

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

**NANO BOYUTTA BaSO₄ KRİSTALLERİNİN ÜRETİMİNDE DENEYSEL
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

MURAT ALPER CEDİMAĞAR

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

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEL AKYOL**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTTA BaSO₄ KRİSTALLERİNİN ÜRETİMİNDE DENEYSEL
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Murat Alper CEDİMAĞAR tarafından hazırlanan tez çalışması 24.11.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Alev Gökçen ALTUN ÇİFTÇİOĞLU
Marmara Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-07-01-KAP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında petrol endüstrisi başta olmak üzere ilaç, plastik, boya ve benzeri alanlarda önemli bir yere sahip olan baryum sülfat kristalizasyonu ile ilgili yapılan araştırmalar ışığında farklı katkı maddelerinin, katkı maddesi konsantrasyonlarının, kristalizasyon sıcaklığı, pH'ı ve reaktanların ekleme sürelerinin oluşan baryum sülfat kristallerinin boyut ve morfolojisine etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, görüş ve önerileriyle çalışmama yön veren, yardımlarıyla bana destek olan saygıdeğer danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL'a içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca başta Prof. Dr. Mualla Öner olmak üzere üzerimde emeği geçen saygıdeğer hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında bana destek olup moral veren ve daima yanımda olan sevgili ve değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Sinem ŞİMŞEK, Barış DİLER, Egemen OYMAN, Koray TAŞÇI ve çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deney çalışmalarım süresince ve hayatımın her aşamasında benim yanımda olan, desteklerini esirgemeyen sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2015

Murat Alper CEDİMAĞAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Özgün Değer	2
BÖLÜM 2	
NANO TEKNOLOJİ.....	3
2.1 Nanoteknolojinin Tarihçesi.....	3
2.2 Nanoteknolojinin Tanımı	4
2.3 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları.....	5
2.4 Nanopartikül Üretim Yöntemleri.....	6
2.4.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi	6
2.4.2 Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi	7
2.4.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi.....	7
2.4.4 Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi	8
2.4.5 Alev Sentezi Yöntemi	8
2.4.6 Mekanik Aşındırma Yöntemi	9
2.4.7 Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi	9
2.4.8 Kimyasal Çöktürme Yöntemi	10

BÖLÜM 3

KRİSTALİZASYON	11
3.1 Kristalin Tanımı	11
3.2 Kristalizasyonun Tanımı	12
3.3 Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk.....	13
3.4 Çekirdek Oluşum Prosesi (Nükleasyon)	16
3.4.1 Birincil Nükleasyon	17
3.4.1.1 Homojen Nükleasyon	17
3.4.1.2 Heterojen Nükleasyon	18
3.4.2 İkincil Nükleasyon	18
3.5 Kristal Büyüme Teorileri	19
3.6 Kafesler ve Kafes Sistemleri	19
3.6.1 Miller İndeksi Ve Kafes Yüzeyleri	23
3.7 Kristalin Yapısı ve Kristal Şekilleri	24
3.7.1 Kübik Sistem	26
3.7.2 Tetragonal Sistem	27
3.7.3 Ortorombik (Romboedral) Sistem	27
3.7.4 Hekzagonal sistem	28
3.7.5 Monoklinik (Monoklinal) sistem	28
3.7.6 Triklinal Sistem	29
3.7.7 Rombohedral Sistem	30

BÖLÜM 4

BARYUM SÜLFAT	31
4.1 Baryum Sülfat ve Barit	31
4.2 Baryum Sülfat Kristalizasyonun Endüstrideki Önemi	33
4.3 Nano Baryum Sülfat Kullanımı	35
4.4 Nano Baryum Sülfat Üretimi	36
4.5 Katkı Maddesi ile Doğrudan Çöktürme Kristalizasyonu	37

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	45
5.1.1 Kimyasal maddeler	45
5.1.2 Cihazlar	46
5.1.3 Deney Düzenekği ve Kristalizasyon Deneyi	47
5.1.4 Karakterizasyon	51

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR	52
6.1 Katkı Maddesiz BaSO ₄ Kristalizasyonu	52
6.2 EDTA Varlığında BaSO ₄ Kristalizasyonu	55
6.3 PAA Varlığında BaSO ₄ Kristalizasyonu	58
6.4 PVSA Varlığında BaSO ₄ Kristalizasyonu	61
6.5 Baryum Sülfat Kristalizasyonunda pH Etkisi	64

6.5.1	EDTA ile yapılan pH Deneyleri	64
6.5.2	PAA ile yapılan pH Deneyleri	66
6.5.3	PVSA ile Yapılan pH Deneyleri	68
6.6	Baryum Sülfat Kristalizasyonunda Katkı Maddelerinin Konsantrasyonlarının Etkisi	69
6.6.1	EDTA İle Yapılan Konsantrasyon Deneyleri	69
6.6.2	PAA İle Yapılan Konsantrasyon Deneyleri	71
6.6.3	PVSA İle Yapılan Konsantrasyon Deneyleri.....	72
6.7	Baryum Sülfat Kristalizasyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	73
6.8	Baryum Sülfat Kristalizasyonunda Ekleme Süresinin Etkisi	75
6.9	Farklı Katkı Maddelerinin Baryum Sülfat Kristallerinin Boyut ve Morfolojisine Etkilerinin Kıyaslanması	76
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		81
KAYNAKLAR.....		83
EK-A		
XRD ANALİZ VERİLERİ		89
A-1 Katkı Maddesiz Sentezlenen BaSO ₄ Kristalleri.....		89
A-2 EDTA Varlığında Sentezlenen BaSO ₄ Kristalleri		91
A-3 PAA Varlığında Sentezlenen BaSO ₄ Kristalleri		92
A-4 PAA Varlığında Sentezlenen BaSO ₄ Kristalleri		93
ÖZGEÇMİŞ.....		94

SİMGE LİSTESİ

α, β, γ	Kristal yüzeylerde doğrultular arasındaki açılar
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
R	Gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
α	Başlangıç çözeltisindeki çözünenin aktivitesi
α_0	Son çözeltideki çözünenin aktivitesi
S	Doygunluk oranı
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı
C_{eq}	Kristal partiküllerin çözünürlüğü
C_∞	Sınırsız kristal boyutunun çözünürlüğü
γ	Spesifik yüzey enerjisi
V_m	Molar hacmi
N	Mol sayısı
σ	Bragg açısı
β	FWHM (Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik)
cm	Santimetre
nm	Nanometre

KISALTMA LİSTESİ

BaCl ₂	Baryum Klorür
BaSO ₄	Baryum Sülfat
EDTA	Etilendiamin Tetraasetik Asit
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FWHM	Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
PAA	Poliakrilik Asit
pH	Asitlik-Bazlık Derecesi
PVSA	Polivinilsülfonik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3. 1	Kristal (A) ve amorf (B) yapıları maddelerde moleküllerin düzenlenişinin şematik görünümü [40]..... 12
Şekil 3. 2	Çözünürlük- süper çözünürlük grafiği [48]..... 15
Şekil 3. 3	Çekirdeklenme türleri [51] 17
Şekil 3. 4	Nokta kafesi [38] 20
Şekil 3. 5	Birim hücre [38] 21
Şekil 3. 6	Yönlerin indeksleri [38] 23
Şekil 3. 7	Bazı bilinen maddelerin kristallerinin Miller indeksi ile gösterimi [38] 24
Şekil 3. 8	Basit kristal şekilleri [53] 25
Şekil 3. 9	Birim hücre [53] 26
Şekil 3. 10	Kübik sistem [55]..... 27
Şekil 3. 11	Tetragonal sistem [55] 27
Şekil 3. 12	Ortorombik sistem [55]..... 28
Şekil 3. 13	Hekzagonal sistem [55] 28
Şekil 3. 14	Monoklinik sistem [55] 29
Şekil 3. 15	Triklinik sistem [55] 29
Şekil 3. 16	Rombohedral Sistem [55] 30
Şekil 4. 1	Baryum sülfatın molekül yapısı [59] 32
Şekil 4. 2	Baryum sülfat birim hücresinin üç boyutlu modeli [59] 32
Şekil 4. 3	Nano BaSO ₄ TEM görüntüleri [70] 37
Şekil 4. 4	Nano BaSO ₄ SEM görüntüleri [70] 37
Şekil 4. 5	Nano BaSO ₄ XRD desenleri [70] 38
Şekil 4. 6	Nano BaSO ₄ FT-IR desenleri [70]..... 39
Şekil 4. 7	EDTA yokluğunda (a) ve varlığında (b) üretilen BaSO ₄ kristalleri [71] 40
Şekil 4. 8	Farklı pH' larda; pH 6 (a), pH 7 (b), pH 8 (c), pH 9 (d), pH 10 (e), ve pH 11 (f) EDTA varlığında 5 gün yaşlandırma sonrasında elde edilen kristallerin SEM görüntüleri [71]..... 41
Şekil 4. 9	EDTA ile elde edilen BaSO ₄ parçacıklarının XRD desenleri [71] 42
Şekil 4. 10	Farklı PVA konsantrasyonları ile sulu bir çözeltide hazırlanan nano BaSO ₄ parçacıklarının X-ışını difraksiyon spektrumları (a) % 0 (sulu ortam,% 0 PVA), (b) % 1 (% 1 PVA çözeltisi), (c) % 3 (% 3 PVA çözeltisi), (d) % 5 (% 5 PVA çözelti), ve (e) % 7 (% 7 PVA çözeltisi) [11] 43

Şekil 4. 11	Farklı kalsinasyon derecelerinde elde edilen baryum sülfat kristallerinin XRD spektrası (a) 0% PVA, 80 °C, (b) 3%, 800 °C, (c)3%, 600 °C ve (d) 3%, 400 °C [11].....	43
Şekil 5. 1	Manyetik karıştırma hızı, pH ve sıcaklık kontrolü.....	48
Şekil 5. 2	Baryum sülfat kristalizasyon deney düzeneği.....	49
Şekil 5. 3	Baryum sülfat kristalizasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 5. 4	Deney sistemi başlangıç (a) ve bitiş (b) anları.....	50
Şekil 6. 1	BaSO ₄ parçacıklarının FT-IR spektrası.....	52
Şekil 6. 2	BaSO ₄ parçacıklarının XRD spektrası.....	53
Şekil 6. 3	BaSO ₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH6, 25°C).....	55
Şekil 6. 4	EDTA varlığında üretilen BaSO ₄ parçacıklarının FT-IR spektrası.....	56
Şekil 6. 5	EDTA varlığında üretilen BaSO ₄ parçacıklarının XRD spektrası.....	57
Şekil 6. 6	EDTA ile üretilen BaSO ₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH 6, 25°C).....	58
Şekil 6. 7	PAA varlığında üretilen BaSO ₄ parçacıklarının FT-IR spektrası.....	59
Şekil 6. 8	PAA varlığında üretilen BaSO ₄ parçacıklarının XRD spektrası.....	60
Şekil 6. 9	PAA ile üretilen BaSO ₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH 6, 25°C).....	61
Şekil 6. 10	PVSA varlığında üretilen BaSO ₄ parçacıklarının FT-IR spektrası.....	62
Şekil 6. 11	PVSA varlığında üretilen BaSO ₄ parçacıklarının XRD spektrası.....	63
Şekil 6. 12	PVSA ile üretilen BaSO ₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH 6, 25°C).....	64
Şekil 6. 13	Farklı pH'larda EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) pH4, b) pH6, c) pH8.....	66
Şekil 6. 14	Farklı pH'larda PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) pH4, b) pH6, c) pH8.....	67
Şekil 6. 15	Farklı pH'larda PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) pH4, b) pH6, c) pH8.....	69
Şekil 6. 16	Farklı konsantrasyonlarda EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) 0.01M, b) 0.05M, c)0.1M, d)0.5M.....	70
Şekil 6. 17	Farklı konsantrasyonlarda PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) 0.0001M, b) 0.0005M, c)0.001M.....	72
Şekil 6. 18	Farklı konsantrasyonlarda PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) 0.0001M, b) 0.0005M, c)0.001M.....	73
Şekil 6. 19	Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş BaSO ₄ kristalleri a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C..	74
Şekil 6. 20	Farklı ekleme sürelerinde elde edilmiş BaSO ₄ kristalleri a) 10dk, b) 5dk, c)1dk.....	75
Şekil 6. 21	Farklı konsantrasyonlarda katkı maddeleri kullanılarak üretilen kristallerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6. 22	Farklı pH'larda katkı maddeleri kullanılarak üretilen kristallerin SEM görüntüleri.....	79

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Kristal sistemleri ve Bravais kafesi [38]..... 22
Çizelge 4. 1	Katkı maddesi olarak kullanılan baritin özellikleri[64]..... 35
Çizelge 5. 1	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal katkı maddeleri.....46
Çizelge 6. 1	Katkı maddesiz üretilen baryum sülfatın ortalama parçacık boyutu.....54
Çizelge 6. 2	EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı pH değerlerindeki ortalama parçacık boyutları..... 65
Çizelge 6. 3	PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı pH değerlerindeki ortalama parçacık boyutları..... 67
Çizelge 6. 4	PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı pH değerlerindeki ortalama parçacık boyutları..... 68
Çizelge 6. 5	EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı konsantrasyon değerlerindeki ortalama parçacık boyutları..... 70
Çizelge 6. 6	PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı konsantrasyon değerlerindeki ortalama parçacık boyutları..... 71
Çizelge 6. 7	PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı konsantrasyon değerlerindeki ortalama parçacık boyutları..... 72
Çizelge 6. 8	Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş BaSO ₄ kristallerinin boyutları..... 74
Çizelge 6. 9	Farklı ekleme sürelerinde elde edilmiş BaSO ₄ kristallerinin boyutları..... 75
Çizelge 6. 10	SEM analizlerine göre farklı konsantrasyonlarda katkı maddeleri kullanılarak üretilen kristallerin belirlenen parçacık boyutları.....77

**NANO BOYUTTA BaSO₄ KRİSTALLERİNİN ÜRETİMİNDE DENEYSEL
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Murat Alper CEDİMAĞAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Günümüzde araştırma ve geliştirme alanlarında küçük parçacıkların üretimi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Bu nano parçacıkların, heterojen kataliz, yarı iletkenler, mikro elektronik, bilgi depolama, ilaç, boya ve seramik sanayi gibi pek çok alanda geniş uygulama potansiyeli mevcuttur. Kristaller çok küçük boyutlara indirildiğinde yüzey alanlarında büyük bir artış meydana gelir ve çok farklı yeni özellikler kazanabilirler. Nano boyutta sentezlenen baryum sülfatın yüzey alanının artması sayesinde malzemelerin termal kararlılığı, kristalleşme hızı, direnç etkinliği ve termolüminesans özelliklerinde geliştirilmiş avantajlar sağlanmaktadır.

Oluşan nano parçacıkların hacme karşı yüzey alanının yüksek olması nedeniyle bu parçacıkların yüzey aktiviteleri de oldukça yüksektir ve dolayısıyla topaklanma eğilimindedirler ve bu durum uygulanabilirliklerini azaltmaktadır. Kullanıldığı alan ve malzemeye uygun özelliklere sahip baryum sülfat parçacıklarının elde edilebilmesi için topaklanmaların engellenebildiği, kontrollü boyut ve morfolojilerde üretim yapabilmek kritik önem arz etmektedir.

Yapılan bu çalışmada petrol endüstrisi başta olmak üzere plastik, ilaç, boya vb. sektörler için büyük öneme sahip baryum sülfat kristalizasyonuna etilendiamin tetraasetik asit, poliakrilik asit ve polivinil sülfonik asit'in etkileri incelenmiştir. Katkı maddeleri farklı konsantrasyonlarda kullanılarak baryum sülfat kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve meydana gelen kristallerinin parçacık boyutu, morfolojik özellikleri

ve topaklanma eğilimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca pH, sıcaklık ve ekleme süresi gibi farklı kristalizasyon parametrelerinde üretimler yapılmış ve kristalizasyon prosesine etkileri incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar değerlendirildiğinde pH, kullanılan katkı maddesi ve konsantrasyonlarının baryum sülfat kristallerinin ortalama boyut, morfoloji ve topaklanma eğilimini önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kristalizasyon, baryum sülfat, nano, etilendiamin tetraasetik asit, poliakrilik asit, polivinil sülfonik asit

**INVESTIGATION OF EXPERIMENTAL PARAMETERS IN THE MANUFACTURE
OF NANO SIZED BaSO₄ CRYSTALS**

Murat Alper CEDİMAĞAR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Emel AKYOL

Today, the production of small particles in research and development fields has become an important subject. These nano-particles have wide application potential in many areas such as heterogeneous catalysis, semiconductors, microelectronics, data storage, pharmaceutical, paint and ceramic industrial applications. When the crystals are reduced to very small dimensions, a large increase in surface area occurs and this can earn them many new different features. With the increase of surface area of the barium sulfate synthesized in a nanometer range, improved benefits are provided to the properties of a material such as thermal stability of the materials, the crystallization rate, resistance activity and thermoluminescence properties.

The resulting surface activity of these nano particles is quite high due to the high surface area to volume ratio of the particles and as a result they tend to agglomerate which decreases their applicability. In order to obtain the barium sulfate particles with the appropriate properties for the material that it is used, avoiding the agglomeration and having a controlled size and morphology during the production is of critical importance.

In this study the effects of ethylenediamine tetraacetic acid, polyacrylic acid and polyvinyl sulfonic acid on barium sulfate crystallization which has a great importance for industries such as pharmaceuticals, paint, plastic and especially the oil industry

were investigated. The barium sulfate crystals synthesized with the additives used in different concentrations and the effects of these additives on the properties of the crystals such as particle size, morphology and tendency to agglomerate were investigated. In order to examine the effect of various experimental conditions on crystallization process, productions were also carried out in different pH, temperature and addition.

Concidering the results of the experimental studies, it is observed that the concentration of the used additives and the pH of the barium sulfate crystallization has significant effects on the average size, morphology and agglomeration tendency of the formed crystals.

Keywords: Crystallization, barium sulfate, nano, ethylenediamine tetraacetic acid, polyacrylic acid, polyvinyl sulfonic acid

1.1 Literatür Özeti

Materyallerin boyutları nanometrik çaplara düşürüldüğünde farklı yapısal, elektronik, optik, manyetik ve kimyasal özellikler kazanabildikleri bilinmektedir [1]. Nano materyallerin benzersiz özellikleri sebebi ile katkı maddesi, kataliz, ilaç, elektronik, seramik, pigment, kozmetik vb. gibi çok sayıda uygulama alanı bulunduğundan kontrollü boyut, morfoloji ve üst yapıya sahip malzemelerin üretimi yoğun olarak araştırılmaktadır [2], [3], [4]. Genellikle barit olarak adlandırılan baryum sülfat (BaSO_4), yüksek özgül ağırlığı, X-ışını opaklığı, inertliği ve beyazlığı nedeni ile çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Plastik, kauçuk, litografik mürekkep, boya endüstrisi, muşamba ve farmasötik formülasyonlarda kullanılan çok önemli bir dolgu maddesidir. Baryum sülfat X-ışını azaltma amacıyla yalıtkan özelliğe sahip baryum sülfat/epoksi kompozit malzemelerin oluşturulması için polimerlerde kullanılmıştır. Ayrıca, baryum sülfat biyomineralizasyon ve moleküler tanıma çalışmalarında da uygulanır ve çok iyi bir termoluminesans malzemesi olduğundan radyasyon dozimetre alanında kullanmak için de uygundur [5], [6].

Baryum sülfat, yalnızca tek bir fazda kristalleştiğinden ve basit bir kimyaya sahip olduğundan kristallizasyonu araştırmak için bir model sistem olarak yaygınca kullanılmıştır [7], [8], [9], [10]. BaSO_4 partiküllerinin hazırlanması parçacık büyüklüğü dağılımı, kristal büyümesi ve morfolojisi ve çöktürme modellerini incelemek, karıştırma hızı ve besleme konumunun kristalizasyona etkisini değerlendirmek amacıyla geniş olarak ele alınmıştır [11], [12].

Nano BaSO₄ üretimi reaksiyon ve çöktürme gibi sentez (oluşumu) süreçleri ile veya öğütme prosesleri ile yapılabilir [13]. Nano BaSO₄ üretim amaçlı katkı maddesi olarak organik ve inorganik maddelerin kullanıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur [14], [15], [16].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, baryum sülfat kristallerinin parçacık büyüklüğü, yapı ve morfoloji kontrolü için üç farklı katkı maddesi (etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), poliakrilik asit (PAA), polivinil sülfonik asit (PVSA)) seçilerek etkileri kıyaslanmıştır. Ayrıca deneyler farklı pH, sıcaklık, ekleme süresi gibi kristalizasyon koşullarında yürütülerek bu koşulların sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir.

1.3 Özgün Değer

Bu çalışmada nano boyutta baryum sülfat kristalleri üretilmesi amacıyla kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Oluşan kristallerin boyut ve morfoloji kontrolünün sağlanması için katkı maddesi olarak EDTA, PAA ve PVSA kullanılmıştır. Bu katkı maddelerinin BaSO₄ kristalizasyonu kontrolünde etkili sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır.

Literatürde baryum sülfat kristalizasyonunda katkı maddesi olarak PVSA'nın kullanıldığı herhangi bir çalışma olmadığı gibi deneyler için seçilen bu üç katkı maddesinin morfoloji ve boyut kontrolü üzerindeki etkilerinin kıyaslandığı bir çalışma da bulunmamaktadır.

Katkı maddelerinin konsantrasyonlarının kristalizasyon üzerindeki etkisinin incelenmesinin yanı sıra farklı pH, sıcaklık ve ekleme sürelerinde yürütülen deneyler sayesinde, kullanılan katkı maddelerinin oluşan kristallerin morfoloji, boyut ve topaklanma eğilimi üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiş ve kıyaslanmıştır.

2.1 Nanoteknolojinin Tarihçesi

Nanoteknolojiyle ilgili ilk kavramlar, ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından atomların direkt kontrolü aracılığıyla bir sentezin olasılığından bahsettiği konuşması üzerine başlamış ve “Nanoteknoloji” terimi ilk kez 1974’te Norio Taniguchi tarafından kullanılmıştır. Feynman’ın kavramlarından etkilenen K. Eric Drexler, “nanoteknoloji” teriminden bağımsız olarak nano-ölçek çevirici fikrini öne sürmüştür. Drexler ayrıca 1986’da nanoteknoloji kavramları ve sonuçları hakkında toplum bilinci oluşturmak için The Foresight Institute (Öngörü Enstitüsü)’nü kurmuştur [17], [18].

Nanoteknolojinin bilim dalı olarak ortaya çıkması, 1980’lerde teorik ve kamu işlerinin birleşmesiyle olmuştur. Bu birleşim, nanoteknoloji için ve maddenin atomik kontrolüne biraz daha dikkat çeken yüksek görünürlüklü deneysel gelişmeler için kavramsal bir çerçeve geliştirmiş ve yaygınlaştırmıştır. 60 karbon atomuyla meydana gelmiş Fulerenler (C60) 1985’te kimya dalında Nobel Ödülü kazanan Harry Kroto, Richard Smalley ve Robert Curl tarafından keşfedilmiştir. C60 ilk başta nanoteknoloji olarak tanımlanmamıştır; bu terim, nano-ölçek elektroniki ve araçları için olası uygulamalar öneren, ilgili grafen tüpleri (karbon nanotüpleri veya Bucky tüpleri) ile daha sonraki çalışmalarda kullanılmıştır [19], [20].

2000’li yılların başında, hızla gelişen bu alan bilim, siyaset ve ticaret alanında dikkati arttırdı. Bu sırada, nano-ölçek teknolojilerindeki gelişmelere dayanan ürünlerin

ticarileşmesi başladı. Bu ürünler nanomateryallerin dökme uygulamalarıyla sınırlıdır ve maddenin atomik kontrolünü içermemektedir [20].

ABD’de nanoteknolojinin büyüklüğe dayalı tanımını formülize eden ve nano-ölçek araştırmaları üzerine fon kuran National Nanotechnology Initiative ile başlayarak nanoteknoloji araştırmaları tüm dünyada desteklemeye ve finanse edilmeye başlanmıştır. 2000’li yılların ortalarına doğru bilimsel ilgi gelişmeye devam etti. Maddenin atomik hassas kontrolü üzerine odaklanan, ayrıca var olan tasarlanmış kapasiteler, amaçlar ve uygulamaları tartışan, nanoteknoloji yol haritaları üretmek için projeler ortaya çıktı [21].

2.2 Nanoteknolojinin Tanımı

‘Nano’ kelimesi kök olarak Yunancadan gelmekte ve cüce anlamında kullanılmaktadır. Bir Nanometre (nm) metrenin milyarda biri kadar bir uzunluğa sahiptir ve teorik olarak milimetrenin de milyonda biri kadar bir uzunluktur [22].

Nanoteknoloji; atomların ve moleküllerin en küçük birimlerini ifade etmek ve maddeyi atomik boyutu ile kontrol etmek amacı ile kullanılmaktadır. Atom üstüne atom koyarak yeni maddeler oluşturmayı ve mevcut maddelerin moleküler yapısını değiştirerek yeni maddeler oluşturma çalışmalarını içermektedir. Eğer doğadaki atomik dizilim taklit edilebilir ya da kopyalanabilirse atomlar hareket ettirilebilir ve böylece birçok farklı madde oluşumu sağlanabilir. Birçok dalda mevcut sınırlar kaldırılabilir ve kömür gibi bir maddenin molekülleri değiştirilerek elmas elde edilebilir. Bu düşünce günümüzde nanoteknolojiye olan ilgiyi artırmakla beraber bu alandaki çalışmaları da hızlandırmıştır [23].

Nano teknolojinin başlıca amacı nano ölçekteki yapıların analizi, nano boyuttaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması, nano ölçekli malzemenin üretimi, nano duyarlıkta aletlerin geliştirilmesi ve nanoskopik ve makroskopik dünya arasında bağ kurulmasına yardımcı olacak yöntemlerin bulunup geliştirilmesidir [23].

Nanoteknolojinin yüksek potansiyeli ise kuantum fiziğinin kanunları sayesinde açığa çıkmaktadır. Bu aşamada nano ölçülerde kuantum fizik yasaları devreye girer ve optik,

elektronik, manyetik depolama, hesaplama, kataliz ve diğer alanlarda yeni uygulamalara olanak sağlar [22].

Kısacası nanobilim nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan bu yeni davranışları kuantum kuramı kavramı ile anlamamızı sağlar, nanoteknoloji ise ya yeni nanoyapılar tasarlayıp sentezlemeyi ya da nanoyapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve bu yeni yapıları yeni işlevlerde kullanmayı amaçlar [21].

2.3 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknolojinin alanı oldukça geniştir ve genişlemektedir. Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, bilgisayar, malzeme bilimi, elektronik gibi alanlarda kullanımının yanında, tıp alanında da oldukça çarpıcı gelişmelere imkân sağlamaya başlamıştır. Nanometre boyutunda inorganik materyalin kimyasal sentezi, morfolojisi ve yapısı sofistike alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Nano ölçekteki materyallerin erime noktası, yüzey sertliği, elektrik iletkenliği, çözünürlüğü ve yüzey reaktifliği yığın halindeki malzemelerden farklılık gösterir. Bu özelliklerin değişiminde parçacık boyutu haricinde şekil ve boyut dağılım aralığının da önemli etkisi vardır [4].

Uygulama alanlarında nanoteknoloji kapsamı iki konu ile ilişkilendirilir. Bunlar pozisyonel (moleküler) kontrol ve kolay tekrarlanabilirliktir. Pozisyonel kontrol ürün ve yan ürünlerin moleküler düzeyde kontrolü esasına dayanır. Endüstriyel ya da doğal tüm ürünlerin özellikleri atomların nasıl düzenlendiklerine bağlıdır. Günümüzde makroskobik üretim yöntemleri ise moleküler düzeyde çalışmaya oldukça yetersiz kalmaktadırlar. Moleküler nanoteknoloji, moleküler kimya ve fizik ile mekaniksel tasarım, yapısal analiz, bilgisayar bilimi, elektrik mühendisliği ve sistem mühendisliğinin mühendislik temellerini birleştiren, yeni gelişen disiplinler arası bir sahadır. Kolay tekrarlanabilirlik ise ürünlerin teminini ucuzlatılması ile ilgilidir. Düşük maliyetli üretimin gerçekleşmesi için nanoteknoloji uygulamasının kolay dizayn edilmesi ve kolay tekrarlanır olması gerekmektedir. Atomik özellikli ürünler, mukavemet, sertlik, hız ve verimlilikte yüksek oranlar gösterirler, yüksek kaliteli ve düşük maliyetlidirler [24].

2.4 Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdan yukarı “Bottom Up” ve yukarıdan aşağı “Top Down” olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir [25].

Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde, hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir [26].

Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütürken partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanokristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır [25].

Genel olarak yukarıdan-aşağıya imalat külfetli ve zaman alıcıdır, ancak aşağıdan-yukarıya imalat ise atom veya molekül seviyesinden başlayarak, nanoyapılara ulaşılır ve bu yöntemle imalat nispeten daha ekonomiktir. Bu aşağıdan yukarı sistemlerde kullanılan işlemlerden biride kimyasal sentez yöntemidir. Kimyasal sentez tekniğinin basitliği, ucuz olması, karmaşık düzenek gerektirmemesi, yabancı atomların katılmasının mümkün olması ve büyük miktarda malzeme elde edilebilmesi gibi çok sayıda avantajı vardır [4]. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları aşağıda özetlenmektedir.

2.4.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi

Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısı parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı; kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısı parçalanması sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi için H₂, CO veya CH₄ gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isı parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya

nanopartiküller fırın çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı içerisinde sıvı azot geçen bir çubuğun kullanılması ile kapalı bir bölme içerisinde partiküllerin çöktürülmesidir. Kimyasal buhar çöktürme yönteminde üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalinitesi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir [27], [28].

2.4.2 Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi

Gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nanopartiküllerinin laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya redükleyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye ve daha sonra redüksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak partikül oluşumu gerçekleştirilmektedir.

İşlem sırasında hidrojen gazı tek başına hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabileceği gibi bununla birlikte azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Reaktanların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalinitesini kontrol eden başlıca faktörlerdir [29].

2.4.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi

Yöntem, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir. Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu sistemde kalma sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan asal gazın kütlesinin artması partikül boyutunda da artışa sebep olacaktır [30].

2.4.4 Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi

Aşağıdan yukarıya yaklaşımla moleküler seviyeden nanopartikül üretimi için kullanılan sentetik metotlar, farklı mikroheterojen sistemlerin kullanımını temel alır. Bahsedilen mikroheterojen sistemler, sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemülsiyonlar formunda olabilirler. Bunlar hızlı ve düşük maliyetli teknikler olup, metaller, oksitler, sülfatlar ve suda çözünmeyen maddeler ile birlikte, suda çözünebilir inorganik ve organik malzemelerin nano boyutta sentezlenmesini mümkün kılmaktadır. Mikroheterojen sistemler son ürün olarak pratik uygulamalara sahiptir. Manyetik, elektrik, ısıtma veya yağlayıcı özelliklere sahip olabilen ve günden güne ilginin arttığı bu tür sistemlere nano akışkanlar denmektedir. Özellikle manyetik nano akışkanlar günümüzde medikal sektörden otomotiv sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulmuştur [31].

Bu yöntem, metalik nanopartiküllerin ve demir içeren manyetik nanopartiküllerin sentezlenmesi için elverişlidir. Ayrıca aynı partiküllerin FeCl_3 ve NaOH içeren sulu çözeltilerden farklı bir mikroheterojen sistemi olan tek ve çok katlı katmanlardan sentezlenmeleri de mümkündür [31].

2.4.5 Alev Sentezi Yöntemi

Nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisinin kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için de uygundur. Buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunan alev sentezi tekniğinde, kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler, başlangıç malzemesi olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir [31], [32].

