 2.3 İdeal üç boyutlu brim kafes şekli [30]..... 16
Şekil 2.4 Nokta Kafes [31]..... 17
Şekil 2.5 Farklı Kristal Sistemler [30]..... 18
Şekil 2.6 Çözünürlük-süper çözünürlük grafiği [13]..... 19
Şekil 4.1 Karboksimetil İnülin'in şematik gösterimi [17]..... 32
Şekil 4.2 Deney Düzeneği..... 33
Şekil 5.1 Biyopolimer yokluğunda elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu..... 37
Şekil 5.2 Biyopolimer varlığında (0,25 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu..... 38
Şekil 5.3 Biyopolimer varlığında (0,50 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu..... 39
Şekil 5.4 Biyopolimer varlığında (0,75 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu..... 40
Şekil 5.5 Biyopolimer yokluğunda elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu..... 42
Şekil 5.6 Biyopolimer varlığında (0,25 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu..... 43
Şekil 5.7 Biyopolimer varlığında (0,50 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu..... 44
Şekil 5.8 Biyopolimer varlığında (0,75 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu..... 45
Şekil 5.9 Kalsiyum karbonat kristallerine ait SEM görüntüleri..... 47
Şekil 5.10 Farklı biyopolimer konsantrasyonlarında %25 sonikatör genklik değerinde elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için sayısal boyut dağılım verileri..... 47
Şekil 5.11 Farklı biyopolimer konsantrasyonlarında %38 sonikatör genklik değerinde elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için sayısal boyut dağılım verileri..... 48
Şekil 5.12 Farklı biyopolimer konsantrasyonlarında %50 sonikatör genklik

değerinde elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için sayısal boyut dağılım verileri..... 48
Şekil 5.13 Farklı USD uygulama zamanının parçacık boyutuna etkisi (0,25 g/L biyopolimer varlığında ve %25 sonikatör genlik değerinde elde edilen kristaller) 49
Şekil 5.14 Farklı sonikatör genlik değerinin parçacık boyutuna etkisi (USD uygulama süresi 1 dakika) 50
Şekil 5.15 Genlik değerinin parçacık boyut dağılımına etkisi (0,25 g/L CMI)…….. 51
Şekil 5.16 Biyopolimer konsantrasyonunun parçacık boyut dağılımına etkisi (%50 genlik değerinde)…… 52
Şekil 5.17 USD uygulama zamanının parçacık boyut dağılımına etkisi (0,75 g/L CMI varlığında ve %50 genlik değerinde)…… 53
Şekil 5.18 Farklı sonikatör genlik değerlerinin SSA üzerine etkisi (0,75 g/L ve 0,50 g/L CMI varlığında ve USD uygulama süresi 1 dakika) 55
Şekil 5.19 Farklı sonikatör genlik değerlerinin d_{BET} üzerine etkisi (0,75 g/L ve 0,50 g/L CMI varlığında ve USD uygulama süresi 1 dakika) 55
Şekil 5.20 Kalsiyum karbonat kristallerinin TGA-DTA eğrileri a) 0,25B50-1 ve b) 0,75B50-3..... 57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Kalsiyum karbonatın kullanım alanlarına göre özellikleri [17]……9

Çizelge 2.2 Boya endüstrisinde kullanılan CaCO3'ın fiziksek özellikleri [17]……..11

Çizelge 5.1 Kalsiyum karbonat kristalizasyonu deneysel koşulları……36

Çizelge 5.2 Kalsiyum karbonat kristallerinin sıcaklıklara göre kütle kayıpları……56

ÖZET

ULTRASONİK SES DALGASI ORTAMINDA BİYOPOLİMER VARLIĞINDA KALSİYUM KARBONAT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zeynep GENÇTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Eş Danışman: Uzm. Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Kalsiyum karbonat endüstride birçok alanda kullanılan önemli bir mineraldir. Kağıt, plastik, atık arıtma, cam üretimi gibi yaygın kullanım alanları mevcuttur. Bunların yanısıra biyomedikal alanlarda da kullanılmaktadır.

Sıcaklık, pH, aşırı doygunluk ve katkı maddelerinin kullanımı kalsiyum karbonatın kristallendirilme prosesini etkilemektedir. Katkı maddeleri kullanılması farklı polimorfların elde edilmesi, polimorf seçimi, kristal büyüme mekanizması, kristal şekil ve boyut kontrolü gibi avantajlar sağlamaktadır.

Son yıllarda ultrasonik ses dalgası (USD) kullanılarak, geleneksel metodlarla üretilmesi mümkün olmayan parçacık boyutlarının elde edilmesi hedeflenmektedir. Çekirdeklenme, özellikle parçacık içermeyen çözeltide birincil çekirdeklenme, ultrasonik ses dalgaları (USD) uygulanmasıyla başlatılabilir.

Bu çalışmada, karboksimetil inülin (CMI) biyopolimeri varlığında ultrasonik ses dalgasının kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. CMI toksik olmayan, biyoparçalanabilir ve endüstride geniş kullanım alanına sahip bir biyopolimer olması sebebiyle tercih edilmiştir.

Farklı biyopolimer konsantrasyonlarında farklı USD uygulama sürelerinde ve farklı genlik değerlerinde kalsiyum karbonat kristalleri üretilmiş ve proses parametrelerinin kalsiyum karbonat oluşumuna etkisi incelenmiştir. Sonikatör genliği, polimer konsantrasyonu ve ultrasonik uygulama zaman aralığı sırasıyla %25-50, 0,25-0,75 g/L ve 1-3 dakika aralığında incelenmiştir. Polimer konsantrasyonu ve sonikatör genliğinin spesifik yüzey alanına (SSA) etkisi pozitif iken, bütün deneysel parametreler CMI varlığında elde edilen kalsiyum karbonatın parçacık boyutunda güçlü etki göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum karbonat, Kalsiyum karbonat polimorfları, Kalsit, Vaterit, Aragonit, Ultrasonik Ses Dalgası, Karboksimetil İnülin.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM CARBONATE IN THE PRESENCE OF BIOPOLYMER USING ULTRASONIC IRRADIATION

Zeynep Gençtürk

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Co-Adviser: Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Calcium carbonate is one of the most important mineral used many industrial processes. It is used in many areas such as paper, pigment, rubber, water treatment and heavy metal complexation. It is also used in biomedical areas.

The crystallization process of calcium carbonate is affected by temprature, pH, supersaturation and additives. Using inorganic/organic materials as additive can influence the synthesis of polymorph, polymorph selection, the mechanism of crystal growth, crystal shape and crystal size.

In recent years, ultrasonic sound waves (USD) have been used to produce the materials which are not produced by conventional methods. Nucleation, especially primary nucleation in nominally particle-free solutions, can be induced by applying ultrasonic sound waves.

In this study, we investigated the effect of ultrasonic sound waves on the crystalliation of calcium carbonate in the presence of carboxymethyl inulin (CMI) biopolymer. CMI was chosen as a biopolymer because it is biodegradabile and non-toxic and can be used in many endustrial areas. The effects of sonicator amplitude, application time of ultrasonic sound wave and biopolymer concentration on the formation of calcium

carbonate were investigated. The range of the amplitude of sonicator, polymer concentration and the application time of ultrasound were 25%-50%, 0,25-0,75 g/L and 1-3 min, respectively. While the polymer concentration and the amplitude of sonicator had the main positive effect on the specific surface area (SSA), all the experimental parameters had strong effect on particle size of calcium carbonate obtained in the presence of CMI.

Keywords: Calcium carbonate, Polymorph of calcium carbonate, Calcite, Vaterite, Aragonite, Ultrasonic Sound Waves, Carboxymethyl inulin

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) plastik, boya, atık su arıtımı, gıda, kağıt, kozmetik, kauçuk, ağır metal kompleksleştirme, cam üretimi, biyomedikal gibi birçok endüstriyel proseste geniş kullanım alanına sahiptir. Kalsiyum karbonat biyouyumluluk ve biyoaktif özelliklerine sahip olmasından dolayı kemik ve diş gibi biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır [1]. Kalsiyum karbonat kristalizasyonu endüstriyel uygulamaların yanı sıra biyomineralizasyonda da önemli bir mineraldir. Bu kadar geniş kullanım alanı bulunan kalsiyum karbonat genellikle çöktürme ve öğütme yöntemi ile elde edilen bir inorganik maddedir[2].

Kalsiyum karbonat üç farklı kristal polimorfa sahiptir; kalsit, aragonit ve vaterit [3]. Kalsit rombohedral yapıda, aragonit ortorombik yapıda iğne görünümlü ve vaterit ise hegzagonal yapılı küresel görünüşlü $CaCO_3$ polimorflarıdır [4]. Kağıt ve plastik endüstrisinde kullanılan düşük özgül ağırlıklı vaterit sayesinde aynı ağırlıkta geniş hacimli ürün elde edilebilmektedir. Vaterit kağıt endüstrisinde daha parlak ve yüksek kırılma indeksine sahip ürünler elde edilmesini sağlayarak kaliteyi arttırmaktadır [1]. Ayrıca küresel yapılı vateritin yüksek gözenekli yapısı biomoleküler birleşmede kalıp görevi görmektedir, bu sebeple biyosensör ve ilaç salınımı uygulamalarında kullanım alanı mevcuttur [5].

Sıcaklık, reaktan konsantrasyonu, yaşlandırma süresi ve kullanılan katkı maddelerinin niteliğine göre elde edilen kalsiyum karbonatın morfolojik formları ve fazları

değişmektedir [6]. Kalsiyum karbonatın sentezlenmesinde ilk aşamada çözelti içinde polimorf karışımı oluşurken sonraki adımda polimorf dönüşümleri meydana gelmektedir. Sıcaklık, pH, çözeltinin doygunluğu ve katkı maddeleri bu dönüşümleri etkilemektedir [4].

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
    - Karbonatlaştırma yöntemi [7]
    - Su-yağ-su içinde çift emülsiyon yöntemi [8]
    - Emülsiyon membran (LEM) yöntemi [9]
    - Yüksek basınç homojenleştirici (HPH) ve yüksek yoğunluklu çöktürme yöntemi [10]
    - Ultrasonik ses dalgası (USD) uygulama yöntemi [11]

Endüstride kristal yapıya sahip birçok malzemenin kullanılması sebebiyle kristalizasyon önemli bir prosestir [12]. Kristalizasyon prosesi çözelti sıcaklığı, aşırı doygunluk, pH, karıştırma hızı ve katkı maddeleri gibi pek çok faktörden etkilenmektedir [13].

Ultrasonik ses dalgası, çöktürme kinetiğini arttırmak için sisteme verilebilecek harici enerji kaynaklarından biridir [14]. Ultrasonik ses dalgası reaksiyonu hızlandırmak amacıyla kullanılan ve geleneksel yöntemlerle üretimi mümkün olmayan malzemelerin kristal boyutunu ve şeklini kontrol etmeyi sağlayan bir üretim tekniğidir. Literatürde ultrasonik ses dalgasının amorf metallerin hazırlanmasında kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca metal oksitlerin, sülfitlerin ve farklı nanomalzemelerin hazırlanmasında da kullanılmıştır. Son yıllarda ise kristal boyutunun kontrolünü sağlamak amacıyla kristalizasyonda ultrasonik ses dalgası kullanılmaktadır [15]. USD gücü, frekansı, genliği ve uygulama süresi gibi parametreler ile spesifik partikül boyutlu kristal elde edilebilmektedir [16].

Ultrasonik ses dalgası çekirdeklenme hızını ve çekirdek temasını azaltmaktadır. Çekirdeklerde yüzey alanının hacme oranı büyüktür ve bu durum yüksek yüzey geriliminin oluşmasına sebep olmaktadır. Böylece çekirdeğin diğerlerine bağlanma eğilimi düşmektedir. Kristal büyüdükçe yüzey geriliminin düşmesi ile kristal kararlı hale gelmektedir. Çekirdeklenme aşamasında bazı topaklanmalar da oluşabilmektedir [17]. İyi karıştırma ortamında, ultrasonik ses dalgasının frekansı ve genliği arttıkça topaklanma da sınırlanmaktadır [16].

Tarımsal ve kimyasal sektörlerde çevre dostu olan inülin temelli biyopolimerin çeşitli türevleri geliştirilmektedir. Karboksimetil inülin (CMI) hindibağ inülinin karboksimetilasyon işlemine tabi tutulmasından elde edilen, düşük toksisiteye sahip, çevre dostu bir inülin türevidir [17].

Kalsiyum karbonat gibi inorganik bileşiklerin büyümesini engellemek amacıyla fosfonat ve polikarboksilat gibi polielektrolitler engelleyici (inhibitör) olarak kullanılabilmektedir. CMI biyopolimeri fosfonat içermeyen diğer poliakrilik asitler gibi toksik değildir ve biyolojik olarak parçalanabilmektedir [18]. Ayrıca poliakrilatlara kıyasla iyi kristalizasyon önleyici özelliğine sahiptir [17].

Yapılan çalışmalar çok düşük konsantrasyonlarda bile (5-200 ppm) CMI'nın $CaCO_3$ kristalizasyonunu büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir. Kristalizasyonu engelleme etkinliği karboksilat içeriği, zincir uzunluğu ve katkı maddesi konsantrasyonu ile ilişkilendirilmektedir [19].

CMI, kristalizasyonu önleyici mekanizması sebebiyle tekstil, gıda, su şartlandırma, deterjan, yağ ekstraksiyonu gibi birçok proseste ticari amaçla kullanılmaktadır. Proses kazanları, konteynerlar ve şeker kristalizörleri de kullanım alanları arasındadır [17].

1.2 Tezin Amacı

Kalsiyum karbonat boya, kozmetik, plastik, atık arıtma, cam üretimi ve kauçuk gibi birçok alanda dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Biyouyumlu ve biyoaktif olması sebebiyle biyomedikal alanlarda kullanıldığı görülmektedir [1]. Bu sebeple kalsiyum karbonat endüstriyel ve biyomineralizasyon açıdan önemli bir mineraldir [20].

Kalsiyum karbonatın üç farklı polimorfu mevcuttur; kalsit, vaterit ve aragonit [3]. Aragonit ve vaterit kalsitten daha kararsız yapılar olup kalsite dönüşme eğilimindedirler. Vaterit küresel şekilli ve düşük yoğunluklu bir kalsiyum karbonat polimorfudur [1]. Düşük yoğunluklu olması biyosensör ve ilaç salınımı uygulamalarında vateritin tercih edilme sebebidir [5]. Ayrıca, vaterit kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak kaliteyi arttırıcı yönde etki göstermektedir [1].

Yaşlandırma süresi, ortam sıcaklığı, katkı maddelerinin niteliği, bileşen konsantrasyonu polimorf oluşumunu etkilemektedir [6]. Bu çalışmada, çöktürme yöntemi ile katkı maddesi varlığında kalsiyum karbonat kristallerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Kullanılan katkı maddeleri kristal yüzeyine bağlanarak kristalin büyümesini engellemektedir. Karboksimetil inülin (CMI) kalsiyum kabonat prosesinde kristalizasyonu önemli derecede etkileyen iyi bir engelleyicidir [19].

Kristalizasyon işlemini hızlandırmak için dışarıdan verilecek enerji ile çöktürme kinetiğinin arttırılması hedeflenmektedir. Harici enerji kaynağı olarak kullanılan ultrasonik ses dalgası (USD) kristal boyutunun kontrolünde de avantaj sağlamaktadır [14]. Ultrasonik ses dalgası geleneksel yöntemlerle elde edilmesi mümkün olmayan minerallerin parçacık boyutunun ve kristal şeklinin kontrol edilmesinde kullanılmaktadır [15]. Ultrasonik ses dalgasının frekansı, gücü, uygulama süresi, prob çapı ve prob batırma derinliği gibi parametreler spesifik parçacık boyutlarının elde edilmesini sağlamaktadır [21]. Yapılan çalışmada, farklı biyopolimer konsantrasyonlarında ve farklı USD değerlerinde kalsiyum karbonat kristalleri üretilmiş ve proses parametrelerinin kalsiyum karbonat kristalizasyona etkisi incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Yapılan çalışmada kalsiyum karbonat kristallerinin kontrollü olarak sentezi amaçlanmaktadır. Bu amaçla kesikli kristalizatörde ultrasonik ses dalgası uygulanarak biyopolimer varlığında ve yokluğunda deneyler gerçekleştirilmiştir. Biyopolimer konsantrasyonu, sonikatör genlik değeri ve ultrasonik ses dalgası uygulama süresi deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Proses parametrelerinin kalsiyum karbonat morfolojisine, polimorf oluşumuna, kristallerin spesifik yüzey alanına, kristal boyut ve

şekillerine etkisi XRD, FT-IR, SEM, BET, TGA-DTA ve parçacık boyutu analizleri ile incelenmiştir.

BÖLÜM 2

KALSİYUM KARBONAT

Kalsiyum Karbonat ($CaCO_3$), yerkabuğunun yüzde 4'ünden fazlasını oluşturmakta olan ve doğada saf halde bulunmayan bir mineraldir [2], [7]. Bazı deniz canlıları, suda çözünmüş olan kalsiyum karbonatı absoplayarak iskelet ve kabuk yapılarında kullanırlar. Kireç taşı oluşumu prosesinin başlangıcı olan kalsiyum karbonat sedimentasyonu bu canlıların ölmesi ile gerçekleşir [7].

Kalsiyum karbonat boya, atık su, polimer, kauçuk, biyomedikal gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmakta olan önemli bir inorganik mineraldir [1]. Kalsiyum karbonatın üretiminde genel olarak çöktürme yöntemi ve öğütme yöntemi kullanılmaktadır [2].

Kalsiyum karbonatın üç farklı polimorfu bulunmaktadır: kalsit, vaterit ve aragonit. Bu yapıların arasında vaterit ve aragonit kalsitten daha kararsız bir yapıya sahiptir ve kalsite dönüşme eğilimindedirler [1].

$CaCO_3$ saf sularda çok az, karbon dioksit (CO_2) içeren sularda ise kısmen çözünerek kalsiyum bikarbonat $Ca(HCO_3)_2$ oluşturmaktadır. Isıtıldıklarında ortama CO_2 vererek sönmemiş kireç taşını oluştururlar. Asitlerle tepkimeye girdiklerinde ise CO_2 gazı açığa çıkarırlar [22].

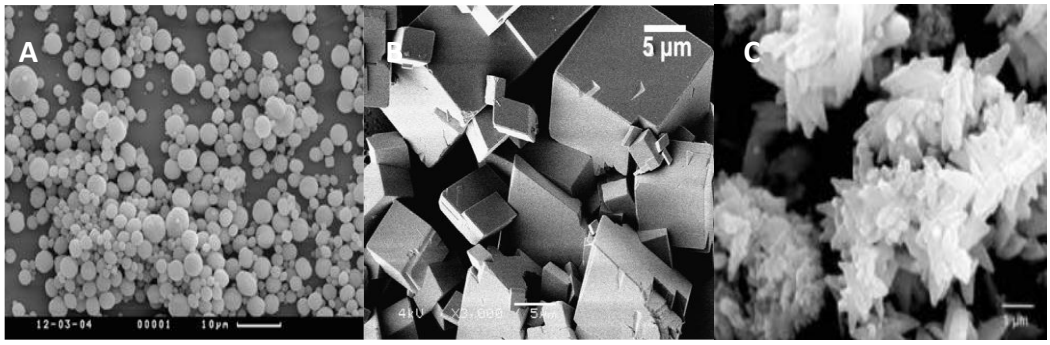
$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \quad (2.1)$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{ısı} CaO + CO_2 \quad (2.2)$$

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \quad (2.3)$$

alsiyum Karbonat Polimorfları

Kalsiyum karbonat üç farklı polimorfa sahiptir: kalsit, vaterit, aragonit [3]. Şekil 2.1'de kalsiyum karbonat polimorfları yer almaktadır.



Şekil 2.1 Kalsiyum karbonat polimorflarına ait SEM görüntüleri a) Vaterit [23] b) Kalsit [14] ve c) Aragonit [24]

Kalsit rhombohedral yapıdadır. Vaterit hegzagonal yapıda küresel görünüşlüdür. Aragonit ise iğne görünümlü kristal şeklindedir [4]. Normal koşullarda kalsit en kararlı kalsiyum karbonat polimorfu iken, yüksek sıcaklıklarda su içinde aragonit en kararlı kalsiyum karbonat polimorfudur [3]. Yarı kararlı bir polimorf olan vaterit ise kendi çözeltisinde birkaç saat içinde daha kararlı yapı olan kalsite dönüşmektedir [20]. Kalsit ve vaterit polimorfları sıvı sistemlerde oda sıcaklığında sentezlenmektedir. Aragonit ise yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında sentezlenmektedir [3].

En kararsız yapıdaki kalsiyum karbonat polimorfu olan vaterit genel olarak doğrudan çöktürme yöntemi ile sentezlenmektedir. Vaterit yapısında bitişik küresel yapıdaki kristaller gözlenmektedir ancak sabit bir kristal çapı yoktur. Kalsiyum karbonatın en kararlı polimorfu olan kalsit doğrudan çöktürme yöntemi ile sentezlenmektedir ve trigonal sistemlerde kristalleşir. Aragonit ise vateritten daha kararlı bir yapıdır. Farklı sentezleme yöntemleri ile ortorombik yapıda ve polihedral çubuk formda kristaller elde edilebilir [10].

İnorganik maddelerin sentezlenmesi sırasında kullanılacak katkı maddeleri kristal morfolojileri değiştirebilmektedir [25]. Kalsiyum karbonat sentezlenirken ilk aşamada polimorf karışımı oluşmaktadır ve daha sonra polimorf dönüşümleri gerçekleşmektedir. Sıcaklık, pH, katkı maddesi varlığı ya da yokluğu, çözeltinin doygunluğu gibi parametreler bu polimorf dönüşümlerini etkilemektedir [4].

