

Kalsiyum Karbonat Polimorflarının Oluşumuna Yaşlandırma Süresinin Etkisi

Özlem DOĞAN¹

ÖZET: Bu çalışmada, yaşlandırma süresinin, başlangıç reaktan konsantrasyonunun, reaktan besleme hızının ve katkı maddesinin kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi ıslak çöktürme yöntemi ile incelenmiştir. Kristalizasyon deneylerinde çöken faza belirlenen sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanmış ve elde edilen kristaller Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) metotları ile karakterize edilmiştir. CaCO₃ kristallerinin polimorflarının oluşumunda yaşlandırma süresinin ve kullanılan polimerik katkı maddesinin etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kalsit, kalsiyum karbonat, kristalizasyon, polimorf, vaterit.

Effects of Aging Time on The Formation of Calcium Carbonate Polymorphs

ABSTRACT: In this work, effects of aging time, initial reactant concentration, reactant feeding rate and a polymeric additive on calcium carbonate crystallization were investigated by wet precipitation. The precipitated phase was aged at specified times. Then the obtained crystal forms were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-Ray Powder Diffraction (XRD) methods. Results showed that the polymorph of the calcium carbonate crystals was affected by aging time and additive used.

Keywords: Calcium carbonate, calcit, crystallization, polymorph, vaterite.

¹ Özlem DOĞAN (0000-0002-1815-7239), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Özlem DOĞAN, dogano@yildiz.edu.tr

GİRİŞ

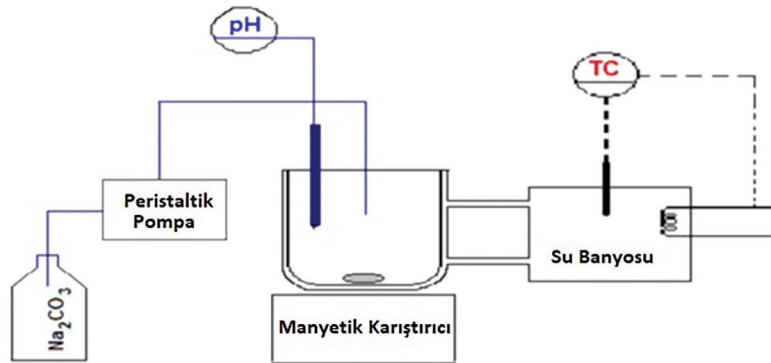
İnorganik kristallerin yapısı, büyüklüğü ve morfolojisini kontrol edebilmek, spesifik boyut ve morfolojide malzeme üretimi gerektiren tıp, kataliz, elektronik, seramik pigment ve kozmetik gibi birçok alanda önemlidir. Çekirdek oluşumunu (nükleasyon) ve kristal büyüme prosesini etkileyen termodinamik ve kinetik faktörler çok olmasına rağmen, belirli amaçlar için tasarlanmış ekonomik kristal malzemelerin tekrarlanabilir üretimi son yıllarda en önemli araştırma konularından biri olmuştur. Bu amaçla çözelti pH'ı, yaşlandırma süresi değiştirilerek, organik veya inorganik katkı maddeleri kullanılarak mineral oluşumunun çekirdeklenme ve kristal büyüme aşamalarını kontrol etmek için birçok yaklaşım geliştirilmiştir (Öner et al., 1998; Li et al., 2002; Manoli et al., 2002; Yu et al., 2004; Butler et al., 2006; Kirboga et al., 2016).

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) kristal büyümesi biyolojik, biyokimyasal ve endüstriyel işlemlerde önemlidir. Özellikle polimorflara sahip bir mineral olması ve aşırı doymuş çözeltilerde birden fazla kristal fazı oluşturabilmesi kalsiyum karbonatın önemini arttırmaktadır. Kalsiyum karbonat kalsit, aragonit ve vaterit olmak üzere farklı karakteristik özelliklere sahip üç susuz kristalin polimorfa sahiptir. Termodinamik açıdan en kararlı kristalin yapısı kalsittir. Vaterit ve aragonit termodinamik olarak kararsızdır ve kolaylıkla kalsit haline dönüşebilir. (Xie et al., 2005; Ouhenia et al., 2008; Wang et al., 2009; Chen and Xiang 2009; Hariharan et al., 2014). Kalsiyum karbonat kristalleri genellikle polimorf karışımı ya da bir polimorfun yoğun olduğu karışım şeklinde sentezlenmektedir. Kristal ürünün özellikleri yapısında bulunan polimorfların yüzdesine bağlı olarak değişiklik gösterdiği için, sentezlenmiş kristallerde polimorfların miktarlarının

belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde farklı polimorf ve morfolojilere sahip CaCO_3 kristallerinin sentezi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. CaCO_3 kristalizasyonuna katkı maddesinin (Zhu et al. 2009; Wei et al. 2003), aşırı doygunluğun (Kawano et al. 2002), pH'ın (Han et al. 2006) ve sıcaklığın (Gopi et al. 2013) etkisinin incelendiği çalışmalarda çalışma şartlarına bağlı olarak kararsız vaterit fazın kalsit faza dönüşümünün tamamen veya kısmen engellenebildiği görülmüştür. Bu çalışmada, yaşlandırma süresi, başlangıç reaktan konsantrasyonu, reaktan besleme hızı ve katkı maddesinin kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi araştırılmıştır. Katkı maddesi olarak stiren-akrilik kopolimer bazlı sulu mikroemülsiyon kullanılmıştır. FT-IR, XRD analizlerine göre elde edilen CaCO_3 kristallerinin polimorfik yapısı yaşlandırma süresine ve katkı maddesi kullanımına bağlı olarak değişiklik göstermiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