2.4.6 Mekanik Aşındırma Yöntemi

Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde, nano yapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur. Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi nano yapıları malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Tekniğin endüstriyel kullanımı işlem sırasında kolaylıkla kırılabilen, sert ve gevrek özellikli malzemeler ile sınırlıdır.

İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zor da olsa ortadan kaldırılabilir [33].

2.4.7 Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) Yöntemi

Ultrasonik atomizasyon ile sprey elde etme tekniği uzun zamandır özellikle tıbbi alanda uygulamalarından ve ince film üretiminden bilinmektedir. Fakat mikron altı boyutlu partiküllerin bu yöntemle üretimi yaklaşık son yirmi yıldır gerçekleştirilmektedir. Toz üretim teknolojisi açısından Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek saflıkta metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır. Proses birbirinden ayrı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısı parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol senteziyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde gerçekleşir. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık–zaman profili sprey piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir [34].

2.4.8 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Nanopartiküllere ilk yaklaşımlardan biri sulu çözeltilerden çöktürme yöntemidir. Nihai ürünün özelliklerini etkileyen sayısız prosesin eş zamanlı olarak meydana geldiği çöktürme işlemi teorisi basit değildir ve temel mekanizmaların bazıları hala iyice anlaşılamamıştır. Tipik bir çöktürme reaksiyonunun ilk adımında reaksiyon koşulları çok az çözünebilir parçacıkların eş zamanlı olarak üretimini en üst düzeye çıkarmak üzere ayarlanır [35].

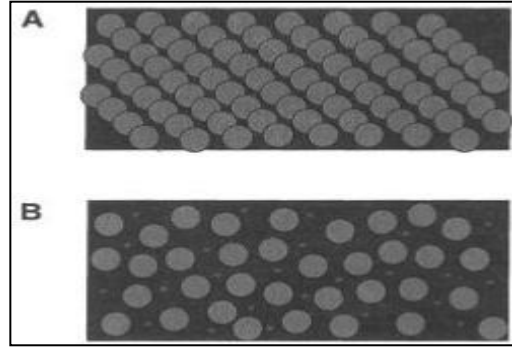
Son ürünün parçacık boyutu ve morfolojisi gibi kilit özelliklerini agregasyon veya Ostwald olgunlaşması gibi ikincil süreçler belirler. Çözelti içinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sıvı-faz sentezi temeline dayandığı için, karıştırmaya etkisi olan bütün reaksiyon koşullarını kontrol altında tutmak kritik öneme sahiptir. Çöktürme yönteminin avantajlarından biride tek dağılımlı nanopartikül fabrikasyonunu mümkün kılacak etkin parçacık boyut kontrolü sağlanabilmesidir. Çok miktarda çözücü ve sürfaktant madde kullanımı ise bir dezavantajdır [36].

KRİSTALİZASYON

3.1 Kristalin Tanımı

Bir maddeyi oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu şekilde maddenin yapısına bağlı olarak dizilmeleriyle meydana gelen katı faz kristal olarak adlandırılmaktadır. Bir kristal malzemede uzun-aralıkta düzen mevcuttur. Atomlar, atomsal ölçekte uzun mesafelerde tekrar eden düzenli bir yapı (birim hücre) oluştururlar. Yani katılaşma sırasında atomlar, en yakın komşu atomlara bağlanırken üç boyutta tekrar eden bir düzenin içinde yerlerini alırlar. Herhangi bir kristaldeki birim hücrenin mutlak boyutlarını ölçmek, hücredeki atom sayısını tayin etmek ve kristal yapısında atomların düzenlerini belirlemek mümkündür. Kristallenme ortamı ve süresi oluşan kristallerin boyut ve morfolojisini etkiler [37], [38].

Kristaller değişen bağ kuvvetleri nedeniyle yüksek düzenli yapı gösterirler. Kristalleşmeyen malzemelerde, uzun aralıkta atomsal düzen bulunmadığından bu özellik kristalleri amorf katılardan ayırmaktadır [39]. Kristal yapı bir maddenin oluşumunda, moleküller veya iyonlar Şekil 3.1’de şematik olarak gösterildiği gibi düzenli bir kafes yapısında yerleşirler.



Şekil 3. 1 Kristal (A) ve amorf (B) yapıları maddelerde moleküllerin düzenlenişinin şematik görünümü [40]

3.2 Kristalizasyonun Tanımı

Kristalizasyon katı oluşturularak sıvıların arındırıldığı önemli bir ayırma işlemi olmasının yanı sıra sıvı çözelti veya gaz içinde bulunan moleküllerin aynı kafes yapısında bulunan katı faza dönüştürülmesiyle yürütülen bir parçacık oluşturma sürecidir [41].

'Kristalizasyon' Kimya Mühendisliği ve İlaç Mühendisliği lisans müfredatında öğretilen önemli temel işlemlerden biridir. Bu işlem kristalleşme ilkeleri temelinde kütle transferi mekanizması, difüzyon teorisi, ısı transfer mekanizması, hidrodinamik, çözünürlük eğrileri, ekipman tasarımı ve ekipman seçimi hakkındaki bilgileri içerir. Kimya endüstrisinde üretilen katı malzemelerin %70 lik kısmı kristalizasyon ve çözeltilerden çöktürme işlemi ile elde edilir [42], [43].

Kristaller çok sayıda kütle aktarım kademesi sonucunda meydana geldiklerinden kristalizasyon karmaşık bir süreçtir. Kristalizasyonun ilk aşaması aşırı doymuş çözeltide nükleasyon ile yeni yüzeyin oluşmasıdır. Daha sonra, oluşan yüzeye çözeltilen difüzyonla yapısal iyonların aktarılır ve ardından yüzey tarafından adsorplanır. Adsorplanan iyonların kristal yüzeyi boyunca taşınması ve kristal kafesi içerisine yerleşmesi ise kristalizasyonun son aşamasıdır [44], [45].

Kristal yapısı, boyut dağılımı ve kristalizasyon evreleri hakkında yapılan araştırmalar endüstriyel kristalizasyonun başlıca alanlarından biridir. Kristal büyümesine ilişkin fazlaca bilgi olduğu halde, nükleasyonun rastlantısal bir olay olması, çekirdeklerin çok kısa sürelerde meydana gelmesi ve çok küçük boyutlarda olması nedeniyle çekirdek oluşumunu gözlemlemek oldukça zor olduğundan kristal nükleasyonuna ait daha az bilgi bulunmaktadır [42], [43], [44], [45].

Sıcaklık, aşırı doymunluk ve karıştırma haricinde, kullanılan katkı maddeleri oluşan kristaller üzerinde oldukça önemli etkiye sahiptir. Farklı katkı maddesi kullanımı ile belirli bir kristalizasyon prosesi yavaşlatılabilir ya da hızlandırılabilir. Nükleasyon, kristal büyümesi, oluşan kristallerin boyut ve morfolojileri veya kabuk bağlama gibi özelliklerinin kontrolü endüstriyel kristalizasyonda kritik önem arz etmektedir ve az miktarda katkı maddesi kullanımı ile bu özelliklerin kontrolü mümkün olabilmektedir [46].

3.3 Doymun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik denge halinde bulunan çözeltilere doymun çözelti denir. Belirli şartlar altında (sıcaklık ve basınç) çözebileceği maksimum madde miktarından daha fazla madde çözmüş kararsız çözeltiler ise aşırı doymun çözelti olarak adlandırılır [47]. Kristal oluşumunda iki adım gereklidir. Bu adımlardan ilki yeni parçacık oluşumu, ikincisi ise bu parçacığın makroskobik boyutlara büyümesidir. İlk adım nükleasyon olarak adlandırılır. Ne yeni bir kristal oluşumu nede bu kristalin büyümesi doymun ya da doymun olmayan çözeltilerde mümkün değildir [47].

Aşırı doymun çözeltiler nükleasyonun kendiliğinden meydana geldiği kararsız (labile) ve kendiliğinden meydana gelmediği yarı kararlı (metastable) bölge olmak üzere iki sınıfa ayrılır [48].

Kristalizasyon termodinamiğine göre çözeltilerden katı faz oluşumu aşağıdaki eşitliğe göre gerçekleşir.

$$\Delta G = -RT \ln(\alpha/\alpha_0) < 0 \quad (3.1)$$

Burada;

ΔG : Gibbs serbest enerjisi (Molar serbest enerjisi)

R: Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

α : başlangıç çözeltisindeki çözünenin aktivitesi

α_0 : son çözeltideki çözünenin aktivitesidir.

α/α_0 oranı doymunluk oranı = S olarak ifade edilir.

Eğer sahip olduğumuz konsantrasyondaki aktiviteleri eşit alırsak;

$$S = \alpha/\alpha_0 \approx C/C_{eq} \text{ olur.} \quad (3.2)$$

Burada;

C_{eq} : denge konsantrasyonudur [47].

Çözelti doygunluğu denge doygunluğunun üzerinde olduğu durumda iyon çifti/molekül kümelerinin oluşumuna sebep olan çözünmüş türlerin agregasyonu-polimerizasyonu gerçekleşir ve partikül oluşumu başlar [49].

Çekirdekler kararsız denge halindedir. Yapısındaki birimleri kaybederse çözünür, kazanırsa büyüyerek kristal oluşturur. Küçük kristallerin birim kütle başına düşen yüzey enerjisinin çok olması sebebi ile büyük kristallerin çözünürlüğü mikrometre aralığındaki küçük kristallerin çözünürlüğüne kıyasla daha azdır. Küçük kristaller süper-doymuş çözelti içinde kararsız bir denge halindedir. Dolayısıyla daha büyük kristallerin büyümesi küçük kristaller kayboluncaya kadar devam eder. Bu olgu, Ostwald olgunlaşması olarak adlandırılır. Parçacık boyutunun çözünürlüğe etkisi nükleasyonda önemli bir faktördür [47].

$S > 1$ olduğunda $\Delta G < 0$ olur. Bu aşırı doygunluk şartıdır. Aşırı doygunluk oranı şöyle ifade edilir:

$$(C - C_{eq}) / C_{eq} = S - 1 \quad (3.3)$$

Bu nedenle aşırı doygunluk kristalizasyon için itici güçtür. Reaktif kristalizasyon olayı için örneğin $A(aq) + B(aq) \rightarrow AB(s)$, doygunluk oranı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$S = [A][B] / K_{sp} \quad (3.4)$$

Burada K_{sp} için eşitlik aşağıda (3.5) verilmiştir.

$$K_{sp} = [A]_{eq}[B]_{eq} = \exp(-\Delta G^\circ / RT) \quad (3.5)$$

Bileşiğin çözünürlüğü hem kristalinitesinin fonksiyonu hemde nanoyapılı çökeltilde kristalit boyutunun fonksiyonudur. Bu durum Gibbs-Thomson denklemiyle ifade edilir [51].

$$C_{eq} = C^\infty \exp(2\gamma V_m / rRT) \quad (3.6)$$

3. Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu, ancak kaçınılmaz olmadığı kararsız veya aşırı doymunluk bölgesi [47].

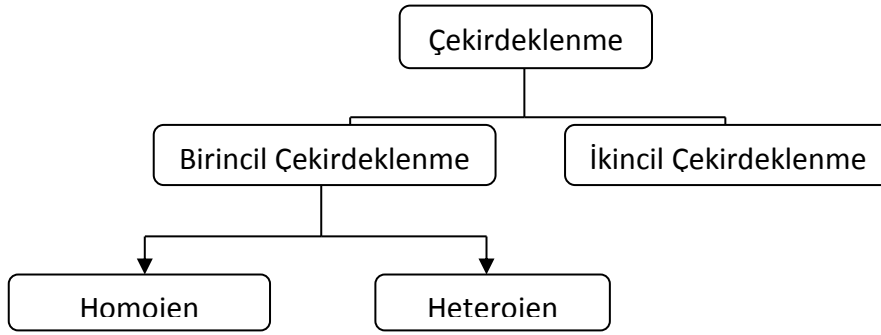
Şekil 3.2’de A noktasındaki koşullarda bulunan bir çözelti, çözücü kaybı meydana gelmeden soğutulursa ABC düzlemi üzerinde C noktasına doğru ilerler ve C noktasındaki koşullar oluşmadıkça kristalizasyon meydana gelmez. C noktasındaki koşullarda kristalizasyon kendi kendine, tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile meydana gelebilir. Çözünürlüğü çok yüksek olan maddelerin kristalizasyonunun mümkün olabilmesi için çözeltinin D noktasına kadar soğutulması etkili olabilir [47].

Çözelti içerisindeki çözücünün belirli bir miktarının buharlaşması ile de aşırı doymunluk sağlanabilir. Çözelti sıcaklığı değişmeden çözücü miktarında azalma meydana geldiğinde A noktasındaki koşullarda bulunan çözelti AB'C' çizgisi doğrultusunda C' noktasındaki koşullara ulaşır. Buharlaşmanın meydana gelmesiyle, çözelti aşırı doymun hale geçerek süper çözünürlük eğrisinin yukarısında bulunan kararsız (labile) bölgeye kaymaktadır. Bu işlem sırasında çözelti genelde C' noktasındaki şartlara varamadan, yüzeyde oluşan kristaller çözeltiye karışmakta ve kristalizasyonu beslemektedir. Kristalizasyon proseslerinde büyük çoğunlukla, soğutma ve buharlaştırma işlemleri birlikte yürütülür ve çözelti AB''C'' çizgisi boyunca bir değişim gösterir [4], [47].

3.4 Çekirdek Oluşum Prosesi (Nükleasyon)

Aşırı doymun bir çözeltide kristal taneciklerin oluşması nükleasyon olarak tanımlanır. Bir sistemin aşırı doymunluğa ulaşması kristalizasyonun gerçekleşmesi için yeterli değildir. Kristallerin meydana gelebilmesi için çözeltide katı parçacıkların, embriyonun ya da çekirdeklerin bulunması gerekir. Çekirdeklenme kendiliğinden veya yapay yollarla meydana gelebilmektedir [48].

Çözeltide oluşan kristalizasyon iki farklı adımla gerçekleşir. İlk adım yeni nükleilerin oluşumudur. İkinci adım ise bu nükleilerin daha büyük boyutta büyümesidir [50]. Çekirdeklenme türleri Şekil 3.3’ de gösterilmektedir.



Şekil 3. 3 Çekirdeklenme türleri [51]

Kristalizasyon çözeltide kristallenecek maddeye ait öncü kristaller bulundurmadan meydana geliyorsa bu tip oluşumlar homojen nükleasyon olarak adlandırılır. Homojen nükleasyon ile kristal oluşumu oldukça zor bir prosestir ancak nükleasyon teorilerinin temelini oluşturur. Çözelti içerisinde yabancı taneciklerin varlığında gerçekleşen nükleasyon ise heterojen nükleasyon olarak adlandırılır. Kristalizasyon ortamında kendi kristalleri olmadan gerçekleşen homojen ve heterojen nükleasyonlar birincil nükleasyon olarak tanımlanırlar [39]. İkincil çekirdeklenme, çözelti içerisinde kristallerin bulunması ve bu kristallerin çevresi ile etkileşmesi (kristalizör duvarları, karıştırıcı, akışkan v.b.) ile oluşur [50].

3.4.1 Birincil Nükleasyon

Birincil nükleasyon; çözelti içerisinde yeni kristal merkezlerinin meydana gelmesi ile ifade edilen homojen nükleasyon ve çözelti içerisindeki herhangi bir safsızlık ile başlayabilecek heterojen nükleasyon olmak üzere iki kısımda incelenir [50].

3.4.1.1 Homojen Nükleasyon

Homojen nükleasyon, saf ve berrak bir çözelti içinde gerekli koşulların sağlanmasıyla yeni kristal merkezlerinin oluşması olarak tanımlanır. Yüksek aşırı doygunluk derecesi olmadan homojen çekirdeklenme oluşmaz. Çözelti içinde istatistiksel dalgalanma, iyonik oluşumla ya da moleküler grupların birleşmesi ile boyutunun artmasıyla sonuçlanabilir ya da çözünebilir. Sulu çözeltiden çökme teorileri genellikle buharın yoğunlaşmasına dayanır [50].

Homojen nükleasyonun mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$A + A = A_2$$

$$A_2 + A = A_3$$

$$A_3 + A = A_4$$

.....

$$A_n + A = A_{n+1} \text{ (kritik küme)}$$

bu birleşme yapı kritik partikül boyuta ulaşana kadar devam eder [48].

3.4.1.2 Heterojen Nükleasyon

Heterojen nükleasyon, kristallenecek maddenin sadece kristal kafes yapısına benzer özellikler taşıyan yabancı bir madde varlığında meydana gelen nükleasyon olarak tanımlanmaktadır. Çözeltide yabancı katı yüzeylerin bulunması aşırı doymun çözeltilerde nükleasyon için gerekli olan enerjiyi düşürür. Bu nedenle, heterojen nükleasyon homojen nükleasyona göre daha düşük aşırı doymunluklarda gerçekleşir [50].

Heterojen nükleasyonun teorik olarak Volmer tarafından serbest enerjideki düşme, katı fazın temas açısına bağlanmıştır. Yabancı yüzeylerin aşırı doymun çözeltilerde yüzey gerilimi üzerine olan etkisinden yola çıkarak (2.4) eşitliği verilmiştir.

$$\Delta G_{\text{heterojen}} = \Delta G_{\text{homojen}} * \theta \quad (\theta < 1) \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4' de geçen θ ise (2.5) eşitliğinde tanımlanmıştır.

$$\theta = 1/4(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.5)$$

Bu eşitliğe göre heterojen nükleasyonun oluşması için daha düşük bir aşırı doymunluğa ihtiyaç vardır ve sürekli nükleasyonun oluşması ancak sıfır derecelik temas açısıyla gerçekleşir [50].

3.4.2 İkincil Nükleasyon

Aşırı doymun çözelti ortamında kristallerin bulunması metastabil bölgeyi daraltması sebebiyle nükleasyon daha düşük aşırı doymunluklarda gerçekleşebilir. Ortamda

bulunan bu kristallerin sebep olduğu yeni nükleilerin oluşunu ikincil nükleasyon olarak adlandırılır. Bu nükleasyonu aşağıdaki mekanizmalar ile tanımlanabilir.

* **Başlangıç Kırılması:** Çözeltide bulunan ana kristal yüzeyinde zayıf yapılı ve kritik çapı daha büyük kristallerin ayrılması sonucu oluşur.

* **İğne Kırılması:** Yüksek aşırı doygunluklarda kristaller iğnemi ve dentrik yapıda büyürler. Oldukça zayıf olan bu yapılar kırılarak çözelti içinde yeni kristal merkezi gibi davranırlar.

***Çarpışma Ufalanması:** Yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristaller kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılarak ana kristalden ayrılır ve nüklei gibi davranırlar [50].

3.5 Kristal Büyüme Teorileri

Aşırı doygun çözelti içerisinde kristallerin büyümesi karmaşık bir işlemdir. Bu karmaşıklığın nedeni, kristal yapısına katılacak taneciklerin kristal kafesi ile birleşmeden önce birçok adımıının mevcut olmasıdır. Kristal yapısına katılan büyüme ünitelerinin farklılığı (atomlar, moleküller, iyonlar, hidratlı katı moleküller, polimer, kümeler vs.) kristallenme sistemine ve çözücüye bağlı olarak olayı daha karmaşık hale getirmektedir [39].

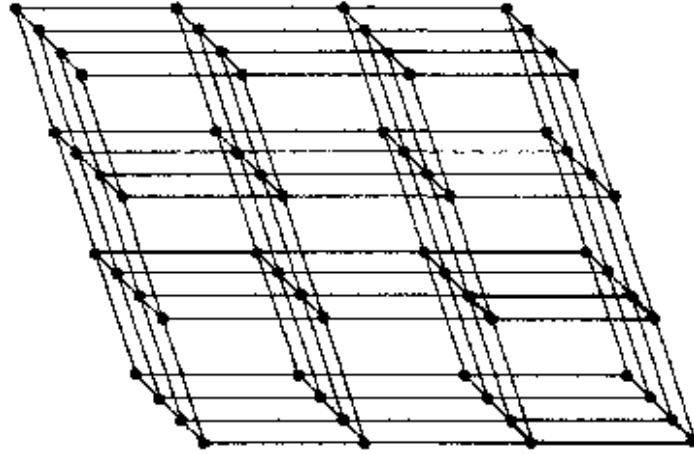
Yüzey enerji teorisi, adsorpsiyon tabaka teorisi, kinematik teori ve difüzyon–reaksiyon teorisi en bilinen kristal büyüme mekanizmalarıdır. Yüzey enerji teorisi büyüyen kristalin minimum enerji seviyesinde olduğu kabulüne dayanır. Difüzyon teorilerine göre maddenin kristal yüzeyinde sürekli olarak çöktüğü kabul edilir ve bu çökme hızının çökme noktası ve yığın çözeltisi arasındaki konsantrasyon farkına orantılı olduğu kabul edilir. Volmer’in önerisine göre, kristal büyümesi kesikli bir prosestir ve adsorpsiyon tabaka teorilerine göre büyüme kristal yüzeyinde tabaka tabaka ve adsorbsiyonla meydana gelir [48].

3.6 Kafesler ve Kafes Sistemleri

Kristal cansız maddelerin en düzenli türüdür. Kristal yapısına moleküller, atomlar ve iyonlar kristal kafesleri olarak adlandırılan düzenli tekrarlanan diziler halinde

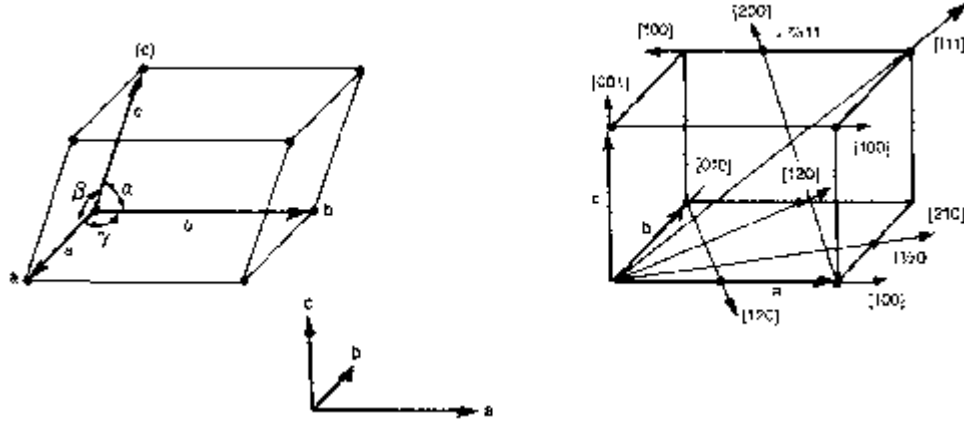
yerleşmiştir ve keskin köşeleri, düz kenarları veya yüzeyleri olan çok yüzeyli yapılar şeklinde oluşurlar. Her ne kadar yüzeylerin göreceli boyutları ve aynı malzemeden oluşan çeşitli kristallerin kenarları değişiklik gösterebilir, bitişik yüzeyler arasındaki açı aynı malzemenin her kristalli için sabittir ve bu özellik kimyasal maddeler arasında fiziksel özelliklerde farklılık oluşmasına neden olan karakteristik malzeme özelliğidir [52].

Kristaller, atomları periyodik olarak tekrarlanan bir sıra ile dizilmiş katı maddelerdir. Eğer kristal geometrik olarak düşünülürse ve var olan atomlar ihmal edilirse, kristali temsil eden nokta kafes kavramı kullanılır. Nokta kafes, her birinin çevresi aynı şekilde çevrelenmiş düzenli noktalar kümesidir. Buna ek olarak da, nokta kafesi uzaysal boyut cinsinden de ifade edilebilir: a , b ve c ve açılar cinsinden: α , β , ve γ . Şekil 3.4’de de görüldüğü gibi nokta kafesi örneği tekrarlanan ünitelerden oluşmuştur [38].



Şekil 3. 4 Nokta kafesi [38]

Uzunluklar ve açılar kafes parametreleri olarak bilinir ve bu parametrelerden oluşan tekil bir hücreye birim hücre denir. Birim hücre Şekil 3.5’de gösterilmiştir [38]



Şekil 3. 5 Birim hücre [38]

Çok sayıda kafes dizilişi ve birim hücre bulunmaktadır. 1848’de Bravais tarafından 14 tane nokta kafesi oluşturulmuştur. Bu nokta kafesleri 7 kategoriye ayrılır (Çizelge 3.1.)

Çizelge 3. 1 Kristal sistemleri ve Bravais kafesi [38]

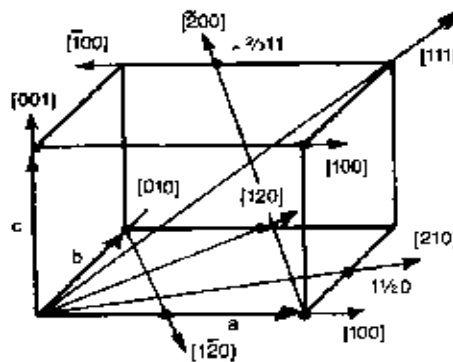
Sistem	Eksen uzunlukları ve açılar	Bravais kafesi
Kübik	Üç eşit dik açı $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Gövde, yüzey merkezli
Tetragonal	Üç dik eksen, ikisi eşit $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Gövde-merkezli
Ortorombik	Üç eşit olmayan dik eksen $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Gövde, yüzey ve taban merkezli
Rombohedral	Eşit eğimli üç eşit eksen $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit
Hekzagonal	İki eşit 120° eş düzlemsel eksen, üçüncü 90° $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	Basit
Monoklinik	Üç eşit olmayan eksen, bir çift eksen dik açı değil $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Basit Taban-merkezli
Triklinik	Üç eşit olmayan eksen $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit

Kristal sistemleri kafes parametreleri ile tanımlanmaktadırlar. Örneğin, kübik sistemlerin eşit uzunlukları vardır ve açıları 90° 'dir. Ayrıca kafesler basit veya bileşik olarak da sınıflandırılır. Basit kafesler birim hücrede sadece bir tane nokta kafesi ihtiva ederler, bileşik kafesler ise birden fazla nokta bulundurlar. Köşedeki her nokta kafesin $1/8$ 'i hücreye aittir, toplamda 8 köşe olduğu için basit kübik hücrenin bir tane kafes noktası vardır. Gövde merkezli kübik hücrede ise iç kısımdaki nokta başka hücreler tarafından paylaşılmaz, bu nedenle 2 kafes noktası vardır. Yüzey merkezli kübik hücrenin bütün yüzeylerindeki kafes noktaları iki hücre tarafından paylaşılır, altı yüzlü ve sekiz köşeli hücrede toplam dört kafes noktası vardır [38].

Kristal sistemlerini birbirinden ayıran diğer bir özellik de simetridir. Simetri etkisinin dört çeşidi vardır: yansıma, rotasyon, ters çevirme, rotasyon-ters çevirme. Eğer kafes bu simetrilerden birine sahipse kendi üzerine biner. Bunu durum kübik sistemde görülebilir. Kübik sistemde belirli bir eksen etrafında küp çevrilirse, her 90° 'de küp kendi üzerine biner. Köşegenleri sayesinde küplerin üç katı rotasyon simetrileri vardır (her bir rotasyon 120°) ve karşılıklı köşeleri birleştiren eksenler sayesinde iki katı rotasyon simetrileri vardır. Her bir kafes sistemi en az bir simetri elemanı ile tanımlanmalıdır [38].

3.6.1 Miller İndeksi Ve Kafes Yüzeyleri

Eğer kafeste bir nokta alınıp merkez kabul edilirse, üçlü koordinat düzleminde merkezden çıkan vektörler tanımlanabilir. Örneğin, kübik hücre ele alındığında, merkezden geçen vektör (1.1.1) noktasında kesişiyorsa doğru küpün gövde köşegeni boyunca pozitif yönde ilerler, (2.2.2) ve katlarını keser. Bu yön kısaca [1.1.1] olarak gösterilir ve ifadedeki sayılar yönün indeksi olarak tanımlanır. Negatif sayılar tanımlanırken 'tire' işareti konur ve ilk indeksin negatif olduğu anlaşılır. Hem pozitif hem de negatif indeksler kullanıldığında ve her yön için <1.1.1> sembolü kullanılır. Bu durum, bütün gövde köşegenlerini tanımlar. Kural olarak bütün indeksler matematiksel işlemlerle en küçük tam sayıya düşürülür [38]. Şekil 3.6'da çeşitli indeksler ve yönler gösterilmektedir.

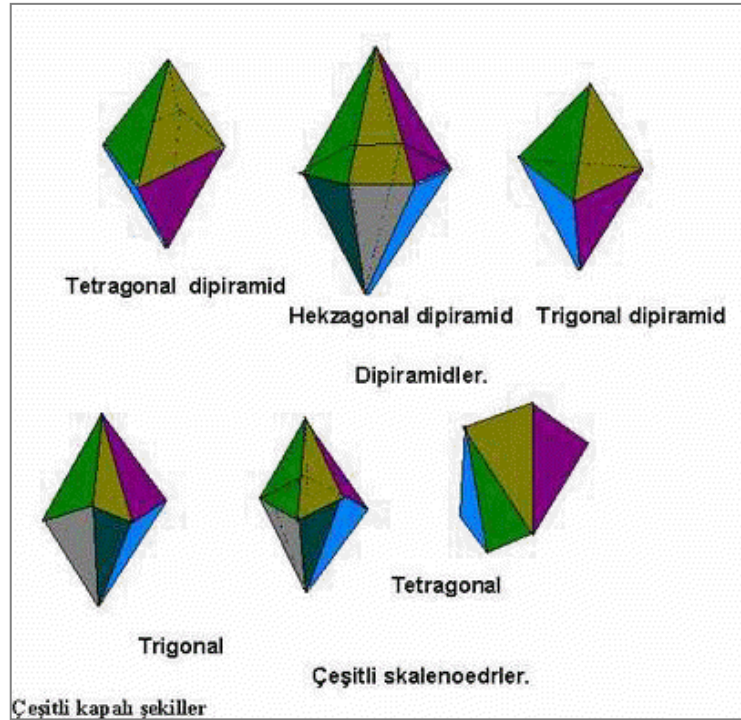


Şekil 3. 6 Yönlerin indeksleri [38]

Kafesteki düzlemlerin ifadesi Miller indeksi olarak bilinir. Bu kurala göre, her düzlem üç parametre ile ifade edilir (hkl), bu parametreler üç kristal ekseninin kesim noktalarının

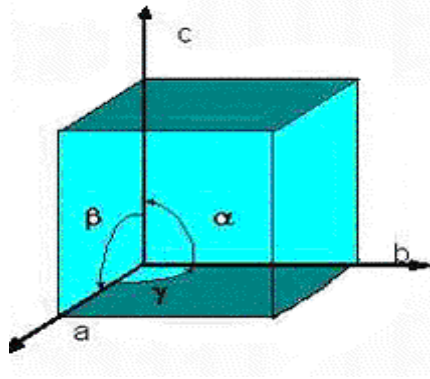
a. Basit şekiller: Ait olduğu kristal sistemine ait tek bir şekil içeren şekillerdir. Küp, prizma, piramit vb.

b. Bileşik şekiller: Birden fazla basit şekil yüzeyini içeren şekillerdir. Bu şekillerden; bir hacmi tek başına kapatamayan ve ancak diğer şekiller ile birleşerek, birleşik şekil halinde bulunan şekillere "açık şekiller", denir. Bir hacim parçasını kapayabilen ve dolayısı ile tek başına bulunabilen şekillere "kapalı şekiller" adı verilir [53].



