Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi

Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering

AKÜ FEMÜBİD **20** (2020) 055701 (883-891) AKU J. Sci. Eng. **20** (2020) 055701 (883-891)

DOI: 10.35414/akufemubid.714426

Araştırma Makalesi / Research Article

Kalsiyum Karbonatın Polimorfik Faz Dönüşümünün Prolin Varlığında İncelenmesi

Sevgi POLAT[1*], Bahar DEMİRAY[1], Berfin TEKİN[1], Merve KARDAŞ[1]

[1] *Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.*

**Sorumlu yazar: e-posta: sevgi.polat@marmara.edu.tr ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-0934-2125*

e-posta: bahartop@marun.edu.tr ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-9277-5860

e-posta: berfintekin@marun.edu.tr ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-3128-4344

e-posta: mervekardas@marun.edu.tr ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-0937-057X

Geliş Tarihi: 05.04.2020 Kabul Tarihi: 01.10.2020

Öz

Bu çalışmada, kalsiyum karbonatın polimorfik faz dönüşümü katkı maddesi olarak kullanılan prolin varlığında incelenmiştir. Deneyler 1L kapasiteli çift ceketli kristalizörde, 30 °C sıcaklık ve pH 8,5'da yürütülmüştür. 50 ve 100 ppm olmak üzere iki farklı katkı konsantrasyonunda deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaktan olarak kalsiyum klorür dihidrat ve sodyum karbonat kullanılmıştır. Deney süresince belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak, kristallerin yapısı, fonksiyonel grupları, morfolojisi, tane boyutları ve yüzey yüklerinin değişimi belirlenmiştir. XRD ve FTIR analiz sonuçları, kalsiyum karbonat kristallerinin prolin varlığında kalsit formundan vaterit formuna dönüştüğünü göstermiştir. SEM görüntüleri saf ortamda üretilen kalsit kristallerinin kübik formda olduğunu buna karşın prolin varlığında kristallerin yuvarlak görünümlü vaterit morfolojisine sahip kristallere dönüştüğünü göstermiştir. Ayrıca, prolinin kalsiyum karbonat kristallerinin yüzey alanına ve yüzey yüküne olan etkisi BET analizi ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Saf ortamda üretilen kalsit kristallerinin BET yüzey alanı ve zeta potansiyeli değeri sırasıyla 0,7 m^2/g ve –8,0 ± 2,1 mV olarak ölçülmüştür. Buna karşın, 100 ppm prolin varlığında kristallerin BET yüzey alanı 3.7 m^2/g'a yükselmiş ve prolinin kristallerin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmasından dolayı zeta potansiyel değerleri daha negatif (–24,0 ± 2,6 mV) hale gelmiştir. Sonuç olarak, katkı maddesi olarak kullanılan prolinin kalsiyum karbonatın hem fiziksel hem de morfolojik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği gösterilmiş ve farklı formlarda kalsiyum karbonat kristallerinin üretilmesine imkân sağlayacağı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler
Kalsiyum karbonat;
Polimorfizm;
Kristalizasyon;
Katkı maddesi;
Morfoloji

An Investigation of Polymorphism of Calcium Carbonate in the Presence of Proline

Abstract

In this study, the polymorphic phase transformation of calcium carbonate was analyzed in the presence of proline used as an additive. The experiments were carried out in a 1-litre double-jacketed crystallizer at 30 °C and pH 8.5. The experiments were performed at two different concentrations of 50 and 100 ppm. Calcium chloride dihydrate and sodium carbonate were used as the reactants. During the polymorphic transformation process, the samples were withdrawn from the crystallizer at regular time intervals and the structure, functional group, morphology, particle size and surface charges of the calcium carbonate were determined as a function of the time. XRD and FTIR results showed that calcium carbonate crystals transformed from calcite to vaterite structures in the presence of proline. SEM images indicated that the calcium carbonate crystals prepared in pure media was cubic shaped crystals and the morphology transformed into spherical like vaterite crystals in the presence of proline. Moreover, the effects of proline on the surface area and surface charge of calcium carbonate were investigated by BET and zeta potential analysis. BET surface area and zeta potential for calcite crystals prepared in pure media were 0.7 m^2/g and - 8.0 ± 2.1 mV, respectively. By the addition of proline to the crystallization media, BET surface area increased to 3.7 m^2/g, and the surface became more negative (- 24.0 ± 2.6 mV).

Keywords
Calcium carbonate;
Polymorphism;
Crystallization;
Additive;
Morphology

1. Giriş

Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) kâğıt, plastik, boya, ilaç, kaplama, cam gibi pek çok sektörde farklı uygulamalar için kullanılan önemli bir inorganik mineraldir (Kirboga *et al*. 2014, Popescu *et* al. 2014). Kalsiyum karbonat susuz formda kalsit, vaterit ve aroganit olmak üzere üç farklı polimorfa sahiptir. Hekzagonal yapıda bulunan kalsit termodinamik olarak en kararlı form olup, ortorombik yapıda ve iğne şeklindeki aragonit kristalleri ancak yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında elde edilebilmektedir. Termodinamik açıdan en kararsız polimorf olan vaterit ise küresel formda, ortorombik yapıdadır ve kolaylıkla kalsit formuna dönüşebilmektedir (Dhami *et al*. 2013, Price *et al*. 2011, El-Sheikh *et al*. 2013, Lee *et al*. 2015).