2.2 Kalsiyum Karbonat ve Polimorflarının Kullanım Alanları

Kalsiyum karbonat hem endüstriyel alanda hem de biyomedikal alanda kullanılan önemli bir mineraldir. Kozmetik, kağıt, gıda, cam üretimi, atık arıtımı, kauçuk, boya gibi bir çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [20]. Tebeşir ve mermer gibi farklı malzemelerin üretiminde yoğun olarak kullanılmaktadır. PVC üretiminde de yaygın kullanım alanına sahiptir. Ayrıca seramik yapımında da kullanılan bir mineraldir. Tıpta, kanda biriken fosforu idrar ile atamayan böbrek fonksiyonunu kaybetmiş kronik böbrek yetmezliği durumlarında besinlerdeki fosforu bağlamasında ve fosfatlı bileşiklerin dengelenmesinde kullanılmaktadır. Gıdalar ise soya sütünde ve E170 katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [17]. Biyouyumlu ve biyoaktif olması sebebiyle kemik ve diş gibi biyomedikal alanlarda kullanımı mevcuttur [1].

Kalsiyum karbonat kullanım alanına göre belli tane boyut aralığında olmalıdır. Dolgu kağıt sanayinde kalsitin tane boyutunun 18-20 µm'u aşmaması gerekmektedir, ancak plastik sektöründe 36-38 µm'a kadar tane boyutları kullanılabilmektedir. Kullanım alanına göre gerekli boyut dağılımları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Tüm karbonatlar amorf yapıda olabildikleri gibi, dolgu ya da inert pigment olarak öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) birçok ürünün elde edilmesinde kullanılmaktadır. Kalsiyum karbonatın direkt olarak özelliklerine göre kullanım alanları belirlenmektedir. Dolgu, çimento ve asfalt için ucuz olanlar; macun ve mum üretimi için tane boyutu orta büyüklükte olan, beyazlık ve parlaklığı 80'nin üzerindeki ara kalitedekiler kullanılmaktadır. Tane şekli, örtücülük, parçacık dağılımı, çözeltideki davranışları ve viskozite, %90'ın üzerinde beyazlık derecesi, su ve yağ absorpsiyonu, saflık, dökme yoğunluğuna da bağlı olarak ince ve çok ince tane boyutuna sahip karbonatlar boya, kağıt, kauçuk ve plastik endüstrileri için önemli dolgu maddeleridir.

Çizelge 2.1 Kalsiyum karbonatın kullanım alanlarına göre özellikleri [17]

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

Kağıt üretiminde ilk kullanılan mineral maddeler sentetik baryum sülfat, talk ve jipstir. Daha sonra kaolin bunların yerini almış ve 1980 yılına kadar büyük oranda kullanılmıştır. Sentetik baryum sülfat fiyatlarındaki artış ve jipsin suda hızla çözünmesi gibi olumsuzluklar kaolinin yaygın kullanımında etkili olmuştur. Ofset baskı tekniği de 1980'den itibaren hızla gelişmiştir ve bu gelişim ile yüksek opaklık ve beyazlığa sahip kağıt ihtiyacını da arttırmıştır. Bunun sonucunda kağıdın beyazlığını yükseltmesi sebebiyle kalsiyum karbonatın kullanımı gündeme gelmiştir. Kalsine kireç taşının yeniden karbonizasyonu ile elde edilen saf ve en ince boyutlu çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) kağıt ve plastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Duvar kağıtları, yazı tabı kağıtları ve kartonların üretiminde mikronize kalsit %15-30 oranında selüloza katılarak kullanılmaktadır. Son yıllarda kalsit ucuzluğu, yüksek beyazlığı ve kağıda kazandırdığı teknik özellikler sebebiyle Avrupa'dan başlayarak tüm dünyada kağıt sanayine girerek kaolinin yerini almıştır. Daha az optik beyazlatıcı ve daha az selüloz kullanımı sağlanması sebebiyle çevreye de katkıda bulunmaktadır.

Asit ortamda kağıt üretimi yerine alkali bazik kağıt (Alkaline Paper) üretimine başlanmasıyla dolgu pigmentleri yaklaşık %50 katkı oranıyla son 25 yılda başta Avrupa olmak üzere tüm dünyada kağıdın kalitesini belirleyen bir hammadde olmuştur. 20 yıl önce %20 GCC kaplama pigmenti olarak kullanılmaktaydı, ancak günümüzde PCC kullanımı ile birlikte bu aran %62'ye ulaşmıştır. Kağıt sektöründe dolgu ve kaplama pigmenti üretiminde hedef ürün çeşitliliği elde etmek ve buna uygun üretim teknolojilerini geliştirmektir. Bu amaçla, doğal kalsiyum karbonat çeşitli proseslerden geçirilmekte ve kağıdın kalitesini daha da arttıracak formda kalsiyum karbonat ürünleri elde edilmektedir. Kağıt üretiminde kaplama pigmenti olarak GCC'nin kullanımı ile yüksek beyazlık, yüksek katı oranı elde edilmesi, reolojik özelliklerin iyileşmesi, düşük enerji tüketimi, yüksek baskı kalitesi, bağlayıcı tüketiminde azalma gibi özellikler kazandırılmıştır.

Kalsiyum karbonat kauçuk ve plastik endüstrilerinde polimer ve elastomer kullanımını düşürerek ve boya endüstrisinde de kullanılan pigment ihtiyacını önemli ölçüde azaltarak tasarruf sağlamaktadır. İç ve dış kaplama inşaat boyalarında su bazlı sistemlerde %25–30 oranlarında kullanılan kalsit ile titanyum dioksit tüketimi azaltılmış ve maliyetler düşürülmüştür. Kalsit dolgu maddesi olarak boya sektöründe su bazlı sistemlere katılmaktadır [26]. Boya sektöründe kullanılan kalsiyum karbonatın fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir [17].

1, 3, 5, 20, 40 µm boyutlarında kuru öğütülmüş kalsit boya sektöründe kullanılmaktadır. Ülkemizde boya sektöründe toplamda yıllık 80.000 ton çeşitli boyutlarda kalsit tüketilmektedir. Dünyada ise yaklaşık 8 milyon ton kalsitin boya sektöründe kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada kalsit extender olarak kullanılarak yüzeyi kaplamayı sağlar, ayrıca titanyum dioksitin tüketimini azaltır. Boyada da titanyum dioksit kullanımını azaltmak ve mat bir yüzey elde edebilmek için kalsiyum karbonat solvent ya da su bazlı emülsiyonlara hacimsel olarak %10 – 35 oranında katılabilir. Dokuyu kaplamalarda bu oran %50 ye çıkabilir. Boyada renkli pigmentlerin yüzmesini önlemek, tüm renk gücüne katkıda bulunmak, çökmeyi azaltmak; polimerlerde ise dispersiyonu önlemek amacıyla kaplanmış kalsiyum karbonat türleri kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2 Boya endüstrisinde kullanılan $CaCO_3$'ın fiziksek özellikleri [17]

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

Mikronize kalsit, kimyasal saflığı, rengi ve ucuz olması gibi özelliklerinden dolayı plastik sektöründe, özellikle PVC boru, lambri, profil, kablo vb. üretiminde gerek doğal öğütülmüş olarak gerekse kaplanmış olarak yoğun olarak kullanılmaktadır. Bazı endüstri dallarında yüzeyi kaplanmış (coated) kalsiyum karbonat kullanılmaktadır. Kalsitin dolgu olarak kullanıldığı plastikler Poliamid (PA), Polipopilen (PP), Termoplastik (TPES) ve PVC reçineleridir. Başta kalsit olmak üzere dolgu maddelerin plastik sektöründe kullanımı giderek artmaktadır. Kalsiyum karbonat stearat kaplanmış olarak dağılımı güçlendirmek için ve termoplastiklerde polimer ihtiyacını azaltmak için pigment olarak kullanılmaktadır.

Avrupa ve ABD' de çok yaygın olan macun ve hazır sıva gibi alanlarda beyaz dolgu kullanımı Türkiye'de de gelişmektedir. Çimento esaslı beyaz renkli sıva ve macunlar toz pigmentlerle karıştırılarak duvara uygulandığında kaba sıva, ince sıva, macun ve boya uygulaması tek seferde yapılmış olmaktadır. Yakında çeşitli boyutlardaki öğütülmüş kalsit alçı, çimento ve toz polimer bağlayıcılarla karıştırılarak inşaat sektöründe büyük

ölçüde kullanılacaktır. İnşaat sektörü tonaj olarak en yüksek kalsit kullanımı oluşturacak olan sektördür.

İnşaat ve otomotiv sektöründe yoğun olarak polimerlerle karıştırılan kalsitin dolgu maddesi olarak kullanılması beklenmektedir. Bu doğrultuda gelişecek tüketim alanlarından bir tanesi de yapıştırıcılardır.

Mikronize kalsit ekmek, bisküvi, çiklet gibi çeşitli gıda maddelerinde katkı olarak kullanılmaktadır. Rengi ve kimyasal saflığı nedeniyle maliyeti düşürücü dolaylı kalsiyum kaynağı olarak tercih edilmektedir. Kalsit seramik sektöründe düşük oranlarda da olsa 40-100 µm boyutlarında öğütüldükten sonra reçetelere ilave edilebilmektedir. 40-60 µm boyutlarında kalsit halı tabanı ve muşamba sanayinde de kullanılmaktadır [17].

En düşük kararlılığa sahip kalsiyum karbonat polimorfu olan vaterit parlaklık ve yüksek kırılma indeksi sayesinde kağıt endüstrisinde kullanılarak kaliteyi arttırıcı etki sağlamaktadır. Vaterit düşük özgül ağırlığı sayesinde kağıt ve plastik sektöründe, aynı ağırlıkta daha geniş hacimli ürünler elde edilmesinde kullanılmaktadır [1]. Biyosensör ve ilaç salınımı uygulamalarında küresel yapıda olması sebebiyle tercih edilmektedir. Gözenekli yapısı biyomolekül birleşmesinde kalıp görevi görmesine olanak sağlar. İki farklı yolla kapsülleme işlemi yapılabilir: partikül yapı oluştuktan sonra yüksek gözenekli parçacığa adsorpsiyon ile kapsülleme ya da çekirdeklenme esnasında partikül oluşumunda katkı maddesi olarak ilave edilmesi [5].

Aragonit boya, medikal uygulamalar ve kozmetik alanında kullanım alanı bulmaktadır. Kalsitten daha az kararlı bir kalsiyum karbonat polimorfu olmasına karşı kalsitten daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Daha sık yapıda olması sebebiyle de biyouyumlu malzeme özelliği göstermektedir [27]. Bunun yanı sıra, yüksek en-boy oranı ile kauçuk ve plastiklerin optik ve mekanik özelliklerini iyileştirilebiliceği düşünülmektedir [28].

2.3 Kalsiyum Karbonat Üretim Yöntemleri

Kalsiyum karbonat üretiminde kullanılan iki farklı yöntem aşağıda açıklanmaktadır.

2.3.1 Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (PCC) Üretim Yöntemi

2.3.1.1 Çöktürme Yöntemi

CO_3^{-2} ve Cl_2^{-1} kökenli iki çözünebilir tuz çözeltileri karıştırılarak kalsiyum karbonat üretilmektedir [1].

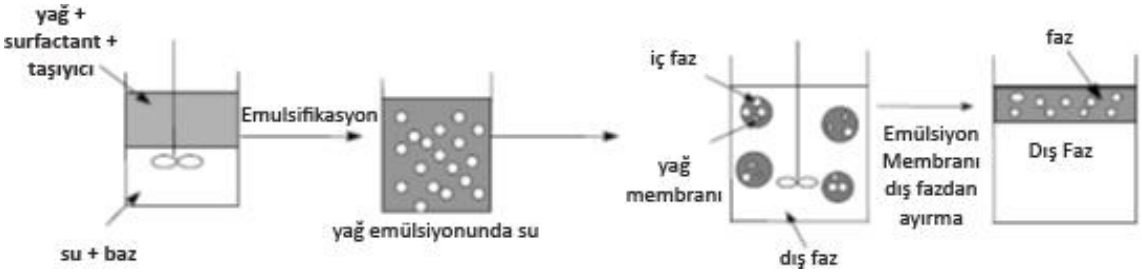
$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \leftrightarrow CaCO_3 + 2NaCl \quad (2.4)$$

2.3.1.2 Su-Yağ-Su İçinde Çift Emilsüyon İle Kalsiyum Karbonat Üretimi

İlk aşamada kararlı ters bir emülsiyon hazırlanmalıdır. Yüzey aktif madde içeren yağ fazı istenilen bileşiğin anyonlarını içeren emülsifiye edilmiş sulu çözelti ile karıştırılır. Bu aşamada su damlacıkları oluşmaktadır ve yüzey aktif madde oluşan su damlacıklarının yüzeyine adsorplanarak bir tabaka meydana getirir. Kullanılan yüzey aktif madde emülsiyonun kararlı hale gelmesine yardımcı olmaktadır. İstenilen bileşiğin katyonlarını içeren ikinci bir çözelti hazırlanıp, ilk hazırlanan ters emülsiyon çözeltisinin içine dökülerek çift emülsiyon çözeltisi elde edilir. Yağ fazındaki konsantrasyon farkı ve düşük yoğunluk ile katyonlar yağ fazı boyunca taşınarak su damlacıkları yüzeyinde birikir. Anyonlarla katyonların reaksiyonları ile yüzey aktif madde ile çevrelenmiş su yüzeyinde kristalizasyon meydana gelir. Daha sonrasında kurutma işlemi ile içi boş yapı elde edilir [8].

2.3.1.3 Emülsiyon Membran (LEM) Yöntemi

Emülsiyon membran yöntemi ile kalsiyum karbonat üretimi su-yağ-su çift emülsiyon yönteminin geliştirilmesiyle meydana gelmiş bir yöntemdir. Bu yöntemde uygulanan adımlar katyon içeren emülsiyon ve anyon içeren ters emülsiyon hazırlanmasına kadar aynıdır. Ancak bu yöntemde hazırlanan ters emülsiyon diğerine aktarılmadan önce yüksek seçicilikli membranlar kullanılarak mikro reaktör alanları oluşturulur (Şekil 2.2) [9].



Şekil 2. 2 Sıvı emülsiyon membran prosesi şeması [9]

2.3.1.4 Kraft Pulping Yöntemi

Bu yöntemde sodyum karbonat ve kalsiyum hidroksitin reaksiyonu sonucunda sodyum hidroksit ve kalsiyum karbonat elde edilir.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + 2NaOH \tag{2.5}$$

Çözeltideki kalsiyum karbonat çöktürülerek ürün elde edilir. Ancak elde edilen ürün boyutu oldukça yüksektir. Burada sodyum karbonatın ilave ediliş hızı kristal yapısında değişikliğe neden olabilmektedir [7].

2.3.1.5 Karbonatlaştırma Prosesi

En yaygın kullanım alanına sahip çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretim yöntemi karbonatlaştırma prosesidir. Bu yöntemde kaynak olarak kireç taşı kullanılmaktadır. Kireç taşı 1000°C'de yakılarak kalsinasyonu sağlanır. Kalsinasyon sıcaklık 894°C ve basınç 1 bar CO_2'ye ulaştığında mümkün olmaktadır. Bu aşamada yüksek saflık elde edebilmek amacıyla doğal gaz kullanılmaktadır. Bu işlem ile kireç, kalsiyum oksit ve karbondioksit olarak parçalanır. Katı CaO, 30-50°C aralığında su (H_2O) ile yıkanarak sönmüş $Ca(OH)_2$ bulamacı elde edilir. Bulamaç elenerek yanmamış ve aşırı yanmış kireç uzaklaştırılır.

Kalan bulamaç karbondioksit içeren bir reaktöre beslenerek karbonlaştırma işlemi gerçekleştirilerek kalsiyum karbonat elde edilmiş olur [7].

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (2.6)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (2.7)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (2.8)$$

2.3.1.6 Yüksek Basınç Homojenleştirici (HPH) ve Yüksek Yoğunluklu Çöktürme Yöntemi

İlk yöntem karbonatlaştırma işlemine dayanmaktadır. CO_2 eklenmesi sırasında ortamda $CaCO_3$ çökelmesini indükleyici yüzey aktif organik katkı maddeleri de bulunmaktadır. İkinci yöntem de kısaca karbonat iyonları ve kalsiyum iyonları içeren tuzların ikili dekompozisyonu olarak adlandırılmaktadır [10].

2.3.1.7 Ultrasonik Ses Dalgası (USD) Varlığında Kalsiyum Karbonat Üretimi

Bu yöntemde, sıvı ortamda cihazın yaydığı titreşim dalga genliklerinde kalsiyum karbonat üretimi gerçekleşmektedir. Sıvı ortamda yayılan titreşim ile kristal oluşumu ve büyümesi gerçekleşir. Sonrasında elde edilen kristaller çöktürülerek de ürün elde edilir [11].

2.3.2 Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat (PCC) Üretim Yöntemi

Öğütülmüş kalsiyum karbonat üretimi açık tüp maden ocaklarında uygulanan bir yöntem olup, kuru öğütme ve sulu öğütme olarak iki tiptir. Bu yöntemde iri kristalli mermer yatakları delme makineleri ile delindikten sonra patlatılmaktadır. Daha sonra cevher ayıklanır ve kırma tesislerinde rengini kirleten kısımlarından arındırılarak elde edilen ürün 3 mm'lik eleklerden geçirildikten sonra tesislere sevk edilir.

Kuru öğütme işlemi aşağıda belirtilen aşamalardan oluşmaktadır;

- Çeneli kırıcı
- Çekiçli kırıcı
- Bilyalı değirmen

- Vidalı Konveyör
- Havalı Seperatör ile Ayırma
- Fan ve Filtre kullanarak filtre altından mamul silosuna nakil
- Torbalama

Bu aşamaların sonucunda 40 µm boyutlarında kalsiyum karbonat üretimi mümkündür.

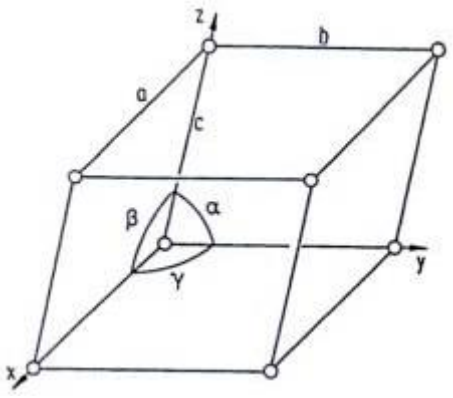
Sulu öğütme ile kalsiyum karbonat 2 µm'ye kadar öğütülebilmektedir. İşlem sırasında yüksek miktarda ısı oluşumu sebebiyle su kullanılmaktadır [2].

2.4 Kristalizasyon Mekanizması

Kristalizasyon, aşırı doygun çözeltide meydana gelen birçok kütle aktarım olayını içeren bir prosestir. Kristalizasyon, aşırı doygunluk, sıcaklık, karıştırma, pH ve katkı maddeleri gibi birçok faktörden etkilenen bir prosestir [13]. Kristal yapıdaki birçok malzeme endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Bu sebeple kristalizasyon da önemli bir prosestir [12].

2.4.1 Kristal Tanımı

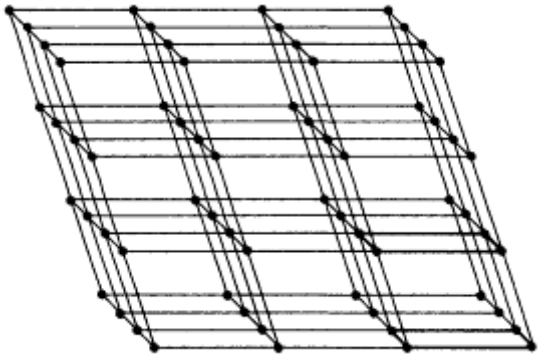
Bileşiği oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü tanecikler uzayda üç boyutlu olarak dizilerek katı faz meydana getirirler. Bu faza kristal adı verilmektedir. Kristallenme ortamına ve süresine bağlı olarak kristalin boyutu ve şekli değişmektedir [29]. Birim ideal kristal kafes Şekil 2.3'de gösterildiği gibi x, y, z eksenlerine, α, β, γ açılarına ve a, b, c kenar uzunluklarına sahiptir [30].



Şekil 2. 3 İdeal üç boyutlu brim kafes şekli [30]

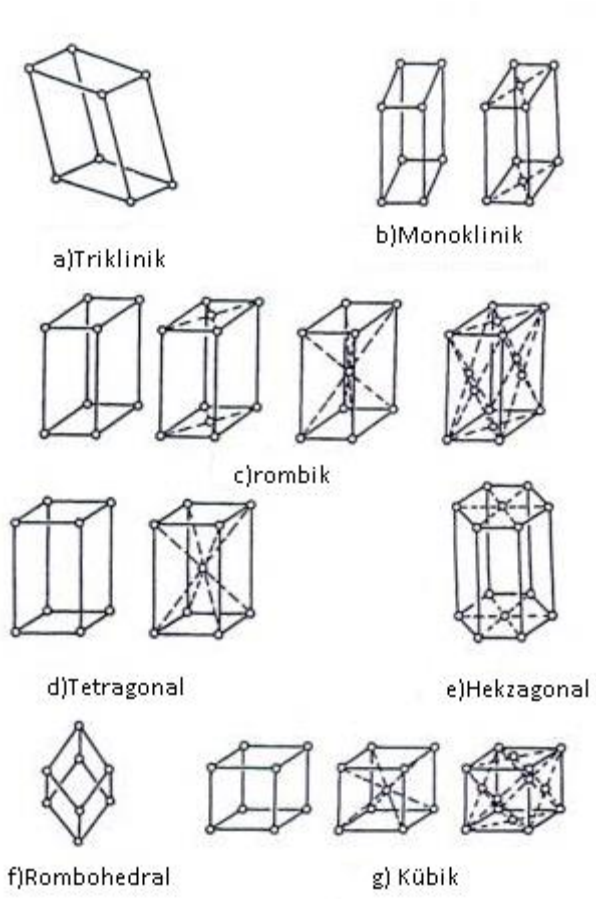
2.4.2 Kafes Sistemleri

Katı faz içinde atonlarım üç boyutlu olarak düzlemde periyodik olarak tekrarlanması ile kristaller meydana gelmektedir. Kristaller geometrik yapı olarak düşünülür ve varolan atomlar ihmal edilirse kristali temsil edecek olan nokta kafes kavramı Şekil 2.4'de gösterilmektedir [31].