Şekil 3. 8 Basit kristal şekilleri [53]

Kristallerin sınıflandırılmasında herkes tarafından kabul edilen tek metot kristal yüzeyleri arasındaki açıyı esas alır ve kristallografi biliminin konusunu oluşturur. Herhangi bir madde, belli çift yüzey arasındaki açı daima aynı olacak şekilde kristallenir ve bu kristal şekli o madde için karakteristiktir. Yüzeylerin relatif büyüklükleri veya kristallerin yüzey şekilleri sınıflandırmada esas oluşturmayıp yalnız yüzeyler arasındaki açılar geçerlidir. Üç doğrultudaki a, b, c uzunlukları ve bu doğrular arasındaki (α, β, γ) açıları birim hücreyi tarif eder. Şebeke noktaları birim hücrenin köşelerindedir. Birim hücreyi kenarları, yüzey köşegenleri veya birim hücrenin köşegeni boyunca ötelemek suretiyle bütün şebeke oluşturulmuş olur [53].



Şekil 3. 9 Birim hücre [53]

Birim hücrenin sadece köşelerinde düğüm noktası varsa, buna basit birim hücre denir. Birim hücrenin kenarları a , b , c ; açılar ise $b \wedge c = \alpha$, $a \wedge c = \beta$, $a \wedge b = \gamma$ harfleri ile gösterilir. Eksenler arasındaki açıları esas alan yedi kristal sistemi vardır. Bu sistemler şunlardır:

Kübik: Birbirlerine dik ve eşit üç eksen.

Tetragonal: Birbirine dik üç eksen, eksenlerden biri diğer ikisinden uzun.

Ortorombik: Birbirlerine dik üç eksen, eksenler birbirlerinden farklı uzunlukta.

Hekzagonal: Aynı düzlemde birbirleri ile 60° 'lik açı yapan eşit uzunlukta üç eksen, bu düzleme dik açı ile inen fakat diğer eksenlerle eşit uzunlukta olması zorunlu olmayan diğer bir eksen.

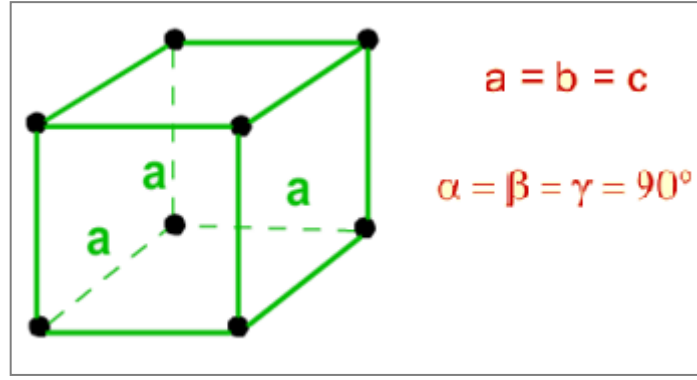
Monoklinik: Aynı düzlem üzerinde birbirleri ile 90° 'lik açı yapan iki eksen ve bu düzleme ufak bir açıyla inen üçüncü bir eksen.

Triklinik: Üç eksen de birbirleri ile ufak açılar yapar

Rombohedral: Üç eksen de aynı uzunlukta olup hiçbirisi bir başkası ile 90° 'lik açı yapmaz [54].

3.7.1 Kübik Sistem

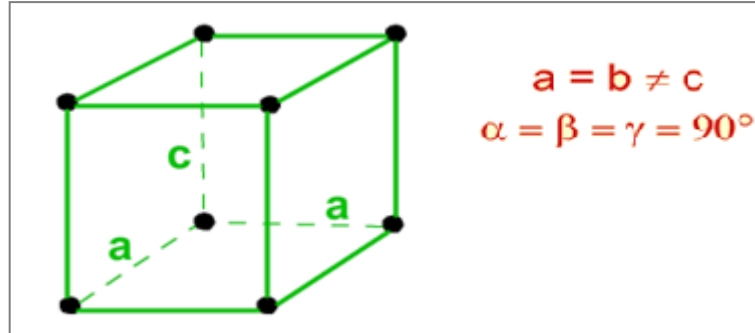
Kübik sistemde, a , b , c eksenleri birbirine dik olup boyları birbirine eşittir. Bu eksenler arasındaki (α , β , γ) açıları da birbirine eşit olup 90° dir. Kübik sistemin tipik şekli küptür. Bu sistemde kristallenen minerallere örnek olarak galen (PbS), pirit (FeS_2), fluorit (CaF_2) verilebilir [54].



Şekil 3. 10 Kübik sistem [55]

3.7.2 Tetragonal Sistem

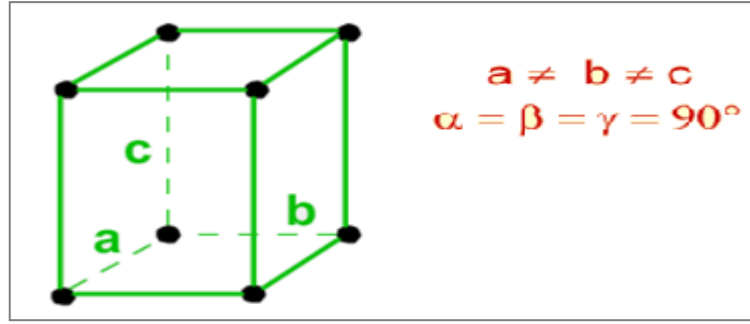
Tetragonal sistemde, a ve b eksenleri birbirine eşit boyda fakat c ekseni bunlardan daha uzundur. Aynı zamanda c ekseni a ve b ye diktir. Bu eksenler arasındaki α , β , γ açıları ise yine birbirine eşit olup 90° dir. Tipik şekli kare tabanlı dik prizmadır. Bu sistemde kristallenen minerallere örnek olarak; kasiterit (SnO_2), şeelit (CaWO_4), kalkopirit (Cu Fe S_2), rutil (TiO_2) verilebilir [54].



Şekil 3. 11 Tetragonal sistem [55]

3.7.3 Ortorombik (Romboedral) Sistem

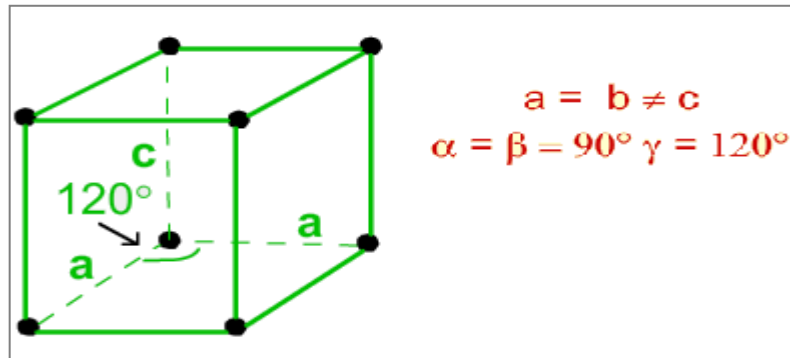
Üç kristallografik eksen; a, b, c, birbirinden farklı boylardadır ve aralarındaki açılar α , β , γ birbirine eşit olup 90° 'dir. Tipik şekli dikdörtgen prizmadır. Kibrit kutusu şeklindedir. Bu sistemde kristallenen minerallere örnek olarak; aragonit (CaCO_3), kükürt (S), barit (BaSO_4) verilebilir. Ortorombik kristal sistemine sahip olan BaSO_4 için $a=0.885 \mu\text{m}$, $b=0.544 \mu\text{m}$, $c=0.713 \mu\text{m}$ 'dir [54].



Şekil 3. 12 Ortorombik sistem [55]

3.7.4 Hekzagonal sistem

Bu sistemde a_1, a_2, a_3 olmak üzere üç yatay ve bir c dikey eksenidir. Bu dört eksenin a_1, a_2, a_3 birbirine eşit boyda, c eksenine ise bunlardan daha uzun boydadır ve diğer eksenlere dikey durumdadır. a_1, a_2, a_3 pozitif eksenleri arasında 120° lik bir açı varken bunlarla c eksenine arasındaki açı 90° dir. Tipik şekli altıgen tabanlı dik prizmadır. Bu sistemde kristalleşen minerallere örnek olarak grafit (C), kuvars (SiO_2), molibdenit (MoS_2) verilebilir [54].

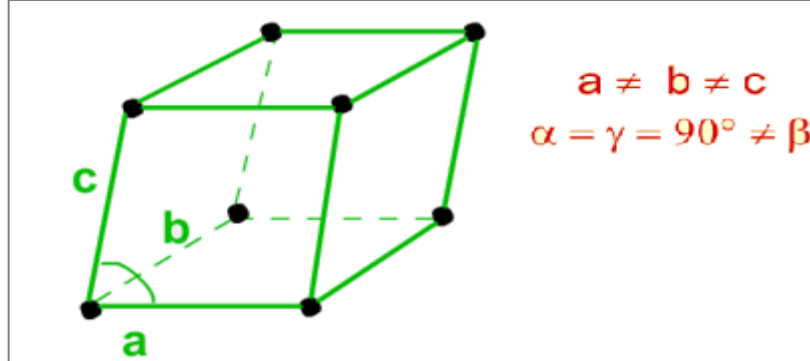


Şekil 3. 13 Hekzagonal sistem [55]

3.7.5 Monoklinik (Monoklinal) sistem

Birbirinden farklı boylarda üç eksen (a, b, c) vardır. a eksenine ile, dik durumdaki c eksenine arasındaki açı 90° 'den büyüktür, diğer bir deyişle a eksenine öne doğru eğiktir. Diğer α ve γ açıları ise 90° 'dir. Bu sistemde b ekseninin uzunluğu birim olarak alınır ve diğer eksenler b eksenine göre ifade edilir. Monoklinik kristallerde b eksenine, a ve c ekseninden geçer, simetri düzlemiyle belirlenir ve bu düzlem diklidir. a ve c eksenlerinin doğrultuları ise kristal dilimine ve şekline göre seçilir. Tipik şekli dikdörtgen tabanlı eğik

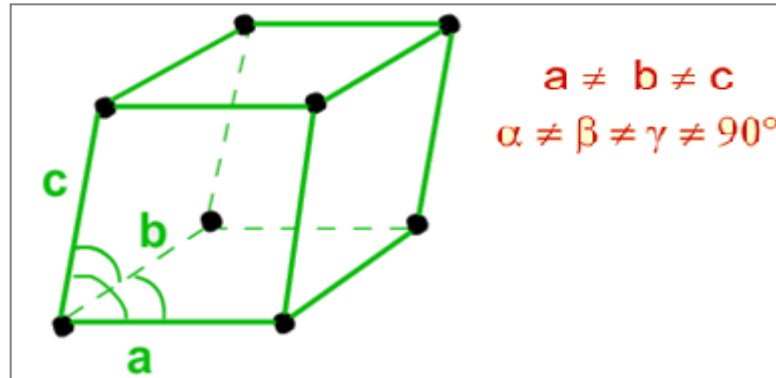
prizmadır (paralel kenar prizma). Bu sistemde kristallenen minerallere realgar (As_2S_2), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), volframit ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) örnek olarak verilebilir [54].



Şekil 3. 14 Monoklinik sistem [55]

3.7.6 Triklinik Sistem

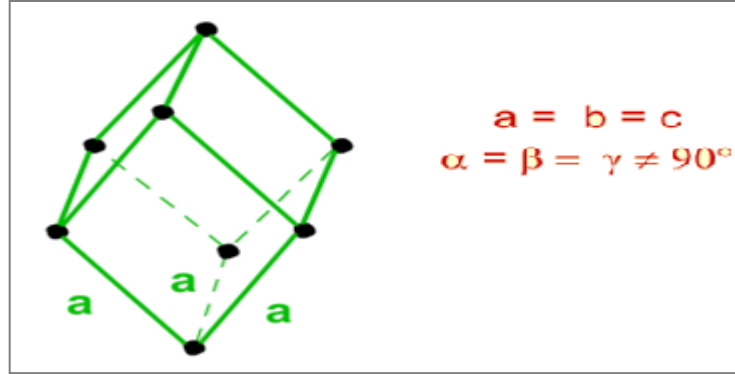
a, b, c kristallografik eksenleri birbirinden farklı boylarda ve aralarındaki α , β , γ açıları da yine birbirlerinden ve 90° den farklıdır. Tipik şekli paralel kenar tabanlı eğik prizmadır. Bu sistemde kristallenen minerallere üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), disten ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_4$) örnek olarak verilebilir [54].



Şekil 3. 15 Triklinik sistem [55]

3.7.7 Rombohedral Sistem

Rombohedral latice sisteminde a, b, c kristallografik eksenleri birbiri ile aynı boya sahiptir fakat aralarındaki α , β , γ açıları ise birbirlerinden ve 90° den farklıdır [55].



Şekil 3. 16 Rombohedral Sistem [55]

BÖLÜM 4

BARYUM SÜLFAT

4.1 Baryum Sülfat ve Barit

Baryum yumuşak, gümüşümsü-beyaz renge sahip bir metaldir ve ultra saf olduğunda görüntüsü hafif altını andırır. Baryumun gümüşümsü-beyaz rengi hava ile teması sonucu oksidasyon olması ile hızla kaybolur ve koyu gri oksit katmanı meydana gelir. Baryumun en yaygın doğal oluşum mineralleri her ikisinde suda çözünmeyen barit (baryum sülfat, BaSO_4) ve viterit (baryum karbonat, BaCO_3) mineralleridir. Baryumun diğer bileşikleri baryum klorür, baryum nitrür ve baryum hidroksit ise baryum sülfattan üretilirler [59].

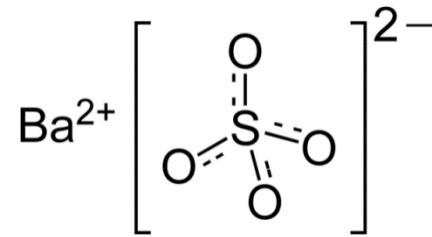
Barit, baryum sülfattan oluşan bir mineraldir. Genellikle renksiz veya süt beyazı renkte bulunur fakat kristalin oluşumu sırasında bünyesine katılan safsızlıklara bağlı olarak farklı renklerde de bulunabilir. Barit 3-3.5 Moh's sertlik ölçeğine sahip nispeten yumuşak bir mineraldir. Metalik olmayan mineraller için 233,43 g/mol molekül ağırlığı ile alışılmadık derecede ağırdır [60].

Barit adı Yunancada ağır anlamına gelen barus kelimesinden türetilmiştir. Doğada lamelli kütleler, lamelli fibröz veya nadiren konkresyonlar halinde bulunur. Erime noktası 1580°C , kaynama noktası 1600°C 'dir ve %65.70 BaO ile %34.30 SO_3 içerir. Baryum oranı ise %58.8'dir. Suda çözünürlüğü: 0,0002448 g/100 mL (20°C), kırılma indisi (n_D): 1,64 ve çözünürlük çarpımı (K_{sp}): $1,0842 \times 10^{-10}$ dir [59].

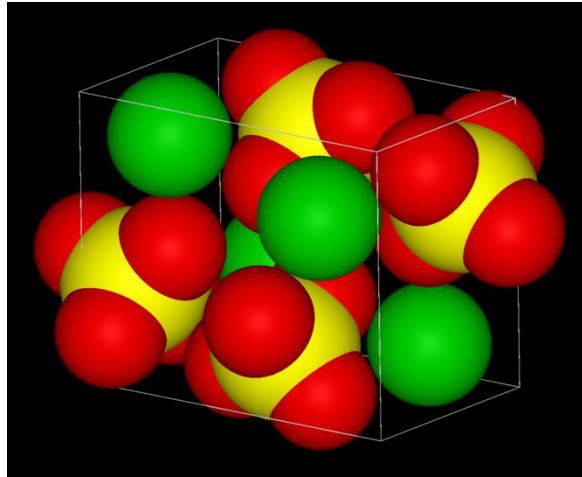
Baritin yüksek yoğunluğu (4,5) az aşındırıcı olması {Mohs sertlik skalasına göre 4 ün altında), yüksek basınç ve ısı altında kimyasal sabitliğini koruması, manyetik özelliğinin olmaması ve ucuz olarak temin edilebilmesi gibi özellikleri nedeniyle endüstride giderek daha yaygın şekilde kullanılmaya başlamıştır [59].

Baryum sülfat ortorombik yapıdadır ve bir birim hücre dört birim baryum sülfattan oluşur (dört baryum ve dört sülfat iyonu). Baryum sülfatın denge şekli prizma yapısındadır ancak çok sayıda farklı büyüme yapısı bilinmektedir. Bunlar termodinamik yapıdan yarı kararlıdır ve termodinamik açıdan kararlı olmaları için tekrar şekil değiştirmeleri gerekmektedir. Fakat bu proses oldukça yavaştır ve baryum sülfatın geometrik örnekleri bile yalnızca denge kristal şeklini göstermezler [55].

Baryum sülfatın molekül yapısı Şekil 4.1, üç boyutlu modeli ise Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 1 Baryum sülfatın molekül yapısı [59]



Şekil 4. 2 Baryum sülfat birim hücresinin üç boyutlu modeli [59]

Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan baryum sülfatın büyük bir kısmı yüksek oranda safsızlık içeren bir mineral olan baritten elde edilmektedir. Barit, karbotermal indirgenme (kok kömürüyle ısıtma) prosesiyle baryum sülfite dönüşür.



Baryum sülfatın aksine baryum sülfite, yüksek oranda suda çözünür bileşiktir ve kolaylıkla oksitli, karbonatlı ve halojenli bileşiklerle tepkimeye girebilir. Yüksek saflıkta baryum sülfat elde etmek için baryum sülfite, sülfürik asitle veya sülfür tuzlarıyla reaksiyona sokulur.



Bu yöntemle üretilen baryum sülfata Fransızca “kalıcı beyaz” anlamına gelen *blanc fixe* denmektedir. Blanc fixe, boya gibi ticari ürünlerin içeriğinde karşılaşılan baryum formudur [59].

4.2 Baryum Sülfat Kristalizasyonun Endüstrideki Önemi

Barit madeni doğal sülfat olarak kullanmak için ya da farklı endüstriyel proseslerde ve ürünlerde kullanılan çeşitli baryum bileşiklerinin ve baryum metalinin kaynağı olduğundan uzun zamandır çıkartılmaktadır [60].

Barit ve baryum ürünlerinin özelleşmiş alanlarda kullanımı modern sanayi karmaşıklığı içinde gizlidir. Food Machinery & Chemical Corp. Şirketinin 1961 yılında yaptığı araştırmaya göre baryum kimyasalları 17 temel endüstriyel sınıf altında ikibinden fazla spesifik uygulamaya sahiptir. Barit kullanımı dünya rezervlerinin küçük bir kısmını oluştursada bu kullanım oranı düzenli şekilde artış göstermektedir. Baritin kullanım alanları sondaj çamuru, kimyasal ve dolgu endüstrisi olarak üçe ayrılır. Bunlarda dünya pazarında sırasıyla %90, %7 ve %3'lük paya sahiptirler [60], [61].

1926 yılından bu yana dünyada üretilen barit çoğunlukla petrol ve gaz kuyularında döner sondaj sistemlerinde dolaştırılan çamurların bileşen maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu çamurlar döner sondaj sisteminin ve kuyu temelinin yağlanması, kuyunun duvarlarının kaplanması, kupürlerin kapatılmasında ve

derinliklerdeki petrol ve gaz basıncının etkisini sınırlandırılmasında kullanılmaktadır [60].

Bu alanda öğütölmüş olarak ve uluslararası standartlar çerçevesinde (API 13-a Standartları) önemli bir pazarı vardır. Petrol kuyularında kullanımının ana nedeni yüksek yoğunluğudur. Yaklaşık 3 Moh's ölçütü sertliğe sahip yumuşak ve inert bir malzeme olduğundan aşındırıcılığı düşüktür. Yüksek basınca dayanıklı olması da bu sektörde aranan bir malzeme olma özelliğini güçlendirir. Düşük maliyeti de ayrı bir avantajı olmaktadır [62], [63].

Dünyadaki barit tüketiminin kuyu çamurundan geriye kalan kısmının büyük çoğunluğu ise cam imalatında ürüne parlaklık ve netlik eklemek için, dolgu maddesi ve pigment olarak boya ve kauçuk malzemelerin yapısında ve kimya endüstrisinde baryum bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Barit bilindik bir endüstriyel dolgu maddesi olarak mukavva, oyun kartları, ağır baskı kağıtları, halat uçları, fren balataları, debriyaj balataları, plastik, ve muşamba gibi malzemelerin yapısına katılır. Pigmet olarak farklı şekillerde kullanılmaktadır. Doğal beyaz sülfat olarak, kimyasal olarak çökeltilmiş saf baryum sülfat (blanc fixe) beyaz pigment olarak, tıbbi X-ray fotoğrafçılığında gösterge malzemesi olarak ve %70 baryum sülfat ve %30 zink sülfat içeren beyaz boyar madde olan litopon üretiminde kullanılmaktadır [60].

Değişik oranlarda diğer katkı malzemeleri ile birlikte yol kaplamalarında aranan bir malzemedir. Özellikle sentetik kauçuk ile birlikte, daha ziyade havaalanı ve benzeri yüksek basınç dayanımlı özel yol ve pistlerin yapımında tercih edilir. Diğer önemli bir kullanım alanı ise nükleer reaktörlerdir. Bu alanda kullanılmasının ana nedeni X-ışınlarını zararsız hale getirme özelliğine sahip olmasıdır. Nötronları engelleme niteliği bulunmaktadır. Lastik endüstrisinde tercih nedeni ise yine basınca karşı dayanıklılığı olup, dolgu amaçlı olarak kullanılmaktadır [62], [63].

Çizelge 4. 1 Katkı maddesi olarak kullanılan baritin özellikleri [64]

ÖZELLİK	SAĞLADIĞI FAYDA
Yüksek Yoğunluk	Ses ve radyasyona karşı yalıtım, ağırlık maddesi olarak uygulama
Su, asit ve alkalilerde düşük çözünürlük, kimyasal inertlik	Çok iyi kimyasal dayanıklılık, paslanmaya karşı kullanılan primer boyalar için uygunluk
Düşük spektral emicilik	Hava koşullarına ve UV'ye dayanıklılık
Yüksek sıcaklıkta dayanıklılık	Yüksek sıcaklıkta uygulamalar(sürtünme elemanları)
Düşük yağ emme	Maliyeti azaltma veya yoğunluğu artırma için yüksek miktarlarda kullanım
Düşük aşındırıcılık	Düşük ekipman aşınması
Yüksek beyazlık	Boyalarda beyazlatıcı pigment

Barit şekerin tasfiyesinde, elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. Alevinin yeşil renk vermesinden dolayı havai fişek üretiminde kullanılır [65].

4.3 Nano Baryum Sülfat Kullanımı

Nanometre boyutunda inorganik materyalin kimyasal sentezi, morfolojisi ve yapısı sofistike alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Nano ölçekteki materyallerin erime noktası, yüzey sertliği, elektrik iletkenliği, çözünürlüğü ve yüzey reaktifliği yığın halindeki malzemelerden farklılık gösterir. Bu özelliklerin değişiminde parçacık boyutu haricinde şekil ve boyut dağılım aralığının da önemli etkisi vardır.

Nanometrik baryum sülfat boyut küçültme sayesinde artan yüzey alanı açısından büyük avantaj sağlamaktadır. 200 nm' nin altındaki baryum sülfat parçacıklarının mükemmel optik karakteristikleri ve akış davranışları vardır [11].

Polimer/inorganik nano kompozitler bünyelerindeki bileşenlerin küçük boyut, geniş arayüz ve kuantum sınırlandırma etkisi sayesinde eşsiz özellikler kazanabilirler. Kompozitlerin şekil, boyut, yapısal düzen, içeriği ve bileşenlerinin dağılımı bu

malzemelere çok yönlülük sağlar ve genel performansını artırır. Nano yapıda baryum sülfatın farklı özellikler kazandırmak ya da malzemenin mevcut etkinliğini geliştirmek amacıyla çeşitli kompozit malzemelerin yapısına katılarak yapılan çalışmalar oldukça fazladır. Bu kapsamda üretilen nano BaSO₄'ün kompozit malzemelerde kullanılması ile daha sert ve güçlü malzemeler üretilmesi, kompozitlerin kristallliği ve kristalleşme hızının büyük ölçüde artırılması, daha yüksek kararlılığa sahip ve bozunmaya karşı daha dirençli malzemelerin üretilmesi, UV-görsel analizlerinde daha geniş bir bant aralığı gösteren ve daha yüksek adsorbsiyon kapasitesine ve fotokatalitik aktiviteye sahip malzemelerin üretildiği bilinmektedir [66], [67], [68].

4.4 Nano Baryum Sülfat Üretimi

Daha öncede bahsedildiği gibi 100 nm' den küçük çaplı tanecikler sahip oldukları özellikler ve uygulama alanları nedeniyle büyük ilgi uyandırmaktadır. Ancak oluşan nano parçacıkların hacme karşı yüzey alanının yüksek olması nedeniyle bu parçacıkların yüzey aktiviteleri de oldukça yüksektir ve dolayısıyla topaklanma eğilimindedirler ve bu durum uygulanabilirliklerini azaltmaktadır. Baryum sülfat nano parçacıkların topaklanma eğilimi, fiziksel ve kimyasal özellikleri kristallerinin boyut ve şekillerinden kaynaklandığından kontrollü boyut ve morfolojide üretim yapabilmek kritik önem arz etmektedir. Üretim sırasında parçacık boyutu kontrolü, kurutma ve kalsinasyon esnasında parçacıkların toplanmasını önlemek ve ortam içine yeniden dağıtmak nano malzeme araştırmalarının temelidir [16].

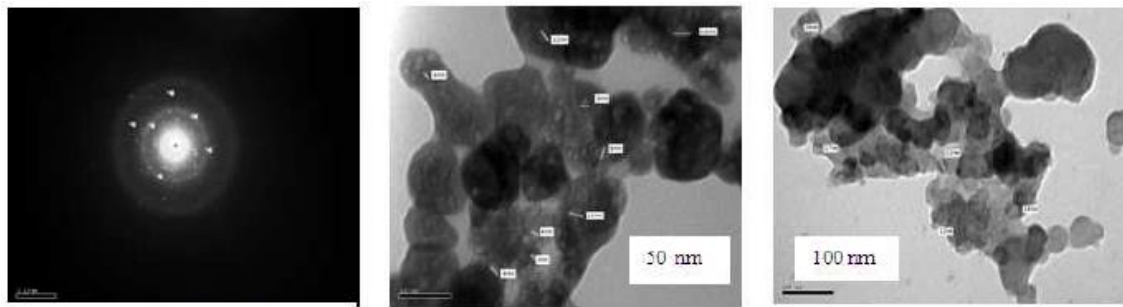
Sıvı / sıvı reaksiyon nano BaSO₄ hazırlanmasının ana yöntemidir. Bu metodun doğrudan çöktürme, mikro emülsiyon, membran ayırma ve mikrokanal reaktör gibi yöntemleri mevcuttur. Doğrudan çöktürme sistemi iki farklı bileşik içeren çözeltinin teması ile ortamda çözünemeyen ürünün oluşturulması esasına dayanır. Doğrudan çöktürme yöntemiyle ince taneciklerin üretimi görece kolay bir yöntem olsa da bu yöntemde ürünün parçacık boyut dağılımının kontrolü zor olabilir. Ayrıca bu yöntem genelde kesikli reaktörlerde uygulanmaktadır ve reaktör içindeki reaksiyon ve dispersiyon işleminde her tarafta homojen ortam sağlanması zordur ve dolayısıyla yüksek aşırı doygunluk ve çekirdeklenme ortamında sistemde kümelenmeler, topaklanmalarla karşılaşılır. Doğrudan çöktürme yöntemiyle baryum kristalleri elde edilebilse de

oluşacak kristallerin boyut ve morfolojilerinin kontrolü ve ayrıca taneciklerin kümelenmesini engellemek gibi amaçlarla klasik çöktürme işleminin farklı katkı maddesi ve modifiye ajanları varlığında gerçekleştirildiği çok sayıda araştırma mevcuttur [69].

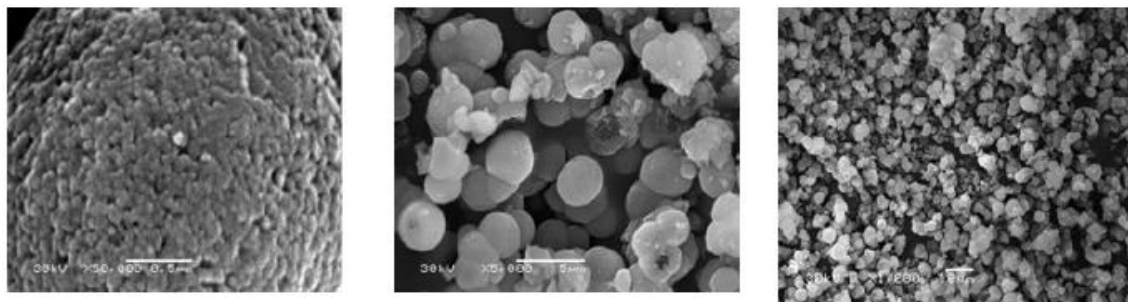
4.5 Katkı Maddesi ile Doğrudan Çöktürme Kristalizasyonu

Süper ince boyutlu, kontrollü yüzey özellikleri ve morfolojisinde inorganik tozların sentezi çeşitli alanlarda çok önemli kullanımı olduğundan giderek artan bir ilgi görmektedir. Baryum Sülfat (BaSO_4) beyazlığı, inertliği ve yüksek özgül ağırlığı nedeniyle çok çeşitli uygulamalar için uygundur [70].

Saraya ve arkadaşları, baryum sülfat (BaSO_4) nanopartiküllerini çöktürme yöntemi ile modifiye edici bir madde olarak suda çözünen organik polikarboksilik polimeri varlığında baryum nitrattan sentezlemiştir.



Şekil 4. 3 Nano BaSO_4 TEM görüntüleri [70]



Şekil 4. 4 Nano BaSO_4 SEM görüntüleri [70]

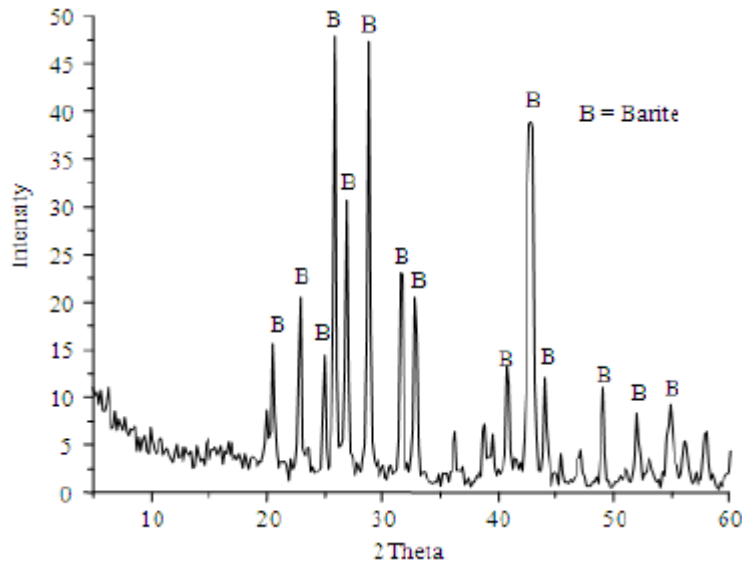
TEM resimlerinden anlaşıldığı üzere üretilen BaSO_4 parçacıkları eliptik bir yapıya ve yuvarlak bir şekle sahiptir. Ortalama parçacık boyutu 20 nm olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca kristallerin üzerinde 6-8 nm çaplı oyuklar belirlenmiştir. Büyük parçacıklardaki

oyukların sayısı küçük parçacıklardakilere oranla daha fazladır. Oluşan malzemenin suda dağılımının yüksek olması bu oyuklara ilişkilendirilebilir. Parçacıkların moleküler ve topaklanma büyümesinin birlikte gerçekleşmesi ile oluştuğu anlaşılmıştır.