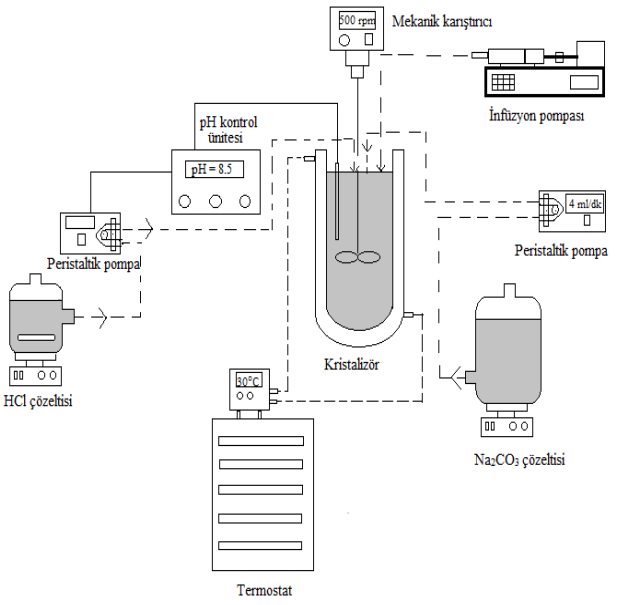
Kalsiyum karbonat boya ve kağıt gibi sektörlerde renk ve dolgu malzemesi olarak kullanılırken plastik sanayinde ise plastiğe ısı direnci ve sertlik kazandırması amacıyla dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır (Toraman 2015). Özellikle kalsiyum karbonatın vaterit formundaki polimorfu kâğıt endüstrisinde yüksek kalitede kağıt üretilebilmesi amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Mori *et* al. 2010). Bu nedenle, kullanılacak alana bağlı olarak istenilen kalsiyum karbonat polimorflarının üretimi oldukça önemlidir. Literatürde farklı polimorf ve morfolojilere sahip kalsiyum karbonat kristallerinin elde edilmesi üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır. Sıcaklık, pH, kullanılan çözücünün türü, başlangıç konsantrasyonu ve aşırı doygunluk gibi parametrelerin kalsiyum karbonat kristalizasyonunda önemli parametreler olduğu ve elde edilen nihai ürünün polimorfunda ve fiziksel özelliklerinin değişmesinde etkili olduğu belirlenmiştir (Oral and Ercan 2018, Polat 2019, Al Nasser and Al Salhi 2015, Hu *et* al. 2015). Bunun yanı sıra, literatürde farklı katkı maddelerinin örneğin asparajin, tirozin, serin, alanin gibi çeşitli aminoasitlerin (Stajner *et* al. 2018), akrilik, maleik, tartarik, süksinik ve sitrik gibi farklı karboksil grup sayısına sahip karboksillik asitlerin (Wada *et* al. 2001), lipopeptidlerin (Bastrzyk *et* al. 2019) ve metal iyonlarının (Konrad *et* al. 2018) kalsiyum karbonatın polimorfik dönüşümü üzerinde etkili olduğu gösterilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, kalsiyum karbonatın polimorfik davranışının katkı maddesi olarak kullanılacak olan ve non-esansiyel (temel olmayan) bir aminoasit olan prolin ortamında incelenmesi, saf ve katkı ortamında üretilen kalsiyum karbonatın çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapısal ve morfolojik değişimlerinin zamana bağlı olarak belirlenmesidir.

2. Materyal ve Metot

Deneylerde sodyum karbonat (Na_2CO_3, Merck, saflık ≥ %99.0), kalsiyum klorür dihidrat ($CaCl_2 2H_2O$, Merck, saflık ≥ %99.0), L-prolin ($C_5H_9NO_2$, Merck, saflık ≥ %99.0) ve analitik saflıkta %37'lik hidroklorik asit (HCl, Merck) kullanılmıştır. Deneylerde tüm çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, kalsiyum karbonatın polimorfik faz dönüşümü 1L hacimli çift ceketli bir kristalizörde kalsiyum klorür ve sodyum karbonatın reaksiyonundan faydalanılarak incelenmiştir. Faz dönüşüm deneyleri üç kere tekrarlanmıştır. Deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneği.

Deneylerin başlangıcında 400 ml hacminde 0,2M $CaCl_2$ ve 0,2M Na_2CO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. İlk olarak kristalizöre $CaCl_2$ çözeltisi koyulmuş ve termal dengeye gelmesi için beklenmiştir. Termal dengeye erişildikten sonra, Na_2CO_3 çözeltisi kristalizöre peristaltik pompa aracılığıyla 4 ml/dak besleme hızında beslenmiştir. Deney süresince kristalizör sıcaklığı termostat yardımıyla 30℃'de sabit tutulmuştur. Çözelti pH'ı 8.5'da otomatik pH kontrol ünitesi aracılığıyla sabit tutulmuş ve pH ayarı için seyreltik HCl çözeltisi kullanılmıştır. Karıştırma işlemi mekanik karıştırıcı yardımıyla sabit 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deney süresince kristalizörün kapağı kapalı tutulmuştur.