CaCO_3 numunelerinin üretimi ıslak çöktürme yöntemi ile eşit konsantrasyonda ve eşit hacimde kalsiyum klorür (CaCl_2) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltilerinin 25°C 'de karıştırılmasıyla elde edilmiştir. CaCl_2 çözeltisi içine Na_2CO_3 çözeltisi peristaltik pompa ile beslenmiştir. Ortamdaki CO_2 'i uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır (Şekil 1). Polimerik katkı maddesi varlığında gerçekleştirilen deneylerde, polimer CaCl_2 ve Na_2CO_3 çözeltileri ile birlikte sisteme ilave edilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti süzülüp elde edilen kristaller saf su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca etüvde 100°C 'de kurutulmuş ve oda sıcaklığında desikatörde saklanmıştır.



Şekil 1. Deney sistemi.

Yaşlandırma işlemi uygulanan deneylerde kristaller 25°C'de kendi doymuş çözeltisi içinde bekletilmiştir. Yaşlandırma işleminin tamamlanmasından sonra filtre edilerek 100°C'de kurutulmuş ve oda sıcaklığında desikatörde saklanmıştır.

CaCO₃ kristallerinin X-ışınları kırınımı (XRD) analizi Panalytical X'Pert Pro cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak 40mA ve 45kV'de

gerçekleştirilmiştir. 2 θ aralığı 5°-90° arasında ölçüm yapılmıştır.

Kristallerin FT-IR analizi Bruker Alpha-P FT-IR Spektroskopisi ile ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır. 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında numunelerdeki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve elde edilen karakteristik piklerden kalsiyum karbonat kristallerinin yapısı analiz edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

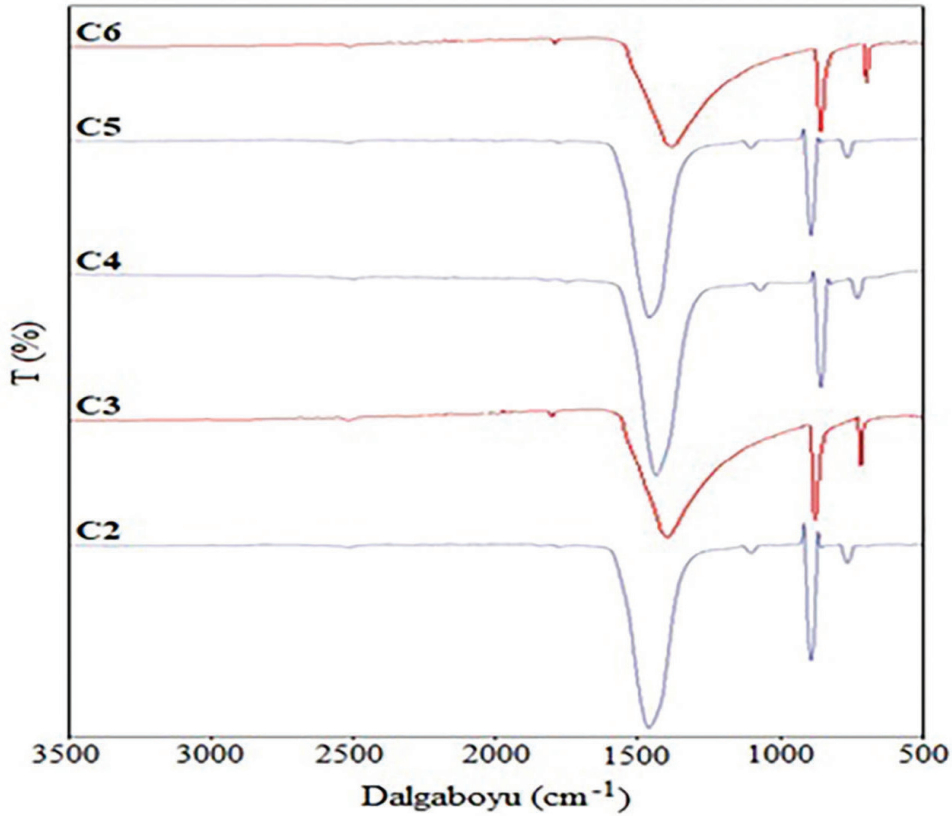
CaCO₃ kristalizasyonuna yaşlandırma süresinin ve polimerik katkı maddesinin etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda elde edilen kristallerin polimorfik yapıları Çizelge 1'de özetlenmiştir. Kristallerin yapıları X-ışınları ve FT-IR analizleri ile belirlenmiş ve CaCO₃ kristalleri olduğu doğrulanmıştır.