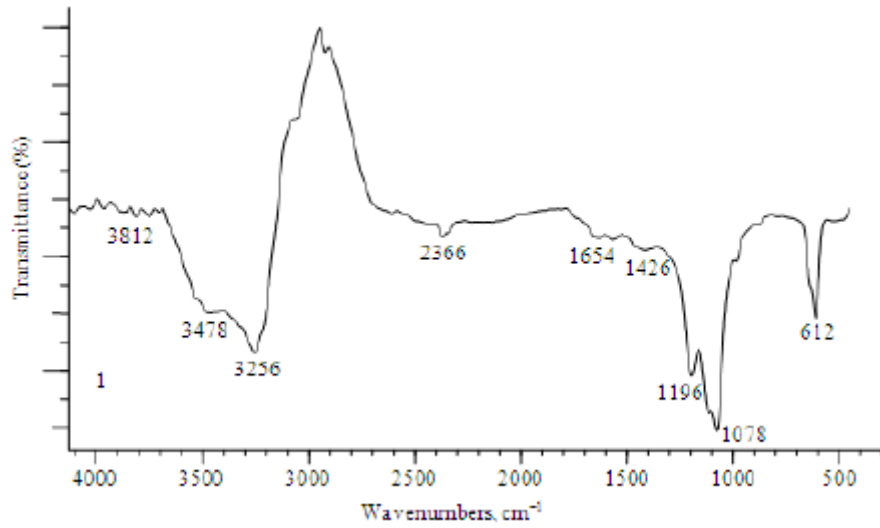
SEM fotoğraflarından görülebileceği üzere küresel şekilli nanoparçacıklar eşit bir şekilde dağılmıştır.

XRD spektrumlarının gösterdiği üzere oluşan nano baryum sülfat parçacıkları çoğunlukla baritten meydana gelmiştir. Bütün pikler $a = 7.144 \text{ \AA}$, $b = 8.865 \text{ \AA}$, $c = 5.445 \text{ \AA}$ kristal hücre sabitleri ile tipik ortorombik baryum sülfat yapısına tekabül etmektedir. Numunenin kristalit boyutları (212) XRD pikinin hat genişliğinden hesaplanabilir.

Şekil 4.6'da nano BaSO_4 'ün FT-IR spektrumları gözükmemektedir. FT-IR spektrasi polikarboksilat içeren parçacıklara dair pikler veriyse de XRD analizinde bu maddeye dair bir veri görülmemiştir. Bunun nedeninin polikarboksilat bileşiğinin BaSO_4 kristal yapısı içine girip kompozit oluşturmaktansa kristal yüzeyine adsorbe olmasından kaynaklandığı yorumu yapılabilir [70].



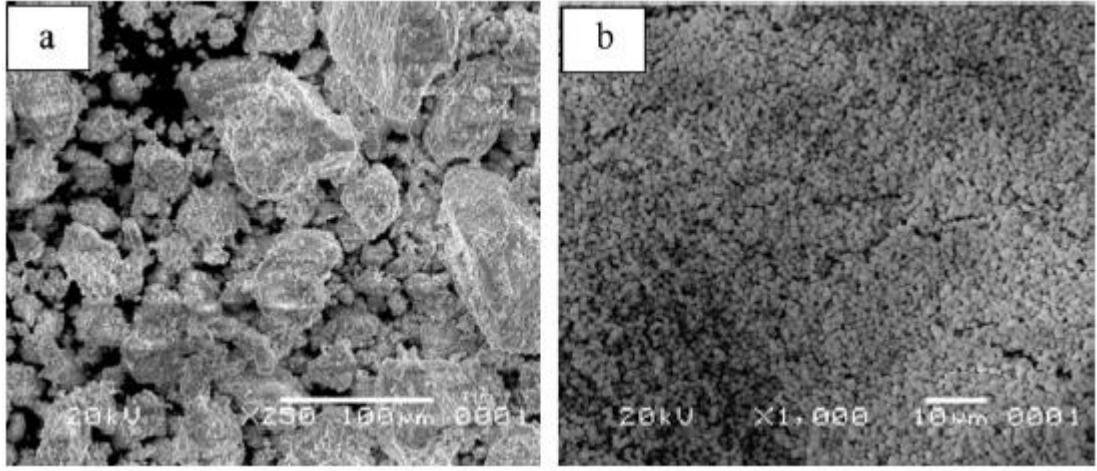
Şekil 4. 5 Nano BaSO_4 XRD desenleri [70]



Şekil 4. 6 Nano BaSO₄ FT-IR desenleri [70]

Polikarboksilat varlığında sentezlenen baryum sülfat kristallerinin boyutlarının katkı maddesi olmadan üretilen baryum sülfat kristallerine oranla daha küçük boyutlarda olmasının sebebi karboksilat polimerinin BaSO₄ yüzeyinde sterik engellemeye neden olmasından kaynaklanmaktadır. Üretim sırasında önce PRCOO⁻ suya tamamen salındı ve ilk etapta Ba⁺², SO₄⁻² 'e oranla daha fazla bulunmaktaydı çünkü SO₄⁻² sisteme sonradan ilave edilmeye başlandı. Polikarboksilat, elektrostatik kuvvetler ile Ba⁺² iyonlarını indükleyici olarak görev gördü. BaSO₄ oluşmaya başladıktan sonra ise PRCOO⁻ ile yüzeyi kaplanmış olan parçacıkların daha fazla büyümesi engellenmiş oldu. Katkı maddelerinin etkinlikleri ise sırası ile stearik asit, heksadekanoik asit ve tetradekanoik asit olup bu durumun nedeni ise büyük ihtimalle bulundurdıkları zincirlerin uzunlukları ile ilişkilidir [70].

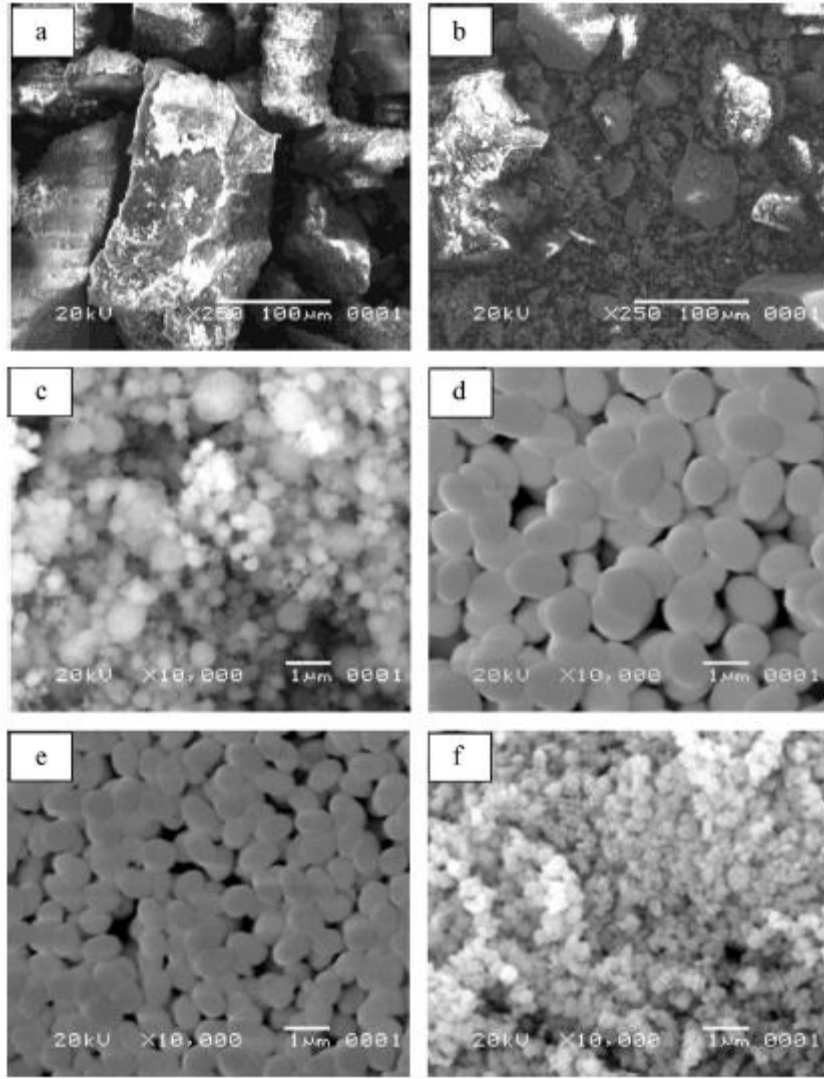
Ming Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada oda sıcaklığında yürüttükleri kristalizasyon deneylerinde katkı maddesi olarak EDTA kullanmışlardır. Kristalizasyon koşullarının oluşan parçacıklar üzerindeki boyut dağılımı ve morfoloji üzerine etkisini araştırmışlardır. Çeşitli pH koşullarında EDTA varlığında yürüttükleri deneyler ile boyut kontrolünün etkin bir şekilde gerçekleştirilebildiğini gözlemlemişlerdir. Denenen üretim parametreleri arasında reaktanların besleme oranları, pH ve yaşlanma süreleri bulunmaktadır [71].



Şekil 4. 7 EDTA yokluğunda (a) ve varlığında (b) üretilen BaSO_4 kristalleri [71]

SEM görüntülerinden görüleceği gibi EDTA'sız üretimlerde büyük boyutlu ve farklı şekillerde kristaller oluşmuş, EDTA varlığında yapılan üretimlerde ise yaklaşık 800 nm çaplı küresel morfolojide monodispers kristaller elde edilmiştir. Şekiller kıyaslandığında EDTA'nın BaSO_4 üretiminde etkin bir rol oynadığı oldukça açıktır [71].

Deneyler sırasında ilk olarak BaCl_2 çözeltisine EDTA ilave edilip karıştırılarak Ba-EDTA kompleksi oluşturulmuş ve böylece Ba^{+2} nin reaktifliği etkin bir şekilde kontrol edilmiş, daha sonra ise Na_2SO_4 eklenerek BaSO_4 ün sıvı çözeltide reaksiyon ile oluşturularak stabil ve uniform kristal oluşumu sağlanmıştır [71].

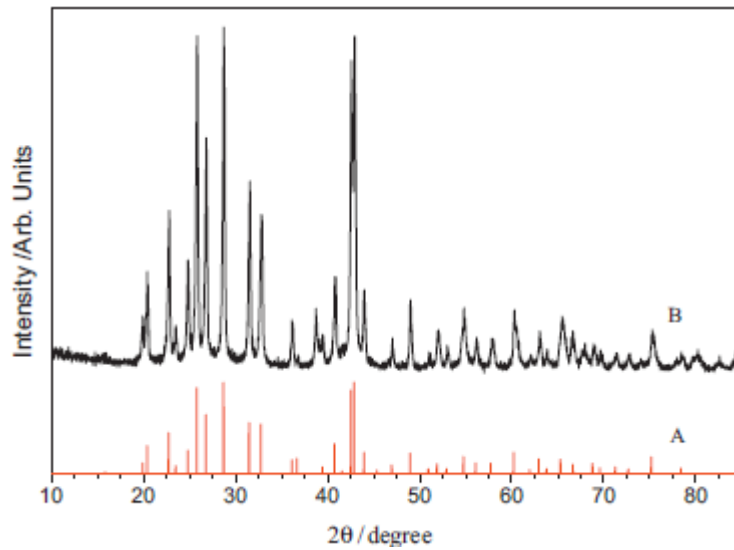


Şekil 4. 8 Farklı pH' larda; pH 6 (a), pH 7 (b), pH 8 (c), pH 9 (d), pH 10 (e), ve pH 11 (f) EDTA varlığında 5 gün yaşlandırma sonrasında elde edilen kristallerin SEM görüntüleri [71]

pH değişimi kristallerin morfolojisi, kristal çekirdeği oluşumu ve kristal büyümesi gibi özelliklerini etkileyerek üretilen BaSO_4 'ün kristalleşme gelişimini büyük ölçüde etkilemiştir. pH arttıkça oluşan kristaller daha pürüzsüz kürelere dönüşmüş ve ortalama 800 nm lik boyutlarda kristaller meydana gelmiştir [71].

Düşük pH seviyelerinde Ba-EDTA kompleksi daha düşük kararlılık göstermekte ve bunun sonucunda ortamda çok sayıda Ba^{+2} bulunmaktadır. Dolayısı ile Na_2SO_4 Ba-EDTA çözeltisi içine ilave edildiğinde çok sayıda baryum sülfat kristali oluşmakta ve bu tanecikler topaklanma eğilimine yatkın olduğundan büyük ve farklı boyutlarda kristallerin oluşmasına sebep olmaktadır [71].

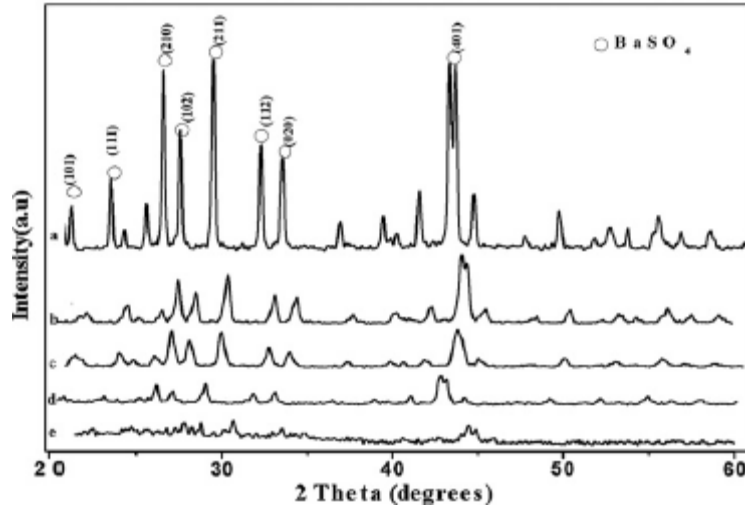
Bunun haricinde sentetik koşulların değiştirilmesi ile oluşan kristallerin boyut ve şekillerinin değişebileceği gözlemlenmiştir. Na_2SO_4 'ün direk olarak çözeltiye bocalanması ile oluşan kristallerin parçacık boyutları aynı çözeltinin damla damla ilavesi ile oluşan kristallerin parçacık boyutlarından daha fazladır. Aynı çalışmada yaşlandırma zamanlarının arttırılması ile oluşan parçacıkların boyutlarının daha üniform olduğu gözlemlenmiştir. EDTA varlığında sentezlenen kristallerin literatürdeki XRD pikleri ile tamamen eşleştiği gözlemlenmiştir [71].



Şekil 4. 9 EDTA ile elde edilen BaSO_4 parçacıklarının XRD desenleri [71]

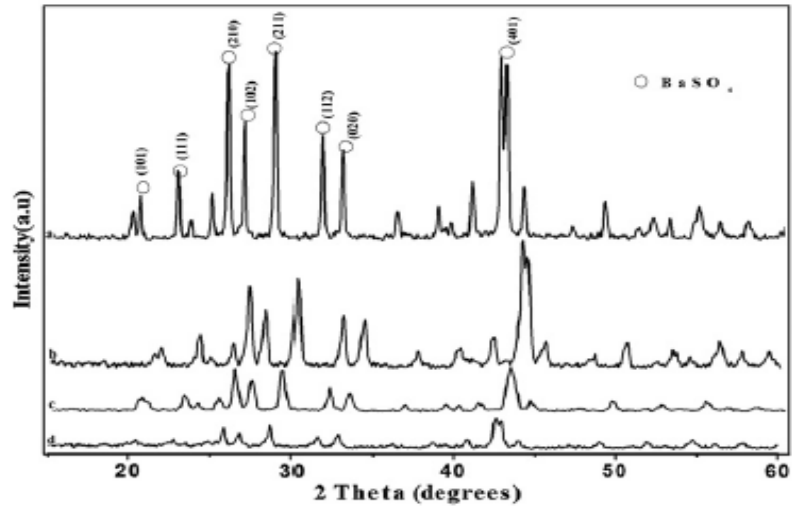
Nandakumar ve arkadaşları, gözenekli yapıları ile tekil dağılımlı küresel BaSO_4 nano parçacıkları basit bir tek adım prosedür yoluyla sentezlemiştir. BaCl_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın sıvı-sıvı kimyasal sentez ile çöktürülmesi polivinil alkol (PVA) çözeltisi ilevesi ile uygulanmıştır. Polimerik bir yüzey aktif madde olan PVA, tanecik büyümesi için bir kalıp olarak görev yapmış ve şekil kontrolüne yardımcı olmuştur. Yapılan çalışmada polivinil alkolün boyut ve morfoloji üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde kullanılan katkı maddesi konsantrasyonları ve kalsinasyon derecesi değiştirilerek oluşan kristallerin doğası üzerindeki etkileri incelenmiştir [11].

0, 1, 3, 5, 7 hacme karşı ağırlık oranında kullanılan PVA ile üretilen baryum sülfat kristallerinin XRD spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4. 10 Farklı PVA konsantrasyonları ile sulu bir çözeltide hazırlanan nano BaSO_4 parçacıklarının X-ışını difraksiyon spektrumları (a) % 0 (sulu ortam,% 0 PVA), (b) % 1 (% 1 PVA çözeltisi), (c) % 3 (% 3 PVA çözeltisi), (d) % 5 (% 5 PVA çözelti), ve (e) % 7 (% 7 PVA çözeltisi) [11]

XRD sonuçlarından anlaşıldığı üzere oluşan baryum sülfat kristalleri yüksek saflığa sahiptir ve ortorombik yapıdadır. Grafikten de anlaşılaacağı üzere PVA konsantrasyonları arttıkça pikler daha kısa ve geniş olmakta ve buda oluşan kristallerin kristalinitesinde düşüş olduğunu göstermektedir. %3 PVA konsantrasyonunda meydana gelen kristaller en küçük çapa sahiptir. Bu konsantrasyonun üstünde PVA kullanılması ile oluşan kristallerin kristalinitesi daha düşük, üzerinde kullanılması ile oluşan kristallerin ise kristalinitesi daha yüksek olsada boyutları da daha büyüktür [11].



Şekil 4. 11 Farklı kalsinasyon derecelerinde elde edilen baryum sülfat kristallerinin XRD spektrası (a) 0% PVA, 80 °C, (b) 3%, 800 °C, (c)3%, 600 °C ve (d) 3%, 400 °C [11]

XRD spektrasından da anlaşılağı üzere PVA konsantrasyonunda olduğı gibi yüksek kalsinasyon derecesinde kristalinite ve boyut büyük, düşük kalsinasyon derecesinde ise kristalinite ve boyut küçük oluşmaktadır [11].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

5.1.1 Kimyasal maddeler

Yapılan deneylerde $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker), Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich), HCL (Merck) ve NaOH (J.T. Baker) kullanılmıştır. Katkı maddeleri olarak ise %50'lik çözelti halindeki poliakrilik asit (PAA) (Acros-Organics), %25'lik çözelti halindeki polivinilsülfonik asit (PVSA) (Sigma-Aldrich) ve EDTA (J.T. Baker) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal katkı maddeleri ve bağ yapıları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

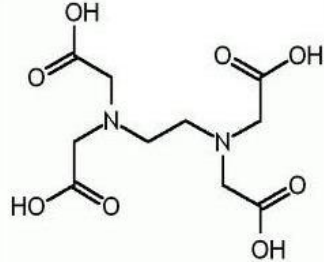
Deneysel çalışmada katkı maddesi olarak kullanılan poliakrilik asit $\text{CH}_2=\text{CH COOH}$ formülü ile gösterilen organik bir asit olup propenoik asit olarak da bilinmektedir. Akrilik asitler oda sıcaklığı ve basıncında sıvı olarak bulunan ve keskin kokulu asitlerdir. Işık, ısı ya da metale maruz bırakıldığında kolayca polimerleşirler. Poliakrilik asit suda çözünmesi yanında ayrıca metanol, etanol, dioksan, etilen glikol, 2-metoksietanol ve asetik asit içinde çözünür. Bununla birlikte kloroform, dietileter, aklanlar, aromatik hidrokarbonlar ve diğer polar olmayan organik çözücülerde ise çözünmez. Sanayide, asetilen ve karbon monoksitle suyun nikel katalizör eşliğinde tepkimesi veya akrilonitril bileşiklerinin hidrolizi ile elde edilir. Polimerlerin üretiminde başlangıç maddesidir [72].

EDTA bileşiği etilendiamin tetraasetik asit'in kısaltmasıdır. EDTA polyamino karboksilik asit bileşiğidir. Genel formülü ise $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_2$ şeklindedir. EDTA labortuar'da metal iyonlarını tutmak için kullanılır. Biyokimya ve moleküler

biyolojide iyon tüketici olarak enzimlere karşı kullanılır. Analitik kimya da kompleksmetrik titrasyon, su sertliği maskeleyici ajanların analizlerinde kullanılır [54].

Polivinilsülfonik asit (PVSA) güçlü bir alifatik polimerik sülfonik asittir, polimer yapısını muhafaza eden bir polietilen ana zincirinden oluşan ve katkı maddesi işlevi gören bir sülfonik asit grubu ihtiva eden su ve düşük alkollerde yüksek bir çözünürlüğe sahip bir polimerdir. Çevre dostu ve yeniden kullanılabilir bir katalizördür. Kimyasal formülü $\text{CH}_2\text{CHSO}_3\text{H}$ şeklindedir [73].

Çizelge 5. 1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal katkı maddeleri

Katkı Maddesi	Bağ Yapısı
Poliakrilik asit (PAA)	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_n$
EDTA	
Polivinsülfonik asit (PVSA)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{S}(\text{ONa})=\text{O}}{\text{CH}} \right]_n$

5.1.2 Cihazlar

Deneysel çalışmalarda 1 L kapasiteli çift duvarlı cam reaktör kullanılmıştır. Deneyler sırasında reaktör içindeki çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış olup karışma hızı bütün denemelerde 1000 rpm’de sabit tutulmuştur (IKA RCT standart). Reaktör sıcaklığının 25°C’da sabit kalması için sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. Su banyosunun ısıtıcısı reaktör sıcaklığı 25°C olacak şekilde otomatik kontrol sistemi ile kontrol edilmiştir (Kerman Omron E5CSV). Deney aşamasında, gerçekleşen

kristalizasyon süresince reaktör içindeki sıcaklığın ve pH'ın tespiti için WTW İnolab Series pH-730 marka pH ölçer kullanılmıştır. Deney sonucunda santrifüj (Sigma 3-16P) ile alınan kristalin kurutulması için etüv kullanılmıştır (MMMGroup Ecocell).

5.1.3 Deney Düzeneği ve Kristalizasyon Deneyi

BaSO₄ kristalizasyonunda katkı maddelerinin parçacık boyutu ve morfolojisi üzerine etkilerini incelemek için 1000 ml hacimli çift cidarlı cam bir reaksiyon kabında kristalizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon işlemleri hem katkı maddesi varlığında hem de katkı maddesi kullanılmadan yürütülmüştür. Deneylerde katkı maddesi konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve reaktanların eklenme süresinin kristalizasyona etkileri incelenmiştir. Baryum sülfat sentezinde kullanılmak üzere 1L, 0.1M BaCl₂ ve Na₂SO₄ stok çözeltileri hazırlanmıştır. Baryum sülfatın aşırı doymuş çözeltileri, eşit molar (0.1M) ve hacimli (100ml) baryum klorür (BaCl₂) ve sodyum sülfat (Na₂SO₄) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde reaksiyon ortamı 20, 25 ve 30±0.1°C'larda, diğer deneylerde ise 25±0.1°C'da sabit tutulmuştur. pH etkisinin incelendiği deneylerde kristalizasyon ortamı 4, 6 ve 8 pH'larına NaOH ve HCL çözeltileri ile ayarlanmış, diğer deneylerde pH 6'da sabit tutulmuştur. Sıcaklık ve pH ölçümü için bir pH probu kullanılmıştır. Prob reaktör kapağındaki büyük boyunlardan birinden sarkıtılıp ucundan itibaren 2 cm'lik kısmı çözelti içine daldırılarak bağlı olduğu pH metre cihazından pH ve sıcaklık değerleri düzenli olarak okunmuştur. Reaktör içindeki konsantrasyonun her noktada aynı olması ve etkin bir karıştırma ortamı sağlamak için yüksek hızda manyetik karıştırma kullanılmış olup, deneylerde karıştırma 1000 rpm'de sabit tutulmuştur. Reaktanların eklenmesi reaktörün kapağının üzerine oturtulan ayırma hunisi musluğundan sağlanmış ve musluk açıklığı ile oynanarak damlama hızı ve ekleme süresi değiştirilmiştir. Na₂SO₄ çözeltisi 1, 5 ve 10dk olmak üzere üç farklı sürede eklenerek ekleme hızının etkisi araştırılmıştır. Katkı maddelerinin etkisinin gözlemlendiği deneylerde de kristalizasyon aynı yöntem ve koşullarda uygulanmış olup bu deneylerde katkı maddesi çözeltisi BaCl₂ çözeltisine ilave edildikten sonra son olarak Na₂SO₄ çözeltisi reaksiyon ortamına katılmıştır. EDTA, PAA ve PVSA deneyler sırasında etkileri incelenen katkı maddeleridir. Bu malzemelerin konsantrasyonlarının etkisinin gözlenmesinin

amaçlandığı deneylerde katkı maddeleri Na_2SO_4 ve BaCl_2 ile aynı hacimde (100 ml) kullanılmış ve EDTA için 0,5, 0,1, 0,05 ve 0,01M molar, PVS ve PAA için 0,001, 0,0005 ve 0,0001 molar çözeltiler halinde olmak üzere farklı konsantrasyonlarda kullanılırken, BaCl_2 ve Na_2SO_4 konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur. Katkı maddesi varlığında yürütülen farklı sıcaklık, pH ve ekleme sürelerinde yürütülen deneylerde 0,1M EDTA, 0,001M PVS ve PAA çözeltileri kullanılmıştır.

Kristalizasyon işleminde son olarak Na_2SO_4 'ün ilavesinden sonra (ekleme süresi 10 dk) oluşan baryum sülfat kristalleri nedeniyle çözelti beyaz ve bulanık bir hal almıştır. Son çözelti olan Na_2SO_4 çözeltisinin damlatılması tamamlandıktan sonra manyetik karıştırmaya 1 dk boyunca devam edilmiştir. Daha sonra oluşan 300ml hacimli beyaz renkli bulanık çözelti 0,5L'lik cam erlene daha sonra da 50ml'lik plastik santrifüj tüplere aktarılmıştır. Çözelti 4000 rpm'de 6dk boyunca santrifüj edilmiş ve santrifuj işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Böylece baryum sülfat kristalleri ile kalan sıvı çözelti birbirinden ayrılmış ve kristaller daha sonra etüvde 110°C 'de 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Sıcaklık, pH ve karıştırma hızı ayarları Şekil 5.1'de verilmiştir.

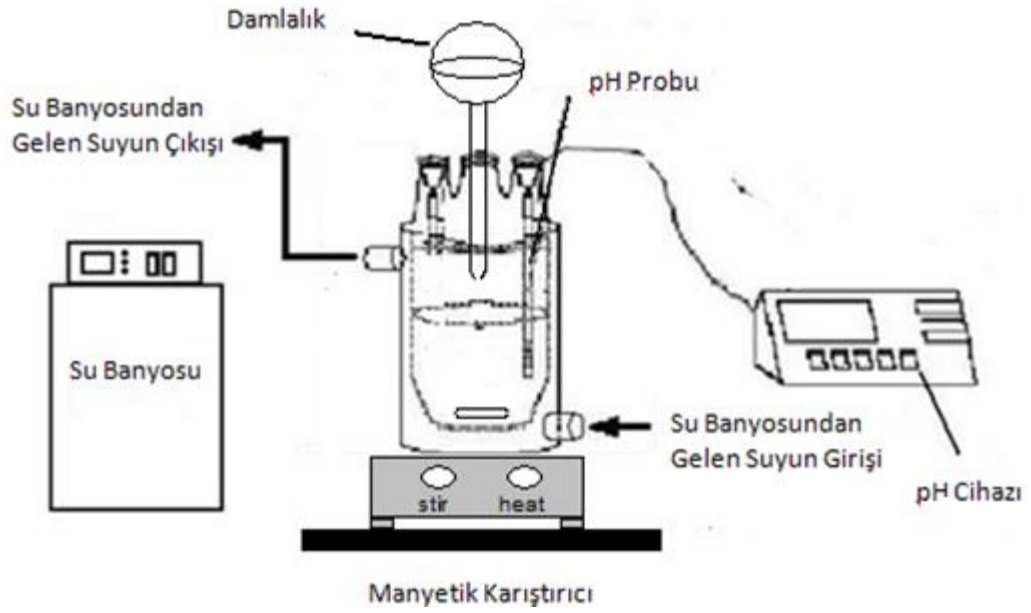


Şekil 5. 1 Manyetik karıştırma hızı, pH ve sıcaklık kontrolü

Deney düzeneği ve şematik gösterimi sırasıyla Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de gösterilmiştir.