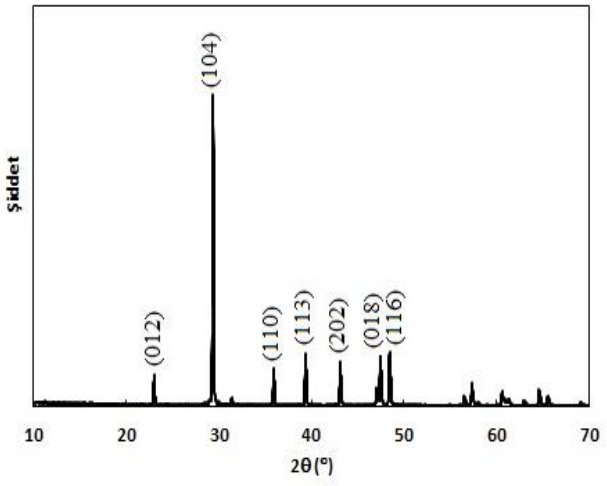
Katkı maddesi olarak kullanılan prolin çözeltisi kristalizöre infüzyon pompası aracılığıyla ayrı bir hattan beslenmiştir. Katkı konsantrasyonunun kalsiyum karbonatın polimorfik faz dönüşümüne etkisini incelemek için 50 ppm ve 100 ppm olmak üzere iki farklı konsantrasyonda deneyler yürütülmüştür. İstenen konsantrasyondaki katkı çözeltisi gerekli prolin miktarının belirlenerek 50 ml saf su içerisinde çözündürülmesiyle elde edilmiştir.

Deneyler sonunda kalsiyum karbonat kristallerini içeren süspansiyon kristalizörden alınmış, elde edilen kristaller vakum filtrasyonu ile ana çözeltisinden ayrılmış ve saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi yıkama suyunda klorür iyonları kalmayıncaya kadar sürdürülmüştür. Klorür iyonlarının varlığı da gümüş nitrat çözeltisi ile test edilerek belirlenmiştir. Sonuçta ele geçen katı ürün kurutularak analizlerde kullanılmıştır. Elde edilen kristallerin karakterizasyonu X-Işını kırınımı (XRD) yöntemi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), tane boyutu ve zeta potansiyeli analizi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, üretilen kalsiyum karbonat kristallerin termal bozunma davranışı termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Termogravimetrik analiz işlemi 10±0,5 mg numune için 30 °C sıcaklığından 950°C'ye kadar, 10 °C/dak ısıtma hızı ve 20 cm^3/dak azot akışında gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

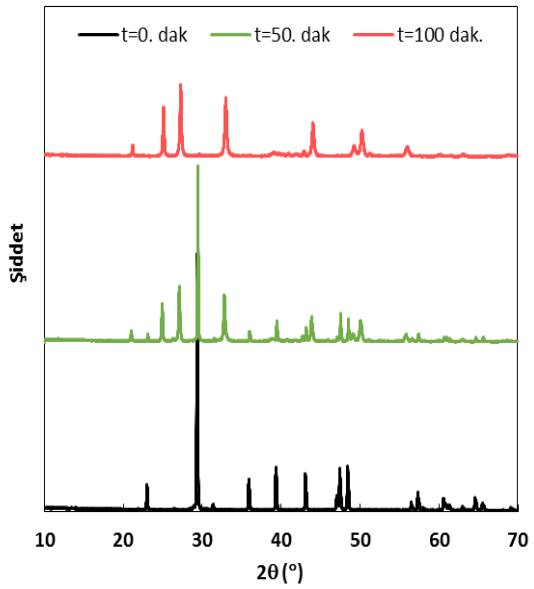
3.1 XRD analizi

Şekil 2'de saf ortamda elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri için XRD kırınım grafiği verilmiştir. Elde edilen XRD pikleri saf ortamda üretilen kalsiyum karbonat kristallerinin kalsit (JCPDS kart no: 05-0586) formunda olduğunu göstermiştir.



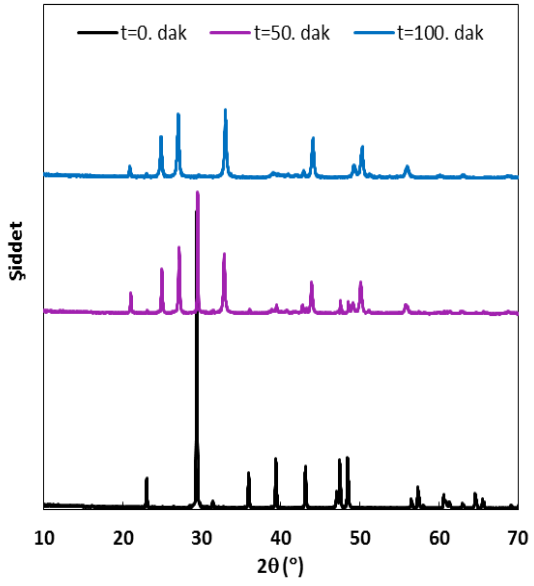
Şekil 2. Saf ortamda elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin XRD analiz sonucu.