0.1 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 mL dk⁻¹ ve 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ eklenme hızlarında, farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. 0.5 mL dk⁻¹ (C2) ve 1 mL dk⁻¹ (C4) Na₂CO₃ eklenme hızlarında ve yaşlandırma işlemi uygulanmadan elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1450, 1085, 873 ve 745 cm⁻¹ civarındaki pikler yapının vaterit olduğunu göstermektedir (Vagenas et al., 2003; Gopi et al., 2013). 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ eklenme

hızında ve 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanarak elde edilen kristallerin (C5) FT-IR spektrumlarında yine yaklaşık 1450, 1085, 873 ve 745 cm⁻¹ civarındaki görülen pikler yapının vaterit olduğunu göstermektedir (Vagenas et al., 2003; Gopi et al., 2013). 0.5 mL dk⁻¹ (C3) ve 1 mL dk⁻¹ (C6) Na₂CO₃ eklenme hızlarında ve 7 gün yaşlandırma işleminden sonra elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1400, 872 ve 711 cm⁻¹ civarındaki pikler ise yapının tamamen kalsite dönüştüğünü göstermektedir (Andersen 1991; Shivkumara et al., 2006). 0.1 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristal yapının 0 ve 1 günlük yaşlandırma sürelerinin sonunda vaterit yapıda olduğu ancak 7 günlük yaşlandırma süresinin sonunda kalsit yapıya dönüştüğü görülmektedir. Na₂CO₃ eklenme hızının yarıya düşürülmesi polimorfların oluşumunu etkilememiştir.

Çizelge 1. Deneysel parametrelerin CaCO₃ kristalizasyonuna etkisi (T=25°C).

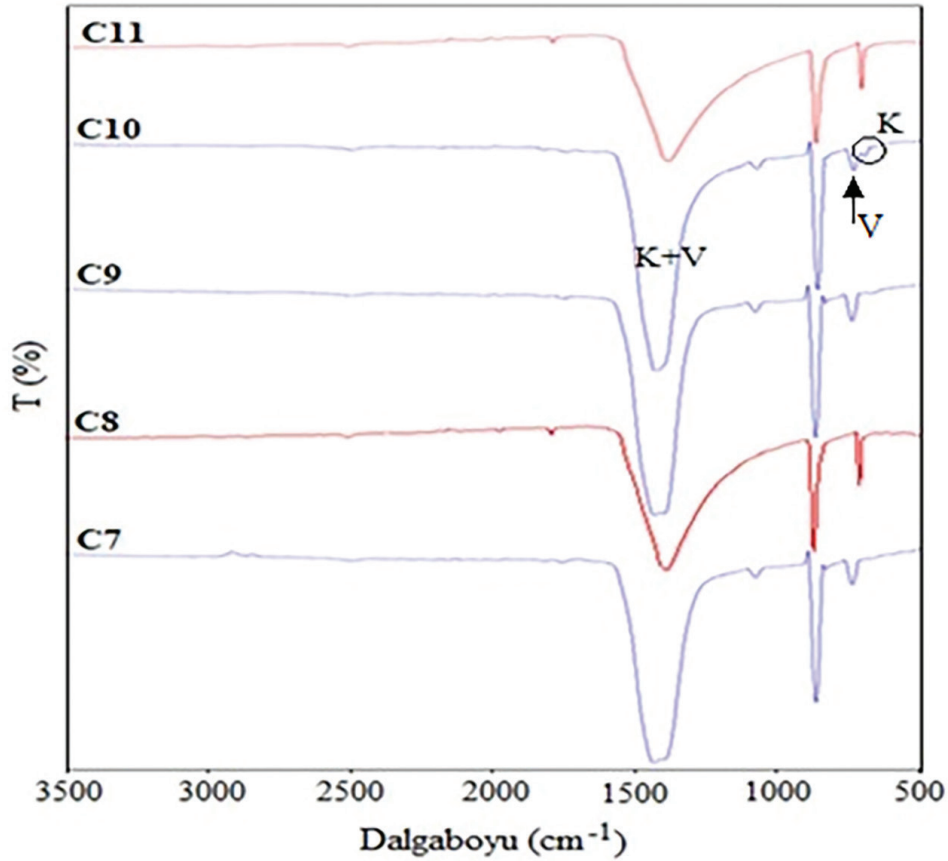
Deney No	[Ca ⁺²] ve [CO ₃ ⁻²] (mol L ⁻¹)	CO ₃ Besleme Hızı (mL dk ⁻¹)	Polimer Konsantrasyonu (g L ⁻¹)	Yaşlandırma Süresi (gün)	Oluşan CaCO ₃ Polimorfları
C1	0.05	1	-	7	Kalsit
C2	0.1	0.5	-	0	Vaterit
C3	0.1	0.5	-	7	Kalsit
C4	0.1	1	-	0	Vaterit
C5	0.1	1	-	1	Vaterit
C6	0.1	1	-	7	Kalsit
C7	0.2	0.5	-	0	Vaterit
C8	0.2	0.5	-	7	Kalsit
C9	0.2	1	-	0	Vaterit
C10	0.2	1	-	1	%55 Kalsit + %45 Vaterit
C11	0.2	1	-	7	Kalsit
CP1	0.2	1	1	7	%4 Kalsit + %96 Vaterit
CP2	0.2	1	1	14	%13 Kalsit + %87 Vaterit