Şekil 2. 4 Nokta Kafes [31]

Bileşenlerin periyodik düzlemlerininin uzaysal dağılımına bağlı olarak 7 farklı kristal sistem ortaya çıkmıştır, bu sitemlerin simetrileri de kullanılarak 14 Bravais kafes yapısı oluşturulmuştur ve Şekil 2.5'de gösterilmektedir [30].



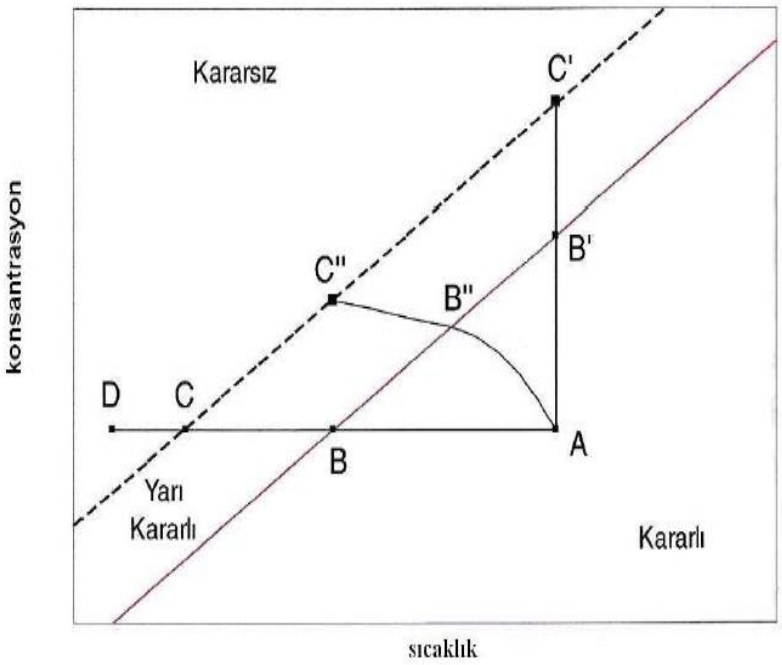
Şekil 2. 5 Farklı Kristal Sistemler [30]

2.4.3 Doygun Çözelti, Aşırı Doygunluk Durumu Ve Çözünürlük

Doygun çözelti, belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik denge içinde olan çözeltidir. Aşırı doygun çözelti ise denge doygunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltilerdir [29].

Aşırı doygunluk durumu tüm kristalizasyon prosesleri için önemli bir parametredir. Aşırı doygun çözeltiler için kendi kendine çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ve gerçekleşmemesi durumuna göre kararlı ve kararsız terimleri kullanılmaktadır [29].

Şekil 2.6'da aşırı doygunluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki gösterilmektedir [29].



Şekil 2. 6 Çözünürlük-süper çözünürlük grafiği [13]

BB' çizgisi çözünürlük eğrisidir, CC' kırık çizgisi ise kontrolsüz kendi kendine kristalizasyonun meydana geldiği sıcaklık ve konsantrasyon değerlerini temsil eden süper çözünürlük eğrisidir.

Diyagram üç bölgeye ayrılmaktadır;

- Kristalizasyonun mümkün olmadığı kararlı (doymamış) bölge.
- Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasında, kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doygun) bölge
- Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu, kararsız, aşırı doygunluk bölgesi [29].

2.4.4 Çekirdeklenme

Çekirdeklenme, aşırı doygun bir çözelti içerisinde kristal çekirdeklerinin meydana gelmesidir. Ancak aşırı doygunluk çekirdeklenmesinin gerçekleşebilmesi için tek başına yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltide katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek veya tohumların var olması gereklidir. Çekirdek oluşumu kendiliğinden ya da yapay yollarla meydana gelebilir [29].

Çekirdeklenme mekanizması iki farklı şekilde meydana gelebilmektedir.

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 [29]

Kristallenen maddelerin katı parçacıklarının bulunmadığı durumda birincil çekirdeklenme meydana gelmektedir. Homojen çekirdeklenme çekirdeklenmenin en basit şeklidir ve aşırı doygun çözeltilerde moleküllerin biraraya gelmesiyle kendi kendine oluşmaktadır. Homojen çekirdeklenmede katı faz gerekli değildir, ancak heterojen çekirdeklenme herhangi bir yüzey tarafından başlatılmaktadır [19].

Heterojen çekirdeklenmede ise ortamda bulunan yabancı maddeler çekirdeklenme için gerekli enerji engelini düşürerek homojen sistemlere kıyasla daha düşük aşırı doygunluklarda meydana gelir. Ancak bu durum için ortamdaki tanecik boyutu 10 nm'den daha büyük olmalıdır [19].

İkincil çekirdeklenme; kristalizatör içerisinde çekirdeklenme ile meydana gelen ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdek oluşumlarıdır [19].

2.4.5 İndüksiyon Zamanı

Çekirdeklerin indüksiyon zamanı, iki maddenin reaksiyona girmesi ile kristallerin görülmeye başlanıldığı zamandır [29].

2.4.6 Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri kristalizasyon prosesini en çok etkileyen parametredir. Kristal büyümesi, kristallerin saflığı, büyüklüğü ve şekli katkı maddelerinin çok az miktarından bile etkilenebilmektedir [32].

Aktif bölgelere uygun molekülsel yapıların bağlanması ile kristal büyümesi gerçekleşmektedir. Kristal büyümesi basamak şeklinde moleküllerin bağlanması ile devam etmektedir. Bu büyüme için köşe ve basamaklar gerekmektedir. Katkı maddesi varlığında gerçekleştirilen kristalizasyon proseslerinde bu adımlar katlkı maddesi tarafından tutulmaktadır. Bu durumda aktif adsorban olan yüzey deaktif hale gelmektedir. Bu durum yabancı yüzey ve partikül varlığının, daha düşük bir çekirdeklenme serbest enerjisi gerektirmesinden kaynaklanmaktadır. Sonuçta kristalin büyüyerek adımları atlaması engellenmiş olur [19].

2.5 Kristallerin Karakterizasyonu

2.5.1 Termal Analiz Yöntemleri

ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) ve Mackenzie (1979)'ye göre termal analiz "Kontrollü sıcaklık programı altında, numunenin ve/veya oluşan reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçen bir teknik" olarak ifade edilmektedir. Bu durumda, termal analiz yönteminde, maddenin fiziksel özellikleri kontrollü bir sıcaklık programında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmelidir [33]. Termal analiz tekniğinde malzemenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları, dönüşüm enerjileri, boyut değişimleri ve viskoelastik özellikleri belirlenir. Bu parametreler sayesinde mazlemenin kimyasal tepkimeleri ve dinamik özellikleri netlik kazanır. Ayrıca bu parametreler malzemenin bileşim analizi ve ürün kalite kontrolünde kullanılabilmektedir. Endüstride polimer, ilaç, killer, metaller, alaşımlar ve mineraller gibi çesitli proseslerde termal analiz yöntemi kullanılmaktadır [33]. Kontrollü ısıtma programı altında numune ile ısısal olarak inert bir maddenin kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklar göz önünde bulundurularak geliştirilen farklı termal analiz yöntemleri mevcuttur. Blilinen en yaygın termal analiz yöntemleri termogravimetri (TG), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA)'dır. Bu üç yöntem ile malzemenin kimyasal özellikleri tespit edilebilir. Piyasada mevcut olan ticari cihazların tasarımları, her üç termal analiz yönteminin uygulanmasına olanak vermektedir.

2.5.1.1 Termogravimetri (TG)

Termogravimetride (TG); kontrollü olarak ısıtılan numunenin zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütlesi ölçülür. Termogravimetrik analizlerde, ölçülen kütle değişimi ile sıcaklık arasında grafik çizilir. Elde edilen bu grafikler kütle kaybı eğrisi, termal bozunma eğrisi veya termogram olarak ifade edilir. Bu tür grafiklerde ordinatta kütle, apsiste ise zaman veya sıcaklık yer almaktadır. Termogramlar, tek bir ısıtma hızında ya da birden fazla ısıtma hızında kaydedilebilir. Elde edilen grafikler ile termal enerjinin numune kütlesine etkisi belirlenebilir. Ayrıca oluşan ara ürünün ve varsa artığın bileşimi ve kararlılığı tespit edilebilir. Termogramlar sayesinde numunenin kimyasal tepkime mekanizması ve termodinamiğini hakkında bilgi elde edilebilinir.

Termogravimetrik uygulamalar üç biçimde yapılır:

i. İzotermal Termogravimetri

ii. Quasi-izotermal Termogravimetri

iii. Dinamik Termogravimetri

İzotermal termogravimetride malzemenin kütlesi zamanın bir fonksiyonu olarak sabit sıcaklıkta kaydedilir. Quasi-izotermal termogravimetride ise malzeme, kütlesi sabit kalana kadar artan bir seri sıcaklığa tabi tutulur. Dinamik termogravimetride ise malzeme, sıcaklığı belirlenmiş bir şekilde değiştirilen bir ortamda ısıtılır. Dinamik termogravimetri genellikle termogravimetri olarak tanımlanmaktadır [33].

Malzemenin termogravimetrik yöntemle incelenebilmesi için malzeme kütlesinde sıcaklık etkisiyle bir değişim meydana gelmesi gerekmektedir. Bazı durumlarda enerji değişimi oluşturan dönüşümler kütle değişimi oluşturmayabilir. Bu durumlarda termogravimetrik analizlerde sonuç elde edilememektdir. Meydana gelen kütle değişimi malzemenin yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağlarının kopması veya bağların oluşması ile meydana gelmektedir. Uçucu bileşenlerin numuneden uzaklaşması veya maddeden ayrışması kütlenin değişmesine sebep olur. Kütlenin değişmediği faz değişimlerini termogravimetri ile incelemek mümkün değildir [33].

Termogravimetrik analiz, bozunma reaksiyonları, kurutma prosesi, inert atmosferlerde piroliz veya oksijen/hava içinde oksidatif enerji kaybıyla ilgili ve stokiyometrik olarak

meydana gelen bozulmaların aydınlatılmasında kullanılabilir. Termogravimetrik analiz yöntemleri çoğunlukla polimerler çalışmalarında kullanılmaktadır. Termogramların türevleri alınarak elde edilen eğriler ile daha kesin sonuçlara ulaşılabilinir [33].

Bir termogravimetri cihazının bileşenleri:

i. Analitik terazi

ii. Fırın

iii. İnert gaz temin etme sistemi

iv. Mikro bilgisayar

v. Gaz süpürme sistemi (isteğe baglı)

Genellikle termogravimetri cihazlarında bir fotoselden yararlanılarak otomatik tartım mekanizması kullanılarak kütle değişimleri ölçülmektedir. Optik sensör ile çalışan TG düzeneğininmekanizması aşağıda açıklanmaktadır [33].

Termogravimetrik analizde malzemen fırın içinde krozede belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır ve kütle değişimi de sürekli olarak kaydedilir. Termogravimetrik sistemde tek kaynaktan çıkan ışın ince bir delikten geçerek bir çift fotosel üzerine düşer. Fotoseller üzerine düşen ışın şiddeti terazi dengede iken birbirine eşittir, denge bozulduğunda uçtaki ışın kapatıcı ve üzerinde bulunan yarık yer değiştirir. Böylece fotoseller üzerine düşen ışın şiddeti değişmiş olur. Elektronik devre ile yükseltgenen değişim sinyali kaydediciye gönderilir. Elde edilen sinyal numunedeki kütle kaybının ölçüsüdür. Ayrıca fark sinyalinin terazi kolundaki hareketli sarıma gönderilmesi ile terazi tekrar dengeye getirilmiş olur [33].

Termogravimetri cihazında çoğunlukla 5-20 mg aralığında çalışan termo-teraziler kullanılmaktadır. Numune kabı ve tutucusu fırının içinde bulunur ancak terazinin diğer kısımları izole edilmektedir. Termogravimetrik analiz cihazlarında kullanılan fırınlar oda sıcaklığı ile 1500°C arasında çalışmaktadır. Bu fırınlarda ısıtma veya soğutma hızı 200°C/dak'ya kadar değişiklik gösterebilmektedir. Yapılan çalışmalarda genellikle ısıtma hızı olarak 5-25°C/dak kullanılmaktadır.

Sistemdeki teraziyi yüksek sıcaklıktan korumak için kullanılan fırın yalıtılmış olmalı ya da fırın dışında bir soğutma sistemi olmalıdır. Ayrıca termal analiz sistemlerinde fırın içerisinde sürekli gaz akışı olmalıdır. Kullanılacak gaz malzemenin durumuna göre seçilmelidir. Azot veya argon inert gaz olarak seçilirken, yükseltgen atmosfer için hava veya oksijen kullanılabilmektedir. Bazı cihazlar analiz sırasında da gaz değişikliğine olanak sağlamaktadır. Termogravimetrik analizler gerektiğinde vakum yada yüksek basınç altında da uygulanabilmektedir [33].

Termogravimetrik analiz cihazında sıcaklık ölçümünde kullanılan termoçiftler iki farklı türde çalışmaktadır. Birinci durumda, termoçiftler direkt numune içine daldırılırken ikinci durumda termoçift numune kabına yakın bir yere yerleştirilir. Ancak ilk durumda numune içine daldırılan termoçift numunenin kirlenmesine, bozunmasına ve hatalı tartımların oluşmasına sebep olabilir. Isıtma hızı, termal iletkenlik, gaz atmosferi ve gaz akış hızı termoçift ve numune arasındaki sıcaklık farkına etki etmektedir. Günümüzde kullanılan cihazlarda sıcaklık kontrolü bilgisayar ile yapılırken, program sayesinde ısıtıcının potansiyeli ayarlanmaktadır. Böylece numune sıcaklığı ile uygulanan sıcaklık programı oldukça uyumlu olmaktadır [33].

2.5.1.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde numune ile ısısısal olarak inert olan bir referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır ve numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Numunenin sıcaklığı doğrusal olarak ratacak biçimde numune ve referans maddesi ısıtılır [33].

DTA analizinde numunenin ve referans maddenin içine diferansiyel termoçift batırılır ve sıcaklık bu termoçiftler ile ölçülür. Numune ve referans maddesi aynı sıcaklıkta iken voltaj çıkışı sıfırdır. Sıcaklıklar farklı olduğunda ise sistemde voltaj farkı oluşur ve bu voltaj farkı doğrudan sıcaklık farkının ölçüsünü gösterir. Meydana gelen bu sıcaklık farkının maddelerden birinin sıcaklığındaki değişiminine ya da zamana bağlı olarak grafiği çizilir, böylece DTA termogramı oluşur. Sıcaklık değişiminden dolayı meydana gelen kimyasal ya da fiziksel değişim, termogramda bir maksimum oluşturur. Elde edilen bu maksimum noktası malzemenin sıcaklığı ve dönüşüm hızı hakkaında bize bilgi

verir. DTA termogramında apsiste zaman veya sıcaklık yer alırken ordinatta sıcaklık farkı yer almaktadır [33].

Numune, referans madde ve fırın içindeki ısı akışı birbirine eşit olduğunda cihaz ana hat çizer. Numunede ısı değişimi olursa, numunedeki sıcaklık dağılımı referans madde içindeki sıcaklık dağılımından farklı olur. Bu durumda sıcaklık değişimi ana hattan sapar. Numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı dağılımı bu sapmanın yönünü belirler ve prosesin yapısını gösterir. Eğer proses endotermik ise negatif, ekzotermik ise pozitif sıcaklık farkı oluşmaktadır.

Isının alındığı ya da verildiği her proses DTA analizi ile gözlenebilir. Buharlaşma, erime, absorpsiyon, süblimleşme, desorpsiyon endotermik prosesler iken, adsorpsiyon genellikle ekzotermik yürüyen bir prosestir. Kimyasal reaksiyonlar hem endotermik hem de ekzotermik pik verirken, kristal faz değişimi endotermik ya da ekzotermik olabilir [33].

DTA analizi kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılabilmektedir. Piklerin meydana geldiği sıcaklık ve oluşan piklerin şekli malzemenin bileşiminde kullanılırken, pikin altında oluşan alan ise tepkime ısısını vermektedir. Oluşan pik alanı madde miktarı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Fırının ilk sıcaklığı, numunenin tanecik boyutu, ısıstma hızı gibi parametreler pik alanını etkilemektedir. Elde eilen eğrinin şekli reaksiyon kinetiği hakkaında bilgi vermektedir.

DTA termgramlarda, pik alanı malzemenin kütlesine (m), fiziksel veya kimyasal prosesin entalpisine (xH) ve bazı geometrik ve ısı iletkenlik faktörlerine bağlıdır [33].

$$A = -kGmXH = -k'mXH \quad (2.9)$$

A pik alanı; G numunenin geometrisine baglı olan kalibrasyon faktörü ve k numunenin termal iletkenligine baglı bir sabiti göstermektedir.

DTA analiz cihazlarındaki numune ve referans odasının tasarımı hem azot (inert gaz) hem de oksijen gibi aktif bir gazın kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Yüksek veya düşük basınçlarda çalışma yapılabilmektedir. Gelişmiş termal analiz cihazlarında elde edilen veriler direkt oalrak bilgisayara yüklenir ve istenen biçimde direkt olarak alınabilmektedir.

Seramik, alaşım, mineral ve cam gibi numunelerin yüksek sıcaklıklarda DTA ile incelenebilmektedir. En önemli uygulama malzemenin faz diyagramlarının oluşturulması ve malzemedeki faz geçişlerinin tespit edilmesidir. DTA cihazı ile organik bileşklerin erime, bozunma ve kaynama noktaları kolaylıkla belirlenebilmektedir. Doğal ve sentetik ürünlerin bileşimi ve ısısal özellikleri DTA ile tespit edilebilir [33].

2.6 BET Analizi

Numunelerin yüzey alanı Brunauer, Emet ve Teller (BET) metodu ile azot adsorpsiyon izotermleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Numunelerin yüzey alanı hesabında en çok kullanılan BET denklemi bazı kabullere dayanmaktadır [34].

i. Enerji açısından yüzey homojendir.

ii. Çoklu tabaka adsorpsiyon potansiyeli kondenzasyon kuvvetlerine eşittir.

iii. P/P_0 dğeri 1'e ulaştığında kondenzasyon meydana gelir (tabakalar sınırlıdır).

BET denkleminin doğrusal hali aşağıdaki gibidir [34].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right)\frac{P}{P_0} \qquad (2.10)$$

Bu denklemde V, adsorplanmış azot gazı hacmini (cm^3/g); Vm, yüzey monomoleküler bir tabaka ile kaplandığında adsorplanmış gaz hacmini (cm^3/g); C ise adsorpsiyon ısısıyla ilgili bir sabiti göstermektedi [34].

Maddenin yüzey alanı ölçüsü BET metodu ile fiziksel adsorpsiyon izoterm verileri sayesinde hesaplanabilmektedir. Burada hesaplama iki aşamada olmaktadır. İlk aşamada BET noktası tespit edilir. Daha sonra tek tabaka kapasitesi (nm) elde edilir. İkinci aşamda ise yüzey alanı detaylı bir şekilde hesaplanır. Burada tamamlanmış tek tabakadaki her molekül için ortalama alan (A) hesaplanır [35].

Brunauer, Emet ve Teller'in çalışmasında, değişik adsorplayıcı katılar üzerinde izotermlerinin yaklaşık p/p_0 değerinin 0,05-0,35 aralığında lineer olarak değiştiği görülmüştür [35].

BÖLÜM 3

ULTRASONİK SES DALGALARI (USD)

Sisteme harici bir enerji vererek çöktürme kinetiğini arttırmak tercih edilen bir yöntemdir ve ultrasonik ses dalgaları bu amaçla kullanılabilecek iyi bir harici enerji kaynağı olarak görülmektedir. Son yıllarda kristal boyutunda avantaj elde etmek için ultrasonik ses dalgası kullanılaktadır [14]. Ultrasonik ses dalgası ile yapılan ilk çalışmalara bakıldığında amorf metallerin hazırlanmasında kullanıldığı ve bunu metal oksitlerin, sülfitlerin ve diğer nanomalzemelerin izlediği görülmüştür. USD reaksiyonları hızlandırmak için özel şartlar sunmaktadır. Bu şekilde geleneksel metotlarla elde edilmesi mümkün olmayan kristal boyutlarının elde edilmesine olanak sağlamaktadır [15].

3.1 Ultrasonik Ses Dalgalarının Kristalizasyon Prosesinde Kullanımı

Bu prensipte sisteme harici enerji verilerek çöktürme kinetiğini arttırmak amaçlanmaktadır. Bu yöntem için USD kullanımı tercih edilen bir yöntemdir ve kullanılan prensip kavitasyon olarak adlandırılmaktadır. Kullanılan prensipte 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 uygulanırken oluşabilecek durumlar aşağıdaki gibidir;

- 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.

Ultrasonik ses dalgası genellikle kristalizasyonda (a) hızlı birincil çekirdeklenme, (b) kolay çekirdeklenme, (c) ikincil çekirdeklenmenin başlaması ve (d) uniform yapıda daha küçük ve saf kristaller elde edilmesinde etkilidir [36]. Topaklaşma USD uygulaması ile azalmaktadır. Kristaller arasındaki bağ ses dalgalarının yaydığı titreşim ile engellenmektedir. Topaklanma bazen çekirdeklenme basamağında gözlenmektedir. Çekirdeklenme esnasında yüzey alanının hacme olan oranı büyüktür. Bu oran yüksek yüzey gerilimi oluşturmaktadır. Çekirdeğin diğerlerine bağlanması bu yüksek yüzey geriliminden dolayı azalmaktadır. Yüzey gerilimi kristal büyüdükçe azalmaktadır ve yapı kararlı hale gelmektedir. Böylece USD topaklanmayı azaltmaktadır [36].