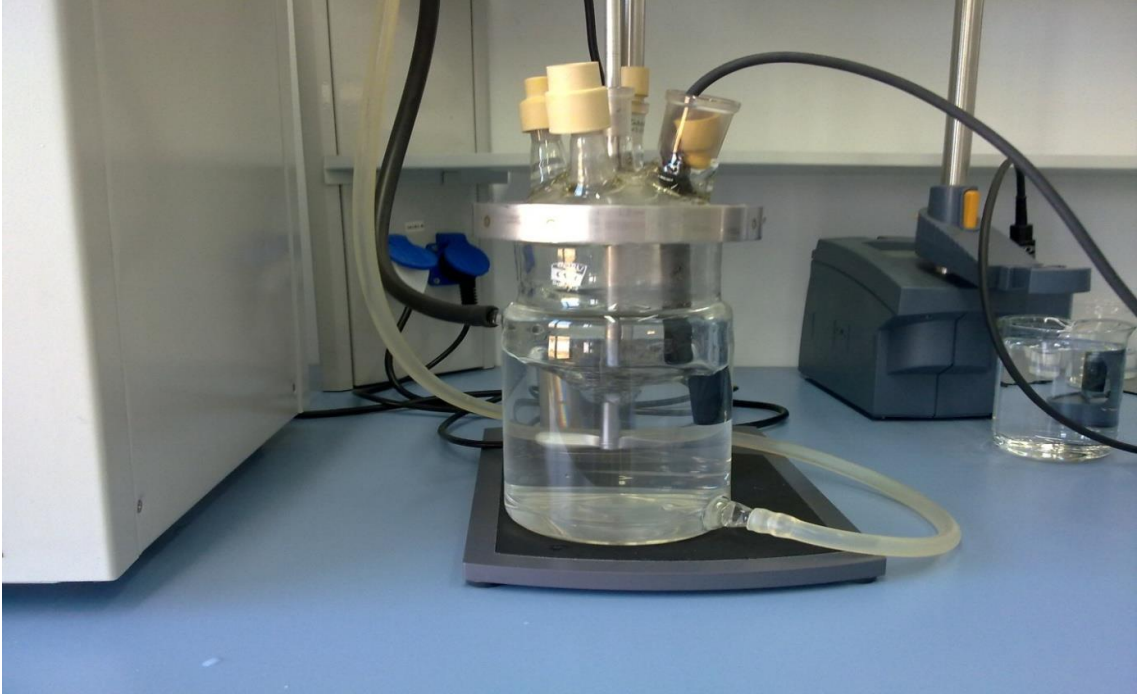


Şekil 5. 2 Baryum sülfat kristalizasyon deney düzeneği

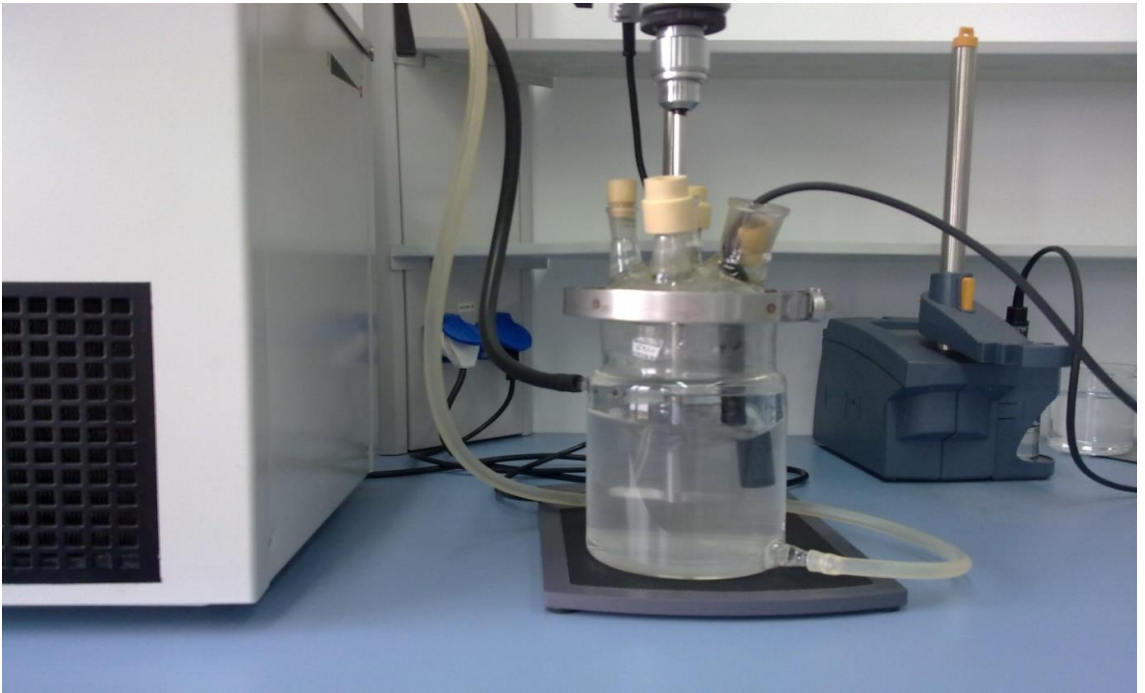


Şekil 5. 3 Baryum sülfat kristalizasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi

Baryum sülfat kristalizasyonunun başlangıç ve bitiş anları Şekil 5.4’de verilmiştir.



a) Deney sistemi başlangıcı



(b) Deney sistemi bitişı

Şekil 5. 4 Deney sistemi başlangıç (a) ve bitiş (b) anları

5.1.4 Karakterizasyon

X-ışını difraksiyonu (XRD), hem BaSO₄ kristal yapısının hemde kristalit boyutunun saptanması için kullanılmıştır. Kristallerin XRD ölçümleri radyasyon kaynağı Cu K α ($\lambda=1.54$ Å) olan ve 30 kV ve 20 mA'da 2 θ tarama hızı 1°/dk olan nikel filtreli difraktometresine (X'Pert High Score) kayıt edilmiştir. Kristal boyutları X-ışını hat genişlemesi tekniği kullanılarak Debye–Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır.

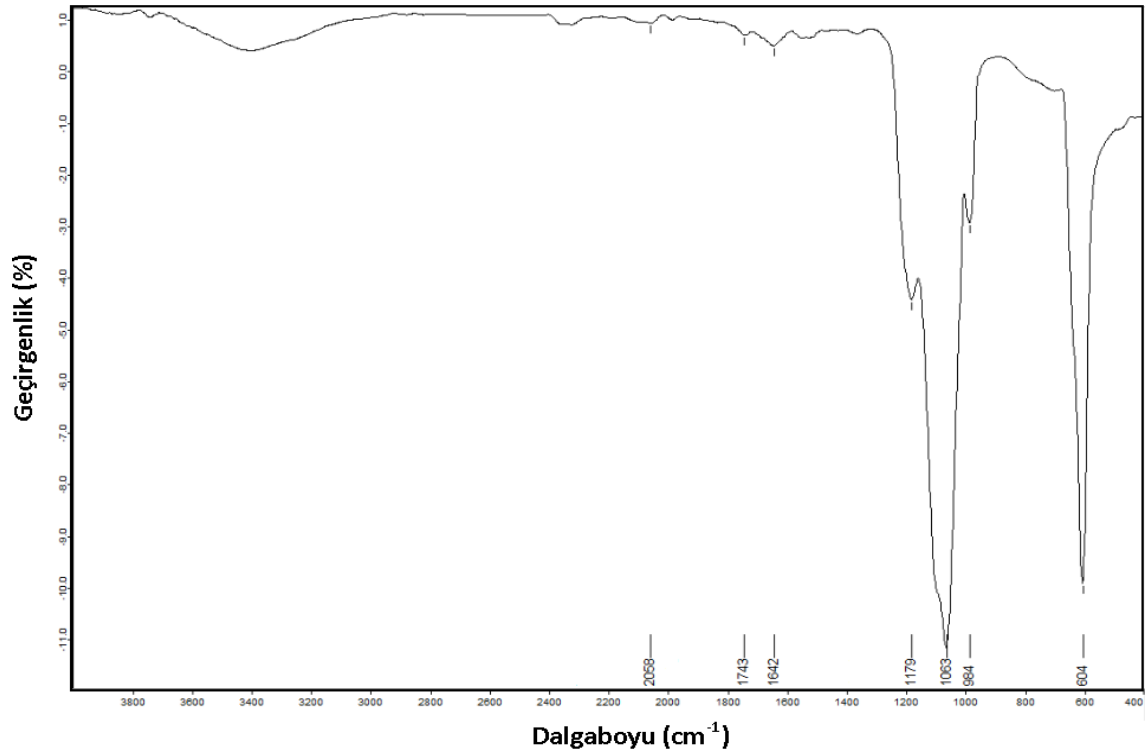
$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (5.1)$$

Bu denklemde k şekil faktörünü, D kristal boyutunu, λ X-ışını dalgaboyunu, β yarı maksimumdaki tam genişliği ve θ Bragg kırınım açısını temsil eder [16]. Kristallerin boyut, şekil ve topaklanma eğilimleri tarama elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Fourier dönüşüm kızılötesi (FT_IR) spektrumunun 400 - 4000 cm⁻¹ aralığında Bruker (Alpha-p) spektrometresi ile ölçümü alınarak karakteristik titreşim bantlarının belirlenmesi için kullanılmıştır.

DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Katkı Maddesiz BaSO₄ Kristalizasyonu

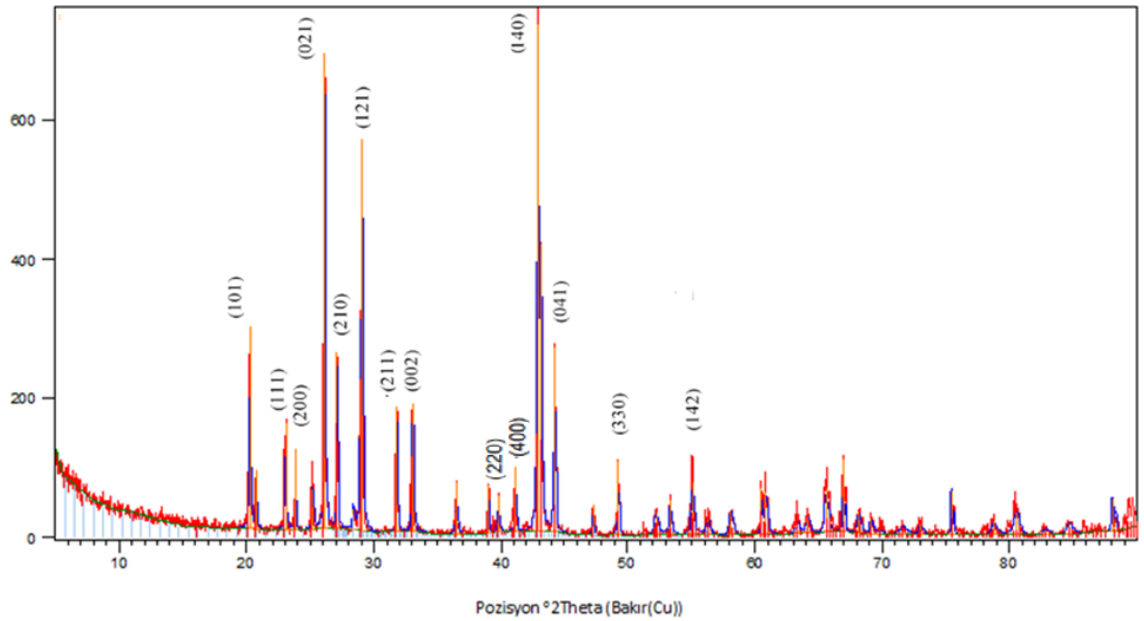
Katkı maddesi kullanılmadan 25°C’de ve pH6’da gerçekleştirilen deneylerde elde edilen baryum sülfat kristallerinin içerdiği bağların ve moleküllerin kendilerine özgü titreşim ve hareketlerinden kaynaklanan dalgaboyuna karşı geçirgenlik verilerinin elde edilmesi için FT-IR karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Baryum sülfata ait FT-IR spektrası Şekil 6.1’de görülmektedir.



Şekil 6. 1 BaSO₄ parçacıklarının FT-IR spektrası

Şekilde görülen 3400 cm^{-1} ve 1642 cm^{-1} pikleri absorbe olmuş su moleküllerinin gerilme ve deformasyonundan kaynaklanmaktadır. 2058 cm^{-1} deki pik sülfür-oksijen germe ve bükülme titreşimlerinin üst üste binmesinden ve birleşme bantları oluşmasından kaynaklanmaktadır. 1179 cm^{-1} ve 1063 cm^{-1} pikleri sülfat grubu içindeki asimetrik germe titreşimi olarak tanımlanan $1197 - 1076\text{ cm}^{-1}$ band aralığındadır. 984 cm^{-1} ve 604 cm^{-1} pikleri SO_4^{2-} 'nin düzlem dışı bükülme titreşiminden kaynaklanır. Spektroda okunan pikler üretilen maddenin baryum sülfat olduğunu doğrulamaktadır [74].

Üretilen baryum sülfat kristallerinin yapısını ve ortalama parçacık büyüklüğünü belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.2'de katkı maddesiz üretilen baryum sülfatın XRD spektrası görülmektedir.



Şekil 6. 2 BaSO_4 parçacıklarının XRD spektrası

BaSO_4 kristallerinin hkl değerleri (101), (111), (200), (021), (210), (121), (211), (002), (220), (400), (140), (330), (041) ve (142) dir. Tüm kırınım hatları literatürde belirtilen ortorombik yapıya ait verilerle tam olarak uyuşmaktadır [74]. Şekilden görülebileceği gibi tüm kırınım hatları oldukça keskin şekilli ve kuvvetli yapıda bulunmaktadır. Buradan çıkarılabilecek yorum ise oluşan baryum sülfatın kristalinitesinin yüksek olduğudur. Fakat küçük boyutlu kristallerin spektrumunda gözlemlenen geniş kırınım hatlarının bulunmaması oluşan kristallerin küçük ölçeklerde olmadığını göstermektedir.

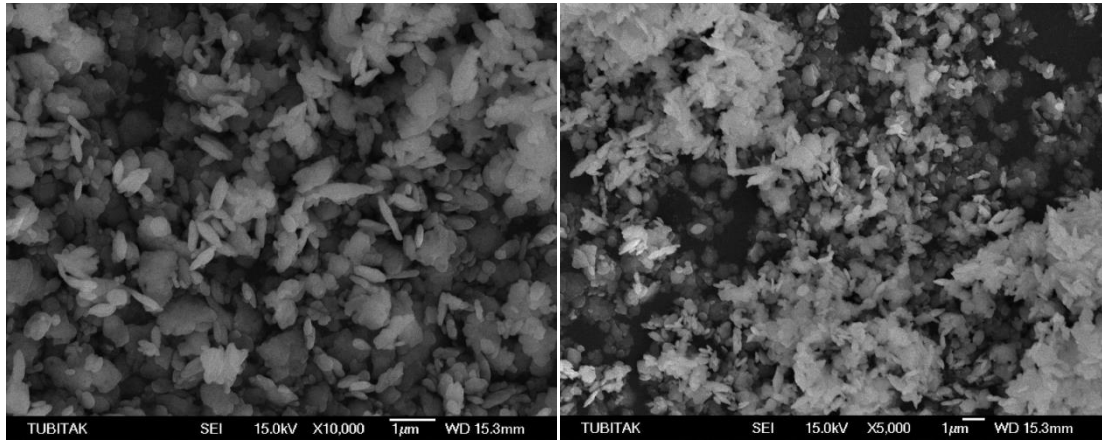
Çizelge 6. 1 Katkı maddesiz üretilen baryum sülfatın ortalama parçacık boyutu

K	λ	β	Cos θ	D
0,9	0,154178	0,1181	0,984384	120,042
0,9	0,154178	0,0886	0,983633	159,799
0,9	0,154178	0,1181	0,979761	111,763
0,9	0,154178	0,0886	0,978438	158,443
0,9	0,154178	0,1771	0,975941	79,2394
0,9	0,154178	0,1181	0,97409	118,795
0,9	0,154178	0,1181	0,972093	117,333
0,9	0,154178	0,1771	0,969486	78,7883
0,9	0,154178	0,1771	0,968054	78,1587
0,9	0,154178	0,1181	0,961697	116,709
0,9	0,154178	0,1476	0,949755	91,1577
0,9	0,154178	0,0886	0,942625	150,269
0,9	0,154178	0,1476	0,940415	90,4295
0,9	0,154178	0,1181	0,936358	112,376
0,9	0,154178	0,1476	0,930875	88,8365
0,9	0,154178	0,1476	0,929759	88,5050
0,9	0,154178	0,1476	0,926359	88,4798
0,9	0,154178	0,0886	0,916159	145,810
0,9	0,154178	0,1181	0,909018	108,638
0,9	0,154178	0,3542	0,897820	35,2305
0,9	0,154178	0,2362	0,893661	52,9351
0,9	0,154178	0,2362	0,886618	52,3453
0,9	0,154178	0,3542	0,881747	34,2534
0,9	0,154178	0,3542	0,874163	34,0862
0,9	0,154178	0,1181	0,863806	102,364
0,9	0,154178	0,2362	0,862108	51,1691
0,9	0,154178	0,2952	0,851192	40,0956
0,9	0,154178	0,3542	0,847383	33,4995
0,9	0,154178	0,2952	0,840620	39,3126
0,9	0,154178	0,1181	0,834182	98,5254
0,9	0,154178	0,2952	0,828272	39,9231
0,9	0,154178	0,2362	0,823717	48,6505
0,9	0,154178	0,7085	0,821246	16,4736
0,9	0,154178	0,4723	0,811030	24,0938
0,9	0,154178	0,2952	0,803949	38,8895
0,9	0,154178	0,108	0,791118	103,896
0,9	0,154178	0,3542	0,773152	30,3709
0,9	0,154178	0,4723	0,763212	22,7945
0,9	0,154178	0,5904	0,750099	18,5659
0,9	0,154178	0,4723	0,739219	22,7024
0,9	0,154178	0,18	0,718917	57,9978
D = $k\lambda/\beta\cos\theta$		Ortalama		75.8

Baryum sülfat kristalitlerinin Debye–Scherrer formülü ile hesaplanan ortalama parçacık boyutu 75.8 nm (Çizelge 6.1) olmuştur. XRD analiz verileri Ek A’da verilmiştir.

Katkı maddesiz üretilen BaSO₄ kristallerinin boyut, morfoloji ve topaklanma eğilimlerinin belirlenmesi için SEM analizleri yapılmıştır.

Katkı maddesiz üretilen BaSO₄ kristallerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.3’de verilmiştir.

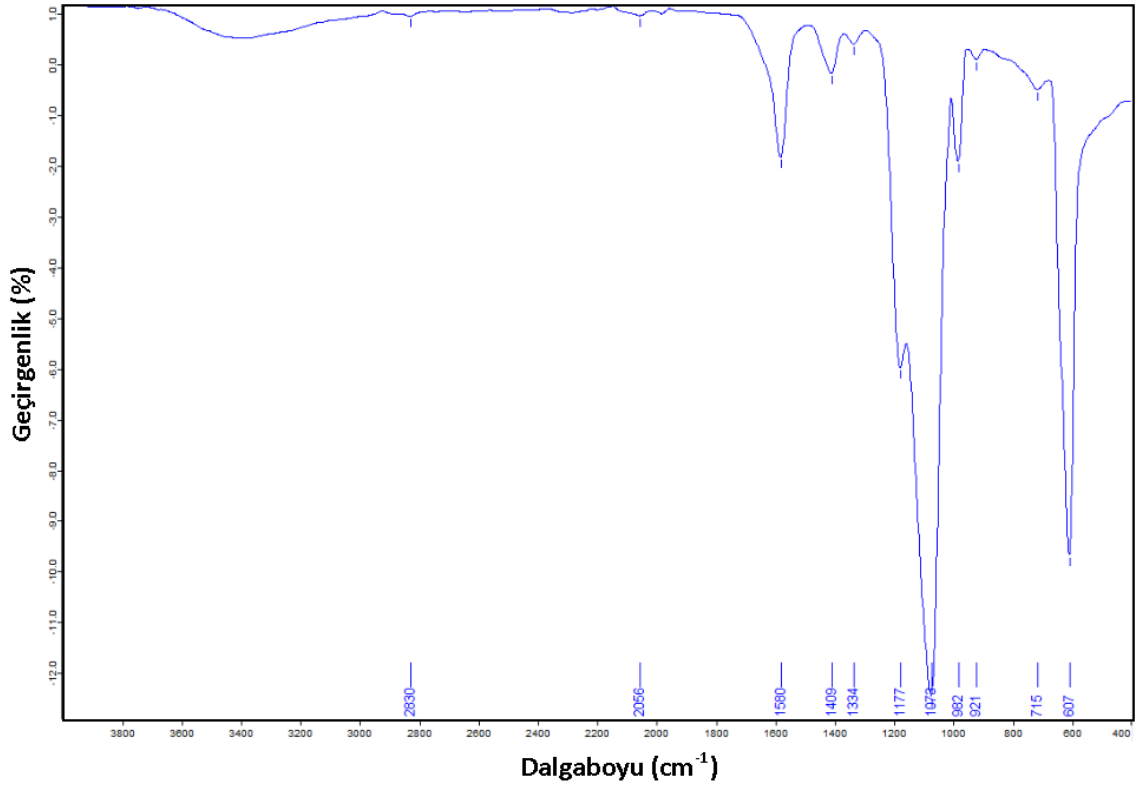


Şekil 6. 3 BaSO₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH6, 25°C)

SEM görüntüleri incelendiğinde katkı maddesi kullanılmadan yapılan üretimlerde oluşan kristallerin düzgün şekillerde oluşmadığı ve topaklanma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Oluşan parçacıklar üniform bir boyut dağılımı göstermemiş ve ortalama olarak 0.37 mikron en ve 0.69 mikron boy boyutlarında farklı şekillerde kristaller elde edilmiştir. Genelde pirinci andıran kristallerin arasında az miktarda küresel veya karmaşık geometrilerde beliren kristaller bulunmaktadır.

6.2 EDTA Varlığında BaSO₄ Kristalizasyonu

Katkı maddesi olarak EDTA (0.1M, 100ml) kullanılarak 25°C ve pH6’da yürütülen kimyasal çöktürme prosesinde elde edilen baryum sülfat kristallerine ait FT-IR spektrasi Şekil 6.4’de gösterilmektedir.

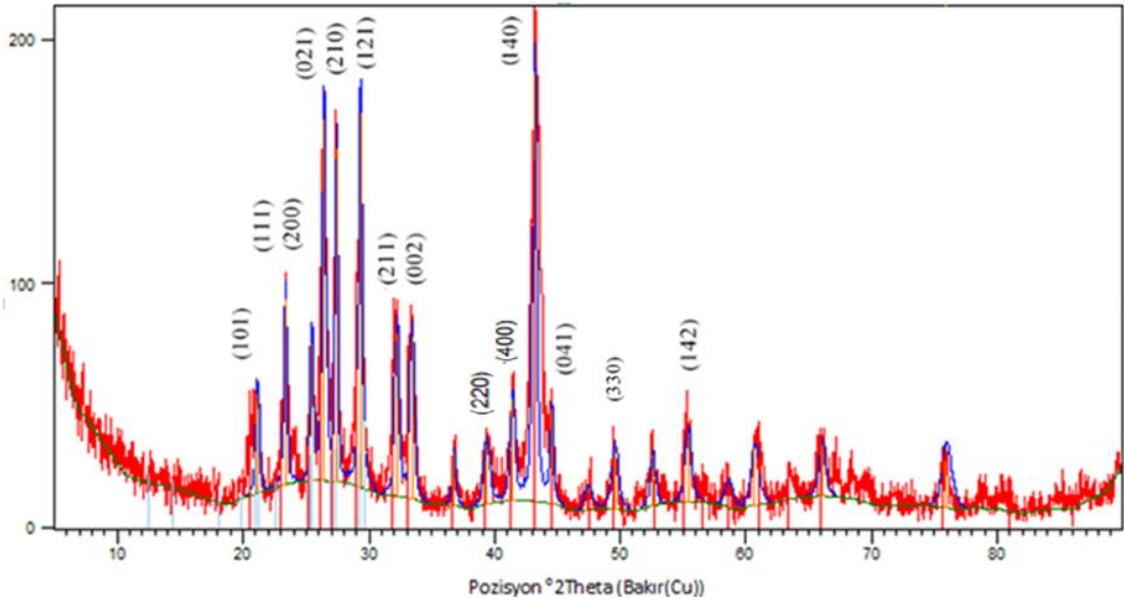


Şekil 6. 4 EDTA varlığında üretilen BaSO₄ parçacıklarının FT-IR spektrası

Katkı maddesi olarak EDTA'nın kullanılması ile sentezlenen baryum sülfat kristallerinin IR spektrasında 3400 cm⁻¹ piki absorbe edilmiş su moleküllerinin gerilme ve deformasyonu nedeniyle oluşmaktadır. 2056 cm⁻¹ piki sülfür-oksijen bandlarının gerilme ve bükülme titreşimlerine ilişkilendirilebilir. 1177 cm⁻¹ pik sülfat grubunun asimetrik germe titreşimi olarak tanımlanan band aralığı olan 1197 – 1076 cm⁻¹ aralığında bulunmaktadır. 982 cm⁻¹ ve 607 cm⁻¹ pikleri ise SO₄²⁻'in düzlem kayması titreşimi nedeniyle oluşmaktadır. 1073, 921 ve 715 cm⁻¹'de bulunan bazı absorpsiyon pikleri ise BaSO₄'ün titreşim karakteristiğinden kaynaklanmaktadır.

1409 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandı iç tarafta meydana gelen O–H bükülme titreşimi nedeniyle oluşmaktadır. 2830 cm⁻¹ bandı H-C-H'in simetrik gerilme titreşimi karakteristiği nedeniyle oluşmaktadır. İyonize ve koordine olmamış COOH 1750 ve 1700 cm⁻¹ aralığında pikler yaratmaktadır. 1650–1580 cm⁻¹ bandı iyonize ve koordine haldeki COO⁻'dan kaynaklanmaktadır. COO⁻'nun gerilme titreşimi nedeniyle oluşan 1580 cm⁻¹ bandı, COO⁻ ve Ba²⁺ iyonlarının kompleks oluşturduklarını göstermektedir [71].

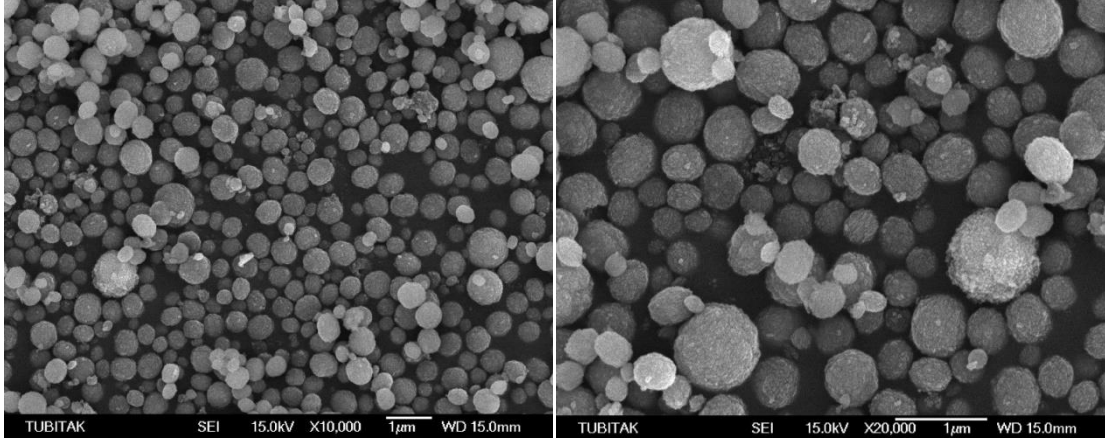
EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin yapısını ve ortalama parçacık büyüklüğünü belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.5’de EDTA ile üretilen baryum sülfatın XRD spektrası görülmektedir.



Şekil 6. 5 EDTA varlığında üretilen BaSO₄ parçacıklarının XRD spektrası

EDTA varlığında sentezlenen BaSO₄ nano partiküllerinin X-ışını kırınım desenleri şekil 6.5’de gösterilmektedir. BaSO₄ kristallerinin hkl değerleri sırasıyla (101), (111), (200), (220), (400), (021), (210), (121), (211), (002), (140), (330), (041) ve (142)’ den oluşmaktadır. Tüm kırınım hatları ortorombik yapıya ilişkilendirilebilir ve değerler literatürdeki değerlerle uyumaktadır [74].

EDTA varlığında üretilen BaSO₄, katkı maddesiz üretilen BaSO₄’e kıyasla daha geniş kırınım hatları göstermektedir ancak oluşan hatlar katkısız üretilen kristallere ait kırınım hatları kadar keskin şekilli ve kuvvetli yapıda bulunmamaktadır. Buradan çıkarılabilecek sonuç kristallerin kontrol üretimine kıyasla daha küçük ve kristalinitesinin daha az olduğudur. EDTA ile üretilen parçacıkların ortalama kristalit boyutları Debye–Scherrer formülü kullanılarak 30.9 nm olarak hesaplanmıştır. XRD analiz verileri Ek A’da verilmiştir. EDTA ile üretilen BaSO₄ kristallerinin boyut, morfoloji ve topaklanma eğilimlerinin belirlenmesi için SEM analizleri yapılmıştır. EDTA ile üretilen BaSO₄ kristallerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.6’da verilmiştir.



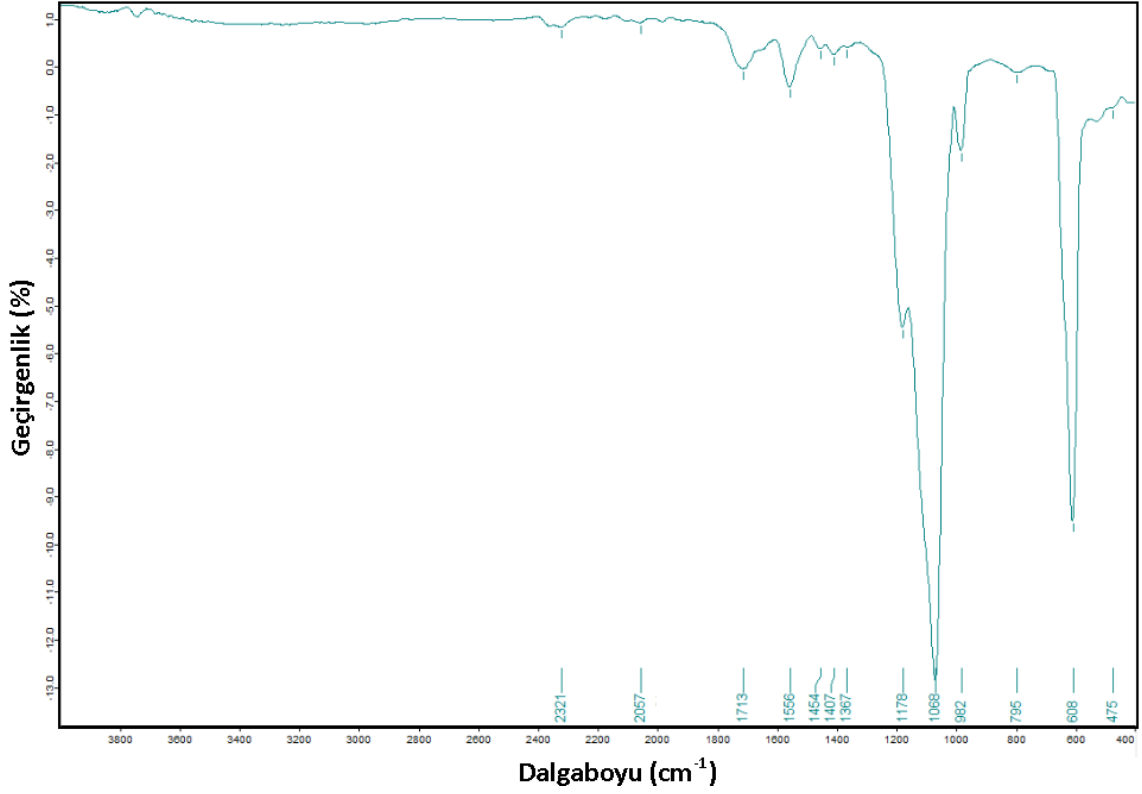
Şekil 6. 6 EDTA ile üretilen BaSO₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH 6, 25°C)

SEM görüntülerinden görülebileceği üzere EDTA kullanılarak yapılan baryum sülfat üretimlerinde oluşan kristaller küresel şekilde meydana gelmiştir. SEM görüntülerinden yapılan ölçümler sonucu, meydana gelen kristallerin ortalama parçacık boyutu 420 nm olarak hesaplanmıştır. Oluşan ürün katkı maddesi kullanılmadan sentezlenen kristallerden farklı olarak herhangi bir topaklanma eğilimi göstermemiştir.

EDTA varlığında üretilen kristallerin boyut ve morfolojileri katkı maddesiz üretilen kristaller ile kıyaslandığında EDTA'nın BaSO₄ kristalizasyonu üzerinde çok önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. EDTA'nın baryum sülfat kristalizasyonu üzerinde etkili olmasının en önemli nedenlerinden ilki çözelti içerisindeki Ba⁺² iyonları ile kompleks oluşturarak nükleasyon ve kristal büyümesini kontrol altında tutması, ikincisi ise kristaller oluşmaya başladıktan sonra yüzeye adsorbe olarak elektrostatik stabilizasyon oluşturması ve böylece yapıya daha fazla kristal entegre olmasını engellemesidir.

6.3 PAA Varlığında BaSO₄ Kristalizasyonu

Katkı maddesi olarak PAA (0.001M, 100ml) kullanılarak 25°C ve pH6'da yürütülen kimyasal çöktürme prosesinde elde edilen baryum sülfat kristallerine ait FT-IR spektrasi Şekil 6.7'de gösterilmektedir.