Şekil 2. CaCO_3 kristallerinin FT-IR spektrumları ($[\text{Ca}^{+2}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

0.2 mol L^{-1} $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 mL dk^{-1} ve 1 mL dk^{-1} Na_2CO_3 besleme hızlarında, farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. 0.5 mL dk^{-1} (C7) ve 1 mL dk^{-1} (C9) Na_2CO_3 besleme hızlarında ve yaşlandırma işlemi uygulanmadan elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1445, 1085, 873 ve 745 cm^{-1} civarındaki pikler yapının vaterit olduğunu göstermektedir (Vagenas et al., 2003; Gopi et al., 2013). 1 mL dk^{-1} Na_2CO_3 besleme hızında ve 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanarak elde edilen kristallerin (C10) FT-IR spektrumları incelendiğinde 1445 cm^{-1} civarındaki pikin 1440 cm^{-1} civarına kaydığı ve yaklaşık 710 cm^{-1} civarında pik oluştuğu görülmektedir. Yaklaşık 1440, 1085, 873, 745 ve 710 cm^{-1} civarındaki görülen pikler yapının kalsit-vaterit

karışımından oluştuğunu göstermektedir (Andersen 1991; Zhang et al., 2012; Gopi et al., 2013). Bu sonuç XRD analiziyle de doğrulanmıştır (Şekil 4). 0.5 mL/ dk (C8) ve 1 mL/ dk (C11) Na_2CO_3 besleme hızlarında ve 7 gün yaşlandırma işleminden sonra elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1400, 872 ve 711 cm^{-1} civarındaki pikler ise yapının tamamen kalsite dönüştüğünü göstermektedir (Andersen 1991; Shivkumara et al., 2006). 0.2 mol L^{-1} $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristal yapının 0 günlük yaşlandırma süresi sonunda vaterit yapıda olduğu, 1 günlük yaşlandırma süresi sonunda kalsit-vaterit yapıda olduğu, ancak 7 günlük yaşlandırma süresinin sonunda tamamen kalsit yapıya dönüştüğü görülmektedir. Na_2CO_3 eklenme hızının yarıya düşürülmesi polimorfların oluşumunu etkilememiştir.



Şekil 3. CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları ([Ca⁺²] = 0.2 mol L⁻¹).

0.2 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda, 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızında, farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen CaCO₃ kristallerinin XRD analizi sonuçları Çizelge 2 ve Şekil 4'te verilmiştir. Kristalizasyon deneyleri sonucunda elde edilen ve yaşlandırma işlemi uygulanmayan kristallerin (C9) XRD analizi (JCPDS 01-072-0506) ile vaterit yapısında olduğu doğrulanmıştır. Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (002), (100), (101), (102), (110), (112), (104) ve (202) miller indislerine karşılık gelen 20.9°, 24.9°, 27.0°, 32.7°, 43.8°, 49.0°, 49.9° ve 55.7° 2θ değerlerinde görülmektedir. 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (C10) kalsit-vaterit karışımından oluştuğu XRD analizi (JCPDS 01-086-2334 ve JCPDS 00-033-0268) ile doğrulanmıştır. Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (012), (104), (110) ve (202) miller indis-

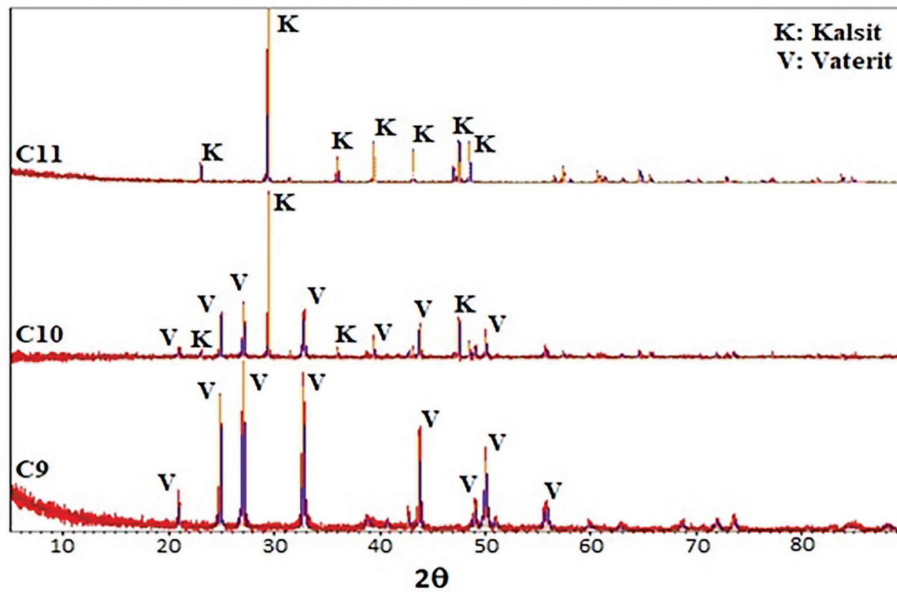
lerine karşılık gelen 23.0°, 29.4°, 35.9° ve 43.1° 2θ değerlerinde görülmektedir.

Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri ise, sırasıyla (004), (110), (112), (114), (008), (300) ve (118) miller indislerine karşılık gelen 20.9°, 24.9°, 27.0°, 32.8°, 42.7°, 43.8° ve 50.1° 2θ değerlerinde görülmektedir. 7 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (C11) ise kalsit yapısında olduğu XRD analizi (JCPDS 01-083-1762) ile doğrulanmıştır. Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (012), (104), (110), (113), (018), (116) ve (122) miller indislerine karşılık gelen 23.0°, 29.4°, 35.9°, 39.4°, 47.5°, 48.5° ve 57.3° 2θ değerlerinde görülmektedir. Kawano ve ark. (2002) aşırı doymunluğun etkisini incelemişler ve 20°C'de aşırı doymun çözeltiden rombohedral kalsit ve küresel vaterit kristaller sentezlemişlerdir.

Çizelge 2. C9, C10 ve C11 numunelerinin XRD difraktometre değerleri.

C9 Numunesine ait pikler (Ref. no: 01-072-0506)			C10 Numunesine ait pikler (Ref. no: 00-033-0268 (V) ve 01-086-2334 (K))				
Int. (%)	hkl	Faz	2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz
11.95	002	V	20.9586	4.23520	2.16	004	V
77.32	100	V	23.0753	3.85126	2.29	012	K
100.00	101	V	24.9042	3.57243	25.40	110	V
84.27	102	V	27.0799	3.29014	33.24	112	V
54.49	110	V	29.4413	3.03140	100.00	104	K
13.90	112	V	32.8398	2.72503	22.92	114	V
39.01	104	V	35.9903	2.49339	4.69	110	K
12.28	202	V	42.7270	2.11456	2.69	008	V
			43.1854	2.09317	4.80	202	K
			43.8331	2.06373	18.96	300	V
			50.1085	1.81899	12.98	118	V

C11 Numunesine ait pikler (Ref. no: 01-083-1762)				
2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz
23.0610	3.85682	10.15	012	K
29.3949	3.03859	100.00	104	K
35.9492	2.49822	13.10	110	K
39.4042	2.28488	22.83	113	K
47.4955	1.91279	22.56	018	K
48.4954	1.87566	22.87	116	K
57.3842	1.60445	9.15	122	K

Şekil 4. CaCO₃ kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı ([Ca⁺²] = 0.2 mol L⁻¹, Na₂CO₃ besleme hızı=1 mL dk⁻¹).

0.2 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda, 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızında, 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (C10) yapısındaki vaterit

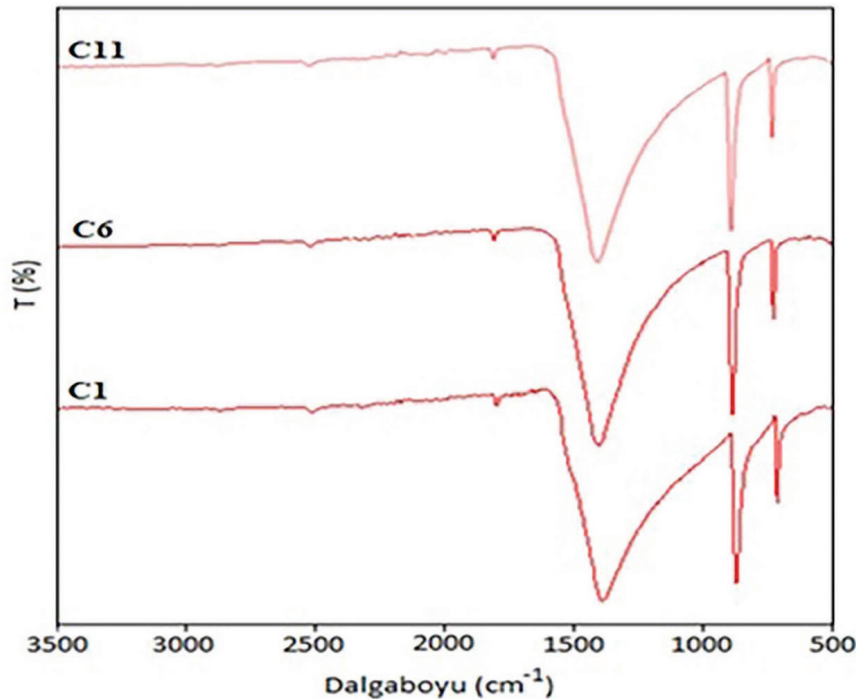
fraksiyonu (f_v) Rao's Eşitliği (Eşitlik 1) (Wei et al., 2003; Han et al., 2006) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

$$f_v = \frac{I_{v(110)} + I_{v(112)} + I_{v(114)}}{I_{v(110)} + I_{v(112)} + I_{v(114)} + I_{K(104)}} \quad (1)$$