Yarı kararlı bölge genişliği ve bekleme zamanı kristalizasyon prosesi için önemli parametrelerdir ve bu parametreler USD uygulaması ile azalmaktadır. Ayrıca, kristalizasyon hızı artarken birincil çekirdeklenme hızının derecesi azalmaktadır.

USD cihaz parametrelerini aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

- ✓US frekansının etkisi: USD çalışmalarında düşük frekansın (15, 20, 25 ve 30 hKz) kristal şeklinde, ortalama kristal boyutta ya da boyut dağılımına etkisi çok azdır. Yüksek frekanslar ise kristalizasyon prosesini hızlandırmak için kullanılmaktadır.
- ✓US şiddeti, gücü ve sonikatör probunun boyutunun etkisi: Kristalizasyon hızı USD şiddeti ve probun yarıçapı ile doğru orantılı değişmektedir. Sulu sistemlerde, ortamdaki iyon konsantrasyonu USD şiddeti arttıkça azalmakta ve kristal miktarı artmaktadır. Sonikatör prob yarıçapının artması da benzer etki göstermektedir. Uygulanan sonikatör gücün artması ile kristal boyutu azalmaktadır.

- ✓Probun batırılma derinliğinin etkisi: Sıvının akış şekli probtan olan uzaklığa bağlıdır. Akış şekli probun batırılmasına bağlı olup kristalizasyon hızını etkilemektedir. Her uygulama için uygun bir batırılma derinliği vardır.
- ✓USD uygulanan çözeltinin hacmi: Ortalama kristal boyutu çözelti hacminin artması ile artmaktadır. Büyük çözelti hacminde sabit USD zayıf etki göstermektedir. Titreşim ve kavitasyon homojen olarak gerçekleşmemektedir, titreşim ve kavitasyon sıvının bazı bölgelerinde daha azdır. Böylece daha az çekirdek ve daha büyük kristal oluşmaktadır.
- ✓USD uygulama süresinin etkisi: US uygulama süresinin kısa olması çözeltiyi karıştırmak için yetersiz iken uzun olması kristal boyutunu azaltmaktadır [36].

USD ile inorganik mazlemelerin sentezi diğer metotlara göre daha dar parçacık boyut dağılımı sağlamaktadır. USD dalgaları ayrıca kalsiyum karbonat tortu oluşumu engellemesinde kullanılmaktadır [37],[38]. Sabit kompozisyon metodu ile Dalas tarafından gerçekleştirilen çalışma bu alandaki ilk çalışmadır [37]. USD uygulaması ile kristal büyümeyi %62'den fazla engellemiştir. Kristal oluşum mekanizması, morfoloji ya da kristal boyutu USD'dan etkilenmemiştir. Bu çalışmada, vateritin termodinamik açıdan kararlı olan kalsite dönüşümü de değişmemiştir [37].

Sonawanea vd. [39] sonokimyasal karbonatlaştırma (ultrasonik ses dalgaları ile karbonatlaştırma) metodu ile nano-kalsit sentezlemiştir. CO_2 gazı kullanılarak sönmemiş kireç taşı karbonatlaştırılmıştır. Prob boyutunun (10, 14 ve 20 mm çapında) etkisi incelenmiştir. USD varlığında ve yokluğundaki çalışmalar gerçekleşmiştir. USD uygulanması, kalsiyum karbonatın hızlı çekirdeklenmesine neden olmuş ve katı transfer hızını arttırmıştır. USD ile ortalama parçacık boyutu 140 nm'den 35-50 nm'e düşmüştür.

Kojima vd. [40] çalışmasında 2 farklı USD frekansı ve genliğin (amplitude) kalsiyum karbonat kristalleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Kalsiyum karbonat kristalleri mekanik karıştırma ile elde edildiğinde 20 µm'dir. USD uygulandığında ise 25-30 m^2/g SSA'ya sahip 2 µm boyutunda vaterit elde edilmiştir. USD uygulanarak az miktarda kalsit ve çoğunluğu vateritten oluşan bir karışım elde edilmiştir. 40 kHz da uygulanan

ultrasonik ses dalgasında genlik değerinin artması ile SSA artmıştır. Bu frekansta elde edilen vateritin boyut dağılımı 20 kHZ'de elde edilene göre daha keskin olup 2 µm'dir.

Nishida [38] ultrasonik ses dalgası kullanarak kalsiyum karbonatın çökme hızını incelemiştir. Şiddet, prob batırma derinliği ve prob boyutunun etkilerini değerlendirmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ultrasonik ses dalgası ile $CaCO_3$'ün çökme hızının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca prob batırma derinliğinin çöktürme hızı için optimum aralığı olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre prob batırma derinliği ve USD şiddeti ile çökme hızının doğru orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir.

He vd. [41] ultrasonik ses dalgası ile nano boyutta $CaCO_3$ sentezlemişlerdir. USD kullanılarak çekirdeklenmenin hızlı olması sağlanmış ve katı oluşum hızı da artmıştır. Elde edilen nano kristallerin parçacık boyut dağılımın dar olduğu gözlemlenmiştir.

Jia'nın [42] yapmış olduğu çalışmada farklı yapıda nanokristal kalsiyum karbonat kristalleri sonokimyasal yöntem ile elde edilmiştir. Sonokimyasal metodun nanobilimde ve nanoteknolojide gelecek vadeden bir yöntem olduğunu belirtmiştir. Sentezlenen nanoteller ve nanoplakalar ileri teknoloji malzemelerin oluşumunda temel teşkil etmesi hedeflenmiştir.

Xie vd. [43] kalsiyum karbonat kristalleri poli(sodyum 4-stiren sülfat) (PSS) varlığında ultrasonik ses dalgalarında sentezlenmiştir. Fiyonk şekilli amorf kalsiyum karbonat, kalsit ve vateritten oluşan bir karışım elde edilmiştir. Özellikle kristal büyüme mekznizmasının ilk basamağı incelenmiştir. PSS, Ca^{+2} ile kompleks yapılardan dolayı morfoloji dönüşümünü arttırabilmektedir. Serbest Ca^{+2} iyonları amorf yapının oluşmasını engellemektedir.

BÖLÜM 4

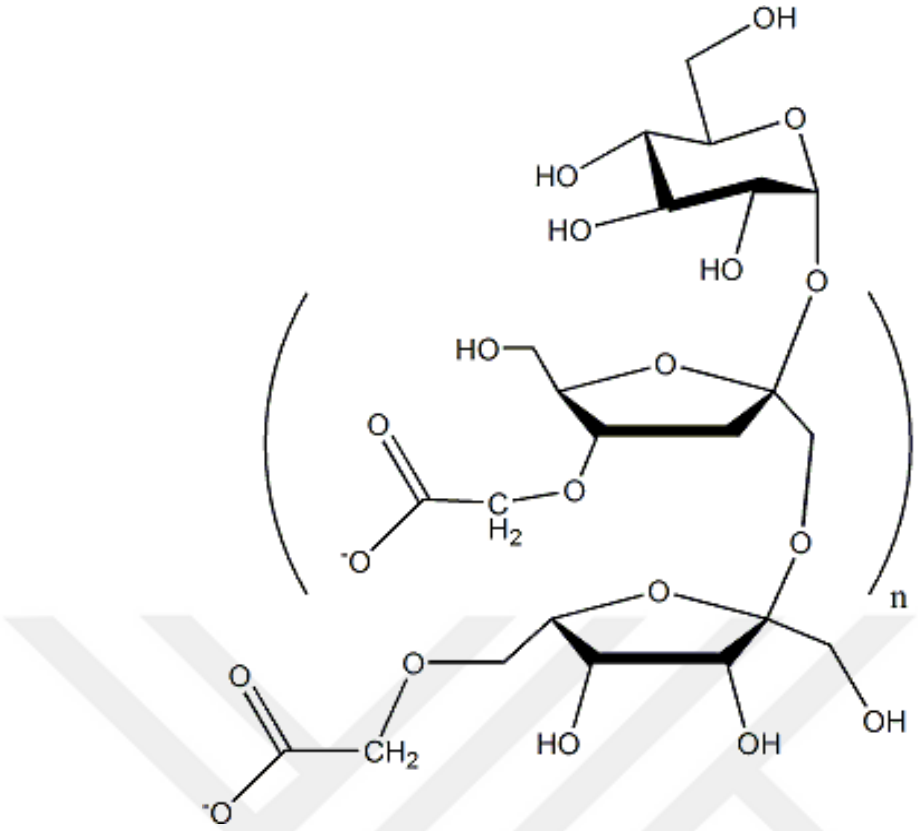
DENEYSEL METOD

4.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde sodyum karbonat (Na_2CO_3 Merck, M_A = 105,9), kalsiyum klorür dihidrat ($CaCl_2.2H_2O$ 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 (CMI-20) olan karboksimetil inülin (CMI) biyopolimeri (Termphos Trading GmBh – Dequest) ticari olarak sağlanmıştır. Şekil 4.1'de karboksimetil inülin şematik olarak gösterilmiştir.

Kalsiyum karbonat gibi inorganik bileşiklerin büyümesini engellemede katkı maddesi olarak fosfonat ve polikarboksilat gibi polielektrolitler kullanılabilmektedir. CMI toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen bir biyopolimerdir [18]. CMI kristalizasyonu önleme özelliği açısından da poliakrilatlardan daha iyi etki yapmaktadır [17].

CMI, yağ ekstraksiyonu, deterjan gibi birçok alanda kristalizasyonu engelleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak konteynerlarda ve şeker kazanlarında kristalizasyonu engellemede kullanıldığı bilinmektedir [17].



Şekil 4. 1 Karboksimetil İnülin'in şematik gösterimi [17]

CMI'nın kalsiyum karbonat kristalizasyonunu önlemede de iyi bir engelleyici olduğu söylenebilir. Zincir uzunluğu, karboksilat içeriği ve konsantrasyonu CMI'nın etkinliğinde önemli rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalarda CMI'nın çok düşük konsntrasyonlarda bile (5-200 ppm) $CaCO_3$ kristalizasyon prosesinde büyük etkisi olduğu görülmüştür [19].

4.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlar aşağıda belirtilmiştir;

•Ultrasonik karıştırıcı (Bandelin Sonorex)

•Çalkalamalı su banyosu (GFL 1083)

•Sirkülasyonlu su banyosu (PolyScience)

•Manyetik karıştırıcı (Yellow Line)

•Vakum etüvü (Nüve)

•pH elektrot (Mettler Toledo INLAB Expert Pro)

•13 mm çapında ucu burgulu değiştirilebilir tipte proba sahip olan Sonikatör (Sonics Vibra Cell)

4.3 Deneyin Yapılışı

Yapılan deneylerde ultrasonik ses dalgası uygulama süresi, sonikatör genliği ve katkı maddesi olarak kullanılan CMI konsantrasyonunun kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir.

Yapılan deneylerde 0,5 dm^3 hacimli, 25 ± 0,1 °C' ye ayarlı su ceketli reaktör kullanılmıştır. 100 mM $CaCl_2$ ve 100 mM Na_2CO_3 çözeltileri eşit hacimde (100 mL) hazırlanmıştır. Aşırı doymuş kalsiyum karbonat çözeltisi hazırlamak üzere çözeltiler reaktöre ilave edilmiştir. CMI Na_2CO_3 çöeltisi ile birlikte reaktöre ilave edilmiştir. Biyopolimer konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla CMI'nın konsantrasyonu 250 ppm, 500 ppm ve 750 ppm olarak değiştirilmiştir. NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak pH'ı 10 ayarlanmıştır. Şekil 4.2'de deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 4. 2 Deney Düzeneği

Elde edilen kalsiyum karbonat çözeltisi 25±0,1°C' ye ayarlanan çalkalamalı su banyosunda 24 saat bekletildikten sonra 0,2 μm selüloz nitrat membran ile vakum

altında süzülmüştür. Süzülen numunelerin 100±0,1°C'de etüvde 24 saat kurutulmasıyla kalsiyum karbonat kristalleri elde edilmiştir.

4.4 Elde Edilen Kristallerin Karakterizasyonu

Kristallerin karakterizasyonu için yapılan analizler ve kullanılan cihazlar aşağıda açıklanmıştır.

4.4.1 FT-IR Spektrumları

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

4.4.2 Elektron Tarama Mikroskobu (SEM)

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

4.4.3 Spesifik Yüzey Alanı Ölçümü (SSA)

N_2 sorpsiyon/desorpsiyon prensibiyle çalışan ve volümetrik olarak ölçüm yapan, COSTECH marka Kelvin 1042 model sorptometre çok noktalı ölçüm kullanılarak spesifik yüzey alanı (SSA) ve gözenek boyutu dağılım ölçümleri yapılmıştır. Analiz yapılacak örnekler 80^oC'de 1 saat helyum gazı geçirilerek uçucu safsızlıkların giderilmesi (Degas) işlemine tabi tutulmuştur. Cihaz tarafından Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliği kullanılarak ölçüm sonuçları hesaplanmıştır.

4.4.4 Termogravimetrik Analizi (TG-DTA)

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Diamond TG/DTA Thermogravimetric Differential Thermal Analyzer cihazı kullanılarak numunelerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Numuneler oksijen atmosferinde 10^oC/dk ısıtma hızı kullanılarak, 800^oC'ye ısıtılarak termogravimetrik analize tabi tutulmuştur.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR

Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) kristalleri ultrasonik ses dalgalarının (USD) varlığında biyopolimer varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar eşit molar (100 mM/L) ve eşit hacimdeki [Ca^{+2}] ve [CO_3^{-2}] başlangıç koşullarında yapılmıştır. $CaCO_3$ kristallerin sentezinde biyopolimer konsantrasyonu, sonikatör genliği (amplitude) ve ultrasonik ses dalgası uygulama süresi deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Seçilen deneysel parametrelerin elde edilen kalsiyum karbonatın morfolojisi, polimorf yapısı ve kristal boyutuna etkisi incelenmiştir. USD çalışmaları % 25, % 38 ve % 50 genlik değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Sonics Vibra Cell sonikatörde % 100 genlik değeri 750 W güce karşılık gelmektedir [17].

Biyopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri XRD, FT-IR, BET, Elektron Tarama Mikroskobu (SEM) ve TG/DTA analizleri ile karakterize edilmiştir. Kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) sulu çözeltisinde gerçekleşen reaksiyon Eşitlik (5.1)'de verilmiştir.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3(k)} + 2NaCl \qquad (5.1)$$

Çizelge 5.1'de deneysel koşullarda elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri verilmiştir. Farklı deneysel koşullar hakkında bilgi veren örnek kodlama sistemi kullanılmıştır. Kodlamada harfin solunda yer alan sayı kullanılan biyopolimer konsantrasyonunu (g/L), harfin sağındaki sayı uygulanan sonikatör genliğini (%) ve kısa çizgiden sonraki sayı ise ultrasonik ses dalgasının uygulama süresini (dk) göstermektedir. Örnek, 0,25B38-1 şeklinde kodlanan numune 0,25 g/L biyopolimer varlığında, %38 sonikatör genliğinde 1 dakika boyunca ultrasonik ses dalgası varlığında elde edilen numuneyi göstermektedir.

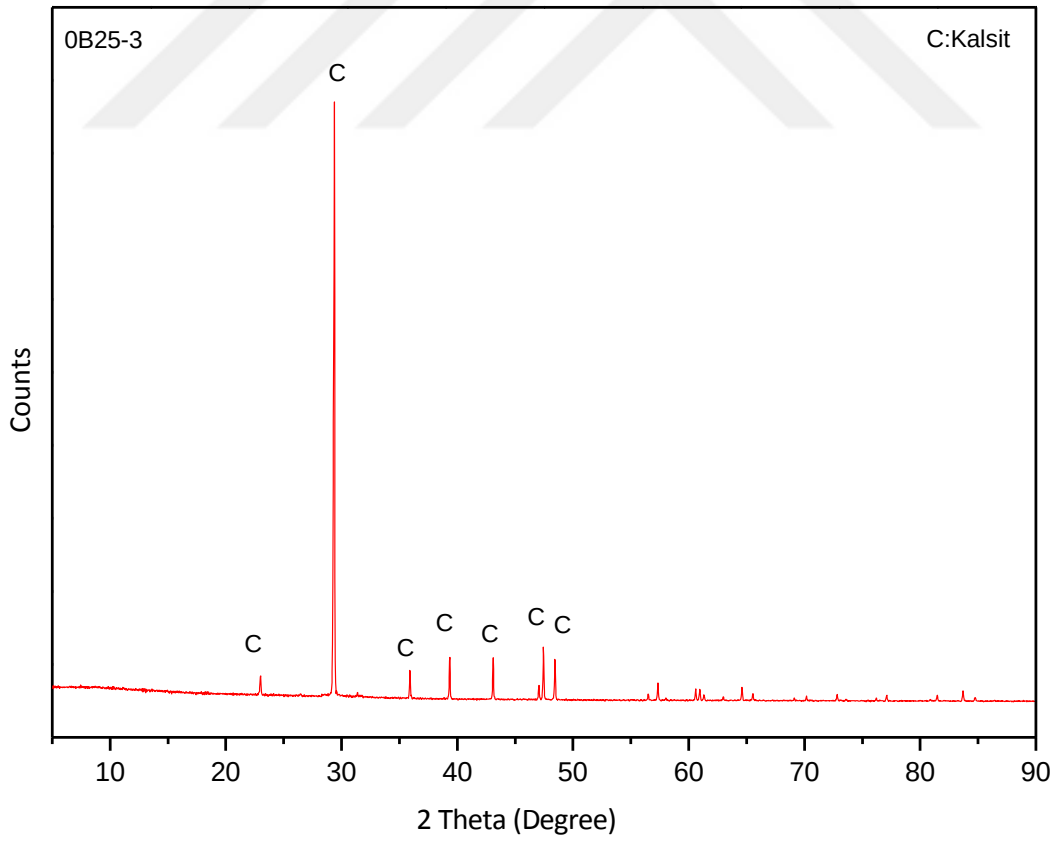
Çizelge 5. 1 Kalsiyum karbonat kristalizasyonu deneysel koşulları

Deney No	[Polimer] (g/L)	Genlik %	Süre (dk)	Örnek kodlama
1	0,25	25	1	0,25B25-1
2	0,25	38	1	0,25B38-1
3	0,25	50	1	0,25B50-1
4	0,25	25	3	0,25B25-3
5	0,25	38	3	0,25B38-3
6	0,25	50	3	0,25B50-3
7	0,50	25	1	0,50B25-1
8	0,50	38	1	0,50B38-1
9	0,50	50	1	0,50B50-1
10	0,50	25	3	0,50B25-3
11	0,50	38	3	0,50B38-3
12	0,50	50	3	0,50B50-3
13	0,75	25	1	0,75B25-1
14	0,75	38	1	0,75B38-1
15	0,75	50	1	0,75B50-1
16	0,75	25	3	0,75B25-3
17	0,75	38	3	0,75B38-3
18	0,75	50	3	0,75B50-3
19	0	25	3	0B25-3
20	0	38	3	0B38-3
21	0	50	3	0B50-3

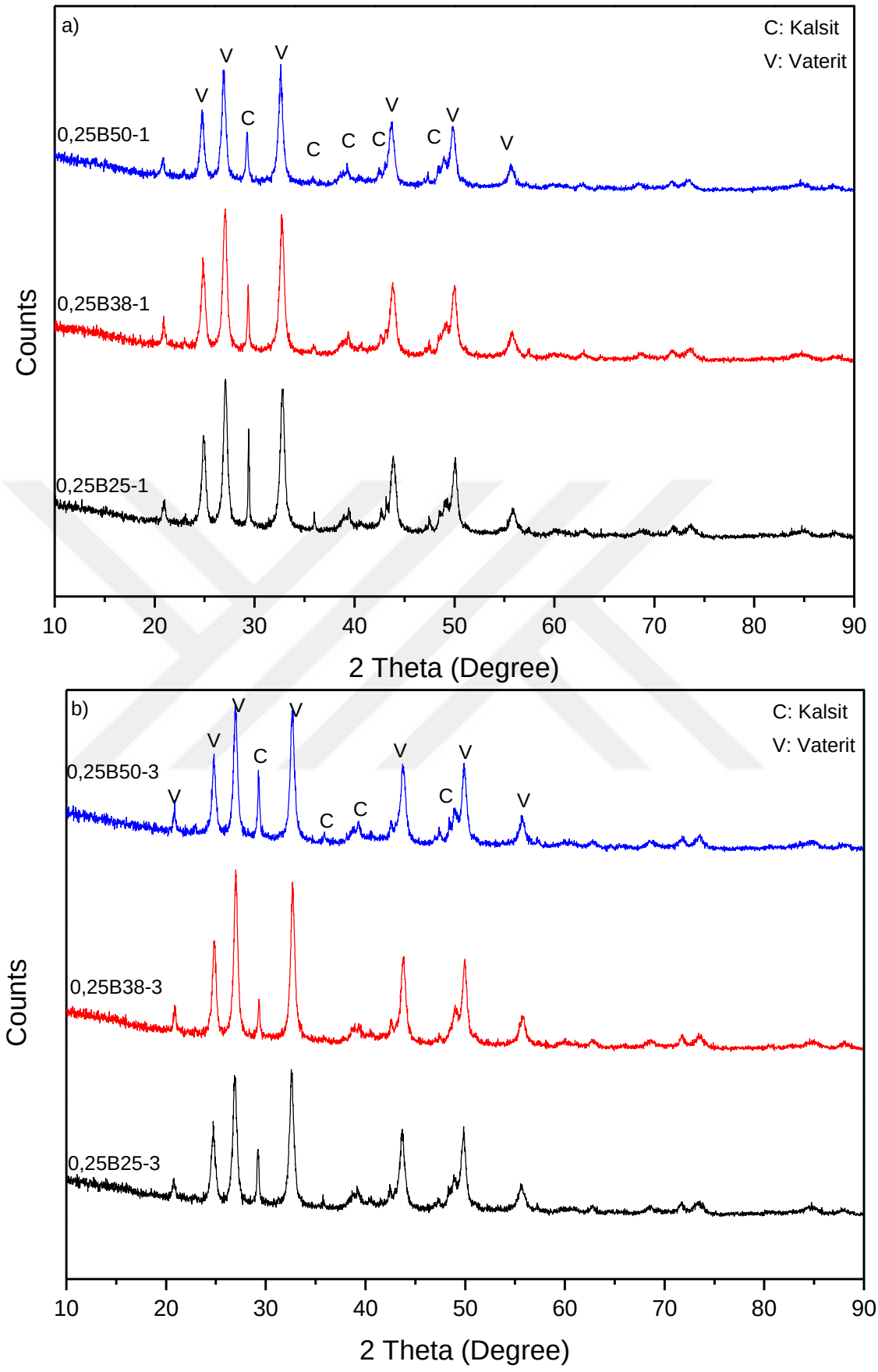
5.1 XRD Analiz Sonuçları

Biyopolimer (CMI) varlığında ve yokluğunda sentezlenen kristaller XRD kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 5.1-5.4'te sırasıyla biyopolimer yokluğunda, 0,25 g/L, 0,50 g/L ve 0,75 g/L biyopolimer (CMI) varlığında elde edilen kristallerin XRD sonuçları verilmiştir.