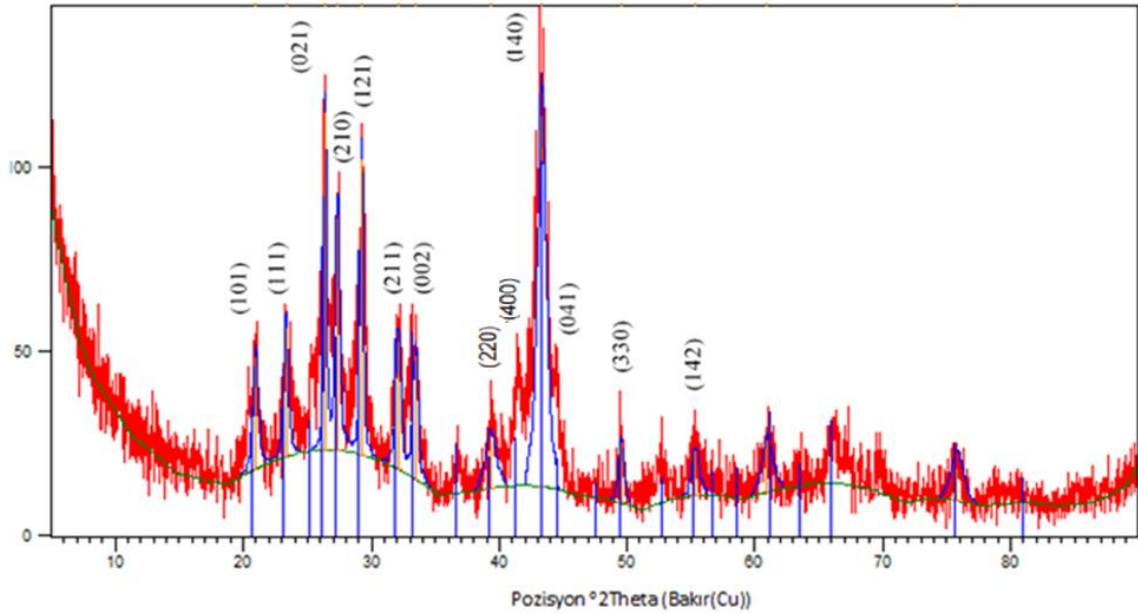


Şekil 6. 7 PAA varlığında üretilen BaSO₄ parçacıklarının FT-IR spektrası

PAA varlığında üretilen ürünün IR spektrasında 3400 cm⁻¹ ve 1641 cm⁻¹ deki pikler absorbe edilmiş su moleküllerinin gerilme ve deformasyonu nedeniyle oluşmaktadır. 2057 cm⁻¹ piki sülfür-oksijen bandlarının gerilme ve bükülme titreşimlerine ilişkilendirilebilir. 1178 cm⁻¹ ve 1068 cm⁻¹ deki pikler sülfat grubunun asimetrik germe titreşimi olarak tanımlanan band aralığı olan 1197 – 1068 cm⁻¹ aralığında bulunmaktadır. 982 cm⁻¹ ve 608 cm⁻¹ pikleri ise SO₄⁻²'ın düzlem kayması titreşimi nedeniyle oluşmaktadır.

1407 cm⁻¹ ve 1390 cm⁻¹ bölgesindeki bantlar –CH₂ nedeniyle belirlemekte, 1454 cm⁻¹ bandı ise R-COO- gerilimine tekabül etmektedir. 2321 cm⁻¹ bandı O=C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1713 cm⁻¹ ve 1178 cm⁻¹ bantları PAA'nın karbonil gruplarını temsil etmektedir ve 1556 cm⁻¹ ise PAA'nın C-C geriliminden kaynaklanmaktadır. Katkı maddesi olmadan üretilen baryum sülfat kristallerinde bu piklerden herhangi biri belirmemiştir ve buradan yola çıkarak PAA' nın kristalizasyon prosesi sırasında kristal yüzeyine adsorbe olduğu söylenebilir [75], [76], [77], [78], [79].

PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin yapısını ve ortalama parçacık büyüklüğünü belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.8’de PAA varlığında sentezlenen baryum sülfat kristallerinin XRD spektrası görülmektedir.

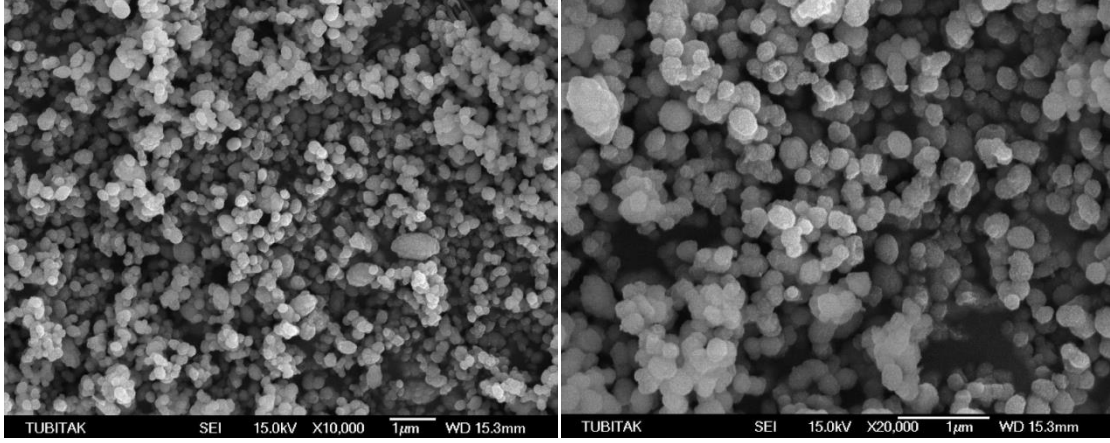


Şekil 6. 8 PAA varlığında üretilen BaSO₄ parçacıklarının XRD spektrası

PAA varlığında sentezlenen BaSO₄ nano partiküllerinin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. BaSO₄ kristallerinin hkl değerleri sırasıyla (101), (111), (200), (220), (400), (021), (210), (121), (211), (002), (140), (330), (041) ve (142)’ den oluşmaktadır. Tüm kırınım hatları ortorombik yapıya ilişkilendirilebilir ve değerler literatürdeki değerlerle uyusmaktadır [74].

PAA varlığında üretilen BaSO₄, katkı maddesiz ve EDTA ile üretilen BaSO₄’e kıyasla daha geniş kırınım hatları göstermektedir ancak oluşan hatlar keskin şekilli ve kuvvetli yapıda bulunmamaktadır. Bu durumun nedeni oluşan kristallerin kristalinitesinin daha az ve parçacık boyutlarının daha küçük olmasıdır. PAA ile üretilen parçacıkların ortalama kristalit boyutları Debye–Scherrer formülü kullanılarak 27.5 nm olarak hesaplanmıştır. XRD analiz verileri Ek A’da verilmiştir.

PAA ile üretilen BaSO₄ kristallerinin boyut, morfoloji ve topaklanma eğilimlerinin belirlenmesi için yapılan SEM analizleri Şekil 6.9’da verilmiştir.



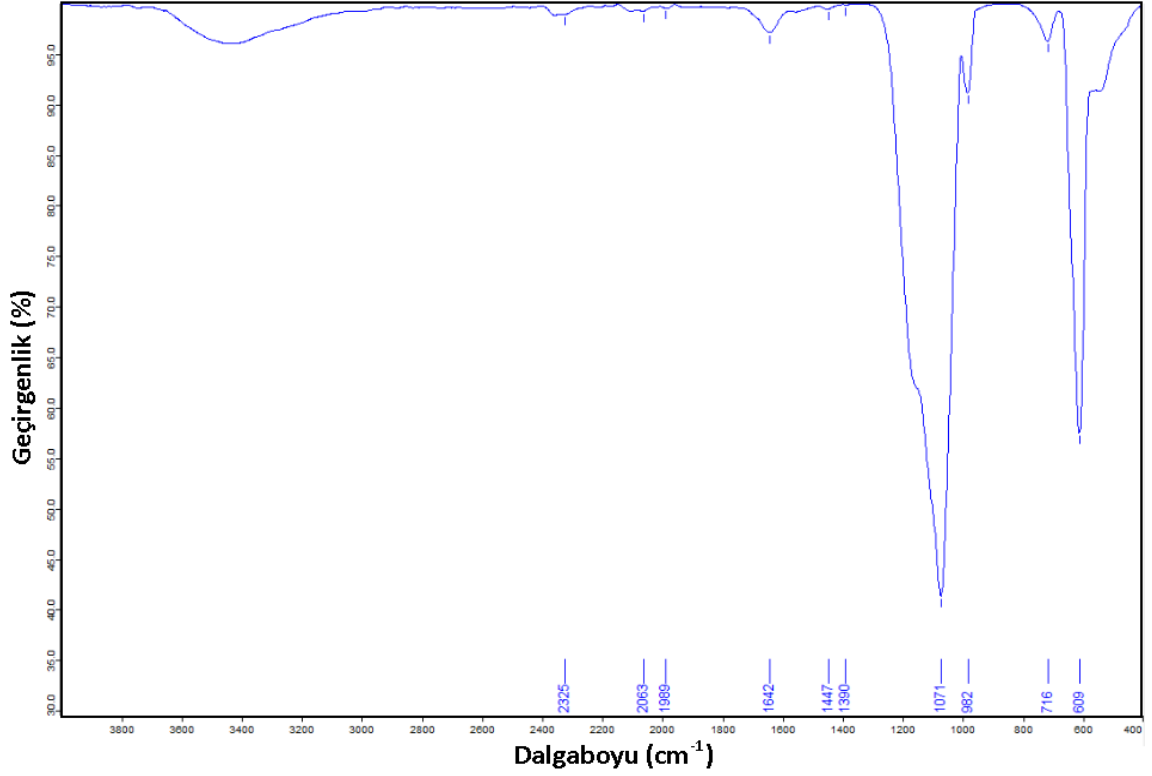
Şekil 6. 9 PAA ile üretilen BaSO₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH 6, 25°C)

SEM görüntüleri incelendiğinde PAA kullanılarak yapılan baryum sülfat üretimlerinde oluşan kristallerin küresel şekillerde oluştuğu görülmekte, kristallerin topaklanma eğiliminin ise katkı maddesi kullanılmadan üretilen kristallere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden yapılan ölçümler sonucu, meydana gelen kristallerin ortalama 218 nm ile aynı koşullarda EDTA kullanılarak ve katkı maddesi kullanılmadan sentezlenen kristallerin parçacık büyüklüğüne oranla çok daha küçük olduğu belirlenmiştir.

PAA elektrostatik kuvvetler P(RCOO⁻) ile Ba⁺² iyonlarını indükleyici olarak görev yapmıştır. Kristalizasyon sistemine SO₄²⁻'nin ilavesi ile BaSO₄ kristalleri oluşmaya başlamış, PRCOO⁻ kristallerin yüzeyini kaplayarak BaSO₄ kristallerinin daha fazla büyümesine engel olmuştur ve oluşan kristallerin küçük boyutlarda ve uniform boyut dağılımına sahip olmasını sağlamıştır.

6.4 PVSA Varlığında BaSO₄ Kristalizasyonu

Katkı maddesi olarak PVSA (0.001M, 100ml) kullanılarak 25°C ve pH6'da yürütülen kimyasal çöktürme prosesinde baryum sülfat kristallerine ait FT-IR spektrasi Şekil 6.10'da gösterilmektedir.

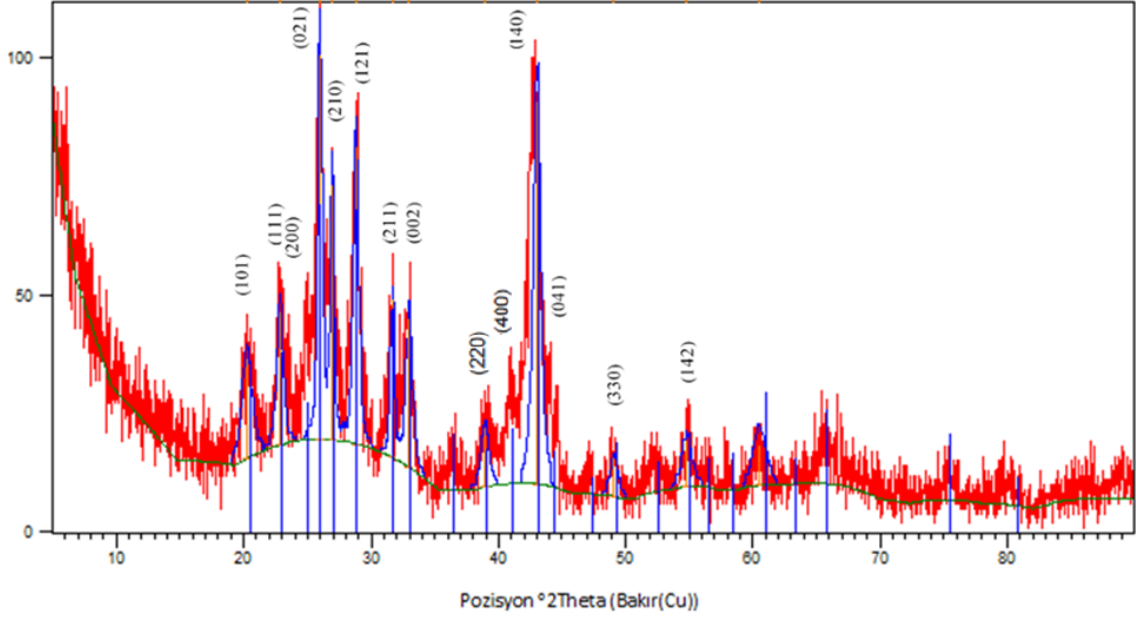


Şekil 6. 10 PVSA varlığında üretilen BaSO₄ parçacıklarının FT-IR spektrası

3400 cm⁻¹ ve 1642 cm⁻¹ deki pikler absorbe edilmiş su moleküllerinin gerilme ve deformasyonu nedeniyle oluşmaktadır. 2063 cm⁻¹ piki sülfür-oksijen bandlarının gerilme ve bükülme titreşimlerine ilişkilendirilebilir. 1071 cm⁻¹ deki pik sülfat grubunun asimetrik germe titreşimi olarak tanımlanan band aralığı olan 1197 – 1068 cm⁻¹ aralığında bulunmaktadır. 982 cm⁻¹ ve 609 cm⁻¹ pikleri ise SO₄²⁻'in düzlem kayması titreşimi nedeniyle oluşmaktadır.

1390cm⁻¹ bölgesindeki bant –CH₂ nedeniyle belirlemekte, 1447 cm⁻¹ bandı ise R-SO₃⁻ gerilimine tekabül etmektedir. 2325cm⁻¹ bandı O=C=O ve SO₃⁻'ün gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1191 cm⁻¹'deki band PVSA bünyesindeki sülfonik grupların simetrik S=O=S titrasyonu nedeniyle oluşmaktadır [75], [76], [77], [78], [79]. Katkı maddesi olmadan üretilen baryum sülfat kristallerinde bu piklerden herhangi biri belirmemiştir ve buradan yola çıkarak PVSA'nın kristalizasyon prosesi sırasında kristal yüzeyine absorbe olduğu sonucuna varılabilir.

PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin yapısını ve ortalama parçacık büyüklüğünü belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.11'de PVSA varlığında sentezlenen baryum sülfat kristallerinin XRD spektrası görülmektedir.

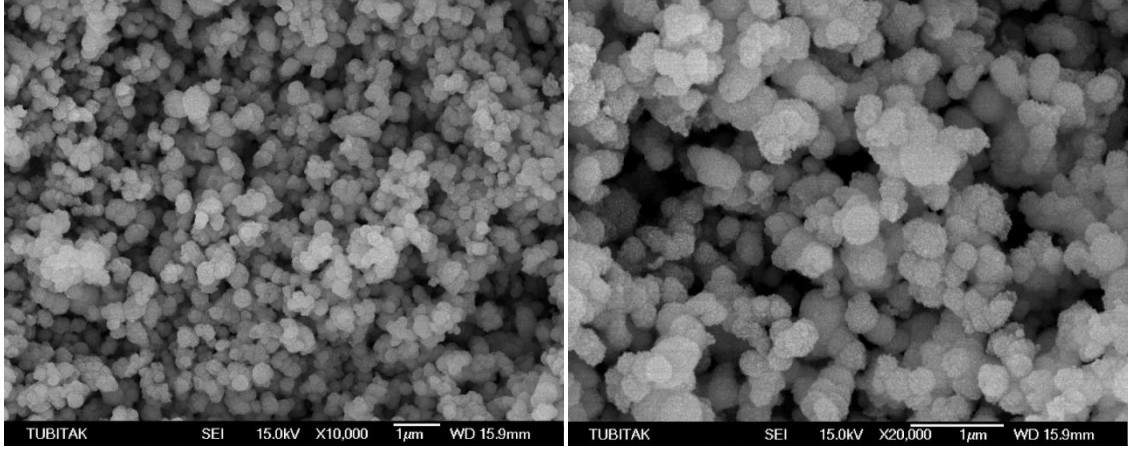


Şekil 6. 11 PVSA varlığında üretilen BaSO_4 parçacıklarının XRD spektrasi

Sentezlenen BaSO_4 nano partiküllerinin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. BaSO_4 kristallerinin hkl değerleri sırasıyla (101), (111), (200), (220), (400), (021), (210), (121), (211), (002), (140), (330), (041) ve (142)' den oluşmaktadır. Tüm kırınım hatları ortorombik yapıya ilişkilendirilebilir ve değerler literatürdeki değerlerle uyuşmaktadır [74].

PVSA varlığında üretilen BaSO_4 kristallerine ait XRD spektrasi, EDTA ve PAA varlığında sentezlenen BaSO_4 'e kıyasla daha geniş kırınım hatları göstermektedir ancak oluşan hatlar keskin şekilli ve kuvvetli yapıda bulunmamaktadır. Bu durumun nedeni oluşan kristallerin kristalinitesinin daha az ve parçacık boyutlarının daha küçük olmasıdır. PVSA ile üretilen parçacıkların ortalama kristalit boyutları Debye–Scherrer formülü kullanılarak 23.5 nm olarak hesaplanmıştır. XRD analiz verileri Ek A'da verilmiştir.

PVSA ile üretilen BaSO_4 kristallerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6. 12 PVSA ile üretilen BaSO₄ kristallerine ait SEM görüntüleri (pH 6, 25°C)

SEM görüntüleri incelendiğinde PVSA kullanılarak yapılan baryum sülfat üretimlerinde oluşan kristallerin küresel şekillerde oluştuğu görülmekte, kristallerin topaklanma eğiliminin ise katkı maddesi kullanılmadan üretilen kristallere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden yapılan ölçümler sonucu, meydana gelen kristallerin ortalama parçacık boyutu 321 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca küre şeklindeki baryum sülfat kristallerinin yüzeylerinin pürüzsüz yapıda olmadığı görülmektedir. PVSA varlığında oluşan kristallerin PAA varlığında oluşan kristallere kıyasla daha büyük parçacık boyutuna sahip olmaları PAA polimerinin daha büyük zincir uzunluğuna sahip olması nedeniyle daha etkin sterik engelleme sağlaması olabilir.

6.5 Baryum Sülfat Kristalizasyonunda pH Etkisi

Baryum sülfat kristalizasyonunda pH etkisinin incelenmesi için yapılan deneyler 0.1M EDTA, 0.001M PAA ve 0.001M PVSA varlığında ayrı ayrı yürütülmüş ve her bir katkı maddesi ile yürütülen kimyasal çöktürme işleminde 4, 6 ve 8 olmak üzere üç farklı pH'da üretim yapılmıştır. Kristalizasyon prosesinin pH'ı NaOH ve HCL çözeltileri ile ayarlanmıştır.

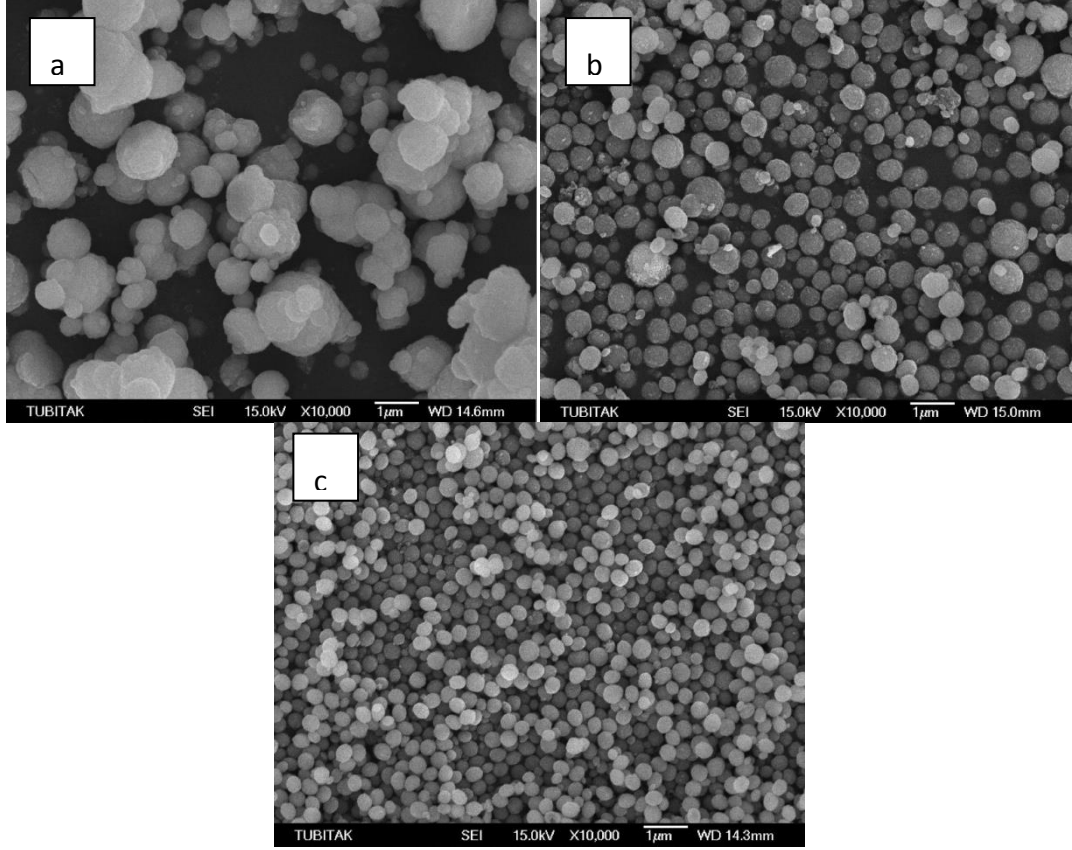
6.5.1 EDTA ile yapılan pH Deneyleri

pH etkisini incelemek için EDTA ile yapılan deneylere ait SEM görüntüleri şekil 6.13'de SEM analizi ile hesaplanan parçacık boyut hesabı verileri ise Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6. 2 EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı pH değerlerindeki ortalama parçacık boyutları

pH	4	6	8
Boyut (nm)	910	420	280
Standart Sapma	360	90	50

Çizelgeden anlaşılacağı üzere EDTA varlığında üretilen kristallerin ortam pH'ı arttıkça ortalama parçacık boyutu düşüş göstermektedir. Daha küçük çaplı ve uniform bir üretim için ortam pH'ının çok büyük rolü olduğu rahatlıkla söylenebilir. Düşük pH seviyelerinde Ba-EDTA kompleksi daha kararsız hale gelir ve çözelti içindeki Ba^{+2} iyonlarının konsantrasyonlarında artış meydana gelmesiyle $BaSO_4$ çekirdeklenme hızında artışa sebebiyet verir. Bu koşullar altında Ba-EDTA çözeltisi içine Na_2SO_4 ilave edildiği zaman ince parçacıklar oluşur ve bu ince parçacıklar kolayca daha büyük parçacıklar halinde bir araya gelerek uniform olmayan boyutlarda kristallerin oluşumuna sebep olurlar. pH 4'te elde edilen parçacıkların ortalama boyut değerlerindeki standart sapmanın yüksek olması EDTA'nın Ba^{+2} iyonları ile oluşturduğu kompleksin pH 6 ve pH 8' de oluşturduğu komplekse kıyasla daha kararsız olmasından kaynaklandığı yorumu yapılabilir.



Şekil 6. 13 Farklı pH'larda EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) pH4, b) pH6, c) pH8

SEM görüntülerinde ortam pH'ı 4 iken oluşan kristaller irili ufaklı ve ortalama 900 nm boyutlarda bulunmaktadır. Sistem pH'ı arttıkça oluşan kristaller çok daha küçük parçacık boyutlarına inmiş ve dar bir boyut dağılımı göstermiştir. Üretilen kristallerde herhangi bir topaklanma meydana gelmemiştir.

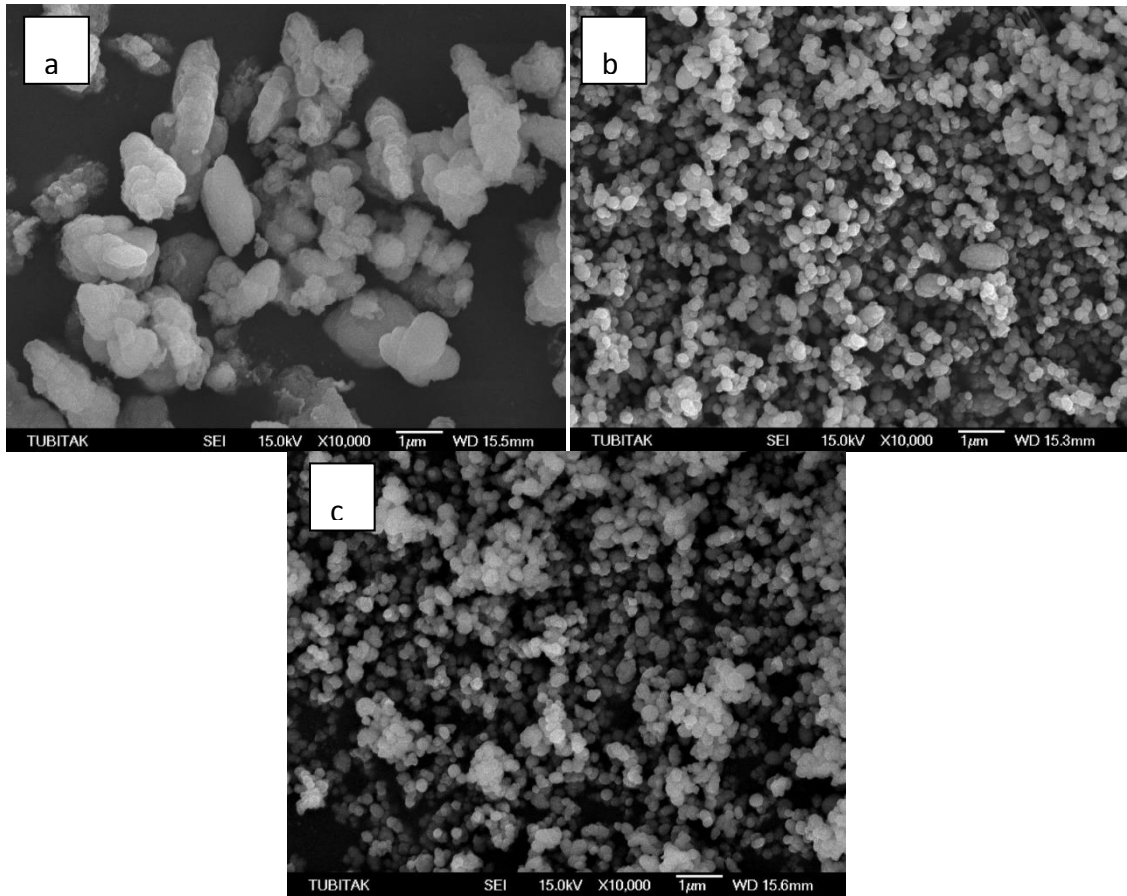
6.5.2 PAA ile yapılan pH Deneyleri

pH etkisini incelemek için PAA ile yapılan deneylere ait SEM görüntüleri şekil 6.14'de SEM analizi ile hesaplanan parçacık boyut hesabı verileri ise Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6. 3 PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı pH değerlerindeki ortalama parçacık boyutları

pH	4	6	8
Boyut (nm)	1149	216	209
Standart Sapma	520	55	52

PAA varlığında üretilen kristallerin ortam pH'ı 4 iken ortalama boyutları çok büyük olmaktadır. Ortam pH'ı 6 olduğunda ise ortalama parçacık boyutu oldukça azalmıştır ve parçacık boyut dağılımı değerleride düşüş göstermiştir. Ancak pH6 ile pH8'de yürütülen deneylerde meydana gelen kristaller boyut ve boyut dağılımı açısından çok küçük farklılıklar göstermiştir. Daha küçük çaplı ve uniform bir üretim için ortam pH'ının çok büyük rolü olduğu görülmektedir. Farklı pH'larda PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri Şekil 6. 14'de verilmiştir.



Şekil 6. 14 Farklı pH'larda PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) pH4, b) pH6, c) pH8

SEM görüntülerinde kristalizasyon ortamı pH 4 iken oluşan kristaller irili ufaklı ve ortalama 1149 nm boyutlarda bulunmaktadır. Sistem pH'ı 6 ve 8 iken oluşan kristaller sırasıyla 219 ve 206 nm gibi çok daha küçük parçacık boyutlarına inmiş ve dar bir boyut dağılımı göstermiştir. Yüksek pH'larda oluşan kristallerin yüzeyleri oldukça pürüzsüz bir yapıya sahiptir. Üretilen kristallerde düşük bir oranda topaklanma meydana gelmiştir.

6.5.3 PVSA ile Yapılan pH Deneyleri

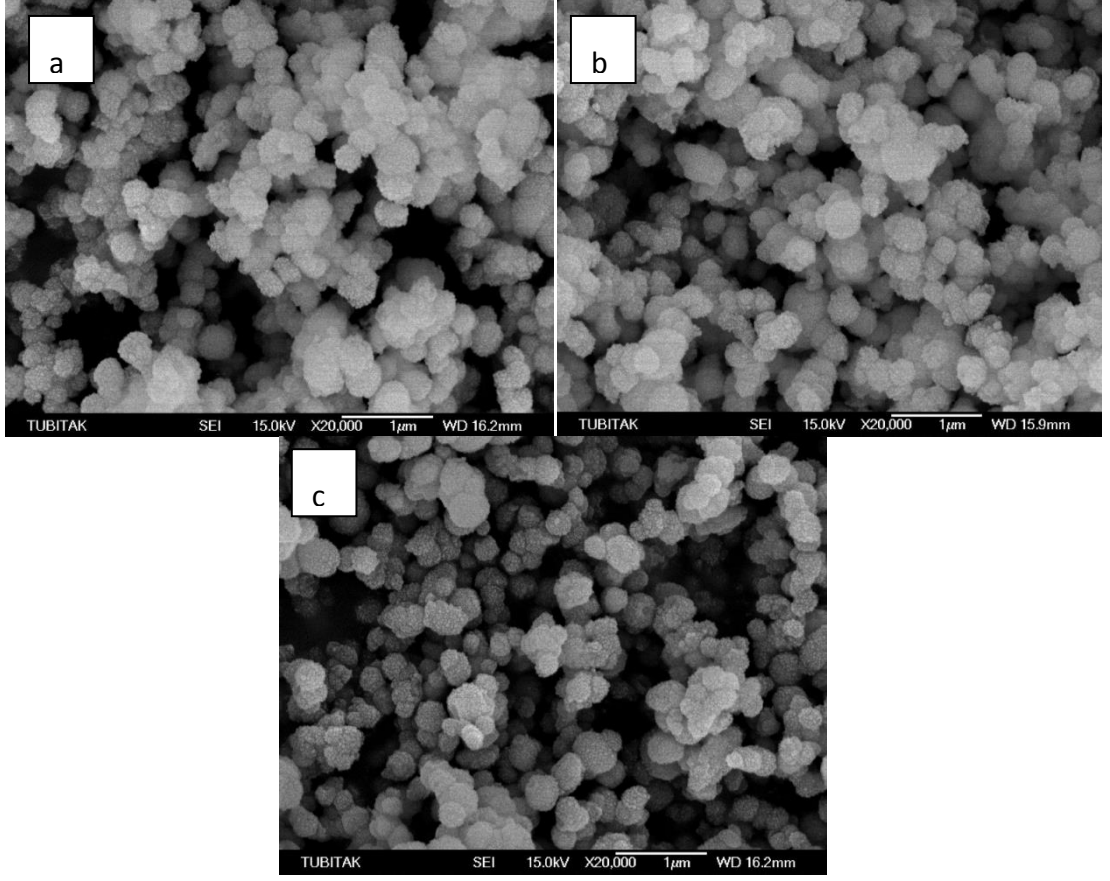
pH etkisini incelemek için PVSA ile yapılan deneylere ait SEM görüntüleri Şekil 6.15'de SEM analizi ile hesaplanan parçacık boyut hesabı verileri ise Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6. 4 PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı pH değerlerindeki ortalama parçacık boyutları

pH	4	6	8
Boyut (nm)	310	300	290
Standart Sapma	53	53	52

PVSA varlığında üretilen kristallerin ortam pH'ı arttıkça ortalama parçacık boyutlarında düşük miktarda küçülme meydana gelmiştir. Aynı şekilde, oluşan kristallerin parçacık boyut dağılımlarında tüm pH değerleri için aynı olup oldukça küçük değerlerdedir.