Burada, I_v ve I_K sırasıyla XRD difraktometre değerlerinde vaterit ve kalsit fazlarına ait piklerin şiddetini göstermektedir. Çizelge 1'den de görüldüğü gibi aynı şartlarda üretilen ve yaşlandırma işlemi uygulanmayan kristaller (C9) tamamen vaterit yapıda oluşurken, 1 günlük yaşlandırma işlemi sonunda %55 kalsit ve %45 vaterit karışımından oluşan kristaller elde edilmiştir. Han ve ark. (2006) kalsiyum karbonat polimorflarının oluşumuna pH'nın etkisini inceledikleri çalışmalarında, düşük pH'larda sentezledikleri kristallerin sadece vaterit fazdan oluştuğunu XRD analizi ile göstermişlerdir. Wei ve ark. (2003)

termodinamik açıdan kararsız olan vaterit fazın kararlı kalsit faza dönüşümünü poli (N-vinil-2-pirrolidone) (PVP) varlığında araştırmışlar ve oluşan fazları XRD analizi ile belirlemişlerdir. PVP'nin, vaterit faz oluşumunu engellediğini, kalsit faz oluşumunu ve vaterit fazın kalsit faza dönüşümünü hızlandırdığını bildirmişlerdir.

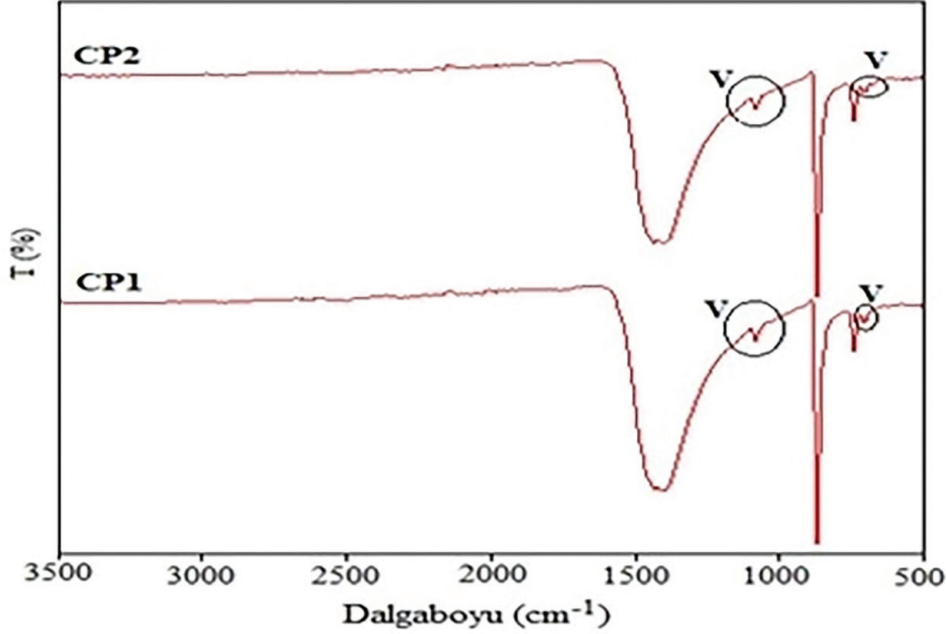
Farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızında ve 7 günlük yaşlandırma süresi sonunda elde edilen CaCO₃ kristallerinin kalsit yapıda olduğu FT-IR analizi ile doğrulanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları (Na₂CO₃ besleme hızı=1 mL dk⁻¹, yaşlandırma süresi=7 gün).

Polimerik katkı maddesinin etkisinin incelendiği kristalizasyon deneyleri 0.2 mol L⁻¹ [Ca²⁺] başlangıç konsantrasyonunda, 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızında ve 1 g L⁻¹ polimerik katkı maddesi varlığında

gerçekleştirilmiştir. Çöken faza 7 ve 14 günlük sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanmış ve elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR analizi sonuçları Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları ([Ca²⁺]=0.2 mol L⁻¹, Na₂CO₃ besleme hızı=1 mL dk⁻¹, polimer konsantrasyonu=1 g L⁻¹).

FT-IR spektrumları incelendiğinde (CP1 ve CP2) kristallerin tamamen kalsit yapıya dönüşmesi için 7 ve 14 günlük yaşlandırma sürelerinin yeterli olmadığı, kristallerin kalsit-vaterit karışımından oluştuğu görülmektedir. Yaklaşık 1435, 873 ve 712 cm⁻¹ civarında görülen pikler kalsit yapısının, yaklaşık 1088 ve 745 cm⁻¹ civarındaki pikler ise vaterit yapısının varlığını göstermektedir (Andersen 1991).