Şekil 3 zamana bağlı olarak 50 ppm prolin varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Polimorfik dönüşüm deneylerin başlangıcında kristaller sadece kalsit formundadır. Zamanın ilerlemesiyle elde edilen kristaller hem kalsit (JCPDS kart no: 05-0586) hem de vaterit (JCPDS kart no: 33-0268) formunun karakteristik piklerini bir arada içermektedir. Şekil 3'den de açıkça görüldüğü üzere, t= 50. dakikada kalsit piklerinin yanı sıra vaterit piklerini de (2θ= ~21°, 25°, 27°, 33°) karakterize eden yeni pikler oluşmuştur. Polimorfik faz dönüşüm sürecinin tamamlanmasıyla kalsit pikleri tamamen kaybolmuş ve elde edilen tüm piklerin vaterit kristallerine ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. 50 ppm prolin konsantrasyonunda zamana bağlı olarak alınan örneklerin XRD sonuçları.

100 ppm prolin varlığında elde edilen ve farklı zamanlarda alınan kalsiyum karbonat kristallerinin XRD sonuçları Şekil 4'de verilmiştir.

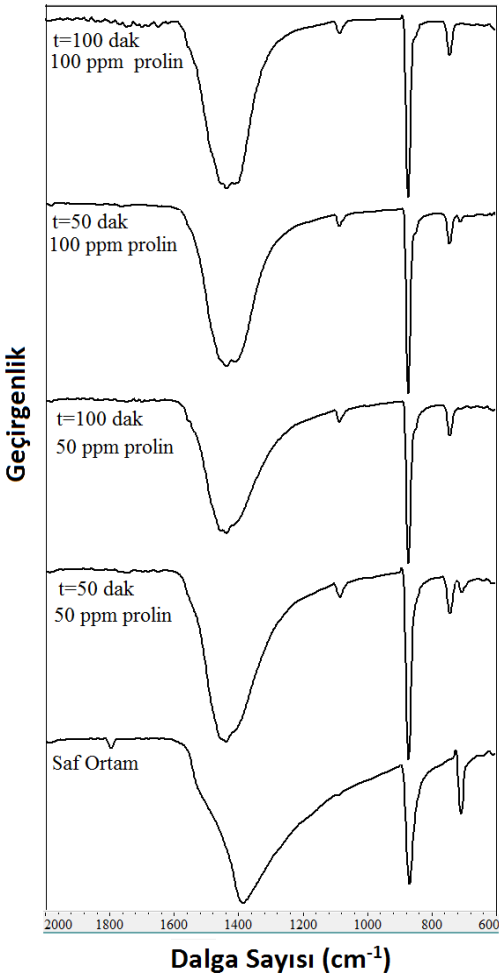


Şekil 4. 100 ppm prolin konsantrasyonunda zamana bağlı olarak alınan örneklerin XRD sonuçları.

Deneylerin başlangıcında kalsit formunda bulunan kalsiyum karbonat kristalleri 50 ppm katkı konsantrasyonunda olduğu gibi zaman ilerledikçe vaterit kristallerine dönüşmektedir. t=50. dakikada kalsite ait karakteristik XRD piklerinin şiddetleri azalmıştır. 50 ppm prolin konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında, 100 ppm katkı maddesi varlığında kalsit piklerinin şiddetleri daha düşüktür. Bu pikler kristal içerisindeki kalsiyum karbonat polimorflarının varlığı ile doğrudan ilgilidir. Yani yüksek prolin konsantrasyonunda daha fazla vaterit içeriğine sahip kristaller üretilmiştir. t=100. dakikada ise dönüşüm tamamlanarak sadece vaterit kristallerinin oluştuğu görülmüştür.

3.2 FTIR analizi

XRD analizine ek olarak kalsiyum karbonatın prolin varlığında kalsit formundan vaterit formuna dönüşümü FTIR analizi ile de takip edilmiştir. Şekil 5 farklı konsantrasyonlarda yapılan ve farklı zamanlarda alınan kristallerin FTIR spektrumlarını göstermektedir.

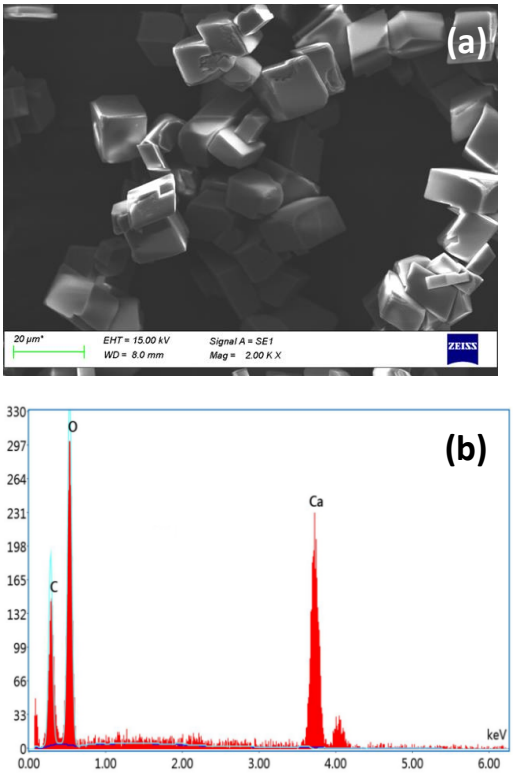


Şekil 5. Farklı prolin katkı maddesi konsantrasyonunda zamana bağlı olarak alınan kristallerin FTIR spektrumları.