Çizelge ve SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü gibi pH değişiminin etkisi en az PVSA katkı maddesi kullanılan deneylerde görülmüştür. pH4, pH6 ve pH8'de üretilen kristallerin hepsi küresel şekillere sahip ve ortalama 300 nm boyutlarında bulunmaktadır.



Şekil 6. 15 Farklı pH'larda PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) pH4, b) pH6, c) pH8

6.6 Baryum Sülfat Kristalizasyonunda Katkı Maddelerinin Konsantrasyonlarının Etkisi

Baryum sülfat kristalizasyonunda katkı maddelerinin konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerde katkı maddeleri Na_2SO_4 ve BaCl_2 ile aynı hacimde (100 ml) kullanılmış ve EDTA için 0.5, 0.1, 0.05 ve 0.01M molar, PVS ve PAA için 0.001, 0.0005 ve 0.0001M molar çözeltiler halinde olmak üzere farklı konsantrasyonlarda kullanılırken, BaCl_2 ve Na_2SO_4 konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur.

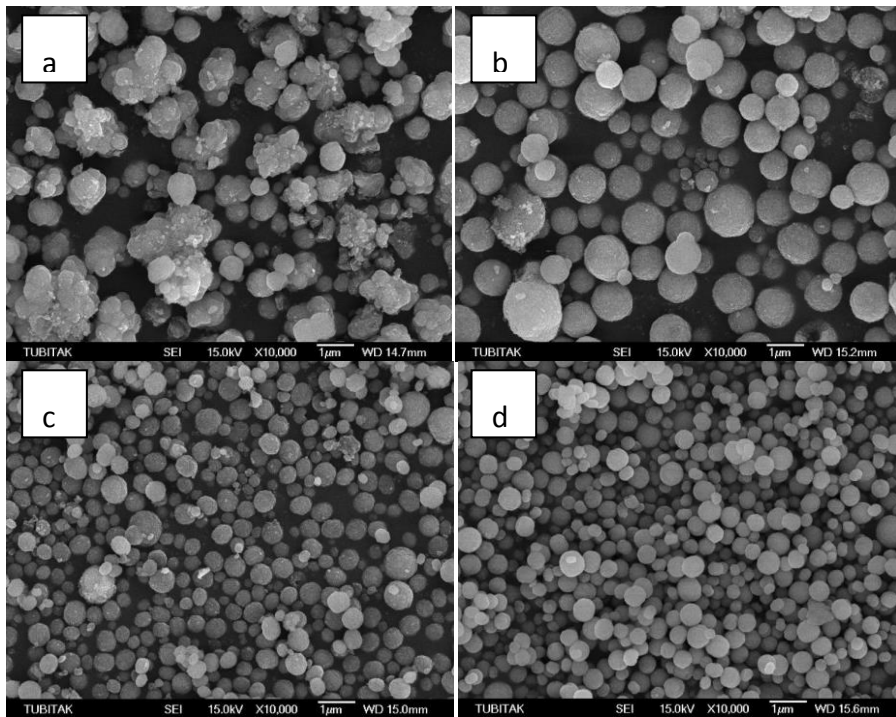
6.6.1 EDTA İle Yapılan Konsantrasyon Deneyleri

Farklı EDTA konsantrasyonlarında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri ve ortalama parçacık boyut değerleri Şekil 6.16 ve Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6. 5 EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı konsantrasyon değerlerindeki ortalama parçacık boyutları

Katkı Maddeleri	Konsantrasyon (mol/L)	W (μm)	L (μm)	D (μm)
EDTA	0.01	-	-	0.97 $\pm$ 0.45
	0.05	-	-	0.76 $\pm$ 0.29
	0.1	-	-	0.44 $\pm$ 0.10
	0.5	-	-	0.37 $\pm$ 0.10

Çizelge incelendiğinde EDTA varlığında üretilen kristallerin katkı maddesinin konsantrasyonu arttıkça ortalama parçacık boyutunun oldukça azaldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra parçacık boyut dağılımı değerleride düşüş göstermektedir. Daha küçük çaplı ve uniform bir üretim için EDTA konsantrasyonunun çok büyük rolü olduğu rahatlıkla söylenebilir.



Şekil 6. 16 Farklı konsantrasyonlarda EDTA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) 0.01M, b) 0.05M, c) 0.1M, d) 0.5M

SEM görüntülerinden görülebileceği üzere 0.001M üzerindeki konsantrasyonlarda EDTA kullanılarak yapılan baryum sülfat üretimlerinde oluşan kristaller küresel şekilde meydana gelmiştir. Oluşan ürün katkı maddesi kullanılmadan veya PVSA ve PAA

varlığında sentezlenen ürünlerden farklı olarak herhangi bir topaklanma eğilimi göstermemiştir. 0.001M EDTA konsantrasyonunda meydana gelen kristallerin az bir kesiminin küresel yapıda olup çoğunluğunun iç içe geçmiş, topaklanmış karmaşık şekillere ve pürüzlü yüzeye sahip kristallerden oluşmasının nedeni ortamda kristal yüzeyini kaplayacak miktarda katkı maddesi bulunmamasından kaynaklanmaktadır.

6.6.2 PAA İle Yapılan Konsantrasyon Deneyleri

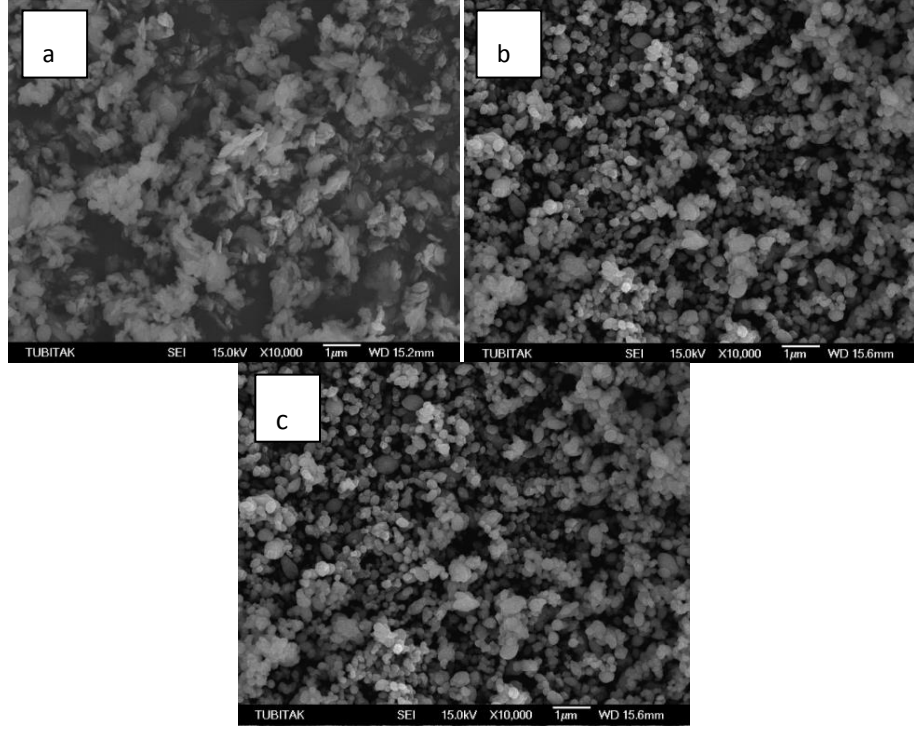
Farklı PAA konsantrasyonlarında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri ve ortalama parçacık boyut değerleri Şekil 6.17 ve Çizelge 6.6'de verilmiştir.

Çizelge 6. 6 PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı konsantrasyon değerlerindeki ortalama parçacık boyutları

Katkı Maddeleri	Konsantrasyon (mol/L)	W (μm)	L (μm)	D (μm)
PAA	0.0001	0.13±0.02	0.30±0.09	0.27±0.08
	0.0005	-	-	0.22±0.06
	0.001	-	-	0.22±0.05

Çizelgeden incelendiğinde PAA varlığında üretilen kristallerin katkı maddesinin konsantrasyonu arttıkça ortalama parçacık boyutunun azaldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra parçacık boyut dağılımı değerleride düşüş göstermektedir. Daha küçük çaplı ve uniform bir üretim için PAA konsantrasyonunun etkisinin olduğu söylenebilir.

SEM görüntülerinden görülebileceği üzere 0.0001M'deki konsantrasyonda PAA kullanılarak sentezlenen kristallerinin karmaşık şekillerde oluştuğu ve topaklanma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça topaklanma eğilimlerinde azalma meydana geldiği ve kristal yüzeylerinin pürüssüzleştiği ve kristallerin küreselleştiği görülmektedir.



Şekil 6. 17 Farklı konsantrasyonlarda PAA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) 0.0001M, b) 0.0005M, c) 0.001M

6.6.3 PVSA İle Yapılan Konsantrasyon Deneyleri

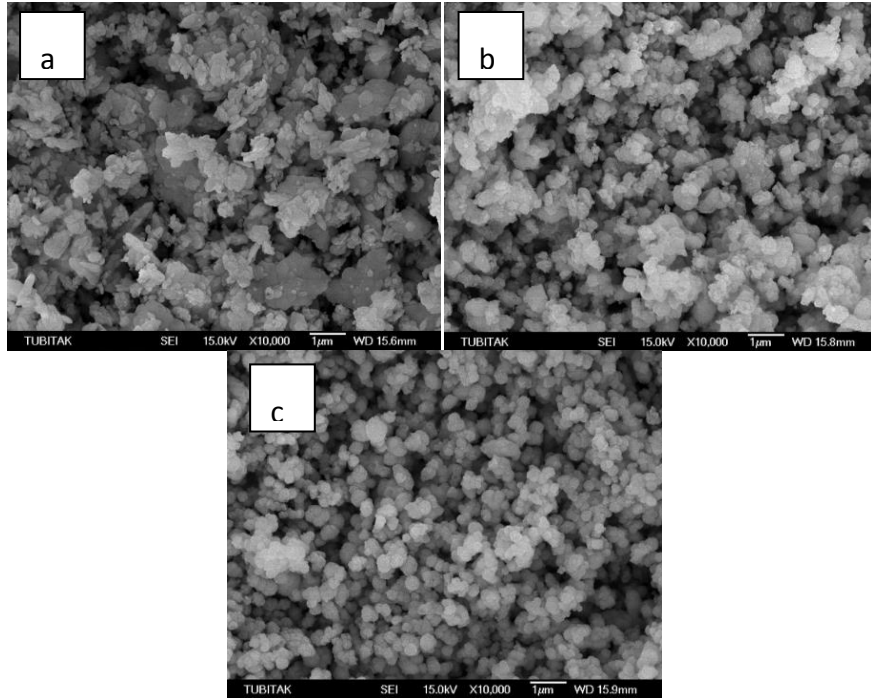
Farklı PVSA konsantrasyonlarında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri ve ortalama parçacık boyut değerleri Şekil 6.18 ve Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6. 7 PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin farklı konsantrasyon değerlerindeki ortalama parçacık boyutları

Katkı Maddeleri	Konsantrasyon (mol/L)	W (µm)	L (µm)	D (µm)
PVSA	0.0001	0.19±0.04	0.39±0.18	-
	0.0005	-	-	0.37±0.10
	0.001	-	-	0.32±0.06

Katkı maddesinin konsantrasyonu arttıkça PVSA varlığında üretilen kristallerin ortalama parçacık boyutunda ve kristal morfolojisinde değişim gözlemlenmiştir. Katkı maddesinin konsantrasyonu arttıkça oluşan kristallerin ortalama parçacık boyutları azalmış, boyut dağılım aralığı daralmış ve oluşan kristaller küreselleşmiştir. PVSA ile yapılan

üretimlerde konsantrasyon etkisini incelemek için yapılan SEM analizi görüntüleri şekil 6.18’de görülmektedir.

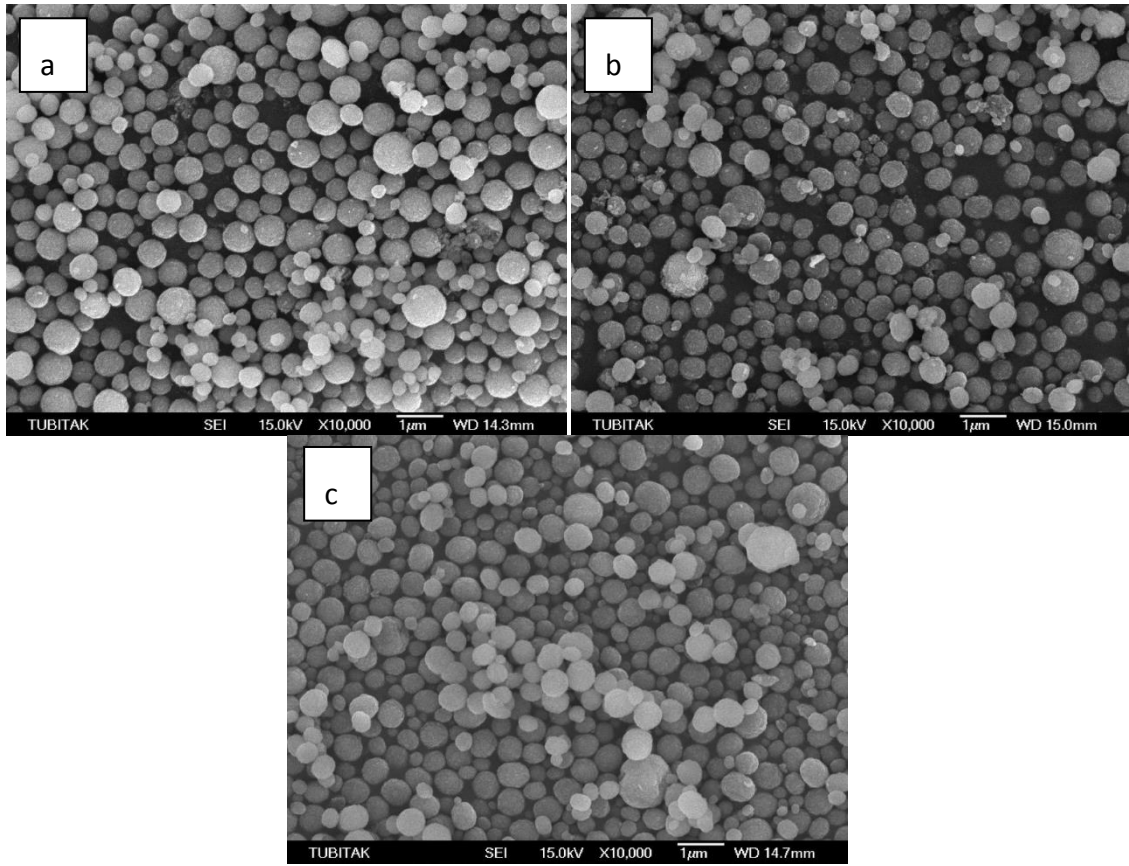


Şekil 6. 18 Farklı konsantrasyonlarda PVSA varlığında üretilen baryum sülfat kristallerinin SEM görüntüleri a) 0.0001M, b) 0.0005M, c) 0.001M

Yukarıdaki SEM görüntülerinden görülebileceği üzere 0.0001M konsantrasyonunda PVSA kullanılarak yapılan baryum sülfat üretimlerinde kristallerin karmaşık şekillerde oluştuğu ve topaklanma eğilimi gösterdiği görülmektedir. 0.001M konsantrasyonda meydana gelen baryum sülfat kristallerinin küresel yapıda olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça topaklanma eğilimlerinde azalma meydana gelmiştir.

6.7 Baryum Sülfat Kristalizasyonunda Sıcaklığın Etkisi

Baryum sülfat kristalizasyonunda sıcaklığın etkisinin incelenmesi için yürütülen deneyler EDTA varlığında gerçekleştirilmiştir. EDTA, Na_2SO_4 ve BaCl_2 ile aynı hacim ve molaritede (100 ml, 0.1M) kullanılmıştır. Kristalizasyon ortamı pH'ı 6 da tutulmuştur. Sıcaklık etkisini incelemek amacıyla 20, 25 ve 30°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta üretim yapılmış ve deneyler sırasında belirlenen sıcaklığın sabit tutulması için sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen baryum sülfat kristallerine ait boyut verileri ve SEM görüntüleri Çizelge 6.8 ve Şekil 6.19’da verilmiştir.



Şekil 6. 19 Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş BaSO₄ kristalleri a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C

Çizelge 6. 8 Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş BaSO₄ kristallerinin boyutları

Sıcaklık (°C)	20	25	30
Boyut (nm)	525	521	518
Standart Sapma	131	92	90

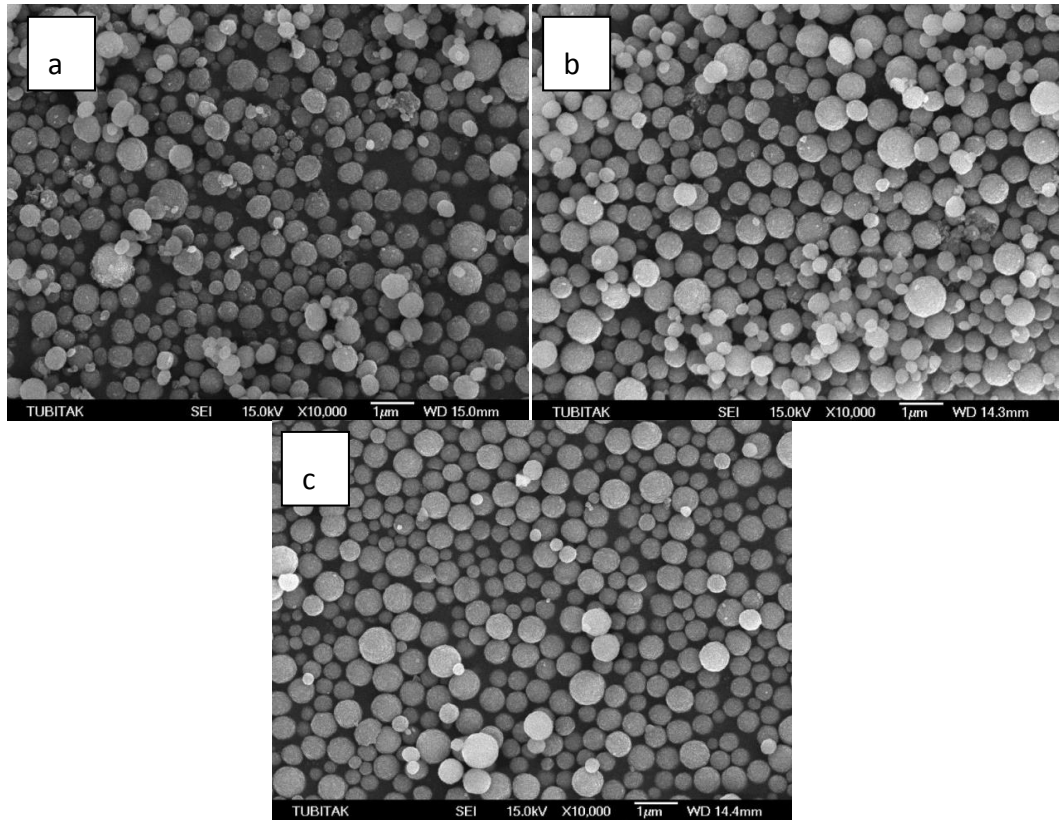
Çizelge ve SEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklığın oluşan kristallerin boyutları üzerinde net bir etkisi olmadığı söylenebilir. 20, 25 ve 30°C’de yapılan üretimlerde küresel şekillere sahip kristaller meydana gelmiştir ve ortalama parçacık boyutu 520 nm civarında olmuştur. Parçacık boyut dağılımının en düşük olduğu üretim ise 30°C’de gerçekleştirilen üretim olmuştur. Sıcaklık etkisinin kontrolü için yapılan bütün üretimler EDTA varlığında yürütülmüş hiçbir üretimde topaklanma meydana gelmemiştir.

6.8 Baryum Sülfat Kristalizasyonunda Ekleme Süresinin Etkisi

Baryum sülfat kristalizasyonunda ekleme süresinin etkisinin incelenmesi için yürütülen deneyler EDTA varlığında gerçekleştirilmiştir. EDTA, Na_2SO_4 ve BaCl_2 ile aynı hacim ve molaritede (100 ml, 0.1M) kullanılmıştır. Kristalizasyon ortamı pH'ı 6 da tutulmuştur. Sıcaklık 25°C 'de tutulmuş ve deneyler sırasında belirlenen sıcaklığın sabit tutulması için sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. Ekleme süresinin etkisini incelemek için yürütülen deneylerde EDTA ile BaCl_2 çözeltisi 10dk karıştırıldıktan sonra Na_2SO_4 çözeltisi reaktöre 1, 5 ve 10 dk olmak üzere üç farklı ekleme süresinde eklenerek BaSO_4 'ın kimyasal sentezi tamamlanmıştır.

Çizelge 6. 9 Farklı ekleme sürelerinde elde edilmiş BaSO_4 kristallerinin boyutları

Ekleme Süresi (dk)	10	5	1
Boyut (nm)	518	521	535
Standart Sapma	92	99	118



Şekil 6. 20 Farklı ekleme sürelerinde elde edilmiş BaSO_4 kristalleri a) 10dk, b) 5dk, c) 1dk

Çizelge 6.9 ve Şekil 6.20 incelendiğinde ekleme süresinin oluşan kristallerin boyutları üzerinde kuvvetli bir etkisi olmadığı söylenebilir. Na_2SO_4 'ün reaksiyon sistemine 1, 5 ve 10 dakika içinde ilave edilmesi ile yürütülen kimyasal çöktürme işlemleri sonucunda küresel şekillere sahip kristaller meydana gelmiştir ve ortalama parçacık boyutu 524 nm civarında olmuştur.

Kristal büyümesi sırasında aşırıdoğgunluk seviyesinin aşılmasını engellemek için çözelti içine katılan monomerin iyi kontrol edilen bir oranda ilave edilmesi gerekmektedir. Monomerlerin sisteme çok hızlı ilave edilmesi durumunda ortamda büyüyen kristallerin yapısına katılacak çok sayıda yeni tanecik belirir ve boyut dağılım aralığında artış meydana gelir. Parçacık boyut dağılımının en düşük olduğu üretim Na_2SO_4 'ün reaksiyon sistemine 10 dk içinde eklenmesi ile gerçekleştirilen üretim olmuştur.

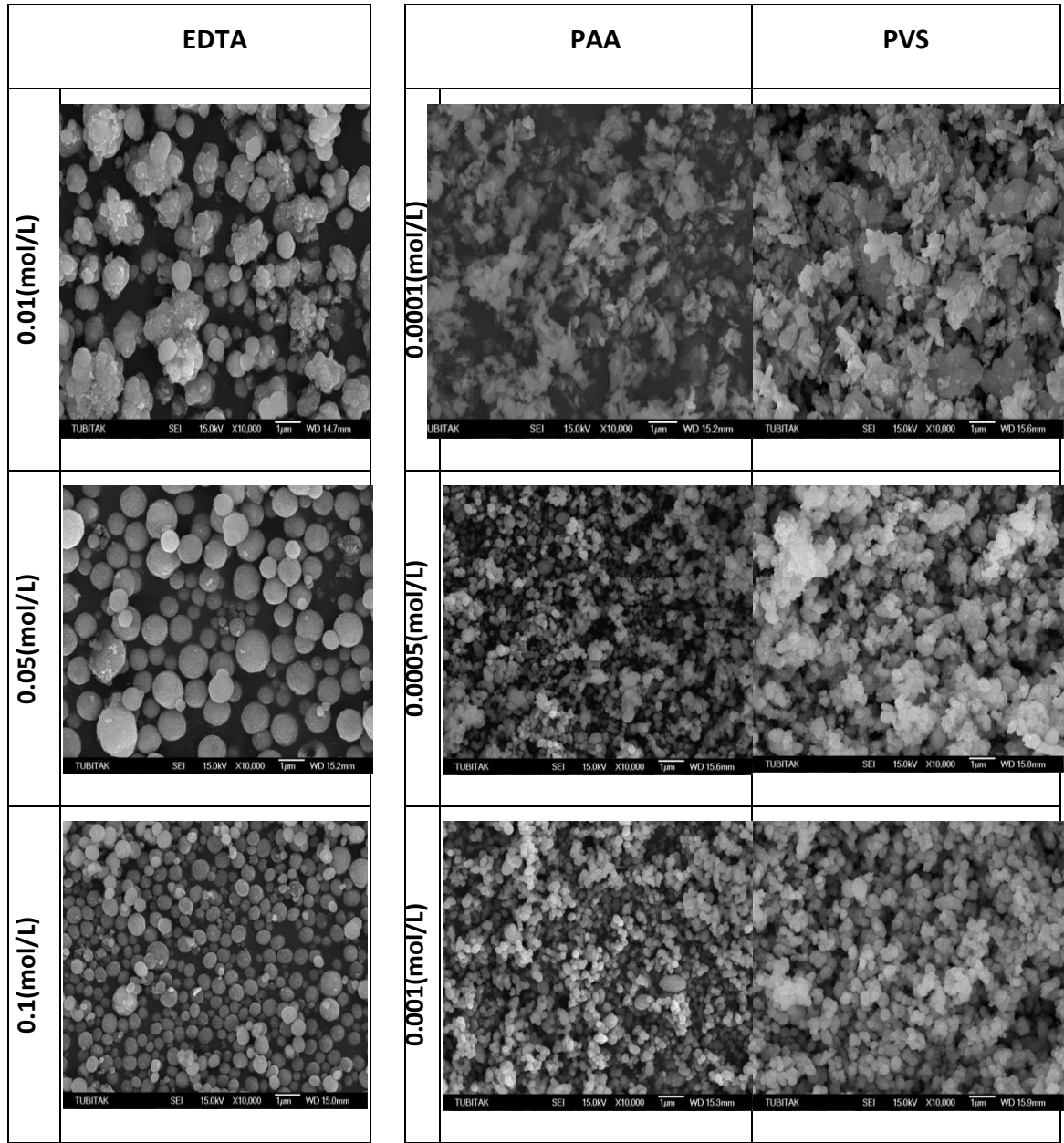
Ekleme süresinin etkisini incelemek için yapılan bütün üretimler EDTA varlığında yürütülmüş ve hiçbir üretimde topaklanma meydana gelmemiştir.

6.9 Farklı Katkı Maddelerinin Baryum Sülfat Kristallerinin Boyut ve Morfolojisine Etkilerinin Kıyaslanması

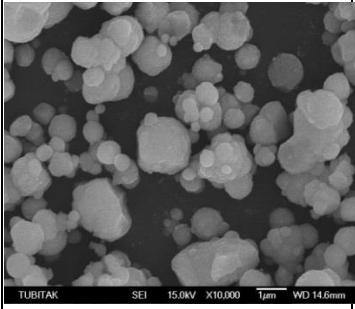
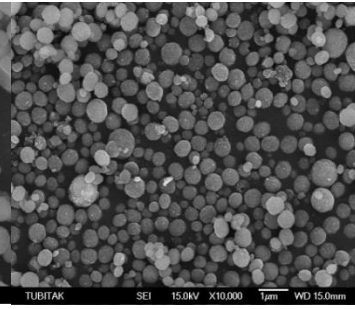
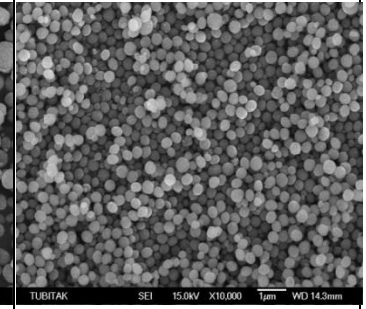
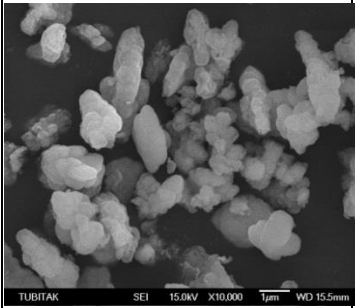
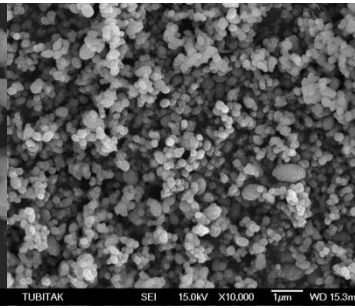
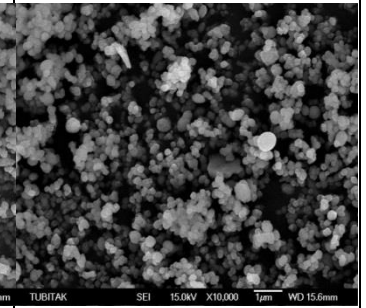
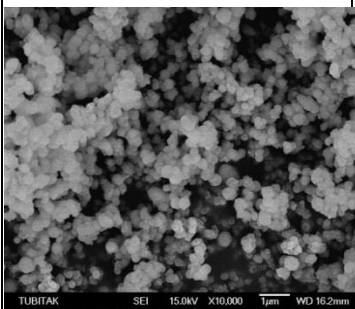
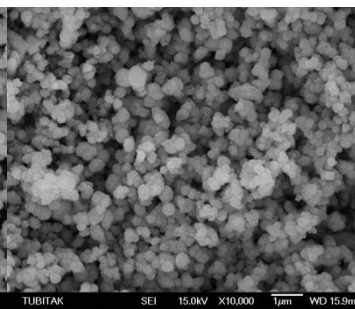
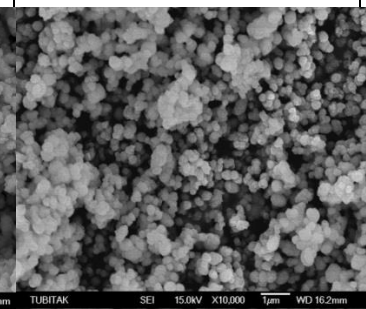
Katkı maddelerinin etkisinin gözlemlendiği deneylerde sıcaklık 25°C 'de tutulmuş ve deneyler sırasında belirlenen sıcaklığın sabit tutulması için sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. Bu deneylerde katkı maddesi çözeltisi BaCl_2 çözeltisine ilave edildikten sonra son olarak Na_2SO_4 çözeltisi reaksiyon ortamına katılmıştır. EDTA, PAA ve (PVSA) deneyler sırasında incelenmesi kararlaştırılmış katkı maddeleridir. Bu malzemelerin konsantrasyonlarının etkisinin gözlenmesinin amaçlandığı deneylerde katkı maddeleri Na_2SO_4 ve BaCl_2 ile aynı hacimde (100 ml) kullanılmış ve EDTA için 0.1, 0.05 ve 0.01M molar, PVS ve PAA için 0.001, 0.0005 ve 0.0001M molar çözeltiler halinde olmak üzere farklı konsantrasyonlarda kullanılırken, BaCl_2 ve Na_2SO_4 konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur. Katkı maddelerinin farklı pH larda etkilerini kıyaslamak için 4, 6 ve 8 olmak üzere üç farklı pH değerinde yürütülen deneylerde EDTA 100ml, 0.1M, PVS ve PAA ise 100ml, 0.001M çözeltiler halinde uygulanmıştır.