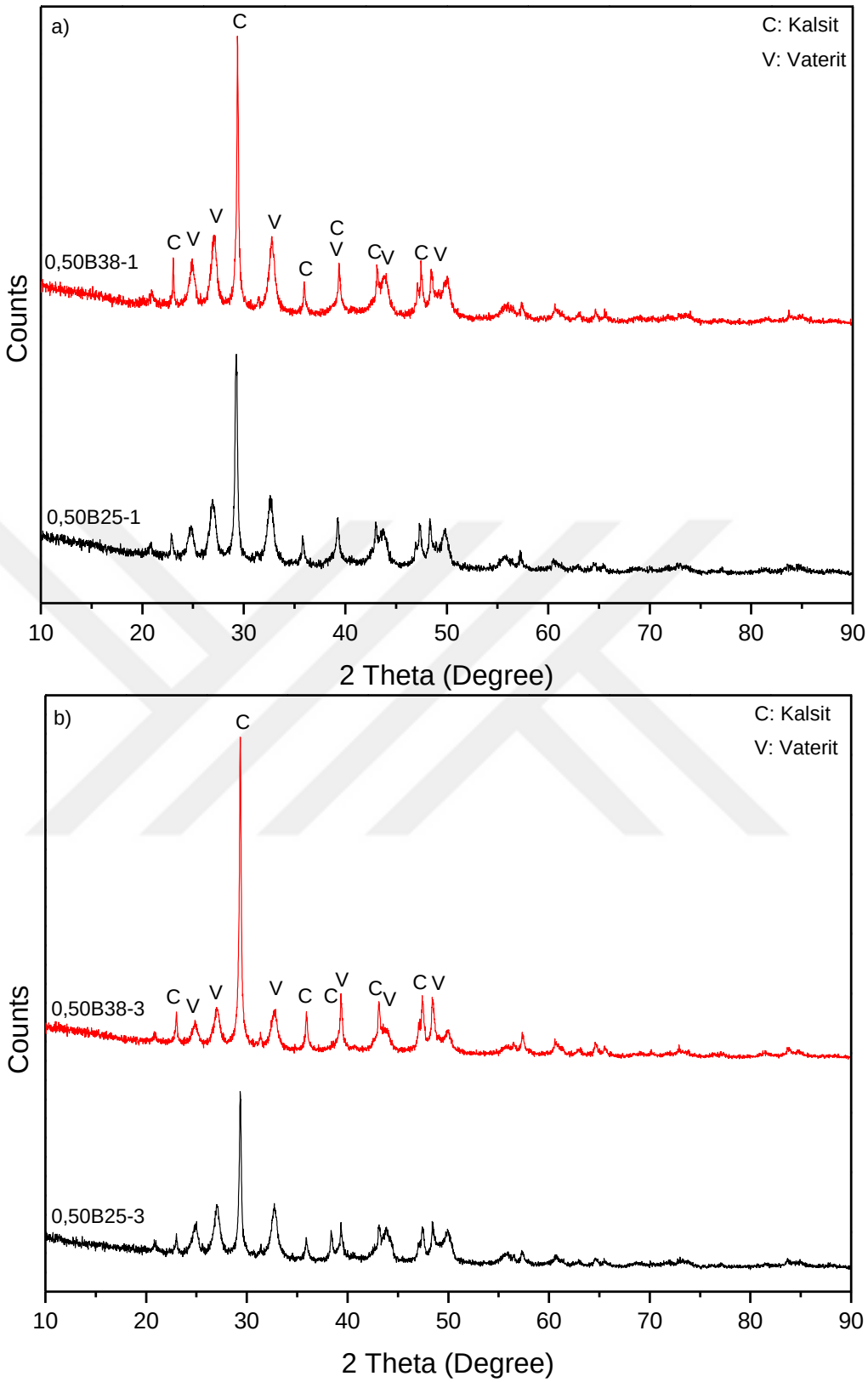
XRD analizine göre 2θ tarama açısı 29.4 º, 35.9 º ve 39.5 º sırasıyla (104), (110) ve (113) miller indisine karşılık gelmektedir ve bu tarama açıları kalsit polimorfunun karakteristik pikleridir [44],[45]. Kalsitin varlığını gösteren 3.87, 3.04, 2.5, 2.29, 2.10, 1.91 ve 1.88 d-aralıkları da sırasıyla (012), (104), (110), (113), (202), (018) ve (116) miller indisini temsil etmektedir [46],[47],[48]. Vateritin karakteristik pikini temsil eden (110), (112) ve (114) miller için tarama açısı sırasıyla 24.9 º, 26.9 º ve 32.7 º'dir [49],[50],[51],[52],[53],[54].



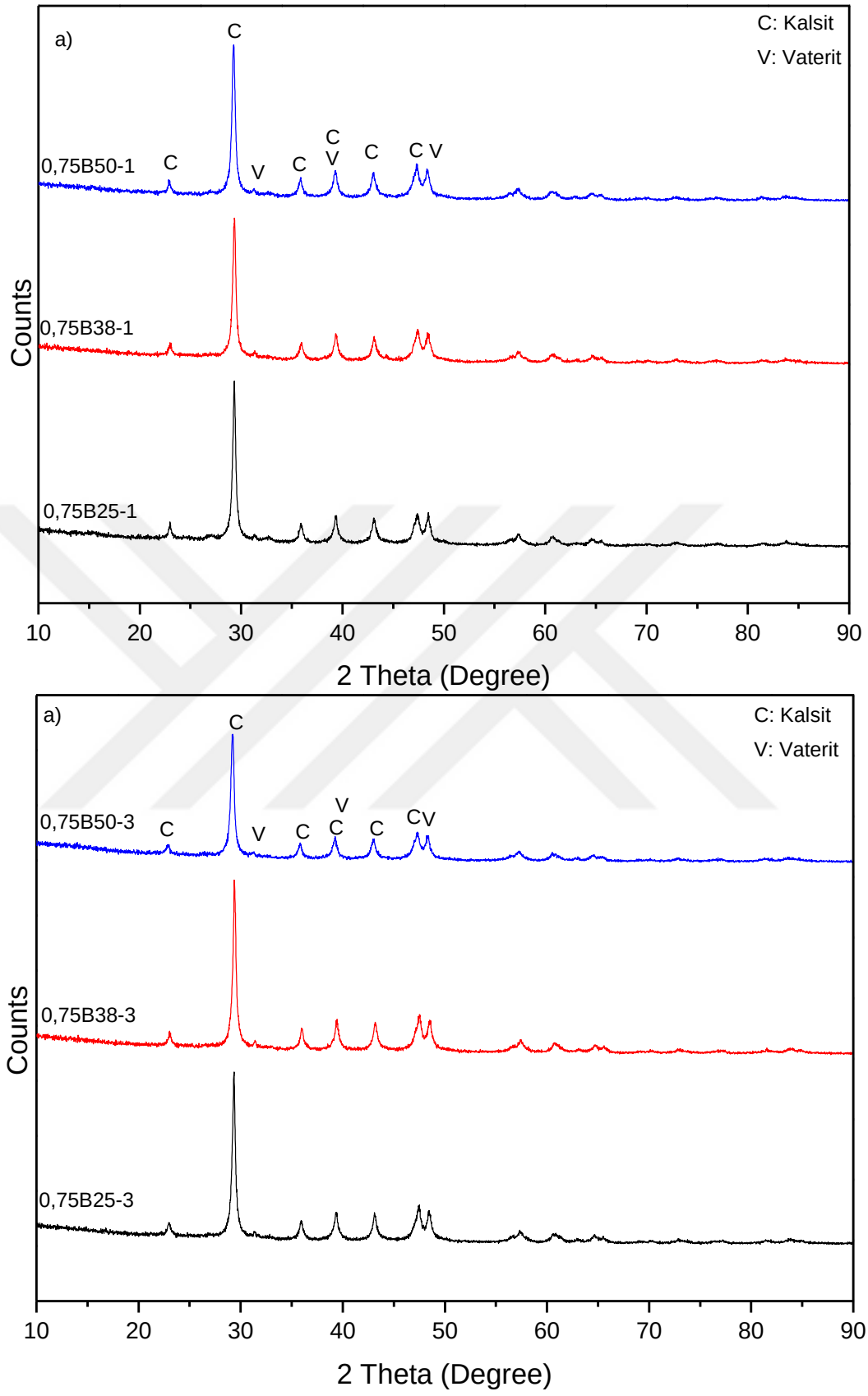
Şekil 5. 1 Biyopolimer yokluğunda elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu



Şekil 5. 2 Biyopolimer varlığında (0,25 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu



Şekil 5. 3 Biyopolimer varlığında (0,50 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu



Şekil 5. 4 Biyopolimer varlığında (0,75 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin XRD sonucu

XRD sonuçlarına göre biyopolimer yokluğunda (Şekil 5.1) saf kalsit elde edilmiştir. Biyopolimer varlığında ise tüm deneysel koşullarda kalsit-vaterit karışımı elde edilmiştir (Şekil 5.2-5.4). Katkı maddesi olarak kullanmış olduğumuz biyopolimer kalsiyum karbonatın polimorf yapısını değiştirdiği XRD ile kanıtlanmıştır. CMI biyopolimeri kalsit oluşumunu engellemiştir. Biyopolimerin yapısında bulunan karboksil grubu vaterit polimorfunu kararlı hale getirebilmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilmektedir; CMI biyopolimerinin yapıya girmesi ile kalsiyum karbonatın çekirdeklenme hızında azalma meydana gelmektedir. Biyopolimerin eklenmesi ile kalsiyum karbonatın yüzey yük yoğunluğu artmaktadır ve parçacıklar arasındaki elektrostatik itmeler parçacıkların bir araya gelmesini engellemektedir. Bu yüksek yüzey yük yoğunluğu vateritin kalsite dönüşümünü engellemektedir [55].

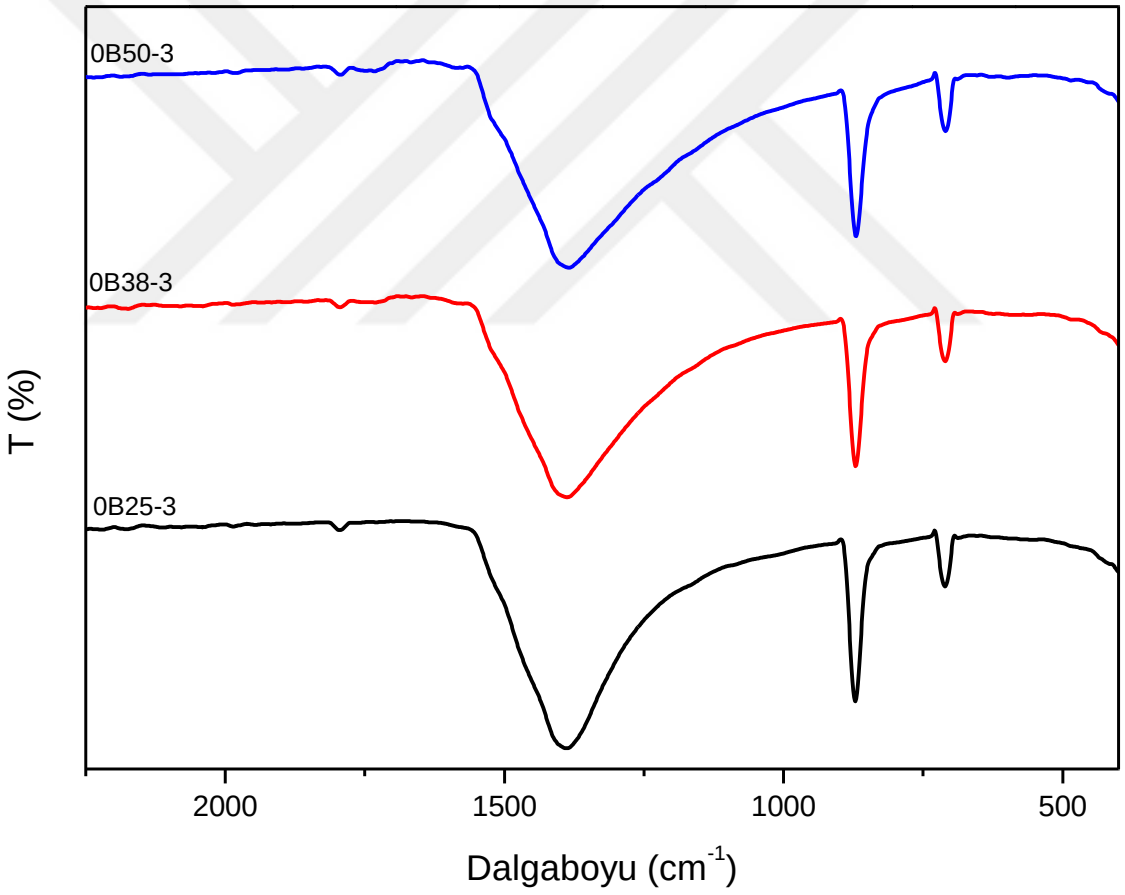
5.2 FT-IR Analiz Sonuçları

FT-IR, Fourier Dönüşümü'nü ışığın infrared yoğunluğu ile ilişkilendirerek dalga sayısını ölçen enstrümental analiz yöntemidir [56]. Biyopolimer (CMI) varlığında ve yokluğunda sentezlenen kristaller FT-IR kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 5.5-5.8'de sırasıyla biyopolimer yokluğunda, 0,25 g/L, 0,50 g/L ve 0,75 g/L biyopolimer (CMI) varlığında elde edilen kristallerin FT-IR sonuçları verilmiştir.

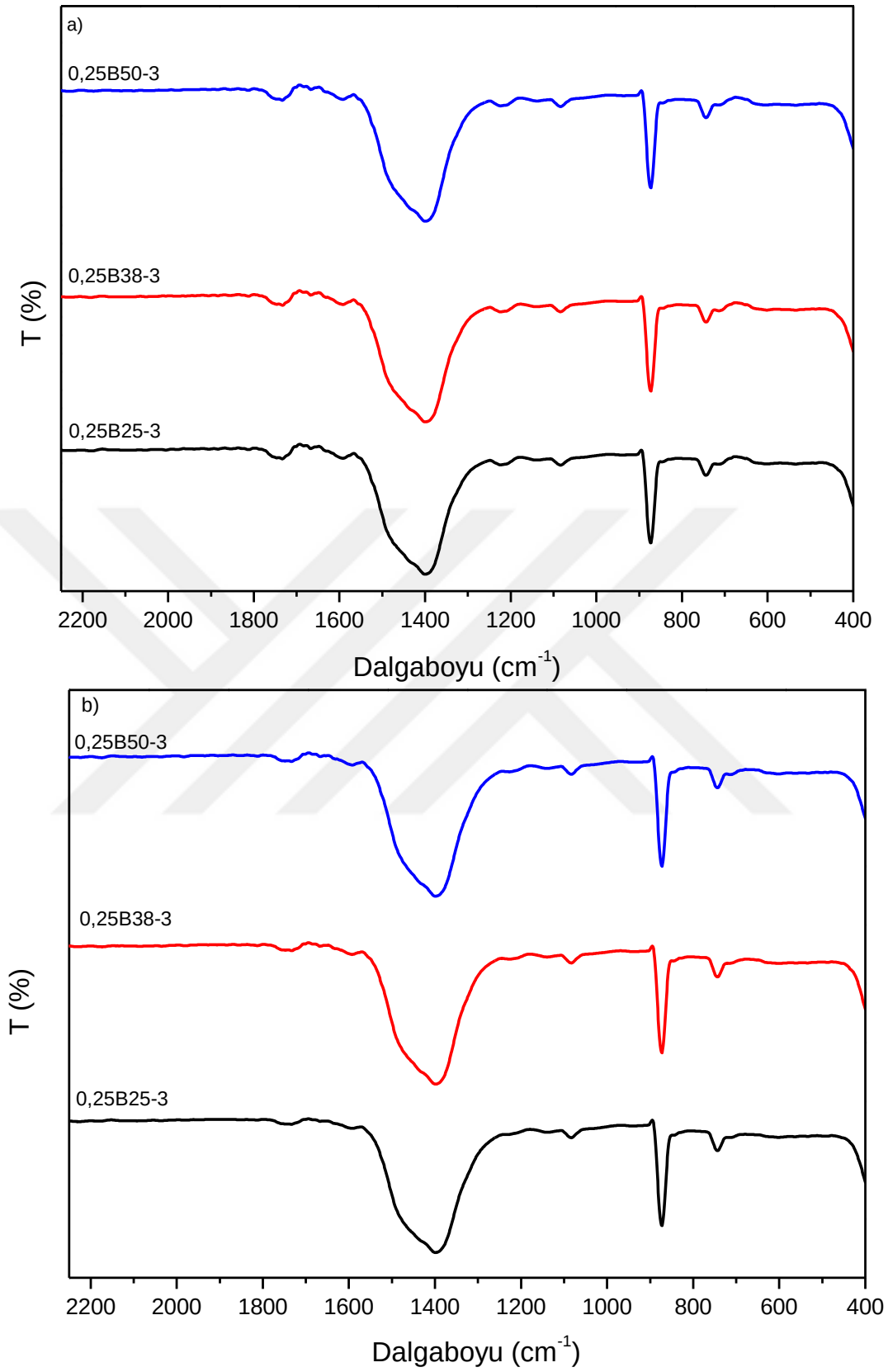
Üç köşeli bir simetriye sahip XO_3 düzlemsel iyonunda dört temel titreşim modu bulunmaktadır. Bunlar, "ν_1" simetrik germe (the symmetric stretching), "ν_2" düzlemin dışındaki bükülme (the out of plane bending), "ν_3" iki kat dejenere antisimetrik germe (the doubly degenerate antisymmetric stretching) ve "ν_4" iki kat dejenere düzlemsel bükülme (the doubly degenerate planar bending) şeklindedir [57]. Bu temellerden üç tanesi doğası gereği kızılötesi içinde aktif olurken bir tanesi yani "ν_1 simetrik germe" inaktif durumdadır.

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 [57].

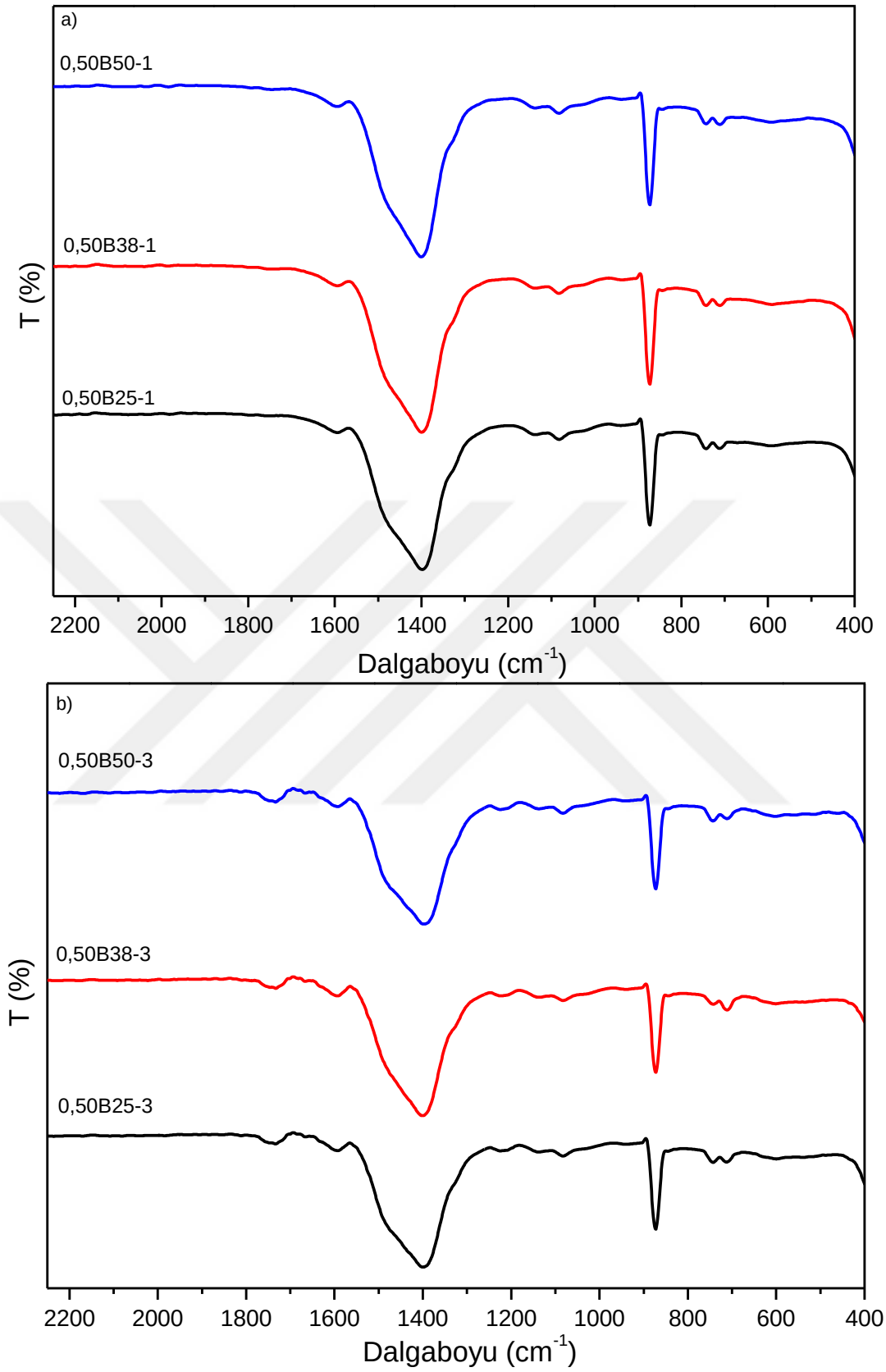
Yaklaşık ~1420, ~874 ve ~712 cm^{-1} bant aralığında elde edilen pikler sırasıyla kalsitin υ_3, υ_2 ve υ_4 titreşimini göstermektedir [58],[59],[45]. Numunelere ait FT-IR spektrumlarında görüldüğü gibi tüm numunelerde kalsitin keskin karakteristik pikleri yer almaktadır. Biyopolimer (CMI) varlığında ise 1070 ve ~745 cm^{-1} bant aralığında yeni pikler gözlenmiştir. Vateritteki CO_3^{-2} bozunumunu (υ_4 titreşimi) gösteren pik ~745 cm^{-1} bant aralığında yer almaktadır [58],[59]. Biyopolimer ilavesi ile kalsiyum karbonat numunelerinde vateritin varlığını ispatlayan pikler elde edilmiştir. Vaterit polimorfu için karakteristik olan pikler (~1070, ~873, ~848 ve ~745 cm^{-1}) biyopolimer varlığında gözlenmiştir. Kalsit polimorfuna ait olan ~712 cm^{-1} bant aralığındaki pikin tüm numunelerde yer aldığı görülmüştür. Bu da CMI varlığında numunede kalsit ve vaterit polimorfunun olduğunu göstermektedir.