Saf ortamda üretilen kalsiyum karbonat kristallerinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 872 cm^{-1} ve 713 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler yapının kalsit formunda olduğunu göstermektedir (Choi and Kuroda 2012). Prolin katkısının kristalizasyon ortamına eklenmesi ve dönüşüm süresinin başlamışıyla hem 50 ppm hem de 100 ppm katkı konsantrasyonlarında kalsitin yanı sıra vateriti karakterize eden 1085 cm^{-1} ve 742 cm^{-1} dalga boyunda yeni pikler tespit edilmiştir (Amer *et al*. 2018). Vaterit piklerinin şiddeti 100 ppm katkı konsantrasyonunda 50 ppm'e göre daha yüksektir. Polimorfik faz dönüşümün tamamlandığı t=100 dakikada ise elde edilen tüm FTIR piklerinin vaterit formuna ait olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar daha önce sunulan XRD sonuçları ile örtüşmektedir.

3.*3 Morfoloji analizi*

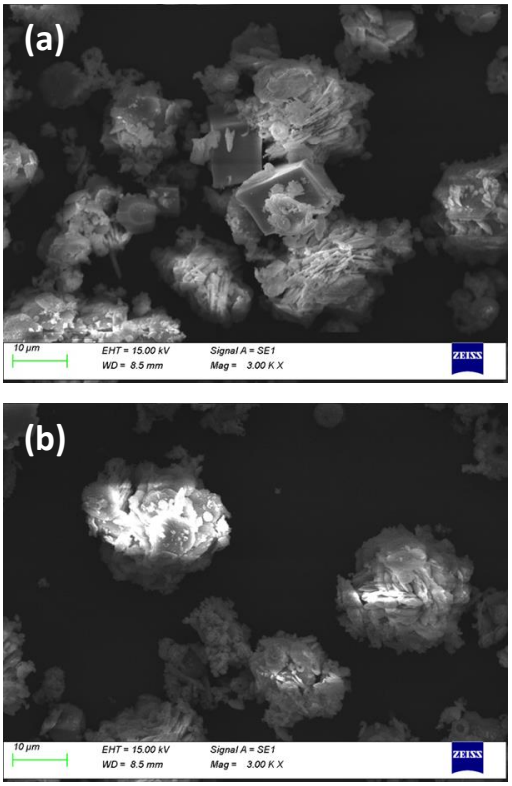
Saf ortamda kalsiyum karbonatın polimorfik faz dönüşümü sonucunda elde edilen kristallerin SEM görüntüsü ve EDX sonuçları sırasıyla Şekil 6a ve 6b'de verilmiştir.



Şekil 6. Saf ortamda üretilen kalsiyum karbonat kristallerinin SEM görüntüsü (a) ve EDX analiz sonucu (b).

Şekil 6a'nın incelenmesinden de açıkça görüleceği üzere dönüşümün tamamlanması sonucu elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri literatürde verilen sonuçlarla da uyumlu olarak kübik yapıda olup, düzgün formda ve tipik kalsit kristal morfolojisine sahiptir (Liu *et al*. 2017). Kristaller genel olarak birbirleri üzerinde büyüme eğilimi göstermekte olup ortalama tane boyutları 32 µm, BET yüzey alanları ise 0.70 m^2/g olarak ölçülmüştür. Şekil 6b verilen EDX analizi saf ortamda üretilen kalsit kristallerinin yapısında sadece Ca, C ve O elementleri olduğunu göstermiştir.

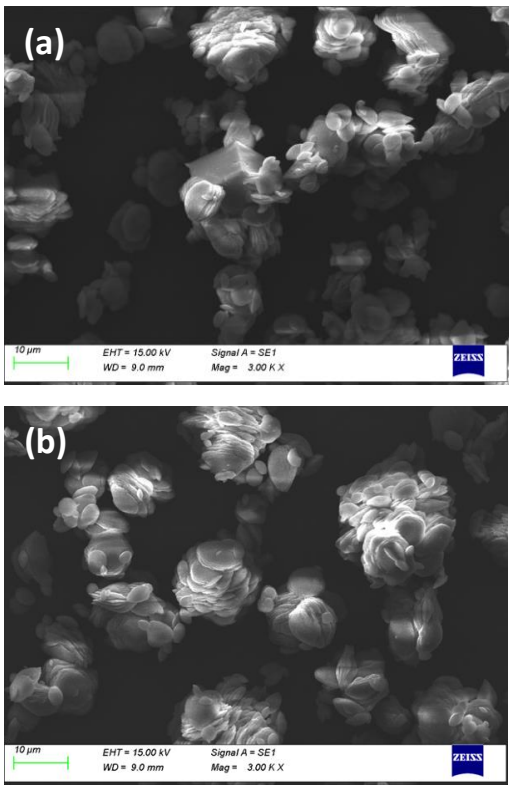
Prolin katkı maddesinin kalsiyum karbonat kristallerinin morfolojisine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla deneyler 50 ve 100 ppm olmak üzere iki konsantrasyonda yapılmıştır. Şekil 7'de 50 ppm prolin konsantrasyonunda zamana bağlı olarak kristallerin morfolojisinde meydana gelen değişimi gösteren SEM görüntüleri vermiştir.