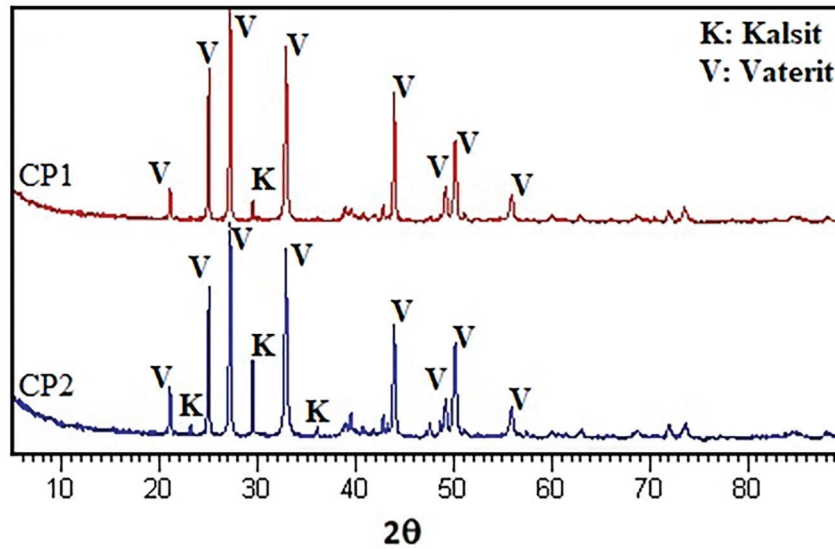
1 g L⁻¹ polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen CaCO₃ kristallerinin XRD analizi sonuçları Çizelge 3 ve Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den de görüldüğü gibi polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen kristaller kalsit-vaterit karışımından oluşmaktadır. 7 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (CP1) kalsit-vaterit karışımından oluştuğu XRD analizi (JCPDS 01-072-1651 ve JCPDS 00-033-0268) ile doğrulanmıştır. Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon piki (104) miller indisine karşılık gelen

29.5° 2θ değerinde görülmektedir. Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri ise, sırasıyla (004), (110), (112), (114), (008), (300), (304), (118) ve (224) miller indislerine karşılık gelen 21.0°, 24.9°, 27.1°, 32.8°, 42.8°, 43.9°, 49.1°, 50.1° ve 55.9° 2θ değerlerinde görülmektedir. 14 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (CP2) kalsit-vaterit karışımından oluştuğu XRD analizi (JCPDS 01-072-1651 ve JCPDS 00-033-0268) ile doğrulanmıştır.

Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (012), (104), (110) ve (113) miller indislerine karşılık gelen 23.1°, 29.4°, 36.0° ve 39.5° 2θ değerlerinde görülmektedir. Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri ise, sırasıyla (004), (110), (112), (114), (008), (300), (304), (118) ve (224) miller indislerine karşılık gelen 21.0°, 24.9°, 27.1°, 32.8°, 42.8°, 43.9°, 49.1°, 50.1° ve 55.9° 2θ değerlerinde görülmektedir.

Çizelge 3. CP1 ve CP2 numunelerinin XRD difraktometre değerleri.

CP1 Numunesine ait pikler (Ref. no: 00-033-0268 (V) ve 01-072-1651 (K))					CP2 Numunesine ait pikler (Ref. no: 00-033-0268 (V) ve 01-072-1651 (K))				
2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz	2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz
21.0836	4.21385	14.03	004	V	21.0711	4.21633	21.95	004	V
24.9983	3.56214	72.91	110	V	23.1461	3.84283	2.92	012	K
27.1733	3.28176	100.00	112	V	24.9891	3.56343	70.07	110	V
29.5175	3.02625	8.98	104	K	27.1613	3.28319	100.00	112	V
32.8877	2.72344	81.14	114	V	29.4982	3.02819	36.79	104	K
42.8135	2.11223	7.09	008	V	32.8657	2.72521	86.90	114	V
43.9452	2.06043	59.06	300	V	36.0842	2.48918	3.73	110	K
49.1797	1.85268	14.98	304	V	39.5138	2.28068	10.10	113	K
50.1535	1.81897	36.50	118	V	42.8262	2.11164	8.35	008	V
55.9238	1.64419	12.04	224	V	43.9455	2.06042	51.27	300	V
					49.1854	1.85248	13.88	304	V
					50.1686	1.81846	43.06	118	V
					55.9083	1.64461	13.38	224	V

Şekil 7. CaCO₃ kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı ([Ca²⁺]=0.2 mol L⁻¹, Na₂CO₃ besleme hızı=1 mL dk⁻¹, polimer konsantrasyonu=1 g L⁻¹).

Polimer varlığında elde edilen kristallerin yapısındaki vaterit fraksiyonu (Eşitlik 1) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'den de görüldüğü gibi 7 günlük yaşlandırma işlemi sonunda elde edilen kristaller (CP1) %4 kalsit ve %96 vaterit karışımından, oluşurken, 14 günlük

yaşlandırma işlemi sonunda elde edilen kristaller (CP2) %13 kalsit ve %87 vaterit karışımından oluşmaktadır. Yaşlandırma süresi arttıkça oluşan kristal yapıda vaterit fazın oranı azalmaktadır. Gopi ve ark. (2013) kalsiyum karbonat kristalizasyona sıcaklığın ve katkı maddesinin etkisini inceledikleri çalışmalarında, 60°C %81 kalsit -