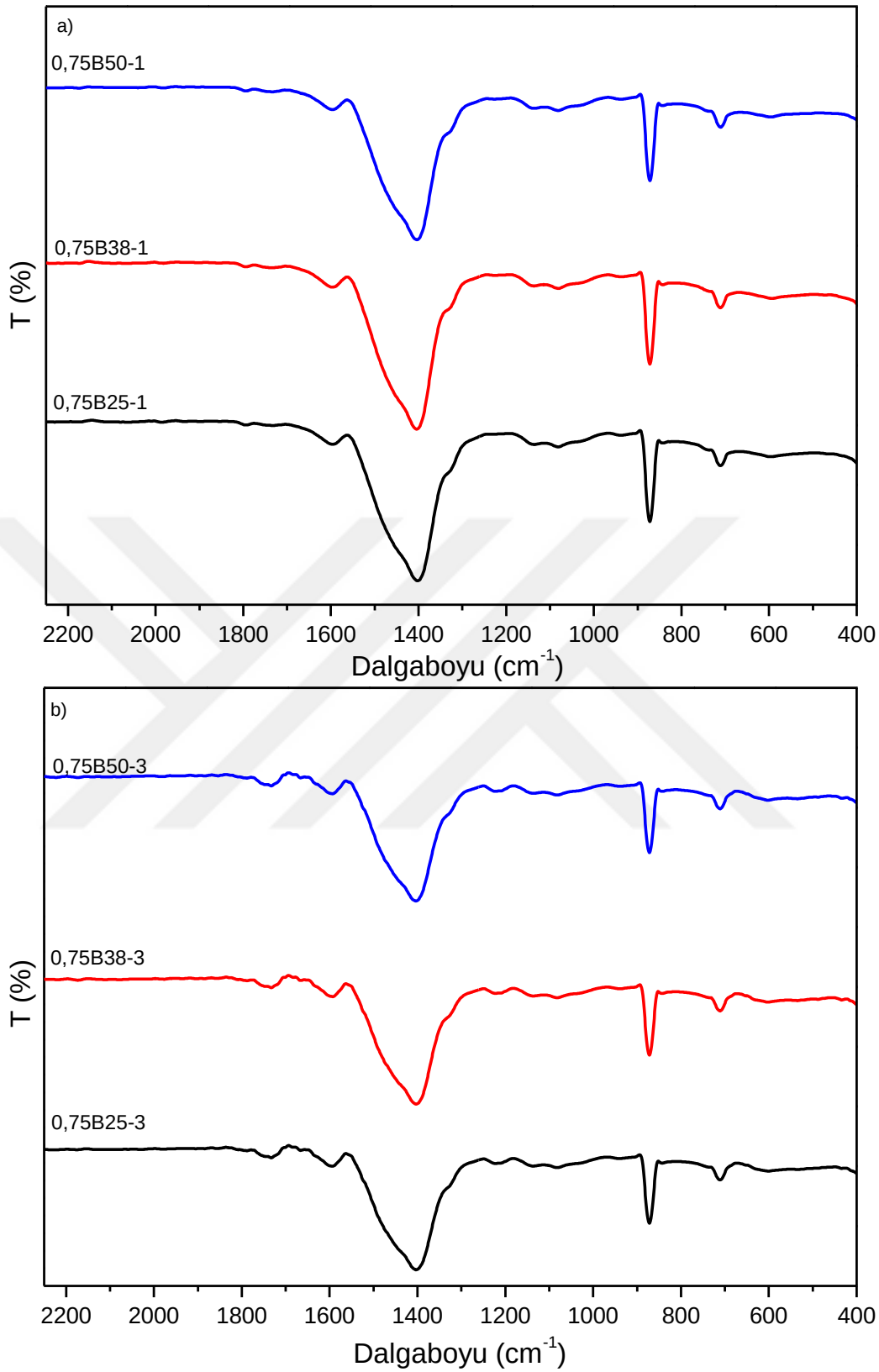
Şekil 5. 5 Biyopolimer yokluğunda elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu



Şekil 5. 6 Biyopolimer varlığında (0,25 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu



Şekil 5. 7 Biyopolimer varlığında (0,50 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu



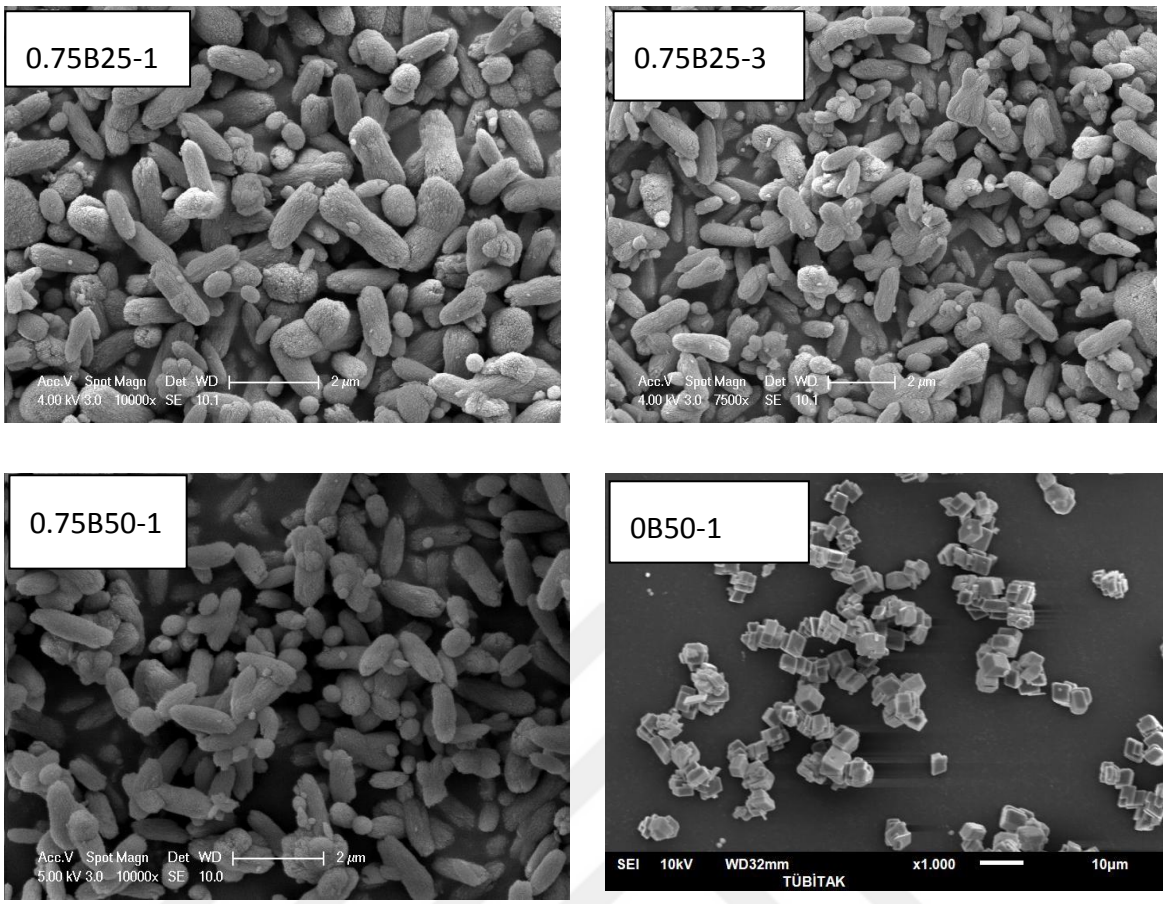
Şekil 5. 8 Biyopolimer varlığında (0,75 g/L) elde edilen $CaCO_3$ kristalinin FT-IR spektrumu

Biyopolimer varlığında 1200 ve 1600 cm^{-1} dalga boyunda yer alan geniş bant aralığı biyopolimerin farklı titreşimsel modunu göstermektedir (Şekil 5.6-5.8). Yaklaşık 1455, 1586 ve 1415 cm^{-1}'de gözlenen pikler karboksilat (COO^-) gruplarını göstermektedir. Bu pikler sırasıyla karboksilattaki CH_2 bükülme modu, asimetrik ve simetrik C-O modu ve COO^- grubunun germe modunu ifade etmektedir [60].

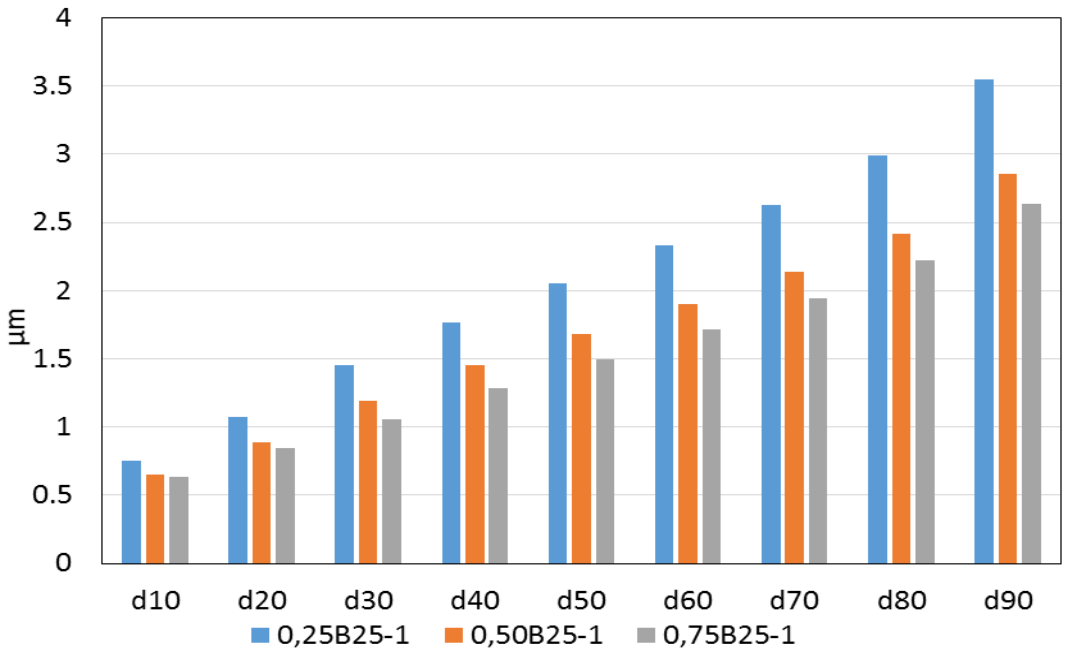
5.3 SEM ve Parçacık Boyut Analiz Sonuçları

Katkı maddesi olarak kullanılan CMI biyopolimerinin kalsiyum karbonat morfolojisinine etkisini incelemek için numunelerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Biyopolimer (CMI) varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin SEM görüntüsü Şekil 5.9'da verilmiştir. Biyopolimer yokluğunda kalsitin karakteristik şekli olan rombohedral yapı [15] elde edilirken, biyopolimer varlığında elde edilen numunelerde küresel ve çubuk şeklinde kristaller olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.9). Küresel yapıdaki kristaller vaterit polimorfunu [61],[62] temsil ederken, kalsit polimorfunun çubuk şeklinde olduğu görülmüştür. Literatürde çubuk şeklindeki kalsit EDTA [63] varlığında elde edilmiştir.

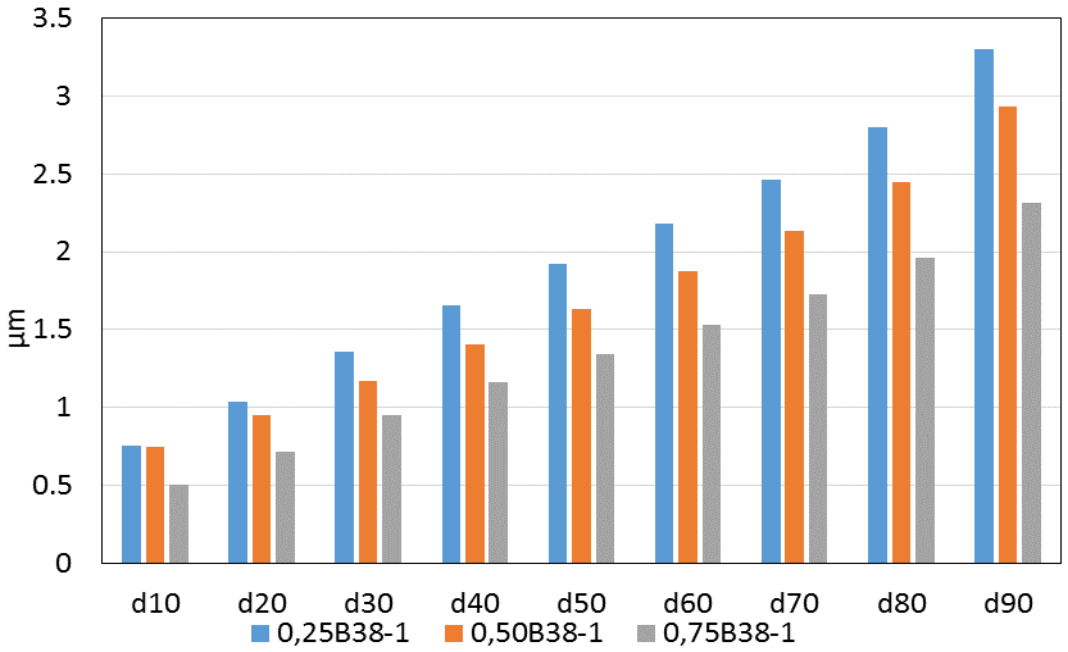
Elde edilen kristallerin parçacık boyutu ölçümü Fritsch Analysette 22 Compact cihazı ile yapılmıştır. Fritsch Analysette 22 Compact cihazı numunedeki bileşenlerin dağılımındaki ufak değişiklikleri görmemizi sağlayabilen bir ölçüm cihazıdır [64]. Parçacık boyuntunun nasıl değiştiğini anlamak için farklı biyopolimer konsantrasyonu, sonikatör genliği ve USD uygulama süresi kullanılmıştır. Şekil 5.10-5.12 sabit sonikatör genliğinde farklı biyopolimer konsantrasyonlarında elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için parçacık boyutu verilerini göstermektedir. Tüm sonikatör değerlerinde benzer eğilim gözlenmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki, biyopolimer konsantrasyonundaki artış parçacık boyutunda azalmaya neden olmuştur. CMI biyopolimeri daha küçük boyutta kalsiyum karbonat kristalleri elde etmeye olanak sağlamıştır.



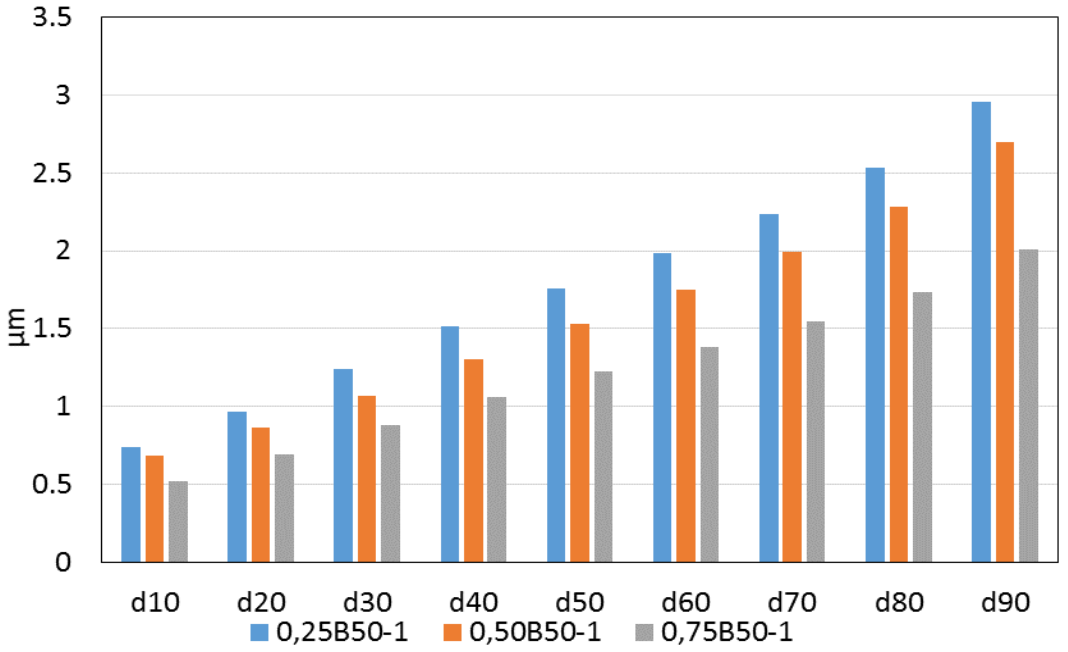
Şekil 5. 9 Kalsiyum karbonat kristallerine ait SEM görüntüleri



Şekil 5. 10 Farklı biyopolimer konsantrasyonlarında %25 sonikatör genklik değerinde elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için sayısal boyut dağılım verileri



Şekil 5. 11 Farklı biyopolimer konsantrasyonlarında %38 sonikatör genklik değerinde elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için sayısal boyut dağılım verileri

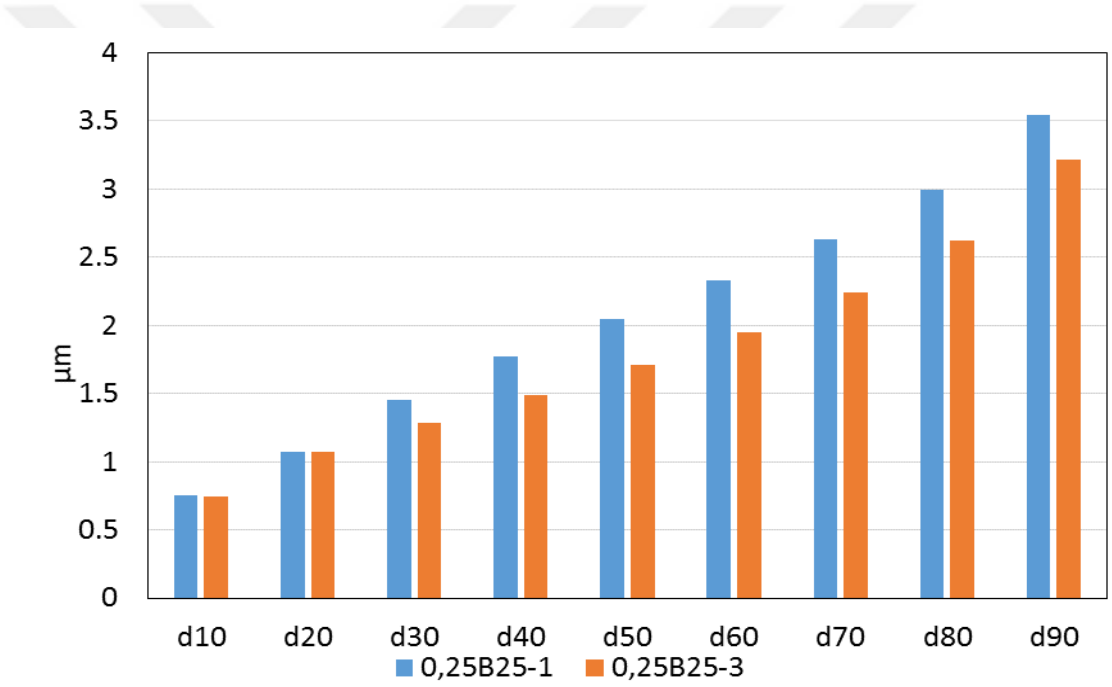


Şekil 5. 12 Farklı biyopolimer konsantrasyonlarında %50 sonikatör genklik değerinde elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için sayısal boyut dağılım verileri

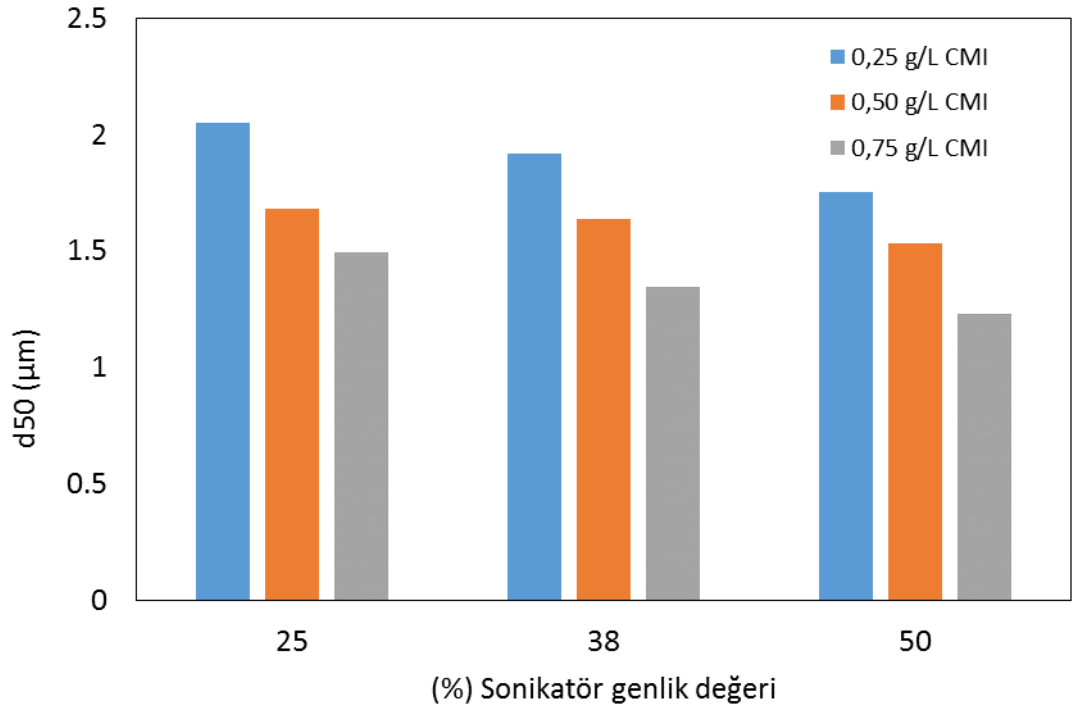
USD uygulama zamanı 3 dakikaya çıktığında biyopolimer konsnatrasyonu için 1 dakikadaki sonuçlara benzer bir eğilim elde edilmiştir. Aynı şekilde aynı sonikatör genlik değerinde biyopolimer konsnatrasyonu arttıkça parçacık boyutu azalmıştır. USD

uygulama zamanının etkisi Şekil 5.13'te verilmiştir. Aynı biyopolimer konsantrasyonu ve aynı sonikatör genlik değerinde USD uygulama zamanı arttıkça parçacık boyutu azalmıştır. Benzer eğilim tüm biyopolimer konsantrasyon ve sonikatör genlik değerlerinde görülmüştür.