Şekil 7. 50 ppm prolin konsantrasyonunda zamana bağlı olarak alınan örneklerin SEM görüntüleri (a) t=50 dak. ve (b) t=100 dak.

50 ppm prolin varlığında ve t=50 dak. koşullarında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerin SEM görüntüsü incelendiğinde kübik formlu kalsit kristallerinin yanı sıra tam olarak belirgin bir şekli bulunmayan elipsoidal ve yassı formda vaterit kristalleri de oluşmuştur. Zamanın ilerlemesiyle ve dönüşümün tamamlanmasıyla birlikte elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri kübik formlarını tamamen yitirmişlerdir. Elipsoidal ve yassı formda kristaller üst üste ve iç içe geçmiş tabakalı formda büyüyerek yuvarlak görünümlü vaterit morfolojisine sahip kristallere dönüşmüşlerdir.

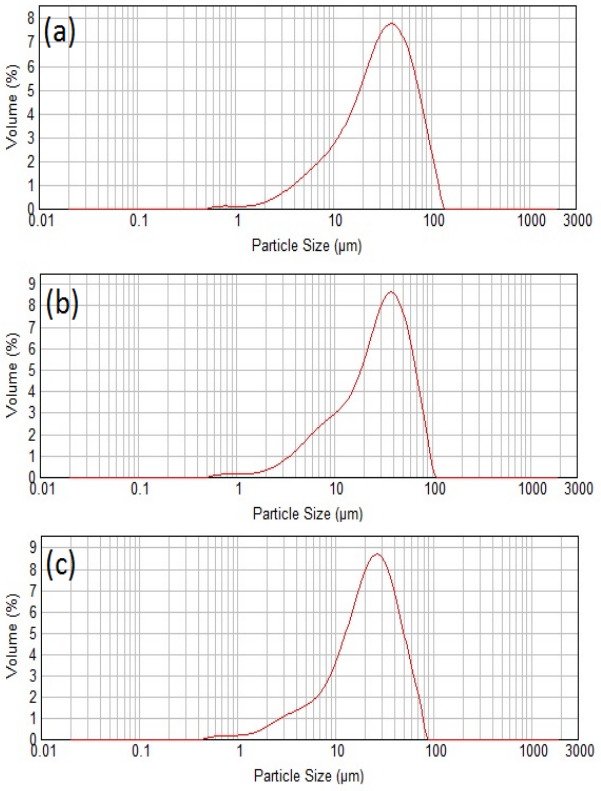
100 ppm prolin konsantrasyonunda zamana bağlı olarak kristallerin morfolojisinde meydan gelen değişimi gösteren SEM fotoğrafları Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. 100 ppm prolin konsantrasyonunda zamana bağlı olarak alınan örneklerin SEM görüntüleri (a) t=50 dak. ve (b) t=100 dak.

t= 50. dak ve 100 ppm prolin varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristalleri düşük katkı konsantrasyonuna benzer şekilde hem kübik yapılı kalsit hem de yassı formlu kısmen yuvarlak görünümlü vaterit kristallerini içermektedir. Ancak, SEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü üzere prolin konsantrasyonunun artmasıyla kübik görünümlü kristallerin sayısı oldukça azalmıştır. Bu durum XRD ve FTIR analiz sonuçları ile de uyumludur. t=100 dakikada ise kalsit formunu gösteren herhangi bir kristal formuna rastlanmamıştır. SEM görüntüsünden de açıkça görüldüğü üzere, kalsiyum karbonatın kristal morfolojisi tamamen değişmiş, kübik formlu yapılar tamamen kaybolmuş ve yuvarlak görünümlü plaka yapılı vaterit kristalleri elde edilmiştir.

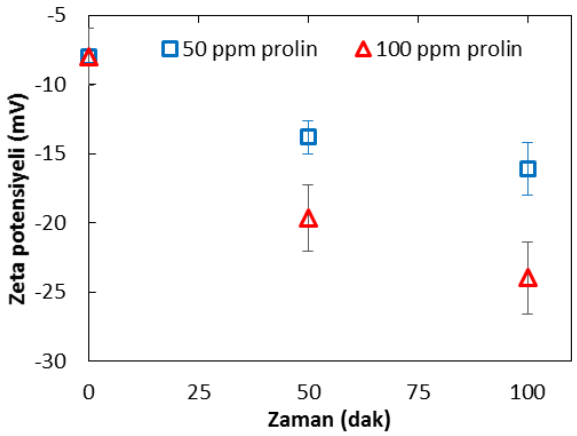
Saf ortam ile karşılaştırıldığında, pirolin varlığında elde edilen kristallerin ortalama tane boyutlarında düşme görürürken BET yüzey alanlarında ise artış gözlemlenmiştir. Şekil 9'da saf ve prolin varlığında elde edilen kristallerin tane boyutu dağılımı grafikleri verilmiştir. 50 ve 100 ppm prolin varlığında elde edilen kristallerin tane boyutları 29 µm ve 22 µm; BET yüzey alanları ise 2,2 m^2/g ve 3,7 m^2/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 9. (a) Saf ortamda (b) 50 ppm (c) 100 ppm prolin varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerin tane boyutu dağılımı eğrileri.