Çizelge 6. 10 SEM analizlerine göre farklı konsantrasyonlarda katkı maddeleri kullanılarak üretilen kristallerin belirlenen parçacık boyutları

Katkı Maddeleri	Konsantrasyon (mol/L)	W (μm)	L (μm)	D (μm)
EDTA	0.01	-	-	0.97±0.45
	0.05	-	-	0.76±0.29
	0.1	-	-	0.44±0.10
	0.5	-	-	0.37±0.10
PAA	0.0001	0.13±0.02	0.30±0.09	0.27±0.08
	0.0005	-	-	0.22±0.06
	0.001	-	-	0.22±0.05
PVS	0.0001	0.19±0.04	0.39±0.18	-
	0.0005	-	-	0.37±0.10
	0.001	-	-	0.32±0.06



Şekil 6. 21 Farklı konsantrasyonlarda katkı maddeleri kullanılarak üretilen kristallerin SEM görüntüleri

	pH 4	pH 6	pH 8
EDTA			
PAA			
PVS			

Şekil 6. 22 Farklı pH’larda katkı maddeleri kullanılarak üretilen kristallerin SEM görüntüleri

pH 4 ortamında katkı maddeleri ile yapılan üretimler incelendiğinde EDTA ve PVSA varlığında üretilen kristallerin küresel yapıda oldukları, PAA varlığında üretilen kristallerin ise genel itibari ile küresel kristallerin birleşmesi ile meydana gelen topaklanmış ve içi içe geçmiş, düzgün geometrik şekiller oluşturmamayan kristallerin elde edildiği görülmektedir. SEM görüntüleri boyut kontrolü açısından incelendiğinde ise, EDTA ve PAA ile üretimde oluşan kristallerin irili ufaklı çok çeşitli boyutlarda bulundukları ve EDTA için ortalama 0.97 mikron ve PAA için 1.14 mikron boyutlarında

oldukları, PVSA varlığında oluşan kristallerin ise küresel yapıda ve ortalama 0.3 mikron boyutlarında topaklanmış halde oldukları görülmektedir.

pH 6 ve 8 ortamında katkı maddesi varlığında üretilen kristaller incelendiğinde ise bütün katkı maddelerinin küresel yapıda ve daha uniform boyut aralıklarında kristaller meydana getirdikleri görülmektedir. EDTA için pH 6'dan pH 8'e geçildiğinde oluşan kristallerin boyutlarının önemli ölçüde azaldığı, 0.52 mikrondan 0.28 mikron ortalama parçacık boyutlarına geçildiği görülmektedir. Ancak PAA ve PVSA varlığında yürütülen deneylerde pH'ın 6'dan 8'e yükselmesi boyutu önemli ölçüde değiştirmemiştir. PAA için ortalama boyut 0.22 mikron olurken, PVSA için 0.32 mikrondur. Bunun yanında yüksek pH larda üretilen kristallerin düşük pH larda üretilen kristallere kıyasla daha az topaklanma eğilimi gösterdiği açıkça görülmektedir.

Yine SEM görüntüleri ve Çizelge 6.9 incelendiğinde çeşitli katkı maddesi konsantrasyonlarında elde edilmiş kristaller için boyut dağılımı, aglomerasyon ve kristal şekilleri hakkında yorum yapılabilmektedir. Kullanılan en düşük konsantrasyonlarda üretilen kristallerde etkin bir boyut yada şekil kontrolü sağlanamamış ve oluşan kristallerin hepsinin yüksek topaklanma eğilimi gösteren, farklı yapı ve şekillerde ve yüksek boyut dağılımlarına sahip kristaller olduğu görülmektedir. EDTA ile yapılan üretimlerde konsantrasyon arttıkça oluşan kristallerin küreselleştiği ve daha pürüzsüz yapıda oldukları, daha iyi kristalize oldukları, kristal boyutlarının küçüldüğü ve daha uniform boyut dağılımlarında kristallerin elde edildiği görülmektedir. PAA ve PVSA varlığında oluşan kristaller ise aynı yönde değişimlerin olduğu ancak yüksek konsantrasyonlarda oluşan kristallerin EDTA varlığında sentezlenen kristallere kıyasla çok daha küçük oluştukları söylenebilir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Kimyasal çöktürme yöntemi ile baryum sülfat kristallerinin üretiminde modifiye edici madde olarak kullanılan EDTA, PVSA ve PAA bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Deneyler sırasında her bir katkı maddesinin farklı konsantrasyon ve pH değerlerinde, oluşan kristallerin boyut morfoloji ve topaklanma eğilimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve kıyaslanmıştır.

Katkı maddesi konsantrasyonunun etkisini incelemek için yapılan kapsamlı deneyler göstermektedir ki boyut ve morfoloji kontrolünde PAA polimeri baryum sülfat kristalizasyonunda PVSA ve EDTA'dan daha etkilidir. EDTA'nın 0.01M, PAA ve PVSA'nın ise 0.0001M konsantrasyonunda kullanılmasıyla üretilen kristallerde herhangi bir boyut ya da morfolojik kontrol gözlemlenmemiş, oluşan kristaller yüksek ortalama tanecik boyutu ve standart sapma değerlerine sahip, üniform olmayan yapıdadır. Katkı maddesi konsantrasyonu arttıkça oluşan kristallerin morfolojik ve boyutsal özellikleri, kullanılan üç katkı maddesi için de aynı doğrultuda etki etmiş olup genel olarak daha küçük boyutlu ve dar bir boyut dağılımına sahip, topaklanmanın daha az meydana geldiği ve şekil olarak da küresel bir yapıya sahip kristallerin oluştuğu gözlenmiştir. Boyut küçültme açısından sıralama yapılırsa PAA'yı sırasıyla PVSA ve EDTA takip etmektedir.

Kullanılan katkı maddelerinin baryum sülfat kristallerinin boyut kontrolü etkinlikleri aşağıda verilen sıradadır:

PAA > PVSA > EDTA

Katkı maddelerinin farklı pH'larda kristalizasyon üzerine etkilerinin incelenmesi için yapılan deneyler ortam pH'ının oluşan kristallerin boyut ve morfojik özellikleri üzerinde çok etkili bir parametre olduğunu göstermiştir. Katkı maddeleri varlığında üretilen kristallerin ortam pH'ı arttıkça ortalama parçacık boyutu oldukça azalmaktadır. Bunun yanı sıra parçacık boyut dağılımı değerleride düşüş göstermektedir. Ortam pH'ı 4 iken oluşan kristaller geniş bir boyut dağılımında ve büyük boyutlarda bulunmaktadır. Sistem pH'ı arttıkça oluşan kristaller çok daha küçük parçacık boyutlarına inmiş ve dar bir boyut dağılımı göstermiştir. Özellikle pH8 değerinde üretilen kristaller küresel yapıda oluşmuş ve çok daha düşük topaklanma göstermiştir. Katkı maddelerinin yüksek pH değerlerinde baryum sülfat kristalleri üzerindeki boyut ve morfoloji kontrolü etkileri sırasıyla PAA, PVSA ve EDTA olarak belirlenmiştir.

Çözelti sıcaklığının baryum sülfat kristalizasyonuna etkisinin incelendiği deneylerde katkı maddesi olarak 0.1M EDTA kullanılmıştır. Kristalizasyon deneyleri 25°C nin dışında 20°C ve 30°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sıcaklık arttıkça kristal boyutu az da olsa küçülmüştür. Üretilen kristallerin ortalama parçacık boyutu 520 nm civarında olmuş ve parçacık boyut dağılımının en düşük olduğu üretim 30°C'de gerçekleştirilen üretim olmuştur.

Reaktanların ekleme süresinin baryum sülfat kristalizasyonuna etkisinin incelendiği deneylerde katkı maddesi olarak 0.1M EDTA kullanılmıştır. Kristalizasyon deneyleri 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Ekleme süresi değişiminin oluşan kristallerin boyutları üzerinde çok kuvvetli bir etkisi olmadığı ancak boyut dağılım aralığını etkilediği söylenebilir. Na₂SO₄'ün reaksiyon sistemine 1 dk içinde ilave edildiği üretimde oluşan parçacıklar en büyük, 10 dk içinde ilave edilmesiyle oluşan parçacıklar ise en küçük ortalama boyuta sahip olmuştur. Parçacık boyut dağılımının en düşük olduğu üretim ise Na₂SO₄'ün reaksiyon sistemine 10 dk içinde eklenmesi ile gerçekleştirilen üretim olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Gupta, A., Singh, P. ve Shivakumara, C., (2010). "Synthesis of BaSO₄ Nanoparticles By Precipitation Method Using Sodium Hexa Metaphosphate as a Stabilizer", Solid State Communications, 150: 386-388.
- [2] Yu, J., Li, S. ve Cheng, B., (2005). "Effects of PSMA Additive on Morphology of Barite Particles", Journal of Crystal Growth, 275: 572–579.
- [3] Zhang, M., Zhang, B., Li, X., Yin, Z. ve Guo, X., (2011). "Synthesis and Surface Properties of Submicron Barium Sulfate Particles", Applied Surface Science, 258: 24– 29.
- [4] Ramaswamy, V., Vimalathithan, R.M. ve Ponnusamy, V., (2010). "Synthesis and Characterization of BaSO₄ Nano Particles Using Micro Emulsion Technique", Advances in Applied Science Research, 1: 197-204.
- [5] Saraya., M.S.I. ve Bakr, I.M., (2011). "Synthesis of Baso₄ Nanoparticles by Precipitation Method Using Polycarboxylate as a Modifier", American Journal of Nanotechnology, 2: 106-111.
- [6] Ramaswamy, V., Vimalathithan, R.M. ve Ponnusamy, V., (2012). "Synthesis of Monodispersed Barium Sulphate Nanoparticles Using Water-Benzene Mixed Solvent", Adv. Mat. Lett., 3: 29-33.
- [7] Radomirovic, T., Ogden, M.I. ve Jones, F., (2011). "Rod-Shaped Barium Sulfate Particles from a Completely Inorganic System", Journal of Crystal Growth, 321: 78–84.
- [8] Niemann, B. ve Sundmacher, K. (2008). "Reduced Discrete Population Balance Model for Precipitation of Barium Sulfate Nanoparticles in Non-Ionic Microemulsions", Chemical Engineering Journal, 143: 314–325.
- [9] Öncül, A.A., Niemann, B., Sundmacher, K. ve Th'évenin, D., (2008). "CFD Modelling of BaSO₄ Precipitation Inside Microemulsion Droplets in a Semi-Batch Reactor", Chemical Engineering Journal, 138: 498–509.

- [10] Kamyabi, M.M., Hashemipour, H. ve Kamyabi, S., (2012). CFD Modeling of Barium Sulfate Nano Particles Crystallization in a Tank Reactor by Using Population Balance Equations, Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4), 12 March 2012, Kish Island, I.R. Iran
- [11] Nandakumar, N. ve Kurian, P., (2012). "Chemosynthesis of Monodispersed Porous BaSO₄ Nano Powder by Polymeric Template Process and its Characterisation", Powder Technology, 224: 51–56.
- [12] Akyol, E., Aras, Ö. ve Öner, M., (2014). "Control of Barium Sulfate Crystallization in the Presence of Additives", Desalination and Water Treatment, 52: 5965–5973.
- [13] Patel, C. M., Murthy, Z.V.P. ve Chakraborty, M., (2012). "Effects of Operating Parameters on the Production of Barium Sulfate Nanoparticles in Stirred Media Mill", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18: 1450–1457.
- [14] Zhao, X., Yu, J., Tang, H. ve Lin, J., (2007). "Facile Synthesis of Monodispersed Barium Sulphate Particles via an in situ Templated Process", Journal of Colloid and Interface Science 311: 89–93.
- [15] Wang, F., Xu, G., Zhang, Z. ve Xin, X., (2005). "Morphology Control of Barium Sulfate by PEO-PPO-PEO as Crystal Growth Modifier", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 259: 151–154.
- [16] Shen, Y., Li, C., Zhu, X., Xie, A., Qiu, L. ve Zhu, J., (2007). "Study on the Preparation and Formation Mechanism of Barium Sulphate Nanoparticles Modified by Different Organic Acids", J. Chem. Sci, 119: 319–324.
- [17] Toumey, C., (2008). "Reading Feynman Into Nanotechnology: A Text for a New Science", Techne, 12: 133-167.
- [18] Foresight Institute, About the Foresight Institute, <http://www.foresight.org/about/index.html>, 1 Ekim 2015.
- [19] Taniguchi, N., (1974). "On the Basic Concept of Nano-Technology", Proceedings of the International Conference on Production Engineering, 6-10 September, Tokyo.
- [20] N.K. Tolochko, (2010). "Nanoscience and Nanotechnologies - History Of Nanotechnology", Encyclopedia of Life Support Systems, 1: 1-6.
- [21] Çıracı S. ve Süzer Ş., vd., (2006). "Türkiye’de Nanoteknoloji", Bilim ve Teknik Dergisi, 1: 1-3
- [22] Tuncel, H., (2010). Nanoteknoloji Ve Tıp Alanında Uygulamalar, Birinci Baskı, Biyofizik Ders Kitabı, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [23] Bilgi Ustam, Nanoteknoloji nedir? <http://www.bilgiustam.com/nanoteknoloji-nedir/>, 6 Ekim 2015.
- [24] Celep Ş., (2007). Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

- [25] Wolfgang L., (2007). Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products, Future Technologies Division of VDI (Verein Deutscher Ingenieure) Report: 'Industrial Application of Nanomaterials - Chances and Risks: Technology Analysis', Brussels.
- [26] Sergev, B.E., (2006). Nanochemistry, Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands.
- [27] Wang, Z. H., Choi, C. J. Kim, B. K., Kim J. C. ve Zhang Z. D., (2003). "Characterization of Fe-Co Alloyed Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation", Materials Letters, 57: 3560-3564.
- [28] Wang, Z.H., Choi, C.J., Kim, B.K., Kim J.C. ve Zhang Z.D., (2003). "Microstructure and Magnetic Property of Fe-Co Nanoparticles Prepared by Chemical Vapor Condensation Process", J. of All. and Comp., 351: 319-323.
- [29] Yang B.D., Yoon K.H. ve Chung K.W., (2004). "Dispersion Effect of Nanoparticles on the Conjugated Polymer-Inorganic Nanocomposites", Mater. Chem. Phys, 83: 334-339.
- [30] Gürmen, S. ve Ebin, B., (2008). "Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri", TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji dergisi, 150: 627-631.
- [31] Liveri V.T., (2006). Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems, Springer Science+Business Media, Inc., New York.
- [32] Roth P., (2007). "Particle synthesis in flames", Proceedings of Combustion Institute, 31: 1773-1788.
- [33] Edelstein A.S. ve Cammarata R.C., (2001). Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol.
- [34] Messing, G., Zhang, S. ve Jayanthi, G., (1993). "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", Journal of the American Ceramic Society, 76: 2707-2726.
- [35] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. ve O'Connor, C. J., (2004). "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", Chem. Rev., 104: 3893-3946.
- [36] Halim, S.C., (2008). Application Of Reactive and Partly Soluble Nanomaterials, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology in Zurich, Department of Chemical Engineering, Zürich.
- [37] Çataltaş, İ., (1973). Kimya Mühendisliğine Giriş 2, Birinci Baskı, İnkılap ve Ata Yayınevi, İstanbul.
- [38] Myerson, A.S., (2001). Handbook of Industrial Crystallization, Second Edition, Elsevier Science & Technology Books, Burlington-Massachusetts.
- [39] Mersmann, A., (2001). Crystallization Technology Handbook, First Edition, Marcel Decker Inc., New York.
- [40] Hartel, W.R., (2001). Crystallization in Foods, Aspen Publishers Inc., Maryland. Raporu, Yayın No: 45, İstanbul.

- [41] Jones A.G., (2002). Crystallization Process Systems, First Edition, Butterworth-Heinemann, London.
- [42] Ulrich, J. ve Jones M.J., (2010). Chemical Engineering and Chemical Process Technology, First Edition, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Halle-Wittenberg.
- [43] Giuliatti, M, Seckler, M.M., Derenzo, S., Ré, M.I. ve Cekinski, E., (2001). "Industrial Crystallization and Precipitation From Solutions: State Of The Technique", "Brazilian Journal of Chemical Engineering", 18: 423-440.
- [44] İlyaskarov A. ve Bulutçu A.N., (2003). "Yüzey Potansiyelinin Sitrik Asitin "Kristalizasyon Kinetiğine Etkisi" , İtÜdergisi/ Mühendislik, 2(4): 75-85.
- [45] Matsuoka, M. ve Garside, J., (1991). "Non-Isothermal Effectiveness Factors and the Role of Heat Transfer in Crystal Growth from Solutions and Melts", "Chem. Eng. Sci.", 46: 183-192.
- [46] Akyol, E., (2000). Polimerik Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] Mullin, J.W., (2001). Crystallization, First Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [48] Akyol, E., (2006). Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Blok Kopolimerlerin Etkisi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] Demopoulos, G.P., (2009). "Aqueous Precipitation and Crystallization for The Production of Particulate Solids with Desired Properties", Hydrometallurgy, 96 :199–214.
- [50] Şenol, M., (2012). İn Vitro Koşullarda Kalsiyum Oksalat Monohidrat Kristal Büyümesine Doğal Katkı Maddelerinin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] Smith, D., (2001). Investigating the Growth of Struvite Crystals, M.Sc. Thesis, James Cook University School of Engineering, UK.
- [52] Khanam, J., (2007). Pharmaceutical Engineering, Crystallization. http://www.tifnet.com.br/atualidades_bases_cientificas_tif_2014/Apostila_crystallization.pdf, 16 Ekim 2015.
- [53] Kimyaokulu, Kristal, Birim Hücre, www.kimyaokulu.com, 6 Haziran 2015.
- [54] Aras. Ö., (2011). Baryum Sülfat Kristalizasyonuna Polielektrolitlerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] Matter, Introduction to Crystallography - Bravais Lattices, University of Liverpool, <http://www.materials.ac.uk/elearning/matter/crystallography/3dcrystallography/bravais.html>, 25 Temmuz 2015.

- [56] Kresse, R., Baudis, U., Jäger, P., Riechers, H.H., Wagner, H., Winkler, J. ve Wolf, H.U., (2007). Barium and Barium Compounds - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, New Jersey.
- [57] Ariffin, K.S., Barite (BARIUM), EBS 425 – Mineral Perindustrian, <http://lidarmax.altervista.org/lidar/SCIE%20CHIMICHE/BARIO%20generici/Baryte.pdf>, 20 Ağustos 2015.
- [58] Judat, B. ve Kind, M., (2004). "Morphology and Internal Structure of Barium Sulfate – Derivation of a New Growth Mechanism", Journal of Colloid and Interface Science, 269: 341-353.
- [59] Wikipedia, Barium Sulfate, http://en.wikipedia.org/wiki/Barium_sulfate, 15 Ekim 2015.
- [60] BROBST, D.A., (1970). Barite: World Production, Reserves, and Future Prospects, First Edition, Geological Survey Bulletin 1321, Washington D. C.
- [61] "What is Barytes? - Barytes Statistics", The Barytes Association, <http://www.barytes.org/statistics.html>, 18 Ekim 2015.
- [62] DPT, (1995). Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Kimya Sanayi Hammaddeleri, Ankara.
- [63] Aykol, A. ve Ergüenalp, D., (2012). Barit - Madencilik Rehberi, <https://madencilikrehberi.files.wordpress.com/2012/02/barit.doc>, 10 Ekim 2015.
- [64] Lekili M., (2002). "Dolgu Maddesi Kalitesinde Barit", Madencilik Bülteni, 63: 28-30.
- [65] French, R., (2011). Allergic Reaction to Barium Sulfate, Livestrong, <http://www.livestrong.com/article/550738-allergic-reaction-to-barium-sulfate>, 20 Ekim 2015.
- [66] Salah, N., Habib, S.S., Khan, Z.H., Al-Hamedi, S. ve Lochab, S.P., (2009). "Nanoparticles of BaSO₄:Eu for Heavy-Dose Measurements", Journal of Luminescence 129: 192–196.
- [67] Nandakumar, N. ve Kurian, P., (2013). "Effect of Chemical Degradation on the Mechanical Properties of Ethylene–Propylene–Diene (5-ethylidene-2-norbornene) Terpolymer-BaSO₄ Nano Composites", Materials and Design 43: 118–124.
- [68] Wang, Q.A., Wang, J.X., Li, M., Shaob, L., Chena, J.F., Guc, L. ve Anc, Y.T., (2009). "Large-Scale Preparation of Barium Sulphate Nanoparticles in a High-Throughput Tube-in-Tube Microchannel Reactor", Chemical Engineering Journal, 149: 473–478.
- [69] Bala, H., Fub, W., Zhaoa, Z., Dinga, X., Jianga, Y., Yua, K. ve Wang, Z., (2005). "Preparation of BaSO₄ Nanoparticles with Self-Dispersing Properties", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 25:, 129-134.

- [70] Saraya, M.S.I. ve Bakr, I.M., (2011). "Synthesis of Baso₄ Nanoparticles by Precipitation Method Using Polycarboxylate as a Modifier", American Journal of Nanotechnology, 2: 106-111.
- [71] Zhang, M., Zhang, B., Li, X., Yin, Z. ve Guo, X., (2011). "Synthesis and surface properties of submicron barium sulfate particles", Applied Surface Science, 258, 24 – 29.
- [72] Meltzer, Y.L., (1976). Water-Soluble Polymers: Technology and Applications, Park Ridge - N.J. & London: Noyes Data Corporation, London.
- [73] E.P.C. EP2703417 A1, 2014, Novel Polyvinyl Sulfonic Acid, Method for Producing Same and use of Same, European Patent Office, WO 2102/147877, Munich.
- [74] Hua, L., Wang, G., Cao, R., Yang, C. ve Chen, X., (2014). "Fabrication and Surface Properties of Hydrophobic Barium Sulfate Aggregates Based on Sodium Cocoate Modification", Applied Surface Science, 315: 184–189.
- [75] Liua, L., Luoa S.Z., Wanga, B. ve Guo, Z., (2015). "Investigation of Small Molecular Weight Poly(Acrylic Acid) Adsorptionon γ -Alumina", Applied Surface Science, 345: 116–121.
- [76] Zhu, S.H., Wan, L.S. ve Xi, Z.K., (2014). "Poly (at Vinylidene fluoride) / Poly (Acrylic Acid) / Calcium Carbonate Composite Membranes via Mineralization", the Journal of Membrane Science, 454: 144-154.
- [77] Hassan, S. ve Yasin, T., (2014). "Synthesis of Radiation Crosslinked Poly(Acrylic Acid) in the Presence of Phenyltriethoxysilane", Radiation Physics and Chemistry, 97: 292–297.
- [78] Palencia, M., Rivas, B.L. ve Pereira, E., (2009). "Metal ion Recovery by Polymer-Enhanced Ultrafiltration Using Poly(Vinyl Sulfonic Acid): Fouling Description and Membrane–Metal Ion Interaction", Journal of Membrane Science, 345: 191–200.
- [79] Sand, A., Yadav, M. ve Behari, K., (2010). "Preparation and Characterization of Modified Sodium Carboxymethyl Cellulose via Free Radical Graft Copolymerization of Vinyl sulfonic Acid in Aqueous Media", Carbohydrate Polymers, 81: 97–103.

XRD ANALİZ VERİLERİ

A-1 Katkı Maddesiz Sentezlenen BaSO₄ Kristalleri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
20,2780	290,51	0,1181	4,37940	39,92	0,1417	01-080-0512
20,7609	85,63	0,0886	4,27862	11,77	0,1063	01-080-0512
23,0937	151,45	0,1181	3,85142	20,81	0,1417	01-080-0512
23,8395	117,22	0,0886	3,73261	16,11	0,1063	01-080-0512
25,1875	56,94	0,1771	3,53581	7,82	0,2125	01-080-0512
26,1421	684,06	0,1181	3,40882	93,99	0,1417	01-080-0512
27,1356	253,31	0,1181	3,28623	34,80	0,1417	01-080-0512
28,3810	30,18	0,1771	3,14480	4,15	0,2125	
29,0428	564,13	0,1771	3,07463	77,51	0,2125	01-080-0512
31,8185	179,70	0,1181	2,81246	24,69	0,1417	01-080-0512
33,0718	184,54	0,1771	2,70869	25,35	0,2125	01-080-0512
36,4794	74,04	0,1476	2,46311	10,17	0,1771	01-080-0512
39,0058	69,26	0,0886	2,30920	9,52	0,1063	01-080-0512
39,7572	52,03	0,1476	2,26727	7,15	0,1771	01-080-0512

41,1026	92,47	0,1181	2,19612	12,71	0,1417	01-080-0512
42,8567	727,81	0,1476	2,11021	100,00	0,1771	01-080-0512
43,2054	415,94	0,1476	2,09398	57,15	0,1771	01-080-0512
44,2516	266,17	0,1476	2,04687	36,57	0,1771	01-080-0512
47,2583	44,09	0,0886	1,92342	6,06	0,1063	01-080-0512
49,2601	107,28	0,1181	1,84985	14,74	0,1417	01-080-0512
52,2540	30,99	0,3542	1,75069	4,26	0,4251	01-080-0512
53,3260	49,17	0,2362	1,71800	6,76	0,2834	01-080-0512
55,0975	76,53	0,2362	1,66688	10,51	0,2834	01-080-0512
56,2924	21,02	0,3542	1,63430	2,89	0,4251	01-080-0512
58,1079	33,83	0,3542	1,58749	4,65	0,4251	01-080-0512
60,5067	67,70	0,1181	1,53017	9,30	0,1417	01-080-0512
60,8917	60,53	0,2362	1,52141	8,32	0,2834	01-080-0512
63,3168	17,99	0,2952	1,46886	2,47	0,3542	01-080-0512
64,1436	23,47	0,3542	1,45191	3,22	0,4251	01-080-0512
65,5888	64,13	0,2952	1,42338	8,81	0,3542	01-080-0512
66,9384	104,60	0,1181	1,39792	14,37	0,1417	01-080-0512
68,1568	31,12	0,2952	1,37587	4,28	0,3542	01-080-0512
69,0828	24,35	0,2362	1,35967	3,35	0,2834	01-080-0512
71,6067	11,03	0,4723	1,31783	1,51	0,5668	01-080-0512
75,4198	64,32	0,1080	1,25935	8,84	0,1296	01-080-0512
78,7245	18,40	0,3542	1,21556	2,53	0,4251	01-080-0512
80,5036	32,81	0,4723	1,19313	4,51	0,5668	01-080-0512
82,8021	8,72	0,5904	1,16574	1,20	0,7085	01-080-0512
84,6701	15,55	0,4723	1,14473	2,14	0,5668	01-080-0512
88,0697	47,32	0,1800	1,10819	6,50	0,2160	01-080-0512

A-2 EDTA Varlığında Sentezlenen BaSO₄ Kristalleri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
23,3434	76,39	0,2952	3,81079	43,32	0,3542	00-001-1229
25,4182	56,61	0,2952	3,50424	32,10	0,3542	00-001-1229
26,4001	148,28	0,3542	3,37609	84,09	0,4251	00-001-1229
27,4055	136,68	0,2362	3,25449	77,52	0,2834	00-001-1229
29,2975	153,37	0,3542	3,04847	86,98	0,4251	00-001-1229
32,1881	66,79	0,4133	2,78101	37,88	0,4959	00-001-1229
33,3927	66,55	0,4133	2,68339	37,75	0,4959	00-001-1229
36,7151	21,74	0,3542	2,44784	12,33	0,4251	00-001-1229
39,3066	24,88	0,5904	2,29222	14,11	0,7085	00-001-1229
41,3839	41,73	0,4723	2,18183	23,66	0,5668	00-001-1229
43,1595	176,32	0,4133	2,09610	100,00	0,4959	00-001-1229
44,5712	39,15	0,3542	2,03294	22,20	0,4251	00-001-1229
47,4868	9,16	0,7085	1,91470	5,19	0,8502	00-001-1229
49,5935	25,06	0,5904	1,83819	14,21	0,7085	00-001-1229
52,6116	21,10	0,4723	1,73963	11,96	0,5668	00-001-1229
55,4204	28,42	0,5904	1,65793	16,12	0,7085	00-001-1229
58,6243	10,61	0,7085	1,57473	6,02	0,8502	00-001-1229
60,7017	23,45	0,7085	1,52572	13,30	0,8502	00-001-1229
75,9189	18,45	0,8640	1,25231	10,47	1,0368	00-001-1229

A-3 PAA Varlığında Sentezlenen BaSO₄ Kristalleri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
20,9397	30,34	0,4723	4,24249	30,12	0,5668	00-001-1229
23,3046	35,08	0,4133	3,81704	34,83	0,4959	00-001-1229
26,3663	91,98	0,2362	3,38034	91,31	0,2834	00-001-1229
27,3414	63,42	0,4133	3,26196	62,96	0,4959	00-001-1229
29,2178	80,62	0,2952	3,05661	80,04	0,3542	00-001-1229
32,0566	35,06	0,4723	2,79211	34,81	0,5668	00-001-1229
33,4243	33,63	0,4723	2,68092	33,39	0,5668	00-001-1229
39,2868	14,43	0,9446	2,29333	14,33	1,1336	00-001-1229
43,3093	100,73	0,8266	2,08919	100,00	0,9919	00-001-1229
49,5493	16,73	0,4723	1,83973	16,61	0,5668	00-001-1229
55,3573	12,24	0,7085	1,65967	12,15	0,8502	00-001-1229
60,9710	14,06	0,9446	1,51963	13,96	1,1336	00-001-1229
75,7347	9,06	1,1520	1,25489	9,00	1,3824	00-001-1229

A-4 PAA Varlığında Sentezlenen BaSO₄ Kristalleri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
20,2240	21,14	0,9446	4,39097	25,90	1,1336	00-001-1229
22,8132	28,27	0,5904	3,89815	34,63	0,7085	00-001-1229
25,9576	81,63	0,4133	3,43263	100,00	0,4959	00-001-1229
26,9099	54,04	0,3542	3,31328	66,20	0,4251	00-001-1229
28,7871	62,88	0,4723	3,10135	77,04	0,5668	00-001-1229
31,6406	33,38	0,3542	2,82787	40,89	0,4251	00-001-1229
32,9545	31,52	0,5904	2,71806	38,62	0,7085	00-001-1229
38,8843	12,60	0,7085	2,31613	15,44	0,8502	00-001-1229
43,0018	80,74	0,7085	2,10342	98,91	0,8502	00-001-1229
49,1002	8,18	0,7085	1,85549	10,02	0,8502	00-001-1229
54,8061	10,07	0,9446	1,67505	12,34	1,1336	00-001-1229
60,4719	8,72	1,1520	1,52970	10,68	1,3824	00-001-1229

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Murat Alper CEDİMAĞAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 29/11/1989 Kadıköy
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : MACedimagar@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya Mühendisliği	Hitit Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	Mustafa Saffet Anadolu Lisesi	2008

YAYINLARI

Bildiri

1. Cedimağar, M.A., Akyol, E., Aras, Ö., Öner, M., “Katkı Maddeleri Varlığında Baryum Sülfat Kristalizasyonunun Kontrolü”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.