Sonikatörün etkisinin incelendiği deneylerde, aynı polimer konsantrasyonunda sonikatör genliğinin artması ile parçacık boyutunun azaldığı görülmüştür (Şekil 5.14). Benzer eğilim tüm biyopolimer konsantrasyonları değerlerinde elde edilmiştir. Sonikatör genliğinin parçacık boyutuna etkisi 3 dakikalık USD uygulandığı numunelerde de aynı şekilde elde edilmiştir.

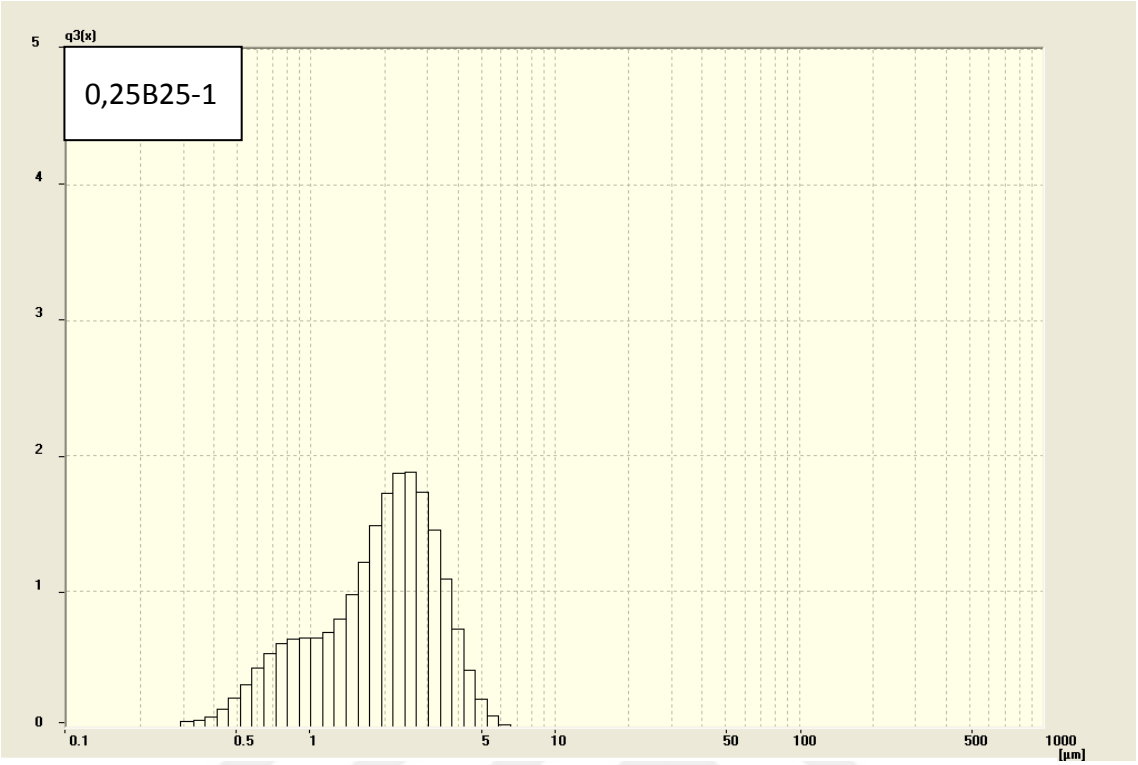


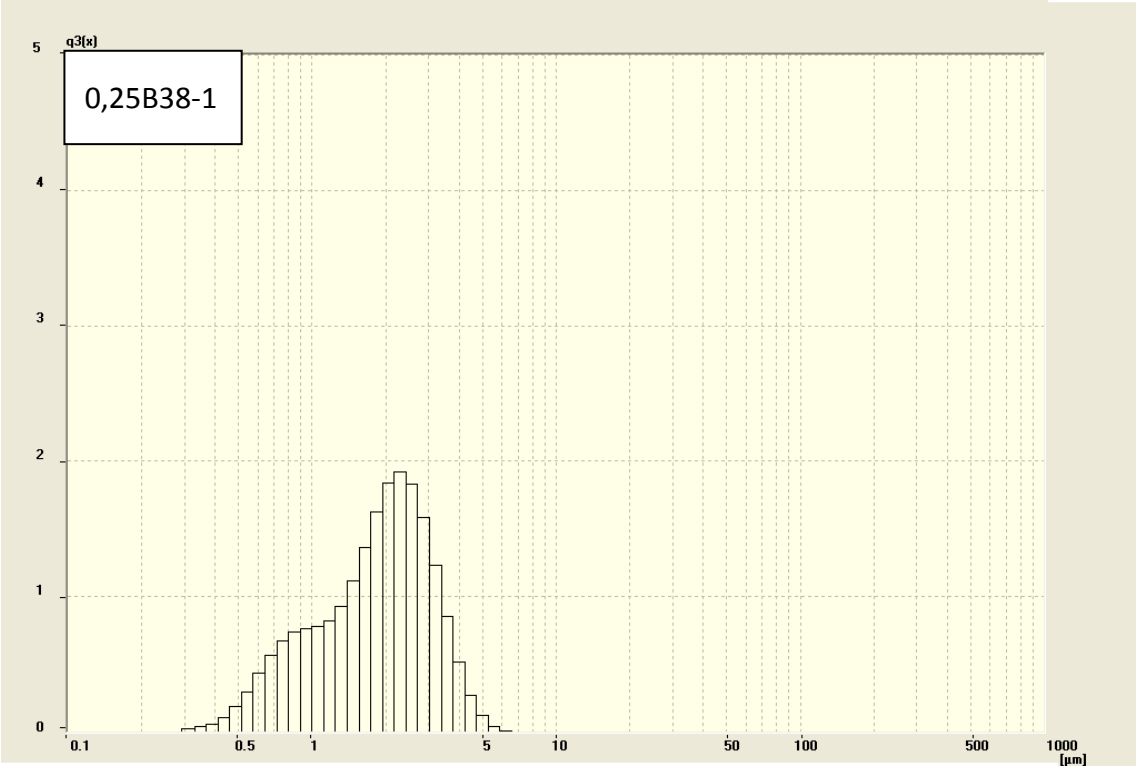
Şekil 5. 13 Farklı USD uygulama zamanının parçacık boyutuna etkisi (0,25 g/L biyopolimer varlığında ve %25 sonikatör genlik değerinde elde edilen kristaller)



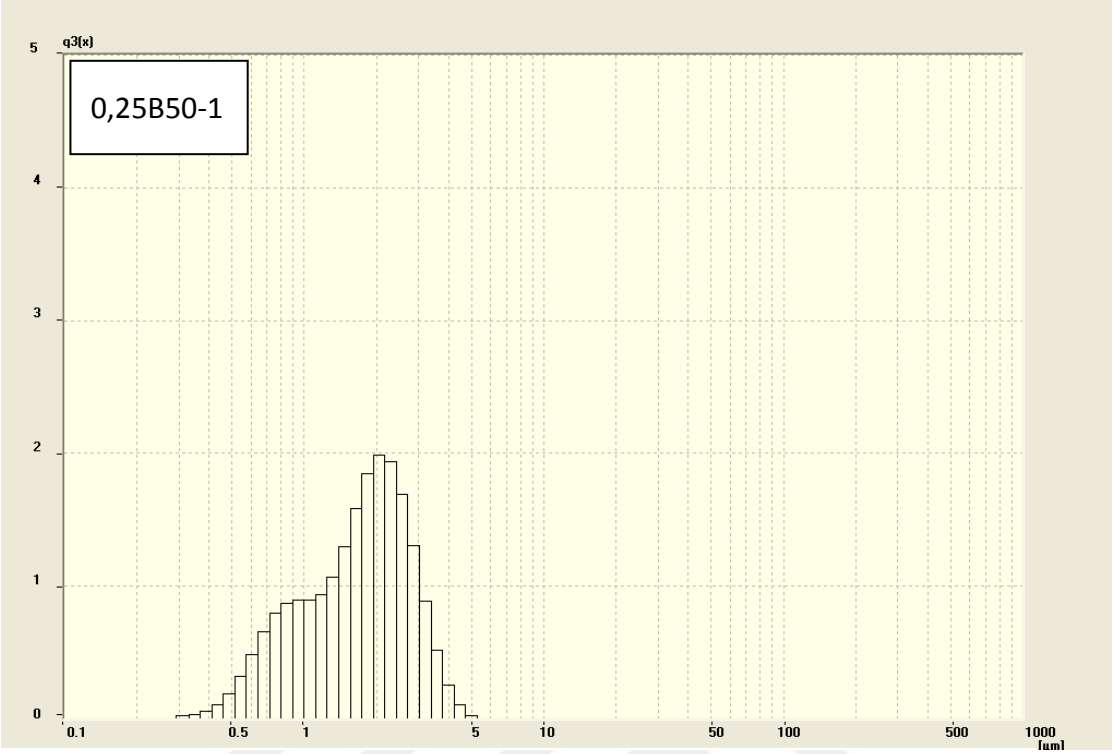
Şekil 5. 14 Farklı sonikatör genlik değerinin parçacık boyutuna etkisi (USD uygulama süresi 1 dakika)

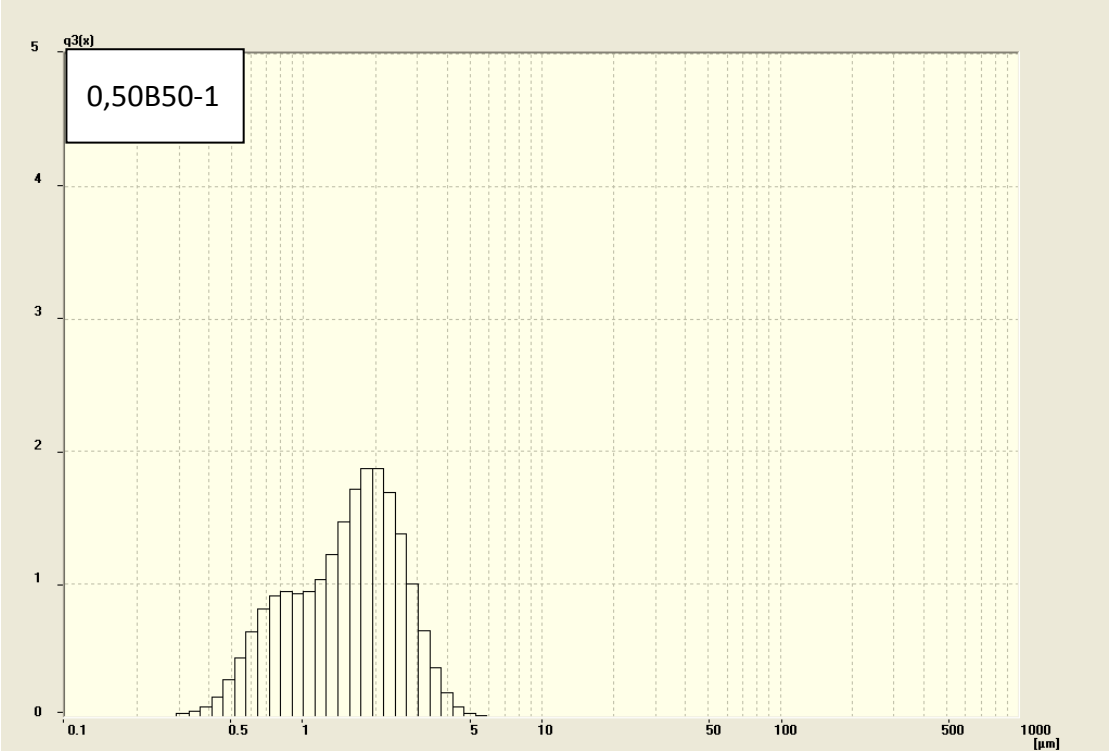
Sonikatör genlik değerinin, biyopolimer konsantrasyonun ve USD uygulama zamanının kristal boyut dağılımına etkisi Şekil 5.15-5.17'de sırasıyla verilmiştir. İncelenen deneysel parametreler arttıkça daha dar boyut dağılımı elde edilmiştir. US dalgası uygulaması ile dar boyut dağılımına sahip kristallerin elde edildiği çalışmalar literatürde mevcuttur [37], [38], [41].



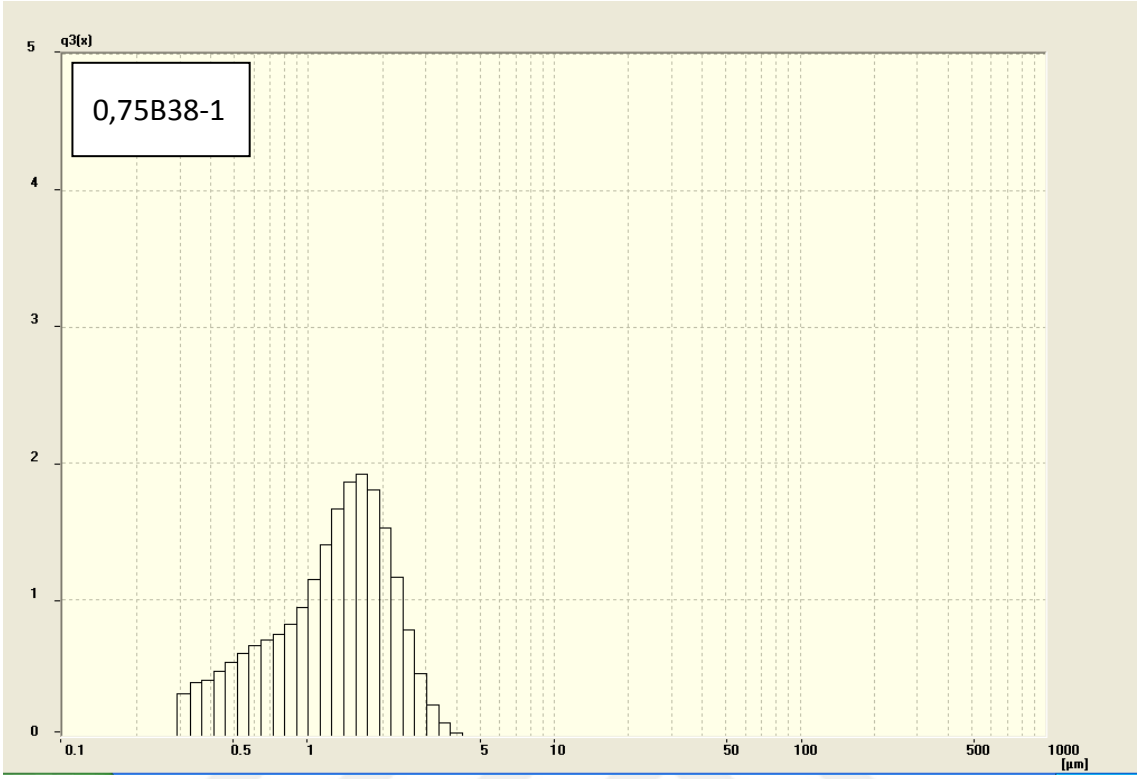


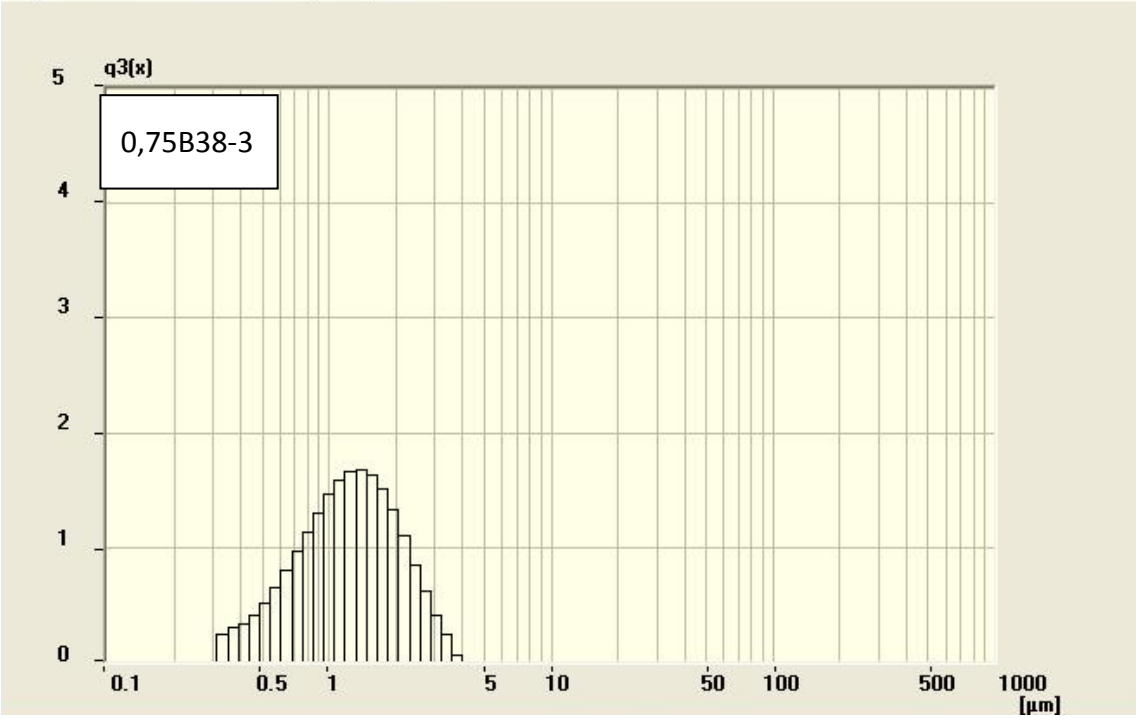
Şekil 5. 15 Genlik değerinin parçacık boyut dağılımına etkisi (0,25 g/L CMI)





Şekil 5. 16 Biyopolimer konsantrasyonunun parçacık boyut dağılımına etkisi (%50 genlik değerinde)





Şekil 5. 17 USD uygulama zamanının parçacık boyut dağılımına etkisi (0,75 g/L CMI varlığında ve %50 genlik değerinde)