3.4 *Zeta potansiyeli analizi*

Prolin varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin yüzey yükleri saf su ortamında ölçülmüş ve zeta potansiyeli değerleri belirlenmiştir. 50 ve 100 ppm prolin katkısı varlığında elde edilen kristallerin zamana bağlı olarak değişen zeta potansiyeli değerleri de ölçülerek Şekil 10'da verilmiştir.

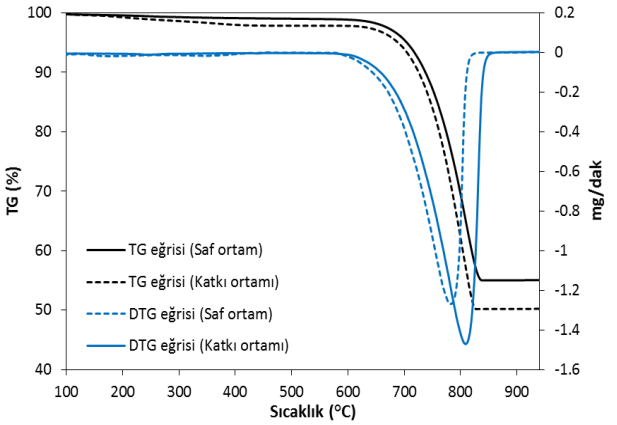


Şekil 10. Prolin varlığında elde edilen kristallerin zamana bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi.

Saf ortamda kalsiyum karbonat kristallerinin zeta potansiyeli değeri – 8.0 ± 2,1 mV olarak ölçülmüştür. 50 ppm prolin varlığında zeta potansiyeli polimorfik faz dönüşümünün tamamlanmasıyla – 16,1 ± 2,1 mV değerine ulaşmıştır. Prolin konsantrasyonunun 100 ppm'e çıkarılması kristallerin yüzey yüklerinin daha negatif olmasına neden olmuştur. t=50 dak. ve t=100 dak. için 100 ppm katkı konsantrasyonunda zeta potansiyeli değerleri – 19,7 ± 2,4 mV ve – 24,0 ± 2,6 mV olarak ölçülmüştür. Zeta potansiyeli sonuçları, FTIR analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde kullanılan prolin katkısının kalsiyum karbonatın yüzeyine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlandığını göstermiştir.

3.5 *Termal analiz*

Saf ortamda ve 100 ppm prolin varlığında üretilen kalsiyum karbonat kristallerinin termal bozunma davranışını gösteren 10 °C/dak ısıtma hızında ve 100-900 °C sıcaklık aralığında elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. Saf ortamda ve 100 ppm prolin varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerin TG ve DTG eğrileri.

TG ve DTG eğrileri incelendiğinde hem saf hem de prolin varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin kütle kaybının tek bir adımda ve yaklaşık olarak 700 ile 900 °C arasında gerçekleştiği görülmektedir. Kütle kaybı $CaCO_3$'ın CaO'e dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Popescu *et* al. 2014). Katkı varlığında TG ve DTG eğrileri az da olsa daha yüksek sıcaklıklara kaymışlardır. Bunun nedeni kalsiyum karbonatın yüzeyine tutunan prolinden kaynaklanmaktadır.

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan bu çalışmada, katkı maddesi olarak kullanılan prolinin kalsiyum karbonat kristallerinin polimorfik faz dönüşümü sürecine olan etkisi incelenmiştir. XRD ve FTIR sonuçları, prolin varlığının kalsiyum karbonatın polimorfik yapısını değiştirdiğini ve kalsit formunda bulunan kristallerin tamamen vaterit formuna dönüştürdüğünü göstermiştir. SEM analiz sonuçları, saf ortamda elde edilen kristal yüzeylerinin düzgün ve homojen olduğunu buna karşın prolin katkısının kristalizasyon ortamına eklenmesiyle kristal morfolojisinin önemli ölçüde değiştiğini düzensiz ve yüzeyleri pürüzlü kristaller elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca, BET ve tane boyutu analiz sonuçları ile prolin varlığında