%19 aragonit karışımından oluşan kristaller, 230°C'de ise %97 kalsit - %3 aragonit karışımından oluşan kristaller elde etmişlerdir. Dietillen triamin penta asetik asit (DTPA) varlığında; 60°C %7 kalsit - %93 aragonit karışımından oluşan kristaller, 230°C'de ise %2 kalsit -

SONUÇ

Yaşlandırma süresi ve polimerik katkı maddesinin CaCO₃ kristallerinin polimorflarının oluşumuna etkili olduğu bulunmuştur. Çalışılan [Ca²⁺] başlangıç konsantrasyon ve Na₂CO₃ besleme hızı değerlerinde, 1 günlük yaşlandırma süresinin saf CaCO₃ numunelerinin kalsite dönüşümü için yeterli olmamıştır. Saf CaCO₃ numuneleri 7 günlük yaşlandırma işlemi sonunda

%8 aragonit - %90 vaterit karışımından oluşan kristaller elde etmişlerdir. Katkı maddesinin varlığının kararsız vaterit fazın oluşumunu sağladığını belirtmişlerdir (Gopi et al., 2013).

tamamen kalsite yapıya dönüşürken, polimer katkılı üretilen CaCO₃ numuneleri 14 günlük yaşlandırma işlemi sonunda %13 kalsit ve %87 vaterit karışımından oluştuğu görülmüştür. Bu çalışmada, aşırı doygunluk, yaşlandırma süresi, katkı maddesi ve karıştırma hızı gibi deneysel şartların değiştirilerek kullanım alanına uygun istenilen özelliklere sahip kalsiyum karbonat polimorflarının sentezlenebileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Andreassen JP, 2005. Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite-nano-aggregation or crystal growth?. *J. Crystal Growth*, 274: 256–264.
- Butler MF, Glaser N, Weaver AC, Kirkland M, Heppenstall-Butler M, 2006. Calcium carbonate crystallization in the presence of biopolymers. *Crystal Growth&Design*, 6 (3): 781-794.
- Chen J, Xiang L, 2009. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures. *Powder Technology*, 189: 64–69.
- Gopi S, Subramanian VK, Palanisamy K, 2013. Aragonite–calcite–vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA. *Materials Research Bulletin* 48: 1906–1912.
- Han YS, Hadiko G, Fuji M, Takahashi M, 2006. Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH. *J. Crystal Growth*, 289: 269–274.
- Hariharan M, Varghese N, Cherian AB, Sreenivasan PV, Paul J, Antony AKA, 2014. Synthesis and characterisation of CaCO₃ (calcite) nano particles from cockle shells using chitosan as precursor. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4 (10): 1-5.
- Kawano J, Shimobayashi N, Kitamura M, Shinoda K, Aikawa N, 2002. Formation process of calcium carbonate from highly supersaturated solution, *J. Crystal Growth*, 237–239: 419–423.
- Kirboga S, Öner M, Dogan Ö, 2016. Box-Behnken experimental design for the production of precipitated calcium carbonate. *Pure Appl. Chem.*, 88(10-11): 961–968.
- Li C, Botsaris GD, Kaplan DL, 2002. Selective in vitro effect of peptides on calcium carbonate crystallization. *Crystal Growth&Design*, 2 (5): 387-393.
- Manoli F, Kanakis J, Malkaj P, Dalas E, 2002. The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate. *J. Crystal Growth*, 236: 363–370.
- Ouhenia S, Chateigner D, Belkhir MA, Guilmeau E, Krauss C, 2008. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid. *J. Crystal Growth*, 310: 2832–2841.
- Öner M, Dogan Ö, Öner G, 1998. The Influence of polyelectrolytes architecture on calcium sulfate dihydrate growth retardation. *J. Crystal Growth*, 186 (3), 427-437.
- Shivkumara C, Singh P, Gupta A, Hegde MS, 2006. Synthesis of vaterite CaCO₃ by direct precipitation using glycine and L-alanine as directing agents. *Materials Research Bulletin*, 41: 1455–1460.
- Vagenas NV, Gatsouli A, Kontoyannis CG, 2003. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. *Talanta*, 59: 831-836.
- Wang X, Sun H, Xia Y, Chen C, Xu H, Shan H, Lu JR, 2009. Lysozyme mediated calcium carbonate mineralization. *J. Colloid and Interface Science*, 332: 96–103.
- Xie AJ, Shen YH, Zhang CY, Yuan ZW, Zhu XM, Yang YM, 2005. Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems. *J. Crystal Growth*, 285: 436–443.
- Yu J, Lei M, Cheng B, Zhao X, 2004. Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles. *J. Solid State Chemistry*, 177: 681–689.
- Zhang Z, Xie Y, Xu X, Pan H, Tang R, 2012. Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite. *J. Crystal Growth*, 343: 62-67.
- Zhu Y, Liu Y, Ruan Q, Zeng Y, Xiao J, Liu Z, Cheng L, Xu F, Zhang L, 2009. Superstructures and mineralization of laminated vaterite mesocrystals via mesoscale transformation and self-assembly. *J. Phys. Chem. C*, 113: 6584–6588.
- Wie H, Shen Q, Zhao Y, Wang DJ, Xu DF, 2003. Influence of polyvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite. *J. Crystal Growth*, 250:516–524.