5.4 BET Analiz Sonuçları

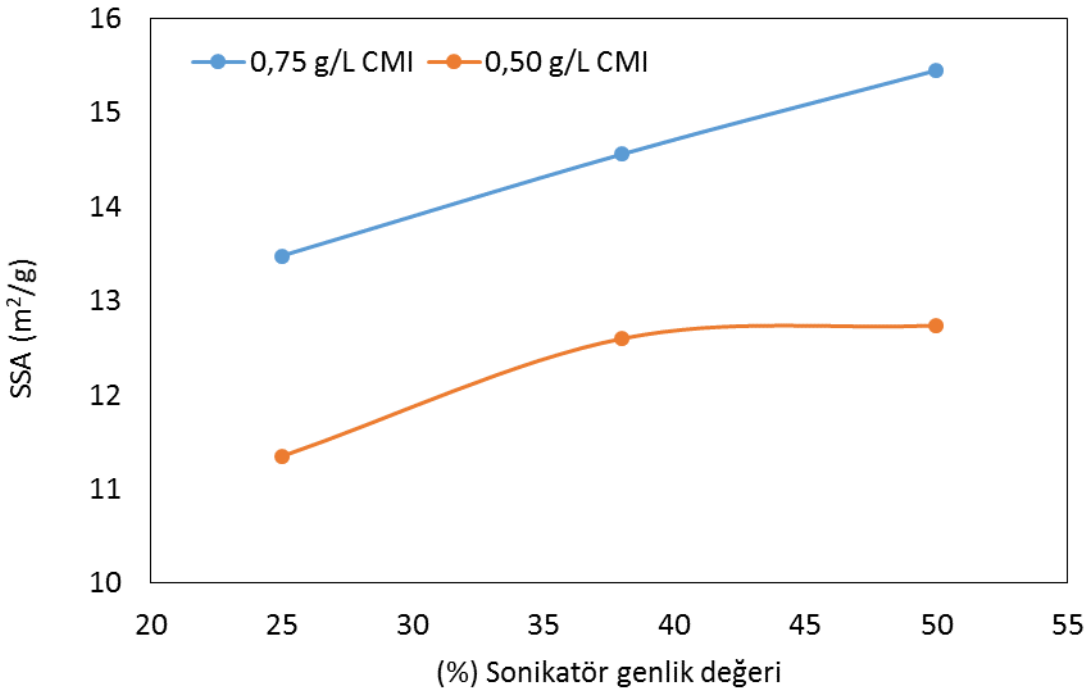
Katkı maddesi olarak kullanılan CMI biyopolimerinin kalsiyum karbonat krsitallerinin spesifik yüzey alanına (SSA) etkisi COSTECH marka Kelvin 1042 model sorptometre ile incelenmiştir. Ölçüm sonuçları cihaz tarafından Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliği ile hesaplanmıştır. BET analiz sonuçları, hem biyopolimerin kalsiyum karbonat kristallerinin SSA üzerine etkisini görmeye hem de ilk parçacığın boyutunun (d_{BET}, µm) hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. İlk parçacık boyutunun hesaplanması Eşitlik (5.2) ile verilmiştir. BET analiz sonuçları ilk parçacığın boyutunun (d_{BET}, µm) hesaplanmasında parçacıklar küresel monodispers olarak düşünülebilir [65].

$$d_{BET} = \frac{6}{SSA_{BET}\rho} \tag{5.2}$$

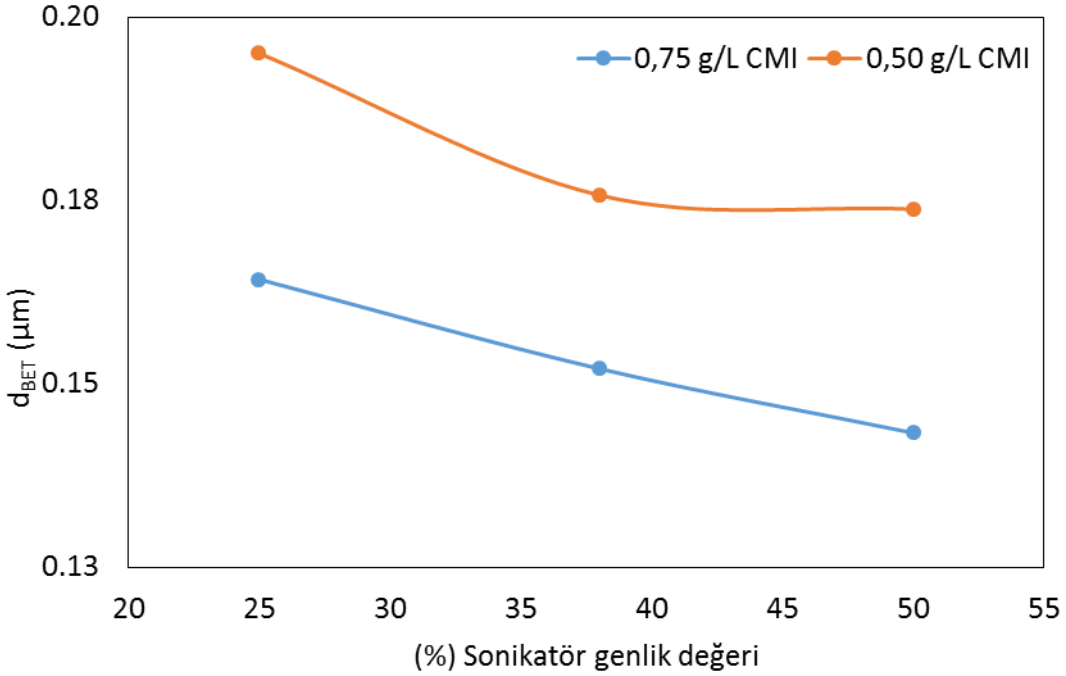
Burada ρ (yoğunluk) 2.71 g/cm^{-3}, SSA ise m^2/g olarak alınmıştır [65].

Sonikatör genlik değerinin spesifik yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Sonikatör genliği ile spesifik yüzey alanındaki (SSA) değişim Şekil 5.18'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi sonikatör genlik değeri arttıkça SSA değeri doğru orantılı olarak değişmektedir. Benzer eğilim farklı USD uygulama sürelerinde ve tüm biyopolimer konsantrasyon değerlerinde gözlenmiştir.

Sonikatör genlik değerinin ilk parçacık boyutuna (d_{BET}) etkisi incelenmiştir. Sonikatör genliği ile ilk parçacık boyutu arasındaki değişim Şekil 5.19'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi sonikatör genlik değeri arttıkça d_{BET} değeri ters orantılı olarak değişmektedir. Benzer eğilim farklı USD uygulama sürelerinde ve tüm biyopolimer konsantrasyon değerlerinde gözlenmiştir.



Şekil 5. 18 Farklı sonikatör genlik değerlerinin SSA üzerine etkisi (0,75 g/L ve 0,50 g/L CMI varlığında ve USD uygulama süresi 1 dakika)



Şekil 5. 19 Farklı sonikatör genlik değerlerinin d_{BET} üzerine etkisi (0,75 g/L ve 0,50 g/L CMI varlığında ve USD uygulama süresi 1 dakika)

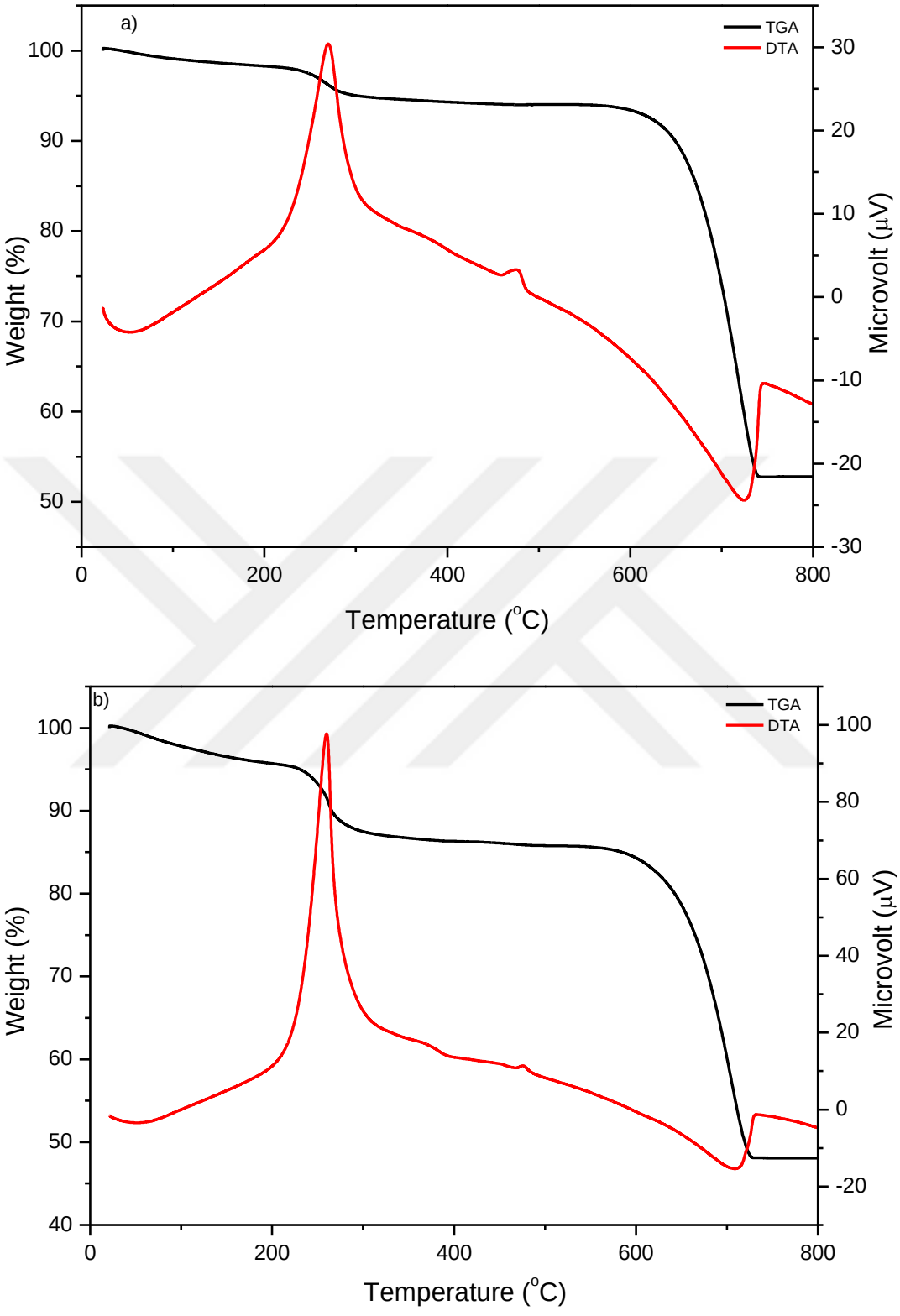
5.5 TGA-DTA Analiz Sonuçları

Termogravimetrik analiz oksijen atmosferinde dakikada 10 ^{o}C'lik ısıtma hızı ile numunelerin 800 ^{o}C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kalsiyum karbonat kristallerin TGA-DTA analiz sonuçlarını Şekil 5.20'de verilmiştir. Numunelere ait sıcaklık ve kütle kaybı arasındaki ilişki ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

TGA-DTA analizleri sonucunda numunelerde üç aşamalı kütle kaybı olduğu görülmektedir. 200 °C'ye kadar olan kısımda gerçekleşen ~ %1,7-4,0 arasındaki kütle kaybı numuneden uzaklaşan nemi göstermektedir. 200 ile 300 °C aralığında yoğun bir şekilde ~ %4-8 aralığında görülen kütle kaybı ise biyopolimerin yanması sonucu ortaya çıkmaktadır. Şekilden görüleceği gibi biyopolimer konsantrasyonunun yüksek olduğu numunede kütle kaybı bu sıcaklık aralığında daha yüksektir. Asıl kütle kaybı 600-800°C arasında olmaktadır. Bu sıcaklık aralığında kalsiyum karbonat bozunup CaO'e dönüşmektedir [17].

Çizelge 5. 2 Kalsiyum karbonat kristallerinin sıcaklıklara göre kütle kayıpları

Ağırlık (%) Sıcaklık (^{o}C)	0,25B50-1	0,75B50-3
0-200	1,71	4,29
200-300	3,26	8,22
300-400	0,71	1,16
400-500	0,29	0,53
500-600	0,61	1,48
600-700	19,38	24,13
700-800	21,23	12,12
Σ kütle kaybı	47,19	51,93



Şekil 5. 20 Kalsiyum karbonat kristallerinin TGA-DTA eğrileri a) 0,25B50-1 ve b) 0,75B50-3

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Kalsiyum karbonat kristalizasyonu, ultrasonik ses dalgası (USD) varlığında kesikli reaktörde biyopolimer varlığında ve yokluğunda incelenmiştir. Kalsiyum karbonat kristallerinin kontrollü sentezinde; sonikatör genlik değeri, USD uygulama süresi ve biyopolimer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Biyopolimer varlığında ve yokluğunda USD uygulaması ile elde edilen kristallerde, ortalama kristal boyutu genel olarak sonikatör genlik değeri ve USD uygulama süresinin artması ile orantılı olarak azalmıştır. Veriler SEM ve parçacık boyut analizi ile ispatlanmıştır.

Biyopolimer yokluğunda elde edilen numunelerde sadece kalsit polimorfu elde edilmiştir. Biyopolimer varlığında elde edilen numuneler ise vaterit ve kalsit polimorflarını içermektedir. Biyopolimer yokluğunda kübik şekilli kalsiyum karbonat kristalleri elde edilirken, CMI varlığında elde edilen kristaller küresel ve çubuk şeklindedir.

Bu çalışmada, kalsiyum karbonat kristallerinin kontrollü sentezinde katkı maddesinin ve çalışma koşullarının elde edilen kristal boyutu ve polimorf yapısında çok etkili olduğu gözlenmiştir. Kristal boyut ve polimorf endüstriyel uygulamalar için önemli parametrelerdir. Kalsiyum karbonat kristalizasyonunda proses parametreleri kontrol edilerek endüstriyel uygulamalar için spesifik ürün elde etmek mümkün olabilir. Farklı katkı maddesi kullanılarak 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] 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.

[6] Kırboğa, S. ve Öner, M., (2013). "Effect of the Experimental Parameters on Calcium Carbonate Precipitation", Chemical Engineering Transactions, 32: 2119-2124.

[7] Sezer, N., (2013). Production of Precipitated Calcium Carbonate From Marble Wastes, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.

[8] 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.

[9] 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.

[10] Dupont, L. ve Portemer, F., (1997). “Synthesis and Study of a Well Crystallized CaCO3 Vaterite Showing A New Habitus”, Journal of Materials Chemistry, 7(5): 797-800.

[11] 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.

[12] Yaylacı, C., (2010). Modelling, Simulation and Analysis of Industrial Crystallization Processes, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[13] Aras, Ö., (2011). Baryum Sülfat Kristalizasyonuna Polielektrolitlerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] Wagterveld, M., (2013). Effect of Ultrasound on Calcium Carbonate Crystallization, Delft University of Technology Doktora Tezi, Delft, Hollanda.

[15] 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.

[16] Capote, F., P. ve Castro, M., L., (2007). Analytical Applications of Ultrasound, Elsevier, Amsterdam.

[17] Okumuş, K., S., (2012). Kalsiyum Karbonat ($CaCO_3$) Üretiminde Reaksiyon Parametrelerinin İncelenmesi ve Morfolojinin Kontrolü, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[18] 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.

[19] Cinel, Ö., (2008). Karboksimetil İnülin’in Hidroksiapatit Kristalizasyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[20] Kırboğa, S., Öner ve M., (2013). “Investigation of Calcium Carbonate Precipitation in The Presence of Carboxymethyl Inulin”, CrystEngComm, 15: 3678-3686.

[21] Nishida, I., (2004). “Precipitation of Calcium Carbonate by Ultrasonic Irradiation”, Ultrasonics Sonochemistry, 11: 423-428.

[22] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, (2008). Kimya Teknolojisi- Metaller 1, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.

[23] 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.

[24] Kılıç, Ö., Kireçtaşlarından Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat Üretimi, http://www.usimp.org/Files/Documents/usimp-uams2012_ozen-kilic-17052012234257.pdf, 24 Ocak 2014.

[25] 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.

[26] 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.

[27] 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.

[28] 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.

[29] Kırboğa, S., (2006). Polietilen Glikol Metakrilat ve Vinilsülfonik Asit Kopolimerinin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu Üzerindeki Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30] Mersmann, A., (1995). Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York.

[31] Myerson, A. (2002). Handbook of Industrial Crystallization, 2, Butterworth-Heinemann, The USA.

[32] Atayev, P., (2008). Kalsiyum Sülfat dihidrat Kristalizasyonuna Fosfonik Asit İçerikli Katkı Maddelerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] Yorulmaz, E., (2005). Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisan Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[34] Gülbayır, D., D., (2008). Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] Tosun, N., (2005). Mezogözenkli Katıların Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[36] Luque de Castro, M.D. ve Capote, F.P. (2007). Analytical Applications of Ultrasound, Netherlands.

[37] Dalas, E., (2001). "The Effect of Ultrasonic Field on Calcium Carbonate Scale Formation", J. Cryst. Growth, 222:287-292.

[38] Nishida, I., (2004). "Precipitation of Calcium Carbonate by Ultrasonic Irradiation", Ultrason. Sonochem., 11:423-428.

[39] Sonawanea, S.H., Shirsath, S.R., Khanna, P.K., Pawar, S., Mahajan, C.M., Paithankar, V., Shinde, V. ve Kapadnis, C.V., (2008). "An innovative Method for

Effective Micro-Mixing of CO2 Gas During Synthesis of Nano-Calcite Crystal Using Sonochemical Carbonization", Chem. Eng. J., 143:308-313.

[40] Kojima, Y., Yamaguchi, K. ve Nishimiya, N., (2010). "Effect of Amplitude and Frequency of Ultrasonic Irradiation on Morphological Characteristics Control of Calcium Carbonate", Ultrason. Sonochem., 17:617-620.

[41] He, M., Forssberg, B., Wang, Y. ve Han, Y., (2005). "Ultrasonication-Assisted Synthesis of Calcium Carbonate Nanoparticles", Chem. Eng. Commun., 192:1468-1481.

[42] Jia, Z., (2011). "The Sonochemical FAbrication For $CaCO_3$ Nanocrystals With Different Morphologies", Advanced MAterials Research Vols., 295-297.

[43] Xie, L., Song, X., Tong, W., Gao, C., (2012). "Preparation and Structure Evolution of Bowknot-like Calcium Carbonate Particles in the Prences of Poly(sodium 4-styrene Sulfate", Journal of Colloid and Interface Science, 274-281.

[44] Dalas, E., Klepetsanis, P. ve Koutsoukos, P.G., (2000). "Calcium Carbonate Deposition on Cellulose", J. Colloid Interf. Sci., 224:56-62.

[45] (a) Shen, Y., Xie, A., Chen, Z., Xu, W., Yao, H., Li, S., Huang, L., Wu, Z. ve Kong, X., (2007). "Controlled Synthesis of Calcium Carbonate Nanocrystals with Multi-Morphologies in Different Bicontinuous Microemulsions", Mater. Sci. Eng. A, 443:95-100. (b) Szczes´, A., (2009). "Influence of the Surfactant Nature on the calcium Carbonate Synthesis in Water-in-oil Emulsion", J. Cryst. Growth, 311:1129-1135.

[46] Malkaj, P. ve Dalas, E., (2002), "Effect of Metallocene Dichlorides on the Crystal Growth of Calcium Carbonate", J. Cryst. Growth, 242:405-411.

[47] Garcia-Carmona, J., Morales, J.G. ve Clemente, R.R., (2003). "Morphological Control of Precipitated Calcite Obtained by Adjusting the Electrical Conductivity in the Ca(OH)2–H2O–CO2 System", J. Cryst. Growth, 249:561-571.

[48] Tjyong, S.C., (2006). "Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites", Mater. Sci. Eng. R, 53:73-197.

[49] Kanakis, J. ve Dalas, E., (2000). "The Crystallization of Vaterite on Fibrin", J. Cryst. Growth, 219:277-282.

[50] Manoli, F. ve Dalas, E., (2000). "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Glutamic Acid", J. Cryst. Growth, 222:293-297.

[51] Kanakis, J., Malkaj, P., Petroheilos, J. ve Dalas, E., (2001). "The Crystallization of Calcium Carbonate on Porcine and Human Cardiac Valves and the Antimineralization Effect of Sodium Alginate", J. Cryst. Growth, 223:557-564.

[52] Manoli, F. ve Dalas, E., (2000). "Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate in the Presence of Chondroitin Sulfate", J. Cryst. Growth, 217:416-421.

[53] Malkaj, P. ve Dalas, E., (2004). “Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Aspartic Acid”, Cryst. Growth Des., 4:721-723.

[54] Tai, C.Y. ve Chen, C., (2008). “Particle Morphology, Habit, and Size Control of CaCO3 Using Reverse Microemulsion Technique”, Chem. Eng. Sci., 63:3632-3642.

[55] Nagaraja, AT., Pradhan, S., McShane, MJ.,(2014). “Poly (vinylsulfonic acid) Assisted Synthesis of Aqueous Solution Stable Vaterite Calcium Carbonate Nanoparticles”, J Colloid Interf Sci., 418, 366-372.

[56] 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.

[57] 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.

[58] Wang, Y., Moo, Y.X., Chen, C., Gunawan, P. ve Xu, R., (2010). “Fast Precipitation of Uniform CaCO3 Nanospheres and Their Transformation to Hollow Hydroxyapatite Nanospheres”, J. Colloid Interf. Sci., 352:393-400.

[59] Chen, J. ve Xiang, L., (2009). “Controllable Synthesis of Calcium Carbonate Polymorphs at Different Temperature”, Powder Technol., 189:64-69.

[60] Akın, B., ve Oner, M., (2012). “Aqueous Pathways For Formation of Zinc Oxide Particles in The Presence of Carboxymethyl Inulin”, Res Chem Intermed, 38:1511–1525.

[61] Dalas, E., (2001). “The Effect of Ultrasonic Field on Calcium Carbonate Scale Formation”, Journal of Crystal Growth, 222: 287-292.

[62] 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.

[63] 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.

[64] Jonkers, L., Prins, MA., Brummer, G-JA., Konert, M., Lougheed, BC.,(2009). “Experimental Insights Into Laser Diffraction Particle Sizing of Fine-Grained Sediments For Use in Palaeoceanography”, Sedimentology, 56, 2192-2206.

[65] Donnet, M., Aimable, A., Lemaitre, J. ve Bowen, P., (2010), ‘‘Contribution of Aggregation to the Growth Mechanism of Seeded Calcium Carbonate Precipitation in the Presence of Polyacrylic Acid’’, J. Phys. Chem., 114:12058-12067.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Zeynep GENÇTÜRK

Doğum Tarihi ve Yeri :16.01.1989 - İstanbul

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :zeynepgnctrk@windowslive.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Makine Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Haydarpaşa Anadolu Lises	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-…	Autoliv	Planlama Mühendisi
2013-2015	Huntsman	Planlama ve Satınalma Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Kirboga S., Oner M., Gurbuz D., **Gencturk Z.**, Akyol E., “Ultrasonication-assisted Synthesis of Calcium Carbonate in the Presence of Biopolymer”, 2nd Internatıonal Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, NICE2014, Nice, Fransa, October 15-17, 2014, P34, pp. 434