kalsiyum karbonatın yüzey alanının arttığı buna karşın ortalama tane boyutunun düştüğü tespit edilmiştir. Değişen prolin konsantrasyonu da kristallerin yüzey yüklerini de önemli ölçüde etkilemiştir. Saf ortamda üretilen kalsit kristallerinin zeta potansiyeli değeri – 8.0 ± 2,1 mV olarak ölçülerken, bu değer 50 ve 100 ppm prolin konsantrasyonunda – 16,1 ± 2,1 mV ve – 24.0 ± 2,6 mV olarak ölçülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde, endüstriyel uygulamalarda önemli olan istenilen polimorf ve morfolojide kalsiyum karbonat kristalleri üretmek, kalsit kristallerinin vaterit kristallerine dönüştürmek ve fiziksel özelliklerini değiştirebilmek için prolinin katkı maddesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Çalışmanın devamında zamana bağlı olarak alınan numunelerin içerdiği polimorfların nicel olarak miktarlarının belirlenmesi, morfolojik açıdan şekil parametrelerinin sayısallaştırılması, termal bozunma kinetik ve termodinamik parametrelerin hesaplanması planlanmaktadır.

5. Kaynaklar

Al Nasser, W.N. and Al Salhi, F.H., 2015. Kinetics determination of calcium carbonate precipitation behavior by inline techniques. *Powder Technology,* **270,** 548-560.

Amer, L., Ouhenia, S., Belabbas, I. and Chateigner D., 2018. The effect of ergocalciferol on the precipitation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth,* **501,** 49-59.

Bastrzyk, A., Fiedot-Toboła, M., Polowczyk, I., Legawiec, K. and Płaza, G. 2019. Effect of a lipopeptide biosurfactant on the precipitation of calcium carbonate, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* **174,** 145-152.

Choi, K.M. and Kuroda, K., 2012. Polymorph Control of Calcium Carbonate on the Surface of Mesoporous Silica. *Crystal. Growth Design,* **12,** 887-893.

Dhami, N.K., Reddy, M.S. and Mukherjee, A., 2013. Biomineralization of Calcium Carbonates and Their Engineered Applications: A Rewiev. *Frontiers in Microbiology,* **4,** 314.

El-Sheikh, S.M., El-Sherbiny, S., Barhoum, A. and Deng, Y., 2013. Effects of cationic surfactant during the precipitation of calcium carbonate nano-particles on their size, morphology, and other characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* **422,** 44-49.

Hu, Y.B., Wolthers, M., Wolf-Gladrow, D.A. and Nehrke, G. 2015. Effect of pH and Phosphate on Calcium Carbonate Polymorphs Precipitated at near-Freezing Temperature. *Crystal Growth & Design,* **15,** 1596-1601.

Kirboga, S., Oner, M. and Akyol, E., 2014. The effect of ultrasonication on calcium carbonate crystallization in the presence of biopolymer. *Journal of Crystal Growth*, **401**, 266-270.

Konrad, F., Purgstaller, B., Gallien, F., Mavromatis, V., Gane, P. and Dietzel, M. 2018. Influence of aqueous Mg concentration on the transformation of amorphous calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth,* **498,** 381-390.

Lee, T.J., Hong, S.J., Park, J.Y. and Kim, H.J., 2015. Effects of Anionic Polyacrylamide on Carbonation for the Crystallization of Precipitated Calcium Carbonate. *Crystal Growth & Design,* **15,** 1652-1657.

Liu, Y., Chen, Y., Huang, X. and Wu, G., 2017. Biomimetic synthesis of calcium carbonate with different morphologies and polymorphs in the presence of bovine serum albumin and soluble starch. *Materials Science and Engineering C,* **79,** 457–464.

Mori, Y., Enomae, T. and Isogai, A., 2010. Application of Vaterite-Type Calcium Carbonate Prepared by Ultrasound for Ink Jet Paper. *Journal of Imaging Science and Technology,* **54,** 020504-6.

Oral, C.M. and Ercan, B., 2018. Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles. *Powder Technology,* **339,** 781-788.

Polat, S., 2019. Evaluation of the effects of sodium laurate on calcium carbonate precipitation: Characterization and optimization studies. *Journal of Crystal Growth,* **508,** 8-18.

Popescu, M.A., Isopescu, R., Matei, C., Fagarasan, G. and Plescu, V., 2014. Thermal Decomposition of Calcium Carbonate Polymorphs Precipitated in the presence of Ammonia and Alkylamines. *Advanced Powder Technology,* **25,** 500-507.

Price, G.J., Mahon, M.F., Shannon, J. and Cooper, C., 2011. Composition of Calcium Carbonate Polymorphs Precipitated Using Ultrasound. *Crystal Growth & Design,* **11,** 39-44.

Stajner, L., Kontrec, J., Dzakula, B.N., Maltar-Strmecki, N., Plodinec, M., Lyons, D.M. and Kralj, D. 2018. The Effect of Different Amino Acids on Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate Polymorphs *Journal of Crystal Growth,* **486,** 71-81.

Toraman, Ö.Y., 2015. Kalsiyum Karbonatın ($CaCO_3$) Mikron Altı/Nano Boyutta Yaş Öğütülmesi: Öğütme Parametreleri ve Pülp Stabilitesi Aşınma İndeksi Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi. *MT Bilimsel,* **8,** 15-22.

Wada, N., Kanamura, K., Umegaki, T. 2001. Effects of Carboxylic Acids on the Crystallization of Calcium Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science,* **233,** 65-72.